

胡萝卜茎叶提取物对碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的缓蚀作用

李冬伊^{1,2}, 张盼盼¹, 郭心瑜¹, 赵晓伟¹, 许英^{1,2}

(1.河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475004;
2.郑州工业应用技术学院 药学与化学工程学院, 郑州 451150)

摘 要: **目的** 研究胡萝卜茎叶提取物 (DCSLE) 在硫酸介质中对碳钢的腐蚀抑制作用及机理。**方法** 通过超声辅助的手段, 用水浸提获得 DCSLE, 利用红外光谱 (FTIR) 对其含有的主要官能团进行表征。在 25~40 °C 下, 采用失重法、电化学极化和阻抗法 (EIS) 评价 DCSLE 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对碳钢的缓蚀性能, 并讨论了其缓蚀机理。**结果** DCSLE 对碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的腐蚀具有良好的抑制效果, 其缓蚀效率随浓度的增加而增加, 随温度的增加而先增加后降低 (40 °C < 25 °C < 30 °C < 35 °C), 35 °C 下, 质量浓度为 0.6 g/L 时, 缓蚀效率为 92.85%。电化学测试表明, DCSLE 是混合型缓蚀剂, 但主要是抑制阴极的反应。其缓蚀机理是: DCSLE 以物理和化学混合吸附的方式吸附在碳钢表面, 形成一层保护膜, 从而阻止酸溶液的侵蚀, 且吸附遵循 Langmuir 吸附等温模型。扫描电镜 (SEM) 观察到加入 DCSLE 后, 碳钢的腐蚀得到了明显控制。**结论** DCSLE 可以有效抑制碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液介质中的腐蚀, 是一种具有广泛应用前景的天然绿色缓蚀剂。

关键词: 胡萝卜茎叶; 缓蚀剂; 碳钢; 硫酸; 极化曲线; 电化学阻抗谱; 吸附等温模型

中图分类号: O631; TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0239-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.030

Corrosion Inhibition Effect of *Daucus Carota* Stem and Leaf Extracts on Carbon Steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ Solution

LI Dong-yi^{1,2}, ZHANG Pan-pan¹, GUO Xin-yu¹, ZHAO Xiao-wei¹, XU Ying^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2.School of Pharmacy and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Industrial Technology, Zhengzhou 451150, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the inhibitive action of DCSLE on carbon steel in sulfuric acid medium. DCSLE were

收稿日期: 2019-05-12; 修订日期: 2019-07-04

Received: 2019-05-12; Revised: 2019-07-04

基金项目: 河南省科技发展计划资助项目 (162300410005); 开封市科技发展计划项目 (ZD17005)

Fund: Funded Projects of Henan Science and Technology Development Plan (162300410005) and Science and Technology Development Program of Kaifeng (ZD17005)

作者简介: 李冬伊 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为绿色高效水处理剂的合成与应用。

Biography: LI Dong-yi (1992—), Male, Master, Research focus: synthesis and application of green and high efficiency water treatment agent.

通讯作者: 许英 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为绿色高效水处理剂的合成与应用。邮箱: hdxu@126.com

Corresponding author: XU Ying (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: Synthesis and application of green and high efficiency water treatment agent. E-mail: hdxu@126.com.

引文格式: 李冬伊, 张盼盼, 郭心瑜, 等. 胡萝卜茎叶提取物对碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 239-247.

LI Dong-yi, ZHANG Pan-pan, GUO Xin-yu, et al. Corrosion inhibition effect of daucus carota stem and leaf extracts on carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution [J]. Surface technology, 2020, 49(3): 239-247.

obtained by soaking and ultrasonic method with water as solvent and its main functions were characterized by FTIR. The inhibition effect of DCSLE on carbon steel corrosion in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution was studied by weight loss method, potentiodynamic curves and electrochemical impedance spectroscopic (EIS) at 25~40 °C and the corresponding corrosion mechanism was discussed. The results showed that DCSLE had a good inhibition effect on carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution. Its inhibition efficiency increased with increase of concentration, and decreased with the increase of (40 °C < 25 °C < 30 °C < 35 °C). The inhibition performance reached to 92.85% with 0.6 g/L at 35 °C. The electrochemical test showed that DCSLE was a mixed inhibitor which mainly inhibited the cathode reaction. The inhibition mechanism of DCSLE was that DCSLE was adsorbed on the surface of carbon steel by a mixture of physical and chemical adsorptions, forming a protective film to prevent the corrosion of acid solution, and the adsorption followed the Langmuir adsorption isotherm model. SEM showed that the corrosion of carbon steel was obviously controlled by adding DCSLE. The DCSLE can effectively inhibit the corrosion of carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution. It is a natural green corrosion inhibitor with wide application prospects.

KEY WORDS: daucus carota stems and leaves; corrosion inhibitor; carbon steel; sulphuric acid; potentiodynamic curves; EIS; adsorption isotherm model

在酸洗、油井酸化等条件下,金属或合金的腐蚀比较严重,而在众多的防腐手段中,添加缓蚀剂是最经济实用的防腐技术之一^[1-2]。目前工业应用的缓蚀剂大多数是含有 N、O、S 等原子的杂环以及多重键的有机化合物,这些杂环和有机化合物可以提供吸附活性中心,促进缓蚀剂在金属表面的吸附^[3-4]。虽然这些有机化合物在缓蚀方面效果突出,但由于其成本较高,有毒性且不易生物降解等缺点,限制了其在工业上的发展和应用^[5-6]。随着绿色化学的理念深入人心,从天然植物中提取缓蚀剂因具有资源丰富、价格低廉、低毒甚至无毒、提取工艺简单等优点,成为了研究的热点之一^[7-8]。胡萝卜为伞形科植物,种植历史悠久,且覆盖范围广泛,而其茎叶被当作废弃物丢弃,利用开发非常少,造成了大量的资源浪费。胡萝卜茎叶中含有大量的多酚类、黄酮类和维生素等^[9-14],其叶中木犀草素-7-葡萄糖甙的质量分数为 0.01%,同时有大量的抗坏血酸、叶酸和原花青素存在(如图 1 所示)。根据结构可知,这些化合物可以作为潜在的缓蚀剂。开发胡萝卜茎叶的综合利用,对废弃物的回收利用和推广胡萝卜的种植具有非常大的意义。本文以超声辅助的手段,用水浸提获得 DCSLE,利用失重法和电化学法研究了 DCSLE 对碳钢在 0.5 mol/L

H_2SO_4 溶液中的缓蚀作用。考察了温度和浓度对缓蚀性能的影响,并探讨其缓蚀机理。

1 实验

1.1 材料及仪器

胡萝卜茎叶产地为河南开封市。碳钢材料为 20[#] 碳钢,规格为 5.0 cm×2.5 cm×0.2 cm,主要化学成分见表 1。丙酮、无水乙醇、 H_2SO_4 (98%) 等试剂均为分析纯。

表 1 碳钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of mild steel

							%
C	Mn	Cr	Ni	Si	Cu	Fe	
0.17	0.35	0.25	0.3	0.17	0.25	Bal.	

实验仪器包括:CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、JSM-7800F 场发射扫描电子显微镜(安柏来有限公司)和 VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司)。

1.2 DCSLE 的提取制备及 FTIR 表征

将新鲜的胡萝卜茎叶除去泥垢,用水清洗干净,在通风良好的地方风干,然后在 60 °C 鼓风干燥箱中干燥至恒重,粉碎。称 10 g 样品,加入 500 mL 蒸馏水,室温浸泡 48 h 后,超声处理 40 min (60 °C),减压抽滤,旋转蒸发仪浓缩滤液,置于 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h,得 1.26 g 棕褐色固体提取物(提取率为 12.6%)。

采用 KBr 压片法,对纯 DCSLE 和碳钢在含有 0.6 g/L DCSLE 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡后的腐蚀产物进行红外测试,波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.3 质量损失测量

实验前依次用无水乙醇和丙酮清洗碳钢试样,干

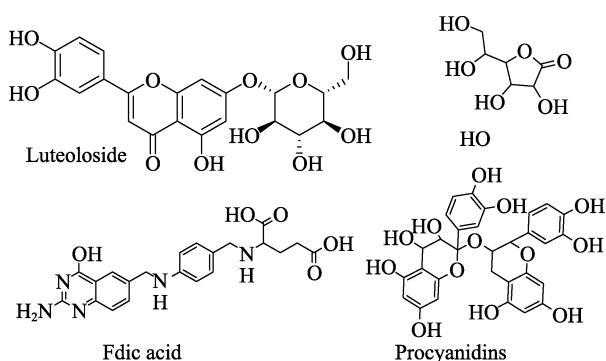


图 1 DCSLE 的化学成分
Fig.1 Chemical composition of DCSLE

燥, 称量。在 25~40 ℃ 范围内, 将试样浸入 500 mL 含有不同浓度提取物的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 12 h 后取出试样, 用 6% 的氢氧化钠和去离子水清洗, 于真空烘箱中烘干, 然后依次精确称量。为了获得良好的重现性和准确性, 同时进行了 3 组平行实验。

腐蚀速率 (C_R)、表面覆盖率 (θ) 和缓蚀效率 (η) 分别由公式(1)、(2)和(3)计算^[15]:

$$C_R = \frac{\Delta W}{St} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{C_R^0 - C_R}{C_R^0} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{C_R^0 - C_R}{C_R^0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔW 为碳钢试样的质量损失, mg; S 为碳钢试样暴露的面积, cm²; t 为沉浸的时间, h; C_R^0 和 C_R 分别为碳钢在不含和含有提取物的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的腐蚀速率, mg/(cm²·h)。

1.4 电化学测量

使用 CHI660E 电化学工作站进行电化学测试, 辅助电极和饱和甘汞电极分别为铂电极和参比电极, 工作电极为 20[#] 碳钢电极, 工作面积为 1 cm²。测试前将工作电极用砂纸进行打磨, 然后用乙醇、丙酮和蒸馏水清洗干净, 并用冷风吹干^[16]。25 ℃ 下, 首先将电极浸入 500 mL 测试溶液中 60 min, 得到稳定的开路电位 (OCP), 再进行阻抗 (EIS) 和极化曲线测量。为了研究温度对缓蚀性能的影响, 在 30~40 ℃ 范围内又进行了同样的电化学实验。

极化曲线扫描区间为 ± 250 mV (vs. OCP), 扫描速率为 1 mV/s。缓蚀效率 (η) 由式(4)得出^[17]:

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_R}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: J_{corr}^0 和 J_{corr} 分别为碳钢电极在不含和含有提取物的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的腐蚀电流密度。

电化学阻抗谱 (EIS) 测量的频率范围为 0.01~100 000 Hz, 振幅为 10 mV。缓蚀效率 (η) 由式(5)得出^[17]:

$$\eta = \frac{R_{\text{ct}}^0 - R_{\text{ct}}}{R_{\text{ct}}^0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别为碳钢电极在不含和含有提取物的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电荷转移电阻。

1.5 碳钢表面形貌分析

为了观察暴露于 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的碳钢表面的腐蚀状态, 将碳钢试样浸入在不含和含有提取物的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中 12 h。用毛刷除去金属表面的腐蚀产物, 蒸馏水清洗, 乙醇除水, 冷风吹干, 使用扫描电镜 (SEM, 电压为 5 kV, 放大倍数为 1500) 分析添加提取物前后碳钢表面形貌的变化。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

提取物的红外光谱如图 2 所示。根据 DCSLE 的成分分析可知, 3414 cm⁻¹ 处的强吸收峰属于—OH 或—NH 的伸缩振动峰^[18]。饱和—C—H 的伸缩振动产生的吸收峰在 2922 cm⁻¹ 处出现^[19]。1732 cm⁻¹ 和 1669 cm⁻¹ 处的吸收峰可能为 C=O 或 C=N 的伸缩振动峰^[20-21]。芳环的骨架振动吸收峰出现在 1382 cm⁻¹ 处^[22]。1058 cm⁻¹ 处的吸收峰可归为 C—O—C 伸缩振动^[23]。由曲线 a 可知, DCSLE 分子中含有一—OH、—NH、C=O、C=N、C—O—C 等活性官能团。从曲线 b 中可以发现, 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中加入提取物后, 碳钢表面腐蚀产物的红外光谱中也出现了一—OH 或—NH 的伸缩振动峰 (3394 cm⁻¹)、C=O 或 C=N 的伸缩振动峰 (1633 cm⁻¹)、C—O—C 伸缩振动峰 (1105 cm⁻¹)。这些吸收峰发生红移或蓝移是由于提取物与碳钢发生了相互作用。腐蚀产物的红外光谱中也出现了一些提取物分子中官能团的吸收峰, 这表明提取物分子覆盖在碳钢的表面形成保护层, 从而抑制碳钢的腐蚀。

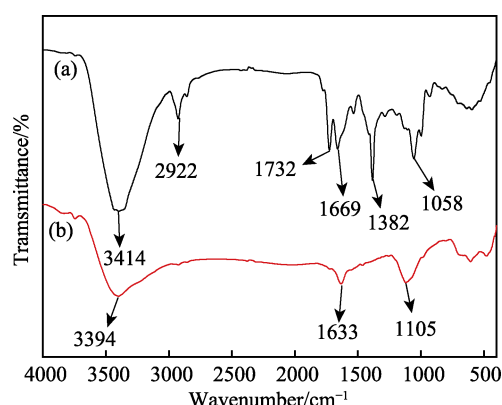


图 2 DCSLE (a) 和含有 DCSLE 时的腐蚀产物 (b) 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of DCSLE (a) and DCSLE of corrosion products (b)

2.2 质量损失分析

从图 3 中可以看到, 同一温度下, 随提取物浓度的增加, 腐蚀速率降低, 相反的, 缓蚀效率增加。提取物的质量浓度为 0.6 g/L 之前, 腐蚀速率下降得较明显, 继续增加浓度, 腐蚀速率下降的趋势趋于平稳, 缓蚀效率出现同样的趋势。提取物质量浓度为 0.6 g/L 时, 缓蚀效率随温度的变化趋势为: 35 ℃ (92.85%) > 30 ℃ (91.21%) > 25 ℃ (89.05%) > 40 ℃ (85.37%)。在 35 ℃ 时, 提取物的质量浓度为 0.2 g/L, 缓蚀效率便可达到 82%。结果表明, 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, DCSLE 对碳钢具有良好的腐蚀抑制作用。

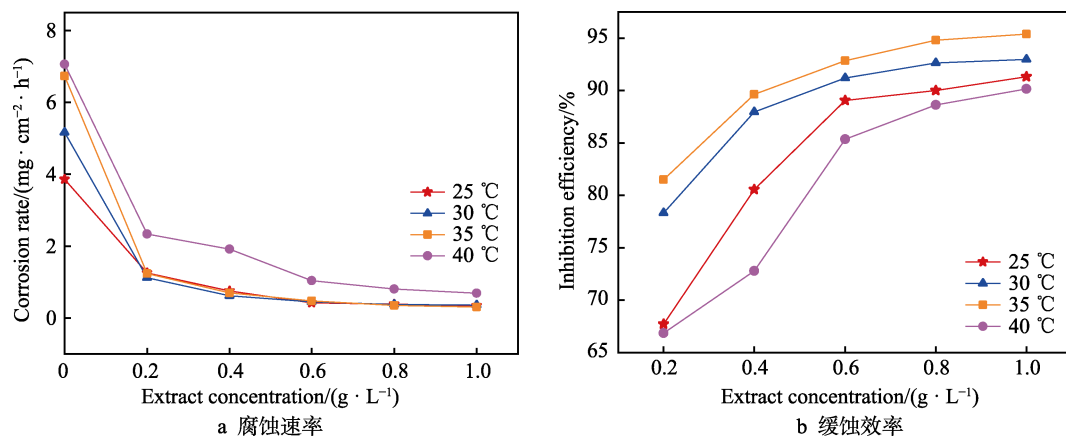


图3 碳钢在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的腐蚀速率和缓蚀效率
Fig.3 Corrosion rate (a) and corrosion inhibition efficiency (b) of mild steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中, DCSLE对碳钢腐蚀抑制作用的机理初步推断为: 在硫酸水溶液中, DCSLE以中性分子和/或质子化DCSLE的形式存在。DCSLE可在硫酸水溶液中质子化, 如式(6)所示:



质子化的DCSLE通过静电吸引(物理吸附)与带负电荷的金属相互作用。另一方面, 铁原子空的3d轨道能与中性DCSLE分子中的N、O原子或多重键及芳环中的 π 电子发生配位。此外, 金属表面的水分子也可被取代(化学吸附)。

2.3 吸附等温模型和吸附热力学

为了探究DCSLE在碳钢表面的吸附作用, 假设其吸附符合Langmuir吸附等温模型。Langmuir吸附等温方程式为^[24]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (7)$$

式中: C 为提取物的浓度; θ 为表面覆盖度; K_{ads} 为吸附-解吸平衡常数。

C 与 C/θ 的关系如图4所示, 吸附参数见表2。从图4中看出, R^2 非常接近1, 表明上述假设成立。 K_{ads} 值越大, 说明缓蚀剂分子与碳钢表面的吸附作用

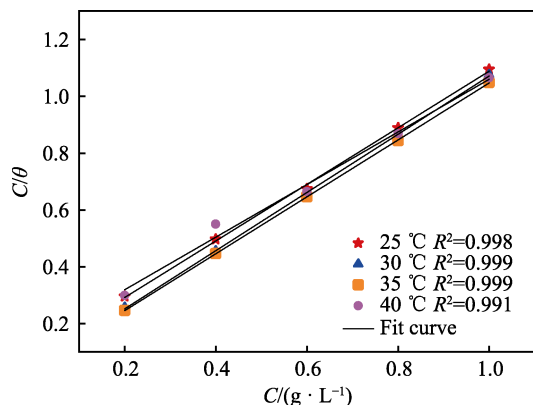


图4 Langmuir吸附等温线
Fig.4 Langmuir adsorption isotherm

表2 Langmuir吸附等温线和吸附热力学参数
Tab.2 Parameters of Langmuir adsorption isotherm model and adsorption thermodynamics

$t/^\circ\text{C}$	R^2	Solpe	Intercept	$K_{\text{ads}}/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}^\ominus /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
25	0.998	0.996	0.0925	10.82	-23.02
30	0.999	1.024	0.0598	16.71	-24.50
35	0.999	1.001	0.0449	22.27	-25.64
40	0.991	0.926	0.1337	7.48	-23.21

越好, 缓蚀效率越大^[17]。在本实验中, K_{ads} 值随着温度的变化为: 35 °C > 30 °C > 25 °C > 40 °C。这也证实了实验所得的缓蚀效率趋势是可靠的。

标准吸附吉布斯自由能($\Delta G_{\text{ads}}^\ominus$)与吸附-解吸平衡常数(K_{ads})的关系为^[17]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^\ominus = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{\text{ads}}) \quad (8)$$

式中: T 为绝对温度, K; R 为摩尔气体常数; $1 \times 10^6 \text{ mg/L}$ 为水分子质量浓度。

$\Delta G_{\text{ads}}^\ominus < 0$, 说明吸附过程自发发生。 $-23 \text{ kJ/mol} > \Delta G_{\text{ads}}^\ominus > -26 \text{ kJ/mol}$, 这意味着提取物在碳钢表面的吸附是物理吸附和化学吸附共存, 但主要是物理吸附^[7,25]。

对 $\ln K_{\text{ads}}$ 与 $1/T$ 作图(如图5所示), 根据直线的斜率和截距分别计算 $\Delta H_{\text{ads}}^\ominus$ 和 $\Delta S_{\text{ads}}^\ominus$ 的值。其关系式为^[26]:

$$\ln K_{\text{ads}} = \ln \frac{1}{10^6} - \frac{\Delta H_{\text{ads}}^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}^\ominus}{R} \quad (9)$$

25~35 °C范围内, $\Delta H_{\text{ads}}^\ominus$ 和 $\Delta S_{\text{ads}}^\ominus$ 分别为55.30 kJ/mol和38.65 J/(mol·K), 35~40 °C范围内, $\Delta H_{\text{ads}}^\ominus$ 和 $\Delta S_{\text{ads}}^\ominus$ 分别为-174.91 kJ/mol和-51.38 J/(mol·K)。在25~35 °C范围内, $\Delta H_{\text{ads}}^\ominus > 0$, 说明吸附过程需要吸收热量, 温度升高促进吸附发生, 缓蚀效率增加。在35~40 °C范围内, $\Delta H_{\text{ads}}^\ominus < 0$, 吸附过程放出热量, 升高温度阻碍吸附反应的发生, 缓蚀效率下降。在25~35 °C范围内, $\Delta S_{\text{ads}}^\ominus > 0$, 说明DCSLE取代其他分子后, 体系中的总混乱度减小。继续升高温度, $\Delta S_{\text{ads}}^\ominus < 0$, 表明体系中总的混乱增加^[27-29]。

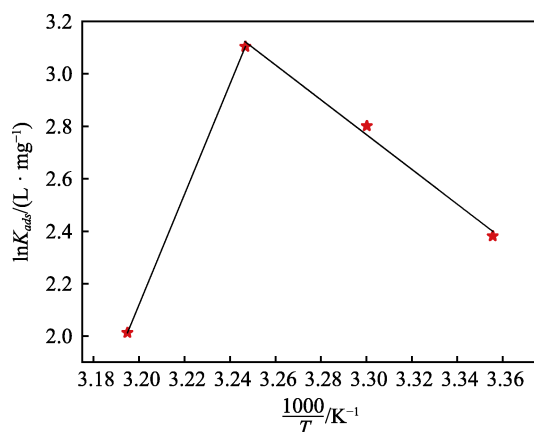


图 5 $\ln K_{\text{ads}}$ 与 $1/T$ 变化曲线
Fig.5 Plot of $\ln K_{\text{ads}}$ vs $1/T$

2.4 动电位极化曲线

从图 6 可以看出,在所测试的温度范围内,加入

提取物后,阴极和阳极的极化曲线向下移动。这说明提取物的加入不仅抑制阳极的金属溶解,而且还抑制阴极的析氢反应,但是对阴极区域的作用更加明显^[30]。由表 3 可知,随着提取物浓度的增加,电流密度 J_{corr} 明显降低, η 明显增加。缓蚀效率随温度的变化与失重法得到的缓蚀效率趋势一致。在所测试的温度和浓度范围内,腐蚀电位 E_{corr} 值的变化相对较小 (2~28 mV), 且移向阴极区域。这说明 DCSLE 是混合型缓蚀剂,但主要抑制阴极的反应^[24]。阴极极化曲线斜率 β_c 的值变化非常小,而且图 6 中也显示了阴极的极化曲线几乎是平行的。这意味着加入提取物后,氢析出的机制没有改变,电化学的机理为简单的“几何覆盖效应”。这是由于提取物覆盖在碳钢表面,减少了反应中活性位点的面积,而氢离子通过电荷转移的机制仍然不受影响^[31]。

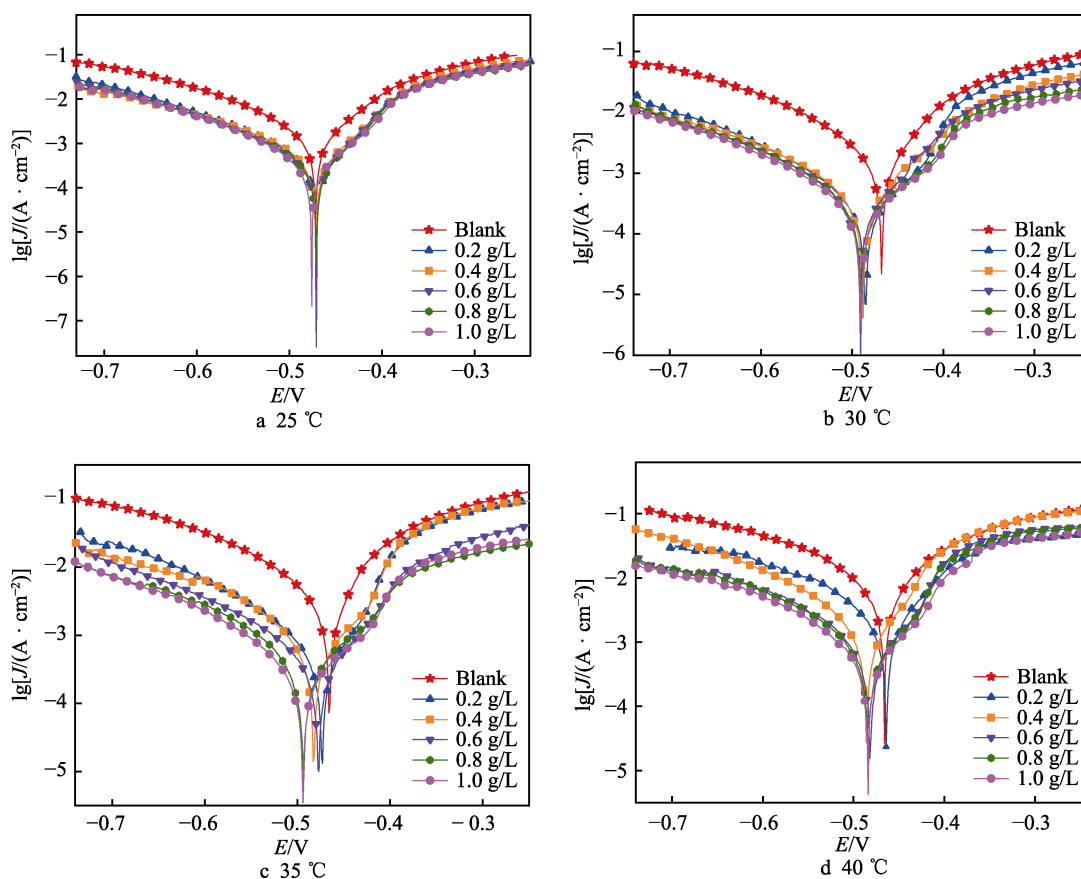


图 6 碳钢电极在空白及含 DCSLE 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of mild steel electrode in blank and contain DCSLE 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at (a) 25, (b) 30, (c) 35 and (d) 40 °C

2.5 EIS 测量

为了验证质量损失和极化测量的结果,获得更多腐蚀机理的信息,进行了 EIS 测量。从图 7 中看到,在所测试的温度范围内,加入提取物后, Nyquist 图的形状并没有发生变化,表明依靠电荷转移的腐蚀机理

没有改变^[31]。另外,容抗弧并不是一个完整的半圆(压扁的半圆),其圆心是在 X 轴的下方。这是由于电极表面的不均匀性和粗糙度导致在金属表面出现频率弥散效应^[32]。半圆的直径随着提取物浓度的增加而增大,说明提取物在电极表面的覆盖范围增加,电极的保护得到了增强^[33-34]。

表 3 碳钢电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的极化参数Tab.3 Polarization parameters for mild steel electrode in blank and contain DCSLE 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

$t/^{\circ}\text{C}$	$C/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$-E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$-\beta_{\text{c}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_{\text{a}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$	$t/^{\circ}\text{C}$	$C/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$-E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$-\beta_{\text{c}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_{\text{a}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
25	0	472	1.80	7.93	9.95	—	35	0	466	4.82	7.04	7.20	—
	0.2	474	0.47	8.08	12.42	73.89		0.2	473	0.61	7.81	12.44	87.36
	0.4	478	0.27	8.41	16.03	85.20		0.4	483	0.53	7.45	19.27	89.10
	0.6	476	0.18	8.62	18.80	90.40		0.6	477	0.41	6.81	16.16	91.59
	0.8	483	0.16	8.62	18.23	91.11		0.8	494	0.32	7.12	14.11	93.38
	1.0	481	0.14	8.51	21.51	92.22		1.0	494	0.23	7.59	19.56	95.32
30	0	468	2.48	7.41	8.27	—	40	0	466	11.52	5.47	6.16	—
	0.2	488	0.35	7.04	14.83	85.78		0.2	464	3.30	5.01	8.35	71.36
	0.4	485	0.31	7.98	22.09	87.52		0.4	486	1.97	7.02	9.91	82.93
	0.6	491	0.23	7.27	14.14	90.73		0.6	484	1.05	6.68	13.15	90.08
	0.8	490	0.22	7.32	18.44	91.13		0.8	482	0.94	6.93	13.54	91.84
	1.0	490	0.18	7.32	17.36	92.74		1.0	484	0.81	7.05	14.80	92.97

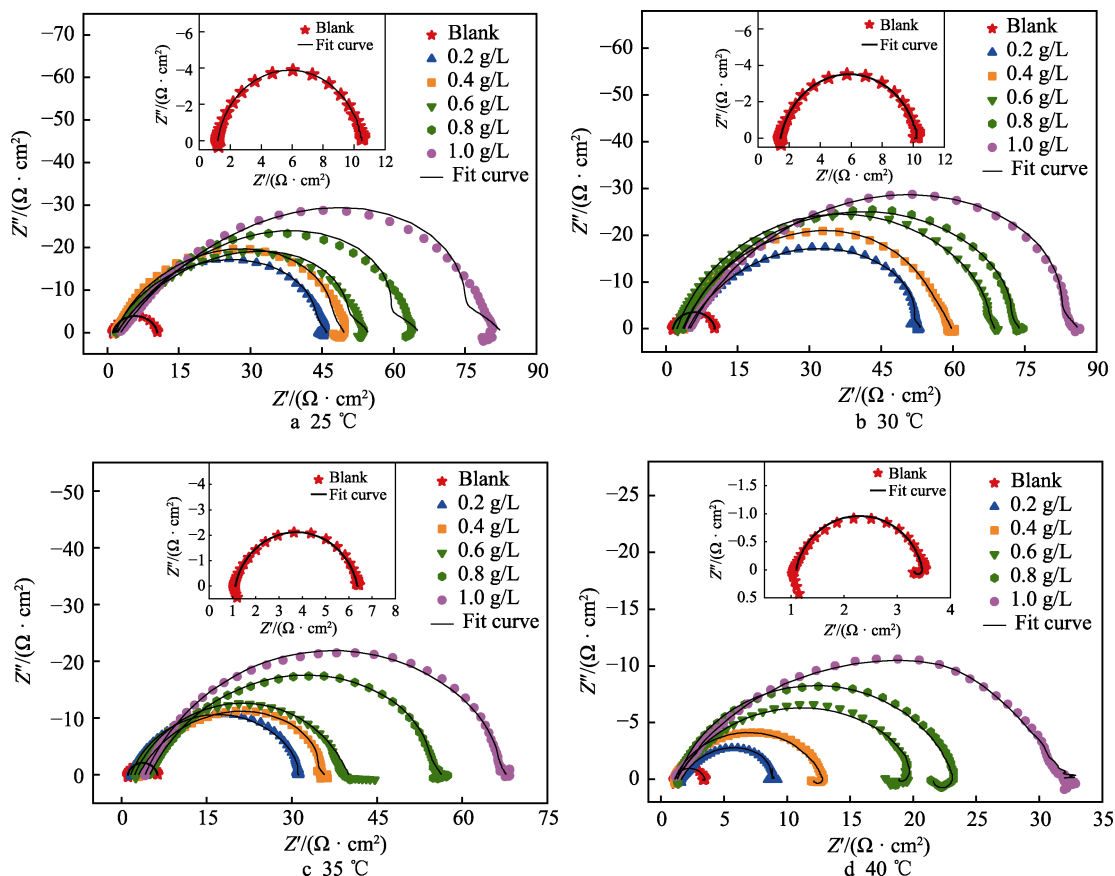


图 7 碳钢电极在空白及含 DCSLE 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Nyquist 图
Fig.7 Nyquist plots of mild steel electrode in blank and contain DCSLE 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at (a) 25, (b) 30, (c) 35 and (d) 40 °C

使用图 8 中的等效电路图拟合 EIS 数据, 参数见表 4。R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, χ² 为拟合优度。文献[35]报道 χ² 值在 10⁻³~10⁻⁵ 之间表示拟合较理想。从表 4 中的 χ² 数据可知, 用该等效电路图拟合比较可靠。对于缓蚀效率随温度变化的趋势, 失重法

和极化曲线结果一致, 在 35 °C 达到一个峰值。电荷转移电阻 (R_{ct}) 和缓蚀效率 (η) 均随着随着缓蚀剂浓度的增加而增加。失重法、极化曲线和阻抗测量得到实验数据基本保持一致, 这也更好地证实了 DCSLE 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对碳钢的腐蚀具有

良好的抑制作用。

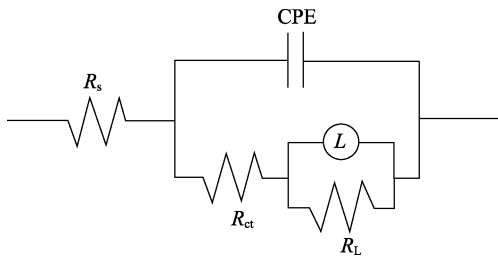


图 8 阻抗谱测量模拟等效电路
Fig.8 Equivalent circuit used to fit the EIS

表 4 碳钢电极在空白及含 DCSLE 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 EIS 参数

Tab.4 EIS parameters for mild steel electrode in blank and contain DCSLE 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ solution						
<i>t</i> /℃	<i>C</i> / (g·L ⁻¹)	<i>R_s</i> / (Ω·cm ²)	<i>n</i>	<i>R_{ct}</i> / (Ω·cm ²)	<i>η</i> /%	<i>χ</i> ² / (×10 ⁻³)
25	0	1.20	0.89	9.29	—	4.17
	0.2	1.52	0.76	44.49	79.12	1.76
	0.4	1.69	0.78	47.95	80.63	6.71
	0.6	2.11	0.68	52.65	82.36	6.92
	0.8	1.94	0.65	63.46	85.36	5.31
	1.0	2.79	0.65	79.85	88.37	3.81
30	0	1.44	0.86	8.75	—	2.88
	0.2	4.63	0.70	48.83	82.08	0.41
	0.4	3.82	0.77	55.85	84.33	7.61
	0.6	2.31	0.79	66.41	86.82	1.73
	0.8	3.51	0.74	70.39	87.57	2.16
	1.0	5.05	0.70	81.07	89.21	0.63
35	0	1.13	0.87	5.24	—	9.50
	0.2	1.62	0.77	29.57	82.28	8.38
	0.4	3.02	0.70	32.73	83.99	6.07
	0.6	2.33	0.75	37.72	86.11	0.46
	0.8	4.97	0.72	51.41	89.81	9.61
	1.0	4.14	0.74	63.60	91.76	1.21
40	0	1.10	0.86	2.21	—	8.22
	0.2	1.62	0.73	7.43	70.26	8.32
	0.4	1.08	0.78	10.99	79.89	0.84
	0.6	3.09	0.74	14.62	84.71	7.75
	0.8	2.99	0.75	17.54	87.40	9.26
	1.0	5.30	0.66	27.68	91.98	1.57

2.6 碳钢表面形貌分析

为了更好地探索提取物的抑制性能和抑制机制，对加入提取物前后的碳钢表面形貌进行了分析，如图 9 所示。在空白溶液中，碳钢表面有深沟和大坑（见图 9b），与图 9a 有显著差异，说明碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中腐蚀严重。加入提取物后，可以观察到碳钢表面有一层附着物，且呈现出相对平滑的形态

（见图 9c），与图 9a 表面形貌相似。这些现象表明，提取物覆盖在碳钢表面，形成了保护介质，减少了溶液与碳钢的接触，从而起到保护碳钢的作用。

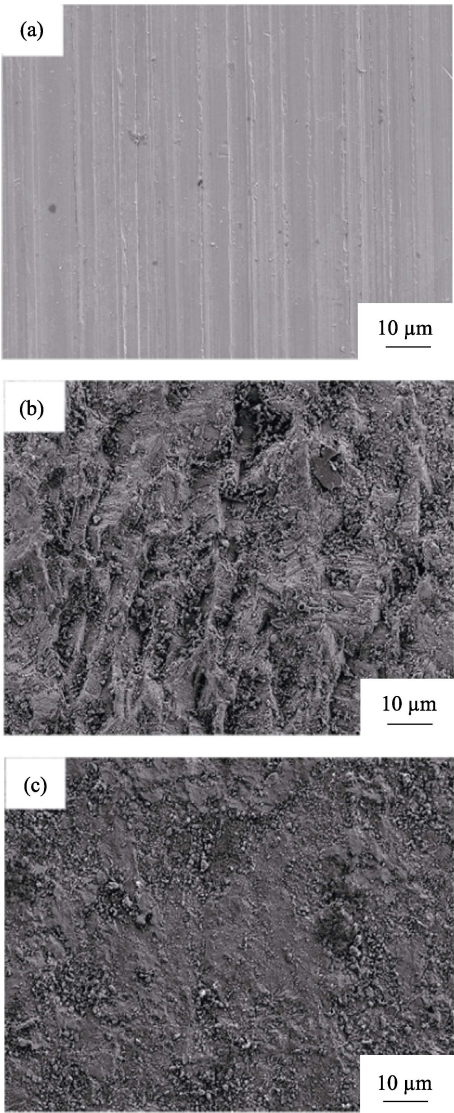


图 9 碳钢表面电镜图
Fig.9 SEM micrographs of mild steel polished (a), immersed in 0.5 mol/L H₂SO₄ without (b) and with DCSLE (c)

3 结论

- 1) DCSLE 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的缓蚀效率随其浓度的增加而增加（0~1.0 g/L），随温度的升高先增加后降低（25 ℃~45 ℃）。在 35 ℃，提取物质量浓度为 0.6 g/L 时，缓蚀效率即可达到 90%以上，为 92.85%。
- 2) DCSLE 是一种以阴极为主的混合型缓蚀剂。其缓蚀机理为：分子以“几何覆盖效应”的方式在碳钢的表面形成保护层，减少腐蚀介质对碳钢的侵蚀。
- 3) DCSLE 以物理和化学共存的方式吸附在碳钢表面，且吸附遵循 Langmuir 吸附等温模型。

4) 扫描电镜观察到添加提取物后, 碳钢表面形貌得到了非常明显的改善, 说明 DCSLE 能够很好地提高碳钢在硫酸溶液中的耐腐蚀性。

参考文献:

- [1] 陈文, 陶永元, 管春平, 等. 电化学法研究芭蕉叶提取物在盐酸中对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 124-130.
CHEN Wen, TAO Yong-yuan, GUAN Chun-ping, et al. Electrochemical investigation of extracts of musa basjoo leaves as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Surface technology, 2016, 45(1): 124-130.
- [2] SAXENA A, PRASAD D, HALDHAR R. Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of cuscutea reflexa extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 124: 156-164.
- [3] 张欣, 文家新, 刘云霞, 等. 猪殃殃草提取物在盐酸中对 Q235 钢的缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 231-236.
ZHANG Xin, WEN Jia-xin, LIU Yun-xia, et al. Corrosion inhibition effect of galium aparine linn extracts on Q235 steel in hydrochloric acid solution[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 231-236.
- [4] 文家新, 何建新, 刘云霞, 等. 硫酸介质中桂花果提取液对 Q235 钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 246-251.
WEN Jia-xin, HE Jian-xin, LIU Yun-xia, et al. Corrosion inhibition effect of osmanthus fragrans fruit extract in 0.5 M H₂SO₄ medium on Q235 steel[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 246-251.
- [5] EI-TAIB HEAKSL F, DEYAB M A, OSMAN M M, et al. Performance of centaurea cyanus aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water [J]. Desalination, 2018, 425: 111-122.
- [6] FANG Y, SUGANTHAN B, RAMASAMY R P. Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2019, 840: 74-83.
- [7] 谢彦, 阴军英, 刘元伟, 等. 红茶提取液在盐酸中对碳钢的缓蚀作用[J]. 应用化学, 2014, 31(4): 469-473.
XIE Yan, YIN Jun-ying, LIU Yuan-wei, et al. Inhibition effect of extractives from bohea leaves on carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2014, 31(4): 469-473.
- [8] DEYAB M A. Inhibition activity of seaweed extract for mild carbon steel corrosion in saline formation water[J]. Desalination, 2016, 384: 60-67.
- [9] 张晓宇, 李建新, 杨联芝, 等. 胡萝卜缨的营养保健功能综合利用研究现状及前景展望[J]. 农产品加工, 2015, 15(8): 64-65.
ZHANG Xiao-yu, LI Jian-xin, YANG Lian-zhi, et al. Nutritional and healthy function of carrot leaves and research situation and prospect of its comprehensive utilization[J]. Farm products processing, 2015, 15(8): 64-65.
- [10] 蓝志福. 响应面优化超声辅助提取胡萝卜叶多酚工艺研究[J]. 长江大学学报, 2018, 15(14): 53-59.
LAN Zhi-fu. Technology of ultrasonic assisted extraction of polyphenols from ducus carota by using response surface methodology[J]. Journal of Yangtze University, 2018, 15(14): 53-59.
- [11] 陈建福, 胡泽杰, 潘诗玲, 等. 超声波辅助双水相提取胡萝卜叶总黄酮的工艺研究[J]. 河南工业大学学报, 2018, 39(1): 72-77.
CHEN Jian-fu, HU Ze-jie, PAN Shi-ling, et al. Optimization of ultrasonic-assisted aqueous two-phase extraction of total flavonoids from carrot leaves[J]. Journal of Henan University of Technology, 2018, 39(1): 72-77.
- [12] 黄聪亮, 李淑云, 陈建福. 响应面优化提取胡萝卜叶原花青素的工艺研究[J]. 吉林农业科技学院学报, 2018, 27(2): 1-5.
HUANG Cong-liang, LI Shu-yun, CHEN Jian-fu. Optimized extraction process of procyanidins from daucus carrot leaves by response surface methodology[J]. Journal of Jilin Agricultural Science and Technology University, 2018, 27(2): 1-5.
- [13] 陈建福, 钟艳琴, 曾小芳, 等. 响应面优化超声辅助提取胡萝卜叶总黄酮的工艺研究[J]. 中国食品添加剂, 2017(10): 66-72.
CHEN Jian-fu, ZHONG Yan-qin, ZENG Xiao-fang, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of total flavonoids from daucus carota leaves using response surface methodology[J]. China food additives, 2017(10): 66-72.
- [14] 宋立人. 中华草本[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
SONG Li-ren. Chinese herb[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999.
- [15] YADAY D K, QURAIISHI M A, MAITI B, et al. Inhibition effect of some benzyldenes on mild steel in 1 M HCl: An experimental and theoretical correlation [J]. Corrosion science, 2012, 55: 254-266.
- [16] HU K, ZHUANG J, DING J, et al. Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel[J]. Corrosion science, 2017, 125: 68-76.
- [17] DAOUD D, DOUAD T. 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.
- [18] SAXENA A, PRASAD D, HALDHAR R, et al. Use of sida cordifolia extract as green inhibitor for mild steel in

- 0.5 M H₂SO₄[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2018, 6(1): 694-700.
- [19] UMOREN S A, OBOT I B, ISRAEL A U, et al. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2014, 20(5): 3612-3622.
- [20] QIANG Y, ZHANG S, TAN B, et al. Evaluation of ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution[J]. Corrosion science, 2018, 133: 6-16.
- [21] JOKAR M, FARAHANI T S, RAMEZANZADEH B. Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1M HCl[J]. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 2016, 63: 436-452.
- [22] LI L L, MO S, QUN L H, et al. Corrosion protection for mild steel by extract from the waste of lychee fruit in HCl solution: Experimental and theoretical studies[J]. Journal of colloid and interface science, 2018, 520: 41-49.
- [23] SINGH A, LIN Y, EBENSO E E, et al. Ginkgo biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 24: 219-228.
- [24] 郭睿, 马兰, 王映月, 等. 双 (1-氯-N-羟乙基吗啉-2-羟丙基) 正十八烷胺的缓蚀性能[J]. 化工进展, 2018, 37(3): 1145-1151.
- GUO Rui, MA Lan, WANG Ying-yue, et al. Corrosion inhibition performance of bis(1-chloro-N-hydroxyethyl morpholinium-2-hydroxypropyl) n-octadecylamine[J]. Chemical industry and engineering progress, 2018, 37(3): 1145-1151.
- [25] FENG L, ZHANG S T, LU Y, et al. Synergistic corrosion inhibition effect of thiazolyI-based ionic liquids between anions and cations for copper in HCl solution[J]. Applied surface science, 2019, 483: 901-911.
- [26] TOURABI M, NOHAIR K, TRAISENEL M, et al. Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-Bis (2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole [J]. Corrosion science, 2013, 75: 123-133.
- [27] ZHAO T P, MU G N. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid [J]. Corrosion science, 1999, 41: 1937-1944.
- [28] GAO M L, ZHANG J, LIU Q N, et al. Effect of the alkyl chain of quaternary ammonium cationic surfactants on corrosion inhibition in hydrochloric acid solution[J]. Comptes rendus chimie, 2013, 5(4): 1815-1823.
- [29] UMOREN S A, EDUOK U M, SOLOMON M M, et al. Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of sida acuta for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques[J]. Arabian journal of chemistry, 2016, 9(S1): S209-S224.
- [30] MENDONCA G L F, COSTA S N, FREIRE V N, et al. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods[J]. Corrosion science, 2017, 115: 41-55.
- [31] XU B, YANG W Z, LIU Y, et al. Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution [J]. Corrosion science, 2014, 78: 260-268.
- [32] QIANG Y J, ZHANG S T, GUO L, et al. Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid [J]. Corrosion science, 2017, 119: 68-78.
- [33] NEGM N A, KANDILE N G, BADR E A, et al. Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl [J]. Corrosion science, 2012, 65: 94-103.
- [34] HU Z, MENG Y, MA X, et al. Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl[J]. Corrosion science, 2016, 112: 563-575.
- [35] MOBIN M, RIZVI M. Hydroxyethyl cellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl [J]. Carbohydrate polymers, 2017, 156: 9202-9214.