

四川省化学研究所资料7801号

# 干电池用非汞缓蚀剂

(文献综述)

一九七八年三月于成都

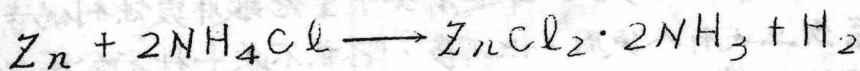


# TM911.1 干电池用非汞缓蚀剂

黄 天 宝

摘要 本文主要介绍 Leclanche 型干电池用非汞缓蚀剂的研究及其筛选的方法，简要地介绍有关缓蚀的机理，本文收集文献 49 篇。

众所周知，Leclanche 型干电池在贮存中发生下列不希望有的腐蚀反应，尤其是在炎热潮湿的地方。



这个反应不仅消耗了活性物质锌，使电池容量下降，甚至造成电池在贮存中穿孔漏液，而且由于放出氢气，如果不采取必要的预防措施，电池就有可能胀破，电介质随气体从电池中逸出，腐蚀电池的零件。此外，由于生成难溶性二氯化物增大了电池内阻，进一步损害电池性能。有人曾说：“五长时间：新放电工作下，电池中锌的消耗腐蚀多达 50%，等于产生电流所利用的金属量”。(1) 可见腐蚀反应的严重性。

要提高电池的贮存性能，减小锌的消耗腐蚀，人们作了多方面的努力：添加有效缓蚀剂；改善电池结构；提高锌电极的质量；寻求最佳的电介质配方；甚至在低温下贮存等。看来添加有效缓蚀剂是一种实用的简便方法。早在 1886 年发明 Leclanche 型干电池时就采用了汞齐化的锌皮。在长期的实践中证明在电介质溶液中加入汞齐（如  $\text{HgCl}_2$ ）的确是一种减小锌消耗腐蚀的有效方法，认识到这是由于被金属锌置换出来的金属汞和

锌形成合金汞齐，从而提高了氢的超电压，阻止了锌的腐蚀。

1910年左右世界各国普遍采用汞作干电池用的缓蚀剂。直至今日，大多数干电池仍然用汞作缓蚀剂。

然而，汞是一种有毒的危险物质，在干电池制造生产中对工人身体健康危害极大，用过的废电池也无法控制处理，汞就以各种形态残留在环境之中，造成环境污染。其次，汞是一种工业上很有用的金属材料，而且价格昂贵。因此寻找一种非汞的有效缓蚀剂早就是一个迫不急待的任务。

1918，1920年美国相继公布了采用重铬酸作干电池用缓蚀剂的专利。(2) 由于在锌电极上形成钝化膜而防止了电池在贮存中的腐蚀，提高了电池的贮存性能。Vincent 对全电池介绍了重铬酸钾的作用(3)。但是由于已知延迟作用(Delayed action)(4)，增加了阴极极化，影响了电池的放电性能。1960年还有关于重铬酸作缓蚀剂的专利报导(5)。尽管现在还有人使用，但不多，它并不是一种完全满意的干电池用缓蚀剂。

为了寻找一种非汞的有效缓蚀剂，人们作了长期的努力。研究了筛选缓蚀剂的方法；筛选了大量的缓蚀剂；并探讨了缓蚀的机理。本文就这几个方面作一个文献介绍。

## (一) 筛选缓蚀剂的方法

### 1. 积氢法

由于在锌的腐蚀反应中放出氢气，如果把氢气收集起来并且计量或者称量氢气所置换的电极面积重量(6)的话，就可以比较锌与缓蚀剂中的腐蚀速度。这个方法简单方便，已有许多文章介绍(7)-(13)。

惠罗彭罗等的工作有其代表性(13)。他们把厚0.2 mm的纯锌板切成  $100 \times 100$  mm 的片，用三氯乙烯脱脂、干燥、

取出洗净，水洗后迅速放入氮气充分赶出了溶介氧的腐蚀液中。腐蚀液组成为 25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 10%  $\text{ZnCl}_2$ ， $\text{pH}=5.0$ ，液量 500 ml，其中加入适量的被筛选缓蚀剂。整个装置如图 1 所示。温度保持在  $25^\circ\text{C}$ 。不断吹入  $\text{N}_2$  气使其液体不接触空气。产生的氢气跑入滴定管上方。每日或隔日读取产生的氢气体积，就得到图 2 和图 3，图 2 表明  $\text{Pb}$  的缓蚀效果，而图 3 表明  $\text{Sb}$  的促进腐蚀的作用。

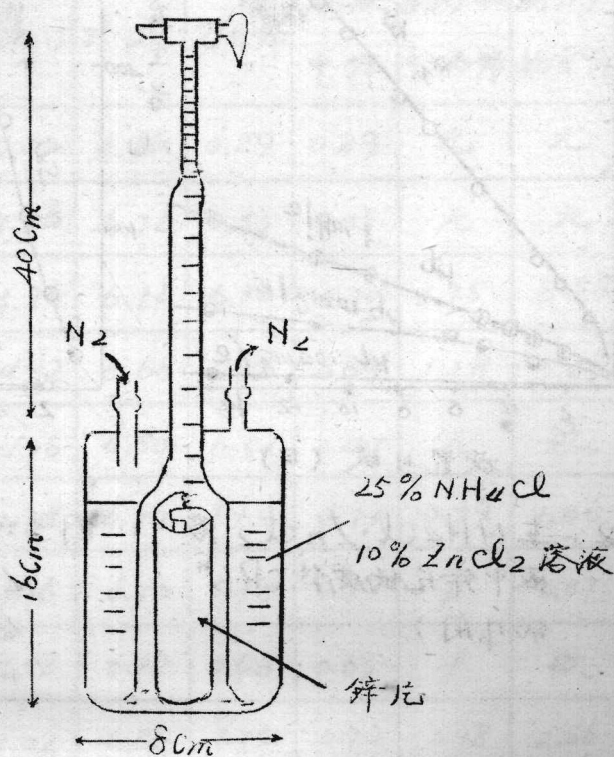


图 1. 氢发生量测定实验装置图

## 2. 重量法

利用锌腐蚀溶介后，重量的损失来确定锌的腐蚀量，是一种

直观的方法，不要求特殊的设备，因此也被许多人所采用 (11) (13) (14) (15) (16)。

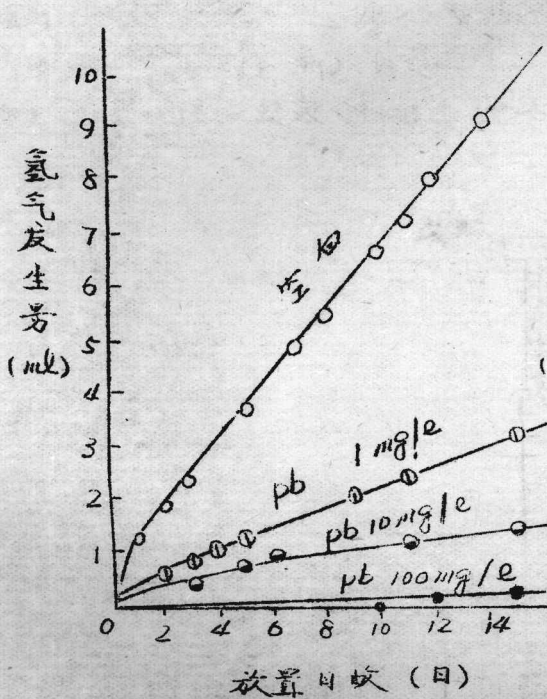


图2. 在  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$  溶液中锌片的腐蚀 ( $\text{Pb}^{II}$  的作用)

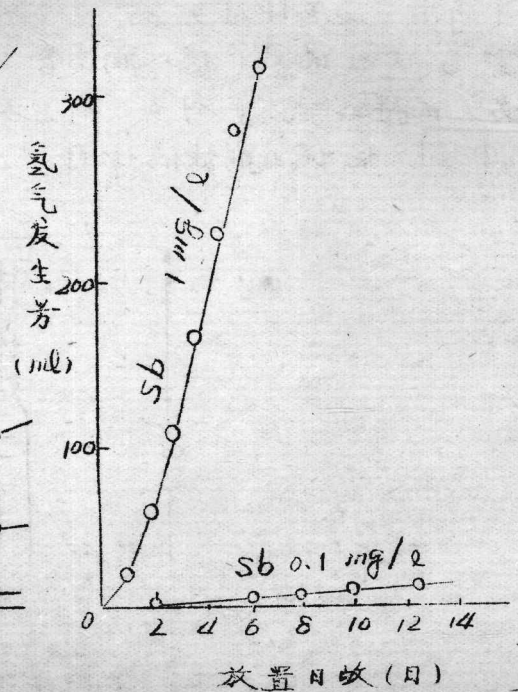


图3. 在  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$  溶液中锌片的腐蚀 ( $\text{Sb}^{III}$  的作用)

值得提出的是 Stickland 的研究工作 (16)。他把锌片切成  $5\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 0.025$  英寸的片，首先把它至 00 级，在由 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和硅酸钠溶液所组成的洁洁溶液中煮沸 10 ~ 15 分钟后，用蒸馏水漂洗，用湿布吸，再漂洗，然后在丙酮中脱脂，干燥，迅速称重，最后放入干燥皿中待用。把含有 15 克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的 100 ml 蒸馏水的溶液倒入试管中煮沸除去溶剂的气体，并在真空下冷却，加入被筛选的适当量的腐蚀剂，

再把干燥皿中待用的锌片迅速放入盛有腐蚀液的试管中，用油封的办法防止气体再溶介。在一定的温度下放置一定的时间，待腐蚀完成后，用轻油彻底冲洗除去上层油封，取出锌片，如有沉积物应迅速除去而又不得伤害锌片，在滤纸上干燥、称量，就得到表1。

表1. 锌片在十二周内的腐蚀程度(重量以克计) (16)

| 加入离子                                    | 始pH  | 终pH  | 溶介锌  | 溶液<br>中锌 | 腐蚀物<br>中的锌 | 腐蚀产<br>物重量 | 锌片上的<br>沉积物 |
|-----------------------------------------|------|------|------|----------|------------|------------|-------------|
| 无                                       | 5.00 | 6.76 | 0.29 | 0.29     | 无          | 无          | 微灰          |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ 至 $\text{H}_p=7$ | 7.00 | 6.12 | 0.33 | 0.35     | 无          | 无          | 微灰          |
| 0.1% Sb                                 | 3.76 | 6.12 | 6.16 | 0.70     | 3.75       | 8.58       | 很黑          |
| 0.01% Sb                                | 4.32 | 6.68 | 1.92 | 0.69     | 1.18       | 3.25       | 中等黑         |
| 0.001% Sb                               | 4.76 | 6.80 | 0.52 | 0.47     | 无          | 无          | 微黑          |
| 0.1% As                                 | 1.74 | 6.70 | 1.10 | 0.71     | 0.39       | 1.06       | 暗灰/褐        |
| 0.01% As                                | 2.76 | 6.70 | 0.79 | 0.64     | /          | 0.37       | 浅灰          |
| 0.001% As                               | 4.02 | 6.72 | 0.68 | 0.63     | /          | 微          | 无           |
| 0.1% Bi                                 | 1.02 | 6.58 | 1.73 | 0.70     | 0.98       | 2.66       | 金属Bi        |
| 0.01% Bi                                | 1.86 | 6.58 | 0.59 | 0.55     | 无          | 无          | 金属Bi        |
| 0.001% Bi                               | 3.00 | 6.62 | 0.52 | 0.36     | 无          | 无          | 无           |
| 0.1% Cd                                 | 4.80 | 6.70 | 0.55 | 0.52     | 无          | 无          | 无           |
| 0.01% Cd                                | 4.84 | 6.72 | 0.46 | 0.44     | 无          | 无          | 无           |

紧接上表

|                                      |      |      |       |      |       |       |     |
|--------------------------------------|------|------|-------|------|-------|-------|-----|
| 0.001% Cd                            | 4.86 | 6.72 | 0.24  | 0.23 | 无     | 无     | 无   |
| 0.1% CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>   | 4.56 | 6.68 | 0.10  | 0.11 | 无     | 无     | 无   |
| 0.01% CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>  | 4.82 | 6.74 | 0.24  | 0.29 | 无     | 无     | 无   |
| 0.001% CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | 4.88 | 6.78 | 0.22  | 0.22 | 无     | 无     | 无   |
| 0.1% Co                              | 4.66 | 5.00 | 14.64 | 9.33 | 13.09 | 26.04 | 极黑  |
| 0.01% Co                             | 4.76 | 5.92 | 3.73  | 0.83 | 3.02  | 7.15  | 极黑  |
| 0.001% Co                            | 4.84 | 6.82 | 1.80  | 0.73 | 0.77  | 2.15  | 灰   |
| 0.1% Cu                              | 3.56 | 6.64 | 0.95  | 0.58 | /     | 0.67  | 铜锈层 |
| 0.01% Cu                             | 4.46 | 6.74 | 0.47  | 0.47 | 无     | 无     | 铜锈层 |
| 0.001% Cu                            | 4.16 | 6.72 | 0.53  | 0.23 | 无     | 无     | 铜锈层 |
| 0.1% Fe <sup>++</sup>                | 4.12 | 6.80 | 2.00  | 0.18 | 1.56  | 3.09  | 微灰  |
| 0.01% Fe <sup>++</sup>               | 4.80 | 6.80 | 0.79  | 1.64 | /     | 0.49  | 无   |
| 0.001% Fe <sup>++</sup>              | 4.86 | 6.78 | 0.26  | 0.25 | 无     | 无     | 无   |
| 0.1% Fe <sup>++</sup>                | 2.84 | 6.78 | 1.25  | 0.68 | /     | 1.27  | 中等灰 |
| 0.01% Fe <sup>++</sup>               | 3.88 | 6.76 | 0.23  | 0.25 | 无     | 无     | 微灰  |
| 0.001% Fe <sup>++</sup>              | 4.64 | 6.76 | 0.34  | 0.35 | 无     | 无     | 无   |
| 0.1% Hg                              | 4.88 | 6.78 | 0.14  | 0.20 | 无     | 无     | 无   |
| 0.01% Hg                             | 4.92 | 6.78 | 0.16  | 0.12 | 无     | 无     | 无   |
| 0.001% Hg                            | 4.94 | 6.80 | 0.27  | 0.19 | 无     | 无     | 无   |

紫 接 上 表

|                            |      |      |      |      |      |       |           |
|----------------------------|------|------|------|------|------|-------|-----------|
| 0.1% $\text{MoO}_4^{2-}$   | 4.52 | 6.86 | 0.54 | 0.52 | 无    | 无     | 深褐        |
| 0.01% $\text{MoO}_4^{2-}$  | 4.58 | 6.68 | 0.71 | 0.64 | 无    | 无     | 浅灰        |
| 0.001% $\text{MoO}_4^{2-}$ | 4.82 | 6.86 | 0.55 | 0.56 | 无    | 无     | 浅灰        |
| 0.1% Ni                    | 4.64 | 7.24 | 6.85 | 0.92 | 5.80 | 12.28 | 深黑        |
| 0.01% Ni                   | 4.80 | 6.86 | 0.83 | 0.65 | /    | 0.29  | 深黑        |
| 0.001% Ni                  | 4.92 | 6.84 | 0.70 | 0.65 | /    | 0.27  | 深黑        |
| 微量 Ag                      | 4.90 | 6.84 | 0.64 | 0.64 | 无    | 无     | 褐灰        |
| 0.1% $\text{Sn}^{4+}$      | 5.12 | 6.78 | 0.72 | 0.68 | /    | 0.20  | 深灰        |
| 0.01% $\text{Sn}^{4+}$     | 4.24 | 6.78 | 0.86 | 0.68 | /    | 0.52  | 浅灰        |
| 0.001% $\text{Sn}^{4+}$    | 4.70 | 6.80 | 0.68 | 0.66 | 无    | 无     | 浅灰        |
| 0.1% V                     | 2.38 | 6.72 | 0.93 | 0.76 | 无    | 无     | 裂纹褐       |
| 0.01% V                    | 3.06 | 6.74 | 0.33 | 0.33 | 无    | 无     | 连续物<br>浅褐 |
| 0.001% V                   | 3.80 | 6.74 | 0.31 | 0.31 | 无    | 无     | ?         |
| 0.1% Zn                    | 4.92 | 6.74 | 0.32 | 0.33 | 无    | 无     | 无         |
| 0.01% Zn                   | 4.72 | 6.74 | 0.38 | 0.38 | 无    | 无     | 无         |
| 0.001% Zn                  | 4.66 | 6.76 | 0.22 | 0.21 | 无    | 无     | 无         |

注：金属离子以氯化物形式加入。

$\text{CrO}_4^{2-}$  以 Na 盐形式加入，

$\text{MoO}_4^{2-}$  以  $\text{NH}_4$  盐形式加入。

### 3. 电化学法

判定极化曲线的电化学方法已广泛地用来测定金属的腐蚀速度和研究腐蚀过程的机理。M. Stcor等详细地阐述了极化曲线的形状的理论分析<sup>(17)</sup>。川崎元宏等利用这个方法测定了锌的腐蚀速度<sup>(18)</sup>，平井竹次等指出这个方法检查了添加剂对锌腐蚀的影响<sup>(4)</sup>，结果列于表2。

这个方法是利用电位差计或真空管电位差计测定在外 $P$ 电流作用下（或电池放电条件下）阳极和阴极的极化曲线，求出腐蚀电流来比较腐蚀大小的方法，这个方法迅速而能直接得到添加剂对电极性能（阳极极化和阴极极化）的影响。但需要一定的设备条件，细致地实验操作和分析极化曲线。图4是用于这种方法的简易装置<sup>(18)</sup>。平井竹次采用的装置如图5所示<sup>(4)</sup>。

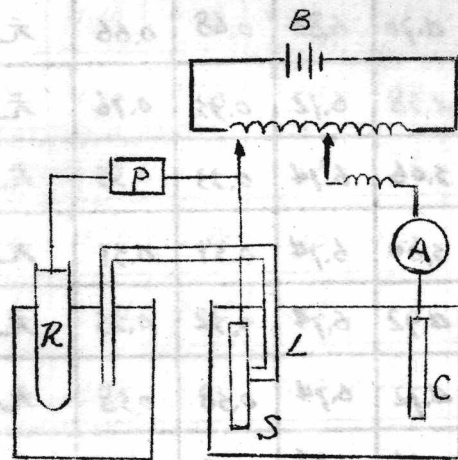


图4. 极化测定简易装置<sup>(18)</sup>

A: 电流计  
B: 电池  
C: 炭电极  
S: 锌片

P: 电位差计  
R: 甘汞电极  
L: 毛细管

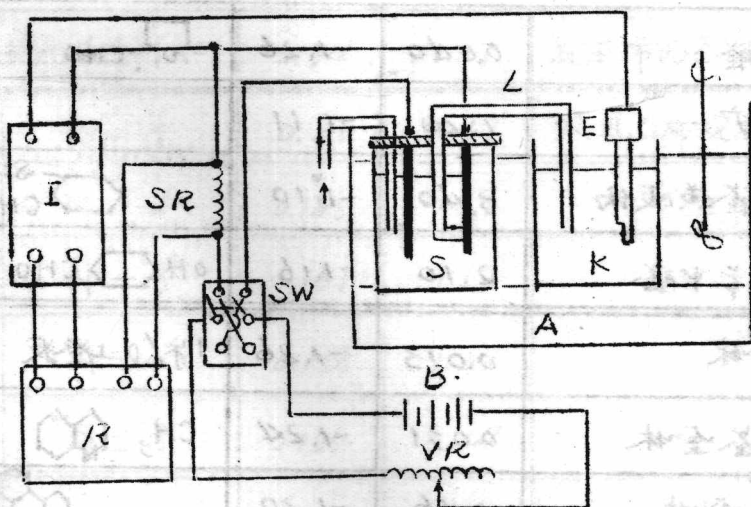


图5. 极化测定电路图 (4)

A: 恒温槽 ( $30^{\circ}\text{C}$ )

B: 6V 铅蓄电池

E: 饱和甘汞电极

K: 饱和 KCl 溶液

L: 毛细管

R: X-Y 记录器

SR: 标准电阻 (0.1, 1, 10  $\Omega$ )

SW: 倒相开关

S: 测定槽

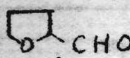
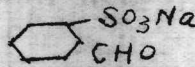
VR: 可变电阻 (50 k $\Omega$  - 1  $\Omega$ )

I: 阻抗变换器

表2. 加入添加剂时的腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$  和锌的析出电位  $P_{\text{Zn}}$  (4)

| 添 加 剂 | $i_{\text{corr}}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $P_{\text{Zn}}$<br>(V) | 备 注 (添加剂浓度, 成份)  |
|-------|--------------------------------------------|------------------------|------------------|
| 谷氨酸钠  | 3.60                                       | -1.12                  |                  |
| 明 胶   | 1.81                                       | -1.15                  |                  |
| 粗 蛋 白 | 0.058                                      | -1.21                  | 18% 的上澄液, 枝中的粗蛋白 |

续表 2.

|             |       |       |                                                                                              |
|-------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 糠 醛         | 0.040 | -1.26 |             |
| 葡萄糖         | 1.20  | -1.11 |                                                                                              |
| 降苯甲醛磺酸钠     | 3.40  | -1.10 |            |
| 对羟基苯甲醛      | 2.10  | -1.16 |            |
| 奎 啉         | 0.013 | -1.26 | 18/ℓ 土澄液  |
| α-甲基喹啉      | 0.031 | -1.24 |            |
| β-萘喹啉       | 0.16  | -1.20 |            |
| 联吡啶         | 1.70  | -1.24 |             |
| 小麦粉         | 0.32  | -1.26 | 10 %                                                                                         |
| 小麦粉         | 0.30  | -1.25 | 20 %                                                                                         |
| 土豆淀粉        | 0.34  | -1.22 | 10 %                                                                                         |
| 土豆淀粉        | 0.35  | -1.22 | 20 %                                                                                         |
| 寒天末         | 0.52  | -1.19 | 10 g/ℓ                                                                                       |
| 甲壳纤维素       | 0.86  | -1.21 |                                                                                              |
| 羧甲壳纤维素      | 3.00  | -1.12 |                                                                                              |
| 羧甲壳淀粉       | 1.85  | -1.12 |                                                                                              |
| 重铬酸钾        | 0.07  | -1.16 | 0.18/ℓ                                                                                       |
| 内离子表面活性剂(一) | 0.012 | -1.20 | 吡啶系物质(详细不明)                                                                                  |

续表 2

|                                      |      |       |         |                       |
|--------------------------------------|------|-------|---------|-----------------------|
| 阴离子表面活性剂 A-1                         |      | 0.94  | -1.17   | 烷基烯丙基磺酸钠              |
| 非<br>离<br>子<br>表<br>面<br>活<br>性<br>剂 | N-1  | 0.21  | -1.17   | 聚氧乙烯烷基醚               |
|                                      | N-2  | 0.185 | -1.19   | ,                     |
|                                      | N-3  | 0.161 | -1.19   | ,                     |
|                                      | N-4  | 0.158 | -1.24   | ,                     |
|                                      | N-5  | 0.155 | -1.24   | ,                     |
|                                      | N-6  | 0.190 | -1.23   | 聚乙二醇                  |
|                                      | N-7  | 0.590 | -1.16   | 脂肪酸化的多元醇              |
|                                      | N-8  | 0.090 | -1.21   | 聚氧乙烯烷基苯基醚             |
|                                      | N-9  | 0.450 | -1.21   | ,                     |
|                                      | N-10 | 0.140 | -1.26   | ,                     |
|                                      | N-11 | 0.270 | -1.23   | ,                     |
|                                      | N-12 | 0.880 | -1.21   | ,                     |
|                                      | N-13 | 0.350 | -1.26   | ,                     |
|                                      | N-14 | 0.320 | -1.26   | ,                     |
|                                      | N-15 | 0.330 | -1.26   | ,                     |
|                                      | N-16 | 0.016 | -1.30 > | 含聚氧乙烯的非离子表面活性剂 (详细不明) |
|                                      | N-17 | 0.018 | -1.30 > | ,                     |

|              |      |       |       |                      |
|--------------|------|-------|-------|----------------------|
| 非离子<br>表面活性剂 | N-18 | 0.019 | -1.50 | 含聚氧乙烯的非离子表面活性剂(详细不明) |
|              | N-19 | 0.012 | -1.30 | "                    |
|              | N-20 | 0.077 | -1.30 | "                    |
|              | N-21 | 1.00  | -1.30 | "                    |
| 空白试验         |      | 0.18  | -1.13 |                      |

## (二) 干电池用缓蚀剂

从文献来看,可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。

### 1. 无机缓蚀剂

Stickleland 作了细致的工作<sup>(16)</sup>。他更接近于电池条件下用重方法检查了无机离子对锌腐蚀的影响,认为周期表中一族元素 Na 不物初锌的腐蚀,而 Cu、Ag、Au 促进了锌的腐蚀;二族元素 Hg 有致地抑制了锌的腐蚀,二族其它金属则无作用;三族 Al 轻微地促进锌的腐蚀;四族 Sn 也轻微地促进锌的腐蚀,而 Pb 却有抑制腐蚀的作用;五族元素 Sb、Bi、As、V 都促进了锌的腐蚀;六族元素 Fe、Ni、Co、Pt 非常强烈地促进锌的腐蚀;五所研究的阴离子中  $\text{CrO}_4^{2-}$  是起保护作用,研究的详细内容见表 1。

希土元素也有被用来作干电池用缓蚀剂的;  $\text{InCl}_3$  曾有报导。最近日本公开特报报导加入 0.2% 的  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  于干电池电介质中显示了较好的缓蚀效果<sup>(17)</sup>。  $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$  或者它们分别与非离子表面活性剂共用于干电池中也有效果<sup>(20)</sup>

(21)(22)。这似乎和 Stickleland 的工作相矛盾。

## 2. 有机缓蚀剂

有机缓蚀剂种类繁多，可分为三种类型，① 一般有机化合物；② 杂环类化合物；③ 表面活性剂。Morehouse 等为了寻求比  $Hg$  和重铬酸盐更好的缓蚀剂，曾审查了大号的有机化合物的缓蚀效果(9)。固本有等也曾审查了大号的有机化合物(6)。

### ① 一般有机化合物

Morehouse 等认为某些带巯基的化合物，如糠醛可以阻碍锌的腐蚀。S. M. Davis 在专利中曾介绍到有人曾用如下的有机化合物作为干电池用缓蚀剂(25)：N-N二乙基胺、4联苯基胺、苯甲基叔丁醇、对苯二胺、4联苯胺、三苯基气甲烷、1-氮-3-氟苯、对双环己基苯、1,3-二苯氧基丙烷、胺磺酸盐。

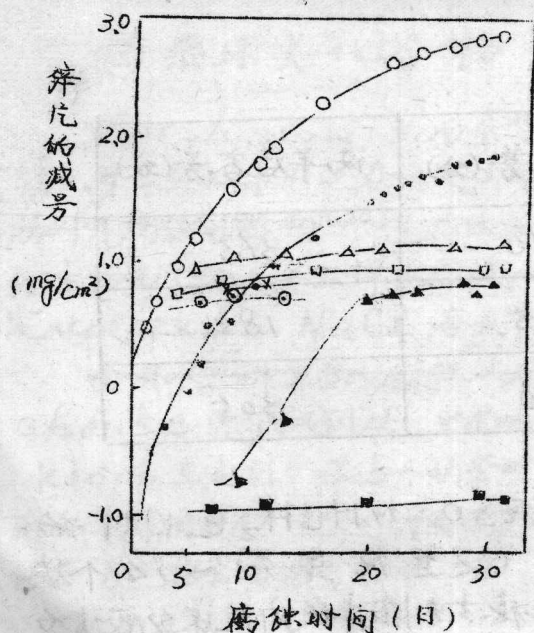


图 6.

- O : 基准液
- Δ : 0.0013克分子葡萄糖 + 基准液
- : 0.004克分子葡萄糖 + 基准液
- X : 0.0013克分子葡萄糖 + 基准液
- ⊙ : 0.007克分子葡萄糖 + 基准液
- : 0.006克分子  $HgCl_2$  + 基准液

图 6

▲ : 0.006克分子  $HgCl_2$  + 0.013克分子葡萄糖酸铵  
+ 全准液

■ : 0.006克分子  $HgCl_2$  + 0.13克分子葡萄糖酸铵  
+ 全准液

河合重征等曾报导某些胺类在  $pH > 5.6$  时有抑制腐蚀的效果 (24)。柴崎安一等认为水溶性缓蚀剂是有希望的，故查了葡萄糖酸铵、葡萄糖胺酰胺的缓蚀效果 (25)，(结果见图 6)，由图 6 可知葡萄糖酸铵、葡萄糖胺酰胺的缓蚀效果是良好的。

1975 年日本公开特汗公报报导了干电池电介质中加入 0.1% 的三乙醇胺，制成 UM-1 型 ( $R_{20}$ ) 干电池，两年后放电容量变化列于表 3 (26)，该特汗称能有效代替

$HgCl_2$ 。另一日本公开特汗报导采用 12-18 个碳原子的脂肪族醇作为代替  $HgCl_2$  的抗腐蚀剂，特汗中的例子是含有  $NH_4Cl$  5%， $ZnCl_2$  20%， $H_2O$  75% 的电介质中 ( $pH = 5.2$ ) 加入 0.1% 的 1-癸醇，也制得 UM-1 型干电池，放电特性列于表 4 (27)。

表 3

| 缓蚀剂名称    | 新电容量(分) | 两年后容量(分) |
|----------|---------|----------|
| 三乙醇胺     | 410     | 365      |
| 无        | 395     | 185      |
| $HgCl_2$ | 410     | 305      |

美国专利报导使用分子式为  $RSO_2NHCH_2COOM$  的物质作为干电池用缓蚀剂 (28)，(这里  $R$  是 12-14 个碳原子的烷基， $M$  是硷金属)。西德专利报导使用抗坏血酸作为

表 4

| 缓蚀剂名称             | 新电容量(分) | 四年后容量(分) |
|-------------------|---------|----------|
| 1-萘醇(0.1%)        | 405     | 365      |
| 无                 | 395     | 185      |
| HgCl <sub>2</sub> | 410     | 305      |

缓蚀剂<sup>(29)</sup>，最佳应用浓度为 700 ~ 900 mg/l，含抗坏血酸的干电池在室温下贮存四年全无穿孔，其容量减小甚微，而不含抗坏血酸的对照电池在几个月后就穿孔了。淀粉中的多糖组分早已证明是一种有一定缓蚀效果的有机化合物<sup>(1)(9)(16)</sup>。

Morehouse 认为某些有机化合物虽然能够阻滞锌的腐蚀，但是这些化合物不是和电池糊层反应而降低了糊层强度，就是与锌反应生成不溶性化合物而妨碍了放电时锌的溶解，同时增加了内阻，从而降低了电池电性能<sup>(9)</sup>。可以想象，如果滥用不当，还会促进锌的腐蚀。

## ② 杂环类化合物

Morehouse 认为某些含氮的杂环化合物有缓蚀效果。

<sup>(9)</sup> 河合重征等用电势滴定法研究了在酸性溶液中吡啶及其衍生物对锌腐蚀的影响<sup>(30)</sup>，指出在适当的浓度范围内，某些吡啶衍生物由于铜离子与锌表面被吸附而具有缓蚀效果的。也有人研究吡啶衍生物在 NaCl 溶液中对锌腐蚀的影响<sup>(31)</sup>。

奎林及其衍生物的缓蚀效果也曾吸引许多人的注意。Morehouse 曾介绍到 4-甲奎林具有一定的缓蚀效果<sup>(9)</sup>。

Klopp 在专利中称 8-硝基喹啉、8-氯代喹啉减小了在高湿贮存下锌的腐蚀<sup>(32)</sup>。河合重征也研究了喹啉衍生物的缓蚀作用，认为 8-羟基喹啉、喹啉-2-羧酸的缓蚀效果显著<sup>(33)</sup>。平井

福田次查了奎林及其衍生物的低腐蚀电流<sup>(4)</sup>。周本有等认为辛可宁、辛可芬、奎林可能是有希望的缓蚀剂<sup>(6)</sup>。哈尔滨工业大学系无汞干电池小组用8-羟基奎林加  $\text{AgCl}_3$  做代汞缓蚀剂也取得较好效果<sup>(34)</sup>。

吡啶、噻唑用作缓蚀剂的研究也有专利报导<sup>(35)</sup>。也有人使用吡啶<sup>(25)</sup>。如果从结构式类推，吡生大抵也是有缓蚀效果的。有趣的是，含有两个氮原子的杂环化合物咪唑却促进了锌的腐蚀。它的腐蚀电流 ( $1.70 \text{ mA/cm}^2$ ) 远大于结构上相应的、含有一个氮原子的杂环化合物奎林的腐蚀电流 ( $0.013 \text{ mA/cm}^2$ )。空白而腐蚀电流为  $0.18 \text{ mA/cm}^2$ 。(见表2)。

但是，一般来讲，含氮杂环化合物难于溶介，使用不方便也不安全，因为有人误用得本当的活还会促进腐蚀。

### ③ 表面活性剂

表面活性剂是一大类具有界活性的化合物，分阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂，两性表面活性剂和非离子表面活性剂。这处用作干电池缓蚀剂的主要是非离子表面活性剂。由于我们可以合成中控制亲水基团和疏水基团长短的比例来改变它的界活性，使之适于干电池的场合。它是水溶性的，使用也比较方便。它的贮存胶束浓度极低，因而使用浓度可以很低，不至于影响电池的电气性能，也有人采用阳离子表面活性剂。

Zimmerman 与吉利申 (1959, 1961) 报导在干电池电介质中加入环氧乙烷和含 OH 基的化合物所制备的非离子表面活性剂而增加了它的导电性，从而减小了锌电极的腐蚀<sup>(36)</sup>。

Forec 氏报导十六醇——环氧乙烷 (1:30 克分子)，硬脂酸——环氧乙烷 (1:15 克分子) 和油酸——环氧乙烷 (1:15 克分子) 所生成的非离子表面活性剂有良好的缓蚀效果，其中以十六醇——环氧乙烷为最佳<sup>(37)</sup>。G. Jung 与吉利申称在 Leclanche 型干电池电介质中加入非离子表面活性剂聚乙二醇单十二烷基醚 (1:23)，浓度在 0.01—0.2% 之间，其