

植物提取物缓蚀剂的研究进展

楚天舒, 万闪, 廖伯凯*, 郭兴蓬
(广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 金属腐蚀一直以来是科技与工程发展过程中无法回避的难题,在全球范围内造成了无法挽回的重大损失。为应对金属腐蚀,研究人员开发出了多种方案,其中缓蚀剂保护法是有效控制金属腐蚀的方案之一。在工业应用中,传统缓蚀剂一直占据着主导地位,其研发一直是研究人员关注的核心。然而,随着我国绿色发展的深入推进,传统型缓蚀剂对环境与人体健康的危害使其难以满足发展需求,低毒甚至无毒的植物提取物缓蚀剂成为研究重点与热点。近几十年来,植物提取物缓蚀剂已取得了初步研究成果,系统总结了缓蚀剂的机制和分类,解释了植物提取物缓蚀剂的作用机理,简述了其在酸、碱、中性服役环境中的研究进展,归纳了其发展中存在的不足,最后提出了相应的展望。

关键词: 缓蚀剂;植物提取物;环境友好;研究进展;展望

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)06-1078-09

引文格式: 楚天舒, 万闪, 廖伯凯, 等. 植物提取物缓蚀剂的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(6): 1078-1086.
CHU Tianshu, WAN Shan, LIAO Bokai, et al. Recent Advances on Plant Extract-Based Corrosion Inhibitors[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1078-1086.

0 引言

金属的发现和应用在极大程度上推动了人类社会的进步与发展^[1-4],金属及其种类繁多的合金未来将继续在人类生产与生活中发挥着难以替代的作用^[5]。然而,金属腐蚀行为可能会导致金属相关性能发生明显的衰减,如机械强度降低,从而无法满足人类对于金属性能的需求。在地球自然环境中,绝大部分金属的腐蚀现象无法避免^[6-8]。全球每年都会因金属腐蚀而引发多起重大事故,导致无法挽回的人员和经济损失^[9-13]。目前,各国高度重视对腐蚀的防护^[14-15]。现有的腐蚀防护方法,包括缓蚀剂保护法、涂装防腐涂层法、外加阴极电保护法和牺牲阳极法等^[16-19]。采用适当的腐蚀防护措施,能够减少14%—35%的腐蚀成本^[20],同时还能显著降低腐蚀导致的安全风险^[21]。因此,金属腐蚀的控制是人类生产和生活中亟待解决的问题。

金属腐蚀是金属自发地向稳定状态转变的行为。自然界中极少有纯金属存在,绝大部分纯金属都是通过冶炼等方法从天然矿石中提取的。由于纯

金属的能量高于金属化合物,因此纯金属会自发地向低能量化合物(如锈、矿石)转变。例如,碳钢因成本低廉、机械性能良好等优点而在工业生产中被广泛地应用,然而碳钢又极易在多种服役环境中向低能量状态进行转变,即发生腐蚀。为有效地解决部件和构件的腐蚀问题,采用耐蚀性合金替代碳钢的方法,然而耐蚀型合金价格较高,使成本显著增加;采用缓蚀剂保护的方法,即向碳钢服役介质中添加缓蚀剂,该法既可合理控制成本又能有效地控制碳钢的腐蚀。

缓蚀剂保护法,是将少量的缓蚀剂添加到腐蚀介质中,显著降低介质中金属腐蚀速率的一种方法^[22-25]。相比于其他腐蚀防护方法,缓蚀剂保护法具有经济高效、操作简便、适用范围广等优点。此外,该法还可以与其他防腐方法联合使用,如将缓蚀剂组分添加到防腐涂料中,进一步提升涂层的防腐效果。经过数十年的发展,缓蚀剂在石油、建筑等工业生产中得到了广泛地应用^[26-27]。

收稿日期: 2023-04-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52001080)

作者简介: 楚天舒, 硕士研究生, 方向为腐蚀电化学, Email: tgd3rdroad368@e.gzhu.edu.cn。

通信作者: 廖伯凯, 博士, 副教授, 研究方向为腐蚀电化学、缓蚀剂与有机防腐涂层, Email: bokailiao@gzhu.edu.cn。

1 缓蚀剂作用机理

金属腐蚀主要反应过程,包括电子从作为阳极的金属中经电子导体传输转移到阴极,随后腐蚀介质中的氢离子、氧气或其他氧化剂充当电子受体发生还原反应^[28]。缓蚀剂通过对阳极和/或阴极反应的作用,实现控制腐蚀反应速率的目的。根据缓蚀剂对阴、阳电极反应的抑制情况,可以将其分成3大类:(1)阳极型缓蚀剂,即缓蚀剂形成的吸附膜使得阳极的极化程度增大,使腐蚀电位向正方向移动,通过抑制阳极反应控制整个反应;(2)阴极型缓蚀剂,即缓蚀剂形成的吸附膜使得阴极的极化程度增大,提高了阴极反应的阴极过电位,通过抑制阴极反应来控制整个反应;(3)混合型缓蚀剂,即缓蚀剂分子本身或缓蚀剂分子与介质中其他物质生成的不溶物或胶体不断吸附在阳极区和阴极区,从而限制了阳极金属发生氧化反应,阻碍了氢离子等氧化剂在阴极区发生还原反应,同时抑制了阳极和阴极反应^[28-29]。

根据吸附机制的不同,可以将缓蚀剂吸附分为物理吸附型、化学吸附型、混合吸附型。物理吸附型缓蚀剂,是指缓蚀剂自身的电荷与带电金属表面通过静电引力相互吸引,从而使缓蚀剂吸附于金属表面;化学吸附型缓蚀剂,是指缓蚀剂与金属或者金属表面的腐蚀产物发生电荷转移或者共用电子对,通过化学键发生吸附;混合吸附型缓蚀剂,即缓蚀剂分子在金属表面,同时通过静电引力和化学键的作用发生吸附。

当添加单一缓蚀剂无法取得预期效果时,常采用复配其他缓蚀剂的方法来协同增效。缓蚀剂间的协同效应是指同时使用两种或多种缓蚀剂,缓蚀效率明显高于单独使用任一缓蚀剂,即“1+1>2”的现象^[30]。相反,当复配使用缓蚀剂时,缓蚀效率不增反降的现象被称为缓蚀剂间的拮抗效应^[31]。目前,在植物提取物缓蚀剂的研究中,广泛采用复配方法。李向红^[32]等研究了核桃青皮和KI在1.0 mol·L⁻¹柠檬酸中对冷轧钢缓蚀的协同作用,在实验中发现:当分别单独加入核桃青皮和KI时,所得到的最大缓蚀效率分别为67.4%和69.3%;当将核桃青皮和KI复配使用时,最大缓蚀效率达到85.3%,表明该复配缓蚀剂对柠檬酸中的冷轧钢具有良好的缓蚀作用,明显优于单独使用核桃青皮或KI时的效果。

2 缓蚀剂的分类

缓蚀剂可根据其组分类型划分为无机型和有机型^[33]。无机型缓蚀剂以无机盐为主要成分(如铬酸盐、亚硝酸盐、钨酸盐、钼酸盐和磷酸盐等),这类缓蚀剂主要应用于工业酸洗过程中,其不仅能抑制金属腐蚀,还可避免金属在酸性介质中发生氢脆。此外,大部分无机型缓蚀剂在高温下能稳定存在,同时发挥缓蚀作用。铬酸盐型缓蚀剂对铜、锌、铝及其合金等具有良好的防护效果,其可以与金属离子生成不溶性沉淀物,形成钝化层来抑制金属腐蚀^[34]。然而,铬酸盐本身固有毒性^[35],会对环境和人体健康造成巨大损害,因此无法满足日益严格的环保要求。为代替铬酸盐,研究人员尝试使用其他无机型缓蚀剂,如钼酸盐、磷酸盐等,但均尚未达到铬酸盐具有的优异防护性能。有机型缓蚀剂主要包括含有 π 电子和杂原子(氮、硫、磷、氧)的有机化合物^[36],如咪唑类衍生物、膦羧酸、噻唑类衍生物、磺化木质素等,这些杂环化合物富含氮、硫、羧基等官能团,他们可通过化学键或分子间作用力,通过物理和/或化学吸附在金属表面,从而控制金属腐蚀。相比于一般的无机型缓蚀剂,虽然有机型缓蚀剂的价格较高,但其分子结构可设计性较强、作用方式较为多样、反应活性较高,可在腐蚀发生前先与金属发生物理或化学吸附,从而在金属表面形成保护膜。无机型缓蚀剂通常应用于碱性和中性环境中,而有机型缓蚀剂则更多用于酸性环境中^[28]。目前,工业应用中仍以传统有机型与无机型缓蚀剂为主。虽然传统缓蚀剂已经取得了较好的发展,但是仍存在一些局限性。传统无机型缓蚀剂中的铬酸盐^[37]、亚硝酸盐^[38]等,对环境及人体都有较大的危害,而磷酸盐等缓蚀剂会导致水体富营养化^[39]。传统有机型缓蚀剂,在合成过程中使用的部分溶剂、催化剂等既昂贵又有较大的毒性,还可能产生有害且不需要的副产物,这些缺点使得一些传统缓蚀剂无法满足绿色发展的要求^[40]。

环境友好型缓蚀剂引起了国内外研究团队的关注,其主要包括植物提取物缓蚀剂^[41-42]、离子液体^[43]、废弃药物^[44]和纳米缓蚀剂^[45]等。虽然植物提取物缓蚀剂的研究和报道较多,但其他类型的环境友好型缓蚀剂也取得了较好的研究进展。Bouknana等^[46]采用失重法和电化学极化曲线,研究了橄榄油厂废水提取物中酚类和非酚类馏分对钢在HCl(1 mol·L⁻¹)溶液中的缓蚀性能,结果表明:无论

酚类还是非酚类馏分均降低了材料的腐蚀速率,缓蚀效率分别为88.9%和89.1%,这类从工业废水中获得的提取物为寻找环境友好型缓蚀剂提供了一个方向。另外,对植物提取物进行改性,也是一种有效的途径。陈佳起等^[47]将桂圆壳合成为桂圆壳碳点和氮掺杂桂圆壳碳点,分别加入到含有Q235钢的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中,通过透射电子显微镜、X射线光电子能谱分析、失重法和电化学方法对缓蚀性能进行分析,结果表明:当桂圆壳碳点及氮掺杂桂圆壳碳点的浓度分别为100和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,缓蚀效率分别高达89.49%和92.41%。张星^[48]使用生物法对纤维素纳米纤维进行改性,同时测试了其在饱和 CO_2 盐溶液中对碳钢的缓蚀性能,其最大缓蚀效率为88.6%,表明改性后的纤维素纳米纤维是混合型缓蚀剂。此外,废弃药物也是环境友好型缓蚀剂的研究方向之一。王景博等^[49]通过失重法、极化曲线和交流阻抗等方法,研究了废弃环丙沙星、诺氟沙星、左氧氟沙星对在10% HCl和土酸介质中N80碳钢的缓蚀作用,发现这3种药物的缓蚀效率分别达到85.93%、85.21%和83.73%。Zeng等^[50]采用水热法对三聚氰胺进行改性,得到三聚氰胺改性碳点(Me-CD),并将其加入到质量分数为3.5%的NaCl溶液中,测试Me-CD对溶液中Q235钢的腐蚀控制效果,采用失重法、电化学方法及结合表面表征,结果表明Me-CD作为混合型缓蚀剂对Q235钢的缓蚀效果显著,当浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最大缓蚀效率为92.36%。王建明等^[51]模拟了锌空气电池环境,研究 Bi^{3+} 与四丁基溴化铵(TBAB)对锌电极枝晶生长行为的影响并发现, Bi^{3+} 与TBAB在一定程度上抑制了枝晶生长,同时发现二者具有显著的协同作用,对锌电极的放电行为几乎没有影响。植物提取物缓蚀剂不仅可有效地控制金属腐蚀,而且几乎不含重金属等有毒或有害组分,具有价格低廉、原料来源广泛、可完全降解等优点,具备在多种环境下服役的能力^[52-54],因此具有广阔的发展前景。

3 植物提取物缓蚀剂在不同介质中的应用

植物提取物缓蚀剂的缓蚀机理与其他缓蚀剂相同,植物的花、叶子、根、茎、果实中均含有能够作为缓蚀剂的活性物质^[55-59],这些活性物质包括类黄酮、多糖类、生物碱、有机酸、氨基酸、蛋白质、单宁等多种化合物^[34]。对于腐蚀防护至关重要的芳香环、杂环、羟基、氨基等极性官能团大量存在于这些化合物中,通过这些官能团,植物提取物缓蚀剂分子能够有效地吸附在金属表面,从而增强金属的耐

蚀性能^[60]。Alibakhshi等^[61]在NaCl溶液中添加 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 波斯甘草提取物,发现其对溶液中碳钢的缓蚀效率最高可达98.8%,通过傅里叶红外光谱分析其结构发现,提取物中的羟基、羧基和羰基官能团有可与低碳钢表面进行配位而抑制腐蚀的发生。植物提取物缓蚀剂具备诸多优点,如来源广泛、可生物降解、成本低廉等,同时官能团的存在有助于植物提取物缓蚀剂像传统缓蚀剂一样,在酸、碱、中性介质中对金属表现出较好的缓蚀性能。

3.1 酸性介质中的应用

为了去除金属部件和构件表面的锈层等物质,在工业生产中常采用喷砂和酸洗等方法进行表面处理。相较于喷砂等物理方法,酸洗对金属表面的损害较小,但是许多酸性溶液会导致金属腐蚀或氢致开裂等问题出现,此时使用植物提取物缓蚀剂可以有效地控制腐蚀过程。除了工业酸洗,缓蚀剂的最主要使用场景—油气田^[62](酸性环境),同样可用到植物提取物缓蚀剂。

罗志刚等^[63]采用索氏提取法,从刺五加叶片中制得刺五加提取物,测试其在碳钢酸性溶液中的缓蚀效果,实验结果表明:刺五加提取物是一种高效的缓蚀剂,在添加最佳浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,缓蚀效率可达97%;随着浸泡时间延长至144 h,最佳浓度下的缓蚀效率仍保持在89%以上。雷然等^[64]采用超声提取法从槐米中获得提取物,同时采用失重法和电化学法研究了槐米提取物作为缓蚀剂对在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中铝的缓蚀作用,结果表明:在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液环境中,槐米提取物显著抑制了金属铝的腐蚀,槐米提取物的浓度越高缓蚀性能越好,最大缓蚀效率可达到83.2%,由此可知槐米提取物是一种高效的缓蚀剂。Wan等^[65]将木棉叶提取物加入到 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中,测试其对溶液中Q235钢的缓蚀效果,经过电化学测试和表面分析后发现,木棉叶提取物的最大缓蚀效率达到了95%,表明木棉叶提取物是一种高效的缓蚀剂。Li等^[66]研究了十四烷基溴化吡啶基离子液体缓蚀剂(TDPB)在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中对铝的缓蚀作用并发现,在低浓度HCl溶液中TDPB表现出良好的抑制腐蚀能力,表明TDPB属于阴极型缓蚀剂。Zhou^[67]等研究了小白菊提取物对于HCl介质中碳钢的缓蚀作用,发现小白菊提取物具有良好的缓蚀效果,当提取物浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的最大缓蚀效率为98.1%。表1列出了部分植物提取物缓蚀剂在酸性环境中的缓蚀效率。

表1 部分植物提取物缓蚀剂在酸性环境中的缓蚀效率

Table 1 Corrosion inhibition efficiency of some plant extracts in acid environments

缓蚀剂来源	基底金属	溶液	最佳浓度	缓蚀效率/%	参考文献
柠檬油	低碳钢	HCl	8 mg·L ⁻¹	95	[68]
文冠果种子	N80钢	HCl	100 mg·L ⁻¹	98.5	[69]
卷心菜	X70钢	HCl	100 mg·L ⁻¹	95.87	[70]
榕叶	10号钢	HCl	200 mg·L ⁻¹	95.8	[71]
丁香叶	碳钢	H ₂ SO ₄	300 mg·L ⁻¹	83.5	[72]
艾蒿叶	碳钢	HCl	500 mg·L ⁻¹	96.4	[73]
刺槐	低碳钢	HCl	250 mg·L ⁻¹	96.42	[74]
薇甘菊	冷轧钢	Cl ₂ HCCOOH	13 g·L ⁻¹	91.2	[75]
蜂花粉	纯铜	HCl	7 g·L ⁻¹	94.5	[76]
水稻	SS-410钢	HCl	4 g·L ⁻¹	91.92	[77]

3.2 中性介质中的应用

植物提取缓蚀剂也可应用于中性介质中,其对典型的中性环境中的腐蚀,如自来水管、海上装备及集成电路中金属锡等腐蚀问题可起到缓蚀作用。与酸性环境相比,中性环境中关于植物提取物缓蚀剂的研究报道较少。

S. Sahoo等^[78]研究了番木瓜皮提取物对双相钢在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的缓蚀行为,并发现,随着番木瓜皮提取物浓度的增加,缓蚀效率最高可达98.67%。S. Nooshabadi等^[79]使用动电位极化、电化学阻抗法及表面分析技术,研究了山茶花提取物作为缓蚀剂对304不锈钢在3.5%的NaCl溶

液中的缓蚀作用,发现山茶花提取物表现出混合型缓蚀剂的特点,当其添加量为1.0 g·L⁻¹时缓蚀效率最高为86.9%。张乾等^[80]用体积分数为40%的乙醇作为浸提溶剂,从核桃青皮原料中获得核桃青皮提取物,采用失重法和电化学法研究了核桃青皮提取物对冷轧钢在NH₂SO₃H溶液中的缓蚀作用,并通过扫描电子显微镜研究了钢表面的微观形貌,结果表明在0.10 mol·L⁻¹的NH₂SO₃H溶液中核桃青皮提取物对冷轧钢产生了显著的缓蚀作用,缓蚀效率随着核桃青皮提取物浓度的增加而增大。表2列出了部分植物提取物缓蚀剂在中性环境中的缓蚀效率。

表2 部分植物提取物缓蚀剂在中性环境中的缓蚀效率

Table 2 Corrosion inhibition efficiency of some plant extracts in neutral environments

缓蚀剂来源	基底金属	溶液	最佳浓度/(mg·L ⁻¹)	缓蚀效率/%	参考文献
海藻	低碳钢	NaCl	25	75	[81]
松油脂	金属铁	NaCl	3 000	86.4	[82]
蛇床子	10号钢	NaCl	300	90	[83]
帝皇乌蓝叶	金属铁	NaCl	32	86.84	[84]
核桃绿壳	金属镁	NaCl	1 000	92.5	[85]

3.3 碱性介质中的应用

植物提取缓蚀剂在碱性环境中也得到应用,如造纸、混凝土、碱性电池、肥皂和食品制备等生产场景。碱性介质通常为NaOH溶液,而在该环境下部分金属会发生腐蚀。以铝空气电池为例,铝金属通常充当电池阳极,并形成具有耐腐蚀性的金属氧化物,然而当其暴露在碱性环境中时Al₂O₃氧化层会被破坏。

目前,已有相关研究报道了植物提取物缓蚀剂在碱性环境中的应用。T. H. Pham等^[86]从菊花冠

叶中获得提取物,并模拟铝空气电池的工作环境,将提取物加入该环境中,通过氢气释放试验和各种电化学测试来进行实验和分析,发现菊花冠叶提取物在铝表面形成的保护膜表现出了良好的缓蚀作用,随着菊花冠叶提取物浓度的提高,缓蚀效率也随之提高,最高可达95.12%,表明该提取物为阴极型缓蚀剂。Singh等^[87]从荜拔中获得提取物,并将其加入到含有铝合金的1 mol·L⁻¹的NaOH溶液中,通过失重法、电化学方法测试其缓蚀效果,结果表明荜拔提取物是一种高效的混合型缓蚀剂,对于NaOH中的铝合金的缓蚀效率最高可达94%。O. K. Abiola

等^[88]使用陆地棉提取物验证其在NaOH溶液中对铝的防护作用,结果表明该提取物的缓蚀效率最高

可达92%。表3列出了部分植物提取物缓蚀剂在碱性环境中的缓蚀效率。

表3 部分植物提取物缓蚀剂在碱性环境中的缓蚀效率

Table 3 Corrosion inhibition efficiency of some plant extracts in alkaline environments

缓蚀剂来源	基底金属	溶液	最佳浓度/(g·L ⁻¹)	缓蚀效率/%	参考文献
指甲花	碳钢	以Ca(OH) ₂ 、NaCl为主	0.2	93	[89]
五角金花叶	碳钢	以KOH、NaCl为主	1.0	91.2	[90]
羽衣甘蓝	金属铝	NaOH	2.0	89.61	[91]
黄梁木皮	铝合金	NaOH	0.6	87	[92]
玉米谷蛋白粉提取物	碳钢	以KOH、NaCl为主	1.0	88.1	[93]

4 结语与展望

随着腐蚀控制技术的不断升级,腐蚀成本逐步降低,缓蚀剂的研究与开发也朝着环境友好的方向发展。植物提取物缓蚀剂已有数十年的发展历程^[94-95],相关文献报道在近十年里呈现了爆发式增长^[96]。植物提取物来源广泛、原料廉价、缓蚀效率较好,并且能有效地变废为宝,在酸、碱、中性环境中植物提取物均能有效地控制金属腐蚀。虽然,植物提取物缓蚀剂已被证明可替代部分传统缓蚀剂,但仍存在一些待解决的问题。

(1)现有研究中提取的植物提取物成分冗杂,缺乏对植物提取物缓蚀剂中有效缓蚀成分的准确测定。因此,希望研发出更为先进的分离、提纯等设备,以及提出更适合的热力学理论,来准确计算缓蚀剂的吸附热力学参数。

(2)关于植物提取物缓蚀剂理化性质稳定性方面的文献较少,以及其维持长期缓蚀效果的可行性未深入研究,在进行实验时应考虑这些因素,对于植物提取物缓蚀剂的大规模应用有着重要意义。

参考文献:

- [1] 方百友,贺泽邦,范士洋,等.带油状态下不同冷轧汽车板的腐蚀行为[J].钢铁研究学报,2018,30(2):113-119.
- [2] 张鸣,戴凤英.铝合金窗腐蚀破坏原因分析[J].材料研究与应用,2012,6(4):282-285.
- [3] 杨恒,吴开明,王宇航,等.高强度海工钢中腐蚀活性夹杂物与耐海水腐蚀性能研究[J].钢铁研究学报,2021,33(7):610-618.
- [4] 何静,杨纯田,李中.建筑行业微生物腐蚀与防护研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2021,41(2):151-160.
- [5] LU K. The future of metals [J]. Science, 2010, 328(5976): 319-320.
- [6] 史显波,严伟,单以银,等.耐微生物腐蚀管线钢新材料的研究与发展[J].钢铁研究学报,2020,32(12):1044-1049.

- [7] 田金龙,沈少波,侯全起,等.碳钢表面有机硅-铝粉复合涂层耐高温耐海水腐蚀性能的研究[J].材料研究与应用,2018,12(4):261-266.
- [8] 赵伊,曹京宜,方志刚,等.A517Gr.Q海工钢在模拟海洋飞溅区的腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2022,42(6):921-928.
- [9] LIU Z Y, LI X G, CHENG Y F. Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization [J]. Electrochim Acta, 2012, 60: 259-263.
- [10] YE Y W, ZHANG D W, LI J Y, et al. One-step synthesis of superhydrophobic polyhedral oligomeric silsesquioxane-graphene oxide and its application in anti-corrosion and anti-wear fields [J]. Corrosion Science, 2019, 147: 9-21.
- [11] 侯保荣,张盾,王鹏.海洋腐蚀防护的现状与未来[J].中国科学院院刊,2016,31(12):1326-1331.
- [12] HAN B, ZHENG L, YU S. Evaluation of diagnostic ratios of phenanthrenes and chrysenes for the identification of severely weathered spilled oils from the simulation weathering and the Sinopec pipeline explosion at Huangdao, 2013 [J]. RSC Adv, 2018, 8(56): 32164-32171.
- [13] 侯保荣.腐蚀成本与经济发展[J].中国科技产业,2020(2):21-22.
- [14] 马秀敏,郑萌,徐玮辰,等.腐蚀成本及控制策略研究[J].海洋科学,2021,45(2):161-168.
- [15] 马秀敏,朱桂雨,路东柱,等.我国腐蚀管理体系研究[J].中国工程科学,2022,24(1):190-197.
- [16] 林锐,刘朝辉,王飞,等.镁合金表面改性技术现状研究[J].表面技术,2016,45(4):124-131.
- [17] 张超智,蒋威,李世娟,等.海洋防腐涂料的最新研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2016,28(3):269-275.
- [18] KIM S J, OKIDO M, MOON K M. An electrochemical study of cathodic protection of steel used for marine structures [J]. Korean J Chem Eng, 2003, 20(3): 560-565.

- [19] GABELLE C, BARAUD F, BIREE L, et al. The impact of aluminium sacrificial anodes on the marine environment: A case study [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(10): 2088-2095.
- [20] 沈坚, 何晓宇, 侯保荣, 等. 交通基础设施腐蚀的现状[J]. *水运工程*, 2022(9): 15-21.
- [21] FAYOMI O S I, AKANDE I G, ODIGIE S. Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: An overview [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1378(2): 22-37.
- [22] VERMA C, OLASUNKANMI L O, OBOT I B, et al. 2,4-diamino-5-(phenylthio)-5H-chromeno [2,3-b] pyridine-3-carbonitriles electrochemical, surface morphology and theoretical studies [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 53933-53948.
- [23] ANTONIJEVIC M M, MILIC S M, PETROVIC M B. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1228-1237.
- [24] DUONG N T, HANG T T X, NICOLAY A, et al. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors [J]. *Prog Org Coat*, 2016, 101: 331-341.
- [25] MERESHT E S, FARAHANI T S, NESHATI J. 2-butyn-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution [J]. *Corrosion Science*, 2012, 54: 36-44.
- [26] MOREHOUSE C K, HAMER W J, VINAL G W. Effect of inhibitors on the corrosion of zinc in dry cell electrolytes [J]. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 1948, 40(2): 151-161.
- [27] HACKERMAN N, SCHMIDT H R. The adsorption of organic corrosion inhibitors on iron and steel surfaces [J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1949, 53(5): 629-638.
- [28] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第三版) [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008(3): 165.
- [29] 何新快, 陈白珍, 张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望 [J]. *材料保护*, 2003(8): 1-3.
- [30] 李向红, 邓书端, 木冠南, 等. 缓蚀协同效应研究现状及展望 [J]. *清洗世界*, 2006(12): 18-23.
- [31] 叶康民. 缓蚀剂的协同效应 [J]. *材料保护*, 1990 (Z1): 37-39.
- [32] 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.
- [33] FONTANA M G. *Corrosion engineering* [M]. United States: McGraw Hill Book Co., 1986.
- [34] UMOREN S A, SOLOMON M M, OBOT I B, et al. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals [J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, 76: 91-115.
- [35] TUMOLO M, ANCONA V, DE PAOLA D, et al. Chromium pollution in european water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(15): 5438.
- [36] LI H G, ZHANG Y B, LI C H, et al. Cutting fluid corrosion inhibitors from inorganic to organic: Progress and applications [J]. *Korean J Chem Eng*, 2022, 39 (5): 1107-1134.
- [37] SINKO J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings [J]. *Prog Org Coat*, 2001, 42(3-4): 267-282.
- [38] CHENG C H, SU Y L, MA H L, et al. Effect of nitrite exposure on oxidative stress, DNA damage and apoptosis in mud crab (*Scylla paramamosain*) [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 8.
- [39] KUMAR P S, KORVING L, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis [J]. *Water Research X*, 2019, 4: 10029.
- [40] RAJA P B, SETHURAMAN M G J M L. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review [J]. 2008, 62(1): 113-116.
- [41] LIAO B, LUO Z, WAN S, et al. Insight into the anti-corrosion performance of *acanthopanax senticosus* leaf extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium [J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, 117: 238-246.
- [42] WAN S, WEI H, QUAN R, et al. Soybean extract firstly used as a green corrosion inhibitor with high efficacy and yield for carbon steel in acidic medium [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115354.
- [43] SHEHATA O S, KHORSHEED L, ATTIA A. Green corrosion inhibitors, past, present, and future [M]. *Corrosion Inhibitors: Principles and Recent Applications*, 2017.
- [44] GECE G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53 (12): 3873-3898.
- [45] 胡文滨, 廖伯凯, 郭兴蓬. 碳基纳米缓蚀剂的研究进展 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(5): 776-784.
- [46] BOUKNANA D, HAMMOUTI B, MESSALI M, et al. Phenolic and non-phenolic fractions of the olive oil mill wastewaters as corrosion inhibitor for steel in HCl medium [J]. 2014(1): 1-19.
- [47] 陈佳起, 侯道林, 肖晗, 等. 酸性介质中桂圆壳碳点

- 对碳钢的缓蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(4): 629-637.
- [48] 张星. 生物法改性纤维素纳米纤维制备高效CO₂缓蚀剂[J]. 装备环境工程, 2021, 18(12): 96-101.
- [49] 王景博, 陈鹏, 陈武. 喹诺酮类药物在油田酸化介质中的缓蚀性能研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2017, 32(3): 110-115.
- [50] ZENG Y, KANG L, WU Y, et al. Melamine modified carbon dots as high effective corrosion inhibitor for Q235 carbon steel in neutral 3.5 wt% NaCl solution[J]. J Mol Liq, 2022, 349: 118108.
- [51] 王建明, 张莉, 张春, 等. Bi³⁺和四丁基溴化铵对碱性可充锌电极枝晶生长行为的影响[J]. 功能材料, 2001(1): 45-47.
- [52] 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.
- [53] VERMA C, EBENSO E E, QURAISHI M A. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview [J]. J Mol Liq, 2017, 233: 403-414.
- [54] RANI B E A, BASU B B J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview [J]. International Journal of Corrosion, 2012, 2012: 1-15.
- [55] LAHMADY S, ANOR O, FORSAL I, et al. Electrochemical examination of an eco-friendly corrosion inhibitor "almond flower extract" for carbon steel in acidic medium (1 M HCl) [J]. Anal Bioanal Electrochem, 2022, 14(3): 303-318.
- [56] ZBULJ K, HRNCEVIC L, BILIC G, et al. Dandelion-root extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-saturated brine solution [J]. Energies, 2022, 15(9): 3015.
- [57] TAN B C, XIANG B, ZHANG S T, et al. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium [J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 582: 918-931.
- [58] OYEWOLE O, OSHIN T A, ATOTUOMA B O. Corchorus olitorius stem as corrosion inhibitor on mild steel in sulphuric acid [J]. Heliyon, 2021, 7(4): 7.
- [59] 周宗怡, 李诗莹, 廖伯凯, 等. 甘草渣提取物复配缓蚀剂对铜酸性介质中的缓蚀行为研究[C]. 昆明: 中国腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会, 2022
- [60] ISSAADI S, DOUADI T, ZOUAOU A, et al. Novel thiophene symmetrical schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media [J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1484-1488.
- [61] ALIBAKHSHI E, RAMEZANZADEH M, HADDADI S A, et al. Persian liquorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 210: 660-672.
- [62] 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.
- [63] 罗志刚, 万闪, 廖伯凯, 等. 刺五加提取物作为盐酸溶液中碳钢高效绿色缓蚀剂研究[C]. 昆明: 中国腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会, 2022.
- [64] 雷然, 石成杰, 李向红. 槐米提取物对Al在HCl溶液中的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(6): 939-947.
- [65] WAN S, ZHANG T, CHEN H, et al. Kapok leaves extract and synergistic iodide as novel effective corrosion inhibitors for Q235 carbon steel in H₂SO₄ medium [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 178: 114649.
- [66] LI X, DENG S, FU H. Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1529-1536.
- [67] ZHOU Z, MIN X, WAN S, et al. A novel green corrosion inhibitor extracted from waste feverfew root for carbon steel in H₂SO₄ solution [J]. Results in Engineering, 2023, 17: 100971.
- [68] ASADI N, RAMEZANZADEH M, BAHLAKEH G, et al. Utilizing lemon balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, monte carlo and quantum mechanics study [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 95: 252-272.
- [69] 杨秀芳, 谢文琦, 张鑫, 等. 文冠果种子油酸洗缓蚀剂及其缓蚀性能分析[J]. 广州化工, 2022(5): 58-60.
- [70] SUN X, QIANG Y, HOU B, et al. Cabbage extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for X70 steel in hydrochloric acid medium [J]. J Mol Liq, 2022, 362: 119733.
- [71] WANG Q, TAN B, BAO H, et al. Evaluation of ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media [J]. Bioelectrochemistry, 2019, 128: 49-55.
- [72] SILVA M V L D, POLICARPIE D B, 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.

- [73] WANG Q, LIU L, ZHANG Q, et al. Insight into the anti-corrosion performance of artemisia argyi leaves extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2022, 27:100710.
- [74] BASKAR P, RATHINAPRIYA P, PRABAKARAN M. Use of trochodendron aralioides extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solutions [J]. Processes, 2022, 10(8):1480.
- [75] DU P, DENG S, LI X. Mikania micrantha extract as a novel inhibitor for the corrosion of cold rolled steel in Cl_2HCCOOH solution [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 2526-2545.
- [76] AHMED R K, ZHANG S. Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid [J]. J Mol Liq, 2020, 316:113849.
- [77] BHARDWAJ N, SHARMA P, KUMAR V. Oryza sativa plant extract in 15% hydrochloric acid as a green corrosion inhibitor on the surface of stainless steel 410 [J]. Tenside Surfactants Detergents, 2022, 59(1): 81-94.
- [78] SAHOO S, NAYAK S, SAHOO D, et al. Corrosion inhibition behavior of dual phase steel in 3.5 wt% NaCl solution by carica papaya peel extracts [C]. Elsevier: Amsterdam, 2019.
- [79] SHABANI-NOOSHABADI M, GHANDCHI M S. Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl [J]. J Ind Eng Chem, 2015, 31: 231-237.
- [80] 张乾, 徐昕, 李向红. 核桃青皮提取物对 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{H}$ 溶液中冷轧钢的缓蚀作用研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2020, 40(6): 153-159.
- [81] KOKILARAMANI S, RAJASEKAR A, ALSALHI M S, et al. Characterization of methanolic extract of seaweeds as environmentally benign corrosion inhibitors for mild steel corrosion in sodium chloride environment [J]. J Mol Liq, 2021, 340:117011.
- [82] BARBOUCHI M, BENZIDIA B, AOUIDATE A, et al. Theoretical modeling and experimental studies of Terebinth extracts as green corrosion inhibitor for iron in 3%NaCl medium [J]. Journal of King Saud University-Science, 2020, 32(7): 2995-3004.
- [83] FOU DA A E A S, EISSA M. Adenium obesum extract as a safe corrosion inhibitor for C-steel in NaCl solutions: investigation of biological effects [J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2020, 6(4):104.
- [84] SUDIARTI T, YULIANTI Y, SUPRIADIN A. The effect of concentration and temperature on the activities of kenikir (cosmos caudatus) leaf extract as iron corrosion inhibitor in electrolyte solution of NaCl [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1869(1):12017.
- [85] WU Y, ZHANG Y, JIANG Y, et al. Exploration of walnut green husk extract as a renewable biomass source to develop highly effective corrosion inhibitors for magnesium alloys in sodium chloride solution: Integrated experimental and theoretical studies [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626:126969.
- [86] PHAM T H, LEE W H, KIM J G. Chrysanthemum coronarium leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for aluminum anode in aluminum-air battery [J]. J Mol Liq, 2022, 347: 12.
- [87] SINGH A, AHAMAD I, QURAIISHI M A. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution [J]. Arab J Chem, 2016(9): S1584-S1589.
- [88] ABIOLA O K, OTAIGBE J O E, KIO O J. Gossipium hirsutum extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1879-1881.
- [89] BRIXI N K, CHERIF R, BEZZAR A, et al. Effectiveness of henna leaves extract and its derivatives as green corrosion inhibitors of reinforcement steel exposed to chlorides [J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2021, 26(12): 5912-5930.
- [90] WANG Q, WU X, ZHENG H, et al. Evaluation for Fatsia japonica leaves extract (FJLE) as green corrosion inhibitor for carbon steel in simulated concrete pore solutions [J]. Journal of Building Engineering, 2023, 63:105568.
- [91] PHAM T H, LEE W H, KIM J G. Effect of collard greens extract as an electrolyte additive on the performance of aluminum-air batteries [J]. J Electrochem Soc, 2021, 168(8): 10.
- [92] CHAUBEY N, SINGH V K, SAVITA, et al. Corrosion inhibition of aluminium alloy in alkaline media by neolamarkia cadamba bark extract as a green inhibitor [J]. Int J Electrochem Sci, 2015, 10(1): 504-518.
- [93] ZHANG Z, BA H, WU Z. Sustainable corrosion inhibitor for steel in simulated concrete pore solution by maize gluten meal extract: Electrochemical and adsorption behavior studies [J]. Construction and Building Materials, 2019, 227:117080.
- [94] 郭稚弧, 唐和清, 张红卫, 等. 几种植物萃取液对碳钢腐蚀的抑制作用[J]. 材料保护, 1989(2): 9-12.
- [95] QURAIISHI M A, JAMAL D. Technical Note: CAHMT—A new and eco-friendly acidizing corrosion

inhibitor [J]. Corrosion, 2000, 56(10): 983-985.
[96] SALLEH S Z, YUSOFF A H, ZAKARIA S K, et al. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous

metal alloys: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 304: 23.

Recent Advances on Plant Extract-Based Corrosion Inhibitors

CHU Tianshu, WAN Shan, LIAO Bokai*, GUO Xingpeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Corrosion remains an inevitable challenge in the development of technology and engineering, causing irreparable significant global losses. Researchers have also developed various solutions to mitigate metal corrosion, among which the corrosion inhibitor protection method stands out as an effective method. Traditional corrosion inhibitors have long held a dominant position in industrial applications and received significant for research and development. With the deepening of green development in China, traditional corrosion inhibitors that pose a threat to the environment and human health are becoming increasingly difficult to meet development needs. Low toxicity or even non-toxic plant extract corrosion inhibitors have gradually become a research focus and hotspot. In recent decades, preliminary research results have been achieved on plant extract corrosion inhibitors. This article systematically summarizes the mechanism and classification of corrosion inhibitors, explains the mechanism of action of plant extract corrosion inhibitors, outlines its research progress in acid, alkali, and neutral service environments, and summarizes the shortcomings and corresponding prospects in its development.

Keywords: corrosion inhibitor; plants extracts; eco-friendly; research progress; prospect

(学术编辑:褚欣)