



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111607796 A

(43)申请公布日 2020.09.01

(21)申请号 201910139162.6

(22)申请日 2019.02.25

(71)申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

(72)发明人 王吉会 刘新 胡文彬

(74)专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理  
事务所(普通合伙) 12214

代理人 王秀奎

(51)Int.Cl.

C23F 11/14(2006.01)

C23F 11/18(2006.01)

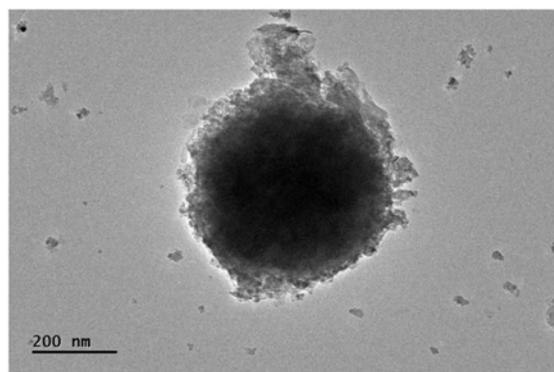
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂及其制备方法,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、结晶乙酸钠、乙二醇、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2-巯基苯并噻唑、NaOH、甲醇为原料,通过离子交换法制备出MBT插层的磁性锌铝铈水滑石( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnAlCe-MBT LDH}$ )缓蚀剂材料。利用水滑石的纳米容器效应及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的超顺磁性,采用离子交换法合成出2-巯基苯并噻唑插层的磁性锌铝铈水滑石缓蚀剂材料;同时利用外加磁场控制该缓蚀剂的释放行为,以期通过该缓蚀剂的磁控释放行为提高碳钢在海水循环冷却系统的耐蚀性能和使用寿命。



1. 一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂,其特征在于:按照下述步骤进行:

步骤1,将四氧化三铁均匀分散在甲醇和水的混合溶液中,得到均一的悬浮液,再向悬浮液中加入 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 并溶解分散在悬浮液中,其中, $n(Zn^{2+})/n(Fe_3O_4) = (1-32) : 1$ ,在添加四氧化三铁和 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,甲醇和水的体积比为 $(1-10) : (1-5)$ ;

步骤2,将 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解分散在甲醇和水的混合溶液中,得到混合盐溶液,其中, $n(Zn^{2+})/n(Al^{3+}) = (1-6) : 1$ , $n(Al^{3+})/n(Ce^{3+}) = (4-9) : 1$ ,在添加 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,甲醇和水的体积比为 $(1-10) : (1-5)$ ;

步骤3,将氢氧化钠溶解分散在甲醇溶液中,得到碱液,其中在添加NaOH的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,其中,氢氧化钠甲醇溶液的摩尔浓度 $0.6-1.0mol/L$ ;

步骤4,将步骤2得到的混合盐溶液、步骤3得到的碱液同时滴加到步骤1得到的悬浮液中,在滴加过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响并保持机械搅拌进行分散,滴加完毕后溶液pH为 $7-12$ ;

步骤5,将步骤4得到的反应浆液转移至高压反应釜中,再将高压反应釜置于 $50-120^\circ C$ 的干燥箱中进行陈化,将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离,用乙醇离心洗涤至中性,再在 $50-70^\circ C$ 的干燥箱中干燥 $20-24h$ ,研磨得到 $Fe_3O_4@ZnAlCe-NO_3^-LDH$ ;

步骤6,取MBT配制浓度为 $0.1-0.5mol/L$ 的甲醇水溶液,其中,甲醇和水的体积比为 $(1-5) : 1$ ,取步骤5制备得到的 $Fe_3O_4@ZnAlCe-NO_3LDH$ 分散于上述溶液中,高速搅拌 $12-24h$ ,搅拌过程中持续通入惰性保护气体,将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤,再在 $50-70^\circ C$ 的干燥箱中干燥 $20-24h$ ,研磨得到 $Fe_3O_4@ZnAlCe-MBT LDH$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂,其特征在于:在步骤1中, $n(Zn^{2+})/n(Fe_3O_4) = (1-30) : 1$ ,甲醇和水的体积比为 $(1-5) : 1$ ,在 $20-30^\circ C$ 下搅拌或者超声进行溶解分散,时间为 $10-20min$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂,其特征在于:在步骤2中, $n(Zn^{2+})/n(Al^{3+}) = (2-5) : 1$ , $n(Al^{3+})/n(Ce^{3+}) = (5-8) : 1$ ,甲醇和水的体积比为 $(1-5) : 1$ ,在 $20-30^\circ C$ 下搅拌或者超声进行溶解分散,时间为 $10-20min$ ;在步骤3中,氢氧化钠甲醇溶液的摩尔浓度 $0.8mol/L$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂,其特征在于:在步骤4中,采用高速机械搅拌 $300-500转/min$ ,采用均速滴加,控制滴加时间为 $1-3h$ ,优选 $1.5-3h$ ,步骤1得到的悬浮液、步骤2得到的混合盐溶液和步骤3得到的碱液的体积比为 $(4-6) : (2-4) : (3-5)$ ,控制滴加完毕后溶液pH为 $8.5-11$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂,其特征在于:在步骤5中,陈化温度为 $60-100^\circ C$ ,陈化时间为 $10-36h$ ;在步骤6中,MBT甲醇水溶液的摩尔浓度 $0.1-0.5mol/L$ , $Fe_3O_4@ZnAlCe-NO_3LDH$ 的质量为 $0.1-0.8g$ 。

6. 制备如权利要求1-5所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂的方法,其特征在于:按照下述步骤进行:

步骤1,将四氧化三铁均匀分散在甲醇和水的混合溶液中,得到均一的悬浮液,再向悬浮液中加入 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 并溶解分散在悬浮液中,其中, $n(Zn^{2+})/n(Fe_3O_4) = (1-32) : 1$ ,在添加四氧化三铁和 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,甲醇和水的体积比为 $(1-10) : (1-5)$ ;

步骤2,将 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解分散在甲醇和水的混合溶液中,得到混合盐溶液,其中, $n(Zn^{2+})/n(Al^{3+}) = (1-6) : 1$ , $n(Al^{3+})/n(Ce^{3+}) = (4-9) : 1$ ,在添加 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,甲醇和水的体积比为 $(1-10) : (1-5)$ ;

步骤3,将氢氧化钠溶解分散在甲醇溶液中,得到碱液,其中在添加NaOH的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,其中,氢氧化钠甲醇溶液的摩尔浓度 $0.6-1.0mol/L$ ;

步骤4,将步骤2得到的混合盐溶液、步骤3得到的碱液同时滴加到步骤1得到的悬浮液中,在滴加过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响并保持机械搅拌进行分散,滴加完毕后溶液pH为 $7-12$ ;

步骤5,将步骤4得到的反应浆液转移至高压反应釜中,再将高压反应釜置于 $50-120^\circ C$ 的干燥箱中进行陈化,将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离,用乙醇离心洗涤至中性,再在 $50-70^\circ C$ 的干燥箱中干燥 $20-24h$ ,研磨得到 $Fe_3O_4@ZnAlCe-NO_3^-LDH$ ;

步骤6,取MBT配制浓度为 $0.1-0.5mol/L$ 的甲醇水溶液,其中,甲醇和水的体积比为 $(1-5) : 1$ ,取步骤5制备得到的 $Fe_3O_4@ZnAlCe-NO_3LDH$ 分散于上述溶液中,高速搅拌 $12-24h$ ,搅拌过程中持续通入惰性保护气体,将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤,再在 $50-70^\circ C$ 的干燥箱中干燥 $20-24h$ ,研磨得到 $Fe_3O_4@ZnAlCe-MBT LDH$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂的制备方法,其特征在于:在步骤1中, $n(Zn^{2+})/n(Fe_3O_4) = (1-30) : 1$ ,甲醇和水的体积比为 $(1-5) : 1$ ,在 $20-30^\circ C$ 下搅拌或者超声进行溶解分散,时间为 $10-20min$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂的制备方法,其特征在于:在步骤2中, $n(Zn^{2+})/n(Al^{3+}) = (2-5) : 1$ , $n(Al^{3+})/n(Ce^{3+}) = (5-8) : 1$ ,甲醇和水的体积比为 $(1-5) : 1$ ,在 $20-30^\circ C$ 下搅拌或者超声进行溶解分散,时间为 $10-20min$ ;在步骤3中,氢氧化钠甲醇溶液的摩尔浓度 $0.8mol/L$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂的制备方法,其特征在于:在步骤4中,采用高速机械搅拌 $300-500转/min$ ,采用均速滴加,控制滴加时间为 $1-3h$ ,优选 $1.5-3h$ ,步骤1得到的悬浮液、步骤2得到的混合盐溶液和步骤3得到的碱液的体积比为 $(4-6) : (2-4) : (3-5)$ ,控制滴加完毕后溶液pH为 $8.5-11$ 。

10. 根据权利要求1所述的一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂的制备方法,其特征在于:在步骤5中,陈化温度为 $60-100^\circ C$ ,陈化时间为 $10-36h$ ;在步骤6中,MBT甲醇水溶液的摩尔浓度 $0.1-0.5mol/L$ , $Fe_3O_4@ZnAlCe-NO_3LDH$ 的质量为 $0.1-0.8g$ 。

## 一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及海水循环冷却系统用缓蚀剂技术领域,更具体地说涉及一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 海水循环冷却技术是将海水直接利用,将其代替淡水作为冷却介质,从而节约淡水资源和合理高效利用海水资源的重要技术(靳亚鹏,崔振东,高丽丽,侯相钰,王维珍,尹建华,腐蚀电化学技术在海水循环冷却系统中的应用,海洋开发与管理,2018,35(4):98-105)。然而在海水循环冷却系统中,金属设备的腐蚀往往带来严重的经济问题和安全问题。因此解决海水循环冷却系统中金属设备的腐蚀至关重要。常用的解决海水中设备腐蚀的方法,包括以下几种:(1)采用耐蚀材料,包括铝黄铜,铜镍,钛等;(2)在金属设备表面涂覆有机涂层;(3)投加缓蚀剂(马庆国,魏英立,张学丽,韩利华,绿色缓蚀剂在海水对碳钢缓蚀中的研究进展,环境科学与技术,2010,33(12F):368-371)。其中缓蚀剂技术,由于其良好的缓蚀性能及低成本、经济高效等优点,成为以碳钢作为循环冷却水中金属设备时的重要防腐技术(柳鑫华,于静敏,梁英华,钼酸盐复合缓蚀剂对海水中碳钢缓蚀性及机理研究,环境科学与技术,2007,30(4):23-26)。

[0003] 近年来,将缓蚀剂负载于纳米容器中引起了人们的广泛关注,具体地说,将缓蚀剂装载于纳米容器中,利用缓蚀剂与纳米容器间的作用力使缓蚀剂从纳米容器中缓慢释放出来,从而使缓蚀剂具有缓慢持续释放和长期高效缓蚀的作用,解决了传统上一次或多次投加缓蚀剂存在的问题。常用的纳米容器,包括聚电解质微胶囊、水滑石类化合物(LDHs)、介孔二氧化硅纳米微球和埃洛石纳米管(HNTs)等。其中LDHs是由带正电的主体层板和带负电的层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的化合物,又称层状双金属氢氧化物(Meng Zilin,Zhang Yihe,Zhang Qian,Chen Xue,Liu Leipeng,Komarneni S ridhar,Lv Fengzhu,Novel synthesis of layered double hydroxides(LDHs)from zinc hydroxide,Applied Surface Science,2017,396:799-803)。其通式为为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (其中 $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 分别为二价和三价的金属阳离子,A的价数为-n的层间阴离子,x为 $M^{3+}$ 的摩尔数,m为水合水数)。LDHs特有的阴离子可交换性能使其可以作为纳米容器负载不同的缓蚀剂,从而实现缓蚀剂的控制释放(Xu Junbo,Cao Yunqing,Fang Lu,Hu Jiming,A One-Step preparation of inhibitor-loaded silica nanocontainer for self-healing coatings,Corrosion Science,2018,140:349-362)。Miao等采用共沉淀法合成了羟基乙叉二膦酸(HEDP)插层的锌铝铈水滑石缓蚀剂,并研究了其对碳钢在NaCl中的缓蚀作用(Miao Mengyao,Wang Jihui,Hu Wenbin,Synthesis,characterization and inhibition properties of ZnAlCe layered double hydroxide intercalated with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid,Colloids and Surfaces A,2018,543:144-154)。Li等制备了硝酸根离子和钼酸根插层的锌铝水滑石材料,并研究了其对碳钢的抗腐

蚀性能。(Li Weihua,Liu Ang,Tian Huiwen,Wang Dapeng,Controlled release of nitrate and molybdate intercalated in Zn-Al-layered double hydroxide nanocontainers towards marine anticorrosion applications,Colloid and Interface Science Communications,2018,24:18-23)。

[0004] 近年来,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有的超顺磁性能使其广泛应用于医药,催化,吸附等领域,其较高的饱和磁化强度使其能够对外加磁场进行快速响应(Li Yan,Bi Haoyu,Li Hui,Mao Xiaoming,Liang Yaqin,Synthesis,characterization,and sustained release property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@(enrofloxacin-layered double hydroxides)nanocomposite,Materials Science&Engineering C,2017,78:886-891)。目前,人们已经合成具有核壳结构的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为核、负载药物LDH为壳层的复合材料,从而实现药物的靶向定位(Zhang Hui,Pan Dengk,Duan Xue,Synthesis,characterization,and magnetically controlled release behavior of novel core-shell structural magnetic ibuprofen-intercalated LDH nanohybrids,The Journal of Physical Chemistry C,2009,113(28):12140-12148)。另外,Zhao等将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与LDH结合,用于吸附水中的邻苯二甲酸酯污染物(Zhao Xiaoli,Liu Shuangliu,Wang Peifang,Tang Zhi,Niu Hongyun,Cai Yaqi,Wu Fengchang,Wang Hao,Meng Wei,Giesy John p,Surfactant-modified flowerlike layered double hydroxide-coated magnetic nanoparticles for preconcentration of phthalate esters from environmental water samples,Journal of Chromatography A,2015,1414:22-30)。然而,将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>用于腐蚀领域的研究还比较少。考虑到缓蚀剂的环境污染问题依旧严峻,若将磁性材料Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与装载缓蚀剂的LDH复合使其具有磁响应性,从而达到靶向定位释放,回收利用的性能,减少对环境的污染并进一步实现重复利用。并且在外加磁场下进一步控制缓蚀剂的释放,使缓蚀剂可以持续缓慢释放,发挥长效作用。

## 发明内容

[0005] 本发明克服了现有技术中的不足,针对海水循环冷却系统中金属设备腐蚀的问题和缓蚀剂污染环境的问题,提供了一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂及其制备方法,利用水滑石的纳米容器效应及Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的超顺磁性,采用离子交换法合成出2-巯基苯并噻唑插层的磁性锌铝铈水滑石缓蚀剂材料;同时利用外加磁场控制该缓蚀剂的释放行为,以期通过该缓蚀剂的磁控释放行为提高碳钢在海水循环冷却系统的耐蚀性能和使用寿命。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案予以实现。

[0007] 一种可控释放的磁性锌铝铈水滑石负载2-巯基苯并噻唑缓蚀剂及其制备方法,以FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、结晶乙酸钠(CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O)、乙二醇、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、2-巯基苯并噻唑(MBT)、NaOH、甲醇为原料,通过离子交换法制备出MBT插层的磁性锌铝铈水滑石(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH)缓蚀剂材料,按照下述步骤进行:

[0008] 步骤1,将四氧化三铁均匀分散在甲醇和水的混合溶液中,得到均一的悬浮液,再向悬浮液中加入Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O并溶解分散在悬浮液中,其中,n(Zn<sup>2+</sup>)/n(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)=(1-32):1,在添加四氧化三铁和Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体,以避免二氧化碳和氧的影响,甲醇和水的体积比为(1-10):(1-5)。

- [0009] 在步骤1中,  $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = (1-30) : 1$ 。
- [0010] 在步骤1中, 甲醇和水的体积比为  $(1-5) : 1$ 。
- [0011] 在步骤1中, 在20-30℃下搅拌或者超声进行溶解分散, 时间为10-20min。
- [0012] 步骤2, 将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解分散在甲醇和水的混合溶液中, 得到混合盐溶液, 其中,  $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = (1-6) : 1$ ,  $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Ce}^{3+}) = (4-9) : 1$ , 在添加  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体, 以避免二氧化碳和氧的影响, 甲醇和水的体积比为  $(1-10) : (1-5)$ 。
- [0013] 在步骤2中,  $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = (2-5) : 1$ 。
- [0014] 在步骤2中,  $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Ce}^{3+}) = (5-8) : 1$ 。
- [0015] 在步骤2中, 甲醇和水的体积比为  $(1-5) : 1$ 。
- [0016] 在步骤2中, 在20-30℃下搅拌或者超声进行溶解分散, 时间为10-20min。
- [0017] 步骤3, 将氢氧化钠溶解分散在甲醇溶液中, 得到碱液, 其中在添加NaOH的过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体, 以避免二氧化碳和氧的影响, 其中, 氢氧化钠甲醇溶液的摩尔浓度0.6-1.0mol/L。
- [0018] 在步骤3中, 氢氧化钠甲醇溶液的摩尔浓度0.8mol/L。
- [0019] 步骤4, 将步骤2得到的混合盐溶液、步骤3得到的碱液同时滴加到步骤1得到的悬浮液中, 在滴加过程中保持向混合溶液中通入惰性保护气体, 以避免二氧化碳和氧的影响并保持机械搅拌进行分散, 滴加完毕后溶液pH为7-12。
- [0020] 在步骤4中, 采用高速机械搅拌300—500转/min。
- [0021] 在步骤4中, 采用均速滴加, 控制滴加时间为1-3h, 优选1.5-3h。
- [0022] 在步骤4中, 步骤1得到的悬浮液、步骤2得到的混合盐溶液和步骤3得到的碱液的体积比为  $(4-6) : (2-4) : (3-5)$ , 控制滴加完毕后溶液pH为8.5-11。
- [0023] 步骤5, 将步骤4得到的反应浆液转移至高压反应釜中, 再将高压反应釜置于50-120℃的干燥箱中进行陈化, 将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用乙醇离心洗涤至中性, 再在50-70℃的干燥箱中干燥20-24h, 研磨得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3^-$ -LDH。
- [0024] 在步骤5中, 陈化温度为60-100℃。
- [0025] 在步骤5中, 陈化时间为10-36h。
- [0026] 步骤6, 取MBT配制浓度为0.1-0.5mol/L的甲醇水溶液, 其中, 甲醇和水的体积比为  $(1-5) : 1$ , 取步骤5制备得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3$ LDH分散于上述溶液中, 高速搅拌12-24h, 搅拌过程中持续通入惰性保护气体, 将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤, 再在50-70℃的干燥箱中干燥20-24h, 研磨得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{MBT}$  LDH。
- [0027] 在步骤6中, MBT甲醇水溶液的摩尔浓度0.1-0.5mol/L,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3$ LDH的质量为0.1-0.8g。
- [0028] 四氧化三铁按照下述步骤进行制备: 称取2.7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与7.2g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 溶解在60ml乙二醇中; 缓慢滴加1ml聚乙二醇, 搅拌形成均一溶液后转移到高压反应釜中, 将高压反应釜置于100℃-200℃干燥箱中反应10h-18h。将得到的黑色产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用去离子水和乙醇各洗涤3次, 于60℃干燥箱中干燥24h, 研磨得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 具体参考文献Fan Ting, Pan Dengke, Zhang Hui. Study on Formation Mechanism by Monitoring the Morphology and Structure Evolution of Nearly Monodispersed

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Submicroparticles with Controlled Particle Sizes[J].Ind.eng.chem.res, 2011,50(15):9009-9018.

[0029] 本发明的有益效果为:MBT插层磁性锌铝铈水滑石缓蚀剂以水滑石作为纳米容器,并利用Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的超顺磁性能,使得制备出的缓蚀剂材料具有长期良好的缓蚀性能、靶向定位、磁控释放和重复利用性能,具体实验数据如下:

[0030] (1) 磁控释放特性称取0.2g MBT插层磁性锌铝铈水滑石材料分散于100ml的3.5% NaCl溶液中,并机械搅拌;采用紫外可见分光光度计测定在有无磁场条件下MBT在溶液中释放的浓度随浸泡时间的变化,进而绘制出MBT的释放曲线,如图4所示。随浸泡时间的增加,释放出的MBT的量随之增加;在无磁场情况下,缓蚀剂释放速度较快,而在外加磁场条件下,释放速度相对无磁场条件下明显减慢,在相同释放时间内缓蚀剂的释放量减小,释放时间明显延长。由此可见,合成的MBT插层磁性锌铝铈水滑石缓蚀材料具有明显的磁控释放性能。

[0031] (2) 长期良好的缓蚀性能采用环氧树脂封装的裸露面积为1cm<sup>2</sup>的Q235钢试样作为工作电极,饱和甘汞电极与铂片分别作为参比电极和对电极,利用Autolab 302电化学工作站测定了Q235钢在3.5%NaCl、3.5%NaCl+2g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH溶液中施加磁场条件下的电化学阻抗谱,如图5所示。由图可见,在3.5%NaCl溶液中加入合成的缓蚀剂后,Q235钢的容抗弧半径均明显增大,且随着释放时间的延长,缓蚀效率也不断增大。由阻抗拟合计算的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH在释放时间为48h时缓蚀率为73.46%。即合成的MBT插层磁性锌铝铈水滑石缓蚀剂材料对碳钢在海水中的腐蚀行为具有长期良好的缓蚀效果。

[0032] (3) 靶向定位及回收性能将0.5g MBT插层磁性锌铝铈水滑石样品均匀分散于去离子水或乙醇中,将磁铁放置于旁边,样品可在10s内聚集起来,说明合成的样品具有高顺磁性,且利用外加磁场可以实现靶向定位和快速回收性能。

[0033] (4) 良好的重复利用性能将释放后的MBT插层磁性锌铝铈水滑石材料干燥后在450℃下于箱式炉中烧结,并重新分散于MBT甲醇水溶液中高速搅拌24h。如图6所示,烧结后水滑石层状结构消失,而在分散到MBT溶液中后重新恢复了最初水滑石的层状结构,说明缓蚀剂插层的磁性水滑石结构可以重建,并通过电化学阻抗谱测试其仍具有较高的缓蚀效率。说明了合成的MBT插层磁性锌铝铈水滑石材料良好的重复利用性能。

## 附图说明

[0034] 图1是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH的透射照片;

[0035] 图2是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH的XRD图谱;

[0036] 图3是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH的红外光谱图;

[0037] 图4是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH在3.5%NaCl溶液中MBT的释放曲线,其中,MF ON为施加磁场;MF OFF为不施加磁场;

[0038] 图5是Q235钢在3.5%NaCl和3.5%NaCl+2g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH溶液中的电化学阻抗谱;

[0039] 图6是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnAlCe-MBT LDH释放、烧结及重新分散在MBT溶液中后的XRD图。

## 具体实施方式

[0040] 下面通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0041] 其中,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由天津市光复精细化工研究所生产; 结晶乙酸钠由天津市风船化学试剂科技有限公司生产;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、MBT和NaOH由上海阿拉丁生化科技有限公司生产; 甲醇由天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 所有化学试剂均为分析纯。

[0042] 实施例1

[0043] (1) 称取2.7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7.2g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 溶解在60ml乙二醇中, 搅拌形成均匀的黄色溶液后转移到高压釜中, 将高压釜置于160℃干燥箱中反应18h。将得到的产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用去离子水和乙醇反复洗涤, 于60℃干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0044] (2) 称取0.174g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于100ml甲醇中, 超声15min, 获得均一的悬浮液。将悬浮液转移至四口瓶中, 于室温下搅拌, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。

[0045] (3) 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 2.0$ 的比例称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 4:1$ 的比例,  $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Ce}^{3+}) = 5:1$ 的比例称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60ml甲醇中, 称为A溶液。

[0046] (4) 称取定量的NaOH, 配制浓度为0.8mol/L的甲醇溶液, 称为B溶液。

[0047] (5) 将A溶液和B溶液同时逐滴加入到上述四口瓶中, 滴加过程中持续机械搅拌并通入 $\text{N}_2$ , 用B溶液控制反应溶液的pH值在8.5。

[0048] (6) 滴加完成后将所得反应浆液转移到高压釜中, 将高压釜置于60℃的干燥箱中陈化24h。将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用乙醇离心洗涤至中性, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe-NO}_3\text{LDH}$ 。

[0049] (7) 称取定量的MBT配制浓度为0.1mol/L的甲醇水溶液 ( $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}} = 1:1$ ), 取定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe-NO}_3\text{LDH}$ 分散于上述溶液中, 高速搅拌24h, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe-MBT LDH}$ 。

[0050] 从图1中可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性颗粒表面均匀地包裹了一层水滑石,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性颗粒直径约为380nm, 水滑石厚度约为50-60nm。

[0051] 从图2中可以看出, 出现了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的标准特征峰 (JCPDS#88-0866), 分别对应于(111)、(220)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面。除此之外, 出现了水滑石的层状结构的(003)、(006)、(012)、(018)、和(113)特征衍射峰。且各个晶面衍射峰都很尖锐, 反映了产物具有良好的层状结构和晶体结构。

[0052] 从图3可以看出,  $581\text{cm}^{-1}$ 处的峰归因于Fe-O的振动峰。 $3439\text{cm}^{-1}$ 处的强宽峰属于LDH上的O-H和LDH层间水的对称伸缩峰。 $1630\text{cm}^{-1}$ 处的峰表示羟基O-H的伸缩振动和层间水的弯曲振动。 $1485\text{cm}^{-1}$ ,  $1109\text{cm}^{-1}$ ,  $1056\text{cm}^{-1}$ 是N=C-S的峰,  $426\text{cm}^{-1}$ 是M-O (M表示金属)的振动吸收峰。说明合成了MBT插层的磁性锌铝铈水滑石。

[0053] 综上, 说明合成了结晶性良好的以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为核, MBT缓蚀剂插层的LDH为壳的磁性缓蚀剂复合材料。

[0054] 实施例2

[0055] (1) 称取2.7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7.2g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 溶解在60ml乙二醇中, 搅拌形成均匀黄色溶液后转移到高压釜中, 将高压釜置于200℃干燥箱中反应16h。将得到的产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用去离子水和乙醇反复洗涤, 于60℃干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0056] (2) 称取0.174g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于100ml甲醇中, 超声15min, 获得均一的悬浮液。将悬浮液转移至四口瓶中, 于室温下搅拌, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。

[0057] (3) 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 10.0$ 的比例称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 2:1$ , 的比例,  $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Ce}^{3+}) = 6:1$ 的比例称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60ml甲醇中, 称为A溶液。

[0058] (4) 称取定量的NaOH, 配制浓度为0.8mol/L的甲醇溶液, 称为B溶液。

[0059] (5) 将A溶液和B溶液同时逐滴加入到上述四口瓶中, 滴加过程中持续机械搅拌并通入 $\text{N}_2$ , 用B溶液控制反应溶液的pH值在11。

[0060] (6) 滴加完成后将所得反应浆液转移到高压釜中, 将高压釜置于70℃的干燥箱中陈化28h。将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用乙醇离心洗涤至中性, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3\text{LDH}$ 。

[0061] (7) 称取定量的MBT配制浓度为0.2mol/L的甲醇水溶液 ( $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}} = 1:1$ ), 取定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3^- \text{LDH}$ 分散于上述溶液中, 高速搅拌18h, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{MBT LDH}$ 。

### [0062] 实施例3

[0063] (1) 称取2.7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7.2g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 溶解在60ml乙二醇中, 搅拌形成均匀黄色溶液后转移到高压釜中, 将高压釜置于180℃干燥箱中反应14h。将得到的产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用去离子水和乙醇反复洗涤, 于60℃干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0064] (2) 称取0.174g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于100ml甲醇中, 超声15min, 获得均一的悬浮液。将悬浮液转移至四口瓶中, 于室温下搅拌, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。

[0065] (3) 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5.0$ 的比例称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 5:1$ 的比例,  $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Ce}^{3+}) = 7:1$ 的比例称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60ml甲醇中, 称为A溶液。

[0066] (4) 称取定量的NaOH, 配制浓度为0.8mol/L的甲醇溶液, 称为B溶液。

[0067] (5) 将A溶液和B溶液同时逐滴加入到上述四口瓶中, 滴加过程中持续机械搅拌并通入 $\text{N}_2$ , 用B溶液控制反应溶液的pH值在10。

[0068] (6) 滴加完成后将所得反应浆液转移到高压釜中, 将高压釜置于80℃的干燥箱中陈化18h。将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用乙醇离心洗涤至中性, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3\text{LDH}$ 。

[0069] (7) 称取定量的MBT配制浓度为0.5mol/L的甲醇水溶液 ( $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}} = 1:1$ ), 取定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{NO}_3^- \text{LDH}$ 分散于上述溶液中, 高速搅拌12h, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe}-\text{MBT LDH}$ 。

## [0070] 实施例4

[0071] (1) 称取2.7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7.2g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 溶解在60ml乙二醇中, 搅拌形成均匀黄色溶液后转移到高压釜中, 将高压釜置于200℃干燥箱中反应12h。将得到的产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用去离子水和乙醇反复洗涤, 于60℃干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0072] (2) 称取0.174g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于100ml甲醇中, 超声15min, 获得均一的悬浮液。将悬浮液转移至四口瓶中, 于室温下搅拌, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。

[0073] (3) 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 30.0$ 的比例称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 按 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 3:1$ 的比例,  $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Ce}^{3+}) = 8:1$ 的比例称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60ml甲醇中, 称为A溶液。

[0074] (4) 称取定量的NaOH, 配制浓度为0.8mol/L的甲醇溶液, 称为B溶液。

[0075] (5) 将A溶液和B溶液同时逐滴加入到上述四口瓶中, 滴加过程中持续机械搅拌并通入 $\text{N}_2$ , 用B溶液控制反应溶液的pH值在9.5。

[0076] (6) 滴加完成后将所得反应浆液转移到高压釜中, 将高压釜置于100℃的干燥箱中陈化36h。将所得产物用汝铁硼永久磁铁分离, 用乙醇离心洗涤至中性, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe-NO}_3\text{LDH}$ 。

[0077] (7) 称取定量的MBT配制浓度为0.4mol/L的甲醇水溶液 ( $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}} = 1:1$ ), 取定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe-NO}_3\text{LDH}$ 分散于上述溶液中, 高速搅拌16h, 搅拌过程中持续通入 $\text{N}_2$ 。将所得悬浊液用乙醇及去离子水离心洗涤, 再在60℃的干燥箱中干燥24h, 研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAlCe-MBT LDH}$ 。

[0078] 以上对本发明做了示例性的描述, 应该说明的是, 在不脱离本发明的核心的情况下, 任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

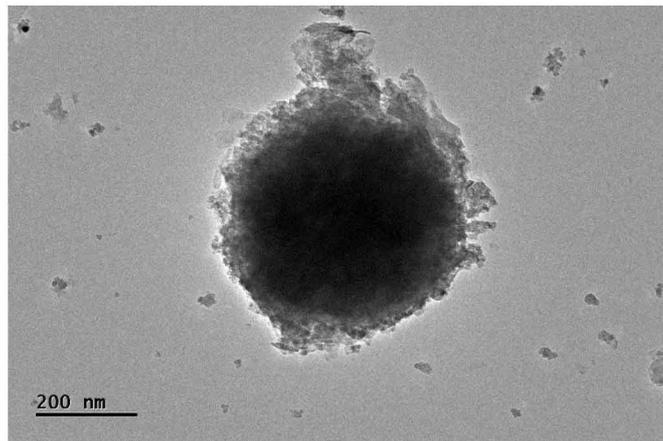


图1

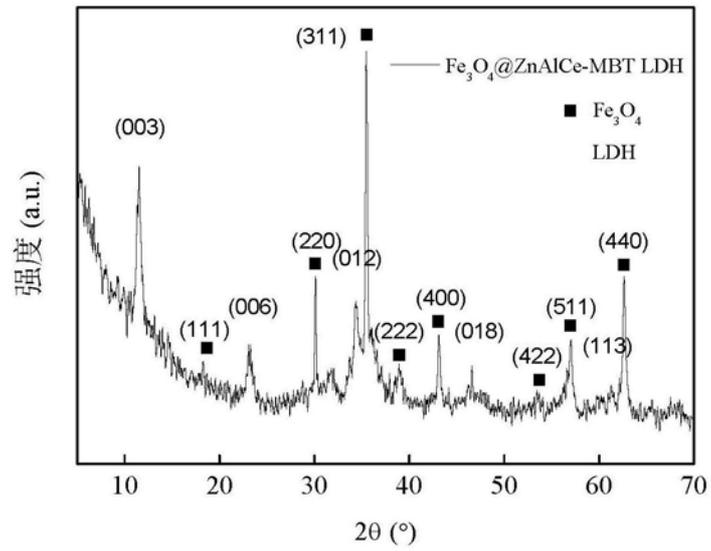


图2

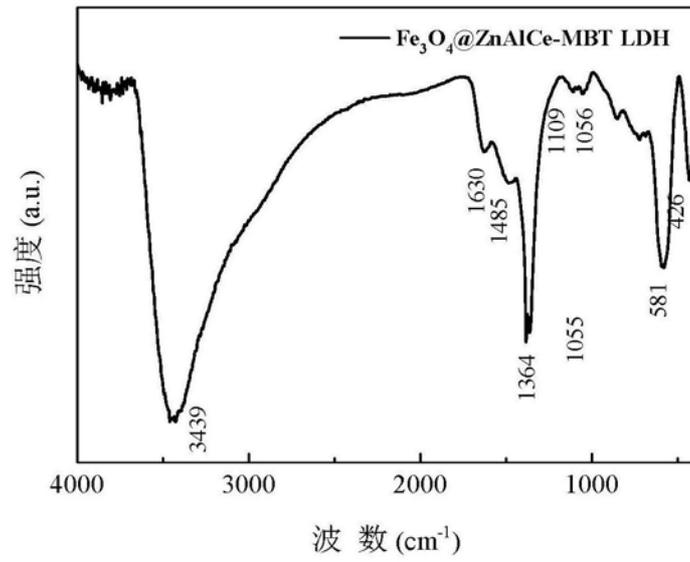


图3

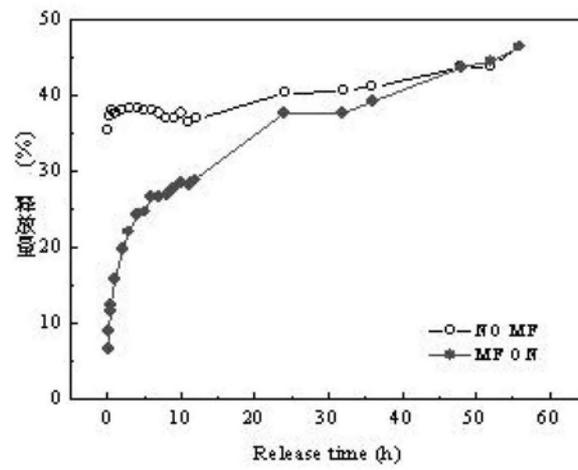


图4

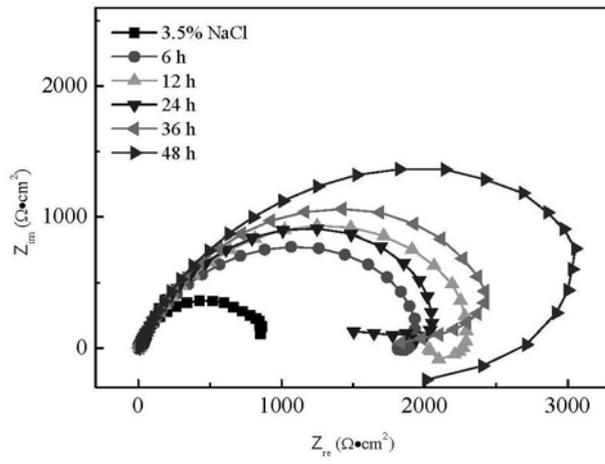


图5

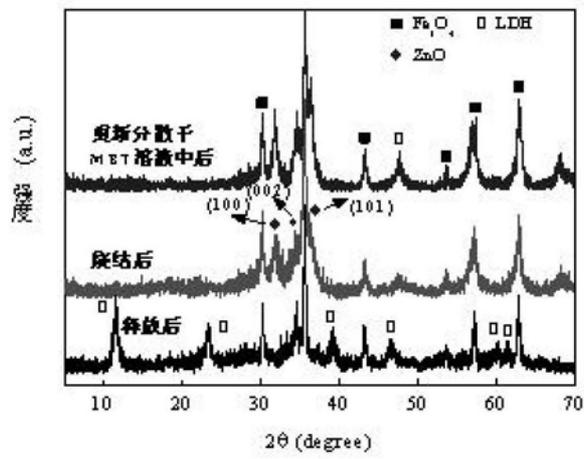


图6