doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20210628002

聚左旋多巴-SiO2复合材料在1MHCl中的 缓蚀作用

魏佳煜^{1,3} 邱诗惠³ 赵海超³ 杨凤^{1,2}

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院 沈阳 110142;

2. 沈阳先进涂层材料产业技术研究院有限公司 沈阳 123000;

3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋功能材料实验室 宁波 315201)

摘要:随着缓蚀剂的广泛应用,传统缓蚀剂对环境和生物的负面影响日益显现,开发高水溶性、健康无毒、绿色环保的高效缓蚀剂成为研究热点。基于纳米胶体 SiO₂ 在水中良好的分散性、无毒等特性,通过左旋多巴(L-DOPA)在纳米胶体 SiO₂ 表面接枝聚合,实现聚左旋多巴(Poly-(L-DOPA))在纳米胶体 SiO₂上的负载,制备低细胞毒性、良好分散性的聚左旋多巴-SiO₂ (Poly-(L-DOPA)-SiO₂)缓蚀剂,并探究 1 M HCl 中 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 对 Q235 碳钢的缓蚀作用。傅里叶红外光谱(FTIR)、紫外可见光吸收光谱(UV-vis)和 X 射线衍射(XRD)结果证实了 Poly-(L-DOPA)-SiO₂的合成。电化学结果表明,缓蚀效率随 Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度的增加而增加,当Poly-(L-DOPA)-SiO₂的mg/L时,缓蚀效率可以达到 85.9%。添加 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 使极化曲线的阴阳极斜率发生明显改变,说明阳极的金属氧化反应和阴极 O₂ / H⁺的还原反应和均被抑制,是一种混合型抑制剂。扫描电子显微镜(SEM)和激光共聚焦显微镜(CLSM)观察发现,Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 可以在金属表面形成保护膜有效抑制酸性溶液对碳钢的腐蚀。该缓蚀剂以生物质 L-DOPA 为原料,纳米 SiO₂ 为载体,是绿色高效缓蚀剂合成的新思想。

关键词:纳米胶体 SiO₂;表面接枝聚合;聚左旋多巴;缓蚀剂 中图分类号:TG174

Corrosion Inhibition of Polylevodopa-silica Composite in 1 M HCl

WEI Jiayu^{1,3} QIU Shihui³ ZHAO Haichao³ YANG Feng^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology,

Shenyang 110142, China;

2. Shenyang Institute of Industrial Technology Co., Ltd for Advanced Coating Materials,

Shenyang 123000, China;

3. Marine Functional Materials Laboratory, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: With the wide application of corrosion inhibitors, the negative effects of traditional corrosion inhibitors on environment and biology are becoming more and more obvious. The development of high-efficiency corrosion inhibitors with high water solubility, health, non-toxic and green environmental protection has become a research hotspot. Based on the good dispersibility and non-toxicity of nano colloidal SiO₂ in water, the loading of (Poly-(L-DOPA)) on nanocolloidal SiO₂ is achieved by graft polymerization of levodopa on the surface of nanocolloidal SiO₂. The prepared Poly-(L-DOPA)-SiO₂ corrosion inhibitors have low cytotoxicity and good dispersibility. The corrosion inhibition of Q235 carbon steel is investigated by Poly-(L-DOPA)-SiO₂ in 1 M HCl. Fourier infrared spectroscopy, UV-vis absorption spectroscopy and X-ray diffraction results confirm the synthesis of Poly-(L-DOPA)-SiO₂. The electrochemical results show that the corrosion inhibition efficiency increase with the increase of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ concentration, and the corrosion inhibition efficiency reaches 85.9% when the concentration of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ is 500 mg/L. The addition of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ cause a significant change in the cathodic-anodic slope of the polarization curve, indicating that both the metal oxidation reaction at the anode and the reduction reaction of O₂ / H⁺ at the cathode and are

²⁰²¹⁰⁶²⁸⁰⁰² 收到初稿, 20220210 收到修改稿

inhibited, which suggests it is a kind of hybrid inhibitor. Scanning electron microscopy and laser confocal microscopy observe that Poly-(L-DOPA)-SiO₂ forms a protective film on the metal surface and effectively inhibits the corrosion of carbon steel by acidic solution. The corrosion inhibitor takes biomass L-DOPA as raw material and nano SiO₂ as carrier, which provides a new idea for the synthesis of green and efficient corrosion inhibitor.

Keywords: nano colloidal silica; surface grafting polymerization; poly-(L-dopa); corrosion inhibitor

0 前言

随着对环境保护问题的日益关注,金属防腐领 域研究人员将研究重点放在开发绿色环保型缓蚀剂 上。当前,一些天然提取物、药物及氨基酸等因良 好的水溶性、高效防腐、健康环保而被广泛用作金 属的绿色缓蚀剂,成为缓蚀领域的研究热点^[1]。 L-DOPA 作为多巴胺(DA)的前驱体,广泛存在于 生物体内,具有良好的生物相容性。目前的研究主 要集中于帕金森病的治疗^[2]。L-DOPA 在碱性条件 下自聚合形成的 Poly-(L-DOPA)具有比单体更优异 的水溶性、低细胞毒性^[3]。如图 1 所示, Poly-(L-DOPA)分子结构中含有电负性原子和极性 官能团,具备作为酸性溶液中的缓蚀剂的结构基础。



图 1 Poly-(L-DOPA)的分子结构式 Fig. 1 Molecular structure of Poly-(L-DOPA)

近年来,为了降低缓蚀剂用量,进一步改善缓 蚀性能,已对多种缓蚀剂负载体系进行了研究。荣 威等^[4]在介孔 SiO₂纳米颗粒上负载缓蚀剂 2-巯基苯 并咪唑(MBI),能够改善复合涂层的耐蚀性能。陈 中华等^[5]发现,在原位生成的 SiO₂微球表面包覆缓 蚀剂苯并三氮唑(BTA),所得微胶囊(SiO₂/BTA) 可以显著提高水性防腐涂料的耐蚀性。蔡佳文等^[6] 研究了中空 SiO₂ 微球作为缓蚀剂苯并三氮唑的载 体,并应用于自修复涂层。SHCHUKINA等^[7]在介 孔 SiO₂上负载 8-羟基喹啉缓蚀剂,发现添加 2 wt.% 的缓蚀剂就能抑制点蚀的形成,减少基材的腐蚀。

纳米胶体 SiO₂ 粒子具有良好的水溶性和生物 相容性,且比表面积大,容易吸附于金属表面^[8-10]。 本文以纳米胶体 SiO₂ 为载体,采用表面接枝聚合, 制备了纳米胶体 SiO₂ 负载的聚多巴胺缓蚀体系 Poly-(L-DOPA)-SiO₂,然后通过电化学极化和阻抗 测试探究 Poly-(L-DOPA)-SiO2 在 1 M HCl 溶液中对 Q235 碳钢的缓蚀作用。SEM 和 CLSM 观察缓蚀体 系对 Q235 碳钢表面形貌和粗糙度的影响。

1 试验

1.1 材料及药品

所用左旋多巴(L-DOPA)购自阿拉丁化学试剂 有限公司;氢氧化钠,乙醇和盐酸(36%~38%)购 于国药集团化学试剂有限公司(中国上海);胶体二 氧化硅 TM-40购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限 公司,所用试剂均为分析纯。电化学试验材料为晟鑫 科技有限公司所生产的Q235碳钢,尺寸为 10mm×10mm×10mm。在整个试验过程中均使用去离 子水。

1.2 电极和溶液的制备

Q235 碳钢使用前表面用酒精超声清洗,脱脂后干燥。制作电极时首先在钢材工作面对面的金属基底上焊接铜线,并将其固定于冷镶嵌模具水晶胶膜中,尺寸为¢3.2 cm×1.9 cm。然后将环氧 A、B 胶注入模具中,室温固化后脱模,得到面积为 100 mm² 的工作电极。测试前工作面用 150、600 和 1200 目的 SiC 依次进行抛光。用无水乙醇对表面进行擦拭清洗,氮气吹干后保存留用。使用去离子水稀释 HCl 制备 1 M HCl 溶液。向其中添加缓蚀剂配置成不同浓度的腐蚀液。

1.3 Poly-(L-DOPA)-SiO2的合成

将纳米胶体 SiO₂与 L-DOPA 按照摩尔比 5:1 的投料方式溶于 NaOH 中,缓慢搅拌,在室温下反 应 24 h。反应液在冷冻干燥机干燥后得到棕色固体。 L-DOPA 聚合反应如图 2 所示。







1.4.1 Poly-(L-DOPA)-SiO2的表征

通过日本Hitachi公司S4800型场发射扫描电子 显微镜获得扫描电子图像。使用美国Thermo Scientific公司Nicolet 6700智能型傅里叶红外光谱 仪进行测试,得到FT-IR图。采用KBr压片法,将 样品与无水溴化钾研磨后混合均匀,进行压片。测 试范围为400~4000 cm⁻¹。使用美国Perkin-Elmer 公司Lambda 950型紫外可见近红外分光光度计在 300~800 nm记录UV-vis光谱。测试样品为液体, 溶液为去离子水。使用德国BRUKER公司D8 ADVANCE DAVINCI型X射线粉末衍射仪进行 XRD测试。

1.4.2 电化学测试

电化学测试使用上海晨华 CHI-660E 型电化学 工作站。在以铂片为对电极、饱和甘汞电极为参比 电极,工作面积为 1 cm² 的 Q235 碳钢为工作电极的 经典三电极体系中进行电化学阻抗和极化测试。将 Q235 碳钢在含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中浸泡 2 h 后进行电化学测试。开路电 位 (OCP) 稳定后,电化学阻抗谱 (EIS) 的测量在 100 kHz 到 10 mHz 的频率范围内进行。使用 ZsimpWin 软件对 EIS 数据进行拟合和分析。最后, 在 OCP±300 mV 的扫描范围内进行了电位动力学 极化测试,扫描速率为 0.001 V/s。使用 CHI-660E 软件的 Special Analysis 对极化曲线进行拟合,得到 电化学腐蚀参数。所有测试在室温下进行,相同测 试进行 3 次,以确保可靠性。

1.4.3 腐蚀碳钢表面形貌分析

将 Q235 碳钢在含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中浸泡 2 h 后,采用美国 FEI 公司 FEI Quanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜 记录碳钢表面形貌,使用德国蔡司公司 LSM 700 型 激光共聚焦显微镜记录碳钢的表面粗糙度 (*Ra*)。

2 结果与讨论

2.1 Poly-(L-DOPA)-SiO2的表征

图 3 为 Poly-(L-DOPA)-SiO₂的 SEM 图像。从 图中可以看出, Poly-(L-DOPA)-SiO₂粒径较为均匀, 为 50 nm 左右。根据 TM-40 产品说明书,纳米胶体 SiO₂的粒径为 22 nm,可见,L-DOPA 的聚合反应 发生在 SiO₂粒子表面,导致粒径明显增加。





图 4 为 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 FT-IR 光谱。位于 1 100 cm⁻¹ 和 800 cm⁻¹ 处强的吸收峰是 Si-O-Si 的振动吸收峰^[11]; 960 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si-O 的伸缩振动峰; 470 cm⁻¹ 处为 Si-O 弯曲振动的吸收峰, 这些是纳米 SiO₂ 的特征峰^[12-13]。3 440 cm⁻¹ 处为 O-H 的伸缩振动和 N-H 的伸缩振动吸收峰, 1 630 cm⁻¹ 处是 O-H 的弯曲振动和 N-H 的弯曲振动吸收峰。 1 390 cm⁻¹ 处是 C=O 和 C-N-C 的伸缩振动吸收 峰^[14]。FT-IR 结果证实 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的成功 合成。



Fig. 4 FT-IR spectrum of Poly-(L-DOPA)-SiO₂

图 5 给出了 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的紫外吸收光 谱。从图中可以看出,在 280 nm 处存在吸收峰,吸 收带较宽,说明分子中含有苯环,并且含有羟 基^[3, 15]。UV-vis 吸收光谱也证实了 L-DOPA 在纳米 胶体 SiO₂表面生长接枝。

图 6 为 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 XRD 光谱图, 在 2*θ*=21°处出现了一个强的衍射峰,其位置和纳米 SiO₂ 的衍射峰位置一致^[12],说明纳米 SiO₂表面接枝 L-DOPA 并没有改变其原有的晶型状态。



图 6 Poly-(L-DOPA)-SiO₂的 XRD 光谱

Fig. 6 XRD spectrum of Poly-(L-DOPA)-SiO₂

2.2 电化学分析

2.2.1 动电位极化测试

图 5 给出了在 1 M HCl 溶液中加入 Poly-(L-DOPA)-SiO₂后 Q235 碳钢的电化学极化曲线。 采用 Tafel 直线外推法拟合极化曲线得到腐蚀电 化学参数,包括腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr})、阴极 Tafel 斜率(β_c)、阳极 Tafel 斜率(β_a)、 表面覆盖度(θ) 和缓蚀效率(η)。拟合结果列于 表 1。

缓蚀效率 η 和表面覆盖度 θ 计算公式如下:

$$\eta = \frac{i_{\rm corr}^0 - i_{\rm corr}}{i_{\rm corr}^0} \times 100 \tag{1}$$

$$\theta = \frac{i_{\rm corr}^0 - i_{\rm corr}}{i_{\rm corr}^0} \tag{2}$$

式中, *i*_{cor} 和 *i*⁰_{cor} 分别表示缓蚀剂存在和不存在情况下的腐蚀电流密度。

表 1	Poly-(L-DOPA)-SiO2的极化曲线拟合参数	
-----	-----------------------------	--

Concentration $C / (mg / L)$	Corrosion potential $E_{\rm corr}/{ m mV}$	Corrosion current density $i_{corr} / (\mu A / cm^2)$	Tafel slope of anode β_a	Tafel slope of cathode $\beta_{\rm c}$	Surface coverage θ	Efficiency of corrosion $\eta / \%$
0	-428	3 306.7	196	-127	-	_
50	-439	2 125.2	146	-100	0.357	35.7
100	_442	2 066.3	147	-110	0.375	37.5
200	-443	1 336.3	142	-101	0.596	59.6
300	_447	742.5	132	-84	0.776	77.6
500	-434	465.4	122	-75	0.859	85.9

 Table 1
 Polarization curve fitting parameters of Poly-(L-DOPA)-SiO₂

根据图 7,与 1 M HCl 溶液中电极体系相比, 添加了 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 体系的阴阳极斜率值 都发生了明显的变化。从表 1 中可以看出,随着缓 蚀剂浓度增加, β_a 值逐步减小,而 β_c 值逐步增大, 说明添加 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 既能抑制阳极的金 属氧化反应,也能抑制阴极的 O₂ / H⁺还原反应, 属于混合型缓蚀剂^[16]。根据表 1,随 Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度的增加,*i*_{corr}逐渐降低, θ 和 η 逐渐增加。 以上结果说明,缓蚀剂在碳钢表面吸附,形成保 护层,减少了溶解于酸溶液中的氧气与 Q235 碳钢 之间的反应^[17]。当 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 浓度为 500 mg / L 时,*i*_{corr}降低至 465.4 μA / cm²,缓蚀效 率为 85.9%。



图 7 Q235 碳钢浸入含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中 2 h 后的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of Q235 carbon steel immersed in 1 M HCl solution containing different concentrations of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ for 2

图 8 展示了将 Q235 碳钢浸入含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中 2 h 的电 化学阻抗谱。使用 ZSimpwin 软件通过图 7d 中的 等效电路将 EIS 数据进行拟合,拟合参数列于表 3。在等效电路中, *R*s 是溶液电阻, *Q* 是双层电容, *R*ct 是电荷转移电阻。由于表面粗糙度、缓 蚀剂吸附、多孔层形成等原因而用 Q 代替理想电容器。根据拟合结果用以下公式计算出缓蚀剂效率 IE%。

$$IE\% = \frac{R_{\rm ct} - R_{\rm ct}^0}{R_{\rm ct}} \times 100\%$$
(3)

式中, *R*_{ct} 和 *R*⁰_{ct} 分别表示缓蚀剂存在和不存在情况下的电荷转移电阻。



图 8 Q235 碳钢浸入含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中 2 h 后的 Nyquist 和 Bode 图及等效电路 Fig. 8 Nyquist (a) and Bode (b and c) diagrams of Q235 carbon steel immersed in 1 M HCl solution containing different concentrations of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ for 2 h, equivalent circuit (d)

图 8 中所有 EIS 图显示出相似的形状。添加 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 并没有改变溶液的电化学 特性。Nyquist 图中的电容性环路略微凹陷,圆 心位于实轴以下,可能与碳钢表面粗糙度和缓蚀 剂的吸附有关^[18]。电容环直径随 Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度的增加而增加,这表明对 Q235 碳钢腐 蚀的抑制作用增强^[19]。通常,低频处的阻抗值可 以反映出样品的腐蚀抑制能力^[20]。从图 6b 波特 阻 抗 图 中可 以 看 出,低 频 处 的 阻 抗 值 随 着 Poly-(L-DOPA)- SiO₂ 浓度的增加而增加,证实 Poly-(L-DOPA)-SiO₂对碳钢腐蚀的抑制作用逐渐增强。Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度越高,腐蚀过程越缓慢,缓蚀效率越高。

从表 2 可以看出,随着 Poly- (L-DOPA)-SiO₂的 浓度的增加,电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐增加,电荷转移 过程被抑制,双层电容 C_{dl} 逐渐减小。缓蚀剂在金 属表面形成保护层,通过减少金属表面与电解质之 间 的 电 荷 转 移 而 减 缓 了 腐 蚀 的 发 生^[21]。当 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 浓度为 500 mg / L 时, R_{ct} 为 37.76 Ω • cm², *IE*%可达到 77.4%。 表 2 EIS 拟合参数

Table 2 EIS fitting parameters								
Concentration C / (mg / L)	Solution resistance $R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	Double layer capacitance $C_{\rm dl} / (\rm mF \cdot \rm cm^{-2})$	Charge transfer resistance $R_{\rm ct} / (\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	Efficiency of the corrosion <i>IE</i> / %				
0	1.88	0.845	8.55	-				
50	1.83	0.602	10.87	21.3				
100	2.01	0.633	11.21	23.7				
200	2.14	0.818	13.61	37.2				
300	2.19	0.301	35.47	75.9				
500	1.96	0.290	37.76	77.4				

2.3 腐蚀产物表面分析

从图 9 可以看出,经过抛光后的 Q235 碳钢表 面光滑,存在因抛光而产生的划痕,没有明显的缺 陷。1 M HCl 溶液中未添加缓蚀剂的 Q235 碳钢的表 面被严重腐蚀,出现明显的凹陷和裂纹,存在孔洞, 遍布腐蚀点,碳钢表面几乎看不到因抛光而引起的 划痕。随着 Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度的增加,碳钢 表面的腐蚀损伤逐步减轻,表面可见因抛光产生的 划痕,腐蚀产生的凸起、裂痕、孔洞和腐蚀点位都 逐步减少。当 Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度为 500 mg / L 时,碳钢表面的腐蚀情况得到改善,表面可见因抛 光产生的划痕,明显可见划痕表面覆盖了一层聚合 物膜。



(a) Polished





 (c) 100 mg/L
 (d) 500 mg/L
 图 9 Q235 碳钢在含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中浸泡 2 h 后的 SEM 图像
 Fig. 9 SEM image of Q235 carbon steel immersed in 1 M HCl solution containing different concentrations of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ for 2 h

图 10 为样品的 CLSM 图像,相比于抛光后的 Q235 碳钢,浸在 1 M HCl 中的 Q235 碳钢,浸在 1 M HCl 中的 Q235 碳钢表面 非常粗糙,表面明显凹凸不平,碳钢被严重腐蚀。 随着 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的添加,样品表面变得 平整,粗糙度明显降低。图 11 给出了 Q235 碳钢 在不同 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 浓度下碳钢的平均表 面粗糙度。抛光后的碳钢表面的 *Ra* 约为 188.3 nm。在 1 M HCl 中浸泡 2 h 后,碳钢的平 均粗糙度达到 910.7 nm。随着 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 浓度的增加,样品的 *Ra* 值降低至 400 nm 左 右。这些结果表明,Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 可以降 低 1 M HCl 溶液对 Q235 碳钢的腐蚀,具有有效 的腐蚀抑制作用。



(a) Polished

(b) 0 mg / L



图 10 Q235 碳钢在含有不同浓度 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 的 1 M HCl 溶液中浸泡 2 h 后的 CLSM 图像 Fig. 10 CLSM image of Q235 carbon steel immersed in 1 M HCl solution containing different concentrations of Poly-(L-DOPA)-SiO₂ for 2 h







3 结论

(1) 缓蚀剂 Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 以生物质左旋 多巴为原料,以纳米胶体 SiO₂ 为载体,通过左旋多 巴在 SiO₂表面聚合而成,兼具绿色环保、良好水溶 性以及高效的优势。

(2)电化学结果表明,Poly-(L-DOPA)-SiO₂对 浸泡在1 M HCl 中的 Q235 碳钢的腐蚀有明显的抑 制作用。当 Poly-(L-DOPA)-SiO₂浓度为 500 mg / L 时,缓蚀效率可以达到 85.9%。添加 Poly-(L-DOPA)-SiO₂后, β_c和 β_a发生改变,阳极的金属氧化反应、 阴极的 O₂ / H⁺还原反应均被抑制,Poly-(L-DOPA)-SiO₂是一种混合型缓蚀剂。

(3) Poly-(L-DOPA)-SiO₂ 可以在金属表面吸附 形成具有较好保护作用的吸附性膜,有效抑制酸性 溶液对碳钢的腐蚀。

参考文献

- RAJA P B, SETHURAMAN M G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review[J]. Materials Letters, 2008, 62(1): 113-116.
- [2] 田丹. 诊疗一体化聚左旋多巴纳米颗粒的制备与表征 [D]. 杭州:浙江大学, 2020.

TIAN Dan. Preparation and characterization of poly-levodopa nanoparticles for integrated diagnosis and treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020. (in Chinese)

[3] 陈跃文. 基于左旋多巴的荧光纳米材料的合成及应用 研究[D]. 开封:河南大学, 2017. CHEN Yuewen. Research on synthesis and application of fluorescent nanomaterials based on levodopa[D]. Kaifeng: Henan University, 2017. (in Chinese)

[4] 荣威,赵恒,梁小红. 镁合金表面羟基磷灰石 / 介孔 SiO₂ 自修复耐蚀涂层的研究[J]. 应用化工,2020,49(4): 933-939,944.

RONG Wei, ZHAO Heng, LIANG Xiaohong. Study on hydroxyapatite/mesoporous SiO_2 self-repairing corrosion resistant coating on magnesium alloy[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(4): 933-939, 944. (in Chinese)

[5] 陈中华,梁家妮. 以负载缓蚀剂的二氧化硅微胶囊制备 水性智能防腐涂料及其涂层性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(6): 231-235.

CHEN Zhonghua, LIANG Jiani. Preparation of waterbased intelligent anticorrosive coatings by silica microcapsules loaded with corrosion inhibitors and study on the coating properties[J]. Electroplat Finish, 2018, 37(6): 231-235. (in Chinese)

- [6] 蔡佳文,李跃,吴春春,等.缓蚀剂负载中空 SiO₂微球的制备及性能[J]. 硅酸盐学报,2020,48(4):126-133.
 CAI Jiawen, LI Yue, WU Chunchun, et al. Preparation and performance of corrosion inhibitor supported hollow SiO₂ microspheres[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(4): 126-133. (in Chinese)
- [7] SHCHUKINA E, SHCHUKIN D, GRIGORIEV D.
 Halloysites and mesoporous silica as inhibitor nanocontainers for feedback active powder coatings[J].
 Progress in Organic Coatings, 2018, 123: 384-389.
- [8] 沈思敏, 芦艾, 康明, 等. 二氧化硅的荧光标记及其应用研究进展[J]. 高分子通报, 2020, 259(11): 13-21.
 SHEN Simin, LU Ai, KANG Ming, et al. Fluorescent labeling of silica and its application research progress[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2020, 259(11): 13-21. (in Chinese)
- [9] 张剑,陈文革.直流磁控溅射制备二氧化硅薄膜及其性能[J].中国表面工程,2013,26(1):34-39.
 ZHANG Jian, CHEN Wenge. Preparation and properties of silica films by DC magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 34-39. (in Chinese)
- [10] 李玉峰,高文博,史凌志,等.超疏水涂层的制备及其 对 Mg-Li 合金的防腐蚀性能[J].中国表面工程,2020, 33(5): 1-9.

LI Yufeng, GAO Wenbo, SHI Lingzhi, et al. Preparation of superhydrophobic coating and its corrosion resistance to Mg-Li alloy[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 1-9. (in Chinese)

[11] 刘志雷,胡孝涛,周街胜,等."点击"化学法聚合物
 包覆纳米二氧化硅的研究[J].表面技术,2016,45(12):
 111-116.

LIU Zhilei, HU Xiaotao, ZHAOU Jiesheng, et al. Research on "click" chemical method polymer-coated nano-silica[J]. Surface Technology, 2016, 45(12): 111-116. (in Chinese)

[12] 吉同超. 三种不同聚合物包覆 SiO₂ 的制备及其在 PVC 中的应用研究[D]. 开封: 河南大学, 2019.

JI Tongchao. Study on preparation of three different polymers coated SiO_2 and its application in PVC[D]. Kaifeng: Henan University, 2019. (in Chinese)

[13] 李维. 纳米二氧化硅的表面修饰及其应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.

LI Wei. Research on surface modification and application of nano-silica[D]. Kunming : Kunming University of Science and Technology, 2012. (in Chinese)

- [14] BARRETO W J, BARRETO S, ANDO R A, et al. Raman, IR, UV-vis and EPR characterization of two copper dioxolene complexes derived from L-DOPA and dopamine[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 71(4): 1419-1424.
- [15] 郑祥飞. 化学增幅型光刻胶成膜树脂的合成及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
 ZHENG Xiangfei. Study on synthesis and performance of chemically amplified photoresist film-forming resin[D].
 Wuxi: Jiangnan University, 2020. (in Chinese)

- [16] QIANG Y J, ZHANG S T, YAN S, et al. Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 295-304.
- [17] QIANG Y J, ZHANG S T, GUO L, et al. Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid[J]. Corrosion Science, 2017, 119: 68-78.
- [18] ROTARU I, VARVARA S, GAINA L, et al. Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for bronze surfaces in acidic solutions[J]. Applied Surface Science, 2014, 321: 188-196.
- [19] TUKEN T, DEMIR F, KCR N, et al. Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion[J]. Corrosion Science, 2012, 59(6): 110-118.
- [20] CUI M J, REN S M, XUE Q J, et al. Carbon dots as new eco-friendly and effective corrosion inhibitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 680-692.
- [21] YANG F, LI X Y, DAI Z D, et al. Corrosion inhibition of polydopamine nanoparticles on mild steel in hydrochloric acid solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12: 7469-7480.

杨凤(通信作者),女,博士,教授,硕士研究生导师。主要研究方向 为绿色高效缓蚀剂的合成及其缓蚀行为、杜仲胶的高性能化与功能化。 E-mail: yangfeng@syuct.edu.cn

作者简介:魏佳煜,女,1995 年出生,硕士研究生。主要研究方向为 盐酸酸洗缓蚀剂、海洋防腐蚀涂层和抗菌涂层。

E-mail: 2631911647@qq.com