

表面失效及防护

ZnTi 层状双氢氧化物的制备 及其缓蚀和抑菌性能研究

鞠晓丹^{1,2}, 田惠文¹, 刘昂¹, 李伟华¹

(1.中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: **目的** 制备具有缓蚀和抑菌双重作用的 ZnTi 层状双氢氧化物 (LDHs)。**方法** 通过反相微乳法, 一步合成插层缓蚀剂维生素 C (Vitamin C, Vc) 和香草醛 (Vanillin, Van) 的 ZnTi-LDHs。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶红外变换光谱仪 (FTIR) 对制备的 LDHs 进行形貌、结构和成分表征; 通过电化学阻抗谱 (EIS) 研究其缓蚀性能; 通过紫外分光光度计 (UV-vis, UV5200) 测定细菌悬浮液在 600 nm 处的吸光值, 绘制细菌生长曲线, 研究其抑菌效果。**结果** 制备的 LDHs 为典型的二维片层状结构, 合成插层缓蚀剂后, XRD 图谱中(003)和(006)特征峰明显向高度数偏移, FTIR 具有明显的 Vc 和 Van 的特征吸收峰, 表明缓蚀剂成功负载到 LDHs 层间。电化学阻抗谱测试结果表明, 所制备的 LDHs 对碳钢具有较好的缓蚀效果, 24 h 后, ZnTi/Vc-LDHs 与 ZnTi/Van-LDHs 的缓蚀效率分别达到 90.47%和 91.97%。细菌生长曲线测试结果表明, 制备的 ZnTi-LDHs 可以无选择性地抑制金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和大肠杆菌 (*E. coli*) 的生长, ZnTi/Vc-LDHs 最高可抑制 97.22%的金黄色葡萄球菌生长, ZnTi/Van-LDHs 最高可抑制 98.30%的大肠杆菌生长。**结论** ZnTi/Vc-LDHs 与 ZnTi/Van-LDHs 不仅具有较好的缓蚀效果, 而且能够有效地抑制细菌生长。

关键词: ZnTi-LDHs; 反相微乳法; 缓蚀; 抑菌

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0245-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.028

Synthesis of ZnTi-layered Double Hydroxide and Its Corrosion Inhibition Property and Antimicrobial Activities

JU Xiao-dan^{1,2}, TIAN Hui-wen¹, LIU Ang¹, LI Wei-hua¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期: 2020-01-20; 修订日期: 2020-04-13

Received: 2020-01-20; Revised: 2020-04-13

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (51525903); 青岛海洋科学与技术国家实验室“鳌山人才”卓越科学家计划项目 (2017ASTCP-OS09); 国家自然科学基金面上项目 (No. 51679227)

Fund: Supported by the National Science Foundation for Distinguished Young (51525903); the Aoshan Talent Program for Outstanding Scientists of the Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology (2017ASTCP-OS09); the National Natural Science Foundation of China (No. 51679227)

作者简介: 鞠晓丹 (1994—), 女, 硕士, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: JU Xiao-dan (1994—), Female, Master, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 李伟华 (1971—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为腐蚀机理和防御调控新技术。邮箱: liweihua@qdio.ac.cn

Corresponding author: LI Wei-hua (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion mechanism and defense regulation of new technology. E-mail: liweihua@qdio.ac.cn

引文格式: 鞠晓丹, 田惠文, 刘昂, 等. ZnTi 层状双氢氧化物的制备及其缓蚀和抑菌性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 245-251.

JU Xiao-dan, TIAN Hui-wen, LIU Ang, et al. Synthesis of ZnTi-layered double hydroxide and its corrosion inhibition property and antimicrobial activities[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 245-251.

ABSTRACT: The work aims to synthesize the ZnTi-layered double hydroxide (LDHs) with dual functions of corrosion inhibition and antimicrobial activities. The ZnTi-LDHs intercalated with ascorbic acid (Vc) and vanillin (Van) were synthesized in one step by the reverse microemulsion method. The surface morphology, structure and composition of LDHs were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The corrosion inhibition property was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The absorption value of bacterial suspension at 600 nm was determined by ultraviolet spectrophotometer (UV-vis, UV5200) to plot the bacteria growth curve and study the antimicrobial activities. The prepared LDHs had typical two dimensional layered structures. The XRD characteristic peaks ((003) and (006)) of LDHs after intercalated with inhibitors were obviously shifted to the high degree. The FTIR results exhibited the main characteristic peaks of Vc and Van, indicating that corrosion inhibitors were intercalated into ZnTi-LDHs successfully. The EIS results showed that the prepared LDHs exhibited excellent corrosion inhibition property for mild steel. The corrosion inhibition efficiency of ZnTi/Vc-LDHs and ZnTi/Van-LDHs reached 90.47% and 91.97% respectively after 24 hours. The bacterial growth curves showed that the prepared LDHs could inhibit the growth of staphylococcus aureus (*S. aureus*) and escherichia coli (*E. coli*) non-selectively. ZnTi/Vc-LDHs could inhibit up to 97.22% of the growth of staphylococcus aureus (*S. aureus*), and ZnTi/Van-LDHs could inhibit up to 98.30% of the growth of escherichia coli (*E. coli*). The prepared ZnTi/Vc-LDHs and ZnTi/Van-LDHs not only have good corrosion inhibition effect, but also can effectively inhibit the growth of bacteria.

KEY WORDS: ZnTi-LDHs; reverse microemulsion method; corrosion inhibition property; antimicrobial activities

在腐蚀防护中,使用缓蚀剂是一项重要措施。缓蚀剂是指以少量的浓度作用于环境(介质)中时,就可以防止或减缓材料腐蚀的化学物质,也被称为腐蚀抑制剂^[1]。缓蚀剂用量少,使用方式简单方便,作用快而且效果好,同时还具有一定的杀菌性,在石油化工、钢铁、运输等领域得到广泛应用^[1]。但是由于缓蚀剂是直接投放到体系中,随介质流动性大,容易造成浪费,缓蚀剂的不断流失也使其作用时间更短^[2]。为了减少缓蚀剂的用量,延长作用时间,可以将其负载到一些载体当中,按需求释放缓蚀剂。

层状双氢氧化物(LDH),俗称水滑石,具有典型的二维层状结构,因其合成简单、组成可调、功能性强等特点,在能源、催化、环境、医药等领域受到广泛的研究^[3-4]。同时,其固有的阴离子交换性能,使其在腐蚀防护以及分子缓释方面具有非常大的潜力^[5-7]。Zhang等人^[8]使用天冬氨酸修饰LiAl-LDHs,制备出具有自修复性能的LDHs耐腐蚀膜;Li等人^[9]采用共沉淀法成功合成插层钼酸盐的ZnAlCe-LDH,在3.5%NaCl溶液中对Q235钢表现出较好的缓蚀性能。Bao等人^[10]通过共沉淀和剥离法成功制备了荷正电的单层Mg-Al LDH,并与荷负电的生物分子形成中性的纳米生物结合物,结果表明,该复合物在低浓度和短时间内就可以有效地穿越植物细胞壁,进而将生物分子运输到细胞中。

虽然LDHs在金属腐蚀防护领域已有一定的研究,但仍然存在着一一些问题,如插层大分子困难,功能单一等。本研究基于LDHs独特的结构和组成,通过反相微乳法一步合成插层有机缓蚀剂Vc和Van的LDHs^[11-13],同时引入具有杀菌性能的层板阳离子 Ti^{3+} ^[14],制备出具有缓蚀和抑菌双重效果的ZnTi-LDHs。

1 实验

1.1 水滑石制备

采用反相微乳法合成ZnTi-LDH^[13]。首先将2 mmol 十二烷基硫酸钠(SDS)、50 mL 异辛烷和1.1 mL 去气蒸馏水在磁力作用下充分搅拌至溶液无团聚物,然后滴加正丁醇至溶液稳定透明;接着加入2 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1 mmol TiCl_4 ,搅拌2 h后,加入0.9 g 尿素,待其充分溶解后,转移至反应釜中,在90 °C条件下反应48 h;最后将反应产物通过离心回收,并用去气蒸馏水和无水乙醇洗涤3次,50 °C烘干至恒重。

ZnTi/Vc-LDHs和ZnTi/Van-LDHs的制备方法基本同上,仅仅增加了“加入6 mmol Vc(或Van)和24 mmol NaOH,充分搅拌溶解”的过程。

1.2 材料表征方法

采用X射线衍射仪(Rigaku Ultima IV X-ray Diffractometer)对制备的LDHs进行成分和结构表征,测试范围 $1^\circ \sim 80^\circ$,扫速为 $10^\circ/\text{min}$ 。

采用傅里叶红外变换光谱仪(Nicolet iS10 spectrometer)对LDHs样品进行成分表征,使用KBr进行压片,测试的波长范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用扫描电子显微镜(S-3400N)对制备的LDHs样品进行形貌观察。测试前将少量粉末样品分散到无水乙醇中,然后滴加到载体上烘干,喷金处理后在电镜下观察。

1.3 电化学阻抗谱测试

取500 mg样品分散在250 mL的3.5% NaCl溶液

中, 搅拌 1 h 后进行电化学测试。采用三电极体系, 裸露面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 Q235 碳钢作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为对电极, 使用电化学工作站 (Autolab PGSTAT302N) 进行测试, 测试频率为 $10^{-2} \sim 10^{-5}\text{ Hz}$, 振幅为 5 mV, 测试前首先等待其电位稳定。使用 ZSimWin 软件对获得的数据进行拟合, 得到极化电阻 R_p , 并使用公式(1)计算缓蚀效率^[11]:

$$\eta_R = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_p 、 R_p^0 分别为插层缓蚀剂和未插层缓蚀剂的极化电阻, η_R 为缓蚀效率。

1.4 细菌生长曲线测试

选用具有代表性的革兰氏阴性菌大肠杆菌和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌作为试验菌, 测试细菌在添加不同 LDHs 的培养基中的生长情况, 绘制生长曲线^[15], 同时以未添加 LDHs 的细菌生长曲线作为对照组。

首先将细菌活化, 在适宜条件下, 培养至对数中期^[15], 然后将细菌分散至液体培养基中, 并调整其浓度为 10^6 CFU/mL , 接着将 LDHs 样品分散在细菌悬浮液中, 将 LDHs 的质量浓度调整为 1 mg/mL 。将混合好的培养基置于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 并使用摇床 (ZQLY-180N) 以 200 r/min 震荡培养。最后采用 UV-vis 测定

细菌悬浮液在 600 nm 处的吸光值, 观察细菌在 16 h 内的生长情况并绘制生长曲线, 通过公式 (2) 计算细菌抑制率^[16]:

$$I = \frac{OD_0 - OD_s}{OD_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, OD_0 、 OD_s 分别代表不添加和添加 LDHs 培养条件下测得的吸光值, I 代表细菌抑制率。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

通过反相微乳法制备的 ZnTi-LDHs、ZnTi/Vc-LDHs 和 ZnTi/Van-LDHs 的 SEM 扫描结果如图 1 所示。可见所有样品均为二维片层状结构, 其中 ZnTi-LDHs 层状结构最为完整, 尺寸均匀, 片层大小在 $1 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 厚度为 $0.1 \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$, 分散效果最好。ZnTi/Vc-LDHs 的片层大小在 $0.5 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 厚度为 $0.1 \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$, 其尺寸较不均匀。ZnTi/Van-LDHs 的尺寸大小在 $0.1 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 厚度为 $0.1 \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$, 具有片层状结构, 尺寸不均匀。通过以上结果可以看出, 所制备的 ZnTi-LDHs 效果最好, 其 LDHs 片层结构规整, 尺寸均匀。在插层 Vc 和 Van 后, 所制备的 LDHs 形貌尺寸较不均匀, 可能是由于过量缓蚀剂的存在, 形成了较多的杂质相, 例如 ZnO 等。

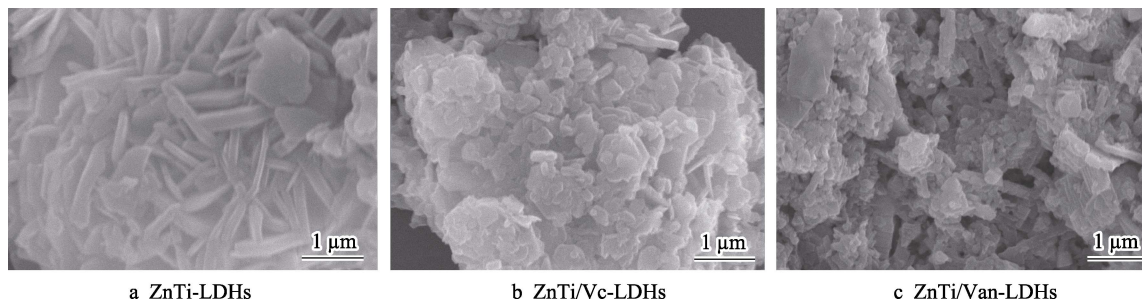


图 1 不同 LDHs 的 SEM 图
Fig.1 SEM images of different LDHs

2.2 物相分析

ZnTi-LDHs、ZnTi/Vc-LDHs 与 ZnTi/Van-LDHs 的 XRD 图谱如图 2 所示。可以看出, 制备的 ZnTi-LDHs 具有明显的层状双氢氧化物特征峰(003)、(006)和(009), 其层间距 $d_{003} = 3.09\text{ nm}$, 表明成功制备了十二烷基硫酸钠插层的 LDHs。而 ZnTi/Vc-LDHs、ZnTi/Van-LDHs 特征峰明显向高度数偏移, 其中 ZnTi/Vc-LDHs 的(003)特征峰对应 $2\theta = 5.09^\circ$, 计算出层间距 $d_{003} = 1.73\text{ nm}$, ZnTi/Van-LDHs 的(003)晶面衍射峰在 $2\theta = 5.26^\circ$, 其层间距 $d_{003} = 1.68\text{ nm}$ 。这是因为 Vc 和 Van 相对于 SDS 分子量更小, 所以插层后, LDHs 的层间距变小, 表明成功制备了不同插层缓蚀剂的 LDHs。同时通过 XRD 图谱可以看到, 存在 ZnO 的特征峰(100)、(002)和(101), 表明合成过程中产生了

ZnO 杂质, 结合 SEM 图, ZnO 的存在会影响 LDHs 的形貌。

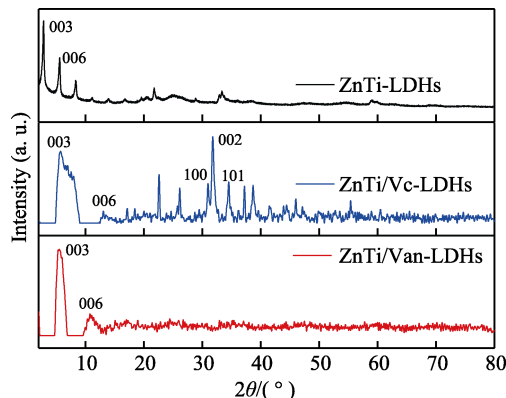


图 2 不同 LDHs 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of different LDHs

2.3 红外光谱分析

对制备的 LDHs 粉末样品进行 FTIR 表征, 结果如图 3 所示。不同 LDHs 在波长为 3400 cm^{-1} 附近存在明显吸收峰, 这是 LDHs 中 O—H 键的伸缩振动峰, 在 2900 cm^{-1} 处为 C—H (CH_2 和 CH_3) 的吸收峰, 在 1000 cm^{-1} 处出现金属氧化物的吸收峰^[17-18]。此外, 插层缓蚀剂的 ZnTi/Vc-LDHs 和 ZnTi/Van-LDHs 的特征吸收峰与未插层缓蚀剂的 ZnTi-LDHs 也存在明显差异, 其中 ZnTi/Vc-LDHs 在 1637 cm^{-1} 处具有很强的吸收峰, 这对应图 4 中 Vc 分子中 C=O 位于 1675 cm^{-1} 的吸收峰, 此外在 1324 cm^{-1} 处, 对应 C—H 键的振动峰, 1118 cm^{-1} 处对应共轭 C=C 键的吸收峰。对比图 5 所示的 Van 的红外光谱图^[19], 插层后的 ZnTi/Van-LDHs 特征峰, 在 1688 cm^{-1} 处对应醛基 C=O 伸缩振动峰, 对应图 5 中 1600 cm^{-1} 处特征峰, 在 1590 、 1492 和 1432 cm^{-1} 处对应于苯环骨架上 C=C 伸缩振动的谱带, 对应 Van 图谱中波长为 1506 cm^{-1} 与 1418 cm^{-1} 处的特征峰, 在波长为 1281 cm^{-1} 与 1144 cm^{-1} 区域内的强吸收峰为香兰素中的醚基团 C—O 不对称伸缩振动的谱带, 对应 Van 图谱中红色区域。FTIR 分析结果表明成功制备了插层 Vc 和 Van 的 LDHs。

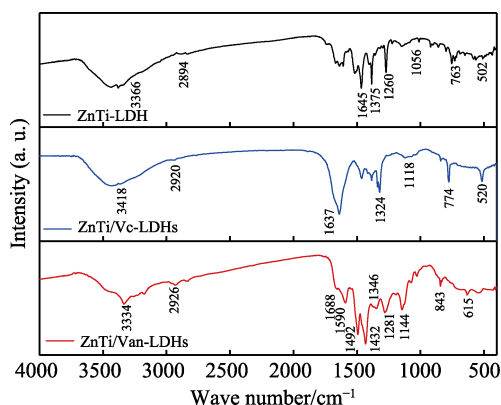


图 3 不同 LDHs 的红外光谱图
Fig.3 FTIR patterns of different LDHs

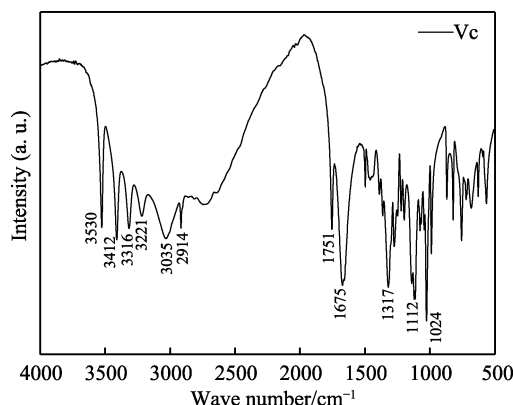


图 4 Vc 的红外光谱图
Fig.4 FTIR patterns of Vc

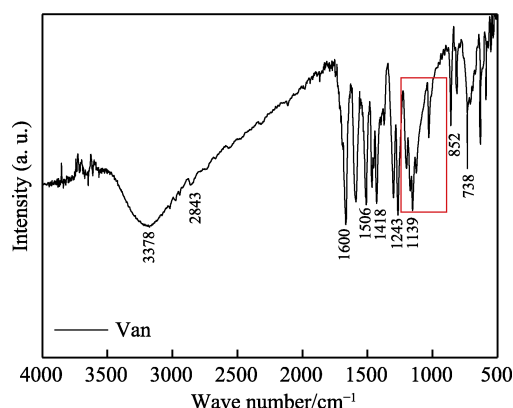


图 5 Van 的红外光谱图
Fig.5 FTIR patterns of Van

2.4 LDHs 电化学分析

电化学阻抗测试结果如图 6 所示。可以看到所有样品的 Nyquist 图都为压扁的圆弧, 对应两个时间常数, 表明碳钢表面存在吸附膜^[5,20]。使用图 7 所示的等效电路图进行拟合, 其中 R_s 为溶液电阻, R_f 和 Q_f 代表膜电阻和膜电容, 对应碳钢表面的缓蚀剂吸附膜。 R_{ct} 和 Q_{ct} 为电荷转移电阻和双电层电容, 对应碳钢的腐蚀反应。拟合结果列入表 1, 其中 R_p 代表极化电阻, 为 R_f 与 R_{ct} 的阻值之和, 其变化曲线如图 8 所示。

表 1 碳钢在添加不同 LDHs 的 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱拟合参数

Tab.1 EIS-derived parameters of different LDHs on mild steel electrodes in 3.5% NaCl solution

Specimens		$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{Q_f}{Y_o/(S \cdot s^n \cdot \text{cm}^{-2})}$	n	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{Q_{ct}}{Y_o/(S \cdot s^n \cdot \text{cm}^{-2})}$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_R/\%$
ZnTi-LDHs	1 h	6.17	1.32×10^{-4}	0.68	1.0	2.12×10^{-4}	0.66	516.50	517.49	—
	4 h	6.11	1.80×10^{-5}	0.77	16.9	1.52×10^{-4}	0.78	804.80	821.66	—
	12 h	6.47	1.30×10^{-4}	0.79	150.4	1.21×10^{-4}	0.78	1451.00	1601.40	—
	24 h	6.66	1.60×10^{-5}	0.63	17.2	9.88×10^{-5}	0.61	1487.18	1504.36	—
ZnTi/Vc-LDHs	1 h	6.76	9.83×10^{-5}	0.80	5497.0	8.11×10^{-5}	0.80	5765.00	11 262.00	95.40
	4 h	6.76	9.60×10^{-5}	0.87	8613.0	8.96×10^{-5}	1.00	3635.00	12 248.00	93.29
	12 h	6.79	9.12×10^{-5}	0.87	8010.0	3.44×10^{-5}	1.00	5541.00	13 551.00	88.18
	24 h	6.63	1.37×10^{-5}	1.00	8810.0	8.69×10^{-5}	0.83	6983.22	15 793.22	90.47
ZnTi/Van-LDHs	1 h	6.61	9.05×10^{-5}	0.91	3396.0	2.03×10^{-4}	0.66	4969.00	8365.00	93.81
	4 h	6.63	7.95×10^{-5}	0.80	4340.0	2.58×10^{-4}	0.80	8768.00	13 108.00	93.73
	12 h	6.64	7.68×10^{-5}	0.80	4578.0	2.52×10^{-4}	0.80	11 710.00	16 288.00	90.17
	24 h	6.64	7.49×10^{-5}	0.92	4579.0	2.49×10^{-4}	0.48	14 160.00	18 739.00	91.97

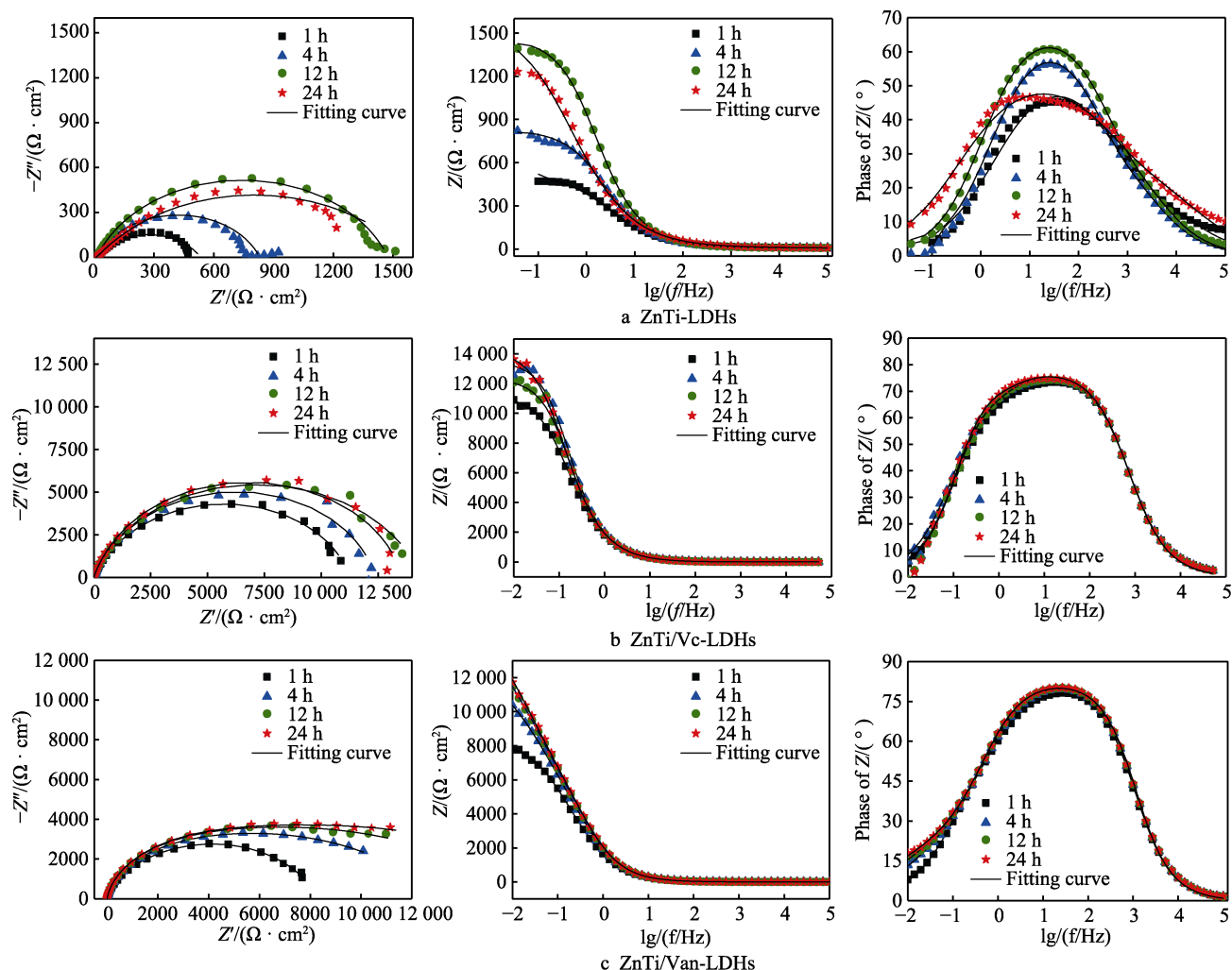


图 6 碳钢在添加不同 LDHs 的 3.5%NaCl 溶液中阻抗谱图

Fig.6 EIS images of different LDHs on mild steel electrodes in 3.5% NaCl solution

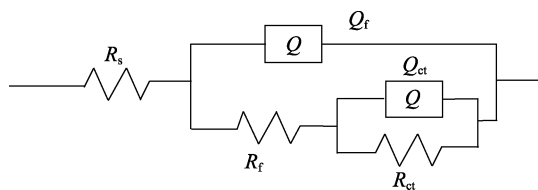
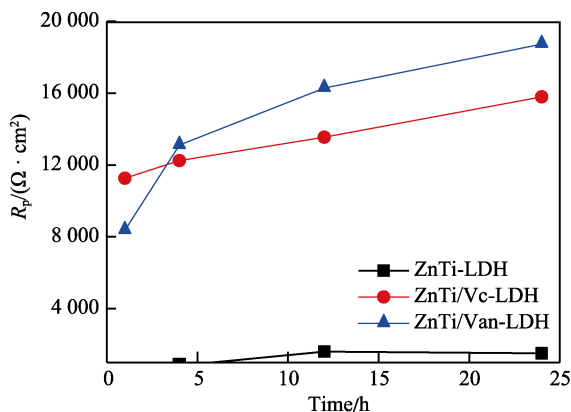


图 7 用于拟合电化学阻抗谱的等效电路图

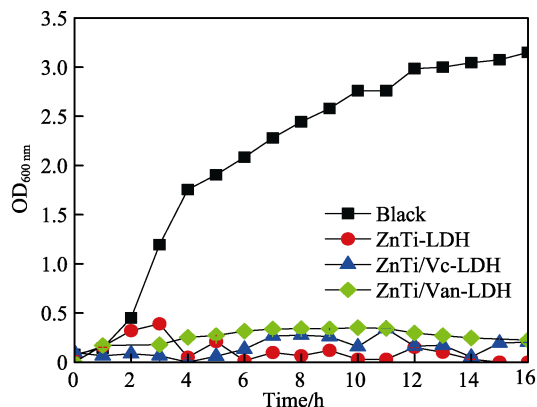
Fig.7 Corresponding equivalent circuits used in modeling the electrochemical impedance spectrum data

图 8 R_p 随时间的变化趋势Fig.8 Changing trend of R_p with time

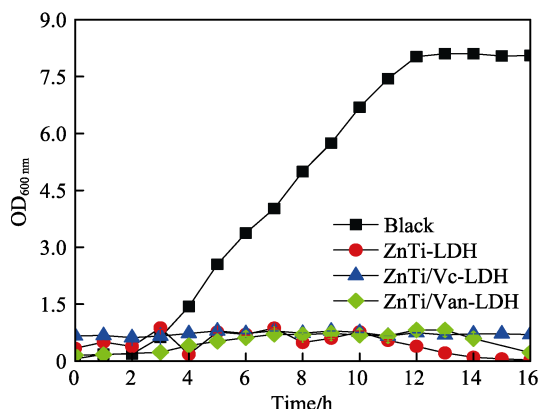
对于未插层缓蚀剂的 ZnTi-LDHs, 其膜电阻和电荷转移电阻都很小, 且在 24 h 内呈现先增大后又降低的趋势, 表明十二烷基苯磺酸钠的缓蚀效果较差。而添加 ZnTi/Vc-LDHs 和 ZnTi/Van-LDHs 后, 阻抗值在 24 h 内先递增之后, 趋于稳定。从表 1 可以看出二者在 24 h 的缓蚀效率分别为 90.47% 和 91.97%, 表明所制备的水滑石具有优异的防腐蚀效果。

2.5 细菌生长曲线

细菌在添加不同 LDHs 条件下的生长曲线如图 9 所示, 可以看到所制备的 LDHs 对于革兰氏阳性菌大肠杆菌和革兰氏阴性菌金黄色葡萄球菌的生长具有明显的抑制作用。空白组为不添加 LDHs 的正常生长曲线, 培养时间在 2~10 h 时, 在波长为 600 nm 处测得的吸光值逐渐增大, 12 h 后趋于稳定, 表明细菌在 2~10 h 内不断生长, 12 h 后细菌浓度趋于稳定。添加 LDHs 后, 可以看到大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在 16 h 的培养过程中, 生长曲线无明显上升趋势, 表明其生长受到抑制。其中, 培养至 4 h 时, ZnTi/Vc-LDHs 可抑制 87.5% 大肠杆菌的生长, 优于 ZnTi-LDHs (71.6%) 和 ZnTi/Van-LDHs (49.5%), 培养 10 h 以后, 所有



a 大肠杆菌



b 金黄色葡萄球菌

图 9 细菌在添加不同 LDHs 的条件下生长曲线图

Fig.9 Bacterial growth curve patterns of bacterial with different LDHs: a) *E. coli*; b) *S. aureus*

LHDs 都能够抑制 91%以上大肠杆菌的生长, 并且 ZnTi-LDHs (92.7%) > ZnTi/Vc-LDHs (91.1%) > ZnTi/Van-LDHs (91.0%)。对于革兰氏阴性菌代表菌种金黄色葡萄球菌, 在 4 h 时, 抑菌效果 ZnTi-LDHs (97.2%) > ZnTi/Van-LDHs (85.6%) > ZnTi/Vc-LDHs (71.4%), 其中, ZnTi-LDHs 对于金黄色葡萄球菌抑制作用最为明显, 培养至 6 h 时, 抑菌率达 99.3%, 优于 ZnTi/Vc-LDHs (94.6%) 和 ZnTi/Van-LDHs (84.9%)。

通过生长曲线可以看出, ZnTi-LDHs 对细菌生长的抑制作用优于插层缓蚀剂的 LDHs, 结合 SEM 扫描图分析, 可能与 LDHs 的合成质量有关。合成的 ZnTi-LDHs 尺寸最为均匀, 二维层状结构完整, 其层板阳离子 Ti^{3+} 含量丰富。ZnTi-LDHs 层板阳离子为 Ti^{3+} 和 Zn^{2+} , 其中丰富的 Ti^{3+} 在可见光作用下捕获 O_2 、 H_2O 和 OH^- 中的电子, 产生超氧阴离子自由基和羟基自由基等活性氧族物, 如图 10 所示, 这些活性氧族物具备强氧化性, 可以无选择性地作用于细菌, 使细菌损伤凋亡, 达到抑制其生长繁殖的目的^[14]。活性氧族物对于细菌的抑制作用是多重: 通过攻击细胞膜, 破坏其防御系统; 与脂肪、蛋白质和核酸反应, 并阻碍细胞传输系统, 导致 DNA 的损伤和细胞凋谢死亡使细菌细胞破裂。活性氧族物抑菌速度快, 杀生效果的广谱性高, 对环境影响较小, 并且微生物不易产生抗药性。ZnTi-LDHs 的缓蚀机理如图 10 所示, 通过离子交换, 缓蚀剂释放到环境中, 作用到金属表面, 减缓腐蚀的发生, 同时环境中的 Cl^- 插层到 LDHs 中, 减少环境中的腐蚀介质。

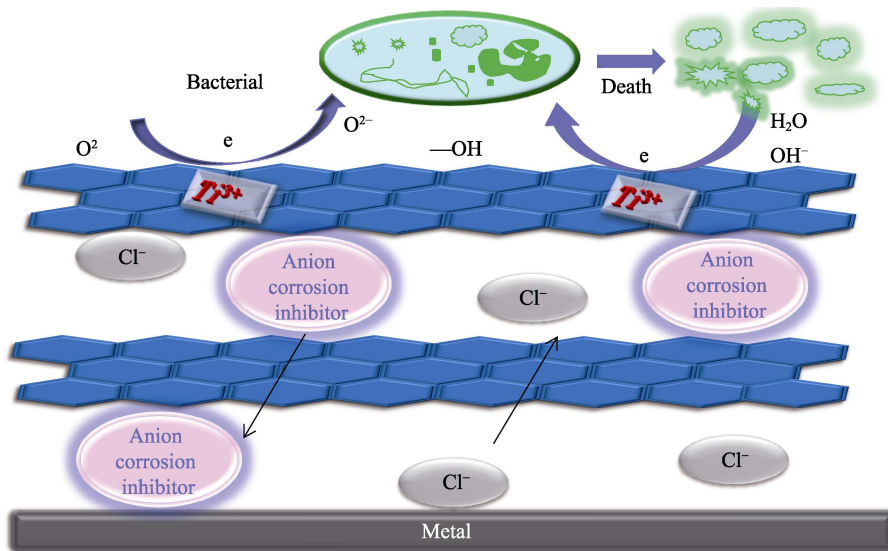


图 10 LDHs 的缓蚀和杀菌作用机理图

Fig.10 Schematic model describing the corrosion inhibition and antimicrobial activities mechanism of LDHs

3 结论

1) 通过反相微乳法一步合成插层缓蚀剂 Vc 和 Van 的 LDHs, 制备方法简单, 制备产物质量良好。

2) 制备的 ZnTi/Vc-LDHs 和 ZnTi/Van-LDHs 对于 Q235 钢具有良好的缓蚀效果, 在 24 h, 后缓蚀效率分别达到 90.47% 和 91.97%。

3) ZnTi-LDHs 具有较好的抑菌作用, 可以无选

择性地抑制革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌代表菌种大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长。插层缓蚀剂后, ZnTi/Vc-LDHs、ZnTi/Van-LDHs 仍具有明显抑菌作用, ZnTi/Vc-LDHs 最高可抑制 97.22% 的金黄色葡萄球菌, ZnTi/Van-LDHs 最高可抑制 98.30% 的大肠杆菌。

参考文献:

- [1] 刘莉. 缓蚀剂在金属防腐技术中的应用[J]. 广东化工, 2014, 41(18): 123.
LIU Li. The application of the inhibitor in the metal material corrosion protection technology[J]. Guangdong chemical industry, 2014, 41(18): 123.
- [2] VERMA C, EBENSO E E, QURAISHI M A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 248: 927-942.
- [3] OESTREICHER V, JOBBAGY M, REGAZZONI A E. Halide exchange on Mg(II)-Al(III) layered double hydroxides: Exploring affinities and electrostatic predictive models[J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces & colloids, 2014, 30(28): 8408-8415.
- [4] LIU A, JU X D, TIAN H W, et al. Direct synthesis of layered double hydroxides monolayer nanosheets for co-assembly of nanobrick wall hybrid film with excellent corrosion resistance[J]. Applied surface science, 2019, 493: 239-249.
- [5] LIU A, TIAN H W, LI W H, et al. Delamination and self-assembly of layered double hydroxides for enhanced loading capacity and corrosion protection performance[J]. Applied surface science, 2018, 462: 175-186.
- [6] SJASTAD A O, ANDERSEN N H, VAJEESTON P, et al. On the thermal stability and structures of layered double hydroxides $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot mH_2O$ ($0.18 \leq x \leq 0.38$) [J]. European journal of inorganic chemistry, 2015, 2015(10): 1775-1778.
- [7] POZNYAK S K, TEDIM J, RODRIGUES L M, et al. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications[J]. ACS applied materials & interfaces, 2009, 1(10): 2353-2362.
- [8] ZHANG C, LUO X, PAN X, et al. Self-healing Li-Al layered double hydroxide conversion coating modified with aspartic acid for 6N01 Al alloy[J]. Applied surface science, 2016, 394: 275-281.
- [9] YAN H, WANG J, ZHANG Y, et al. Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide[J]. Journal of alloys & compounds, 2016, 678: 171-178.
- [10] BAO W, WANG J, WANG Q, et al. Layered double hydroxide nanotransporter for molecule delivery to intact plant cells[J]. Scientific reports, 2016, 6: 26738 (2016).
- [11] SAVIOUR A U, ABDULLAH A A, ZUHAIR M. G, et al. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 117: 1017-1028.
- [12] LIN K, LUO X, PAN X, et al. Enhanced corrosion resistance of LiAl-layered double hydroxide(LDH) coating modified with a schiff base salt on aluminum alloy by one step in-situ synthesis at low temperature[J]. Applied surface science, 2019, 463: 1085-1096.
- [13] MOGHANIZADEH-ASHKEZARI M, SHOKROLLAHI P, ZANDI M, et al. Vitamin C loaded Poly(urethane-urea)/ ZnA-LDH aligned scaffolds increase proliferation of corneal keratocytes and up-regulate vimentin secretion[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(39): 35525-35539.
- [14] ZHAO Y F, WANG C J, GAO W, et al. Synthesis and antimicrobial activity of ZnTi-layered double hydroxide nanosheets[J]. Journal of materials chemistry B, 2013, 1(43): 5988-5994.
- [15] 朱艳蕾. 细菌生长曲线测定实验方法的研究[J]. 微生物学杂志, 2016, 36(5): 108-112.
ZHU Yan-lei. Experimental method of bacteria growth curve determination[J]. Journal of microbiology, 2016, 36(5): 108-112.
- [16] CHEN C, GUAN W P, LOU X W, et al. Silver nanoparticles deposited layered double hydroxide nanoporous coatings with excellent antimicrobial activities[J]. Advanced functional materials, 2012, 22 (4): 780-787.
- [17] 李泽江. 阴离子表面活性剂插层 Ti 基水滑石的合成、表征及其对五氯酚吸附行为的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
LI Ze-jiang, Surfactant anions intercalated titanium-based layered double hydroxides and their adsorption-desorption properties for pentachlorophenol[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [18] 于湘. 缓蚀剂插层类水滑石/氧化物材料用于镁合金防腐研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
YU Xiang. Study on anticorrosion properties of inhibitor intercalated hydrotalcite-like compounds/oxide materials for Mg alloy protection[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009.
- [19] 顾姗姗. 丁香酚合成香兰素及其衍生物的工艺研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
GU Shan-shan. The synthesis of vanillin and its derivative of eugenol abstract[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [20] ALIBAKHSI E, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat[J]. Corrosion science, 2016, 115: 159-174.