

Ag@SiO₂ 纳米复合涂层在大肠杆菌作用下的 电化学阻抗谱研究

张新生 王洁欣 乐 园 陈建峰*

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 研究了添加不同含量 Ag@SiO₂ 纳米材料的环氧树脂涂层在大肠杆菌溶液中浸泡前和浸泡 110 h 后的电化学阻抗谱特征, 分别提出了其等效电路模型, 并比较了浸泡前和浸泡 850 h 后的涂层形貌变化。结果表明, 浸泡后未添加 Ag@SiO₂ 的涂层的阻抗降低了 96%, 添加 0.3% 的 Ag@SiO₂ 涂层的阻抗也下降了 73%, 且两者都出现了明显的锈斑; 而添加 0.1% 的 Ag@SiO₂ 涂层的阻抗和形貌在浸泡前后基本保持不变。可见, 添加适量的 Ag@SiO₂ 可以显著提高涂层的耐微生物腐蚀性能。

关键词: 纳米复合涂层; 大肠杆菌; 耐腐蚀性; 电化学阻抗谱

中图分类号: TQ630.4

引 言

生物污损是人类开发利用海洋进程中遇到的突出难题。海洋污损生物又称为海洋附着生物, 主要包括海洋动物、植物和微生物^[1]。在防止海洋生物污损的方法中, 以涂装防污涂层最为经济有效^[2]。海洋防污涂料主要由树脂、防污剂、辅助材料、填充料和溶剂等 5 种成分组成, 而其中对附着生物起毒害作用的防污剂是涂料的关键成分之一, 目前的研究热点主要集中在开发环境友好型防污剂及防污涂料上^[3]。

电化学阻抗谱(EIS)是研究涂层性能与涂层破坏过程的一种主要电化学方法。由于该方法可以在很宽的频率范围内对涂层体系进行测量, 因而可以在不同的频率段分别得到涂层电容、微孔电阻以及涂层下基底腐蚀反应电阻、双电层电容等重要信息; 同时, 由于该方法采用小振幅的正弦波扰动信号进行测量, 涂层体系在测量中不会发生大的改变, 故可以进行反复多次的无损测量, 特别适用于研究涂层破坏的动力学过程^[4]。

本课题组制备了 Ag@SiO₂ 核壳结构纳米材料, 并发现了其作为一种长效、环境友好的新型海洋防污涂料添加剂的潜能^[5]。为了进一步考察 Ag@SiO₂ 纳米材料对涂层在细菌环境中耐蚀性能的影响, 本文将不同含量 Ag@SiO₂ 纳米材料添加到环氧树脂清漆中制成纳米复合涂层, 并选择代表革兰氏阴性菌的大肠杆菌为环境作用菌, 利用 EIS 并结合表面形貌观察评价了涂层的防腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

自制的 Ag@SiO₂ 纳米材料^[5], 其中银核大小为 15~20 nm、二氧化硅壳厚度约 20~25 nm; 成膜物质为环氧树脂 E-44, 中石化巴陵石化公司; 固化剂为腰果壳改性酚醛胺 2041, 卡德莱化工(珠海)有限公司; LB 培养基: 蛋白胨 10 g/L, 酵母粉 5 g/L, NaCl 10 g/L; 大肠杆菌, 中国科学院微生物研究所。

1.2 涂层试样准备

将 Ag@SiO₂ 纳米材料在环氧树脂中超声波分散 30 min, 按树脂质量的 1/5 加入固化剂并搅拌均匀。电化学测试基材为马口铁, 事先用砂纸除去表面镀锡层, 然后用丙酮除油、无水乙醇除水。采用相同的喷涂方式对其涂刷, 保证各涂层厚度约 60 μm, 随后在 60℃ 烘箱中恒温固化 8 h 后备用。样品 1 是未加 Ag@SiO₂ 的涂层, 样品 2 和样品 3 分别表示 100 g 环氧树脂中加入 0.1 g 和 0.3 g 纳米材料。

收稿日期: 2011-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(20821004); 国家“863”计划(2009AA033301)

第一作者: 男, 1976 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

1.3 菌液浸泡实验

测试试样安装在如图 1 所示的有机玻璃管底部,并通过螺栓固定以及橡胶圈密封,管内的涂层面积为 19.60 cm^2 。往有机玻璃管内加入 30 mL LB 培养基和 5 mL 细胞密度约为 10^9 mL^{-1} 的大肠杆菌溶液,用纱布封口,放在恒温箱中 37°C 条件下浸泡。用肉眼观察涂层浸泡前后的形貌变化。

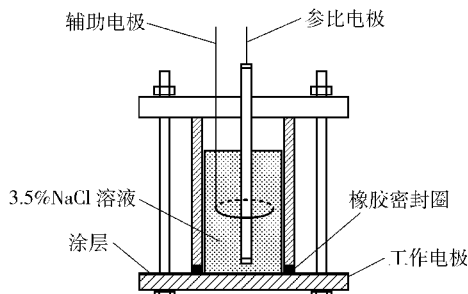


图 1 电化学测试电池示意图

Fig. 1 Diagram of the electrochemical test cell

1.4 电化学阻抗谱测定

EIS 测定采用美国普林斯顿公司的 378 阻抗测试系统。以传统的三电极测试系统为基础,制成如图 1 所示的电解池。工作电极为涂层试片,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂金电极。在室温的开路电位下测试涂装试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱,交流正弦信号的幅值为 20 mV,测量频率范围为 100 kHz ~ 10 mHz。

2 结果与讨论

2.1 菌液浸泡前后涂层的 EIS 特征及其物理模型

图 2 实点曲线给出了不同含量的 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 纳米复合涂层在大肠杆菌溶液中浸泡前的 EIS,所有试样都只出现了一个时间常数,阻抗谱是一个典型的单容抗半圆弧,这说明涂层处于水分还没有渗透到涂层/基底金属界面的浸泡初期,其等效电路 $[R_s(R_cQ)]$ 可用图 3 表示。在图 3 中, R_s 为参比电极与工作电极间的溶液电阻; R_c 为涂层电阻; Q 为常相位角元件,是指电极与溶液之间界面的电双层电容,通常等同于涂层电容。根据图 3 所示的等效电路模型,应用 Metrohm Autolab B. V. 公司 NOVA 1.6 阻抗数据解析软件对图 2 中实验所测定的阻抗谱进行解析,各涂层的拟合结果为图 2 中的虚点曲线,可以看出与实验测得的数据吻合很好。

图 4 实点曲线是在大肠杆菌溶液中浸泡 110 h 后,不同含量的 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 纳米复合涂层的 EIS。由

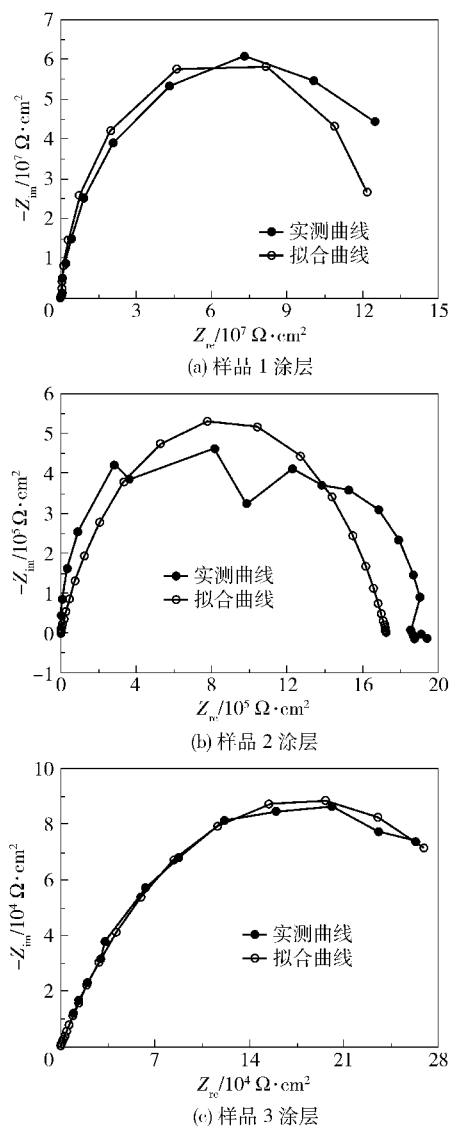


图 2 浸泡前不同涂层的电化学阻抗谱图及其拟合图

Fig. 2 Experimental and fitted Nyquist diagrams for different coatings before immersion

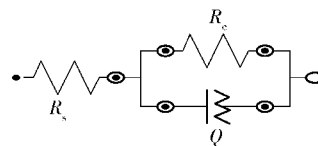


图 3 浸泡前涂层的等效电路模型

Fig. 3 Equivalent circuit for the coatings before immersion

图 4 可知,均出现了两个时间常数的特征。这说明电解质溶液已经渗透到达涂层/基底金属的界面并在界面区形成了腐蚀反应微电池,因此,EIS 除了在高频段出现涂层自身的阻抗外,在低频段还出现了金属/溶液界面的电化学反应阻抗。根据这种浸泡后期 EIS 特征和涂层的结构特点,提出了如图 5 所

示的等效电路 $[R_s(R_cQ_1)(R_lQ_2)]$,其中 R_s 为溶液电阻; R_c 为涂层电阻; Q_1 等同于涂层电容; R_l 为基底金属腐蚀反应的极化电阻; Q_2 等同于涂层/基底金属界面起泡部分的双电层电容。同样利用 NOVA 1.6 软件对图 4 中实验所测定的阻抗谱进行解析,图 4 中拟合的虚点曲线与实验测得的 EIS 基本吻合。

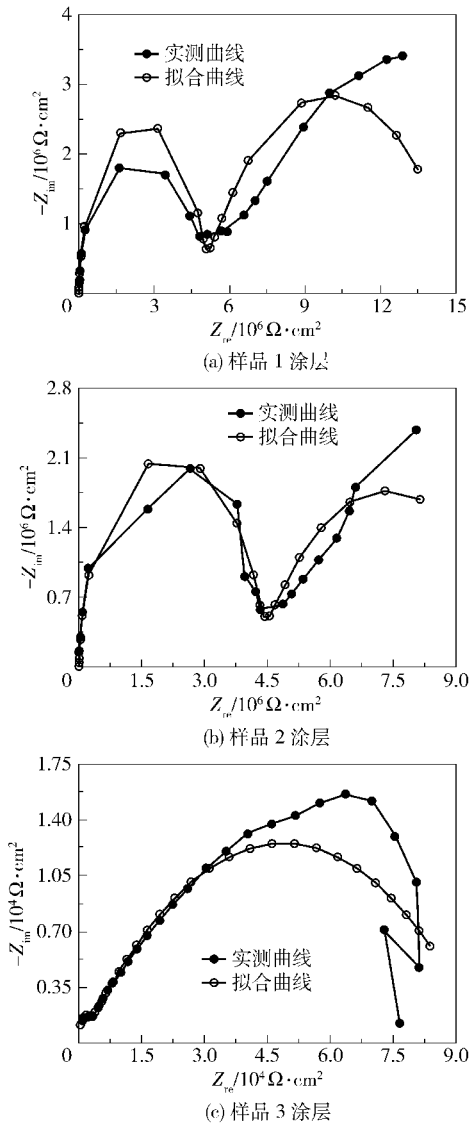


图 4 浸泡 110 h 后不同涂层的电化学阻抗谱图及其拟合图

Fig. 4 Experimental and fitted Nyquist diagrams for different coatings after immersion for 110 h

2.2 Ag@ SiO₂ 对涂层耐蚀性能的影响

涂层电阻 R_c 反映了涂层抗腐蚀性介质渗透的能力,是衡量涂层保护性能的重要参数^[6]。根据前述等效电路,分别对不同含量 Ag@ SiO₂ 纳米复合涂

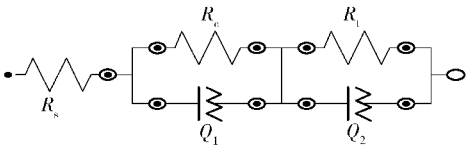


图 5 浸泡 110 h 后涂层的等效电路模型
Fig. 5 Equivalent circuit for the coatings after immersion for 110 h

层在大肠杆菌溶液中浸泡前后所测定的阻抗谱进行解析,所得到的涂层电阻 R_c 见表 1,除了样品 2 涂层在菌液浸泡前测定的 EIS 数据有些波动导致 R_c 解析误差较大外,其余误差均在 5% 左右,进一步说明等效电路的正确性和解析数据的可信性。

表 1 浸泡前和浸泡 110 h 后不同涂层电阻值及其估计误差
Table 1 Values of R_c and their estimated errors for different coatings before and after immersion for 110 h

实验	$R_c/\Omega\cdot\text{cm}^2$			误差/%		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
浸泡前	1.3×10^8	1.7×10^6	3.6×10^5	4.8	13.8	5.1
浸泡后	4.9×10^6	4.3×10^6	9.7×10^4	5.2	4.2	4.9

从表 1 解析数据可以看出,在菌液浸泡前,随着环氧树脂清漆中 Ag@ SiO₂ 纳米材料的添加,涂层的总阻抗均有所下降,且随着添加量的增加而下降越多,这是由于填料的添加在某种程度上会增加涂层的多孔性^[7],当 Ag@ SiO₂ 添加较多时,环氧乳液不能完全包覆填料粒子,涂层致密性下降,导致涂层的防腐性能降低^[8]。尽管如此,通常认为,当涂层电阻保持在 $10^8\sim 10^9\Omega\cdot\text{cm}^2$ 时,金属/涂层体系具有良好的防腐性能,一旦涂层电阻降低到 $10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下,涂层抗介质腐蚀的能力就比较弱了,金属/涂层界面的电化学腐蚀就很可能发生^[9],添加适量 Ag@ SiO₂ 后的样品 2 涂层电阻维持在 $10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上,说明仍具有一定的抗渗防腐性能。

进一步比较表 1 中同一涂层在菌液浸泡前后的涂层电阻 R_c 后发现,经过 110 h 的菌液浸泡后,除了样品 2 涂层电阻保持不变外,样品 1 涂层电阻下降了 96%,样品 3 涂层电阻也下降了 73%。这可能是由于在大肠杆菌溶液浸泡过程发生了微生物腐蚀,一般认为,微生物通过其代谢产物、形成氧浓差电池或者阴极的去极化作用产生或加速腐蚀^[10]。而银不论是在离子状态^[11]还是处于纳米级别^[12],均具有高效的广谱抗菌性。在本实验中,随着浸泡时间的延长,腐蚀介质开始向涂层内部渗透,涂层中的

Ag@ SiO₂ 的银核通过多孔的二氧化硅包覆壳开始缓慢释放出来^[13],进而杀死细菌达到减轻微生物腐蚀的作用,样品 3 涂层的阻抗之所以有所下降,很大程度上依然归结于添加较多 Ag@ SiO₂ 而导致了涂层致密性下降,腐蚀介质更容易通过涂层中的微孔很快达到基底金属表面而发生腐蚀。

2.3 菌液浸泡前后涂层的形貌对比

3 个涂层浸泡前的表面形貌如图 6(a)所示,漆膜均匀一致,无明显的气孔和缺陷。包括浸泡后涂层电阻发生不同程度下降的样品 1 和样品 3 涂层在内,在大肠杆菌溶液中浸泡 110 h 后 3 个涂层的表面形貌肉眼观察依然没有什么显著改变。为进一步放大菌液浸泡对涂层耐蚀性的影响,试验中更换了新鲜菌液并延长浸泡时间至 850 h,3 个涂层的表面形貌如图 6(b)所示。此时样品 1 和样品 3 涂层的表面已经产生了明显的干裂状锈斑,尤其样品 3 涂层的腐蚀更为严重,这可能是含菌介质沿着填料与乳液的界面向涂层内部渗透并在界面处发生腐蚀从而形成了腐蚀产物的堆积。与之形成鲜明对比的是,样品 2 涂层的形貌在浸泡后没有明显改变。这些与 EIS 的测定结果完全一致。

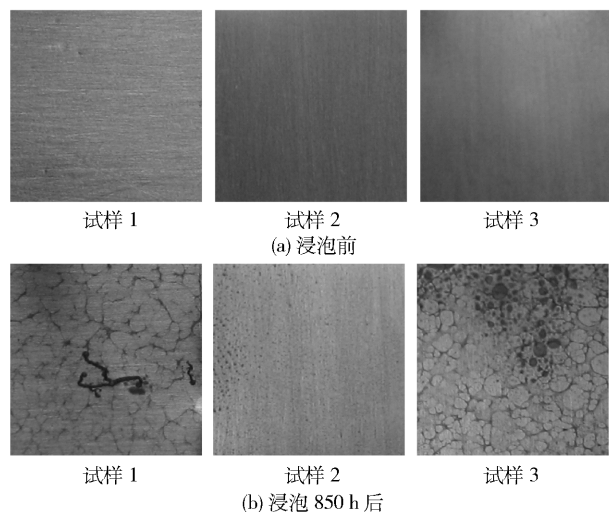


图 6 涂层在浸泡前后的表面形貌

Fig. 6 Optical photos of the coatings before and after immersion

3 结论

(1) 未添加 Ag@ SiO₂ 纳米材料的环氧树脂涂层在大肠杆菌溶液中浸泡后,因微生物腐蚀导致其阻抗降低了 96%,出现了明显的锈斑。

(2) 添加 0.1% 的 Ag@ SiO₂ 纳米材料的环氧树

脂涂层在大肠杆菌溶液中浸泡后,由于杀菌剂的作用其阻抗值和表面形貌均基本保持不变。

(3) 添加 0.3% 的 Ag@ SiO₂ 纳米材料的环氧树脂涂层致密性下降过大,在大肠杆菌溶液中浸泡后其阻抗降低了 73%,腐蚀锈斑比较严重。

参考文献:

- [1] 刘登良. 海洋涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Liu D L. The technology of marine paint and finishing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [2] Yebra D M, Kiil S, Dam-Johansen K. Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(2): 75-104.
- [3] 刘超, 付玉彬, 郑纪勇. 环境友好型防污剂及海洋防污涂料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(4): 69-74.
Liu C, Fu Y B, Zheng J Y. Review on environmental friendly biocides and marine antifouling coatings[J]. Development and Application of Materials, 2009, 24(4): 69-74. (in Chinese)
- [4] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
Cao C N, Zhang J Q. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)
- [5] Zhang X S, Wang J X, Xu K, et al. Monodisperse Ag@ SiO₂ core-shell nanoparticles as active inhibitors for marine anticorrosion applications [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(4): 3481-3487.
- [6] 杨立红, 刘福春, 韩恩厚. 纳米氧化锌改性聚氨酯复合涂层的防腐性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(4): 354-360.
Yang L H, Liu F C, Han E H. Anti-corrosion performance studies of the nano-ZnO polyurethane coatings[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(4): 354-360. (in Chinese)
- [7] Pen C L, Lacabanne C, Pébère N. Structure of Waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: influence of fillers[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 39(2/3/4): 167-175.
- [8] 陈中华, 唐英, 余飞, 等. 颜填料体积浓度对水性环氧树脂导电防腐涂层性能的影响[J]. 化工学报,

- 2008, 59(10): 2568–2572.
- Chen Z H, Tang Y, Yu F, et al. Effect of pigment volume concentration on properties of waterborne antistatic anticorrosive epoxy coating[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(10): 2568–2572. (in Chinese)
- [9] Scantlebury J D, Galic K. The application of AC impedance to study the performance of lacquered aluminium specimens in acetic acid solution[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(3): 201–207.
- [10] 郑纪勇. 海洋生物污损与材料腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(2): 171–176.
- Zheng J Y. Influence of marine biofouling on corrosion behaviour[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(2): 171–176. (in Chinese)
- [11] Jung W K, Koo H C, Kim K W, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in staphylococcus aureus and escherichia coli[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(7): 2171–2178.
- [12] Grandcolas M, Ye J, Hanagata N. Combination of photocatalytic and antibacterial effects of silver oxide loaded on titania nanotubes[J]. Materials Letters, 2011, 65(2): 236–239.
- [13] Le Y, Hou P T, Wang J X, et al. Controlled release active antimicrobial corrosion coatings with Ag/SiO₂ core-shell nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 120(2/3): 351–355.

Electrochemical impedance spectroscopic studies of the effect of Ag@ SiO₂ nanocomposites on the corrosion of epoxy coatings influenced in the presence of *Escherichia coli*

ZHANG XinSheng WANG JieXin LE Yuan CHEN JianFeng

(Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectra (EIS) of epoxy coatings pigmented with Ag@ SiO₂ nanoparticles at different concentrations were recorded before and after immersion for 110 h in *Escherichia coli* (*E. coli*) solution. Corresponding equivalent circuits for the coatings were proposed, and their surface topography before and after immersion for 850 h in *E. coli* solution was compared. The results showed that after immersion, the resistance of coatings with zero and 0.3% mass ratio of Ag@ SiO₂ pigment to resin decreased by 96% and 73%, respectively. Obvious corrosion spots were found on the surfaces of both coatings. However, there was little change in either resistance or topography of the coating containing 0.1% Ag@ SiO₂. This shows that the addition of an appropriate amount of Ag@ SiO₂ can increase the microbiological corrosion resistance of coatings.

Key words: nanocomposite coatings; *Escherichia coli* (*E. coli*); corrosion resistance; electrochemical impedance spectra (EIS)