

# 6-DAS/DMIC 对 Q235 钢在甲醇甲酸介质中的 缓蚀协同作用

何伟, 刘金彦\*, 王佳, 刘倩

(内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头 014000)

**摘要:** **目的** 研究 6-脱氢枞酰胺基己酸钠和 1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐作为复配缓蚀剂对 Q235 钢在甲醇甲酸腐蚀溶液的协同缓蚀作用。**方法** 通过静态失重法、电化学极化测试和电化学阻抗法, 结合 SEM、EDX、AFM 等一系列表面表征技术验证了复配缓蚀剂的性能与行为, 同时利用软件模拟计算缓蚀剂分子的轨道排布与分子动力学, 揭示分子结构与缓蚀性能间的联系。**结果** 该复配缓蚀剂能够抑制 Q235 钢在甲醇甲酸介质中的腐蚀过程, 降低腐蚀速率。缓蚀效率随复配比的提高而增大。在复配比为 6-DAS : DMIC=1 : 8 时, 失重法测得缓蚀效率最高达到 93.98%; 通过电化学法获得的缓蚀效率最高达到 92.32%, 并且通过电位的移动证明其为控制阳极过程的混合型缓蚀剂。表征技术表明, 该复配缓蚀剂能有效吸附并在钢表面形成一层缓蚀分子膜层, 其可以隔绝腐蚀介质与金属的接触, 保护基底金属免受介质的腐蚀。**结论** 该复配缓蚀剂能够有效降低腐蚀介质对 Q235 钢的侵蚀作用, 实验数据与表征技术相互吻合, 证明了该复配缓蚀剂是一种优良的有机缓蚀剂。研究结果为后续开发更高效的绿色缓蚀剂提供了思路和方法。

**关键词:** 缓蚀剂; Q235 钢; 腐蚀防护; 分子吸附; 协同作用

**中图分类号:** TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0111-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.010

## Synergistic Inhibition Effect of 6-DAS/DMIC on Q235 Steel in Methanol/Formic Acid Medium

HE Wei, LIU Jinyan\*, WANG Jia, LIU Qian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology,  
Inner Mongolia Baotou 014000, China)

**ABSTRACT:** Corrosion inhibitors are widely used to prevent metal corrosion, and they are particularly effective in improving the corrosion resistance of materials without compromising the integrity of the metal body during the production of steel products. This technology is crucial in ensuring the longevity and durability of metal structures and equipment, and has significant implications for industries such as manufacturing, construction, and transportation. Corrosion occurs when steel materials are exposed to organic acid medium, which destroys the flatness of steel surface and becomes the source of defects

收稿日期: 2022-11-12; 修订日期: 2023-08-08

Received: 2022-11-12; Revised: 2023-08-08

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (020LH02007)

Fund: The National Natural Science Foundation of Inner Mongolia (020LH02007)

引文格式: 何伟, 刘金彦, 王佳, 等. 6-DAS/DMIC 对 Q235 钢在甲醇甲酸介质中的缓蚀协同作用[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 111-122.

HE Wei, LIU Jinyan, WANG Jia, et al. Synergistic Inhibition Effect of 6-DAS/DMIC on Q235 Steel in Methanol/Formic Acid Medium[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 111-122.

\*通信作者 (Corresponding author)

such as pitting corrosion and microcrack. The corrosion inhibition performance of dehydroabietylamine sodium caproate (6-DAS) and 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride (DMIC) compound corrosion inhibitors on Q235 steel in 0.1 mol/L formic acid/10 mol/L methanol corrosion solution was studied.

Q235 steel was cut into 30 mm×20 mm×3 mm as a small sample, using metallographic sandpaper grinding and degreasing step by step for weight loss method. The corrosion inhibition performance of different concentrations of a single corrosion inhibitor and a 6-DAS/DMIC compound corrosion inhibitor modulated by 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 and 1 : 8 compound ratio on Q235 steel immersed in 30 °C 0.1 mol/L formic acid/10 mol/L methanol medium for 3 d was studied. 10 mm×10 mm×3 mm Q235 steel was used for an electrochemical analysis and other characterization techniques. The potentiodynamic polarization method in the scanning potential -150-350 mV at a rate of 5 mV/s and an impedance spectroscopy at the open circuit potential scanning frequency 100 kHz-10 mHz were adopted and AC amplitude of 10 mV was as the fluctuation signal. Subsequently, the microstructure of the steel surface before and after the application of the corrosion inhibitor was observed with a scanning electron microscope (Hitachi S-4800) and an atomic force microscope (Bruker Dimension Icon). The composition of the steel surface was analyzed through techniques such as Raman spectroscopy (HR Evolution), energy dispersive X-ray spectroscopy (Oxford energy), and X-ray photoelectron spectroscopy (Escalab 250 Xi) to identify any differences between the steel surface and blank samples. Furthermore, the aggregation of the corrosion inhibitor molecules on the steel surface to form a protective layer was investigated to determine the effectiveness of the inhibitor. Meanwhile, the orbital arrangement and molecular dynamics of corrosion inhibitor molecules were simulated by Material studio software, and the relationship between molecular structure and inhibition performance was revealed.

The results obtained from the gravimetric and electrochemical techniques indicated that the corrosion inhibition efficiency of the single inhibitor increased with the increase of its concentration. In the test concentration range, the highest corrosion inhibition rate of 6-DAS reached 92%, and the maximum corrosion inhibition rate of DMIC was 53.83%. When the corrosion inhibitor compound ratio was 1 : 8, the highest corrosion inhibition efficiency reached 93.98%, which was higher than the application efficiency of the single corrosion inhibitor. Electrochemical method confirmed that the presence of the corrosion inhibitor indeed reduced the corrosion current density of Q235 steel in corrosive medium. Microstructure analysis showed that the presence of inhibitor molecules made the steel surface smooth and micro-cracks reduced, and reduced the corrosion of methanol/formic acid medium effectively. The characterization technology verified that the corrosion inhibitor molecules existed and were evenly distributed on the surface of the steel, which provided a basis for the analysis of the protection mechanism of the corrosion inhibitor.

The 6-DAS/DMIC compound inhibitor deposited a layer of inhibitor molecular film on the surface of the steel at the optimal compounding ratio, which isolated the contact between the corrosive medium and the steel surface, and effectively inhibited the corrosion of the steel by the methanol/formic acid medium. It is proved that the compound corrosion inhibitor is an excellent organic corrosion inhibitor. The research results provide ideas and methods for the subsequent development of more efficient green corrosion inhibitors.

**KEY WORDS:** inhibitors; Q235 steel; corrosion protection; molecular adsorption; synergism

随着全球温室效应的加重、化石能源的枯竭和降低碳排放的强烈呼吁,绿色经济的可再生能源正逐渐替代传统能源。可再生能源指的是区别于风能、核能、水能、海洋能和生物质能等传统能源的无污染、低排放、可再生的清洁能源。其中,生物质能作为唯一的可再生碳源,可以通过粮食作物、秸秆、木质素、农林废弃物等物质发酵再生,在解决环境污染问题的同时优化我国能源结构,其存在巨大的潜力和优势<sup>[1]</sup>。

甲醇作为一种可再生的生物质能,日趋成为石油天然气的替代品出现在市面上,目前已经有以甲醇为动力来源的汽车、船舶应用到实际生活中<sup>[2-3]</sup>。甲醇

作为一种极性很高的物质,极易溶解杂质分子,在其生产运输过程中,会不可避免地引入水分、甲酸、醋酸等腐蚀性物质,同时在其存储过程中醇类物质也会被氧化为对应酸类物质,增加腐蚀危害性<sup>[4]</sup>。在实际应用场合中,汽车内部的甲醇燃烧所产生的甲酸也会对汽车的零配件造成锈蚀,破坏汽车油路管道,影响发动机性能<sup>[5]</sup>。甲醇燃料电池中也广泛使用甲醇溶液作为燃料,在此装置中,也存在因甲醇氧化带来的腐蚀问题<sup>[6]</sup>。甲醇燃料电池与其他燃料电池相比具有操作简单、原料来源广的特点。但在甲醇燃料电池运行中存在双极板腐蚀问题,腐蚀溶解的金属离子在毒化

催化剂的同时, 也会污染膜电极, 造成电池工作效率降低<sup>[6]</sup>。研究人员从不同方向控制腐蚀的进程, 如应用不锈钢材<sup>[7]</sup>、双极板表面改性<sup>[8]</sup>、新型材料<sup>[9]</sup>等技术。但该方向上缓蚀剂的研究还有待深入。

碳钢是广泛应用的金属管道材料, 在石油化工、可再生能源的生产、运输、储存、使用过程中占有重要地位<sup>[10]</sup>。目前油气工业中广泛使用 Q235 钢, 尤其在可再生能源的生产中, 碳钢的有机介质中含有甲醇、乙醇、溶解氧、甲酸和醋酸类物质, 此类有机酸腐蚀性杂质会侵蚀钢材, 破坏容器壁, 造成管道、阀门、容器和机械设备的严重损坏, 更甚者造成燃料泄露引发事故, 会对环境造成污染危害<sup>[11-12]</sup>。因此, 在甲醇应用环境中的钢材腐蚀问题也需要得到重点关注。

在液体封闭体系中, 通常使用缓蚀剂来阻止此类腐蚀, 这种方法具有成本低、操作性强、效率高、应用广泛等特点, 在石油开采、机械加工、能源开发等领域起到重要作用<sup>[13]</sup>。大量研究表明, 缓蚀剂分子通过与表面金属原子形成静电作用、活性位点吸附等方式, 在金属表面形成一层或多层缓蚀剂分子薄膜层, 其能有效阻隔金属表面与腐蚀介质的相互接触, 从而减少腐蚀的发生、延缓腐蚀过程。研究表明, 含有 N、O、P、S 等杂原子、脂肪烃和包含共轭键的有机化合物通常认为是有效的缓蚀剂<sup>[14]</sup>。不仅如此, 有研究表明, 有机物在金属表面的吸附行为不仅与有机物的物理化学性质相关, 还与官能团、空间位阻等相关<sup>[15]</sup>。目前, 缓蚀剂领域的研究方向都趋向于单一缓蚀剂的应用, 这些缓蚀剂在工业应用中缺乏有效的缓蚀效果, 因此研究一种多组分的协同缓蚀剂以提高金属的抗腐蚀性是很有意义的<sup>[16]</sup>。如今, 用量少、效率高、应用广、无毒性的绿色缓蚀剂是研究的重点方向, 也是未来应用缓蚀剂的趋势。

本文研究了 6-脱氢枞酰胺基己酸钠 (6-DAS) 和 1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐 (DMIC) 复配用于 Q235 钢在 0.1 mol/L 甲酸和 10 mol/L 甲醇中的缓蚀效果。6-DAS 是用松香和氨基酸类物质为原料合成的两性表面活性剂, 所以其可以被生物降解, 无环境毒性, 安全性高。DMIC 具有有效的活性吸附中心, 能有效通过物理和化学作用吸附在金属表面。郭文娟等<sup>[17]</sup>利用 1-十四烷基-3-甲基咪唑氯盐离子液体作为缓蚀剂, 可减缓钢材在稀盐酸或稀硫酸介质中的腐蚀。Zhang 等<sup>[18]</sup>研究了离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐应用于 1 mol/L 盐酸中碳钢的缓蚀作用, 研究表明其缓蚀效率会随浓度的增加而升高。

本文使用失重法分析单一缓蚀剂的缓蚀效率, 为减少缓蚀剂的使用量, 故选择最低浓度的 6-DAS, 按浓度比 1:1、1:2、1:4 和 1:8 分别加入不同含量的 DMIC, 以此作为复配缓蚀剂的成分浓度。在 DMIC 中加入少量的 6-DAS, 既提高了 DMIC 的缓蚀性能, 又减少了 6-DAS 的用量。同时采用失重法和电化学

法研究复配缓蚀剂的缓蚀性能, 并通过扫描微观电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱 (EDX)、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Q235 钢表面成分及形貌进行测试和表征, 另外使用了软件计算缓蚀分子的活性吸附位点、轨道分布, 通过分子动力学模拟缓蚀剂分子在金属表面的排布类型。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

本文所使用的 Q235 钢样品的主要化学成分 (质量分数) 如下: Mn 0.45%, Si 0.23%, C 0.18%, S 0.02%, P 0.01%, 其余均为 Fe。将 Q235 钢激光切割成 20 mm×30 mm×3 mm 小块试样, 每块试样首先在 120#、240#、400#、600#、800# 和 1200# 砂纸下打磨至镜面状态, 用蒸馏水、丙酮、无水乙醇冲洗干净后晾干备用。

本文采用 0.1 mol/L 甲酸和 10 mol/L 甲醇作为腐蚀介质, 使用的 1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐 (DMIC) 购买于阿拉丁试剂公司, 6-脱氢枞酰胺基己酸钠 (6-DAS) 来源于江南大学。所用试剂均为分析纯。

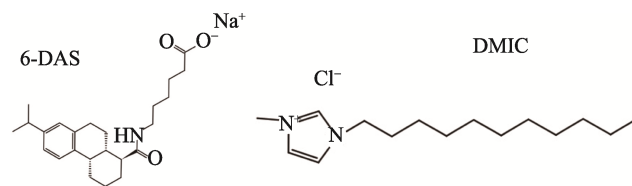


图 1 6-DAS 和 DMIC 的结构式  
Fig.1 Molecular structure of 6-DAS and DMIC

### 1.2 方法

#### 1.2.1 失重法

取出制备好的金属样品称量并记录, 在 30 °C 条件下浸没在 0.1 mol/L 甲酸/10 mol/L 甲醇空白溶液和含有缓蚀剂溶液中 3 d。为保证实验结果的准确可靠, 每组实验重复进行 3 次, 取实验平均值作为实验结果。腐蚀速率 ( $v$ ) 和缓蚀效率 ( $\eta_1$ ) 分别由式 (1) 和式 (2) 计算:

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

$$\eta_1 = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $m_1$  和  $m_0$  分别是样品实验前后的质量, g;  $A$  是 Q235 钢件的表面积,  $m^2$ ;  $t$  是实验时间, h;  $v_0$  和  $v_i$  分别是不存在缓蚀剂和存在缓蚀剂时的腐蚀速率,  $g/(m^2 \cdot h)$ 。

### 1.2.2 电化学法

电化学法在三电极体系在电化学工作站 (AutoLab302N) 上进行, 由环氧树脂和乙二胺封装后暴露面积为  $1\text{ cm}^2$  的 Q235 低碳钢样品为工作电极, 大面积铂片为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极。实验之前工作电极用金相砂纸逐级打磨至镜面状态, 并用蒸馏水、无水乙醇、丙酮冲洗后吹干。工作电极需要在测试溶液中浸泡 3 d, 达到稳定的开路电位后用于分析测试。

对样品进行动电位极化测试, 通过工作站测得在腐蚀介质和在含缓蚀剂腐蚀介质中的动态电位曲线。实验以  $5\text{ mV/s}$  的速率从  $-150\text{ mV}$  扫描至  $350\text{ mV}$ , 温度保持为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 Nova 软件计算了自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )、阳极斜率 ( $\beta_a$ ) 和阴极斜率 ( $\beta_c$ ) 和自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )。由电动位极化法计算的效率  $\eta_2$  (%) 由式 (3) 表示<sup>[19]</sup>。

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $J_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}^0$  分别表示存在和不存在缓蚀剂时的自腐蚀电流密度,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

在稳定开路电位下, 对样品进行电化学阻抗谱 (EISF 测量, 交流电扫描振幅为  $10\text{ mV}$ , 扫描频率区间为  $100\text{ kHz} \sim 1\text{ mHz}$ 。使用 Nyquist 图计算电荷转移电阻 ( $R_{\text{ct}}$ ), 缓蚀效率  $\eta_3$  由式 (4) 计算<sup>[20]</sup>得到。

$$\eta_3 = \left(1 - \frac{R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $R_{\text{ct}}^0$  和  $R_{\text{ct}}$  分别表示不存在和存在缓蚀剂时的极化电阻值,  $\Omega/\text{cm}^2$ 。

### 1.2.3 表面分析

在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  下将样品在浓度比为  $1:8$  的 6-DAS/DMIC 缓蚀剂浸没 3 d, 使用原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Icon) 和扫描电子显微镜 (SEM, HITACHI S-4800) 记录在腐蚀介质和含有缓蚀剂的溶液中 Q235 钢表面的微观形貌情况。采用拉曼光谱 (LabRam, HR Evolution)、X 射线光电子能谱 (XPS, Escalab 250Xi) 和能量色散 X 射线光谱 (EDX, Oxford Energy) 对碳钢表面成分进行分析表征, 以证明金属表面是否存在缓蚀剂膜层及表面元素成分。

### 1.2.4 模拟计算

为研究缓蚀剂分子的结构与缓蚀效率之间的关系, 使用 Material studio 软件对 2 种缓蚀剂分子进行量子化学计算, 使用 Dmol<sup>3</sup> 模块下的 GGA PW91 泛函进行结构优化, 计算分子的 LUMO、HOMO 及能量差值 ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ )。以此确定缓蚀剂分子中吸附位点和结构与缓蚀性能间的关系。

使用分子动力学模拟可以分析缓蚀剂分子在金属表面的吸附状态和其对缓蚀性能的影响。溶液层包含缓蚀剂分子、400 个水分子、5 个甲酸分子及 150 个甲醇分子。模拟条件是  $303\text{ K}$ 、 $3 \times 10^{-10}\text{ s}$  和  $1 \times 10^{-15}$  步长, 使用 COMPASS 对体系几何进行优化。吸附能由式 (5) 计算<sup>[21]</sup>得出。

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface+solution}} + E_{\text{inhibitor+solution}}) + E_{\text{solution}} \quad (5)$$

式中:  $E_{\text{total}}$  是体系总能量;  $E_{\text{surface+solution}}$  是金属表面和溶液的能量;  $E_{\text{inhibitor+solution}}$  是溶液和缓蚀剂的能量;  $E_{\text{solution}}$  是溶液能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀介质浓度

Q235 钢在纯甲醇介质中不发生腐蚀, 但甲酸对钢铁类材料有腐蚀作用<sup>[22]</sup>。因此, 用甲酸作为该介质的腐蚀促进剂, 将不同量的  $0.1\text{ mol/L}$  甲酸水溶液加入甲醇中以确定腐蚀浓度。将 Q235 钢浸没于测试介质中, 3 d 后除去腐蚀产物并计算腐蚀速率。甲醇浓度对 Q235 钢腐蚀速率的影响如图 2 所示, 从图 2 中可以看出, 钢材在高浓度甲醇下几乎不发生腐蚀作用, 但随着  $0.1\text{ mol/L}$  甲酸含量的提高, 腐蚀速率也快速增加, 当甲醇浓度下降至  $10\text{ mol/L}$  后, 腐蚀速率趋于稳定, 不再有较大变化。因此, 选择  $10\text{ mol/L}$  甲醇和  $0.1\text{ mol/L}$  甲酸作为其腐蚀浓度用于实验。

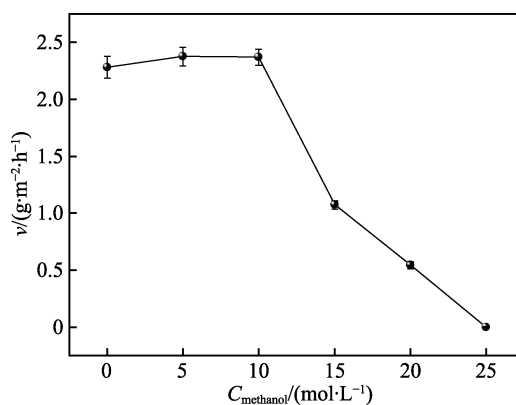


图2 甲醇浓度对 Q235 钢腐蚀速率的影响  
Fig.2 Effect of methanol concentration on corrosion rate of Q235 steel

### 2.2 静态失重法

在不同浓度的单一缓蚀剂下, 对样品的缓蚀效率进行测量, 得出的结果如图 3a 所示。从图 3a 中可以看出, 随着缓蚀剂浓度的增加, 6-DAS 的缓蚀效率显著提高, 当浓度为  $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  时, 缓蚀效率为



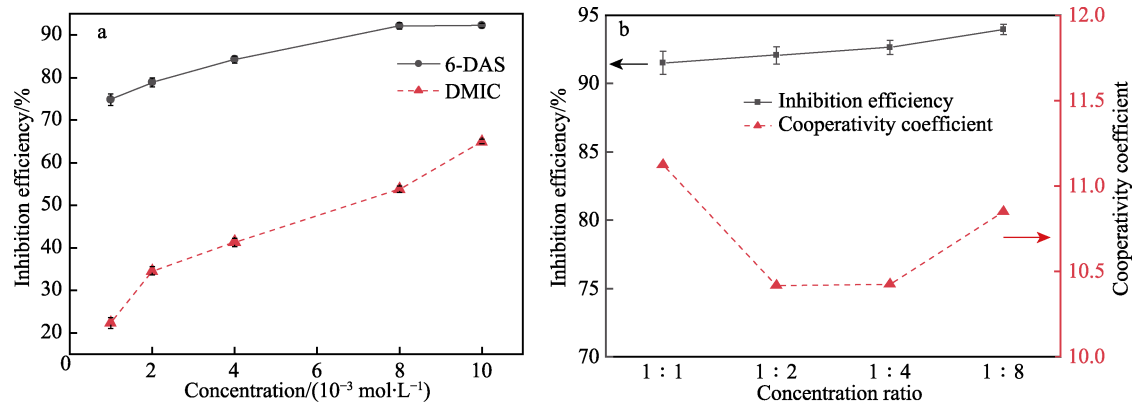


图 3 6-DAS、DMIC 在腐蚀介质中的缓蚀效率、协同缓蚀效率及协同系数  
Fig.3 Corrosion inhibition efficiency and synergistic corrosion inhibition efficiency and synergistic coefficient of 6-DAS and DMIC in corrosive medium

74.84%; 随着浓度的提高, 缓蚀效率达到 92% 左右, 并趋于稳定。只用 DMIC 作为缓蚀剂时, 当浓度从  $1\times 10^{-3}$  mol/L 提高到  $8\times 10^{-3}$  mol/L, 缓蚀效率从 22.34% 上升到 53.83%, 缓蚀效果不明显。为了提高 DMIC 的缓蚀效率, 将少量的 6-DAS ( $1\times 10^{-3}$  mol/L) 加入 DMIC 中, 作为混合缓蚀剂, 研究其缓蚀效果。结果如图 3b 所示, 从图 3b 中可以看出, 当 6-DAS : DMIC=1 : 1 时缓蚀效率为 90.17%, 缓蚀效果均大于相同浓度单一缓蚀剂。随着 DMIC 含量的提升, 当二者比例为 1 : 8 时, 缓蚀效率提升至 93.98%。同时, 使用协同系数评价复配效果, 可看出 2 种单缓蚀剂复配后协同系数均达到 9 以上, 说明两者具有较强的协同作用<sup>[23]</sup>。证明复配缓蚀剂能进一步提高 Q235 钢在腐蚀介质中的耐蚀性。

2.3 动电位极化法

图 4 显示了 30 ℃ 条件下  $1\times 10^{-3}$  mol/L 6-DAS、 $1\times 10^{-3}$  mol/L DMIC 和不同浓度比的复配缓蚀剂对碳钢缓蚀的极化曲线。表 1 和表 2 展示了对应曲线的拟合参数。表中  $E_{\text{corr}}$  表示自腐蚀电位,  $J_{\text{corr}}$  表示在该腐蚀电位下的自腐蚀电流密度,  $\beta_a$  和  $\beta_c$  分别表示阳极和阴极反应的 Tafel 斜率。可以看出, 空白溶液中的  $E_{\text{corr}}$  值为 -540.68 mV, 6-DAS 和 DMIC 的自腐蚀电位均正移, 且腐蚀电流显著下降, 表明 2 种单缓蚀剂能阻碍腐蚀介质对钢的侵蚀作用。

当加入 2 种复配缓蚀剂后, 腐蚀电位均大于空白溶液中的电位。随着 6-DAS/DMIC 复配比的增大,  $E_{\text{corr}}$  明显正向移动, 且移动幅度小于 85 mV。同时, 在不同浓度比缓蚀剂下, 阳极斜率变化比阴极斜率变

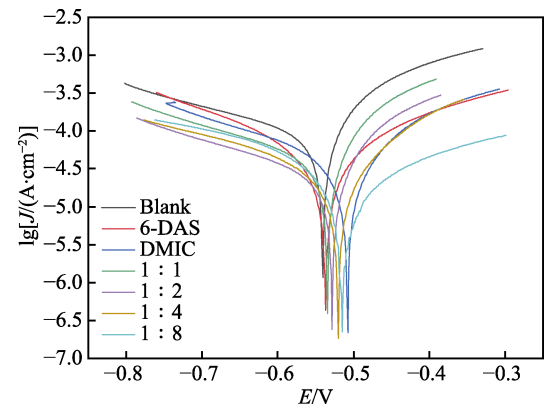


图 4 空白溶液和不同缓蚀剂的动电位极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of blank solution and different corrosion inhibitors

化更大, 阳极的 Tafel 曲线变化明显, 而阴极区 Tafel 曲线只有微弱变化, 表明复配缓蚀剂对阳极的影响大于对阴极的影响, 即对阴极的抑制作用不明显<sup>[23]</sup>。阳极区 Tafel 曲线随浓度比的增加呈现平行趋势, 极化曲线形状没有发生明显变化, 表明其缓蚀机理并没有改变。同时, Tafel 曲线  $\beta_a$  和  $\beta_c$  减少得更明显, 故可认为该缓蚀剂是以抑制阳极为主的混合型缓蚀剂<sup>[24]</sup>。由表中可以看出, 空白溶液的  $J_{\text{corr}}$  值为  $96.89\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 复配比为 1 : 1 时,  $J_{\text{corr}}$  下降为  $9.52\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 缓蚀效率为 90.17%。随着复配比的提高, 腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  也大幅度减小, 缓蚀效率也逐渐提高, 当复配比为 1 : 8 时, 腐蚀电流密度减小到  $7.44\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 效率达到 92.32%。因此 6-DAS/DMIC 缓蚀剂的缓蚀效率会随着复配比的增大而提高。

表 1 单一缓蚀剂对碳钢在甲醇甲酸腐蚀介质中的极化拟合参数  
Tab.1 Polarization fitting parameters of single corrosion inhibitors on carbon steel in methanol/formic acid corrosion medium

	$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta_2/\%$
Blank	—	-540.68	96.89	609.35	855.70	—
6-DAS	$1\times 10^{-3}$	-537.07	25.83	583.85	785.73	73.34
DMIC	$1\times 10^{-3}$	-511.59	36.01	573.34	796.24	62.83

## 2.4 阻抗谱法

图 5 是 6-DAS 和 DMIC 及其复配缓蚀剂的阻抗谱图, 相应的拟合参数列在表 3 和表 4 中。从 Nyquist 图中看出, 随着 2 种缓蚀剂的加入, 阻抗谱半径增大, 表明其能够增加溶液与钢之间反应的难度。结合表中数据来看, 空白组的  $R_{ct}$  为  $85.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着 6-DAS/DMIC 复配比的提高, 其容抗弧逐渐增大, 相应的  $R_{ct}$  也逐步提高。另外 2 种缓蚀剂和复合缓蚀剂 6-DAS/DMIC 的电容电抗弧含有双容量弧, 表明其都

含有 2 个时间常数。图 6 给出了模拟阻抗数据的等效电路, 该电路包括溶液电阻  $R_s$ 、电荷转移电阻  $R_{ct}$ 、膜电容  $C_c$ 、层电容  $C_{dl}$  [25]。  $R_{ct}$  和  $C_{dl}$  归结为缓蚀剂膜的作用, 膜电容  $C_c$  归结为腐蚀产物。使用弥散指数  $n$  表达缓蚀剂膜的覆盖程度。与  $R_{ct}$  相比,  $R_s$  值的变化可以忽略, 说明缓蚀过程主要是由电荷转移步骤控制的,  $R_{ct}$  值从  $85.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$  上升到  $1\,046.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 缓蚀剂的吸附使表面膜层加厚, 表明缓蚀剂提高了腐蚀进程的反应活化能, 阻止了钢和腐蚀介质之间的电荷转移, Fe 从金属表面转移到介质中需要克服更高的能垒 [26]。

表 2 复配缓蚀剂对碳钢在甲醇甲酸腐蚀介质中的极化拟合参数  
Tab.2 Polarization fitting parameters of carbon steel in methanol/formic acid corrosion medium by compound corrosion inhibitor

Concentration ratio	$C_{6\text{-DAS}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{DMIC}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_2/\%$
1 : 1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	-534.70	9.52	606.43	731.77	90.17
1 : 2	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	-528.61	8.44	601.27	742.84	91.29
1 : 4	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	-520.38	7.93	592.13	716.53	91.82
1 : 8	$1 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	-514.85	7.44	477.52	525.78	92.32

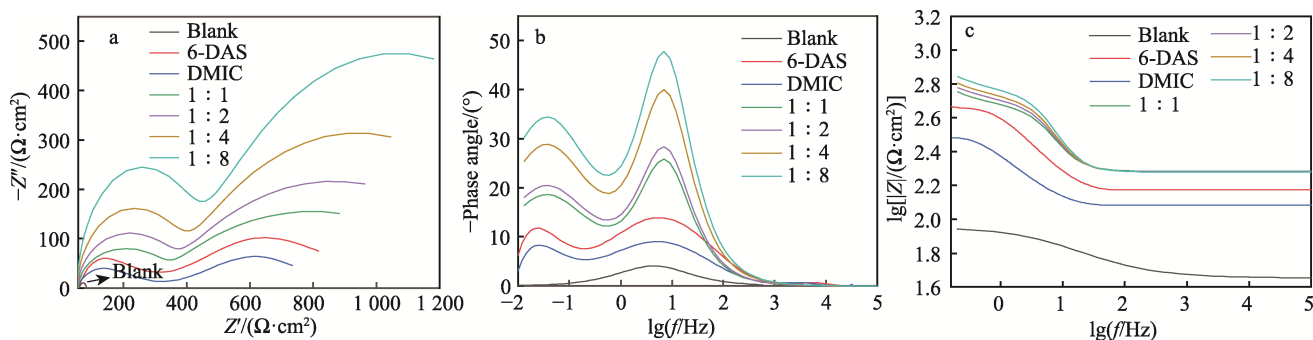


图 5 空白溶液和 6-DAS/DMIC 复配缓蚀剂的 Nyquist 图(a)、Bode 图(b)和相位角图(c)  
Fig.5 Nyquist (a), Bode (b) and Phase angle (c) plots of blank solution and 6-DAS/DMIC compound inhibitor

表 3 单一缓蚀剂对碳钢在甲醇甲酸腐蚀介质中的阻抗拟合参数  
Tab.3 Impedance fitting parameters of single corrosion inhibitors on carbon steel in methanol-formic acid corrosion medium

	$C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$n_{dl}$	$C_c/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_3/\%$
Blank	—	60.94	85.44	$3.94 \times 10^{-4}$	0.709 4	—	—
6-DAS	$1 \times 10^{-3}$	65.64	330.67	$7.45 \times 10^{-5}$	0.713 1	$7.41 \times 10^{-4}$	74.16
DMIC	$1 \times 10^{-3}$	64.75	258.86	$9.85 \times 10^{-5}$	0.779 8	$5.99 \times 10^{-3}$	67.00

表 4 复配缓蚀剂对碳钢在甲醇甲酸腐蚀介质中的阻抗拟合参数  
Tab.4 Impedance fitting parameters of compound corrosion inhibitors on carbon steel in methanol-formic acid corrosion medium

Concentration ratio	$C_{6\text{-DAS}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{DMIC}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$n_{dl}$	$C_c/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_3/\%$
1 : 1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	57.98	883.54	$1.47 \times 10^{-6}$	0.782 5	$4.23 \times 10^{-5}$	90.33
1 : 2	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	56.27	964.39	$3.55 \times 10^{-6}$	0.789 4	$7.19 \times 10^{-5}$	91.14
1 : 4	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	55.56	1 046.25	$6.27 \times 10^{-6}$	0.799 1	$9.94 \times 10^{-5}$	91.83
1 : 8	$1 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	55.22	1 182.25	$8.59 \times 10^{-6}$	0.799 7	$1.33 \times 10^{-6}$	92.77

Nyquist 图表现出 2 个阻抗弧, 高频容抗弧与腐蚀进程的电荷转移电阻和双电层电容相关, 反映了金属与溶液两相界面处形成的结构<sup>[27]</sup>。低频电容直接反应了腐蚀过程中电阻的变化即缓蚀剂膜层的变化。该容抗弧半径越大, 表明界面处的反应越慢, 缓蚀剂效果越好<sup>[28]</sup>。

复合缓蚀剂随着复配比的提高, 缓蚀效果也有所提升, 缓蚀效率均在 90% 以上。当 6-DAS/DMIC 复配比达到 1:8 时, 图 5a 中曲线半径达到最大, 表明缓蚀剂对溶液和钢试样之间的阻碍能力最强。Nyquist 图、Bode 图和相位角图的趋势是一致的。同时, 表示缓蚀剂膜层均匀的  $n_{dl}$  值也有所提高, 表明 DMIC 的加入有利于保护膜层的均匀性, 6-DAS 和 DMIC 2 种缓蚀剂复配使用有利于提高金属表面缓蚀剂分子膜的覆盖度。失重法和电化学法均 6-DAS/DMIC 证明复配比为 1:8 时拥有最大的缓蚀效果。

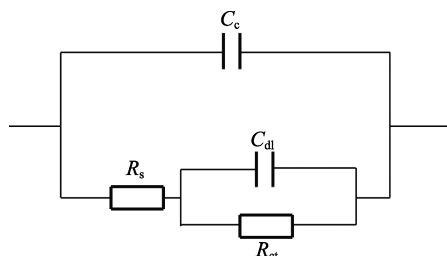


图 6 Q235 钢在含缓蚀剂甲醇甲酸介质中的等效拟合电路  
Fig.6 Equivalent fitting circuit of Q235 steel in methanol/formic acid medium containing corrosion inhibitor

## 2.5 拉曼光谱

为验证复配缓蚀剂是否吸附在金属表面形成保护膜, 对金属表面进行拉曼光谱测试, 结果如图 7 所示。将标准相的特征峰位置作为参考, 由图 7 可知: 222、293  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应标准氧化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (225、295  $\text{cm}^{-1}$ ) 的特征峰; 在 400、499 和 597  $\text{cm}^{-1}$  处的

谱带符合  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准弱峰; 在 676  $\text{cm}^{-1}$  处有一个主要特征峰; 属于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。1 302  $\text{cm}^{-1}$  的峰值表明  $\text{FeOOH}$  存在。以上表明 Fe 与介质中水分和甲酸发生腐蚀作用。加入复配缓蚀剂后, 其位移和峰值有明显改变。位于 234  $\text{cm}^{-1}$  峰属于 6-DAS/DMIC 的 Fe—N 键拉伸振动, 表明缓蚀剂与金属表面存在化学键作用。位于 657、707  $\text{cm}^{-1}$  的峰可能属于腐蚀产物。同时, 在 1 322、1 447、1 557、1 603  $\text{cm}^{-1}$  处有强烈信号, 表明 6-DAS/DMIC 存在杂环骨架振动的 C—C/C—H、C—N、C=C/C=N 和 C=O<sup>[29-32]</sup>。

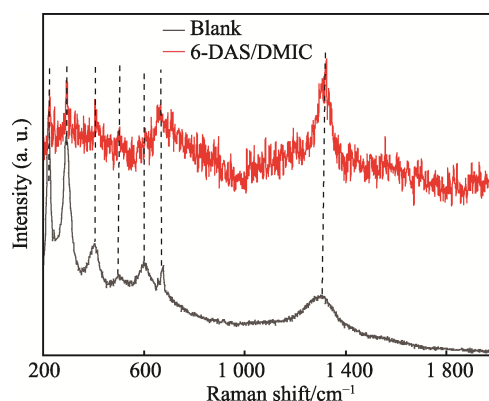


图 7 Q235 钢浸没在空白溶液和含有缓蚀剂溶液中的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of Q235 steel immersed in blank solution and solution containing corrosion inhibitor

## 2.6 SEM/EDX 分析

Q235 钢浸没在空白溶液和含有复配缓蚀剂 6-DAS/DMIC 溶液后样品的典型 SEM 图像如图 8 所示。空白组的金属表面分布有明显的由腐蚀引起的裂纹和腐蚀坑, 腐蚀纹理清晰可见。其表面的 EDX 图像和元素百分比分布如图 8 和表 5 所示, 表面主要含有 Fe、C、O 3 种元素。空白样品的 O 含量最高达到

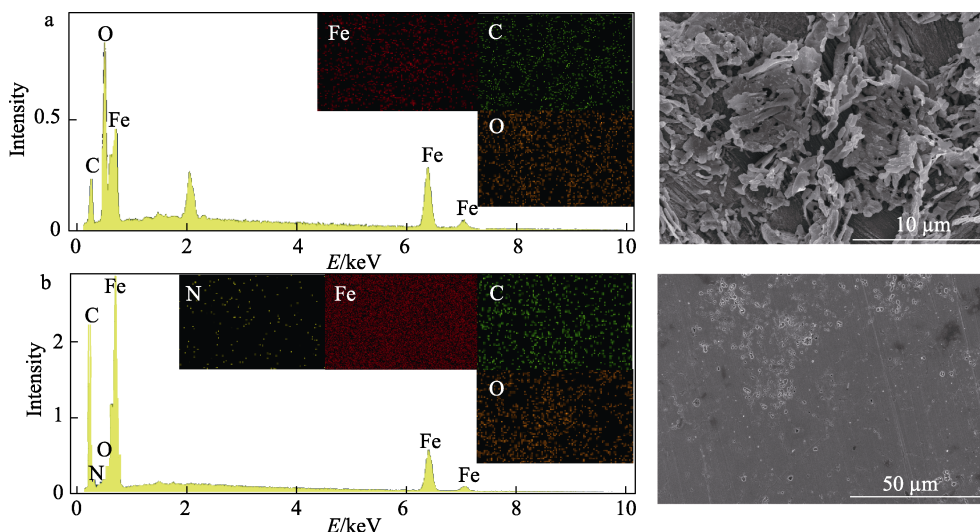


图 8 样品表面的 SEM 和 EDX 图: Blank(a); 6-DAS/DMIC(b)  
Fig.8 SEM and EDX images of sample surface: a) blank; b) 6-DAS/DMIC



表5 样品表面元素分布百分比

Tab.5 Distribution percentage of elements on sample surface %

	O	Fe	C	N
Blank	41.28	28.36	30.36	—
6-DAS/DMIC	23.68	35.89	39.33	1.10

41.48%，表明在其表面生成了腐蚀性产物。当添加 6-DAS/DMIC 复配缓蚀剂后，样品表面相对于空白样来说变得平整光滑。同时，EDX 表明金属表面原子中有 N 原子存在，其表示复配缓蚀剂存在并作用于金属表面起到了保护作用，另外 Fe 和 C 元素组成百分比分别增加到 35.89% 和 39.33%，而氧元素的百分比则明显下降，表明腐蚀性产物减少。样品表面中有 C 和 Fe 的附着，表明 6-DAS/DMIC 具有良好的吸附性能，可以与金属表面原子形成较牢固的吸附。因此，可以得出复配缓蚀剂能够紧密地吸附在金属表面形成防护层，保护金属免受腐蚀介质的损害。

## 2.7 AFM 分析

AFM 图像是表征金属表面微观形貌的直观图像，是研究金属和溶液界面缓蚀情况的重要证据。图 9 是 Q235 钢在 30 ℃ 的腐蚀介质中浸没 3 d 的空白样，以及含有 6-DAS/DMIC 缓蚀剂的样品表面的二维和三维 AFM 图像。从图 9 中能清楚地看出，由于介质的侵蚀作用，空白样表面出现了相当大的裂纹，表面参差不齐，高低错落，呈现出粗糙的结构，粗糙度  $Ra=256.20$  nm。当加入 6-DAS/DMIC 复配缓蚀剂后，表面如图 9b 所示，可见其表面微观结构相对于空白

样品较为平坦，表面相对平滑，相应的粗糙度  $Ra=29.23$  nm。结果表明，复配缓蚀剂 6-DAS/DMIC 形成的保护膜层能有效降低介质腐蚀的危害性，从而有效保护 Q235 钢，减缓腐蚀介质的侵蚀。

## 2.8 XPS 分析

为研究缓蚀剂是否存在于金属表面，对空白溶液和含有复配缓蚀剂的 Q235 表面成分进行 XPS 分析，结果如图 10 和表 6 所示。XPS 图谱显示空白样品中存在 C、Fe、O 3 种元素，C 元素主要来源于甲醇和甲酸分子中的 C—O、C—C、C—H 键；Fe 元素主要在集中甲酸和铁的腐蚀产物中，表现为  $FeO$ 、 $Fe_3O_4$  和  $FeOOH$ ，其中 O 元素来源于腐蚀介质和溶解氧。其中，有 Fe 2p 轨道的 2 个卫星峰，分别在 718.96、732.56 eV。与空白溶液相比，在 6-DAS/DMIC 缓蚀剂的样品中除了存在 C、Fe、O 外还有 N 元素。加入复配缓蚀剂的样品的 Fe 2p 峰有一个 707.83 eV 的小峰，属于  $Fe^0$ ，说明缓蚀剂吸附在金属表面以保护介质的氧化和腐蚀。C 元素图谱中除了空白样的峰之外，还出现了缓蚀剂特有的 N—C、N=C 键。O 1s 频谱峰值是由于腐蚀产物的存在与空白样没有较大区别。金属浸没在复配缓蚀剂中的 N 1s 谱峰值出现在 401.75、399.48 和 400.53 eV，对应于 N—Fe、N—C、N=C 键，这与空白溶液形成鲜明对比，表明金属表面存在 N 元素，并且与金属表面原子相互作用，其只能来源于复配缓蚀剂<sup>[33]</sup>。因此，上述表明金属表面有缓蚀剂分子的存在，缓蚀剂与金属表面原子形成了稳定的化学吸附，从而保护金属免受腐蚀介质的侵蚀。

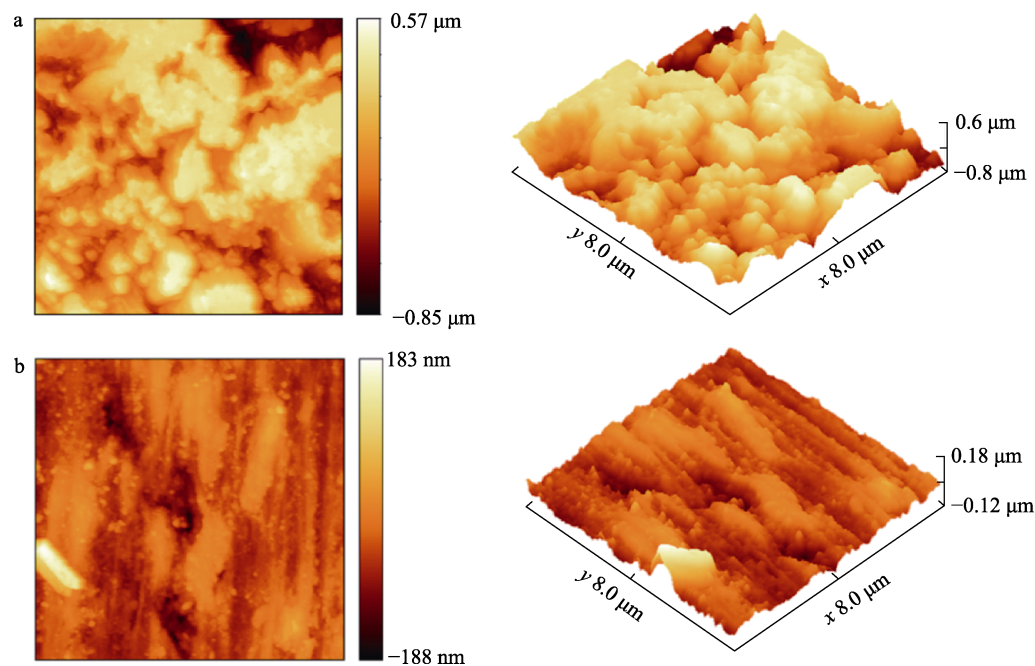


图9 Q235 钢试样的 2D、3DAFM 图像：Blank (a); 6-DAS/DMIC (b)  
Fig.9 2D, 3D AFM images of Q235 steel specimens: a) blank; b) 6-DAS/DMIC

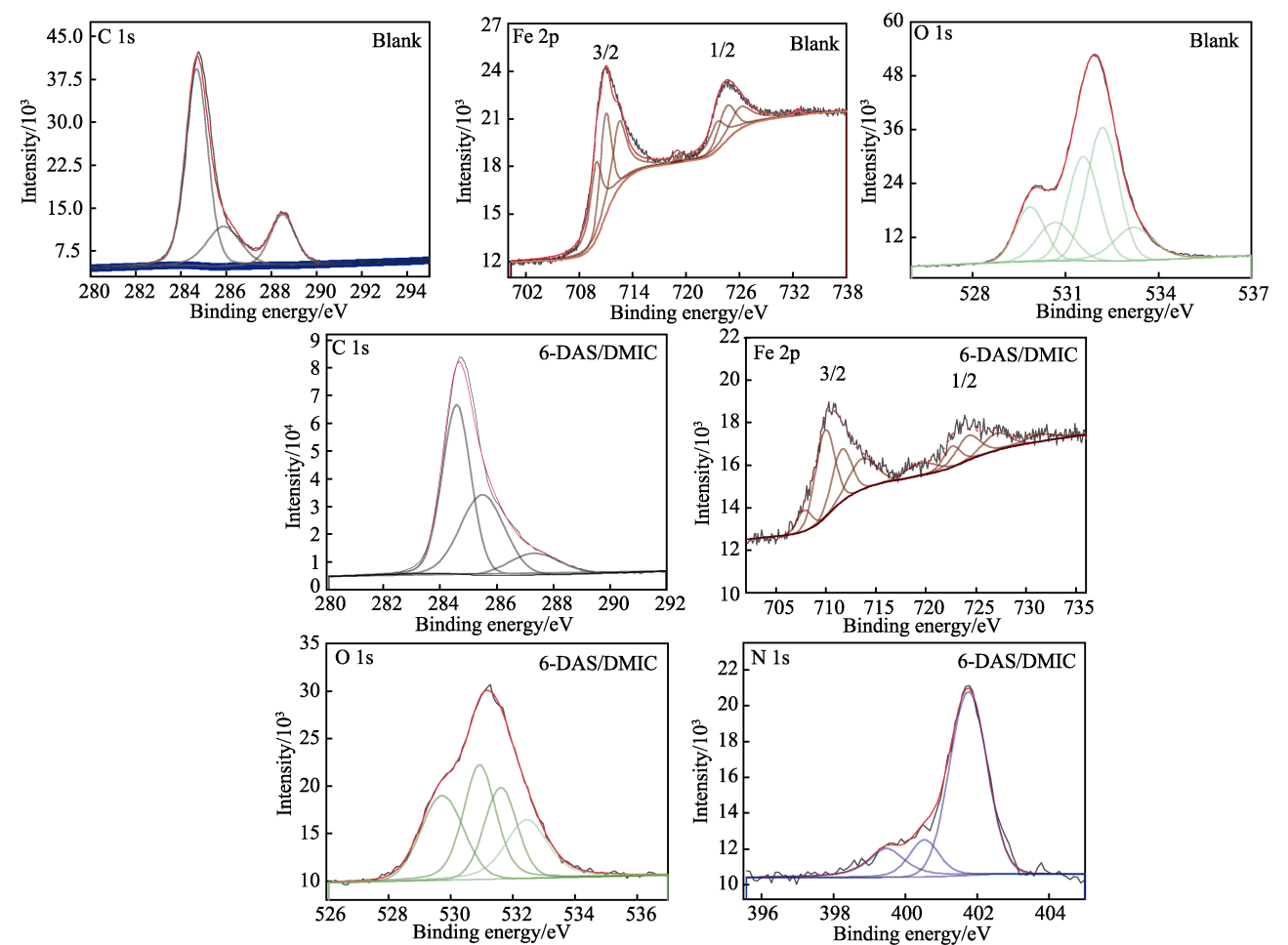


图 10 Q235 钢在空白溶液和复配缓蚀剂溶液中的 XPS 图谱  
Fig.10 XPS spectra of Q235 steel in blank solution and compound inhibitor solution

表 6 Q235 钢表面在空白溶液和复配缓蚀剂溶液中的 XPS 峰值

Tab.6 XPS peak value of Q235 steel surface in blank solution and compound inhibitor solution

Element	Blank		6-DAS/DMIC	
	Assignment	Position/eV	Assignment	Position/eV
Fe 2p	Satellite peaks	732.56	Satellite peaks	731.41
	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	726.09	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	727.01
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeOOH	724.56	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeOOH	724.23
	FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	723.49	FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	722.61
	satellite peaks	718.96	satellite peaks	719.50
	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	712.49	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	713.64
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeOOH	710.96	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeOOH	711.58
	FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	709.89	FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	709.91
	—	—	Fe <sup>0</sup>	707.83
O 1s	C—O/O=C—O	533.23	C—O/O=C—O/C—O	532.45
	FeOOH	531.58	FeOOH	531.61
	FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	530.68	C—O/O=C—O	530.93
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.88	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.73
N 1s	—	—	N—Fe	401.75
	—	—	N=C	400.53
	—	—	N—C	399.48
C 1s	O=C—O	288.59	O=C—O/C—O/C=O	287.58
	C—O	285.98	C—N	—
	—	—	C—N/C=N	285.48
	C—H/C—C	284.73	C—H/C—C/C=C	284.38



## 2.9 模拟计算

通过量子化学计算得出的 LUMO 和 HOMO 指数表示 2 种电子转移机制,即表达接受电子和给出电子的能力,其对缓蚀剂在 Fe 表面的吸附具有重要意义。由图 11 的 LUMO 和 HOMO 分布可以看出, HOMO 分布主要在分子的 C—C、C=C、C—O 键上,这些键能够向 Fe 提供电子以形成较强的配位键。而 LUMO 主要分布在 C、N 原子及 C=N 双键上,其能接受 Fe 4s 轨道电子形成稳定的反馈键。LUMO 和 HOMO 的分布表明,分子中的杂环才是较强的活性吸附位点。通过量子化学参数  $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$  来量化吸附能力,前线轨道理论认为  $E_{\text{HOMO}}$  越高,电子的贡

献越大;  $E_{\text{LUMO}}$  越低,其接受电子能力越强。使用能带间隙  $\Delta E$  来表示缓蚀剂分子的稳定性,能隙越小,缓蚀剂分子越容易吸附在金属表面上<sup>[34]</sup>。从图 11 可以看出, 6-DAS 的  $\Delta E=0.98$  eV,表明其吸附能力最强,理论上其缓蚀效果较好。

图 12 是单分子和复配缓蚀剂分子在金属表面的吸附动力学最优模拟。结果表明 2 种缓蚀剂分子能够平行吸附在 Fe (110) 面,这种方式的排布有利于提高分子在金属面的覆盖度,进而提高缓蚀效率。从表 7 列出的计算吸附能看出,复配后的  $E_{\text{adsorption}}$  最大为  $-2\,931.10$  kJ/mol,相较于单分子,吸附能均有所提高。因此,2 种缓蚀剂的复配能提高整体体系整体的缓蚀效率。理论计算与实验吻合较好。

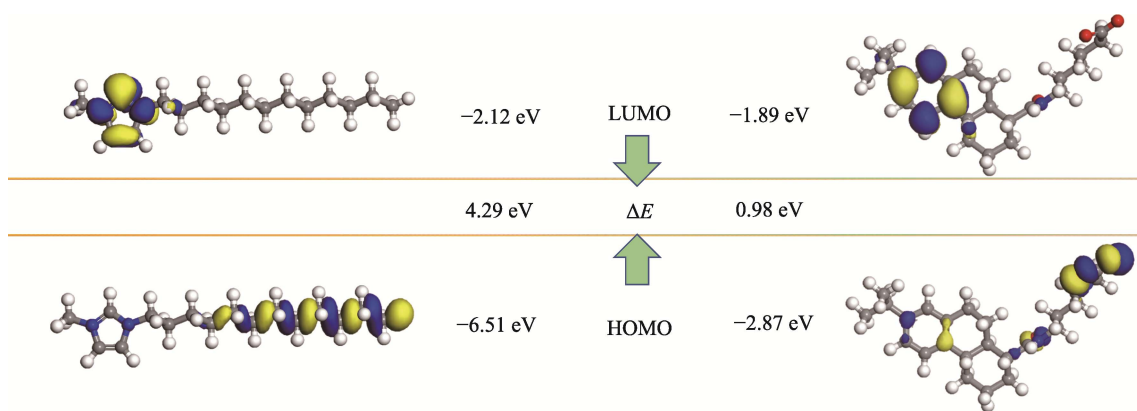


图 11 缓蚀剂结构优化及前沿轨道密度分布

Fig.11 Corrosion inhibitor structure optimization and frontier orbital density distribution

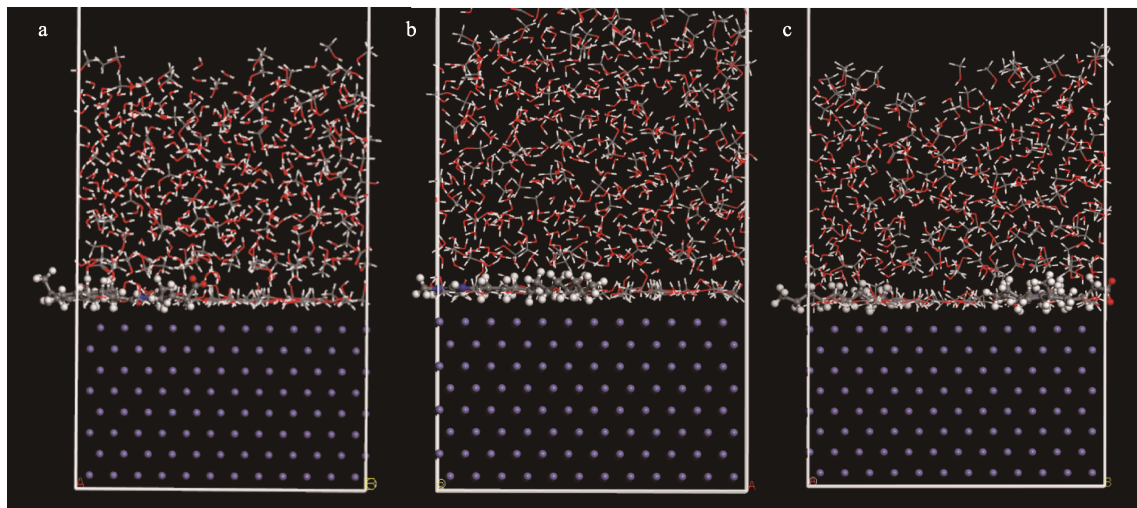


图 12 缓蚀剂分子在 Fe(110)面的吸附动力学模拟 6-DAS(a); DMIC(b); 6-DAS/DMIC(c)

Fig.12 Simulation of adsorption kinetics of inhibitors on Fe (110)surface: a) 6-DAS; b) DMIC; c) 6-DAS/DMIC

表 7 缓蚀剂在甲醇/甲酸介质中的 Fe(110)面吸附能

Tab.7 Adsorption energy of inhibitors on Fe(110) surface in methanol/formic acid medium

kJ/mol

System	$E_{\text{total}}$	$E_{\text{surface-solution}}$	$E_{\text{inhibitor-solution}}$	$E_{\text{solution}}$	$E_{\text{adsorption}}$
DMIC	-13 112.94	-14 514.96	-11 875.11	-15 338.12	-2 060.99
6-DAS	-14 584.50	-14 514.96	-13 121.52	-15 338.12	-11 315.25
6-DAS/DMIC	-14 891.90	-14 514.96	-12 662.62	-15 336.95	-2 931.10

## 2.10 缓蚀机理分析

当钢材与酸性介质接触后, 主要发生电化学腐蚀, 生成疏松多孔的氧化物膜层。 $H^+$ 通过这些孔洞扩散到金属内部加深腐蚀孔。其中, 也有腐蚀微电池作用导致的腐蚀, 但程度较小, 可忽略不计。图 13 为试样在腐蚀液中的腐蚀和缓蚀机理图。图 13 中 2 种缓蚀剂分子具有 N、 $\pi$  键活性吸附位点, 同时含有一定长度的碳链。加入缓蚀剂后, 缓蚀剂分子能够吸附在金属表面, 但同一种分子间存在空间位阻效应, 引入相对较小结构分子后, 能弥补单一缓蚀剂分子间的空隙, 同时 2 种分子的交联作用会加厚缓蚀剂分子膜层, 减少  $H^+$  与金属的接触, 有利于缓蚀性能的提高。但 2 种分子之间的拮抗作用也导致复配后的缓蚀效率提高不明显<sup>[23]</sup>。

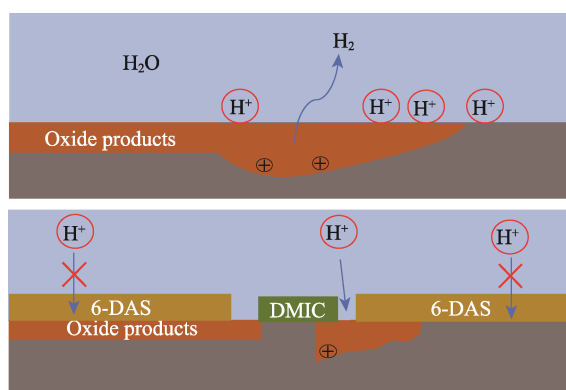


图 13 金属腐蚀与缓蚀机理图  
Fig.13 Metal corrosion and inhibition mechanism diagram

## 3 结论

1) 通过失重法和电化学法验证了 6-DAS/DMIC 复配缓蚀剂相比于空白溶液能够有效抑制 Q235 钢在 0.1 mol/L 甲酸和 10 mol/L 甲醇中的腐蚀, 随着复配比的增加, 缓蚀效率也相应提高。当复配比为 1:8 时, 缓蚀效率最高达到 93.98%。同时, 电化学法证明了该复配缓蚀剂是以阳极为主的混合型缓蚀剂。

2) 拉曼光谱、SEM/EDX、XPS 均证明了复配缓蚀剂与 Q235 钢发生了界面作用, 复配缓蚀剂与钢发生化学吸附使其紧紧附着在钢表面, 疏水基团覆盖在钢表面, 有效隔绝了腐蚀介质与钢的相互接触, 从而保护金属免受腐蚀。

3) AFM 图像直观地展示了加入复配缓蚀剂前后 Q235 钢的微观形貌, 在加入缓蚀剂后, 表面趋于平稳光滑, 粗糙度下降, 证实了复配缓蚀剂可以有效阻止腐蚀介质对钢的侵蚀作用。

4) 软件模拟计算 2 种缓蚀剂分子的轨道分布和参数, 分子动力学模拟表明缓蚀剂分子能平行吸附在金属表面, 并表明复配后的缓蚀剂具有较高的吸附

能, 进而提供更好的缓蚀性能。

## 参考文献:

- [1] 岳国君, 林海龙, 彭元亨, 等. 以生物质为原料的未来绿色氢能[J]. 化工进展, 2021, 40(8): 4678-4684.  
YUE G J, LIN H L, PENG Y T, et al. Future Green Hydrogen Energy from Biomass[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(8): 4678-4684.
- [2] ZHANG Z, WEN M S, CUI Y Q, et al. Effects of Methanol Application on Carbon Emissions and Pollutant Emissions Using a Passenger Vehicle[J]. Processes, 2022, 10(3): 525.
- [3] 于多, 杨索贤, 张春涛. 双碳背景下渔业船舶替代燃料分析与展望[J]. 船舶工程, 2022, 44(3): 8-14.  
YU D, YANG S X, ZHANG C T. Analysis and Prospect of Alternative Fuel for Fishing Vessels under the Background of Double Carbon[J]. Ship Engineering, 2022, 44(3): 8-14.
- [4] BAENA L M, GÓMEZ M, CALDERÓN J A. Aggressiveness of a 20% Bioethanol-80% Gasoline Mixture on Autoparts: I Behavior of Metallic Materials and Evaluation of Their Electrochemical Properties[J]. Fuel, 2012, 95: 320-328.
- [5] SUN H, WANG W, KOO K P. The Practical Implementation of Methanol as a Clean and Efficient Alternative Fuel for Automotive Vehicles[J]. International Journal of Engine Research, 2019, 20(3): 350-358.
- [6] 王利霞, 高海丽, 方华, 等. 直接甲醇燃料电池不锈钢双极板腐蚀行为研究[J]. 电源技术, 2018, 42(7): 1012-1014, 1050.  
WANG L X, GAO H L, FANG H, et al. Corrosion Behaviour of Stainless Steel Bipolar Plate for Direct Methanol Fuel Cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, 42(7): 1012-1014, 1050.
- [7] 杨春, 王海人, 王金海, 等. 金属双极板在模拟直接甲醇碱性燃料电池环境中的电化学行为[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1457-1460.  
YANG C, WANG H R, WANG J H, et al. Electrochemical Behaviors of Metal Bipolar Plate in Simulated DMAFC Environment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1457-1460.
- [8] 杨春, 王金海, 谢晓峰, 等. 表面改性金属双极板在直接甲醇燃料电池中的应用[J]. 化工学报, 2011, 62(S1): 1-12.
- [9] 陈维民, 梁振兴, 张洪武, 等. 直接甲醇燃料电池复合双极板材料性能测试[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 231-233.  
CHEN W M, LIANG Z X, ZHANG H W, et al. Evaluation of a Composite Material for Bipolar Plate of DMFC[J].

- Journal of Functional Materials, 2005, 36(2): 231-233.
- [10] SINGH S K, MUKHERJEE A K, SINGH M M. Corrosion Characteristics of Mild Steel in Aqueous Solution of Formic Acid Containing some Acetic Acid[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2008, 15(2): 174-179.
- [11] 刘锐, 张煜辉, 李龙, 等. 高温高压下 20 钢和 13Cr 钢在不同含量甲酸-CO<sub>2</sub> 环境中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2017, 41(9): 42-47.
- LIU R, ZHANG Y H, LI L, et al. Corrosion Behavior of 20 Steel and 13Cr Steel in Different Content Formic Acid-CO<sub>2</sub> Environment under High Pressure and High Temperature[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2017, 41(9): 42-47.
- [12] 李治, 罗长斌, 于晓明, 等. 碳钢在高温高压条件甲酸环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(6): 540-542.
- LI Z, LUO C B, YU X M, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel in High Temperature and High Pressure Formic Acid Environment[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(6): 540-542.
- [13] 张德平, 孙苗苗, 曹祥康, 等. 油气工业缓蚀剂评价与腐蚀监测技术进展[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 1-12.
- ZHANG D P, SUN M M, CAO X K, et al. Progress in Corrosion Inhibitor Evaluation and Corrosion Monitoring Technology in Oil Recovery Industries[J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 1-12.
- [14] ECH-CHIHBI E, NAHLÉ A, SALIM R, et al. Computational, MD Simulation, SEM/EDX and Experimental Studies for Understanding Adsorption of Benzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors in 1.0 M HCl Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844: 155842.
- [15] 李文涛, 吴浩, 王璇, 等. HCl 介质中二苯乙酮咪唑啉季铵盐对碳钢的缓蚀行为及机制[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 121-130.
- LI W T, WU H, WANG X, et al. Corrosion Inhibition Property and Mechanism of Diacetophenone Imidazoline Quaternary Salt for Carbon Steel in HCl Solution[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 121-130.
- [16] 陈希挺, 周雅, 蒋利民, 等. 甲酸水溶液体系中减缓金属腐蚀的缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 7-9.
- CHEN X T, ZHOU Y, JIANG L M, et al. Study on Inhibitor for Reducing Metal Corrosion in Formic Acid Solution[J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 7-9.
- [17] 郭文娟, 裴梅山, 潘奇伟, 等. 1-十四烷基-3-甲基咪唑氯盐离子液体作为钢铁缓蚀剂的应用: CN101818349B[P]. 2012-08-01.
- GUO W, PAN Q, PEI M, et al. Application of 1-Myristyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid Serving as Steel Corrosion Inhibitor: CN101818349B[P]. 2012-08-01.
- [18] ZHANG Q B, HUA Y X. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Alkylimidazolium Ionic Liquids in Hydrochloric Acid[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1881-1887.
- [19] 郭文姝, 程丽华, 丛玉凤, 等. 磷酸酯咪唑啉化合物合成及其在 HCl 水溶液中的腐蚀抑制机理[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 188-194.
- GUO W S, CHENG L H, CONG Y F, et al. Synthesis of Phosphate-Based Imidazoline Compound and Its Corrosion Inhibition Mechanism in HCl Aqueous Solution[J]. Surface Technology, 2018, 47(5): 188-194.
- [20] KHALED K F. Molecular Simulation, Quantum Chemical Calculations and Electrochemical Studies for Inhibition of Mild Steel by Triazoles[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(9): 3484-3492.
- [21] MOBIN M, MASROOR S. Alkanediyl-A,  $\Omega$ -Bis (Dimethyl Cetylammmonium Bromide) Gemini Surfactants as Novel Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Formic Acid[J]. Materials Research, 2012, 15(6): 837-847.
- [22] 刘公召, 王乾一, 张强. 碳钢在甲酸-乙酸水溶液中的腐蚀行为研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 32(3): 26-29.
- LIU G Z, WANG Q Y, ZHANG Q. Study of Corrosion Behavior of Carbon Steel in Aqueous Formic and Acetic Solutions[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2015, 32(3): 26-29.
- [23] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1-10.
- ZHANG M L, ZHAO J M. Research Progress of Synergistic Inhibition Effect and Mechanism[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(1): 1-10.
- [24] GAO H, LI Q, DAI Y, et al. High Efficiency Corrosion Inhibitor 8-Hydroxyquinoline and Its Synergistic Effect with Sodium Dodecylbenzenesulphonate on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1603-1609.
- [25] ELAZZOUI M, AOUNITI A, TIGHADOUIN S, et al. Some Hydrazine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1.0 M HCl: Weight Loss, Electrochemical, SEM and Theoretical Studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 221: 633-641.
- [26] FENG L, ZHANG S T, XU Y, et al. The Electron Donating Effect of Novel Pyrazolo-Pyrimidine Inhibitors on Anticorrosion of Q235 Steel in Picking Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 286: 110893.
- [27] NEGM N A, KANDILE N G, BADR E A, et al. Gravimetric and Electrochemical Evaluation of Environmentally Friendly Nonionic Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 94-103.
- [28] 曾永昌, 付朝阳. 氨基磺酸中肉桂醛缩甲胺席夫碱的缓蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(1): 21-26.
- ZENG Y C, FU C Y. Inhibition Performance of N-Cinnamylidene Methylamine Schiff-Base for Q235 Steel in Sulfamic Acid[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 30(1): 21-26.