

核桃青皮提取物对冷轧钢在一氯乙酸中的缓蚀性能研究

雷 然,秦浩然,李向红*

(西南林业大学化学工程学院,云南昆明650224)

摘要:利用失重法、电化学法、扫描电子显微镜(SEM)研究了0.5 mol/L一氯乙酸溶液中核桃青皮提取物(WGHE)对冷轧钢的缓蚀性能。结果表明,WGHE具有显著的腐蚀抑制作用,当WGHE质量浓度为100 mg/L时,20、30、40、50℃下缓蚀率(η_w)分别达到89.6%、92.0%、93.4%和93.2%;电化学极化曲线分析表明,阴极和阳极极化曲线均向腐蚀电流小的方向移动,表明WGHE为混合抑制型缓蚀剂;Nyquist图谱为单一压缩容抗弧,添加WGHE后,钢/酸界面的电荷转移电阻增大,腐蚀反应速率减缓;通过SEM形貌可观察到WGHE能有效降低一氯乙酸对冷轧钢表面的腐蚀。

关键词:核桃青皮提取物;冷轧钢;一氯乙酸;缓蚀;吸附

中图分类号:TQ047.6;TQ133.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0114-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.024

Corrosion inhibition of green Walnut Husk extracts on cold rolled steel in monochloroacetic acid

LEI Ran, QIN Hao-ran, LI Xiang-hong*

(College of Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: Corrosion inhibition performance of walnut green peel extracts (WGHE) for cold rolled steel (CRS) in a 0.5 mol·L⁻¹ monochloroacetic acid solution is investigated by means of weight loss, electrochemical methods and scanning electron microscope (SEM). The results show that WGHE has remarkable corrosion inhibition effect. When the concentration of WGHE is 100 mg·L⁻¹, the inhibition efficiency(η_w) values are 89.6%, 92.0%, 93.4% and 93.2% at 20°C, 30°C, 40°C and 50°C, respectively. From analysis on electrochemical polarization curves, both cathodic and anodic polarization curves shift to the direction of low corrosion current, indicating that WGHE is a mixed-type inhibitor. Nyquist pattern is a single depressed capacitive arc. With the addition of WGHE, the charge transference resistance increases, which leads to a slowed corrosion reaction rate. SEM morphologies confirm that the corrosion of CRS can effectively be retarded by WGHE.

Key words: green walnut husk extracts; cold rolled steel; monochloroacetic acid; corrosion inhibition; adsorption

随着各国对钢铁材料需求不断增加,腐蚀问题造成严重的经济损失和安全隐患。钢铁材料防腐蚀的方法很多,可在其表面使用防腐涂层包覆以阻断铁与氧、酸等接触^[1];在钢铁材料中添加或者减少一些元素提高其抑制腐蚀的能力^[2];向钢铁材料所处环境介质中添加缓蚀剂以抑制腐蚀^[3]。缓蚀剂应用最广泛,但多数污染环境,具有生物毒性被禁用,所以开发绿色环保型缓蚀剂是金属防腐蚀的热点。从植物中制备提取物作缓蚀剂因绿色环保、价廉高效受到研究者关注^[4],如利用银杏叶^[5]、薄荷叶^[6]、空心莲子草^[7]等提取物对金属防腐蚀进行研究。

我国的核桃种植面积和年产量居世界第一^[8]。

核桃加工时产生大量果皮即核桃青皮作为废弃物被丢弃,核桃青皮提取物作为植物缓蚀剂对钢材进行腐蚀抑制,可减小环境污染,开发农林废弃物的利用价值。以有机酸为介质研究植物缓蚀剂缓蚀性能的报道较少,核桃青皮提取物(WGHE)作为缓蚀剂对冷轧钢在有机酸中缓蚀性能的研究可为其开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

冷轧钢(厚度为0.07 mm),其中Mn质量分数为0.3%,Al质量分数为0.03%,C质量分数为0.07%,Si质量分数为0.01%,P质量分数为

收稿日期:2021-02-23;修回日期:2021-04-06

基金项目:国家自然科学基金(51761036);国家级及云南省大学生创新创业训练计划项目(201910677014);云南省万人计划“青年拔尖人才”专项(51900109);云南省基础研究计划杰出青年项目(202001AV070008)

作者简介:雷然(1981-),男,博士研究生,实验师,研究方向为植物缓蚀剂,1025593212@qq.com;李向红(1981-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为植物缓蚀剂,通讯联系人,xianghong-li@163.com。

0.01%, S 质量分数为 0.01%; 核桃青皮采自大理漾濞; 无水乙醇 (C_2H_5OH)、一氯乙酸 ($ClCH_2COOH$)、石油醚, 均为分析纯。

1.2 核桃青皮提取物的制备

称取一定量核桃青皮粉末于 500 mL 烧杯中, 以料液比 1:30 加入 40% 的乙醇溶液于超声波提取仪中进行提取, 提取液经过滤抽滤后得到滤液, 二次提取后, 合并滤液, 总提取液减压浓缩至一定体积。加入等体积的石油醚在浓缩液里进行萃取分层, 下层液继续加入等体积的石油醚萃取, 反复萃取数次直至上层液无色, 取下层液减压浓缩至小体积, 将浓缩液进行真空干燥后得到 WGHE, 备用。

1.3 失重法缓蚀性能测试

分别利用 120#、600# 和 1 500# 的砂纸打磨 25.0 mm×20 mm×0.6 mm 的钢片试样, 打磨好后用丙酮擦拭, 干燥备用。精确称量钢片试样, 将玻璃钩挂好的钢片分别浸没于添加 250 mL 和未添加 WGHE 的 0.5 mol/L $ClCH_2COOH$ 中, 置于恒温水浴环境下反应 12 h 取出洗涤烘干称重, 计算缓蚀率 (η_w):

$$\eta_w = [(W_0 - W)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 为钢片在未添加缓蚀剂的 0.5 mol/L $ClCH_2COOH$ 中浸泡 12 h 后的质量损失, g; W 为钢片在含有 WGHE 的 0.5 mol/L $ClCH_2COOH$ 中浸泡 12 h 后的质量损失, g。

1.4 电化学法缓蚀性能测试

选用参比电极为饱和甘汞电极、辅助电极为 Pt 电极、工作电极为钢电极的三电极测试系统, 利用 PARSTAT2273 电化学工作站 (美国普林斯顿公司生产) 进行电化学极化曲线和阻抗谱的测试, 工作电极面积为 10.0 mm×10.0 mm, 动电位极化扫描范围为 -250~250 mV (相对于开路电位), 扫描速率为 0.5 mV/s, 阻抗谱测试频率在 0.01~10⁵ Hz。将工作电极浸入 250 mL $ClCH_2COOH$ 溶液中 2 h 后进行测试。通过极化曲线测试缓蚀率 (η_p), 电化学阻抗谱 (EIS) 测试缓蚀率 (η_R), 其计算式分别为:

$$\eta_p = [(i_{corr(o)} - i_{corr(inh)})/i_{corr(o)}] \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_R = [(R_{t(inh)} - R_{t(o)})/R_{t(inh)}] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $i_{corr(o)}$ 为工作电极在未含 WGHE 的一氯乙酸溶液中的腐蚀电流密度; $i_{corr(inh)}$ 为工作电极在含有 WGHE 的一氯乙酸溶液中的腐蚀电流密度; $R_{t(o)}$ 为工作电极在不含 WGHE 的一氯乙酸溶液中的电荷转移电阻; $R_{t(inh)}$ 为工作电极在含有 WGHE 的一氯乙酸溶液中的电荷转移电阻。

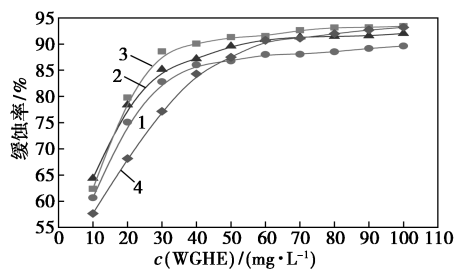
1.5 扫描电子显微镜 (SEM) 测试

将钢片打磨处理后 (参照 1.3 节所述的失重法), 在 40℃ 恒温条件下分别浸泡于不含或含有 WGHE 缓蚀剂的 0.5 mol/L 的 $ClCH_2COOH$ 溶液中 12 h 后取出, 再用蒸馏水洗净干燥备用。利用 Zeiss Sigma 500 扫描电子显微镜进行表面微观形貌测试表征。

2 结果与分析

2.1 WGHE 对钢的缓蚀效果

不同温度下 0.5 mol/L $ClCH_2COOH$ 溶液中, η_w 和 WGHE 质量浓度的关系曲线如图 1 所示。由图 1 中可以看出, η_w 随 WGHE 质量浓度的升高而增大, 当 WGHE 质量浓度增大到一定时, η_w 改变趋于平缓, 这是由于当 WGHE 质量浓度达到一定程度时, 钢片表面对 WGHE 的吸附量趋于饱和。质量浓度为 100 mg/L 时, 在 20、30、40、50℃ 下 η_w 分别可达到 89.6%、92.0%、93.4% 和 93.2%, 缓蚀效果较好。



1—20℃; 2—30℃; 3—40℃; 4—50℃

图 1 不同温度下 0.5 mol/L $ClCH_2COOH$ 溶液中缓蚀率和 WGHE 质量浓度之间的变化关系

2.2 WGHE 在钢表面的吸附等温式以及标准吸附 Gibbs 自由能

利用 Langmuir 吸附等温式对失重法得到的实验数据进行拟合^[9]:

$$c/\theta = 1/K + c \quad (4)$$

式中: c 为 WGHE 的质量浓度, mg/L; K 为吸附平衡常数, L/mg; θ 为表面覆盖度, 其数值近似与 η_w 相等。

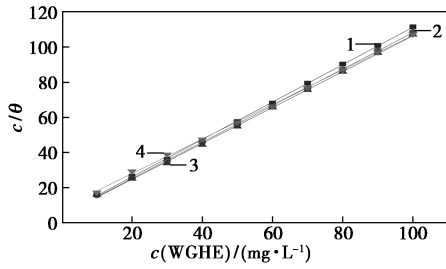
WGHE 在钢表面的标准吸附 Gibbs 自由能 (ΔG^0) 为^[10]:

$$K = (1/c_{\text{solvent}}) \exp(\Delta G^0/RT) \quad (5)$$

式中: R 为气体常数, 8.314 J/(K·mol); T 为失重法测试的热力学温度, K; c_{solvent} 为溶剂水的质量浓度, mg/L, 由于本体系为稀溶液体系, 故在此处取其近似值 1.0×10^6 mg/L^[10]。

不同温度下 $c/\theta - c$ 的拟合曲线如图 2 所示,

c/θ - c 线性拟合参数及标准吸附 Gibbs 自由能如表 1 所示。



1—20℃; 2—30℃; 3—40℃; 4—50℃

图 2 不同温度下 c/θ - c 的拟合直线

表 1 c/θ - c 线性拟合参数及标准吸附 Gibbs 自由能

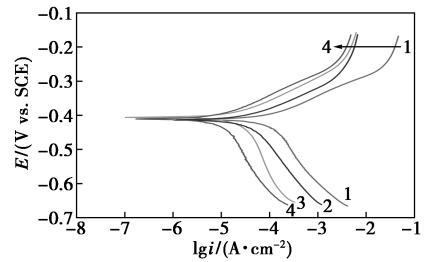
$T/^\circ\text{C}$	r^2	斜率	截距	$K/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
20	0.9997	1.06	4.86	0.2058	-29.80
30	0.9998	1.04	4.45	0.2247	-31.04
40	0.9994	1.02	4.33	0.2309	-32.14
50	0.9993	0.98	8.39	0.1192	-31.39

由图 2 和表 1 中可以看出, WGHE 在钢片表面吸附符合 Langmuir 吸附等温式。拟合的 c/θ 与 c 在不同温度下的线性关系都较好, 线性回归系数 (r^2) 和直线斜率也都接近 1。 K 在不同温度下的大小顺序为 $K_{40^\circ\text{C}} > K_{30^\circ\text{C}} > K_{20^\circ\text{C}} > K_{50^\circ\text{C}}$, 与图 1 中不同温度下 η_w 规律保持一致。在 20~50℃ 间 ΔG^0 在 -30 kJ/mol 附近波动, ΔG^0 为负值说明钢表面 WGHE 的吸附是自发的, 且 ΔG^0 绝对值在 20~40 kJ/mol 之间, 表明 WGHE 在钢表面的吸附行为是物理和化学吸附结合的混合吸附方式。温度较高时, ΔG^0 的绝对值相对大一些, 说明随着温度的升高, 吸附作用更明显。

2.3 钢在 ClCH_2COOH 溶液中添加 WGHE 前后的动电位极化曲线

20℃ 时冷轧钢在不含和含不同质量浓度 WGHE 的 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的动电位极化曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 在 20℃ 时, 当加入不同质量浓度的 WGHE 后, 阴阳两极的极化曲线均向左移动, 腐蚀电流密度减小, WGHE 为混合抑制型缓蚀剂。20℃ 时 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中添加不同质量浓度的 WGHE 的钢的动电位极化曲线拟合的电化学参数如表 2 所示。

由表 2 中可以看出, 添加 WGHE 前后, E_{corr} 没有明显改变, 说明 WGHE 的加入没有改变钢在 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的腐蚀机理, 电化学作用机理为“几何覆盖效应”^[11]。随着加入 WGHE



1—blank; 2—10 mg/L; 3—50 mg/L; 4—100 mg/L

图 3 冷轧钢在不同质量浓度 WGHE 的 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的动电位极化曲线

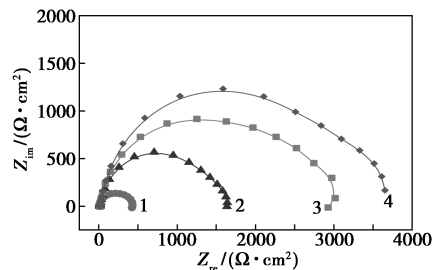
表 2 20℃ 时冷轧钢在不同质量浓度 WGHE 的 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的动电位极化曲线参数

$c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta_p/\%$
0	517	329	137	321	—
10	513	137	166	401	58.35
50	506	64	225	363	80.54
100	514	28	169	277	91.49

质量浓度的增加, 腐蚀电流密度 (i_{corr}) 显著下降, 当 WGHE 质量浓度为 100 mg/L, η_p 可达 91.5%, 再次说明 WGHE 在 0.5 mol/L 一氯乙酸溶液中对钢的缓蚀作用良好。与空白一氯乙酸相比, 添加 WGHE 的缓蚀溶液中的阴极 Tafel 斜率 (b_c) 和阳极 Tafel 斜率 (b_a) 变化较为显著, 进一步表明 WGHE 在钢表面吸附后对阴、阳极的极化变化幅度发生了明显改变。

2.4 钢在 ClCH_2COOH 溶液中添加 WGHE 前后的 EIS

20℃ 时 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中分别不添加 WGHE 和添加不同质量浓度的 WGHE 的钢的 Nyquist 图谱如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 阻抗谱呈单一容抗弧, 当 WGHE 质量浓度增大, 容抗弧半径增大, 说明 ClCH_2COOH 与钢电极表面间电荷转移受到限制, 阻碍了腐蚀反应, 且缓蚀作用随着



1—空白; 2—10 mg/L; 3—50 mg/L; 4—100 mg/L

图 4 冷轧钢在不同质量浓度 WGHE 的 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的 EIS

WGHE 质量浓度的增大越明显。

容抗弧不是完整半圆,表明电极表面存在粗糙不均匀或介质溶液中分子在电极表面吸脱附引起的频率弥散效应。针对弥散效应的容抗弧,拟合 EIS 实验数据等效电路图模型,结果如图 5 所示,其中 Q 为常相位角元件(包含弥散效应系数 a), R_s 为测试溶液的电阻, R_i 为钢/酸界面发生腐蚀反应的电荷转移电阻。

钢/酸溶液的界面双电层电容(C_{dl})与 Q 存在如下关系式^[12]:

$$C_{dl} = Q \times (2\pi f_{\max})^{a-1} \quad (6)$$

式中: f_{\max} 为 Nyquist 图谱上虚轴(Z_{im})最大值时的最大特征频率,Hz。

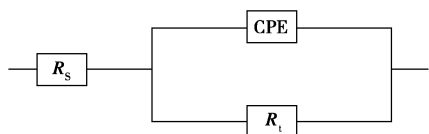


图 5 拟合 EIS 实验结果的有效电路图模型

EIS 拟合参数如表 3 所示。

表 3 20℃时冷轧钢在不同质量浓度 WGHE 的 0.50 mol/L ClCH₂COOH 中的 EIS 拟合参数

$c/(mg \cdot L^{-1})$	0	10	50	100
$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	2.8	13.8	13.9	15.8
$R_i/(\Omega \cdot cm^2)$	414	1556	2768	3428
$Q/(\mu\Omega^{-1} \cdot s^a \cdot cm^{-2})$	515	109	92	78
a	0.8306	0.8615	0.8577	0.8160
f_{\max}/Hz	0.85	1.49	0.85	0.85
$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	388	80	73	59
χ^2	9.07×10^{-3}	2.52×10^{-3}	8.49×10^{-3}	4.62×10^{-3}
$\eta_R/\%$	—	73.4	85.0	87.9

由表 3 中可以看出,添加 WGHE 前的 0.50 mol/L ClCH₂COOH 溶液电阻较小,电导率较高。添加 WGHE 后 R_i 急剧上升,当添加 100 mg/L WGHE 时, R_i 增至 3 428 $\Omega \cdot cm^2$,缓蚀率(η_R)为 87.9%,故 WGHE 具有优良的缓蚀性能。此外,弥散效应系数(a)小于 1,进一步证实了研究体系中存在频率弥散效应,且缓蚀体系的 a 偏离 1 的程度增大,故缓蚀体系中的频率弥散效应增强,这与缓蚀剂分子在钢表面的吸附有关。此外,与未添加缓蚀剂的 ClCH₂COOH 相比,添加 WGHE 后另外 2 个参数 Q 和 C_{dl} 都下降,原因可用 Helmholtz 双电层模型公式解释^[13]:

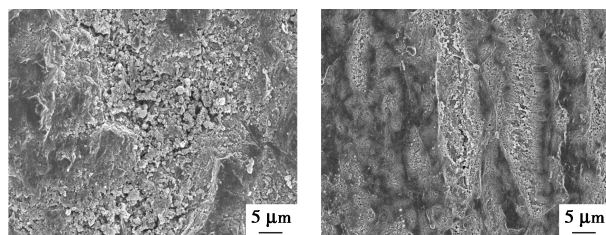
$$C_{dl} = (\varepsilon^0 \varepsilon / d) S \quad (7)$$

式中: ε^0 为真空介电常数; ε 为电解质溶液的介电常

数; S 为电极的有效面积; d 为保护膜层的厚度。 C_{dl} 降低是介电常数较小的缓蚀剂分子在钢表面吸附时驱替了介电常数较大的水分子,或是缓蚀剂分子在钢/酸界面上的双电层厚度增大。

2.5 钢表面的 SEM 分析

钢表面的 SEM 微观形貌图如图 6 所示。由图 6 (a)中可以看出,40℃时 0.5 mol/L ClCH₂COOH 溶液中浸泡钢片 12 h 后钢片表面严重腐蚀,且腐蚀产物膜层疏松有空隙,故腐蚀介质可以通过空隙到达钢的基体表面,持续对钢表面腐蚀。由图 6(b)中可以看出,当加入 100 mg/L WGHE 在 0.5 mol/L ClCH₂COOH 中浸泡 12 h 后,钢表面形貌相对平整,说明加入 WGHE 可减缓 ClCH₂COOH 对钢的腐蚀速率,表明 WGHE 对钢的缓蚀性能良好。

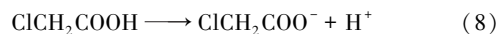


(a) 钢片在 40℃时 0.5 mol/L ClCH₂COOH 溶液中腐蚀浸泡 12 h
(b) 钢片在 40℃时 0.5 mol/L ClCH₂COOH 溶液中添加 100 mg/L WGHE 后腐蚀浸泡 12 h

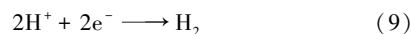
图 6 钢缓蚀前后的 SEM 图

2.6 腐蚀及缓蚀作用机理

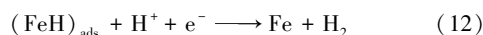
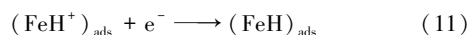
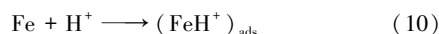
ClCH₂COOH 是有机酸中的一元弱酸($pK_a = 2.86$),在溶液中易发生电离:



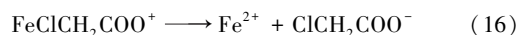
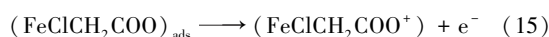
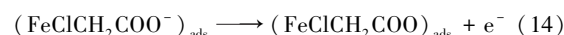
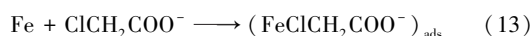
钢浸入 ClCH₂COOH 溶液后,发生阴极反应为:



反应历程如下^[14]:



钢在一氯乙酸的阳极反应历程如下^[15]:



根据阴阳极反应可以看出, H^+ 和 $ClCH_2COO^-$ 均可导致钢表面腐蚀。核桃青皮提取物主要成分包含多酚类、多糖类、黄酮及胡桃醌类物质^[16]。这些成分中含有大量的—OH,在 ClCH₂COOH 溶液中大

量—OH 存在会使这些成分发生质子化, $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ 附着在钢表面使其带负电, 质子化的成分与带负电的钢表面通过静电引力发生物理吸附成膜而包覆, 在 ClCH_2COOH 溶液介质中, $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ 的“架桥”作用对钢与 WGHE 间的物理吸附产生主要影响, 这有别于无机酸体系中吸附机理。另外, 多酚类、黄酮类、多糖类及胡桃醌类等物质中含有大量的 O, O 的孤对电子可与 Fe 的 d 轨道产生配位键形成配合物, 进而吸附在钢表面产生缓蚀效果从而抑制钢腐蚀。

3 结论

WGHE 在不同温度下对冷轧钢在 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的缓蚀效果良好, η_w 随着 WGHE 质量浓度的增大而升高。WGHE 在钢表面的吸附是自发吸附, 且服从 Langmuir 吸附等温式, 吸附行为是物理和化学吸附共同作用的吸附方式。Nyquist 图谱呈单一容抗弧, 随着 WGHE 质量浓度的增大, 容抗弧半径增大, 腐蚀反应速率降低。SEM 形貌表征显示, WGHE 对钢的缓蚀作用较好。从农林废弃物核桃青皮中提取制备的 WGHE 作为钢铁酸洗缓蚀剂不仅增加了核桃产业的附加值, 而且作为绿色环保型缓蚀剂应用前景广泛。

参考文献

- [1] 王杨松, 王英丹, 于帅, 等. 金属防腐及其防腐措施的研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(3): 315-318.
- [2] 董瀚, 廉心桐, 胡春东, 等. 钢的高性能化理论与技术进展[J]. 金属学报, 2020, 56(4): 558-582.
- [3] Raja P B, Ismail M, Ghoreishiamiri S, *et al.* Reviews on corrosion inhibitors: A short view [J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203: 1145-1156.
- [4] 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.

- [5] Qiang Y J, Zhang S T, Tan B C, *et al.* Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution [J]. Corrosion Science, 2018, 133: 6-16.
- [6] Asadi N, Ramezanadeh M, Bahlakeh G, *et al.* Utilizing lemon balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M 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.
- [7] 张富, 李向红. 空心莲子草提取物对冷轧钢在 HCl 溶液中的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(7): 30-36.
- [8] 张永成, 马佳乐, 唐玉荣, 等. 我国核桃初加工现状与分析 [J]. 食品工业, 2020, 41(7): 198-202.
- [9] Li X H, Deng S D. Cassava starch graft copolymer as an eco-friendly corrosion inhibitor for steel in H_2SO_4 solution [J]. Korean J Chem Eng, 2015, 32: 2347-2354.
- [10] Mobin M, Rizvi M. Adsorption and corrosion inhibition behavior of hydroxyethylcellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 202-214.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 235-238.
- [12] Zhao J M, Chen G H. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO_2 -saturated brine solution [J]. Electrochimica Acta, 2012, 69: 247-255.
- [13] Fadhil A A, Khadom A A, Liu H F, *et al.* (S) 6 Phenyl 2, 3, 5, 6 tetrahydroimidazo [2, 1 b] thiazole hydrochloride as corrosion inhibitor of steel in acidic solution: Gravimetric, electrochemical, surface morphology and theoretical simulation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 276: 503-518.
- [14] Aramaki K, Hagiwara N, Nishihara H. The synergistic effect of anions and the ammonium cation on the inhibition of iron corrosion in acid solution [J]. Corrosion Science, 1987, 27: 487-497.
- [15] Li X H, Deng S D, Lin T, *et al.* Inhibition action of triazolyl blue tetrazolium bromide on cold rolled steel corrosion in three chlorinated acetic acids [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 274: 77-89.
- [16] 娄丽, 杨霞, 朱佳敏. 核桃青皮主要活性物质及提取工艺研究进展 [J]. 贵州科学, 2020, 38(2): 17-20. ■

(上接第 113 页)

- [9] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, *et al.* Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5527-5531.
- [10] Liu J, Li C, Wang F, *et al.* Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst [J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(10): 2627-2633.
- [11] Upham D C, Derk A R, Sharma S, *et al.* CO₂ methanation by Ru-doped ceria: The role of the oxidation state of the surface [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(3): 1783-1791.
- [12] 陈术清, 吕功焯. 加热和光照条件下 Ru/TiO₂ 催化二氧化碳甲烷化研究 [J]. 无机材料学报, 2014, 29(12): 1287-1293.
- [13] Tada S, Kikuchi R, Takagaki A, *et al.* Study of RuNi/TiO₂ catalysts for selective CO methanation [J]. Appl Catal B Environ, 2013, 140-141: 258-264.

- [14] Xu J, Lin Q, Su X, *et al.* CO₂ methanation over TiO₂-Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts [J]. Chinese J Chem Eng, 2016, 24(1): 140-145.
- [15] Muroyama H, Tsuda Y, Asakoshi T, *et al.* Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides [J]. J Catal, 2016, 343: 178-184.
- [16] Fan J, Cheng L, Liu Y, *et al.* Insight into synergetic mechanism of Au@Pd and oxygen vacancy sites for coupling light-driven H₂O oxidation and CO₂ reduction [J]. J Catal, 2019, 378: 164-175.
- [17] Stolarczyk J K, Bhattacharyya S, Polavarapu L, *et al.* Challenges and prospects in solar water splitting and CO₂ reduction with inorganic and hybrid nanostructures [J]. ACS Catal, 2018, 8(4): 3602-3635.
- [18] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors [J]. Angew Chemie-Int Ed, 2013, 52(29): 7372-408. ■