

硫酸介质中含硫氨基酸缓蚀性能研究

龚敏 张豫 郑兴文 冯敏 张国虎 杨林

(四川理工学院材料与化学工程学院 自贡 643000)

摘要：用电化学测试和量子化学计算法研究 L- 甲硫氨酸、L- 脲氨酸及 L- 半胱氨酸在 1 mol/L H₂SO₄ 体系中的缓蚀性能和缓蚀机理。结果表明，在 0.1 mmol/L~0.1 mol/L 浓度范围内，随浓度的增加，L- 甲硫氨酸和 L- 半胱氨酸的缓蚀效率均增大，而 L- 脲氨酸的缓蚀效率存在一个先增大后减小的变化过程。这三种氨基酸在碳钢表面的吸附机理是氨基酸提供电子，Fe 提供空轨道，两者以配位键键合。

关键词：氨基酸 缓蚀剂 硫酸 电化学 量子化学

中图分类号： O646.6 **文献标识码：** A **文章编号：** 1005-4537 (2011) 05-0341-07

1 前言

在工业生产、石油化工工艺过程中设备酸洗除垢及酸化采油等酸性环境对钢铁的腐蚀不容忽视，添加缓蚀剂是抑制金属腐蚀的重要手段。随着人类对环境保护重要性认识的提高，迫切需求开发高效、低毒和低成本的新型环保型缓蚀剂。

氨基酸是蛋白质的基本构成物质，具有小分子结构，稳定性非常好，相对简单的生产工艺就能达到较高的纯度 (>99%)，生产成本较低，在水中的溶解性好，对环境无毒无害，可生物降解，是一种极具发展潜力的绿色缓蚀剂。氨基酸为缓蚀剂在环保、方便、经济及高效的应用开辟了新的道路。目前，国内外关于氨基酸对金属的缓蚀作用研究也有一些报道^[1]，但氨基酸在强酸介质下的缓蚀机理研究比较少见。本文用失重法和电化学方法研究 L- 甲硫氨酸 (L-methionine)、L- 脲氨酸 (L-cystine) 和 L- 半胱氨酸 (L-cysteine) 三种含硫氨基酸在 H₂SO₄ 介质中的缓蚀作用，并用量子化学计算方法优化计算这三种氨基酸分子的几何构型和前线轨道能级等，探讨其缓蚀机理。

2 实验方法

实验材料为 Q235 钢，制成 $\phi 1$ cm 的圆柱试样，

定稿日期：2010-09-20

基金项目：材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室项目 (2009CL08)、四川省教育厅项目 (08ZA084)、四川省教育厅项目 (09ZX003) 和四川理工学院研究生创新基金 (y2009021) 资助

作者简介：龚敏，1963 年生，女，教授，研究方向为腐蚀电化学及控制技术

通讯作者：张豫，E-mail: zygrxx@163.com

工作面积为 0.785 cm²，非工作表面用环氧树脂涂封。电化学测试采用普林斯顿 2273 型电化学工作站，采用三电极体系，工作电极为碳钢试样，辅助电极为 Pt 电极，参比电极为饱和甘汞 (SCE) 电极，腐蚀介质为分别添加 L- 半胱氨酸 (>98.5%)、L- 甲硫氨酸 (>98%) 及 L- 脲氨酸 (>98%) 的 H₂SO₄ 溶液。将制备好的工作电极置于待测溶液中，待腐蚀电位稳定后，用电化学工作站测试研究电极在不同介质条件下的线性极化曲线、Tafel 极化曲线及电化学阻抗 (EIS) 谱。

量子化学的理论计算采用 Gaussian 03W 程序中的 B3LYP/6-311++G(d, p) 计算法。计算 L- 甲硫氨酸、L- 脲氨酸、L- 半胱氨酸的最高占据分子轨道能量、最低未占据分子轨道能量、前线分子轨道电荷密度分步和 Mulliken 电荷分布。最高占据分子轨道表面的可视化由软件 Gauss View 实现。

3 结果与讨论

3.1 线性极化法

三种氨基酸在 1 mol/L H₂SO₄ 介质中的线性极化曲线如图 1 所示。

由图 1 可知，L- 甲硫氨酸和 L- 半胱氨酸在 0.0001 mol/L~0.1 mol/L 的浓度范围内，随着浓度增加，极化电阻增大，缓蚀效率增加。就 L- 脲氨酸而言，极化电阻则是先增大后减小，且在其浓度为 0.005 mol/L 时，缓蚀效率达到最大值。

3.2 Tafel 外推法

三种氨基酸在 1 mol/L H₂SO₄ 介质中的极化曲线如图 2 所示。利用极化曲线拟合所得电化学参数如表 1 所示。由图 2 和表 1 可知，1 mol/L H₂SO₄ 介质中，三种氨基酸缓蚀效率的变化趋势与前面线性

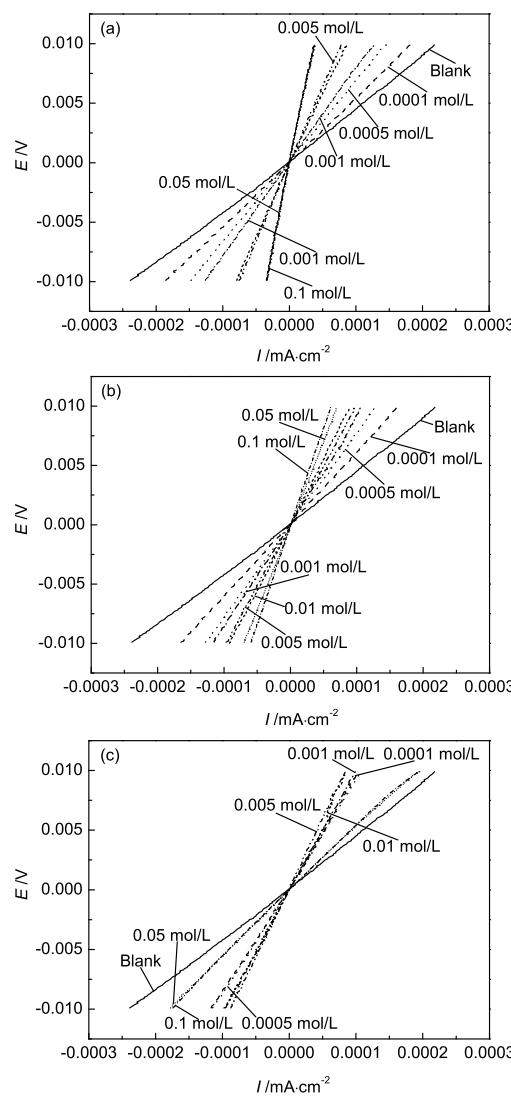


Fig.1 Linear polarization curves of different concentrations of amino in 1 mol/L H_2SO_4 at 25 °C.
(a) L-methionine, (b)L-cystine, (c) L- cysteine

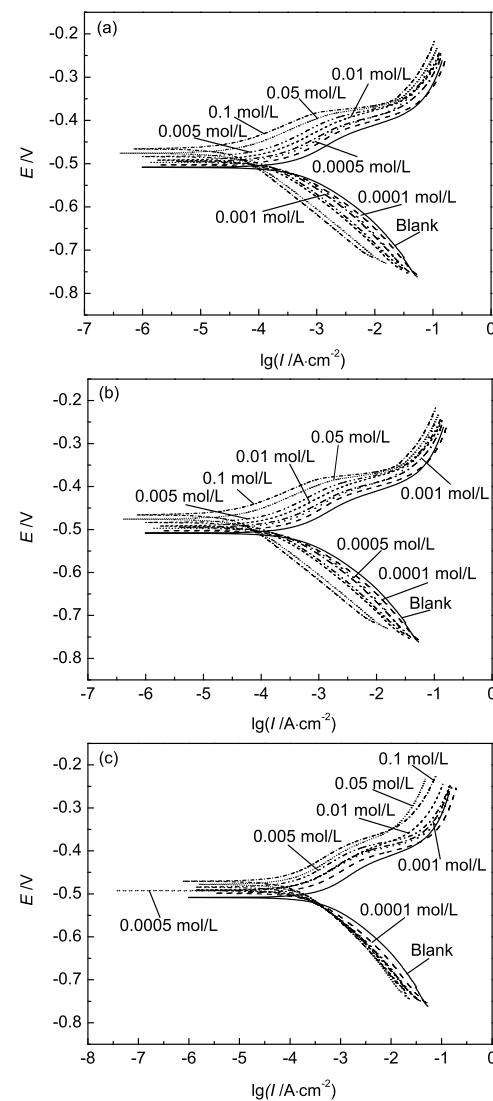


Fig.2 Polarization curves of different concentrations of amino in 1 mol/L H_2SO_4 at 25 °C.
(a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

Table 1 Data fitting results of polarization curves of amino in 1 mol/L H_2SO_4 at 25 °C

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		Blank	0.0001	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
L-methionine	E_{corr}/V	-508.57	-502.33	-497.76	-4495.19	-492.29	-483.63	-472.91	-465.79
	$I_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.510	0.348	0.285	0.225	0.140	0.121	0.052	0.042
	β_a/mV	101.621	94.469	89.579	82.948	77.843	77.25	61.224	65.293
	β_c/mV	90.856	93.849	96.544	94.795	94.025	98.665	102.732	114.473
	$\eta/\%$	—	31.8	44.1	55.8	72.5	76.3	89.9	91.8
L-cystine	E_{corr}/V	-508.57	-495.20	-499.16	-486.01	-472.79	-473.69	-456.013	-452.98
	$I_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.510	0.237	0.215	0.185	0.166	0.186	0.280	0.283
	β_a/mV	101.621	92.79	96.951	84.449	78.521	83.348	77.8	89.479
	β_c/mV	90.856	95.189	107.847	96.775	106.325	107.241	125.617	149.896
	$\eta/\%$	—	63.5	66.9	71.5	74.4	71.3	56.8	56.4
L-cysteine	E_{corr}/V	-508.57	-498.95	-490.05	-492.54	-476.25	-491.61	-483.35	-468.19
	$I_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.510	0.279	0.210	0.197	0.197	0.186	0.151	0.147
	β_a/mV	101.621	85.81	84.973	88.481	88.73	78.73	86.33	82.424
	β_c/mV	90.856	93.582	104.054	95.959	108.677	93.078	94.5	102.199
	$\eta/\%$	—	45.3	58.7	61.3	61.4	63.6	70.3	71.2

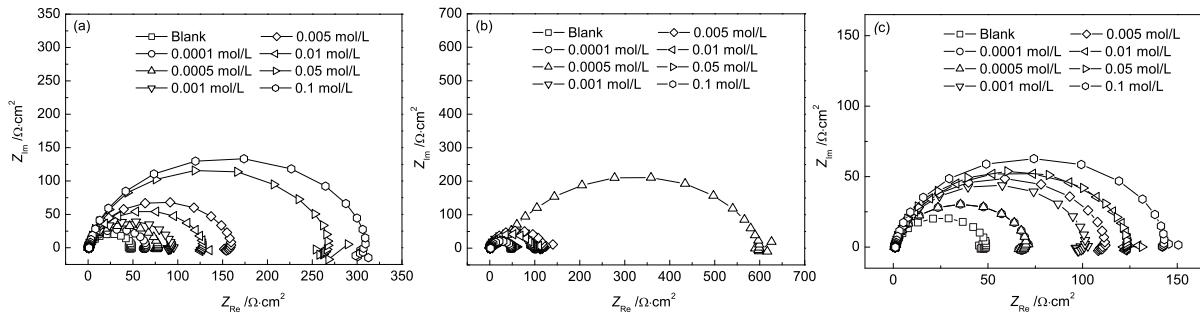


Fig.3 Nyquist plots of different concentrations of amino in 1 mol/L H_2SO_4 at 25 °C. (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

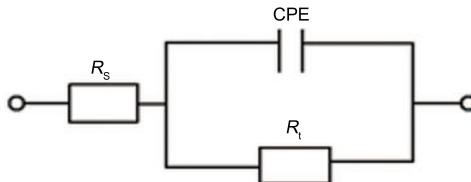


Fig.4 Schematic diagram of the equivalent circuit for amino in 1 mol/L H_2SO_4 at 25 °C

极化得出的结论基本是一致的,而用 Tafel 外推法所计算的结果普遍偏高,与前面所得结果存在一定的差异。

3.3 电化学阻抗谱

图 3 是碳钢在三种不同浓度氨基酸的 H_2SO_4 溶液中的 Nyquist 图。可以看出,在中高频区为一简单的容抗弧。可用图 4 所示的等效电路拟合,其中 CPE 为相位角元件, R_s 为溶液电阻, R_t 为电荷传递电阻^[2]。

用 ZSimpWin 软件拟合所得到的电化学阻抗参数如表 2 所示。

从图 3 中和表 2 看出,1 mol/L H_2SO_4 溶液中,L- 甲硫氨酸和 L- 半胱氨酸在 0.0001 mol/L~0.1 mol/L 的浓度区间内,随着浓度的增加,电荷传递电阻增大,反应的阻力增加,腐蚀速度减小,缓蚀效率增加。同样,L- 胱氨酸存在先增大后减小的过程,在浓度为 0.005 mol/L 时达到最大,存在浓度极值,与前面所得结论一致。

为了更直观的观察三种缓蚀剂的缓蚀效率,将线性极化法、极化曲线法、电化学阻抗法得出的结果整合如图 5 所示。可以看出,1 mol/L H_2SO_4 介质中,三种氨基酸用三种方法得出的缓蚀效率变化趋势一致,L- 甲硫氨酸缓蚀性能最优。

3.4 缓蚀机理

为了明确这三种氨基酸的缓蚀作用类型,根据极化曲线测得的电化学参数,计算在腐蚀电位下缓蚀剂对电化学反应的阳极作用系数 f_a 和阴极作用系数 f_c ,其计算公式分别见式(1)和(2)^[3~6],计算结果见表 3。

$$f_a = \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}}^0 - E_{\text{corr}}}{\beta_a}\right) \quad (1)$$

$$f_c = \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{corr}}^0}{\beta_c}\right) \quad (2)$$

式中, E_{corr}^0 和 I_{corr}^0 分别为未添加缓蚀剂的空白介质中的腐蚀电位和腐蚀电流密度, E_{corr} 和 I_{corr} 分别为加有缓蚀剂介质中的腐蚀电位和腐蚀电流密度, β_a 和 β_c 为未添加缓蚀剂的空白介质中的阳极和阴极反应的 Tafel 常数。

从表 3 中可以看出,这三种氨基酸的阳极作用系数 f_a 和阴极作用系数 f_c 均小于 1,说明这三种氨基酸的加入对碳钢在 1 mol/L H_2SO_4 的阳极反应和阴极反应都有抑制作用。同时,图 2 极化曲线数据表明添加缓蚀剂后自然腐蚀电位变化很小,而且电化学阻抗谱出现“退化”现象,因此三种氨基酸的缓蚀作用机理为几何覆盖效应。

3.5 吸附等温方程

在理想状态下,若金属表面是均匀的,且缓蚀剂分子之间没有相互作用,可得到 Langmuir 吸附等温式^[1]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_a c \quad (3)$$

考虑到吸附缓蚀剂分子之间的相互作用, θ 与 c 之间应满足 Frumkin 吸附等温式:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_a c \exp(2x\theta) \quad (4)$$

对式(4)两边取对数得:

$$\ln\left[\frac{\theta}{(1-\theta)c}\right] = 2x\theta + \ln k_a \quad (5)$$

其中 θ 为覆盖度,即是前面的缓蚀效率 η ; k_a 称为吸附平衡常数; c 为缓蚀剂浓度; x 为斜率。

利用极化曲线测得的数据,对 $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \sim \ln c$ 和 $\ln\left[\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)/c\right] \sim \theta$ 作图,分别如图 6 和图 7 所示,图中 R 为相关系数。

从图中可以看出,这三种氨基酸均满足 Langmuir 吸附等温式,且图 7 中的直线斜率为负值,即

Table 2 Data fitting results of Nyquist of amino in 1 mol/L H₂SO₄ at 25 °C

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	L-methionine			L-cystine			L-cysteine		
	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C_d/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_t/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C_d/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_t/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C_d/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_t/\Omega\cdot\text{cm}^2$
0.0001	0.861	7.89×10^{-5}	61.46	0.971	7.42×10^{-5}	100.3	0.802	7.17×10^{-5}	66.97
0.0005	0.775	7.90×10^{-5}	74.56	21.2	5.70×10^{-5}	546.3	1.002	6.78×10^{-5}	86.12
0.001	0.948	6.93×10^{-5}	88.87	0.94	6.77×10^{-5}	110.5	1.062	6.65×10^{-5}	96.96
0.005	0.939	6.31×10^{-5}	152.3	0.853	6.99×10^{-5}	117.7	0.958	6.52×10^{-5}	107.3
0.01	0.886	4.83×10^{-5}	124.1	0.862	7.15×10^{-5}	92.98	1.49	4.82×10^{-5}	119.3
0.05	1.036	3.28×10^{-5}	259.5	0.836	8.99×10^{-5}	51.86	1.008	6.49×10^{-5}	120.1
0.1	1.177	3.13×10^{-5}	298.0	1.438	8.27×10^{-5}	46.47	1.045	5.27×10^{-5}	139.6

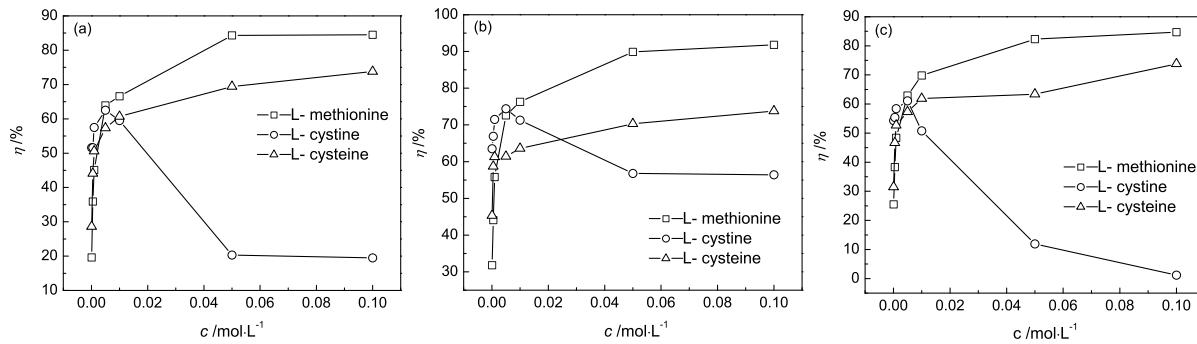


Fig.5 Efficiency of inhibition of different concentrations of amino in 1 mol/L H₂SO₄ at 25 °C. (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

Table 3 Coefficient of different concentrations of amino in 1 mol/L H₂SO₄ at 25 °C

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0001	0.0005	0.001	0.05	0.01	0.05	0.1
L-methionine	f_a	0.639	0.495	0.375	0.223	0.172	0.057
	f_c	0.729	0.630	0.518	0.338	0.327	0.183
	f_a/f_c	0.876	0.786	0.724	0.658	0.524	0.270
L-cystine	f_a	0.402	0.383	0.278	0.206	0.235	0.279
	f_c	0.535	0.460	0.458	0.455	0.505	0.834
	f_a/f_c	0.750	0.832	0.606	0.453	0.465	0.335
L-cysteine	f_a	0.383	0.260	0.253	0.235	0.230	0.173
	f_c	0.475	0.387	0.371	0.358	0.343	0.335
	f_a/f_c	0.806	0.673	0.681	0.656	0.670	0.455

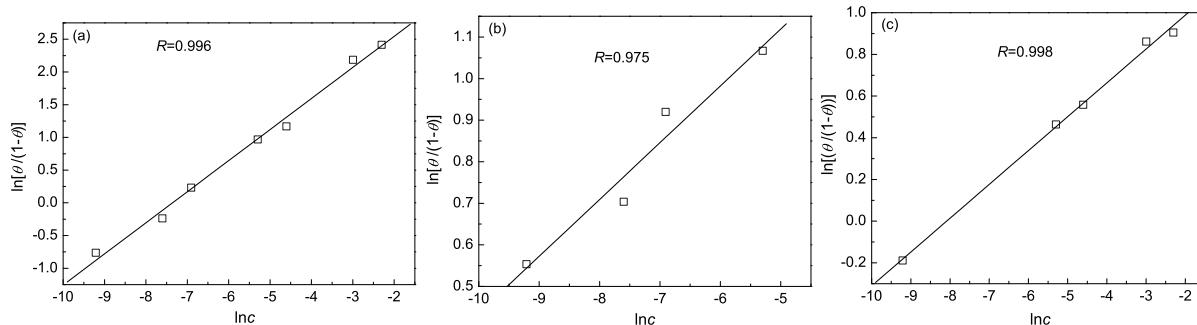


Fig.6 Relationships between $\ln[\theta/(1-\theta)]$ and $\ln c$. (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

式(5)中的 $x<0$,说明这三种缓蚀剂分子之间的相互作用表现为斥力。

3.6 量子化学计算

量子化学的前线轨道理论认为^[7]: 最高占位轨道能 E_{HOMO} 是分子给电子能力的量度, E_{HOMO} 越小,该轨道中的电子越稳定,分子给电子能力越小;最低空轨道能 E_{LUMO} 与分子的电子亲和能直接相

关,其值越小,电子进入该轨道后体系能量降低的越多,该分子接受电子的能力越强;最高占据轨道HOMO与最低空轨道LUMO的轨道能之差 ΔE 是非常重要的稳定性指标,其差值越大稳定性越好,在化学反应中的活性越差^[7~10]。通过 Gaussian 03W程序,分别计算了三种氨基酸和Fe的前线分子轨道能量及相互间的能量差。

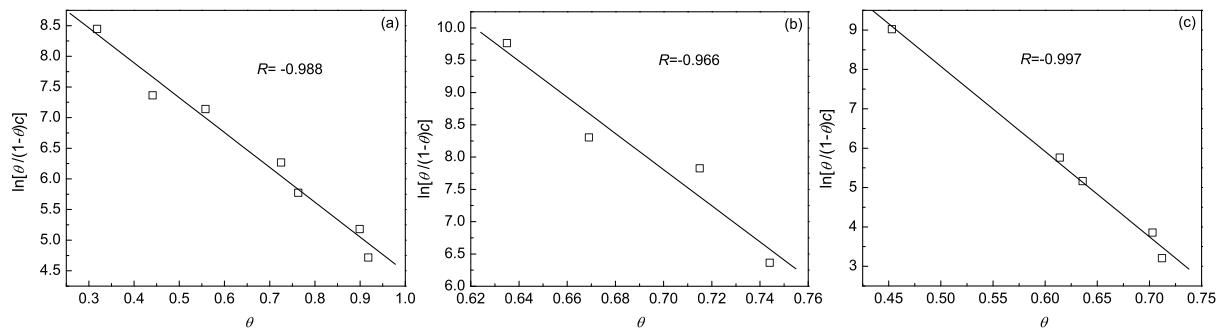


Fig.7 Relationships between $\ln[\theta/(1-\theta)c]$ and θ . (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

Table 4 HOMO-LUMO gap for the interaction iron and inhibitor cations (eV)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE^{b}	ΔE^{c}
Iron	-7.81	-0.25	—	—
L-methionine	-6.095	-0.735	7.075	5.85
L-cystine	-6.803	-1.197	6.613	6.55
L-cysteine	-6.857	-0.599	7.211	6.61

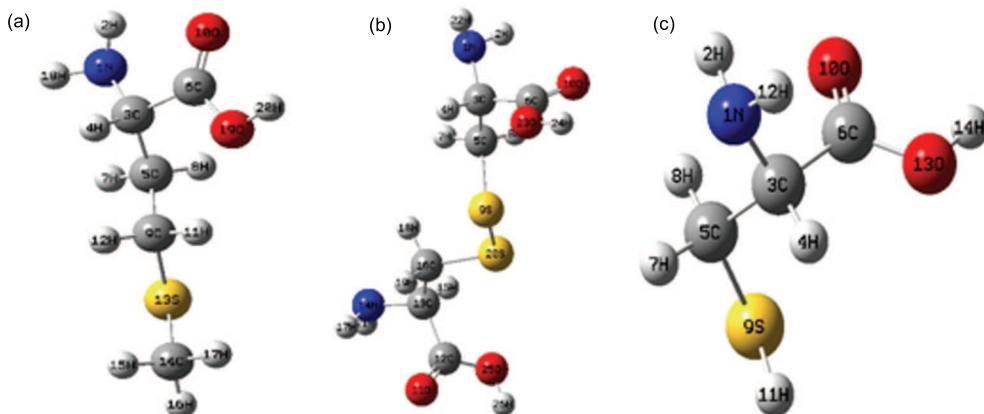


Fig.8 Calculated Amino's conformation. (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

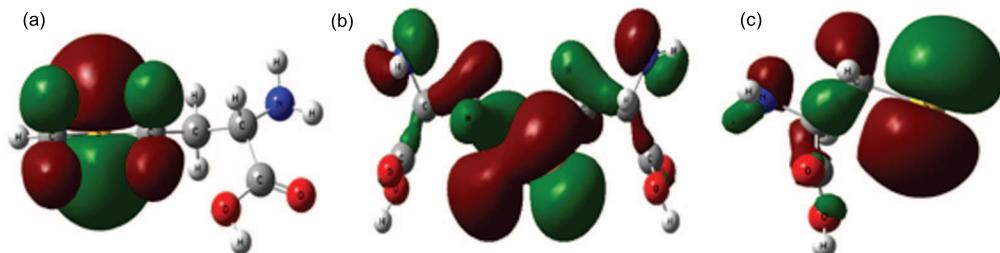


Fig.9 Amino's density distribution of HOMO. (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

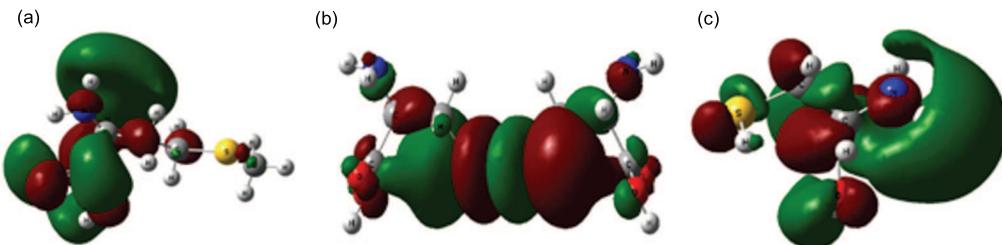


Fig.10 Amino's density distribution of LUMO. (a) L-methionine, (b) L-cystine, (c) L-cysteine

由表 4 可以看出, 三种氨基酸的 $\Delta E^b > \Delta E^c$ 。说明这三种氨基酸和铁原子之间的相互作用主要发生在氨基酸的 HOMO 轨道和 Fe 的 LUMO 轨道之间, 也就是说, 氨基酸在碳钢表面的吸附是由氨基酸提供电子, 铁提供空轨道, 两者以配位键键合在一起。

分子内的电荷是引起电子相互作用的主要原因, 化合物的许多化学反应和物理性质都是由分子内电荷密度和原子所带电荷决定的, 而原子中前线轨道的电荷密度对于研究供体—受体相互作用具有非常重要的意义。因为一个化学反应只是由其最高填充轨道和最低空轨道间发生电荷迁移。

如果一个分子是电子对给予体, 其 HOMO 轨道中的电荷密度存在显著的电荷转移。通过计算, 分别得出三种氨基酸分子优化结构及 HOMO 轨道电荷密度分布、LUMO 轨道电荷密度分图(图 8、图 9 和图 10)。

L- 甲硫氨酸、L- 脲氨酸、L- 半胱氨酸分子中 HOMO 轨道上的电荷密度主要分布在硫原子上, 表明这三种氨基酸分子与金属表面之间的相互作用是通过硫原子发生的, 说明这三种氨基酸对碳钢的缓蚀机理是由亲核活性的 S 原子提供电子与铁原子成键而吸附于碳钢表面。

4 结论

(1) 1 mol/L H₂SO₄ 介质中, L- 甲硫氨酸和 L- 半胱氨酸在 0.0001 mol/L~0.1 mol/L 的浓度范围内, 随着浓度缓蚀效率增加, L- 脲氨酸则先增大后减小, 且在 0.005 mol/L 时达到最大值。在三种氨基酸中, L- 甲硫氨酸的缓蚀性能最优。

(2) L- 甲硫氨酸、L- 脲氨酸和 L- 半胱氨酸缓蚀作用机理为几何覆盖效应。

(3) 通过量子化学计算分析, 三种氨基酸都是由氨基酸提供电子, Fe 提供空轨道, 两者以配位键键合, 且是由氨基酸中的亲核活性的硫原子提供电子与铁原子成键而吸附于碳钢表面。

参考文献

- [1] Zheng X W. Study on Sulfuric Acid Pickling Inhibitor Extracted from Bamboo Leaves [D]. Zigong: Sichuan University of Science and Engineering, 2009. 5
(郑兴文. 从竹叶中提取硫酸酸洗缓蚀剂的研究 [D]. 自贡: 四川理工学院, 2009: 5)
- [2] Gong M, Yu Z X, Chen L. Theory of Metal Corrosion and Corrosion Control [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1
(龚敏, 余祖孝, 陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1)
- [3] Cao C N, Zhang J Q. Introduction to Electrochemical Impedance Spectra [M]. Beijing: Science Press, 2002: 1-2
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 1-2)
- [4] Zhang D Q, Gao L X, Zhou G D. Molecular design and synergistic effect of morpholinium type volatile corrosion inhibitor [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(2): 120-124
(张大全, 高立新, 周国定. 吡咯衍生物气相缓蚀剂的分子设计和缓蚀协同作用研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(2): 120-124)
- [5] Zhang S G. A quantum chemistry study for sweet compounds: aspartame and its analogues [J]. J. Binzhou Teachers College, 2003, 19(2): 32-35
(张士国. 甜味化合物天冬氨酸酰苯丙氨酸酰甲酯及其类似物的量子化学研究 [J]. 滨州师专学报, 2003, 19(2): 32-35)
- [6] Zhang S G, Yang P. The molecular structure and corrosion inhibitor efficiency of some cyclic nitrogen compounds: An DFT study [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot 2004, 24(4): 240-244
(张士国, 杨频. 用量子化学密度泛函理论研究环状含氮化合物分子结构与缓蚀性能的关系 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 240-244)
- [7] Zhao W, Xia M Z, Lei W, et al. Quantum chemistry studies of organophosphorus corrosion inhibitors [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(4): 217-220
(赵维, 夏明珠, 雷武等. 有机磷缓蚀剂分子结构与缓蚀性能的量子化学研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 217-220)
- [8] Xia M Z, Zhao W, Lei W, et al. Quantum chemistry studies of organophosphorus corrosion inhibitors [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2002, 14(6): 311-314
(夏明珠, 赵维, 雷武等. 含 P 有机缓蚀剂缓蚀性能的量子化学研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(6): 311-314)
- [9] Gómez B, Likhanova N V, Domínguez-Aguilar M A, et al. Quantum chemical study of the inhibitive properties of -pyridyl-azoles [J]. Phys. Chem. B, 2006, 110: 8928-8934
- [10] Zhu Y C, Wang L, Xu Y, et al. Study on electrochemical corrosion of copper by IR spectroelectrochemistry and quantum chemistry methods [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21(3): 233-235
(朱永春, 王琳, 徐雁等. 铜的电化学腐蚀过程的红外光谱电化学及量子化学方法研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 233-235)

STUDY OF THE SULFUR-CONTAINING AMINO'S STRUCTURE AND CORROSION INHIBITION MECHANISM IN H₂SO₄

GONG Min, ZHANG Yu, ZHENG Xingwen, FENG Min, ZHANG Guohu, YANG Lin

Material and Chemical Engineering Department, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000

Abstract: Electrochemical testing, and quantum chemistry calculations were used to study the corrosion inhibition mechanism of L-methionine, L-cystine, L-cysteine in 1 mol/L sulfuric acid system. The results of linear polarization, Tafel extrapolation and EIS showed that inhibition efficiency of L-methionine and cysteine increased with the increase of the concentration among 0.0001 mol/L~0.1 mol/L. And these three amino acids adsorption in carbon steel is provided by the amino acids to provide electronic, air-rail track, two coordination bonds to bonding.

Key words: amino acids, corrosion inhibitors, sulfuric acid, electrochemistry, quantum chemistry

欢迎订阅 2012 年《腐蚀科学与防护技术》

您想了解腐蚀学科的发展动态吗？您想解决身边的腐蚀问题吗？您想掌握腐蚀控制与防护的技术吗？请您订阅《腐蚀科学与防护技术》！本刊主要刊登腐蚀与防护领域中原创性的研究报告、综合评述以及新工艺新技术、腐蚀失效分析、腐蚀检测仪器研制与实验设备、现场调查等技术报告；适于科研、教学、工程技术人员阅读参考。全部文章均附英文摘要，图题及表题用英文标出，以飨国内外不同读者并便于检索。

《腐蚀科学与防护技术》是全国性核心学术刊物，由中国科学院金属研究所主办，国内外发行。自 1989 年创刊以来已成为“中国科技论文统计用刊”、“中国中文核心期刊”，入编中国科学引文索引，并且被美国《化学文摘 CA》、英国《科学文摘 SA》、《剑桥科学文摘》等收录。

《腐蚀科学与防护技术》为双月刊，国内定价：28 元/本，全年 168 元。邮发代号：8-64。请您在邮局《全国报刊目录》的辽宁部分查找，在邮局未订到者，可与编辑部联系补订。

编辑部地址：辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号 中国科学院金属研究所（110016）

电话：024-23971819 <http://www.cspt.org.cn> E-mail：cspt@imr.ac.cn