

硫酸介质中榕树叶提取液的缓蚀性能及其与 KI 的缓蚀协同效应

卢燕¹, 郑兴文^{1,2}, 刘新露¹, 曾凤春¹

(1. 四川理工学院 化学与制药工程学院, 自贡 643000;

2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 自贡 643000)

[摘要] 通过电化学方法和失重法,研究了榕树叶提取液(FLE)对碳钢在硫酸溶液中的缓蚀性能,同时研究了它与 KI 的缓蚀协同效应,探讨了缓蚀机理。研究表明:在硫酸溶液中,FLE 对碳钢属混合抑制型缓蚀剂,缓蚀效率随其浓度的增加而增大;FLE 与 KI 之间存在着良好的协同效应,两者复配后,体系的腐蚀电流密度减小,电荷传递电阻增大,双电层电容减小,缓蚀效率增大,表现出更好的缓蚀作用;FLE 与 KI 复配前后,其在碳钢表面的吸附均为自发过程,且符合 Langmuir 吸附等温方程。

[关键词] 榕树叶; 缓蚀剂; 碳钢; 硫酸; KI; 协同效应

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0028-05

Corrosion Inhibition of Ficus Microcarpa Leaves Extract and Its Synergistic Effect with KI in Sulfuric Acid

LU Yan¹, ZHENG Xing-wen^{1,2}, LIU Xin-lu¹, ZENG Feng-chun¹

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,

Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

[Abstract] Through electrochemical methods and weight loss measurement, the corrosion inhibition of ficus microcarpa leaves extract (FLE) for carbon steel in sulfuric acid solutions was studied, and the synergistic effect between FLE and KI was investigated, furthermore the inhibition mechanism of FLE was discussed. The results showed that FLE was a mixed-type inhibitor for carbon steel, and the inhibition efficiency of FLE for carbon steel increased with increase of the concentration of FLE. There existed significant synergistic effect between FLE and KI, which made the mixture of FLE and KI was used as corrosion inhibitor, the corrosion current density and double layer capacitance decreased, the charge transfer resistance increased, consequently showed better corrosion inhibition and higher inhibition efficiency. The adsorption of FLE with the presence and absence of KI on the carbon steel surface was a spontaneous process, and obeyed Langmuir adsorption isotherm model.

[Key words] ficus microcarpa leaves; corrosion inhibitor; carbon steel; sulfuric acid; KI; synergistic effect

绿色、环保和可持续已成为时代发展的主题,一些有毒有害的缓蚀剂将被限制或禁止使用^[1]。从天然植物中提取的缓蚀剂具有无毒、可生物降解等特性,受到许多科研工作者的关注^[2]。目前,研究的植物包括竹叶^[3]、樟树叶^[4]、黄连^[5]等,已达数十种^[2,6]。榕树是桑科榕属木本类植物的统称,主要分布在热带和亚热带地区,我国主要分布在广东、福建、广西、海南、浙江和台湾等地,为当地的主要植物品种之一^[7-9]。有研究表明,榕树叶中含黄酮、氨基酸、维生素、有机酸等有机物^[7-9],这些物质中含有氧、氮等杂原子和不饱和

键,存在作为缓蚀剂的可能性。本文对榕树叶提取液(FLE)的缓蚀性能及其与 KI 的缓蚀协同效应进行了研究。

1 实验

1.1 FLE 的制备

采摘新鲜的榕树叶,经筛选、清洗和自然干燥后,在干燥箱中于 50 °C 烘干,粉碎,放入广口瓶中备用。称取一定量的榕树叶,用适量的 0.5 mol/L H₂SO₄ 在

[收稿日期] 2013-01-10; **[修回日期]** 2013-02-26

[基金项目] 材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2011CL07);绿色催化四川省高校重点实验室项目(LYJ1102)

[作者简介] 卢燕(1963—),女,四川自贡人,副教授,主要研究方向为应用化学。

常温下浸泡 12 h, 减压过滤后, 用 0.5 mol/L H₂SO₄ 稀释至相应浓度, FLE 的浓度以单位体积的硫酸所浸泡的榕树叶的质量计, 即:

$$C_{\text{FLE}} = \frac{m_{\text{FL}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (1)$$

式中: C_{FLE} 表示 FLE 的浓度; m_{FL} 为榕树叶的质量; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为所用 0.5 mol/L H₂SO₄ 的体积。

1.2 FLE 缓蚀性能的测试

通过电化学测试和失重法研究 FLE 的缓蚀性能。实验所用材料为市售 Q235 钢, 用线切割机进行试样加工。电化学试样的直径为 1 cm, 工作面积为 0.785 cm²; 失重试样的规格为 50 mm×25 mm×2 mm。

电化学测试参照文献 [10] 进行。失重试样先用金相砂纸逐级打磨至 800[#], 测量表面积, 经去离子水、无水乙醇和丙酮依次超声清洗后, 进行干燥和称量; 然后在 (25±2) °C 下, 于实验介质中浸蚀 4 h, 取出并清除腐蚀产物、清洗除油后, 再次进行干燥和称量, 计算腐蚀速度和缓蚀效率, 并用 NIKON EPIHOT 200 型金相显微镜观察试样的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

图 1 为 25 °C 下, 碳钢在不同浓度 FLE 溶液中的极化曲线, 利用 Tafel 外推法求得电化学参数见表 1, 其中缓蚀效率 η 的计算公式为:

$$\eta = \left(1 - \frac{J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr},0}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $J_{\text{corr},0}$ 和 J_{corr} 分别为加入缓蚀剂前、后的腐蚀电流密度。

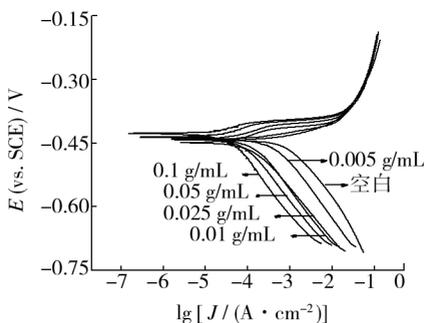


图 1 碳钢在不同浓度 FLE 溶液中的极化曲线
Fig. 1 Polarization curves for carbon steel in solutions containing different concentration of FLE

由图 1 可见, 极化曲线的阴极部分随着 FLE 浓度的增加, 向低电流密度方向移动, 而且它们几乎平行, 说明 FLE 抑制了吸氢反应的发生, 但并没有改变反应的机制^[11]; 极化曲线的阳极部分, 在极化电位较低时,

表 1 图 1 对应的电化学参数
Tab. 1 The electrochemical parameters corresponding to Fig. 1

$C_{\text{FLE}} /$ (g · mL ⁻¹)	$E_{\text{corr}} /$ V	$J_{\text{corr}} /$ (mA · cm ⁻²)	$\beta_a /$ mV	$\beta_c /$ mV	$\eta /$ %
空白溶液	-0.4396	0.7056	37.6	131.7	
0.005	-0.4336	0.2268	19.8	131.8	67.9
0.010	-0.4376	0.0607	40.6	117.4	91.4
0.025	-0.4288	0.0579	36.3	126.8	91.8
0.05	-0.4222	0.0322	34.0	126.3	95.4
0.1	-0.4191	0.0185	32.2	130.1	97.4

随 FLE 浓度的增加向低电流密度方向移动, 说明 FLE 同时也抑制了金属的溶解反应, 但在极化电位较大时, 阳极部分几乎重合, 说明缓蚀剂已经从金属表面完全脱附, 不再起到缓蚀作用。此外, 当 FLE 的浓度大于 0.01 g/mL 时, 在极化曲线的阳极部分可以观察到阳极脱附现象^[4,11], 这表明 FLE 是通过在碳钢表面的吸附起到缓蚀作用。

由图 1 和表 1 可见, 与在空白溶液中相比, 碳钢电极在 FLE 溶液中的腐蚀电位正移, 且随 FLE 浓度的增加, 腐蚀电位有进一步正移的趋势, 但在实验浓度范围内, 总体正移幅度较小, 约 20 mV; 随 FLE 浓度的增加, 腐蚀电流密度减小, 缓蚀效率增大, 说明 FLE 有效地抑制了碳钢在硫酸溶液中的腐蚀。

综上所述, FLE 对碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中为混合抑制型缓蚀剂, 作用机理为几何覆盖效应^[4,11]。

图 2 为 25 °C 下碳钢在不同浓度的 FLE 与 0.001 mol/L KI 复配溶液 (FPFLE) 中的极化曲线, 对应的电化学参数见表 2, 其中 S 为协同效应系数。

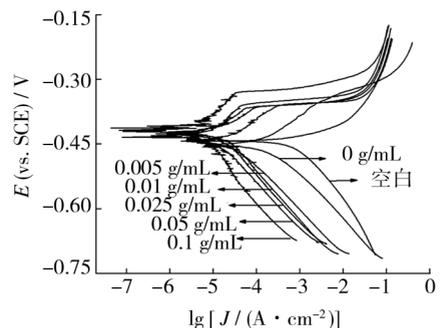


图 2 碳钢在不同浓度 FPFLE 溶液中的极化曲线
Fig. 2 Polarization curves for carbon steel in H₂SO₄ solutions containing different concentration of FLE and KI

由图 2 可见, 碳钢在 FPFLE 溶液中的极化曲线与在 FLE 溶液中的相似, 阴极部分几乎平行, 阳极部分在极化电位较低时, 随 FLE 浓度的增加向低电流密度方向移动, 在极化电位较大时则几乎重合, 而且均可以观察到阳极脱附现象。结合图 2 和表 2 可见, 与在空

表2 图2对应的电化学参数

Tab.2 The electrochemical parameters corresponding to Fig.2

$C_{\text{FLE}}/$ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$E_{\text{corr}}/$ V	$J_{\text{corr}}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/$ mV	$\beta_c/$ mV	$\eta/\%$	S
空白溶液	-0.4396	0.7056	37.6	131.7		
0	-0.4429	0.1750	62.9	135.9	75.2	
0.005	-0.4365	0.0149	74.5	101.9	97.9	3.76
0.010	-0.4179	0.0089	64.9	111.2	98.7	1.63
0.025	-0.4179	0.0073	78.6	109.5	99.0	1.97
0.05	-0.4269	0.0054	86.9	104.6	99.2	1.49
0.1	-0.4183	0.0022	84.4	113.7	99.7	2.10

白溶液中相比,碳钢电极在 FPFLE 溶液中的腐蚀电位正移,但正移幅度较小,约 20 mV。说明 FPFLE 对碳钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中仍为混合抑制型缓蚀剂,作用机理也为几何覆盖效应^[4,11]。

同时由表 2 可见,单独加 0.001 mol/L KI 时,缓蚀效率不高,而 FLE 与 KI 复配后,缓蚀效率显著增加,即使 FLE 浓度较低,也表现出良好的缓蚀性能,且随 FLE 浓度的增加,缓蚀效率增大。比较表 1 和表 2 中的数据可见,在相同浓度下,FLE 与 KI 复配后,碳钢在溶液中的腐蚀电流密度更小,缓蚀效率更高,且协同效应系数 $S>1$,说明 FLE 与 KI 之间存在显著的缓蚀协同效应^[12]。

2.2 吸附等温方程

利用表 1 和表 2 数据对 FLE 在碳钢表面的吸附行为进行研究,发现 FLE 在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温方程^[4],如(3)式所示,拟合结果见图 3。对应的吸附平衡常数 K_{ad} 和吸附自由能 ΔG_{ad} ^[4,10-11] 由(4)式计算,结果见表 3。

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ad}}} + C \quad (3)$$

$$K_{\text{ad}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ad}}}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: θ 为表面覆盖度, $\theta = \eta$; C 为 FLE 浓度(理论

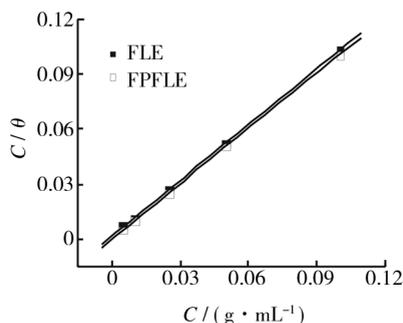


图3 碳钢在 FLE 和 FPFLE 溶液中的 Langmuir 等温方程拟合
Fig.3 Langmuir isotherm equation for carbon steel in solutions containing FLE or FPFLE

上, C 的单位为 mol/L,但由于 FLE 为混合物,且成分未知,因此其浓度为相对值,所以对应的 K_{ad} 和 ΔG_{ad} 均为相对值,但这对说明问题并不产生影响);55.5 为 1 L 溶液中水的物质的量; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

表3 碳钢在 FLE 和 FPFLE 溶液中的热力学参数

Tab.3 The thermodynamic parameters for carbon steel in solutions containing FLE or FPFLE

缓蚀剂	K_{ad}	$\Delta G_{\text{ad}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
FLE	578	-25.71
FPFLE	6418	-31.67

由表 3 可见,FLE 与 KI 复配后的 K_{ad} 更大, ΔG_{ad} 更负,说明 KI 促进了 FLE 中的有效缓蚀成分在碳钢表面的吸附,因而 FPFLE 比 FLE 具有更好的缓蚀性能。 ΔG_{ad} 小于零,说明 FLE 的有效缓蚀成分在碳钢表面的吸附是自发进行的, $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G_{\text{ad}} < -20 \text{ kJ/mol}$ 说明 FLE 在碳钢表面的吸附同时存在物理吸附和化学吸附^[4,10-11]。

2.3 电化学阻抗分析

图 4 为 25 °C 下,碳钢在不同浓度 FLE 溶液中的电化学阻抗谱。由图 4 可见,碳钢在 FLE 溶液中的电化学阻抗谱由高频区的容抗弧和低频区的感抗弧组成,随着 FLE 浓度的增加, Nyquist 图高频区容抗弧的半径增大,除此之外,没有其它显著变化。这说明, FLE 并没有改变电极的反应机制,只是通过在电极表面的吸附起到缓蚀作用,因此,其作用机理为几何覆盖效应,

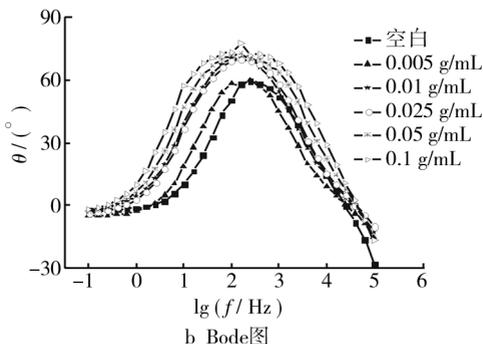
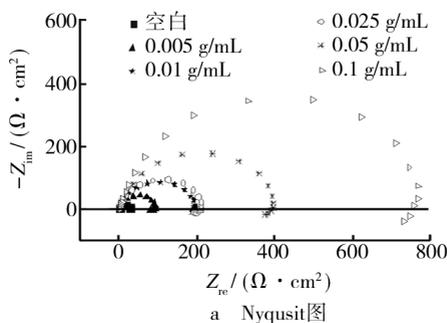


图4 碳钢在 FLE 溶液中的电化学阻抗谱
Fig.4 EIS for carbon steel in H_2SO_4 solutions containing different concentration of FLE

这与极化曲线的分析结果一致^[10]。

图 5 为 25 °C 下碳钢在不同浓度 FPFLE 溶液中的电化学阻抗谱。由图 5 可见,与在空白溶液中相比,在 FPFLE 溶液中,Nyquist 图高频区的容抗弧半径显著增大,低频区的感抗弧消失,发生了高覆盖度情况下的阻抗谱“退化”现象^[13]。当 FLE 浓度达到 0.025 g/mL 时,在 Nyquist 图的低频区出现了第二个容抗弧,相应地,在 Bode 图中可以观察到存在两个时间常数。其中,高

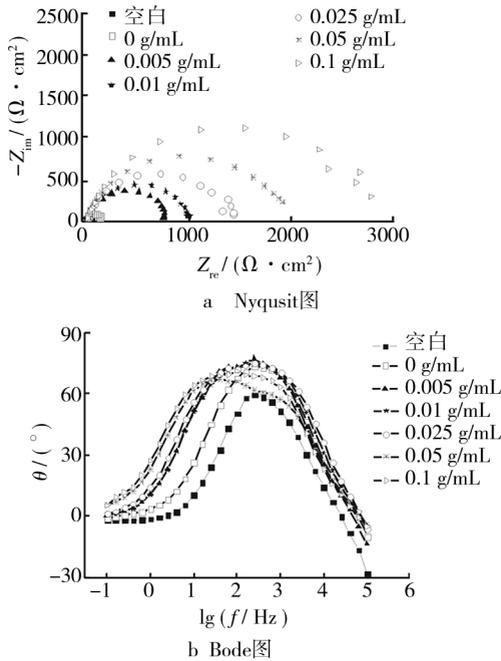


图 5 碳钢在不同浓度 FPFLE 溶液中的电化学阻抗谱
Fig. 5 EIS for carbon steel in H₂SO₄ solutions containing different concentration of FPFLE

表 4 碳钢在不同浓度 FLE 溶液中的电化学阻抗参数

Tab. 4 The EIS parameters for carbon steel in solutions containing different concentration of FLE

$C_{FLE}/(g \cdot mL^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$L/(H \cdot cm^2)$	$R_L/(\Omega \cdot cm^2)$	$\eta/\%$
空白溶液	1.1	192.0	0.89	27	0.3	3.9	
0.005	1.1	144.6	0.91	83	3.3	14.7	67.5
0.010	1.7	112.7	0.90	181	14.6	21.4	85.1
0.025	1.8	96.5	0.89	190	14.8	31.2	85.8
0.05	1.6	81.0	0.88	369	22.5	53.2	92.7
0.1	1.6	58.4	0.89	722	47.9	110.9	96.3

表 5 碳钢在不同浓度 FPFLE 溶液中的电化学阻抗参数

Tab. 5 The EIS parameters for carbon steel in solutions containing different concentration of FPFLE

$C_{FLE}/(g \cdot mL^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_f/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_1	$R_f/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$\eta/\%$
空白溶液	1.1				192.0	0.89	27	
0	0.8				99.1	0.91	124	78.2
0.005	1.9				48.9	0.90	766	96.5
0.010	1.9				41.6	0.89	987	97.3
0.025	1.8	10.6	1.00	11	40.46	0.76	1419	98.1
0.05	2.1	21.1	0.91	58	37.39	0.80	1889	98.6
0.1	2.1	20.3	0.93	115	30.32	0.76	2733	99.0

注:空白溶液中的电化学感抗及其对应的电阻在本表中没有给出。

频区出现的容抗弧是由电极表面缓蚀剂吸附膜和腐蚀产物膜所对应的膜电阻(R_f)和膜电容(CPE_1)的时间常数所引起的,而低频区域出现的容抗弧是由电荷传递电阻(R_{ct})和双电层电容(CPE_2)的时间常数引起的^[14]。

对图 4 和图 5 中的电化学阻抗谱,可利用图 6 所示的等效电路进行拟合^[10,14]。图 6 中,CPE 为常相位角元件, L 为电化学感抗, R_s 为溶液电阻, R_L 为感抗对应的电阻, R_f 为膜电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻。用 ZSimpWin 软件拟合得到的电化学阻抗参数见表 4 和表 5,其中的 n 为弥散系数, C_f 为膜电容, C_{dl} 为双电层电容, η 为缓蚀效率。 η 的计算公式如下:

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

式中: $R_{ct,0}$ 和 R_{ct} 分别为加入缓蚀剂前、后的电荷传递电阻。

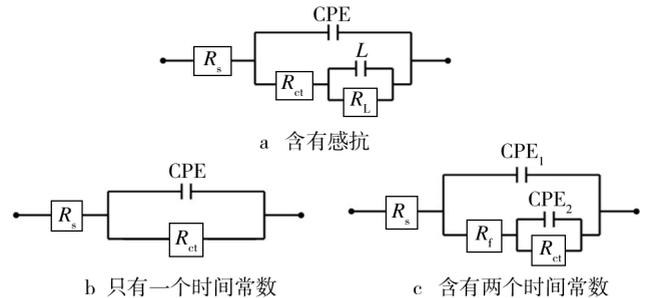


图 6 电化学阻抗谱的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit models of EIS

由表 4 可见,随着 FLE 浓度的增加,电荷传递电阻 R_{ct} 增大,说明金属发生阳极溶解的阻力增大,相应地,缓蚀效率 η 也增大,但界面电容 C_{dl} 减小,说明 FLE

中的有效缓蚀成分在碳钢表面发生了吸附^[13]。从表 5 中也可以看到相同的变化规律。表 5 中,随着 FLE 浓度的增加,膜电阻 R_f 增大,说明碳钢在 FPFLE 溶液中的缓蚀剂吸附膜变得更完整、致密。比较表 4 和表 5 可以发现,FLE 与 KI 复配后,在相同浓度下的电荷传递电阻 R_{ct} 更大,缓蚀效率更高,而界面电容 C_{dl} 更小,说明 KI 的加入,促进了 FLE 中的有效缓蚀成分在碳钢表面发生吸附,从而在金属表面形成了更完整和致密的保护膜,起到更好的缓蚀作用,即 FLE 与 KI 之间存在缓蚀协同效应。

2.4 失重实验

采用失重法测定了 25 °C 下,碳钢在空白溶液、0.1 g/mL 的 FLE 和 FPFLE 溶液中浸泡 4 h 的腐蚀速度,结果见表 6。利用金相显微镜观察了试样实验后的表面形貌,如图 7 所示。由表 6 可见,在 FLE 和 FPFLE 溶液中,碳钢的腐蚀速度显著减小,这可由试样实验后的表面形貌得到充分证实,其中复配后的腐蚀速度更低,0.1 g/mL 的 FLE 与 0.001 mol/L KI 复配后的缓蚀效率达 98% 以上,表现出良好的缓蚀性能。

表 6 碳钢在不同介质中的失重腐蚀实验数据

Tab.6 The data of weight loss measurements for carbon steel in different solutions

介质	$v / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$v_p / (\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	$\eta / \%$
空白溶液	22.22	24.79	
FLE	1.88	2.10	91.54
FPFLE	0.31	0.35	98.61

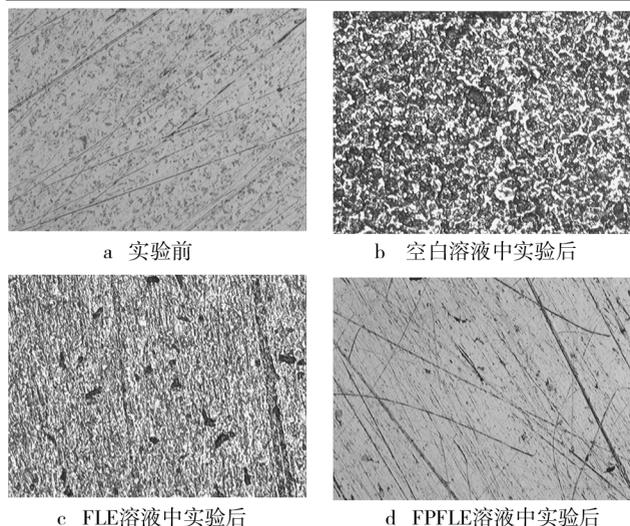


图 7 碳钢试样的表面形貌图(200×)

Fig.7 Surface morphology of carbon steel samples (200×)

3 结论

1) 在硫酸溶液中,FLE 对碳钢属混合抑制型缓蚀剂,作用机理为几何覆盖效应,其缓蚀效率随浓度的增

加而增大。

2) FLE 与 KI 之间存在良好的协同效应,两者复配后,体系的腐蚀电流减小,电荷传递电阻增大,双电层电容减小,缓蚀效率增大,表现出更好的缓蚀作用,且其缓蚀效率随 FLE 浓度的增加而增大。同时,该复配缓蚀剂对碳钢在硫酸溶液中仍属混合抑制型缓蚀剂,作用机理也为几何覆盖效应。

3) FLE 与 KI 复配前后,其在碳钢表面的吸附均为自发过程,且符合 Langmuir 吸附等温方程。

[参 考 文 献]

- [1] 穆振军. 天然海水中碳钢缓蚀剂吸附和阳极脱附行为的研究[J]. 装备环境工程,2007,4(1): 17—20.
- [2] RAJA P B, SETHURAMAM M G. Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media—A Review [J]. Materials Letters,2008,62:113—116.
- [3] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. 竹叶提取液及其与碘离子复配后在 Q235 钢表面的吸附行为研究[J]. 表面技术,2011,40(3):57—61.
- [4] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. 樟树叶提取液与碘化钾的缓蚀协同效应[J]. 表面技术,2011,40(4):41—44.
- [5] 李焰,赵澎,侯保荣. 黄连提取物在 1 mol/L HCl 中对碳钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2006,18(1):1—4.
- [6] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. 天然绿色盐酸酸洗缓蚀剂研究进展[J]. 四川理工学院学报(自然科学版),2008,21(4):68—71.
- [7] 许又凯,刘宏茂,肖春芬,等. 6 种食用榕树叶营养成分及作为木本蔬菜的评价[J]. 武汉植物学研究,2005,23(1):85—90.
- [8] 龙光锦,黄晔,姜林华,等. 榕树叶中总黄酮的提取及鉴别[J]. 时珍国医国药,2006,17(8):1425—1426.
- [9] 叶荣科,张德志,周宏兵,等. 小叶榕树叶总黄酮水提醇沉工艺研究[J]. 广东药学院学报,2003,19(4):330—331.
- [10] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. L-苯丙氨酸对 Q235 钢在硫酸中的缓蚀作用[J]. 表面技术,2012,41(3):33—36.
- [11] ZHANG Sheng-tao,TAO Zhi-hua,LIAO Shi-guo,et al. Substitutional Adsorption Isotherms and Corrosion Inhibitive Properties of Some Oxadiazol-triazole Derivative in Acidic Solution [J]. Corrosion Science,2010,52: 3126—3132.
- [12] FENG Yuan-yuan,CHEN Shen-hao,YOU Jin-mao,et al. Investigation of Alkylamine Self-assembled Films on Iron Electrodes by SEM, FT-IR, EIS and Molecular Simulations [J]. Electrochimica Acta,2007,53:1743—1753.
- [13] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社,2008:195—215.
- [14] DENG Qiong,DING Na-na,WEI Xiao-li,et al. Identification of Diverse 1,2,3-triazole-connected Benzyl Glycoside-serine/Threonine Conjugates as Potent Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl [J]. Corrosion Science,2012,64:64—73.