

内 容 简 介

本书系美国电化学学会于1968年召开的“锌-氧化银电池组”专题会议论文集,全书共36篇文章。内容包括电极理论、电极工艺、隔膜、电池制造、电池应用及维护等。在应用上涉及卫星、导弹、飞机、鱼雷、通信及其它特殊使用方面。

本书可供从事电源生产、研究工作的广大科技人员、工人和高等工业院校有关专业的师生参考。

ZINC-SILVER OXIDE BATTERIES

JOHN J. LANDER

JOHN WILEY & SONS, INC. 1971

锌-氧化银电池组

[美] J. J. 兰 德等 著

《锌-氧化银电池组》翻译组 译

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092¹/₁₆ 印张 17⁷/₈ 416 千字

1974 年 1 月第一版 1974 年 1 月第一次印刷 印数: 0,001—7,400 册

统一书号: 15034·1341 定价: 1.90 元

出版说明

遵循伟大领袖毛主席关于“洋为中用”和“认真作好出版工作”的指示，为适应我国科学技术发展的需要，我们将《锌-氧化银电池组》一书翻译出版。

本书系美国电化学学会于1968年召开的“锌-氧化银电池组”专题会议论文集，全书共36篇文章。内容包括电极理论、电极工艺、隔膜、电池制造、电池应用及维护等。在应用上涉及卫星、导弹、飞机、鱼雷、通信及其它特殊使用方面。

随着现代科学技术的发展，特别是在空间技术、航空和其他尖端科学技术方面，锌-氧化银电池已成为主要电源之一。本书的出版，对从事电源生产、研究工作的广大科技人员、工人和高等工业院校有关专业的师生具有一定参考价值。

由于我们水平所限，难免有错误及不妥之处，欢迎读者批评指正。

目 录

第一部分 序论	5
1. 锌-氧化银电池的电化学发展史	5
2. 锌-氧化银电池的热力学	7
第二部分 锌电极、基础化学和电化学	13
3. 锌-氧化锌电极的化学	13
4. 锌-羟基体系的光谱研究	18
5. 锌电极的动力学	22
6. 从碱性电解液中电沉积锌的形态	35
7. 锌电极性能的改进	48
第三部分 银电极、基础化学和电化学	53
8. 银-氧化银电极的化学	53
9. 银氧化物的晶体结构	57
10. 关于银的氧化物的性质和稳定性的最近研究	63
11. 氧化银电极的电化学动力学	70
12. 银-氧化亚银-氧化银系统的结构与动力学的关联	8 ²
第四部分 电极制造	97
13. 锌电极的制造	97
14. 烧结银电极	105
15. 化学制备的氧化银极板	110
第五部分 隔膜	116
16. 用作锌-银电池隔膜的聚合物膜	116
17. 隔膜的质量传递性质及其对碱性电池性能的影响	123
18. 关于作为锌-氧化银电池隔膜的纤维素的性质	140
19. 接枝膜	144
20. 耐热消毒的隔膜	150
21. 无机隔膜	157
第六部分 电池和电池组的设计特点	166
22. 密封锌-银电池组的单体电池和电池组外壳材料与电池密封技术	166
23. 一次和二次电池的理论设计	169
24. 锌-氧化银电池放电时的生成热	182
25. 未激活的干式荷电锌-氧化银电池的搁置寿命	184
26. 电池组的活化搁置能力	190
第七部分 锌-氧化银电池组的应用	194
27. 锌-氧化银电池组的应用	194
28. 飞机用锌-氧化银电池组	196
29. 鱼雷用锌-氧化银电池组	206
30. 空-空和空-地导弹电池组	213
31. 锌-氧化银电池组在“探险者-17”和“探险者-32”卫星上的应用	218
32. 密封银电池的辅助电极	233
第八部分 电池组用途、采购、质量控制和可靠性	239
33. 失效方式和机理	239
34. 轨道飞行器用电池组	245
35. 锌-氧化银电池组的质量控制工艺规程	251
36. 可靠性鉴定程序和结果	259
参考文献	264

内 容 简 介

本书系美国电化学学会于1968年召开的“锌-氧化银电池组”专题会议论文集,全书共36篇文章。内容包括电极理论、电极工艺、隔膜、电池制造、电池应用及维护等。在应用上涉及卫星、导弹、飞机、鱼雷、通信及其它特殊使用方面。

本书可供从事电源生产、研究工作的广大科技人员、工人和高等工业院校有关专业的师生参考。

ZINC-SILVER OXIDE BATTERIES

JOHN J. LANDER

JOHN WILEY & SONS, INC. 1971

锌-氧化银电池组

[美] J. J. 兰 德等 著

《锌-氧化银电池组》翻译组 译

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092¹/₁₆ 印张 17⁷/₈ 416 千字

1974 年 1 月第一版 1974 年 1 月第一次印刷 印数: 0,001—7,400 册

统一书号: 15034·1341 定价: 1.90 元

出版说明

遵循伟大领袖毛主席关于“洋为中用”和“认真作好出版工作”的指示，为适应我国科学技术发展的需要，我们将《锌-氧化银电池组》一书翻译出版。

本书系美国电化学学会于1968年召开的“锌-氧化银电池组”专题会议论文集，全书共36篇文章。内容包括电极理论、电极工艺、隔膜、电池制造、电池应用及维护等。在应用上涉及卫星、导弹、飞机、鱼雷、通信及其它特殊使用方面。

随着现代科学技术的发展，特别是在空间技术、航空和其他尖端科学技术方面，锌-氧化银电池已成为主要电源之一。本书的出版，对从事电源生产、研究工作的广大科技人员、工人和高等工业院校有关专业的师生具有一定参考价值。

由于我们水平所限，难免有错误及不妥之处，欢迎读者批评指正。

目 录

第一部分 序论	5
1. 锌-氧化银电池的电化学发展史	5
2. 锌-氧化银电池的热力学	7
第二部分 锌电极、基础化学和电化学	13
3. 锌-氧化锌电极的化学	13
4. 锌-羟基体系的光谱研究	18
5. 锌电极的动力学	22
6. 从碱性电解液中电沉积锌的形态	35
7. 锌电极性能的改进	48
第三部分 银电极、基础化学和电化学	53
8. 银-氧化银电极的化学	53
9. 银氧化物的晶体结构	57
10. 关于银的氧化物的性质和稳定性的最近研究	63
11. 氧化银电极的电化学动力学	70
12. 银-氧化亚银-氧化银系统的结构与动力学的关联	8 ²
第四部分 电极制造	97
13. 锌电极的制造	97
14. 烧结银电极	105
15. 化学制备的氧化银极板	110
第五部分 隔膜	116
16. 用作锌-银电池隔膜的聚合物膜	116
17. 隔膜的质量传递性质及其对碱性电池性能的影响	123
18. 关于作为锌-氧化银电池隔膜的纤维素的性质	140
19. 接枝膜	144
20. 耐热消毒的隔膜	150
21. 无机隔膜	157
第六部分 电池和电池组的设计特点	166
22. 密封锌-银电池组的单体电池和电池组外壳材料与电池密封技术	166
23. 一次和二次电池的理论设计	169
24. 锌-氧化银电池放电时的生成热	182
25. 未激活的干式荷电锌-氧化银电池的搁置寿命	184
26. 电池组的活化搁置能力	190
第七部分 锌-氧化银电池组的应用	194
27. 锌-氧化银电池组的应用	194
28. 飞机用锌-氧化银电池组	196
29. 鱼雷用锌-氧化银电池组	206
30. 空-空和空-地导弹电池组	213
31. 锌-氧化银电池组在“探险者-17”和“探险者-32”卫星上的应用	218
32. 密封银电池的辅助电极	233
第八部分 电池组用途、采购、质量控制和可靠性	239
33. 失效方式和机理	239
34. 轨道飞行器用电池组	245
35. 锌-氧化银电池组的质量控制工艺规程	251
36. 可靠性鉴定程序和结果	259
参考文献	264

第一部分 序 论

1. 锌-氧化银电池的电化学发展史

P. L. 霍华德 A. 弗莱谢尔

十九世纪的前夕, 当时伏打⁽⁶¹⁹⁾的锌-银电堆为电化学这门科学技术奠定了基础。但是, 直到本世纪五十年代, 碱性锌-氧化银体系才作为一次和二次电池获得承认和使用。1947年第四次印刷的维纳尔的第三版著作⁽⁶¹⁴⁾和德鲁克与芬克尔斯坦⁽¹⁸²⁾的著作均丝毫没有谈及氧化银电池。克雷内尔和李阿在其“碱性蓄电池”⁽¹⁰⁹⁾一书中仅有一节关于银电极的短文。朱茂⁽⁸²⁸⁾在第三版著作中发表了七页关于碱性电池的文章, 特别强调了十九世纪最后十年中提出和研究的许多电对。主要提到银电极的是雍格的铜-氧化银电池, 它是作为把德拉朗德-夏普隆电池做成二次体系的一个尝试。

下面将大体上按照编年的方式叙述这个体系的发展历史, 把锌和银两个电极的发展和演进交织在一起。

由于在工艺上和经济上有利, 锌对许多电池体系来说, 早已是一种满意的材料。锌的当量低, 电位比较高, 因而它位于水溶液体系比能量表中的前列。它常常以多种形式被大量应用。它在伏打电堆(此种电池在十九世纪的前三分之一世纪中占统治地位)中的性能, 由于肯普和斯特金⁽¹⁹⁴⁾在1828年采用了汞齐化而得到改进。伏打电堆的地位后来被两种同样是采用锌阳极的电池所取代, 它们依次被广泛地使用了许多年。这两种电池就是1836年发明的丹尼尔电池和1839年发明的格罗夫电池⁽¹⁹⁴⁾。

十九世纪中叶, 为了获得实用的电池, 在调查可能的电对中进行了大量的活动。当时出现了两个在电池工业中占据并仍然保持着优势地位的电池体系: 一个是勒克朗谢⁽³⁹⁸⁾在1866年发明的采用锌做阳极的原电池; 另一个是普兰特⁽⁴⁸¹⁾在1860年发明的铅酸蓄电池。顺便指出, 普兰特在对九种金属其中包括银在稀的和浓的硫酸溶液中进行极化研究之后才选择了铅体系。他想寻找大功率的电流。如果他把强碱电解质作为一个因素而进行研究, 则事情的发展将发生变化。

在十九世纪的最后三分之一世纪中, 人们对多种多样的体系作出了更多的努力, 以探求较好的电池。在这个时期铅酸体系获得了深入的发展。福里⁽¹⁸⁴⁾的涂膏电极在1881年取得专利, 两年以后图德发明了高表面电极。同时, 格拉特斯顿和特立勃⁽²⁴⁸⁾提出了基本的充电-放电反应的双硫酸盐理论的建议。1889年弗兰克兰⁽²²⁷⁾提出了利用电解质的比重来指示电池的充电状态。详尽的历史和背景将提出一个在发展初期提出的不断成熟的但又充满了各种问题和困难的工艺发展过程。就是在这样的情况下, 人们一直在为寻找更好的电池而进行探索。

1883年, 克拉克⁽⁹⁷⁾的专利叙述了第一只完整的碱性锌-氧化银原电池。在1887年的专利中, 邓恩和哈斯莱彻⁽¹⁸⁶⁾似乎也提出了第一只锌-氧化银蓄电池。但尚不知这些电池到底是否被制作出来并进行了使用。差不多在同时, 德拉朗德-夏普隆^(194, 615A)电池投入使用。

为了试图把这种碱性锌-氧化铜电池转变成可充式电池曾作了许多的努力。1890年,博特彻^[54]提出在过量碱金属锌酸盐电解质中,把电极的边角、底部和导线绝缘起来,然后把紧密的、粗大的锌晶体沉积在电极的上部表面。

爱迪生方法的根据是锌在镁载体上的沉积^[187]。雍格研制了镉-氧化银蓄电池,并用它在斯德哥尔摩作试验,开动一辆电动汽车^[530]。

在完全过渡到碱性体系以前,二十世纪初注意力曾转向在硫酸锌-硫酸电解质中把锌电极和二氧化铅电极配成电对,并作出不少努力。本世纪二十年代,波钱恩^[498]对此获得许多专利,并获得某些特殊的和有限的应用。

本世纪初期,铁-镍和镉-镍电池工业的创设和发展,缓和了对银电池的热烈追求。然而,仍有许多要点值得提一下。

1908年卢瑟和波考内^[401]发表了一篇关于镀银电极在一当量的电解质中的电化学行为的论文,清楚地论证了两步的氧化和还原反应具有不同的两个平阶。虽然其研究的主要目的与光化学中的某些问题有关,但他们提到了复兴碱性银电池的重要性。

同年,胡贝尔^[300]把氧化银和氢氧化镍的混合物压多孔板上,然后包在石棉滤纸中制成了电极,并取得专利。设置这层封皮的目的,是为了克服在充电及放电时氧化银被迁移的倾向。1925年杰萨^[319]指出,胶状氧化银形成和迁移的倾向可以由在电解质中加入硫酸钾来减弱。这一陈述常常被引用,但没有注意到杰萨的这一结论是以使用一当量碱性电解质为根据的。

莫里森^[433]在1909~1910年的一批专利中,试图解决锌电极本身尚存在的问题。他的主要的建议是,在水平电极中留出间隔以防止机械洗涤,并以适当的电流密度用电解法纯化氢氧化钾电解质。1930年德鲁姆^[598]在爱尔兰用锌-氧化银体系着手电气火车电池的研制工作,声称其锌电极能再充电而不变形,该电极是让锌沉积在表面经碱性氰化汞浴电镀过的镍基体上而制成的。1935年齐默曼^[659]报导了包括锌-氧化银在内的各种主要采用电沉积电极的碱性体系。与此同时,木野下^[351]在日本从用一价氧化银制成的袋式和涂膏电极的研究中报导了良好的结果。至此我们完成了早期历史的介绍。

亨利·安德烈预告了锌-氧化银电池的现代发展。他在1941年的一篇题为“锌-银蓄电池”的论文^[15](发表在“法国电气学会会报”第六辑第一卷第132~146页)中,广泛而深刻地叙述了他的早期工作。

最初,他观察到氧化银在碱性电解质中溶解时,溶解的银向锌电极迁移并在那儿沉积。这一现象引起自行加速的一系列麻烦。他的补救办法是采用一种半透膜(玻璃纸),以阻止银迁移到用此种隔膜做成的阳极室中。在他早期的研究中,曾报导过安德烈自己制作了玻璃纸^[581]。

半透膜为研制出实用的可充式电池铺平了道路。但是,只有由设计合适的并调整好的锌电极室,并且调节好对电极群的装配压力,这种应用才成为可能。电极室空间可以贮存电解液,并在充电时准许氢气和缓地逸出而不致过分的扰动海绵状锌。

为获得最大的容量和良好的性能,安德烈也确定了最佳的电解质浓度在氢氧化钾重量为40~45%范围内。他的工作对细节问题极为注意:这里仅举一个典型例子来说明,即为了避免水线腐蚀,需将银电极的导线或导耳绝缘起来。

在军事上应用的电源，通常需要较大的比功率和比能量。爱迪生蓄电池公司⁽¹⁸⁹⁾制作了一只 60 瓩的电池组（2000 安培放电 3 分钟）和一套附有电解质贮存室的机械激活装置。

对于许多军事应用及某些重要空间计划来说，锌-氧化银体系已被确认为是一种重要的体系。文献报导表明，许多实际问题已获得解决。我们期望，在获得长寿命、较大比功率和比能量的蓄电池这一方面的工作取得进展。

2. 锌-氧化银电池的热力学

H. H. 博德 V. A. 奥利普伦 D. 伯恩特 P. 内斯

碱性介质中的锌电极是一种第二类电极，下列反应式和表 1 中的数据对它是适用的：



表 1 25°C 时锌的热力学数据一览^①

分子式	状态及说明	ΔH 千卡/克分子	ΔG 千卡/克分子	ΔS 千卡/克分子	pL ^②
Zn	晶体	0	0	9.95	—
Zn ²⁺	水合离子	-36.43	-35.184	-25.43	—
ZnO	惰性, BET: 0.5米 ² /克	-83.17	-76.63	10.5	16.83
ZnO	活性, BET: 16米 ² /克		-76.40		16.66
ϵ -Zn(OH) ₂	晶体(斜方形)	-153.5	-132.83	(19.9)	16.47
α -Zn(OH) ₂	晶体(六方形)		-132.1		15.85
Zn(OH) ₂	无定形	-150.5	-131.54		15.52
Zn(OH) ₄ ²⁻	水合离子	-261.4 ^③	-208.6		—

① 各成分的标准生成值引自参考文献 [388、519 和 545]。其中四羟基锌离子的值除外，它是专为本文由计算得到的。

② 溶度积 L 被表达为 pL 或者 $-\log L$ ， L 在离子强度为零时测得。

③ 引自下面德克斯所著的一章。

若把溶度积 L 考虑进去，则可推出下列电位通式：

$$E = -0.763 - 0.0295pL + 0.059p\text{OH} = E'_0 + 0.059p\text{OH} \quad (3)$$

式子 $E_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.763$ 是相对于标准氢标的标准电位。曾经报导过若干种氧化锌和氢氧化锌的变体⁽⁵⁴⁵⁾。应用方程式 (3) 计算出三种变体的标准电位：

1. 无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，其 $pL = 15.52$ ，是一种最易溶解而且最不稳定的形式；
2. ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，其 $pL = 16.47$ ，是一种最不易溶解而最为稳定的氢氧化物；
3. “惰性”氧化物，其 $pL = 16.83$ ，它是氧化物的代表，此类氧化物可根据其不同的活性（以 BET 表面积为特征）而互相区别。

代入相应的 pL 值，则可得

$$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{无定形}) \quad E = -1.221 + 0.059p\text{OH} \quad (4a)$$

1104397

$$\epsilon\text{-Zn(OH)}_2 \quad E = -1.249 + 0.059\text{pOH} \quad (4b)$$

$$\text{ZnO(惰性)} \quad E = -1.260 + 0.059\text{pOH} \quad (4c)$$

注：对于前两个方程，德贝修恩^[126]发表的标准数值分别为-1.215和-1.245，于是pL值必须分别为15.32和16.35。

E'_0 值之间的差别是比较小的，但温度系数却显著地不同：

$$\left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\epsilon\text{-Zn(OH)}_2} = -1.001 \text{ 毫伏/度} \quad \left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\text{ZnO}} = -1.161 \text{ 毫伏/度}$$

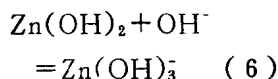
由于氢氧化物的两重性质，它溶解在碱里时生成锌酸盐；只有对于各个变体以固相存在的溶液，上列数值才真实有效。这对于用锌酸盐饱和的溶液来说，显然是这样的。但是，即使溶液中没有被锌酸盐所饱和或者溶液中不存在锌酸盐，电极表面仍然经常在短时间内形成覆盖层^[53]。在这种情况下，电极电位由这层表面膜来决定。通常这层膜一开始是不稳定的变体，以后逐渐转变为稳定的变体。因此，锌电极的电化学行为并不依赖于溶液中的锌酸盐的浓度。

曾经假设（见参考文献[150]及本卷杰克奥韦茨和兰格的文章）带有两个负电荷的四羟基络合物 Zn(OH)_4^{2-} 代表锌酸盐在 1~7N KOH 溶液中的组成，但是也报导过生成一价阴离子 HZnO_2 或 Zn(OH)_3^{489} 。ZnO-KOH-H₂O 体系中的各种固相尚未系统地研究过，仅报导过 ZnO 在稀碱溶液中，锌酸盐的形式为 $[\text{Zn(OH)}_3]^-$ 或 $[\text{ZnO(OH)}]^-$ ，ZnO 在较浓的溶液中时为 KOH 水合物^[811]。

对 ZnO-NaOH-H₂O 体系^[549]所作的仔细的研究（图1）是有价值的。在室温和宽广的 pH 范围内，除 Zn(OH)_2 和 ZnO 以外，只有 NaZn(OH)_3 型的锌酸盐作为介稳的或稳定的固相出现；NaOH 浓度在 20N 以上时才出现固相的 $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4]$ 。我们认为由离子生成锌酸盐阴离子的过程为



它的平衡常数 $K = 10^{14.36(283)}$ 。方程式（5）的反应自由能 $\Delta G = -19.59$ 千卡；单价络合物的生成自由能可计算出来，其 $\Delta G = -167.6$ 千卡/克分子。按方程式（6），由氢氧化物的生成自由能（为一微小的正数）由 $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ 生成时为 +2.8 千卡，由无定形 Zn(OH)_2 生成时为 +1.5 千卡；



因此，这一反应不能自发进行。对 ZnO 来说亦是如此（ $\Delta G = +3.3$ 千卡）。因而，所有碱金属的锌酸盐均被水所分解^[549]。

用反应式（7）的平衡

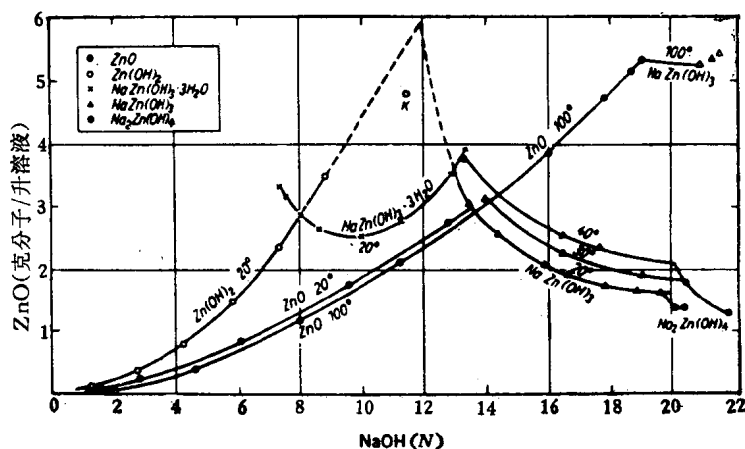
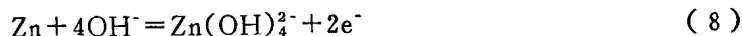


图1 ZnO-NaOH-H₂O 体系在 20°C、30°C、40°C 和 100°C 时的溶解度等温曲线

常数能计算出四羟基络合物的生成自由能:



表2列出了这个反应平衡常数的若干值。反应式方程(7)的 ΔG_R 与方程式(8)的相应的标准电位 E_0 有关:



由此,与锌酸盐接触的以钝化膜的形式或者作为表面层存在的变体的溶度积可以计算出来。这意味着,锌电极的电位并不依赖锌酸盐溶液的组成,而是依赖在电极表面生成的氢氧化物或氧化物。

表2 四羟基锌酸盐离子的生成自由能

pD	ΔG_R	ΔG_B	E_0'	作 者
-16.89	-23.0	-208.6	1.265	M. V. 斯塔克尔伯格和H. V. 弗雷霍尔德 ⁽⁵⁷⁴⁾
-15.45	-21.1	-206.7	1.225	拉蒂默 ⁽³⁸⁸⁾ 、H. G. 迪特里希和J. 约翰斯顿 ⁽¹⁴⁷⁾
-15.15	-20.6	-206.2	1.213	德克斯 ⁽¹⁵⁰⁾

最初生成的、不稳定的变体转变成稳定的最终产物是经过锌酸盐溶液而发生的⁽¹⁵³⁾。在 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{ZnO}$ 体系中发生这一转变的速度可参看图2。 OH^- 的浓度越低,则稳定化所用时间越长。在表2列出的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 络合物的自由能数值中,溶解度最小最稳定的形式的自由能值应为 $\Delta G = -208.6$ 。

从溶解度测定和电化学测量所获得的数据,并不能对“离子量”即锌酸盐溶液中动力学单位的重量作出任何明确的结论,而渗析系数和扩散系数却对这一点提供一些参考。在相同的条件下进行测量($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的离子量为133.0⁽⁶⁶⁾)锌酸盐溶液(在4N和6N KOH中)的渗析系数 $\lambda = 0.258$,相应地铬酸盐溶液的 $\lambda = 0.387$ 。也曾测量过⁽⁵⁷⁵⁾用过量NaOH作为导电盐的锌酸盐溶液的扩散系数 D 。这一数值可与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (铁氰化物)溶液(离子量=212.0)的值相比较;后者加入KCl以增加电导率;当导电盐的浓度为1M时:

$$\text{锌酸盐(浓)} \quad D = 6.5 \times 10^{-6}$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \quad D = 7.63 \times 10^{-6}$$

$$\text{锌酸盐} \quad D = 6.86 \times 10^{-6} (5\% \text{ KOH}; 25^\circ; \text{参考文献(440)})$$

为简化起见,假设这些系数与分子量的平方根成反比,那么,从渗析系数可得离子量的值为260,从扩散系数可得离子量的值为295。试把这一数值与 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的离子量133作比较,则可用生成双核离子⁽⁶⁶⁾ $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{4-}$ 来解释。这类超过一个核的络合物并不与德克斯⁽¹⁵⁰⁾的结果相矛盾。另一方面,强烈的水合作用也是可能的。

扼要地说,NaOH-ZnO体系中的锌酸盐溶液可用下列反应来说明:

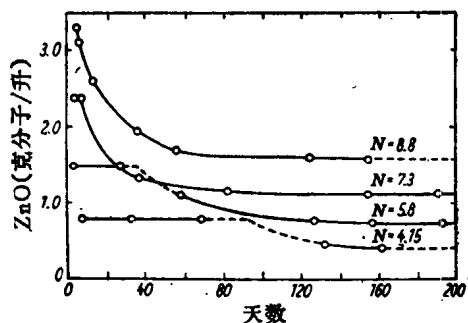


图2 饱和有ZnO的各种当量的NaOH溶液,在转变成ZnO期间,ZnO浓度随时间的变化

可溶相: $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^-$

固 相	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$	$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$	ZnO
稳 态	$>19.5N$	$19.5\text{--}13.5N$			$13.5\text{--}0N$
介稳态	—	$13.5\text{--}13N$	$13\text{--}8N$	$8\text{--}0N$	—

根据这些结果来看,可溶性络合物的组成并不直接与固相相关。最后的、稳定的平衡需在若干月之后才获得,而介稳的组成却比较快达到。

在含有 KOH 的体系中,除 ZnO 以外只观察到单价型的固相;溶液中可能含有四羟基锌酸盐离子。

在碱性介质中,锌电极的电位为

$$E = E'_0 + 0.059p\text{OH} \quad (9)$$

视变体的不同, E_0 值在 $-1.221 \sim -1.260$ 伏的范围内变动。

其中负值较小的数值 (-1.221 伏) 相应于不稳定的氢氧化物,此化合物在新制备的溶液中在锌电极上生成;在陈旧溶液中,特别是那些用 ZnO 作固相的溶液中,则获得负值较大的数值。存在于溶液中的不同的络合锌离子丝毫不能决定电极电位,电极电位仅仅是存在于电极表面的固相的函数。

就温度系数而言,只可能把 $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 两者区分开来。

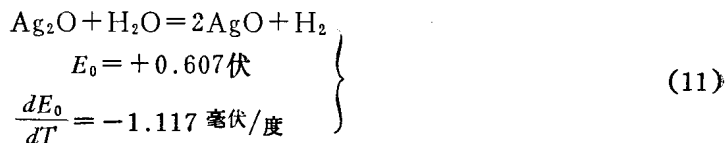
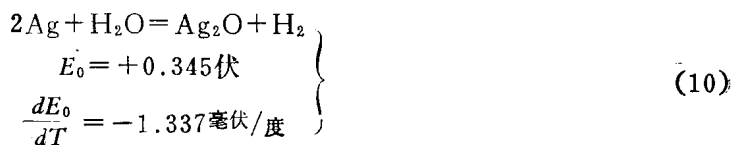
$$\left(\frac{dE_0}{dT} \right)_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = -1.00 \text{ 毫伏/度}$$

$$\left(\frac{dE_0}{dT} \right)_{\text{ZnO}} = -1.16 \text{ 毫伏/度}$$

不稳定的氢氧化物的温度系数值未知。然而,不同氢氧化物的熵值彼此不应相差很大,故 $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ 的温度系数值对其他氢氧化物来说也应该是有效的。

银-氧化银电极

银-氧化银电极的特性在电化学上可以由方程式 (10) 和 (11) 来描述,有关的数据列于表 3。



E_0 和 $\frac{dE_0}{dT}$ 分别为标准电位和等温温度系数^[17]。

对银电极的行为可以进行粗略的描述。充电和放电反应将在两个各别的电位平阶上发生。下面凡涉及标准电位 $E_0 = 0.345$ 伏[●] 的过程将称为低平阶,其它如 $E_0 = 0.607$ 伏的过程称为高平阶。

● 一些作者喜欢采用哈默和克雷格^[268]的0.342伏的数值;但近来的刊物中仍保留0.345伏的数值。——编者

表 3 25°C时银电极热力学数据一览^①

物质的分子式	集合状态	ΔH , 千卡/克分子	ΔG , 千卡/克分子	ΔS , 千卡/克分子
Ag	晶体	0	0	10.206
Ag ⁺	水合离子	25.31	18.43	17.67
Ag ₂ O	晶体	-7.306	-2.586	29.09
AgOH	晶体		-22.0	
AgO	晶体	-2.769	3.463	13.81
AgO ⁻	水合离子		-5.490	

① 各成分的标准生成数值引自拉蒂默的文章⁽³⁸⁸⁾, 但其中AgOH的引自参考文献[499], AgO的S值引自参考文献[56]。

方程式(10)的反应表明, 它是一种第二类电极。决定其电位的因素是Ag₂O的溶度积, 它可用下列对数形式表达:

$$pL = pAg^+ + pOH^- - \frac{1}{2}pH_2O = 7.72 \quad (12)$$

将这一式子代入下列方程中:

$$\left. \begin{aligned} E &= E_0(Ag/Ag^+) - 0.059pAg^+ \\ E_0(Ag/Ag^+) &= +0.799 \text{伏} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

则得

$$E = 0.345 + 0.059pOH - 0.030pH_2O \quad (14)$$

式中, E 为相对于 $pH=0$ 时标准氢电极的值。为简单起见, 水的活度假定等于1。

虽然动力学上的考察不属于热力学的范畴, 而且本届讨论会中还要适当地涉及到碱性溶液中银电极的课题。对于两个不同的反应途径, 即固态机理和溶液机理。在前一机理中, 由于Ag⁺离子扩散到表面或O²⁻离子进入金属导致氧化物的生长。经由液相的反应途径⁽⁴⁹³⁾需要Ag⁺离子以水合离子的形式从金属表面迁移入溶液, 同时有相应的电子流流入网栅。溶液一旦达到饱和后, 电极表面将出现正常的Ag₂O化学沉积。

必须注意, 部分银将以银离子络合物的形式保留在溶液中。对于从Ag⁺和OH⁻离子生成的Ag(OH)₂离子(平衡常数 $pK=4.0$, 参考文献[47]), 下列关系适用:

$$pAg(OH)_2 = pAg^+ - 4.0 + 2pOH = 3.72 + pOH \quad (15)$$

曾经报导过⁽⁴⁹²⁾, 在浓的碱溶液中, 生成形式为Ag₃O(OH)₂的多核络合物, 但这一解释并没有被其他工作者所确认⁽⁴⁷⁾。

方程式(11)的反应和高平阶的电位有关。但是, 某些实验数据并不与此一致。例如, 一个用化学沉淀的AgO电极放电时的电位相当于低平阶电位。只有在不多的几个充放循环之后, 放电时才可以观察到高平阶。这似乎表明两种反应都可能。

将一个用小电流或中等电流连续充放电过的电极放电时, 在高平阶电位处所获得的最大容量等于分子式AgO_{0.5}以外的过量氧。这种电极通常的氧化态是Ag_{0.8~0.9}, 在高平阶处可以放出30~40%的计算容量或者37.5~44%的有效容量。

锌-氧化银电池的热力学

上面列出了银-氧化银电极和锌-氢氧化锌电极两者的基本热力学数据。把这些数据结

合起来, 即得锌-氧化银电池的热力学特性。银电极具有两个电位平阶, 如上所述, 它被称为高电位平阶和低电位平阶。锌电极的电位是由沉积在电极表面的氧化产物的类型所决定的。最稳定的固相是由稳定的 ϵ -Zn(OH)₂ 变体转变成的所谓的惰性氧化锌, 而无定形 Zn(OH)₂ 是最不稳定的, 因而也是最易溶解的化合物。随着生成固相类型的不同, 电池的标准电动势可以在下列数值间变动 (表 4)。

表 4 25°C 时银-锌电池的标准电动势^①

锌 的 形 式	无定形 Zn(OH) ₂	ϵ -Zn(OH) ₂	惰 性 ZnO
Ag 极低平阶	1.566	1.594	1.605
Ag 极高平阶	1.828	1.856	1.867

① 附加条件: pOH = 0; E_0 单位为伏。

同样的原因, 标准电动势的温度系数也表现了这种变动, 如表 5 所示。锌电极上不同的固态相所引起的这一变动范围可以解释文献中所报导的在热系数测量上得到的不同的、有时是矛盾的结果。但是, 如果用老化了的电极作此种测量, 则可获得十分符合于“惰性”氧化锌稳定形式的重覆的数据。希尔斯⁽²⁸⁹⁾测量了低电位平阶:

$$E_0 = 1.604 \text{ 伏} \quad \text{而} \quad \frac{dE_0}{dT} = -0.169 \text{ 毫伏/度}$$

以及高电位平阶:

$$E_0 = 1.857 \text{ 伏} \quad \text{而} \quad \frac{dE_0}{dT} = +0.057 \text{ 毫伏/度}$$

对于惰性氧化锌体系的理论数值来说, 它们在实验误差范围之内。

表 5 银-锌电池的温度系数

	dE_0/dT	ϵ -Zn(OH) ₂	ZnO
Ag 极低平阶	毫伏/度	-0.337	-0.177
Ag 极高平阶	毫伏/度	-0.116	+0.044

3. 锌-氧化锌电极的化学

T. P. 德克赛

在元素周期表中, 锌是第一过渡族元素后面的第一个非过渡元素。它的第三电子壳层是填满的。锌在化合物中呈二价, 偶而有些参考资料有关于一价锌的报导⁽⁴⁵⁾, 但它在某些反应历程中仅可能以瞬时状态存在。含一价锌的化合物尚未离析出来。

由于第三电子壳层已经填满, 因而锌的立体化学仅决定于尺寸、静电力和共价结合力。锌的最普通的配位数是 4 和 6。在氧化锌中是 4, 在锌酸盐离子中可能是 6^(150~151)。

对于碱性锌电池组系统来说, 我们感兴趣的主要是金属的氧化物和氢氧化物, 及这些化合物同强碱溶液的相互作用。所以考虑的化合物是 ZnO 和 $Zn(OH)_2$, 而每一种化合物都不止存在一种形态。

氧化锌

氧化锌是一种人们熟识的材料。它可以通过在空气中加热锌制得, 也可以由加热分解碳酸锌或其它锌盐制得。通常它是白色物质, 在加热时变黄。在锌电极阳极极化时, 氧化锌也呈现其它颜色⁽⁸⁰¹⁾。这种颜色是由各种类型的晶格缺陷或畸变而引起的。某些缺陷则导致了 ZnO 的半导体性质。 ZnO 的结晶具有纤维锌矿的结构, 其中每个锌原子同四个氧原子结合成正四面体。

尽管氧化锌是性质已确定的物质, 而其特性都依赖于制备方法, 特别依赖于制备温度^(207, 807)。例如, 在加热至 $1000^{\circ}C$ 制得的 ZnO 具有的自由能比室温下制备的 ZnO 的自由能少一千卡⁽²⁰⁷⁾, 焓的差别大约与此相同。 $940^{\circ}C$ 加热制备的 ZnO 和 $600^{\circ}C$ 加热制备的 ZnO 之间也有小的差别^(520, 220)。溶解度的某些差别也有报导。在 $400^{\circ}C$ 以下加热 $ZnCO_3$ 制备的 ZnO 在 $0.28N$ KOH 溶液中溶解时, 其溶解度和溶解速率, 比在 $500^{\circ}C$ 以上加热 $ZnCO_3$ 制备的 ZnO 要大些⁽³⁰⁵⁾。另外, 在 $400^{\circ}C$ 加热草酸锌 (ZnC_2O_4) 所制备的 ZnO , 其溶解度比在 $400^{\circ}C$ 加热 $ZnCO_3$ 制备的 ZnO 为大。然而, 这些溶解度极限是在实验开始 90 分钟之后测定的, 在更长的试验时间内可能消除溶解度的某些差别。这些差别系由密度差别所造成, 而密度差别可能与表面积差别相关⁽⁸⁰⁵⁾。

鉴于这些差异, 有人曾提出, 存在着两种形态的 ZnO , 一种为活性的, 另一种为非活性的⁽⁸⁰⁶⁾。在较低温度下加热制备的 ZnO 被称为“活性”氧化锌。还有人指出, 这种活性是由结构的晶格缺陷引起的⁽⁸⁰⁷⁾。温度在 $550^{\circ}C$ 以上时它便失去活性, 这大概是由于原子重新排列的缘故⁽⁸⁰⁸⁾。自由能和熵值列于表 1 (Bode 论文, 见参考文献 [403])。

ZnO 在 $NaOH$ 和 KOH 中的溶解度已由许多研究者测量过, 而其结果却不一致。有些研究者已经注意到, ZnO 在碱溶液中的溶解度在存放时有所变化^(367, 277, 811)。这可能与所用的氧化物类型有关。详细情况常常没有发表。虽然如此, 在一些较老的报导中, 溶解

度值是相当符合的, 见图 3 和图 4。

最近, 已经实行一个扩大的计划, 利用五个不同的 ZnO 样品, 测定 ZnO 在 KOH 溶液中的溶解度^[171]。这些样品的晶体形式和颗粒大小各不相同。在 KOH 溶液的一定浓度范围内, 并在一定温度区间里, 测定了溶解度值。继以在 25°C 时对溶解度的测量进行了一年之久, 最初几天, 对任一 KOH 浓度或对任一 ZnO 样品, 溶解度都没有变化。在这些条件下, 溶解度没有随时间减小。所用的各种类型的 ZnO, 其溶解度不存在任何差别。ZnO 溶解度随 KOH 浓度的变化 (图 5), 与另一些论文中的数据是一致的 (图 4)。

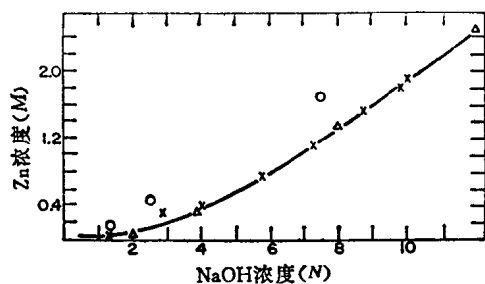


图 3 已报导过的氧化锌在氢氧化钠溶液中的溶解度数值

○—取自[427]; ×—取自[549]; △—取自[436]。

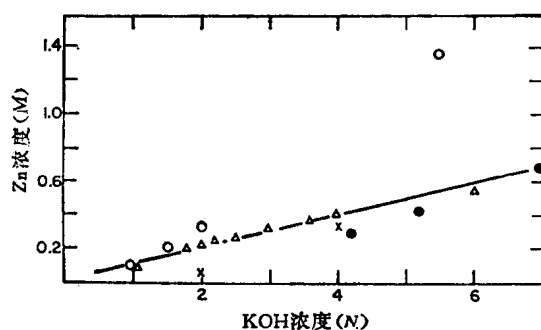


图 4 已报导过的氧化锌在氢氧化钾溶液中的溶解度数值

○—取自[427]; ×—取自[436];
△—取自[353]; ●—取自[171]。

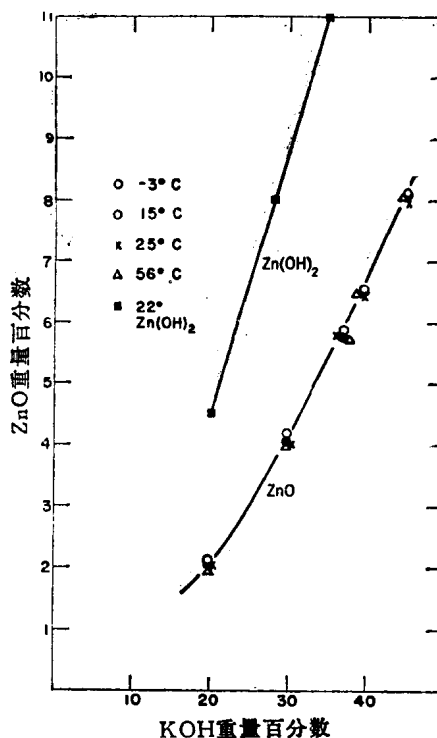
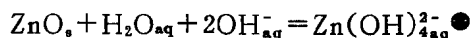


图 5 试剂级氧化锌在氢氧化钾溶液中的溶解度

ZnO 在 KOH 溶液中的溶解度有一个显著特点, 即在 -3~56°C 范围内与温度无关 (图 5)。在低至 -62°C^[26] 和高至 145°C^[50] 的情况下, 都被观测到与温度无关的特点。这表明 ZnO 在 KOH 溶液中溶解时, 焓的变化是零或非常接近于零。一种解释是假定所谓的锌酸盐溶液是一种胶状混合物。但是锌酸盐溶液的光透明性和溶解度值的重复性却否定了锌酸盐是胶体的假定。假设溶解时伴随的反应是



而且对于这个反应 ΔH 是零, 那末, 从 H_2O 和 OH^- 的焓值得到 $\text{Zn}(\text{OH})^{2-}_{4\text{aq}}$ 的 ΔH_{298}° 等于 -261.4 千卡/克分子。

在碱性锌电池组中, 反应过程的速率与平衡值是完全一样重要的。这样, ZnO 在碱溶液中的溶解也一样重要。但是若要建立一个用于仿照电池型的过程或情况的真实实验条

● 下角字 aq 表示“水液”, 下同。——译者

件,即使是可能的,也是极其困难的,溶解速率是依赖于搅拌的速率、方式以及颗粒的大小等条件。有关这方面的报导很少^[50,381~382],而且所得到的结果只能适用于测定这些速率的条件。应用 ZnO 旋转圆盘^[381],得到如下结论:限制溶解速率的过程是锌酸盐离子离开界面的扩散过程。

氢氧化锌

制备氢氧化锌已经有多种方法:一种方法是用计算量的 KOH 或 NaOH 处理锌盐的水溶液;另一种方法是用 NH_4OH 。后者加入过量的 NH_4OH ,使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解,然后将溶液蒸发而得 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。第三种方法是在锌酸盐溶液中加水。

这些方法虽然看来简单,然而 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的制备并不容易,若不细心地控制条件,将碱加入锌盐溶液可能导致碱式盐代替 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或加上 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 而沉淀。进一步说, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 ZnO 相比是不稳定的,这种不稳定性随着溶液中 NaOH 或 KOH 浓度的增大而加剧^[807],而且也随温度的增高而加剧。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在室温下是稳定的,而当温度升到大约 35~45°C 时,与 ZnO 相比较, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 就表现出不稳定性来^[307]。

这些因素无疑解释了为什么有关 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的文献报导的数据有矛盾。可能在许多情况下所使用的固相是碱式盐而非纯氢氧化物。溶解度值随时间的变化反映了固相氢氧化物的不稳定性。

经过对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 详尽而仔细的研究^[204],制得了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的五种结晶形态和一种无定形态,这些形态是通过改变 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在溶液中沉淀的条件而得到的。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的结晶形态已定名为 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 。显然,这完全是根据 X 射线衍射图象来鉴定的。在分析唯一的方面的资料(仅谈到某几种形态)里指出了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在加热时重量有损失。假定这损失是水,则此重量损失应符合 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 理论上预计的值,即为 18.1%。不同形态的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 具有不同程度的稳定性。最稳定的形态是 ϵ 变型^[207]。

无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ^[204] 是通过仔细控制锌盐水溶液中的沉淀过程而生成的。沉淀物呈现蓝色。这种蓝色物的 X 射线衍射图象非常弱。以后^[205]有人描述过,它是一种序列不完全的层状物质,其中锌以四面体配位,如同在 ZnO 中一样。蓝色经常和结构的缺陷有关。在碱溶液中工作的锌电极上,也偶然可看到有蓝色物。

并非所有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的变型都已完全确定。 β 态似乎有两种变型,即 β_1 和 β_2 ^[206]。一种变型是从中性溶液沉淀出来,另一种变型则从碱性溶液沉淀出来。此二者有差别,但差别不大。两种形态的 X 射线衍射图象是一样的,但谱线强度不同,两种类型都有成层晶格,两层间距为 5.67 Å。

各种形态的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 加热时都分解为 ZnO,分解的速率依赖于原来的氢氧化物的晶体结构^[242]。在 25°C 时,各种结晶形态的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成的自由能为 132.1~132.83 千卡/克分子^[147,646]。

对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在 NaOH 和 KOH 溶液中的溶解度已进行过若干次测量,所得结果却具有某种不确定性。这归因于在某些情况下固相的不确定性以及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和碱溶液接触时的不稳定性。因此在碱浓度较高时,溶解度未能测量出来。一些有代表性的结果示于图 5 和图 6。KOH 溶液中的结果示于图 5,它与 ZnO 在 KOH 溶液中的溶解度进行了直接的