

# pH 响应的 TiO<sub>2</sub> 基纳米容器的制备及缓蚀性能

武亚琪, 邢锦娟, 陈曹玥, 刘琳

(渤海大学, 辽宁 锦州 121013)

**摘要:** 目的 提高环氧树脂涂层对钢片的耐腐蚀性。方法 采用水热法和 NaF 刻蚀法合成了中空 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 以此为材料基底, 在 TiO<sub>2</sub> 内部封装了苯并三氮唑 (BTA) 缓蚀剂, 并以正硅酸乙酯 (TEOS) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为硅源, 在封装 BTA 缓蚀剂的 TiO<sub>2</sub> 外表面包覆了硅膜。采用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线光电子能谱仪 (EDS)、X 射线粉末衍射仪 (XRD)、热重分析仪 (TGA) 及紫外-可见吸收光谱仪 (UV-Vis) 等, 对纳米容器 (TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub>) 的微观形貌、物相和结构进行了表征, 并通过 UV-Vis 测试了纳米容器在不同 pH 值 (2、4、7) 下 BTA 的释放行为。采用极化曲线测定了钢片在不含和含有修饰 TiO<sub>2</sub> 的 0.3% NaCl 溶液中不同 pH 值下的抗腐蚀行为。结果 pH=2 时纳米容器中封装的 BTA 释放率最大, 超过 90% 的 BTA 在 24 h 内释放出来, 腐蚀抑制率为 80.7%。经交流阻抗 (EIS) 测试表明, 在浸泡周期 (1~7 d) 内 epoxy@修饰 TiO<sub>2</sub> 涂层的阻抗变化值基本维持在 1 个数量级以内, 并且阻抗性能整体高于空白涂层。结论 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的掺杂提高了环氧树脂涂层的耐腐蚀性能, 延长了涂层的使用时间。

**关键词:** 二氧化钛; 苯并三氮唑; 纳米容器; 环氧树脂; 抗腐蚀性

中图分类号: TG 172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)04-0211-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.021

## Preparation and Anticorrosion Performance of pH-responsive TiO<sub>2</sub> Based Nanocontainers

WU Ya-qi, XING Jin-juan, CHEN Cao-yue, LIU Lin

(Bohai University, Liaoning Jinzhou 121013, China)

**ABSTRACT:** This paper aims to enhance the anti-corrosion of epoxy coating to steel sheet. The hollow TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by hydrothermal reaction and sodium fluoride sculpture. With this TiO<sub>2</sub> was used as the substrate to load the corrosion inhibitor azimidobenzene (BTA). The TiO<sub>2</sub> outer shell encapsulated with BTA was modified by a silicon dioxide film with ethylsilicate (TEOS) and (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) as silicon sources. The microstructure, phase and

收稿日期: 2021-05-23; 修订日期: 2021-10-25

Received: 2021-05-23; Revised: 2021-10-25

基金项目: 国家自然科学基金 (21878024); 辽宁省高等学校创新团队项目 (2018479-14, LT2015001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21878024); Innovative Team Project of Colleges and Universities in Liaoning Province (2018479-14, LT2015001)

作者简介: 武亚琪 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面功能化。

Biography: WU Ya-qi (1995—), Female, Postgraduate, Research focus: surface functionalization.

通讯作者: 刘琳 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能材料的合成与应用及材料表面功能化。

Corresponding author: LIU Lin (1965—), Female, Doctor, Professor, Research focus: the synthesis and application of functional materials and the functional surface of materials.

引文格式: 武亚琪, 邢锦娟, 陈曹玥, 等. pH 响应的 TiO<sub>2</sub> 基纳米容器的制备及缓蚀性能[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 211-218.

WU Ya-qi, XING Jin-juan, CHEN Cao-yue, et al. Preparation and Anticorrosion Performance of pH-responsive TiO<sub>2</sub> Based Nanocontainers[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 211-218.

structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (EDS), X-ray powder diffractometer (XRD), thermal gravimetric analyzer (TGA) and ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis). The release behavior of BTA at different pH values (2, 4, 7) was investigated use ultraviolet-visible spectrum analysis. The anti-corrosion behavior of steel sheets in 0.3% NaCl solutions without and with modified  $\text{TiO}_2$  at different pH values was measured by polarization curves. The results indicated that when pH values were adjusted to 2, BTA encapsulated in nanocontainers release rate was the highest, approximately 90% of BTA released within 24 h, and the corrosion inhibition rate reached to 80.7%. Studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that the epoxy@modified  $\text{TiO}_2$  coating was basically maintained within one order of magnitude during the soaking period (1~7 d) and it had better corrosion resistance than the blank epoxy coating. In conclusion, the doping of  $\text{TiO}_2$ @BTA@ $\text{SiO}_2$  nanoparticles improves the corrosion resistance of epoxy resin coating and prolongs the use time of the coating.

**KEY WORDS:** titanium dioxide; azimidobenzene; nanocontainer; epoxy; anti-corrosion

金属材料因其具有十分优异的物理性能而被广泛应用于海洋环境中,但随着海洋环境越来越苛刻,金属的腐蚀现象备受关注<sup>[1-3]</sup>。环氧树脂是一种性能稳定、结构完整的有机聚合物材料,具有较强的耐腐蚀性、价格便宜、对环境污染小且容易与别的材料进行结合等特点,它可以有效阻止金属材料与自然环境中腐蚀介质( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等)的接触,从而延长金属材料的使用寿命<sup>[4-6]</sup>。但环氧树脂涂层对金属的保护时间有限,一旦涂层被破坏,侵蚀性强的腐蚀介质会扩散到金属基底表面,对金属造成腐蚀。因此,将缓蚀剂添加到涂层中进而增加涂层的保护时间。但如果将缓蚀剂直接与涂层混合,很可能由于缓蚀剂与涂层之间的相互作用,导致缓蚀剂释放失控或者涂层降解,使得涂层的阻隔性、附着力和耐腐蚀性能降低,失去对金属基底的保护作用,从而加快金属的腐蚀速度<sup>[7-8]</sup>。近年来,制备一种负载缓蚀剂的智能纳米容器的方法引起了人们的极大兴趣。He等<sup>[9]</sup>

将埃洛石纳米管(HNTs)作为纳米容器,将苯并三唑(BTA)缓蚀剂在真空条件下封装在HNTs内部,对其表面进行改性后溶解在环氧树脂中并涂敷在钢片上,电化学性能测试发现,EP@HNTs@BTA涂层的抗腐蚀性能明显高于空白涂层。Ma等<sup>[10]</sup>将合成的 $\text{SiO}_2$ 核壳纳米容器作为BTA缓蚀剂的储层,并将其溶解在环氧树脂中。结果显示, $\text{SiO}_2$ @BTA纳米容器的掺杂,增强了环氧树脂涂层对碳钢的保护性能。

$\text{TiO}_2$ 具有优异的光学性能和电化学性能,而且无毒无味、性能稳定<sup>[11-12]</sup>。本文将缓蚀剂BTA负载在刻蚀后的中空 $\text{TiO}_2$ 中,为防止缓蚀剂在很短的时间内大量泄漏,将负载BTA的 $\text{TiO}_2$ 颗粒利用硅膜进行改性。当涂层被腐蚀介质侵蚀遭到破坏时,金属基底被暴露出来与腐蚀介质发生反应,使得环境中的pH值减小,此时纳米容器发生感应,及时释放出负载的BTA,在金属基底上形成一层致密的薄膜,再次起到保护金属基底的作用<sup>[13-15]</sup>。其自愈合机理如图1所示。

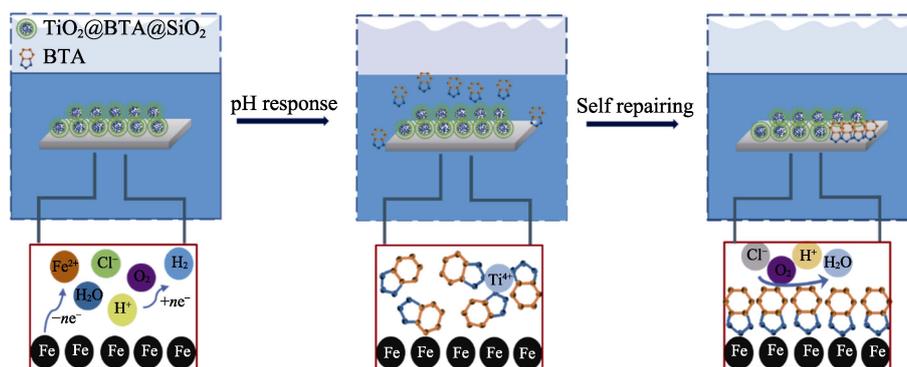


图1 掺杂改性 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒涂层的自愈合机理示意图

Fig.1 The picture of self-healing mechanism of doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticle coating

## 1 试验

### 1.1 试剂与仪器

试剂包括:无水乙醇、乙腈、四异丙醇钛、氯化钠、氟化钠购于天津市永大化学试剂有限公司,正硅

酸乙酯(TEOS, 98%)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-APTES, 99%)、聚乙烯吡咯烷酮购于阿拉丁试剂有限公司,环氧树脂(DY-128-50)、固化剂(DY-175)购于沈阳东岩涂料装饰有限公司,苯并三氮唑(BTA)购于天津市福晨化学试剂厂,以上试剂均为分析纯。Q235钢片尺寸为 $20\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

仪器包括: 磁阻法测厚仪, HCC-24, 上海华阳检测仪器有限公司; 场发射扫描电镜-能谱联用仪, HITACHI S-4800, 日本日立公司; X-射线粉末衍射仪, RIGAKU Ultima IV, 日本理学株式会社; 紫外可见漫反射光谱仪, UV-2550, 日本岛津公司; 热重分析仪, Pyris Diamond, 美国 PE 公司; 红外光谱仪, Scimitar 2000, 美国安捷伦公司; 电化学工作站, PGSTAT302N, 瑞士万通有限公司。

## 1.2 步骤

### 1.2.1 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器的制备

量取 100 mL 乙腈和 150 mL 无水乙醇溶液, 依次加入 0.5 mL 氨水、1 mL 蒸馏水和 5 mL 四异丙醇钛溶液慢速搅拌 6 h, 离心分离 (5 500 r/min, 5 min), 分别用无水乙醇和蒸馏水洗去溶液中残留的乙腈和氨水, 干燥后得到 TiO<sub>2</sub> 颗粒 (60 °C, 12 h)。称取 1.2 g TiO<sub>2</sub> 颗粒分散到 30 mL 蒸馏水中, 加入 0.104 g 氟化钠和 0.12 g 聚乙烯吡咯烷酮, 慢速搅拌 2 h, 转移到水热反应釜中, 110 °C 反应 4 h, 待自然冷却至室温时离心分离, 用去离子水洗去溶液中未完全反应的氟化钠和聚乙烯吡咯烷酮, 干燥后得到中空 TiO<sub>2</sub> 颗粒 (60 °C, 24 h)<sup>[16]</sup>。称取 0.5 g 中空 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 分散到含有 0.5 g BTA 的无水乙醇溶液中 (50 mL), 慢速搅拌 20 h 后, 离心分离, 用无水乙醇洗去溶液中残余的 BTA, 干燥后得到 TiO<sub>2</sub>@BTA 纳米颗粒 (60 °C, 12 h)。量取 40 mL 无水乙醇溶液, 将 400 mg TiO<sub>2</sub>@BTA 颗粒分散到无水乙醇溶液中, 依次加入 0.5 mL 氨水、10 mL 去离子水和 0.5 mL TEOS 溶液, 充分反应 12 h 后, 加入 0.5 mL APTES 溶液, 继续反应 24 h, 离心分离, 用去离子水洗去多余的有机溶剂, 干燥后得到 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器 (80 °C, 24 h)。

### 1.2.2 环氧树脂涂层的制备

本试验采用 Q235 钢片作为金属基底, 钢片在使用之前用砂纸打磨, 打磨光滑后放入 50 mL 无水乙醇溶液中, 超声处理 5~10 min, 除去钢片表面残余的杂质, 取出吹干备用。将制备好的 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器加入到环氧树脂中, 充分搅拌 10 min, 再加入固化剂,

将其混合均匀后, 用刮刀涂布器涂敷在钢片上, 50 °C 下真空干燥 24 h 后测试干膜厚度。TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 在涂层中的含量为 2%。同时制备 epoxy 涂层、epoxy@BTA 涂层进行对比。制备好的涂层采用磁阻法测厚仪测量厚度大小, 涂层的厚度约为 40 μm。

## 1.3 不同 pH 下 BTA 释放行为测试

配制不同浓度的 BTA 水溶液, 取 259 nm 处的吸光度值绘制 BTA 缓蚀剂的标准曲线。准确称取 50 mg 制备好的 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 颗粒, 将其分散到 50 mL 不同 pH (2、4、7) 的水溶液中, 采用磁力搅拌器搅拌 24 h, 在此时间段内隔一段时间用量程为 10 mL 的注射器取出 5 mL 的释放悬浮液, 于 259 nm 波长下测定吸光度值。

## 1.4 Tafel 和 EIS 测试

采用三电极工作体系进行电化学测量, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片, 工作电极为 Q235 钢片, 工作电极测试的面积为 1 cm×1 cm。EIS 测量电极频率范围为 0.01~10<sup>5</sup> Hz, 干扰信号为 10 mV, 电解液为 3% NaCl 溶液。Tafel 曲线测定范围为 -0.75~-0.5 V, 扫描速度为 1 mV/s, 电解液为 0.3% NaCl 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器的微观形貌及物相分析

为了观察刻蚀 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的微观形貌, 对样品进行 SEM 表征。如图 2a 所示, 刻蚀 TiO<sub>2</sub> 呈现海胆状球形颗粒, 从图 2a 选区面 (图 2a-1 所示) 可以看出颗粒中间呈现孔结构, 孔直径为 ~500 nm。图 2b 中, TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒外表面比 TiO<sub>2</sub> 的外表面光滑, 初步判断 SiO<sub>2</sub> 包覆在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面。对 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的主要元素分布进行 EDS 分析, 图 2c 是样品选区, 图 2d~f 分别为 Si、Ti 和 N 元素的 EDS 分析图, 可以判断 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 BTA 存在于纳米容器中。

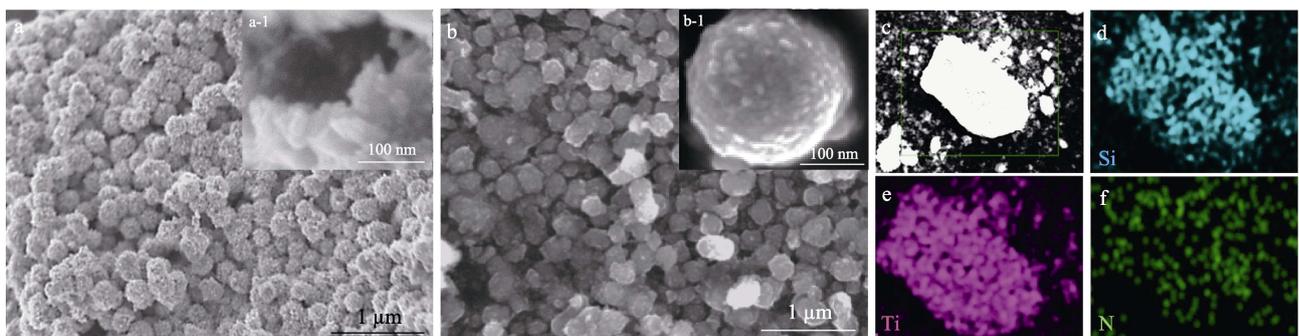


图 2 刻蚀 TiO<sub>2</sub> (a)、TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> (b) 的扫描电镜图和 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 的 EDS 分析 (c—f)  
Fig.2 SEM images of sculpture TiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> (b) and EDS analysis of TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> (c—f)

为了进一步确定  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  纳米容器的物相成分,对样品进行 XRD 表征。图 3 为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  的 XRD 图谱。曲线 a 中,衍射角度 ( $2\theta$ ) 为  $25.19^\circ$ 、 $37.68^\circ$ 、 $47.94^\circ$ 、 $53.84^\circ$ 、 $62.66^\circ$  处的衍射峰分别对应锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (ICDD Card No.21-1272) 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204) 晶面。与曲线 a 相比,曲线 b 在  $2\theta=29.97^\circ$  处出现了 1 个新的衍射峰,这与  $\text{SiO}_2$  的衍射峰相对应,再次表明  $\text{SiO}_2$  成功包覆在  $\text{TiO}_2@\text{BTA}$  外层。此外,  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  纳米容器衍射峰的横坐标位置没有发生改变,说明封装 BTA 及  $\text{SiO}_2$  包覆后  $\text{TiO}_2$  的晶型结构没有发生变化。

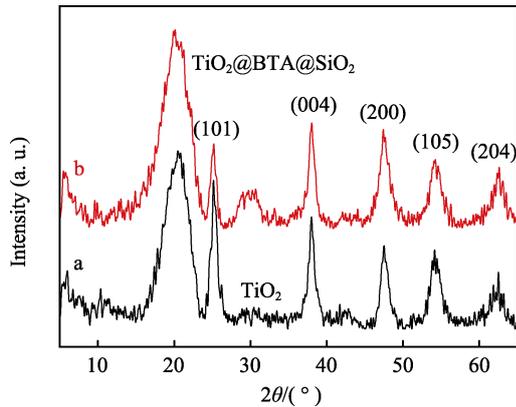


图 3  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$

## 2.2 $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$ 纳米容器的结构

$\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  的 IR 结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,在  $3\ 200\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  范围内出现的吸收峰归因于样品表面  $-\text{OH}$  和吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的振动吸收<sup>[17]</sup>。 $2\ 348\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 626\ \text{cm}^{-1}$  处出现的 2 个峰分别归因于  $\text{C}\equiv\text{N}$  的振动吸收和  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动吸收<sup>[18-20]</sup>。 $1\ 430\sim 1\ 470\ \text{cm}^{-1}$  范围内的吸收峰为样品中的  $\text{C}-\text{H}_3$  和  $\text{C}-\text{H}_2$  畸变,表明样品残留了有机基团<sup>[21]</sup>。 $500\sim 800\ \text{cm}^{-1}$  是  $\text{Ti}-\text{O}$  的振动吸收峰<sup>[17]</sup>。与  $\text{TiO}_2$  相比,  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  在  $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$  和  $936\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 2 个新的特征峰,分别对应于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的不对称伸缩振动和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$  的伸缩振动,由此可以看出硅醇基团之间有缩合反应的发生<sup>[22-23]</sup>。 $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  颗粒在  $1\ 209\ \text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,是典型的 BTA 分子三唑环的吸收峰<sup>[24]</sup>。由上述分析可知, BTA 负载到了  $\text{TiO}_2$  颗粒中,与 EDS 分析结果一致。

图 5 为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{TEOS}$ 、

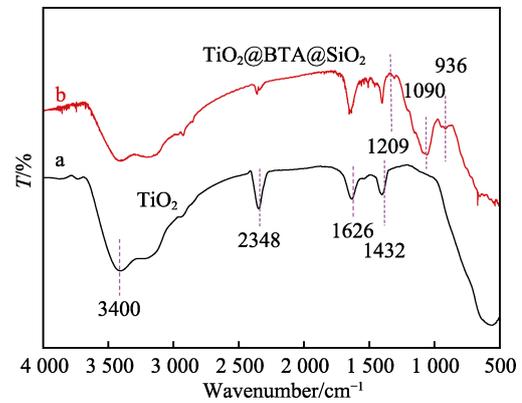


图 4  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  的红外光谱分析图  
Fig.4 IR spectra analysis of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$

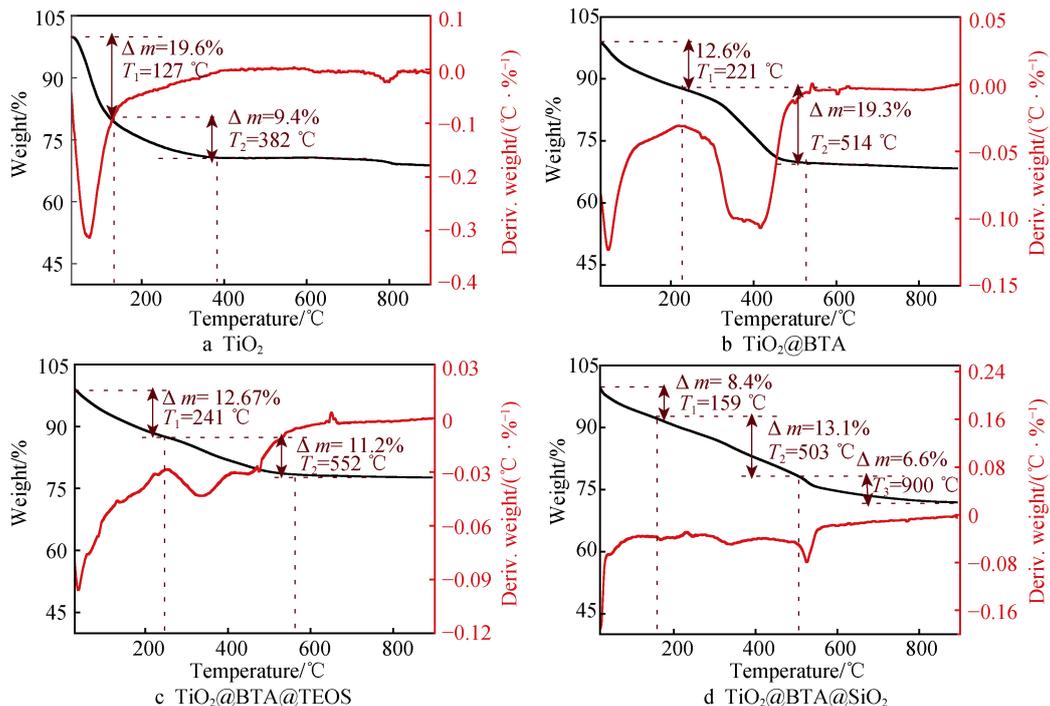


图 5  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{TEOS}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$  的热重曲线  
Fig.5 TG curves of  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{TEOS}$  and  $\text{TiO}_2@\text{BTA}@\text{SiO}_2$

TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 的热重曲线。从图 5 可以看出, 样品在  $T_1$  范围内有不同程度的热损失, 这是由于样品中物理吸附水和残留有机溶剂挥发引起的。TiO<sub>2</sub> 颗粒在  $T_2$  范围内热量损失了约 9.4%, 这是因为 TiO<sub>2</sub> 中部分非晶型向锐钛矿转变引起的; TiO<sub>2</sub>@BTA 颗粒在  $T_2$  范围内热量损失了约 19.3%, 这归因于 BTA 的分解, 由此可以再次表明 BTA 成功负载在 TiO<sub>2</sub> 表面, 与 IR 分析结果一致。TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 在  $T_3$  范围内热量损失 6.6%, 样品在 524 °C 基本降解完全, 表明 SiO<sub>2</sub> 加入后明显提高了纳米容器的耐热性。

图 6 为 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>@BTA、TiO<sub>2</sub>@BTA@TEOS 和 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 的 UV-Vis 吸收光谱图。从图 6a 中可以看出, 样品在 200~400 nm 之间均具有强烈的紫外吸收。其中, 吸收强度从小到大依次为 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>@BTA@TEOS、TiO<sub>2</sub>@BTA、TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub>, 出现了明显的红移现象。TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 的吸收强度比 TiO<sub>2</sub>@BTA@TEOS 的吸收强度高, 初步判断为

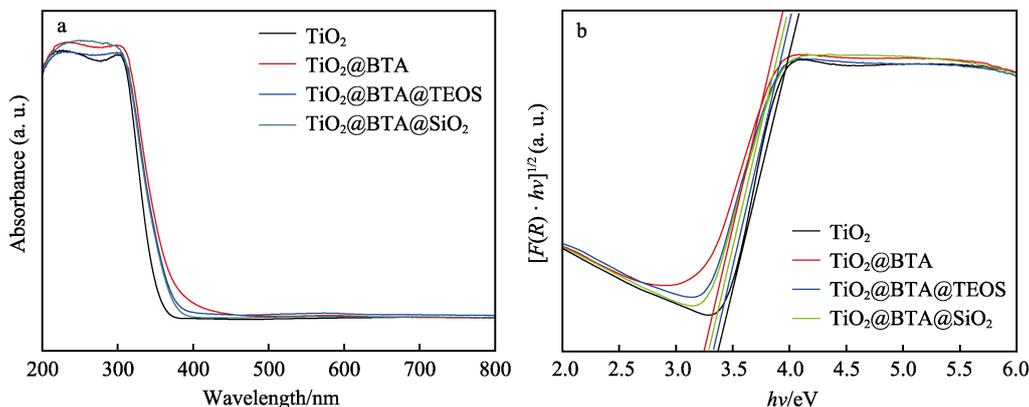


图 6 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>@BTA、TiO<sub>2</sub>@BTA@TEOS 和 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 的 UV-Vis 吸收光谱图  
Fig.6 UV-vis spectra of TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>@BTA, TiO<sub>2</sub>@BTA@TEOS and TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub>

### 2.3 BTA 释放行为研究

在钢片的腐蚀过程中, 随着腐蚀介质的侵入, 环氧树脂涂层被破坏, 金属基底暴露, 此时 Fe<sup>3+</sup>会发生水解反应产生 H<sup>+</sup>, 进而导致腐蚀阳极区的 pH 值下降, TiO<sub>2</sub> 外表面包覆的硅膜被溶解脱落, 暴露出小孔, 缓蚀剂被释放出来对钢片起到二次保护的作用, 延长钢片的使用时间<sup>[25]</sup>。此时如果缓蚀剂 BTA 在外界环境没有腐蚀发生的情况下就释放出去, 会导致 BTA 很快失效, 不能延长涂层对钢片的保护时间; 而释放速率过慢则不利于涂层的耐腐蚀性能, 这直接影响功能涂层的长期耐腐蚀性能。为了评价 BTA 从容器中释放的过程, 采用 UV-Vis 光谱观察吸光度对 BTA 释放速率的影响。如图 7 所示, 不同 pH 值下 BTA 的释放曲线在形状上相似, 但释放的含量不同。pH 为 7、4、2 时, 24 h 后 BTA 释放率分别为 25.3%、72.5%、92.8%。BTA 的初始释放速率主要来自 TiO<sub>2</sub> 颗粒核内负载的 BTA<sup>[26]</sup>。中性条件下 BTA 的释放速率较小, 约 75% 的 BTA 分子滞留在 TiO<sub>2</sub> 颗粒中, pH=4 时的释放速率

APTES 修饰后增加了 SiO<sub>2</sub> 的含量, 并且是 SiO<sub>2</sub> 和 BTA 的协同作用影响。吸收边的移动可以归因于带隙的差异, 可转换为 Kubelka-Munk 函数  $F(R)$  来说明, 见式 (1) — (3)。

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (1)$$

$$A = -\lg R \quad (2)$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

从图 6b 中可以看出, TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>@BTA 和 TiO<sub>2</sub>@BTA@TEOS (TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub>) 对应的带隙值分别为 3.36、3.28、3.19 eV。修饰后材料带隙的改变可能是由于 TiO<sub>2</sub> 电子结构的改变引起的。TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器降低了因 TiO<sub>2</sub> 直接接收光照而产生生活性氧, 减少了活性氧与有机物之间的接触机会, 能够有效提高产品的抗老化褪色性能。结果显示, SiO<sub>2</sub> 能够提高材料的抗紫外老化能力。

介于 pH=7 和 pH=2 时的释放速率之间。当外界环境 pH=2 时, BTA 在 0~24 h 内的释放速率明显加快, 时间增加到 1 200 min 时, 释放趋势显著变大, 在 1 440 min 时超过 90% 的 BTA 都从纳米容器中释放出来。BTA 的释放速率与 pH 值的变化有很大关系, 一方面是由于 BTA 在不同 pH 值条件下的溶解度不同, pH=7 时 BTA 的溶解度相对较小, 当 pH<7 时 BTA 的溶解度会随着 pH 值的减小而增大; 另一方面是由于 N 原子上有一对孤对电子存在, TiO<sub>2</sub> 颗粒表面在酸性条件下带正电荷, BTA 可以被质子化, 此时就会发生静电排斥, BTA 从改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米容器中快速地被释放出来<sup>[27]</sup>。由此进一步证明 BTA 成功负载在 TiO<sub>2</sub> 颗粒中, 且能够解释 BTA 分子的 pH 刺激响应释放行为。

### 2.4 电化学性能测试

#### 2.4.1 极化曲线测试

图 8 是钢片在不含和含有修饰 TiO<sub>2</sub> 的 0.3% NaCl 溶液中不同 pH 下测量的动电位极化曲线。从图 8 中

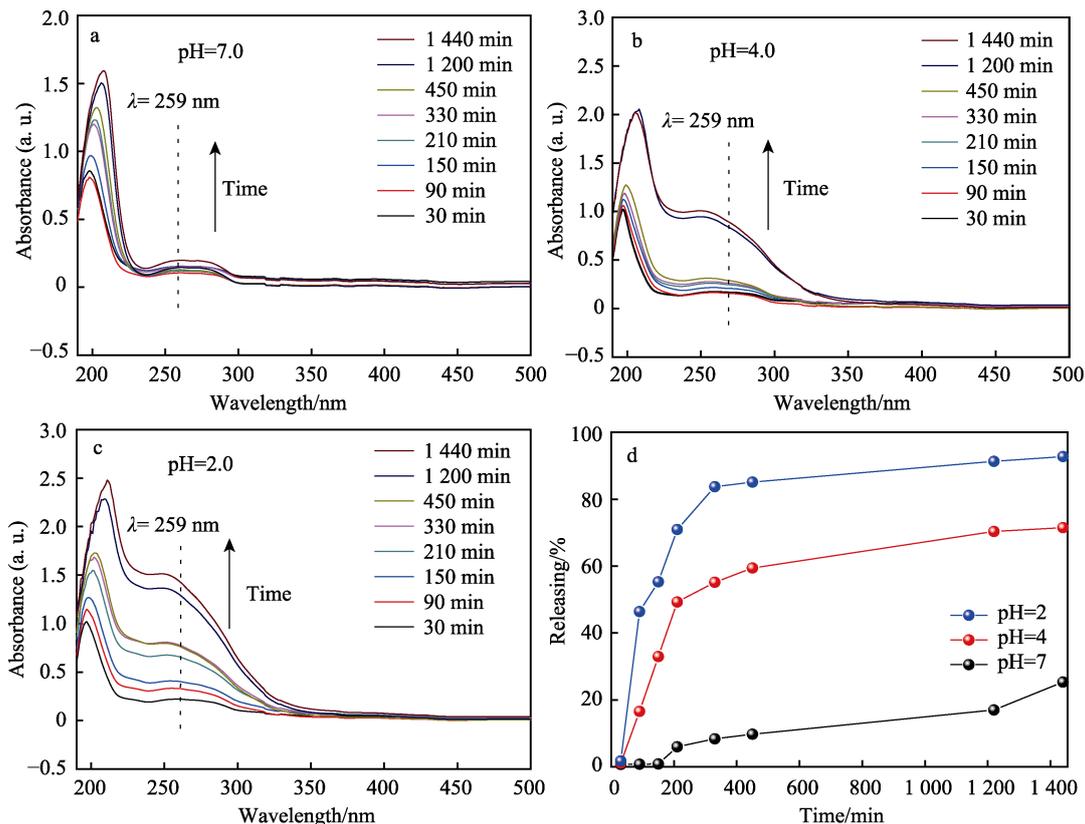


图7 BTA在不同pH下从修饰的TiO<sub>2</sub>中的释放曲线  
Fig.7 Curves of the released BTA from the modified TiO<sub>2</sub> containers at different pH values

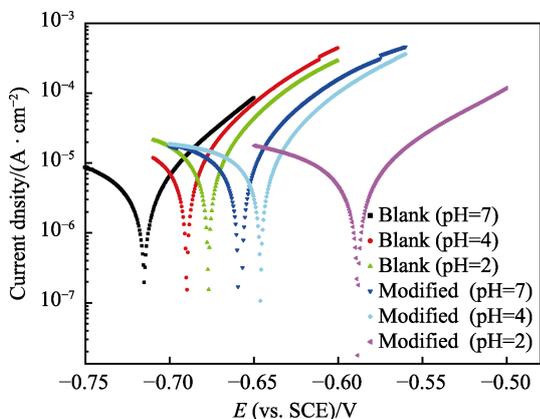


图8 钢片在不含和含有修饰TiO<sub>2</sub>的0.3%NaCl溶液中不同pH测量下的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of the steel sheet in absence and presence of modified TiO<sub>2</sub> in 0.3% NaCl solutions at various pH values

可以看出,含有修饰TiO<sub>2</sub>保护的钢片自腐蚀电位整体高于空白钢片,自腐蚀电流整体低于空白钢片,说明纳米容器中的BTA对钢片起到了缓蚀的作用。从表1可以看出,相同pH值下,有纳米容器保护的钢片的腐蚀速率比空白试样的腐蚀速率低,抑制率随pH值的降低而增加,pH为2时,抑制率最大,为80.7%。

表1 钢片在不含和含有修饰TiO<sub>2</sub>的0.3%NaCl溶液中不同pH测量下的动电位极化参数

Tab.1 Potentiodynamic polarization parameters for steel sheet in absence and presence of modified TiO<sub>2</sub> in 0.3% NaCl solutions at various pH values

Solution	pH	$E_{corr}/V$	$J_{corr}/(10^{-7} A \cdot cm^{-2})$	Efficiency/%
0.3% NaCl	7	-0.715	4	—
	4	-0.690	9.48	—
	2	-0.677	9.79	—
0.3% NaCl+ modified TiO <sub>2</sub>	7	-0.657	3.43	14.3
	4	-0.646	5.02	47.1
	2	-0.589	1.89	80.7

### 2.4.2 电化学阻抗性能评价

试验中采用电化学阻抗谱评价 epoxy 涂层、epoxy@BTA 涂层和 epoxy@TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 涂层的耐腐蚀性能。

图9a—c是 epoxy 涂层在3%NaCl溶液中浸泡1、2、3、5、7d后的EIS变化曲线。epoxy 涂层浸泡1d后,频率为10<sup>-2</sup>Hz时,阻抗模量值为8.03×10<sup>5</sup>Ω·cm<sup>2</sup>,随着浸泡时间的延长,阻抗模量值持续下降,在浸泡7d后,降为1.68×10<sup>4</sup>Ω·cm<sup>2</sup>,这意味着电解液的侵入会导致涂层物理屏蔽性降低,并且在10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup>Hz

范围内可以看到相位角出现了波动。从图 9c 中也可以看出涂层出现了 Warburg 扩散尾, 此时相位角曲线仍然维持 2 个时间常数, 这主要是因为空白 epoxy 涂层阻止了溶液中腐蚀介质 (H<sub>2</sub>O、Cl<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>) 等的侵入。图 9d—f 是 epoxy@ BTA 涂层在 3% NaCl 溶液中浸泡 1、2、3、5、7 d 后的 EIS 变化曲线, 频率为 10<sup>-2</sup> Hz 时, 该涂层浸泡 1 d 后的阻抗值是 5.35×10<sup>3</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 浸泡 7 d 后, 阻抗值减小为 6.77×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 与空白涂层相比, 该涂层在相同的浸泡周期内阻抗值降低了 2 个数量级, 这说明在环氧树脂涂层中直接掺杂缓蚀剂会对涂层产生一定的破坏作用, 不能提高涂层对钢

片的保护性能, 与文献报道的结果一致<sup>[9]</sup>。图 9g—i 是 epoxy@TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 涂层在 3% NaCl 溶液中浸泡 1、2、3、5、7 d 后的 EIS 变化曲线, 涂层浸泡 1 d 后, 频率为 10<sup>-2</sup> Hz 时, 阻抗值为 4.86×10<sup>5</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 浸泡 7 d 后, 阻抗值减小到 1.3×10<sup>5</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 与空白涂层相比, 阻抗值在浸泡周期内变化幅度不大, 基本维持在 1 个数量级, 并且涂层的阻抗值在浸泡 5 d 后出现回升现象, 说明此时 NaCl 溶液的侵入破坏了涂层的完整性, 缓蚀剂从 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器中释放出来吸附在钢片表面, 再次阻止电解液与钢片接触。

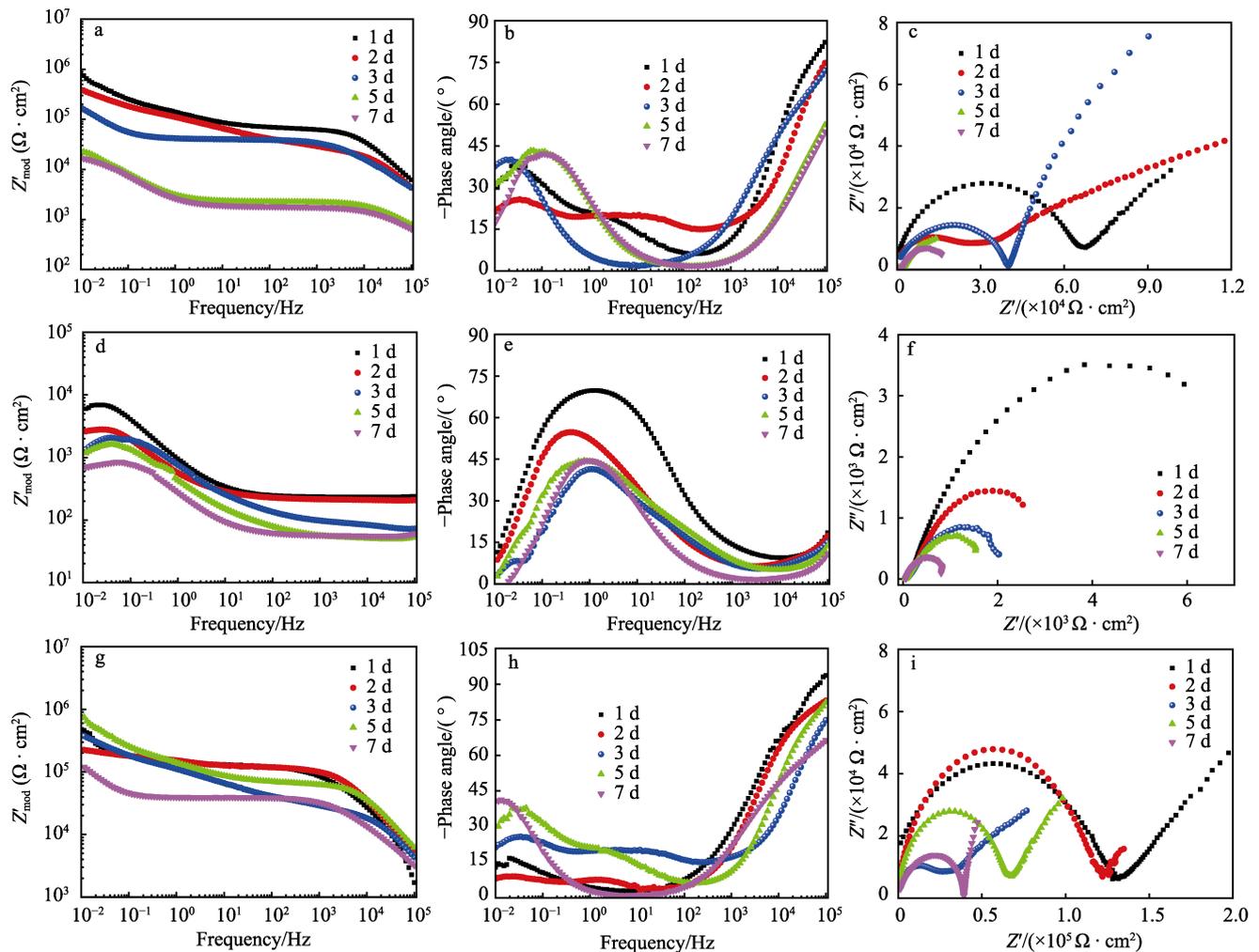


图 9 epoxy (a—c)、epoxy@ BTA (d—f) 和 epoxy@ TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> (g—i) 涂层在 3% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 EIS 变化曲线

Fig.9 EIS curves of epoxy (a—c), epoxy@ BTA (d—f) and epoxy@TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> coating (g—i) immersed different time in 3% NaCl solution

### 3 结论

1) 采用 NaF 作为刻蚀剂, 通过水热反应合成了中空 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 在其表面负载 BTA 缓蚀剂后, 以 TEOS 和 APTES 为硅源, 获得了复合结构的 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub>。

2) 纳米容器中负载的 BTA 在 0.3% NaCl 溶液中, 随着 pH 值的降低, BTA 的释放率逐渐增大, pH=2 时超过 90% 的 BTA 可以在 24 h 内释放出来, 腐蚀抑制率可以达到 80.7%。

3) 通过电化学阻抗法测试了 epoxy、epoxy@BTA 和 epoxy@TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 涂层的抗腐蚀性能, 测试结果显示: 掺杂 TiO<sub>2</sub>@BTA@SiO<sub>2</sub> 纳米容器的涂层

的抗腐蚀性最强,可以在涂层被腐蚀介质侵入后释放出缓蚀剂吸附在钢片表面,延长钢片的使用寿命。

#### 参考文献:

- [1] 张双红, 杨波, 孔纲, 等. 石墨烯防腐涂料在海洋工程中的应用研究[J]. 材料保护, 2017, 50(10): 65-69.  
ZHANG Shuang-hong, YANG Bo, KONG Gang, et al. Application Research on Graphene Anticorrosive Coatings in Ocean Engineering[J]. Materials Protection, 2017, 50(10): 65-69.
- [2] CUI Jun, LI Xiu-qing, PEI Zhi-qiang, et al. A Long-Term Stable and Environmental Friendly Self-Healing Coating with Polyaniline/Sodium Alginate Microcapsule Structure for Corrosion Protection of Water-Delivery Pipelines[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 379-388.
- [3] 姜洁, 许甜, 刘婧. 海洋低盐度干湿交替环境不同金属镀层对 D32 钢保护特性研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(6): 119-124.  
JIANG Jie, XU Tian, LIU Jing. Study on Protection Characteristics of D32 Steel with Different Metal Coatings in Ocean Low-Salinity Wet-Dry Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(6): 119-124.
- [4] HAO Yong-sheng, SANI L A, GE Tie-jun, et al. Phytic Acid Doped Polyaniline Containing Epoxy Coatings for Corrosion Protection of Q235 Carbon Steel[J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 826-837.
- [5] LIU Min, MAO Xu-hui, ZHU Hua, et al. Water and Corrosion Resistance of Epoxy-Acrylic-Amine Waterborne Coatings: Effects of Resin Molecular Weight, Polar Group and Hydrophobic Segment[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 106-113.
- [6] 汪煜强, 杨建军, 曹忠富, 等. 纳米粉体填料改性环氧树脂及其防腐性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(9): 43-47.  
WANG Yu-qiang, YANG Jian-jun, CAO Zhong-fu, et al. Research Progress of Epoxy Resin Modified by Nano Powder Filler and Its Anti-Corrosion Property[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(9): 43-47.
- [7] SHCHUKINA E, SHCHUKIN D, GRIGORIEV D. Effect of Inhibitor-Loaded Halloysites and Mesoporous Silica Nanocontainers on Corrosion Protection of Powder Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 102: 60-65.
- [8] MAIA F, YASAKAU K A, CARNEIRO J, et al. Corrosion Protection of AA2024 by Sol-Gel Coatings Modified with MBT-Loaded Polyurea Microcapsules[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1108-1117.
- [9] HE Yi, XU Wei, TANG Ran, et al. pH-Responsive Nanovalves Based on Encapsulated Halloysite for the Controlled Release of a Corrosion Inhibitor in Epoxy Coating[J]. RSC Advances, 2015, 5(110): 90609-90620.
- [10] MA Ling-wei, WANG Jin-ke, ZHANG Da-wei, et al. Dual-Action Self-Healing Protective Coatings with Photothermal Responsive Corrosion Inhibitor Nanocontainers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127118.
- [11] 安成强, 李庆鲁, 郝建军. 纳米二氧化钛硅烷接枝密度对水性环氧涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 248-254, 339.  
AN Cheng-qiang, LI Qing-lu, HAO Jian-jun. Effect of Grafting Density of Nano-TiO<sub>2</sub> Silane on Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 248-254, 339.
- [12] CHEN Yu-xin, QIAN Jian-hua, WANG Ning, et al. In-Situ Synthesis of CNT/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Nanocomposite and Its Efficient Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 119: 108071.
- [13] PULIKKALPARAMBIL H, SIENGCHIN S, PARAMESWARANPILLAI J. Corrosion Protective Self-Healing Epoxy Resin Coatings Based on Inhibitor and Polymeric Healing Agents Encapsulated in Organic and Inorganic Micro and Nanocontainers[J]. Nano-Structures & Nano-Objects, 2018, 16: 381-395.
- [14] JIA Yan-ling, QIU Teng, GUO Long-hai, et al. Preparation of pH Responsive Smart Nanocontainer via Inclusion of Inhibitor in Graphene/Halloysite Nanotubes and Its Application in Intelligent Anticorrosion Protection[J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144496.
- [15] XUE Bing, YU Mei, LIU Jian-hua, et al. Synthesis of Inhibitor Nanocontainers with Two-Dimensional Structure and Their Anticorrosion Action in Sol-Gel Coating on AA2024-T3 Aluminum Alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(12): C641-C652.
- [16] PAN Jia-hong, WANG Xing-zhu, HUANG Qi-zhao, et al. Large-Scale Synthesis of Urchin-Like Mesoporous TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres by Targeted Etching and Their Photoelectrochemical Properties[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(1): 95-104.
- [17] LIU Xue-hui, GU Chuan-jun, MA Zheng, et al. pH-Responsive Containers Based on Modified Hollow TiO<sub>2</sub> for Active and Passive Protection of Carbon Steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(3): C145-C154.
- [18] LINDQUIST B A, CORCELLI S A. Nitrile Groups as Vibrational Probes: Calculations of the CN Infrared Absorption Line Shape of Acetonitrile in Water and Tetrahydrofuran[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(20): 6301-6303.
- [19] BEUK B, KARCZMIT D, KWAUBNIEWICZ M, et al. Overtones of NC≡N Vibration as a Probe of Structure of Liquid CH<sub>3</sub>CN, CD<sub>3</sub>CN, and CCl<sub>3</sub>CN: Combined Infrared, Near-Infrared, and Raman Spectroscopic Studies with Anharmonic Density Functional Theory Calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2019, 123(20): 4431-4442.
- [20] FENG Y C, CHENG Y F. An Intelligent Coating Doped with Inhibitor-Encapsulated Nanocontainers for Corrosion Protection of Pipeline Steel[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 537-551.