

生物法改性纤维素纳米纤维制备 高效 CO₂ 缓蚀剂

张星

(中石化胜利油田石油工程技术研究院, 山东 东营 257000)

摘要: 目的 以绿色天然材料为原料, 制备高效 CO₂ 缓蚀剂。方法 以植物乳杆菌为改性工具, 采用生物法对纤维素纳米纤维进行改性, 制备功能化的纳米材料。采用红外光谱对产物结构进行表征, 使用失重测试和电化学测试相结合对碳钢在饱和 CO₂ 盐溶液中的缓蚀性能进行评价。结果 功能化的纤维素纳米纤维对碳钢的腐蚀具有明显的抑制作用。失重测试证实, 当添加浓度达到 10⁻⁴ 时, 缓蚀效率可达到 88.6%。极化曲线测试表明, 改性后纳米缓蚀剂的作用机制属于混合抑制型, 对阴极电荷的传递过程和阳极溶解过程均产生抑制作用, 且纳米粒子在高过电位下会发生脱附。不同时间的电化学阻抗谱测试表明, 纳米缓蚀剂的缓蚀作用在溶液中达到稳定的时间约 8 h, 明显长于传统的缓蚀剂。**结论** 功能化的纤维素纳米纤维是一种缓蚀性能优异的新型纳米缓蚀剂, 它独特的组成结构使其能在金属表面吸附成膜。这种特殊的改性方法为缓蚀剂的绿色安全生产提供了新的思路。

关键词: 纤维素纳米纤维; 碳钢; CO₂ 腐蚀; 植物乳杆菌; 纳米缓蚀剂

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2021)12-0096-06

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2021.12.015

Cellulose Nanofibers as an Effective CO₂ Corrosion Inhibitor after Modification with Biotreatment

ZHANG Xing

(Petroleum Engineering Technology Institute of Sinopec Shengli Oilfield, Dongying, 257000, China)

ABSTRACT: The work aims to develop an effective CO₂ corrosion inhibitor with the novel biological method from green natural materials. The Lactobacillus plantarum is used as a modification tool, and cellulose nanofibers were modified by biological method to prepare functional nanomaterials. The structure of the product is characterized by infrared spectroscopy, and the corrosion inhibition performance of carbon steel in CO₂-saturated salt solution is evaluated by weight loss test and electrochemical measurements. The functionalized cellulose nanofibers (FCNFs) can inhibit the corrosion of carbon steel effectively, and the inhibition efficiency can reach 88.6% when the addition concentration reaches 10⁻⁴ in weight loss tests. In addition, the results in potentiodynamic polarization show that the FCNFs have mixed inhibition mechanism, which can inhibit both the charge transfer process in cathode and the anodic dissolution process, and the nano particles will desorb at high overpotential.

收稿日期: 2021-04-12; 修订日期: 2021-06-11

Received: 2021-04-12; Revised: 2021-06-11

作者简介: 张星 (1978—), 男, 博士, 教授级高工, 主要研究方向为 CO₂ 驱采油工程与工艺。

Biography: ZHANG Xing (1978—), Male, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: CO₂ flooding and oil recovery engineering and technology.

引文格式: 张星. 生物法改性纤维素纳米纤维制备高效 CO₂ 缓蚀剂[J]. 装备环境工程, 2021, 18(12): 096-101.

ZHANG Xing. Cellulose nanofibers as an effective CO₂ corrosion inhibitor after modification with biotreatment[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(12): 096-101.

Electrochemical impedance spectroscopy tests at different immersion time shows that the fluctuation time before the inhibition performance of FCNFs achieves stability in solution is about 8 hours, which is obviously longer than that of traditional inhibitors. The functionalized cellulose nanofiber is a new type of nano-inhibitor with excellent inhibition performance, and the unique structure enables nanoparticles to adsorb on metal surface. The special modification method provides a new idea for the green and safe production of corrosion inhibitor.

KEY WORDS: cellulose nanofibers; carbon steel; CO₂ corrosion; lactobacillus plantarum; nano-inhibitor

CO₂ 是一种腐蚀性气体，溶于水后会形成碳酸，对碳钢等金属造成严重的电化学腐蚀^[1-2]。油气田开采及运输管线中极易发生 CO₂ 腐蚀，CO₂ 溶解在地层产出水中，可以作为去极化剂，加速碳钢的阳极溶解，导致生产事故的发生^[3-4]。

添加缓蚀剂是控制油气田 CO₂ 腐蚀最常用的方法之一，具有操作简便，成本低廉等特点^[5-6]。实际使用的绝大部分 CO₂ 缓蚀剂，如咪唑啉、季铵盐、希夫碱等，都需要在较高温度下通过化学反应制备，不仅能耗高，而且部分物质还具有明显的毒性^[7-8]。如何利用无毒且廉价的原料和绿色安全的生产方式制备高效缓蚀剂，成为广大科研工作者不断努力的方向。

纤维素是自然界中含量最多的大分子多糖，由葡萄糖单体组成，具有资源分布广，生物安全性高等特点^[9-10]。纤维素纳米纤维（CNFs）是拉伸纤维素链的半结晶纤维束，是一种新型的绿色纳米材料，被应用于复合材料填充增强、药物缓释、组织工程支架等领域^[11-12]。生物改性纳米材料是当前交叉学科研究的热点，利用非致病菌在温和的环境下对特定材料进行化学或结构改性，不仅能得到功能化材料，而且安全环保、能耗低，符合绿色化学产出要求^[13-14]。乳酸菌是一种典型的生物益生菌，广泛应用于乳制品、酒类、肉制品和蔬菜的发酵中^[15-16]。植物乳杆菌是乳酸菌的一种，在繁殖过程中，除了产生乳酸、乙酸等物质外，还分泌特有的乳酸杆菌素，即活性肽物质，在食品防腐保鲜中发挥重要作用^[15,17]。

目前，利用生物法对 CNFs 进行功能化修饰的报道非常少，其改性产物在缓蚀剂行业的应用尚无报道。本研究以 CNFs 为原料，利用细菌混合培养对材料进行改性修饰，并对产物的独特性质、缓蚀性能、作用机制等进行深入分析。

1 实验

1.1 材料与试剂

研究金属为 N80 碳钢，加工尺寸为 50 mm × 10 mm × 3 mm 的样品用于失重测试，圆柱体电极的直径为 1 cm，工作面面积为 0.785 cm²，其余表面用环氧树脂封装。实验介质为 1% NaCl 溶液，用去离子水和分析纯化学试剂配制，溶液在实验前已用 CO₂ 通气饱和，实验过程中持续通入 CO₂ 维持饱和状态。

纤维素纳米纤维（CNFs）购买于上海麦克林生化科技有限公司，纤维直径为 50 nm，长度为 1~3 μm，已预先进行羧基化（含量为 1.2~3.0 mmol/L）。所用菌种为植物乳杆菌（ACCC11095），采用 MRS 培养基作为细菌培养和材料改性的培养介质^[18]。

1.2 缓蚀剂制备

首先，在 121 °C 下用高压灭菌锅对 MRS 培养基进行灭菌处理，在 37 °C 下活化培养植物乳杆菌。随后，将 0.5 g CNFs 和 5 mL 细菌活化液加入 100 mL 无菌培养液中，完成生物法材料改性，培养时间为 12 d。最后，将培养液在 3000 r/min 下进行差速离心分离，得到改性后的纤维素纳米纤维（FCNFs）。为了探究培养液介质和细菌分泌物（CM）对产物缓蚀性能的影响，在实验中同步设置对照组。对照组除不含 CNFs 外，培养条件和提取操作均和实验组一致。最终，同步测试对照组产物的结构和缓蚀性能。

1.3 实验方法

1.3.1 失重测试

在 25 °C 下，将碳钢试片悬挂在 CO₂ 饱和的 1% NaCl 溶液中 24 h，进行失重实验。评价不同测试条件下金属的腐蚀速率，以及不同浓度 FCNFs 下纳米缓蚀剂的缓蚀效率。

1.3.2 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 25 °C 条件下进行电化学测试。极化曲线的扫描范围相对于开路电位（OCP）为 -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 ±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 缓蚀剂红外光谱图

将反应原料 CNFs、产物 FCNFs 和对照组中的细菌分泌物进行红外光谱测试，结果如图 1 所示。其中，3428 cm⁻¹ 处吸收峰为—OH 伸缩振动；2920 cm⁻¹ 和 2540 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为羧基 O—H 伸缩振动和

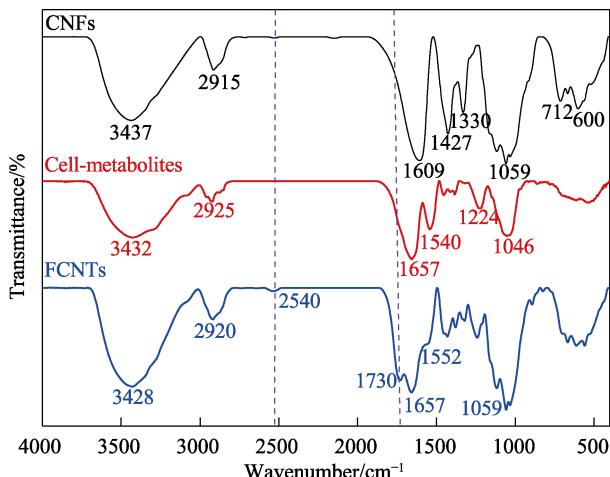


图1 反应物和产物的傅里叶红外光谱
Fig.1 The FT-IR spectra of reactants and products

其结合分子振动^[19];1730 cm⁻¹处吸收峰为酰胺 C=O 伸缩振动^[20],且为 FCNFs 特征峰,表明 CNFs 上已

发生酰化反应,即小分子的氨基酸可能与表面羧基进行结合;1657 cm⁻¹处为邻羟基芳基 C=O 伸缩振动^[21];CNFs 和 FCNFs 在 1059 cm⁻¹处的连续吸收峰形状基本一致,主要为 C—O 伸缩振动和 C—H 变形振动,说明细菌分泌物在产物中的含量较少,产物主要体现为 CNFs 结构特征。

2.2 失重结果与分析

对碳钢试样进行在不同添加物及不同浓度 FCNFs 条件下的失重测试,结果见表 1。对比反应原料 CNFs、对照组细菌分泌物 CM 和反应产物 FCNFs 在相同浓度下的缓蚀效率可以发现,CNFs 对碳钢的防护能力较弱,CM 只能略微提升缓蚀性能,而改性的 FCNFs 能显著降低碳钢的腐蚀速率。随着添加浓度的增大,FCNFs 的缓蚀效率逐渐上升,当添加浓度达到 100 mg/L 时,缓蚀效率可达到 88.6%,展现出优异的缓蚀性能。

表 1 不同添加物条件下碳钢失重测试结果
Tab.1 The results of weight loss of carbon steel with different additives

| $C/(mg\cdot L^{-1})$ | $\Delta W/g$ | $v_{corr}/(mm\cdot a^{-1})$ | $\eta/\%$ |
|----------------------|--------------------|-----------------------------|-----------|
| 0 | 0.0254 ± 0.0026 | 0.874 ± 0.089 | — |
| CNFs | 0.0229 ± 0.0016 | 0.788 ± 0.055 | 9.84 |
| CM | 0.0181 ± 0.0012 | 0.623 ± 0.041 | 28.7 |
| 20 | 0.0061 ± 0.0012 | 0.210 ± 0.041 | 76.0 |
| 40 | 0.0050 ± 0.0008 | 0.172 ± 0.028 | 80.3 |
| FCNFs | 0.0043 ± 0.0007 | 0.148 ± 0.024 | 83.1 |
| 60 | 0.0035 ± 0.0008 | 0.120 ± 0.028 | 86.3 |
| 80 | 0.0029 ± 0.0005 | 0.100 ± 0.017 | 88.6 |

2.3 动电位极化曲线测试结果及分析

碳钢在空白环境和含有不同添加物及不同浓度 FCNFs 条件下的极化曲线测试结果如图 2 所示。表 2 列出了极化曲线的拟合参数,包括腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr})、阴极 Tafel 斜率 (b_c)、阳极 Tafel

斜率 (b_a)。从图 2a 可以看出,空白环境下,阴极出现较为明显的极限电流特征,说明去极化剂的还原反应主要由扩散过程控制。加入细菌分泌物 (CM) 和未改性的纤维素纳米纤维(CNFs)后, E_{corr} 正移, i_{corr} 略微减小, b_a 和 b_c 基本保持不变。图 2b 表明,相比于空白环境,加入 FCNFs 后, E_{corr} 正移, i_{corr} 明显减

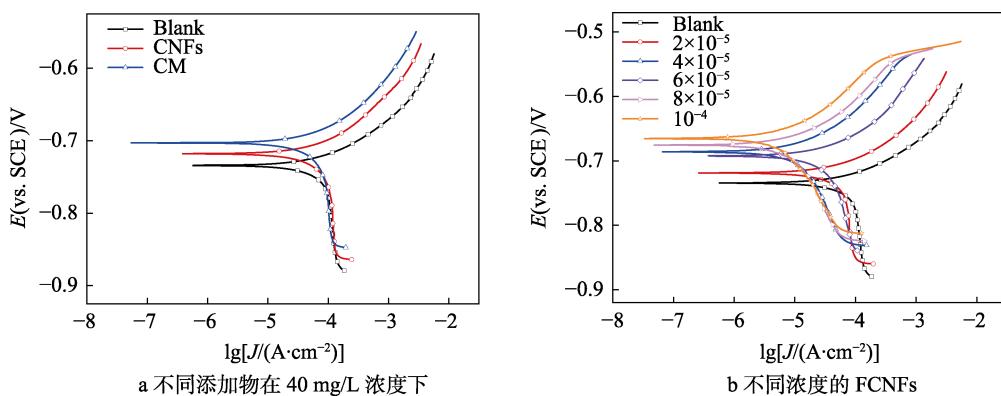


图2 碳钢在不同条件下测试的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of carbon steel measured under different conditions: a) different additives at 40 mg/L; b) different concentrations of FCNFs

表 2 金属在不同浓度 FCNFs 条件下所测极化曲线拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of the polarization curves of metals measured under different concentrations of FCNFs

| $C/(mg\cdot L^{-1})$ | $E_{corr}(\text{vs.SCE})/mV$ | $i_{corr}/(A\cdot cm^{-2})$ | $b_a/(mV\cdot dec^{-1})$ | $b_c/(mV\cdot dec^{-1})$ |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 0 | -734±4 | (0.816±0.063)×10 ⁻⁴ | 49±6 | -209±6 |
| CNFs | 40 | -718±3 | (0.661±0.058)×10 ⁻⁴ | 56±5 |
| CM | 40 | -703±3 | (0.584±0.045)×10 ⁻⁴ | 53±5 |
| | 20 | -719±2 | (0.528±0.036)×10 ⁻⁵ | 51±5 |
| | 40 | -692±2 | (0.303±0.019)×10 ⁻⁵ | 55±4 |
| FCNFs | 60 | -686±2 | (0.118±0.010)×10 ⁻⁵ | 55±3 |
| | 80 | -675±2 | (0.088±0.008)×10 ⁻⁵ | 56±3 |
| | 100 | -666±3 | (0.075±0.008)×10 ⁻⁵ | 54±3 |

小,且变化幅度皆正比于添加浓度。当阳极过电位较大时,曲线上出现较为明显的脱附区,电流密度随极化电位的升高而快速增大。同时,随着 FCNFs 的加入, b_c 明显减小,表明阴极电荷的转移受到抑制,传质过程不再是唯一控制步骤^[22]。因此, FCNFs 是一种混合抑制型缓蚀剂。

2.4 电化学阻抗谱测试结果及分析

碳钢在不同添加物及不同浓度 FCNFs 条件下浸泡 12 h 后测试的电化学阻抗谱如图 3 所示。空白条件下,电化学阻抗谱由高频、低频处的容抗弧和中低频处的感抗弧组成(见图 3a)。相比于空白环境,添加 4×10^{-5} CNFs 和相同浓度的细菌分泌物(CM)时,阻抗谱容抗弧直径增大,表明未改性的 CNFs 和 CM 都具有一定的缓蚀性能。

利用等效电路图(见图 4a)对电化阻抗谱进行拟合,结果见表 3,其中 CPE_f- T 与 CPE_{ct} 分别为与膜电容及双电层电容的相关值, n_1 与 n_2 分别为对应的常相位角指数, R_{ct} 为传递电阻, R_f 为膜电阻, L 为电感。当加入不同浓度的 FCNFs 时,电化学阻抗谱显著增大,低频处不再出现感抗弧,而是由双容抗弧组成,表明 FCNFs 在金属表面已形成保护层。等效电路图(见图 4b)对 FCNFs 阻抗谱进行拟合,结果见表 3。相比于空白条件,CNFs、CM、FCNFs 的加入使得阻抗谱的 R_{ct} 值显著增大,且随着 FCNFs 浓度的增加, R_{ct} 值和 R_f 值也逐渐增大,电荷转移电阻及膜电阻的增加表明缓蚀性能逐渐提高。FCNFs 在电极表面的膜电容值明显高于电荷传递电容值,这与电极表面形成的纳米纤维覆盖膜的相对面积较大有关^[23]。

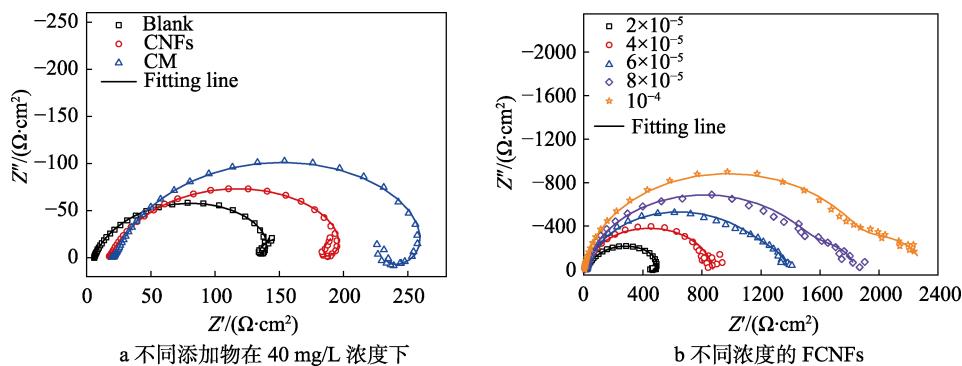


图 3 碳钢在不同条件下测试的电化学阻抗谱

Fig.3 The EIS of carbon steel measured under different conditions: a) different additives at 40 mg/L; b) different concentrations of FCNFs

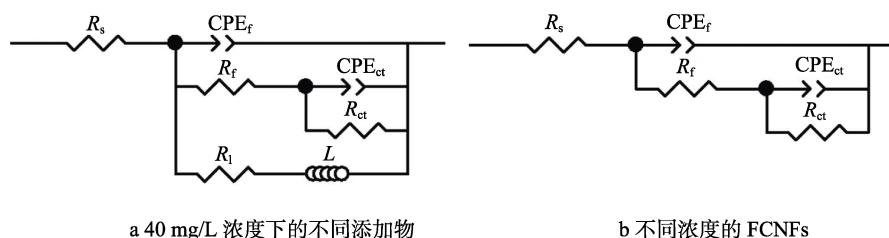


图 4 不同条件 EIS 拟合等效电路图

Fig.4 Equivalent circuits for fitting the EIS in different conditions: a) different additives at 40 mg/L; b) different concentrations of FCNFs

表3 金属在不同添加物条件下所测的EIS拟合参数

Tab.3 The fitting parameters of EIS measured for metals with different additives

| $C/(mg\cdot L^{-1})$ | $CPE_{ct}\cdot T/(S^{n_1}\cdot \Omega^{-1}\cdot cm^{-2})$ | n_1 | $R_{ct}/(\Omega\cdot cm^2)$ | $CPE_f\cdot T/(S^{n_2}\cdot \Omega^{-1}\cdot cm^{-2})$ | n_2 | $R_f/(\Omega\cdot cm^2)$ |
|----------------------|---|---------------------|-----------------------------|--|---------------------|--------------------------|
| 0 | 1.2×10^{-3} | 0.83 | 102.5 | 4.0×10^{-1} | 0.99 | 32.7 |
| CNFs | 40 | 8.3×10^{-4} | 0.80 | 172.5 | 4.9×10^{-1} | 0.99 |
| CM | 40 | 1.7×10^{-4} | 0.87 | 100.5 | 3.7×10^{-4} | 0.82 |
| | 20 | 3.0×10^{-4} | 0.88 | 530.0 | 8.1×10^{-5} | 0.82 |
| | 40 | 6.9×10^{-5} | 0.93 | 847.3 | 6.4×10^{-5} | 0.91 |
| FCNFs | 60 | 1.6×10^{-4} | 0.90 | 1238.0 | 1.3×10^{-2} | 0.99 |
| | 80 | 1.2×10^{-4} | 0.90 | 1611.0 | 1.4×10^{-2} | 0.99 |
| | 100 | 8.7×10^{-5} | 0.94 | 1941.0 | 1.0×10^{-2} | 0.99 |

为了探究FCNFs的缓蚀性能与浸泡时间的关系,对添加 10^{-4} FCNFs的碳钢进行定时阻抗谱测试,结果如图5所示。随着浸泡时间的延长, R_{ct} 和 R_f 的总电阻值先迅速增大, 随后基本保持不变。在前8 h, FCNFs缓蚀性能明显受到浸泡时间的影响, 表明纳米纤维在金属表面的吸附较慢, 尚未达到稳定状态。8 h后, 体系总电阻值基本保持不变, 表明此时FCNFs在金属表面的吸附已达到稳定状态, 缓蚀性能最为突出。

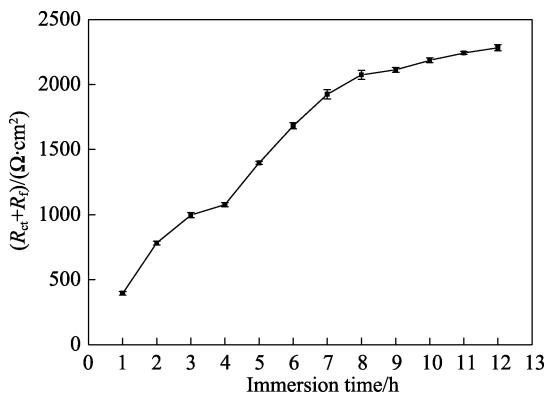


图5 添加 10^{-4} FCNFs, 浸泡时间对 R_{ct} 和 R_f 总值的影响
Fig.5 The effect of immersion time for the sum of the R_{ct} and R_f with 10^{-4} FCNFs

2.5 缓蚀机理

文献[15,17]报道, 植物乳杆菌在培养过程中容易产生乳酸杆菌素, 即由多种氨基酸构成的活性多肽。当细菌在纤维素表面附着时, 代谢产生的氨基酸分子可能与纳米纤维表面的羧基结合, 因此在图1的红外光谱图中出现了新的FCNFs吸收峰。同时, 极化曲线的测试结果表明, 未改性的CNFs在阳极区未出现吸-脱附特征, 而改性后的FCNFs在高过电位下出现明显脱附区, 说明FCNFs在电极表面存在更致密的吸附层, 这也与改性后纳米纤维的吸附性能增强有关。因此, 植物乳杆菌对CNFs的修饰可认为是对表面基团的嫁接, 引入氨基酸分子, 在纳米纤维表面增加了吸附位点, 提高了吸附性能。

总结而言, 改性后的纳米纤维, 一方面增强了吸附能力, 与碳钢进行化学吸附作用以占据活性反应位点; 另外一方面, 由于纤维素的覆盖面积较大, 沉积后在金属表面能起到明显的物理覆盖效应, 有效抑制碳钢的腐蚀。

3 结论

1) FCNFs能有效抑制碳钢在CO₂饱和NaCl溶液中的腐蚀, 当添加浓度达到 10^{-4} 时, 缓蚀效率可达到88.6%。

2) 极化曲线测试表明, FCNFs属于混合抑制型缓蚀剂, 且在阳极高过电位处出现明显的缓蚀剂脱附特征。

3) 电化学阻抗谱测试表明, FCNFs在电极表面的吸附过程较慢。8 h后, 总的阻抗值基本保持不变, 且呈现典型的双容抗特征, 表明FCNFs已在吸附金属表面形成薄膜。

参考文献:

- [1] 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 Meng, ZHANG Jing. Research progress on carbon dioxide corrosion inhibitor and its inhibition mechanism[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 208-215.
- [2] ZHANG Huan-huan, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei. Effect of surface roughness on the performance of thio-ureido imidazoline inhibitor in CO₂-saturated brine[J]. Corrosion science, 2019, 157: 189-204.
- [3] 韩帅豪, 岑宏宇, 陈振宇, 等. 原油与高压CO₂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 Shuai-hao, CEN Hong-yu, CHEN Zhen-yu, et al. Inhibition behavior of imidazoline inhibitor in corrosive medium containing crude oil and high-pressure CO₂[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(3): 221-226.
- [4] 赵景茂, 尚洪帅, 王帅东. 咪唑啉季铵盐的合成及其在

- CO₂ 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 Jing-mao, SHANG Hong-shuai, WANG Shuai-dong. Synthesis of an imidazoline quaternary ammonium salt and its corrosion inhibition in CO₂ corrosive systems[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (natural science edition), 2012, 39(5): 37-41.
- [5] DESIMONE M P, GRUNDMEIER G, GORDILLO G, et al. Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO₂ saturated solution: polarization, EIS and PM-IRRAS studies[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(8): 2990-2998.
- [6] ZHANG Q H, HOU B S, XU N, et al. Two novel thiadiazole derivatives as highly efficient inhibitors for the corrosion of mild steel in the CO₂-saturated oilfield produced water[J]. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 2019, 96: 588-598.
- [7] DU Yuan-ting, WANG Hui-long, CHEN Yao-rong, 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): e03205.
- [9] 李思成. 纤维素衍生功能化纳米纤维及组装体的制备与应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- LI Si-cheng. Preparation and application of cellulose-derived functionalized nanofibers and their assemblies[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [10] SHAGHALEH H, XU Xu, WANG Shi-fa. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives[J]. RSC advances, 2018, 8(2): 825-842.
- [11] 李汉堂. 纤维素纳米纤维的生产及其应用[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(1): 48-51.
- LI Han-tang. Production and application of cellulose nanofibers[J]. World rubber industry, 2014, 41(1): 48-51.
- [12] GALLAND S, ANDERSSON R L, SALAJKOVÁ M, et al. Cellulose nanofibers decorated with magnetic nanoparticles—synthesis, structure and use in magnetized high toughness membranes for a prototype loudspeaker[J]. Journal of materials chemistry C, 2013, 1(47): 7963-7972.
- [13] 尹虹, 高媛, 蔡翠霞, 等. 微生物燃料电池多孔阳极的制备及阳极改性研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(5): 803-807.
- YIN Hong, GAO Yuan, CAI Cui-xia, et al. Preparation and study on porous anode substrates of microbial fuel cell[J]. Chemical research and application, 2020, 32(5): 803-807.
- [14] UPADHYAYULA V K K, GADHAMSHETTY V. Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering: a review[J]. Biotechnology advances, 2010, 28(6): 802-816.
- [15] 熊强, 王凯, 王延斌. 植物乳杆菌的功能评价[J]. 生物加工过程, 2016, 14(6): 46-53.
- XIONG Qiang, WANG Kai, WANG Yan-bin. Gastrointestinal survival and beneficial properties in vitro of *lactobacillus* plantarum strains[J]. Chinese journal of bio-process engineering, 2016, 14(6): 46-53.
- [16] 陈森怡, 刘振民, 焦晶凯, 等. 干酪用乳酸菌的特性比较及新鲜干酪的制作[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 112-118.
- CHEN Sen-yi, LIU Zhen-min, JIAO Jing-kai, et al. Comparison of characteristics of lactic acid bacteria as starter cultures for cheese and application in fresh cheese production[J]. Food science, 2020, 41(22): 112-118.
- [17] 傅容辉, 张晓霞, 梁运祥. 生物保鲜乳酸菌的筛选及抑菌物质性质的初步研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(11): 72-74.
- FU Rong-hui, ZHANG Xiao-xia, LIANG Yun-xiang. Screening of antibacterial substance producing lactic acid bacteria and characterization of antibacterial substance[J]. Food and fermentation industries, 2007, 33(11): 72-74.
- [18] GUO Zhang-wei, LIU Tao, CHENG Y F, et al. Adhesion of *bacillus* subtilis and *pseudoalteromonas* lipolytica to steel in a seawater environment and their effects on corrosion[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2017, 157: 157-165.
- [19] RAN Xin, QU Qing, QIAN Xing-can, et al. Water-soluble pillararene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2018, 257: 362-371.
- [20] ESTEVES B, VELEZ MARQUES A, DOMINGOS I, et al. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR[J]. Maderas Ciencia y tecnología, 2013(ahead): .
- [21] LAI I P J, HARROUN S G, CHEN S Y, et al. Solid-state synthesis of self-functional carbon quantum dots for detection of bacteria and tumor cells[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2016, 228: 465-470.
- [22] CEN Hong-yu, CAO Jiao-jiao, CHEN Zhen-yu. Functionalized carbon nanotubes as a novel inhibitor to enhance the anticorrosion performance of carbon steel in CO₂-saturated NaCl solution[J]. Corrosion science, 2020, 177: 109011.
- [23] CEN Hong-yu, ZHANG Xing, ZHAO Lin, et al. Carbon dots as effective corrosion inhibitor for 5052 aluminium alloy in 0.1 M HCl solution[J]. Corrosion science, 2019, 161: 108197.