

基于板蓝根药渣氮掺杂碳点的 制备及缓蚀性能研究

谢微微, 陈佳起, 董社英*

(西安建筑科技大学 化学与化工学院, 西安 710311)

摘要: **目的** 为提高板蓝根药渣资源回收利用率及减缓碳钢腐蚀所造成的环境污染和经济损失等一系列问题, 制备一种环境友好型碳点缓蚀剂。**方法** 采用一步水热法制备了氮掺杂板蓝根渣碳点 (N-CD₁) 缓蚀剂。利用红外光谱 (FTIR)、紫外光谱 (UV-Vis)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对 N-CD₁ 的结构、粒径及荧光性能进行表征, 并通过失重法和电化学测试, 研究了 N-CD₁ 对 Q235 碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能与机理。**结果** 303 K 时, 在 1 mol/L HCl 溶液中 N-CD₁ 投加量仅为 15 mg/L 时, 缓蚀率可达 91.6%, 较未掺杂前有明显提高。测试结果表明, N-CD₁ 是以抑制阳极铁的溶解为主的混合型抑制剂, 在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, SEM 断面图也进一步证实 N-CD₁ 在碳钢表面形成有效的保护层。**结论** 证实了中药渣碳点在酸性介质中可以有效抑制 Q235 碳钢的腐蚀, 且具有低投加量、高效、热稳定性好等优势, 拥有广阔的应用前景。

关键词: 板蓝根; 碳点; 酸性缓蚀; Q235 钢; 吸附

中图分类号: TG174.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)02-0130-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.02.012

Preparation and Corrosion Inhibition Performance of Nitrogen-doped Carbon Dots Based on Radix Isatidis Dregs

XIE Weiwei, CHEN Jiaqi, DONG Sheying*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710311, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a green eco-friendly nitrogen-doped carbon dots (N-CD₁) corrosion inhibitor, in order to improve the recovery and utilization of the Radix Isatidis dregs and reduce a series of problems such as environmental pollution and economic losses caused by carbon steel corrosion in the industrial circulating cooling system. Herein, the N-CD₁ was synthesized by one-step hydrothermal method, with the Radix Isatidis and ethylenediamine as raw materials, and the corrosion inhibition performance of the N-CD₁ on Q235 carbon steel in 1.0 mol/L hydrochloric acid solution was studied. The structure particle size and fluorescence properties of as-prepared N-CD₁ were estimated through fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, X-ray photoelectron (XPS) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and fluorescence spectroscopy. The inhibition effect on Q235 carbon steel of as-prepared N-CD₁ in 1 mol/L

收稿日期: 2022-11-30; 修订日期: 2023-03-19

Received: 2022-11-30; Revised: 2023-03-19

基金项目: 陕西省重点研发计划一般项目-工业领域 (2020GY-306)

Fund: General Projects of Key Research and Development Plans in Shaanxi Province-Industrial Field (2020GY-306)

引文格式: 谢微微, 陈佳起, 董社英. 基于板蓝根药渣氮掺杂碳点的制备及缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(2): 130-139.

XIE Weiwei, CHEN Jiaqi, DONG Sheying. Preparation and Corrosion Inhibition Performance of Nitrogen-doped Carbon Dots Based on Radix Isatidis Dregs[J]. Surface Technology, 2024, 53(2): 130-139.

*通信作者 (Corresponding author)

HCl solution was appraised through Gravimetric, kinetic potential polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods, and then the mechanism of corrosion inhibition was explored in depth. N-CD₁ exhibited efficient inhibition performance. At 303 K, the corrosion inhibition rate of Q235 carbon steel could reach 91.6% when the mass concentration of N-CD₁ in 1 mol/L HCl solution was only 15 mg/L, and the corrosion inhibition performance was significantly improved compared with that before doping. FTIR and XPS confirmed that N-CD₁ components contained a large number of —OH, —NH₂ and other corrosion inhibition functional groups, which could form adsorptive membrane on the surface of carbon steel through electrostatic gravity, and lone pair electrons could be ligated with the unoccupied d orbitals of Fe form coordination bonds, thus forming chemical adsorption film on the surface of carbon steel. In the range of 303-323 K, the adsorption of N-CD₁ on the carbon steel surface obeyed Langmuir adsorption isotherm. Gibbs adsorption free energy (ΔG_{ads}) was from -35.67 kJ/mol to -40.08 kJ/mol, so N-CD₁ was a mixed-type inhibitor. On the surface of carbon steel, it firstly formed an adsorption film for physicochemical adsorption, and gradually changed to chemical adsorption as the dominant with the increase of temperature. After addition of N-CD₁, the double capacitance decreased, while the charge transfer resistance increased significantly, but the impedance curves only showed a single semicircle, indicating that the corrosion process of carbon steel at the metal/solution interface was only controlled by the charge transfer process. The charge transfer resistance of N-CD₁ peaked at 2 h, and the adsorption film formed by the corrosion inhibitor molecules on the carbon steel surface was more dense and complete, but the corrosion inhibition rate dropped from 88.4% to 77.4% after 24 h. In the anodic polarization curve, the more negative the desorption potential corresponding to the inflection point of the I_{corr} plunge, which also indicated the more obvious corrosion inhibitor desorption phenomenon. SEM micrographs indicated that the corrosion degree of carbon steel after addition of corrosion inhibitor decreased significantly. Finally, this study confirms that the Chinese medicine slag CDs has the effect of inhibiting the corrosion of Q235 carbon steel in acidic medium, and has the advantages of low dosage, high efficiency and good thermal stability. It can effectively treat the Chinese medicine residue without carbon emission, and provide the synthesis idea of biomass as precursor for corrosion inhibitor of CDs, which has a broad application prospect.

KEY WORDS: Radix Isatidis; carbon dots; acid corrosion inhibition; Q235 steel; adsorption

在工业中, 盐酸 (HCl) 经常被当作工业酸洗剂用来清洗碳钢表面^[1], 但碳钢在酸环境中的耐腐蚀性差, 为了降低碳钢表面腐蚀所造成的冷却系统热交换效率下降、设备材料快速老化、环境污染和巨大的经济损失等问题^[2-3], 通常在酸洗液中加入缓蚀剂以保护碳钢表面免受腐蚀破坏^[4]。然而, 一些传统的高效缓蚀剂存在毒性和成本较高的缺点, 因此开发出对环境友好的高效缓蚀剂, 替代这些传统缓蚀剂具有重要的意义^[5]。

碳点 (CDs) 因其良好的生物相容性、低细胞毒性、优异的荧光性能且合成路线简单等特点而备受关注^[6-8], 在生物成像、金属离子检测、药物传递和光催化等多个科学领域都有潜在的应用价值^[9-12]。由于 CDs 表面官能团丰富和易于修饰的特点, 近年来在金属缓蚀方面的应用也引起了广泛的关注。如 Cui 等^[13]首次报告了以抗生素氨基水杨酸为基体, 合成的 CDs 作为环保型缓蚀剂应用在 1 mol/L HCl 中, 且表现出良好的缓蚀能力。单一的 CDs 虽然缓蚀性能优异, 但仍存在投加大、稳定性差和产率低等问题, 需要进一步修饰。通过将含杂原子的小分子掺杂进 CDs 中^[14], 由于含 N 前体丰富且与 C 原子半径相近, 容易掺杂进碳骨架中, 导致 N 掺杂 CDs 变得非常受欢迎^[15]。N 元素可以以吡啶类、吡咯类及石墨 N 的形式掺杂到碳点当中, 而具有孤对电子的吡啶类 N 和

吡咯 N 类有利于在金属界面形成配位键, 抑制碳钢腐蚀, 且可根据需求对碳点进行功能化, 以满足不同环境中金属的缓蚀^[16]。Ye 等^[17]用柠檬酸为碳源和咪唑为氮源, 合成了一种在投加量超 100 mg/L 时, 对碳钢具有 90% 以上缓蚀效率的绿色高效功能化 CDs。Yang 等^[18]成功制备了咪唑功能化柠檬酸碳点, 将其分别应用在 HCl 和 NaCl 溶液中对低碳钢的缓蚀, 缓蚀剂投加量在 200 mg/L 时, 缓蚀率分别为 91.1% 和 85.7%。

板蓝根不仅药用范围较广、成本较低且需求量只增不减, 这导致使用过程中产生了大量的废弃药渣, 这些残渣通常以填埋、焚烧等方式处理, 没有得到合理利用且会产生一部分温室气体。文献表明, 板蓝根含有丰富的有机酸、生物碱、木脂素等杂环类化合物^[19], 其残渣仍有大量未被提取的活性成分, 因此可以用于 CDs 类缓蚀剂的构建。本文采用水热法, 以板蓝根药渣和价格低廉的乙二胺 (EDA) 作为碳源和氮源合成了 N-CD₁, 将其应用于解决 Q235 碳钢在 1 mol/L HCl 中的腐蚀问题, 并对其缓蚀机理进行了研究。

1 试验

1.1 试剂与仪器

碳钢 (Q235) 各元素含量 (质量分数) 为: C 0.22%, Mn 1.40%, Si 0.30%, P 0.045%, S 0.05%, Fe 余量。

板蓝根(市售,产地:河北),水提、干燥、粉碎后备用。无水乙醇、浓盐酸(质量分数 37%)及 EDA,均为分析纯。

使用 FD-1A-50 真空冷冻干燥机对 CDs 进行干燥。采用 CHI660B 电化学工作站进行电化学测试。采用 ISQ 7000 Nicolet iS50 TGA/DSC3 红外光谱仪、U-3900 紫外分光光度计及 F97PRO 荧光分光光度计对缓蚀剂所含官能团、荧光性能等进行表征。采用 Talos F200X 透射电子显微镜对缓蚀剂粒径大小及分布情况进行测试。通过 QUANTA650F 扫描电子显微

镜对不同条件下的 Q235 碳钢试样表面微观形貌及断面厚度进行表征。

1.2 N-CD_I的合成

称取 3.0 g 板蓝根药渣粉末溶解于 30 mL 去离子水中,边搅拌边逐滴加入 1.00 mL EDA,混合均匀后转移至反应釜中,在 200 °C 下反应 4 h,反应结束后待反应釜自然冷却至室温,依次使用滤纸和 0.22 μm 滤头过滤溶液,将滤液透析 6 h,预冷冻 24 h 后,冷冻干燥得到深棕色固体 N-CD_I,合成示意图见图 1。

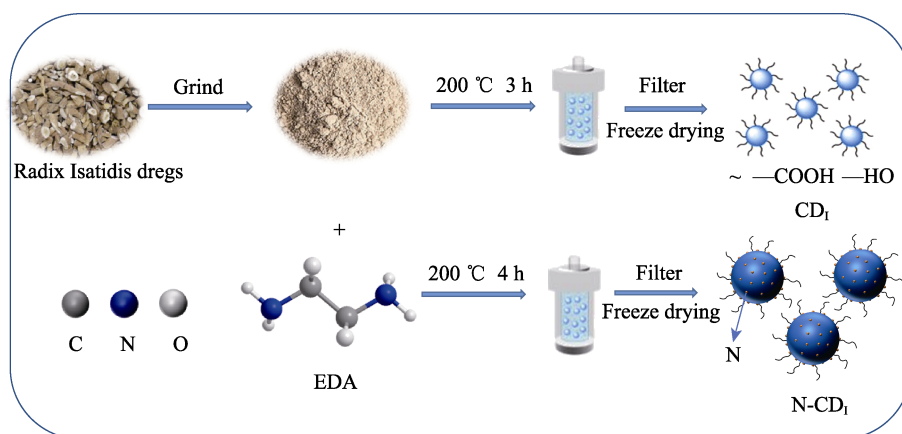


图 1 CD_I和 N-CD_I的合成示意图

Fig.1 Schematic diagram for synthesis of CD_I and N-CD_I

1.3 失重法缓蚀性能测试

使用水砂纸将 Q235 钢(5.0 cm×2.5 cm×0.2 cm)逐级打磨后,使用无水乙醇超声清洗,干燥称量,储存储备用。在测试温度 293~333 K 范围内,将挂好的钢片浸入含不同浓度 N-CD_I的 1 mol/L HCl 溶液中,8 h 后取出清除腐蚀产物,干燥后称量,以空白溶液作为对照组,分别进行 3 组平行试验,以平均值计算腐蚀速率 $v^{[20]}$,见式(1)。

$$v = \frac{m_0 - m_1}{At} \quad (1)$$

式中: m_0 、 m_1 分别为钢片腐蚀前后的质量, mg; A 为试片腐蚀面积, cm²; t 为腐蚀时间, h。缓蚀率根据公式(2)计算^[21]。

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: v_0 和 v_1 分别为 Q235 钢在空白溶液和含不同质量浓度缓蚀剂时的腐蚀速率, mg/(cm²·h)。

1.4 电化学测试

使用 CHI660B 电化学工作站,通过动电位极化法和 EIS 来测定不同的电化学参数,采用标准的三电极体系:以暴露面积为 1.0 cm² 的碳钢作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂丝电极作为辅助电极。将电极浸泡在测试液中获取稳定的开路电压后,

开始测试 EIS 和极化曲线。动电位极化曲线扫描范围为 -0.7~0.1 V,扫描速度 1 mV/s。缓蚀率的计算见式(3)^[22]。

$$\eta = (J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}) / J_{\text{corr}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: J_{corr}^0 与 J_{corr} 分别为在未加和添加 N-CD_I 的腐蚀溶液中 Q235 钢的腐蚀电流密度, A/cm²。

EIS 测试频率范围为 0.01 Hz~10 kHz,电压为 10 mV,缓蚀率计算如下^[23]:

$$\eta = (R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0) / R_{\text{ct}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_{ct}^0 与 R_{ct} 分别代表在未加和添加 N-CD_I 的腐蚀溶液中 Q235 钢的电荷转移电阻, Ω·cm²。

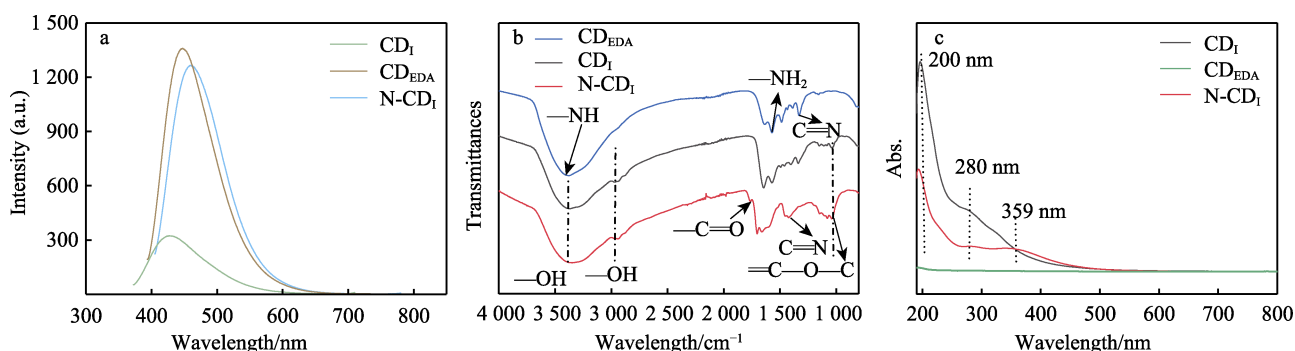
1.5 腐蚀形貌分析法

在 303 K 时,将碳钢分别置于含不同浓度的 N-CD_I 缓蚀剂测试液中,待浸泡结束后,将腐蚀产物清洗去除后自然晾干 12 h,使用 SEM 进行表面形貌及断面厚度测试,观察 Q235 碳钢表面形貌及膜厚变化情况。

2 结果与讨论

2.1 CD_I、CD_{EDA} 和 N-CD_I 的光谱表征分析

图 2a 是 50 mg/L 的 CD_I、CD_{EDA} 及 N-CD_I 在各自最大激发波长下的荧光谱图,观察到最大发射峰分别

图 2 CD_1 、 CD_{EDA} 和 $N-CD_1$ 的荧光谱图 (a)、红外光谱图 (b)、紫外光谱图 (c)Fig.2 Fluorescence spectra (a), FT-IR (b) and UV (c) spectra of CD_1 , CD_{EDA} and $N-CD_1$

在 427、446、461 nm 处, $N-CD_1$ 的荧光发射峰红移。这可能是由于 EDA 与板蓝根药渣相互作用, N 原子会导致空位 (p 型) 或电子 (n 型) 缺陷结构, 改变了 CD_1 的电子结构, 从而影响其光学性质^[24]; 也可能是因为掺杂后 $N-CD_1$ 的表面官能团发生改变, 从而影响了它的几何和电子结构, 而不同的官能团产生的发射位点也各不相同^[25], 所以 $N-CD_1$ 的发射峰发生红移且荧光强度较 CD_1 有所减弱, 而荧光特性是 CDs 的一个典型特征^[26], 所以初步说明合成了 $N-CD_1$ 。

图 2b 为 CD_1 、 CD_{EDA} 及 $N-CD_1$ 的红外谱图, 可以看出 $N-CD_1$ 的红外曲线中包含 CD_{EDA} 和 CD_1 的所有特征峰。 CD_{EDA} 的红外谱图上, 3 366 cm^{-1} 和 1 480 cm^{-1} 处是 $-NH$ 和 $C=N$ 的伸缩振动峰; CD_1 的红外谱图上, 3 352 cm^{-1} 和 2 966 cm^{-1} 处是有机酸或酚类物质中 $-OH$ 的伸缩振动峰, 证明板蓝根药渣和 EDA 发生了化学反应, 这表明 N 成功掺杂进 CD_1 中。

图 2c 为 100 mg/L CD_1 、 CD_{EDA} 和 $N-CD_1$ 的紫外光谱图。由图可知, CD_{EDA} 未出现吸收峰, CD_1 和 $N-CD_1$ 均在 200 nm 和 280 nm 处有一强和一弱吸收峰, 这归因于 $C=O$ 键的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 电子跃迁。对 $N-CD_1$ 而言, 在波长为 359 nm 处观察到一个新的明显吸收峰, 进一步表明生成了一种新的 CDs, 部分氮原子成功掺杂到 CD_1 中。

2.2 CD_1 和 $N-CD_1$ 的 XPS 表征

上述表征结果表明, 成功制备了 3 种不同的 CDs。由于 CD_{EDA} 仅作为对照组材料, 因此对其余 2 种 CDs 进行了进一步表征。

图 3 是 CD_1 和 $N-CD_1$ 的 XPS 全光谱及 $N-CD_1$ 高分辨率下的 C 1s、N 1s、O 1s 谱图。由图 3a 可以发现, $N-CD_1$ 所含 N 元素含量增加, 表明 N 成功地被掺杂。 $N-CD_1$ 的 C 1s 谱图中有 $C=C/C-C$ (284.4 eV)、 $C-N/C-O$ (285.2 eV) 和 $C=O$ (287.1 eV) 3 个吸收峰 (图 3b)。 N 1s 谱图上 400.3 eV 和 401.2 eV 处的峰分别归属于 $C=N$ (吡啶类 N) 和 $N-H$ (吡咯类 N) (图 3c)^[15-16]。O 1s 谱图的 2 组分峰归属于 $C-O$ (531.6 eV) 和 $C=O$ (533.0 eV) (图 3d)。这些结果表明, 板蓝根药渣与 EDA 成功结合, 得到 $N-CD_1$ 。

2.3 CD_1 和 $N-CD_1$ 的 TEM 表征

图 4 是 CD_1 和 $N-CD_1$ 的 TEM 图及粒径分布, CD_1 和 $N-CD_1$ 大小均匀, 且粒径分布较窄, 分别主要分布在 1.8~2.4 nm 和 2.4~3.2 nm 范围内。高斯分布拟合曲线表明 CD_1 和 $N-CD_1$ 的平均粒径分别为 1.88 nm 和 2.69 nm, 证明了 CD_1 和 $N-CD_1$ 为 2 种不同的 CDs 材料。

2.4 缓蚀性能测试及分析

2.4.1 CD_1 和 $N-CD_1$ 投加量对缓蚀性能的影响

CD_1 和 $N-CD_1$ 在 1 mol/L HCl 溶液中缓蚀率与投加量的关系如图 5 所示。由图可见, 随着 CD_1 和 $N-CD_1$ 投加量的增加, 缓蚀率随之提高。 CD_1 的最佳投加量为 50 mg/L, 对应缓蚀率为 89.7%; 而掺杂后仅需加入 15 mg/L 的 $N-CD_1$, 缓蚀率就可达 91.6%。结合 XPS 与电化学测试结果, 表明吡啶类 N 和吡咯类 N 有助于缓蚀剂分子与 Fe 原子的空 d 轨道配位从而形成配位键^[16], 在碳钢表面形成保护膜, 该行为在阻止腐蚀性离子进入金属/缓蚀剂界面中起到至关重要的作用, 使缓蚀剂在投加量降低的同时缓蚀性能也变得优异。

2.4.2 温度对 $N-CD_1$ 缓蚀性能的影响

结合图 6、表 1 及失重法结果, 随着温度升高, 腐蚀速率加快, 该体系中分子的热运动速度和热搅动能量也随之增加, 系统内各分子之间产生有效冲击的概率增加, 阳极铁的溶解、阴极析氢等反应加速, 同时也会加速脱附过程, 因此随温度升高阻抗半径逐渐减小。在同一温度下加入 15 mg/L $N-CD_1$ 后的 R_{ct} 值均增加, 表明碳钢表面被缓蚀剂分子有效覆盖。而 C_{dl} 值较空白溶液均下降, 是由于加入 $N-CD_1$ 后, $N-CD_1$ 在碳钢表面形成吸附取代了碳钢表面吸附的其他腐蚀性离子, 双电层厚度增加, 薄膜的介电常数减小且电极的暴露面积减小, 腐蚀速率因此降低, C_{dl} 可由 Helmholtz 模型公式进行计算, 公式如下^[27]:

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^0 \varepsilon}{d} S \quad (5)$$

式中: ε^0 为大气介电常数; ε 为薄膜介电常数; d 为双层电层厚度; S 为电极暴露比例。

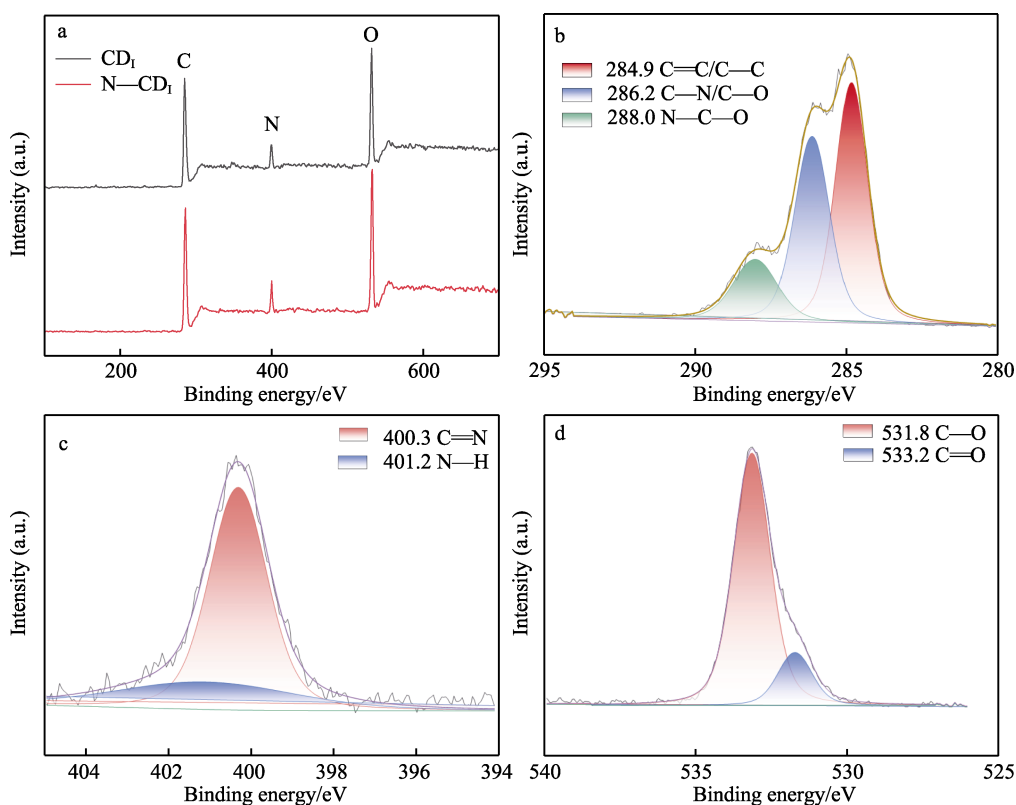


图3 CD_1 和 $N-CD_1$ 的全光谱 (a) 及 $N-CD_1$ 高分辨率下的 XPS 分析 (b~d)
Fig.3 Full spectrum CD_1 and $N-CD_1$ (a) and XPS analysis of $N-CD_1$ under high resolution (b-d)

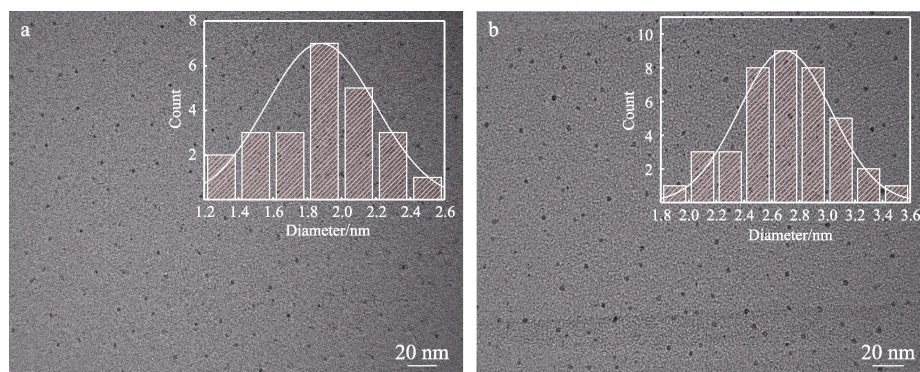


图4 CD_1 (a)、 $N-CD_1$ (b) 的 TEM 及粒径分布
Fig.4 TEM images of CD_1 (a) and $N-CD_1$ nanoparticles (b) and particle size distribution

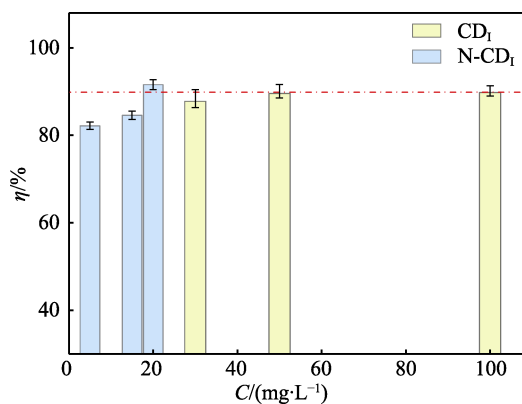


图5 在 1 mol/L HCl 溶液中不同投加量的 CD_1 和 $N-CD_1$ 对 Q235 钢的缓蚀效率
Fig.5 Corrosion inhibition rate of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution under different dosages of CD_1 and $N-CD_1$

虽然随着温度增加这种效应有所减弱,但在 333 K 时,缓蚀率依然能达到 90.8%,说明 $N-CD_1$ 的热稳定性能良好。而且每条阻抗曲线都只呈现出单一的半圆,表明低碳钢在金属/溶液界面的腐蚀过程只受电荷转移过程控制,温度改变不影响其缓蚀机理^[28]。

2.4.3 失重法研究 $N-CD_1$ 的缓蚀性能

改变体系温度,通过失重法对 Q235 钢在含不同浓度 $N-CD_1$ 的 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能进行测试。由图 7 可见,投加 $N-CD_1$ 后,体系腐蚀速率下降明显,缓蚀效率随 $N-CD_1$ 浓度的增加而增加, $N-CD_1$ 可以有效减缓腐蚀反应的进行, $N-CD_1$ 投加量为 15 mg/L 时缓蚀性能达到最佳,符合电化学测试结果。测试温度会对 $N-CD_1$ 的缓蚀效果产生一些影响。

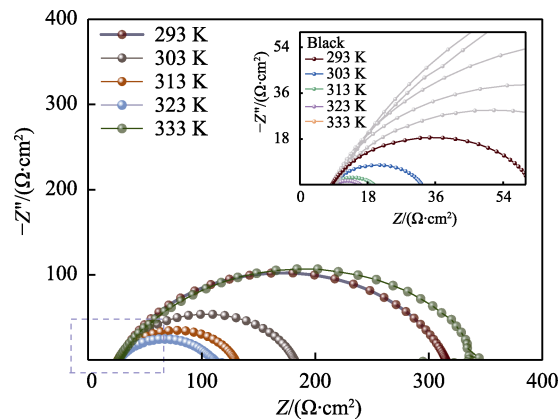


图 6 碳钢在含 15 mg/L N-CD₁ 的 1 mol/L HCl 溶液中不同温度下的电化学阻抗图
Fig.6 Nyquist plots for carbon steel in 1 mol/L HCl containing 15 mg/L N-CD₁ at different temperature

表 1 Q235 碳钢在腐蚀温度不同的情况下的 EIS 拟合参数
Tab.1 EIS fitting parameters of Q235 carbon steel at different corrosion temperature

	<i>T</i> /K	<i>R</i> _s /(Ω·cm ²)	<i>R</i> _{ct} /(Ω·cm ²)	<i>C</i> _{dl} /(μF·cm ⁻²)	<i>n</i>	<i>η</i> /%
Blank	293	1.831	85.82	147.17	0.826 81	—
	303	1.324	24.59	235.39	0.876 04	—
	313	0.701	12.44	226.13	0.876 57	—
	323	1.278	8.88	163.00	0.906 61	—
	333	2.598	5.80	104.15	0.914 24	—
N-CD ₁	293	3.157	318.00	129.99	0.771 44	78.4
	303	2.546	291.90	136.61	0.818 25	91.6
	313	1.226	137.40	145.13	0.865 76	90.9
	323	1.125	94.16	115.55	0.868 51	90.6
	333	1.053	63.02	103.07	0.893 83	90.8

将拟合结果代入式 (6) 可以得出, 在 293~333 K 的条件下, N-CD₁ 的 ΔG_{ads} 分别为 -20.32、-35.67、-37.23、-40.08、-25.37 kJ/mol (均小于 0), 说明该吸附行为是自发进行的, N-CD₁ 通过物理和化学共吸附作用在 Q235 钢表面形成保护膜。在 293~333 K 范

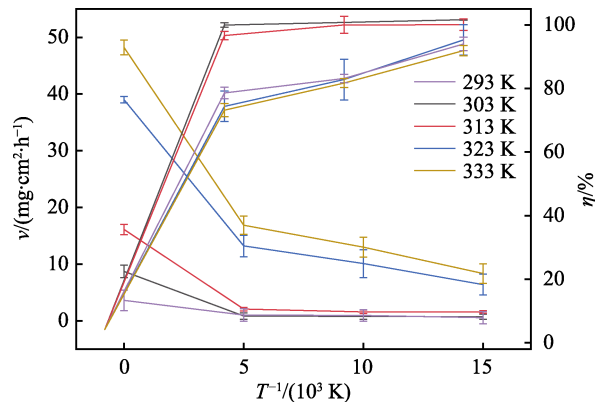


图 7 Q235 钢在含不同浓度 N-CD₁ 的 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀速率 (v_{corr}) 及缓蚀率 (η)
Fig.7 Corrosion rate (v_{corr}) and corrosion inhibition rate (η) of Q235 steel in 1 mol/L HCl containing different concentrations of N-CD₁

2.4.4 N-CD₁ 缓蚀剂吸附热力学分析

失重法得出温度对 N-CD₁ 的缓蚀性能有一定影响, 因此对其热力学进行进一步的分析。基于电化学阻抗测试结果对其吸附等温模型进行拟合, 由图 8 可见, 拟合后 C/θ 和 C 线性关系良好, 线性相关系数 R^2 均超过 0.99, 斜率接近于 1, 表明 N-CD₁ 在碳钢表面的吸附为单分子层吸附, 符合 Langmuir 吸附等温模型, 吸附模型计算公式见式 (6)~(7)。

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \tag{6}$$

式中: C 代表缓蚀剂质量浓度, mg/L; K_{ads} 代表吸附平衡常数; θ 代表表面覆盖度 (以缓蚀率代替)。

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{\text{ads}}) \tag{7}$$

式中: R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; T 为温度, K 。

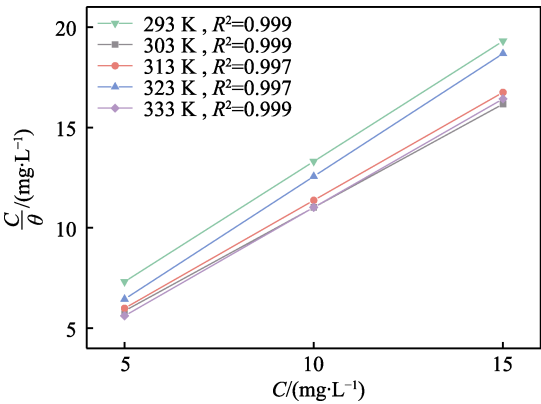


图 8 N-CD₁ 在不同温度下的 Langmuir 拟合曲线
Fig.8 Langmuir fitting curves of N-CD₁ at different temperature

围内, 随着温度升高, N-CD₁ 中具有一定供电子能力的极性基团 (—COOH、—OH 和 —NH₂ 等) 和杂原子 N 更多地与 Q235 钢表面的铁原子空 d 轨道形成配位键, 此时化学吸附占主导^[29]。

2.4.5 N-CD₁ 缓蚀剂动力学分析

为进一步探究其缓蚀机理, 通过 Arrhenius 方程

对存在 N-CD₁ 的腐蚀活化能进行计算, 见式 (8) [27]。

$$R_{ct} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (8)$$

式中: R_{ct} 为腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; A 为指前因子; E_a 为活化能, kJ/mol 。

计算结果如图 9 所示, N-CD₁ 的投加量为 0、5、10、15 mg/L 时, 对应的腐蚀反应活化能分别为 51.73、100.34、101.73、102.45 kJ/mol 。这说明加入 N-CD₁ 后, 腐蚀反应的活化能呈增大趋势, 需要克服较高的能量势垒才能发生腐蚀反应, 从而达到缓蚀作用 [30]。

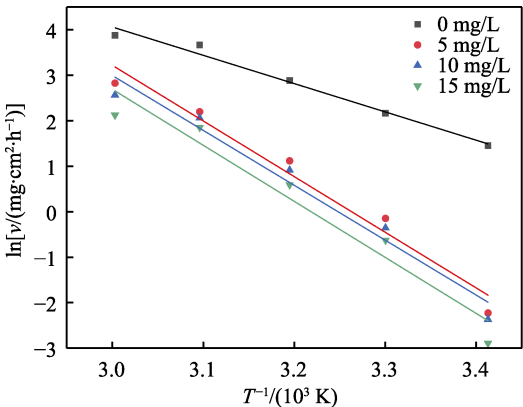


图 9 Q235 钢在含不同浓度 N-CD₁ 溶液中的 Arrhenius 图
Fig.9 Arrhenius diagrams of Q235 steel in solution with different concentrations of N-CD₁

2.4.6 浸泡时间对 N-CD₁ 缓蚀性能的影响

从图 10 及表 2 中可以看出, 在 1 mol/L HCl 溶液中加入 15 mg/L N-CD₁, 随着浸泡时间的推移, 阴极和阳极 Tafel 斜率均发生变化, 自腐蚀电位均向负电位移, 但移动幅度小于 85 mV, 说明 N-CD₁ 是混合型抑制剂 [31]。由于量子点自身稳定性问题, N-CD₁ 的电荷转移电阻在 2 h 达到峰值, 缓蚀剂分子在碳钢表面形成的吸附膜更加致密完整, 24 h 后的缓蚀率仍可达 77.4%。在阳极极化曲线中, I_{corr} 骤升的拐点所对应的脱附电位越负, 说明缓蚀剂脱附现象越明显 [32]。

2.5 SEM 分析

基于电化学测试和吸附等温模型的拟合, 可知 N-CD₁ 缓蚀机理为表面吸附膜的形成, 为进一步证实

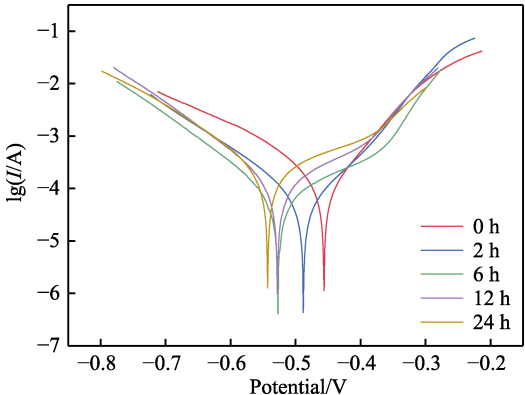


图 10 添加 15 mg/L N-CD₁ 的 1 mol/L HCl 溶液中 Q235 钢在不同浸泡时间下的极化图
Fig.10 Polarization plot of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution with 15 mg/L N-CD₁ for different time

该结论, 对碳钢横断面进行微观测试, 并通过 EDS 对 C 元素含量进行测试。图 11 显示了不同浸泡时间后碳钢横断面薄膜厚度及 C 元素含量。从图中可以清楚地观察到碳钢表面有一层厚度均匀的保护层, 图 11a 和图 11b 中红色部分表示了 C 元素的含量, 此处 C 元素主要归因于 N-CD₁ 的存在, 随着浸泡时间的增加, 原本致密厚实的保护层逐渐被腐蚀介质所侵蚀, 但可以明显地看出基底仍被其保护, 可直观地看出 N-CD₁ 对碳钢的保护行为。在数据方面, 浸泡 2 h 和 6 h 后碳钢表面保护层的厚度从 39.9 μm 降低至 27.8 μm , 膜厚度逐渐减小, 意味着腐蚀抑制效率逐渐降低, 结论与电化学测试结果相一致。

为更清晰地观察碳钢表面在不同测试条件下的腐蚀情况, 因此对碳钢表面进行微观 SEM 测试。从图 12 中可以观察到, Q235 钢在没有添加缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 6 h 后, 样品表面腐蚀严重, 表面有大量凸起的腐蚀性产物。然而, 加入不同浓度 N-CD₁ 后的 Q235 钢的表面相对光滑, 随着缓蚀剂浓度的增加, 碳钢表面被破坏程度也随之减弱, 这也表明高浓度 N-CD₁ 可以在碳钢表面形成更加致密的吸附膜。随着碳钢在含 15 mg/L N-CD₁ 测试液中浸泡时间的延长, 腐蚀溶液也会对碳钢进行持续侵蚀, 从图 12 中可以看出, 碳钢表面腐蚀损伤逐渐增多。这些现象均表明, N-CD₁ 在碳钢表面形成的保护层可以有效地抑制碳钢基底受侵蚀性颗粒渗透。

表 2 添加 15 mg/L N-CD₁ 的 1 mol/L HCl 溶液中 Q235 钢在不同浸泡时间下的极化参数
Tab.2 Polarization parameters of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution with 15 mg/L N-CD₁ for different time

Inhibitors	t/h	E_{corr}/V	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta_p/\%$
Black	0	-470	9.967	7.898	1.056×10^{-3}	—
	0	-456	12.169	7.932	1.221×10^{-4}	88.4
	2	-488	12.618	13.254	4.640×10^{-5}	95.6
N-CD ₁	6	-527	5.461	9.470	7.870×10^{-5}	92.5
	12	-528	5.864	9.629	1.308×10^{-4}	87.6
	24	-543	4.530	8.677	2.386×10^{-4}	77.4

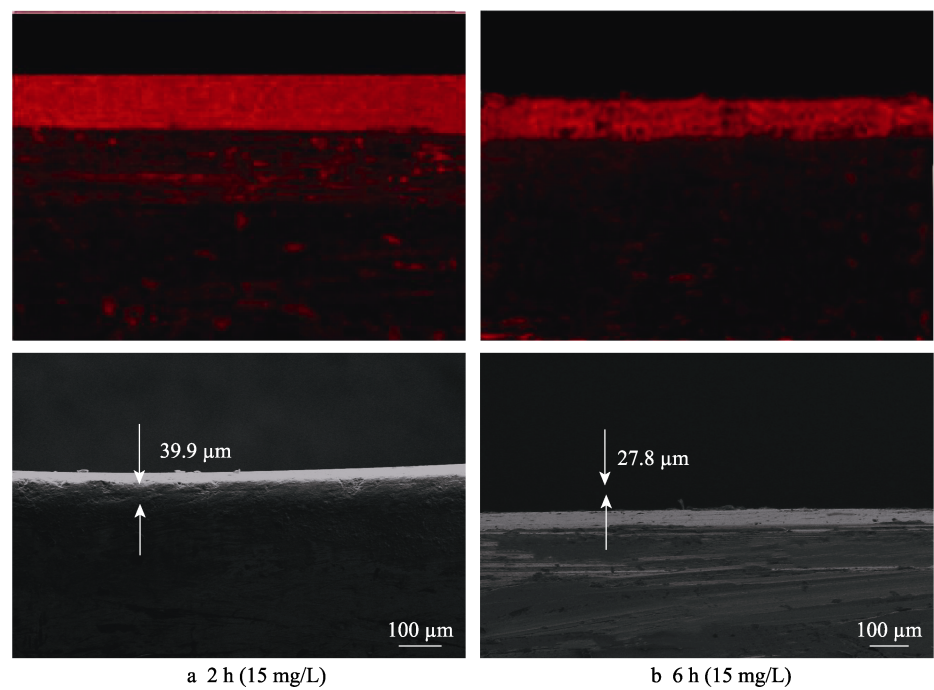


图 11 Q235 钢在 1 mol/L HCl 溶液中浸泡不同时间的断面及能谱图
Fig.11 Cross section and energy spectrum of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution for different time

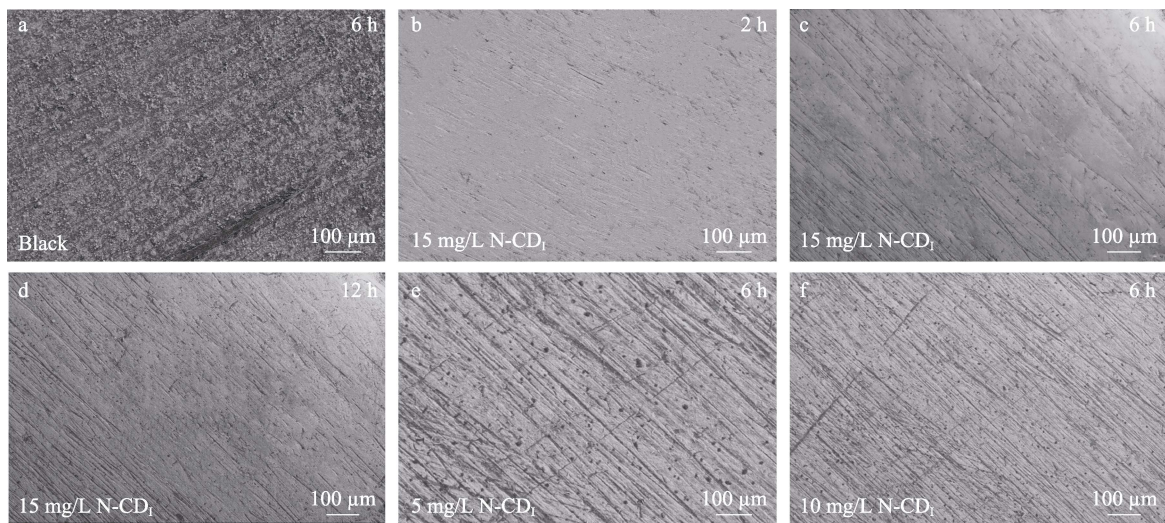


图 12 1 mol/L HCl 溶液中 Q235 钢在不同浸泡时间及 N-CD₁ 浓度的表面形貌
Fig.12 Surface morphology of Q235 steel in 1 mol/L HCl for different time and N-CD₁ concentration

3 结论

N-CD₁在 1 mol/L HCl 溶液中对 Q235 碳钢的腐蚀有良好的缓解作用,在 303 K 时,N-CD₁投加量仅为 15 mg/L 时的缓蚀率就可达 91.6%。N-CD₁是一种具有“几何覆盖效应”机理、以抑制阳极为主的混合型抑制剂。该测试体系中,N-CD₁在 Q235 钢表面的吸附是物理化学吸附共同作用,均符合 Langmuir 等温吸附模型。电化学测试表明,该体系的腐蚀过程只受电荷转移过程控制,温度的改变不影响其缓蚀机理,N 元素含量的增加,可以有效提高缓蚀效率,同时高温下仍保持良好的抑制效率,观察碳钢表面微观形

貌变化与电化学测试结果一致。N-CD₁达到最佳缓蚀效果具有后效性,在 0~6 h 内具有良好的缓蚀时效性。利用中药渣作为前驱体合成具有低投加量、高性能的缓蚀剂,既在不产生碳排放的条件下有效地处理了中药渣,又为碳点类缓蚀剂提供了以生物质作为前驱体的合成思路。

参考文献:

[1] NIU F H, ZHOU G G, ZHU J W, et al. Inhibition Behavior of Nitrogen-Doped Carbon Dots on X80 Carbon Steel in Acidic Solution[J]. Journal of Molecular Liquids,

- 2021, 339: 117171.
- [2] MURMU M, SAHA S K, BHAUMICK P, et al. Corrosion Inhibition Property of Azomethine Functionalized Triazole Derivatives in 1 mol/L HCl Medium for Mild Steel: Experimental and Theoretical Exploration[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 313: 113508.
- [3] WANG J L, ZHANG T S, ZHANG X X, et al. Inhibition Effects of Benzalkonium Chloride on *Chlorella Vulgaris* Induced Corrosion of Carbon Steel[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 14-20.
- [4] 李向红, 邓书端, 徐昕. 核桃青皮提取物对铝在 HNO_3 溶液中的缓蚀作用[J]. *腐蚀与防护*, 2019, 40(9): 655-662.
- LI X H, DENG S D, XU X. Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract on Aluminum in HNO_3 Solution[J]. *Corrosion & Protection*, 2019, 40(9): 655-662.
- [5] DEGHANI A, BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B, et al. Potential Role of a Novel Green Eco-Friendly Inhibitor in Corrosion Inhibition of Mild Steel in HCl Solution: Detailed Macro/Micro-Scale Experimental and Computational Explorations[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 245: 118464.
- [6] YOO S, SONG Y, HAHN S. Ultralong Persistent Luminescence from Carbon Dots[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11: 132.
- [7] WAREING T C, GENTILE P, PHAN A N. Biomass-Based Carbon Dots: Current Development and Future Perspectives[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 15471-15501.
- [8] BHANDARI S, MONDAL D, NATARAJ S K, et al. Biomolecule-Derived Quantum Dots for Sustainable Optoelectronics[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(3): 913-936.
- [9] GUO T T, WANG X J, HONG X Q, et al. Modulation of the Binding Ability to Biomacromolecule, Cytotoxicity and Cellular Imaging Property for Ionic Liquid Mediated Carbon Dots[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 216: 112552.
- [10] YE S, ZHANG M M, GUO J Q, et al. Facile Synthesis of Green Fluorescent Carbon Dots and Their Application to Fe^{3+} Detection in Aqueous Solutions[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(9): 1487.
- [11] WANG Z X, WANG Z H, WU F G. Carbon Dots as Drug Delivery Vehicles for Antimicrobial Applications: A Minireview[J]. *Chem. Med. Chem.*, 2022, 17(13): e202200003.
- [12] DOMINGO-TAFALLA B, MARTÍNEZ-FERRERO E, FRANCO F, et al. Applications of Carbon Dots for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of CO_2 [J]. *Molecules*, 2022, 27(3): 1081.
- [13] CUI M J, REN S M, XUE Q J, et al. Carbon Dots as New Eco-Friendly and Effective Corrosion Inhibitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 680-692.
- [14] AI L, YANG Y S, WANG B Y, et al. Insights into Photoluminescence Mechanisms of Carbon Dots: Advances and Perspectives[J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(8): 839-856.
- [15] REN S M, CUI M J, CHEN X Y, et al. Comparative Study on Corrosion Inhibition of N Doped and N, S Codoped Carbon Dots for Carbon Steel in Strong Acidic Solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 384-397.
- [16] YE Y W, YANG D P, CHEN H, et al. A High-Efficiency Corrosion Inhibitor of N-Doped Citric Acid-Based Carbon Dots for Mild Steel in Hydrochloric Acid Environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 121019.
- [17] YE Y W, YANG D P, CHEN H. A Green and Effective Corrosion Inhibitor of Functionalized Carbon Dots[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(10): 2243-2253.
- [18] YANG D P, YE Y W, 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.
- [19] 聂黎行, 王馨平, 黄烈岩, 等. 板蓝根化学成分信息库的构建[J]. *中国药学杂志*, 2022, 57(6): 428-452.
- NIE L X, WANG X P, HUANG L Y, et al. Construction of Information Bank of Chemical Components in *Isatis Radix*[J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2022, 57(6): 428-452.
- [20] ASADI N, RAMEZANZADEH M, BAHLAKEH G, et al. Utilizing *Lemon Balm* Extract as an Effective Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 mol/L 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.
- [21] LIN B Z, ZHOU S X. Poly(ethylene glycol)-Grafted Silica Nanoparticles for Highly Hydrophilic Acrylic-Based Polyurethane Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 106: 145-154.
- [22] TAN B C, ZHANG S T, QIANG Y J, 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.
- [23] 董秋辰, 张光华, 张万斌, 等. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯类离子液体对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(12): 2556-2565.
- DONG Q C, ZHANG G H, ZHANG W B, et al. Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Ionic Liquid Based on the 2-(Dimethylamino) Ethyl Methacrylate[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(12): 2556-2565.
- [24] 胡若欣, 宋希元, 晋卫军. 碳点和掺杂碳点的发光机理[J]. *化学传感器*, 2018, 38(1): 15-38.
- HU R X, SONG X Y, JIN W J. Luminescence Origination of Carbon Dots and Doped Carbon Dots[J]. *Chemical Sensors*, 2018, 38(1): 15-38.
- [25] JIANG K, SUN S, ZHANG L, et al. Red, Green, and Blue

- Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(18): 5360-5363.
- [26] LIU L J, ZHANG S T, ZHENG X D, et al. Carbon Dots Derived from *Fusobacterium Nucleatum* for Intracellular Determination of Fe^{3+} and Bioimaging Both *In-Vitro* and *In-Vivo*[J]. *Analytical Methods: Advancing Methods and Applications*, 2021, 13(9): 1121-1131.
- [27] TIWARI N, MITRA R K, YADAV M. Corrosion Protection of Petroleum Oil Well/Tubing Steel Using Thiadiazolines as Efficient Corrosion Inhibitor: Experimental and Theoretical Investigation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 22: 100770.
- [28] LIU Z X, YE Y W, CHEN H. Corrosion Inhibition Behavior and Mechanism of N-Doped Carbon Dots for Metal in Acid Environment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 270: 122458.
- [29] 王晶, 王斯琰, 张崇, 等. 氮掺杂对碳纳米颗粒缓蚀性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(1): 85-92.
- WANG J, WANG S Y, ZHANG C, et al. Effect of Nitrogen Doping on Corrosion Inhibition Performance of Carbon Nanoparticles[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(1): 85-92.
- [30] 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.
- CHEN J Q, HOU D L, XIAO H, et al. Corrosion Inhibition on Carbon Steel in Acidic Solution by Carbon Dots Prepared from Waste Longan Shells[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(4): 629-637.
- [31] 雷然, 李向红, 石成杰, 等. 荞麦提取物对钢在 HCl 介质中的缓蚀机理[J]. *表面技术*, 2023, 52(1): 162-177.
- LEI R, LI X H, SHI C J, et al. Inhibition Mechanism of Fagopyrum Esculentum Moench. Extract on Steel in HCl Media[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(1): 162-177.
- [32] 冯丽, 张胜涛, 郑思远, 等. 卤素阴离子对离子液体缓蚀性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(5): 791-797.
- FENG L, ZHANG S T, ZHENG S Y, et al. Effect of Halogen Anions on Corrosion Inhibition of Ionic Liquids [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(5): 791-797.

(上接第 129 页)

- [16] VOLOVITCH P, ALLELY C, OGLE K. Understanding Corrosion via Corrosion Product Characterization: I. Case Study of the Role of Mg Alloying in Zn-Mg Coating on Steel[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1251-1262.
- [17] DILER E, LESCOP B, RIOUAL S, et al. Rouvellou, Initial Formation of Corrosion Products on Pure Zinc MgZn_2 Examined by XPS[J]. *Corrosion Science*, 2014, 79: 83-88.
- [18] DILER E, LESCOP B, RIOUAL S, et al. Initial Formation of Corrosion Products on Pure Zinc and MgZn_2 Examined by XPS[J]. *Corrosion Science*, 2014, 79: 83-88.
- [19] LEBOZEC N, THIERRY D, ROHWERDER M, et al. Effect of Carbon Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zn-Mg-Al Coated Steel[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 379-386.
- [20] ELVINS J, SPITTLE J, SULLIVAN J, et al. The Effect of Magnesium Additions on the Microstructure and Cut Edge Corrosion Resistance of Zinc Aluminum Alloy Galvanized Steel[J]. *ECS Transactions*, 2008, 50(6): 1650-1658.
- [21] EDAVAN R P, KOPINSKI R. Corrosion Resistance of Painted Zinc Alloy Coated Steels[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2429-2442.
- [22] COMMENDA C, PUHRINGER J. Microstructural Characterization and Quantification of Zn-Al-Mg Surface Coatings[J]. *Materials Characterization*, 2010, 61(10): 943-951.
- [23] DILER E, RIOUAL S, LESCOP B, et al. Chemistry of Corrosion Products of Zn and MgZn Pure Phases under Atmospheric Conditions[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 178-186.
- [24] SULLIVAN J, MEHRABAN S, ELVINS J. In Situ Monitoring of the Microstructural Corrosion Mechanisms of Zinc-Magnesium-Aluminium Alloys Using Time Lapse Microscopy[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2208-2215.
- [25] KLEMM S, SCHAUER J C, SCHUHMACHER B, et al. High Throughput Electrochemical Screening and Dissolution Monitoring of Mg-Zn Material Libraries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(26): 9627-9636.
- [26] LIU M, ZANNA S, ARDELEAN H, et al. A First Quantitative XPS Study of the Surface Films Formed, by Exposure to Water, on Mg and on the Mg-Al Intermetallics: Al_3Mg_2 and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5): 1115-1127.