

中图分类号: TG174

单位代码: 10425  
学 号: S07100931



中国石油大学

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

氨基酸缓蚀剂缓蚀性能的理论研究

Corrosion Inhibition Performance of amino acids Corrosion

Inhibition Investigated by Theoretical Methods

学科专业: 物理学

研究方向: 原子与分子物理

作者姓名: 尤 龙

指导教师: 张 军 副教授

二〇一〇年四月

**Corrosion Inhibition Performance of amino acids Corrosion  
Inhibition Investigated by Theoretical Methods**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: YOU Long  
Supervisor: Associate Prof. ZHANG Jun

College of Physics Science & Technology  
China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同学对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 关于论文使用授权的说明

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 摘 要

腐蚀防护是工业生产过程中非常重要的问题，在众多的防腐蚀方法中，缓蚀剂因具有经济、高效、适应性强等优点被广泛应用中石油、石化、钢铁、电力、建筑等领域。近年来，随着人们环保意识的增强，研发新型高效、环境友好的绿色缓蚀剂越来越受到重视。氨基酸类缓蚀剂因具有易生物降解、价格低廉、来源广泛等优点而备受关注。本文以半胱氨酸、缬氨酸和丙氨酸为研究对象，采用失重法、量子化学计算和分子动力学模拟相结合的方法考察了3种氨基酸分子对碳钢在盐酸溶解中的缓蚀机理。实验结果表明3种氨基酸缓蚀剂的缓蚀性能为半胱氨酸>缬氨酸>丙氨酸；量子化学计算表明3种氨基酸分子的最高占有轨道（HOMO）主要分布在氨基上，而最低未占轨道（LUMO）主要分布在羧基上，这种分布有利于缓蚀剂与金属表面同时形成配位键和反馈键，可使缓蚀剂分形成稳定吸附；分子动力学模拟结果显示3种氨基酸分子可在金属表面形成稳定吸附，且形成缓蚀剂膜抑制腐蚀介质粒子扩散的性能为半胱氨酸>缬氨酸>丙氨酸。该研究完善了HCl腐蚀环境中缓蚀剂作用理论，丰富了缓蚀剂缓蚀机理的内涵，明确了利用实验和分子模拟相结合的方法研究缓蚀机理的可行性和可操作性。

**关键词：**氨基酸，缓蚀剂，失重法，量子化学计算，分子动力学模拟

# Corrosion Inhibition Performance of amino acids Corrosion Inhibition

## Investigated by Theoretical Methods

You Long (Physics)

Directed by Associate Prof. Zhang Jun

### Abstract

Corrosion prevention is of great importance for industrial application of materials. Among numerous corrosion prevention measures, corrosion inhibitor, bearing advantages of economy, high-efficiency, and wide-applicability, has been applied in various fields, such as petroleum extraction and refining, iron and steel, electric power, and construction, etc. In recent years, with the recognition of environmental protection, development of new effective and environmental friendly corrosion inhibitors has drawn more attention. Amino acid compounds are highly biodegradable, low cost and large scale source, and thus raise much concern. In this paper, the inhibition mechanism of cysteine, valine and alanine amino acids was investigated by combination of weight loss measurement, quantum chemical method and molecular dynamics simulation method for carbon steel in hydrochloric acid. The experimental results showed that the inhibition efficiency of these three compounds followed the order of cysteine>valine>alanine. The quantum chemical method demonstrated that the highest occupied molecular orbital (HOMO) was mainly located on the amino group, while the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) was distributed on the carboxyl group. These orbital distributions indicated that amino acids would adsorb onto metal surface stably through forming coordinate bonds and feed-back bonds. Molecular dynamics simulation showed that three compounds indeed adsorbed on the metal surface, and the monolayer formed on the metal surface could inhibit the diffusion of corrosive species from liquid phase to metal surface, which followed the order of cysteine>valine>alanine. Based above study, the corrosion inhibitor theory for hydrochloric acid corrosion could be complemented, and the validity and operability could be confirmed to investigate inhibition mechanism by combination of experimental method and molecular modeling method.

**Key words:** Amino acid, corrosion inhibitor, weight loss, quantum chemical method, molecular dynamics simulation

# 目 录

第一章 引言 .....	1
1.1 盐酸腐蚀 .....	1
1.2 防腐方法-缓蚀剂 .....	1
1.2.1 有机缓蚀剂的作用原理 .....	1
1.3 氨基酸缓蚀剂简介 .....	2
1.3.1 氨基酸缓蚀剂的概述 .....	2
1.3.2 氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理 .....	2
1.3.3 氨基酸缓蚀剂的研究现状 .....	3
1.4 研究内容 .....	3
1.4.1 研究对象 .....	3
1.4.2 研究内容 .....	4
第二章 实验与理论方法 .....	6
2.1 前言 .....	6
2.2 实验研究方法 .....	6
2.2.1 失重法 .....	7
2.2.2 容量法 .....	7
2.2.3 电化学法 .....	7
2.2.4 极化曲线法 .....	8
2.3 理论研究方法 .....	8
2.3.1 密度泛函理论 .....	8
2.3.2 MD 方法 .....	9
2.4 模拟软件 .....	10
第三章 氨基酸缓蚀剂的缓蚀性能的实验研究 .....	12
3.1 研究对象 .....	12
3.2 实验内容 .....	12
3.2.1 方法原理 .....	12
3.2.2 仪器及试剂 .....	12
3.2.3 试片加工 .....	12
3.2.4 试片清洗和称量 .....	13
3.2.5 盐酸的配制 .....	13
3.2.6 常压静态腐蚀速率及缓蚀效率测定步骤 .....	14
3.2.7 缓蚀效率的计算 .....	14

3.3 实验方案 .....	15
3.4 结果与讨论 .....	16
3.4.1 腐蚀介质为 5%的盐酸 .....	16
3.4.2 腐蚀介质为 10%的盐酸 .....	17
3.4.3 在室温条件下, 15%的盐酸对三种缓蚀剂缓蚀性能的影响 .....	21
<b>第四章 溶液酸碱性对缓蚀剂缓蚀性能的影响的分子模拟 .....</b>	<b>23</b>
4.1 引言 .....	23
4.2 计算细节 .....	23
4.2.1 量子化学计算 .....	23
4.2.2 分子动力学模拟 .....	24
4.3 结果与讨论 .....	24
4.3.1 反应活性的量子化学计算 .....	24
4.3.2 氨基酸缓蚀剂与金属表面的相互作用 .....	26
<b>第五章 温度变化对缓蚀性能影响的分子动力学模拟 .....</b>	<b>29</b>
5.1 引言 .....	29
5.2 MD 计算细节 .....	29
5.3 结果与讨论 .....	30
5.3.1 缓蚀性能的实验评价 .....	30
5.3.2 缓蚀机理的 MD 模拟 .....	30
5.4 结论 .....	35
<b>结 论 .....</b>	<b>37</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>39</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果 .....</b>	<b>43</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>44</b>

# 第一章 引言

## 1.1 盐酸腐蚀

用盐酸清洗日常生产应用中的设备的腐蚀产物，是一种最常见的去除腐蚀的方法。这种方法不仅可以降低开销，而且较其他方法更为环保。除此之外，这种方法是各种清洗方法中最为安全的方法，并且对各种设施的损害最低。

用酸清洗的过程中，酸的种类有无机酸和有机酸两大类。无机酸例如有硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸。有机酸例如有柠檬酸、EDTA等。当前条件下，考虑到成本和使用方便，清洗采用的酸主要以盐酸为主。盐酸成本低，效果好，更重要的是，应用盐酸清洗不容易产生氢脆现象。正因为盐酸的优点多，所以应用也最为广泛<sup>[1]</sup>。

虽然盐酸可以清洗各种腐蚀产物，然而也会腐蚀金属；而且在清洗过程中，排放的大量挥发性气体，会使设备老化。因此有必要使用缓蚀剂应对盐酸清洗过程中产生的负面效应，这对于防腐蚀工业有重要意义<sup>[2]</sup>。

## 1.2 防腐方法-缓蚀剂

不同的设备采用不同的材料，不同的材料有不同的特点，这些不同的特点决定了它们对抗腐蚀应该采用的缓蚀剂<sup>[3-5]</sup>。缓蚀剂由于实际添加量相对不多，容易与金属发生反应，可以明显是金属表面的特性发生改变，因此其应用非常广泛。

据资料记载，缓蚀剂（Corrosion Inhibitor）是这样定义的：缓蚀剂是当一种材料发生或有可能发生腐蚀时，添加适量的缓蚀剂，可以抑制或减缓该过程的物质<sup>[6]</sup>。缓蚀剂可以降低金属在介质中腐蚀的过程，这就是人们常说的缓蚀效果；衡量缓蚀的好坏，我们都用缓蚀效率（Inhibition Efficiencies，简称 *IE*）去计算：

$$IE = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% = \left(1 - \frac{V}{V_0}\right) \times 100\% \quad (1-1)$$

在公式 1-1 中， $V_0$  为没有添加缓蚀剂时金属的腐蚀速率； $V$  为加入缓蚀剂时金属的腐蚀速率<sup>[7]</sup>。

### 1.2.1 有机缓蚀剂的作用原理

物理吸附和化学吸附是有机缓蚀剂吸附的两种常见的形式<sup>[8-9]</sup>，众所周知，缓蚀剂

分子上面基本都有机型基团,也正是因为这些机型基团,缓蚀剂才能有吸附效果的<sup>[10-12]</sup>。极性基团的物理吸附是由斯力尔沃特最先提出的<sup>[13]</sup>。一般缓蚀剂分子中含有氮、氧、硫等元素,而这些元素具有共用的电子对,这些电子可以与溶液中的  $H^+$  结合;在静电相互作用存在情况下,阳离子在溶液中逐渐靠近负极附近,这样酸液中  $H^+$  就会受到作用力而排斥走,从而减缓腐蚀。在缓蚀剂作用过程中没有发生电子转移的吸附成为缓蚀剂的物理吸附。

黑格曼<sup>[14]</sup>第一个发现了缓蚀剂的化学吸附理论。含有有氮、氧、硫等元素的缓蚀剂主要通过配位键吸附在金属表面,该类型吸附与缓蚀剂分子中氮、氧、硫等元素的电子结构密不可分。存在于缓蚀剂分子中的活跃的 O、N、P、S 等原子具有孤对电子,而金属原子中含有未被电子占据的  $d$  轨道,这些孤对电子与空的  $d$  轨道形成配位键,缓蚀剂就可以稳定的吸附在界面上了。在吸附过程中发生电子转移的吸附过程被叫做化学吸附<sup>[15]</sup>。

### 1.3 氨基酸缓蚀剂简介

#### 1.3.1 氨基酸缓蚀剂的概述

传统缓蚀剂因其不可生物降解,从而导致环境污染和破坏<sup>[16-19]</sup>。氨基酸缓蚀剂由于具有绿色环保、价格低廉、来源广泛等优点,现已应用于各种腐蚀防护领域<sup>[20]</sup>,并且效果显著<sup>[21-25]</sup>。氨基酸化合物基本结构是链的一端是氨基,另一端是羧基,其两端为亲水基团,而中间所接-R 为憎水基团。



图 1-1 氨基酸的结构式

Fig1-1 Chemical formula of amino acid

从结构式可以看出,氨基酸中可以有多个氨基或多个羧基<sup>[26]</sup>。氨基和羧基数目相等的氨基酸近于中性,氨基数目多于羧基数目的近于碱性,羧基数目多于氨基数目的近于酸性,所以氨基酸分为中性、碱性、酸性氨基酸。

#### 1.3.2 氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理

氨基酸缓蚀剂的缓蚀性能是由于分子上具有一些杂原子,这些杂原子可以附着在 Fe

表面，抑制腐蚀反应发生。氨基酸与金属铁的吸附伴随着化学反应的发生，形成的配合物比较稳定<sup>[27]</sup>。在金属界面上附着了一定量的缓蚀剂膜<sup>[28]</sup>。

### 1.3.3 氨基酸缓蚀剂的研究现状

近年来，人们对氨基酸作为绿色缓蚀剂在金属腐蚀方面的应用做了大量的工作，同时应用绿色化学及其技术在环境友好缓蚀剂的研究方面也取得了相当的成就。2002年，杨新科<sup>[29]</sup>运用失重法，用胱氨酸厂的废液做盐酸酸洗缓蚀剂。2003年，云南大学刘晓轩<sup>[30]</sup>用失重法研究了 L-半胱氨酸（ $C_3H_7NO_2S$ ）及 DL-类半胱氨酸硫内酯盐酸盐（ $C_4H_7NOS \cdot HCl$ ）2种氨基酸，在 1.0 mol/L 硫酸溶液，对钢的缓蚀作用。2004年，H. Ashassi-Sorkhabi 和 M. R. Majidi<sup>[31]</sup>等研究了丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸3种氨基酸在盐酸介质中对钢的腐蚀情况。2005年，H. Ashassi-Sorkhabi<sup>[32]</sup>用失重法、线性极化法研究了丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸、脯氨酸、蛋氨酸、色氨酸6种氨基酸，在 1mol/L HCl + 1mol/L  $H_2SO_4$  介质中，对铝的腐蚀情况。2006年，Z. Ghasemi 和 A. Tizpar<sup>[33]</sup>研究了色氨酸、脯氨酸、蛋氨酸3种氨基酸在硫酸介质中对铅-铋-硒-碲合金的腐蚀情况。2007年，M. M. El-Rabee 和 N. H. Helal<sup>[34]</sup>等研究了甘氨酸、谷氨酸、丙氨酸、缬氨酸、半胱氨酸5种氨基酸，在不同的 pH 的铅矿水溶液中的腐蚀控制。

当前的研究涉及到氨基酸有各种不同的种类，例如：脂肪族、芳香族、酸类等；氨基酸作为环保型缓蚀剂应用广泛，腐蚀体系介质环境也各不相同，如：盐酸，硫酸，混合酸（盐酸+硫酸），磷酸，氯化钠溶液等。

## 1.4 研究内容

### 1.4.1 研究对象

本文选取 L-半胱氨酸，L-缬氨酸，L-丙氨酸为研究对象。

L-半胱氨酸的分子式为  $C_3H_7NO_2S$ ，分子量：121.16；CAS 号：52-90-4；结构式如图 1-2(a)所示。

L-缬氨酸的分子式为  $C_5H_{11}NO_2$ ，分子量：117.15；CAS 号：72-18-4；结构式如图 1-2(b)所示。

L-丙氨酸的分子式为  $C_3H_7NO_2$ ，分子量：89.09；CAS 号：56-41-7；结构式如图 1-2(c)所示。



图 1-2 3 种氨基酸的结构式

Fig1-2 Schematic structure of 3 amino acids

三种氨基酸缓蚀剂可有效抑制 $\text{CO}_2$ 对碳钢的腐蚀，是一类优良的酸性缓蚀剂。三种氨基酸化合物相同部分为一端是氨基，另一端是羧基，其两端为亲水基团，不同点在于中间所接-R官能团不同。

一直以来，该领域工作者利用实验方法<sup>[35-39]</sup>对研究了盐酸对Fe的腐蚀，然而对于缓蚀机理的了解不够深入。最重要的是，对于影响缓蚀剂缓蚀性能的因素考虑较少。本文采用实验和分子模拟相结合的方法对其缓蚀机理开展研究，并对其缓蚀性能进行理论评价，以其通过系统的理论研究，丰富和完善缓蚀剂作用理论，并为新型有机缓蚀剂的设计与开发提供理论指导。

#### 1.4.2 研究内容

首先通过失重法测定 3 中缓蚀剂在不同添加浓度下的缓蚀效率；在实验测得缓蚀效率的基础之上，针对缓蚀机理进行了分子模拟的研究。首先采用挂片失重法，评价了 3 种氨基酸的缓蚀性能。然后采用量子化学计算、分子动力学模拟和分子力学相结合的方法对其缓蚀机理开展多尺度的模拟，研究工作按以下四个方面展开：

(1) 采用失重法评价三种缓蚀剂的缓蚀效率，通过改变缓蚀剂添加浓度，环境温度和溶液酸碱度，明确各因素对缓蚀剂缓蚀性能的影响规律。

(2) 量子化学计算方法确定氨基酸分子的反应活性。利用 Materials Studio4.2 软件包的 Dmol3 模块，对本文中的 3 种氨基酸分子的进行结构优化，提取了相关参量，并确认缓蚀剂分子的反应活性，并推断缓蚀剂分子与金属界面发生作用时的吸附活性点位和缓蚀剂的吸附构型。

(3) 在体系中设定一定的水分子的情况下，研究氨基酸与界面的相互作用。采用 Materials Studio4.0 软件构建理论计算模型，研究水溶液中丙氨酸，缬氨酸和半胱氨酸在 Fe 表面的吸附过程，针对溶液 pH 值对缓蚀剂缓蚀性能的影响做了研究；并结合之前的研究结果对吸附机理进行解释。

(4) 缓蚀剂抑制腐蚀介质在膜中扩散过程的研究。采用 MD 方法，对  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在缓蚀剂体系中的扩散行为进行了研究。通过计算扩散系数，了解分子抑制腐蚀介质粒子扩散能力的差异；另外，计算了 FFV、Self-D、相互作用能等数据，深入研究了缓蚀机理。

## 第二章 实验与理论方法

### 2.1 前言

对于缓蚀剂工作的先导性实验早已开始，由于人数众多，并且持续很久，实验研究得到了非常多的高水平的结论；随着科技的进步，新出现了许多先进的检测手段，这些成为进一步深入研究缓蚀剂的有力武器。电和非电化学方法是研究缓蚀剂实验方法的主要两个分支，而失重法和 Tafel 曲线外推法是应用最为广泛的两种常用方法。然而由于实验方法自身的特点，当前这些技术方法都或多或少的存在缺陷，譬如失重法无法描述腐蚀动态过程；极化电阻法了解不了腐蚀过程中阳极反应过程。总之实验方法难以深刻的了解缓蚀机理。

1990 年以后，计算科学技术（包括计算机软硬件技术）发展非常之快，有其实是半导体元件的发展和大规模集成电路的发展，已经发成成为可以与理论研究方法相结合的程度。在这中情况下，实验方法与理论计算方法相互补充，相互支撑。到今天为止，理论计算方法已经可以应用于自然科学，人文社科等多种领域，并且取得了骄人的成果。通过对采用计算机进行理论计算的调研可以发现，理论计算方法大体可以按不同时空尺度划分为量子力学、统计力学、介观以及宏观尺度，各种尺度的计算方法都有自己的使用条件<sup>[40]</sup>。

各种理论计算方法可以组合使用，这样就可以从不同层面，不同侧面立体的研究所要研究的对象，而且各种方法之间相互补充，可以形成有机的整体，这样可以使工作更为系统。最近这些年，研究者们倾向于几种研究方法的组合使用，这样可以对体系展开多层次模拟计算，这样有利于更深入和深刻的理解所要研究对象的机理。虽然各种尺度的研究方法取得了一定的研究成果，但是这些方法还处于使用初期，尚不完善。然而可以肯定的是，采用多种尺度方法来开展科研工作未来科技发展的方向，也是大趋势。因为该方法是基于许多经典理论产生的，因此该方法具有承前启后，开拓未来发展方向的先天优势。

### 2.2 实验研究方法

缓蚀剂性能的主要评定项目，包括缓蚀效率与其剂量、温度的关系有时还应评定缓蚀剂对孔蚀、氢渗透、应力腐蚀、腐蚀疲劳的影响等。缓蚀剂测试方法通常有以下几种：

### 2.2.1 失重法

失重法是最直接的金属腐蚀速率的测试方法，是在相同条件下分别测定试样在加与不加缓蚀剂的介质中腐蚀实验前后的质量变化，求出腐蚀速度其中包括不同剂量和温度的对比数据，然后按下式计算缓蚀效率。这样得到的是试样在一定时间内、一定表面积上的平均失重，严格的说只是用于均匀腐蚀，对于存在的严重局部腐蚀的金属不能反应真实情况。失重法计算公式

$$V_i = \frac{\Delta m_i}{A_i \cdot \Delta t} \quad (2-1)$$

式中：  $V_i$ ——单片腐蚀速率，  $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ;

$\Delta t$ ——反应时间，  $\text{h}$ ;

$\Delta m_i$ ——试片腐蚀失量，  $\text{g}$ ;

$A_i$ ——试片表面积，  $\text{mm}^2$ 。

试片表面积按公式计算：

$$A_i = (L \cdot a + a \cdot b + b \cdot L) \cdot 2 \quad (2-2)$$

式中：  $L$ ——试片长，  $\text{mm}$ ;

$a$ ——试片宽，  $\text{mm}$ ;

$b$ ——试片厚，  $\text{mm}$ 。

缓蚀效率按公式计算：

$$\eta = \frac{\bar{v}_0 - \bar{v}}{\bar{v}_0} \times 100 \quad (2-3)$$

式中：  $\eta$ ——缓蚀效率， %;

$\bar{v}_0$ ——未加缓蚀剂的总平均腐蚀速率，  $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ;

$\bar{v}$ ——加有缓蚀剂的总平均腐蚀速率，  $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ 。

### 2.2.2 容量法

当金属在非氧化性酸中腐蚀时，可通过测量单位时间内加与不加缓蚀剂时所放出的氢气体积来计算缓蚀效率此法并可方便地求出时间—缓蚀效率关系曲线。然而当缓蚀剂与氢反应或者当氢在金属内的渗透较大而不能忽视时，所得结果常会有较大的误差。

### 2.2.3 电化学法

#### 2.2.3.1 Tafel 曲线外推法

电化学反应的过程中，速率和某些数据有一定内在联系。当电位较高时， $I$  的数值与电极极化呈塔菲尔关系。将实验测得的塔菲尔直线一直延长到自腐蚀电位，即可得到腐蚀电流。之后再由腐蚀电流直接计算缓蚀效率。塔菲尔曲线方法有很高的应用率，因为该方法能够直接获得塔菲尔参数，利用这些塔菲尔参数可以直接计算得到我们需要的计算结果。

#### 2.2.3.2 恒电量法

这一方法的基本原则是，首先将某些带点体直接加入系统中，并使其干扰要研究的体系，在这个过程中，时刻关注腐蚀电位的变化。而一些相关参数在这个过程中可以得到。若整个实验过程电流为 0，一般不受溶液介质不会给予其阻抗，因此，该方法对电阻很大的体系非常合适，这种方法速度快，结果准确，并且能够拓展这一大类方法的应用范围。

#### 2.2.3.3 交流阻抗法

交流阻抗法目前被广泛用于金属电极测量体系。在腐蚀过程中，金属电极会逐渐消失，而这个方法非常适用于这种条件下。正因为这种方法对于这类腐蚀效果很好，因此目前常用这一方法进行数据采集与分析，得到的数据（像塔菲尔值，电容容量值，某些电阻阻值等）速度快。但该方法与一些其他方法比较，发展的相对比较缓慢，这主要是由于某些客观条件造成的。

#### 2.2.2.4 极化曲线法

根据加与不加缓蚀剂时的极化曲线可以测得各自的腐蚀速度，从而计算缓蚀效率（同于失重法），同时也可以根据加与不加缓蚀剂的极化曲线来研究缓蚀剂的作用机理，即判断缓蚀抑制的是阳极反应还是阴极反应，或是同时抑制两个过程。

### 2.3 理论研究方法

#### 2.3.1 密度泛函理论

自从 1960 年以后，密度泛函理论已经提出来了，随后便有人提出了柯红-夏母方程，从此以后密度泛函方法称为了科研当中的一种有力武器。最近 30 年来，根据官方统计结果，密度泛函理论的应用在科研中所占的比例逐年提升。1995 年前后，密度泛函方法与 Hatree-fuke 方法所做工作的数量基本上差不多，但截至到今天，密度泛函方法已经完全处于领先状态。在 1998 年，柯红由于在密度泛函理论中做出的贡献获得了诺贝尔化学奖。

DFT 方法的根本原理是粒子和基团的基态特性完全可以采用某种密度函数来描述。DFT 基本思想也就是柯红-夏母方程可表示为：

$$E = E_T[\rho(\bar{r})] + E_V[\rho(\bar{r})] + E_J[\rho(\bar{r})] + E_{XC}[\rho(\bar{r})] \quad (2-1)$$

式中， $E_T[\rho(\bar{r})]$ 为某种动能， $E_V[\rho(\bar{r})]$ 代表吸引能， $E_J[\rho(\bar{r})]$ 是库仑相互作用势， $E_{XC}[\rho(\bar{r})]$ 为交换能。

### 2.3.2 MD 方法

分子动力学模拟方法始于1950年之后，目前是科研计算当中非常重要的常用方法之一。分子动力学模拟的根本原则是使体系中各组成部分拆分为以原子或分子为基本单位的基团，然后利用牛顿定律求解运动方程，随后得到在这一体系中所有粒子的运动轨迹，最后利用统计学，计算系统的各种性质、体系的构型，还有演变过程中的连续状态，该方法在尺度上为微观尺度。

模拟过程中，第一，体系中某一个原子或分子是需要重点关注的对象，第二，分子动力学模拟的方法同时也关注体系的整体性质。在体系中，由于考虑到周期性边界条件，体系中每一个原子都存在无限个重复的单元。在选择需要考察的区域和对象时可以随意选择一个区域，这样整个模拟体系则可以通过重复这一区域得到，这样就得到了一个无边无际无限大的体系，这样做的目的是由于体系尺度太小所产生的负面效应就可以基本得到控制，与此同时，求解这个无限大的体系的特性则可以得到相对精准的数据。在计算过程中，若被计算的体系由于外界环境变化产生一定扰动，例如周围环境中存在一些极性较强的基团时，在这种情况下，模拟体系可以采用非周期性边界条件，但是如果体系周围温度产生变化，则体系依然需要使用周期性边界条件。

在分子动力学模拟过程中，由于粒子与粒子，粒子与基团，基团与基团之间会存在相互作用，所以粒子与粒子，粒子与基团，基团与基团之间的相互作用与粒子数，基团数有密切关系。虽然粒子与粒子，粒子与基团，基团与基团之间具有非键相互作用，但由于该作用实在是非常弱，为此，处理这种非键相互作用有必要采用近似截断的方法，这也就是我们常说的截断半径。简单来说，截断半径的意思就是，当粒子与粒子，粒子与基团，基团与基团之间的距离小于某一数值时，粒子与粒子，粒子与基团，基团与基团之间的相互作用需要计算，否则，粒子与粒子，粒子与基团，基团与基团之间的相互作用为0。范德瓦尔斯相互作用和库仑相互作用都是非键相互作用，范德瓦尔斯相互作用与r的-6次方成正比，库仑相互作用与距离-1次方成正比，这两种相互作用与距离的敏

感程度不同，这样在截断半径选取时需要有所区别。在计算过程中，若有需要更精确的计算那么应该加大 $r$ 值，然而，过大的 $r$ 数值会大幅度牺牲计算效率。因此出现了处理远程（长程）力的方法。

下面通过图来说明分子动力学模拟方法的基本原理：

## 分子动力学模拟的流程

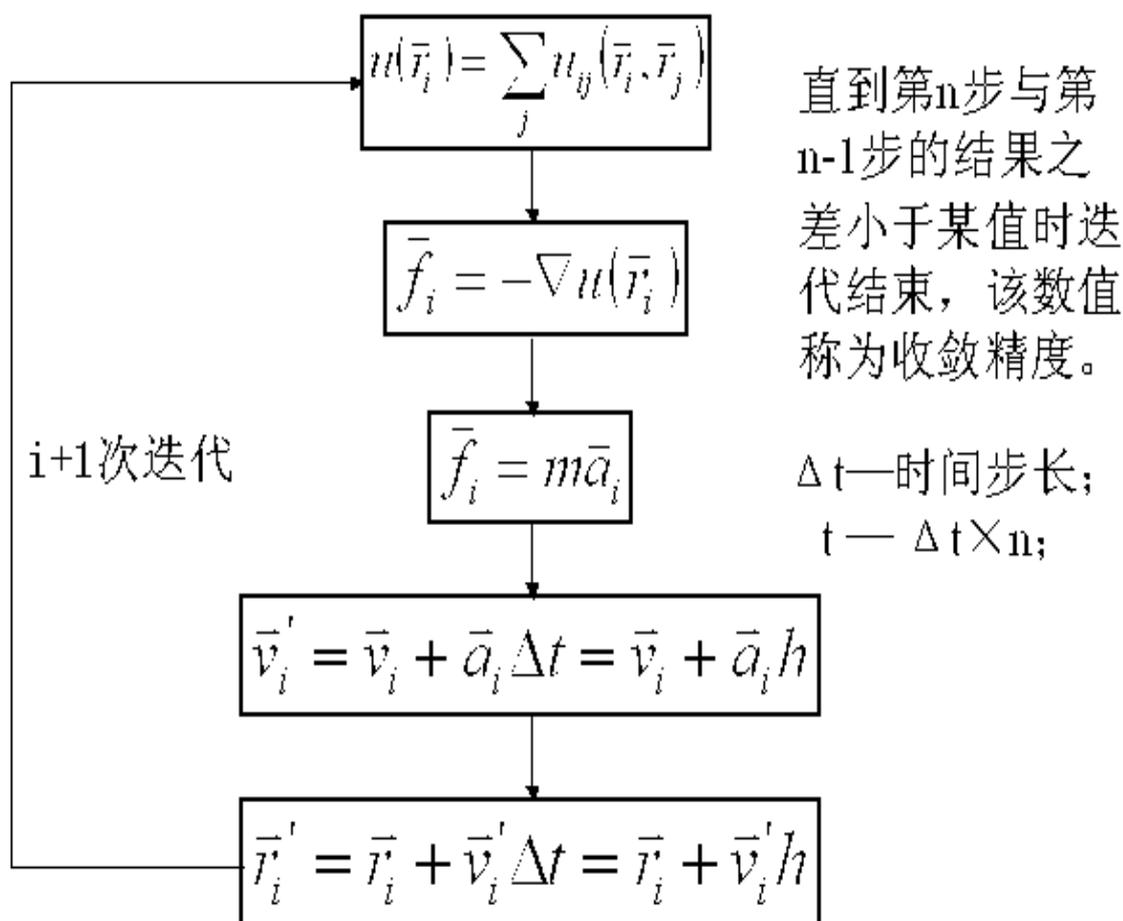


图 2-1 分子动力学模拟流程

Fig2-1 The processing of MD

## 2.4 模拟软件

美国 Accelrys 公司编写了 Materials Studio 软件，该软件可以作为许多领域研究者提供研究工具。MS 软件是集成度非常之高，购买该软件的客户完全可以根据自己的需要，自定义所需要的模块。截至现在，MS 软件被广泛应用于采油、合成、生物、纺织、装

空、大气、环保等工业及教育研究部门。

## 第三章 氨基酸缓蚀剂的缓蚀性能的实验研究

### 3.1 研究对象

本文选取 L-半胱氨酸, L-缬氨酸, L-丙氨酸为研究对象。

L-半胱氨酸的分子式为  $C_3H_7NO_2S$ , 分子量: 121.16; CAS 号: 52-90-4; 结构式如图 1-2(a)所示。

L-缬氨酸的分子式为  $C_5H_{11}NO_2$ , 分子量: 117.15; CAS 号: 72-18-4; 结构式如图 1-2(b)所示。

L-丙氨酸的分子式为  $C_3H_7NO_2$ , 分子量: 89.09; CAS 号: 56-41-7; 结构式如图 1-2(c)所示。

### 3.2 实验内容

确定了研究对象, 接下来要选择合理的试验方法。本文本着可行, 经济, 方便的原则选择失重法。

#### 3.2.1 方法原理

采用静态挂片失量法。在常压、温度不高于 $90^{\circ}C$ 条件下将已称量的试片分别放入恒温的未加和加有缓蚀剂的酸溶液中, 浸泡到预定时间后, 取出试片, 清洗、干燥处理后称量, 计算失量、平均腐蚀速率及缓蚀效率。

#### 3.2.2 仪器及试剂

仪器: CP225D电子半微量分析天平: 感量 $0.1mg$ ; 2K-I型自控恒温水浴锅(江苏省高邮市仪器厂制造): 工作温度为室温 $\sim 95^{\circ}C$ ; 控温精度为 $\pm 1^{\circ}C$ ; 游标卡尺: 精度 $0.02mm$ ; 反应容器(玻璃瓶、塑料瓶); 干燥器。

试剂: 盐酸: 质量分数为 $36\% \sim 38\%$ , 化学纯; 丙酮: 化学纯; 无水乙醇: 化学纯; 缓蚀剂: L-半胱氨酸, L-缬氨酸, L-丙氨酸。

#### 3.2.3 试片加工

选用A3钢作试片材料, 成分: C ( $0.14-0.22\%$ ), Mn ( $0.3-0.65\%$ ), Si含量 $\leq 0.3\%$ , S含量 $\leq 0.05\%$ , P含量 $\leq 0.045\%$ 。

试片加工时, 严禁热处理、锻压及敲打。试片的形状及尺小见图3-1:

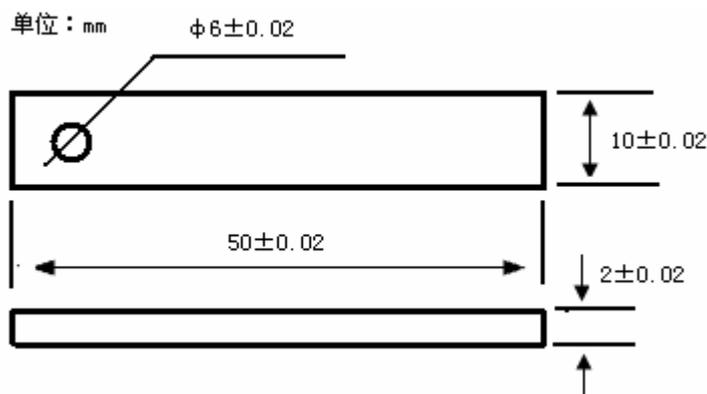


图 3-1 试片图样

Fig3-1 Structure of test model

试片依次经过380<sup>#</sup>，800<sup>#</sup>，1000<sup>#</sup>，1500<sup>#</sup>金相砂纸打磨，除去斑痕和毛刺。打磨后仍有缺陷的试片不应使用。

### 3.2.4 试片清洗和称量

将已打磨的试片用镊子夹持，在丙酮中用软刷清洗除去油污；在无水乙醇中浸泡约1min后取出用冷风吹干或晾干，放入干燥器内待称量；放入干燥器20min后称量（精确至0.0001g）并作记录，再储存于干燥器内待用。

### 3.2.5 盐酸的配制

根据测定要求，按公式（3-1）和（3-2）计算配制一定体积、一定质量分数的盐酸所需要的浓盐酸和蒸馏水用量。配制时、边搅拌，边将浓盐酸缓慢加入蒸馏水中，搅拌均匀。用滴定法测定其实际浓度测定误差不超过±0.2%。最后加入缓蚀剂浓盐酸用量按公式（3-1）计算：

$$V_0 = \frac{V \cdot \rho \cdot W}{\rho_0 \cdot W} \quad (3-1)$$

式中： $V_0$ ——浓盐酸用量， $\text{cm}^3$ ；

$\rho_0$ ——浓盐酸密度， $\text{g}/\text{cm}^3$ ；

$W_0$ ——浓盐酸质量分数，%；

$V$ ——所配制的盐酸体积， $\text{cm}^3$ ；

$\rho$ ——所配制的盐酸密度， $\text{g}/\text{cm}^3$ ；

$W$ ——所配制的盐酸质量分数，%。

蒸馏水用量按公式（3-2）计算：

$$V_{\text{水}} = (V \cdot \rho - V_0 \cdot \rho_0) / \rho_{\text{水}} \quad (3-2)$$

式中:  $V_{\text{水}}$ ——蒸馏水用量,  $\text{cm}^3$ ;

$\rho_{\text{水}}$ ——室温下水的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 3.2.6 常压静态腐蚀速率及缓蚀效率测定步骤

(1) 试片标记: 用游标卡尺测量已制备试片的尺寸, 将塑料线系在试片孔上, 并对同组试片编号, 并将其几何尺寸、质量记录下来。

(2) 测定条件: 根据自己的实验选择适当的测定条件。

(3) 根据每平方厘米试片表面酸液用量 $20\text{cm}^3$ , 把按4配制的酸液到入反应容器, 将反应容器放入恒温水浴, 打开水浴加热电源, 使反应容器中的酸液升温至所需测定温度范围内。

(4) 将试片单片吊挂, 二片一组, 分别放入未加、加有缓蚀剂的两份平行酸液中, 保证试片全部表面与酸液相接触, 记录反应开始时间。

(5) 反应到预定时间, 切断电源取出试片, 观察腐蚀状况并作详细记录。观察后将试片立即用水冲洗, 再用软毛刷刷洗; 剪掉塑料线, 同时将编号记在干净的滤纸上; 最后用丙酮、无水乙醇逐片洗净, 并将试片放在编了号的滤纸上。

(6) 试片称量: 放在干燥器内干燥 $20\text{min}$ 后称量, 精确至 $0.0001\text{g}$ 。

### 3.2.7 缓蚀效率的计算

a 腐蚀速率按公式 (3-3) 计算:

$$V_i = \frac{\Delta m_i}{A_i \cdot \Delta t} \quad (3-3)$$

式中:  $V_i$ ——单片腐蚀速率,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;

$\Delta t$ ——反应时间,  $\text{h}$ ;

$\Delta m_i$ ——试片腐蚀失量,  $\text{g}$ ;

$A_i$ ——试片表面积,  $\text{mm}^2$ 。

b 试片表面积按公式 (3-4) 计算:

$$A_i = (L \cdot a + a \cdot b + b \cdot L) \cdot 2 \quad (3-4)$$

式中:  $L$ ——试片长,  $\text{mm}$ ;

$a$ ——试片宽,  $\text{mm}$ ;

$b$ ——试片厚,  $\text{mm}$ 。

c 平均腐蚀速率按公式 (3-5) 计算:

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2}{2} \quad (3-5)$$

式中： $\bar{v}$ ——每组平行样平价单片腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ；

$v_1, v_2$ ——分别为同组的 2 块试片的腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ 。

在同一实验条件下，应作两次平行实验，所取算术平均值为总平均腐蚀速率；测空白酸的腐蚀速率时，不加缓蚀剂。

d 缓蚀效率按公式 (3-6) 计算：

$$\eta = \frac{\bar{v}_0 - \bar{v}}{\bar{v}_0} \times 100 \quad (3-6)$$

式中： $\eta$ ——缓蚀效率，%；

$\bar{v}_0$ ——未加缓蚀剂的总平均腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ；

$\bar{v}$ ——加有缓蚀剂的总平均腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ 。

### 3.3 实验方案

(1) 室温条件下，用去离子水和36%~38%的盐酸配制5%的盐酸溶液，在所配溶液中分别加入不同的浓度，不同的缓蚀剂。从中选出最佳缓蚀剂和各种氨基酸的最佳浓度。

(2) 以所选的最佳缓蚀剂为研究对象，在最佳浓度下：改变溶液的温度，计算缓蚀剂的缓蚀效率，明确温度对缓蚀剂的缓蚀性能的影响。

(3) 配制与5%盐酸酸度相对应的NaOH溶液，加入所选最佳缓蚀剂，计算缓蚀效率，明确酸碱度对缓蚀剂的缓蚀性能的影响。

(4) 在室温条件下，用去离子水和36%~38%的盐酸配制10%的盐酸溶液，在所配溶液中分别加入不同浓度的三种缓蚀剂缓蚀剂。从中选出最佳缓蚀剂和最佳浓度。

(5) 进行2, 3步骤所做实验。明确在10%的盐酸溶液中，温度和酸碱度对缓蚀性能的影响。

(6) 在室温条件下，用去离子水和36%~38%的盐酸配制15%的盐酸溶液，在溶液中分别加入最佳浓度下的三种氨基酸，与以上结果相比较，明确酸的浓度对氨基酸缓蚀剂的缓蚀性能的影响。

(7) 综合以上所有结果，分析环境因素对缓蚀性能的影响。

## 3.4 结果与讨论

### 3.4.1 腐蚀介质为 5%的盐酸

#### 3.4.1.1 缓蚀剂浓度对三种缓蚀剂缓蚀性能的影响

在室温 (25°C) 下, 配七份 400ml 质量分数为 5%的盐酸溶液, 分别加入 0.1mol/L, 0.01mol/L 的 L-半胱氨酸, 0.1mol/L, 0.01mol/L 的 L-缬氨酸, 0.1mol/L, 0.01mol/L 的 L-丙氨酸。将反应容器置入恒温水浴, 并将准备好的 A3 钢片挂入反应容器中, 开始计时, 24 小时后取出试片。用毛刷在丙酮、酒精中清洗再用吹风机吹干, 在干燥器中放 20min, 取出称量, 利用 3.2.6 中所给的公式计算得:

表 3-1 室温下缓蚀剂不同浓度下的缓蚀效率

Table3-1 The inhibition efficient in different concentration

缓蚀剂类型	L-半胱氨酸		L-缬氨酸		L-丙氨酸	
浓度 C/mol/L	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01
缓蚀效率 IE/%	90.76	84.47	58.05	16.90	23.77	7.55

实验过程中, 很明显的可以看出不加缓蚀剂的溶液中钢片上有大量的气泡产生, 随缓蚀剂浓度的增加产生的气泡依次减少。而且再加入同等浓度的缓蚀剂时, 加 L-半胱氨酸的溶液中的钢片上产生的气泡最少, 加 L-缬氨酸的次之, 加 L-丙氨酸的最多。

从表 3-1 中可以看出, 相同浓度下 L-半胱氨酸的缓蚀效果最好, L-缬氨酸次之, L-丙氨酸最差。并且, 0.1mol/L 的 L-半胱氨酸对钢的的缓蚀效率高达 90.76%。而且随缓蚀剂浓度的增加, 缓蚀效果都加强。因为随着浓度的增加, 缓蚀剂在钢的表面的吸附能力增强, 从而使被腐蚀金属表面缓蚀剂所生成缓蚀膜的覆盖面增加, 甚至由单层膜变为多层膜, 从而使其缓蚀率提高。

可见, 在这三种缓蚀剂中最佳缓蚀剂是 L-半胱氨酸, 最佳浓度为 0.1mol/L。由于 0.1mol/L 和 0.01mol/L 的缓蚀效率相差不是很大, 为了节约药品一下实验选用浓度为 0.01mol/L。

#### 3.4.1.2 环境温度对 L-半胱氨酸缓蚀剂缓蚀性能的影响

在恒温水浴中分别作盐酸浓度为 5%, 缓蚀剂浓度为 0.01mol/L, 温度为 25°C, 45°C 和 55°C 的腐蚀实验, 时间为 12h。结果如表 3-2。

实验过程中发现虽然加了缓蚀剂, 但是在 45°C、55°C 时钢片上仍有大量的气泡产生, 并且溶液颜色变成了黄绿色。

从表 3-2 可以很明显的看出，在相同的缓蚀剂浓度，相同的盐酸浓度的条件下，缓蚀效率随温度的升高而下降。还可以看出，虽然加缓蚀剂后，腐蚀速度随温度的增加而增加，但可以看出明显的比未加缓蚀剂的变化慢。总的来说，缓蚀效果还是很明显。

表 3-2 0.01mol/L 的 L-半胱氨酸不同温度下缓蚀效率与腐蚀速率

Table3-2 inhibition efficient and corrosion speed of systeine in different temperature

T/°C	IE/%	V <sub>None</sub> /10 <sup>-6</sup> g/(mm <sup>2</sup> .h)	V <sub>add</sub> /10 <sup>-6</sup> g/(mm <sup>2</sup> .h)
25	84.47	6.92205	1.0747
45	62.43	31.8360	11.9613
55	51.31	40.1643	19.5571

这是因为 L-半胱氨酸在 A3 钢表面的吸附是一个放热过程，温度升高对，将会造成金属表面上的吸附减弱。并且温度升高，腐蚀反应速率加快。同时，在高温及大量水存在下，往往易发生水解。缓蚀效率随温度的下降快，说明缓蚀剂在此条件下的抗高温性差。

### 3.4.1.3 在室温下，酸碱度对 L-半胱氨酸缓蚀剂缓蚀性能的影响

在室温（25°C）下，配制 2 份 400ml 的碱度与 5%的盐酸的酸度相对应的 NaOH 溶液。加入 0.01mol/L 的 L-半胱氨酸的缓蚀剂，时间为 24h。结果如下表 3-3。

表 3-3 不同酸碱度下，L-半胱氨酸的缓蚀效率

Table3-3 Inhibition efficient of cysteine in different temperature

腐蚀介质	5%HCl	NaOH
IE/%	84.47	30.79

从表 3-3 中可以看出，在酸性条件下，L-半胱氨酸缓蚀剂的缓蚀效果要明显的比在碱性条件下好。由于 L-半胱氨酸分子中的 N, S 有孤对电子，而且钢在酸性环境中表面带正电荷，依靠静电引力，氨基酸分子挤掉钢表面水分子，吸附到钢表面，使 H<sup>+</sup>无法靠近碳钢表面，析氢腐蚀难以进行。而在碱性条件下，缓蚀剂在钢表面的吸附能力差，缓蚀效率低。

### 3.4.2 腐蚀介质为 10%的盐酸

#### 3.4.2.1 室温下，缓蚀剂浓度对三种缓蚀剂的缓蚀性能的影响

在室温（25°C）下，配七份 400ml 质量分数为 10%的盐酸溶液，分别加入 0.2mol/L, 0.1mol/L, 0.01mol/L, 0.001mol/L 的 L-半胱氨酸缓蚀剂；0.2mol/L, 0.1mol/L, 0.01mol/L,

0.001mol/L 的 L-缬氨酸缓蚀剂；0.2mol/L, 0.1mol/L, 0.01mol/L, 0.001mol/L 的 L-丙氨酸缓蚀剂。将反应容器置入恒温水浴，并将准备好的 A3 钢片挂入反应容器中，开始计时，24 小时后取出试片。用毛刷在丙酮、酒精中清洗再用吹风机吹干，在干燥器中放 20min，取出称量，记录测量结果，根据测量的结果利用 3.2.6 中所给的公式计算结果如下表 3-4，根据表 3-4 的数据结果所做出的直观图形如图 3-2 所示。

实验过程中，很明显的可以看出不加缓蚀剂的溶液中钢片上有大量的气泡产生，而且比 5% 的盐酸溶液时的还要多。随缓蚀剂浓度的增加产生的气泡依次减少。而且在加入同等浓度的缓蚀剂时，加 L-半胱氨酸的溶液中的钢片上产生的气泡最少，加 L-缬氨酸的次之，加 L-丙氨酸的最多。不加缓蚀剂的溶液颜色变成了黄绿色。而且在杯底还会看到黑色的粉末，不加缓蚀剂的最多，其次是加 L-丙氨酸的，加 L-缬氨酸的，加 L-半胱氨酸的最少。

表 3-4 室温下不同缓蚀剂浓度下的三种缓蚀剂的缓蚀效率

Table3-4 Inhibition efficient of 3 amino acids in different concentration

缓蚀剂类型	浓度/C/mol/L	缓蚀效率/IE/%
L-半胱氨酸	0.2	79.39
	0.1	88.36
	0.01	79.19
	0.001	25.38
L-缬氨酸	0.2	50.42
	0.1	52.47
	0.01	35.14
	0.001	16.36
L-丙氨酸	0.2	16.00
	0.1	22.80
	0.01	21.23
	0.001	-6.67

从图 3-2 中可以看出，相同浓度下 L-半胱氨酸的环视效果最好，L-缬氨酸次之，L-丙氨酸最差。并且，0.1mol/L 的 L-半胱氨酸对钢的缓蚀效率最高。这是由于 L-半胱氨酸分子中含有 S, N 它们的孤对电子可以与 Fe 空轨道形成表面配合物而吸附到碳钢表面，使腐蚀速度有所下降，所以 L-半胱氨酸的缓蚀效果要比其余的两种好。随缓蚀剂浓度的增加，缓蚀效果明显加强。因为随着浓度的增加，缓蚀剂在金属表面的吸附能力增强，从而使被腐蚀金属表面缓蚀剂所生成缓蚀剂膜的覆盖面增加，甚至由单层膜变为多层膜，从而使其缓蚀效率提高。

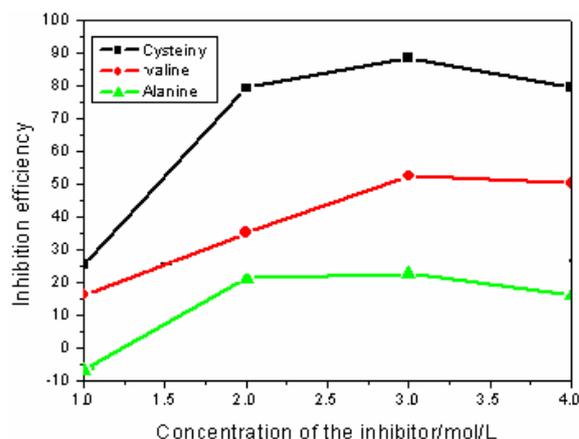


图 3-2 三种氨基酸缓蚀剂的缓蚀效率随其浓度变化曲线

Fig3-2 The relationship between inhibition efficient of 3 amino acids and concentration

但是随缓蚀剂在金属表面覆盖度的增加，吸附层粒子间的作用力有可能发生质的转变，从引力变为斥力，即存在  $\theta_M$ 。当  $\theta < \theta_M$  时，影响缓蚀剂吸附的主要因素是金属表面的不均匀性；当  $\theta > \theta_M$  时，影响缓蚀剂吸附的主要因素变为吸附分子间的相互作用力。因此存在极值现象，极值浓度为 0.1mol/L 左右。另一方面，由于氨基酸缓蚀剂为表面活性剂，在缓蚀剂浓度达 CMC（临界胶团浓度）以后，会发生胶团化作用，超过 CMC 的部分形成胶团，而实际发生吸附的通常是单个缓蚀剂粒子，而非粒子的缔合体——胶团，这一情况也导致金属/介质界面存在最大的吸量，而不会出现吸附量随浓度无限增大的情况。

特别注意的是，0.001mol/L 的 L-丙氨酸的缓蚀效率为负值，说明此时 L-丙氨酸加速了钢片的腐蚀速率。

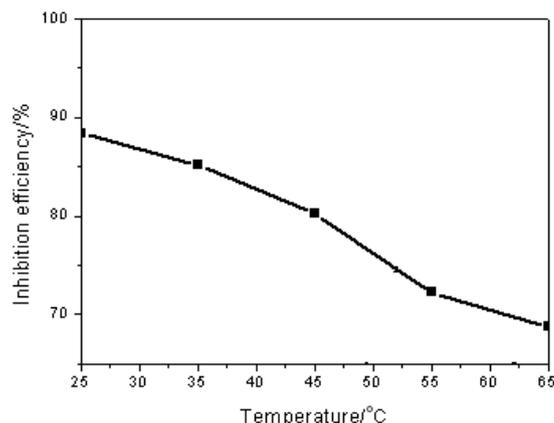


图 3-3 L-半胱氨酸缓蚀剂的缓蚀效率随温度变化曲线

Fig3-3 The relationship between inhibition efficient of cysteine and temperature

可见，在这三种缓蚀剂中最佳缓蚀剂是 L-半胱氨酸，最佳浓度为 0.1mol/L。在以下

的实验中将作为研究对象。

### 3.4.2.2 环境温度对 L-半胱氨酸缓蚀剂缓蚀性能的影响

在恒温水浴锅中作盐酸质量分数为 10%，缓蚀剂的浓度为 0.1mol/L 的 L-半胱氨酸缓蚀剂，温度分别为 25°C，35°C，45°C，55°C，65°C 的静态腐蚀实验，腐蚀时间为 12h。实验所得钢片腐蚀速率和缓蚀效率如下表 3-5。

实验过程中发现虽然加了缓蚀剂，但是在钢片上仍有大量的气泡产生，并且随着温度的升高，产生的气泡越来越多，杯底的黑色粉末也越来越多，溶液颜色变成了黄绿色。

表 3-5 在 0.1mol/L 的 L-半胱氨酸在不同温度下的缓蚀效率

Table3-5 Inhibition efficient of 0.1mol/L cysteine in different temperature

T/°C	IE/%	$V_{\text{None}}/10^{-6}\text{g}/\text{mm}^2\cdot\text{h}$	$V_{\text{add}}/10^{-6}\text{g}/\text{mm}^2\cdot\text{h}$
25	88.36	18.6704	2.1736
35	85.17	22.9413	3.4032
45	80.27	48.2022	9.5111
55	72.24	86.0070	23.8741
65	68.75	132.0505	44.1938

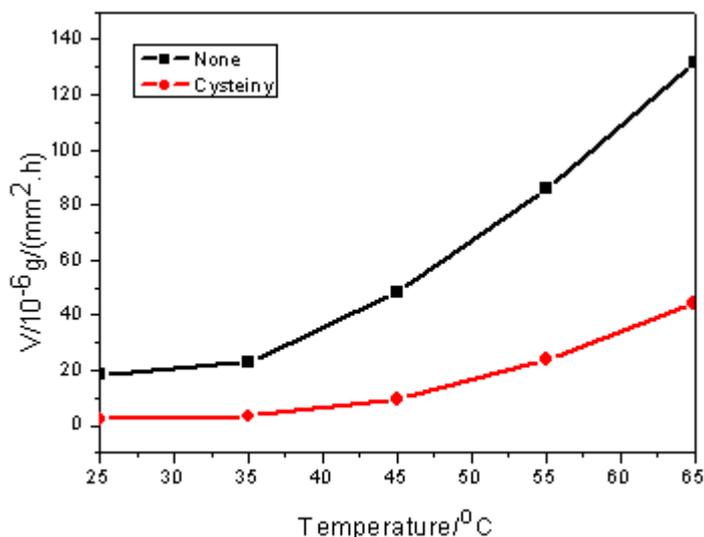


图 3-4 L-半胱氨酸缓蚀剂的腐蚀速率随温度变化曲线

Fig3-4 The relationship between corrosion speed of cysteine and temperature

从图 3-4 可以很明显的看出，在相同的缓蚀剂浓度，相同的盐酸浓度的条件下，缓蚀效率随温度的升高而下降。在图 3-4 中可以看出，虽然加缓蚀剂后，腐蚀速度随温度的增加而增加，在温度比较低的时，腐蚀速率的变化缓慢，当温度升高到 40°C 时，腐

蚀速率的变化加剧，但是可以看出明显的比未加缓蚀剂的变化慢，两条曲线的间距增大，即缓蚀效率在降低。但总的来说，缓蚀效果还是很明显。这是因为 L-半胱氨酸在 A3 钢表面的吸附是一个放热过程，温度升高对吸附不利，将会造成金属表面上的吸附减弱。并且温度升高，腐蚀反应速率加快。

同时，在高温及大量水存在下，往往易发生水解。缓蚀效率随温度的下降快，说明缓蚀剂的抗高温性还是比较差，但在较低的一定温度范围内有一定的抗温能力。

### 3.4.2.3 室温下，环境酸碱度对 L-半胱氨酸缓蚀剂缓蚀性能的影响

在室温（25℃）下，配制 2 份 400ml 的碱度与 10%的盐酸的酸度相对应的 NaOH 溶液。加入 0.1mol/L 的 L-半胱氨酸缓蚀剂，时间为 24h。实验计算结果如表 3-6：

表 3-6 不同酸碱度下，L-半胱氨酸的缓蚀效率

Table3-6 Inhibition efficient of systeine in different solutions

腐蚀介质	10%HCl	NaOH
IE/%	88.36	30.17

从表 3-6 中可以看出，在酸性条件下，L-半胱氨酸缓蚀剂的缓蚀效果要明显的比在碱性条件下好。由于 L-半胱氨酸分子中的 N, S 有孤对电子，而且钢在酸性环境中表面带正电荷，依靠静电引力，氨基酸分子挤掉钢表面水分子，吸附到钢表面，使 H<sup>+</sup>无法靠近碳钢表面，析氢腐蚀难以进行。

### 3.4.3 在室温条件下，15%的盐酸对三种缓蚀剂缓蚀性能的影响

表 3-7 在室温下 0.1mol/L 的三种缓蚀剂在不同盐酸浓度下的缓蚀效率

Table3-7 Inhibition efficient of 3 amino acids at 0.1mol/L in different HCl concentration

缓蚀剂类型	盐酸质量分数/%	缓蚀效率/%
L-半胱氨酸	5	90.76
	10	88.36
	15	83.04
L-缬氨酸	5	58.05
	10	52.47
	15	33.26
L-丙氨酸	5	23.77
	10	22.80
	15	15.73

在室温下，配制 4 份 400ml 的 15%的盐酸溶液，分别加入 0.1mol/L 的 L-半胱氨酸，L-缬氨酸，L-丙氨酸；时间为 24h。结果综合为下表 3-7。

实验结束后，盐酸溶液的颜色都变化了，其中没加缓蚀剂的变成了绿色，加缓蚀剂

的三个烧杯中，加 L-半胱氨酸的颜色最浅。

从图 3-5 中可以看出：随着盐酸质量分数的增大，三种氨基酸缓蚀剂的缓蚀效率都在减小。L-半胱氨酸缓蚀剂的减小幅度最小；相同的盐酸浓度下，三种氨基酸缓蚀剂中，L-半胱氨酸的缓蚀效率最大，L-缬氨酸的缓蚀效率次之，L-丙氨酸的缓蚀效率最小。

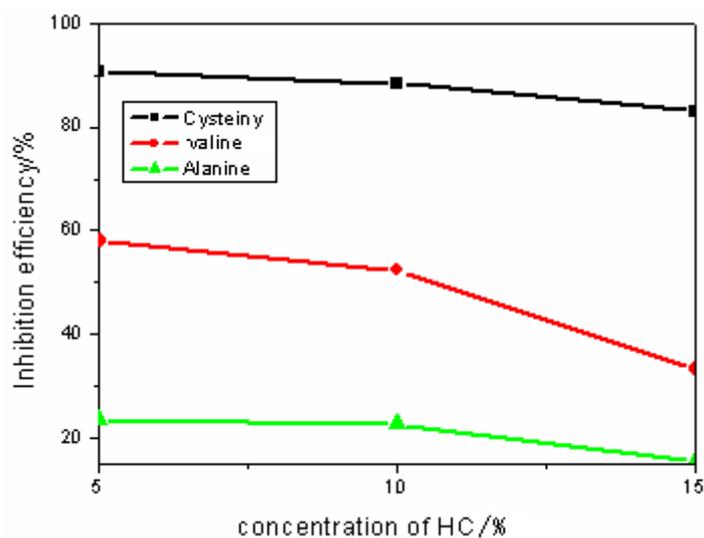


图 3-5 三种氨基酸缓蚀剂的缓蚀效率随盐酸质量分数变化曲线

Fig3-5 The relationship between inhibition efficient of 3 amino acids and HCl concentration

由于随着盐酸质量分数的增大，溶液中的  $H^+$  浓度增大，氨基酸缓蚀剂缓蚀作用是在钢的表面形成一层保护层，当  $H^+$  浓度增大时，在保护层中的穿透能力加强，与钢的表面接触的  $H^+$  会增多，腐蚀速率增大，缓蚀性能降低。在这三种缓蚀剂中，L-半胱氨酸的变化趋势最小，说明它抗酸性比较好，在一定的酸性范围内都有很好的缓蚀性能。

## 第四章 溶液酸碱性和缓蚀剂缓蚀性能影响的分子模拟

### 4.1 引言

腐蚀环境的酸碱度对缓蚀剂缓蚀性能具有决定性的影响,研究两者之间的关系对深入理解缓蚀机理和开展缓蚀剂分子设计具有重要意义。很多年前,就有人开始做了氨基酸缓蚀剂的实验,并且实验结果非常好<sup>[41]</sup>。但实验毕竟只是实验,目前各种实验方法和表面分析技术都存在许多局限和不足,还不能揭示环境酸碱度性缓蚀性能影响的深层机理。

计算科学技术(包括计算机软硬件技术)发展极其迅猛,特别是计算机硬件发展水平,已经发成成为可以与理论研究方法相结合的程度<sup>[42]</sup>。量子化学方法主要计算分子的 HOMO, LUMO, charge, Fukui 等参数,用某些数量来描述分子的反应活性和选择性。通过对应用 DFT 做工的调查发现,DFT 方法在缓蚀剂科技领域已经取得了许多非常有价值的成果,DFT 方法可以从微观层面分析缓蚀剂的特点,进而明确分子的反应活性,最终推断缓蚀剂的缓蚀性能。

本章采用量子化学计算和分子动力学模拟方法,研究溶液酸碱性和对 3 种常用氨基酸(半胱氨酸,缬氨酸和丙氨酸)缓蚀性能的影响规律。首先采用量子化学方法,通过计算 3 种氨基酸的全局(前线轨道能量等)和局部反应活性参数(Fukui 指数),分析缓蚀剂的反应活性;然后根据反应活性的计算结果,确定酸碱性和对缓蚀剂分子结构的影响;最后进一步采用分子动力学模拟的方法,研究缓蚀剂分子与 Fe 界面吸附的动力学过程,计算吸附能等数据。综合分析实验和计算机模拟的结果,明确氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理。

### 4.2 计算细节

#### 4.2.1 量子化学计算

本章利用 MS 4.0 软件包中的 Dmol<sup>3</sup> 模块<sup>[43]</sup>进行该部分工作的计算,我们用了 DFT 方法,在软件设置中应用了 GGA/PBE<sup>[44]</sup>方法对 3 种氨基酸分子进行结构优化。双数值基组 DNP 水平上,同时考虑了极化现象,对所研究的缓蚀剂分子的全部电子进行计算,收敛精度取 Fine。进行完缓蚀剂分子的结构优化,再来对其分析频率,在计算结果的提取过程中,发现没有虚频<sup>[45]</sup>,计算才算结束。用这一方法来计算相同的分子,得到的数据进行比较,最后明确缓蚀剂分子的活性。

## 4.2.2 分子动力学模拟

对于钢片，我们采用Fe元素来反映其主体成分<sup>[46]</sup>，Fe的界面上一共有294个Fe，水分子和amino acids分别有450个和1个，计算模型的大小为2.06nm×2.06nm×4.17nm。计算开始的时候锁定所有Fe原子。我们利用“指南针”力场，这段程序内置于MS 4.0软件中，这个力场用于优化分子结构。计算过程中的体系采用粒子数，体积，温度不变的系综<sup>[47]</sup>，分子动力学模拟通过MS软件中的Discover<sup>[48]</sup>模块完成。计算体系的T=298K，Andersen<sup>[49]</sup>恒温器控制体系的温度。体系中有好多个粒子，这些例子的初始运动状态决定于麦克斯韦-波尔兹曼分布。在一些假设成立条件下，运用沃雷特算法<sup>[50]</sup>求解牛顿运动方程。范德瓦尔斯和库仑相互作用采用Charge Group方法<sup>[51]</sup>计算。R=1.2nm，截断距离之外的分子间相互作用能已经按平均密度近似方法进行校正。模拟中时间步长为1fs，模拟时间为1ns，每1000step记录一次体系的轨迹信息。所有计算均在Pentium IV计算机上完成。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 反应活性的量子化学计算

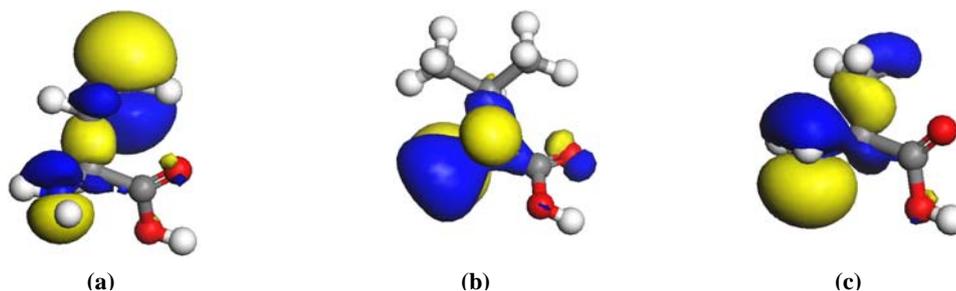


图 4-1 3 种氨基酸的最高占有轨道(HOMO)的 0.02 a.u.等值面图形:

(a)半胱氨酸; (b)缬氨酸; (c)丙氨酸

为定量描述3种氨基酸缓蚀剂分子前线轨道的差异，本文计算了最高占有分子轨道能量 ( $E_{\text{HOMO}}$ ) 和最低未占有分子中轨道能量 ( $E_{\text{LUMO}}$ )。  $E_{\text{HOMO}}$  数值越大，表明发生亲电子取代反应时，分子的供电子能力最强；  $E_{\text{LUMO}}$  数值越小，表明发生亲核取代反应时，分子的接受电子能力最强。半胱氨酸、缬氨酸、丙氨酸缓蚀剂分子的  $E_{\text{HOMO}}$  计算结果分别为 -5.3684 eV、 -5.4360 eV、 -5.4813 eV，说明半胱氨酸的供电子能力最强，缬氨酸次之，丙氨酸最差；此外，  $E_{\text{LUMO}}$  数据分别为： -1.3630 eV、 -1.2572 eV、 -1.1741 eV，表明半胱氨酸、缬氨酸、丙氨酸的接受电子能力依次减弱。能隙  $\Delta E$  是最低空轨道能量与最高占有轨道能量之差，可以表征分子的反应活性<sup>[52]</sup>。据  $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$  的数值可以计算得

到半胱氨酸、缬氨酸和丙氨酸的 $\Delta E$ 的数值分别为：4.0054 eV、4.1788 eV、4.3072 eV，其数值呈递增的趋势，因此分子的全局反应活性逐渐降低，在金属表面形成化学吸附的稳定性逐渐变差，缓蚀性能随之降低。

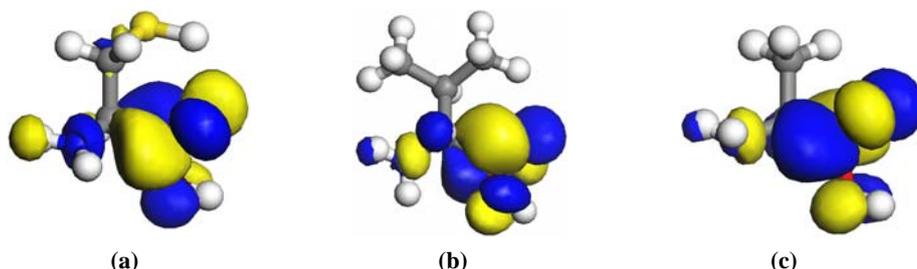


图 4-2 3 种氨基酸的最低空轨道(LUMO)的 0.02 a.u.等值面图形：(a)半胱氨酸；(b)缬氨酸；(c)丙氨酸

Fig 4-2 LUMO isosurfaces with a value of 0.02 a.u. for three amino acids molecules:(a) Cysteine; (b) Valine; (c) Alanine

全局反应活性存在差异的主要是由于 3 种分子的反应活性中心各有不同。为再次深入的研究缓蚀机理，必须了解分子的局部反应活性，锁定缓蚀剂分子可能的吸附中心原子，并比较其活性强弱。Fukui 指数是用来说明分子最活跃的原子点位的<sup>[53]</sup>，Fukui 函数  $f(\vec{r})$  定义为：

$$f(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (4-1)$$

应用有限差分近似，Fukui 函数  $f(\vec{r})$  可表示为：

$$f^+(\vec{r}) = q(N+1) - q(N) \quad (4-2)$$

$$f^-(\vec{r}) = q(N) - q(N-1) \quad (4-3)$$

亲核亲电反应指数各自用  $f^+$ 、 $f^-$  表示，该指数表示分子中各原子得/给电子能力的强弱，其数值越大，得/给电子能力越强。表4-1为其具体数值

表 4-1 氨基酸缓蚀剂部分原子的 Fukui 指数

Table4-1 Fukui index for some atom of three amino acids molecular			
缓蚀剂	Atom	$f^-$	$f^+$
半胱氨酸	C(3)	0.011	0.216
	N(4)	0.123	0.043
	O(5)	0.085	0.213
	O(6)	0.029	0.132

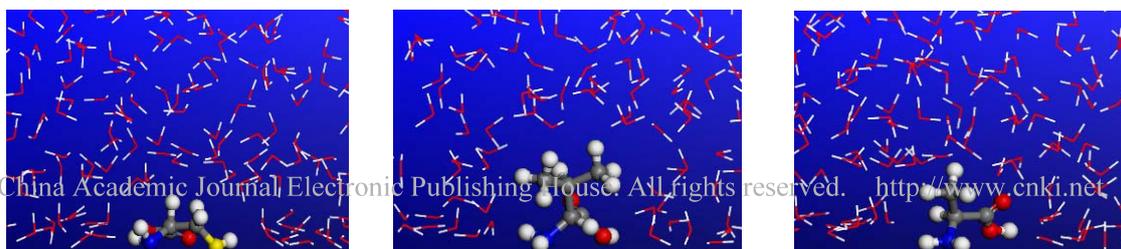
	S(11)	0.459	0.091
缬氨酸	C(3)	0.011	0.236
	N(4)	0.380	0.045
	O(5)	0.085	0.231
	O(6)	0.029	0.133
	C(3)	0.000	0.230
丙氨酸	N(4)	0.347	0.040
	O(5)	0.060	0.240
	O(6)	0.020	0.140

从表 1 中可以看出,  $f$  数值较大的几个原子主要为氨基 N(4) 原子和半胱氨酸的巯基 S(11) 原子上, S(11) 原子上  $f$  指数为 0.459, 3 种分子 N(4) 原子上  $f$  指数分别为: 0.123、0.380、0.347。半胱氨酸 S(11) 原子上  $f$  指数数值在三分子中最大, 且除 S(11) 原子外, N(4) 原子也有一定的给电子能力, 该分子具有两个反应活性位, 故其给电子能力最强。缬氨酸和丙氨酸均只有 1 个反应活性位即 N(4) 原子, 缬氨酸给出电子能力比丙氨酸略强。 $f^+$  数值较大的几个原子主要为羧基 O(5)、O(6) 原子和 C(3) 原子上, 该部位为亲核反应活性中心。3 种分子的  $f^+$  数值差别不大, 说明其接受电子能力基本相同。综合量子化学的计算结果, 3 种分子反应活性的强弱为半胱氨酸>缬氨酸>丙氨酸, 这与实验结果完全吻合。

#### 4.3.2 氨基酸缓蚀剂与金属表面的相互作用

根据量子化学计算结果, 可以得到, 三种氨基酸缓蚀剂的反应活性位主要是氨基上的 N 原子和羧基上的 O 原子。前线轨道的计算结果表明, N 原子容易失去电子, 而 O 原子容易得到电子。根据文献报道, 氨基酸分子在不同酸碱性的溶液中会体现出不同的分子结构。在酸性溶液中, 由于溶液中富含  $H^+$  离子, 氨基上的 N 原子容易形成质子化的  $NH_3^+$  基团; 在碱性溶液中, 由于溶液中富含  $OH^-$  离子, 羧基上的 H 容易与  $OH^-$  结合, 形成  $COO^-$  基团。因此, 本文以氨基酸的这种两性特点, 模拟溶液酸碱性对缓蚀剂分子结构的影响。

缓蚀剂分子缓蚀性能的优劣除与自身活性有关外, 在金属表面的吸附行为也是影响其缓蚀效率的重要因素。图 4-3 为溶液中, 半胱氨酸、缬氨酸、丙氨酸分子在 Fe(001) 表面吸附的平衡构型。可见, 3 种缓蚀剂分子的氨基均吸附在 Fe 表面, 这与 Fukui 指数的分析结果是一致的。从分子动力学轨迹可以看出, 体系达到平衡后, 3 种缓蚀剂分子在 Fe 表面上没有明显的平动, 均可形成稳定的吸附。



(a) (b) (c)

图 4-3 半胱氨酸、缬氨酸、丙氨酸的液相单分子吸附平衡构型

Fig4-3 Adsorption configurations of cysteine, valine, alanine in liquid

表 2 给出了 3 种缓蚀剂分子吸附能和氨基 N 原子与 Fe 表面原子的距离，从表中可见，同一分子的原子在酸性溶液中与 Fe 界面的距离要小于碱性溶液中与 Fe 界面的距离，这说明在酸性条件下，缓蚀剂分子与金属界面之间的结合比较紧密；半胱氨酸中除 S 原子距 Fe 原子为 0.184 nm，分子中 N 原子距 Fe 表面原子为 0.187 nm，其值小于缬氨酸（0.188 nm）和丙氨酸（0.190 nm），说明半胱氨酸与 Fe 表面结合最牢固，其次为缬氨酸，丙氨酸最差；此外，N 原子与 Fe 原子形成配位键的标准键长为 0.198 nm，而 3 种氨基酸中的 N 原子与 Fe 原子的距离位于 0.187 nm~0.190 nm，表明缓蚀剂分子均可通过 N 原子与 Fe 原子形成配位键，从而在 Fe 表面上发生化学吸附。

表 4-2 吸附能、原子与金属表面距离的统计平均值

Table4-2 The statistical analysis of adsorption energy and atom surface distance

缓蚀剂	$E_{ad}(\text{酸性})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{ad}(\text{碱性})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$d(\text{酸性})/\text{nm}$		$d(\text{碱性})/\text{nm}$	
			N(4)	S(11)	N(4)	S(11)
半胱氨酸	169.79	153.24	0.184	0.184	0.187	0.184
缬氨酸	139.95	131.44	0.185		0.188	
丙氨酸	107.97	98.58	0.187		0.190	

缓蚀剂分子与金属表面的结合强度是衡量其缓蚀性能的一个重要指标。吸附能则是结合强度最直接的体现，吸附能越大，缓蚀剂分子在金属表面的吸附越稳定，缓蚀性能越好。不同酸碱性溶液中，3 种氨基酸分子在 Fe 表面的吸附能如表 2 所示。从表中数据可以判断，吸附能力强弱为半胱氨酸>缬氨酸>丙氨酸。量子化学计算的结果显示，半胱氨酸、缬氨酸、丙氨酸的反应活性依次降低；结合吸附能的计算数据可以看出，氨基酸分子的反应活性越大，吸附能越大，与金属表面的结合越稳定，因而缓蚀性能越好。



## 第五章 温度变化对缓蚀性能影响的分子动力学模拟

### 5.1 引言

吸附型缓蚀剂性能的优劣主要取决于以下两个方面：一是能否稳定的附着于Fe界面上，这在之前已经研究过。二是所腐蚀介质粒子穿透缓蚀剂膜的难度有多大。氨基酸分子对于各种粒子在其中迁移的控制能力用扩散系数表达：氨基酸分子越是能控制它们在其中的迁移，它们越难以达到金属表面，这样就可以达到减缓腐蚀的作用了。

实验研究发现，氨基酸类缓蚀剂可借助化学键合作用而在金属表面自发地形成的有序分子膜，能有效阻碍腐蚀介质向金属表面扩散，保护基底金属免遭腐蚀。但是因技术本身的限制，目前实验方法还不能揭示缓蚀过程的详细信息。近年来，随着计算机软硬件性能的提高和相关理论的完善，MD模拟技术逐渐成为研究体系输运性质的一种强有力工具，可提供实验上难以观察和检测到的动力学过程。近年来，国内外研究人员采用MD模拟技术对氨基酸类缓蚀剂的缓蚀机理开展了大量的研究工作，取得了许多有价值的研究成果，而热点主要集中在氨基酸的构效关系、界面特性和吸附形态等方面的研究；但采用MD方法从缓蚀剂膜抑制腐蚀粒子扩散的角度对其缓蚀机理开展研究的工作还未见报道。

本章以半胱氨酸缓蚀剂为研究对象，采用MD模拟的方法，对其缓蚀机理进行研究。通过MD模拟方法，研究不同温度条件下半胱氨酸缓蚀剂膜的自由体积、自扩散性能、腐蚀粒子与缓蚀剂膜的相互作用以及腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的扩散系数，系统分析腐蚀粒子在缓蚀剂膜中扩散的微观动力学过程，明确温度变化对氨基酸缓蚀剂抑制腐蚀粒子扩散行为的影响规律，深刻认识缓蚀机理。

### 5.2 MD 计算细节

根据盐酸腐蚀环境的情况，文中选择了3种腐蚀粒子( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ )来研究其在缓蚀剂膜中的扩散行为，计算模型如图5-1所示。模拟体系由一个腐蚀介质粒子和100个半胱氨酸分子构成。模拟温度分别为25、35、45、55、65 摄氏度，采用安德森恒温器进行温度控制。Vdw力和静电相互作用应用Charge Group方法计算。 $R=1.0$  nm。计算过程中 $t=1$  fs，总共2 ns的进程，相隔一千step输出并写入一次计算模型的详细信息。通过对最后计算结果的分析，我们发现：500 ps 之后计算模型趋于，在最终的800 ps 时计算模

型的能量充分平衡，在体系达到真正平衡后提取数据。

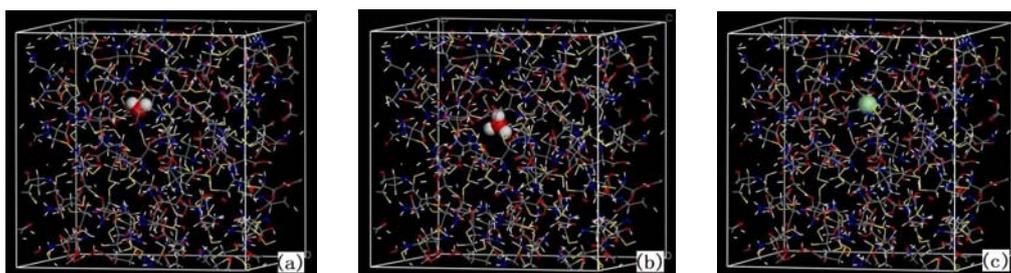


图 5-1 腐蚀粒子在缓蚀剂膜中扩散的计算模型

Fig5-1 Simulation model of particle diffusion in corrosion inhibitor membranes

(a):  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b):  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; (c):  $\text{Cl}^-$

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 缓蚀性能的实验评价

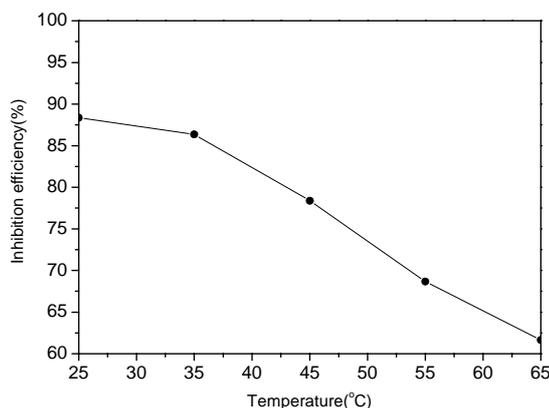


图 5-2 温度与缓蚀效率关系曲线

Fig5-2 The relation curve between temperature and inhibition efficiency

在10%的盐酸溶液中，用静态失重法测定摩尔浓度为0.1mol/L的半胱氨酸在不同温度下对Q235钢片的缓蚀性能，半胱氨酸在不同温度下的缓蚀效率如图5-2所示。由图可见，随温度的升高半胱氨酸的缓蚀效率逐渐下降，温度为25℃时其数值最大，可达88.36%，温度为65℃时其数值最小，为61.64%。另外，在实验过程中发现，环境温度越高，腐蚀溶液中气泡越多；25、35、45℃腐蚀溶液颜色为黄绿色，腐蚀产物主要为 $\text{FeCl}_2$ ，55、65℃腐蚀溶液为棕黄色，腐蚀产物主要为 $\text{FeCl}_3$ 。

### 5.3.2 缓蚀机理的 MD 模拟

缓蚀剂分子在溶液中首先吸附到金属表面，并形成稳定的缓蚀剂保护膜，最终利用缓蚀剂膜对腐蚀性粒子向金属表面扩散的阻碍作用，达到减缓抑制腐蚀的作用。所以分

析腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为对深入研究缓蚀机理有重要作用。

### 5.3.2.1 腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的扩散系数

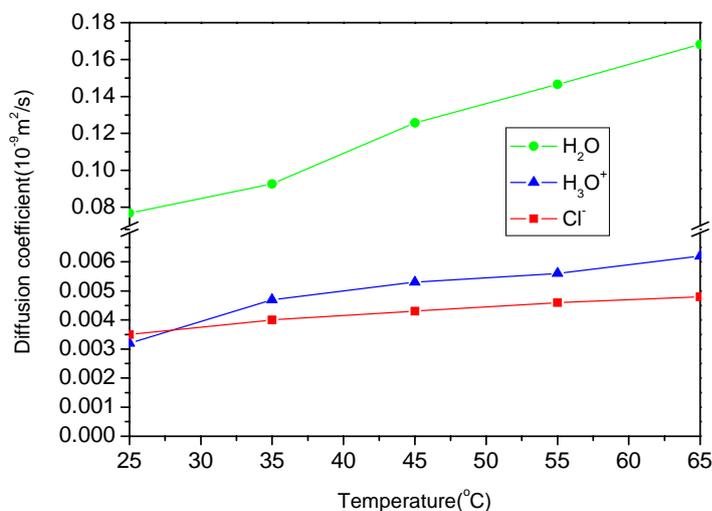


图 5-3 温度与腐蚀粒子在半胱氨酸缓蚀剂膜中扩散系数的关系曲线

**Fig5-3 The relation between temperature and diffusion coefficient of corrosion particles in cysteine membrane**

由于模拟体系中分子热运动和分子间相互作用的存在，各种腐蚀介质粒子在不同温度下的缓蚀剂膜中具有不同的动力学输运特性，这种特性可通过均方位移（Mean square displacement, 简称MSD）来表示。基于均方位移的计算，可以求出粒子在体系中扩散迁移能力最直接的量度，即扩散系数。扩散系数越大，说明粒子的扩散迁移能力越强，反之则越弱。为定量描述腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的运动变化情况，文中对扩散系数进行了计算。扩散系数可根据爱因斯坦关系求得：

$$MSD = \langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \rangle \quad (5-1)$$

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \rangle \quad (5-2)$$

应用有限差分近似，扩散系数可表示为：

$$D = m / 6 \quad (5-3)$$

其中， $R_i(t)$ 为第*i*个分子或粒子在*t*时刻的位置， $R_i(0)$ 为第*i*个分子或粒子在0时刻（初始时刻）的位置， $m$ 为MSD曲线的斜率，其数值可通过软件直接求算。

图 5-3 为不同温度下腐蚀粒子在半胱氨酸缓蚀剂膜中的扩散系数，从图中可以发现：（1）随着温度的升高，3 种粒子的扩散系数逐渐增大，说明缓蚀剂膜抑制腐蚀介质迁移进而避免其向金属表面扩散的能力逐渐减弱；（2）同一温度下，3 种粒子扩散系数

大小满足： $D_{\text{H}_2\text{O}} > D_{\text{H}_3\text{O}^+} > D_{\text{Cl}^-}$ 。

粒子在缓蚀剂膜中的扩散是一个极其复杂的过程，体系内部的多种因素都会对其扩散行为产生影响，如体系中的自由体积大小，腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜的相互作用强弱，缓蚀剂膜的自扩散性能，以及膜内孔洞的大小、分布和连通性等。因此分析各种因素对粒子扩散行为的影响规律有助于深入理解缓蚀机理。

### 5.3.2.2 缓蚀剂膜的自由体积分数

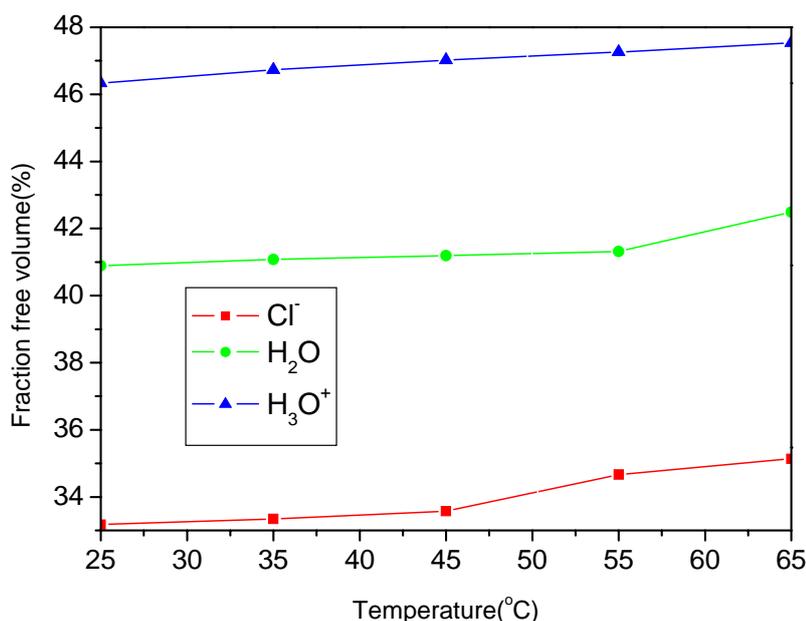


图 5-4 不同温度下缓蚀剂膜自由体积分数

Fig5-4 The relation between temperature and FFV of corrosion inhibitor membrane

在我们模拟的体系中，空间可以分为以下两种：其一，缓蚀剂分子所占据的空间，这部分空间叫做占有体积（ $V_o$ ）；其二，体系中，除此之外还存在空间，这些孔洞占有的空间被叫做自由体积（ $V_f$ ）。FFV，可表示为：

$$FFV = \frac{V_f}{V_f + V_o} \times 100\% \quad (5-4)$$

FFV的数值不是一成不变的。在我们的计算体系中，FFV会受到粒子size的影响。我们得到了 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 的vdw半径，数值为0.1425, 0.1375, 0.1725nm，这些数值与实验数据相差较小，这就说明我们的计算精度是有保障的。

图5-4为3种腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的自由体积分数随温度的变化曲线。由图可见，随温度升高，3种腐蚀粒子的自由体积分数均呈逐渐增大的趋势；而在相同温度条件下，

3种腐蚀粒子的自由体积分数满足  $FFV_{H_3O^+} > FFV_{H_2O} > FFV_{Cl^-}$  的关系。分析认为：当大量半胱氨酸分子堆积在一起形成缓蚀剂膜时，膜内就会出现大量孔洞结构；温度升高，体系能量也随之增大，缓蚀剂分子的热运动加剧，膜内自由体积空间随之增大；相邻的自由体积空间之间的连通性也明显增强，有利于腐蚀粒子在孔洞中的扩散迁移。相同温度下，3种腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的自由体积分数大小满足  $FFV_{H_3O^+} > FFV_{H_2O} > FFV_{Cl^-}$ 。分析认为：自由体积与腐蚀粒子的大小密切相关， $Cl^-$ 、 $H_2O$ 、 $H_3O^+$ 范德华半径分别为：0.1725 nm、0.1425 nm、0.1375 nm，其数值越大，粒子在缓蚀剂膜中允许其自由可移动的空间越少，自由体积分数越小，相反则空间较大。因此自由体积分数会呈现图5-4中的规律。

### 5.3.2.3 腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜的相互作用

各种粒子，基团在氨基酸组成的体系中，不可避免的回合氨基酸分子发生相互作用。相互作用的强弱可以采用相互作用能表示：

$$E_{int} = E_{film-particle} - E_{film} - E_{particle} \quad (5-5)$$

在公式中， $E_{int}$  是氨基酸与粒子或基团的相互作用能， $E_{film-particle}$  是计算模型的总体能量， $E_{film}$  是氨基分子体系的总能量， $E_{particle}$  是粒子或者基团的能量。

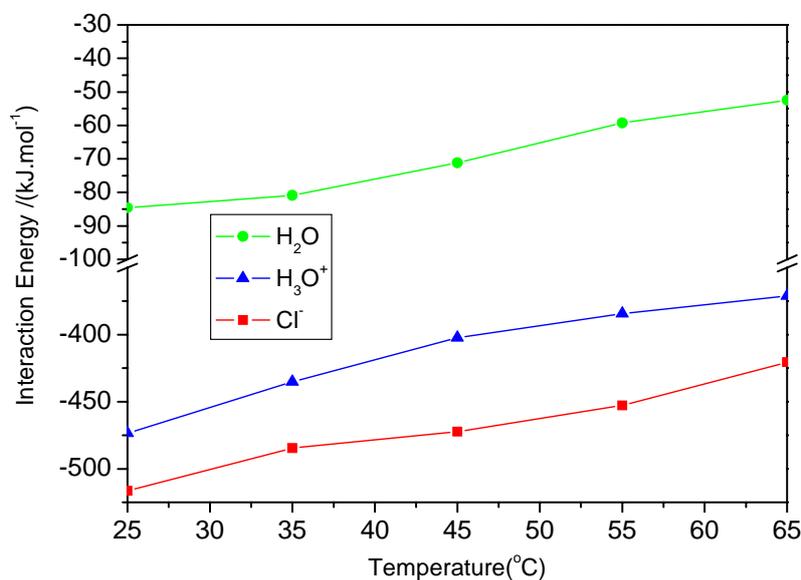


图 5-5 腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜相互作用能随温度的变化曲线

Fig5-5 The relationship between temperature and interaction energy

图 5-5 为腐蚀介质粒子和缓蚀剂膜的相互作用能与温度的关系曲线。从图 5-5 中可以看出，一方面，随着温度升高，腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜相互作用能逐渐减弱；另一方面，同一温度下，2 种离子与缓蚀剂膜的作用强度远大于  $H_2O$  分子与膜的作用强度。温

度升高, 腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜相互作用能逐渐减弱是由于不同温度下同一种粒子与氨基酸分子作用的机理是基本相同的, FFV 是影响其数值的根本原因。在图 5-4 我们发现, 对于相同的粒子来说, 温度的升高可以使其 FFV 数值增大, 这样它和氨基酸距离就会拉长, 削弱他们之间的作用强度。从计算的角度来看, 膜与腐蚀粒子之间的相互作用主要由库仑作用和范德华作用构成, 表 1 给出 25°C 下, 3 种腐蚀粒子与缓蚀剂膜之间相互作用能以及各组成部分的具体数值。分析两种能量形式在所占总能量的比重可以发现, vdw 相互作用并非主要组成部分, 只是占到总能量的约 10%, 而静电相互作用约占 90%; 这也就是说 coulomb 相互作用是主要贡献者。这也就解释了为什么水分子扩散系数远远大于其他离子。

表 5-1 25°C 下腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜的相互作用能

Table5-1 The interaction energy between corrosion particles and inhibitor membranes

Particle	$E_{total}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{total}$	
		$E_{Vdw}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{Coulomb}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
H <sub>2</sub> O	-84.5392	-8.6720	-75.8672
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-473.5621	-49.7226	-423.8395
Cl <sup>-</sup>	-516.3214	-53.4745	-462.8469

#### 5.3.2.4 缓蚀剂膜的自扩散系数

粒子在缓蚀剂膜中的扩散是一种极其复杂的输运过程<sup>[54]</sup>, 较强的自扩散性能会使缓蚀剂分子携带腐蚀粒子运动, 将加速腐蚀粒子在膜中的扩散进程, 反之将对粒子扩散起抑制作用。图5-6为不同温度下, 半胱氨酸分子自扩散系数的MSD曲线。图5-6中显示, MSD曲线斜率随温度升高逐渐增大。通过对该曲线斜率的计算, 可得到半胱氨酸的自扩散系数。随着温度的升高, 其自扩散系数分别为: 0.0022、0.0042、0.0045、0.0058、 $0.0098\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。可以看出, 随温度的升高, 半胱氨酸分子在缓蚀剂膜中自扩散系数逐渐增加, 扩散能力逐渐增强。

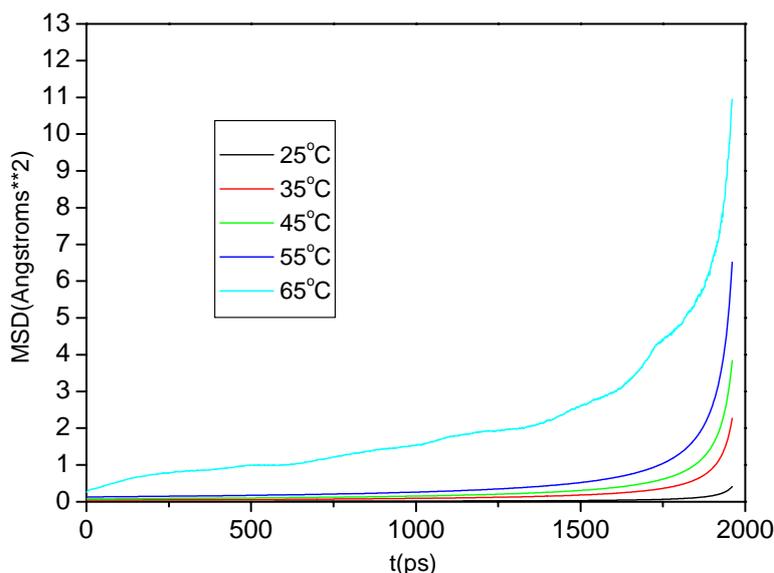


图5-6 不同温度下半胱氨酸自扩散系数的平均MSD曲线

Fig5-6 The MSD curve of self-diffusion of cysteine in different temperature

通过对于缓蚀剂膜自由体积分数的分析可知，温度升高会导致缓蚀剂膜自由体积分数增大，产生更多的体积较大的孔洞。这些孔洞的存在不仅可以降低腐蚀粒子在其中扩散的难度，同时也为半胱氨酸分子在其中扩散提供了环境条件。从分子层面的分析可知，温度升高可以为半胱氨酸提供更多的能量，使其热运动更加加剧，从而加速分子的移动速度。夹杂在半胱氨酸当中的腐蚀粒子，由于与半胱氨酸分子之间存在相互作用，会随着半胱氨酸分子的热运动被动迁移，形成缓蚀剂分子携带其扩散的现象；同时，缓蚀剂膜由于大量的半胱氨酸分子高速运动，体系中会产生更多的瞬时孔洞，若其中一部分体积较大的瞬时孔洞之间的联通性较好，同样可以增强半胱氨酸分子在其中的扩散能力。因此，随着温度升高，半胱氨酸分子在其中的自扩散能力得到增强。

## 5.4 结论

本文采用静态失重法和分子动力学模拟相结合的方法，评价了不同温度下半胱氨酸缓蚀剂的缓蚀性能，并对其缓蚀机理进行了深入研究。静态失重法研究表明，25°C下10%的盐酸溶液下半胱氨酸的缓蚀性能最高可达88.36%，随着温度的升高缓蚀效率逐渐降低。缓蚀剂膜温度特性的计算结果显示，随着环境温度的升高，自由体积分数逐渐增大；缓蚀剂分子与腐蚀粒子间存在较强的库仑相互作用，缓蚀剂膜对具有腐蚀性正负离子扩散的抑制作用更加明显，随着温度升高，抑制作用逐渐减弱；自扩散性能的研究结果表明，温度越高，缓蚀剂自扩散系数越大，扩散迁移能力越强，携带腐蚀粒子运动的能力

得到增强。在缓蚀剂膜中腐蚀粒子的扩散系数随着温度的升高而增大，其抑制腐蚀粒子扩散能力逐渐减弱，缓蚀性能越来越差，这与实验评价结果完全吻合，这说明采用分子模拟的方法研究缓蚀机理具有准确、可靠的特点，是评价缓蚀性能行之有效的手段。

## 结 论

### 1、论文的主要研究成果和结论

本文以 3 种氨基酸分子为研究对象,采用失重法、密度泛函理论和分子动力学模拟等方法,对其抑制碳钢 HCl 腐蚀的缓蚀机理开展了实验与理论计算相结合的研究,系统考察了缓蚀剂分子结构、缓蚀剂的添加浓度、溶液酸碱度和温度对缓蚀剂缓蚀性能的影响,详细阐述了氨基酸类缓蚀剂缓蚀作用的微观机制。

通过上述一系列研究,本文取得的主要研究结论如下:

(1) 3 种氨基酸缓蚀剂缓蚀效率随着添加浓度的升高,逐渐增大,当添加浓度为 0.1mol/L 时缓蚀效率最高,继续增加浓度,缓蚀性能基本保持不变;在相同浓度下,半胱氨酸缓蚀性能最高,缬氨酸次之,丙氨酸最差;3 种氨基酸分子在酸性溶液中缓蚀性能高于碱性溶液中缓蚀性能,并且在较低浓度 HCl 中的缓蚀效率高于较高浓度 HCl 中的缓蚀效率;从 25~65℃ 范围内,随着温度的升高,半胱氨酸缓蚀性能逐渐减弱。

(2) 分子的反应活性区域和活性位点主要集中在氨基和羧基上,密度泛函理论研究表明:3 种氨基酸分子的在-NH<sub>2</sub>上出现的是 HOMO 布,在-OH 基团上出现的是 LUMO, HOMO 和 LUMO 的分布特点决定了缓蚀剂分子吸附在界面上的稳定性。我们研究的氨基酸分子具有相同的活性分布,其中 4N、11S 可提供电子与金属表面形成配位键,为亲电反应中心;3C 和 5O、6O 可接受金属表面提供的电子形成反馈键,为亲核反应中心。

(3) 液相单分子吸附的分子动力学计算表明,在酸性溶液中,氨基酸分子中氨基出现质子化现象,形成 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基团,该基团可有效增强缓蚀剂与金属表面的结合强度,提高其缓蚀性能;而碱性溶液中羧基电离掉 H 原子,形成 COO<sup>-</sup>离子,该基团对吸附强度的增加没有太大贡献,因此氨基酸缓蚀剂在酸性溶液中缓蚀性能高于碱性溶液中缓蚀性能。

(4) 不同温度下,缓蚀剂分子阻碍腐蚀粒子扩散的分子动力学计算结果表明:自由体积、粒子与膜的相互作用以及膜的自扩散性能是影响缓蚀剂膜抑制腐蚀粒子扩散的 3 个决定性因素。随着环境温度的升高,自由体积分数逐渐增大;缓蚀剂分子与腐蚀粒子间存在较强的库仑相互作用,缓蚀剂膜对具有腐蚀性正负离子扩散的抑制作用更加明显,随着温度升高,抑制作用逐渐减弱;自扩散性能的研究结果表明,温度越高,缓蚀剂自扩散系数越大,扩散迁移能力越强,携带腐蚀粒子运动的能力增强得到增强。在缓

蚀剂膜中腐蚀粒子的扩散系数随着温度的升高而增大，其抑制腐蚀粒子扩散能力逐渐减弱，缓蚀性能越来越差。

综上所述，通过对 3 种氨基酸缓蚀机理的多尺度模拟研究，完善了 HCl 腐蚀环境中缓蚀剂作用理论，丰富了缓蚀剂缓蚀机理的内涵，探索出了一条利用实验和分子模拟相结合的研究缓蚀机理的新方法。

## 参考文献

- [1] 李鹤林. 石油管工程[M]. 第二版. 北京: 石油工业出版社, 1996: 100-101.
- [2] 任呈强, 周计明, 刘道新, 等. 油田缓蚀剂研究现状与发展趋势[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(10): 33-37.
- [3] 宋蔚, 田禾, 张津红. 缓蚀剂的成膜机理分析[J]. 天津理工学院学报, 2004, 20(4): 67-70.
- [4] 郑兴文, 龚敏, 曾宪光, 等. 天然绿色盐酸酸洗缓蚀剂研究进展[J]. 自然科学, 2008, 21(3): 45-46.
- [5] 郑家燊, 黄魁元. 缓蚀剂科技发展历程的回顾与展望[J]. 材料保护, 2000, 33(5): 11-14.
- [6] 张永君, 杨昌柱, 彭珂如. 龚应安缓蚀剂与吸附作用[J]. 江西电力. 1999, 23(2): 44-46.
- [7] 王业飞, 由庆, 赵福麟. 一种新型咪唑啉复配缓蚀剂对 A3 钢在饱和 CO<sub>2</sub> 盐水溶液中的缓蚀性能[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22 (3): 74-78.
- [8] 王大喜, 王明俊. 取代基咪唑啉分子结构与缓蚀性能的理论研究—咪唑啉分子与铁原子化学吸附位能曲线的量子化学计算[J]. 石油学报(石油加工), 2000, 16(6): 74-78.
- [9] Cruz J., Martine Z.-Aguilera R., SALCEDO R. Reactivity. properties of derivatives of 22imidazoline: An ab initio DFT study[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2001, 85(4): 546-556.
- [10] 吴宇峰, 曾凡亮, 刘向东. 绿色化学品与无磷阻垢缓蚀剂[J]. 电镀与涂饰, 2005, 19(7): 44-48.
- [11] 舒华, 陈炜东, 莫蕊霞. 水解蛋白作为酸洗缓蚀剂的缓蚀性能研究[J]. 广州化工, 2002, 30(4): 92-93.
- [12] 吴伟明, 杨萍, 杜海燕, 等. 绿色缓蚀剂氨基酸在抑制金属腐蚀方面的应用[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 51-52.
- [13] 杨新科. 复合氨基酸缓蚀剂的制备[J]. 新技术新工艺, 2002, (10): 39-40.
- [14] 刘晓轩, 袁朗白, 李向红, 等. 氨基酸类有机物在硫酸介质中对钢的缓蚀用[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2003, 25(4): 355-360.
- [15] Ashassi - Sorkhabi H, Majidi M R, Seyyedi K. Investigation of inhibition effect of some

- amino acids against steel corrosion in HCl solution[J]. Applied Surface Science: 2004, 225(1/4): 176-185.
- [16] Ashassi - Sorkhabi H., Ghasemi Z., Seifzadeh D. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution[J]. Applied Surface Science, 2005, 225(1/4): 408-418.
- [17] Ghasemi Z., Tizpar A. The inhibition effect of some amino acids towards Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>As alloy corrosion in sulfuric acid solution[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3667-3672.
- [18] El-Rabee M M, Helal N H, El-Hafez GhM Abd,etal. Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by amino acids[J]. Alloys and Compounds, 2007, 4(5):101-120.
- [19] 冯玉军. 分子模拟技术在油田化学及相关领域中的应用[J]. 油田化学, 1998, 31(3): 110-114.
- [20] Sun H. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. Journal of Physical Chemistry. B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [21] Ogundele G. L., White W. E. Some observations on corrosion on carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide[J]. Corrosion, 1986, 42(2): 71-76.
- [22] Xia Z., Chou K. C., Smialowska Z. S. Pitting Corrosion of Carbon Steel in CO<sub>2</sub>-containing NaCl Brine[J]. Corrosion, 1989, 45(8): 636-648.
- [23] Nestic S., Postlethwaite J., Olsen S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions[J]. Corrosion, 1996, 52(4): 280-294.
- [24] Hausler R. H., Stegmann D. W. CO<sub>2</sub> corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas production[J]. Corrosion, 1988, 44(1): 5-9.
- [25] 吴荫顺, 郑家燊. 电化学保护和缓蚀剂应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [26] Li D. G., Feng Y. R., Bai Z. Q., et al. Characteristics of CO<sub>2</sub> corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO<sub>2</sub>[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(20): 8371-8376.
- [27] Bai Z. Q., Chen C. F., Lu M. X. Analysis of EIS characteristics of CO<sub>2</sub> corrosion of well tube steels with corrosion scales[J]. Applied Surface Science, 2006, 20(252): 7578-7584.
- [28] Deodshमुख V. A., Venugopal D. Chandra. X-ray photoelectron spectroscopic analyses

- of corrosion products formed on rock bolt carbon steel in chloride media with bicarbonate and silicate ions[J]. *Corrosion Science*, 2004, 11(46): 2629-2649.
- [29] Mora-Mendoza J. L., Turgoose S. Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions[J]. *Corrosion Science*, 2002, 6(44): 1223-1246.
- [30] Omkar A., Nafday S. N. Iron carbonate scale formation and CO<sub>2</sub> corrosion in the presence of acetic acid[J]. *Corrosion*, 2005, 10(43): 2132-2149.
- [31] Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P. Inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel by imidazoline and their precursors[J]. *Corrosion*, 1999, 55(5): 449~455.
- [32] Hong T., Jepson W. P. Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(10): 1839~1845.
- [33] Wang D., Li S., Ying Y. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(10): 1911-1919.
- [34] 严川伟, 林海潮, 曹楚南. MBO 缓蚀膜中 Cu 的价态及成膜机制[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(1): 12-15.
- [35] 于辉, 吴建华, 钱建华. 一种海水缓蚀剂缓蚀行为的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(5): 295~298.
- [36] 于凯, 许淳淳. 钼酸钠对铁质文物的缓蚀作用研究[J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31(4): 41~44.
- [37] Qun-Jie X., Guo-Ding Z., Zhu L. Sers study of corrosion inhibition of BTAH and ITS derivative on copper electrode in sulphuric acid solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2001, 21(3): 172~176.
- [38] Cruz J., Pandiyan T., Garcia-Ochoa E. A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 583(1): 8-16.
- [39] Vosta J., Eliasek J. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry[J]. *Corros Sci*, 1971, 11(4): 223-229.
- [40] Gómez B., Likhanova N. V., Domínguez Aguilar M. A. Theoretical Study of a New Group of Corrosion Inhibitors [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 2005, 109(39): 8950 -8957.
- [41] Ramachandran S., Tsai B.-L., Blanco M. Atomistic simulations of oleic imidazolines bound to ferric clusters[J]. *J. Phys. Chem. A.*, 1997, 101(1): 83~88.

- [42] Lawrence T. S., Jr., Wei Y., Jansen S. A. Corrosion inhibition by aniline oligomers through charge transfer: a DFT approach [J]. *Synthetic Metals*, 2004, 143(1): 1-12.
- [43] Martin J. A., Valone F. W. The existence of imidazoline corrosion inhibitors[J]. *Corrosion*, 1985, 41(5): 281-287.
- [44] Bereket G., Hur E., Ogretir C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2002, 578(1-3): 79-88.
- [45] Parr R. G., Donnelly R. A., Levy M., et al. Electronegativity: The density functional viewpoint[J]. *J. Chem. Phys.*, 1978, 68(8): 3801-3807.
- [46] Parr G. P., Weitao Y. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106(14): 4049-4050.
- [47] Yang W., Parr R. G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1985, 82(20): 6723-6726.
- [48] Parr R. G., Szentpaly L. V., Liu S. Electrophilicity Index[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(9): 1922-1924.
- [49] 徐群杰, 万宗跃, 印仁和. 3-氨基-1,2,4-三氮唑自组装膜对黄铜的缓蚀作用[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(1): 115-120.
- [50] Loepp G., Vollmer S., Witte G. Adsorption of Heptanethiol on Cu(110)[J]. *Langmuir*, 1999, 15(11): 3767-3772.
- [51] Haneda R., Aramaki K. Protective Films on Copper by Multistep Modification of an Alkanethiol Monolayer with Chlorosilanes and Alkanediol[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(8): 2786-2791.
- [52] Cheng L., Bocarsly A. B., Bernasek S. L. Coadsorption of Ethanethiol with Sulfur, Oxygen, and Water on the Fe(100) Surface[J]. *Langmuir*, 1996, 12(2): 392-401.
- [53] Kong D. S., Chen S. H., Wan L. J. The Preparation and in Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of Fe(110) Surface[J]. *Langmuir*, 2003, 19(6): 1954-1957.
- [54] Kong D. S., Yuan S. L., Sun Y. X., et al. Self-assembled monolayer of o-aminothiophenol on Fe(110) surface: a combined study by electrochemistry, in situ STM, and molecular simulations[J]. *Surface Science*, 2004, 573(2): 272-283.

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

### 发表的文章:

- [1] **尤龙**, 刘金祥, 张军, 刘林法, 于立军, 乔贵民. 咪唑啉缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的 MD 研究 [J]. 化学学报, (已接受)
- [2] 刘金祥, **尤龙**, 张军, 燕友果, 于立军, 任振甲. 温度对半胱氨酸缓蚀性能影响的实验评价与机理研究 [J]. 化学学报, (已接受)
- [3] 刘林法, 刘金祥, 张军, **尤龙**, 于立军, 乔贵民. 缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散的分子动力学模拟 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 537-541.
- [4] 李中谱, 张军, 刘金祥, **尤龙**, 莫建雷, 李建鹏. 溶剂条件下苯并咪唑及其衍生物缓蚀性能的 DFT 研究 [J]. 分子科学学报, 2008, 24(5): 320-324.
- [5] Jun Zhang, Jinxiang Liu, Weizhao Yu, Youguo Yan, **Long You**, Linfa Liu. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline [J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2059-2065.
- [6] Jinxiang Liu, Weizhao Yu, Jun Zhang, Songqing Hu, **Long You**, Guimin Qiao. Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO<sub>2</sub> corrosion [J]. Applied Surface Science, (Accept)

### 参与的课题:

- (1) 中石油中青年创新基金《有机缓蚀剂的缓蚀机理研究及缓蚀剂分子设计》(07E1021)。
- (2) 山东省自然科学基金项目《有机缓蚀剂缓蚀机理的理论研究》(Y2006B35)。
- (3) 中石油中青年创新基金《高含 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 油气田缓蚀剂的设计与合成》(2008D-5006-02)。

## 致 谢

首先衷心感谢恩师张军副教授多年来的悉心指导和关怀，导师对我严格要求，精心指导，使我终生受益。他严谨的治学态度，渊博的知识，踏实的工作作风，敏捷的科研思维方式，对工作的热爱和执着，是我今后工作学习的榜样。在此祝愿他身体健康，全家幸福。

实验室浓厚的学术气氛和优良的科研条件使我顺利完成学业，能在分子模拟实验室攻读硕士学位，是我一生的荣幸。在此感谢多年来与我朝夕相处的同学们，他们是刘金祥、刘林法、胡建春、石鑫、于立军、任振甲、乔贵民等，非常荣幸能在这个大家庭中和大家一起快乐的学习、生活和工作，这份友谊，永生难忘。

最后，我深深感谢我的父母，感谢他们对我生活无微不至的关怀，对我工作不断地鼓励和无条件的支持。