

# 碳量子点缓蚀剂的缓蚀行为与机理研究

岑宏宇<sup>1</sup>, 陈振宇<sup>1</sup>, 郭兴蓬<sup>1,2</sup>

(1.华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074; 2.广州大学 化学与化工学院, 广州 510006)

**摘要:** **目的** 探究碳量子点对不同金属在不同工况下的缓蚀性能, 分析其在溶液中的作用方式, 并提出对金属的缓蚀机理模型, 阐释其与传统缓蚀剂分子作用机制的差异。 **方法** 采用水热法制备碳量子点, 使用质量损失挂片、电化学测试及表面分析手段, 研究碳量子点对碳钢和铝合金分别在饱和 CO<sub>2</sub> 盐溶液和盐酸溶液中的缓蚀性能。 **结果** 碳量子点对碳钢和铝合金的腐蚀具有明显的抑制作用, 质量损失测试证实, 当添加质量浓度分别为 50 mg/L 和 5 mg/L 时, 缓蚀效率可对应达到 93%和 86%。另外, 阳极极化曲线段均出现明显的脱附电位, 证实碳量子点在电极表面存在明显的吸附过程。微观形貌表征揭示碳量子点在金属界面形成了厚度超过 100 nm 的纳米结构保护膜, 从而提升了表面疏水性能。不同时间下的电化学阻抗谱测试和荧光显微观察结果表明, 其在溶液中的缓蚀作用达到稳定所需时间明显长于传统的缓蚀剂, 约为 3 h。 **结论** 碳量子点是一种缓蚀性能优异的纳米材料缓蚀剂, 独特的组成结构使其能在金属表面吸附或整合成膜, 特殊的荧光性质为其吸附过程的原位表征提供来了新思路。

**关键词:** 碳量子点; 碳钢; 铝合金; CO<sub>2</sub> 腐蚀; 盐酸腐蚀; 原位表征

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0013-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.002

## Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Carbon Dots as Corrosion Inhibitors

CEN Hong-yu<sup>1</sup>, CHEN Zhen-yu<sup>1</sup>, GUO Xing-peng<sup>1,2</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the corrosion inhibition performance of carbon dots (CDs) for different metals under different conditions and then analyze the action mode of CDs in solution, put forward the inhibition mechanism model and explain the differences between CDs and traditional corrosion inhibitors in action mechanism. CDs were synthesized by hydrothermal method, and weight loss tests, electrochemical measurements and surface analysis were adopted to study the inhibition performance of CDs on carbon steel and aluminum alloy in CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution and 0.1 M

收稿日期: 2020-10-11; 修订日期: 2020-10-23

Received: 2020-10-11; Revised: 2020-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51871105)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51871105)

作者简介: 岑宏宇 (1994—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为腐蚀电化学、缓蚀剂。

Biography: CEN Hong-yu (1994—), Male, Doctoral candidate, Research focus: corrosion electrochemistry and inhibitor.

通讯作者: 陈振宇 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。邮箱: 16886017@qq.com

Corresponding author: CHEN Zhen-yu (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal corrosion and protection. E-mail: 16886017@qq.com

引文格式: 岑宏宇, 陈振宇, 郭兴蓬. 碳量子点缓蚀剂的缓蚀行为与机理研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 13-23.

CEN Hong-yu, CHEN Zhen-yu, GUO Xing-peng. Corrosion inhibition performance and mechanism of carbon dots as corrosion inhibitors[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 13-23.

(第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐)

hydrochloric acid solution, respectively. CDs could inhibit the corrosion of carbon steel and aluminum alloy effectively. From the weight loss tests, the inhibition efficiency received 93% and 86%, respectively when the adding concentration was 50 mg/L and 5 mg/L. In addition, the desorption potentials occurred obviously in anodic polarization curves, confirming the adsorption of CDs on metal surface. The morphology characterization revealed that CDs had a nano-structure protection film with thickness more than 100 nm at metal interface, thus improving the surface hydrophobicity. From the results of EIS and fluorescence microscopic observation for different immersion time, the time required to stabilize corrosion inhibition in solution was obviously longer than that of traditional corrosion inhibitors, about 3 h. CDs is an effective nanomaterial corrosion inhibitor, and the unique structure enables nanoparticles to adsorb or chelate on metal surface, and the special fluorescence properties provide a new idea for in-situ characterization of adsorption processes.

**KEY WORDS:** carbon dots; carbon steel; aluminum alloy; CO<sub>2</sub> corrosion; HCl corrosion; in-situ characterization

缓蚀剂是控制金属腐蚀最为高效、便捷的方法之一<sup>[1-2]</sup>。酸性环境下使用的缓蚀剂大多是含有 N、S、P 的有机化合物,它们具有孤对电子或  $\pi$  键,容易在金属表面吸附成膜,从而起到抑制腐蚀的作用。目前,大量有机缓蚀剂已被报道,如咪唑啉衍生物、席夫碱、芳香杂环衍生物和季铵盐等<sup>[3-4]</sup>。随着环境问题的日益严峻,绿色化学的无毒性<sup>[5]</sup>和可再生性要求成为传统有机缓蚀剂发展面临的挑战<sup>[6]</sup>。因此,目前也有很多关于天然提取物用作缓蚀剂的报道<sup>[7-8]</sup>。然而,提取过程中大量使用的有机溶剂的回收以及提取后残留物的处理,同时带来了新的环境问题<sup>[9]</sup>。

碳量子点(CDs)是一种新型的零维碳纳米材料<sup>[10]</sup>,具有光化学性能优良、生物相容性良好、毒性低和易于表面改性等特点。当前,碳纳米材料在防腐领域的应用主要集中在疏水涂层或缓蚀剂纳米容器上<sup>[11-12]</sup>,很少有在溶液中作为缓蚀剂的研究报道<sup>[13-14]</sup>。同时,纳米材料缓蚀剂与传统缓蚀剂分子在缓蚀行为

上的差异性研究还较为薄弱,纳米材料的缓蚀机理尚不清楚。本研究以碳钢和铝合金为研究对象,对碳量子点的独特性质、缓蚀性能、作用机制等进行深入分析,探讨缓蚀剂从分子尺寸过渡到纳米尺寸后作用机理的变化。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

实验研究金属为 N80 碳钢和 5052 铝合金,其组成见表 1。用于质量损失测试的试片尺寸分别为 50 mm×10 mm×3 mm 和 10 mm×10 mm×3 mm,圆柱体电极的直径均为 1 cm,工作面面积为 0.785 cm<sup>2</sup>,其余表面用环氧树脂封装。实验所用试剂均为分析纯,3.5% NaCl 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液为去离子水和化学试剂配制,其中 NaCl 溶液在实验前已用 CO<sub>2</sub> 通气饱和,实验过程中持续通入 CO<sub>2</sub> 维持饱和状态。

表 1 金属化学成分  
Tab.1 Chemical composition of metals

	C	S	Si	P	Cr	Mn	Mo	Ni	Mg	Cu	Zn	Fe	Al
Carbon steel	0.34	0.015	0.028	0.29	0.45	1.39	0.3	0.028	—	—	—	Bal.	—
Aluminum alloy	—	—	0.40	—	0.30	0.50	—	—	2.0	0.15	0.10	0.50	Bal.

### 1.2 缓蚀剂制备

采用水热法合成 N、S 共掺杂碳量子点(N,S-CDs),以硫脲和 4-氨基水杨酸为原料,其过程如图 1

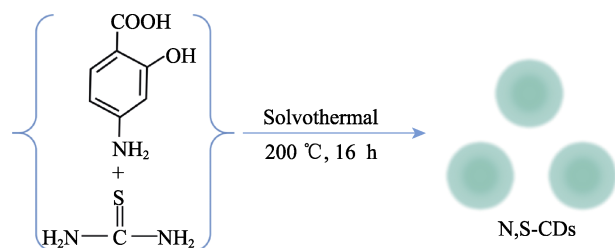


图 1 N,S-CDs 合成示意

Fig.1 Schematic illustration for the synthesis process of N,S-CDs

所示<sup>[15]</sup>。所制备 N,S-CDs 的粒径在 10~20 nm 之间,其元素组成为: C 47.05%, H 3.78%, N 10.08%, S 10.17%, 剩余为 O。其表面含有大量极性基团,如—COOH、—OH、—NH<sub>2</sub>、C—S 等。

### 1.3 实验方法

1) 质量损失测试。在 50 °C 条件下,将碳钢和铝合金试片分别悬挂在 CO<sub>2</sub> 饱和的 3.5% NaCl 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液中 12 h 进行质量损失实验,评价有无缓蚀剂条件下金属的腐蚀速率,以及添加不同浓度 N,S-CDs 环境下的缓蚀效率。

2) 表面分析。质量损失测试结束后,将试片取出,用去离子水缓慢冲洗,再用氮气吹干,进行表面

分析测试, 包括 SEM、AFM、红外光谱测试和荧光显微镜观察。其中, 荧光显微镜可以对试片表面 N,S-CDs 的吸附和分布进行原位观察表征。

3) 电化学测试。采用传统的三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片电极为辅助电极, 在 50 °C 条件下进行电化学测试。碳钢和铝合金的极化曲线扫描范围相对于开路电位 (OCP) 分别为 -100~200 mV 和 -150~150 mV, 扫描速度为 0.5 mV/s。电化学阻抗谱测试 (EIS) 在 OCP 下进行, 采用  $\pm 5$  mV 的交流信号为扰动信号, 测试频率范围为 100 kHz~10 mHz。

## 2 结果与分析

### 2.1 质量损失测试

将碳钢和铝合金试样分别在添加不同浓度 N,S-CDs 条件下进行质量损失测试, 试样腐蚀速率  $v_{\text{corr}}$  的平均值和误差范围以及缓蚀效率  $\eta$  如图 2 所示。相对于空白条件, 添加 N,S-CDs 后, 碳钢和铝合金的腐蚀速率皆明显减小, 且缓蚀效率随 N,S-CDs 浓度的增加而不断增大。当 N,S-CDs 添加量较低时, 缓蚀效率

变化较明显。继续增大浓度后, 缓蚀效率变化逐渐趋于平稳。当添加量为 50 mg/L 时, N,S-CDs 对碳钢在饱和  $\text{CO}_2$  的 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀效率可达到 93%; 当添加量为 5 mg/L 时, N,S-CDs 对铝合金在 0.1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀效率可达到 86%。

### 2.2 电化学测试

#### 2.2.1 开路电位监测

在添加不同浓度 N,S-CDs 条件下, 体系开路电位随浸泡时间的变化如图 3 所示。与常规分子缓蚀剂不同<sup>[16-17]</sup>, N,S-CDs 在溶液中达到稳定需要更长的时间。对于碳钢, 相比于空白条件下的开路电位, 当添加不同浓度的 N,S-CDs 后, 腐蚀电位明显正移, 且正移幅度与 N,S-CDs 的浓度成正比; 但电位达到稳定所需要的时间与 N,S-CDs 的浓度成反比, 即 N,S-CDs 加入浓度越高, 电位振荡时间越短, 这与浓度扩散效应有关。对于铝合金而言, 在腐蚀电位达到稳定之前, 出现了明显的正移; 而当腐蚀电位达到稳定状态时, 含有 N,S-CDs 条件下的腐蚀电位比空白环境下的电位负移约 30 mV。随着浸泡时间的延长和 N,S-CDs 浓度的增加, 腐蚀电位逐渐变负, 最大差别约为 15 mV。

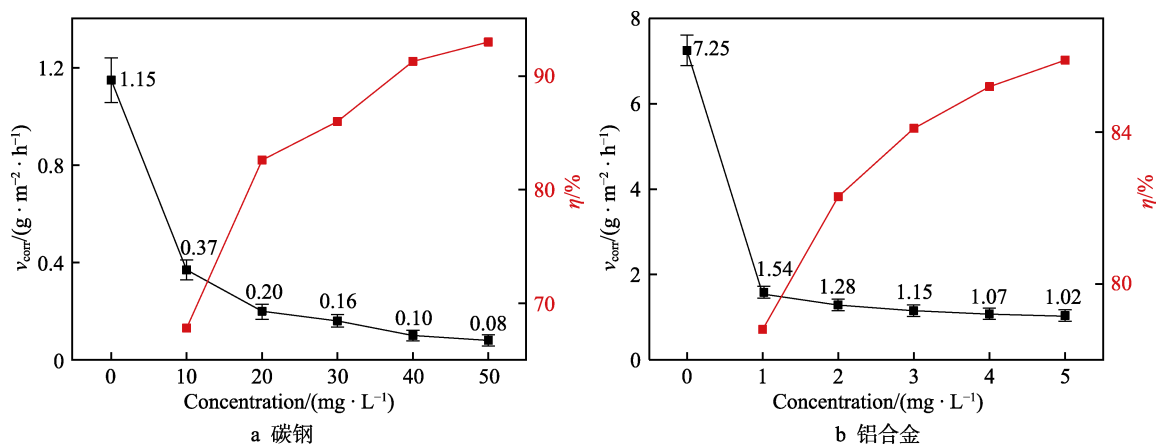


图 2 在添加不同浓度 N,S-CDs 条件下的质量损失测试结果

Fig.2 Results of weight loss measurements with different concentration of N,S-CDs for (a) carbon steel, (b) aluminium alloy

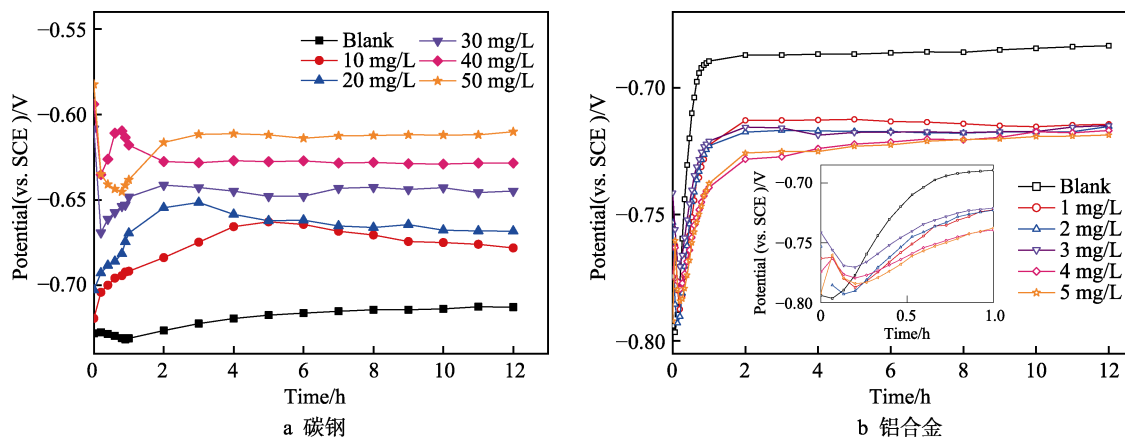


图 3 在添加不同浓度 N,S-CDs 条件下 OCP 随浸泡时间的变化

Fig.3 OCP versus time-variation curves under different concentrations of N,S-CDs for (a) carbon steel, (b) aluminium alloy

在浸泡 12 h 后, 含有不同浓度 N,S-CDs 条件下的电位基本保持一致, 表明金属电极在 N,S-CDs 溶液中的电位随浸泡时间的变化出现明显改变。

### 2.2.2 极化曲线测试

碳钢和铝合金在空白环境和含有不同浓度 N,S-CDs 条件下的极化曲线测试结果如图 4 所示。表 2 列出了极化曲线拟合参数, 包括腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )、阴极 Tafel 斜率 ( $b_c$ )、阳极 Tafel 斜率 ( $b_a$ ) 和缓蚀效率  $\eta$ 。对于碳钢, 随着 N,S-CDs 浓度的增加,  $J_{\text{corr}}$  显著减小,  $E_{\text{corr}}$  明显正移, 阳极 Tafel 区出现明显改变, 表明阳极反应受到更显著的抑制作

用。通常, 如果缓蚀剂的作用机制是纯粹的几何覆盖效应, 则对阴阳极反应过程抑制相当, 因此腐蚀电位不会出现明显的移动; 而  $E_{\text{corr}}$  的明显正移则表明 N,S-CDs 的作用机制不仅是几何覆盖效应<sup>[18]</sup>。加入不同浓度的 N,S-CDs 后, 阴阳极 Tafel 区均出现明显变化, 说明阴阳极反应均受到抑制作用, 综合表明 N,S-CDs 是一种以阳极反应为主的混合型缓蚀剂。对于铝合金, N,S-CDs 的加入使  $E_{\text{corr}}$  负移,  $J_{\text{corr}}$  显著降低, 说明 N,S-CDs 对阴极反应的抑制作用更为明显, 且随着 N,S-CDs 浓度的增加,  $E_{\text{corr}}$  值并没有发生明显变化, 阴极极化曲线向  $J_{\text{corr}}$  减小的方向移动。

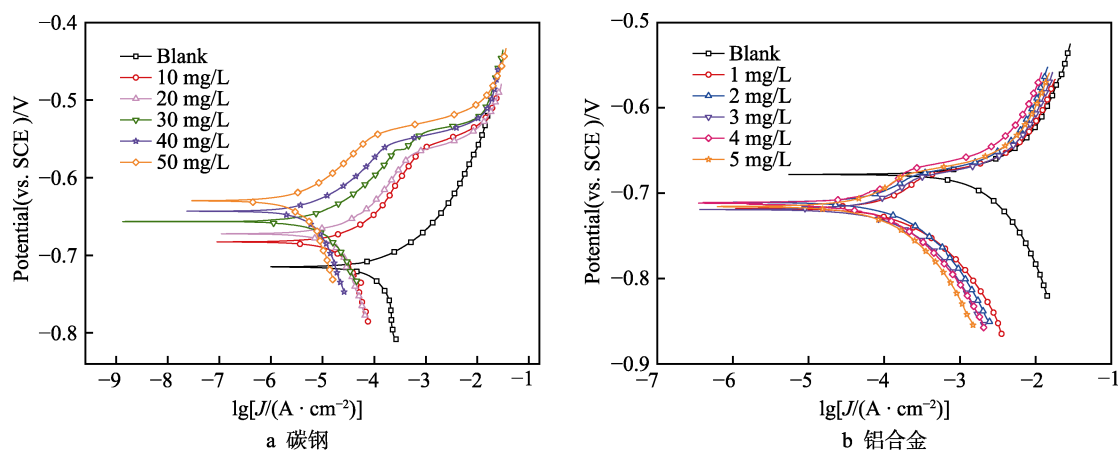


图 4 在添加不同浓度 N,S-CDs 条件下的极化曲线

Fig.4 Polarization curves under different concentrations of N,S-CDs for (a) carbon steel, (b) aluminium alloy

表 2 金属在不同浓度 N,S-CDs 条件下所测极化曲线拟合参数

Tab.2 Polarization curve fitting parameters of metals under different concentrations of N,S-CDs

	$C_{\text{CDs}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
Carbon steel	0	-715±5	$(1.472 \pm 0.1270) \times 10^{-4}$	110±4	-398±6	—
	10	-683±8	$(2.990 \pm 0.1492) \times 10^{-5}$	97±6	-153±8	79.7
	20	-672±5	$(2.510 \pm 0.2063) \times 10^{-5}$	90±5	-161±2	82.9
	30	-657±6	$(1.240 \pm 0.0847) \times 10^{-5}$	81±4	-180±4	91.6
	40	-643±7	$(8.700 \pm 0.6621) \times 10^{-6}$	72±4	-202±8	94.1
	50	-630±3	$(4.810 \pm 0.4581) \times 10^{-6}$	66±5	-231±5	96.7
Aluminum alloy	0	-678±5	$(2.100 \pm 0.1070) \times 10^{-3}$	56±8	-195±7	—
	1	-718±4	$(3.700 \pm 0.1492) \times 10^{-4}$	114±5	-122±6	82.4
	2	-711±3	$(3.170 \pm 0.1264) \times 10^{-4}$	119±4	-131±4	84.9
	3	-719±2	$(2.240 \pm 0.1132) \times 10^{-4}$	122±6	-125±5	89.3
	4	-712±2	$(1.590 \pm 0.0924) \times 10^{-4}$	139±9	-127±6	92.4
	5	-716±3	$(1.050 \pm 0.0611) \times 10^{-4}$	259±7	-127±4	95.0

如图 4a 所示, 空白条件下的阴极过程存在明显的扩散控制特征, 而  $b_c$  和  $J_{\text{corr}}$  随着 N,S-CDs 的加入而明显减小, 扩散控制特征消失。这表明电荷传递过程受到抑制, 扩散过程不再是电极反应的唯一控制步骤。此外, 在阳极极化电位约为 -0.53 V 处, 极化曲线上出现 N,S-CDs 脱附特征。相同的现象也发生在铝合金测试中, 如图 4b 所示, 在含有 N,S-CDs 条件下,

阳极极化曲线上出现一个明显的转折电位, 将曲线分为两段, 而此电位与空白环境下的腐蚀电位重合。一旦极化电位超过该转折电位, N,S-CDs 作用下的阳极极化曲线与空白条件下的曲线基本重合, 表明此时吸附在铝合金表面的 N,S-CDs 已完全脱附。N,S-CDs 的脱附与其所覆盖金属原子的热运动和阳极溶解有关, 这个过程被称为缓蚀剂的阳极脱附。即在脱附电

位  $E_{\text{des}}$  下, N,S-CDs 在金属表面的覆盖率迅速降低, 导致金属阳极溶解电流密度显著增加<sup>[19]</sup>。不同的是, 对于碳钢, 随着 N,S-CDs 浓度的增大, 阳极极化曲线上的“平台区”更宽,  $E_{\text{des}}$  也更高; 而对于铝合金, 随着 N,S-CDs 浓度的增加, OCP 和  $E_{\text{des}}$  值基本保持不变, 说明不同电位下缓蚀剂在铝合金表面的吸附和脱附行为与缓蚀剂浓度无关。

### 2.2.3 电化学阻抗谱测试

在不同浸泡时间下, 碳钢和铝合金在不同条件下测试的 Nyquist 图如图 5 和图 6 所示, 电化学阻抗谱拟合等效电路如图 7 所示。其中碳钢在空白条件以及铝合金在 N,S-CDs 条件下的 EIS 拟合选用图 7a, 碳钢在 N,S-CDs 条件下拟合选用图 7b, 铝合金在空白条件下拟合选用图 7c, 拟合数据见表 3。为了判断缓

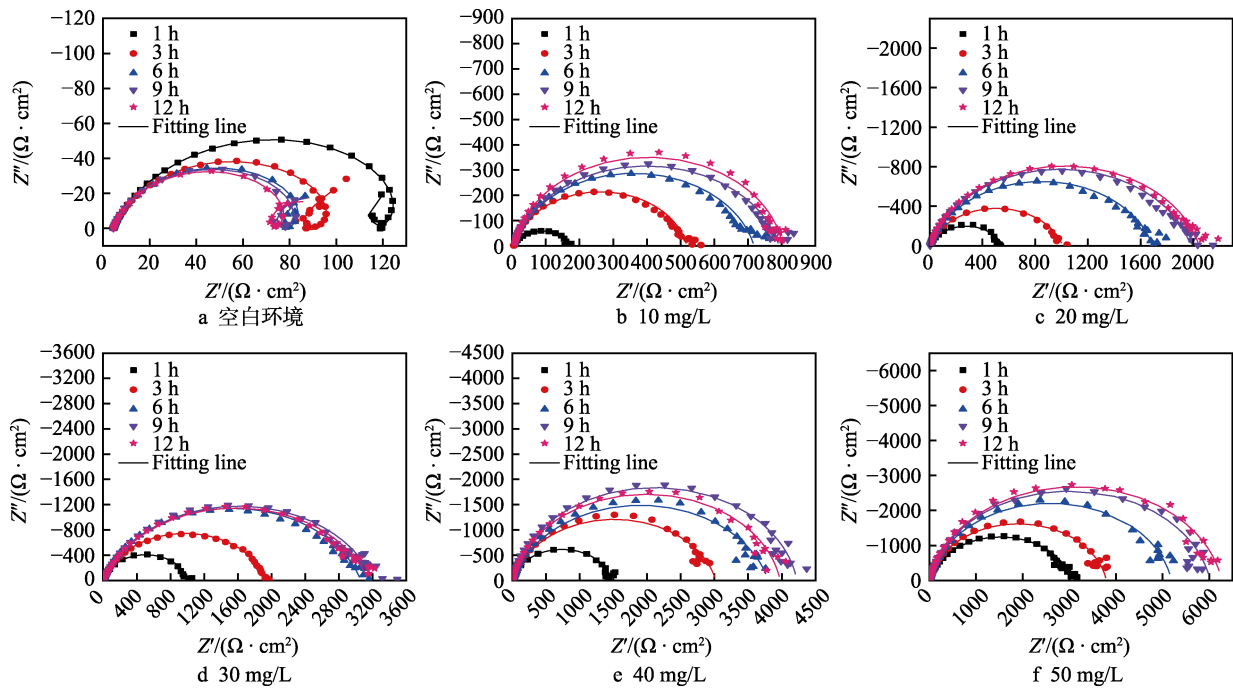


图 5 碳钢在添加不同浓度 N,S-CDs 和不同浸泡时间下于 OCP 条件测试的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist plots for carbon steel at OCP under different concentrations of N,S-CDs for different immersion time: a) Blank environment

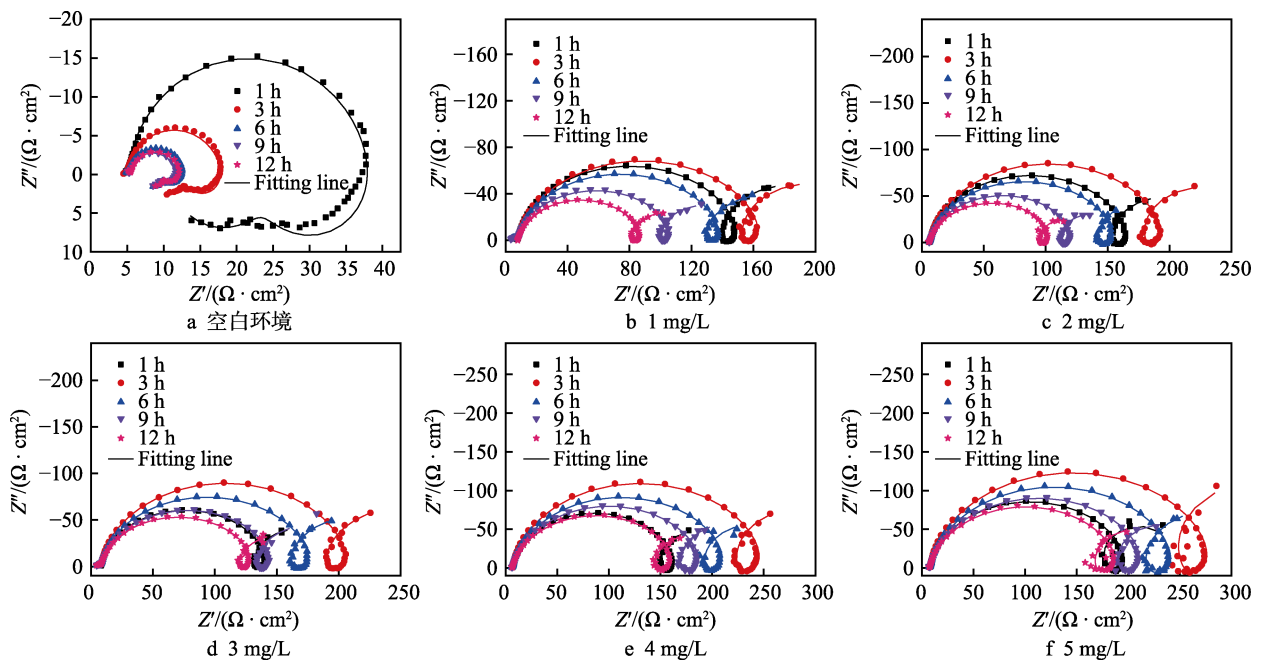


图 6 铝合金在不同 N,S-CDs 浓度和不同浸泡时间下于 OCP 条件测试的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots for aluminium alloy at OCP under different concentrations of N,S-CDs for different immersion time: a) Blank environment



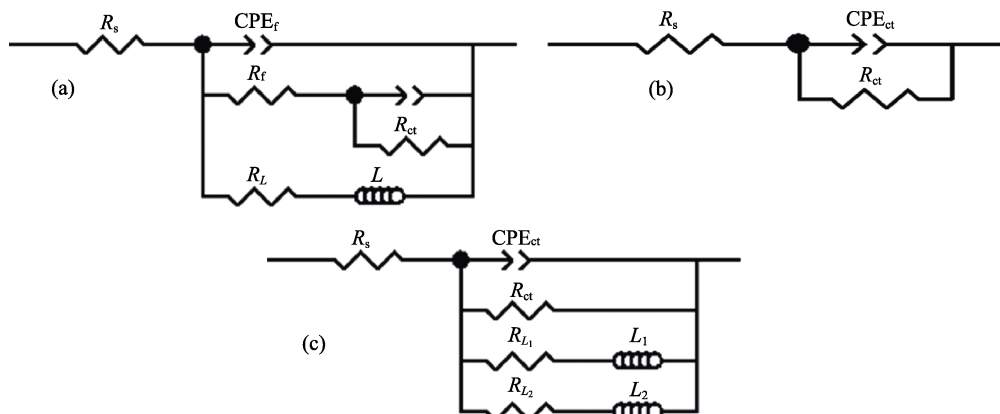


图 7 不同条件 EIS 拟合等效电路

Fig.7 Equivalent circuits for fitting the EIS in different conditions

表 3 金属在不同浓度 N,S-CDs 条件下所测 EIS 拟合参数

Tab.3 Electrochemical parameters obtained from EIS measurements of metal under different concentrations of N,S-CDs

	$C_{CDs}/(mg \cdot L^{-1})$	Time/h	$\frac{CPE_{ct} \cdot T}{(S^{n_1} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2})}$	$n_1$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$\frac{CPE_f \cdot T}{(S^{n_2} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2})}$	$n_2$	$R_f/(\Omega \cdot cm^2)$
Carbon steel	0	1	$5.0 \times 10^{-4}$	0.80	142.6	0.011	0.74	78.3
		3	$7.5 \times 10^{-4}$	0.82	102.2	0.021	0.62	70.9
		6	$1.1 \times 10^{-3}$	0.83	91.7	0.028	0.87	64.2
		9	$1.3 \times 10^{-3}$	0.84	88	0.044	0.95	54.5
		12	$1.4 \times 10^{-3}$	0.85	84.4	0.067	0.94	37.2
	10	1	$1.1 \times 10^{-4}$	0.30	49.6	$3.2 \times 10^{-4}$	0.84	186.7
		3	$4.1 \times 10^{-4}$	0.89	513.6	—	—	—
		6	$2.3 \times 10^{-4}$	0.86	715.1	—	—	—
		9	$2.0 \times 10^{-4}$	0.86	789.2	—	—	—
		12	$6.0 \times 10^{-5}$	0.90	800.2	—	—	—
	20	1	$2.6 \times 10^{-4}$	0.80	548.1	—	—	—
		3	$2.1 \times 10^{-4}$	0.82	1005	—	—	—
		6	$1.2 \times 10^{-4}$	0.84	1689	—	—	—
		9	$1.1 \times 10^{-4}$	0.85	1977	—	—	—
		12	$9.2 \times 10^{-5}$	0.85	2041	—	—	—
	30	1	$6.5 \times 10^{-5}$	0.87	1007	—	—	—
		3	$6.1 \times 10^{-5}$	0.83	1939	—	—	—
		6	$6.0 \times 10^{-5}$	0.82	3058	—	—	—
		9	$6.3 \times 10^{-5}$	0.81	3207	—	—	—
		12	$6.5 \times 10^{-5}$	0.80	3151	—	—	—
	40	1	$8.4 \times 10^{-5}$	0.89	1474	—	—	—
		3	$8.1 \times 10^{-5}$	0.86	3018	—	—	—
		6	$8.5 \times 10^{-5}$	0.85	3797	—	—	—
		9	$6.0 \times 10^{-5}$	0.91	4220	—	—	—
		12	$6.7 \times 10^{-5}$	0.90	3972	—	—	—
	50	1	$6.0 \times 10^{-5}$	0.87	3046	—	—	—
		3	$7.0 \times 10^{-5}$	0.90	3790	—	—	—
		6	$7.2 \times 10^{-5}$	0.90	5188	—	—	—
		9	$7.1 \times 10^{-5}$	0.90	6015	—	—	—
		12	$4.7 \times 10^{-5}$	0.90	6265	—	—	—

续表 3

	$C_{\text{CDs}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Time/h	$\text{CPE}_{\text{ct}}\cdot T$ $(\text{S}^{n_1}\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	$n_1$	$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{f}}\cdot T$ $/(\text{S}^{n_2}\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	$n_2$	$R_{\text{f}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
AA 5052	0	1	$3.0\times10^{-5}$	0.93	34.32			
		3	$1.1\times10^{-4}$	0.91	14.25			
		6	$2.1\times10^{-4}$	0.90	8.6			
		9	$2.7\times10^{-4}$	0.89	7.6			
		12	$2.8\times10^{-4}$	0.88	7.9			
	1	1	$2.0\times10^{-5}$	0.92	145.3	$3.7\times10^{-2}$	0.99	116.6
		3	$2.3\times10^{-5}$	0.89	162.2	$3.6\times10^{-2}$	0.99	113.7
		6	$2.7\times10^{-5}$	0.89	135.6	$3.7\times10^{-2}$	0.99	106.8
		9	$4.2\times10^{-5}$	0.87	105.3	$5.0\times10^{-2}$	0.99	87.1
		12	$4.4\times10^{-5}$	0.90	82.4	$6.4\times10^{-2}$	0.99	58.5
	2	1	$2.1\times10^{-5}$	0.93	163.0	$4.0\times10^{-2}$	0.99	116.7
		3	$2.0\times10^{-5}$	0.92	193.2	$3.8\times10^{-2}$	0.99	119.5
		6	$2.8\times10^{-5}$	0.90	153.5	$4.0\times10^{-2}$	0.99	133.9
		9	$3.8\times10^{-5}$	0.90	120.0	$5.7\times10^{-2}$	0.99	87.6
		12	$5.2\times10^{-5}$	0.88	103.0	$6.2\times10^{-2}$	0.99	77.3
	3	1	$2.7\times10^{-5}$	0.93	137.3	$5.0\times10^{-2}$	0.99	93.3
		3	$1.7\times10^{-5}$	0.92	203.5	$3.0\times10^{-2}$	0.99	184.4
		6	$2.5\times10^{-5}$	0.91	174.3	$3.4\times10^{-2}$	0.99	160.7
		9	$3.4\times10^{-5}$	0.90	143.3	$4.0\times10^{-2}$	0.99	133.5
		12	$4.2\times10^{-5}$	0.89	128.0	$5.0\times10^{-2}$	0.99	98.7
	4	1	$2.6\times10^{-5}$	0.92	161.2	$5.5\times10^{-2}$	0.99	94.0
		3	$1.7\times10^{-5}$	0.92	247.9	$3.4\times10^{-2}$	0.99	179.2
		6	$2.3\times10^{-5}$	0.90	212.2	$4.1\times10^{-2}$	0.99	132.6
		9	$3.0\times10^{-5}$	0.90	188.4	$4.0\times10^{-2}$	0.99	148.5
		12	$3.7\times10^{-5}$	0.89	163.1	$5.0\times10^{-2}$	0.99	96.2
	5	1	$2.4\times10^{-5}$	0.92	194.9	$5.0\times10^{-2}$	0.99	70.1
		3	$1.6\times10^{-5}$	0.92	278.5	$3.2\times10^{-2}$	0.99	216.9
		6	$2.1\times10^{-5}$	0.91	241.5	$3.0\times10^{-2}$	0.99	190.9
		9	$2.8\times10^{-5}$	0.90	213.2	$4.2\times10^{-2}$	0.99	115.0
		12	$3.0\times10^{-5}$	0.90	187.0	$4.3\times10^{-2}$	0.99	121.7

蚀剂吸附稳定所需时间并研究金属在不同浸泡时间内的腐蚀速率变化，EIS 测试采用定时连续监测的方法进行。如图 5 所示，随着 N,S-CDs 的加入，阻抗谱容抗弧的直径显著增大，表明 N,S-CDs 在碳钢表面形成了一层有效的保护膜。空白溶液中的 Nyquist 图(见图 5a)由两个分别处于高频和低频的容抗弧和一个处于中频的感抗弧组成，感抗弧可能与阳极溶解中间产物的吸/脱附过程有关。图 5a 中始终存在的感抗弧表明碳钢表面在进行持续的活性溶解反应，同时也说明腐蚀产物层对基体的防护能力较弱。3 h 后，阻抗谱变化减小，表明腐蚀速率趋于稳定。当加入 N,S-CDs 后，感抗弧消失，阻抗谱容抗环显著增大，且随着 N,S-CDs 浓度的增加而不断增大，表明对碳钢的保

护作用持续增强。如图 5b—f 所示，加入 N,S-CDs 后，容抗弧在前 3 h 明显增大，在 6 h 后保持稳定，这与 OCP 的变化保持一致。

如图 6 所示，铝合金在空白环境下测试得到的阻抗谱分别由在高频处的容抗弧和低频处的双重感抗弧组成，显示出典型的铝合金腐蚀的阻抗谱特征<sup>[20-21]</sup>。由于外层氧化膜的溶解，容抗弧的直径在最初的 3 h 内明显减小，这与 OCP 的波动时间基本一致。随着浸泡时间的增加，容抗弧逐渐缩小，并在 6 h 后基本保持不变，表明此时腐蚀速率达到稳定。加入 N,S-CDs 后，高频容抗弧直径显著增大，低频域出现新的容抗弧，两个容抗弧的直径随着添加浓度的增加而增大，说明 N,S-CDs 对铝合金的腐蚀具有明显的抑制作用。如图

6b—f 所示, 添加不同浓度 N,S-CDs 条件下的容抗弧均在最初的 3 h 内增大, 然后随着浸泡时间的增加而逐渐减小。此外, N,S-CDs 添加浓度越高, 阻抗谱随浸泡时间的变化越小, 这一点与碳钢测试结果类似。

## 2.3 表面形貌分析

### 2.3.1 SEM 显微观察

通过 SEM 高分辨模式分别观察碳钢在含 50 mg/L

N,S-CDs 溶液中以及铝合金在含 5 mg/L N,S-CDs 溶液中浸泡 12 h 后的表面微观形貌, 结果如图 8 所示。当添加 50 mg/L N,S-CDs 后, 如图 8a、b 所示, 可以清晰地观察到碳钢表面形成的致密保护膜, 大量细小的纳米颗粒附着在金属表面。同样的现象也在图 8c、d 中出现, 铝合金表面均匀覆盖有纳米颗粒, 尺寸约在 10~20 nm, 形成类似“网格”状覆盖层, 这可能与 N,S-CDs 和  $\text{Al}^{3+}$  的螯合有关<sup>[22]</sup>。

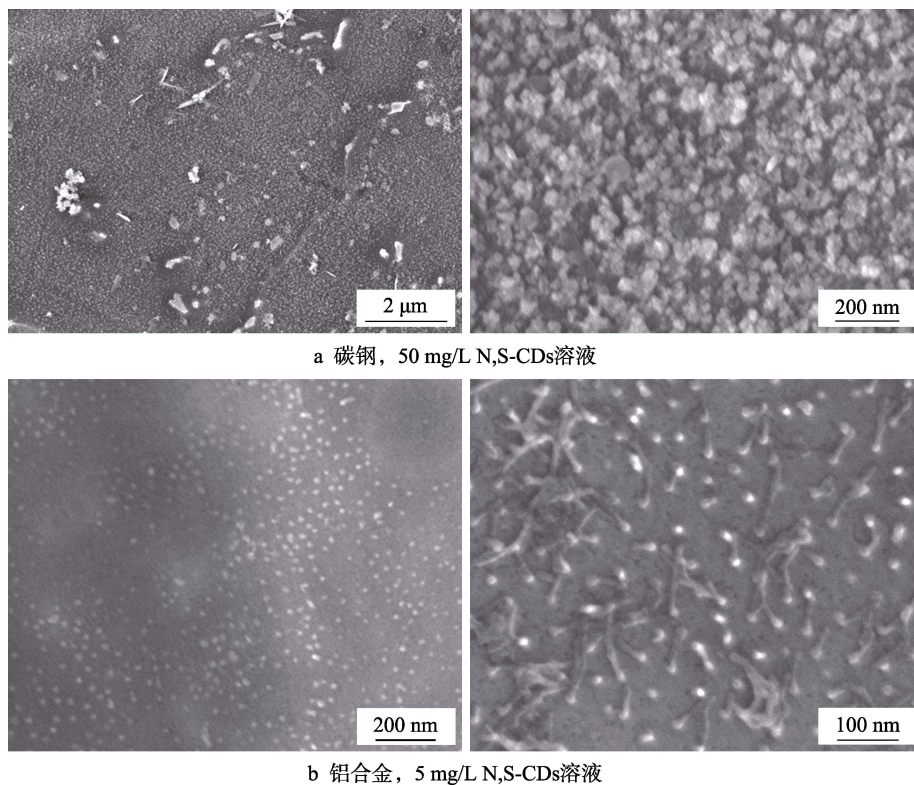


图 8 试样在不同条件下浸泡 12 h 后表面 SEM 图

Fig.8 SEM images of specimens immersed in solution with (a) carbon steel in 50 mg/L N,S-CDs, (b) aluminium alloy in 5 mg/L N,S-CDs for 12 h

### 2.3.2 AFM 三维分布

碳钢试样在含 50 mg/L N,S-CDs 溶液中以及铝合金试样在含 5 mg/L N,S-CDs 溶液中浸泡 12 h 后, 其二维 AFM 图像和所对应的三维分布形貌如图 9 所示。碳钢试样的 3D-AFM 图形显示了 N,S-CDs 在金属表面的微观形貌和空间分布, 由纳米颗粒形成的致密薄膜在观察区内最大相对高度为 141.8 nm。铝合金 3D 图像显示出纳米颗粒在金属表面呈均匀分布, 颗粒堆积物最高达 259 nm。根据高度分布图示, 大部分区域的相对高度在 50~150 nm 之间, 表明 N,S-CDs 在金属表面为多层堆积覆盖。

### 2.3.3 荧光原位探测

由于 N,S-CDs 独特的荧光特性, 采用荧光显微镜可以原位揭示 N,S-CDs 在金属表面的分布。铝合金试样在含有 5 mg/L N,S-CDs 溶液中浸泡不同时间后, 表面荧光图像如图 10 所示。在最初的时候, 铝合金

表面并没有荧光源。在浸泡 10 min 后, 金属表面出现少量荧光亮点, 表明 N,S-CDs 向铝合金表面较慢的扩散速率。随后, 随着浸泡时间的延长, 金属表面出现了越来越多的荧光源, 并在局部形成完整的荧光区。浸泡 12 h 后, 铝合金表面基本被绿色荧光覆盖, 证实 N,S-CDs 在金属表面附着形成了更致密的保护层。继续延长浸泡时间, 金属表面最外层的荧光覆盖范围反而在减小, 出现弱荧光的区域可能与金属表面的部分溶解有关。此外, 通过图片也可以发现, 随着浸泡时间的延长, 金属表面出现多层荧光物堆积结构, 表明 N,S-CDs 在金属表面进行着持续的吸附过程。

### 2.3.4 接触角测试

碳钢分别在空白条件和含 50 mg/L N,S-CDs 溶液中浸泡 12 h 后, 去离子水在其表面的接触角如图 11 所示。加入 N,S-CDs 后, 碳钢表面接触角由空白条件下的  $43^\circ$  增加到  $92^\circ$ , 表明 N,S-CDs 在金属表面的吸



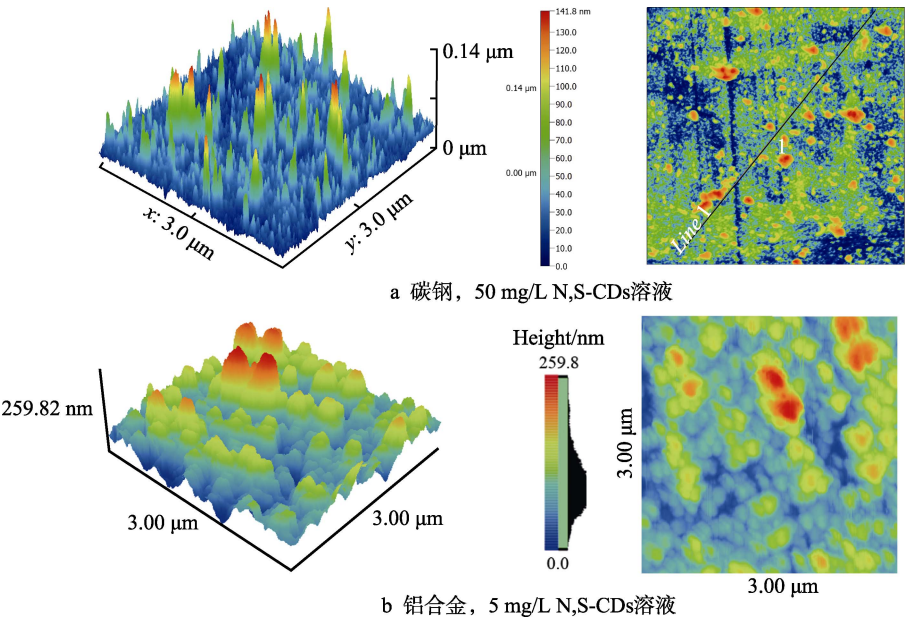


图 9 试片在不同条件下浸泡后的表面 AFM 图

Fig.9 AFM images of specimens immersed in solution with (a) carbon steel in 50 mg/L N,S-CDs, (b) aluminium alloy in 5 mg/L N,S-CDs

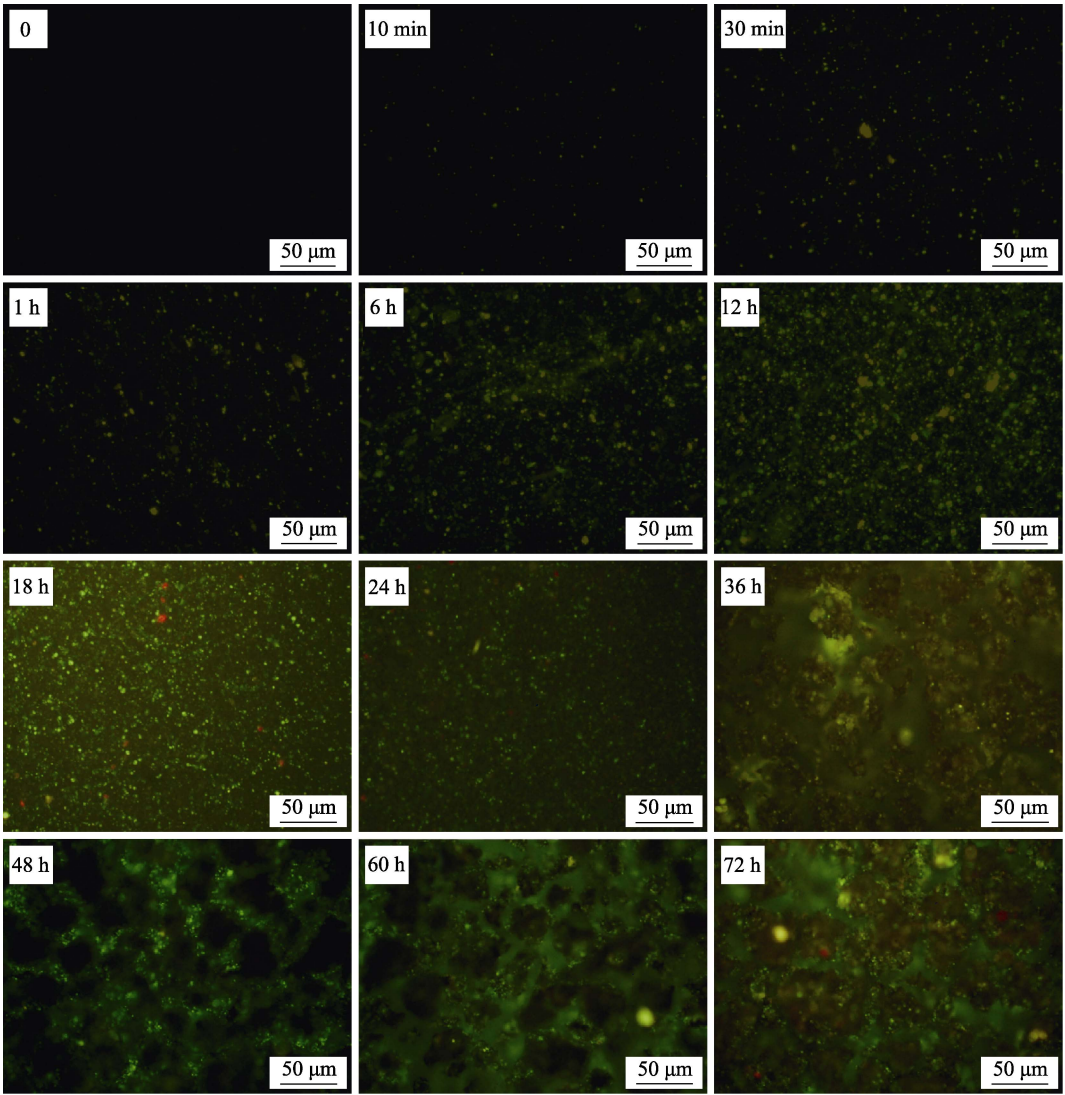


图 10 铝合金试样在含 5 mg/L N,S-CDs 溶液中浸泡不同时间后的荧光图像

Fig.10 Fluorescence images of the aluminium alloy specimens in solution with 5 mg/L N,S-CDs for different immersion time

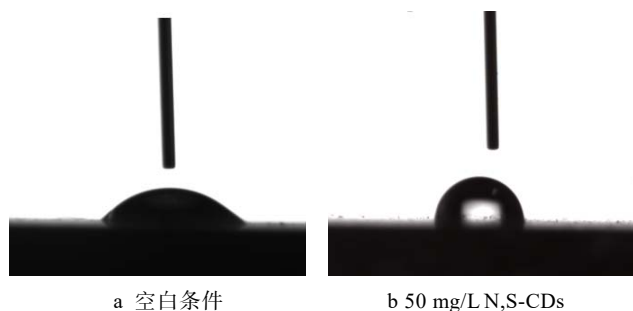


图 11 碳钢在不同条件下的接触角测试

Fig.11 Contact angle measurements on the surface of carbon steel with (a) 0, (b) 50 mg/L N,S-CDs

附明显提高了界面疏水性能。由碳纳米材料构成的疏水保护膜能有效地抑制腐蚀性介质在金属表面铺展,从而抑制碳钢的腐蚀。

## 2.4 机理分析

### 2.4.1 纳米尺度对缓蚀剂行为的影响

结合上述的电化学测试和微观形貌观察及荧光原位表征,对 N,S-CDs 和传统缓蚀剂分子的作用行为进行对比分析,可以发现二者存在明显的差异。首先, N,S-CDs 在碳钢和铝合金表面吸附达到稳定状态所需时间要明显更长。其次, N,S-CDs 在金属表面形成的保护膜要明显厚于传统的单分子层或多分子层吸附膜,且保护膜呈现着纳米或微纳结构分布。

可以从两方面分析二者产生差异的原因:一方面是纳米粒子的较大尺寸对扩散迁移速率的影响。传统的小分子缓蚀剂在溶液中,由于浓度梯度扩散力、分子热运动、静电作用等因素,能均匀且快速地分散在体系中,因此吸附过程更为迅速,达到稳定所需时间

短。但是,纳米粒子的较大尺寸使其在溶液中的运动速率受到限制,其扩散行为还受到自身结构和溶液介质的影响<sup>[23]</sup>。另一方面则是其特殊的结构对粒子之间相互作用的影响。纳米粒子由于较大的比表面积和易于累积电荷的特性,其在溶液中往往会产生较强的相互作用力,使得粒子倾向于相互聚集以减小比表面积,该种现象称为纳米粒子的团聚效应<sup>[24]</sup>。在团聚作用下,纳米粒子在金属表面既能发生吸附作用形成保护膜,也能产生聚集沉降行为形成覆盖层,这也是 N,S-CDs 保护膜厚度能达到上百纳米级别的原因。另外,由于纳米粒子结构容易存在缺陷<sup>[25]</sup>,因此其表层往往累积电荷,再加上其特殊的表面结构,因而吸附溶液中的部分离子,并产生较强的静电作用,增强了与金属表面的吸附或发生沉降作用的驱动力。

### 2.4.2 缓蚀机理与模型分析

通过对 N,S-CDs 结构表征可以发现, N,S-CDs 中 N、S、O 元素质量占比超过 50%, 表面含有丰富的极性基团,且粒径较小。N,S-CDs 在溶液中通过浓度扩散和静电作用向金属界面靠近,部分粒子会发生团聚作用,形成尺寸更大的纳米颗粒,在金属表面沉积。综合上述测试和分析结果,可以建立 N,S-CDs 在碳钢和铝合金表面的作用模型,如图 12 所示。N,S-CDs 利用表面的极性基团在碳钢界面发生化学吸附形成配位键,占据 Fe 外围空轨道(图 12a),同时纳米粒子的聚集颗粒通过团聚效应沉积在碳钢表面,形成具有微纳结构的疏水层,抑制腐蚀介质的扩散。图 12b 展示的是铝合金作用模型,除了吸附和沉积作用外, N,S-CDs 能与  $Al^{3+}$  配位螯合,且由于二者都含有多配位点,因而能形成“网格状”保护膜覆盖在铝合金表面。

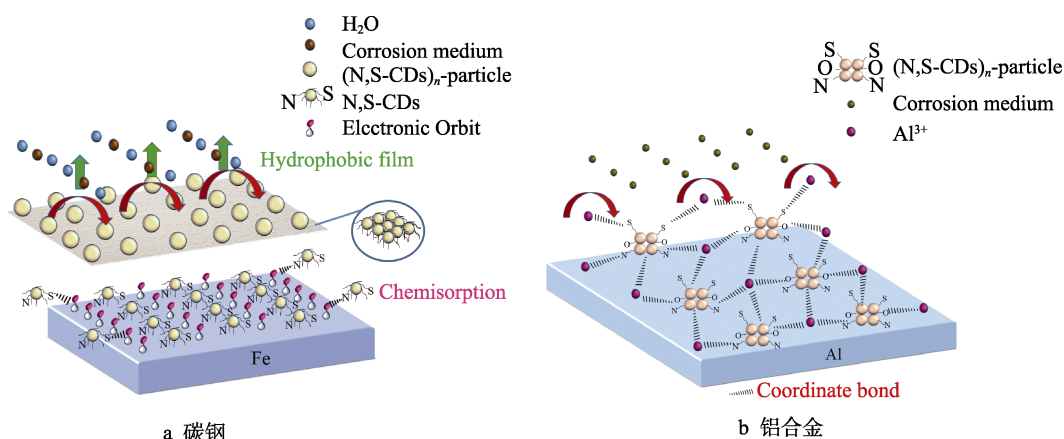


图 12 N,S-CDs 在金属表面的缓蚀作用机理

Fig.12 Schematic illustration of the inhibition for N,S-CDs at the surface of (a) carbon steel, (b) aluminium alloy

## 3 结论

通过水热法合成 N,S-CDs,采用多种表征及测试技术探究其对碳钢和铝合金在不同条件下的缓蚀性

能,并提出其对不同金属的缓蚀机理模型,具体结论如下:

1) N,S-CDs 能有效抑制碳钢在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀,当添加质量浓度为 50 mg/L 时,缓蚀效率

可达到 93%; 同时能显著抑制铝合金在 0.1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀, 当添加质量浓度仅为 5 mg/L 时, 缓蚀效率接近 86%。

2) N,S-CDs 在碳钢表面通过化学吸附形成保护膜, 且大量纳米粒子由于团聚效应沉积在金属表面, 形成特殊微纳结构的疏水层。

3) N,S-CDs 能与  $\text{Al}^{3+}$  作用生成螯合物, 并形成保护膜覆盖在铝合金表面。

4) N,S-CDs 在金属表面建立相对稳定保护膜的时间为 2~3 h, 其荧光特性原位显示缓蚀剂在金属表面的吸附成膜过程。

#### 参考文献:

- [1] 韩帅豪, 岑宏宇, 陈振宇, 等. 原油与高压  $\text{CO}_2$  共存条件下咪唑啉缓蚀剂的作用行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(3): 221-226.  
HAN S H, CEN H Y, CHEN Z Y, et al. Inhibition behavior of imidazoline inhibitor in corrosive medium containing crude oil and high pressure  $\text{CO}_2$ [J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2017, 37(3): 221-226.
- [2] 李玲杰, 张彦军, 杨耀辉, 等. 一种新型胺基磷酸酯水溶缓蚀剂的合成及其缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(9): 663-695.  
LI L J, ZHANG Y J, YANG Y H, et al. Synthesis and inhibition of a new modified amine phosphate water soluble inhibitor[J]. Corrosion and protection, 2019, 40(9): 663-695.
- [3] 赵景茂, 尚洪帅, 王帅东. 咪唑啉季铵盐的合成及其在  $\text{CO}_2$  腐蚀环境中的缓蚀性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2012, 39(5): 37-41.  
ZHAO J M, SHANG H S, WANG S D. Synthesis of an imidazoline quaternary ammonium salt and its corrosion inhibition in  $\text{CO}_2$  corrosive systems[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural science), 2012, 39(5): 37-41.
- [4] 王梦, 张静. 二氧化碳腐蚀缓蚀剂及其缓蚀机理的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 208-215.  
WANG M, ZHANG J. Research progress on carbon dioxide corrosion inhibitor and its inhibition mechanism [J]. Surface technology, 2018, 47(10): 208-215.
- [5] LUO X, PAN X, YUAN S, et al. Corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater solution by a green eco-friendly mixture of glucomannan (GL) and bisquaternary ammonium salt (BQAS)[J]. Corrosion science, 2017, 125: 139-151.
- [6] SOLOMON M M, GERENGI H, UMOREN S A. Carboxymethyl cellulose/silver nanoparticles composite: synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 steel in 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  medium[J]. ACS applied materials interfaces, 2017, 9: 63-76.
- [7] DU Y, WANG H, CHEN Y, et al. Synthesis of baicalin derivatives as eco-friendly green corrosion inhibitors for aluminum in hydrochloric acid solution[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2017, 5(6): 5891-5901.
- [8] OGUNLEYE O O, ARINKOOLA A O, ELETTA O A, et al. Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment [J]. Heliyon, 2020, 6(1): 03205.
- [9] POPOOLA L T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review[J]. Corrosion Reviews, 2019, 37(2): 71-102.
- [10] CUI M, REN S, XUE Q, et al. Carbon dots as new eco-friendly and effective corrosion inhibitor[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 726: 680-692.
- [11] KRISHNAMOORTHY K, JEYASUBRAMANIAN K, PREMANATHAN M, et al. Graphene oxide nanopaint[J]. Carbon, 2014, 72: 328-337.
- [12] BOHM S. Graphene against corrosion[J]. Nat nanotechnol, 2014, 9(10): 741-742.
- [13] CUI M, REN S, ZHAO H, et al. Novel nitrogen doped carbon dots for corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl solution[J]. Applied surface science, 2018, 443: 145-156.
- [14] YANG D, YE Y, SU Y, et al. Functionalization of citric acid-based carbon dots by imidazole toward novel green corrosion inhibitor for carbon steel[J]. Journal of cleaner production, 2019, 229: 180-192.
- [15] CEN H, CHEN Z, GUO X. N,S co-doped carbon dots as effective corrosion inhibitor for carbon steel in  $\text{CO}_2$ -saturated 3.5% NaCl solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 99: 224-238.
- [16] ZHANG Q H, HOU B S, XU N, et al. Two novel thia-diazole derivatives as highly efficient inhibitors for the corrosion of mild steel in the  $\text{CO}_2$ -saturated oilfield produced water[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 96: 588-598.
- [17] ZHANG C, DUAN H, ZHAO J. Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and L-cysteine on carbon steel corrosion in a  $\text{CO}_2$ -saturated brine solution[J]. Corrosion science, 2016, 112: 160-169.
- [18] OKAFOR P C, LIU X, ZHENG Y G. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in  $\text{CO}_2$ -saturated solution[J]. Corrosion science, 2009, 51(4): 761-768.
- [19] DESIMONE M P, GRUNDMEIER G, GORDILLO G, et al. Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to  $\text{CO}_2$  saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies[J]. Electrochimica acta, 2011, 56: 2990-2998.
- [20] LI X, DENG S, XIE X. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution[J]. Corrosion science, 2014, 81: 162-175.
- [21] AYTAÇ A, ÖZMEN Ü, KABASAKALOĞLU M. Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102[J]. Materials chemistry and physics, 2005, 89(1): 176-181.
- [22] ABDALLAH M, SOBHI M, ALTASS H M. Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid by pyrazinamide derivatives[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 223: 1143-1150.
- [23] CHANG X, HENDERSON W M, BOUCHARD D C. Multiwalled carbon nanotube dispersion methods affect their aggregation, deposition, and biomarker response[J]. Environmental science and technology, 2015, 49(11): 6645-6653.
- [24] LORITE I, ROMERO J J, FERNANDEZ J F. Influence of the nanoparticles agglomeration state in the quantum-confinement effects: Experimental evidences[J]. AIP advances, 2015, 5(3): 037105.
- [25] PREDOTA M, MACHESKY M L, WESOŁOWSKI D J. Molecular origins of the zeta potential[J]. Langmuir, 2016, 32(40): 10189-10198.