

# 吸电子基团对 5-羟色胺衍生物缓蚀性能的增效机理

范贵锋<sup>1</sup>, 樊保民<sup>1</sup>, 刘浩<sup>1</sup>, 赵晓骐<sup>1</sup>, 刘梓凝<sup>1</sup>, 郝华<sup>2</sup>, 杨彪<sup>1</sup>

(1.北京工商大学, 北京 100048; 2.中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**摘要:** **目的** 减缓碳钢在盐酸 (HCl) 溶液中的腐蚀, 揭示吸电子基团 (羧基) 增效 5-羟色胺缓蚀性能的机理。**方法** 采用动态质量损失、动电位极化曲线与电化学阻抗谱 (EIS) 考察 1 mol/L 盐酸 (HCl) 溶液中 5-羟色胺 (5-HT) 与 5-羟色氨酸 (5-HTP) 对 20# 钢的缓蚀性能。通过吸附等温拟合, 明确两种物质在碳钢表面的吸附行为本质。借助形貌观察, 验证 5-HT 与 5-HTP 对碳钢的缓蚀性能。基于密度泛函理论 (DFT), 计算并比较两种物质的差分电荷密度。**结果** 5-HT 与 5-HTP 均可有效减缓 20# 钢在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀速率, 缓蚀率与添加浓度和环境温度密切相关。298 K 下添加 1 mmol/L 5-HT 与 5-HTP 时, 缓蚀率分别达到 92.19% 与 95.76%。极化曲线结果显示, 向腐蚀介质中加入两种物质后, 腐蚀电流密度均降低。EIS 结果表明, 添加 5-HT 与 5-HTP 后, 界面电荷转移电阻得到提升。两种物质在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。对比动力学与阻抗参数发现, HCl 溶液中, 5-HTP 对 20# 钢的缓蚀性能优于 5-HT。DFT 计算结果显示, 5-HT 质子化位点呈缺电子状态, 而质子化 5-HTP 的电子密度均匀分布于整个分子骨架。**结论** 羧基的吸电子效应可促进 5-HTP 分子中富电子区域将盈余电荷流入质子化位点, 从而使电子密度均匀分布于分子骨架。均匀的电子密度分布有利于 5-HTP 以平行构型吸附于碳钢表面, 最大限度覆盖活性位点, 并高效缓蚀。

**关键词:** 5-羟色胺; 吸电子效应; 缓蚀剂; 碳钢; 密度泛函理论

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0041-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.005

## Enhancing Mechanism of Electron-withdrawing Group for the Corrosion Inhibition of 5-Hydroxytryptamine Derivatives

FAN Gui-feng<sup>1</sup>, FAN Bao-min<sup>1</sup>, LIU Hao<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-qi<sup>1</sup>, LIU Zi-ning<sup>1</sup>, HAO Hua<sup>2</sup>, YANG Biao<sup>1</sup>

(1.Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2.Institution of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

收稿日期: 2020-10-09; 修订日期: 2020-10-30

Received: 2020-10-09; Revised: 2020-10-30

**基金项目:** 北京市自然科学基金 (2192016); 国家自然科学基金 (21606005); “十三五”北京市属高校高水平教师队伍建设支持计划 (CIT&TCD201904042); 2020 年北京工商大学研究生科研能力提升计划

**Fund:** Supported by the Beijing Municipal Natural Science Foundation (2192016), National Natural Science Foundation of China (21606005), and Support Project of High-level Teachers in Beijing Municipal Universities in the Period of 13th Five-year Plan (CIT&TCD201904042), and the Postgraduate Research Capacity Improvement Program from Beijing Technology and Business University in 2020

**作者简介:** 范贵锋 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新型缓蚀剂。

**Biography:** FAN Gui-feng (1996—), Male, Master, Research focus: corrosion inhibitor.

**通讯作者:** 樊保民 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新型缓蚀剂。邮箱: fanbaomin@btbu.edu.cn

**Corresponding author:** FAN Bao-min (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion inhibitor. E-mail: fanbaomin@btbu.edu.cn

**引文格式:** 范贵锋, 樊保民, 刘浩, 等. 吸电子基团对 5-羟色胺衍生物缓蚀性能的增效机理[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 41-49.

FAN Gui-feng, FAN Bao-min, LIU Hao, et al. Enhancing mechanism of electron-withdrawing group for the corrosion inhibition of 5-hydroxytryptamine derivatives[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 41-49.

(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)

**ABSTRACT:** The work aims to reduce the corrosion of carbon steel in HCL solution and disclose the enhancing mechanism of corrosion inhibition of electron-withdrawing group (carboxyl) for 5-hydroxytryptamine (5-HT). Dynamic weight loss, potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed to explore the corrosion inhibition effect of 5-HT or 5-hydroxytryptophane (5-HTP) for 20# carbon steel in 1 mol/L HCl solution. By adsorption isotherm fitting, the nature of adsorption behavior of the two substances on carbon steel surface was clarified. Surface morphology was observed to verify the corrosion inhibition effect of 5-HT and 5-HTP for carbon steel. Based on density functional theory (DFT), the difference in deformation charge density between 5-HT and 5-HTP was calculated and compared. The corrosion rate of 20# carbon steel in 1 mol/L HCl solution could be reduced effectively by 5-HT and 5-HTP and closely related to concentration and environment temperature. When 1 mmol/L 5-HT and 5-HTP were added at 298 K, the inhibition efficiency reached 92.19% and 95.76%, respectively. Potentiodynamic polarization revealed that after 5-HT and 5-HTP were added in corrosion medium, the corrosion current density reduced. In addition, as explained by EIS data, the interfacial charge transfer resistance was significantly enhanced in the presence of 5-HT and 5-HTP. The adsorption of 5-HT and 5-HTP on steel surface followed Langmuir isotherm model. Through comparison of dynamics and impedance parameters, 5-HTP had better corrosion inhibition effect than 5-HT for carbon steel in HCl solution. The outcomes of DFT calculations indicated that the protonation sites of 5-HT were electron deficient, while the electron density of protonated 5-HTP was uniformly distributed throughout the molecular skeleton. The electron-withdrawing effect of carboxyl group can promote the surplus charge to flow into protonation sites in the electron-rich region of 5-HTP molecule, so that the electron density is uniformly distributed in the molecular skeleton. Uniform electron density distribution is beneficial to the adsorption of 5-HTP on the surface of carbon steel in parallel configuration, covering the active sites to the maximum extent, and inhibiting corrosion efficiently.

**KEY WORDS:** 5-hydroxytryptamine; electro-withdrawing effect; corrosion inhibitor; carbon steel; density functional theory

碳钢因优异的机械强度与可加工性,作为结构材料被广泛应用于换热器、输运管线、动力装置等工业核心装备<sup>[1-3]</sup>。在设备服役过程中,环境介质会对碳钢产生腐蚀,腐蚀产物与污垢随即于金属表面沉积,影响装备生产效率,缩短服役寿命,甚至导致严重事故<sup>[4]</sup>。因此,必须定期使用一定浓度矿物酸(如盐酸、硫酸)溶液清洗设备,以去除金属表面的锈垢<sup>[5]</sup>。酸性溶液在溶解腐蚀产物与污垢的同时,也会对相关设备造成电化学腐蚀。若不采取必要的防腐蚀措施,会加速金属基材的失效。

向腐蚀介质中添加缓蚀剂具有成本低、操作简便、效率高等诸多优点,是一种减缓金属腐蚀的常用方法<sup>[6]</sup>。有机缓蚀剂分子中含有 N、S、O、P 等杂原子及不饱和键与共轭体系,可将分子结构中的盈余电子供给碳钢表面 Fe 原子的空置杂化轨道形成 d- $\pi$  作用而吸附于金属/溶液界面,阻隔腐蚀介质与金属接触,进而发挥缓蚀作用<sup>[7]</sup>。随着环保理念的日益普及,一系列以植物提取剂<sup>[8]</sup>、氨基酸<sup>[9]</sup>、喹啉<sup>[6]</sup>与壳聚糖衍生物<sup>[10]</sup>等为代表的环境友好型缓蚀剂被相继开发,并用作酸洗缓蚀剂投入实际应用。然而,特定腐蚀介质中,特定缓蚀剂对金属的缓蚀机理需要进一步明确。尤其针对结构相近,但效果迥异的缓蚀剂分子,需要深度阐释特征官能团增效或减弱缓蚀性能的机制。

5-羟色胺(5-HT)属于一类吲哚衍生物,广泛存在于动物组织中,具有良好生物相容性<sup>[11]</sup>。在 5-HT

的端位  $\alpha$ -C 上修饰吸电子羧基得到的 5-羟色氨酸(5-HTP),是一种氨基酸类物质,并广泛存在于加纳籽等植物资源中<sup>[12]</sup>。5-HT 与 5-HTP 分子中均含有 N、O 杂原子与共轭  $\pi$  体系,可用作碳钢的酸洗缓蚀剂。本文采用动态质量损失、电化学与表面分析,比较 1 mol/L HCl 溶液中 5-HT 与 5-HTP 对 20#钢的缓蚀性能。基于密度泛函理论(DFT),在电子尺度计算两种缓蚀剂的差分电荷密度,比较净电荷在分子骨架的分布特征,深层次阐释吸电子基团对 5-羟色胺衍生物缓蚀性能的增效机理,并建立对应的吸附模型。相关研究结论以期揭示特征基团对缓蚀剂性能的影响规律提供新方法思路。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

5-HT 与 5-HTP,优级纯, Sigma-Aldrich(中国)有限公司,分子结构如图 1 所示。无水乙醇、丙酮、六次甲基四胺、HCl 溶液(质量分数:37%),分析纯,北京伊诺凯科技有限公司。去离子水,实验室自制(电阻率 18.60 M $\Omega$ ·cm, 298 K)。20#钢标准腐蚀试片(50 mm×25 mm×2 mm),中海油天津化工研究设计院,主要化学成分(质量分数)为: C 0.25%, Si 0.16%, Mn 0.65%, P 0.02%, S 0.02%, Fe 为余量。

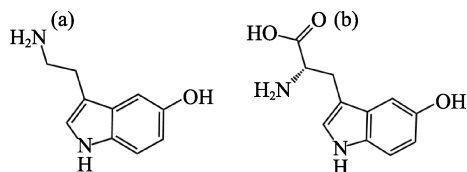


图 1 5-HT 与 5-HTP 的分子结构

Fig.1 Chemical structures of 5-HT (a) and 5-HTP (b)

## 1.2 动态质量损失实验

用去离子水稀释浓 HCl 溶液至 1 mol/L 作为腐蚀介质。将 20#钢标准腐蚀试片依次经 200#—1200#耐水砂纸十字打磨, 无水乙醇中超声清洗, 丙酮擦拭, 氮气吹干后, 固定于 RCC-III 型旋转挂片腐蚀仪(江苏秦邮仪器科技有限公司, 中国)。在预设温度下, 以 72 r/min 的转速将 3 组试片置于添加或未添加缓蚀剂(5-HT 或 5-HTP)的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 12 h。取出试片, 浸入清洗液(含六次甲基四胺的 50% HCl 溶液), 去除腐蚀产物, 去离子水冲洗干净, 丙酮擦拭, 氮气吹干后称量。通过式(1)和式(2)计算碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀速率( $v$ , mm/a), 以及加入缓蚀剂后的缓蚀率( $\eta_1$ , %):

$$v = 8.76 \times (m_0 - m_c) / (A \rho t) \quad (1)$$

$$\eta_1 = [(v_0 - v_i) / v_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $A$  为试片裸露面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为浸泡时长, h;  $\rho$  为金属密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $m_0$  与  $m_c$  分别为浸泡前后试片的质量, kg;  $v_0$  与  $v_i$  分别为未添加与添加缓蚀剂时碳钢的腐蚀速率, mm/a。

## 1.3 电化学测试

室温下(298 K), 借助 PGSTAT302N 电化学工作站(Metrohm, 瑞士), 采用三电极体系完成动电位极化与电化学阻抗谱(EIS)测试。切割 20#钢试片至 10 mm×10 mm×2 mm 尺寸, 用 Teflon 树脂密封使裸露表面积为 1  $\text{cm}^2$ , 并以此为工作电极, Ag/AgCl 电极(饱和氯化钾)为参比电极, 铂网电极(有效面积为 1  $\text{cm}^2$ )为辅助电极。开始极化曲线与 EIS 测试

前, 工作电极须在待测溶液中浸泡 1 h, 以获取稳定的开路电位( $E_{\text{ocp}}$ )。极化曲线测试电位范围为  $E_{\text{ocp}} \sim -0.25$  V (阴极) 与  $E_{\text{ocp}} \sim +0.25$  V (阳极), 扫描速率为 1 mV/s。在  $E_{\text{ocp}}$  处进行 EIS 测试, 频率范围为 100 kHz~100 mHz, 正弦激励振幅为 10 mV。每组实验设 3 次平行测试, 以消除偶然误差。使用 Nova 2.1 软件对电化学数据进行拟合分析, 获取动力学与阻抗参数。

## 1.4 表面形貌分析

将 20#钢试片(10 mm×10 mm×2 mm)置于未添加与添加 1 mmol/L 缓蚀剂(5-HT 或 5-HTP)的 1 mol/L HCl 溶液中, 338 K 下浸泡 12 h 后取出, 用去离子水冲洗干净, 丙酮擦拭, 氮气吹干后表面喷金。经 QUANTA FEG 250 型扫描电子显微镜(FEI, 美国)观察表面形貌, 研究中以新打磨碳钢表面作对比。

## 1.5 理论计算

通过 Materials Studio 软件(BIOVIA, 法国)完成电子尺度的模拟计算。从 Materials Project 数据库导入 5-HT 与 5-HTP 分子结构。依据 DFT 理论, 使用 Dmol3 模块中的 B3LYP 泛函 DNP 基组(4.4 版本), 分别对 5-HT 与 5-HTP 进行几何优化。在优化结构的基础上, 引入隐性溶剂模型(COSMO), 计算两种化合物的总电子密度( $\sigma_M$ )及差分电荷密度( $\Delta\sigma$ )<sup>[13]</sup>:

$$\Delta\sigma = \sigma_M - \sum \sigma_A^0 \quad (3)$$

式中:  $\sigma_A^0$  为单一分子中某一原子的电荷密度。

## 2 结果及分析

### 2.1 动态质量损失分析

1 mol/L HCl 溶液中不同浓度 5-HT 与 5-HTP 对 20#钢在预设温度下的缓蚀率如图 2 所示。由图 2 可

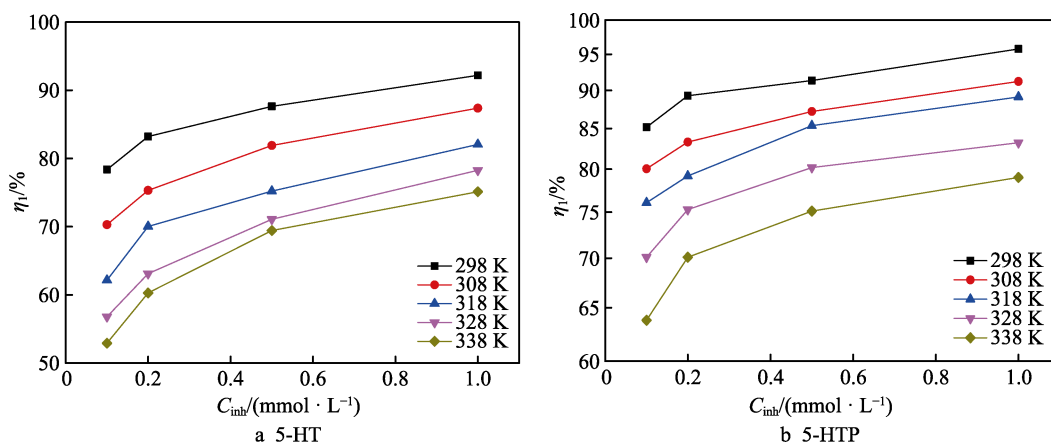


图 2 不同温度下 5-HT 与 5-HTP 在 1 mol/L HCl 溶液中对 20#钢的缓蚀率

Fig.2 Inhibition efficiencies for 20# steel in 1 mol/L HCl solution with different concentrations of 5-HT (a) and 5-HTP (b) at different temperature

知, 5-HT 与 5-HTP 对碳钢的缓蚀性能随添加浓度与温度的变化而改变。图 2a 中, 固定温度下, 5-HT 对碳钢的缓蚀率 ( $\eta_1$ ) 随添加浓度的上升而提高。298 K 下, 添加 1 mmol/L 5-HT 时,  $\eta_1$  可达 92.19%。相似地, 如图 2b 所示, HCl 溶液中, 5-HTP 对碳钢具有相同缓蚀规律。298 K 下, 添加 1 mmol/L 5-HTP 时,  $\eta_1$  达到 95.76%。这表明两种化合物均通过吸附覆盖碳钢表面活性位点, 避免腐蚀性离子和溶解氧与金属表面接触, 从而阻滞界面质荷交换, 并有效减缓腐蚀<sup>[14]</sup>。升高温度会同时降低 5-HT 与 5-HTP 的缓蚀性能。一方面, 高温下分子热运动加剧, 缓蚀剂与碳钢表面接触概率降低; 另一方面, 金属/溶液界面黏度随温度的上升而降低, 不利于缓蚀剂吸附<sup>[15]</sup>。因此, 5-HT 与 5-HTP 对碳钢的缓蚀率随温度升高而降低。对比图 2a、b 发现, 在相同温度与添加浓度下, 5-HTP 对碳钢的缓蚀率均高于 5-HT。这应源于两种物质不同的分子价键结构, 5-HTP 较 5-HT 多端位羧基, 势必影响分子表面电荷分布, 进而产生不同界面吸附构型与缓蚀性能差异。

## 2.2 电化学分析

分别对浸入含不同浓度 5-HT 与 5-HTP 的 1 mol/L HCl 溶液中的 20#钢电极进行动电位极化测试 (298 K),

以明晰两种物质缓蚀作用的动力学特征, 结果如图 3 所示。基于 Butler-Volmer 方程<sup>[16]</sup>, 对极化曲线进行拟合, 获取腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )、阴极和阳极 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ 、 $\beta_a$ ), 见表 1。根据  $J_{\text{corr}}$  值, 基于式 (4) 计算不同添加浓度下, 缓蚀剂对碳钢的缓蚀率 ( $\eta_2$ , %)。

$$\eta_2 = \left[ \left( J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}^1 \right) / J_{\text{corr}}^0 \right] \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $J_{\text{corr}}^0$  与  $J_{\text{corr}}^1$  分别为未添加与添加缓蚀剂时的电流密度, A/cm<sup>2</sup>。由图 3a 可知, 向溶液中加入 5-HT 后, 阴、阳极曲线均向低电流区域移动, 且移动幅度随添加浓度的上升而越发显著。表 1 中的  $J_{\text{corr}}$  值也随 5-HT 浓度的增加而持续降低。当添加 1 mmol/L 时,  $J_{\text{corr}}$  由空白试验的 439.14  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  降至 39.74  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 对应  $\eta_2$  为 90.95%。图 3b 中, 向溶液添加 5-HTP 后, 阴、阳极曲线也向低电流密度方向移动, 移动幅度随添加浓度上升而越来越显著。这说明 5-HT 与 5-HTP 均可同时抑制碳钢在 HCl 溶液中电化学腐蚀的阴、阳极过程, 属于混合型缓蚀剂<sup>[17]</sup>, 且缓蚀作用随添加浓度的上升而增强, 与动态质量损失测试结果一致。在添加 1 mmol/L 5-HTP 后,  $J_{\text{corr}}$  值大幅降至 29.16  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 对应  $\eta_2$  为 93.36%, 比 5-HT 对碳钢的缓蚀作用更明显。

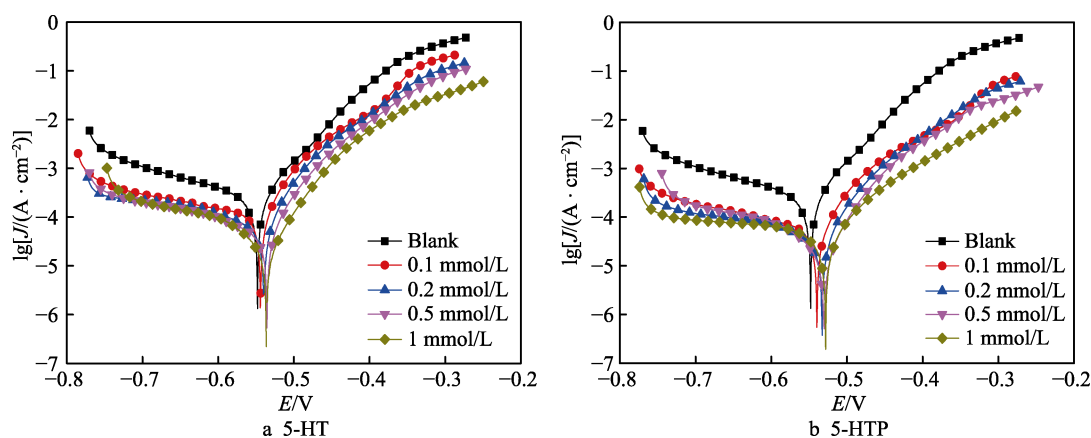


图 3 298 K 下碳钢在含不同浓度 5-HT 与 5-HTP 的 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of carbon steel in 1 mol/L HCl solution with different concentrations of 5-HT (a) and 5-HTP (b) at 298 K

表 1 298 K 下碳钢在含不同浓度 5-HT 与 5-HTP 的 1 mol/L HCl 溶液中的极化参数

Tab.1 Polarization parameters of carbon steel in 1 mol/L HCl solution with different concentrations of 5-HT and 5-HTP at 298 K

	$C_{\text{inh}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_{\text{a}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_{\text{c}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta_2/\%$
Blank	0	−547.98	439.14	107.83	−95.33	—
5-HT	0.1	−544.27	106.58	111.25	−93.18	75.73
	0.2	−540.10	87.26	118.01	−98.09	80.13
	0.5	−535.61	63.85	119.39	−99.40	85.46
	1	−536.41	39.74	125.16	−92.85	90.95
5-HTP	0.1	−539.81	71.09	120.33	−94.54	83.81
	0.2	−532.76	48.66	122.80	−92.73	88.92
	0.5	−530.50	41.10	125.49	−91.85	90.64
	1	−528.22	29.16	127.97	−91.99	93.36

进一步观察图 3 发现,添加缓蚀剂后,极化曲线的形状未发生明显变化。同时,接近平行的阴、阳极曲线说明两种物质的加入不改变碳钢在 HCl 溶液中的腐蚀机理。此外,添加两种缓蚀剂后,阴极曲线几乎重合,表 1 中  $\beta_c$  亦无显著变化;阳极曲线则随浓度上升而改变,且  $\beta_a$  逐渐升高,  $E_{\text{corr}}$  正向移动。这说明 5-HT 与 5-HTP 均是以阳极抑制为主的混合型缓蚀剂,通过吸附于碳钢表面的局部活性位点阻滞阳极溶解,进而有效减缓腐蚀<sup>[18]</sup>。

为进一步阐明 5-HT 与 5-HTP 的缓蚀机理,分别对浸入含不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中的 20#钢电极进行 EIS 测试 (298 K),结果如图 4 所示。根据实际腐蚀特征与界面反应特点,采用 Randles 等效电路 (图 4b 内插图) 拟合 EIS 数据,得到溶液电

阻 ( $R_s$ )、电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 等参数。通过式 (5) 计算不同浓度缓蚀剂对碳钢的缓蚀率 ( $\eta_3$ , %):

$$\eta_3 = \left[ \left( R_{ct}^0 - R_{ct}^1 \right) / R_{ct}^0 \right] \times 100\%$$

(5)

式中:  $R_{ct}^0$  与  $R_{ct}^1$  分别为未添加与添加缓蚀剂时的电荷转移电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。考虑电极表面在腐蚀介质中的非均一性与粗糙度,使用常相角元件 (CPE) 代替纯电容完成数据拟合,其阻抗 ( $Z_{\text{CPE}}$ ) 与对应双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 可由式 (6) 和式 (7) 计算<sup>[10,19]</sup>:

$$Z_{\text{CPE}} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1}$$
$$C_{dl} = Y_0^{1/n} \left( \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{(n-1)/n}$$

(7)

式中:  $Y_0$  为比例系数,  $\text{s}^n/\Omega$ ;  $n$  为相移指数;  $j$  为虚根;  $\omega$  为角频率,  $\text{rad/s}$ 。

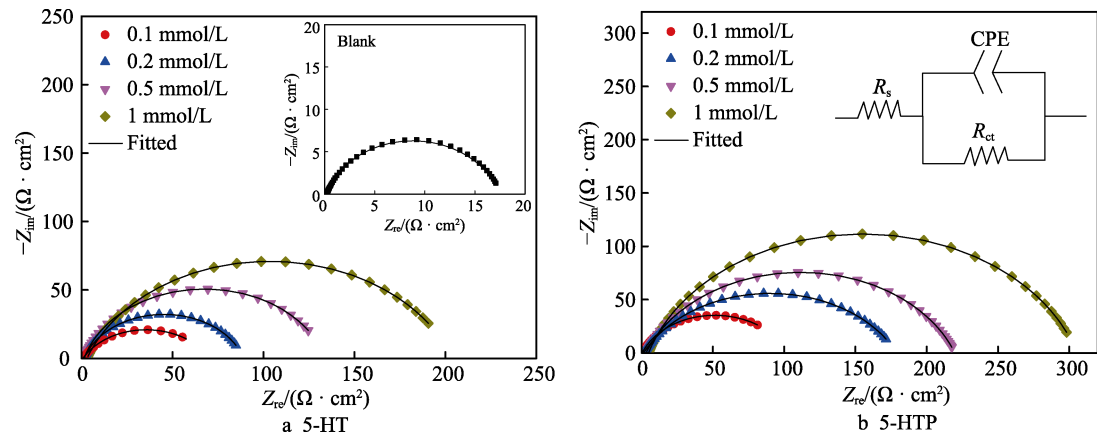


图 4 298 K 下碳钢在含不同浓度 5-HT (a)与 5-HTP (b)的 1 mol/L HCl 溶液中的电化学阻抗谱  
Fig.4 Nyquist plots for carbon steel in 1 mol/L HCl solution with different concentrations of 5-HT (a) and 5-HTP (b) at 298 K

图 4 所示 Nyquist 曲线均呈单一容抗弧,说明碳钢在 HCl 溶液中的腐蚀主要受电荷转移控制,添加 5-HT 或 5-HTP 不改变电化学反应机理<sup>[20]</sup>。图 4a 中,加入 5-HT 后的容抗弧直径随浓度的升高而增大,说明界面电荷转移电阻增加,且双电层的电荷积累能力增强<sup>[21-22]</sup>。表 2 中  $R_{ct}$  由  $17.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (空白)升至  $204.97 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (1 mmol/L 5-HT),  $\eta_3$  达 91.55%。图 4b 中,容抗弧直径在加入 5-HTP 后变化更明显。添加浓度为 1 mmol/L 时,  $R_{ct}$  值进一步提升至  $301.74 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 对应  $\eta_3$  高达 94.26%。  $R_{ct}$  的升高应源于 5-HT 与 5-HTP 在碳钢表面吸附,覆盖反应活性位点,进而有效阻滞界面电荷转移。  $C_{dl}$  值随缓蚀剂浓度的上升而下降。添加 1 mmol/L 5-HT 与 5-HTP 时,  $C_{dl}$  值分别降至  $90.23 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  与  $74.43 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。界面双电层可由 Helmholtz 模型描述<sup>[23]</sup>:

$$C_{dl} = S(\epsilon^0 \epsilon) / d$$

(8)

式中:  $S$  为电极有效面积,  $\text{cm}^2$ ;  $d$  为双电层厚度,  $\text{mm}$ ;  $\epsilon^0$  与  $\epsilon$  分别为真空与吸附层介电常数,  $\text{F}/\text{cm}$ 。缓蚀剂分子驱替原有水分子在金属表面吸附,改变界面吸附层结构,降低介电常数,并增加双电层厚度,连同非均质吸附的积累效应使  $C_{dl}$  降低<sup>[24]</sup>。

表 2 298 K 下碳钢在含不同浓度 5-HT 与 5-HTP 的 1 mol/L HCl 溶液中的阻抗参数

Tab.2 Impedance parameters of carbon steel in 1 mol/L HCl solution with different concentrations of 5-HT and 5-HTP at 298 K

	$C_{inh}/$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$R_s/$ (Ω·cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}/$ (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE		$\eta_3/\%$
				$C_{dl}/$ (μF·cm <sup>-2</sup> )	$n$	
5-HT	0	0.97	17.32	198.39	0.88	—
	0.1	1.01	66.85	155.10	0.91	74.09
	0.2	0.85	85.83	132.83	0.93	79.82
	0.5	1.97	125.42	97.44	0.95	86.19
	1	1.33	204.97	90.23	0.91	91.55
5-HTP	0.1	1.59	96.28	122.94	0.90	82.01
	0.2	2.13	172.17	118.21	0.93	89.94
	0.5	1.19	213.56	85.79	0.91	91.89
	1	1.39	301.74	74.43	0.90	94.26

2.3 吸附等温式拟合

吸附等温式拟合可揭示缓蚀剂分子在金属/溶液



界面的吸附行为本质<sup>[25]</sup>。通过动态质量损失获取的缓蚀率来计算不同缓蚀剂浓度下的金属表面覆盖率( $\theta = \eta_1/100$ ),并进行多种吸附等温式拟合。其中,Langmuir 吸附等温式匹配度最佳( $r^2 > 0.99$ , 见图 5),其表达式为<sup>[26]</sup>:

$$C_{\text{inh}}/\theta = C_{\text{inh}} + 1/K_{\text{ads}} \quad (9)$$

式中:  $C_{\text{inh}}$  为缓蚀剂浓度, mol/L;  $K_{\text{ads}}$  为吸/脱附平衡常数。  $K_{\text{ads}}$  与吸附过程的 Gibbs 自由能 ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) 的关系为<sup>[27]</sup>:

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \times \ln(55.5 K_{\text{ads}}) \quad (10)$$

式中:  $R$  为普适气体常数;  $T$  为热力学温度。计算所得热力学参数列于表 3。观察图 5 可知,不同温

度下, 5-HT 与 5-HTP 在碳钢表面的吸附拟合线斜率接近于 1, 表明两者均属于单分子层吸附。表 3 中  $\Delta G_{\text{ads}}$  为负值, 且  $K_{\text{ads}}$  较高, 说明 5-HT 与 5-HTP 可自发吸附于碳钢表面, 并形成稳定保护层。一般情况下, 若  $\Delta G_{\text{ads}} > -20$  kJ/mol, 预示缓蚀剂分子通过静电吸引等物理作用吸附于金属表面; 若  $\Delta G_{\text{ads}} < -40$  kJ/mol, 则预示缓蚀剂分子与金属表面原子存在电子转移等化学作用<sup>[28]</sup>。表 3 中  $\Delta G_{\text{ads}}$  值均在  $-20 \sim -40$  kJ/mol 之间, 且接近  $-40$  kJ/mol, 说明两种物质在碳钢表面吸附同时包括物理与化学作用, 属于以化学吸附为主的混合型吸附。

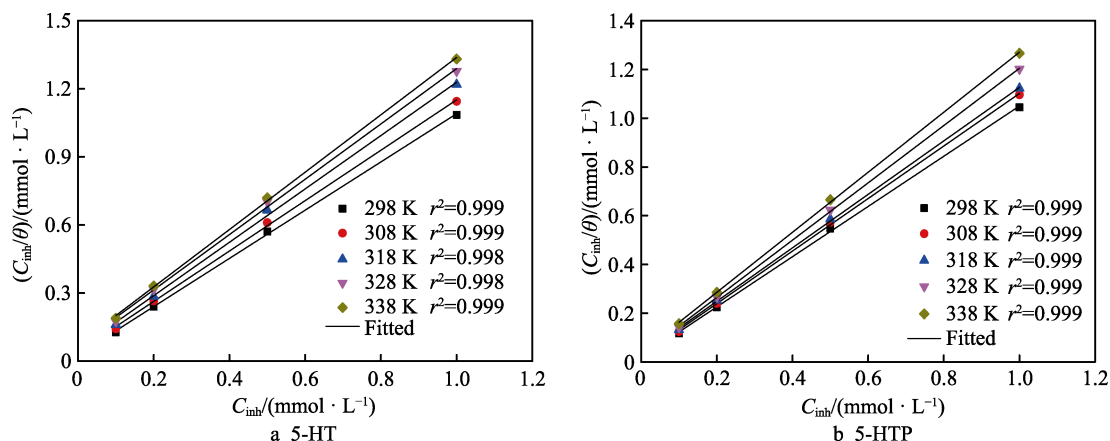


图 5 不同温度下 5-HT 与 5-HTP 在碳钢表面吸附的 Langmuir 等温拟合

Fig.5 Langmuir adsorption isotherms of 5-HT (a) and 5-HTP (b) on carbon steel surface at different temperature

表 3 5-HT 与 5-HTP 在碳钢表面吸附的热力学参数

Tab.3 Thermodynamics parameters for the adsorption of 5-HT and 5-HTP on carbon steel

	Temperature/K	$K_{\text{ads}}/(\times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
5-HT	298	35.87	-35.93
	308	24.21	-36.13
	318	17.43	-36.44
	328	14.24	-37.03
	338	13.43	-37.99
5-HTP	298	50.51	-36.78
	308	41.96	-37.54
	318	33.93	-38.20
	328	33.81	-39.39
	338	25.45	-39.79

对比表 3 中两种物质在碳钢表面吸附的热力学参数发现, 5-HTP 的  $K_{\text{ads}}$  值比相同条件下 5-HT 的对应值高, 证明腐蚀介质中 5-HTP 在金属表面的吸附更牢固, 吸附速率显著高于脱附速率<sup>[29]</sup>。同时, 5-HTP 吸附过程的  $\Delta G_{\text{ads}}$  值也比 5-HT 更接近  $-40$  kJ/mol, 说明 5-HTP 更易在碳钢表面吸附, 形成保护层并高效缓蚀。

## 2.4 表面分析

表面形貌观察可直接体现缓蚀剂在腐蚀介质中

对金属的防护效果。新打磨碳钢试片以及 338 K 下在未添加与添加 1 mmol/L 缓蚀剂的腐蚀介质中浸泡 12 h 后的 SEM 照片如图 6 所示。图 6a 中可清晰地观察到洁净碳钢表面和由机械抛光造成的划痕。在未添加缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 12 h 后 (见图 6b), 表面出现因均匀腐蚀导致的坑、缝隙等瑕疵以及少量腐蚀产物。在含 1 mmol/L 5-HT 的 HCl 溶液中浸泡, 如图 6c 所示, 试样被有效保护, 仅有少量腐蚀产物散布于金属表面。在含 1 mmol/L 5-HTP 的腐蚀介质中浸泡 12 h 后 (图 6d), 碳钢表面平整度得到进一步改善, 未出现明显的腐蚀迹象, 说明在 1 mol/L HCl 溶液中 5-HTP 对碳钢具有高效缓蚀作用。这与动态质量损失和电化学分析结果一致。

## 2.5 DFT 计算

动态质量损失、电化学与形貌分析结果均显示, HCl 溶液中 5-HTP 对碳钢的缓蚀性能优于 5-HT, 这可能源于 5-HTP 结构中端羧基的吸电子效应。研究中, 采用电子尺度的 DFT 计算 (差分电荷密度) 阐明吸电子羧基增效缓蚀性能的机制。鉴于有机分子在酸性溶液中易被质子化<sup>[30]</sup>, 在获取差分电荷密度之前, 分别对 5-HT 与 5-HTP 进行不同 pH 值下的物质种类分析, 以明确 1 mol/L HCl 溶液 ( $\text{pH} < 1$ ) 中两种分子的质子化位点, 结果如图 7 所示。由图 7a 可

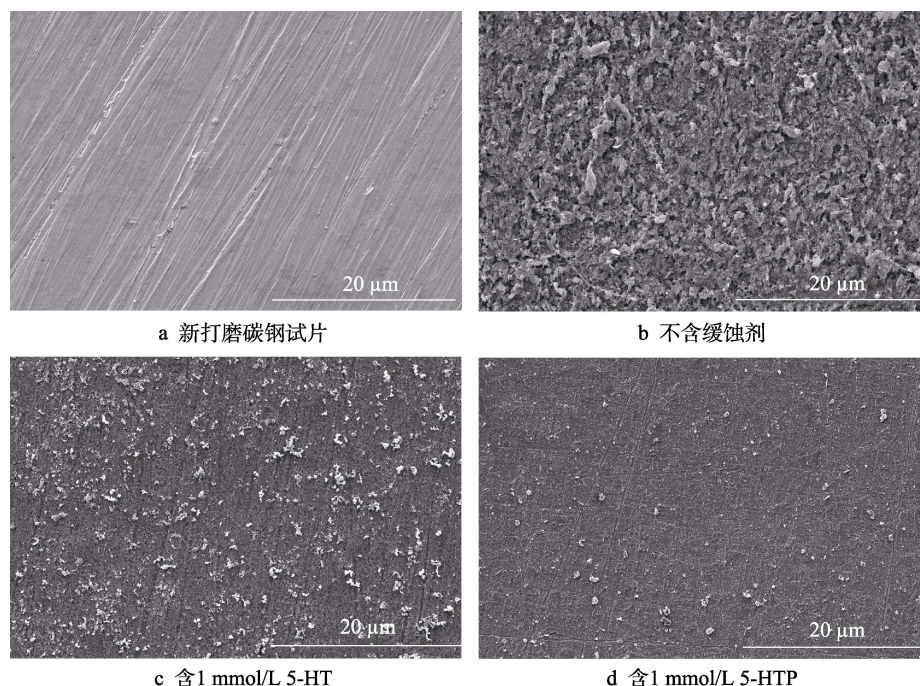


图 6 338 K 下新打磨碳钢试片及在不含与含 1 mmol/L 缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 12 h 后的表面形貌  
Fig.6 Surface morphologies of carbon steel: freshly polished (a), after 12 h immersion in 1 mol/L HCl solution without (b) and with 1 mmol/L 5-HT (c) and 5-HTP (d)

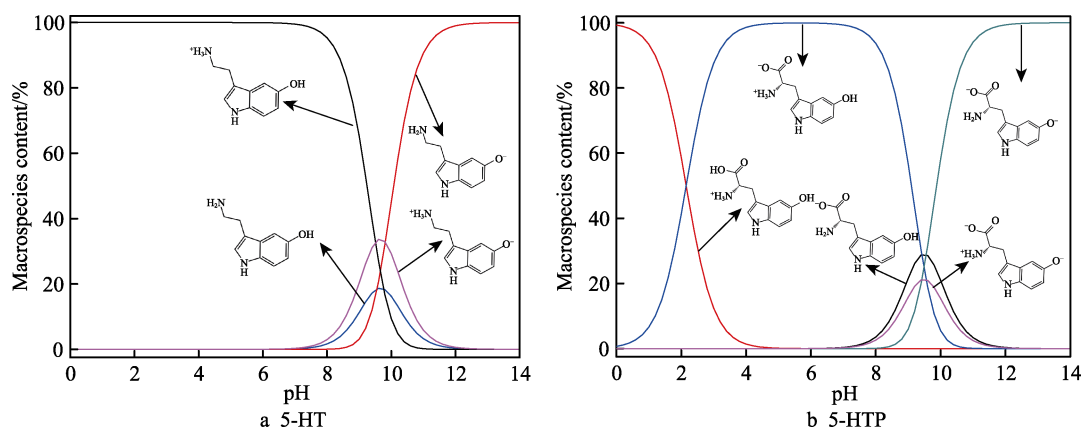


图 7 5-HT 与 5-HTP 质子化/去质子化演变的电子尺度预测

Fig.7 Electronic-scale predication for the protonation and deprotonation profiles of 5-HT (a) and 5-HTP (b) at 298 K

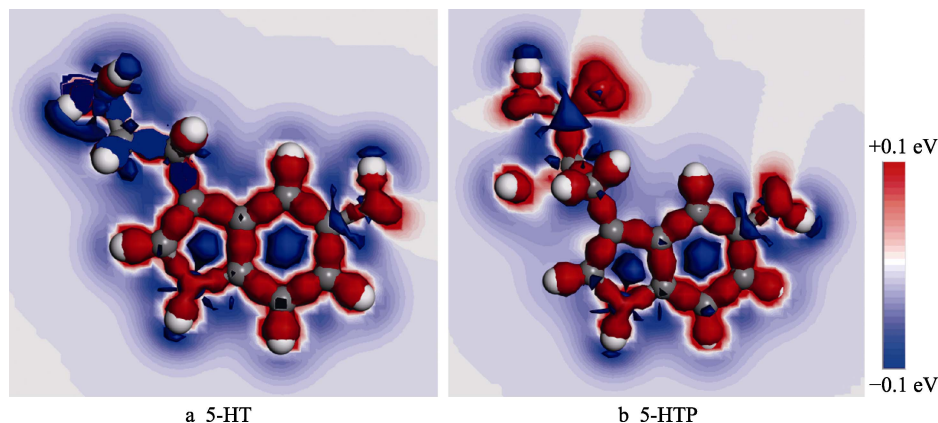
知, 5-HT 以质子化端氨基的形式存在于对应 pH 值的酸性溶液中, 质子化位点的  $pK_a$  值为 9.83。针对 5-HTP 分子 (图 7b), 酸性条件下以伯胺质子化为主要存在形式 ( $pK_a=3.52$ ), 同时存在少量比例端羧基去质子化的两性离子 ( $pK_a=9.16$ )。该结论与 Ituen 等的研究结果一致<sup>[31]</sup>。据此, 分别以端氨基质子化分子与伯胺质子化分子代表 1 mol/L HCl 溶液中的 5-HT 与 5-HTP 并完成差分电荷密度分析。

质子化 5-HT 与 5-HTP 分子差分电荷密度的截面如图 8 所示, 图中红色部分为电子净流入区 (富电子区), 蓝色部分为电子净流出区 (缺电子区)。观察图 8a 发现, 5-HT 受到端氨基质子化的影响, 对应区域为缺电子区; 分子骨架其余部分为富电子区, 可使盈余电子 (N 与 O 杂原子孤对电子或苯环结构  $\pi$  电子)

进入碳钢表面 Fe 原子的空置杂化轨道, 完成吸附。引入羧基后 (见图 8b), 借助其较强的吸电子效应, 可促进 5-HTP 结构中 5-羟基吲哚部分的过剩电子流入质子化区域, 进而使分子骨架呈富电子状态。均匀的电子密度分布赋予 5-HTP 分子各部分向 Fe 原子贡献盈余电子的倾向, 有利于其以平行构型吸附于碳钢表面, 最大限度地发挥缓蚀作用。

## 2.6 吸电子基团的增效缓蚀机理

基于动态质量损失、电化学、形貌与 DFT 分析结果, 建立 HCl 溶液中 5-HT 与 5-HTP 分子在碳钢表面的吸附模型, 如图 9 所示。酸性溶液中, 碳钢表面覆盖因腐蚀产生的  $Fe^{2+/3+}$  而荷正电; 同时, 通过静电作用, 溶液中的  $Cl^-$  会非均匀地吸附于金属表面。5-HT



a 5-HT b 5-HTP

图 8 质子化 5-HT 与 5-HTP 的差分电荷密度分布

Fig.8 Charge density difference distributions of protonated 5-HT (a) and 5-HTP (b) molecules

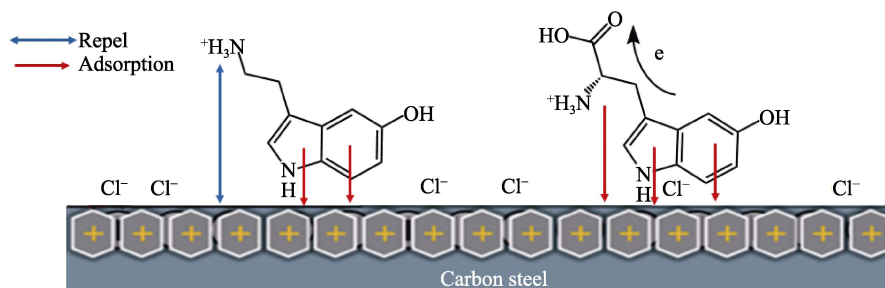


图 9 盐酸溶液中质子化 5-HT 与 5-HTP 在碳钢表面的吸附模型

Fig.9 Adsorption mechanism of protonated 5-HT and 5-HTP on carbon steel in 1 mol/L<sup>-</sup> HCl solution

与 5-HTP 分子中均含有 N、O 杂原子以及共轭  $\pi$  体系, 可向碳钢表面 Fe 原子的空置 3d 杂化轨道供给盈余电子, 形成化学吸附。另一方面, 质子化后的两种分子可通过  $\text{Cl}^-$  的静电吸引作用物理吸附于碳钢表面, 这也是 Langmuir 等温拟合中  $\Delta G_{\text{ads}}$  介于 -20 与 -40 kJ/mol 之间的原因<sup>[32]</sup>。根据差分电荷密度分析结果, 5-HT 的质子化端氨基为缺电子区, 吸附过程中可能与碳钢表面的局部阳极位点发生静电排斥而削弱吸附强度<sup>[13,33]</sup>。相比之下, 5-HTP 分子中羧基的吸电子效应可弥补质子化位点的电子缺陷, 使电子密度离域分布于整个分子骨架, 促使其以平行构型吸附于碳钢表面, 最大限度地覆盖界面活性位点, 显著增效 HCl 溶液中 5-羟色胺衍生物对碳钢的缓蚀性能。

### 3 结论

1) 5-HT 与 5-HTP 均可有效减缓 20#钢在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀速率, 缓蚀率随添加浓度上升而提高, 随环境温度升高而下降。298 K 下, 添加 1 mmol/L 5-HT 或 5-HTP 时, 缓蚀率分别为 92.19% 与 95.76%。

2) 添加 5-HT 与 5-HTP 均可有效降低 20#钢腐蚀过程的电流密度, 并显著提升界面电荷转移电阻。对比电化学参数可知, 5-HTP 对碳钢的缓蚀性能优于 5-HT。

3) 腐蚀介质中, 5-HT 与 5-HTP 可自发吸附于碳

钢表面形成稳定保护层, 属于以化学吸附为主的混合型吸附。

4) 借助羧基的吸电子效应, 电子密度均匀分布于 5-HTP 分子骨架, 使其倾向于以平行构型吸附于金属表面, 最大限度地发挥缓蚀作用。

### 参考文献:

- [1] CHEN M, CEN H Y, GUO C B, et al. Preparation of Cu-MOFs and its corrosion inhibition effect for carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of molecular liquids, 2020, 318: 114328.
- [2] 高博文, 王美涵, 闫茂成, 等. 碳钢表面导电 PEDOT 涂层的电化学制备及防腐性能[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 298-305.  
GAO Bo-wen, WANG Mei-han, YAN Mao-cheng, et al. Electrochemical preparation and corrosion resistance of conductive PEDOT coating on carbon steel surface[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 298-305.
- [3] QIU J, LI Y H, XU Y, et al. Effect of temperature on corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solution under anoxic conditions[J]. Corrosion science, 2020, 175: 108886.
- [4] LI X, ZHANG D, LIU Z, et al. Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527(7579): 441-442.
- [5] CULCAS A, GUECCIA R, RANDAZZO S, et al. Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process



- from pickling solution[J]. *Journal of cleaner production*, 2019, 236: 117623.
- [6] VERMA C, QURASHI M A, EBENSO E E. Quinoline and its derivatives as corrosion inhibitors: A review[J]. *Surfaces and interfaces*, 2020, 21: 100634.
- [7] 马玉聪, 樊保民, 郝华, 等. 肉桂醛超分子缓蚀剂对冷凝水中铁含量的净化机理[J]. *材料导报*, 2018, 32(20): 3660-3666.
- MA Yu-cong, FAN Bao-min, HAO Hua, et al. Removal mechanism of total iron content in condensate water by a supramolecular assembly based on trans-cinnamaldehyde and  $\beta$ -cyclodextrin[J]. *Materials reports*, 2018, 32(20): 3660-3666.
- [8] 徐昕, 李向红, 邓书端. 核桃青皮提取物和十二烷基硫酸钠对冷轧钢在  $H_3PO_4$  溶液中的缓蚀协同效应[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 281-288.
- XU Xin, LI Xiang-hong, DENG Shu-duan. Synergistic inhibition effect of walnut green husk extract and sodium dodecyl sulfate on cold rolled steel in  $H_3PO_4$  solution[J]. *Surface technology*, 2019, 48(12): 281-288.
- [9] OBOT I B, MREOUFEL A, ONYEACHU I B, et al. Corrosion inhibitors for acid cleaning of desalination heat exchangers: Progress, challenges and future perspectives[J]. *Journal of molecular liquids*, 2019, 296: 111760.
- [10] ANSARI K R, CHAUHAN D S, QURASHI M A, et al. Chitosan Schiff base: an environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2020, 144: 305-315.
- [11] LI T, WANG H L, ZHANG H W, et al. Effect of the pineal gland on 5-hydroxytryptamine and  $\gamma$ -aminobutyric acid secretion in the hippocampus of male rats during the summer and winter[J]. *Journal of traditional Chinese medical sciences*, 2020(7): 283-290.
- [12] 石磊, 王建杰, 周成福. 丹皮酚对佐剂性关节炎模型大鼠关节炎 5-羟色氨酸及白介素族的影响[J]. *中国生化药物杂志*, 2016, 36(10): 25-28.
- SHI Lei, WANG Jian-jie, ZHOU Cheng-fu. Effect of paeonol on 5-hydroxytryptophan and interleukin family of adjuvant arthritis rat model with arthritis[J]. *Chinese journal of biochemical pharmaceuticals*, 2016, 36(10): 25-28.
- [13] KUMAR D, JAIN J, RAI B. Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: A DFT and reactive force field study[J]. *Corrosion science*, 2020, 171: 108724.
- [14] SINGH A, ANSARI K R, QURASHI M A, et al. Theoretically and experimentally exploring the corrosion inhibition of N80 steel by pyrazol derivatives in simulated acidizing environment[J]. *Journal of molecular structure*, 2020, 1206: 127685.
- [15] 胡毓哲, 樊保民, 刘浩, 等. 榴莲瓢皮/果核提取物对铜在硫酸溶液中的缓蚀机理[J]. *腐蚀与防护*, 2020, 41(7): 17-24.
- HU Yu-zhe, FAN Bao-min, LIU Hao, et al. Corrosion inhibition mechanism of durian peel and stone extract for copper in sulphuric solution[J]. *Corrosion & protection*, 2020, 41(7): 17-24.
- [16] 马玉聪, 樊保民, 郝华, 等. 十八胺基分子组装体在碳钢表面的作用机理与模拟[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(1): 96-107.
- MA Yu-cong, FAN Bao-min, HAO Hua, et al. Experimental and theoretical studies of action mechanism of an octadecylamine-based molecular assembly mild steel[J]. *Chemical journal of Chinese universities*, 2019, 40(1): 96-107.
- [17] TAN B, ZHANG S, QIANG Y, et al. Experimental and theoretical studies on the inhibition properties of three diphenyl disulfide derivatives on copper corrosion in acid medium[J]. *Journal of molecular liquids*, 2020, 298: 111975.
- [18] 樊保民, 吕金玉, 杨彪, 等. 超分子缓蚀剂对凝结水中铁含量的抑制机理[J]. *工业水处理*, 2019, 39(2): 21-25.
- FAN Bao-min, LYU Jin-yu, YANG Biao, et al. Inhibition mechanism of the supramolecular corrosion inhibitor on the iron content in condensate water[J]. *Industrial water treatment*, 2019, 39(2): 21-25.
- [19] LGAZ H, SAHA S K, CHAOUIKI A, et al. Exploring the potential role of pyrazoline derivatives in corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution: Insights from experimental and computational studies[J]. *Construction and building materials*, 2020, 233: 117320.
- [20] LIU X B, YUE T, QI K, et al. Probe into metal-organic framework membranes fabricated via versatile polydopamine-assisted approach onto metal surfaces as anticorrosion coatings[J]. *Corrosion science*, 2020, 177: 108949.
- [21] KHALIF M E, ELAZAB I H, GOBOURI A A, et al. Adsorption behavior and corrosion inhibitive characteristics of newly synthesized cyano-benzylidene xanthenes on copper/sodium hydroxide interface: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2020, 580: 108-125.
- [22] MA Y C, FAN B M, LIU H, et al. Enhanced corrosion inhibition of aniline derivatives electropolymerized coatings on copper: Preparation, characterization and mechanism modeling[J]. *Applied surface science*, 2020, 514: 146086.
- [23] FAN B M, HAO H, YANG B, et al. Insights into the inhibition mechanism of a novel supramolecular complex towards the corrosion of mild steel in the condensate water: experimental and theoretical studies[J]. *Research on chemical intermediates*, 2018, 44: 5711-5736.
- [24] 樊保民, 马玉聪, 王满曼, 等. 曲唑酮的两步法制备及对碳钢的缓蚀机理[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(8): 1706-1716.
- FAN Bao-min, MA Yu-cong, WANG Man-man, et al. Two-step preparation of trazodone and its corrosion inhibition mechanism for carbon steel[J]. *Chemical journal of Chinese universities*, 2019, 40(8): 1706-1716.
- [25] 朱紫晶, 魏莉莎, 陈振宇, 等. 薄层液膜下空间电场对碳酸环己胺缓蚀性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(3): 216-220.
- ZHU Zi-jing, WEI Li-sha, CHEN Zhen-yu, et al. Effect of external electric field on inhibition behavior of cyclohexylamine carbonate for carbon steel N80 beneath absorbed thin electrolyte layers[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2017, 37(3): 216-220.