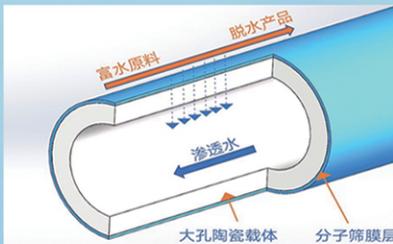
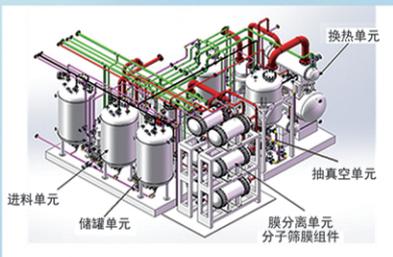




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



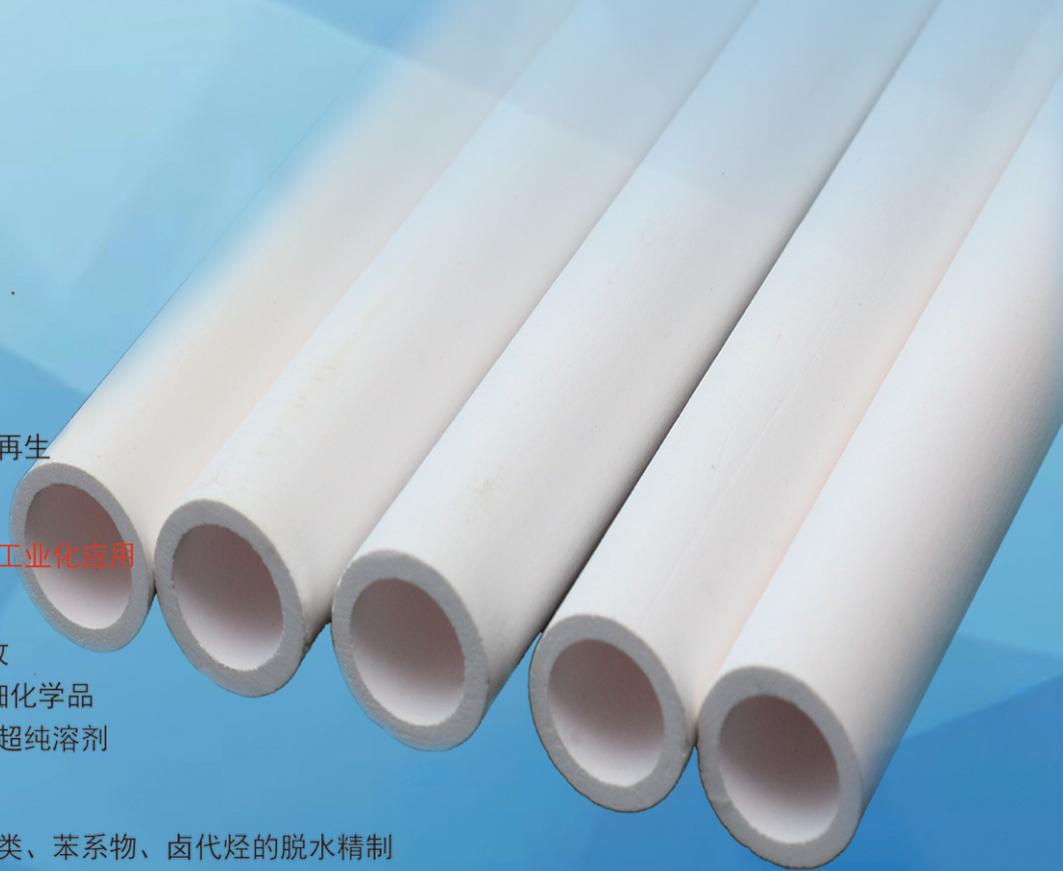
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE全球 创新产品冠军  
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先  
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



# 六方氮化硼@TiO<sub>2</sub>/水性环氧涂层的制备及性能

李万坤<sup>1</sup>, 姚红蕊<sup>1,2,3\*</sup>, 王娜<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳市新型功能涂层材料重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 中国-西班牙材料联合实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 首先将 TiCl<sub>4</sub> 在六方氮化硼(*h*-BN)表面上原位水解, 制备了 TiO<sub>2</sub> 改性 *h*-BN 纳米复合填料(*h*-BN@TiO<sub>2</sub>); 然后将 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 添加到水性环氧树脂(WEC)中制备了 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层。采用 FTIR、XRD、SEM 对 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 的结构组成和表面形貌进行了表征, 采用电化学阻抗谱(EIS)和盐雾实验考察了 *h*-BN/WEC 复合涂层、纯 WEC 涂层和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的屏蔽性能和防腐性能。结果表明, TiO<sub>2</sub> 负载在 *h*-BN 纳米片上, 增大了 *h*-BN 片层间距, 降低了 *h*-BN 的团聚; 在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 600 h 后, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的低频阻抗模值 ( $5.03 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 高于 *h*-BN/WEC 复合涂层 ( $3.64 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 和纯 WEC 涂层 ( $1.66 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 并且涂层电阻始终最高、变化最平稳; *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 有效减缓了腐蚀介质向涂层内部的扩散速率, 提高了涂层的屏蔽性能和防腐性能, 增大了 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层与金属基底间的附着力 (12.04 MPa)。

**关键词:** 有机涂层; 六方氮化硼; 二氧化钛; 水性环氧树脂; 防腐性能; 功能材料

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0306-07

## Preparation and properties of *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/waterborne epoxy coating

LI Wanshen<sup>1</sup>, YAO Hongrui<sup>1,2,3\*</sup>, WANG Na<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Synthesis and Preparation of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Key Laboratory for New Functional Coating Materials, Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. China-Spain Joint Laboratory on Material Science, Shenyang 110142, Liaoning, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> modified hexagonal boron nitride (*h*-BN) nanocomposite filler (*h*-BN@TiO<sub>2</sub>) was prepared from *in situ* hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> on the surface of *h*-BN, and then added into waterborne epoxy resin (WEC) to obtain *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC composite coating. The *h*-BN@TiO<sub>2</sub> were characterized by FTIR, XRD and SEM for analyses on structure, composition and surface morphology, while the shielding and anti-corrosion properties of *h*-BN/WEC composite coating, pure WEC coating and *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC composite coating were evaluated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray tests. The results showed that the successful loading of TiO<sub>2</sub> onto *h*-BN nanosheet increased *h*-BN layer spacing, thus reducing accumulation of *h*-BN. When soaked into NaCl solution with a mass fraction of 3.5% for 600 h, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC composite coating exhibited a higher low frequency impedance modulus of  $5.03 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , in comparison to *h*-BN/WEC composite coating ( $3.64 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) and pure WEC coating ( $1.66 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), and the highest and most stable resistance. The addition of *h*-BN@TiO<sub>2</sub> effectively slowed down the diffusion rate of corrosive medium to the coating, improved the shielding and anti-corrosion performance of the coating, and increased the adhesion between *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC composite coating and metal substrate (12.04 MPa).

**Key words:** organic coatings; hexagonal boron nitride; titanium dioxide; waterborne epoxy resin; anti-corrosion properties; functional materials

收稿日期: 2024-01-27; 定用日期: 2024-03-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240097

基金项目: 2021 年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目 (2021JH1/10400091); 中国-西班牙材料联合实验室项目 (2022JH2/10700005); 辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目-面上项目 (LJKZ0451); 辽宁省科技厅应用基础研究计划项目 (2023JH2/101300229)

作者简介: 李万坤 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1025237553@qq.com。联系人: 姚红蕊 (1991—), 女, 讲师, E-mail: hongruiyao@syuct.edu.cn; 王娜 (1977—), 女, 教授, E-mail: iamwangna@syuct.edu.cn。

水性环氧树脂 (WEC) 具有挥发性有机物含量低、化学稳定性好、施工方便、易于清洗等优点, 广泛应用于金属防腐领域。然而, WEC 和水性溶剂中存在大量亲水基团, 固化成膜时易形成极性通道和微观缺陷, 有助于腐蚀性介质的扩散与渗透, 从而导致涂层耐腐蚀性能下降<sup>[1-5]</sup>。纳米填料拥有许多优异特性, 如小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应和介电效应等, 常作为填料添加到环氧树脂涂层中。众多研究<sup>[6-9]</sup>表明, 在 WEC 中掺杂纳米填料可以增强涂层自身的力学性能和抗腐蚀性能。

二维纳米材料凭借其小尺寸效应和优异的空间阻隔效应, 既能够弥补树脂固化过程中因体积收缩产生的微观缺陷, 又可以在涂层中形成“迷宫效应”, 因此得到了广泛的关注和研究<sup>[10-17]</sup>。六方氮化硼 (*h*-BN), 也被称为“白石墨烯”, 具有高抗渗透性、高硬度、绝缘性以及优异的化学惰性和热稳定性, 是防腐领域中理想的填料候选材料<sup>[18-21]</sup>。崔明君等<sup>[18]</sup>通过超声分散法将 *h*-BN 纳米片添加至 WEC 中, 结果表明, 相较于纯 WEC 涂层, 掺杂 *h*-BN 的复合涂层表现出极高的阻抗模值和极低的腐蚀电流密度, 显著提高了涂层的抗腐蚀性能。考虑到 *h*-BN 与有机树脂间的界面相容性较差, CUI 等<sup>[19]</sup>和任思明等<sup>[20]</sup>又分别采用聚(2-丁基苯胺) (PBA) 和聚多巴胺 (PDA) 对 *h*-BN 进行修饰, 并将 PBA 和 PDA 修饰后的 *h*-BN 加入到环氧树脂中制备了复合涂层。结果表明, 修饰后的 *h*-BN 在环氧复合涂层中的分散性和相容性更好, 更加明显地提升了环氧涂层的抗腐蚀性能。利用零维纳米氧化物颗粒改性二维片层结构材料也能够提高其分散性, 并在防腐涂层中获得协同效应。XU 等<sup>[21]</sup>在 PDA 修饰的 *h*-BN 表面进一步负载纳米 CeO<sub>2</sub> 制备了 PDA-BN@CeO<sub>2</sub>, 并将其添加至 WEC 中制备了防腐涂层, 结果表明, CeO<sub>2</sub> 的添加在提高 *h*-BN 分散性的同时进一步提高了水性环氧复合涂层的抗腐蚀性能。

纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 是一种 *n* 型半导体材料, 因其晶格中 Ti—O 键距离小且不等长, 易吸附水极化形成羟基, 因此, 纳米 TiO<sub>2</sub> 具有颜色效应、表面超亲水效应以及光催化活性等多种特性<sup>[22-24]</sup>。WANG 等<sup>[24]</sup>将 PDA 包覆在氧化石墨烯 (GO) 的表面后, 进一步负载纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 获得 PDA/GO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合填料, 并将其加入到 WEC 中, 制备了 PDA/GO/TiO<sub>2</sub> 改性 WEC。结果表明, GO 和 TiO<sub>2</sub> 之间的相互作用既可阻止 GO 片层重新堆叠, 又能减少 TiO<sub>2</sub> 颗粒团聚; 与纯 WEC 涂层相比, 添加质量分数 2% 的 PDA/GO/TiO<sub>2</sub> 填料的涂层物理性能和耐腐蚀性能最佳。目前, 有关 TiO<sub>2</sub> 改性 *h*-BN 的研究主要集中在光催化领域, 而在防腐领域的研究较少。

本文拟采用原位聚合法在二维片层结构的 *h*-BN 表面生成纳米 TiO<sub>2</sub>, 来制备 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 纳米复合填料, 并将其添加至 WEC 中, 探究纳米 TiO<sub>2</sub> 和 *h*-BN 的复配对 WEC 涂层屏蔽性能和防腐性能的增强机制, 以提高 WEC 对碳钢材料的防腐效果, 以期 TiO<sub>2</sub> 和 *h*-BN 间的协同作用及其对 WEC 屏蔽性能和防腐性能的研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

WEC (6520-WH-53A)、多胺固化剂 (8545-W-52), 美国 Hansen Technologies 公司; 丙酮 (质量分数 >99.5%), 国药集团化学试剂有限公司; *h*-BN, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>)、氢氧化钠 (NaOH), 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司。

Magna-IR 560 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Nicolet 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; JSM-6360 LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; AUTOLAB 84362 型电化学工作站, 瑞士 Metrohm 公司; Ywa/Q-150 型循环腐蚀盐雾箱, 金坛市金鹰环境试验设备公司; PosiTestAT-A 型拉拔式附着力测试仪, 美国 DeFisko 公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 纳米复合填料的制备

将 1 g 的 *h*-BN 加入装有 20 mL 去离子水的烧杯中, 超声分散 30 min 制备 *h*-BN 水分散液; 将 1 mL 的 TiCl<sub>4</sub> 加入装有 30 mL 去离子水的另一烧杯中, 磁力搅拌 30 min 后, 加入到上述 *h*-BN 水分散液中。然后用 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节上述混合分散液 pH=6, 室温搅拌反应 30 min 后, 将此混合分散液加入水热反应釜中, 升温至 180 °C 保温反应 10 h。待反应结束后, 将产物降温、离心, 分别使用去离子水与无水乙醇进行洗涤, 最后置于 50 °C 烘箱中干燥 12 h, 研磨、过 200 目筛后, 得到白色粉末状 TiO<sub>2</sub> 改性 *h*-BN 纳米复合填料 0.8 g, 记为 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>。图 1 为 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 的制备过程示意图。

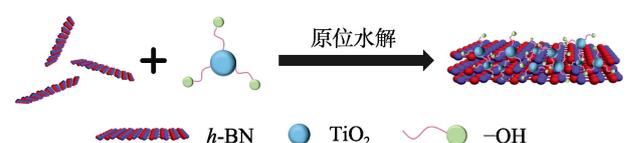


图 1 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of *h*-BN@TiO<sub>2</sub>

### 1.2.2 复合涂层的制备

首先,在 4.0 g 去离子水中加入 0.1 g 的  $h\text{-BN@TiO}_2$ ,超声处理 30 min 后得到  $h\text{-BN@TiO}_2$  水分散液。然后,将上述水分散液加入到 20.0 g WEC 中,另加入 8.0 g 多胺固化剂,机械搅拌 15 min 后得到添加量 0.5% (以 WEC 质量为基准,下同)  $h\text{-BN@TiO}_2$  的改性 WEC 复合涂料 ( $h\text{-BN@TiO}_2/\text{WEC}$ )。最后,采用喷砂方法对 50 mm×50 mm×2 mm 的 Q235 碳钢片进行预处理,并利用喷涂法将配制好的  $h\text{-BN@TiO}_2/\text{WEC}$  喷涂在预处理过的 Q235 碳钢表面,室温固化 7 d 后得到厚度为 (100±5) μm 的  $h\text{-BN@TiO}_2/\text{WEC}$  复合涂层。

添加量 0.5% 的  $h\text{-BN}$  改性 WEC 复合涂料 ( $h\text{-BN}/\text{WEC}$ ) 和纯 WEC 涂层的制备方法同上。

### 1.3 表征与测试

**FTIR 测试:** 采用溴化钾压片法对  $h\text{-BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $h\text{-BN@TiO}_2$  样品进行 FTIR 测试,波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。**XRD 测试:** 通过 XRD 测定样品的晶体结构,以  $\text{Cu K}_\alpha$  为射线源,扫描范围  $10^\circ \sim 65^\circ$ ,扫描速率  $2.4^\circ/\text{min}$ 。**SEM 测试:** 通过 SEM 观察试样的表面形貌并拍照。

**电化学阻抗 (EIS) 谱测试:** 使用电化学工作站进行电化学性能测试,在开路电位下进行测量,频率范围为  $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^5$  Hz,使用三电极体系电解池,将涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 600 h,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),使用 Nova 和 ZSimpWin 阻抗分析软件拟合 EIS 谱。

**盐雾测试:** 使用盐雾试验箱测试样品的耐腐蚀性,将厚度 (100±5) μm 的涂层试样封边后放入盐雾箱内,盐雾压力调节至 0.05~0.17 MPa,使用质量分数 5.0% 的 NaCl 溶液进行喷雾,连续喷雾 600 h 观察涂层表面变化。

**涂层附着力测试:** 通过拉拔式附着力测试仪并按照 ASTM D4541—2009 标准进行测量,压力系统经过 NIST 校准,精度为 ±1% (满量程),数值精确至 0.01。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合填料表征结果分析

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 2 为  $h\text{-BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $h\text{-BN@TiO}_2$  的 FTIR 谱图。

由图 2 可知,1377 和 797  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰主要归因于  $h\text{-BN}$  纳米片中 B—N 键的面内伸缩振动和面外弯曲振动;  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒谱图中,500~800  $\text{cm}^{-1}$  处峰为 Ti—O 键的伸缩振动<sup>[25]</sup>。此外,3427 和 1620  $\text{cm}^{-1}$  处峰对应于  $h\text{-BN}$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒中 O—

H 键的伸缩振动。与  $h\text{-BN}$  和  $\text{TiO}_2$  的谱图相比,  $h\text{-BN@TiO}_2$  的谱图中既有 B—N 键的特征吸收峰 (1377 和 797  $\text{cm}^{-1}$ ), 又有 Ti—O 键的特征吸收峰 (500~800  $\text{cm}^{-1}$ ), 表明  $\text{TiCl}_4$  能够通过水解生成  $\text{TiO}_2$  颗粒覆盖在  $h\text{-BN}$  表面。

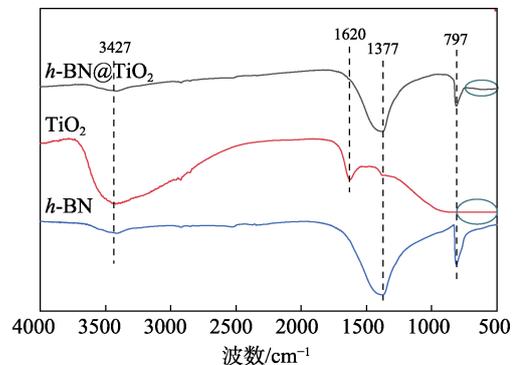


图 2  $h\text{-BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $h\text{-BN@TiO}_2$  的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of  $h\text{-BN}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $h\text{-BN@TiO}_2$

#### 2.1.2 XRD 分析

图 3 为  $h\text{-BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $h\text{-BN@TiO}_2$  的 XRD 谱图。

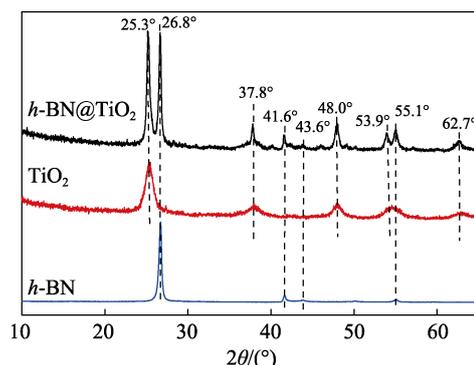


图 3  $h\text{-BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $h\text{-BN@TiO}_2$  的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of  $h\text{-BN}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $h\text{-BN@TiO}_2$

由图 3 可知,  $h\text{-BN}$  纳米片表现为六方晶体结构,  $2\theta=26.8^\circ$ 、 $41.6^\circ$ 、 $43.6^\circ$ 、 $55.1^\circ$  处衍射峰分别对应于  $h\text{-BN}$  的 (002)、(100)、(101) 和 (004) 晶面;  $\text{TiO}_2$  的 XRD 谱图中,  $2\theta=25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $48.0^\circ$ 、 $53.9^\circ$  和  $62.7^\circ$  处的衍射峰则分别对应于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204) 晶面。  $h\text{-BN@TiO}_2$  的 XRD 谱图是由  $h\text{-BN}$  和  $\text{TiO}_2$  的 XRD 谱图叠加而成, 表明  $h\text{-BN@TiO}_2$  的制备过程中未对  $h\text{-BN}$  的晶型产生破坏, 仍表现为六方晶体结构; 同时, 其谱图中显现出锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的典型峰位和峰型, 表明  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的成功合成。结合 FTIR 谱图 (图 2) 结果, 证实成功制备了  $\text{TiO}_2$  改性  $h\text{-BN}$  复合填料  $h\text{-BN@TiO}_2$ 。

#### 2.1.3 SEM 分析

图 4 为  $h\text{-BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $h\text{-BN@TiO}_2$  的 SEM 图和  $h\text{-BN@TiO}_2$  中 Ti 元素的 EDS 图。

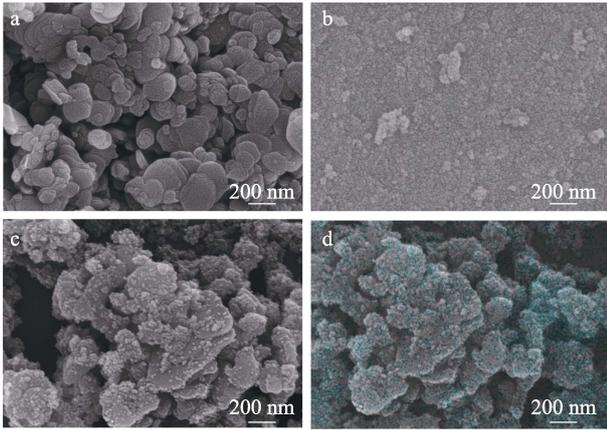


图 4 *h*-BN (a)、TiO<sub>2</sub> (b)、*h*-BN@TiO<sub>2</sub> (c) 的 SEM 图及 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 中 Ti 元素的 EDS 图 (d)

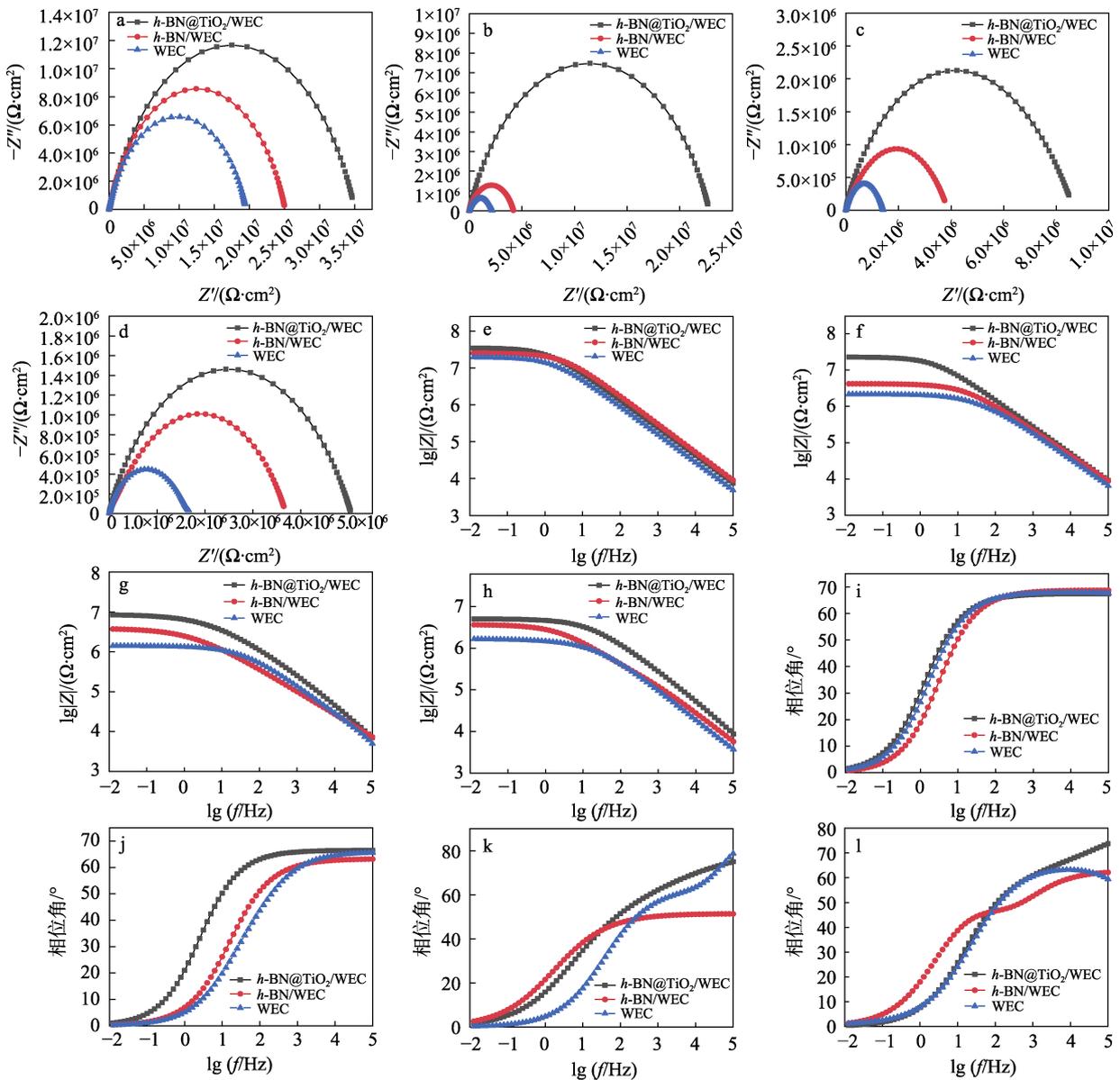
Fig. 4 SEM images of *h*-BN (a), TiO<sub>2</sub> (b), *h*-BN@TiO<sub>2</sub> (c) and EDS scanning image of Ti element in *h*-BN@TiO<sub>2</sub> (d)

由图 4 可知, *h*-BN 纳米片的横向尺寸分布范围较广, 约为 50~200 nm, 表面相对光滑且片层间堆积较为严重 (图 4a); 经 TiCl<sub>4</sub> 水解制得的 TiO<sub>2</sub> 呈颗粒状, 粒径约 10 nm (图 4b)。 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图 (图 4c) 中, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒成功地覆盖在 *h*-BN 表面, 并且 *h*-BN 片层结构保持完好, 进一步证实成功制备了 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>。 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 的 EDS 图显示, TiO<sub>2</sub> 在 *h*-BN 的表面分布较为均匀 (图 4d)。 相较于未改性的 *h*-BN, *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 表面变得粗糙, 此特征将有利于增大 *h*-BN 的片层间距, 减少 *h*-BN 的团聚。

## 2.2 涂层性能测试结果分析

### 2.2.1 EIS 分析

图 5a~d 为涂层在不同浸泡时间下的 Nyquist 图。



a、e、i—0 h; b、f、j—200 h; c、g、k—400 h; d、h、l—600 h

图 5 3 种涂层在不同浸泡时间下的 Nyquist 图 (a~d) 和 Bode 图 (e~l)

Fig. 5 Nyquist plots (a~d) and Bode diagrams (e~l) of three coatings at different immersion time

由图 5a~d 可知,随着浸泡时间的增加,所有涂层的阻抗弧半径都呈下降趋势,表明涂层的防护性能随腐蚀介质的不断渗入而劣化。通常情况下, Nyquist 图中阻抗弧的半径越大,有机涂层的防腐性能越好。相比纯 WEC 涂层,添加了防腐填料 (*h*-BN 和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>) 的 *h*-BN/WEC 复合涂层和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的阻抗弧始终较高,表明防腐填料的添加可以有效增强 WEC 涂层的屏蔽性能和防腐性能。

图 5e~l 为涂层在不同浸泡时间下的 Bode 图,表 1 为涂层在不同浸泡时间下的低频阻抗模值。

涂层的低频阻抗值 ( $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$ ) 可以表征涂层对离子在腐蚀原电池中阴极和阳极区域间的定向移动的阻碍能力。由图 5e~l 和表 1 可知,在浸泡开始前,3 种涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$  均超过  $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (图 5e),说明涂层具有较好防护性能。在整个浸泡周期内,纯 WEC 涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$  大致低于 *h*-BN/WEC 涂层和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 涂层,这是因为, *h*-BN 和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 纳米复合填料的加入不仅可以填补 WEC 在固化过程中出现的孔隙,而且其片层结构可在涂层内部形成“迷宫效应”,有效改善涂层的屏蔽性能和耐腐蚀性能。*h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}=3.465 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,在所有涂层中最高,说明腐蚀介质在 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的扩散速率最小,该涂层具有最好的屏蔽性能和防腐性能。浸泡 600 h 后, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$  ( $5.03 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 高于 *h*-BN/WEC 复合涂层 ( $3.64 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 和纯 WEC 涂层 ( $1.66 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ );此外,在 600 h 的浸泡周期内, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$  始终最高,并且变化最为平稳,这是由于 TiO<sub>2</sub> 的引入增加了 *h*-BN 片层的表面粗糙程

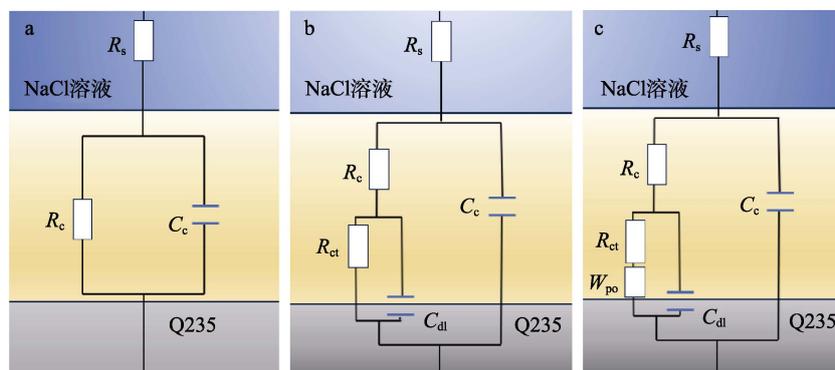
度,有助于改善其在涂层中的分散稳定性。

值得注意的是,3 种涂层在浸泡开始前都只表现出一个时间常数,在  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$  频率范围内相位角略高于  $60^\circ$  (图 5i)。浸泡 200 h 时,3 种涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$  均有所减小且涂层相位角高于  $60^\circ$  的频率范围缩小至  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$  (图 5f、j);当浸泡时间延长至 400 和 600 h,涂层的  $Z_{f=0.01\text{ Hz}}$  继续下降 (图 5g~h),并且纯 WEC 涂层样品内部出现第 2 个时间常数, *h*-BN/WEC 复合涂层在  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$  频率范围内相位角下降至  $50^\circ$  (图 5k、l)。相位角曲线的下降说明,涂层电阻下降且电容增大,再次表明 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的防腐性能最好, *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 复合填料的屏蔽性能优于 *h*-BN 填料,这与 Nyquist 图的分析结果一致。

表 1 涂层在不同浸泡时间下的低频阻抗模值  
Table 1 Low frequency impedance modulus of coatings at different immersion time

涂层	$Z_{f=0.01\text{ Hz}}/(\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2)$			
	0 h	200 h	400 h	600 h
纯 WEC 涂层	19.37	2.15	1.81	1.66
<i>h</i> -BN/WEC 复合涂层	24.97	4.18	3.76	3.64
<i>h</i> -BN@TiO <sub>2</sub> /WEC 复合涂层	34.65	22.65	8.47	5.03

图 6 为拟合涂层 EIS 测试结果所用的 3 种等效电路模型。其中:  $R_s$  为溶液电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $R_c$  为涂层电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $C_c$  为涂层电容,  $\text{F}/\text{cm}^2$ ;  $R_{ct}$  为界面电荷转移电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $C_{dl}$  为界面处形成的双电层电容,  $\text{F}/\text{cm}^2$ ;  $W_{po}$  为微孔中扩散引起的 Warburg 阻抗,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。表 2 为经等效电路模型拟合解析后的涂层电化学阻抗参数。



a—浸泡初期; b—浸泡中期; c—长时间浸泡

图 6 等效电路模型

Fig. 6 Equivalent electrical circuits models

图 6a 用于解析浸泡初期,涂层无腐蚀或有轻微腐蚀时的 EIS 数据;图 6b 用于拟合浸泡中期(阻抗谱中出现两个时间常数但涂层样品表面没有形成宏

观孔洞的那段时间),有明显腐蚀的涂层样品的 EIS 数据<sup>[26]</sup>;图 6c 用于拟合表面经过长时间浸泡,而出现肉眼可见的孔洞或锈点时涂层样品的 EIS 数据。

表 2 涂层电化学阻抗参数  
Table 2 Electrochemical impedance parameters of the coatings

涂层	浸泡时间/h	$C_c/(F/cm^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_c/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dl}/(F/cm^2)$	$W_{po}/(\Omega \cdot cm^2)$
纯 WEC 涂层	0	$8.599 \times 10^{-9}$	—	$1.953 \times 10^7$	—	—
	200	$8.713 \times 10^{-9}$	$7.716 \times 10^5$	$1.387 \times 10^6$	$4.073 \times 10^{-8}$	—
	400	$1.529 \times 10^{-8}$	$2.359 \times 10^4$	$1.194 \times 10^6$	$4.999 \times 10^{-6}$	$2.946 \times 10^5$
	600	$1.774 \times 10^{-8}$	$4.209 \times 10^6$	$9.884 \times 10^5$	$1.534 \times 10^{-6}$	$1.144 \times 10^7$
<i>h</i> -BN/WEC 复合涂层	0	$4.123 \times 10^{-9}$	—	$2.509 \times 10^7$	—	—
	200	$9.470 \times 10^{-9}$	—	$4.195 \times 10^6$	—	—
	400	$2.829 \times 10^{-8}$	$5.055 \times 10^5$	$3.883 \times 10^6$	$4.465 \times 10^{-10}$	—
	600	$1.555 \times 10^{-8}$	$4.355 \times 10^5$	$3.256 \times 10^6$	$3.087 \times 10^{-8}$	—
<i>h</i> -BN@TiO <sub>2</sub> /WEC 复合涂层	0	$6.066 \times 10^{-9}$	—	$3.502 \times 10^7$	—	—
	200	$5.657 \times 10^{-9}$	—	$2.281 \times 10^7$	—	—
	400	$7.183 \times 10^{-9}$	$8.678 \times 10^6$	$9.174 \times 10^6$	$1.900 \times 10^{-8}$	—
	600	$9.896 \times 10^{-9}$	$3.885 \times 10^6$	$5.055 \times 10^6$	$9.140 \times 10^{-10}$	—

注：“—”表示无数据。

纯 WEC 涂层在浸泡初期 (200 h) 就出现明显腐蚀, 所以选用图 6b 进行拟合; 当浸泡时间延长至 400 h 后, 纯 WEC 涂层样品表面出现明显的腐蚀产物, 所以选用图 6c 进行拟合; *h*-BN/WEC 和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层在浸泡初期未出现明显腐蚀且只出现一个时间常数, 可以选用图 6a 进行拟合; 当浸泡时间延长至 600 h 时, *h*-BN/WEC 和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的阻抗谱中仍只显示一个时间常数, 但是考虑到实际情况以及电路系统的遮盖性, 适合选用图 6b 对两种复合涂层在浸泡 400 和 600 h 的 EIS 数据进行拟合。

$C_c$  是表征涂层屏蔽性能的重要参数。通常,  $C_c$  越大, 说明水向涂层内部扩散量越大, 即涂层孔隙率越大, 其屏蔽性能越差。由表 2 可知, 随着电解质向涂层内部扩散, 3 种涂层的  $C_c$  逐渐增大。在 200~600 h 的浸泡时间内, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的  $C_c$  始终小于纯 WEC 涂层和 *h*-BN/WEC 复合涂层, 说明其吸水率和孔隙率较小, 再次证明了 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层具有优异的屏蔽性能。

图 7 为涂层在不同浸泡时间时的  $R_c$ 。 $R_c$  也用来评价涂层的屏蔽性能。由于样品的涂层厚度为 (100±5) μm, 存在 10 μm 的误差范围, 所以得到的阻抗参数  $R_c$  也存在一定的误差。一般来说,  $R_c$  越大, 说明涂层抗腐蚀介质渗透能力越强, 即涂层的屏蔽性能和防腐性能越好。

由图 7 可知, 在 200 h 浸泡时间内, 纯 WEC 涂层的  $R_c$  从  $1.953 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$  下降到  $1.387 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ , 200 h 浸泡后,  $R_c$  稳定在  $1 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$  左右; *h*-BN/WEC 复合涂层的  $R_c$  在浸泡 200 h 后从  $2.509 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$  下降到  $4.195 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ , 最终稳定在  $3.883 \times 10^6 \sim 3.256 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$  之间; *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/

WEC 复合涂层的初始  $R_c$  为  $3.502 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$ , 经 200 h 浸泡后下降到  $2.281 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$ , 400 h 时降至  $9.174 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ , 600 h 停留在  $5.055 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ 。相比之下, 在整个浸泡周期内, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的  $R_c$  始终最高, 并且电阻值曲线稳定下降, 表明 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 复合填料在 WEC 涂层中起到明显的屏蔽作用, 阻碍了电解质的渗透, 有效减缓了腐蚀性介质向涂层内部的扩散速率。

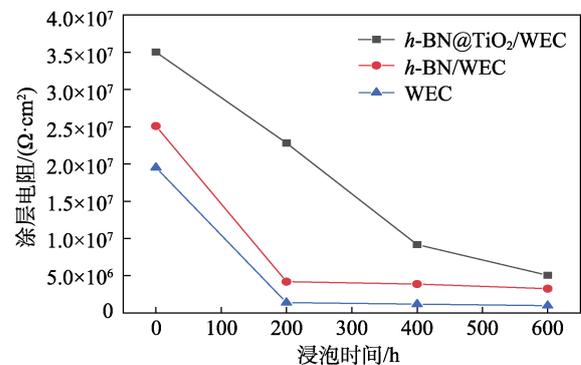


图 7 不同浸泡时间下涂层的电阻

Fig. 7 Resistance of coatings at different immersion time

### 2.2.2 盐雾实验

图 8 为 3 种涂层在盐雾腐蚀过程中的表面形貌实物图。

从图 8 可以看出, 纯 WEC 涂层在腐蚀 200 h 后, 划痕处锈蚀严重 (图 8b), 并且随着盐雾腐蚀时间增长, 锈蚀区域由划痕处向涂层覆盖处不断扩展, 涂层结构被严重破坏 (图 8c、d), 这与 EIS 测试结果吻合。*h*-BN/WEC 复合涂层在腐蚀 200 h 后, 表面划痕处仅出现轻微腐蚀 (图 8f), 即使腐蚀时间延长, 划痕处的腐蚀产物依然较少, 仅局部区域出现腐蚀扩展现象 (图 8g、h)。这是因为, *h*-BN 在 WEC

中的分散性一般,在制备过程中部分团聚导致 *h*-BN/WEC 涂层内部产生新缺陷,进而导致其在盐雾腐蚀过程中局部区域出现腐蚀扩展;*h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层在盐雾腐蚀 600 h 后,表面仅出现轻微腐蚀,没有起泡现象(图 8i、l),相较于 *h*-BN/WEC 复合涂层,*h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的耐腐蚀性能更优异,这表明 TiO<sub>2</sub> 的负载可以有效改善 *h*-BN 纳米片与 WEC 的相容性,提高其在涂层中的分散性,进而增强涂层的屏蔽性能和防腐性能。

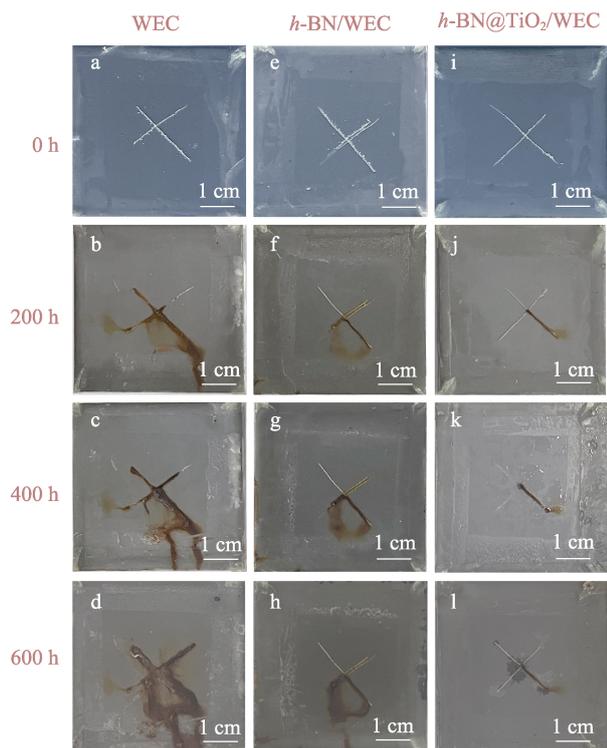


图 8 纯 WEC 涂层 (a~d)、*h*-BN/WEC 复合涂层 (e~h) 和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层 (i~l) 在盐雾腐蚀过程中的表面形貌实物图

Fig. 8 Pictures of pure WEC coating (a~d), *h*-BN/WEC composite coating (e~h) and *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC composite coating (i~l) surface

综上所述,添加了纳米填料的涂层防腐性能均高于纯 WEC 涂层,其中 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的防腐性能最好,这与 EIS 测试结果一致。

### 2.2.3 附着力测试

涂层与金属基底之间的附着力是影响涂层防腐性能的关键因素之一。图 9 为 3 种涂层的附着力测试结果。

由图 9 可知,随着纳米填料的加入,涂层附着力从纯 WEC 涂层的 9.96 MPa 增加到 *h*-BN/WEC 复合涂层的 11.96 MPa 和 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的 12.04 MPa,这可能是因为,填料的加入有效填补了环氧树脂固化时所产生的孔隙,涂层致密度的提高有助于增强涂层与基底间的附着力。

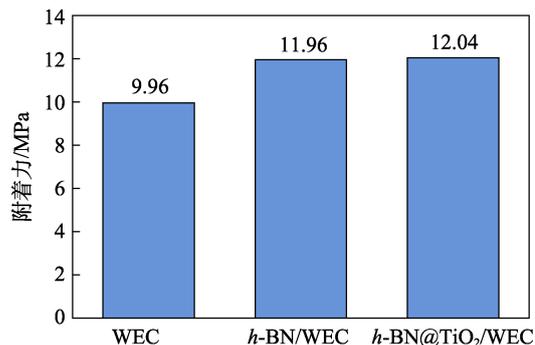


图 9 不同涂层样品的附着力

Fig. 9 Bonding strength of different coating samples

## 3 结论

通过将制备的 *h*-BN@TiO<sub>2</sub> 复合填料添加到 WEC 中,考察了 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层对碳钢防腐性能的影响,结论如下:

(1) 原位水解生成的 TiO<sub>2</sub> 负载在 *h*-BN 纳米片表面上,增加了 *h*-BN 的表面粗糙度,有效降低了 *h*-BN 的团聚程度。

(2) 采用喷涂法制得 *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层,其与金属基底之间的附着力为 12.04 MPa。*h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层防护性能明显优于 *h*-BN/WEC 复合涂层和纯 WEC 涂层。*h*-BN@TiO<sub>2</sub> 复合填料可以有效提高 WEC 涂层的屏蔽性能和防腐性能。在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 600 h, *h*-BN@TiO<sub>2</sub>/WEC 复合涂层的  $Z_{f=0.01 \text{ Hz}}$  为  $5.03 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

## 参考文献:

- [1] GAO X, YAN R, LYU Y J, *et al.* In situ pretreatment and self-healing smart anti-corrosion coating prepared through eco-friendly water-base epoxy resin combined with non-toxic chelating agents decorated biomass porous carbon[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121920.
- [2] YU J J, ZHAO W J, LIU G, *et al.* Anti-corrosion mechanism of 2D nanosheet materials in waterborne epoxy coatings[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2018, 6(3): 034019.
- [3] CUI G, BI Z X, WANG S H, *et al.* A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 148: 105821.
- [4] NAZARI M H, ZHANG Y, MAHMOODI A, *et al.* Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 162: 106573.
- [5] HUANG X Q (黄小庆), YANG J J (杨建军), CHEN C J (陈春俊), *et al.* Research progress on functional epoxy-based anti-corrosion coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(8): 1625-1635.
- [6] THOMAS D, PHILIP E, SINDHU R, *et al.* Developments in smart organic coatings for anticorrosion applications: A review[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, 12(10): 4683-4699.
- [7] XU H Y, LU D, HAN X. Graphene-induced enhanced anticorrosion performance of waterborne epoxy resin coating[J]. Frontiers of Materials Science, 2020, 14: 211-220.
- [8] XIA Y Q, ZHANG N G, ZHOU Z P, *et al.* Incorporating SiO<sub>2</sub> functionalized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sheets to enhance anticorrosion performance of waterborne epoxy[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105768.

(下转第 353 页)