

聚乙烯亚胺-硫脲碳点缓蚀剂的制备及性能研究

钱金琳^{1,2}, 马海瑞³, 孟祖超^{1,2*}, 杨 敏^{1,2}, 齐家华^{1,2}, 郝 雨^{1,2}

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065;

2. 陕西省油气田化学工程技术研究中心, 西安石油大学, 陕西 西安 710065;

3. 西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘要:碳量子点(CDs)作为一种新型零维碳材料,具有毒性低、化学惰性强、环境友好、等优点,已被用于腐蚀防护领域,但其耐热性能有待提高。先以柠檬酸和乙二胺为碳源,通过水热法制备出N掺杂碳点。然后以聚乙烯亚胺和硫脲为功能化试剂,制备了一种新型聚乙烯亚胺-硫脲碳点酸化缓蚀剂(PEI-TU/CDs)。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)和热重分析(TGA)等对合成的PEI-TU/CDs形貌和结构进行表征分析,考察了缓蚀剂加量、温度、矿化度等因素对缓蚀剂效率的影响。结果表明:在140℃、15% HCl溶液、矿化度为40 000 mg/L、加量为1 000 mg/L的条件下,PEI-TU/CDs对N80钢片的腐蚀速率为47.98 g/(m²·h),达到了行业一级标准要求。机理研究表明,PEI-TU/CDs在N80钢表面的吸附是自发进行,且表现出以化学吸附为主的混合型吸附特征,且其等温吸附曲线符合Langmuir模式,属于阳极型缓蚀剂。

关键词:碳钢;碳点;高温;酸化缓蚀剂;缓蚀性能

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0146-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.026

Preparation and performance study of polyethyleneimine-thiourea carbon dots corrosion inhibitors

QIAN Jin-lin^{1,2}, MA Hai-rui³, MENG Zu-chao^{1,2*}, YANG Min^{1,2}, QI Jia-hua^{1,2}, HAO Yu^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2.Shaanxi Provincial Oil and Gas Field Chemical Engineering Technology Research Center, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China; 3.Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: Carbon quantum dots (CDs), as a novel zero-dimensional carbon material, possess advantages such as low toxicity, strong chemical inertness, and environmental friendliness. They have been applied in corrosion protection, but their thermal stability requires improvement. In this study, N-doped CDs were first synthesized via hydrothermal synthesis using citric acid and ethylenediamine as carbon sources. Subsequently, polyethyleneimine (PEI) and thiourea were employed as functionalizing agents to synthesize a novel polyethyleneimine-thiourea carbon dot-based acidification corrosion inhibitor (PEI-TU/CDs). The morphology and structure of the synthesized PEI-TU/CDs were characterized and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The effects of inhibitor dosage, temperature and salinity on corrosion inhibition efficiency were investigated. Results indicate that under conditions of 140℃, 15% HCl solution, 40 000 mg/L mineralization, and 1000 mg/L dosage, PEI-TU/CDs achieved a corrosion rate of 47.98 g·m⁻²·h⁻¹ on N80 steel plates, meeting the industry Class I standard requirements. Mechanism studies revealed that PEI-TU/CDs adsorption on N80 steel surfaces occurs spontaneously, exhibiting mixed adsorption behavior dominated by chemical adsorption. Its adsorption isotherm conforms to the Langmuir model, classifying it as an anodic corrosion inhibitor.

Key words: carbon steel; carbon dots; high temperature; acidification corrosion inhibitor; corrosion inhibition performance

在石油开采过程中,酸化缓蚀剂能够在金属表面形成一层或多层保护膜,起到阻断酸和金属接触的作用,降低腐蚀速率,保护金属材质,保证酸化(酸压)技术顺利实施。近年来,随着油气田的大量

开采,深井和超深井日趋增多,亟需开发出耐温型酸化缓蚀剂^[1-2]。

无机酸化缓蚀剂,如铬酸盐^[3]、砷酸盐^[4]、汞盐、含磷化合物等,难以生物降解,并有一定的毒性,

收稿日期:2025-09-08;修回日期:2026-04-28

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2018JQ2014)

作者简介:钱金琳(2002-),女,硕士生,研究方向为精细环保型油田化学品开发,791974054@qq.com;孟祖超(1978-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为油气田助剂开发与应用、功能纳米材料的制备及应用、电化学分析及应用等,通讯联系人,zcmeng@xsyu.edu.cn。

使其使用受到限制。有机缓蚀剂如胺类、季铵盐^[5]、炔醇类,虽然应用广泛,但合成成本高。碳量子点(CDs)作为一种新型碳纳米材料,具有毒性低、易制备、表面易调整等优点^[6]。CDs 表面丰富的官能团使其易于与金属表面形成化学吸附,同时 CDs 在溶液中的自聚集效应使其可以在金属表面形成致密保护膜,进而可以高效地抑制金属的腐蚀^[7-8]。Liu 等^[9]使用电化学方法使用石墨棒制备了石墨烯 CDs,其酸化缓蚀率可达到 71%。Ye 等^[10]使用柠檬酸和组氨酸为前驱体制备了 N 掺杂碳点(N-CDs),证实了 N 掺杂 CDs 对碳钢的缓蚀作用明显优于单独的组氨酸和单独的柠檬酸。Cui 等^[11]使用对苯二胺和邻苯二胺首次合成了 N 掺杂 CDs 并将其作为金属酸化缓蚀剂。在 1 mol/L HCl 溶液中,其对碳钢展现了良好的缓蚀性能。Cui 等^[12-13]、Li 等^[14]以氨基水杨酸和硫脲为前体制备了 N 和 S 双元素掺杂 CDs 缓蚀剂,结果表明其在低浓度 0.002 2 mol/L 时就表现出较高的腐蚀抑制效率。Zhang 等^[15-17]使用柠檬酸和 L-丝氨酸合成了新型的 N 掺杂 CDs 并研究了其在硫酸介质中的缓蚀性能。结果表明,其对铜的缓蚀率高达 98.5%。Guo 等^[18]使用邻苯二胺和硫脲为原料分别制备了 N-CDs 和 S,N-CDs。结果发现,未掺杂 S 元素的 N-CDs 的缓蚀效率最高为 91.3%,而掺杂了 S 元素的 S,N-CDs 的缓蚀效率高达 97.8%。

目前关于 CDs 酸化缓蚀剂的研究较多,但高温工况下的 CDs 酸化缓蚀剂鲜有报道。为开发出适合高温工况的 CDs 酸化缓蚀剂,本研究以聚乙烯亚胺和硫脲为功能化试剂,制备了一种新型的高温碳点酸化缓蚀剂 PEI-TU/CDs,提高了碳点的耐

温性能,为碳点在功能型缓蚀剂领域的进一步应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

柠檬酸、乙二醇、聚乙烯亚胺、硫脲、甲醛、六次甲基四胺、无水乙醇、浓盐酸(质量分数 37%)、石油醚,下文中所使用的含水溶液均为去离子水和化学试剂配制而成。所有试剂均为分析级可直接使用。实验所用金属试样为 N80 碳钢。尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm。

科斯特 CST 520 型电化学工作站、VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪、常压静态腐蚀实验装置、高温评价釜、TGA-DSC 型热重分析仪(TGA)、LVEM 25 型透射电子显微镜(TEM)、SIGMA-FE 型扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 酸化缓蚀剂 PEI-TU/CDs 的合成

采用水热法制备酸化缓蚀剂 PEI-TU/CDs (图 1)。第 1 阶段,将 6.301 g 水合柠檬酸和 2 mL 乙二醇完全溶解于 60 mL 去离子水中。将该水溶液加入到 100 mL 特氟龙反应釜中,在 160℃ 加热 6 h。反应结束后,依次用 0.45 μm、0.22 μm 微孔滤膜进行过滤。用平均分子量为 1 000 的透析袋透析 24 h 除去未反应的小分子,在 60℃ 下烘干,即得 N-CDs。第 2 阶段,通过甲醛(FA)介导的聚乙烯亚胺(PEI)和硫脲(TU)氨基的偶联进行 PEI-TU 的合成。将 3 mmol PEI(相对于结构单元的摩尔质量)溶于 20 mL 水中,然后加入 1.8 mmol 甲醛溶液,搅拌 30 min 后,加入 3.6 mmol 硫脲(TU),并投入一定量的 N-CDs,并在室温下继续搅拌 2 h。反应结束后

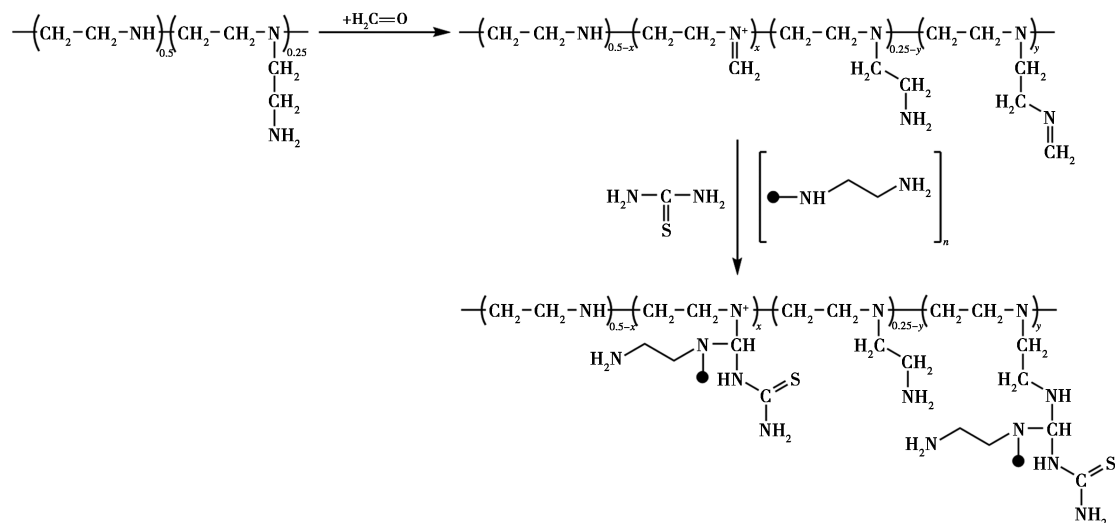


图 1 PEI-TU/CDs 的合成示意图

得到褐色液体产品。

1.3 缓蚀剂的性能评价

1.3.1 失重法评价

酸化缓蚀剂的高温评价方法按照 SY/T 5405—2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》进行。实验材料为标准的 N80 钢片,实验前分别使用石油醚、无水乙醇擦拭钢片表面冲洗油污,冷风吹干放入干燥箱内称重待用。

在实验中,将 N80 钢片浸入测试溶液,按照设定的温度悬挂到指定的时间。实验结束后,先用盐酸和六次甲基四胺配制的酸洗液清除钢片表面的腐蚀产物,随后以去离子水缓慢冲洗,最后用酒精棉球擦拭并冷风干燥,样品干燥后再次称重,重复前述称重过程。通过至少 3 组试样的失重实验来确定设定条件下的腐蚀速率,如遇数值异常(显著偏大或偏小),则进行复测,最终采用一致性数据的平均值确定最终腐蚀速率。失重实验中的腐蚀速率(r)和缓蚀效率(IEr)按式(1)、式(2)计算。

$$r = 1.115 \times \{ [8.76 \times 10^4 (m_0 - m_1)] / (S \times t \times \rho) \} \quad (1)$$

$$IEr = [(r_0 - r_1) / r_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_0 和 m_1 为 N80 碳钢失重实验前后的质量, g; S 和 t 分别为试样的表面积和浸泡时间,分别为 m^2 和 h; ρ 为碳钢密度, g/cm^3 ; r_0 和 r_1 分别为未添加和添加不同浓度碳点缓蚀剂时 N80 碳钢在 15% HCl 溶液中的腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$ 。

1.3.2 电化学测试

电化学测试前,用不同目数的砂纸依次打磨工作电极的工作面,然后用去离子水冲洗电极,并用酒精棉球擦拭后冷风吹干待用。采用传统的三电极体系进行电化学测试,其中三电极分别为参比电极(饱和甘汞电极, SCE)、对电极(铂片)和工作电极(除工作面外,其余表面用环氧树脂包裹的 N80 碳钢块)构成,其中工作电极的暴露表面为 1.0 cm^2 。

通过极化曲线,参照公式(3)计算缓蚀率 IE_{PDP} 。

$$IE_{PDP} = [(I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}) / I_{\text{corr}}] \times 100\% \quad (3)$$

式中, I_{corr}^0 和 I_{corr} 分别为未添加缓蚀剂和添加缓蚀剂时的腐蚀电流, $\mu A/cm^2$ 。

2 结果分析

2.1 PEI-TU/CDs 结构表征

2.1.1 PEI-TU/CDs 的红外光谱分析

图 2 是 PEI-TU/CDs 的红外光谱图。从图中可见 3295 cm^{-1} 处的宽峰表明存在 O—H 或 N—H 伸

缩振动,这可能是碳点(CDs)表面羟基(—OH)或氨基(—NH)的特征吸收; 1549 cm^{-1} 附近的峰归属于酰胺 N—H 弯曲振动,材料中含氮官能团; 1448 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 的双峰为典型的 C—H 弯曲振动,对应—CH₃的对称/不对称变形,源于 PEI-TU 主链的脂肪族结构; $1042 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 区域的强吸收峰与硫脲的 C=S 或 PEI 的 C—N 键一致; 578 cm^{-1} 的低波数峰反映硫脲中的 C=S 键振动,这些均表明表明 PEI-TU/CDs 合成成功。

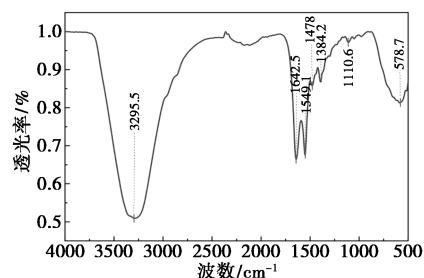


图 2 PEI-TU/CDs 的 FT-IR 光谱图

2.1.2 热重分析

PEI-TU/CDs 的 TGA 图如图 3 所示。从图 3 可见,PEI-TU/CDs 在 80、180℃ 和 320℃ 下分别有 3 次质量损失。其中温度在 80~180℃ 之间时,PEI-TU/CDs 的第 1 次降解是由于吸附在 PEI-TU/CDs 上的自由水、结晶水和键合水的热损失,第 2 次降解发生在 180~320℃ 之间,这是由于 PEI-TU/CDs 聚合物主链分解,伴随显著重量损失。最终降解发生在 320~500℃ 之间,这一阶段的质量损失是由于前一降解阶段残留的有机物碳化所致。

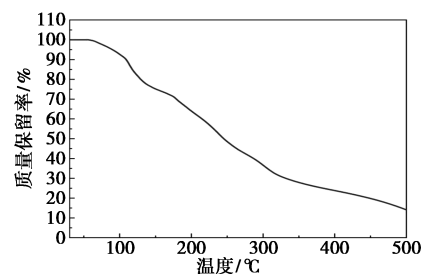
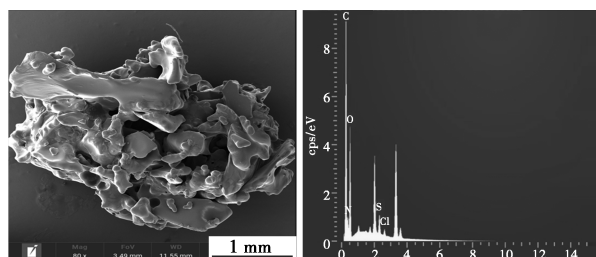


图 3 PEI-TU/CDs 的热重分析曲线

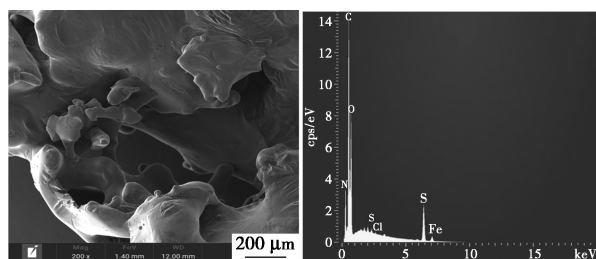
2.1.3 扫描电镜图分析

图 4 为 CDs 和 PEI-TU/CDs 缓蚀剂的扫描电子显微镜(SEM)图像。图中加入聚乙烯亚胺的碳点缓蚀剂呈现出高度粗糙的三维网状堆积形态,具有类似海绵的网状骨架,内部包含丰富且相对均匀分布的孔洞结构,使得该缓蚀剂具有较大的比表面积,从而能够提供了更多的活性位点,使缓蚀剂分子能够更充分地吸附在金属表面。此外缓蚀剂的结构能

够有效填补金属表面的微小坑陷,这种填补作用与强吸附作用的协同效应使得缓蚀剂最终在金属表面形成一层均匀、连续且致密的保护膜。这层保护膜能够有效阻止腐蚀性介质与金属表面直接接触,从而有效防止金属的腐蚀。



(a) CDs



(b) PEI-TU/CDs

图 4 扫描电镜示意图

2.1.4 透射电镜(TEM)分析

根据图 5 所示,通过 TEM 观察了 PEI-TU/CDs 的表面形貌和尺寸分布。将合成的样品粉末均匀分散到铜网进行观察,可以清楚地看到,合成的 PEI-TU/CDs 具有均匀的球形结构,尺寸分布在 10 nm 左右。

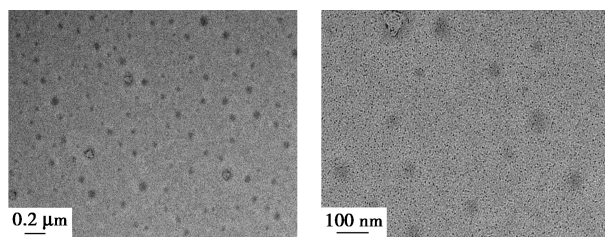


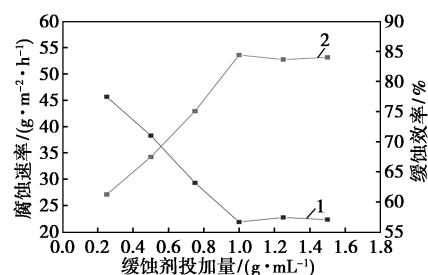
图 5 PEI-TU-CDs 透射电镜示意图

2.2 缓蚀剂的性能评价

2.2.1 PEI-TU/CDs 加量优选

探究了不同加量下 PEI-TU/CDs 的缓蚀性能,结果如图 6 所示。从图 6 可见,在 120℃、矿化度为 30 000 mg/L、15% HCl 的条件下,PEI-TU/CDs 的加入能显著降低腐蚀速率。缓蚀效率 (I_{Er}) 随 PEI-TU/CDs 浓度的增加而增加,当 PEI-TU/CDs 浓度为 1 000 mg/L 时,其对 N80 的缓蚀率达到 81.38%,而腐蚀速率为 21.96 g/(m²·h),达到了行业一级标准要求。这归因于 PEI-TU/CDs 分子中含有 N 原

子和 π 电子,使其能够与 Fe 的 d 空轨道形成配位键,从而在吸附在金属表面,减缓金属的腐蚀。当 PEI-TU/CDs 加量达到 1 000 mg/L 后,PEI-TU/CDs 缓蚀率会稍微下降,表明此时 PEI-TU-CDs 接近饱和,因此优选 PEI-TU/CDs 加量为 1 000 mg/L。

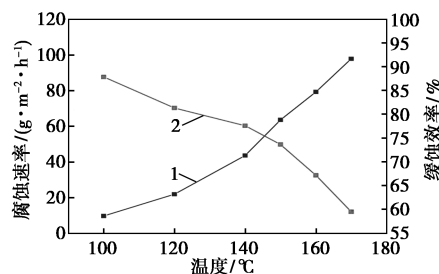


1—腐蚀速率;2—缓蚀效率

图 6 PEI-TU/CDs 在 15% HCl 溶液中的缓蚀性能

2.2.2 温度对 PEI-TU/CDs 缓蚀性能的影响

在含 1 000 mg/L PEI-TU/CDs、矿化度为 30 000 mg/L,且质量分数为 15% 的 HCl 溶液中考察温度对缓蚀性能影响,结果如图 7 所示。从图中可见,在 100~140℃ 下,腐蚀速率都在行业一级标准之内,因此,PEI-TU/CDs 缓蚀剂可以应用于 140℃ 的高温工况下。这主要归因于 PEI 分子链中的大量胺基 ($-\text{NH}_2/-\text{NH}-$) 在高温酸性条件下质子化形成带正电的吸附层,紧密附着金属表面抑制酸蚀;硫脲 (TU) 通过 $\text{C}=\text{S}$ 键与金属配位增强吸附膜致密性,其分解产物 (如 H_2S) 还可生成保护性硫化膜;碳点 (CDs) 表面的 $-\text{COOH}/-\text{OH}$ 官能团与 PEI-TU 交联形成稳定复合膜,其纳米尺寸特性可填充金属表面缺陷提升完整性。这种多组分协同作用形成的热稳定致密保护膜能有效阻隔 Cl^- 侵蚀,从而适用于 140℃ 的苛刻工况。



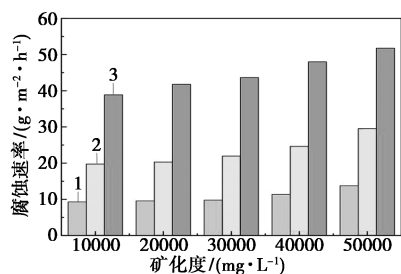
1—腐蚀速率;2—缓蚀效率

图 7 PEI-TU/CDs 缓蚀效率和腐蚀速率随温度变化关系图

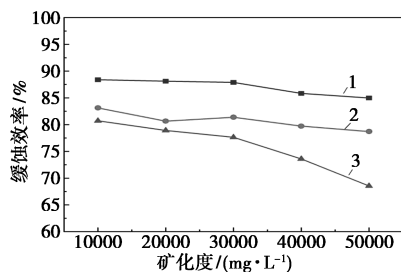
2.2.3 矿化度对 PEI-TU/CDs 缓蚀性能的影响

探究了在不同温度和矿化度下 PEI-TU/CDs 的

缓蚀性能,结果如图8所示。由图8可知,在相同温度条件下,加入 PEI-TU/CDs 缓蚀剂体系的腐蚀速率随矿化度的升高而增大,缓蚀效率随矿化度升高而降低。在相同矿化度条件下,加入 PEI-TU/CDs 缓蚀剂体系的腐蚀速率随温度的升高而增大,缓蚀效率随温度的升高而降低。这种趋势表明,在矿化度较高时,溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等无机盐离子浓度较高,这些离子可能会与缓蚀剂分子竞争金属表面活性吸附位点,使缓蚀剂分子无法在金属表面形成完整的保护膜,同时,高浓度的盐分还可能使缓蚀剂分子发生盐析,造成缓蚀剂分子的团聚,进而导致缓蚀效果变差^[19]。此外,温度升高会加剧矿化度的负面影响,在高温条件下,分子热运动加剧,缓蚀剂分子在金属表面的吸附稳定性下降,也会导致腐蚀速率增加,缓蚀率降低,缓蚀效果变差。根据酸化缓蚀剂性能评价标准(SY/T 5405—2019),PEI-TU/CDs 在 140℃ 和矿化度为 40 000 mg/L 下仍可达到一级品的标准,表明该缓蚀剂具有良好的耐温性和抗盐性。这是因为 PEI-TU/CDs 中有机-无机材料的协同效应,提高了缓蚀剂的耐温性能,而 PEI 的富氨基团与硫脲的极性基团协同吸附于金属表面,有利于形成致密屏障,增强缓蚀剂的抗腐蚀性能。



(a) 腐蚀速率



(b) 缓蚀效率

1—100℃; 2—120℃; 3—140℃

图8 PEI-TU/CDs 腐蚀速率和缓蚀效率随矿化度变化关系图

2.2.4 PEI-TU/CDs 在碳钢表面的吸附方程探究

缓蚀剂的吸附过程对研究缓蚀剂的缓蚀机理具有重要意义,不同的抑制剂体系适用于不同的吸附

等温线。在缓蚀剂领域,最常用的模型是 Langmuir 等温线。PEI-TU/CDs 与 N80 钢表面的吸附作用机理可以利用吸附等温模型研究^[20]。Langmuir 吸附等温模型如式(4)所示。

$$C/\theta = 1/K_{\text{ads}} + C \quad (4)$$

式中: C 为 PEI-TU/CDs 浓度, mg/L; K_{ads} 为吸附平衡常数; θ 为表面覆盖度, θ 可近似采用缓蚀率 IE_r 替代。

将失重测试所得实验数据与 Langmuir 吸附等温模型拟合,结果如图9所示。从图9可以看出,拟合方程为 $C/\theta = 100.45C - 5$, 相关系数为 0.999 99, 因此,可以看出,PEI-TU/CDs 缓蚀剂的 C/θ 与 C 之间的具有良好的线性相关关系,这说明在试片表面的吸附能够较好的符合 Langmuir 型吸附模型。

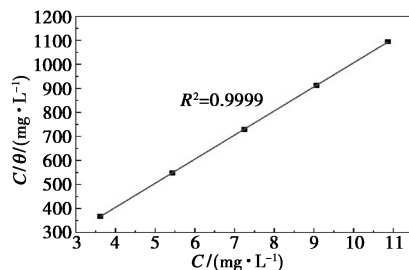


图9 15% HCl 中 PEI-TU/CDs 在 N80 碳钢上的吸附方程拟合结果

2.2.5 PEI-TU/CDs 在碳钢表面的热力学方程探究

PEI-TU/CDs 在 N80 钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型。根据图8拟合出的 Langmuir 曲线可以计算出吸附平衡常数 K_{ads} 。通过吸附平衡常数 K_{ads} 可计算出吸附自由能 ΔG_{ads} , 如式(5)所示。

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{\text{ads}}) \quad (5)$$

式中: R 为气体常数, J/(mol·K); T 为热力学温度, K; 1×10^6 为水的质量浓度。

PEI-TU/CDs 在 373.15~443.15 K 下计算得到的 ΔG_{ads} 分别为 -37.87、-38.88、-39.90、-40.91、-41.93、-42.94、-43.96、-44.97, 不同温度下 PEI-TU/CDs 的 ΔG_{ads} 均为负值且介于 -40~-30 kJ/mol 之间, 说明 PEI-TU/CDs 在 N80 钢表面的吸附是自发进行, 且表现出以化学吸附为主的混合型吸附特征行为。

2.2.6 碳钢表面分析

为能更直观的观察与展示 PEI-TU/CDs 对 15% HCl 中的 N80 碳钢的保护性能, 取在未添加 PEI-TU/CDs 与添加 1 000 mg/L 浓度 PEI-TU/CDs 的 15% HCl 溶液中浸泡 48 h 后的 N80 碳钢试样, 使用去离子水缓慢冲洗并用冷风干燥后, 与未经任何测

试的原始状态的 N80 碳钢试样进行 SEM 测试。

从图 10 可以看出,空白钢片表面光滑均匀,无锈蚀或变色;未加缓蚀剂后的钢片(HCl 溶液中 48 h)表面严重腐蚀,可能覆盖大面积棕红色铁锈($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),或出现溃疡状凹坑,钢片表面局部腐蚀。晶界腐蚀或裂纹表明 HCl 对 Fe 的强酸溶解作用;添加复合缓蚀剂的钢片(HCl 溶液中 48 h)表面轻微变色,锈迹显著减少,观察到有 PEI-TU/CDs 的自聚集大颗粒。PEI-TU/CDs 缓蚀剂在钢片表面形成多层保护膜,显著降低了腐蚀介质的腐蚀。

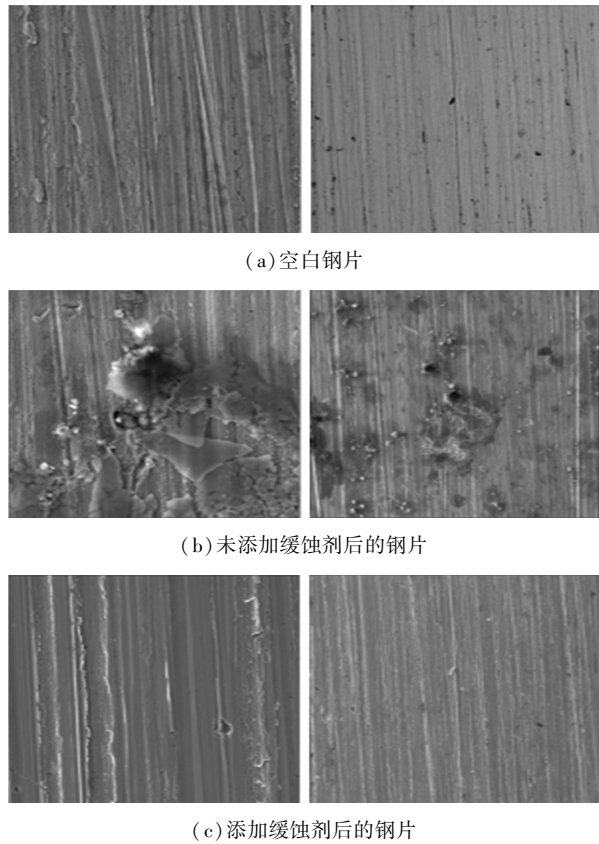
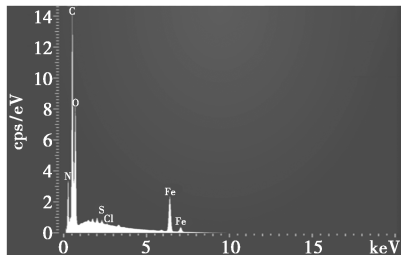
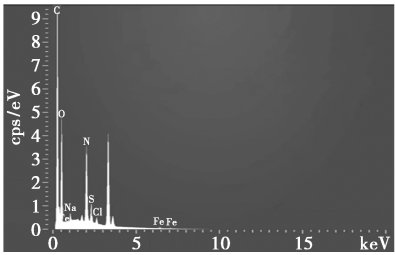


图 10 SEM 图

相应的 EDS 光谱旨在显示腐蚀产物的元素组成,并进一步确认 PEI-TU/CDs 成功吸附在钢片表面。与未保护的钢片相比,C 和 N 的分布密度显著增加(图 11),S 的微小变化可能是由于溶液中存在硫脲基团,这些均归因于 PEI-TU/CDs 在金属表面



(a) 空白钢片表面



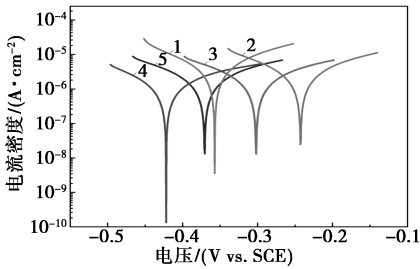
(b) 添加缓蚀剂 PEI-TU/CD 后的钢片表面

图 11 EDS 图

的吸附,进一步证明了 PEI-TU/CDs 已成功吸附在钢片表面。

2.2.7 电化学分析

在 298K、15% HCl 溶液中,添加不同浓度 PEI-TU/CDs 后,N80 钢的动电位极化曲线如图 12 所示。表 1 列出了极化曲线在腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(I_{corr})、Tafel 区阳极斜率(b_a)和阴极斜率(b_c)以及缓蚀效率(IE_{PDP})。



1—0 mg/L;2—500 mg/L;3—750 mg/L;4—1 000 mg/L;
5—1 250 mg/L

图 12 N80 钢在不同浓度 PEI-TU/CDs 溶液中的极化曲线

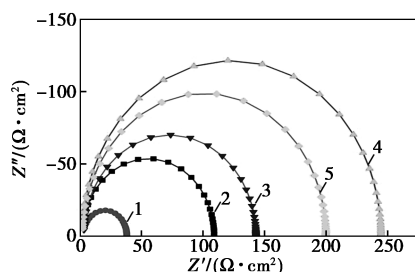
表 1 N80 钢在不同浓度 PEI-TU/CDs 溶液中极化曲线分析数据

浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$E_{\text{corr}} /$ (V vs.SCE)	$I_{\text{corr}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$b_a /$ mV	$-b_c /$ mV	$IE_{\text{PDP}} /$ %
0	-0.536	841.35	480.96	343.25	—
500	-0.166	126.25	353.45	286.31	84.99
750	-0.134	107.33	311.59	236.87	87.24
1000	-0.097	73.64	298.54	211.45	91.25
1250	-0.106	81.58	304.56	224.68	90.30

从表 1 可见,随着 PEI-TU/CDs 的增加, I_{corr} 迅速下降, IE_{PDP} 迅速增加。在 PEI-TU/CDs 浓度 1 000 mg/L 时, IE_{PDP} 达到 91.25%。同时,随着 PEI-TU/CDs 浓度的增加,腐蚀电位呈负位移,且 PEI-TU/CDs 浓度越高,位移越明显。但电位的位移不如阴极或阳极型缓蚀剂强烈。与不含 PEI-TU/CDs 溶液

中 N80 碳钢的极化数据相比,添加 PEI-TU/CDs 后腐蚀位最大位移为 439 mV。因此判断出 PEI-TU/CDs 主要属于阳极型缓蚀剂。

通过电化学阻抗谱(EIS)研究了 N80 碳钢在不同溶液中的腐蚀行为,结果如图 13 所示。N80 钢在空白 HCl 溶液和含有不同 PEI-TU/CDs 的 HCl 溶液中的 Nyquist 容抗弧相似,表明 PEI-TU/CDs 没有改变电化学反应过程,碳钢腐蚀主要受电荷转移控制。随着缓蚀剂的加入,容抗弧的半径显著增加,这是由于缓蚀剂在碳钢表面形成了有效的吸附膜并且吸附量逐渐增多,从而抑制了 HCl 溶液对碳钢的腐蚀。



1—0 mg/L; 2—500 mg/L; 3—750 mg/L; 4—1 000 mg/L;
5—1 250 mg/L

图 13 N80 钢在不同浓度 PEI-TU/CDs 溶液中
阻抗谱

3 结论

以聚乙烯亚胺和硫脲为功能化试剂,合成一种新型耐温型酸化缓蚀剂 PEI-TU/CDs。在 140℃、15% HCl、矿化度为 40 000 mg/L、PEI-TU/CDs 加量为 1 000 mg/L 的条件下,N80 钢片的腐蚀速率为 47.98 g/(m²·h),展示了良好的耐温抗盐性能,达到了行业一级标准要求。这是因为 PEI-TU/CDs 中有机-无机材料的协同效应,提高了缓蚀剂的耐温性能,而 PEI 的富氨基团与硫脲的极性基团协同吸附于金属表面,有利于形成致密屏障,增强缓蚀剂的抗腐蚀性能。机理研究表明,PEI-TU/CDs 在 N80 钢表面的吸附是自发进行,且表现出以化学吸附为主的混合型吸附特征行为,且其等温吸附曲线符合 Langmuir 模式,属于阳极型缓蚀剂。该研究开发出了适合高温工况的 CDs 酸化缓蚀剂,为 CDs 缓蚀剂在油气田的广泛应用提供了参考。

参考文献

[1] 刘成,雷永林,朱雪梅,等.负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层的防腐性能研究[J].现代化工,2024,44(7):169-

174,179.

- [2] 张高飞,张威,刘兵. 妥尔油基胺乙基咪唑啉成环率与缓蚀性能关系研究[J].现代化工,2025,45(S1):176-180.
- [3] Wint N, Ansell P, Edy J, *et al.* A method for quantifying the synergistic inhibitory effect of corrosion inhibitors when used in combination: A 'chromate generating coating' [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(15): C580-C588.
- [4] Klosterman S T, Uber J G, Murray R, *et al.* Adsorption model for arsenate transport in corroded iron pipes with application to a simulated intrusion in a water distribution network [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2014, 140(5): 649-657.
- [5] Chen M, Xue M, Huang C, *et al.* Study on the corrosion inhibition performance of imidazoline composite inhibitor [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2022, 17(1): e2671.
- [6] Meng X, Shen F, Wang D, *et al.* Carbon dots-based hybrid materials: Synthesis, properties and applications in environmental pollution control [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 503: 158278.
- [7] 凡玉方,张亚飞,尹刘森,等.碳点在金属防腐领域中的研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2023,43(6):1237-1246.
- [8] 王浩宇,李忠辉,马新胜.不同还原程度的功能化氧化石墨烯的制备与性能研究[J].现代化工,2020,40(9):163-167.
- [9] Liu Z, 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.
- [10] Ye Y, Zou Y, Jiang Z, *et al.* An effective corrosion inhibitor of N doped carbon dots for Q235 steel in 1 M HCl solution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152338.
- [11] 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.
- [12] Cui M, Li X. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots as ecofriendly and effective corrosion inhibitors for Q235 carbon steel in 1 M HCl solution [J]. RSC Advances, 2021, 11(35): 21607-21621.
- [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] Li Y, Tian H, Ding J, *et al.* Thiourea modified polyethylenimine for efficient gene delivery mediated by the combination of electrostatic interactions and hydrogen bonds [J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(11): 3598.
- [15] Zhang B, Liu C, Liu Y. A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 2010(28): 4411-4414.
- [16] Zhang X, Su Y, Zhang Y, *et al.* A quinoline-based quaternary ammonium salt dimer as corrosion inhibitor for N80 steel in lactic acid solution [J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1290: 135914.
- [17] Zhang T, Zhang D, Wu P, *et al.* Corrosion inhibition of high-nitrogen-doped CDs for copper in 3 wt% NaCl solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022, 138: 104462.
- [18] Guo L, Zhu M, He Z, *et al.* One-pot hydrothermal synthesized nitrogen and sulfur codoped carbon dots for acid corrosion inhibition of Q235 steel [J]. Langmuir, 2022, 38(13): 3984-3992.
- [19] 韩校,杨政清.咪唑啉季铵盐在模拟油品沉积水中的缓蚀性能研究[J].表面工程与再制造,2025,25(3):19-25.
- [20] 王业飞,王婧,杨华,等.新型稠杂环季铵盐的合成及其酸化缓蚀性能[J].中国石油大学学报(自然科学版),2025,49(2):189-195. ■