

# 橙子皮提取物在 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中的 缓蚀性能及缓蚀机理研究

柳鑫华<sup>1</sup>, 关俊霞<sup>1</sup>, 付占达<sup>1</sup>, 赵红丽<sup>1</sup>, 张青<sup>1</sup>,  
李繁麟<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>, 马楠<sup>1</sup>, 李波<sup>2</sup>, 魏恒勇<sup>3</sup>

(1.唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 2.华北科技学院 河北危险化学品安全与控制技术重点实验室, 河北 廊坊 065201; 3.华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

**摘要:** **目的** 推进绿色植物提取物类缓蚀剂的快速发展, 选用橙子皮提取物 (NOPE) 作为磷酸环境中 Q235 钢的缓蚀剂。**方法** 通过简单的乙醇、丙酮回流法提取获得 NOPE。通过红外光谱 (FTIR) 和紫外光谱 (UV) 验证 NOPE 的主要结构及主要成分在磷酸中的稳定性。采用失重法、动态电位极化法 (PDP)、线性极化 (LPR) 和电化学阻抗谱法 (EIS) 研究 NOPE 在 0.5 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能。通过计算研究温度对热力学参数 ( $E_a$ 、 $\Delta H_a^\ominus$ 、 $\Delta S_a^\ominus$ ) 和吸附性能参数 ( $\Delta G_{\text{ads}}^\ominus$ 、 $\Delta H_{\text{ads}}^\ominus$ 、 $\Delta S_{\text{ads}}^\ominus$ ) 的影响。**结果** NOPE 明显减缓了 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质中 Q235 钢的腐蚀速率, 属于以抑制阳极金属溶解为主的混合型缓蚀剂。随着 NOPE 浓度的增大, 阳极电流密度减小和活性腐蚀部位被阻断, 腐蚀速率降低, 缓蚀效率增大。在温度为 303 K、NOPE 质量浓度为 3.0 g/L 条件下, 对 Q235 钢缓蚀效率都在 90% 以上。此外, NOPE 的有效成分在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmuir 等温式, 且以物理吸附为主。通过扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和接触角的测量证明了 NOPE 在钢表面的缓蚀作用的存在, 降低了 Q235 钢的酸腐蚀速率。量子化学研究证实, NOPE 对碳钢较好的缓蚀和吸附性能是由于橙皮苷和黄酮的官能团。**结论** 在 0.5 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液体系中, NOPE 对 Q235 钢具有较好的缓蚀性能, 是一种在酸洗领域中有着较好应用前景的绿色缓蚀剂, 可以为植物提取类的缓蚀剂的发展提供一定的指导。

**关键词:** 橙子皮提取物; 缓蚀剂; 极化; 阻抗; 表面分析

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0263-15

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.021

收稿日期: 2022-08-09; 修订日期: 2022-11-13

Received: 2022-08-09; Revised: 2022-11-13

基金项目: 河北省钢铁联合自然科学基金 (B2017209228); 唐山师范学院基金项目 (2022C42); 唐山师范学院重点培养项目基金 (ZDPY07)

Fund: Hebei Iron and Steel Union Natural Fund (B2017209228); The Fund of Tangshan Normal University (2022C42); Key Training Project Fund of Tangshan Normal University (ZDPY07)

作者简介: 柳鑫华 (1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为绿色水处理剂。

Biography: LIU Xin-hua (1971-), Female, Doctor, Professor, Research focus: green water treatment agent.

引文格式: 柳鑫华, 关俊霞, 付占达, 等. 橙子皮提取物在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中的缓蚀性能及缓蚀机理研究[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 263-277.

LIU Xin-hua, GUAN Jun-xia, FU Zhan-da, et al. Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Orange Peel Extract in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Solution [J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 263-277.

## Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Orange Peel Extract in $H_3PO_4$ Solution

LIU Xin-hua<sup>1</sup>, GUAN Jun-xia<sup>1</sup>, FU Zhan-da<sup>1</sup>, ZHAO Hong-li<sup>1</sup>,  
ZHANG Qing<sup>1</sup>, LI Fan-lin<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, MA Nan<sup>1</sup>, LI Bo<sup>2</sup>, WEI Heng-yong<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Hebei Tangshan 063000, China; 2. Hebei Key Laboratory of Hazardous Chemicals Safety and Control Technology, North China Institute of Science and Technology, Hebei Langfang 065201, China; 3. College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Tangshan 063210, China)

**ABSTRACT:** In order to promote the rapid development of green plant extract as corrosion inhibitors, orange peel extract (NOPE) was used as corrosion inhibitor to Q235 steel in phosphoric acid environment. Orange peel extract (NOPE) was obtained by simple reflux extraction using anhydrous ethanol and acetone. The main groups of orange peel extract (NOPE) and stability of main ingredients in phosphoric acid were confirmed by an infrared spectroscopy (FTIR) and an ultraviolet spectroscopy (UV). The corrosion inhibition performance of orange peel extract (NOPE) to Q235 steel in 0.5 mol/L  $H_3PO_4$  solution was investigated by weight loss, dynamic potential polarization (PDP), linear polarization (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The influence of temperature on thermodynamic parameters ( $E_a$ ,  $\Delta H_a^\ominus$  and  $\Delta S_a^\ominus$ ) and adsorption properties ( $\Delta G_{ads}^\ominus$ ,  $\Delta H_{ads}^\ominus$  and  $\Delta S_{ads}^\ominus$ ) was studied by calculation. The corrosion rate of Q235 steel was significantly slowed down in 0.5 mol/L  $H_3PO_4$  medium system with orange peel extract (NOPE) and NOPE belonged to the mixed corrosion inhibitor mainly to inhibit the dissolution of anode metal. With the concentration increase of orange peel extract (NOPE), the anode current was reduced and the active corrosion site was blocked, the corrosion rate was reduced and the inhibition efficiency was increased. The corrosion inhibition efficiency of Q235 steel was above 90% at the temperature of 303 K and the concentration of 3.0 g/L orange peel extract (NOPE) using different test methods such as weight loss, PDP, LPR and EIS. The corrosion inhibition efficiency of Q235 steel was reduced with the increase of system temperature. The thermodynamic activation parameter (activation energy)  $E_a$  of the system with orange peel extract (NOPE) was significantly increased compared with the blank system, and the difference of ( $E_a - \Delta H_a^\ominus$ ) was equal to the mean value of RT (2.64 kJ/mol) at per concentration, so it could be inferred that the corrosion process was a monomolecular reaction. Moreover, the adsorption of the active component of orange peel extract (NOPE) on the surface of Q235 steel was in accordance with Langmuir isotherm and physical adsorption was dominant, which further proved that the adsorption was monolayer adsorption. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and contact angle measurement all proved the existence of corrosion inhibition on the steel surface and reduced the acid corrosion rate of Q235 steel. Quantum chemical studies confirmed that the better corrosion inhibition and adsorption performance of NOPE on Q235 steel was due to the functional groups of hesperidin and flavone. The orange peel extract (NOPE) has good corrosion inhibition performance to Q235 steel in the 0.5 mol/L  $H_3PO_4$  solution system. It is a green corrosion inhibitor with good application prospect in the pickling field, and can provide certain guidance for the development of plant extract corrosion inhibitor.

**KEY WORDS:** orange peel extract; corrosion inhibitor; polarization; impedance; surface analysis

人类将金属和合金应用于生产生活的各个领域,如桥梁、汽车、船舶、飞机、储罐、住宅和商业建筑等,这些金属很容易受到环境的腐蚀。每年由于腐蚀导致的部件更换和维修服务占世界钢铁产量的1/5左右<sup>[1]</sup>。使用缓蚀剂是阻止和减缓腐蚀的重要方法之一,缓蚀剂可以在材料表面形成屏障或薄膜,通过改变金属材料阳极/阴极反应,减少离子向金属表面的扩散或增加表面电阻,而停滞或减缓腐蚀过程<sup>[1-2]</sup>。使用对环境 and 人类低危害的、可再利用的物质作为缓蚀剂更是我们应当优选的方案。目前,已有关于利用

植物提取物(从叶子、树皮、种子、果实和根中提取)作为环境友好型缓蚀剂的相关报道<sup>[3-5]</sup>。一些植物提取物具有特定的有效成分,如不饱和脂肪酸酯、抗氧化物质(类胡萝卜素、黄酮类化合物、酚类化合物、花青素)、生物碱和单宁<sup>[6-8]</sup>。这些分子能够促进金属表面的静电作用或吸附作用,形成抗腐蚀保护层<sup>[9]</sup>。近年来,植物类高效缓蚀剂在酸性介质中的应用日益广泛<sup>[10-13]</sup>,果皮提取物在酸性环境中用作缓蚀剂,也都起到了较好的缓蚀性能,相关报道颇多<sup>[14-17]</sup>。

Gunasekara 等<sup>[18]</sup>探讨了从植物 *Zenthoxylum latatum*

中提取出萃取物。当萃取物用量为 3 200 mg/L 时, 在质量分数分别为 20%、50%、88% 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中对软钢的缓蚀率分别为 81%、89%、95%, 磷酸浓度越大, 缓蚀率越高。Bendahou 等<sup>[19]</sup>研究了从迷迭香中提取出迷迭香精油。当迷迭香精油用量为 10 g/L 时, 在 2.0 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中对钢的缓蚀效率为 70%。李向红<sup>[20]</sup>等研究了核桃青皮在 2 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中的缓蚀性能。核桃青皮的用量为 100 mg/L 时的缓蚀率仅为 50% 左右。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  是一种中强酸, 但会对钢产生剧烈的腐蚀, 缓蚀剂用量均较高。因此,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质中的缓蚀剂研究一直颇受关注, 但相对于 HCl 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而言, 数据积累较少。

江西省赣州市是脐橙种植第一大城市, 是全国脐橙主产区。脐橙皮是橙子加工后的废料, 晒干之后泡水饮用, 不仅清淡解渴, 还有消食健胃的功效。据研究, 橙子皮提取物在酸性介质中还会对金属铝起到缓蚀作用, 橙皮苷、黄酮是橙子皮提取物中的主要化学成分, 可能与观察到的缓蚀现象有关<sup>[21]</sup>。本研究用无水乙醇和丙酮溶液对脐橙皮提取操作, 得到其提取物 (NOPE)。

本工作通过傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR) 和紫外可见光谱分析 (UV) 测试了 NOPE 的主要成分和在磷酸介质中结构的稳定性。研究了 NOPE 在 0.5 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中对 Q235 钢的缓蚀效率, 采用失重法、电位动态极化 (PDP)、线性极化 (LPR) 和电化学阻抗谱 (EIS) 技术进行了测量。通过分析热力学参数和 Langmuir、Temkin 等温线对 NOPE 的吸附行为进行了评价。用扫描电子显微镜 (SEM)、接触角测量仪和光谱分析 (EDS) 仪分析了不含和含有 NOPE 的磷酸介质中钢表面被侵蚀后的状况及表面膜的主要原子成分的变化。用量子化学计算方法研究了主要成分橙皮苷和黄酮分子结构与缓蚀作用的关系。

## 1 试验

### 1.1 材料

试验溶液为 0.5 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (质量分数为 85%)。脐橙皮自然晾干, 研磨成粉末, 粉末、无水乙醇和丙酮按 1:10:10 的质量比浸泡于 60 °C 水浴中 2 h, 过滤后将滤液浓缩, 放入鼓风干燥箱烘干备用。采用 72.4 mm×11.5 mm×2.0 mm 的 Q235 钢板, 表面积为 20 cm<sup>2</sup>。试验中 NOPE 的质量浓度分别为: 500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 mg/L。

### 1.2 失重法与电化学法缓蚀性能的测试

根据文献[21]进行失重法的测试及腐蚀速率和缓蚀率的计算。腐蚀速率和缓蚀率的计算分别见式

(1)、(2)。

$$v = \frac{\Delta m}{S \times T} \quad (1)$$

式中:  $\Delta m$  为质量损失, g;  $S$  为样品面积, cm<sup>2</sup>;  $T$  为 Q235 钢浸泡的时间, h。

$$\eta_i = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $v_0$  为无 NOPE 的腐蚀速率;  $v_1$  为存在 NOPE 时的腐蚀速率。

根据文献[19]进行电化学测试。电化学试验测试用标准三电极体系在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中进行, 以圆柱形 Q235 钢为工作电极 (直径为 2 mm), 其余用聚四氟乙烯灌封, 铂电极作为对电极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极作为参比电极。在试验之前, 工作电极用 80#—1200# SiC 砂纸打磨, 然后浸在超声浴中, 用去离子水和丙酮 (试剂级) 清洗。

电化学测试使用 Zennium Pro 恒电位器 (ZAHNER-elektrok GmbH & Co. KG) 进行。每次测量前, 工作电极在测试溶液中浸泡 30 min, 以获得稳定的开路电位 ( $E_{\text{ocp}}$ )。动电位极化曲线 (PDP) 测试参考文献[21-23]在 30 °C、电压范围±100 mV (根据试验过程调整的电压范围)、扫描速率 0.1 mV/s 条件下进行。阻抗 EIS 测量条件<sup>[21-23]</sup>: 施加交流电压为 10 mV, 频率范围为 100 kHz~1 mHz, 在扫描速率为 0.1 mV/s, 线性扫描区间为±10 mV 下测试线性极化曲线 (LPR)。所有电化学测试都是相对于开路电位进行的。使用 Zahner Analysis 对极化曲线和阻抗图谱数据进行拟合。

### 1.3 NOPE 的结构分析和试片表面分析

利用 VERTEX70 红外光谱仪 (FTIR) 和 UV-2550 紫外光谱仪 (UV) 进行 NOPE 结构的表征。利用 SIGMA300 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 对腐蚀前和在有无 NOPE 0.5 mol/L 磷酸介质中浸泡 8 h 的试片表面形貌观察和膜成分表征。利用 JC2000 DM 接触角测量仪对腐蚀前和在有无 NOPE 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质中浸泡 8 h 试片的润湿性进行测量。

### 1.4 量子化学研究

为了从理论上探讨橙皮苷和黄酮分子与碳钢的相互作用, 在密度泛函理论 (DFT) 的框架下, 利用 GaussView 程序包对橙皮苷和黄酮分子进行了量子化学计算<sup>[24]</sup>。采用带有 B3LYP 的 Becke 三参数混合交换函数进行交换-相关电位的选择<sup>[25]</sup>。采用 Becke-Johnson 来描述分子内的良好相互作用<sup>[26]</sup>。依据文献[27-28]选取了裂价基集和三重 zeta 基集 (def-TZVP) 作为基集。通过无虚频模式的振动分析确定了优化的几何结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NOPE 的 FTIR 和 UV 图谱的结构分析

NOPE 的 FTIR 谱图如图 1 所示。NOPE 的主要化学成分为橙皮苷(二氢黄酮苷)<sup>[18]</sup>, 由于受苷和苷元羟基影响, 羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动波数降低至  $1\,647.43\text{ cm}^{-1}$  处(未受影响时为  $1\,800\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ );  $3\,369.63\text{ cm}^{-1}$  处出现强吸收峰是因为大量的羟基的  $\text{O}-\text{H}$  键伸缩振动;  $2\,934.47\text{ cm}^{-1}$  处的中等吸收峰可能是醛基中的  $\text{C}-\text{H}$  键伸缩振动;  $1\,518.74$ 、 $1\,401.31\text{ cm}^{-1}$  为双键或苯环的  $\text{C}=\text{C}$  的振动;  $1\,066.44\text{ cm}^{-1}$  中有强吸收峰, 判断为醚类  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动或脂环醚的对称反对称振动引起的;  $919.95\sim 632.23\text{ cm}^{-1}$  为烯烃、芳烃和醛基的  $\text{C}-\text{H}$  的面外弯曲振动。FTIR 结果表明, 橙子皮提取物中含有大量羟基、羰基等不饱和和有机化合物的极性基团, 而含有这些官能团的有机化合物一般可用作金属酸洗缓蚀剂<sup>[21]</sup>。因此, NOPE 应该具有一定的缓蚀作用。

100 mg/L NOPE 和 100 mg/L NOPE 在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质中的紫外可见吸收光谱图如图 2 所示。在这 2 种情况下, UV-vis 的吸收曲线有一定的移动, 但

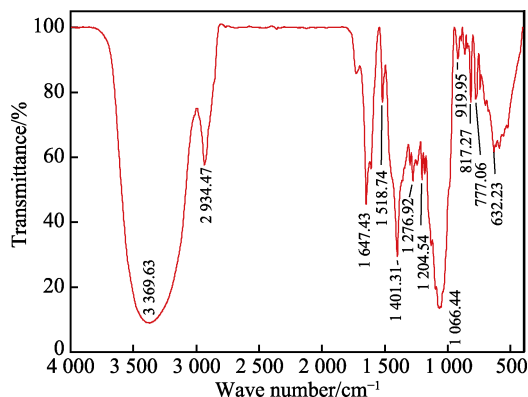
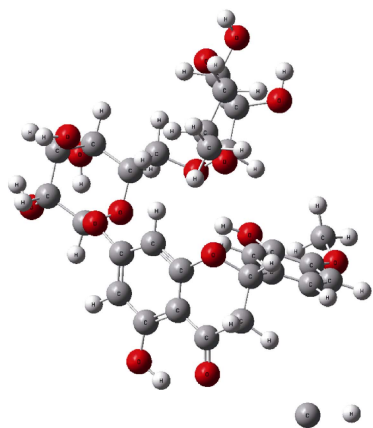
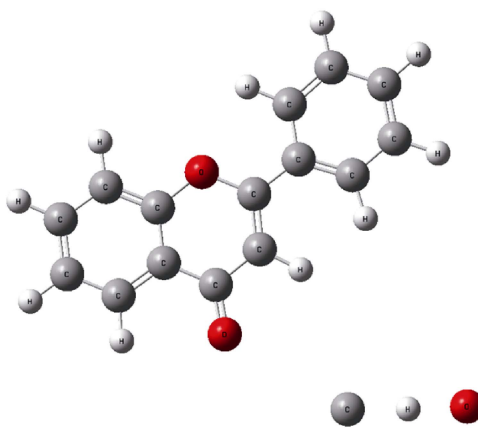


图1 NOPE 的 FTIR 图  
Fig.1 FTIR plot of NOPE



a 橙皮苷



b 简单黄酮

图3 NOPE 中的橙皮苷与简单黄酮的结构式  
Fig.3 Structural formula of hesperidin (a) and flavonoid (b) in NOPE

移动很小,说明 NOPE 中各组分的化学结构于 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质中没有明显发生分解。通常, 黄酮类的紫外吸收在 300~400 nm (I 波段) 和 240~280 nm (II 波段) 处有 2 个特征吸收峰。在图 2 中, 吸收光谱分别在 212 (208)、232 (226)、280 (282)、332 (326) nm 处出现 4 个峰。在 332 (326) nm 处的弱带 (I 带) 是由肉桂酰与黄酮类化合物 B 环的电子跃迁引起的。在 280 (282) nm 处的吸收带 (II 带) 对应于黄酮类化合物苯甲酰 A 环的电子跃迁。212 (208) nm 与 232 (226) nm 处的强峰是由 N 和 O 原子中的电子从  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁引起的<sup>[29]</sup>。结果表明, NOPE 的主要组成化合物为黄酮类化合物和其他含 N 或 O 原子的化合物。NOPE 的主要成分橙皮苷结构式如图 3a 所示, 黄酮基本骨架如图 3b 所示。

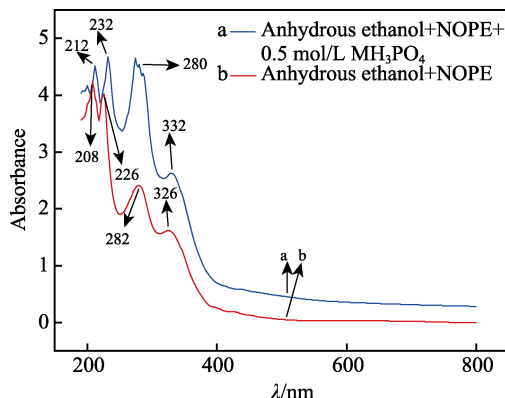


图2 NOPE 的 UV 图  
Fig.2 UV plot of NOPE

### 2.2 失重法研究 NOPE 的缓蚀性能

用静态失重法测定在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质中加入和未加入 NOPE 对 Q235 钢试片的腐蚀速率和缓蚀率, 结果见表 1 和表 2。由表 1、表 2 可知, 加入不同浓度的 NOPE 可使金属表面得到不同程度的保护。另外, 温度不变, NOPE 浓度越大,  $\eta$  值越高。这是

表 1 在不同温度下不同浓度 NOPE 对 Q235 钢的腐蚀速率

Tab.1 Corrosion rates of Q235 steel at different concentration of NOPE and different temperature 10<sup>-3</sup> g/(cm<sup>2</sup>·h)

Concentration of NOPE/(mg·L <sup>-1</sup> )	303 K	313 K	323 K	333 K
0	4.634	9.800 1	18.52	35.75
500	2.047	5.064 7	11.96	26.53
1 000	1.467	4.167 9	10.42	24.03
1 500	1.059	3.348 7	9.152	22.72
2 000	0.836 9	2.627 4	8.276	20.89
2 500	0.534 3	2.047 2	7.268	20.28
3 000	0.211 8	1.623 9	6.774	19.45

表 2 在不同温度下不同浓度 NOPE 对 Q235 钢的缓蚀效率

Tab.2 Corrosion inhibition efficiency of Q235 steel at different concentration of NOPE and different temperature %

Concentration of NOPE/(mg·L <sup>-1</sup> )	303 K	313 K	323 K	333 K
0				
500	55.83	48.32	35.42	25.79
1 000	68.34	57.47	43.74	32.78
1 500	77.15	65.83	50.58	36.45
2 000	81.94	73.19	55.31	41.57
2 500	88.47	79.11	60.76	43.27
3 000	95.43	83.43	63.42	45.59

由于 NOPE 浓度的增大,金属表面缓蚀剂分子的覆盖比也随之提高,从而形成良好的保护膜,可有效隔离腐蚀介质,因此腐蚀速率下降<sup>[23]</sup>。当 NOPE 浓度不变时,温度越高,η 值越小。这是因为缓蚀剂分子的解离吸附平衡受温度影响,温度越高,缓蚀剂分子在金属表面的吸附难度就越大,形成的保护膜变得不致密,所以缓蚀效率有所下降<sup>[30]</sup>。在 303、333 K 时,添加 3 000 mg/L 的 NOPE,缓蚀率分别为 95.43%、45.59%,表明温度对 NOPE 的缓蚀效率有一定的影响。

表 3 Q235 钢在空白和含有 NOPE 的 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中热力学活化参数

Tab.3 Thermodynamic activation parameters for Q235 steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with and without NOPE

Concentration/(mg·L <sup>-1</sup> )	A/(mg·h <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>a</sub> <sup>o</sup> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔS <sub>a</sub> <sup>o</sup> /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
0	2.86×10 <sup>7</sup>	56.78	54.14	-111.05
500	4.69×10 <sup>9</sup>	71.71	69.07	-68.65
1 000	4.43×10 <sup>10</sup>	78.14	75.50	-49.97
1 500	6.38×10 <sup>11</sup>	85.67	83.03	-27.80
2 000	3.60×10 <sup>12</sup>	90.68	88.04	-13.41
2 500	2.34×10 <sup>14</sup>	102.27	99.63	21.31
3 000	1.47×10 <sup>18</sup>	126.21	123.56	94.03

2.3 温度对热力学活化参数的影响

用失重法研究了在含和不含 NOPE 的 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中温度对 Q235 钢氧化的影响。随着温度的升高,缓蚀率下降,这与表面覆盖率(θ)的减小相关联,证实了 NOPE 分子的物理吸附假说<sup>[31]</sup>。

腐蚀反应的表现活化能 E<sub>a</sub> 可由阿伦尼乌斯公式(3)求出,如式(3)所示。

lg v =  $\frac{-E_a}{2.303RT}$  + lg A (3)

式中:v 表示腐蚀速率;A 表示指前因子;T 为温度;R 为理想气体常数。

图 4a 为阿伦尼乌斯图,E<sub>a</sub> 值见表 3。随着 NOPE 的加入,曲线斜率的变化表明氧化反应的活化能发生了变化。本试验中,在 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中加入 0~3 000 mg/L 的 NOPE,E<sub>a</sub> 从 56.78 kJ/mol 提高到 126.21 kJ/mol。E<sub>a</sub> 的增加表明与钢腐蚀相关的反应动力变慢。因此,NOPE 的使用提高了金属氧化反应所需要的能量,可能是由于其在碳钢表面吸附形成的金属复合物阻塞了反应位点,使 E<sub>a</sub> 值增加。A 的值与反应物之间发生碰撞的次数直接相关,碰撞次数的增加会增大反应速率。A 的值从 2.86×10<sup>7</sup> mg/(h·cm<sup>2</sup>) (空白)到 1.47×10<sup>18</sup> mg/(h·cm<sup>2</sup>) (3 000 mg/L NOPE)。尽管 A 值增大,但 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中存在 NOPE 时,碰撞有效所需的能量更高,这降低了钢的腐蚀速率。

利用式(4),由失重法腐蚀速率得到金属溶解的过渡态参数(ΔS<sub>a</sub><sup>o</sup> 活化熵和 ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup> 活化焓):

lg  $\frac{v}{T}$  =  $\frac{-\Delta H_a^o}{2.303RT}$  +  $\left( \lg \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^o}{2.303R} \right)$  (4)

式中:N<sub>A</sub> 为阿伏伽德罗数,N<sub>A</sub>=6.022×10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>;h 为普朗克常数,h=6.626×10<sup>-34</sup> J·S;R 为气体常数,R=8.314 J/(K·mol);T 为热力学温度,K。lg(v/T) 与 1/T 的关系如图 4b 所示,拟合结果见表 3。

ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup> 的值随着 NOPE 的增大而增大。在 NOPE 的质量浓度达到 3 000 mg/L 时,ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup> 的值从 54.140 5 kJ/mol (空白)增加到 123.562 3 kJ/mol。在 E<sub>a</sub> 增大或减小的状况下,ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup> 值为正,表明钢的腐蚀反应是吸收能

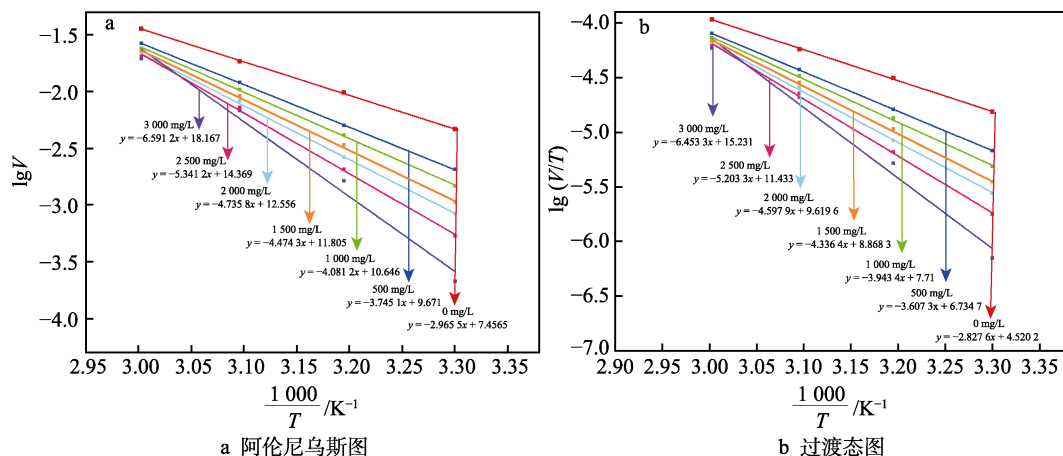


图4 Q235钢在空白和含有NOPE的0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液中的阿伦尼乌斯图和碳钢溶解反应的过渡态图  
Fig.4 Arrhenius plots (a) and transition-state plots (a) for Q235 steel dissolution reaction in 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with and without NOPE

量的活化步骤。随着提取物的加入,腐蚀反应的速率变得更慢,因为活化过程所需的能量更高。理想情况下, $E_a$ 和 $\Delta H_a^\ominus$ 值应该相等,而当 $E_a$ 大于 $\Delta H_a^\ominus$ 时,表明腐蚀过程一定放出气体,即析氢反应。表3中的数据表明,在所有情况下,这2个值( $E_a - \Delta H_a^\ominus$ )的差值几乎有一个恒定值,其平均值为2.64 kJ/mol 等于RT的平均值(2.64 kJ/mol)。因此,反应的分子数 $X=1$ ,并且腐蚀过程为单分子反应,其特征如下: $E_a - \Delta H_a^\ominus = XRT^{[22]}$ 。

$\Delta S_a^\ominus$ 表明,反应速率的决定步骤中,活化配合物的形成是通过缔合机制,而不是通过解离过程进行的。这种活化熵的变化是由物质的吸附导致的,NOPE分子通过静电作用从本体溶液迁移到金属表面,因此溶液中自由分子的数量减少。加入NOPE(3 000 mg/L)以后, $\Delta S_a^\ominus$ 从-111.05 J/(mol·K)增加到94.03 J/(mol·K),表明过渡态的熵增加。在这种状态下,几种极性分子和离子与碳钢表面NOPE中的有机分子发生交换,将之前吸附的分子释放到溶液中。NOPE加入后,H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>等分子和离子在解吸或无法吸附到金属表面时,对体系 $\Delta S_a^\ominus$ 的增加起着促进作用。吸附的NOPE有机分子提供了一个空间阻力,降低了其他微粒(主要是H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)的吸附和再吸附能力。这导致阳极反应速率下降,因此腐蚀速率减慢<sup>[32]</sup>。

## 2.4 吸附模型

1) Langmiur 吸附等温式。由失重法试验数据得出NOPE在Q235表面的覆盖度 $\theta$ ,见式(5)。

$$\theta = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad (5)$$

式中: $v_0$ 为未加NOPE的腐蚀速率; $v$ 为加入NOPE后的腐蚀速率。

吸附等温线可提供缓蚀剂与金属表面相互作用的基本信息,是判断缓蚀剂特性的标准之一。在所有的吸附等温式中,Langmiur 吸附等温式是最基本的,

因此首先用Langmiur 吸附等温式进行拟合计算。Langmiur 吸附等温式如式(6)所示。

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad (6)$$

式中: $c$ 为加入NOPE浓度; $K_{ads}$ 为吸附过程平衡常数,通过式(6)可求 $K_{ads}$ 值。由Langmiur等温线计算的数据如图5所示。相关系数 $R^2 > 0.99$ 表明,NOPE在Q235钢表面的吸附基本符合Langmiur等温式,但是在温度为323、333 K时,斜率偏离1,说明NOPE主要分子的吸附存在作用力,或者吸附表面不均匀<sup>[21]</sup>。平衡常数 $K_{ads}$ 的值由直线的截距计算。平衡常数与标准吸附自由能 $\Delta G_{ads}^\ominus$ 的关系如式(7)所示。

$$\Delta G_{ads}^\ominus = -RT \ln(C_{H_2O} K_{ads}) \quad (7)$$

其中, $C_{H_2O} = 10^3$  g/L。由表4可知, $\Delta G_{ads}^\ominus$ 为-19 kJ/mol (-40 kJ/mol <  $\Delta G_{ads}^\ominus$  < -20 kJ/mol 为物理、化学混合吸附;大于-20 kJ/mol 为物理吸附;小于-40 kJ/mol 为化学吸附),这意味着NOPE在Q235钢表面的吸附主要属于物理吸附,且是自发进行的,吸附膜主要具有静电性质。标准吸附焓和吸附熵( $\Delta H_{ads}^\ominus$ 和 $\Delta S_{ads}^\ominus$ )可由式(8)计算得出。

$$\ln K = \frac{\Delta H_{ads}^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^\ominus}{R} - \ln C_{H_2O} \quad (8)$$

在式(8)中,水的质量浓度为10<sup>3</sup> g/L,而不是

表4 不同温度下在0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中Q235钢表面对NOPE的吸附热力学参数

Tab.4 Thermodynamic parameters for adsorption of NOPE on Q235 steel surface in 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at different temperature

$T/K$	$K_{ads}/(L \cdot g^{-1})$	$R^2$	$\Delta G_{ads}^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$
303	1.878 993	0.991 3	-18.99
313	1.514 234	0.992 1	-19.06
323	1.092 18	0.992 1	-18.78
333	0.889 284	0.993 7	-18.79



55.5 mol/L, 因为  $K_{\text{ads}}$  的单位为 L/g。  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  和  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  从图 6 的斜率和截距得出, 它们的值分别为  $-25.68 \text{ kJ/mol}$ 、 $-8.349 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  为负值, 表明 NOPE 的吸附是一个放热的物理吸附过程。  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  为负值可能是分子在金属表面的排列更加有序, 这进一步说明此过程是一个放热的吸附过程<sup>[33]</sup>。

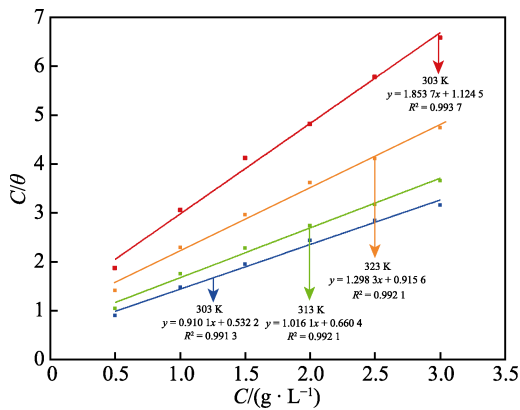


图 5 NOPE 在 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中对 Q235 钢的 Langmuir 吸附等温线  
Fig.5 Langmuir isotherm for NOPE adsorption onto Q235 steel in 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

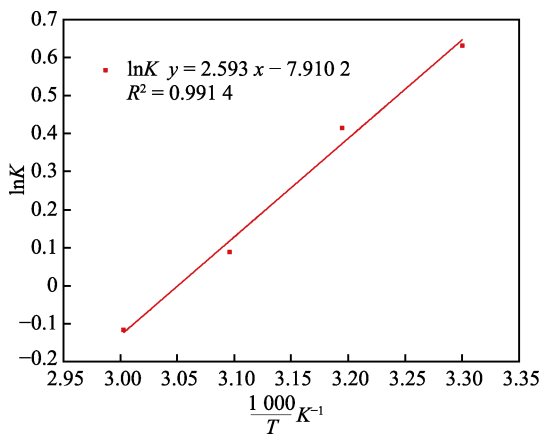


图 6 在 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中 Q235 钢对 NOPE 吸附的  $\ln K_{\text{ads}}$  与  $T^{-1}$  关系  
Fig.6 Plot of  $\ln K_{\text{ads}}$  versus  $T^{-1}$  for adsorption of NOPE onto Q235 Steel in 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

2) Temkin 吸附等温线, 见式 (9)、(10)。  
$$\exp(-2a\theta) = KC \tag{9}$$

$$\theta = -\frac{2.303 \lg K}{2a} - \frac{2.303 \lg C}{2a} \tag{10}$$

式中:  $a$  为分子相互作用参数。

在 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中, 在有和没有 NOPE 的情况下, Q235 钢的  $\theta$  与  $\lg C$  的关系如图 7 所示。根据图中 Temkin 等温线可计算出表 5 中的参数。在不同温度下, 所有的  $a$  值为负值, 表明吸附在金属表面的分子之间存在斥力。Temkin 的拟合曲线得到的  $R^2$  值说明所研究的缓蚀剂体系的  $\theta$  与  $\lg C$  之间的相关性较好, 但通过对试验数据的分析可以发现, Langmuir

吸附等温线比 Temkin 等温线拟合得要更好, 因此 Langmuir 吸附等温线对 NOPE 在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的缓蚀性能更适用。

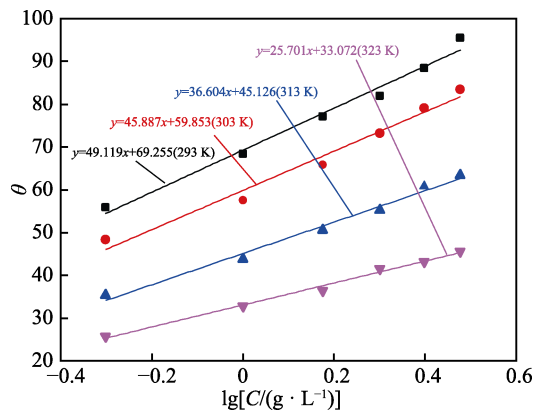


图 7 NOPE 在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中对 Q235 钢的 Temkin 吸附等温线  
Fig.7 Temkin isotherm for NOPE adsorption onto Q235 steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

表 5 NOPE 对 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系中 Q235 钢 Temkin 吸附等温式得出的吸附热力学参数  
Tab.5 Thermodynamic parameters obtained from Temkin adsorption isotherm of NOPE in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Temperature/ K	Intercept	Slope	$R^2$	$-a$	$K$	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
293	69.255	49.119	0.984 9	0.023 4	25.53	-24.72
303	59.853	45.887	0.978 3	0.025 1	20.18	-24.97
313	45.126	36.604	0.987 3	0.031 4	17.02	-25.35
323	33.072	25.701	0.991 8	0.044 8	19.36	-26.51

## 2.5 极化试验

1) 开路电位。测量开路电位 ( $E_{\text{OCP}}$ ) 是一种简单的电化学技术, 提供了发生在“金属/电解液”界面过程的初步信息。303 K 下, 在不加 NOPE 和加了 NOPE 的 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中, Q235 钢电极的开路电位  $E_{\text{OCP}}$  随时间的变化如图 8 所示。  $E_{\text{OCP}}$  基本都稳定在一个恒定数值的范围内, 说明测量体系是稳定的。根据这些测量, 发现  $E_{\text{OCP}}$  在空白溶液中稳定在一个负值 ( $-940 \text{ mV}$ )。这是 Q235 钢在酸性介质中溶解的结果, 也是金属表面腐蚀产物沉积的结果。在有 NOPE 的情况下, 与空白溶液相比, 开路电位向正的电位值移动。这种偏移是由于这种天然物质对金属/溶液界面阳极位的吸附作用。腐蚀介质中萃取物浓度越高,  $E_{\text{OCP}}$  越趋向于阳极电位<sup>[34]</sup>。因此, NOPE 可能为抑制阳极为主的缓蚀剂。

2) 线性极化。线性极化研究得到的极化电阻 ( $R_p$ ) 值见表 6, 其缓蚀率由式 (11) 计算。

$$\eta = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) \times 100\% \tag{11}$$

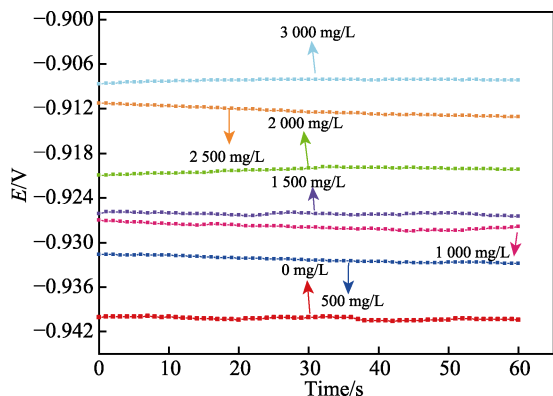


图 8 Q235 钢在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中加入不同浓度 NOPE 和不加入 NOPE 的  $E_{\text{ocp}}-t$  的曲线  
Fig.8  $E_{\text{ocp}}-t$  curves for Q235 steel in 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with and without different concentration of NOPE

式中:  $R_p^0$  为未加入 NOPE 的极化电阻值;  $R_p$  为加入 NOPE 的极化电阻值。

从表 6 可以看出, 随着 NOPE 浓度的增加,  $R_p$  逐渐增加, 在 NOPE 质量浓度 3 000 mg/L 时达到最大值  $158.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 而空白时为  $8.54 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。有 NOPE 存在时极化电阻增加, 表明在金属电解质界面形成了非导电的 NOPE 吸附膜。

3) 动电位极化。通过 Tafel 外推法进行极化试验, 分析了 Q235 钢电极在酸性溶液中的腐蚀行为, 如图 9 所示。采用式 (12) 测定 NOPE 的缓蚀效率。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (12)$$

式中:  $J_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}^0$  分别为加入 NOPE 和未加入 NOPE 的腐蚀电流密度。图 9 的电化学参数见表 6。

从表 6 中数据可以看出, 在一定温度下, 随着 NOPE 的加入, 酸溶液中  $J_{\text{corr}}$  的值明显降低, 缓蚀效率增大。在 NOPE 质量浓度达到 3 000 mg/L 时, 缓蚀效率达到最大值为 97.67%。 $E_{\text{corr}}$  的值向正方向偏移, 最大位移为 86 mV。从图 9 可以看出, 随着 NOPE 浓度的增加, 阳极曲线向电流密度较低的一侧偏移。说明 NOPE 的加入延缓了阳极反应, 应将其定义为抑

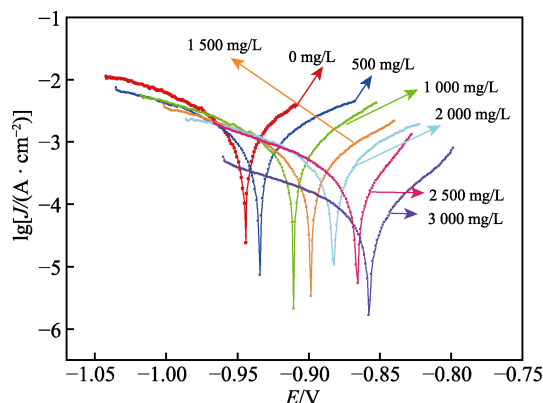


图 9 不同浓度 NOPE 在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中 Q235 钢的动电位极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of Q235 steel in 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution with different concentration of NOPE

制阳极为主的缓蚀剂。 $\beta_c$  和  $\beta_a$  随着 NOPE 浓度的增大都有一定的变化, 但是  $\beta_a$  变化较大,  $\beta_c$  变化较小。因此, 可以推断 NOPE 可能通过吸附机制来延缓阳极反应过程的速率, 影响阳极过程的动力学, 这进一步证明 NOPE 是以抑制阳极金属溶解为主的混合型缓蚀剂。被吸附的 NOPE 分子阻止了金属表面的活性位点的腐蚀如图 10 所示。

## 2.6 EIS 试验

Q235 钢在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中, 在不同浓度的 NOPE 存在下的 Nyquist 图见图 11。可以看出, 在空白和存在不同剂量的 NOPE 时, 不管 NOPE 是否存在, 腐蚀机制都是相同的。Q235 钢的阻抗响应可以用图 12 所示的双电层等效电路来解释, 该电路用来模拟钢/酸溶液界面, 由电荷转移电阻 ( $R_{\text{ct}}$ )、溶液电阻 ( $R_s$ )、恒相位角元件 (CPE)、较优的拟合度 ( $\chi^2$ ) 和计算出的  $\eta$  等参数组成, 模拟参数值见表 7。缓蚀效率的计算如公式 (13) 所示。

$$\eta = \frac{R_{\text{ct}} - R_0}{R_{\text{ct}}} \times 100\% \quad (13)$$

式中:  $R_{\text{ct}}$  为加入 NOPE 时电荷转移电阻;  $R_0$  为不含 NOPE 的电荷转移电阻。

表 6 Q235 钢在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中加入和不加入不同浓度的 NOPE 时的动态电位极化和线性极化数据。  
Tab.6 Potentiodynamic polarization and linear polarization data of Q235 steel in 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with and without different concentration of NOPE

$C_{\text{inh}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_{\text{PDP}}/\%$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_{\text{LPR}}/\%$
0	-944	4.38	182	205	—	8.54	—
500	-934	1.70	180	201	61.19	20.50	58.35
1 000	-911	1.39	155	172	68.26	23.80	64.12
1 500	-899	0.951	147	165	78.29	28.10	69.61
2 000	-882	2.80	144	160	84.29	34.85	75.50
2 500	-866	0.461	76.0	120	89.48	59.03	85.53
3 000	-858	0.102	55.3	156	97.67	158.57	94.61



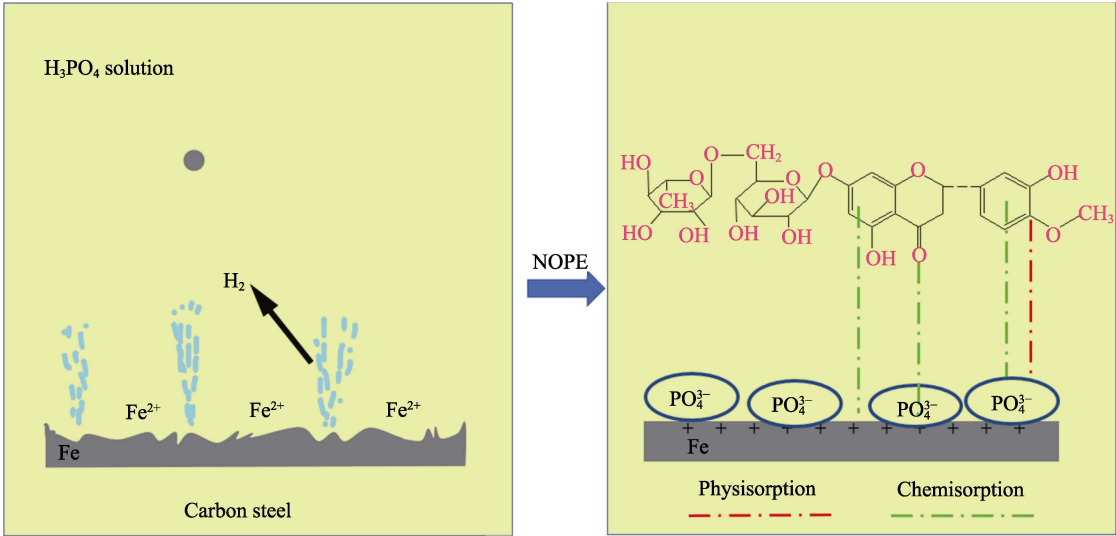


图 10 阻止活性位点  
Fig.10 Schematic diagram of blocking active sites

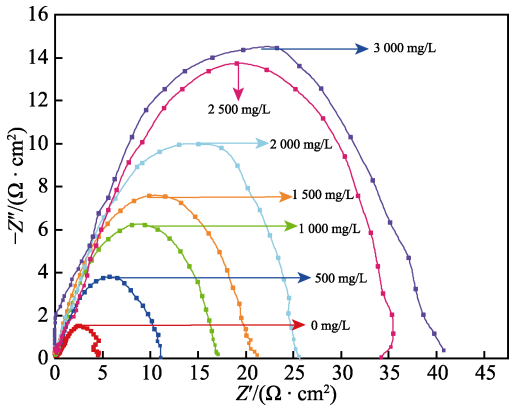


图 11 在含有不同浓度 NOPE 的 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中 Q235 钢的 Nyquist 图  
Fig.11 Nyquist diagrams of Q235 steel in 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> medium with different concentration of NOPE

CPE 在数学上表示为式 (14)。

$$Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \tag{14}$$

式中:  $Y_0$  为比例因子;  $j$  为虚根;  $\omega$  为角频率;  $n$  为相偏移与表面不均匀程度有关,它位于 0 到 1 之间。

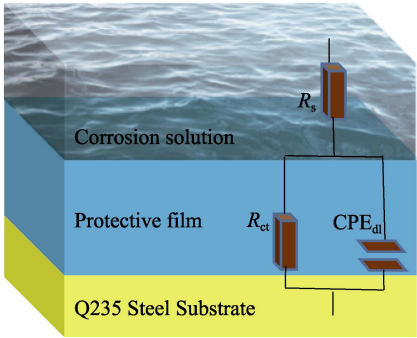


图 12 等效电路  
Fig.12 Equivalent circuit

通过  $\chi^2$  值可以判断等效电路的拟合适度,表 7 中的  $\chi^2$  值 (0.002 41~0.008 32) 表明与文中的电路能很好地拟合,较低的  $\chi^2$  值表明拟合数据与试验数据吻合较好。随着 NOPE 在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中浓度的增加,  $R_{\text{ct}}$  值增大, CPE 值减小。 $R_{\text{ct}}$  值的增加是由于在金属/溶液界面形成了一层绝缘保护膜。界面双电容 ( $C_{\text{dl}}$ ) 值可以由式 (15) 得到<sup>[35]</sup>。

表 7 有不同浓度 NOPE 的 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中 Q235 钢的 EIS 测量相关参数和数据  
Tab.7 Relevant parameters and data of EIS measurement of Q235 steel in 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> medium with different concentration of NOPE

$C_{\text{inh}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{\text{dl}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE		$\chi^2$	$\eta/\%$
				$Y_0/(\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$		
0	3.862 2	4.4588	487.557 9	2 922.675	0.713	0.003 27	—
500	3.799 4	10.833	319.155 6	1 287.038	0.750 5	0.002 41	58.84
1 000	3.862 2	16.610 6	228.145 0	766.338	0.790 6	0.003 60	73.16
1 500	5.871 8	20.567	214.045 1	757.611	0.779 6	0.003 27	78.32
2 000	5.212	25.748	213.403 2	731.369	0.646 8	0.008 317 4	82.68
2 500	5.935	36.738	169.769 0	639.841	0.748 5	0.007 276 1	87.86
3 000	10.079	51.902	90.994 6	298.029	0.782 9	0.006 178 0	91.41

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max}(-Z''_{\max})R_{ct}} \quad (15)$$

式中:  $f_{\max}(-Z''_{\max})$  为阻抗虚分量的最大值。

随着 NOPE 浓度从 500 mg/L 增加到 3 000 mg/L,  $C_{dl}$  逐渐降低。 $C_{dl}$  值的降低可能是由于局部分电常数的降低,也可能是由于双电层厚度的增加,或两者兼有,这表明 NOPE 分子被吸附在金属/溶液界面上。 $\eta$  值随 NOPE 浓度的增加而增大,当 NOPE 的质量浓度为 3 000 mg/L 时,  $\eta$  值达到 91.41%。这些结果再次证实了 NOPE 在  $H_3PO_4$  条件下对 Q235 钢具有良好的缓蚀性能。

NOPE 的有效性可归因于其主要成分橙皮苷和黄酮在金属溶液界面的吸附。由于介质是高酸性的,橙皮苷和黄酮会以分子和质子的形式同时存在,这些物质的相对浓度取决于质子化的程度,可能通过橙皮苷和黄酮分子以及质子化的橙皮苷和黄酮上的氧原子的孤对电子或共轭双键,与 Q235 钢中铁的空 d 轨道相互作用而被吸附。这与失重法测量及上述 3 种不同的电化学测量得到的缓蚀效率是基本一致的。

## 2.7 表面分析

采用表面分析技术 (SEM、EDS 和接触角测试),一方面描述了 Q235 钢的表面状态,另一方面解释了吸附过程。

腐蚀前、空白和加 3 000 mg/L NOPE 后 Q235 钢表面的扫描电子显微形貌如图 13a、b、c 所示。可以发现,在放大倍数相同的情况下,腐蚀前的 Q235 钢表面有明显的机械打磨划痕;浸泡在空白的 0.5 mol/L  $H_3PO_4$  溶液中的 Q235 钢表面则腐蚀严重,有较多腐蚀产物和很深的腐蚀坑;加入 NOPE 以后,SEM 图片几乎没有出现腐蚀产物的聚集,损伤明显减少。

NOPE 中的有机化合物吸附在 Q235 钢的表面,形成了一层薄薄的保护膜,从而减少了腐蚀。这揭示了 NOPE 在 0.5 mol/L  $H_3PO_4$  中对金属 Q235 钢的保护性。

为了确定 NOPE 在 Q235 钢表面腐蚀和吸附的主要元素,对新的腐蚀片、在空白腐蚀溶液和含 NOPE 的溶液中的钢试片进行了 EDS 分析,见图 13a<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>、c<sub>1</sub> 和表 6。从图 13b<sub>1</sub> 可以看出,在没有缓蚀剂的情况下,相对于腐蚀前新的试片增加了 P 的特征峰 (相对于其他原子含量很低) 和 O 的特征峰的加强,它们是 Q235 钢表面被腐蚀的结果,这由表 8 的结果可以证实。另一方面,若测试溶液中存在 NOPE (见图 13c<sub>1</sub>),观察到 P 对应的信号消失 (NOPE 可能阻碍了磷酸根离子侵蚀钢表面,或降低了磷酸根离子在钢表面的数量),O 的特征峰有所降低,但相对于腐蚀前含量增大 (因为 NOPE 中含有氧元素),这在表 8 的结果中也有体现。这些结果表明,NOPE 的分子吸附在 Q235 钢金属表面,阻碍了磷酸根离子的攻击,影响了腐蚀产物  $[Fe_3(PO_4)_2]$  等络合物的形成,使 Q235 钢表面很好地抵抗了腐蚀环境的侵蚀,从而降低了腐蚀速率。这些结果与扫描电镜所得结果吻合较好。

在 0.5 mol/L 的  $H_3PO_4$  中浸泡 8 h 后,没有加入缓蚀剂的腐蚀体系导致碳钢的破坏性损伤 (见图 14b)。表面粗糙度的增加使表面更加亲水,测量到的接触角值为 39°。在 3 000 mg/L NOPE 溶液中浸泡 8 h 后,液滴与碳钢表面的接触角为 87° (见图 14c),表明其粗糙度高于抛光表面,低于空白腐蚀过程。与没有 NOPE 的情况 (见图 14a) 相比,有 NOPE 存在的钢表面的疏水性表明了 NOPE 的缓蚀作用。

## 2.8 量子化学计算

有机缓蚀剂在金属表面的吸附是基于杂环化合

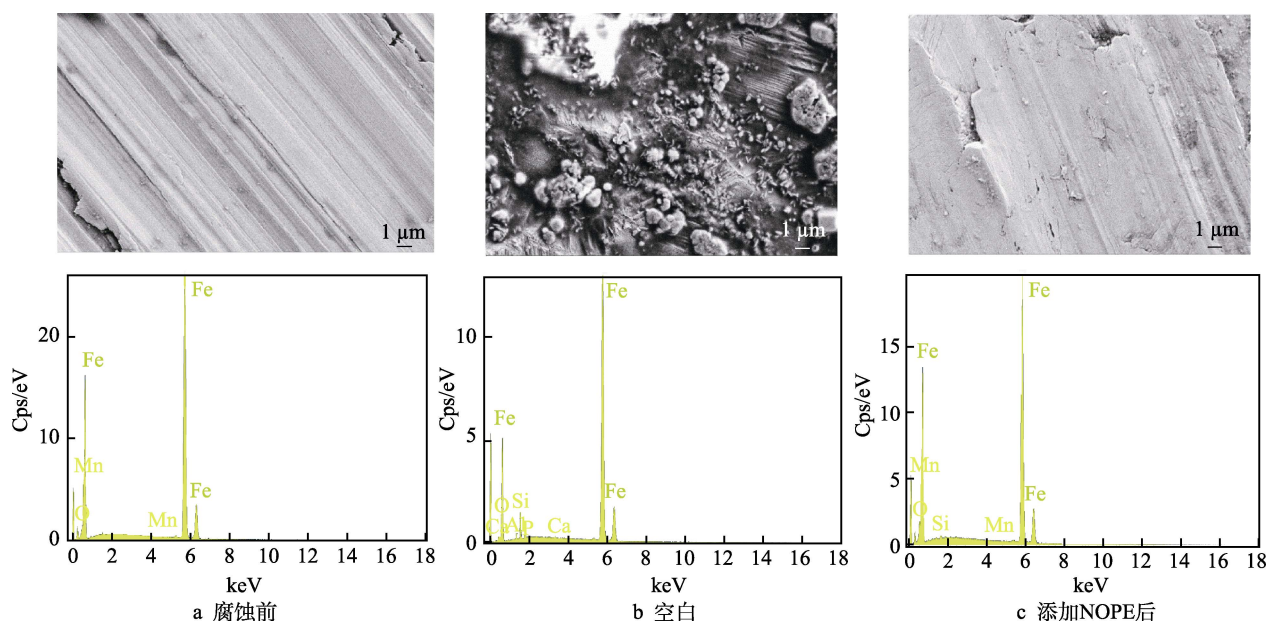


图 13 Q235 钢试片表面的 SEM 和 EDS 图

Fig.13 SEM and EDS image of Q235 steel coupon surface: a) before corrosion; b) blank; c) after adding NOPE

表 8 Q235 钢试片表面的主要原子含量  
Tab.8 Main atomic content of Q235 steel coupon surface %

	Fe	C	O	P
New	70.95	26.46	2.11	—
None	66.83	24.33	7.75	0.42
OPE	67.77	24.82	6.35	—

物电子与金属原子未占据的 d 轨道之间的给体-受体相互作用<sup>[36]</sup>。根据前沿分子轨道理论, 前沿轨道能量 ( $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$ ) 与缓蚀剂的缓蚀作用密切相关<sup>[37]</sup>。因此, 橙皮苷和黄酮分子的  $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$  对讨论它与钢表面的相互作用具有重要意义。橙皮苷和黄酮分子的 LUMO 和 HOMO 分布如图 15 所示。橙皮苷和黄酮分子的 HOMO 和 LUMO 分别分布在苯环、羰基、羟基等基团上。橙皮苷和黄酮的分子轨道的分布使缓蚀剂具有更多的活性位点, 可以通过反键轨道从钢中获得更多的自由电子, 也可以向铁原子的未占据的 d 轨道提供更多的电子。 $E_{\text{HOMO}}$  表示分子提供电子的能力,  $E_{\text{LUMO}}$  表示电子接受的能力<sup>[38]</sup>。也就是说, 越高的  $E_{\text{HOMO}}$  或越低的  $E_{\text{LUMO}}$  表示缓蚀剂分子更容易与金属共享电子, 因此缓蚀效率越高<sup>[37]</sup>。另一方面,  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) 越小, 表示缓蚀剂-Fe 体系的反应活性越高, 缓蚀效率越高<sup>[36]</sup>。电子转移百分数 ( $\Delta N$ ) 表示从缓蚀剂转移到金属表面的电子量, 当  $\Delta N$  小于 3.6 时,  $\Delta N$  越大, 表示缓蚀效率越好<sup>[39]</sup>。 $\Delta N$  可用  $\eta$  和  $\chi$  计算, 公式见式 (16) — (18) <sup>[38,40]</sup>。

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})}$$
 (16)

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}$$
 (17)

$$\chi = \frac{-E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}}{2}$$
 (18)

式中:  $\eta_{\text{inh}}$  和  $\chi_{\text{inh}}$  分别为缓蚀剂的硬度和电负性。对于铁,  $\chi_{\text{Fe}}$  的值为 7 eV/mol,  $\eta_{\text{Fe}}$  的理论值为 0 eV/mol<sup>[41-42]</sup>。表 9 总结了计算结果, 可以看出, 橙皮苷和黄酮分子不仅具有较高的  $E_{\text{HOMO}}$  和  $\Delta N$ , 而且具有较低的  $E_{\text{LUMO}}$  和  $\Delta E$ , 这从理论上解释了前者在

HCl 溶液中抑制碳钢腐蚀的能力。这些量子化学计算结果进一步验证了试验部分得到的结果。

2.8 缓蚀机理

过渡态图和 Arrhenius 图表明, 在酸性介质中, NOPE 存在时, 腐蚀过程的反应通过增大  $E_a$  和  $\Delta H_a^0$  使动力学反应变慢。根据 Langmuir 模型, 这种增大取决于在钢表面吸附的物质。图 16 阐明了一种抑制机制, NOPE 的抑制作用涉及化学和物理双重机理。化学上, NOPE 的抑制作用是由有机分子 (氧、氮和多键) 的给电子基团与 Fe 的 d 空轨道的相互作用解释的<sup>[22,35]</sup>。物理上, 因为铁的氧化和过量的  $\text{H}_3\text{O}^+$  的存在, 所以钢表面浸泡在 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是带正电的<sup>[22,43]</sup>, 物理吸附通过正电荷的钢表面和  $\text{PO}_4^{3-}$  等阴离子之间的静电相互作用发生。在没有 NOPE 缓蚀剂的空白磷酸体系中, 最初吸附的阴离子在接近带正电的表面时, 通过静电作用使水合氢离子更加稳定。在加入 NOPE 缓蚀剂的磷酸体系中, AESPE 中的质子化的分子通过静电机制与  $\text{PO}_4^{3-}$  等阴离子相互作用和通过化学吸附形成配位键 2 个吸附过程<sup>[35,44]</sup>。

静电相互作用和 NOPE /铁原子间化学键的作用共同在钢表面形成屏障或产生阻塞效应, 从而降低了  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的腐蚀作用。由于吸附有机分子的疏水部分形成了一层保护膜, 氧化还原反应的活性位点数量因此减少, 使腐蚀性微粒 (如水合氢离子) 接近金属表面变得困难, 因此在 Q235 钢的表面 NOPE 以物理吸附为主的吸附而起到缓蚀作用。

2.9 与其他友好型缓蚀剂的对比

目前, 植物提取物已被确立为具有经济优势、低风险、无污染和易于处理的缓蚀剂, 有学者研究开发了多种植物型缓蚀剂并应用于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (不同浓度) 环境中, 这些缓蚀剂的保护效率一般在 49.4%~88%, 见表 10。可以看出, NOPE 具有缓蚀剂的作用, 在 2.0 g/L 的质量浓度下, 其最大缓蚀效率 ( $\eta_{\text{max}}$ ) 达到 81.9% (失重法); 在 3.0 g/L 的质量浓度下, 其最大缓蚀效率达到 95.4%, 与具有缓蚀率较高的文献<sup>[45]</sup>相比, 用量较高, 但与其他植物提取物的缓蚀性能相当。因

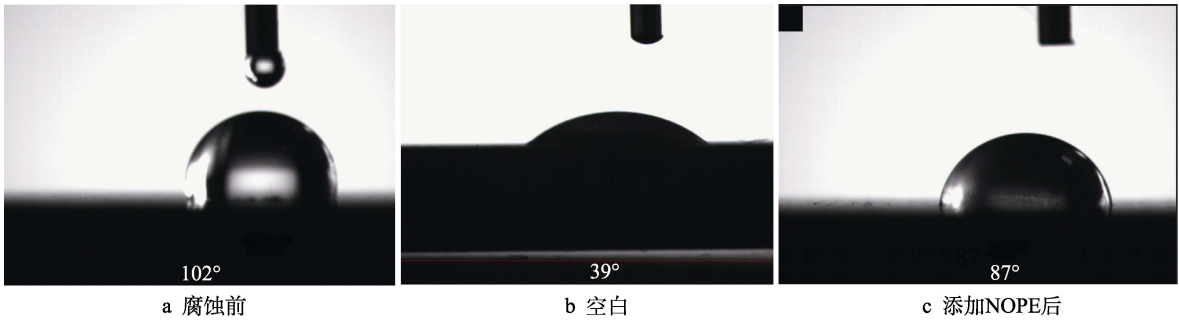


图 14 Q235 钢试片表面的接触角

Fig.14 Contact angle on Q235 steel coupon surface: a) before corrosion; b) blank; c) after adding NOPE



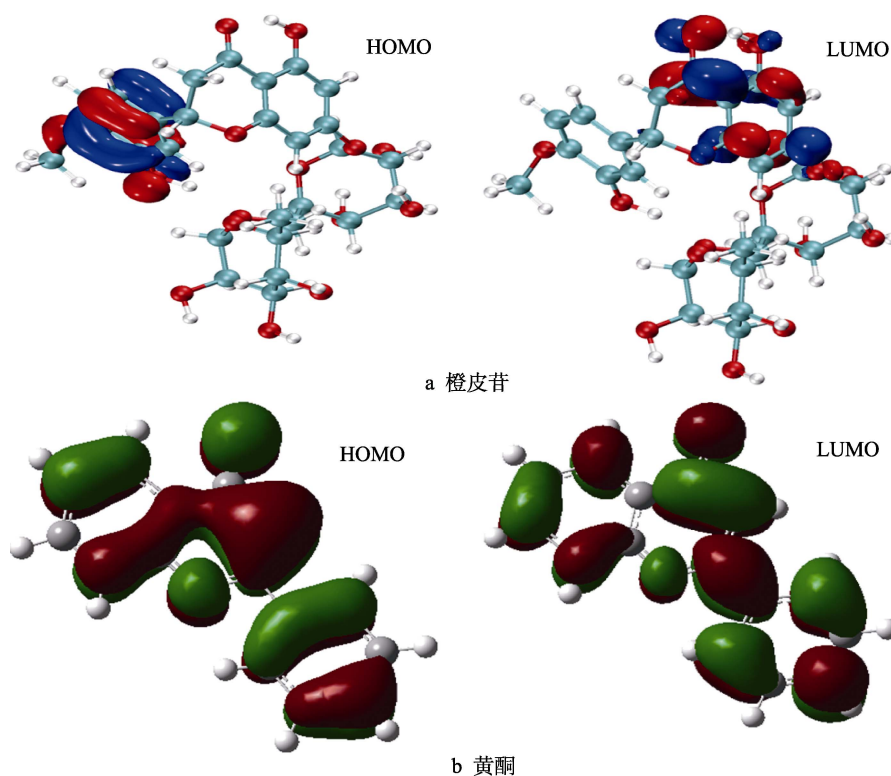


图 15 橙皮苷与黄酮的 HOMO 和 LUMO 轨道示意图  
Fig.15 HOMO and LUMO orbitals of Hesperidin and flavonoid: a) hesperidin; b) flavonoid

表 9 橙皮苷和黄酮的量子化学参数  
Tab.9 Quantum chemical parameters for hesperidin and flavonoid

Inhibitor	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$	$\Delta N$	$\chi$	$\eta$
Hesperidin	-5.771	-1.890	3.881	0.816	3.831	1.941
flavonoid	-6.607	-2.112	4.495	0.587	4.360	2.248

eV

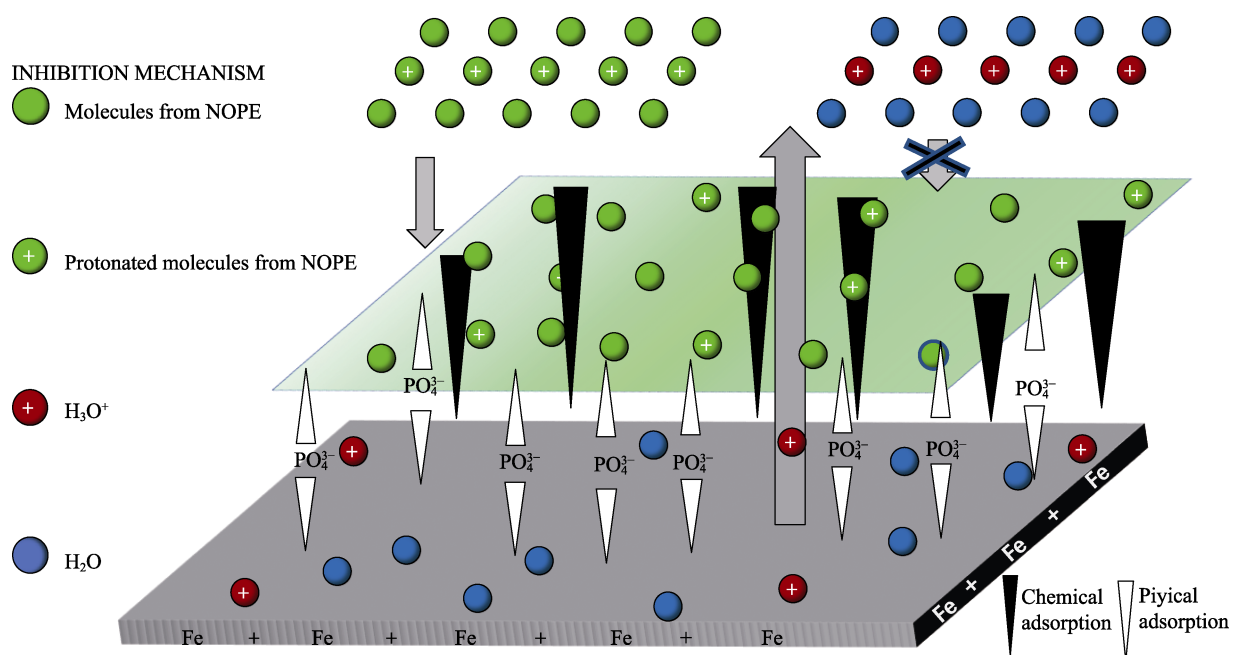


图 16 Q235 钢在含 NOPE 的 0.5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中的缓蚀机理  
Fig.16 Proposed corrosion inhibition mechanism for Q235 steel in 0.5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with NOPE

表 10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中用于钢的提取物缓蚀剂的比较  
Tab.10 Comparison of extract corrosion inhibitors used in steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution

Ref.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentration/(mol·L <sup>-1</sup> )	C <sub>onc</sub> /(g·L <sup>-1</sup> )	η <sub>max</sub> /%
[45]	1	0.8	89.0
[46]	0.5	0.3	65.0
[47]	1	1.0	49.4
[48]	0.1	0.1	51.2
[49]	0.1	1.0	88.1
[20]	2	0.1	50.0
NOPE	0.5	2.0	81.9
NOPE	0.5	3.0	95.4

此, NOPE 为大量植物提取物缓蚀剂提供了一个极具吸引力的新品种, 而且为脐橙皮提取物与其他缓蚀剂的复配(这样可以降低用量)也提供了一定的指导作用。

3 结论

- 1) 通过傅里叶红外光谱和紫外光谱的测试证明了 NOPE 的主要成分结构和在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中的稳定性。
- 2) NOPE 明显减缓了 Q235 钢在 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中的腐蚀, 属于以抑制阳极金属溶解为主的混合型缓蚀剂。随 NOPE 浓度的增大, 阳极电流密度减少和活性腐蚀部位被阻断, 腐蚀速率降低, 缓蚀效率增大。当温度在 303 K 时, NOPE 的质量浓度达到 3 000 mg/L 时, 通过失重法、PDP、LPR 和 EIS 测试的缓蚀效率都在 90% 以上。
- 3) NOPE 的有效成分在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmuir 等温式, 且以物理吸附为主, 证明属于单分子层的吸附。通过扫描电镜、能谱分析和接触角的测量证明了 NOPE 在钢表面的作用降低了 Q235 钢的酸腐蚀。
- 4) 量子化学计算表明, NOPE 的缓蚀性能主要是由于缓蚀剂-金属电荷转移使组成该物质的分子吸附在金属表面。理论计算结果与试验结果基本一致。

参考文献:

[1] MCCAFFERTY E. Introduction to Corrosion Science[M]. New York: Springer, 2010: 357-402.

[2] KARTHIK R, MUTHUKRISHNAN P, ELANGO VAN A, et al. Extract of *Cassia Senna* as Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid Solution[J]. Advances in Civil Engineering Materials, 2014, 3(1): 20140010.

[3] VERMA C, EBENSO E E, BAHADUR I, et al. An Overview on Plant Extracts as Environmental Sustainable and Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in

Aggressive Corrosive Media[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 266: 577-590.

[4] MUTHUKRISHNAN P, PRAKASH P, SHANKAR K, et al. Benign Approach of Plant-Derived Inhibitor: Assessing Their Anticorrosive Activity on Mild Steel in Acidic Media[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2018, 18(3): 677-689.

[5] MUTHUKRISHNAN P, PRAKASH P, ILAYARAJA M, et al. Effect of Acidified *Feronia Elephantum* Leaf Extract on the Corrosion Behavior of Mild Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(3): 1448-1460.

[6] VARVARA S, BOSTAN R, BOBIS O, et al. Propolis as a Green Corrosion Inhibitor for Bronze in Weakly Acidic Solution[J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 1100-1112.

[7] DARGAHI M, OLSSON A L J, TUFENKJI N, et al. Green Technology: Tannin-Based Corrosion Inhibitor for Protection of Mild Steel[J]. Corrosion, 2015, 71(11): 1321-1329.

[8] MUTHUKRISHNAN P, KUMAR K S, JEYAPRABHA B, et al. Anticorrosive Activity of *Kigelia Pinnata* Leaves Extract on Mild Steel in Acidic Media[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(10): 4510-4524.

[9] DE SOUZA F S, GIACOMELLI C, GONÇALVES R S, et al. Adsorption Behavior of Caffeine as a Green Corrosion Inhibitor for Copper[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(8): 2436-2444.

[10] RAMANANDA SINGH M, GUPTA P, GUPTA K. The Litchi (*Litchi Chinensis*) Peels Extract as a Potential Green Inhibitor in Prevention of Corrosion of Mild Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(7): 1035-1041.

[11] LOTO R T, MBAH E H, UGADA J I. Corrosion Inhibition Effect of Citrus Sinensis Essential Oil Extract on Plain Carbon Steel in Dilute Acid Media[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2021, 35: 159-164.

[12] ZHANG Meng-qin, GUO Lei, ZHU Meng-yue, et al. Akebia Trifoliolate Koiaz Peels Extract as Environmentally Benign Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solutions: Integrated Experimental and Theoretical Investigations[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 101: 227-236.

[13] ALREFAEE S H, RHEE K Y, VERMA C, et al. Challenges and Advantages of Using Plant Extract as Inhibitors in Modern Corrosion Inhibition Systems: Recent Advancements[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 321: 114666.

[14] SAXENA A, THAKUR K, BHARDWAJ N. Electro-



- hemical Studies and Surface Examination of Low Carbon Steel by Applying the Extract of *Musa Acuminata*[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 18: 100436.
- [15] SENTHILVADIVUL B, ASWINI V, SANTHOSH KUMAR K. Anti-Corrosive Behavior of Ethanolic Extract of Banana Peel Against Acidic Media and Their Thermodynamic Studies[J]. International Journal of Science and Research (IJSR), 2017, 6(7): 1762-1768.
- [16] NAGARAJAIAH S B, PRAKASH J. Chemical Composition and Antioxidant Potential of Peels from Three Varieties of Banana[J]. As J Food Ag-Ind, 2011, 4(1): 31-46.
- [17] 王丽姿, 黄苗, 李向红. 核桃青皮提取物与碘化钾对钢在柠檬酸中的缓蚀协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 819-827.
- WANG Li-zi, HUANG Miao, LI Xiang-hong. Synergistic Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract and Potassium Iodide on Corrosion of Steel in Citric Acid Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(6): 819-827.
- [18] GUNASEKARAN G, CHAUHAN L R. Eco Friendly Inhibitor for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Phosphoric Acid Medium[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4387-4395.
- [19] BENDAHO M, BENABDELLAH M, HAMMOUTI B. A Study of Rosemary Oil as a Green Corrosion Inhibitor for Steel in 2 M  $H_3PO_4$ [J]. Pigment & Resin Technology, 2006, 35: 95-100.
- [20] 李向红, 徐昕, 雷然, 等. 磷酸中核桃青皮复配缓蚀剂对冷轧钢的缓蚀协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(3): 358-368.
- LI Xiang-hong, XU Xin, LEI Ran, et al. Synergistic Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract Complex Inhibitors on Steel in Phosphoric Acid[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(3): 358-368.
- [21] 张富, 徐昕, 雷然, 等. 橙子皮提取物对 HCl 溶液中铝的缓蚀作用研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2022, 42(2): 103-110.
- ZHANG Fu, XU Xin, LEI Ran, et al. Inhibition Effect of Orange Peel Extract on Aluminum in Hydrochloric Acid Solution[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2022, 42(2): 103-110.
- [22] DA SILVA M V L, DE BRITTO POLICARPI E, SPINELLI A. *Syzygium Cumini* Leaf Extract as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Medium[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, 129: 342-349.
- [23] 王霞, 任帅飞, 张代雄, 等. 豆粕提取物在盐酸中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(3): 267-273.
- WANG Xia, REN Shuai-fei, ZHANG Dai-xiong, et al. Inhibition Effect of Soybean Meal Extract on Corrosion of Q235 Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(3): 267-273.
- [24] NEESE F. Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0[J]. WIREs Computational Molecular Science, 2018, 8(1): 1327.
- [25] BECKE A D. Density-Functional Thermochemistry. III. the Role of Exact Exchange[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [26] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 2011, 32(7): 1456-1465.
- [27] SCHÄFER A, HUBER C, AHLRICHS R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 100(8): 5829-5835.
- [28] SCHÄFER A, HORN H, AHLRICHS R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 97(4): 2571-2577.
- [29] LI Xiang-hong, DENG Shu-duan, XIE Xiao-guang, et al. Inhibition Effect of Bamboo Leaves' Extract on Steel and Zinc in Citric Acid Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 15-26.
- [30] 张世红, 刘绍君, 朱忠祥, 等. 柚子皮有效成分的提取及其缓蚀性能研究[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(1): 27-32.
- ZHANG Shi-hong, LIU Shao-jun, ZHU Zhong-xiang, et al. Research on the Extraction Condition and Corrosion Inhibition Performance of Active Principle in Pomelo Peel[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2017, 25(1): 27-32.
- [31] ITUEN E B, SOLOMON M M, UMOREN S A, et al. Corrosion Inhibition by Amitriptyline and Amitriptyline Based Formulations for Steels in Simulated Pickling and Acidizing Media[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 174: 984-996.
- [32] HAMILTON-AMACHREE A, IROHA N. Corrosion Inhibition of API 5L X80 Pipeline Steel in Acidic Environment Using Aqueous Extract of *Thevetia Peruviana*[J]. Chem Int, 2020, 6: 110-121.
- [33] OSTOVARI A, HOSEINIEH S M, PEIKARI M, et al. Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M HCl Solution by Henna Extract: A Comparative Study of the Inhibition by Henna and Its Constituents (Lawson, Gallic Acid, A-d-Glucose and Tannic Acid)[J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 1935-1949.
- [34] JMIAI A, TARA A, EL ISSAMI S, et al. A New Trend in Corrosion Protection of Copper in Acidic Medium by

- Using Jujube Shell Extract as an Effective Green and Environmentally Safe Corrosion Inhibitor: Experimental, Quantum Chemistry Approach and Monte Carlo Simulation Study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 322: 114509.
- [35] DE BRITTO POLICARPI E, SPINELLI A. Application of Hymenaea Stigonocarpa Fruit Shell Extract as Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Steel in Sulfuric Acid[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 116: 215-222.
- [36] UMOREN S A, OBOT I B, MADHANKUMAR A, et al. Performance Evaluation of Pectin as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for X60 Pipeline Steel in Acid Medium: Experimental and Theoretical Approaches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 124: 280-291.
- [37] ZHANG Ke-gui, YANG Wen-zhong, YIN Xiao-shuang, et al. Amino Acids Modified Konjac Glucomannan as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl Solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 191-199.
- [38] HU Ke, ZHUANG Jia, DING Jia-ting, et al. Influence of Biomacromolecule DNA Corrosion Inhibitor on Carbon Steel[J]. *Corrosion Science*, 2017, 125: 68-76.
- [39] GHAILANE T, BALKHMIMA R A, GHAILANE R, et al. Experimental and Theoretical Studies for Mild Steel Corrosion Inhibition in 1 M HCl by Two New Benzothiazine Derivatives[J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 317-324.
- [40] YILMAZ N, FITOZ A, ERGUN Y, et al. A Combined Electrochemical and Theoretical Study into the Effect of 2-((Thiazole-2-Ylimino)Methyl)Phenol as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in a Highly Acidic Environment[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 110-120.
- [41] OBI-EGBEDI N O, OBOT I B. Inhibitive Properties, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Alloxazine on Mild Steel Corrosion in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 263-275.
- [42] YADAV D K, MAITI B, QURAISHI M A. Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 3, 4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(11): 3586-3598.
- [43] 柳鑫华, 芮玉兰, 田惠娟. 酸洗过程中氨基酸类缓蚀剂缓蚀机理研究进展[J]. *清洗世界*, 2008, 24(7): 23-27.
- LIU Xin-hua, RUI Yu-lan, TIAN Hui-juan. Studies on the Inhibition Mechanism of Amino Acid Inhibitors in the Process of Acid Cleaning[J]. *Cleaning World*, 2008, 24(7): 23-27.
- [44] EL AADAD H, GALAI M, OUAKKI M, et al. Improvement of the Corrosion Resistance of Mild Steel in Sulfuric Acid by New Organic-Inorganic Hybrids of Benzimidazole-Pyrophosphate: Facile Synthesis, Characterization, Experimental and Theoretical Calculations (DFT and MC)[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 24: 101084.
- [45] ABDEL-GABER A M, RAHAL H T, BEQAI F T. Eucalyptus Leaf Extract as a Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulfuric and Phosphoric Acid Solutions[J]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2020, 11(2): 123-132.
- [46] VICTORIA S N, PRASAD R, MANIVANNAN R. Psidium Guajava Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Phosphoric Acid[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2015, 10: 2220-2238.
- [47] LI Xiang-hong, DENG Shu-duan. Inhibition Effect of *Dendrocalamus Brandisii* Leaves Extract on Aluminum in HCL,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 299-308.
- [48] LI Xiang-hong, DENG Shu-duan, FU Hui, et al. Synergistic Inhibition Effects of Bamboo Leaf Extract/Major Components and Iodide Ion on the Corrosion of Steel in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Solution[J]. *Corrosion Science*, 2014, 78: 29-42.
- [49] 邓书端, 李向红, 付惠, 等.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中迎春花叶提取物对锌的缓蚀行为[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(7): 688-691.
- DENG Shu-duan, LI Xiang-hong, FU Hui, et al. Inhibition Behavior of Jasminum Nudiflorum Lindl Leaves Extract for Zinc in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Solution[J]. *Corrosion & Protection*, 2014, 35(7): 688-691.

责任编辑: 刘世忠