

核桃青皮缓蚀剂的提取制备及其缓蚀性能

李向红¹, 邓书端², 徐 昕¹

(1. 西南林业大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 西南林业大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 以乙醇水溶液为提取溶剂, 采用回流提取法从核桃青皮中提取制备了核桃青皮缓蚀剂 (WGHI), 并用失重法、动电位极化曲线、EIS、UV、FTIR 和 SEM 测试了 WGHI 对冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能。结果表明: 乙醇体积分数为 40% 时, 提取制备出的 WGHI 产率和缓蚀率均较佳, 分别为 14.2% 和 90.3%。WGHI 对冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中的腐蚀具有明显抑制作用, 且随着 WGHI 质量浓度的增加缓蚀性能逐渐增强, 但随温度的升高有所下降, 20 °C 时 100 mg/L WGHI 的缓蚀率为 90.3%。WGHI 通过物理和化学吸附方式在钢表面发生吸附, 吸附过程中会释放出热量, 同时混乱度减小, 该吸附规律遵循 Langmuir 吸附方程。添加 WGHI 后同时抑制了钢的阴极和阳极腐蚀反应, 为混合抑制型缓蚀剂; Nyquist 呈单一弥散容抗弧, 其阻抗值随 WGHI 质量浓度的增加而显著增大。SEM 结果显示: WGHI 能有效减缓钢表面在 HCl 溶液中的腐蚀并且降低了其表面粗糙度。

关键词: 冷轧钢; 核桃青皮; 缓蚀剂; 提取制备; 吸附; 功能材料

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1825-09

Extraction and Preparation of Walnut Green Husk Inhibitor and Its Inhibitive Action

LI Xiang-hong¹, DENG Shu-duan², XU Xin¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China; 2. Faculty of Materials Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China)

Abstract: Walnut green husk inhibitor (WGHI) was extracted by ethanol aqueous solution under reflux conditions. Its corrosion inhibition to cold rolled steel in 0.5 mol/L HCl was studied by weight loss, potentiodynamic polarization curves, EIS, UV, FTIR and SEM. The results showed that when the volume fraction of ethanol was 40%, the yield of WGHI was 14.2% with an inhibition efficiency of 90.3%. WGHI could efficiently inhibit the corrosion of cold rolled steel in 0.5 mol/L HCl. Moreover, the inhibition performance enhanced with the increase of mass concentration of WGHI, but decreased with the increase of temperature. The inhibition efficiency of 100 mg/L WGHI at 20 °C was 90.3%. WGHI could absorb on the surface of steel by physisorption and chemisorption process, in which the heat was released and accompanied by a decrease in chaotic degree, and its adsorption behavior obeyed the Langmuir adsorption isotherm. The addition of WGHI drastically inhibited both anodic and cathodic reactions for the corrosion of steel simultaneously, indicating that WGHI was a mixed-type inhibitor. Nyquist diagrams appeared an individual depressed capacitive loop, and the impedance remarkably increased with the increase of mass concentration of WGHI. SEM results revealed that WGHI could efficiently retard the corrosion of steel surface in HCl solution and decrease its surface roughness.

Key words: cold rolled steel; walnut green husk; inhibitor; extraction and preparation; absorption; functional materials

收稿日期: 2017-11-01; 定用日期: 2018-04-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170893

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51761036); 云南省农业基础研究联合专项重点项目 [2017FG001(004)]; 云南省中青年学术和技术带头人培养项目 (2015HB049, 2017HB030)

作者简介: 李向红 (1981—), 男, 教授, 博士, 电话: 0871-63864086, E-mail: xianghong-li@163.com。

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51761036); Joint Special Key Project of Agricultural Basic Research in Yunnan Province (2017FG001(-004)); Training Program of Young and Middle Aged Academic and Technological Leaders in Yunnan Province (2015HB049, 2017HB030)

在化工生产中 HCl 的使用相当广泛。但 HCl 对金属材料具有强烈的腐蚀作用，为减少腐蚀带来的损失，缓蚀剂的添加必不可少^[1]。植物缓蚀剂为能够用作缓蚀剂的植物提取物，具有成本低廉、环境友好、可生物降解等优势，符合当今社会绿色发展理念，是开发环保型“绿色”缓蚀剂的重要途径之一，并已成为国内外学界的研究热点^[2-3]。

近年来，国内外关于植物缓蚀剂对钢在 HCl 溶液中缓蚀性能的研究已有相关报道，如黄花大戟 (*Euphorbia falcata*)^[4]、桑树 (*Morus alba*) 枝叶^[5]、荠菜 (*Capsella bursa-pastoris*)^[6]、节节草^[7]等，取得了重要进展，并认为植物缓蚀剂中的缓蚀有效成分为提取物中含 O、N、S 等极性原子的有机化合物^[4-7]。与化学缓蚀剂相比，植物缓蚀剂的缓蚀性能除了受缓蚀剂浓度、温度等因素影响外，还会受到制备条件的影响，且缓蚀有效成分有待进一步深入研究，故当今植物缓蚀剂研究还处于摸索阶段^[2-3]。作者课题组对植物缓蚀剂亦开展了大量研究工作，如迎春花^[8]、竹叶^[9]、银杏叶^[10]等。

中国的核桃种植面积和年产量居世界第一^[11]；云南是中国核桃生产的第一大省，其栽培面积和产量约占全国 1/3^[12]。核桃青皮是在核桃果实采收后的蕴藏量特大且污染环境的废弃物，但基本处于未开发应用状态。在此基础上，综合考虑了植物资源的可持续利用、提取物的特点及开发利用前景，本文选定以废弃物资源核桃青皮为原料从中提取制备出的核桃青皮缓蚀剂 (WGHI) 作为研究对象。

为此，本文用失重法测试了 WGHI 对冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能，拟合 WGHI 在钢表面的吸附等温式，求算吸附热力学参数及腐蚀动力学参数；用电化学法阐释 WGHI 的电化学作用机理，利用扫描电子显微镜 (SEM) 表征钢表面的微观形貌，并探究了缓蚀作用机理，以期核桃青皮废弃物作为金属缓蚀剂的综合利用提供实验和理论依据。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

冷轧钢片，各元素的质量分数为： $w(\text{C}) = 0.05\%$ ， $w(\text{Si}) = 0.02\%$ ， $w(\text{Mn}) = 0.28\%$ ， $w(\text{P}) = 0.023\%$ ， $w(\text{S}) = 0.019\%$ ；核桃青皮，成熟云南漾濞核桃 (*Juglans Silillata*) 剥离下后，在自来水下洗净、置于阴凉处

风干水分，然后放入烘箱中于 60 °C 烘干、粉碎 (粒径约为 350 μm)，为了防止吸潮，贮存于密封性较好的磨口广口瓶中备用；乙醇、盐酸 (质量分数 36%~38%)、石油醚 (60~90 °C)、丙酮，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

PARSTAT2273 电化学工作站，美国 Princeton Applied Research 公司；AVATAR-FTIR-360 红外光谱仪，美国 Thermo Nicolet 公司；UV-2410PC 紫外光谱仪，日本 Shimadzu 公司；FEI Quanta200 扫描电子显微镜，荷兰 FEI 公司。

1.2 WGHI 的提取制备

取 10 g 核桃青皮样品于圆底烧瓶中，向其中注入 450 mL 乙醇水溶液，然后在室温下静置浸泡 3 h 后，在水浴锅中 75 °C 时回流 3 h，过滤除去残渣粉末后，所得滤液旋蒸浓缩回收乙醇，然后用石油醚对浓缩液进行脱酯后再次通过旋蒸进一步得到更浓的浓缩液，将浓缩液置于表面皿中，放入真空干燥箱中干燥约 48 h 后得到棕黑色固体产物，即为 WGHI。

1.3 失重法缓蚀性能测试

将 5.0 cm×2.0 cm×0.05 cm 的冷轧钢片依次用粗、中、细砂纸逐级打磨至镜面光亮之后用蒸馏水清洗干净、吹风机冷风吹干，然后用脱脂棉蘸取丙酮擦洗钢片进行脱脂处理^[13-14]。将表面处理后的钢片试样在电子天平 (误差为 ±0.1 mg) 称取初质量后，用玻璃钩悬挂钢片试样并使之完全浸泡于 250 mL 不含或含有一定质量浓度 WGHI (5~100 mg/L) 的 0.5 mol/L HCl 溶液中，水浴恒温浸泡 6 h 后取出钢片，在自流水下用硬毛刷刷洗、无水乙醇擦洗去除腐蚀产物后，用蒸馏水清洗干净、冷风吹干，再次精确称重。据下式计算其腐蚀速率 (v , g/(m²·h)):

$$v = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

式中： Δm 为钢片腐蚀前后的质量差，g； S 为钢片的表面积，m²； t 为腐蚀浸泡时间，h。

缓蚀率 (η_w , %) 通过下式进行求算:

$$\eta_w / \% = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： v_0 、 v 分别为钢片在不含和含核桃青皮缓蚀剂的 HCl 中的腐蚀速率，g/(m²·h)。

1.4 仪器分析测试

1.4.1 电化学方法测试

电化学测试的操作软件为 Powersuite，铂电极

(213 型) 作为对电极, 套有 Luggin 毛细管的饱和 KCl 甘汞电极 (232 型) (SCE) 作为参比电极, PVC 管中的工作电极 (裸露面积为 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$) 需用环氧树脂进行灌封 (固化剂为聚酰胺树脂) [13-14]。工作电极的裸露钢表面按 1.3 小节处理, 然后全浸于装有 250 mL 待测液的电解池中约 2 h, 待开路电位充分稳定之后开始测试。采用 $-250 \sim 250\text{ mV}$ (vs. 开路电位) 的扫描区间、 0.5 mV/s 的扫描速率、 2.0 s 的步长进行动电位极化曲线测试, 缓蚀率 ($\eta_p, \%$) 由腐蚀电流密度进行计算 [13-14]:

$$\eta_p / \% = \left[\frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}(\text{inh})}}{I_{\text{corr}(0)}} \right] \times 100 \quad (3)$$

式中: $i_{\text{corr}(0)}$ 、 $i_{\text{corr}(\text{inh})}$ 分别为冷轧钢在添加 WGHI 前后的 0.5 mol/L HCl 中的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

采用 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ MHz}$ 的频率范围、 10 mV 的交流激励幅值进行 EIS 测试, 软件自动采集数据点数设置为 30, 缓蚀率 (η_R) 可通过下式计算 [13-14]:

$$\eta_R / \% = \left[\frac{R_t(\text{inh}) - R_t(0)}{R_t(\text{inh})} \right] \times 100 \quad (4)$$

式中: $R_t(0)$ 和 $R_t(\text{inh})$ 分别为冷轧钢在添加 WGHI 前后的 0.5 mol/L HCl 中的电荷转移电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

1.4.2 UV 测试

将测试液倒入 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的石英吸收池中, 以蒸馏水为参比溶液在 $190 \sim 400\text{ nm}$ 范围内扫描其 UV 吸收曲线。通过 UV 测试可判断缓蚀剂在酸性介质中是否发生分解变化或与腐蚀产物 Fe^{2+} 之间是否发生配位反应 [15]。

1.4.3 FTIR 测试 [16]

FTIR 测试范围为 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 对于 WGHI 在钢表面的吸附膜, 用玻璃铲小心刮下缓蚀剂吸附膜层后以 KBr 压片法测试。

1.4.4 SEM 微观形貌测试 [17]

将 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.05\text{ cm}$ 按照 1.3 小节表面处理后的冷轧钢片放入 0.5 mol/L HCl 测试溶液中, 维持 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温浸泡 6 h 后取出钢片试样, 样品表面用蒸馏水清洗、冷风干燥之后进行 SEM 微观形貌测试。

2 结果与讨论

2.1 WGHI 的提取制备条件优化

植物缓蚀剂的提取制备条件不仅对产率有直接影响, 而且对缓蚀率有间接影响, 本文采用不同体积分数 ($10\% \sim 60\%$) 的乙醇水溶液从核桃青皮中提取制备出 WGHI, 测试了 100 mg/L WGHI 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 0.5 mol/L HCl 介质中对冷轧钢的缓蚀性能 (依据酸性溶液中的缓蚀性能评价实验, 腐蚀浸泡时间选定为 6 h [11])。

乙醇体积分数 (φ) 对 WGHI 的产率 (P) 及缓蚀率 (η_w) 的影响变化曲线见图 1。

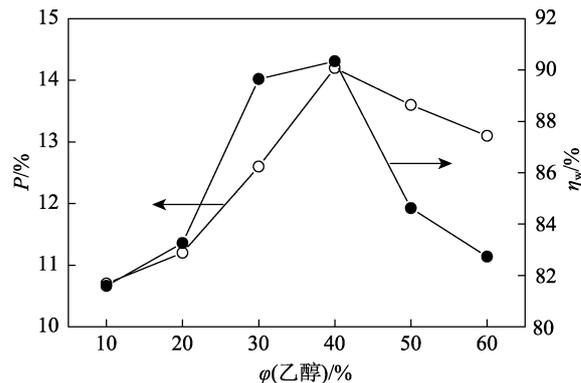


图 1 乙醇体积分数对 WGHI 的产率及缓蚀率的影响
Fig. 1 Effects of volume fraction of ethanol on the yield and inhibition efficiency of WGHI

由图 1 可见, WGHI 的 P 和 η_w 随乙醇体积分数的变化规律相似, 即先随乙醇体积分数的增加逐步增加, 当 $\varphi(\text{乙醇})=40\%$ 时达到最大值 ($P=14.2\%$, $\eta_w=90.3\%$), 此后继续增加乙醇体积分数, 产率稍有下降, 而 η_w 下降趋势更明显。这可能是由于浓度过高的乙醇会导致色素的溶出量增加, 这些成分与黄酮类化合物和萘醌类化合物竞争同乙醇-水分子结合, 从而 WGHI 的产率下降。因此, 确定 40% 为最佳的乙醇体积分数。

2.2 紫外 (UV) 光谱分析

WGHI 的紫外光谱见图 2。

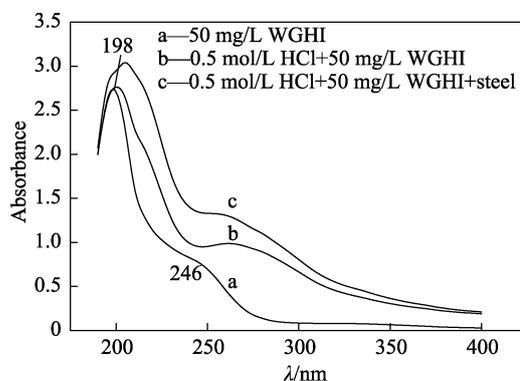


图 2 WGHI 的紫外光谱
Fig. 2 UV spectra of WGHI

图 2a 中, 最大吸收波长为 198 nm , 在 246 nm 附近有另一个微弱的吸收肩峰。图 2b 中, 最大吸收波长的位置基本未发生明显改变 (200 nm), 但肩峰的吸收强度明显增加和发生了红移, 吸收波长为 264 nm ; 这可能是由于 WGHI 中的化合物在酸介质中发生质子化, 致使吸收曲线发生了变化 [18]。图 2c 中, 最大吸收波长的位置稍微红移至 205 nm , 但肩峰的吸收波长为 263 nm , 与图 2b 相比, 吸收峰的强度进一步增大, 这可能是由于 WGHI 与溶液中的腐蚀产物 Fe^{2+} 形成了配合物, 紫外吸收强度得到加强 [16, 18]。

2.3 红外光谱 (FTIR) 分析

样品的红外光谱见图 3。

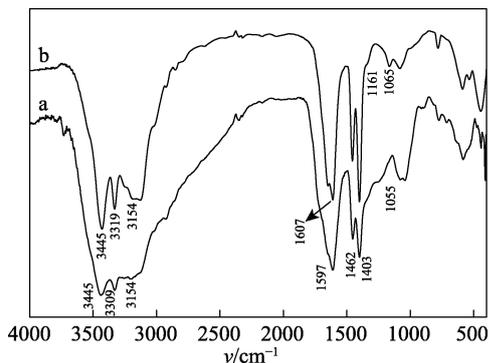


图 3 (a) WGHI 和(b)20 ℃时 $\rho(\text{WGHI}) = 100 \text{ mg/L}$, $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$, 浸泡 6 h 后的钢表面吸附膜层的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of (a) WGHI and (b) adsorption film formed on the surface of steel after 6 h of immersion at 20 ℃ in 0.5 mol/L HCl containing 100 mg/L WGHI

由图 3 可见, 曲线 a 中 3445 、 3309 和 3154 cm^{-1} 分别为羧基 ($-\text{COOH}$)、羟基 ($-\text{OH}$) 中的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动和芳环上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动产生的红外吸收峰。核桃青皮提取物中主要化学成分为黄酮类化合物、萘醌类化合物、酚酸类化合物和多糖类化合物^[19]; 由于核桃青皮提取物中黄酮类和萘醌类化合物分子结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的大共轭效应使 $\text{C}=\text{O}$ 吸收移向低波数, 故 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰在 1597 cm^{-1} 处出现重叠, 在谱图上出现了一个强的红外吸收峰^[14]。 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰分别在 1462 cm^{-1} 和 1403 cm^{-1} 出现了红外吸收; $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动在 1055 cm^{-1} 处出峰; 1000 cm^{-1} 下为指纹区。FTIR 表明 WGHI 中的化合物结构中含有共轭结构和大量含 O 的极性官能团 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$)。

曲线 b 中, 3445 、 3319 和 3154 cm^{-1} 处的吸收峰分别为羧基 ($-\text{COOH}$)、羟基 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动和苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 和曲线 a 相比吸收峰位置和峰形基本未发生改变; 1607 cm^{-1} 处的吸收峰可能为 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 和曲线 a 比较此峰移向高波数, 原因可能是 WGHI 中的 O 原子与溶液中的 Fe^{2+} 形成配位键生成螯合物而吸附在钢表面。 1462 cm^{-1} 和 1403 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰; 1161 cm^{-1} 和 1065 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰。对比曲线 a 和 b, 不难发现两者的 FTIR 吸收谱带较为相似, 故可推测出 WGHI 在钢表面发生了吸附, 从而产生缓蚀作用^[20]。

2.4 失重法测试

2.4.1 WGHI 的缓蚀性能

冷轧钢片在未添加缓蚀剂的 0.5 mol/L HCl 溶液

中遭受剧烈的析氢腐蚀, $20\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的腐蚀速率分别为 3.26 、 8.89 、 18.74 、 38.45 、 $75.01 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 但添加 WGHI 后钢表面析出 H_2 的速率明显下降, H_2 的析出速率与钢片的腐蚀程度成正比^[21], 故腐蚀程度在添加 WGHI 后明显减缓。

$20\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时失重法测试的 WGHI 在 0.5 mol/L HCl 溶液中对冷轧钢的缓蚀率和缓蚀剂质量浓度的关系曲线见图 4。

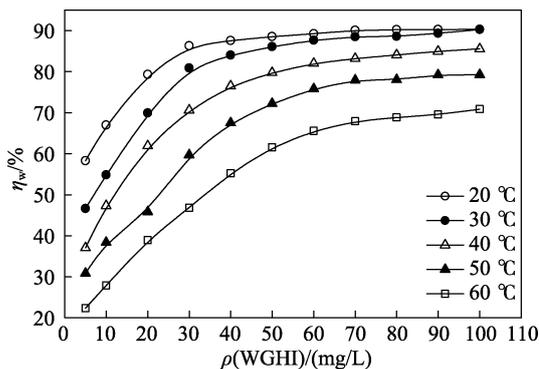


图 4 WGHI 的缓蚀率随质量浓度的变化曲线
Fig. 4 Relationships between inhibition efficiency of WGHI and its mass concentration

从图 4 中可看出, 各温度下 η_w 随着 WGHI 浓度的不断增加而逐渐上升, 然而当 WGHI 质量浓度上升至一定程度 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 30 mg/L 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 40 mg/L 、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 50 mg/L 、 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 60 mg/L 、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 70 mg/L) 后, 缓蚀剂在钢表面的吸附量逐步趋于饱和, 故缓蚀性能会随着 WGHI 质量浓度的增加而逐渐达到相对稳定状态。当 WGHI 质量浓度为 100 mg/L 时, $20\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 各温度下的缓蚀率分别为 90.3% 、 90.3% 、 85.6% 、 79.3% 和 70.8% , 故 WGHI 对冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 中的腐蚀产生了明显的抑制作用。

对比各温度的缓蚀率, 不难发现缓蚀率随着温度的升高而下降, 这主要是由于温度升高后钢/酸界面上的反应粒子相互间的碰撞频率加快, 缓蚀剂分子难以在钢表面产生吸附而形成致密膜层, 所以会导致缓蚀性能下降^[13-14]。

2.4.2 WGHI 在钢表面的吸附等温式

采用 Langmuir 吸附等温式对 WGHI 在钢表面的吸附规律进行实验数据拟合处理^[8-10]:

$$\frac{\rho}{\theta} = \frac{1}{K} + \rho \quad (5)$$

式中: ρ 为缓蚀剂 WGHI 质量浓度, mg/L ; θ 为表面覆盖度, 用缓蚀率数值替代; K 为缓蚀剂在钢表面的吸附平衡常数, L/mg 。

根据公式 (5), 作 $20\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 0.5 mol/L HCl 中的 $\rho/\theta-\rho$ 直线, 见图 5, 并将对应的直线回归参数列于表 1。

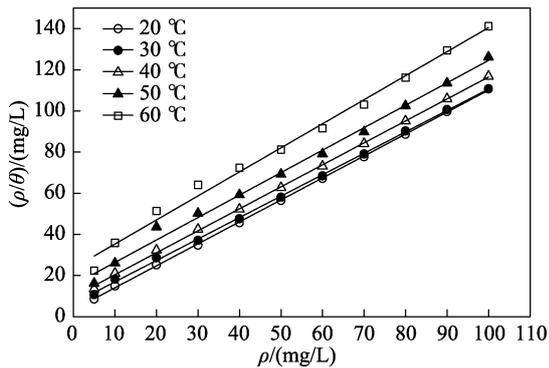


图 5 $\rho/\theta-\rho$ 关系

Fig. 5 Relationship of $\rho/\theta-\rho$

如图 5 所示, 各温度下的 ρ/θ 与 ρ 具有良好的直线关系; 表 1 中的数据表明, 线性相关系数 (R^2) 和斜率非常接近 1, 故 0.5 mol/L HCl 溶液中 WGHI 在冷轧钢表面的吸附规律满足 Langmuir 吸附等温式^[8-10]。对比各温度下的 K 大小, 可得出随着温度的升高, K 逐步下降, 即 WGHI 在钢表面的吸附强度在高温时会逐渐变弱。

表 1 $\rho/\theta-\rho$ 线性回归参数

Table 1 Linear regression parameters of $\rho/\theta-\rho$

温度/°C	R^2	斜率	$K/(L/mg)$
20	0.9998	1.07	0.2952
30	0.9994	1.04	0.1535
40	0.9995	1.07	0.1028
50	0.9932	1.09	0.0647
60	0.9911	1.17	0.0423

2.4.3 WGHI 在钢表面的吸附热力学

缓蚀性能与缓蚀剂在金属/溶液界面上的吸附行为密切相关, 在此对吸附热力学参数进行求算并据此探究宏观吸附行为^[8]。吸附平衡常数 (K) 与温度 (T) 之间满足 Van't Hoff 方程^[8]:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + I \quad (6)$$

式中: ΔH^0 为标准吸附焓, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(K·mol); I 为不定积分常数。

0.5 mol/L HCl 溶液中 $\ln K-1/T$ 拟合直线见图 6。

图 6 中, 对应的线性相关系数 (R^2) 为 0.9946, 故 WGHI 在钢表面的吸附行为亦服从 Van't Hoff 方程, 进而可依据图 6 中的 $\ln K-1/T$ 直线斜率求算出 ΔH^0 。

缓蚀剂分子在钢表面的吸附可近似看作缓蚀剂分子取代钢表面溶剂分子的过程, 即为液-固吸附过程, 故另一重要的吸附热力学参数标准吸附自由能 (ΔG^0 , kJ/mol) 可依据下式进行计算^[22]:

$$K = \frac{1}{\rho_{\text{solvent}}} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (7)$$

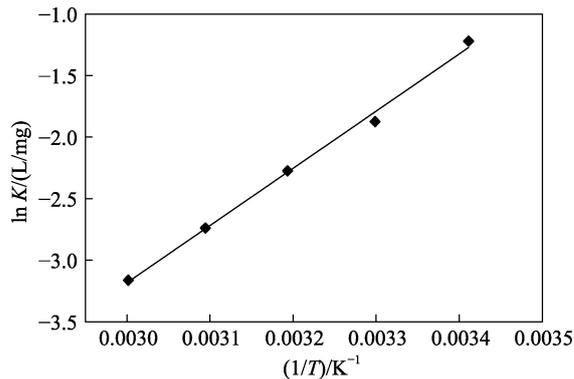


图 6 $\ln K-1/T$ 直线

Fig. 6 Straight line of $\ln K-1/T$

式中: ρ_{solvent} 是缓蚀体系中溶剂的质量浓度。由于缓蚀剂的质量浓度很低, 故缓蚀体系可看作稀溶液, 对于溶剂 H_2O 而言, H_2O 的质量浓度约为 1.0×10^6 mg/L。

最后, 标准吸附熵 (ΔS^0) 可通过下式进行计算^[13]:

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T \quad (8)$$

各温度 WGHI 在冷轧钢表面的吸附热力学参数计算结果见表 2。

表 2 WGHI 在钢表面的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic adsorption parameters of WGHI on the surface of steel

温度/°C	$\Delta H^0/(kJ/mol)$	$\Delta G^0/(kJ/mol)$	$\Delta S^0 [J/(K \cdot mol)]$
20	-38.64	-30.70	-27.01
30	-38.64	-30.10	-28.17
40	-38.64	-30.05	-27.43
50	-38.64	-29.76	-27.48
60	-38.64	-29.51	-27.41

由表 2 中的数据可知, $\Delta H^0 < 0$ 表明当缓蚀剂 WGHI 分子通过与钢表面产生吸附后会释放出热量, 为放热过程, 即缓蚀剂分子在钢表面的吸附量随温度的升高而减小, 在高温时不利于产生吸附; 此外, ΔH^0 的绝对值处于 10~60 kJ/mol, 故 WGHI 分子在钢表面的吸附中同时包含物理和化学吸附^[23]。 ΔG^0 的绝对值在 20~40 kJ/mol 之间, 进一步表明 WGHI 的自发吸附趋势较大, 且吸附作用方式为物理吸附和化学吸附^[24]; $\Delta S^0 < 0$ 表明缓蚀剂分子在溶液相中吸附在钢表面后混乱自由度减小^[25]。

2.4.4 腐蚀动力学参数

为了进一步探讨缓蚀体系的腐蚀动力学参数, 表观活化能 (E_a , kJ/mol) 和指前因子 [A , g/(m²·h)] 可根据 Arrhenius 公式进行求算^[14]:

$$\ln v = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (9)$$

钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中添加 WGHI 前后各浓度的 $\ln v-1/T$ 拟合直线见图 7。

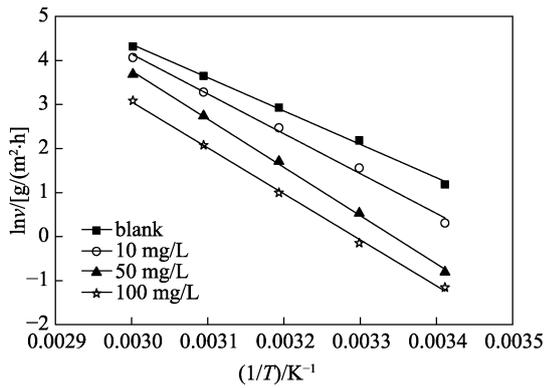


图 7 $\ln v - 1/T$ 直线
Fig. 7 Straight lines of $\ln v - 1/T$

由图 7 可见, 各曲线具有良好的线性关系, 故可由式 (9) 据直线 $\ln v - (1/T)$ 的斜率和截距可分别计算出 E_a 和 $\ln A$, 并将 E_a 和 $\ln A$ 对 WGHI 质量浓度作图得出变化关系曲线, 见图 8。

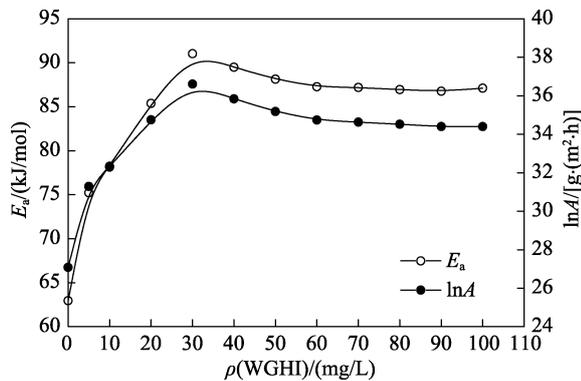


图 8 E_a 及 $\ln A$ 和 WGHI 质量浓度的关系
Fig. 8 E_a and $\ln A$ changing with WGHI mass concentration

从图 8 中可看出, E_a 和 $\ln A$ 均先随 WGHI 浓度的增加而增大, 当 WGHI 的浓度为 30 mg/L 时达最大值, 随后随缓蚀剂浓度的增加有所减小至 60 mg/L 后基本保持不变至 100 mg/L。根据式 (9), 较高的 E_a 或较低的 $\ln A$ 均会导致较低的腐蚀速率, 从而具有良好的缓蚀性能, 在本体系中添加 WGHI 后 E_a 和 $\ln A$ 均相对于空白溶液而言有所增大, 故 WGHI 的缓蚀性能从动力学角度而言主要归因于表观活化能的升高。

根据文献[24], 添加 WGHI 后 E_a 显著增加表明 WGHI 在钢表面主要发生了物理吸附[24]。值得注意的是, 由于缓蚀体系的复杂性, 在钢/酸界面的吸附粒子除了缓蚀剂分子外还有 H_2O 、 H_3O^+ 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 等粒子的竞争性吸附, 故用腐蚀动力学参数 E_a 来判断缓蚀剂分子的吸附作用方式仍有一定的局限性[26]。此外, 对于在金属/溶液界面上的有机缓蚀剂分子的吸附一般是混合吸附过程(物理吸附和化学吸附), 所以在用 E_a 来判断缓蚀剂的吸附作用类型时, 应结

合吸附热力学参数来评判。在此结合表 2 中的 ΔH^0 和 ΔG^0 进行判断, WGHI 在钢表面的吸附作用方式为混合吸附[23-24]。

2.5 动电位极化曲线

20 时冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 空白溶液及含有 10、50 和 100 mg/L WGHI 的缓蚀溶液中的动电位极化曲线见图 9。

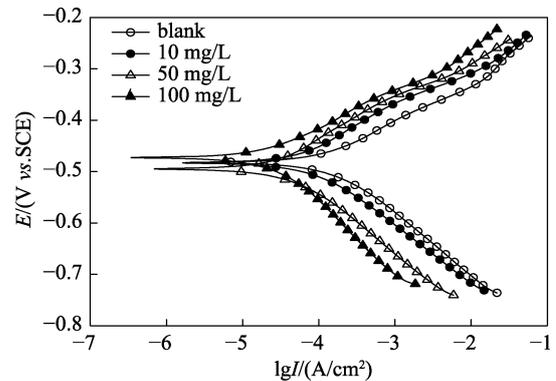


图 9 冷轧钢在不含及含有 WGHI 的 HCl 溶液中动电位极化曲线
Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of cold rolled steel in HCl solutions without and with WGHI

由图 9 可见, 与空白体系对比后可以看出, 各质量浓度 WGHI 的缓蚀体系的阴阳两支极化曲线均往腐蚀电流密度小的方向移动, 且阴阳两极极化作用随 WGHI 浓度的增加而增强, 即 WGHI 同时抑制了钢在 HCl 溶液中的阴极和阳极反应, 可归类为混合抑制型缓蚀剂[13-14]。对极化曲线采用 Tafel 外推法可得出腐蚀电位(E_{corr} , mV)、腐蚀电流密度(I_{corr} , $\mu A/cm^2$)、阴极 Tafel 斜率(b_c , mV/decade)和阳极 Tafel 斜率(b_a , mV/decade), 并由 i_{corr} 换算得出缓蚀率(η_p , %), 结果见表 3。

表 3 冷轧钢在 HCl 中的动电位极化参数
Table 3 Potentiodynamic polarization parameters for cold rolled steel in HCl

ρ (WGHI)/ (mg/L)	E_{corr} / mV	I_{corr} / ($\mu A/cm^2$)	b_c / (mV/dec)	b_a / (mV/dec)	η_p /%
0	-471	114.8	119	70	—
10	-473	52.2	112	70	54.6
50	-484	23.8	119	73	79.3
100	-466	13.3	127	76	88.4

注: —表示没有该项数值。

从表 3 中可看出, E_{corr} 在添加各质量浓度 WGHI 的 HCl 溶液介质中基本保持不变, 故 WGHI 对冷轧钢在 HCl 中的腐蚀电化学阴阳两极反应的抑制程度大致等同; 根据 Cao[27]的观点, WGHI 的电化学缓蚀作用机理方式可归为“几何覆盖效应”, 即 WGHI 在钢表面上产生吸附覆盖后, 缩小了钢表面上容易

进行反应的面积。

Tafel 斜率 b_a 和 b_c 在添加缓蚀剂 WGHI 前后亦基本未产生明显改变, 表明钢电极在酸溶液中的腐蚀电化学反应机理未发生改变^[18]。 I_{corr} 随 WGHI 质量浓度的增加而不断下降, 相应地, η_p 随 WGHI 质量浓度的增加而增大, 即冷轧钢的腐蚀程度随 WGHI 质量浓度增加而下降^[18]。当 WGHI 的质量浓度为 100 mg/L 时, η_p 高达 88.4%, 表明 WGHI 对钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中具有良好的缓蚀作用。

2.6 电化学阻抗谱 (EIS)

20 冷轧钢电极在不含和含有不同 WGHI 浓度的 0.5 mol/L HCl 介质中的 Nyquist 图见图 10。图 10 中, 各测试液中的 Nyquist 曲线主要呈单个容抗弧特征, 表明冷轧钢在 HCl 介质中发生的腐蚀反应主要受钢/酸界面上的电荷转移控制^[28], 且电化学腐蚀机理在添加 WGHI 前后基本未发生改变^[29]。与未添加缓蚀剂的空白 HCl 溶液相比, 添加 WGHI 后容抗弧半径随缓蚀剂浓度的增加而明显变大, 表明钢在缓蚀体系中的电极表面阻抗显著增加, 从而导致钢的腐蚀速率下降, WGHI 表现出缓蚀作用^[30]。对容抗弧进一步观察可发现容抗弧的圆心在横轴下方, 说明电极腐蚀过程中存在有电极表面粗糙不平整和溶液中分子离子在电极/酸界面吸脱附不均匀引起的频率弥散效应^[30]。

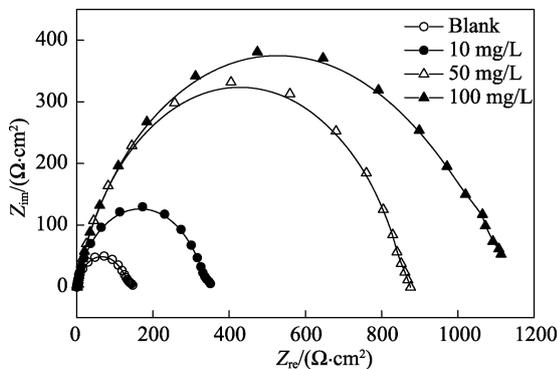


图 10 钢在不含及含有 WGHI 的 HCl 中的 Nyquist 曲线
Fig. 10 Nyquist curves of steel in HCl in the absence and presence of WGHI

采用图 11 中所示 $R_s(QR_t)$ 的等效电路图对 EIS 实验数据拟合。

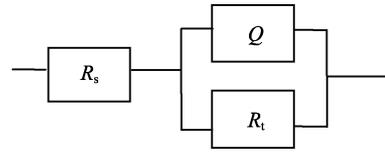


图 11 等效电路图
Fig. 11 Equivalent circuit

其中, R_s 为电解质溶液电阻, R_t 为腐蚀反应的电荷转移电阻, Q 为常相位角元件。和界面双电层电容 (C_{dl}) 相比, Q 能更好地拟合存在频率弥散效应的容抗弧实验数据, Q 与 C_{dl} 存在如下转换关系式^[30]:

$$C_{dl} = Q \times (2\pi f_{max})^{a-1} \quad (10)$$

式中: f_{max} 为 Nyquist 图上虚轴 (Z_{im}) 达到最高值时对应的特征频率, Hz; a 为描述弥散效应程度大小的弥散系数; π 为圆周率, 此处近似取值为 3.142。表 4 列出了对 EIS 进行拟合出的电化学元件参数。

由表 4 可见, 衡量拟合准确度的拟合卡方 (χ^2) 数值很小, 故进一步印证了所用等效电路图拟合的电化学元件参数具有较高的准确性。各测试液中 R_s 低于 $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明所测试溶液的欧姆电位降效应可以忽略, 这主要是由于强电解质 HCl 在水溶液可完全电离, 溶液的电导率较大^[30]。在 HCl 溶液中添加缓蚀剂后 R_t 增大, 且当 WGHI 浓度用量增大后 R_t 增大幅度尤为显著, 与之对应的是 η_R 随缓蚀剂的浓度增加而增大, 100 mg/L WGHI 的 η_R 为 87.2%, 再次表明 WGHI 对冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中的腐蚀产生了明显抑制作用。弥散系数 a 在添加各浓度的 WGHI 后基本保持不变, 表明钢/酸界面的弥散效应在添加缓蚀剂前后基本保持不变。添加 WGHI 的缓蚀溶液体系中 Q 和 C_{dl} 均下降, 且随缓蚀剂浓度用量的增加下降趋势愈加明显, 这可能是由于钢电极表面吸附 WGHI 时取代挤走了介电常数较大的 H_2O 分子, 且随缓蚀剂质量浓度增加后吸附缓蚀膜层增厚^[13-14,18]。

表 4 冷轧钢在 HCl 中的电化学阻抗谱参数

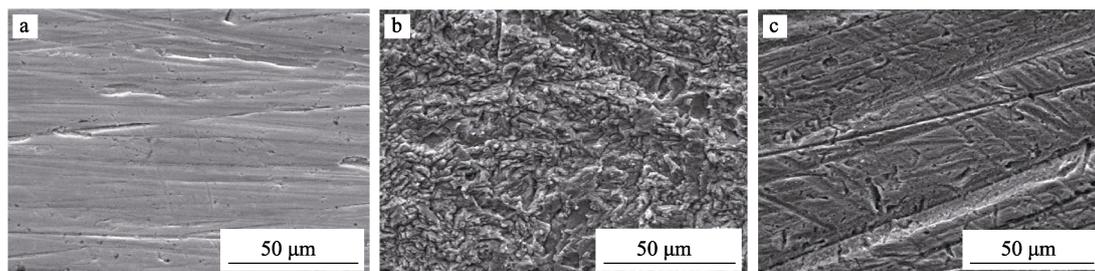
Table 4 Electrochemical impedance spectroscopy parameters for cold rolled steel in HCl

$\rho(\text{WGHI})/(\text{mg/L})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q/[\text{s}^a/(\mu\Omega \cdot \text{cm}^2)]$	a	χ^2	$C_{dl}/(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$\eta_R/\%$
—	0.47	134	322.9	0.8817	4.94×10^{-2}	217	—
10	0.65	331	216.9	0.8882	5.58×10^{-2}	159	59.5
50	1.56	850	107.3	0.8643	1.62×10^{-2}	73	84.2
100	1.09	1052	86.5	0.8608	4.87×10^{-3}	59	87.2

2.7 扫描电子显微镜 (SEM)

为了从微观角度探究 WGHI 的缓蚀性能, 对钢表面进行微观形貌观察, SEM 照片见图 12。

从图 12a 中可以看出钢表面光滑平整, 且表面可观察到砂纸打磨处理留下的痕条。由图 12b 中可看出, 冷轧钢表面被酸严重腐蚀, 龟裂状腐蚀产物



a—浸泡前；b—20 时 0.5 mol/L HCl 浸泡 6 h；c—20 时含 100 mg/L WGHI 的 0.5 mol/L HCl 浸泡 6 h

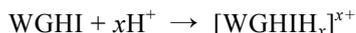
图 12 冷轧钢表面的 SEM 照片

Fig. 12 SEM micrographs of cold rolled steel surface

凹凸不平地覆盖于整个钢表面。图 12c 则表明钢表面的腐蚀程度表面基本未被腐蚀，且表面基本无腐蚀产物覆盖，甚至可以观察到钢表面还有砂纸打磨的痕迹，从微观角度印证了添加 WGHI 后显著抑制了 HCl 介质对冷轧钢表面的腐蚀。

2.8 WGHI 的缓蚀作用机理

WGHI 的缓蚀机理推测如下，核桃青皮提取物中含量较高的成分为黄酮类化合物和萘醌类化合物^[19]，这些化合物均含有大量的含 O 极性官能团，故在 HCl 溶液介质中与 H⁺发生质子化：



HCl 在水溶液中完全电离为 H⁺和 Cl⁻，溶液介质中的 Cl⁻会在钢表面发生特性吸附而致使钢表面带负电，然后质子化的 [WGHIH_x]^{x+}与带负电荷的钢表面之间通过静电吸引作用而发生吸附（物理吸附）；另一方面，WGHI 和 [WGHIH_x]^{x+}中 O 原子的孤对电子可与 Fe 的空 d 轨道而形成配位键发生化学吸附；最后，WGHI 中的黄酮类化合物和萘醌类化合物也可与钢表面新生成的 Fe²⁺形成配合物，这些配合物会通过 van der Waals 作用力吸附在钢表面形成缓蚀保护膜层^[31]。

3 结论

核桃青皮缓蚀剂 WGHI 能有效抑制冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 溶液的腐蚀，20~60 时 100 mg/L WGHI 的缓蚀率分别为 90.3%、90.3%、85.6%、79.3% 和 70.8%。WGHI 在钢表面的吸附规律满足 Langmuir 吸附等温式，其吸附作用方式为混合吸附，且吸附过程中释放出热量和伴随有序程度增加。WGHI 的缓蚀性能从动力学角度而言主要归因于表观活化能的升高。电化学机理为通过“几何覆盖效应”缓蚀作用方式的混合抑制型缓蚀剂。随 WGHI 的浓度增加 Nyquist 图谱上的弥散容抗弧和电荷转移电阻增加，但常相位角元件和界面双电层电容值却降低。所以，WGHI 可以作为钢铁的酸性缓蚀剂，开辟了一条核桃青皮废弃物利用的新途径。

参考文献：

- [1] Finšgar M, Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17-41.
- [2] Raja P B, Ismail M, Ghoreishiamiri S, et al. Reviews on corrosion inhibitors: A short view[J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203(9): 1145-1156.
- [3] Wang Xia (王霞), Wang Feiyu (王飞宇), Chen Yuxiang (陈玉祥), et al. Research progress of plant extract as green corrosion inhibitor [J]. Corrosion Science and Protection Technology (腐蚀科学与防护技术), 2017, 29(1): 85-90.
- [4] El Bribri A, Tabyaoui M, Tabyaoui B, et al. The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 141(1): 240-247.
- [5] Jokar M, Shahrabi F T, Ramezanzadeh B. Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 63: 436-452.
- [6] Hu Q, Qiu Y B, Zhang G A, et al. *Capsella bursa-pastoris* extract as an eco-friendly inhibitor on the corrosion of Q235 carbon steels in 1 mol·L⁻¹ hydrochloric acid[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(8): 1408-1415.
- [7] Chen Wen (陈文), Guan Chunping (管春平), Yang Shenming (杨申明), et al. Corrosion inhibition of Equisetum ramosissimum extractive for carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2016, 36(2): 177-184.
- [8] Li X H, Deng S D, Fu H. Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(9): 1641-1649.
- [9] Li X H, Deng S D, Xie X G, et al. Inhibition effect of bamboo leaves extract on steel and zinc in citric acid solution[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 15-26.
- [10] Deng S D, Li X H. Inhibition by *Ginkgo* leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions[J]. Corrosion Science, 2012, 55(2): 407-415.
- [11] Zhang Youlin (张有林), Yuan Shuangjin (原双进), Wang Xiaoji (王小纪). China's walnut processing and industry: status and countermeasures[J]. Shaanxi Forest Science and Technology (陕西林业科技), 2015, (1): 1-6.
- [12] Li Ya (李娅), Han Changzhi (韩长志). Analysis on present situation and strategies of walnut industry in Yunnan province[J]. Nonwood Forestry Research (经济林研究), 2012, 30(4): 162-167.
- [13] Li Xianghong (李向红), Deng Shuduan (邓书端), Fu Hui (付惠), et al. Corrosion inhibition of cationic cassava starch graft copolymer for steel in HCl solution[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(3):

- 319-325.
- [14] Li Xianghong (李向红), Deng Shuduan (邓书端), Fu Hui (付惠). Inhibition effect of *Dendrocalamus brandisii* leaves extract on steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2011, 31(2): 149-154.
- [15] Abdallah M, El-Naggar M M. Cu^{+2} cation+3, 5-dimethyl pyrazole mixture as a corrosion inhibitor of carbon steel in sulfuric acid solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(3): 291-298.
- [16] Ji G, Anjum S, Sundaram S, et al. *Musa paradisiaca* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 107-117.
- [17] Jiang Lina (姜丽娜), Sui Yongqiang (隋永强), Song Hongqing (宋泓清), et al. Application examples of scanning electron microscope in metal corrosion and protection study[J]. Analytical Instrumentation, 2012, (1): 74-78.
- [18] Li Xianghong (李向红). Inhibition effect and mechanism of pyrimidine derivatives on the corrosion of cold rolled steel in HCl and H_2SO_4 solutions[D]. Kunming: Yunnan University (云南大学), 2015.
- [19] Tu Er Gong Jiang-Yiliyaze (图尔贡江·伊力亚则), Sun Yu (孙宇), Ni Hui (倪慧), et al. Research progress of walnut green husk [J]. Modern Chinese Medicine (中国现代中药), 2015, 17(1): 77-81.
- [20] Eddy N O, Odoemelam S A, Odiogenyi A O. Joint effect of halides and ethanol extract of *Lasianthera africana* on inhibition of corrosion of mild steel in H_2SO_4 [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(6): 849-857.
- [21] Mathur P B, Vasudevan T. Reaction rate studies for the corrosion of metals in acids—I, iron in mineral acids[J]. Corrosion, 1982, 38(3): 171-178.
- [22] Fuchs-Godec R, Doleček V. A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 244 (1/2/3): 73-76.
- [23] Vonopen B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J]. Chemosphere, 1991, 22(3/4): 285-304.
- [24] Bentiss F, Lebrini M, Lagrenée M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis(n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system [J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 2915-2931.
- [25] Behpour M, Ghoreishi 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(5): 1073-1082.
- [26] Vračar L M, Dražić D M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid [J]. Corrosion Science, 2002, 44(8): 1669-1680.
- [27] Cao C N. On electrochemical techniques for interface inhibitor research[J]. Corrosion Science, 1996, 38(12): 2073-2082.
- [28] Ramesh S, Rajeswari S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(5): 811-820.
- [29] Guo Rui (郭睿), Li Xiaofang (李晓芳), Zhen Jianbin (甄建斌), et al. Corrosion inhibition performance of thiourea-based rosin imidazoline quaternary ammonium salt for A3 mild steel[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(3): 326-333.
- [30] Qu Q, Jiang S A, Bai W, et al. Effect of ethylenediamine tetraacetic acid disodium on the corrosion of cold rolled steel in the presence of benzotriazole in hydrochloric acid[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 6811-6820.
- [31] Keles H, Emir D M, Keles M. A comparative study of the corrosion inhibition of low carbon steel in HCl solution by an imine compound and its cobalt complex[J]. Corrosion Science, 2015, 101: 19-31.

(上接第 1824 页)

- Pigments, 2012, 92(1): 548-553.
- [22] Yuan J J, Xing W T, Gu G X, et al. The properties of organic pigmentencapsulated with nano-silica via layer-by-layer assembly technique[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(2): 463-469.
- [23] Karlsson P M, Baeza A, Palmqvist A E C, et al. Surfactant inhibition of aluminium pigments for waterborne printing inks[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2282-2287.
- [24] Hanan S, David A. Submicron silica/polystyrene composite particles prepared by a one-step sol-gel process[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(8): 1690-1694.
- [25] Elnoby R M, Mourad M H, Elnaby S L H, et al. Monocrystalline solar cells performance coated by silver nanoparticles: Effect of NPs sizes from point of view miethory[J]. Optics and Laser Technology, 2018, 101(5): 208-215.
- [26] Xu Feng (徐峰), Cai Xiaoshu (蔡小舒), Shen Jiaqi (沈嘉祺). Geometric approximation of light scattering in arbitrary diffraction regime for absorbing particles: application in laser particle sizing[J]. Acta Optica Sinica (光学学报), 2003, 23(12): 1464-1469.
- [27] Jeong S, Song H C, Lee W W, et al. Preparation of aqueous Ag ink with long-term dispersion stability and its inkjet printing for fabricating conductive tracks on a polyimide film[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(10): 1-5.
- [28] Zhao L H, Zhang X H, Wang Z L, et al. Extraction of anionic dyes with ionic liquid-nonionic surfactant aqueous two-phase system[J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(5): 804-811.
- [29] Lei W Q, Fang C Q, Zhou X, et al. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. Thermochimica Acta, 2017, 653: 116-125.
- [14] Wu Zhigang (武志刚), Gao Jianfeng (高建峰). Advances in synthesis of nano materials by sol-gel method[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2010, 27(1): 21-25.
- [15] Yang Linyan (杨林燕), Zhan Shun (张舜), Lv Tong (吕彤), et al. Preparation of waterborne C.I. Pigment Red 57:1 and its dispersibility in water[J]. Paint and Coatings Industry (涂料工业), 2014, 44(3): 9-13.
- [16] Zhang Tianyong (张天永), Zhu Dandan (朱丹丹), Zhang Youlan (张友兰), et al. Surface modification of organic pigment under ultraviolet light irradiation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2003, 20(6): 364-367.
- [17] Jiang Xue (蒋学), Li Huan (李焕), Wang Yin hao (王银豪), et al. Dispersion of pigment red C.I.22 by quaternary ammonium salt surfactant[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2010, 30(11): 117-120.
- [18] Bogatu C, Perniu D, Duta A. Challenges in developing photocatalytic inks [J]. Powder Technology, 2016, 287(1): 82-95.
- [19] Morsy F A, Ei-Sherbiny S, Hassan M S, et al. Modification and evaluation of Egyptian kaolinite as pigment for paper coating[J]. Powder Technology, 2014, 264(9): 430-438.
- [20] Sondej F, Bueck A, Tsotsas E. Comparative analysis of the coating thickness on single particles using X-ray micro-computed tomography and confocal laser-scanning microscopy[J]. Powder Technology, 2016, 287(1): 330-340.
- [21] Wu H X, Gao G, Zhang Y, et al. Coating organic pigment particles with hydrous alumina through direct precipitation[J]. Dyes and