

# 邻菲罗啉及其衍生物在 1 mol/L 盐酸中的缓蚀性能研究

吕艳丽<sup>a</sup>, 王艳秋<sup>a</sup>, 周丽<sup>a</sup>, 汪琦<sup>a,b</sup>, 金辉<sup>b</sup>, 李晓<sup>a</sup>

(辽宁科技大学 a.化学工程学院 b.材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

**摘要:** **目的** 制备高效、经济的邻菲罗啉衍生物缓蚀剂。**方法** 采用失重法、极化曲线、电化学阻抗法研究邻菲罗啉 (PHEN) 及其衍生物 2-苯基-1H-咪唑[4,5-f]-1,10 邻菲罗啉 (PIPH) 在不同浓度、不同温度下, 在盐酸溶液中对低碳钢的缓蚀性能。采用扫描电镜 (SEM) 观测了未添加和添加不同缓蚀剂时低碳钢表面的腐蚀形貌。利用量子化学计算初步探讨了 PHEN 和 PIPH 分子结构与缓蚀效能的关系。**结果** PHEN 和 PIPH 的缓蚀效率均随着浓度的增加而增加, 随着温度的升高而降低, 在相同条件下, PIPH 的缓蚀性能好于 PHEN。30 °C、缓蚀剂浓度为 1 mmol/L 时, PHEN 和 PIPH 的缓蚀效率最高, 分别为 97.4% 和 99.5%。缓蚀剂在低碳钢表面遵循 Langmuir 吸附,  $\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus}$  分别为 -21.44 和 -24.28 kJ/mol。电化学测试结果显示, 二者均为以阳极抑制为主的混合型缓蚀剂。扫描电镜结果显示, 缓蚀剂有效抑制了盐酸对低碳钢的腐蚀。**结论** PHEN 和 PIPH 这两种缓蚀剂在 1 mol/L 盐酸介质中均表现出良好的缓蚀性能, 且含有多氮吸附中心的 PIPH 缓蚀效果明显好于 PHEN。

**关键词:** 低碳钢; 缓蚀剂; 邻菲罗啉; 盐酸溶液; 吸附机理; 缓蚀性能

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0051-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.007

## Corrosion Inhibition of 1,10-phenanthroline and Its Derivative on Mild Steel in 1 mol/L HCl

LYU Yan-Li<sup>a</sup>, WANG Yan-qiu<sup>a</sup>, ZHOU Li<sup>a</sup>, WANG Qi<sup>a,b</sup>, JIN Hui<sup>b</sup>, LI Xiao<sup>a</sup>

(a.School of Chemical Engineering, b.School of Materials and Metallurgy,  
University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare an effective and economical inhibitor of phenanthroline derivative. The corrosion inhibition ability of 1,10-phenanthroline (PHEN) and its derivative 2-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroline (PIPH) on mild steel in HCl solution was investigated at various concentrations and temperatures by weight loss, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The surface morphology of mild steel without and with different corrosion inhibitors was observed by scanning electron microscope (SEM) and then the relationship between the molecular structure of PHEN and

收稿日期: 2018-05-31; 修订日期: 2018-07-20

**Received:** 2018-05-31; **Revised:** 2018-07-20

**基金项目:** 辽宁省教育厅科技计划项目 (2016TSPY09)

**Fund:** Supported by the Science and Technology Planning Project of Department of Education of Liaoning Province (2016TSPY09)

**作者简介:** 吕艳丽 (1979—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为绿色金属缓蚀剂及水处理药剂的研制。

**Biography:** LYU Yan-li (1979—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: development of green metal inhibitor and water treatment agent.

**通讯作者:** 汪琦 (1960—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为化学冶金工程。邮箱: wangqiustl@yeah.net

**Corresponding author:** WANG Qi (1960—), Male, Doctor, Professor, Research focus: chemical metallurgy engineering. E-mail: wangqiustl@yeah.net

PIPH and their inhibitory properties was discussed with theoretical calculations. Inhibition efficiency of the PHEN and PIPH increased with the increase of concentration, but decreased as the temperature increased. In the same condition, the corrosion inhibition of PIPH was better than that of PHEN. The PHEN and PIPH showed the maximum inhibition efficiencies of 97.4% and 99.5% at 30 °C with the concentration of 1 mol/L. PHEN and PIPH obeyed the Langmuir adsorption isotherm on metal surface and  $\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus}$  was respectively -21.44 and -24.28 kJ/mol. From the results of electrochemical experiment, both inhibitors were the mixed-type inhibitor mainly focusing on cathodal depression. The SEM observations showed that the inhibitors could inhibit corrosion of mild steel in HCl effectively. The inhibitors PHEN and PIPH show excellent corrosion performance in 1.0 mol/L HCl and PIPH with multiple adsorption centers has better inhibition property than PHEN.

**KEY WORDS:** mild steel; corrosion inhibitors; phenanthroline; HCl solution; adsorption mechanism; inhibitory property

金属腐蚀是金属材料和环境介质在相界面上反作用的结果, 是对金属材料的一种破坏, 使许多金属设备的使用寿命大为缩短, 甚至报废, 给经济带来巨大的损失<sup>[1]</sup>。和其他防腐技术方法相比, 为了减少酸液对低碳钢的腐蚀, 添加缓蚀剂是最经济和灵活的防腐手段<sup>[2]</sup>。

杂环化合物作为酸洗缓蚀剂的研究已成为缓蚀剂研究领域的热点问题之一, 尤其 N-杂环化合物作为各种钢在酸性介质中缓蚀剂的研究成果较多。邻菲罗啉是一种具有多吸附中心的 N-杂环化合物, 由于其具有含氮双齿结构, 容易跟很多金属 (Fe、Zn、Co、Re、Ir 等) 形成络合物, 因此在有机光电器件<sup>[3]</sup>、化学传感器<sup>[4]</sup>、探针<sup>[5]</sup>和医药<sup>[6]</sup>等领域有着广泛的应用。在较宽的 pH 值范围内, 邻菲罗啉与亚铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 均可以发生反应, 且反应的选择性很高, 生成的络合物非常稳定。因此, 它作为缓蚀剂也逐渐进入人们的视野。1989 年, Misra<sup>[7]</sup>及其工作者最早发现, 1,10-邻菲罗啉可有效减缓低碳钢在硫酸溶液中的腐蚀速率。随后, 1,10-邻菲罗啉抑制碳钢、冷轧钢和铝在不同腐蚀介质中的腐蚀性能相继被报道<sup>[8-10]</sup>。Obot 课题组报道一系列邻菲罗啉衍生物——菲并咪唑系列, 该类化合物均能有效地抑制低碳钢在酸性介质中的腐蚀<sup>[11-14]</sup>。2015 年, Wang 等<sup>[15]</sup>设计并合成一种新的咪唑[4,5-f][1,10]邻菲罗啉衍生物, 并考察其作为缓蚀剂在酸性介质中对低碳钢的缓蚀性能。

本文选用邻菲罗啉 (PHEN) 及其衍生物 2-苯基-1H-咪唑[4,5-f]-1,10 邻菲罗啉 (PIPH) 作为低碳钢在盐酸中的缓蚀剂, 利用失重、电化学等方法研究其缓蚀性能, 同时初步探讨其缓蚀机理。

## 1 实验

### 1.1 试片

研究用试片为标准 I 型挂片, 化学组成见表 1。

试片在实验前需进行预处理。先将试件表面用不同等级的水砂纸 (200、400、600、800、1000) 进行研磨, 洗净后用乙醇、去离子水冲洗, 最后冷风干燥, 放在干燥器中待用。

表 1 试片化学组成  
Tab.1 Chemical composition of the sample

						wt. %
C	Mn	Si	P	Cr	Ni	Fe
0.20	0.50	0.26	0.02	0.02	0.02	Bal.

### 1.2 缓蚀剂

所用缓蚀剂为邻菲罗啉 (PHEN) 及其衍生物 2-苯基-1H-咪唑[4,5-f]-1,10 邻菲罗啉 (PIPH), 结构见图 1。

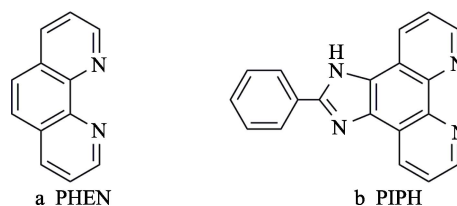


图 1 PHEN 和 PIPH 结构图  
Fig.1 Structures of PHEN (a) and PIPH (b)

### 1.3 腐蚀介质

腐蚀介质为 1.0 mol/L 盐酸溶液, 缓蚀剂浓度为 0.2~1.0 mmol/L (浓度梯度为 0.2 mmol/L)。所有溶液均为每次实验前配制。

### 1.4 失重法

通过失重法研究不同浓度和不同温度对缓蚀剂效率的影响。缓蚀效率 ( $IE_w$ ) 可通过公式(1)获得:

$$IE_w = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中,  $V$  和  $V_{inh}$  代表空白实验和添加缓蚀剂实验的腐蚀速率。

### 1.5 电化学法

电化学系统为三电极系统, 饱和甘汞电极用作参比电极, 铂片为对电极, 处理过后存在 1 cm<sup>2</sup> 暴露面积的试片作为工作电极 (WE)。

室温条件下, 对含不同浓度 (0、0.2、0.4、0.6、

0.8、1.0 mmol/L) 缓蚀剂的 HCl 溶液中的低碳钢试样进行电化学测试, 电压范围 1000~0 mV (vs. SCE), 扫描速率 0.2~1 mV/s, 从而得到极化曲线。同时, 用塔菲尔外推法得到腐蚀电流密度  $J$ , 并用公式(2)计算对应的缓蚀效率  $IE_j$ :

$$IE_j = \frac{J - J_i}{J} \times 100\%$$

(2)

式(2)中,  $J$  和  $J_i$  分别代表未添加和添加缓蚀剂时低碳钢在酸性介质中的腐蚀电流密度。

从 100 kHz 到 0.1 Hz, 以 10 mV 的变化幅度对上述试验样品进行电化学阻抗测试。其缓蚀剂效率  $IE_r$  可由公式(3)得到:

$$IE_r = \frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}} \times 100\%$$

(3)

式(3)中,  $R_p$  和  $R_{pi}$  分别代表未添加和添加缓蚀剂时低碳钢在酸性介质中的电化学阻抗。为证实电化学测试结果的准确性, 选取合适的等效电路 R(QR), 用 ZSimpwin 软件模拟缓蚀剂在低碳钢表面的吸附过程, 得到对应的容抗弧、Bode 图、相位角图和误差 Error、 $n$  值。

1.6 电镜

利用 FEI Quanta FEG 250 扫描电镜观察并比较试片表面的腐蚀样貌, 从而分析有机物的缓蚀效果。

1.7 量子化学计算

运用 Gaussview 程序构建有机分子的初始构型, 然后在 Gaussion09 程序中, 运用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 在 6-31G 基组水平上对分子进行几何构型优化, 并在同一基组水平下进行频率计算。得到对应的理论参数: 最高占有分子轨道能量 ( $E_{HOMO}$ )、最低占有分子轨道能量 ( $E_{LUMO}$ )、能级差 ( $\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ )、偶极矩 ( $\mu$ )。

2 结果与讨论

2.1 失重法

温度控制在 30 ℃, 在 1 mol/L 盐酸溶液中加入不同浓度 (0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mmol/L) 的缓蚀剂, 试片在腐蚀介质中浸泡 8 h。与空白实验对比, 从而考察缓蚀剂浓度对缓蚀性能的影响。实验结果见表 2。

从表 2 可以看出, PHEN 和 PIPH 在盐酸溶液中对低碳钢均有较好的缓蚀性能, 且缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增加而增加, 这是由于缓蚀效率取决于缓蚀剂在低碳钢上的表面覆盖率。浓度为 1 mmol/L 时, PHEN 和 PIPH 均表现出最大的缓蚀效率, 分别为 97.4%和 99.5%。同时, 也可以看出, 低碳钢的腐蚀速率随缓蚀剂浓度的增大而降低。这是由于随着缓蚀剂浓度的增加, PHEN 和 PIPH 在金属/溶液界面具有

表 2 不同浓度缓蚀剂的缓蚀效率  
Tab.2 Corrosion inhibition efficiency of inhibitors in different concentrations

Inhibitor	$c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\theta$	$IE_w/\%$
Blank	0	31.92		
	0.2	2.63	0.9178	91.78
	0.4	1.39	0.9564	95.64
	0.6	1.27	0.9603	96.03
	0.8	1.06	0.9667	96.67
PHEN	1.0	0.83	0.9740	97.40
	0.2	1.41	0.9558	95.58
	0.4	1.33	0.9583	95.83
	0.6	0.98	0.9692	96.92
	0.8	0.78	0.9757	97.57
PIPH	1.0	0.15	0.9953	99.53

更强的吸附能力<sup>[16]</sup>, 而 PIPH 的分子平面结构大于 PHEN, 因此其具有更强的吸附能力, 因而表现出更好的缓蚀性能。

表 3 列出了不同温度下, 试片在盐酸介质中浸泡 8 h, PHEN 和 PIPH 作为缓蚀剂, 对低碳钢的缓蚀性能。

表 3 不同温度下 PHEN 和 PIPH 在 1.0 mol/L 盐酸溶液中对低碳钢的缓蚀性能

Tab.3 Inhibition performance of PHEN and PIPH on mild steel immersed in 1.0 mol/L HCl solution at different temperatures

Inhibitor	$V/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$				$IE_w/\%$			
	20 ℃	30 ℃	40 ℃	50 ℃	20 ℃	30 ℃	40 ℃	50 ℃
Blank	17.33	31.92	51.10	86.68				
PHEN	0.78	0.83	2.71	3.99	95.49	97.40	94.71	95.39
PIPH	0.12	0.15	1.54	2.95	99.30	99.53	96.98	96.60

表 3 的结果显示, 无论是否有缓蚀剂存在, 温度均可以改变低碳钢和酸性介质之间的相互作用, 与 M. Behpour 等的报道相符<sup>[17]</sup>。在酸性介质中, 金属的溶解通常伴随析氢腐蚀反应, 温度升高, 腐蚀反应加速, 金属的溶解速率加快。从表 3 可以看出, 温度为 20、30 ℃时的缓蚀效率要高于 40、50 ℃时的缓蚀效率, 缓蚀效率基本呈现随温度的升高而降低的趋势。这可以推断, 缓蚀剂与金属表面的吸附可能存在物理吸附。温度升高, 分子的热运动剧烈, 范德华力减弱, 物理吸附逐渐变弱或者消失。但结果表明, 在高温下, 缓蚀剂仍能显著降低腐蚀速率。PHEN 和 PIPH 均在 30 ℃有最高的缓蚀效率, 在 50 ℃缓蚀效率降低为 95.4%和 96.6%, 说明缓蚀剂与金属表面的吸附存在化学吸附, 并占主导地位。PIPH 的缓蚀效率高于 PHEN, 同样可以说明分子平面大的结构具有更强的吸附能力。

## 2.2 动电位极化曲线

室温下, 1 mol/L 盐酸介质中, 添加不同浓度的 PHEN 和 PIPH 时的动电位极化曲线如图 2 所示。由极化曲线得到的电化学参数 (腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )、塔菲尔常数 ( $\beta_a$  和  $\beta_c$ ) ) 和由式 (4) 得出的  $IE_j$  列于表 4。

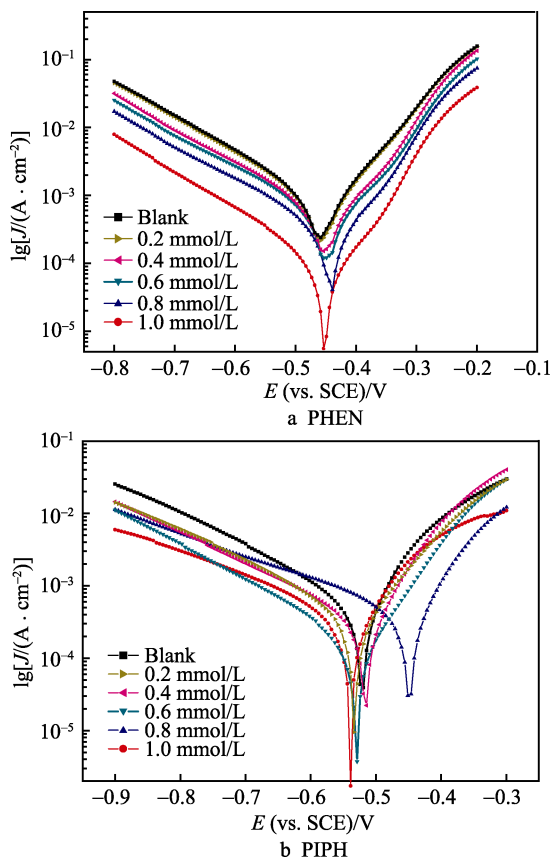


图 2 不同缓蚀剂浓度下的低碳钢极化曲线

Fig.2 Polarization curves of mild steel in the different concentrations of inhibitors: a) PHEN, b) PIPH

表 4 极化曲线电化学参数

Tab.4 Electrochemical parameters of polarization curves

Inhibi- tior	$c$ /(mmol· L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (vs. SCE) /mV	$\beta_c$ /(mV· dec <sup>-1</sup> )	$\beta_a$ /(mV· dec <sup>-1</sup> )	$J_{\text{corr}}$ /(mA· cm <sup>-2</sup> )	$IE_j$ /%
PHEN	Blank	-442	35	40	376.4	
	0.2	-533	9	10	90.9	75.9
	0.4	-516	29	15	72.4	80.8
	0.6	-530	19	8	58.4	84.5
	0.8	-448	24	20	37.1	90.1
	1.0	-539	21	16	16.9	95.5
PIPH	Blank	-442	35	40	376.4	
	0.2	-337	33	25	93.5	75.2
	0.4	-216	16	23	72.5	80.7
	0.6	-147	29	13	40.3	89.3
	0.8	-408	62	443	26.1	93.1
	1.0	-425	22	13	9.2	97.6

由图 2 可知, 加入 PHEN、PIPH 后, 阴极和阳极的电流密度均向低电流方向移动, 说明 PHEN、PIPH 可以抑制低碳钢在盐酸介质中的腐蚀。随着缓蚀剂浓度的增加, 电流密度下降得更加明显。这是由于缓蚀剂分子吸附在金属表面形成保护膜, 阻止了金属和腐蚀介质间的电荷传递过程。腐蚀电位向极化电位较正的方向移动, 说明此时缓蚀剂对电极阳极过程的抑制作用更为明显, 因此, PHEN 和 PIPH 是阳极抑制为主的混合抑制型缓蚀剂。此外 PIPH 的电流密度远小于 PHEN 的电流密度, 缓蚀剂效率  $PIPH > PHEN$ , 该结论与失重法得到的结果一致。

所有测试的极化曲线阴极呈平行状态, 这表明 PHEN 或 PIPH 并没有改变析氢反应过程的机理, 因此, PHEN、PIPH 的存在只是阻断了反应位点, 并没有实际影响腐蚀反应机理。阳极塔菲尔斜率的下降表明, PHEN 和 PIPH 影响阳极过程动力学, 这可能是由于通过吸附缓蚀剂, 低碳钢试片表面形成了金属有机配合物, 从而改变了低碳钢的溶解过程。

此外, 随着 PHEN 和 PIPH 浓度的增大, 缓蚀效率不断提高, 在 1 mmol/L 时分别达到最大值 95.5% 和 97.6%。

## 2.3 电化学阻抗

室温下, 低碳钢在不同浓度的 PHEN 和 PIPH 盐酸溶液中的交流阻抗谱如图 3 所示。

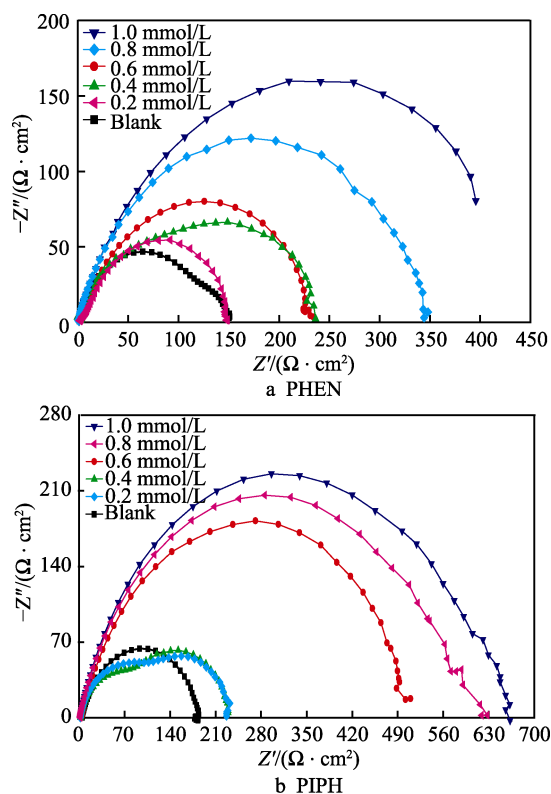


图 3 低碳钢的阻抗图

Fig.3 Nyquist diagrams of mild steel:  
a) PHEN, b) PIPH

如图 3 所示,所有的阻抗谱都表现为一个单一的阻容抗弧,这表明低碳钢在 1 mol/L 盐酸中的腐蚀主要取决于电荷转移过程,通常与双电层行为有关<sup>[18]</sup>。此外,这些图表对所有测试的浓度都有类似的形状,表明金属腐蚀机理没有改变<sup>[19]</sup>。图 3 中的 Nyquist 图都是不规则的半圆,这主要是由于缓蚀剂分子吸附金属界面的表面粗糙度、表面化学的异质性以及缓蚀剂分子解析过程等形成的阻抗频率分散造成的<sup>[20-21]</sup>。图中容抗弧半径的大小直接反映了金属腐蚀过程受到阻力的大小,弧的半径随着缓蚀剂浓度的增加而增大,说明随着缓蚀剂浓度的增加,腐蚀过程的阻力在逐渐增大。

通过 ZSimpwin 软件拟合阻抗数据,以模拟缓蚀

剂在金属表面的吸附过程,等效电路见图 4。 $R_s$  和  $R_{ct}$  分别代表溶液阻抗和电荷传递阻抗,反映腐蚀电化学过程受到的阻力,阻抗值越大,腐蚀反应越难以发生。CPE 代表固定相元件,代替双层电容器,能精确拟合实验结果。相应的电化学阻抗参数见表 5。

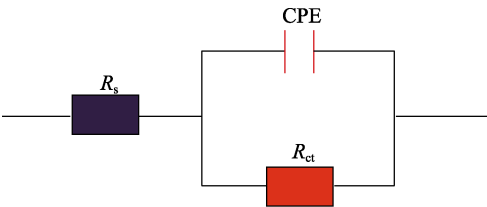


图 4 等效电路图  
Fig.4 Equivalent electrical circuit

表 5 电化学阻抗参数  
Tab.5 EIS parameters

Inhibitor	$c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}$		$C_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$n$	$\text{IE}_r/\%$
			$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Error/ $(\times 10^{-3}\%)$			
Blank	0	44.2	27.15	9.349	0.786	0.9803	
	0.2	140.7	135.6	2.149	0.771	0.9530	68.59
	0.4	259.2	247.1	2.799	0.614	0.7049	82.95
PHEN	0.6	293.4	283.2	2.492	0.624	0.7926	84.94
	0.8	320.1	309.6	1.083	0.613	0.9998	86.19
	1.0	335.2	323.9	1.929	0.496	1.0000	86.81
PIPH	0.2	248.6	238.1	7.085	0.647	0.9909	82.22
	0.4	259.3	248.2	1.038	0.616	0.7997	82.95
	0.6	489.1	478.2	4.314	0.600	0.9846	90.96
	0.8	617.4	609.8	7.236	0.572	0.9707	92.84
	1.0	653.7	646.0	6.501	0.478	0.9915	93.24

表 5 中的电化学阻抗参数显示,极化阻抗  $R_p$  值随着缓蚀剂浓度的增加而逐渐变大,但是电容  $C_{dl}$  值的变化趋势相反。一方面是由于缓蚀剂代替水分子,吸附在金属表面使介电常数减小所致;另一方面也可能是因为缓蚀剂吸附在金属表面形成保护层,导致保护层值增加。二者均证明两种缓蚀剂存在于金属表面,并达到缓蚀效果。电化学阻抗测得的缓蚀效率  $\text{IE}_r$  值与极化曲线的缓蚀效率  $\text{IE}_i$  变化趋势一致,  $\text{IE}_{r(\text{PIPH})} > \text{IE}_{r(\text{PHEN})}$ ,  $n$  值表示相变化,从而解释表面不均匀程度,  $n$  值介于 0.7~1.0 之间,这与偏离理想的电容行为有关。较小的误差 Error 值说明等效电路的合理性。

2.4 吸附性能

为研究在酸性介质中, PHEN 和 PIPH 在低碳钢表面的吸附性能,利用失重实验得到的结果,对其吸附行为进行拟合。假设缓蚀剂在低碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程<sup>[22]</sup>, 则:

$$K = \frac{\theta}{1-\theta} \times \frac{1}{c}$$
(4)

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln 55.5K$$
(5)

式中:  $c$  为缓蚀剂浓度,  $\theta$  为覆盖度,  $K$  为吸附平衡常数,  $\Delta G^\ominus$  为标准吉布斯自由能。 $c/\theta$  与  $c$  的线性拟合呈直线关系,图 5 为 PHEN 和 PIPH 在低碳钢表面的吸附等温线。

图 5 显示, PHEN 和 PIPH 在金属表面吸附等温线的线性相关性系数为 0.9916 和 0.9999,表明二者可能通过吸附在金属表面起到缓蚀作用,且吸附过程服从朗伯缪尔吸附等温模型。但是斜率稍微偏离理论值 1.0,这可能由于吸附在 Fe 表面的 PHEN 和 PIPH 分子间存在比较微弱的相互作用力引起的。

通过式(4)和(5)计算出 PHEN 和 PIPH 的  $\Delta G_{\text{ads}}^\ominus$  分别为-21.44 和-24.28 kJ/mol。  $\Delta G_{\text{ads}} < 0$  说明缓蚀剂分子能自发地吸附在金属表面;  $\Delta G_{\text{ads}}$  绝对值等于或小于 20 kJ/mol, 则说明有机分子通过物理吸附,即静



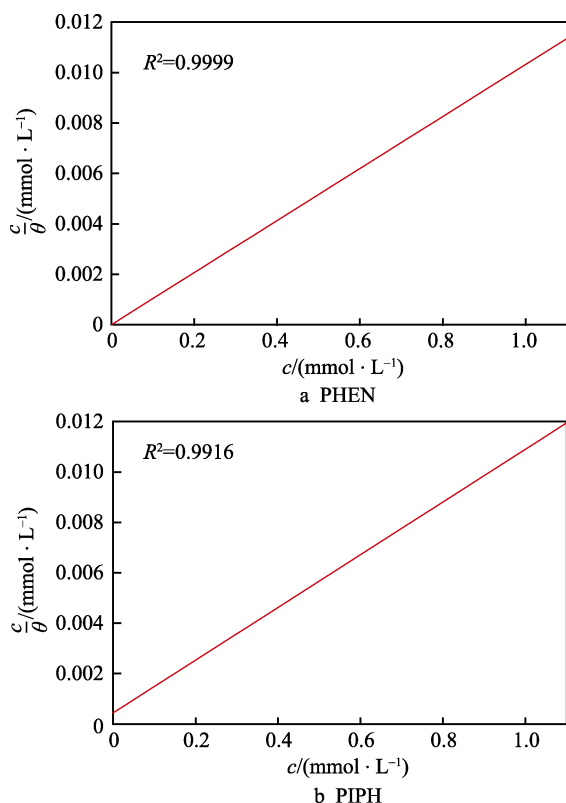


图5 1 mol/L 盐酸介质中 PHEN 和 PIPH 在低碳钢表面的吸附等温线

Fig.5 Langmuir's adsorption plots of PHEN (a) and PIPH (b) on surface of mild steel in 1.0 mol/L HCl

电作用, 存在于金属表面; 如果  $\Delta G_{\text{ads}}$  绝对值等于或大于 40 kJ/mol, 表示缓蚀剂通过化学吸附, 即有机物给金属表面传递电子, 形成配位键吸附在金属表面<sup>[23]</sup>。计算结果表明, PHEN 和 PIPH 在低碳钢表面的吸附过程包括物理作用和化学作用, 而且 PIPH 的吸附能力要大于 PHEN 的吸附能力。

## 2.5 表面形貌分析

图6为低碳钢试片在空白和加有缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸介质中浸泡 8 h 的表面形貌。可以看出, 未添加缓蚀剂时, 低碳钢表面由于盐酸而严重腐蚀。缓蚀剂存在时, 试样表面较为光滑, 凹坑较少, 且 PIPH 缓蚀剂具有更好的缓蚀性能。

## 2.6 量子化学计算

从图7可知, HOMO 和 LUMO 分布在 PHEN 和 PIPH 分子 N 原子的孤对电子和邻近的苯环附近, 这些吸附中心的存在可以在碳钢表面形成 PHEN 和 PIPH 的分子平面取向。PHEN 和 PIPH 分子主要通过结构中含有  $\pi$  电子的  $\text{—C=N—}$ 、苯环吡啶环优先给 Fe 提供电子, 吸附在金属表面, 从而在试片表面形成较稳定、致密的保护膜, 展现出优异的缓蚀性能。

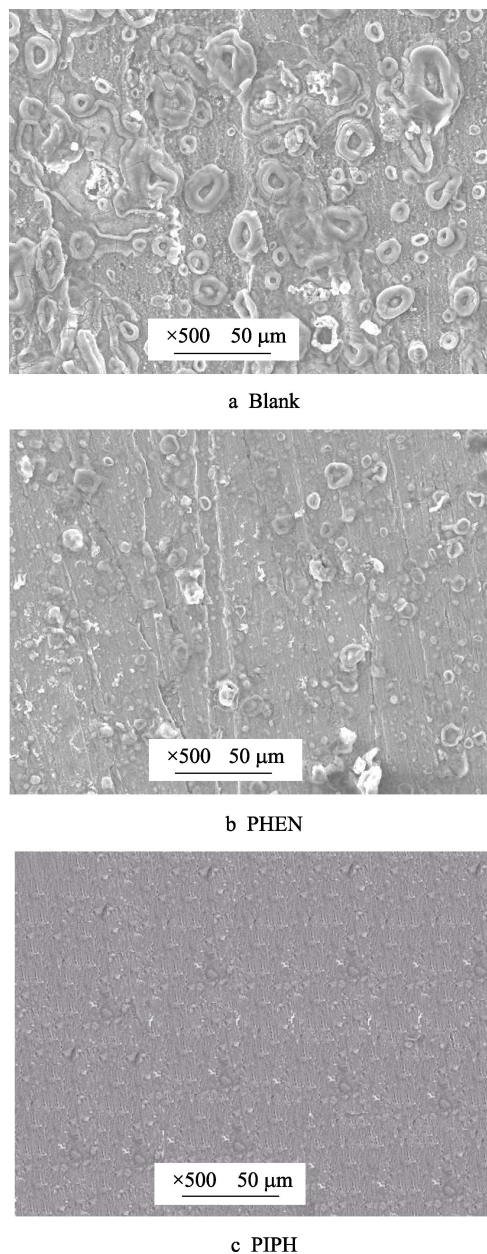


图6 低碳钢表面的腐蚀形貌  
Fig.6 Corrosion morphology of mild steel:  
a) blank; b) PHEN; c) PIPH

采用基于密度泛函理论的量子化学计算, 将缓蚀剂分子结构与缓蚀性能相结合, 以深入了解其缓蚀机理。对缓蚀剂分子的量子化学参数 (最高占据轨道能量  $E_{\text{HOMO}}$ 、最低空轨道能量  $E_{\text{LUMO}}$ 、轨道能隙  $\Delta E$ 、偶极矩  $\mu$ ) 进行了计算, 结果列于表6。

由表6可知, PIPH 分子含有较大的最高占有轨道能级  $E_{\text{HOMO}}$ , 易于给金属传递电子。而较低的轨道能隙  $\Delta E$  值显示, PIPH 比 PHEN 的稳定性差, 化学反应活性较高, 缓蚀效果较强。偶极矩可以用来衡量化学体系的结构和反应性, 偶极矩  $\mu$  值高与缓蚀剂吸附的概率增加有关<sup>[24]</sup>。PIPH 的  $\mu$  值比 PHEN 高, 吸附概率也高。因此, 从理论上分析, PIPH 的缓蚀性能好于 PHEN 的缓蚀性能, 与实验结果具有一致性。

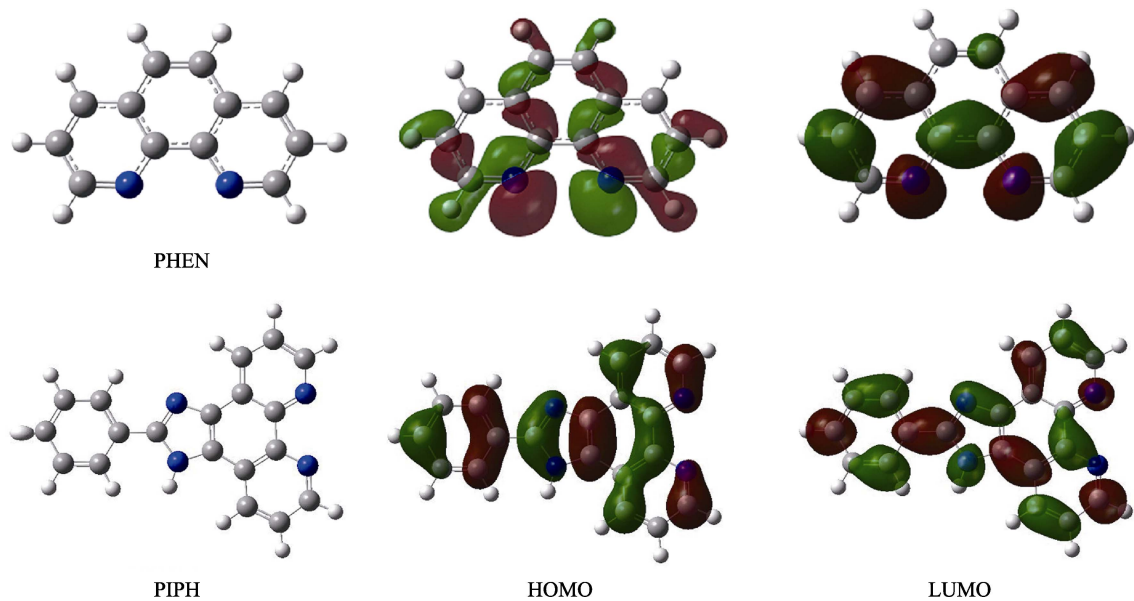


图 7 PHEN 和 PIPH 的前线分子轨道电子云密度分布图  
Fig.7 Frontier molecule orbital density distributions of PHEN and PIPH

表 6 PHEN 和 PIPH 的量子化学参数 Tab.6 Quantum chemical parameters of PHEN and PIPH		
Quantum chemical properties	PHEN	PIPH
$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	-5.74	-4.67
$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	-2.40	-1.56
$\Delta E/\text{eV}$	3.34	3.11
$\mu/\text{D}$	5.48	5.67

3 结论

1) 邻菲罗啉 (PHEN) 及其衍生物 (PIPH) 在 1 mol/L 盐酸中对低碳钢均具有良好的缓蚀性能, 且 PIPH 的缓蚀性能优于 PHEN。在温度为 30 ℃、缓蚀剂浓度为 1 mmol/L 时, PHEN 和 PIPH 的缓蚀效率最高, 分别为 97.4%和 99.5%。

2) PHEN 和 PIPH 两种缓蚀剂均为以抑制阳极为主的复合型缓蚀剂。

3) PHEN 和 PIPH 通过物理吸附和化学吸附在金属表面形成薄膜, 抑制电子转移, 从而起到较好的缓蚀效果。

4) 量子化学计算结果表明, 缓蚀剂分子结构中的—C=N—、苯环作为活性位点给金属提供电子与其配位, PIPH 的性能优于 PHEN, 与实验结果具有一致性。

参考文献:

[1] 杨秀芳, 唐敏敏, 马养民. 曼尼希碱缓蚀剂在盐酸中对 N80 钢缓蚀性能[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 175-181.  
YANG Xiu-fang, TANG Min-min, MA Yang-min. Man-

nich base as corrosion inhibitor for N80 steel in HCl solution[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 175-181.

[2] 郭睿, 程敏, 杨江月, 等. 肉桂酸咪唑啉化合物对 N80 钢在盐酸介质中缓蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 182-186.  
GUO Rui, CHENG Min, YANG Jiang-yue, et al. A cinnamyl imidazoline as effective inhibitor of N80 steel in hydrochloric acid[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 182-186.

[3] LI Xiao, ZHAO Guang-wei. , HU Yong. -xu, et al. Rational design and characterization of novel phosphorescent rhenium(i) complexes for extremely high-efficiency organic light-emitting diodes[J]. Journal of materials chemistry C, 2017, 5: 7629-7636.

[4] ALREJA P, KAUR N. Recent advances in 1,10-phenanthroline ligands for chemosensing of cations and anions[J]. RSC Advances, 2016, 6: 23169-23217.

[5] LOTFI A, MANZOORI J L, MOHAGHEGHI A. Determination of sertraline in pharmaceutical and bbiological samples using 1,10-phenanthroline-terbium probe and silver nanoparticles enhanced fluorescence[J]. Journal of luminescence, 2017, 185: 132-140.

[6] ZHANG Z, WANG H, YAN M, et al. Novel copper complexes as potential proteasome inhibitors for cancer treatment (review)[J]. Molecular medicine reports, 2017, 15: 3-11.

[7] BANERJEE S N, MISRA S. 1, 10-phenanthroline as corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution[J]. Corrosion, 1989, 45: 780-788.

[8] LI X, TANG L, LI L, et al. Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulphuric acid[J]. Corrosion science, 2006, 48: 308-321.

[9] GUAN N M, LI X, LI F. Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel

- corrosion in phosphoric acid[J]. *Materials chemistry and physics*, 2004, 86: 59-68.
- [10] LI X, DENG S, XIE X. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of o-phenanthroline for aluminum in HCl solution[J]. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 2014, 45: 1865-1875.
- [11] OBI-EGBEDI N O, OBOT I B, EL-KHAIARY M I, et al. Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface[J]. *International journal of electrochemical science*, 2011, 6: 5649-5675.
- [12] OBOT I B, OBI-EGBEDI N O, EBENSO E E, et al. Experimental, quantum chemical calculations, and molecular dynamic simulations insight into the corrosion inhibition properties of 2-(6-methylpyridin-2-yl)oxazolo[5,4-f][1,10] phenanthroline on mild steel[J]. *Research on chemical intermediates*, 2013, 39: 1927-1948.
- [13] OBI-EGBEDI N O, OBOT I B, ESEOLA A O. Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of 2-(6-methylpyridin-2-yl)-1h-imidazo [4,5-f][1,10] phenanthroline on mild steel in sulphuric acid[J]. *Arabian journal of chemistry*, 2014, 7: 197-207.
- [14] OBOT I B, OBI-EGBEDI N O, ESEOLA A O. Anticorrosion potential of 2-mesityl-1h-imidazo[4,5-f] [1,10] phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution: experimental and theoretical study[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, 50: 2098-2110.
- [15] LEI X, WANG H, FENG Y, et al. Synthesis, evaluation and thermodynamics of a 1h-benzo-imidazole phenanthroline derivative as a novel inhibitor for mild steel against acidic corrosion[J]. *RSC advances*, 2015, 5: 99084-99094.
- [16] JI Y, XU B, GONG W, et al. Corrosion inhibition of a new schiffbase derivative with two pyridine rings on Q235 mild steel in 1.0 M HCl[J]. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 2016, 66: 301-312.
- [17] BEHPOUR M, GUOREISHI S M, SOLTANI N, et al. The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate schiff-bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution[J]. *Corrosion science*, 2009, 51: 1073-1082.
- [18] ZHANG Q B, HUA Y X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54(6): 1881-1887.
- [19] LABJAR N, LEBRINI M, BENTISS F, et al. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylnephosnic) acid[J]. *Materials chemistry & physics*, 2010, 119(1-2): 330-336.
- [20] LEBRINI M, LARENEE M, TRASINEL M, et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5 bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies[J]. *Applied surface science*, 2007, 253(23): 9267-9276.
- [21] EHTESHAMZADEH M, JAFARI A H, NADERI E, et al. Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS[J]. *Materials chemistry and physics*, 2009, 113(2-3): 986-993.
- [22] GOPIRAMAN M, SATHYA C, VIVEKANANTHAN S, et al. Influence of 2,3-Dihydro-xyflavanone on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2012, 16: 240-246.
- [23] OBOT I B, UMOREN S A, GASEM Z M, et al. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl[J]. *Journal of industrial & engineering chemistry*, 2015, 21(1): 1328-1339.
- [24] DAOUD D, DOUADI T, HAMANI H, et al. Corrosion inhibition of mild steel by two new s-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study[J]. *Corrosion science*, 2015, 94: 21-37.