

中图分类号: TG174

单位代码: 10425

学号: S11090963



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

噻唑类缓蚀剂吸附对其缓蚀性能影响的分子模拟研究  
How the Inhibition Performance of Thiazole Derivatives  
Inhibitors Affected by Their Adsorption:  
A Molecular Simulation Study

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 王 晓

指导教师: 燕友果副教授

二〇一四年五月

---

**How the Inhibition Performance of Thiazole Derivatives  
Inhibitors Affected by Their Adsorption:  
A Molecular Simulation Study**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

**Candidate: Xiao Wang**

**Supervisor: A. Prof. Youguo Yan**

College of Science  
China University of Petroleum (East China)



---

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈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

在缓蚀剂实际应用的过程中，有机缓蚀剂分子会经历溶解，在溶液中扩散以及吸附到金属表面聚集成膜的过程，从而减缓金属表面腐蚀。但由于实验等条件的限制，对缓蚀剂分子在表面的吸附成膜形态，外界因素对膜稳定性的影响以及分子与表面的相互作用等并未进行细致深入的描述。鉴于此，本论文采用分子模拟方法，从缓蚀剂吸附成膜的角度，系统研究缓蚀剂在金属表面的吸附成膜机制，考察缓蚀剂浓度、缓蚀剂的链长以及矿化度对缓蚀剂在金属表面吸附构型的影响规律，探讨不同影响条件下缓蚀剂的缓蚀机理。

当缓蚀剂分子吸附到金属表面时，由于缓蚀剂分子质子化及电负性强的原子存在，会与表面发生吸附作用，主要有存在三种：（1）静电作用；（2）电负性大原子和金属表面间的配位键；（3）疏水尾链的作用。

浓度对缓蚀剂在金属表面的吸附构型具有重要的影响，从密度分布曲线、平均占有面积、取向角等参数结果分析，得出随着缓蚀剂浓度的增大，缓蚀剂分子将吸附到金属表面形成缓蚀剂膜；当缓蚀剂浓度达到一定的临界值时，金属表面将形成致密完整的缓蚀剂膜，此时，进一步的增加缓蚀剂将对表面吸附缓蚀剂膜几乎无影响，多余的缓蚀剂将会发生聚集并在溶液中形成胶束。

缓蚀剂分子在金属表面的缓蚀效率随着烷基链长的增加逐渐增大，但是并非一直增加，存在最佳的碳原子数目。研究表明，随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀效率的增加可归因于缓蚀剂与金属表面的结合强度的增大，缓蚀剂在金属表面形成的膜厚度增加等原因。同时，缓蚀剂分子链长的不同可以使得金属表面润湿性发生翻转，当链长越长，金属表面对水分子的疏水性越强，缓蚀性能越好。

盐离子浓度对缓蚀剂在金属表面的吸附构型具有很大的影响，我们分别从盐离子的密度分布，缓蚀剂膜的致密性等方面研究了其造成膜形态差异的原因，以及对缓蚀性能的影响，研究表明随着盐离子浓度的增大，缓蚀剂膜的吸附致密性先减少后增大，导致缓蚀效率先减小后增大。

我们的研究表明分子动力学模拟可以从吸附角度研究缓蚀剂的缓蚀机理，且研究结果与实验一致。

**关键词：**影响因素，缓蚀机理，吸附行为，分子模拟

# **How the Inhibition Performance of Thiazole Derivatives Inhibitors Affected by Their Adsorption:**

## **A Molecular Simulation Study**

Wang Xiao (Materials Science and Engineering)

Directed by A. Prof. Yan Youguo

### **Abstract**

In the realistic environment, inhibitor molecules would undergo the process of dissolution and diffusion in the solution. And then, due to the strong adsorption interact with metal surface, inhibitor molecules will adsorb onto the metal surface spontaneously and form inhibitor film to protect metal surface. However, due to the limitation of experimental conditions, it is difficult to gain the detailed information of the adsorption states of inhibitor film on surface, and hard to study the influence of external factors on inhibition performance. Therefore, Molecular dynamics simulation is adopted to investigate the adsorption mechanism of inhibitor on metal surface and study the influence of inhibitor concentration, inhibitor chain length and salt ion concentration on adsorption states and inhibition performance from the aspect of adsorption behavior.

When the inhibitor molecules adsorbed onto surface, three interactions play important role: 1) electrostatic interaction; 2) the band between the negative atoms and metal surface; 3) hydrophobic chain interaction.

Inhibitor concentration has a significant influence on inhibitor configuration. According to the analysis of density distribution, average occupied areas on surface, orientation angles and so on, it can be concluded that with the increase of inhibitor concentration, inhibitor molecules could form a dense and ordered self-assembly film on metal surface, and when the concentration increases to a critical value, one kind of micelle would form in solution.

With the increase of alkyl chain length of inhibitor molecules, the inhibition efficiency will be improved largely, but when the length increases to a critical value, the inhibition efficiency will keep unchanged. According to the study, it can be inferred that the increase of inhibition efficiency can be ascribed to the larger adsorption energies between inhibitor films and metal surface and the increase of the thickness of the inhibitor film. Furthermore, the

water wetting is studied and the results show that with the increase of chain length, the wetting angle will become bigger. Moreover, the stronger surface hydrophobicity means the better inhibition performance.

Salt ion concentration has a significant influence on inhibitor configuration, and in the paper, the density distribution profiles of salt ions, compactness of inhibitor films are analyzed to rationalize the driving force promoting the conformational change of inhibitors under different salt ion concentrations. The results show that with the increase of salt ion concentration, the compactness of inhibitor film will be worse firstly, and then it will become denser, which will lead to the inhibition efficiency decreased firstly and then increase with the increase of salt ion concentration.

Our researches reveal the inhibition performance under different conditions from a new aspect of adsorption behavior, and the inferred inhibition efficiency has good accordance with experimental results.

Keywords: affected factors; inhibition mechanism; adsorption configuration; molecular simulation.

# 目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
第一章 引言.....	1
1.1 缓蚀剂的分类及结构特征.....	1
1.1.1 缓蚀剂的分类.....	1
1.1.2 缓蚀剂的结构特征.....	2
1.2 缓蚀剂研究现状.....	2
1.2.1 缓蚀剂的实验研究现状.....	2
1.2.2 缓蚀剂的理论研究现状.....	3
1.3 分子模拟技术在固/液界面的研究应用.....	6
1.4 选题意义及研究内容.....	7
1.4.1 选题意义.....	7
1.4.2 研究对象.....	8
1.4.3 研究内容.....	8
第二章 噻唑类缓蚀剂浓度对其缓蚀性能影响的分子模拟研究.....	9
2.1 引言.....	9
2.2 模型与计算方法.....	9
2.2.1 模型构建.....	10
2.2.2 模型细节.....	11
2.3 结果与讨论.....	11
2.3.1 缓蚀剂在金属表面吸附行为研究.....	11
2.3.2 不同浓度对缓蚀剂在金属表面吸附构型的影响.....	14
2.3.3 不同浓度对缓蚀剂在金属表面吸附过程的影响.....	17
2.3.4 不同浓度下缓蚀剂的缓蚀机理.....	20
2.4 小结.....	24
第三章 噻唑类缓蚀剂链长对其缓蚀性能影响的分子模拟研究.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 模型与计算方法.....	26



3.2.1 模型构建 .....	27
3.2.2 模拟细节 .....	27
3.3 结果与讨论 .....	27
3.3.1 链长对缓蚀剂分子的吸附构型影响 .....	28
3.3.2 缓蚀剂链长对缓蚀剂缓蚀性能的影响 .....	30
3.3.3 改变金属表面润湿性研究 .....	33
3.4 结论 .....	36
第四章 矿化度影响下噻唑类缓蚀剂缓蚀性能的分子模拟研究 .....	37
4.1 引言 .....	37
4.2 模型与计算方法 .....	37
4.3 结果与讨论 .....	37
4.3.1 不同盐浓度下缓蚀剂分子的吸附构型 .....	38
4.3.2 吸附衰减区研究 .....	40
4.3.3 吸附转折区研究 .....	43
4.3.4 吸附增多区研究 .....	45
4.4 结论 .....	46
第五章 结 论 .....	48
参考文献 .....	50
攻读硕士期间取得的学术成果 .....	56
致 谢 .....	57



## 第一章 引言

铁是国民经济和日常生活中用途最为广泛、使用量最大的一种金属，它的腐蚀对现在的工业设备及设施造成很强的破坏作用，给国民经济带来了巨大的损失。铁的腐蚀原理为电化学原理，而其在酸性溶液中的腐蚀是最为常见的腐蚀体系，因此对铁/酸性介质腐蚀体系的研究具有重要的意义。

在众多的防腐蚀工艺中，缓蚀剂为一种经济有效的防护技术被广泛地应用于化工、石油等方面，并且成为不可取代的重要措施，具有成本低、操作简单、见效快、能保护整体设备、长期保护等特点。因此，加注缓蚀剂是油气田设备的最佳防护措施之一。

腐蚀是材料和周围的环境发生作用而被破坏的现象，是一种自发的过程，而腐蚀过程是在介质与金属之间界面上所发生的不均相化学作用。在实际应用过程中，有机缓蚀剂分子会经历溶解，在溶液中扩散以及吸附到金属表面聚集成膜的过程，起到减缓金属表面的腐蚀的目的。目前，缓蚀剂成膜机制的研究取得了很多有价值的成果，但由于技术本身发展受限，对作用过程中分子在表面的吸附形态，膜的稳定性以及分子与表面的相互作用等没有细致深入的描述。研究缓蚀剂的吸附成膜过程及膜结构，可以使人们更加深入地研究缓蚀剂在金属表面成膜并抑制腐蚀的微观机理，对进一步提高缓蚀剂的使用效果及未来新型分子的合成具有一定的指导意义。

### 1.1 缓蚀剂的分类及结构特征

缓蚀剂<sup>[1]</sup>是一种当以适当的浓度和形式投放或存在于环境（介质）中时，可以防止或减缓材料腐蚀的化学物质或复合物。

#### 1.1.1 缓蚀剂的分类

由于环境介质的复杂多变，缓蚀剂的种类繁多，缓蚀机理的复杂，目前尚缺乏统一的方法将其进行分类，常见的分类方法有：

（1）按其化学组成分类：分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两类。代表性的无机分子有：铬酸盐，亚硝酸盐，等；代表性的有机分子有：醛类，胺类，羧酸及其盐类，有机及杂环化合物等。

（2）按电化学机理分类：分为阳极型、阴极型和混合型。其中阳极型多为无机强氧化剂，能够抑制阳极过程，增大其极化，但当使用量不足时，不能充分覆盖表面，加

速腐蚀；阴极型可以抑制电化学阴极反应过程，使腐蚀电流下降；而混合型对阳极和阴极同时具有抑制作用，虽然腐蚀电位几乎没有变化，但腐蚀电流可减小很多。

(3) 按生成保护膜类型分类：缓蚀剂分为氧化膜型缓蚀剂、沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂。

(4) 按物理性质分类：可将缓蚀剂分为油溶性缓蚀剂、水溶性和气相缓蚀剂。

(5) 按应用介质分类：可将缓蚀剂分为碱性缓蚀剂、中性缓蚀剂、酸性缓蚀剂、盐类缓蚀剂等。

### 1.1.2 缓蚀剂的结构特征

在无机化合物中，可以使金属表面发生氧化并在表面形成钝化膜，或在金属表面形成致密难溶的沉淀膜的物质都有可能作为缓蚀剂使用，比如锌的磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐，是较为常见的沉淀膜类缓蚀剂分子。以锌盐为例，这些物质可以在阴极部位与水中的氢氧根产生沉淀，起到保护膜的作用。

有机化合物中，现在可用的有机类至少有 150 多个品种，包含有胺类、杂环化合物、羧酸等有机物。但在这些有机物中，主要为含未配对电子如 N 等杂元素的分子和含有极性基团的化学物质可作为缓蚀剂，它们大多是与金属表面发生吸附，阻止腐蚀介质向金属表面发生迁移扩散来达到缓蚀的效果。

## 1.2 缓蚀剂研究现状

腐蚀科学是一门界面科学，缓蚀剂通过在金属/溶液之间的界面起特殊的物理、化学作用从而达到抑制腐蚀的目的。要系统研究缓蚀剂的作用机理，除了常规的腐蚀研究方法，还必须结合微观分析手段，考察缓蚀剂对界面物理、化学性质的影响，全面阐述缓蚀剂的作用机理。

### 1.2.1 缓蚀剂的实验研究现状

对缓蚀机理的实验研究主要包括电化学方法和非电化学方法两类。近年来，随着技术的逐步成熟，扫描隧道显微镜(STM)<sup>[2]</sup>、X 光电子能谱法(XPS)<sup>[3]</sup>等各种分析方法也被广泛应用于缓蚀机理的研究中，借助这些方法可测得膜的元素组成、分析金属表面化合物的分子结构、探索缓蚀剂吸脱附行为等。

K. Babić-Samardžija<sup>[4]</sup>等采用极化曲线、交流阻抗谱等研究了 1 M HCl 中几种唑类缓

蚀剂分子对铁的缓蚀性能，并分析了表面形态。阻抗结果表明在含有缓蚀剂溶液中的电子转移阻抗要远远大于不含缓蚀剂的溶液，并且随着浸入时间增加，阻抗逐渐增大。同时作者采用 XPS 对表面元素进行了分析，结构表明缓蚀剂分子再金属表面形成了金属-缓蚀剂络合物的吸附膜，从而保护金属表面，减缓进一步腐蚀；采用 VSI (vertical scanning interferometry) 测量了表面形态的改变，结果表明，当金属表面覆盖一层缓蚀剂膜时，可以有效的阻碍腐蚀进一步发生。

M. Gopiraman<sup>[5]</sup>等对环境友好型缓蚀剂木曼陀罗甜杨 (BS) 和肉桂长叶松 (CR) 在盐酸介质中的缓蚀性能进行了细致研究。采用失重法及电化学方法研究缓蚀剂的缓蚀效率，同时考察温度对缓蚀剂在 1 M HCl 中对碳钢表面的腐蚀行为的影响。研究表明：随着缓蚀剂浓度变化，缓蚀效率升高；温度的升高导致缓蚀效率降低。作者采用 FT-IR、SEM-EDS、及缓蚀剂的吸附等温线对缓蚀剂的吸附机理进行了研究，其中 SEM 表征结果表明，缓蚀剂吸附在碳钢金属表面，形成单层吸附；吸附自由能 ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) 表明缓蚀剂分子在金属表面的吸附为物理吸附与化学吸附的共存形势。

综合实验研究的结果发现，缓蚀剂的实验研究取得了很多有价值的成果，通过化学及电化学方法可以测得缓蚀剂的缓蚀效率，并考察外界因素如浓度、温度、pH 等影响。通过缓蚀剂的吸附等温线研究分子在金属表面的吸附成膜方式，如单层膜吸附或多分子层吸附；根据吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$  可以推测缓蚀剂的缓蚀机理，如物理吸附或化学吸附。采用先进的表征分析手段，如 SEM、STM、XPS、FT-IR 等，对金属表面的缓蚀剂膜成分及成膜形态进行表征。但是总体来看，由于方法及表面分析技术本身存在的局限性，不能深入细致分析缓蚀剂微观成膜的动态过程；且基于实验和化学知识定性推测的缓蚀过程和机理的也有待确认。

### 1.2.2 缓蚀剂的理论研究现状

计算机模拟技术的发展为从深层次研究缓蚀机理提供有利支持，可以反映有机缓蚀剂分子在金属表面详细的物理和化学行为，解释缓蚀剂的吸附、自组装成膜等微观过程，使人们可以更加深入地认识缓蚀剂的本质。

目前国内外研究人员已采用量子化学方法取得了许多有价值的研究成果，对深入认识其机理和开展分子设计提供了有力技术支持。总的来看，采用分子模拟方法研究缓蚀机理主要从以下几个方面展开。

理论研究最先开始缓蚀剂分子的量子化学研究。采用量子化学方法计算出内部特征

的参数：如 HOMO（最高被占轨道）能量，然后通过量化参数与缓蚀性能的关系分析缓蚀剂分子结构变化对缓蚀作用的影响，进而探讨机理，使人们对缓蚀作用的认识推进到电子水平。目前所研究的缓蚀剂包括硫胺及其衍生物、咪唑啉及其衍生物、脂肪胺等。

量子化学研究缓蚀剂的理论机理主要有以下两方面的优势，一是可以仅仅依据缓蚀剂分子结构直接研究官能团或取代基的影响；二是通过研究化合物的化学反应活性推测缓蚀剂可能的缓蚀机理<sup>[6]</sup>。目前，对于定性的分析，主要采用量子化学中的一些参量进行表征，主要可以分为以下几类，一是原子电荷，所有的化学反应的发生都是通过静电相互作用或轨道成键，而分子中电荷对静电相互作用起着主要的作用，因此，研究局部电子密度对于了解物理化学性能具有重要作用。Mulliken 指数分析通常用来表征分子的电荷分布，据此获得分子的定性结构信息和分子活性。

L. Feng<sup>[7]</sup>等人通过实验与理论方法研究咪唑啉衍生物在 5% NaCl 饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中对碳钢的缓蚀性能，理论方法采用量子化学方法研究咪唑啉分子的全局与局部反应活性，通过计算缓蚀剂分子的 Mulliken 指数及原子的部分电荷，得出对于咪唑啉缓蚀剂分子，活性位点主要集中在咪唑环上的 N、C 以及支链的杂原子 O 原子上，从而当缓蚀剂吸附在金属表面时，这些位置为优先的吸附位点。

二是通过分子轨道能量，一般来讲，最高占有轨道（E<sub>HOMO</sub>）表征分子的供电子能力，最低空轨道（E<sub>LUMO</sub>）表征分子的接受电子的能力。同时，能隙，即最高占有轨道与最低空轨道之差，表征活化硬度，在缓蚀剂分子的研究中，能隙越小，表明分子的极性越强，缓蚀效率越好。

J.Zhang<sup>[8]</sup>等人采用量子化学与分子力学相结合的方法研究咪唑类缓蚀剂分子的缓蚀性能。作者考察了缓蚀剂分子的前线轨道分布，对于咪唑啉类缓蚀剂分子，最高占有轨道与最低未占轨道主要分布于缓蚀剂分子的头基与侧链电负性较强的原子上；

K.Khaled<sup>[9]</sup>等人研究苯并咪唑类衍生物在硝酸溶液中对铁的缓蚀机理，作者考察三个分子（FB、PB、TB）的结构活性，通过对轨道及全局活性参量的分析，从理论上得出缓蚀剂分子的缓蚀效率高低为 TB>PB>FB。

三是偶极矩，偶极矩被广泛地用来描述分子的极性强弱。缓蚀剂分子总的偶极矩，可以反映分子整体的极性，一般来讲，偶极矩越大，缓蚀效果越好，且越倾向于化学吸附。

对于缓蚀剂单分子的研究已经取得了很多的研究成果，也具有了广泛的应用<sup>[10-15]</sup>，但是，在实际情况中，缓蚀剂分子并非使用在理想条件下，它还会受到很多外界环境的

影响,如温度、酸碱度、金属表面性质等等。因此,现在越来越多的研究人员考虑将外界环境因素加入到对缓蚀机理的研究中来。近年来,缓蚀剂的量子化学研究有了进一步的发展,I.B.Obot<sup>[13]</sup>等采用密度泛函理论中的B3LYP方法,在6-311G++(d,p)基组水平上,对苯并咪唑及其衍生物等缓蚀剂的中性分子和质子化分子进行了几何全优化,并考察液相及气相条件对分子构型及活性的影响,通过分析分子的全局参量与缓蚀效率间的相关性,得出质子化分子与实验缓蚀效率值更具相关性;由于缓蚀剂分子与金属表面相互作用,近年来研究人员更多地考虑缓蚀剂与金属表面的相互作用<sup>[16]</sup>,D. Turcio-Octega<sup>[17]</sup>等人利用密度泛函理论考察了咪唑啉类衍生物与Fe团簇的相互作用,同时结合实验方法对咪唑啉缓蚀剂的缓蚀性能进行了分析;SebastijianPeljha<sup>[18]</sup>等针对苯并三唑缓蚀剂,采用密度泛函理论研究缓蚀剂在Cu(111),Cu(100),Cu(110)及低缺陷表面的气相吸附,通过分子成键等信息,系统地研究了苯并三唑在铜金属表面的吸附机理,研究表明缓蚀剂在金属铜表面的吸附既有物理吸附,又有化学吸附。

总体上看,DFT方法在研究缓蚀剂分子结构、反应活性和构效关系等方面已取得很大成功,该方法不仅可从量子力学层次系统分析缓蚀剂的反应活性、预测其缓蚀性能,也可为解释统计力学层次和介观层次的模拟现象提供理论依据,对研究缓蚀剂分子和缓蚀效率之间的关系及缓蚀机理有重要意义。由于量子化学涉及到电子的运动状态,因此具有计算量大,目前只适合于研究单体分子或小体系的静态情况,因此该方法对于复杂体系和过程信息就显得无能为力,如系统状态随时间的演化,溶剂对缓蚀剂吸附行为的影响等。

近年来,缓蚀机理的研究从简单体系向复杂体系过渡,分子动力学模拟则是开展这类型研究的一种有效手段,可以用来分析外界因素对缓蚀剂在金属表面吸附行为的影响<sup>[19-22]</sup>,探索缓蚀剂在金属表面吸附成膜的微观机理以及阻碍腐蚀粒子扩散的能力。借助分子动力学模拟技术,我们可以细致考察缓蚀剂分子在溶液中的溶解扩散能力,分析其结合强度,比较成膜的聚集形态的差异,探索其吸附成膜机制;深入认识缓蚀剂分子在金属表面成膜改变金属表面润湿性以及膜阻碍腐蚀粒子扩散到金属表面从而抑制腐蚀的机理;从缓蚀剂吸附成膜的角度,更全面、细致、深入地理解缓蚀剂的缓蚀机理,并可为新型缓蚀剂的设计开发提供理论指导。

相比于量子化学研究,分子动力学模拟可以用来模拟更大更复杂的体系,近年来在缓蚀剂方面有了很大的应用<sup>[9, 14, 23-26]</sup>。J.Fu<sup>[27]</sup>等采用实验与分子动力学方法研究了喹啉及其衍生物在盐酸溶液中对碳钢的缓蚀性能。研究表明喹啉及其衍生物分子在液相环

境下平行吸附于金属表面,通过计算缓蚀剂分子与金属表面的相互作用能及键能预测缓蚀剂的缓蚀效率,与实验结果相一致。

缓蚀剂在使用过程中,还会考虑外界环境因素的影响,因此,近年来更多的研究人员开始考虑将外界因素(如酸碱度)加入到分子模拟中。Y. Tang<sup>[28]</sup>等采用实验与分子动力学模拟相结合的方法研究了 2-氨基-5-苯基-1,3,4-噻二唑(APT)在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1.0M HCl 中对碳钢的缓蚀性能。研究中,考虑外界酸性环境,分别考察 APT 缓蚀剂在 Fe 和阴离子体系上的吸附情况,结果表明,相比于缓蚀剂分子在氯离子表面的吸附,APT 在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子表面的吸附能更高,从而预测 APT 缓蚀剂分子在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的缓蚀性能更好,该结果与实验一致。

综合以上研究可以看出,分子模拟技术对缓蚀机理的研究目前仍然处于研究的初期阶段,该技术更多地用来研究单分子吸附行为,忽略了缓蚀剂的成膜过程。因此,深入研究缓蚀剂分子在溶液中的扩散从而吸附在金属表面成膜,从吸附成膜的角度研究缓蚀剂的缓蚀机理可以深入了解缓蚀剂分子在金属表面的成膜形态,并为未来新型分子设计提供重要的指导。

### 1.3 分子模拟技术在固/液界面的应用研究

分子动力学模拟在研究有机物分子的吸附成膜方面具有很大的优势。采用计算机模拟技术,可以准确跟踪复杂体系随时间的动态演化过程,特别是许多在实际实验中无法获得的微观细节,在分子动力学模拟中都可以方便地进行原子尺度的观察。

分子模拟技术在其他方面如表面活性剂、生物分子蛋白质等领域研究吸附问题已经取得了很多有价值的研究成果。Kornherr A.<sup>[29]</sup>等采用分子动力学模拟方法研究硅烷有机分子在氧化锌表面的吸附,并考察了溶剂不同对其吸附行为的影响规律。R. Tosaka<sup>[30]</sup>等采用分子动力学模拟方法研究不同 pH 值下,核糖体蛋白质 L2(RPL2)在硅表面的吸附。模拟结果表明当 pH 值为 7 时,蛋白质 RPL2 分子在硅表面的吸附最为紧密,并且吸附的驱动力为静电相互作用力。Z. Xu<sup>[31]</sup>等采用分子动力学模拟的方法研究组氨酸及其他三种组胺衍生物在 Au(111)表面的吸附行为,模拟结果表明,经 3ns 的 MD 模拟后,四种氨基酸分子都吸附在金属表面,且主要通过咪唑环亚氨基与羧基作用吸附在金属表面上。N.R. Tummala<sup>[32]</sup>等采用分子动力学模拟方法,研究表面活性剂分子在固液硅-水界面的吸附,模拟分析了表面活性剂在固体表面的吸附过程,并且对阴非离子表面活性剂吸附聚集形态进行了深入分析,且与实验研究结果进行了对比。



缓蚀剂分子吸附成膜的微观过程对研究缓蚀剂的缓蚀机理是非常重要的，而缓蚀剂成膜性能的好坏直接影响缓蚀剂的缓蚀效率。由于金属表面具有很强的亲水性，因此腐蚀的发生，常常发生在潮湿的环境下，而当缓蚀剂分子在金属表面吸附成膜时，一方面它吸附于表面，可以改变表面的润湿行为；另一方面，缓蚀剂分子在金属表面成膜，膜可以阻碍溶液中腐蚀粒子向金属表面的扩散，从而减缓腐蚀。因此，缓蚀剂的成膜过程及膜性能的研究对缓蚀剂抑制腐蚀至关重要。但目前的研究主要集中在缓蚀剂分子结构与缓蚀效率的关系、缓蚀剂分子的单分子吸附等方面，而对缓蚀剂金属表面的成膜过程及膜的性能研究较为匮乏。从微观角度细致研究缓蚀剂分子在溶液中的扩散及在金属表面的微观聚集行为和吸附形态，分子模拟技术可以为这一方面的研究提供有力的帮助，这对深入理解缓蚀剂的缓蚀机理及设计新型缓蚀剂分子有着重要的指导作用。

## 1.4 选题意义及研究内容

### 1.4.1 选题意义

目前有关缓蚀剂的机理研究，实验和量子化学方法已经获得了许多有价值的成果，但仍不能细致揭示缓蚀过程的详细信息，且基于实验和化学知识所推测的机理正确性也有待进一步确认。

分子模拟方法是一种从微观角度对复杂体系进行研究的有效手段，能够提供与实验相互补充的详细信息，为从微观角度考察缓蚀剂在溶液中扩散及在金属表面吸附成膜创造了条件，该技术是未来缓蚀剂领域重要的发展方向。

在实际应用的过程中，有机缓蚀剂分子会经历溶解，通过扩散吸附到金属表面聚集成膜，从而达到减缓金属表面腐蚀的目的。在缓蚀剂的使用中，会受到外界其他因素的影响，如温度、缓蚀剂浓度、缓蚀剂链长及溶液中矿化度的改变都会使缓蚀性能有很大的变化，因此研究缓蚀剂在金属表面的吸附成膜过程及膜结构的性能，同时考察外界因素对其性能的影响，可以使人们更加深入地研究缓蚀剂在金属表面成膜并抑制腐蚀的微观机理，对进一步提高缓蚀剂的效率及未来新型缓蚀剂的合成具有一定的指导意义。

鉴于此，本论文采用分子动力学模拟研究缓蚀剂分子在溶液中的扩散，分析缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜机制；其次考察缓蚀剂浓度、缓蚀剂链长、以及溶液中矿化度存在对金属表面缓蚀剂膜形态的影响，分析研究缓蚀剂自组装膜对金属表面性质的改变以及不同因素对缓蚀性能的影响，深入理解缓蚀剂膜在金属表面抑制腐蚀的机理。结

合不同因素对缓蚀剂膜性能的影响，综合分析缓蚀剂在金属表面的吸附成膜机理，对未来设计新型分子具有理论指导意义。

#### 1.4.2 研究对象

近年来，噻唑类混合物由于具有较高缓蚀性能引起科学家的广泛关注，也被广泛地应用于酸性环境中金属/合金等的防腐<sup>[33]</sup>。噻唑类缓蚀剂分子母体结构为噻唑，是含有两个氮原子和一个硫原子的五元杂环化合物，其具有较好缓蚀性能的衍生物被称为噻唑类缓蚀剂，当改变其取代基时，衍生物的缓蚀效率最高可达97%<sup>[33-35]</sup>。一直以来，该领域研究者主要采用实验方法研究了酸性环境中金属的腐蚀，对于缓蚀机理及外界因素对其吸附性能的影响了解不够深入。鉴于此，本文以噻唑类缓蚀剂为研究对象，采用分子动力学模拟方法深入考察不同因素对缓蚀剂膜性能影响，分析因素变化是膜形态与缓蚀性能的关系，通过系统的分子模拟理论研究，从吸附成膜的角度，深入理解缓蚀机理。

#### 1.4.3 研究内容

本论文主要基于计算机模拟技术，系统研究缓蚀剂浓度、缓蚀剂链长以及矿化度对缓蚀剂在金属表面的吸附构型的影响；分析缓蚀剂在固/液金属表面的吸附聚集结构，考察不同因素对吸附行为的影响规律；分析缓蚀剂膜在金属表面抑制腐蚀的微观机理。

##### (1) 浓度对缓蚀剂在金属表面缓蚀性能影响的分子动力学模拟

以噻唑类缓蚀剂分子为研究对象，研究浓度对缓蚀剂分子在铁表面吸附构型的影响，探讨不同浓度下缓蚀剂聚集膜形态的差异；分析缓蚀剂分子在金属表面的成膜机制，从缓蚀剂吸附成膜的微观角度明确缓蚀剂分子在金属表面缓蚀的机理。

##### (2) 链长对缓蚀剂在金属表面缓蚀性能影响的分子动力学模拟

选择烷基链长不同的噻唑类缓蚀剂为研究对象，构建金属表面/缓蚀剂溶液体系，采用分子动力学模拟方法研究酸性溶液中缓蚀剂分子在溶液中的扩散和在金属表面的吸附行为，探讨不同缓蚀剂结构聚集成膜形态的差异；探索缓蚀剂自组装膜对金属表面润湿性的改变，从而抑制腐蚀的机理。

##### (3) 矿化度对缓蚀剂在金属表面缓蚀性能影响的分子动力学模拟

采用分子动力学模拟方法考察无机盐离子浓度对缓蚀剂在金属表面吸附聚集结构的影响规律；分析其形成差异的原因，从缓蚀剂吸附成膜的微观角度阐明矿化度对缓蚀性能影响的机理。

## 第二章 噻唑类缓蚀剂浓度对其缓蚀性能影响的分子模拟研究

### 2.1 引言

缓蚀剂浓度对缓蚀剂的性能具有非常重要的影响，当将一定剂量的缓蚀剂投入到介质中时，缓蚀剂在金属表面吸附并形成有序的缓蚀剂自组装膜。缓蚀剂自组装膜具有致密性高、有序性好、结构稳定和覆盖度高等优点，可以有效的隔离金属表面与腐蚀介质，从而减缓金属表面的腐蚀。

实验研究结果表明<sup>[24, 36-40]</sup>，缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增加而增高，但缓蚀剂浓度存在一临界值，当高于此临界值时，缓蚀效率不再继续增加，因此，缓蚀剂的使用不宜过高，存着一定的极值。实验研究和表面分析技术表明，缓蚀剂浓度对缓蚀剂在金属表面的吸附成膜具有重要的影响，从而影响缓蚀性能，但是目前针对浓度对缓蚀剂成膜影响的相关研究较少。许多的表征手段，如电化学阻抗谱（EIS）<sup>[41-45]</sup>、拉曼光谱、X 射线光电子能谱分析（XPS）<sup>[46]</sup>、傅里叶变换红外光谱<sup>[47]</sup>等，虽然能够用来考察金属表面腐蚀形态及吸附缓蚀分子的表面形貌，但是却无法细致地观测缓蚀剂分子在金属表面的动态吸附过程并研究浓度对吸附成膜的影响规律。

近年来，分子动力学模拟被广泛地应用于探讨有机物分子的吸附行为，它可以在分子水平上提供复杂体系详细的动力学性质、体系能量及结构等相关微观信息。Tummala, N. R.<sup>[32]</sup>等人采用分子动力学模拟方法研究表面活性剂在硅表面的吸附行为及聚集形态；R.Tosaka<sup>[30]</sup>等人采用分子动力学模拟考察不同 pH 值对蛋白质分子在硅表面吸附形态的影响。这些研究表明分子动力学模拟可以被用来研究有机质在固体表面的吸附过程及吸附形态，同时考察不同因素对其吸附性能的影响。

本章节主要以噻唑类缓蚀剂分子为研究对象，考察酸性环境中缓蚀剂分子在溶液中的扩散及在金属表面的吸附成膜过程，进而研究缓蚀剂浓度对缓蚀膜形态及缓蚀性能的影响，通过分子模拟技术更进一步揭示分子在表面的吸附成膜机制。

### 2.2 模型与计算方法

本章以图 2-1 中所示的噻二唑分子为研究对象，所有分子的初始构型均由 Materials Studio 软件包构建，在研究过程中，所采用的模型由金属表面及缓蚀剂溶液层所构成。

### 2.2.1 模型构建

**金属表面的构建:** 从实验文献研究<sup>[28, 46, 48-50]</sup>可得在酸性环境中, 酸性介质会优先吸附在金属表面, 从而使金属表面带负电。因此, 本文中, 主要采用酸性介质在金属表面吸附的表面构型, 所建立的表面铁原子及酸性介质 Cl 如图 2-1 所示。

首先运用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 软件包构建 Fe 晶胞, 其晶格参数为  $a=b=c=2.8664 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , 其次将 Fe 晶胞沿着(001)面进行构建, 其表面厚度为  $10.3 \text{ \AA}$ , 利用表面构建模块构建一个表面  $8*8$  个 Fe 原子的表面体系, 其表面大小为  $x=y=22.93 \text{ \AA}$ , 最后在表面嵌入 Cl 粒子, 如图 2-1 所示。

**中间层分子的构建:** 在酸性环境中, 缓蚀剂分子以质子化形式存在于溶液中, 其构建的缓蚀剂分子结构如图 2-1 所示。采用 Materials Studio 软件包中的 Amorphous Cell 模块构建缓蚀剂分子在溶液中随机分布的无定形结构, 中间层包含有不同数目缓蚀剂分子和 1080 个水分子, 溶液层的 X、Y 方向大小与金属表面相同, 同时, 为促进体系电荷平衡, 在溶液层中加入 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ ) 补偿离子。

**吸附模型的构建:** 利用 Materials Studio 软件包中的 Build layer 命令建立吸附模型, 底层为 Fe (001)表面, 中间层为缓蚀剂分子溶液, 最上为  $60 \text{ \AA}$  的真空层, 构型如图 2-1 所示。同时在模拟过程中, 建立了 5 种不同的缓蚀剂浓度(中间层缓蚀剂分子数目为 5、10、15、20、30) 体系研究溶液中缓蚀剂浓度对缓蚀剂吸附行为的影响。

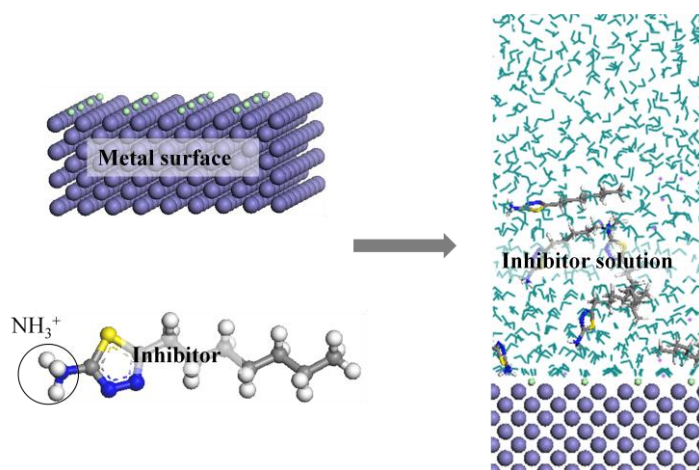


图 2-1 金属表面、缓蚀剂分子及缓蚀剂在金属表面吸附初始构型: 其中 H(White)、N(Blue)、C(Gray)、S(Yellow);

**Fig2-1 Simulation model of metal surface, inhibitor molecules and initial adsorption configuration on metal surface, H(White)、N(Blue)、C(Gray)、S(Yellow);**

## 2.2.2 模型细节

模拟过程中“冻结”体系表面的所有原子，而使溶液中分子保持与金属表面的自由相互作用。采用 COMPASS<sup>[51]</sup>力场优化缓蚀剂分子在金属界面的吸附体系，然后采用正则系综（NVT）<sup>[52]</sup>进行动力学模拟，模拟温度采用 298K，控温方法为 Andersen。缓蚀剂分子在金属界面的吸附体系中的各分子的起始运动速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生。在时间平均等效于系综平均等假设上，在周期性边界条件下运用 Velocity Verlet 算法求解牛顿运动方程。范德瓦尔斯采用 Atom Based，库仑相互作用采用 Ewald 计算。截断半径为 10 Å，总模拟时间为 2 ns，时间步长为 1fs，每隔 1000 fs 输出一次构型。

对于所有的模拟系统中，1500 ps 后，温度波动在 298±10 K 范围内，能量偏差在 0.5% 左右，表明体系已达到平衡，选择后 500 ps 进行取样平均求得统计平均值。

## 2.3 结果与讨论

在酸性溶液中，由于金属表面对缓蚀剂的吸附，缓蚀剂分子能够在溶液中发生扩散及在金属表面吸附成膜。以下首先从缓蚀剂分子的吸附构型及水分子的吸附形态说明缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜机制；其次考察缓蚀剂浓度对缓蚀剂吸附膜构型的影响，分析浓度导致缓蚀剂膜构型差异的原因，明确浓度对缓蚀剂吸附性能的影响的微观机理。

### 2.3.1 缓蚀剂在金属表面吸附行为研究

#### 2.3.1.1 缓蚀剂吸附过程

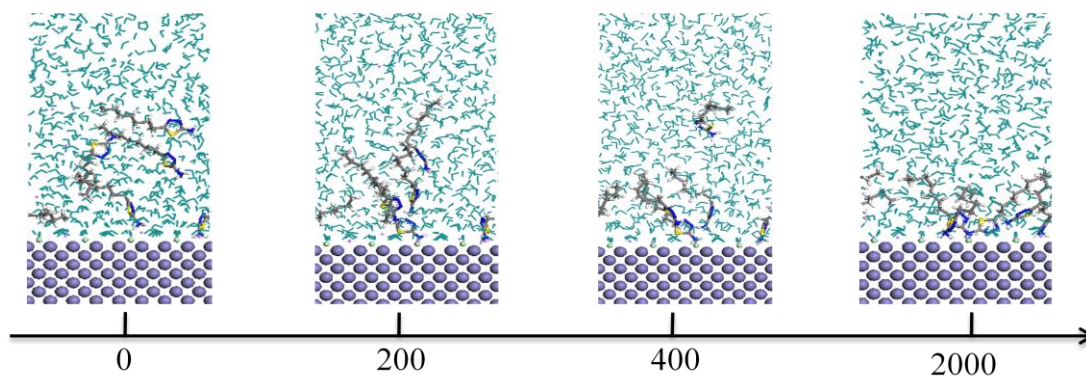


图 2-2 低浓度下缓蚀剂在金属表面吸附状态随时间的变化图

**Fig 2-2 Adsorption configuration of inhibitors on metal surface under low concentration with the change of simulation time**

缓蚀剂从溶液中分散的状态到逐渐在金属表面吸附成膜会经历一系列的过程，图

2-2 中所示的为在低浓度下缓蚀剂分子随时间变化在金属表面的吸附形态图。从图 2-2 中可以看出,五个缓蚀剂分子在 0 ps 时,随机分布在水相中,在溶剂水中呈现出杂乱无章、毫无规律的分布状态;随着时间推移,200 ps 时,一小部分缓蚀剂分子的头部有向金属表面吸附的趋向。此时,溶液中的缓蚀剂分子调整构型,使其头基靠近金属表面一边,尾链远离金属表面,为促进缓蚀剂进一步在金属表面吸附,缓蚀剂分子达到部分稳定性;400 ps 时,大部分的缓蚀剂分子吸附在金属表面,与金属表面形成稳定的吸附状态,但是,仍有少数缓蚀剂分子杂乱的分散在溶剂水分子中;随着时间的进一步推移,所有的缓蚀剂分子会驱替表面吸附的水分子,从而稳定吸附在金属表面上形成一定有序的缓蚀剂膜,其疏水尾链则与金属表面形成一定角度的倾角指向溶剂水分子中。至此,缓蚀剂分子在金属表面形成一层稳定吸附的缓蚀剂膜,从构型可以看出来随着时间的推移,由于与表面强的静电相互作用,缓蚀剂在金属表面吸附自组装成膜的时间相对较短。缓蚀剂分子会经历扩散,构型调整最终吸附到金属表面,形成具有一定有序性的缓蚀剂膜。

### 2.3.1.2 缓蚀剂在金属表面吸附构型分析

上一部分分析了缓蚀剂分子在金属表面的吸附过程,这一部分将主要从缓蚀剂在金属表面的吸附构型分析缓蚀剂在金属表面的吸附成膜机制。

#### (1) 缓蚀剂密度分布曲线

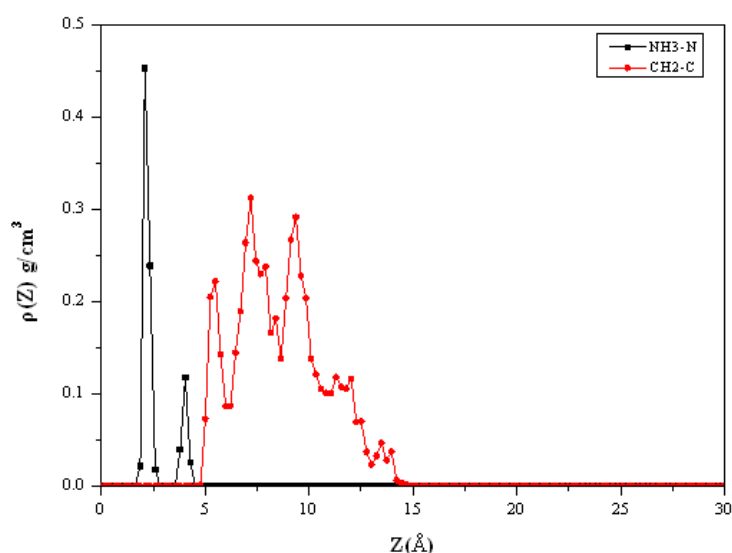


图 2-3 低浓度时缓蚀剂分子在金属表面上的密度分布曲线

**Fig 2-3 Density distribution profiles of inhibitors on surface under low concentration**

图 2-3 所示为缓蚀剂中质子化的氮原子及尾链在金属表面的密度分布曲线图。图 2-3 中黑色曲线表示的是 $-\text{NH}_3^+$ 中的 N 原子,红色曲线表示的 $-\text{CH}_2$ 的 C 原子。由图 2-3

中分析可知，N 原子在最贴近金属表面的位置出现了 2 个比较明显的波峰，说明在金属表面吸附的主要为缓蚀剂分子头基；而随着距离的增加，C 原子出现了一系列的波峰，此时缓蚀剂的疏水尾链在溶液中形成厚度约为 9.67Å 的缓蚀剂疏水层，在一定程度上隔绝水分子与金属表面的接触。从密度分布曲线中同样可以观察出缓蚀剂分子在金属表面的吸附构型，缓蚀剂分子头基吸附在金属表面，而尾链则与表面成一定的倾斜角度指向水溶液中。

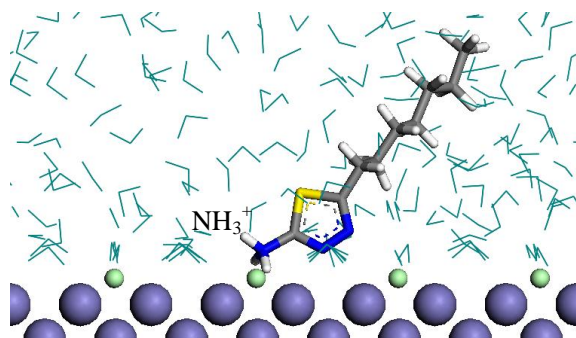


图 2-4 低浓度的缓蚀剂分子在金属表面的最终形态

**Fig 2-4 Final configuration of single inhibitor on metal surface under low concentration**

进一步地，从缓蚀剂在金属表面最终的吸附形态也可以推测出可能的缓蚀机理。图 2-4 所示为缓蚀剂分子在低浓度时在金属表面的最终吸附构型，从图 2-4 中可以看出平衡时缓蚀剂分子的头部倾向吸附在 Fe 表面上，且在溶剂水的影响下，疏水烷基长链在水溶液中发生一定程度的弯曲形变成一定的倾斜角度。缓蚀剂与金属表面的作用方式主要有以下几种：（1）静电相互作用，由于头基中存在带正电的基团-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>，将与金属表面存在静电相互作用，使-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>与金属表面紧密地结合；（2）缓蚀剂分子头基中含有 N、S 杂原子，杂原子具有较高的电负性，与 Fe 表面容易形成配位键与反馈键，会促使头基在表面吸附并有平行表面吸附的趋势，同时由于 Fe 表面带有负电荷，会在一定程度上排除电负性较强的原子，在这两种相互作用下，使缓蚀剂的头基倾斜吸附在金属表面上；（3）疏水尾链作用，疏水尾链形成一层指向溶液的疏水膜，同时由于烷基链受水分子作用的影响，在水的作用下烷基长链会扭曲变形。因此缓蚀剂分子的缓蚀机制可能有两种：① 覆盖活性位点，缓蚀剂分子的头基与金属表面紧密吸附，覆盖了其表面的活性位点，使其无法与腐蚀离子接触，减缓了腐蚀速率；② 保护膜的形成，疏水烷基与 Fe 表面形成一定吸附角的保护膜，该层膜致密有序并能够在金属与溶液之间起到隔离作用，使腐蚀介质中的腐蚀离子很难克服该层膜的阻碍而向金属表面转移，起到减缓腐蚀的作用，这与实验中所推测的机理一致<sup>[53, 54]</sup>。

### 2.3.2 不同浓度对缓蚀剂在金属表面吸附构型的影响

在这一部分的讨论中，主要研究不同浓度下缓蚀剂分子在金属表面的吸附构型，同时密度分布曲线、缓蚀剂分子平均占有面积等参量将被用来考察浓度对其构型的影响。

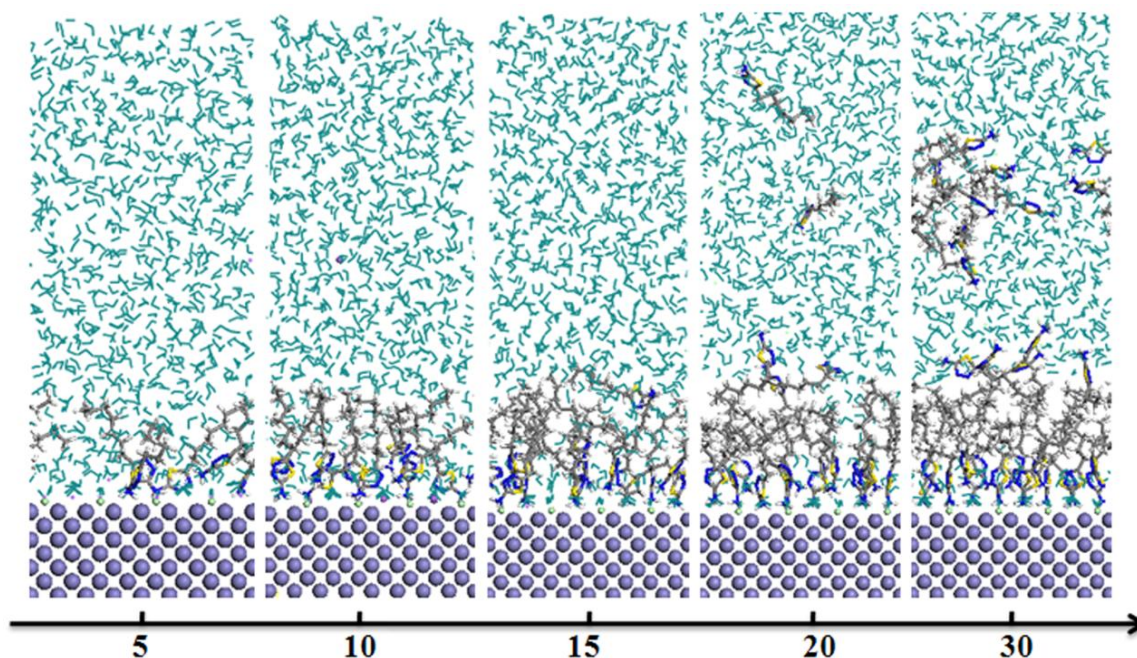


图 2-5 不同浓度下缓蚀剂分子在金属表面的最终吸附形态

**Fig2-5 Final Snapshots of inhibitor molecules on a metal surface at five different concentrations**

图 2-5 所示为缓蚀剂在不同的浓度下（缓蚀剂分子个数为 5,10,15,20,30）在金属表面吸附的最终吸附构型。从图 2-5 中可以看出当缓蚀剂分子的个数为 5 时，此时缓蚀剂分子头基全部吸附于金属表面，而烷基链伸向溶液中，但由于缓蚀剂分子的数量较少，只覆盖金属部分表面，仍有一部分水分子吸附在金属表面，但此时缓蚀剂并未完全覆盖金属表面；当缓蚀剂分子的个数为 10 或 15 时，更多的缓蚀剂分子吸附在金属表面，形成一层规整有序的缓蚀剂分子自组装单层膜，致密性明显比低浓度缓蚀剂分子高，更能有效阻碍腐蚀介质向金属表面的转移，明显减缓腐蚀；随着缓蚀剂浓度的进一步增加，会发现缓蚀剂的吸附构型出现一些不同于低浓度时的现象。如当浓度达到 20 时，一方面大部分缓蚀剂分子吸附在金属表面成自组装单层膜；另一方面，少部分缓蚀剂分子吸附在自组装单层膜上，推测其可能是由于缓蚀剂分子间的范德瓦尔斯力导致的，并且有部分缓蚀剂分子杂乱地分散在上层水溶液中，说明金属表面所吸附的缓蚀剂分子已经达到饱和状态；随着缓蚀剂分子浓度继续增大为 30 时，缓蚀剂分子首先在金属表面吸附成饱和的缓蚀剂自组装单层膜，多余的缓蚀剂分子会在溶液中聚集成胶束，此胶束的形状似球状，尾链指向球心，而头部指向球面。



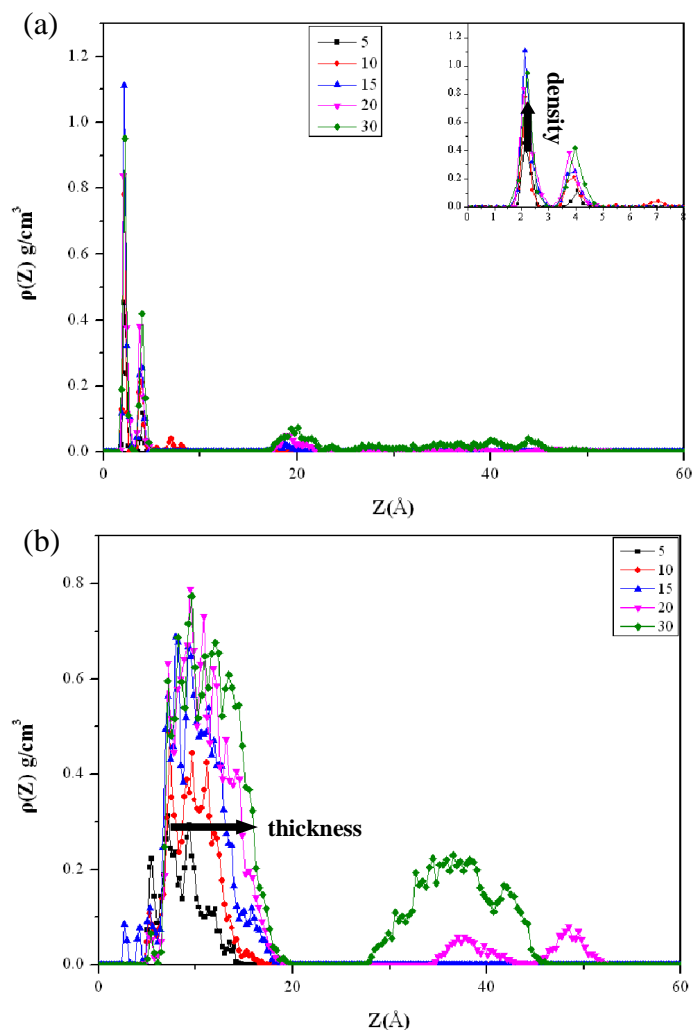


图 2-6 不同浓度下缓蚀剂分子在表面的密度分布曲线: (a)  $-\text{NH}_3$  中 N 原子; (b) 疏水尾链中 C 原子;

**Fig 2-6 Density profiles for inhibitor on metal surface at different concentrations: (a) N atoms of  $-\text{NH}_3$ ; (b) C atoms of hydrophobic tail chain.**

从不同浓度下的缓蚀剂分子构型可以看出，随着缓蚀剂分子数目的增加，缓蚀剂分子会在表面吸附聚集成致密有序的自组装膜，但是当缓蚀剂浓度继续增大时，缓蚀剂分子首先在金属表面达到饱和吸附形成一层有序的自组装膜，而多余的缓蚀剂分子会在溶液中发生聚集形成团簇，此时表面的单层膜并未发生很大的变化。

进一步地，我们采用 Z 方向密度分布曲线细致地考察了不同浓度下缓蚀剂在表面的吸附行为，在此处，将垂直于金属表面的方向设置为 Z 方向，且在曲线中金属表面处设置为零点。图 2-6 (a)和 2-6 (b)所示的分别为缓蚀剂头基 $-\text{NH}_3^+$ 中的 N 原子及疏水尾链中 C 原子垂直于金属表面的密度分布曲线图，其右上角所示的图形为距金属表面 10 Å 内密度分布曲线的放大效果图。

从图 2-6 中分析可知，N 原子主要分布在距金属表面 2.0 Å 到 4.5 Å 范围内，而与此同时，C 原子主要分布在距金属表面 4.5 Å 到 20.0 Å 范围内，此数据表明缓蚀剂分子

的头基紧密地吸附在金属表面，疏水链插入指向溶液中，此时缓蚀剂分子在表面形成了一层疏水的缓蚀剂膜。更进一步，从图 2-6 (a)中可以看出，随着缓蚀剂浓度从 5 增加到 30 时，金属表面的 N 原子密度逐渐增大；同时，从图 2-6 (b)中可以看出，疏水尾链所构成的缓蚀剂疏水膜随着缓蚀剂浓度的增加，厚度逐渐加厚，此研究结果表明随着浓度的增加，表面吸附的缓蚀剂分子数目逐渐增大，且疏水膜逐渐增厚。另外，当缓蚀剂浓度增加到 20 及 30 时，从图 2-6 (a)和 2-6 (b)中可以看出有部分缓蚀剂分子分布在溶液中。

同时，通过缓蚀剂自组装膜的致密度来分析缓蚀剂分子在表面的吸附构型，自组装膜的致密度通过吸附缓蚀剂分子在金属表面的平均占有面积来表征。一般来讲，单个缓蚀剂分子在金属表面的占有面积越小，表明表面吸附缓蚀剂分子的数目越多，缓蚀剂致密性变强。经过计算分析，当缓蚀剂浓度从 5 增加到 30 时，单个缓蚀剂分子在金属表面吸附的平均占有面积分别为  $1.05 \text{ nm}^2$ ,  $0.53 \text{ nm}^2$ ,  $0.38 \text{ nm}^2$ ,  $0.33 \text{ nm}^2$  和  $0.33 \text{ nm}^2$ 。这些计算结果表明，表面吸附的缓蚀剂膜将会随着缓蚀剂浓度的增加而逐渐变致密，并且当其浓度达到一临界值（在此文个数为 20）时，吸附的缓蚀剂膜致密性将保持不变。

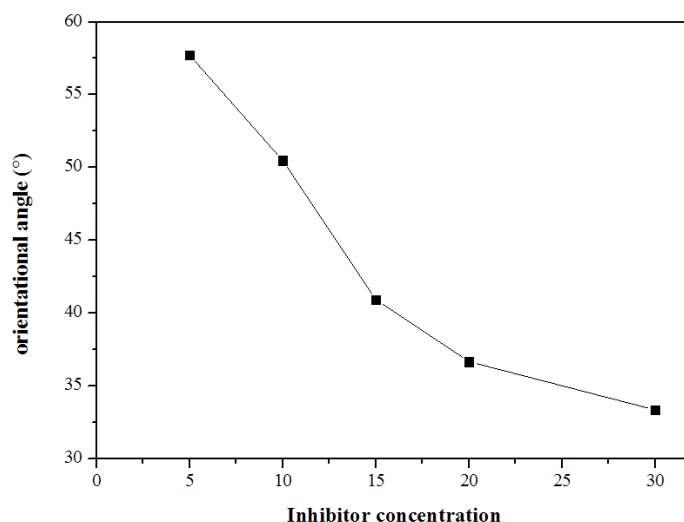


图 2-7 不同缓蚀剂浓度下缓蚀剂分子的取向角分布曲线

**Fig 2-7 Orientation angles of the adsorbed inhibitor molecules on surface at different concentration**

随着缓蚀剂分子浓度的增加，表面缓蚀剂分子结构的有序性也会相应的变化。图 2-7 所示为不同浓度下缓蚀剂分子与 Z 方向夹角的分布曲线。取向角是指缓蚀剂分子的烷基链与金属表面法线之间的夹角。从图 2-7 中可以很明显的看出，在缓蚀剂分子个数为 5 时，缓蚀剂分子与法线方向的夹角为  $57.72^\circ$ ，此时缓蚀剂分子的尾链近似趋向表面平行。而随着缓蚀剂分子浓度的增大，取向角逐渐减小，说明在浓度逐渐增大的过程中，由于表面吸附的数目逐渐增加，缓蚀剂分子会逐渐变的趋向于垂直于表面，也即表面上分子

的占有面积逐渐减小。这种变化会有利于缓蚀剂分子更加紧密的排列，使得缓蚀剂分子膜的吸附更加致密有序，从而起到更有效阻碍腐蚀离子扩散的作用，进而提高缓蚀效率。

综合以上密度分布曲线、平均占有面积、取向角等构型参数结果分析，可以得出随着缓蚀剂浓度的增大，更多的缓蚀剂分子将吸附到金属表面形成缓蚀剂膜从而阻碍腐蚀介质与金属表面的接触。当缓蚀剂浓度达到一定的临界值时，金属表面将形成致密完整的缓蚀剂膜，此时，进一步的增加缓蚀剂将对金属表面吸附的缓蚀剂膜无影响，多余的缓蚀剂将会发生聚集并在溶液中形成胶束。相应地，缓蚀效率将会保持不变，主要由于缓蚀效率取决于缓蚀剂膜的厚度、致密性等，而胶束对缓蚀效率几乎无影响。本文所模拟的缓蚀剂浓度对缓蚀性能的影响结果与所报道的实验结果保持一致<sup>[55]</sup>。

### 2.3.3 不同浓度对缓蚀剂在金属表面吸附过程的影响

从不同浓度缓蚀剂在金属表面的吸附构型可以看出，缓蚀剂在低浓度及高浓度情况下主要存在两种类型的吸附形态。因此，以下主要以两种不同浓度（分子个数为 10 和 30）为例，研究不同浓度下，形成吸附构型差异的原因及驱动力。

图 2-8 所示的为两种浓度下缓蚀剂在金属表面吸附构型随模拟时间进行的变化图。在低浓度下，初始时缓蚀剂分子随机地分布在溶液中，此时由于基底表面与缓蚀剂分子强的相互作用<sup>[8]</sup>，距离金属表面较近的缓蚀剂分子在前 100 ps 时将会优先吸附在金属表面，相同的吸附信息也可以从两种浓度下缓蚀剂分子在不同时间间隔内的密度分布曲线图（图 2-9）上得出。从图 2-9 (a)中可以看出，前 100 ps 内，在距金属表面 2.13 Å 处出现一明显的峰值，表明在最初始的模拟时，缓蚀剂分子头基在金属表面形成一层吸附层。随着模拟时间从 100 ps 到 2000 ps，缓蚀剂分子将会在溶液中扩散，并同时自发地调整自身的吸附构型使得头基朝向金属表面而疏水尾链倾斜向水溶液中。正是由于缓蚀剂分子这种的运动方式，使得缓蚀剂分子在金属表面的占有面积大大减少，从而使更多的缓蚀剂分子可以吸附在未被占有的金属表面形成缓蚀剂膜层。相应地，随着时间的运移，从密度分布曲线图 2-9 (a)上可以看出第一个峰的密度值从 0.46 g/cm<sup>3</sup> 增加到 0.78 g/cm<sup>3</sup>。因此，在低浓度时，缓蚀剂分子将会经历扩散、构型调整及吸附，并最终在金属表面形成有序的缓蚀剂膜。

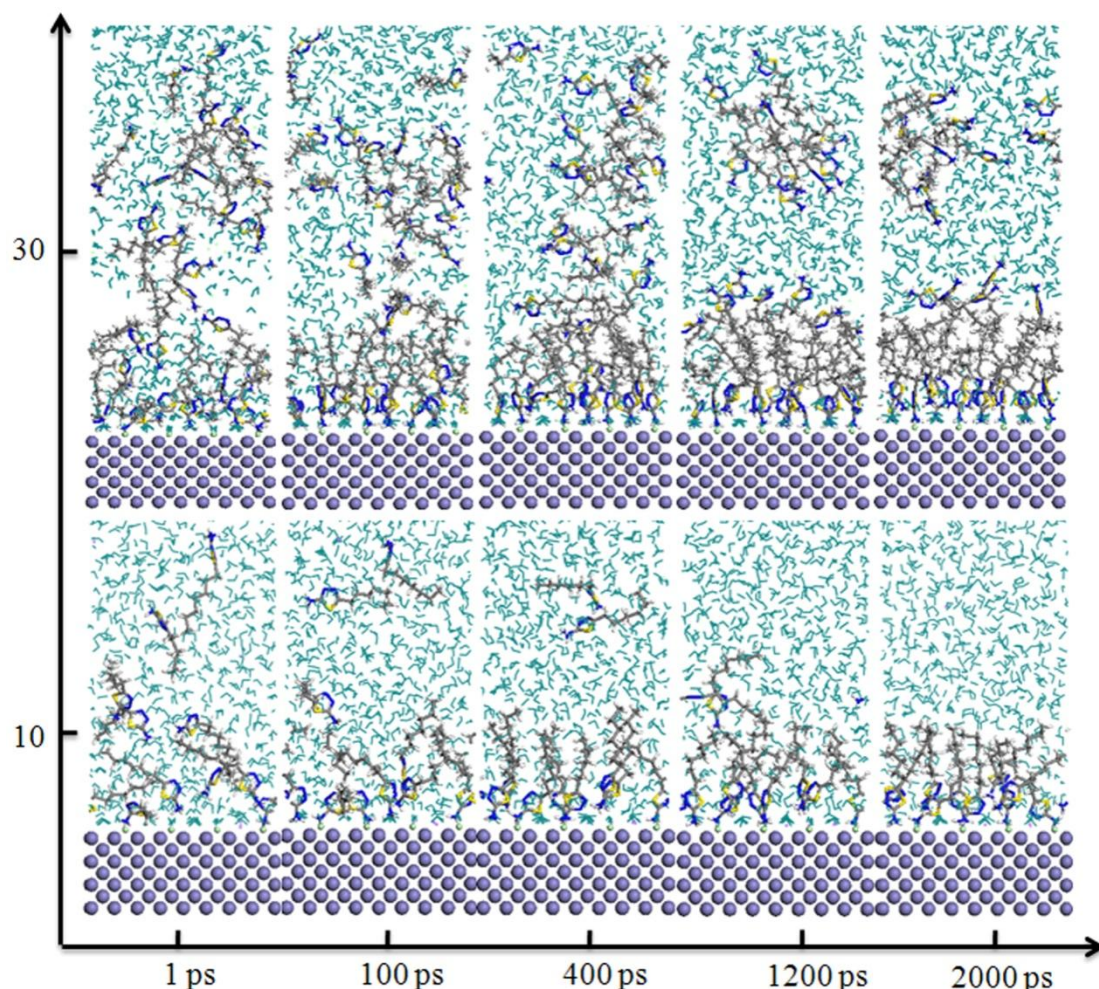


图 2-8 两种缓蚀剂浓度下缓蚀剂分子在金属表面吸附构型随模拟时间变化图

**Fig 2-8 Snapshots of the inhibitor on a metal surface at two different concentrations for different simulation times**

在高浓度时( $n=30$ ), 吸附过程与低浓度时略有不同。相似地, 在模拟开始时, 所有的缓蚀剂分子随机地分布在溶液中, 随着模拟的进行, 可以看到部分缓蚀剂分子调整构型使得头基吸附在金属表面, 同时形成与低浓度时相似的自组装膜, 从图 2-9 (b)中可以看出, N 原子的分布在距金属表面  $0 \text{ \AA}$  到  $10 \text{ \AA}$  也证实了相应的吸附构型。同时, 也可以观测到少量的缓蚀剂分子吸附在那些已吸附在金属表面的自组装膜上, 这种现象的存在是由于缓蚀剂分子间的非键相互作用所造成的, 从图 2-9 (b)中可以看出这部分缓蚀剂分子主要分布在距离金属表面  $15 \text{ \AA}$  到  $25 \text{ \AA}$  之间。更进一步的, 从吸附过程图 2-8 中可以看出, 随着模拟的进行, 一些缓蚀剂分子将会发生聚集并在溶液中形成胶束, 结合图 2-9 (b)中数据, 得出在高浓度时形成的胶束主要分布在  $30 \text{ \AA}$  到  $50 \text{ \AA}$  的区域范围。

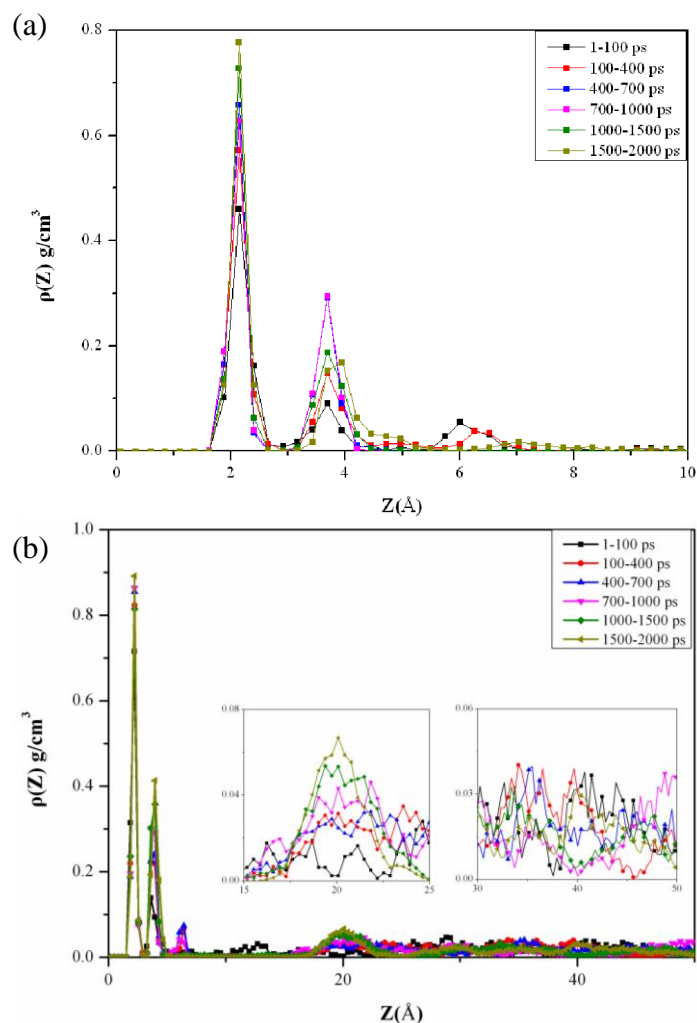


图 2-9 两种浓度下缓蚀剂在不同时间间隔内在金属表面的密度分布曲线图：(a) 分子个数为 10; (b) 分子个数为 30.

**Fig 2-9 Density profiles for inhibitor on metal surface at two different concentrations for different simulation times: (a)  $n=10$ ; (b)  $n=30$**

由以上吸附过程的分析，可以推测得出缓蚀剂在金属表面上的吸附行为主要取决于两种类型的相互作用：一类是缓蚀剂分子与表面的相互作用，一类是缓蚀剂分子间的疏水相互作用。当缓蚀剂使用浓度较低时，缓蚀剂分子与金属表面的相互作用在缓蚀剂的吸附过程中起主要作用，从而促使缓蚀剂分子在金属表面的吸附。随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂分子在表面的吸附量将达到饱和，表面被完全覆盖时，吸附了缓蚀剂膜的金属表面与溶液中缓蚀剂的相互作用将会大大减弱，之后的吸附过程中，缓蚀剂分子间的疏水作用将会起主要作用，导致了部分缓蚀剂分子吸附在缓蚀剂膜层上，另一部分在溶液中团聚。

### 2.3.4 不同浓度下缓蚀剂的缓蚀机理

由以上的分析可知，缓蚀剂的吸附构型在很大程度上取决于缓蚀剂浓度，但目前对于不同浓度下缓蚀剂的缓蚀机理并不十分明确。接下来的讨论将主要从吸附角度研究缓蚀剂的缓蚀性能，从三个方面驱替表面水分子的能力、缓蚀剂膜对水分子的限制能力、以及缓蚀剂膜的吸附强度及吸附稳定性解释缓蚀机理。

#### 2.3.4.1 驱替表面水分子的能力

当缓蚀剂分子吸附在金属表面时，会取代表面的水分子而吸附，一般来讲，当金属表面存在水分子层时，多易发生腐蚀现象，而如果表面的水分子被缓蚀剂分子全部取代，腐蚀的发生将会在很大程度被抑制。因此，表面水分子被驱替能力是影响缓蚀性能非常重要的因素。

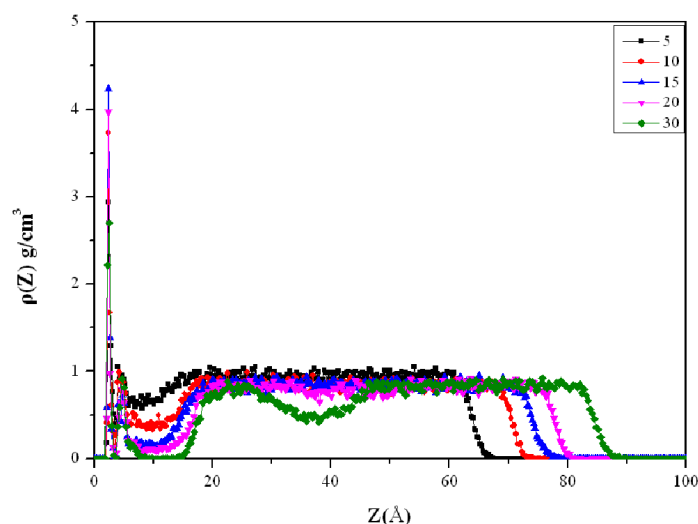


图 2-10 不同浓度下水分子的密度分布曲线

**Fig 2-10 Density profiles for oxygen atom of water on metal surface at different concentrations**

图 2-10 所示的为不同浓度下水分子的密度分布曲线图。从图 2-10 中可以看出，在距离表面约 2.13 Å 处存在一个最强的峰值，该峰值的密度远远大于体相中水分子的密度值。在距离表面稍远处，水分子的密度值明显减弱，这表明大部分的水分子被缓蚀剂分子所取代，且在该范围内形成缓蚀剂膜。进一步，图 2-10 中，随着缓蚀剂浓度增加，距离表面 20 Å 范围内的密度值逐渐减小，表明更多的水分子被缓蚀剂驱替而远离金属表面，所形成的缓蚀剂膜也更致密，因此缓蚀效率将会提高。

一般来讲，缓蚀剂具有高的缓蚀效率，最理想的状态为金属表面水分子被完全取代。然而，从图 2-10 中可以看出无论缓蚀剂浓度为多少，第一峰值一直存在，结果表明在金属表面的水分子不能被缓蚀剂分子完全取代。残余的表面水分子对缓蚀性能具有怎样

的影响？在此，以缓蚀剂浓度为 30 时为例进行细致的考察分析。在模拟过程中，水分子在体系中的运动变化可以通过均方位移（Mean square displacement, 简称 MSD）来表征。均方位移原理如(2-1)表示：

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

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。均方位移随时间的变化曲线称为均方位移曲线。腐蚀介质粒子的 MSD 曲线的坡度可反映粒子在缓蚀剂膜中运动迁移的能力，曲线越陡，其迁移能力越强，相反曲线越平缓，则表示其迁移能力越弱。

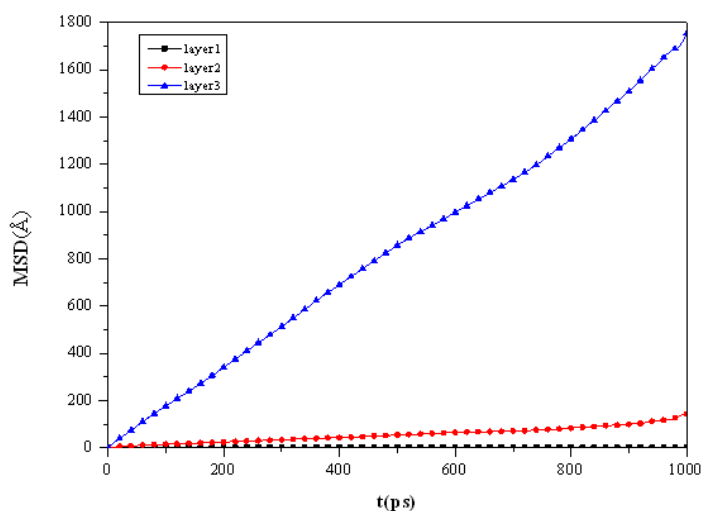


图 2-11 高浓度下金属表面不同层水分子扩散运移的 MSD 曲线

**Fig 2-11 Density profiles for oxygen atoms of water on metal surface at concentration of 30 for different simulation time**

将模拟体系中水分子分为三层进行考察，(i) 金属表面界面水为第一层；(ii) 缓蚀剂膜层中的为第二层；(iii) 体系中的水分子为第三层。图 2-11 所示的为高浓度时金属表面不同层水分子在模拟后 100 ps 的 MSD 曲线，第一层用黑线表示，第二层用红线表示，第三层用蓝线表示。从图 2-11 中可以看出，第一层水分子的坡度最小，远远小于其他两水分子层的斜率，说明该层水分子的迁移能力相对来说相当弱，近乎不发生迁移与扩散，此时水分子层处于被“锁定”的状态，几乎无运动能力。相应地，相比于缓蚀剂膜及体相中的水分子具有较高的迁移腐蚀粒子运动的能力，而界面水分子具有较弱的迁移力，这将会在很大程度上降低溶液中的腐蚀离子的迁移速率，对腐蚀的发生几乎没有影响，因此，界面水分子的存在对缓蚀性能影响不大。

通过以上分析可以看到，随着缓蚀剂浓度的增加，驱替表面水分子的数目增多，吸

附的缓蚀剂膜密度增大，在很大程度上提高缓蚀效率，同时相比于缓蚀剂膜及体相中水分子，界面水分子对缓蚀性能影响不大。

#### 2.3.4.2 缓蚀剂膜抑制水分子的能力

从以上分析可知，缓蚀剂在吸附的过程中需驱替水分子，然而当缓蚀剂分子在金属表面吸附后，在表面及缓蚀剂膜中仍存在少量水分子，从 2.3.4.1 分析知，由于表面的强束缚作用，界面水分子对缓蚀性能影响不大。然而，缓蚀剂膜中的水分子存在一定的迁移能力，且水分子可在缓蚀剂膜中形成许多水分子通道，这些通道将会促使腐蚀粒子经通道到达金属表面。因此，缓蚀剂膜中水分子迁移速率越低，形成通道的可能性减少，将会很大程度上减少体相中腐蚀粒子与金属表面腐蚀粒子的交换，抑制腐蚀过程的发生。因此，接下来主要考察不同浓度下水分子在缓蚀剂自组装膜中的扩散系数。

通过计算，随着缓蚀剂浓度从 5 增加到 20，水分子在四种缓蚀剂膜中的扩散系数分别为  $2.8 \times 10^{-11}$ ,  $2.4 \times 10^{-11}$ ,  $1.9 \times 10^{-11}$ ,  $0.067 \times 10^{-11}$  和  $0.056 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 。从计算结果可知，所有缓蚀剂膜中水分子的扩散系数都远远小于体相中水分子的扩散系数值( $2.3920 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )<sup>[56]</sup>，这表明缓蚀剂膜的存在可以有效的抑制水分子的运动；其次，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂膜中水分子的扩散系数值越来越小，表明高浓度下，缓蚀剂的缓蚀性能更好。

#### 2.3.4.3 缓蚀剂膜的吸附强度及稳定性

以上分析结果表明，水分子的动力学性能对不同浓度下的缓蚀性能具有很重要的影响。同样地，缓蚀剂膜性能对缓蚀性能也具有非常重要的作用，在接下来的这部分中，缓蚀剂膜的两种主要性能：缓蚀剂膜的吸附强度及吸附稳定性，将被用来考察研究浓度对缓蚀性能的影响。

缓蚀剂与表面的相互作用能可以用来表征缓蚀剂膜的吸附强度。相互作用能可以用以下公式如(2-1)表示<sup>[57]</sup>：

$$E_{\text{inhibitor/surface}} = \frac{E_{\text{total}} - (E_{\text{inhibitor}} + E_{\text{surface}})}{N_{\text{inhibitor}}} \quad (2-2)$$

式中  $N_{\text{inhibitor}}$  表示缓蚀剂分子个数， $E_{\text{inhibitor/surface}}$  表征相互作用能， $E_{\text{inhibitor}}$  和  $E_{\text{surface}}$  分别被用来表征单个缓蚀剂分子及表面所具有的能量， $E_{\text{total}}$  指整个体系所具有的总能量，同时，非键相互作用中的范德瓦尔斯相互作用能  $E_{\text{vdw}}$  及静电相互作用能  $E_{\text{ele}}$  也被分别计算，计算结果如表 2-1 所示。

表 2-1 不同浓度下缓蚀剂分子与表面的相互作用能



**Table 2-1 Interaction energies between inhibitor molecule and metal surface at different concentrations**

Inhibitor concentration	5	10	15	20	30
$E_{\text{total}}$ (Kcal/mol)	-1169.18	-1236.91	-1283.78	-1768.37	-1778.29
$E_{\text{vdw}}$ (Kcal/mol)	-12.9601	-7.3836	-8.6082	-7.1793	-6.5698
$E_{\text{elc}}$ (Kcal/mol)	-1156.22	-1229.52	-1283.78	-1761.19	-1771.72

表 2-1 中，所有的相互作用能均为负值，表明缓蚀剂分子与金属表面间存在相互吸引力；其次，随着缓蚀剂浓度增大，缓蚀剂分子与表面的相互作用的绝对值逐渐增大，表明缓蚀剂分子与表面的吸附强度加大，从而使缓蚀剂膜吸附更加稳定。众所周知，缓蚀剂膜的吸附强度是决定缓蚀效率非常重要的参量，一般而言，缓蚀剂膜吸附强度越大，缓蚀效率越高。因此，从缓蚀剂膜吸附强度角度分析可知，在高浓度下的缓蚀剂分子膜具有更高的缓蚀效率。

缓蚀剂膜的自扩散系数可以被用来衡量缓蚀剂膜在金属表面的动态稳定性，缓蚀剂膜在金属表面自扩散越快，表明缓蚀剂膜具有较快的热运动，将会形成较多的空腔与孔道，加速腐蚀粒子在膜中的扩散进程并使其运动到金属表面，从而促进腐蚀的发生。

以下我们计算了不同浓度下缓蚀剂膜的自扩散系数。随着浓度的增加，5 种缓蚀剂膜的自扩散系数分别为  $1.31 \times 10^{-12}$ ,  $0.97 \times 10^{-12}$ ,  $0.87 \times 10^{-12}$ ,  $0.61 \times 10^{-12}$  和  $0.61 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，计算结果表明，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂膜在金属表面的自扩散系数先减少后保持稳定，因此，从缓蚀剂膜自扩散的角度来说，高浓度下的缓蚀剂膜将具有较高的缓蚀效率。

综合以上水分子及缓蚀剂膜的动态性能分析可知，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂的缓蚀效率增加，而高浓度下缓蚀剂具有较高的缓蚀性能主要归因于以下三个因素：表面水分子被驱替后形成更加致密的缓蚀剂膜，缓蚀剂膜中水分子较弱的迁移能力减少了腐蚀粒子间的交换速率，以及缓蚀剂膜自身的高稳定性及致密性。

通过考察浓度对缓蚀剂分子在金属表面吸附行为的影响，可以推测随着浓度变化，缓蚀剂的缓蚀性能与缓蚀剂吸附的直接关系如图 2-12 所示。

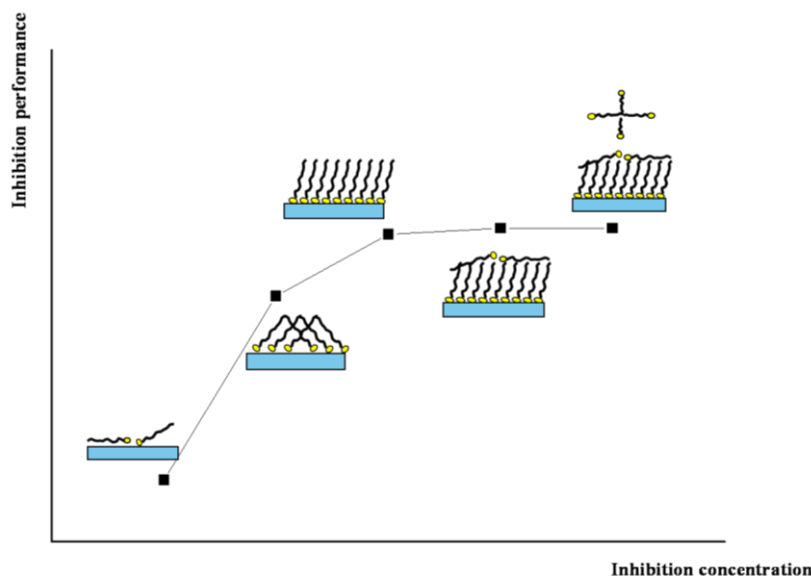


图 2-12 缓蚀性能随缓蚀剂浓度变化的示意图

**Fig 2-12 Schematic diagram of change between inhibition performance and inhibitor concentration**

从图 2-12 中可以看出,当缓蚀剂分子的浓度较低时,缓蚀剂分子吸附在金属表面,并且烷基链不规则地排列在溶液中,此时低浓度的缓蚀剂膜并未完全覆盖金属表面,缓蚀效率相对较低;当缓蚀剂分子的浓度逐渐升高但未达到使缓蚀剂分子的临界胶束浓度时,缓蚀剂分子在金属表面吸附,其烷基链有序且取向角减小,对表面的覆盖度进一步的提高,相应地缓蚀效率增加;当缓蚀剂浓度继续增大到其临界胶束浓度时,金属表面会形成稳定、规整、有序的自组装单层膜,缓蚀效率达到最大;而当缓蚀剂分子的浓度继续增大时,金属表面吸附的缓蚀剂分子已到达饱和状态,无法吸附在金属表面的缓蚀剂分子由于范德瓦耳斯力的作用吸附在缓蚀剂自组装单层膜上,由于表面吸附数目的饱和性,此时缓蚀性能将不会继续增大;当缓蚀剂分子的浓度继续增大时,金属表面所吸附的缓蚀剂分子已到达饱和状态,溶液中剩余的缓蚀剂分子达到其临界胶束浓度,多余的缓蚀剂分子一部分由于范德华力的作用吸附在缓蚀剂膜表面,还有大部分在上层溶液中发生团聚作用,形成“球状”的团簇结构,并且缓蚀剂分子的头部指向球面,而缓蚀剂分子的烷基链指向球心,缓蚀性能不会继续增大。

## 2.4 小结

本章采用分子动力学模拟的方法研究缓蚀剂在金属表面的吸附成膜机制,考察了浓度对缓蚀剂分子在金属表面吸附的影响,进一步从缓蚀剂吸附构型,吸附过程形成原因及浓度对缓蚀性能的影响机理三方面深入分析。其主要结论如下:

(1) 缓蚀剂分子从溶液中扩散并到金属表面吸附聚集会经历一系列的过程，最初缓蚀剂分子随机地分布在溶液中，其次缓蚀剂分子会经历扩散，构型调整最终吸附到金属表面，形成具有一定有序性的缓蚀剂膜。

(2) 当缓蚀剂分子吸附到金属表面时，缓蚀剂分子由于发生质子化及电负性大的原子的存在，会在表面发生吸附作用，主要有以下三种：① 静电作用，即质子化的分子与带负电的表面之间的相互作用；② 电负性大的原子和金属表面之间的键，由于 N、S 等原子具有强的电负性，与金属表面易形成配位键或反馈键，使金属表面能与缓蚀剂分子形成稳定的结合；③ 疏水尾链的作用，疏水烷基链受到头部及极性官能团的牵引逐渐向金属表面吸附，与金属表面形成一定角度的倾角，同时有利于隔绝水分子与金属表面的接触。

(3) 浓度对缓蚀剂在金属表面的吸附构型具有重要的影响，从密度分布曲线、平均占有面积、取向角等参数结果分析，可以得出随着缓蚀剂浓度的增大，更多的缓蚀剂分子将吸附到金属表面形成缓蚀剂膜，从而阻碍腐蚀物质与金属表面的接触。当缓蚀剂浓度达到一定的临界值时，金属表面将形成致密完整的缓蚀剂膜，此时，进一步的增加缓蚀剂将对金属表面吸附的缓蚀剂膜几乎没有影响，多余的缓蚀剂将会发生聚集并在溶液中形成胶束。

(4) 浓度影响缓蚀剂在金属表面上的吸附行为主要取决于两种类型的相互作用：一种是缓蚀剂与表面的相互作用，另一种是缓蚀剂分子间的疏水相互作用。

(5) 从水分子及缓蚀剂膜的动态性能分析可知，高浓度下缓蚀剂具有较高的缓蚀性能，归因于以下三个方面：表面水分子被驱替后形成更加致密的缓蚀剂膜，缓蚀剂膜中水分子弱的迁移速率减少了腐蚀粒子间的交换速率，以及缓蚀剂膜自身的高稳定性及致密性。

### 第三章 噻唑类缓蚀剂链长对其缓蚀性能影响的分子模拟研究

#### 3.1 引言

在缓蚀剂膜形成的过程中，缓蚀剂分子头基将会与金属表面结合，尾链则背离表面分布在溶液中，缓蚀剂膜的构型在很大程度上取决于缓蚀剂分子本身的结构，如缓蚀剂头基、官能团类型、链长等。

近年来，针对缓蚀剂链长的研究取得了很大进展，Luis S.<sup>[58]</sup>等研究发现 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉类化合物的缓蚀性能比母体分子的性能更好，并且烷基链的长度以及缓蚀剂在碳钢表面的聚集状态决定了缓蚀剂的缓蚀性能；Zhang J.<sup>[8]</sup>等采用量子化学与分子动力学模拟相结合的方法考察缓蚀剂链长不同时，缓蚀剂的分子活性，以及单个缓蚀剂在金属表面的吸附构型。虽然量子化学与分子动力学模拟在分子结构对缓蚀性能的影响方面取得一定的进展，但是有关缓蚀剂链长不同时，缓蚀剂在金属吸附成膜过程及吸附形态的研究却相对较少。

本章节主要以不同链长噻唑类缓蚀剂分子为研究对象，从缓蚀剂吸附成膜角度考察酸性环境中链长对缓蚀剂分子在金属表面吸附形态的影响，分析缓蚀剂吸附结构，缓蚀剂成膜厚度等参数，进一步考察缓蚀剂通过改变金属表面润湿性，达到缓蚀的目的，深入理解缓蚀剂链长对缓蚀性能影响的缓蚀机理。

#### 3.2 模型与计算方法

表 3-1 中所示为不同链长的噻二唑类缓蚀剂分子，分子的所有初始构型均由 Materials Studio 5.0 软件包构建。

表 3-1 5 种噻二唑类缓蚀剂的分子结构  
Table3-1 Conformations for five thiadiazole inhibitors

分子结构	分子名称	缩写	缓蚀效率 <sup>[35]</sup>
	2-amino-5-propyl-1-3-4-thiadiazole	A	81%
	2-amino-5-pentyl-1-3-4-thiadiazole	B	83%
	2-amino-5-heptyl-1-3-4-thiadiazole	C	86%
	2-amino-5-undecyl-1-3-4-thiadiazole	D	95%
	2-amino-5-tridecyl-1-3-4-thiadiazole	E	82%

### 3.2.1 模型构建

#### 3.2.1.1 吸附构型的体系构建

此部分体系构建与第二章中相似，不同之处在于，由上一章节的模拟研究可知，缓蚀性能随着缓蚀剂浓度的增加而增加，存在最佳的使用浓度，为使在缓蚀剂在模拟的过程中更好地吸附在表面，我们选择缓蚀剂个数为 15 来研究缓蚀剂链长对缓蚀剂膜性能的影响。

**金属表面的构建:**运用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 5.0 软件包构建 Fe 晶胞，其晶格参数为  $a=b=c=2.8664 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，其次将 Fe 晶胞沿着(001)面进行切割，其表面厚度为  $10.3 \text{ \AA}$ ，利用表面构建模块构建一个表面  $8*8$  个 Fe 原子的表面体系，其表面大小为  $x=y=22.93 \text{ \AA}$ ，最后在表面嵌入酸性粒子，如图 2-1 所示。

**中间层分子的构建:**在酸性环境中，缓蚀剂分子以质子化形式存在于溶液中，其构建的缓蚀剂分子结构如图 2-1 所示。采用 Materials Studio 5.0 软件包中的 Amorphous Cell 模块构建缓蚀剂分子在溶液中的随机分布的无定形结构，中间层包含有 15 个缓蚀剂分子和 1080 个水分子，溶液层的 X、Y 方向大小与金属表面相同。同时，为使体系电荷平衡，在溶液层中加入补偿离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ )。

**吸附模型的构建:**利用 Materials Studio 5.0 软件包中的 Build layer 命令建立吸附模型，底层为 Fe(001)表面，中间层为缓蚀剂分子溶液，为最上为  $60\text{\AA}$  的真空层，如图 2-1 所示。在模拟过程中，中间溶液层中所建立的缓蚀剂分子为不同链长的分子。

#### 3.2.1.2 润湿模型构建

为了考察缓蚀剂在金属表面吸附后，缓蚀剂膜对金属表面润湿性的改变，构建了水团簇/缓蚀剂膜/金属表面体系。体系具体的构建方法在结果与讨论中进行细致描述。

### 3.2.2 模拟细节

模拟过程中“冻结”体系表面的所有原子，而使溶液中分子保持与金属表面的自由相互作用。采用 COMPASS<sup>[51]</sup>力场优化缓蚀剂分子在金属界面的吸附体系，然后采用正则系综 (NVT)<sup>[52]</sup>进行动力学模拟，模拟温度采用 298 K，控温方法为 Andersen。缓蚀剂分子在金属界面的吸附体系中的各分子的起始运动速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生。在时间平均等效于系综平均等假设上，在周期性边界条件下运用 Velocity Verlet 算法求解牛顿运动方程。范德瓦尔斯采用 Atom Based，库仑相互作用采用 Ewald 计算。

截断半径为 10 Å，总模拟时间为 2 ns，时间步长为 1fs，每隔 1000 fs 输出一次构型。

对于所有的模拟系统中，1500 ps 后，温度波动在 298±10 K 范围内，能量偏差在 0.5% 左右，表明体系已达到平衡，选择后 500 ps 进行取样平均求得统计平均值。

### 3.3 结果与讨论

缓蚀剂分子结构不同，在很大程度上会影响缓蚀剂膜的吸附形态，相应地，缓蚀剂膜形态的不同，导致缓蚀剂分子在金属表面的缓蚀效率存在差异。接下来，本文主要从缓蚀剂分子的吸附构型、缓蚀剂分子膜性能以及链长不同导致金属表面润湿性的差异进行讨论。

#### 3.3.1 链长对缓蚀剂分子的吸附构型影响

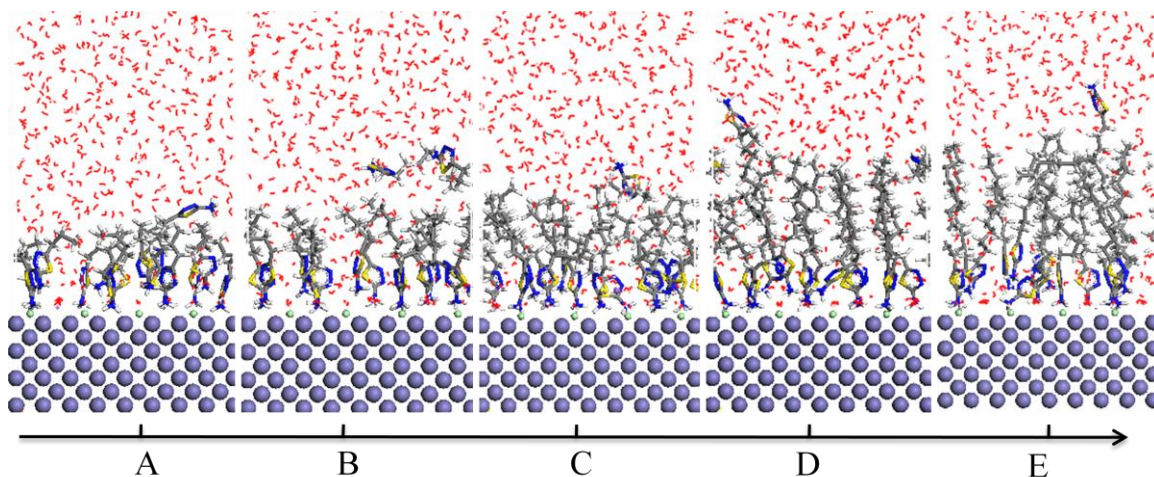


图 3-1 缓蚀剂链长不同时缓蚀剂膜在金属表面的最终吸附形态

**Fig3-1 Final Snapshots of inhibitor on metal surface with different alkyl chain length**

图 3-1 所示的为缓蚀剂链长不同时，缓蚀剂膜在金属表面的最终吸附形态。从图 3-1 中可以看出，不同链长的缓蚀剂分子都可以驱替水分子从而在金属表面吸附形成缓蚀剂膜。在缓蚀剂分子链长较短时，如缓蚀剂分子 A，虽然缓蚀剂分子在金属表面吸附，由于缓蚀剂链具有一定的刚性，链与链之间并未很好交织，因此未对表面形成完整的覆盖，缓蚀剂膜较为疏松，此时体相溶液与金属表面之间仍然存在通道，以水为载体的腐蚀介质粒子将通道向 Fe 表面扩散，从而引起表面的腐蚀；随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀剂链的柔性增加，缓蚀剂长链之间开始交织，如缓蚀剂分子 B 和 C，此时，缓蚀剂膜将会完整地覆盖金属表面，大大地减少溶液与金属表面的接触，阻碍了腐蚀粒子的运动。

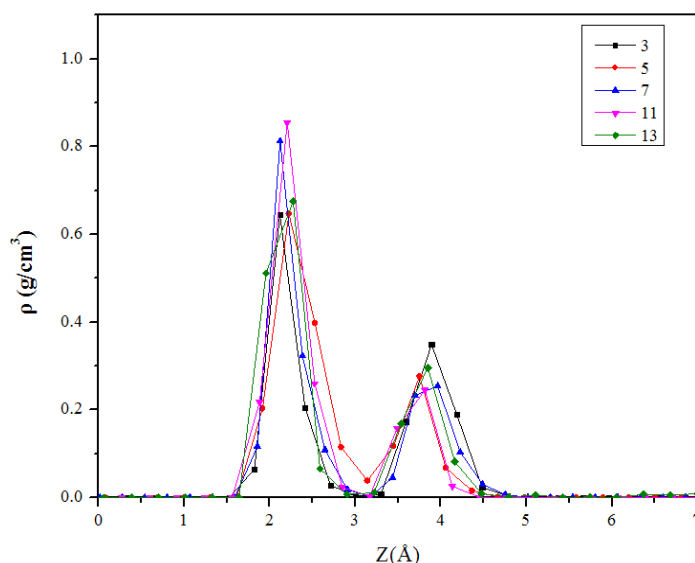


图 3-2 缓蚀剂链长不同时缓蚀剂头基中氮原子的密度分布曲线图

**Fig3-2 Density distribution profiles of inhibitor on metal surface with different alkyl chain length**

为了更为细致描述不同缓蚀剂分子在金属表面的吸附构型，我们分析了缓蚀剂分子的密度分布曲线图。图 3-2 所示为缓蚀剂分子头基中氮原子的密度分布曲线图，同样地，将垂直于金属表面的方向设置为 Z 方向，金属表面处设置为零点。从图 3-2 中可以看出，缓蚀剂分子在金属表面吸附，N 原子在距离表面 2.2 Å 处密度相对较大，这可能是金属表面对其强的吸附导致的，随着表面吸附原子的增多，缓蚀剂分子与表面的吸附强度减弱，导致部分缓蚀剂分子头基稍微远离金属表面，形成如图 3-2 所示的第二层 N 原子数据的密度分布图。

缓蚀剂分子链长不同，在金属表面吸附成自组装膜时也会有所不同。采用缓蚀剂分子在金属表面的取向角考察缓蚀剂分子的吸附构型。取向角指缓蚀剂分子烷基链中第一个碳原子与最后碳原子的连线与金属表面法线之间的夹角。图 3-3 所示的为不同烷基链长的缓蚀剂分子与表面的取向角关系图。从图 3-3 可以看出，所有缓蚀剂分子在金属表面倾斜吸附，其吸附角度在 30 到 50 度范围内；随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀剂分子在金属表面的倾斜角逐渐减小，这可以归因于缓蚀剂链的增长，缓蚀剂分子之间的相互作用及空间位阻效应的存在，使得缓蚀剂分子的空间占有面积减少，缓蚀剂的吸附角度相应减小，也即缓蚀剂分子在表面的占有面积逐渐减小。这种变化有利于缓蚀剂分子更加紧密的排列，使得缓蚀剂分子膜的吸附更加致密有序。缓蚀剂膜可以更有效阻碍腐蚀离子扩散，进而提高缓蚀效率。

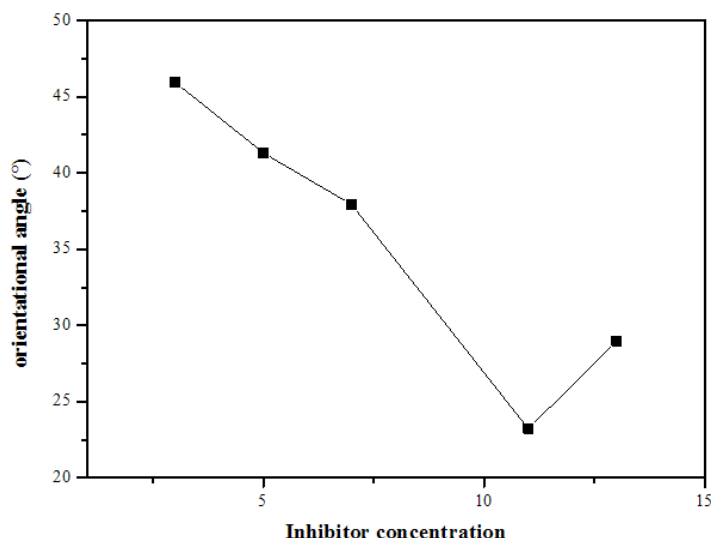


图 3-3 缓蚀剂链长不同时缓蚀剂分子在金属表面的取向角

**Fig3-3 Orientation angle of inhibitor molecules on metal surface with different alkyl chain length**

从图 3-3 中也可以看出，在缓蚀剂分子尾链长为 13 时，缓蚀剂分子的取向角相比于链长为 11 的取向角要大，说明此时缓蚀剂分子的尾链在表面弯曲较为厉害，造成该现象的主要原因为此时缓蚀剂链长较长，链的柔性较好，尾链除了与其他缓蚀剂分子链间相互交织，本身也会发生弯曲，从而使得缓蚀剂分子与金属表面法线方向夹角变大，链的有序性较弱，从而导致缓蚀剂膜的性能较差。

### 3.3.2 缓蚀剂链长对缓蚀性能的影响

缓蚀剂分子结构不同，会导致缓蚀剂分子本身性能的不同。缓蚀剂膜在金属表面具有好的缓蚀效率主要取决于两个方面：1) 提高缓蚀剂膜的吸附稳定性；2) 提高缓蚀剂膜的厚度。当缓蚀剂膜具有较高的致密性及较厚的膜层时，将会在很大程度上阻隔腐蚀粒子与金属表面的接触，从而起到阻碍腐蚀发生的目的。接下来，我们将主要考察缓蚀剂膜在金属表面的吸附强度以及缓蚀剂膜的厚度。

#### 3.3.2.1 缓蚀剂与表面的吸附强度

缓蚀剂与表面的相互作用用来表征缓蚀剂膜的吸附强度。相互作用能可以用以下公式如(3-1)表示<sup>[57]</sup>：

$$E_{\text{inhibitor/surface}} = \frac{E_{\text{total}} - (E_{\text{inhibitor}} + E_{\text{surface}})}{N_{\text{inhibitor}}} \quad (3-1)$$

式中  $N_{\text{inhibitor}}$  表示缓蚀剂分子个数； $E_{\text{inhibitor/surface}}$  表征相互作用能； $E_{\text{inhibitor}}$  和  $E_{\text{surface}}$  分别表征单个缓蚀剂分子及金属表面所具有的能量； $E_{\text{total}}$  指整个体系所具有的总能量，同时，范德瓦尔斯力  $E_{\text{vdw}}$  及静电相互作用能  $E_{\text{ele}}$  也被计算，所计算的相互作用能列在表



3-2 中。

表 3-2 不同链长下缓蚀剂分子与表面的相互作用能

**Table 3-2 Interaction energies between inhibitor molecule and metal surface with different alkyl chain length**

Chain length	A	B	C	D	E
$E_{\text{total}}$ (Kcal/mol)	-1443.84	-1506.7	-1583.78	-1587.46	-1528.96
$E_{\text{vdw}}$ (Kcal/mol)	-6.91363	-9.42436	-8.60823	-8.8763	4.273283
$E_{\text{elc}}$ (Kcal/mol)	-1436.93	-1497.27	-1583.78	-1578.59	-1533.23

从表 3-2 可以看出，所有的相互作用能为负值，表明缓蚀剂分子与金属表面间存在相互吸引力；其次，随着缓蚀剂分子链长的增加，缓蚀剂分子与表面的相互作用的绝对值逐渐增大，表明缓蚀剂分子与表面的吸附强度逐渐增大，从而使缓蚀剂膜吸附更加稳定；但当缓蚀剂分子烷基链长为 13（分子 E）时，缓蚀剂分子的吸附能减少。众所周知，缓蚀剂膜的吸附强度是决定缓蚀效率非常重要的参量，一般而言，缓蚀剂膜吸附强度越大，缓蚀效率越高。因此，从缓蚀剂吸附能的角度得出如下结论，随着缓蚀剂烷基链长的增加，缓蚀剂分子吸附强度增加，缓蚀效率提高；但当缓蚀剂分子链长增大到 11（分子 D）时，此时缓蚀剂分子的吸附强度大于链长为 13（分子 E）时的吸附强度，缓蚀剂分子 D 的缓蚀效率大于分子 E，表明对于烷基链，并非碳原子的数目越多，缓蚀效率越好，而是存在最佳的原子数，缓蚀剂分子烷基链长为 11 时，缓蚀效率最高，得出的结果与实验结果一致<sup>[35]</sup>。

### 3.3.2.2 缓蚀剂膜厚度的变化

缓蚀剂分子缓蚀性能的提高，与缓蚀剂分子在金属表面成膜的厚度具有很大的关系，缓蚀剂膜越厚，越易隔离金属表面与腐蚀介质接触，因此，缓蚀剂膜厚度可以被用来考察缓蚀剂对金属的保护性能。

缓蚀剂分子成膜厚度可以根据缓蚀剂分子在金属表面的密度分布曲线进行计算，因此，首先我们考察缓蚀剂分子烷基链在金属表面的密度分布曲线。图 3-4 所示的为缓蚀剂分子烷基链的密度分布曲线图。

从图 3-4 中可以看出缓蚀剂分子烷基链在金属表面主要分布在 3.5 Å 到 22.2 Å 之间，结果表明缓蚀剂分子可以在金属表面形成一定的膜层，从而隔绝溶液中腐蚀粒子与金属表面的接触，达到缓蚀的目的。其次，为了更为细致地考察膜厚度随缓蚀剂分子链长增加的变化，我们根据密度分布曲线图 3-4 中所示的中线位置计算缓蚀剂膜的厚度，缓蚀

剂膜厚度随链长的变化如图 3-5 所示。

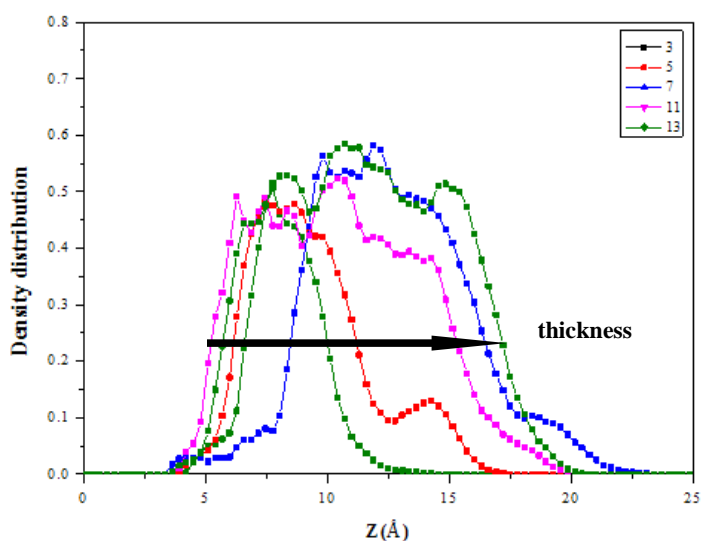


图 3-4 缓蚀剂分子烷基链在金属表面密度分布曲线图

**Fig3-4 Density distribution profiles of alkyl chain of inhibitor on metal surface with different alkyl chain length**

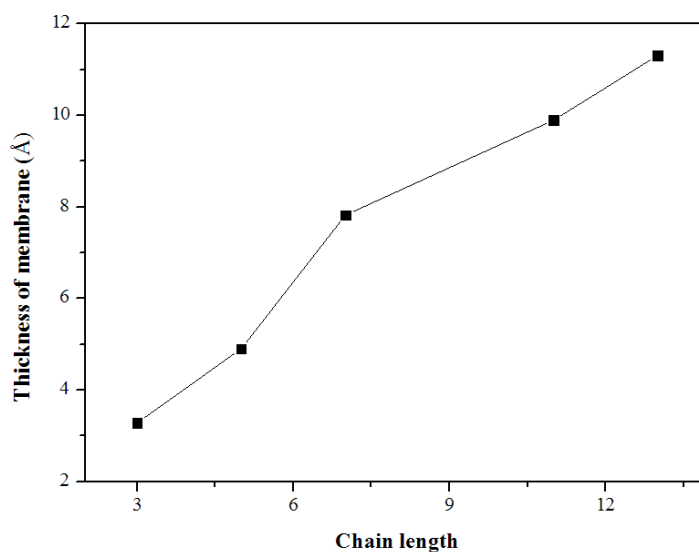


图 3-5 金属表面缓蚀剂膜厚度随缓蚀剂链长变化曲线图

**Fig3-5 Thickness of inhibitor film on metal surface with different alkyl chain length**

从图 3-5 中可以看，当缓蚀剂链长为 3（分子为 A）时，缓蚀剂分子在金属表面所形成的膜厚度为 3.28 Å；随着缓蚀剂链长的增加，在金属表面所形成的缓蚀剂膜厚度逐渐增大，当链长为 13 时，此时相应地缓蚀剂膜厚度增加到 11.31 Å。

综合以上结合强度以及膜厚度分析表明，随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀效率增加归因于缓蚀剂与金属表面的结合强度的增加，以及缓蚀剂在金属表面形成的膜厚度增加。

### 3.3.3 改变金属表面润湿性研究

为了更为直观地考察缓蚀剂链长不同对金属表面缓蚀性能的影响，我们考察了缓蚀剂膜对金属表面润湿性的改变能力。实验研究结果表明，金属表面具有较强的亲水性，而腐蚀的发生往往是在潮湿等液相环境中，金属表面吸附水层将会很大程度上促进腐蚀的发生。当缓蚀剂分子在金属表面形成膜层时，将会隔绝腐蚀介质与表面的接触。同时，缓蚀剂膜的吸附改变金属表面润湿性，使得金属表面发生润湿翻转，改性后的表面将会使得水分子的吸附大大的减少，从而达到保护金属表面的目的。因此，接下来，我们主要考察了不同链长的缓蚀剂膜对于金属表面润湿性的改变能力。

#### 3.3.3.1 金属表面润湿体系构建

润湿性体系的构建主要包括两个方面，一是缓蚀剂分子在金属表面自组装膜的构建；其次是水团簇的构建。

**缓蚀剂自组装膜表面：**在 MS 软件的数据库中调取 Fe 结构，沿(0 0 1)晶向切厚度为 10.3 Å 的周期性单元。然后，采用五种烷基链不同的缓蚀剂自组装膜修饰铁表面，每个自组装膜由 90 个烷基链组成，放置在一个排列有序的无缺陷的 12×12 的方阵中，2.3.3 节中的研究表明，当金属表面被缓蚀剂分子完全覆盖后，缓蚀剂分子在金属表面的最小占有面积为 0.33 nm<sup>2</sup>。自组装膜表面的维度是  $x = 68.79 \text{ \AA}$ ,  $y = 68.79 \text{ \AA}$ 。

其次，对缓蚀剂在金属表面的自组装膜进行分子动力学模拟，从而使缓蚀剂膜在金属表面达到最优状态，模拟过程中，仍然采用 COMPASS 力场，NVT 系综，温度为 298K，范德华和库仑相互作用分别用 Atom Based 和 Group Based 方法计算，截断半径为 10 Å，模拟 500 ps，步长选择 1.0 fs。

**水团簇结构：**首先利用 MS 软件构建水分子结构，然后利用 Amorphous cell 模块构建水的无定型组织结构。然后运用 Build Nanostructure 工具构建一个包含 310 个水分子的纳米水滴结构。

然后，并将该水滴分别置于动力学模拟后的单层膜表面上，得到模拟所需的初始构型（如图 3-6 所示），此外将水滴放置在裸露未改性金属表面，考察未改性的金属表面润湿性。

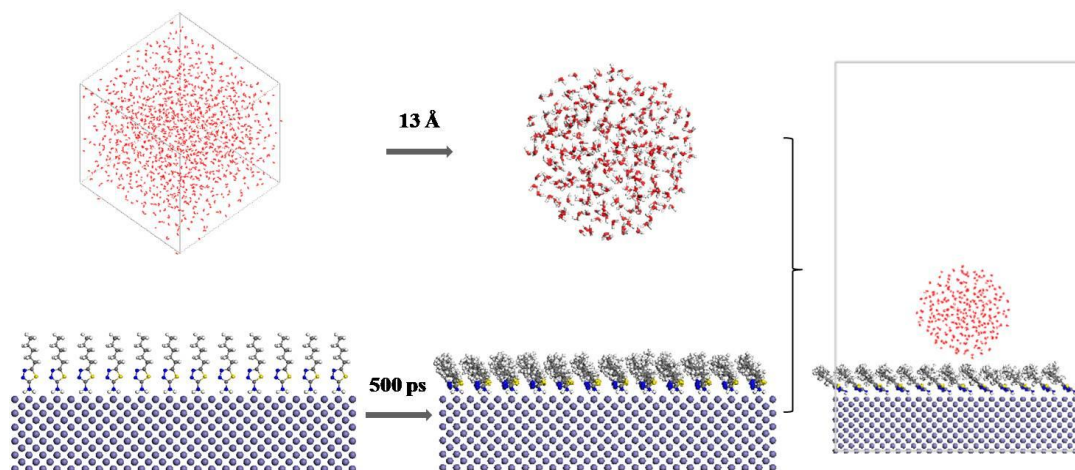


图 3-6 水滴在缓蚀剂分子改性自组装金属表面的吸附的初始构型

**Fig 3-6 The initial configuration of water droplets on the inhibitor self-assembled monolayers**

模拟过程中，固定金属表面所有原子的坐标，运用 Minimizer 工具中的 Smart 方法对体系进行结构优化，正则系综(NVT)的分子动力学(MD)模拟通过 Discover 模块完成，模拟温度为 298 K，采用 Andersen 控制温度，起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生，在周期性边界条件和系综平均等假设基础上，运用 Velocity Verlet 算法求解牛顿运动方程。采用 Atom Based 方法计算范德华作用，截断半径为 1.25 nm(spline width: 0.30 nm, buffer width: 0.10 nm)，库仑相互作用通过 Ewald 方法进行计算。模拟时间为 1 ns，步长 1.0 fs，每 1000 fs 记录一次体系的轨迹信息，共输出 1000 帧。

### 3.3.3.2 结果与讨论

通过动力学模拟，得到如图 3-7 所示的平衡结构，从图中我们可以看出，水滴在不同的自组装膜表面上的吸附形态有着很大的差异。在金属表面未吸附缓蚀剂分子时，表面具有较高的亲水性，水分子几乎全部吸附于金属表面，随着缓蚀剂分子的吸附，表面发生润湿翻转，并且随着缓蚀剂链长的增加，金属表面的疏水性越强。润湿结果表明，当金属表面吸附缓蚀剂分子时，缓蚀剂分子膜的存在使得金属表面发生润湿翻转，成为疏水性的表面，而疏水性表面将很大程度上抑制水分子与表面的接触，从而起到保护表面的作用。进一步地，计算了水滴在各个自组装膜表面的润湿角，如表 3-3 所示。从表 3-3 中可以看出，水滴在不同自组装膜表面的接触角顺序为  $A < B < C < D < E$ 。由此我们可以判断，随着缓蚀剂烷基链长的增加，水分子在不同金属表面的润湿角逐渐增大，这几种自组装膜表面润湿性从亲水性向疏水性发生改变。由本节前面分析可知，随着缓蚀剂链长的增加，水分子在金属表面的接触角减小，表面缓蚀性能逐渐增大。

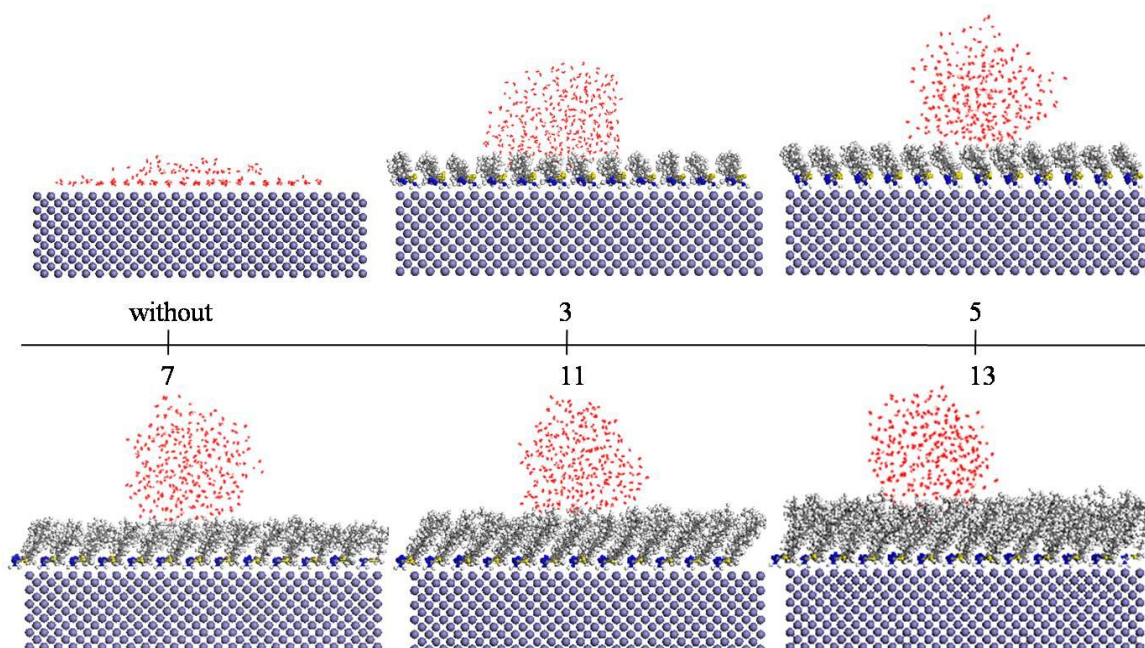


图 3-7 水滴在不同链缓蚀剂膜表面的吸附形态

Fig 3-7 The adsorption configuration of water droplet on SAMs with different alkyl chain length

表 3-3 不同链长下水分子在缓蚀剂自组装膜表面的润湿角

Table 3-3 Contact angle water droplets on inhibitor self-assembled monolayers on metal surface

链长	without	A	B	C	D	E
$\theta$ (水湿角)	33.1	75.9	81.3	89.1	92.3	92.5

因此，综合以上分析可知，缓蚀剂分子在金属表面的吸附使得金属表面润湿性发生翻转，且润湿性的改变能力与缓蚀剂分子烷基链长存在很大关系，链长越长，金属表面疏水性越强，缓蚀性能越好。

通过考察浓度对缓蚀剂分子在金属表面吸附行为的影响，可以推测随着缓蚀剂链长的变化，缓蚀剂的缓蚀性能与缓蚀剂吸附的直接关系如图 3-8 所示。从图 3-8 中可以看出，当缓蚀剂分子链长较短时，缓蚀剂分子吸附在金属表面，但由于缓蚀剂链较短，链与链之间并未进行很好的交织，因此并未对表面形成完整的覆盖，缓蚀剂膜相对疏松，此时体相溶液与表面之间仍存在通道，以水为载体的腐蚀粒子将经过膜内空隙向 Fe 表面扩散，从而引起表面的腐蚀；随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀剂链的柔性增加，缓蚀剂长链之间开始交织(如缓蚀剂分子 B 和 C)，此时，缓蚀剂膜将会完整地覆盖金属表面，将很大程度上减少溶液与金属表面的接触，阻碍腐蚀粒子的运动。但随着链长的继续增加，缓蚀剂分子在金属表面的有序性减弱，同时分子与表面的吸附强度减弱，相应的缓蚀效率可能会部分减小。此结果表明，缓蚀剂分子的烷基链长并非越长越好，具有一定

的最佳值。

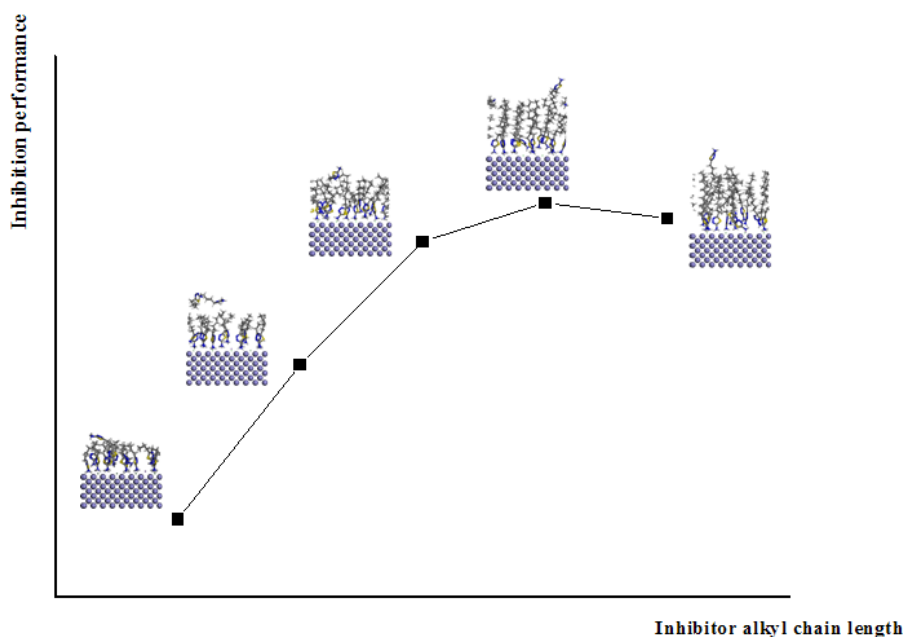


图 3-8 链长变化时缓蚀剂在金属表面的吸附形态与缓蚀效率关系图

Fig 3-8 The relationship of inhibitor film and inhibition performance with different chain length

### 3.4 结论

本章节主要采用分子动力学模拟，从缓蚀剂吸附的角度，考察了链长对缓蚀剂分子在金属表面吸附成膜的影响规律；通过吸附强度、缓蚀剂膜厚度等参量分析缓蚀剂烷基链长对缓蚀性能的影响；并进一步考察当缓蚀剂分子在金属表面吸附成自组装膜时，缓蚀剂链长对金属表面润湿性的改变能力。主要结论如下：

(1) 缓蚀剂分子可以在金属表面吸附，且随着缓蚀剂链长增加，缓蚀剂分子在金属表面的覆盖度增加，缓蚀剂膜有序性增强。

(2) 从缓蚀剂膜与表面的结合强度以及缓蚀剂膜厚度分析表明，随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀效率增加可能归因于缓蚀剂与金属表面的结合强度逐渐增大，并且缓蚀剂在金属表面形成的膜厚度增厚等这两种主要原因。

(3) 缓蚀剂分子在金属表面的吸附使得金属表面润湿性发生翻转，且润湿性的改变能力与缓蚀剂分子烷基链长存在很大关系，链长越长，金属表面疏水性越强，缓蚀性能越好。

(4) 综合以上分析可以得出，缓蚀剂分子在金属表面的缓蚀效率随着烷基链长的增加逐渐增大，但是并非一直增加，而存在最佳的碳原子数目，对于本论文所采用的缓蚀剂分子而言，当烷基链长为 11，缓蚀效率最好。

## 第四章 矿化度影响下噻唑类缓蚀剂缓蚀性能的分子模拟研究

### 4.1 引言

在前两章中，研究了缓蚀剂浓度以及缓蚀剂分子结构对缓蚀剂吸附性能的影响。除了这两个本质因素，缓蚀剂在使用的过程中会受到其它很多外界因素的影响，特别是温度、溶液 pH 值、盐浓度等。由于地层、油套管等腐蚀环境的复杂性，存在矿化度高、盐碱性等问题，因此缓蚀剂在复杂的腐蚀环境中应具有耐盐性能。

腐蚀环境中盐浓度对缓蚀剂的缓蚀性能具有重要的影响，苏克松等<sup>[59]</sup>人针对高矿化度地层水对钻采设备的腐蚀，研究了缓蚀剂加量、温度、pH、复配剂种类等各种因素对缓蚀剂性能的影响。实验研究结果表明，随着盐浓度的增加，其缓蚀性能减少，并在某一数值呈最小值，随着盐浓度的继续增大，缓蚀性能存在上升的趋势。为了更为细致地考察这一过程，我们利用分子动力学模拟从微观角度揭示盐离子浓度对缓蚀性能的影响，且分子动力学模拟已成功地应用于矿化度对分子构型影响的研究当中<sup>[60, 61]</sup>。

因此，在本章节中，主要考察溶液中的盐离子浓度对缓蚀剂分子在金属表面吸附构型的影响，进一步分析吸附构型的变化对缓蚀性能的影响，并深入解释其对性能的影响机制。

### 4.2 模型与计算方法

为了考察溶液中盐离子浓度对缓蚀剂性能的影响，我们选择固定的缓蚀剂浓度，根据第二章第三章的研究过程，为使得在未加入盐离子时金属表面被全部覆盖，我们选择中间层缓蚀剂分子个数为 20 时的体系研究。中间层溶液中分别加入缓蚀剂分子、水分子以及 NaCl 离子，考察盐离子浓度为 0、5、10、15、20、25、30 时，金属表面缓蚀剂吸附构型的差异。

具体的模型构建与模拟细节可参考第二章 2.2 中的模型构建与模拟细节。

### 4.3 结果与讨论

溶液中所存在的盐离子浓度不同，会在很大程度上影响缓蚀剂膜的吸附形态，相应地，缓蚀剂膜形态不同将导致缓蚀剂分子的缓蚀性能存在差异。接下来，本章主要从吸附构型出发，细致研究盐浓度对缓蚀剂膜的影响；分析盐浓度导致膜形态变化的原因，

并进一步考察膜形态变化对于缓蚀剂缓蚀性能的影响机理。

#### 4.3.1 不同盐浓度下缓蚀剂分子的吸附构型

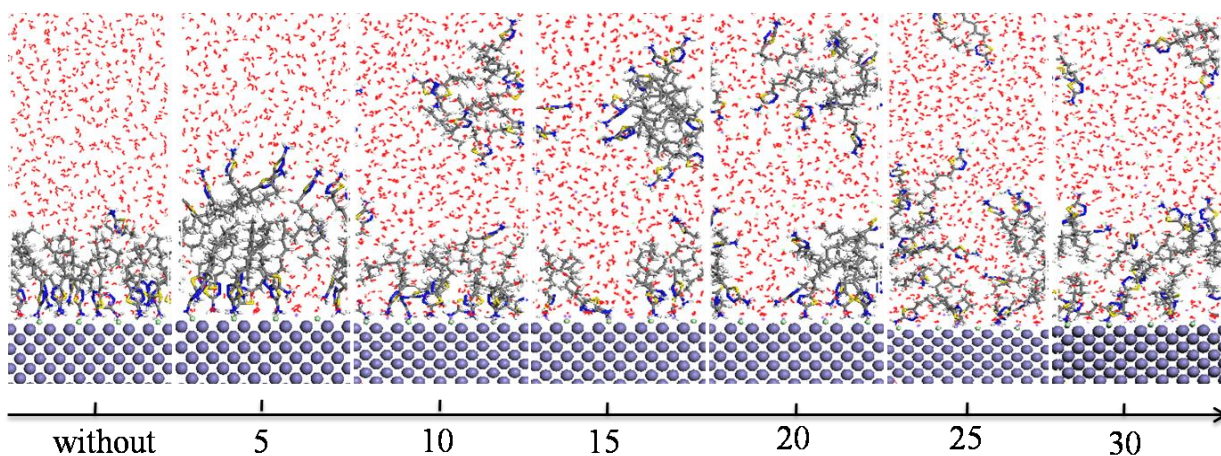


图 4-1 不同盐离子浓度下缓蚀剂分子在金属表面的最终吸附形态

**Fig4-1 Final Snapshots of inhibitor on metal surface with different salt ion concentration**

如 4-1 所示的为不同盐离子浓度下缓蚀剂分子在金属表面的最终吸附形态。从图中可以看出，在未加入盐离子时，缓蚀剂分子全部吸附于金属表面，形成有序致密且稳定性高的缓蚀剂膜，很好地覆盖并保护金属表面；当加入少量的盐离子如 5 个 NaCl 时，此时缓蚀剂在金属表面的吸附膜层发生变化，直接吸附于金属表面的缓蚀剂分子减少，减少的缓蚀剂分子由于电荷及范德瓦尔斯力吸附在膜表面，形成图 4-1 中类似双层膜的结构，但此时缓蚀剂膜层的有序性变差，膜的致密性也相对变差；随着盐离子浓度的继续增大（10 和 15）时，从图 4-1 中可以观察到此时金属表面吸附的缓蚀剂分子逐渐减少，而表面减少的缓蚀剂分子则在溶液中发生聚集成胶束；当盐离子浓度从 15 继续增大到 30 时，可以发现，溶液中的缓蚀剂相对减少，而更多的缓蚀剂分子反而随着盐离子的增多吸附到金属表面，到盐离子浓度为 30 时，缓蚀剂分子在金属表面形成类双分子层的膜结构。从吸附构型可以分析得出盐离子浓度的变化对缓蚀剂分子在金属表面吸附构型的影响存在转折点。

为了更细致地研究缓蚀剂分子的吸附构型，我们分析了缓蚀剂分子头基在金属表面的密度分布曲线图。图 4-2 所示为缓蚀剂头基在金属表面的密度分布曲线图，由于考察的盐离子浓度相对较多，为了清楚地分析，我们将盐离子浓度分为三部分列在三个密度分布曲线图中。



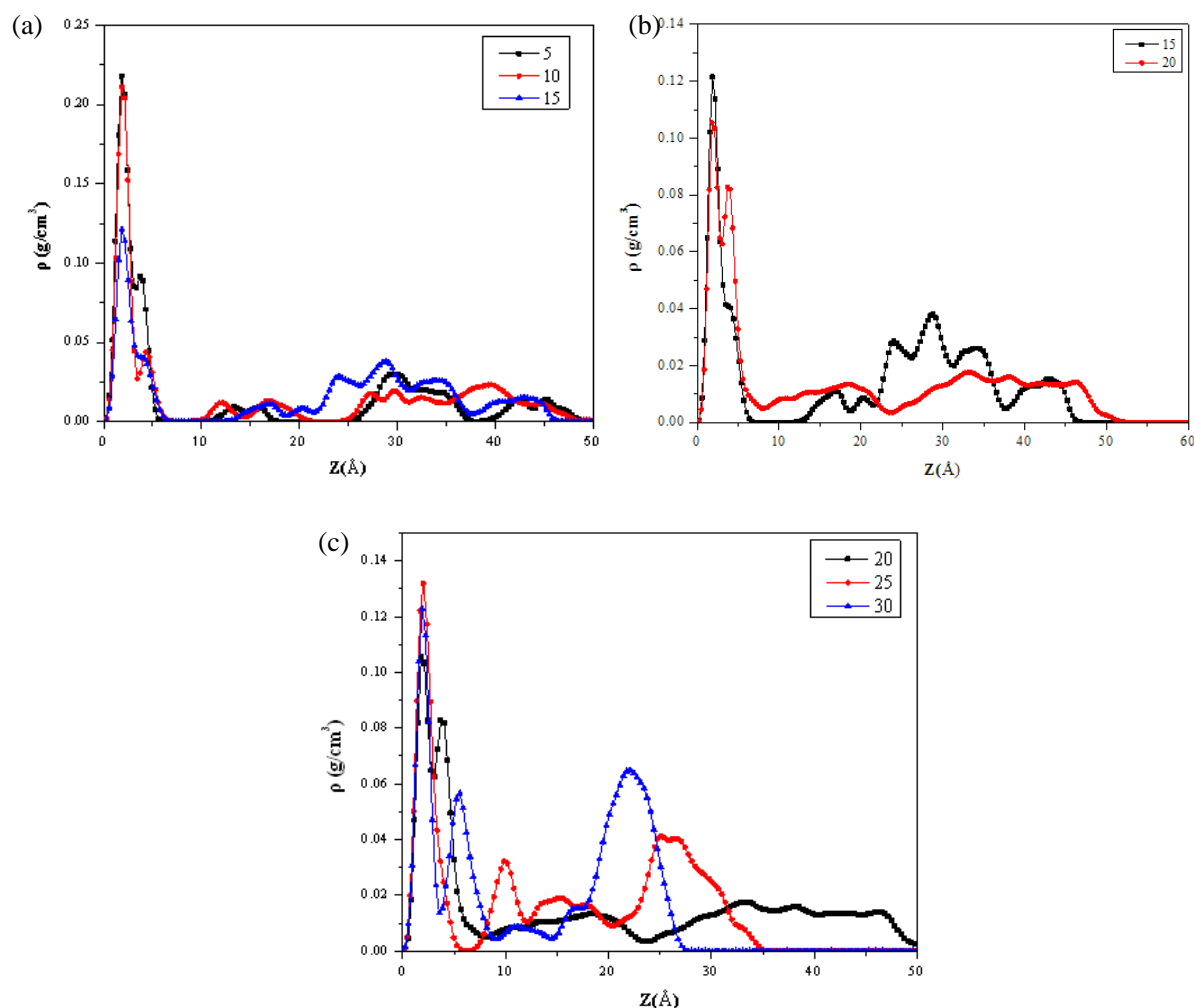


图 4-2 不同盐离子浓度下缓蚀剂头基在表面的密度分布曲线：(a) 5-15；(b) 15-20；(c) 20-30.

**Fig 4-2 Density distribution profiles of headgroups of inhibitor on metal surface with different salt ion concentration: (a) 5-15; (b) 15-20; (c) 20-30.**

从图 4-2 (a)中可以看出，当加入盐离子（如个数从 5 到 15）时，缓蚀剂头基在金属表面的密度值明显减少（从第一个峰值的减小可以看出），表明表面吸附缓蚀剂的数目减少；随着盐离子个数从 5 增大到 15，表面吸附缓蚀剂的密度值逐渐减少，表明缓蚀剂吸附量的减少，且从密度分布曲线图中可以看出，此时溶液中存在部分缓蚀剂分子，结果与构型分析结果一致。随着盐离子浓度继续增大，从图 4-2(b)中可以看出，当盐离子浓度为 15 和 20 时，缓蚀剂头基在金属表面的分布类似；当盐离子个数为 15 时，盐离子促使缓蚀剂分子在溶液中团聚成胶束，但当浓度为 20 时，部分缓蚀剂分子存在接近于金属表面的倾向，此时胶束破裂，溶液中团聚分子数目相对减少。随着盐离子浓度的进一步增大，从 4-2(c)中可以观察到，相对比于盐离子浓度 20，距离金属表面最近一层缓蚀剂分子有所增多；当盐离子浓度达到 25 时，此时溶液中的缓蚀剂分子开始向金属表面运动；当浓度为 30 时，缓蚀剂分子在金属表面吸附数目更多，且结合密度分布曲

线图及吸附构型可以分析得出，金属表面为类双分子层的缓蚀剂膜。

根据前两章的分析，缓蚀剂分子在金属表面的吸附构型决定了缓蚀剂的缓蚀性能，表面吸附缓蚀剂膜越致密有序，其缓蚀性能越好。因此，我们推测，随着盐离子浓度的增加，金属表面吸附的缓蚀剂膜数目先减小后增大，则其缓蚀性能也先减小后增大，关系图如图 4-3 所示。

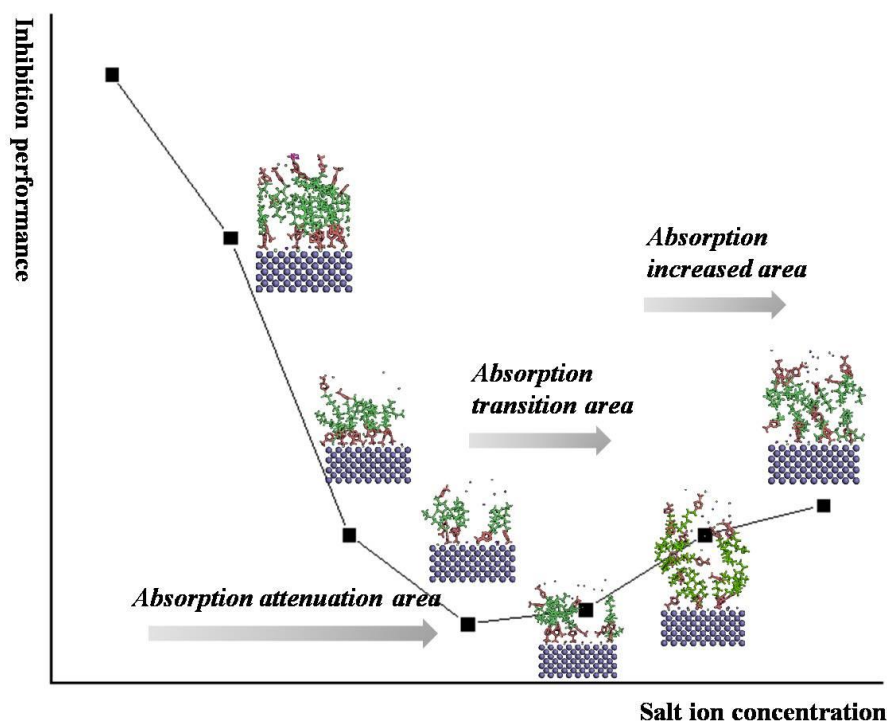


图 4-3 随着盐浓度变化缓蚀剂在金属表面的吸附形态与缓蚀效率关系示意图

Fig 4-3 The relationship of inhibitor film and inhibition performance with different chain length

从图 4-3 及以上的分析中可知，缓蚀剂分子在金属表面的吸附随着盐离子浓度的增加存在以下三个区域：1) 吸附衰减区；2) 吸附转折区；3) 吸附增强区。下面我们将针对三个区域，分别分析盐离子引起缓蚀剂吸附构型变化的原因，以及构型改变对缓蚀性能的影响机理。

#### 4.3.2 吸附衰减区研究

以下我们主要考察盐离子使缓蚀剂分子在金属表面吸附衰减的原因，以及这种作用对缓蚀剂缓蚀性能的影响。

##### 4.3.2.1 缓蚀剂分子在金属表面吸附减少原因分析

随着盐离子浓度的增加，缓蚀剂分子在金属表面的吸附逐渐减少，我们将主要从钠离子的密度分布曲线、单位面积上金属表面与缓蚀剂分子的相互作用进行分析。

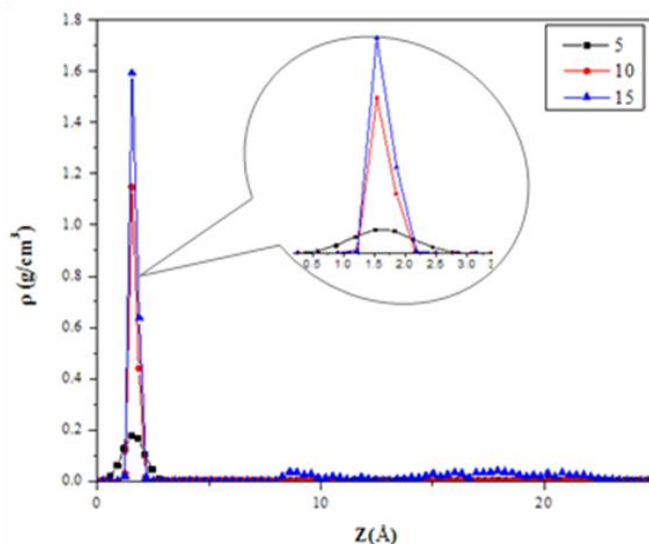


图 4-4 钠离子在金属表面密度分布曲线图

**Fig4-4 Density distribution profiles of Na+ on metal surface**

图 4-4 中所示为钠离子在金属表面的密度分布曲线图。从图 4-4 中可以看出，当盐离子浓度为 5 时，钠离子在金属表面分布的密度值为  $0.17 \text{ g/cm}^3$ ，随着盐离子浓度的增加，钠离子在金属表面的分布从  $0.17 \text{ g/cm}^3$  增加到  $1.60 \text{ g/cm}^3$ ，增多的钠离子会很大程度上占有金属表面，同时使表面的电负性减弱，对缓蚀剂分子的吸引力减弱，从而使缓蚀剂分子的数目减少。

为了更为细致考察，我们计算了单位面积金属与缓蚀剂分子间的相互作用能，其计算结果如图 4-5 所示。

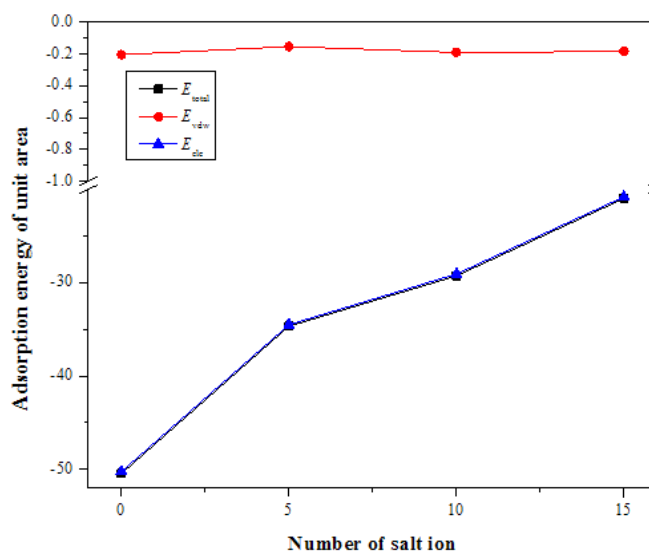


图 4-5 不同盐离子浓度下单位面积表面与缓蚀剂分子间的相互作用能

**Fig 4-5 Interaction energy of unit area of inhibitors on metal surface with different salt ions**

从图 4-5 中可以看出，所有缓蚀剂分子与表面的相互作用能为负值，表明缓蚀剂分

子与表面之间相互吸引。当盐离子浓度增加到 15 时，可以看出，缓蚀剂分子与表面的相互作用的绝对值从 50 kcal/mol 减少到 21 kcal/mol，表明随着盐离子浓度的增加，单位表面对于缓蚀剂的吸附能逐渐减少。同时，从图中可以得出，缓蚀剂与表面的吸附是静电相互作用能起主导作用的。

综合以上分析可以得出，缓蚀剂在金属表面吸附衰减，主要是由于盐离子的增多，使得金属表面吸附盐离子的数目增多，盐离子数目的增多将会导致单位表面积与缓蚀剂分子的吸附能减少，相应的缓蚀剂在金属表面的吸附会大大地减少。

#### 4.3.2.2 盐离子浓度增加对缓蚀性能影响分析

由以上分析可知，随着盐离子浓度的增加，缓蚀剂分子在金属表面的吸附数目大大减少，这将会导致缓蚀性能发生改变。以下主要从水分子在缓蚀剂膜中的扩散性能进行考察。

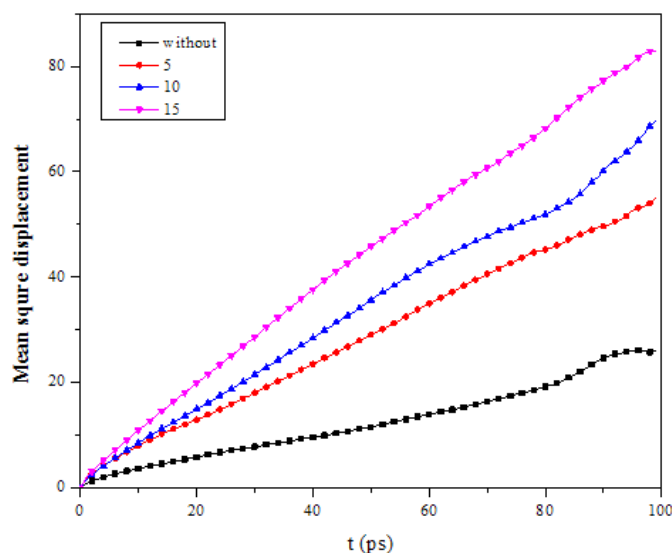


图 4-6 不同盐离子浓度下水分子在吸附缓蚀剂膜中的 MSD 曲线

**Fig 4-6 The MSD cures of water molecules in inhibitor films on metal surface with different salt ions**

我们考察了水分子在金属表面吸附缓蚀剂膜中的扩散性能。图 4-6 所示的为水分子在金属表面稳定吸附的不同缓蚀剂膜中的 MSD 曲线，其中黑色线表示的是不加入盐离子时，水分子在缓蚀剂膜中的扩散曲线，从图中可以看出，相比于其他三条均方位移曲线，水分子的运动性能弱的多，表明此时缓蚀剂膜对水分子的扩散性能具有很好的抑制作用；随着盐离子浓度的增多，水分子在膜中的运动越来越剧烈，这表明缓蚀剂膜具有较多的孔洞，抑制腐蚀离子扩散的能力减弱，因此，相对应地，缓蚀性能减小。

综合以上分析可以得出，随着盐离子浓度的增加，缓蚀剂分子在金属表面的吸附数

目减少，主要归因于表面吸附盐离子数目的增多，导致缓蚀剂分子与金属表面的吸附能减小，从而使缓蚀剂吸附数目减少，这将会很大程度上造成缓蚀剂膜的致密性变差，水分子在膜中的运动加剧，从而使得缓蚀剂的缓蚀性能变差。

### 4.3.3 吸附转折区研究

接下来，我们主要分析缓蚀剂分子在金属表面吸附转折区，从图 4-1 吸附形态图中可以看出，盐离子浓度的继续增多（从 15 增到 20），并未导致吸附膜中缓蚀剂分子数目的减少，接下来我们主要分析其原因以及对缓蚀性能影响的机理。

首先，我们考察了钠离子在转折区内金属表面分布的密度分布曲线以及电荷构型。

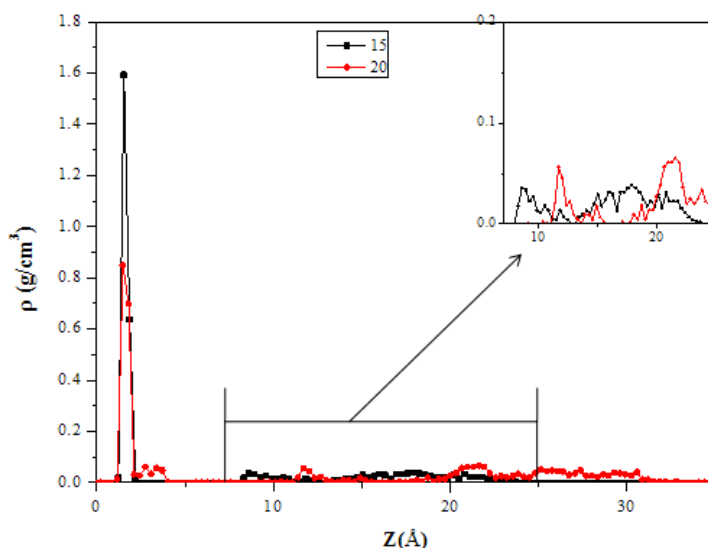


图 4-7 盐离子浓度为 15 和 20 时钠离子在金属表面密度分布曲线图

**Fig4-7 Density distribution profiles of Na<sup>+</sup> on surface when salt ion concentrations are 15 and 20**

图 4-7 所示的为钠离子的密度分布曲线图，从图 4-7 中可以看出，当盐离子浓度从 15 增加到 20 时，此时金属表面的钠离子密度从  $1.59 \text{ g/cm}^3$  减小到  $0.85 \text{ g/cm}^3$ ，这表明盐离子浓度的增加并未使金属表面吸附盐离子数目增多，反而是减少。由 4.3.2 的分析可知，表面盐离子数目的减少，将会使金属表面所吸附缓蚀剂分子增多，且单位面积上缓蚀剂分子与金属表面的吸附强度增加。此外，从图 4-7 右上角的图中，在距离金属表面  $8 \text{ \AA}$  到  $25 \text{ \AA}$  范围内，可以看到钠离子的分布发生了明显的变化，在盐离子浓度为 15 时，钠离子在此处近乎于均匀分布，而在盐离子浓度为 20 时，钠离子分布存在峰值，为了更为细致地考察，我们截取了距离金属表面  $8 \text{ \AA}$  到  $25 \text{ \AA}$  范围内的分子吸附构型，如图 4-10 所示。

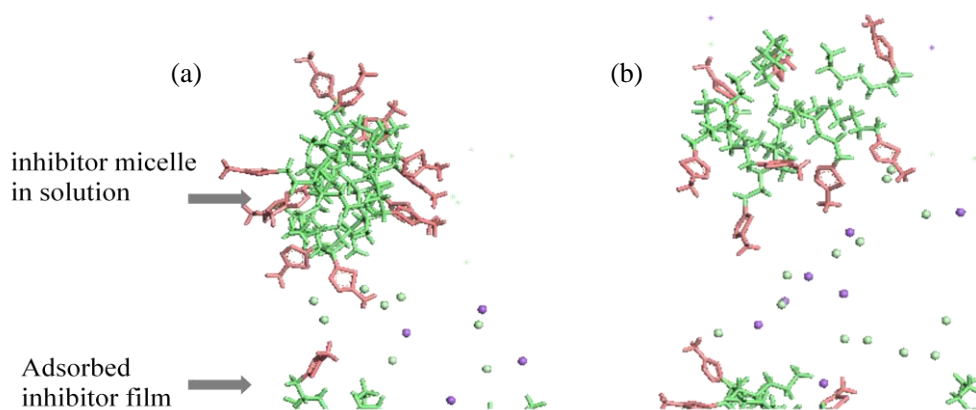


图 4-8 盐离子浓度为 15 和 20 时距金属表面 8-25 Å 的缓蚀剂分子吸附构型:(a) 15; (b) 20;

**Fig4-8 Adsorption configuration of inhibitors on surface when salt ion concentrations are 15 and 20**

从图 4-8 中可以看出, 当盐离子浓度为 15 时, 在表面吸附缓蚀剂膜层与溶液中胶束之间的钠离子分布相对较多, 由于缓蚀剂分子头基的电负性, 其与钠离子间存在相互排斥作用, 导致缓蚀剂分子在溶液中团聚, 形成胶束形态并具有柱状的构型; 当盐离子浓度为 20 时, 钠离子距离吸附缓蚀剂分子层较远, 在该处具有较多的补偿离子, 补偿离子在金属表面缓蚀剂膜分子以及溶液中的缓蚀剂分子起桥接作用, 从而诱导溶液中缓蚀剂胶束的破裂, 从图 4-8 中也可以看到缓蚀剂分子头基发生调整, 具有向下运动的趋势。

为了更细致地分析构型变化对缓蚀性能的影响, 我们计算了金属表面吸附缓蚀剂分子的数目。当盐离子浓度为 15 时, 金属表面所吸附缓蚀剂分子数目为 7 个, 在缓蚀剂膜层上由于范德瓦尔斯作用吸引的缓蚀剂分子数目为 1 个, 在溶液中形成胶束所聚集的缓蚀剂分子个数为 12; 而当盐离子浓度为 20 时, 此时在金属表面吸附的缓蚀剂分子个数为 9 个, 在缓蚀剂膜层上吸附的缓蚀剂分子数为 3 个, 而在溶液中散落的缓蚀剂分子数为 8 个。因此, 从缓蚀剂分子在金属表面吸附数目来看, 随着盐离子浓度的增大, 缓蚀剂分子在表面吸附数目逐渐增多, 显然表面缓蚀剂分子数目的增多会使得表面覆盖率增大, 缓蚀性能相对提高。

综合以上分析可知, 在吸附转折区内, 由于盐离子分布的增多, 溶液中胶束发生破裂, 补偿离子在缓蚀剂吸附膜与胶束间起桥接作用, 使得溶液中缓蚀剂分子具有向下运动吸附到金属表面的趋势, 从而使得表面缓蚀剂分子吸附数目增多, 对表面的覆盖率提高, 从而提高缓蚀效率。

#### 4.3.4 吸附增多区研究

当盐离子浓度从 20 继续增大时，从缓蚀剂分子的吸附构型图 4-1 中可以看出，缓蚀剂分子在金属表面的吸附数目继续增多，并在盐离子浓度为 30 时，在表面形成类双分子层结构，下面我们将讨论造成缓蚀剂膜吸附增多的原因及其构型对缓蚀性能的影响。

从前一节的分析中，我们分析知道溶液中的缓蚀剂胶束具有发生破裂，向下运动的趋势。当盐离子浓度继续增大时，从图 4-1 构型图中可以更加明显的看出，缓蚀剂分子向下运动吸附到金属表面的趋势更加明显，当盐离子浓度达到 25 和 30 时，表面吸附缓蚀剂分子的数目增多，且盐离子浓度为 30 时，缓蚀剂分子在金属表面形成类似双层膜的结构。

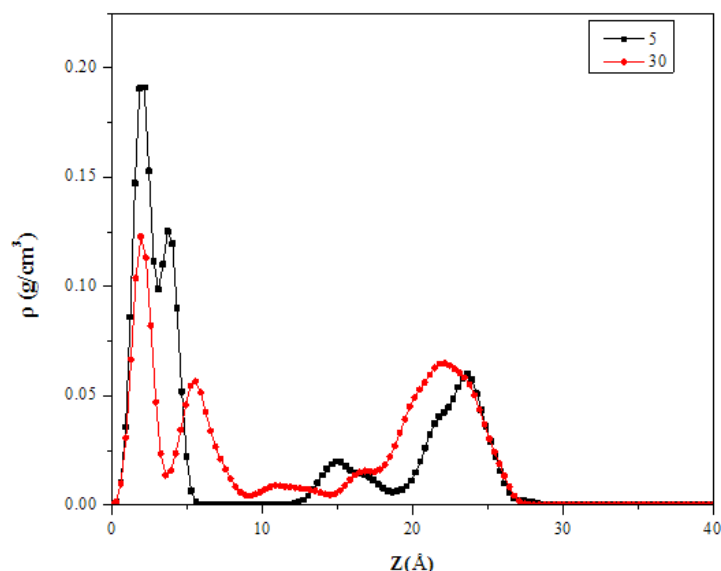


图 4-9 当盐离子浓度为 5 和 30 时缓蚀剂头基在表面的密度分布曲线.

**Fig 4-9 Density distribution profiles of headgroups of inhibitor on metal surface with salt ion concentration 5 and 30.**

图 4-9 为盐离子浓度为 5 和 30 时，缓蚀剂分子的密度分布曲线。从图 4-11 中可以看出，虽然当盐离子浓度为 30 时，缓蚀剂分子在表面的吸附数目小于盐浓度为 5 时的吸附数目，且两条曲线的形状类似，表明当盐离子浓度为 30 时，缓蚀剂分子在金属表面形成类双分子层的结构。

为了更加细致地说明吸附分子的变化，我们计算了盐离子浓度从 20 增大到 30 时，缓蚀剂分子在金属表面的吸附分子数，数值列在表 4-1 中。从表 4-1 中可以看出，缓蚀剂分子在金属表面的吸附数，当盐离子浓度从 20 增加到 25 时，表面的吸附数目相应的增多，表明缓蚀剂分子有向金属表面运动、更好保护金属表面的趋势；但是当浓度为 25 和 30 时，吸附的缓蚀剂分子数目却减少。

进一步地，我们考察了缓蚀剂分子膜在金属表面的致密性。首先，从构型图 4-1 中可以看出，当浓度为 25 时，金属表面的缓蚀剂膜层厚度较厚，但中间存在很大的孔洞；而当盐浓度为 30 时，缓蚀剂膜层压缩，从图 4-1 中也可以看出缓蚀剂膜相比于 25 时较为致密。由 4.3.1 的研究结论可知，缓蚀剂分子的膜层越致密，其阻碍腐蚀粒子的能力越强，缓蚀性能越高。但是，同样的，我们可以看出相比于在低浓度下如浓度为 5 时所形成的缓蚀剂膜形态，随着盐离子浓度升高时，虽然缓蚀剂分子在金属表面形成类双分子层的结构，但此时盐离子浓度为 30 时所形成的缓蚀剂膜较为疏松，致密性较差。

表 4-1 不同盐离子浓度下缓蚀剂分子在表面的吸附个数

**Table4-1 Adsorption numbers of inhibitors on metal surface with different salt ions**

Salt ion concentration	20	25	30
Adsorption number	12	18	16
Numbers in solution	8	2	4

综合以上分析，在吸附增多区内，金属表面吸附的缓蚀剂分子相对较多且膜致密性增强，缓蚀性能增大，但是相比于盐浓度较低如数目为 5 时表面的缓蚀剂膜形态，致密性仍然较差。

#### 4.4 结论

本章主要采用分子动力学模拟，从缓蚀剂吸附的角度，考察了盐离子浓度对缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为，进一步从缓蚀剂膜分子的吸附衰减区、吸附转折区以及吸附增多区三个区域深入分析。其主要结论如下：

(1) 缓蚀剂膜吸附衰减区内，随着盐离子浓度的增加，缓蚀剂分子在金属表面的吸附数目减少，主要归因于表面吸附盐离子数目的增多，导致缓蚀剂分子与金属表面的吸附能减小；而缓蚀剂吸附数目的减少，将会很大程度上造成缓蚀剂膜的致密性变差，水分子在膜中的运动加剧，从而使得缓蚀剂的缓蚀性能变差。

(2) 在吸附转折区内，由于盐离子分布的增多，溶液中胶束发生破裂，补偿离子在缓蚀剂吸附膜与胶束间起桥接作用，使得溶液中的缓蚀剂分子层具有向下运动吸附到金属表面的趋势，从而使得表面缓蚀剂分子吸附数目增多，对表面的覆盖率提高，从而提高缓蚀效率。

(3) 在吸附增强区内，金属表面缓蚀剂吸附数增多，相应的缓蚀剂膜层致密性增



强，缓蚀性能增大，但是相比于低盐时表面的缓蚀剂膜形态，致密性仍然较差。

综合以上分析可以得出，缓蚀剂分子在金属表面的缓蚀效率随着盐离子浓度的增大，缓蚀剂膜的吸附致密性先减少后增大，导致缓蚀效率先减少后增大。

## 第五章 结论

本论文主要基于计算机模拟技术，系统研究缓蚀剂浓度、缓蚀剂链长以及矿化度对缓蚀剂在金属表面吸附构型的影响；分析缓蚀剂在金属表面的吸附聚集形态，考察不同因素对吸附行为的影响规律；分析缓蚀剂膜在金属表面抑制腐蚀的微观机理。通过研究，本文得到的主要结论如下：

(1) 当缓蚀剂分子吸附到金属表面时，缓蚀剂分子由于发生质子化及电负性大的原子的存在，会在表面发生吸附作用，主要有以下三种：① 静电作用，即质子化的分子与带负电的表面之间的相互作用；② 电负性大的原子和金属表面之间的键，由于 N、S 等原子具有强的电负性，与金属表面易形成配位键或反馈键，使金属表面能与缓蚀剂分子形成稳定的结合；③ 疏水尾链的作用，疏水烷基链受到头部及极性官能团的牵引逐渐向金属表面吸附，与金属表面形成一定角度的倾角，同时有利于隔绝水分子与金属表面的接触。

(2) 浓度对缓蚀剂在金属表面的吸附构型具有重要的影响，从密度分布曲线等参数结果分析，可以得出随着缓蚀剂浓度的增大，更多的缓蚀剂分子将吸附到金属表面形成缓蚀剂膜。当缓蚀剂浓度达到一定的临界值时，金属表面将形成致密完整的缓蚀剂膜，此时，进一步地增加缓蚀剂将对金属表面吸附的缓蚀剂膜几乎无影响，多余的缓蚀剂将会发生聚集并在溶液中形成胶束。

(4) 缓蚀剂分子在金属表面的缓蚀效率随着烷基链长的增加逐渐增大，但是并非一直增加，而存在最佳的碳原子数目。由缓蚀剂膜与表面的结合强度以及缓蚀剂膜厚度分析表明，随着缓蚀剂链长的增加，缓蚀效率增加可能归因于缓蚀剂与金属表面的结合强度的增大、缓蚀剂膜厚度增加等因素。同时，缓蚀剂分子疏水尾链使得金属表面润湿性发生翻转，且链长越长，金属表面对水分子的疏水性越强，缓蚀性能越好。

(5) 盐离子浓度对缓蚀剂在金属表面的吸附构型具有重要的影响，我们分别从盐离子的密度分布、缓蚀剂膜的致密性等方面研究盐离子对缓蚀剂膜构型的影响规律。研究表明随着盐离子浓度的增大，缓蚀剂膜的吸附致密性先减少后增大，导致缓蚀效率先减少后增大。

分子动力学模拟方法可以被用来观察缓蚀剂分子在金属表面的微观吸附过程，考察不同影响因素对其吸附形态的影响规律，并揭示其影响机理。但由于模拟本身的限制，

在模拟的过程中，我们所采用的模型进行了一定的简化，与实际模型还是有一定的差距有待于进一步的完善与补充。

## 参考文献

- [1] 纪云玲, 张敬武, 张丽, 油田腐蚀与防护技术, 石油工业出版社, 北京, 2006.
- [2] 严川伟, 林海潮, 曹楚南, MBO 缓蚀膜中 Cu 的价态及成膜机制, 腐蚀科学与防护技术, 13 (2001) 12-15.
- [3] 于凯, 许淳淳, 钼酸钠对铁质文物的缓蚀作用研究, 北京化工大学学报, 31 (2004) 41~44.
- [4] K. Babić-Samardžija, C. Lupu, N. Hackerman, A.R. Barron, A. Luttge, Inhibitive Properties and Surface Morphology of a Group of Heterocyclic Diazoles as Inhibitors for Acidic Iron Corrosion, *Langmuir*, 21 (2005) 12187-12196.
- [5] M. Gopiraman, P. Sakunthala, D. Kesavan, V. Alexramani, I.S. Kim, N. Sulochana, An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors, *J. Coat. Technol. Res.*, 9 (2011) 15-26.
- [6] G. Gokhan, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2981-2992.
- [7] L. Feng, H. Yang, F. Wang, Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution, *Electrochimica Acta*, 58 (2011) 427-436.
- [8] J. Zhang, J. Liu, W. Yu, Y. Yan, L. You, L. Liu, Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2059-2065.
- [9] K.F. Khaled, Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6523-6532.
- [10] N. Kovačević, A. Kokalj, Analysis of molecular electronic structure of imidazole- and benzimidazole-based inhibitors: A simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness, *Corrosion Science*, 53 (2011) 909-921.
- [11] A. Kosari, M. Momeni, R. Parvizi, M. Zakeri, M.H. Moayed, A. Davoodi, H. Eshghi, Theoretical and electrochemical assessment of inhibitive behavior of some thiophenol derivatives on mild steel in HCl, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3058-3067.
- [12] K.F. Khaled, M.A. Amin, Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives Molecular dynamics, chemical and electrochemical

- studies, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1964-1975.
- [13] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 657-660.
- [14] K.F. Khaled, Experimental and molecular dynamics study on the inhibition performance of some nitrogen containing compounds for iron corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 760-767.
- [15] A. Kokalj, Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 745-755.
- [16] J.O. Mendes, E.C. da Silva, A.B. Rocha, On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface, *Corros. Sci.*, 57 (2012) 254-259.
- [17] D. Turcio-Ortega, T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcia-Ochoa, Interaction of Imidazoline Compounds with Fe (n = 1-4 Atoms) as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9853-9866.
- [18] S. Peljhan, A. Kokalj, DFT study of gas-phase adsorption of benzotriazole on Cu(111), Cu(100), Cu(110), and low coordinated defects thereon, *PCCP*, 13 (2011) 20408.
- [19] A. Kornherr, Molecular dynamics simulations of the adsorption of industrial relevant silane molecules at a zinc oxide surface, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 9719-9728.
- [20] J. Bartley, N. Huynh, S.E. Bettle, Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 45 (2003) 81-93.
- [21] Y. Duda, R. Govea-Rueda, M. Galicia, Corrosion Inhibitors: Design, Performance, and Computer Simulations *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 22674-22684.
- [22] 张曙光, 陈瑜, 王风云, 苯并三氮唑及其羧酸酯衍生物对铜缓蚀机理的分子动力学模拟研究, *化学学报*, 65 (2007) 2235-2242.
- [23] L. Feng, H. Yang, F. Wang, Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution, *Electrochimica Acta*, 58 (2011) 427-436.
- [24] Y. Duda, R. Govea-Rueda, M. Galicia, H.I. Beltrán, L.S. Zamudio-Rivera, Corrosion Inhibitors: Design, Performance, and Computer Simulations, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005)

22674-22684.

[25] X. Liu, H. Ma, S. Miao, M. Zhou, Self-assembled monolayers of stearic imidazoline on copper electrodes detected using electrochemical measurements, XPS, molecular simulation and FTIR, *Chin. Sci. Bull.*, 54 (2009) 374-381.

[26] Y. Tang, L. Yao, C. Kong, W. Yang, Y. Chen, Molecular dynamics simulations of dodecylamine adsorption on iron surfaces in aqueous solution, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 2046-2049.

[27] J. Fu, H. Zang, Y. Wang, S. Li, T. Chen, X. Liu, Experimental and Theoretical Study on the Inhibition Performances of Quinoxaline and Its Derivatives for the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 6377-6386.

[28] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, Y. Chen, R. Wan, Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 242-249.

[29] A. Kornherr, S.A. French, A.A. Sokol, Interaction of adsorbed organosilanes with polar zinc oxide surfaces: a molecular dynamics study comparing two models for the metal oxide surface, *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004) 107-111.

[30] R. Tosaka, H. Yamamoto, I. Ohdomari, T. Watanabe, Adsorption Mechanism of Ribosomal Protein L2 onto a Silica Surface: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Langmuir*, 26 (2010) 9950-9955.

[31] Z. Xu, S.-L. Yuan, H. Yan, C.-B. Liu, Adsorption of histidine and histidine-containing peptides on Au(111): A molecular dynamics study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380 (2011) 135-142.

[32] N.R. Tummala, L. Shi, A. Striolo, Molecular dynamics simulations of surfactants at the silica–water interface: Anionic vs nonionic headgroups, *Journal of Colloid and Interface Science*, 362 (2011) 135-143.

[33] O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, N. Nava, A.C. Prieto, I.V. Lijanova, A. Escobedo-Morales, C. López-Aguilar, Thiadiazoles as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 735 - 752

[34] M.Z.A. Rafiquee, S. Khan, N. Saxena, M.A. Quraishi, Influence of Some Thiadiazole

Derivatives on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Formic and Acetic Acid Media, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 25 (2007) 419-434.

[35] M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, M.A. Abreu-Quijano, N.V. Likhanova, J. Uruchurtu, J.M. Juárez-García, Influence of the alkyl chain length of 2-amino-5-alkyl-1,3,4-thiadiazole compounds on the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions, *Corros. Sci.*, 54 (2012) 231-243.

[36] A. de Oliveira Wanderley Neto, E.F. Moura, H.S. Júnior, T.N.d.C. Dantas, A.A.D. Neto, A. Gurgel, Preparation and application of self-assembled systems containing dodecylammonium bromide and chloride as corrosion inhibitors of carbon-steel, *Colloids Surf., A*, 398 (2012) 76-83.

[37] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 8287-8297.

[38] I. Ahamad, M.A. Quraishi, Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2006-2013.

[39] P. Kern, D. Landolt, Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 589 – 598.

[40] Y. Reyes, F.J. Rodríguez, J.M. del Río, M. Corea, F. Vázquez, Characterisation of an anticorrosive phosphated surfactant and its use in water-borne coatings, *Prog. Org. Coat.*, 52 (2005) 366-371.

[41] D. Borisova, H. Mähwald, D.G. Shchukin, Influence of Embedded Nanocontainers on the Efficiency of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part I: Influence of Nanocontainer Concentration, *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 4 (2012) 2931-2939.

[42] M.A. Hegazy, A.S. El-Tabei, A.H. Bedair, M.A. Sadeq, An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.*, 54 (2012) 219-230.

[43] J. Zhao, N. Zhang, C. Qu, X. Wu, J. Zhang, X. Zhang, Cigarette Butts and Their Application in Corrosion Inhibition for N80 Steel at 90 °C in a Hydrochloric Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 3986–3991.

- [44] M.P. Desimone, G. Grundmeier, G. Gordillo, S.N. Simison, Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO<sub>2</sub> saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2990-2998.
- [45] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez Aguilar, O. Olivares, J.M. Hallen, J.M. Martínez-Magadán, Theoretical Study of a New Group of Corrosion Inhibitors, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 8950-8957.
- [46] K. Babić-Samardžija, C. Lupu, N. Hackerman, A. Luttge, Inhibitive Properties and Surface Morphology of a Group of Heterocyclic Diazoles as Inhibitors for Acidic Iron Corrosion, *Langmuir*, 21 (2005) 12187-12196.
- [47] E.M. Martí, P.D. Ch. Methivier, C.M. Pradier, Adsorption of (S)-Histidine on Cu(110) and Oxygen-Covered Cu(110), a Combined Fourier Transform Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and Force Field Calculation Study, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10785-10792.
- [48] M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1684-1695.
- [49] L. Tang, X. Li, L. Li, G. Mu, G. Liu, Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 384-388.
- [50] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 127-146.
- [51] H. Sun, COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 7338-7364.
- [52] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 3684.
- [53] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 868-875.
- [54] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, Influence of iron microstructure on the performance of polyacrylic acid as corrosion inhibitor in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 1778-1785.
- [55] M.A. Deyab, S.S. Abd El-Rehim, On surfactant-polymer association and its effect on the



corrosion behavior of carbon steel in cyclohexane propionic acid, *Corros. Sci.*, 65 (2012) 309-316.

[56] Y. Yan, X. Wang, Y. Zhang, P. Wang, X. Cao, J. Zhang, Molecular dynamics simulation of corrosive species diffusion in imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length, *Corros. Sci.*, 73 (2013) 123-129.

[57] X. Hu, Y. Li, H. Sun, X. Song, Q. Li, X. Cao, Z. Li, Effect of Divalent Cationic Ions on the Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactant at Silica/Solution Interface, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 8910–8916.

[58] Luis S. Zamudio-Rivera, A. Estrada, A. Benavides, A.E.-B.y.J.L. Ben fez, Control de la corrosión de acero al carbón en ambientes de ácido sulfhúrico por 1-(2-Hidroxiethyl)-2-Alquil-Imidazolinas y sus correspondientes precursores amfílicos, *J. Mex. Chem. Soc.*, 46 (2002) 335-340.

[59] 苏克松, 廖刚, 新型高效盐水介质缓蚀剂的合成及性能, *应用化工*, 37 (2008) 507-510.

[60] M. Sammalkorpi, M. Karttunen, M. Haataja, Ionic Surfactant Aggregates in Saline Solutions: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in the Presence of Excess Sodium Chloride (NaCl) or Calcium Chloride (CaCl<sub>2</sub>), *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 5863–5870.

[61] X. Hu, Y. Li, H. Sun, X. Song, Q. Li, X. Cao, Z. Li, Effect of Divalent Cationic Ions on the Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactant at Silica/Solution Interface, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 8910–8916.

## 攻读硕士期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] Youguo Yan, **Xiao Wang**, Yang Zhang, Pan Wang, Xuhui Cao, Jun Zhang, Molecular dynamics simulation of corrosive species diffusion imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length, Corrosion Science, 2013, 73, 123-129.
- [2] Youguo Yan, **Xiao Wang**, Haixiang Chen, Lixia Zhou, Xuhui Cao, Jun Zhang, Synthesis of ZnO nanotowers controlled by a reagent's vapour pressure, Journal of physics d-applied physics, 2013, 46, 155304-155311.
- [3] Youguo Yan, **Xiao Wang**, Yang Zhang, Pan Wang, Jun Zhang, Theoretical evaluation of inhibition performance of purine corrosion inhibitors, Molecular Simulation, 2013, 39, 1034-1041.
- [4] Jie Zhong, **Xiao Wang**, Jianping Du, Lei Wang, Youguo Yan, Jun Zhang, Combined Molecular Dynamics and Quantum Mechanics Study of Oil Droplet Adsorption On different Self-Assembly Monolayers in Aqueous Solution, The Journal of Physics Chemistry C, 2013, 117, 12570.
- [5] **Xiao Wang**, Jie Zhong, Liang Liu, Xuhui Cao, Jun Zhang, Youguo Yan, How the inhibition performance affected by inhibitor concentration: a perspective from microscopic adsorption behavior, Corrosion Science. (under review)
- [6] **Xiao Wang**, Liang Liu, Xuhui Cao, Jun Zhang, Youguo Yan, Effect of salt ion concentration on adsorption configuration of inhibitor molecules: a molecular dynamics simulation, Corrosion Science. (prepare)
- [7] 马云云, 曹旭辉, **王晓**, 燕友果, 聚氨酯增韧改性环氧树脂胶粘剂研究, 科学技术与工程, 2012, 12, 9403-9405.

## 致 谢

首先真诚的感谢燕友果副教授将近四年来的悉心指导，论文中的点点滴滴都凝聚着他的心血和汗水。从大四进入课题组以来，在科研上，他的治学严谨、知识渊博、科研思维敏锐，培养了我发现问题、解决问题的能力 and 创新意识，令我受益匪浅。生活中，他教导我们树立正确的人生观，确立自己的人生目标与规划，给予我们无微不至的关怀，这一切我都会铭记于心，并将终生受用。再次向老师致以诚挚的谢意，祝福他工作顺利，阖家幸福！

感谢张军教授在四年来对我的帮助，老师认真严谨的工作态度，以及沉着冷静的作风不但教会我做研究的方法，还教给我很多做人的道理，这都会是我人生巨大的财富。祝福老师身体健康，一切顺利！

课题组优良的平台和浓厚的学术氛围使我的研究生生活充实而又开心。在这里，我要感谢课题组胡松青老师及孙霜青老师对我的指导和帮助；感谢已经毕业的师兄刘金祥、乔贵民、张扬等在科研和生活上给予的帮助；感谢课题组大师兄王攀，同学王磊、王润、曹旭辉、杜建平以及刘亮等师弟师妹给予的帮助和建议。作为其中的一员，我倍感荣幸。

在中国石油大学七年的时光，我见证了这里的变迁和崛起，感谢在这里经历的一切，感谢每一位老师和同学，这里的一草一木我都深深的留恋；感谢仲为为、范成成、王磊、王润、田力、王文杰、杜建平、曹旭辉，在这里我们一起走过人生中最美好的时光，这期间我们虽然有过泪水，有过坎坷，但更多的是欢声笑语，我们彼此相互鼓励，相互帮助，这份感情带给我深深的感动与幸福，我会永远珍藏在心中，愿你们在以后的人生中工作顺利，生活中充满幸福感；感谢男朋友钟杰对我无微不至的关心，包容我偶尔的小脾气，虽然我们也会有争吵，有矛盾，有无法理解的事情，但是我仍然感谢你在我生命中出现，我会用心地去守候我们的爱情。

最后，我要深深的感谢我的父母对我学业的支持，这份感情用语言都无法表达，我会尽自己最大的努力让他们开开心心过好今后的生活，愿他们身体健康，开开心心的；愿我的小弟能够高考顺利，学业有成，为自己的未来打下坚实的基础。