

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.013

# 纳米复合智能防腐涂层在金属表面上的应用研究

韩文静<sup>1\*</sup>, 宋进朝<sup>2</sup>, 张晓光<sup>3</sup>

(1. 永城职业学院 机电工程系, 河南 永城 476600; 2. 永城职业学院 建筑工程系, 河南 永城 476600; 3. 东北石油大学 机械科学与工程学院, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:** 智能防腐涂料能可有效地提高金属的使用寿命, 因而具有自愈功能的智能防腐涂料越来越受到人们的重视。概述了 pH 响应、光刺激响应、离子响应等不同触发机制的纳米智能防腐机制研究, 总结了不同金属表面纳米复合智能防腐涂层研究进展, 最后提出金属表面智能自修复防腐涂层发展所面临的挑战和未来发展前景。

**关键词:** 金属表面; 纳米; 防腐; 智能涂层; 复合

**中图分类号:** TG178

**文献标识码:** A

## Research on the application of nanocomposite intelligent anticorrosive coatings on metal surfaces

Han Wenjing<sup>1\*</sup>, Song Jinchao<sup>2</sup>, Zhang Xiaoguang<sup>3</sup>

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China; 2. Department of Architectural Engineering, Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China; 3. College of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** Intelligent anticorrosive coatings can effectively improve the service life of metal, and the intelligent anticorrosive coatings with self-healing function are payed more and more attention. The anticorrosion mechanism of nano-intelligent anticorrosion coatings with different trigger mechanisms, such as pH-responsive, light-responsive and ion-responsive, is discussed; the research progress of nano-composite intelligent anticorrosion coatings on different metal surfaces is summarized; and finally, the challenge and prospect of the development of intelligent self-repairing anticorrosive coatings on metal surface are presented.

**Keywords:** metal surface; nano; anticorrosion; intelligent coating; composite

目前金属及其合金的腐蚀作为工业领域的关键问题会造成巨大的经济损失以及安全和环境危害<sup>[1]</sup>。有机涂层作为防腐的主要策略之一, 可以提供强大的屏障, 防止腐蚀性介质渗透<sup>[2]</sup>。然而, 在制造和应用过程中有机涂层容易受到机械攻击或环境

退化引起损坏; 一旦阻挡层损坏, 腐蚀剂容易穿透涂层缺陷, 会导致下层金属表面腐蚀。智能防腐涂层是自身能够感知和获取外界信息, 继而改变自身的结构和性能以响应外界环境的变化(如热、光、磁场和 pH 值或腐蚀电位的变化)<sup>[3]</sup>, 从而实现自调节、自

收稿日期: 2023-07-23

修回日期: 2023-08-30

作者简介: 韩文静(1985—), 女, 硕士, 副教授, email: hanwenjing19850122@126.com

基金项目: 2021 年度河南省高等学校重点科研项目资助计划(21A880017); 教育部高等学校科学研究发展中心专项课题(ZJXF2022137)

适应、自修复等类似于生物的特殊功能的防腐涂层材料。开发新型智能防腐涂层,防止和减缓腐蚀,对建设节约环保型社会具有重要的意义。

## 1 纳米智能防腐涂层的响应机制类型

在金属表面受到外界损伤后纳米智能防腐涂层可以自动修复,恢复原有的性能和功能。智能涂层防腐涂层有自主型智能和非自主型两种。自主型智能防腐涂层成本通常较高,具有自主感知、自动修复和自我保护功能。非自主型智能防腐涂层的应用技术较为成熟,常采用无毒、环保的材料制成,在外界的触发或者刺激下发挥智能功能,具有长效的防腐性能,可以在不同恶劣的环境下使用。非自主智能防腐涂料中含有特殊的官能团,能感知外界光、温度、或酸碱度等变化,并通过一系列物理、化学等反应来修复涂层。纳米智能防腐涂层有pH响应型、离子响应型、光和热响应型和腐蚀电位响应等不同的

响应机制。

### 1.1 pH 响应型

含中空  $\text{CeO}_2$  纳米容器的水性环氧涂层可用于碳钢防腐<sup>[4]</sup>,其中  $\text{CeO}_2$  纳米容器装载有缓蚀剂苯并三唑(BTA)。采用逐层组装的方法在负载的纳米容器上沉积了聚电解质多层膜。如图1所示,pH为7时PEI/PSS聚电解质外壳具有弱渗透性能,封闭在  $\text{CeO}_2$  纳米容器的缓蚀剂BTA不会泄漏出来。当金属发生腐蚀时,阳极区域溶解的金属离子的水解反应和阴极区域  $\text{O}_2$  的还原反应会引发局部pH梯度变化,改变防腐涂层的pH值,这是最常用的缓蚀剂可控释放的pH触发因素。当pH值为酸性和碱性条件时,在适当的pH区域(在低  $\text{pH} < 4$  和高  $\text{pH} > 9$  时),具有弱酸性或碱性可电离官能团的聚电解质发生电离,导致两种聚电解分子间的相互作用力降低,增加了膜的渗透性,导致缓蚀剂分子BTA从纳米容器中释放出来,从而抑制或降低金属的腐蚀剂。

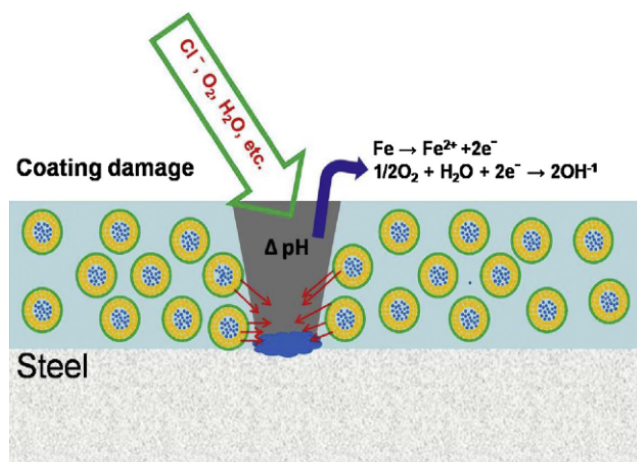


图1 智能防腐涂层主动保护机制<sup>[4]</sup>

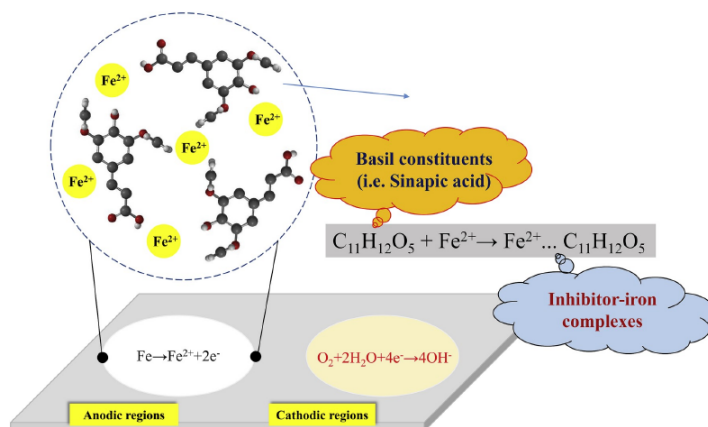
Fig.1 The active protection mechanism of the intelligent anticorrosion coating<sup>[4]</sup>

当碳钢表面涂层受到损坏时,侵蚀性物质会到达涂层的底部并引发碳钢的腐蚀。碳钢的腐蚀过程中阳极溶解会生成金属阳离子  $\text{Fe}^{2+}$ ,阴极反应形成  $\text{OH}^-$  离子,增加的  $\text{OH}^-$  离子提高微阴极区域的pH值,pH值最高可以达到10。聚电解质壳由于可电离官能团之间的排斥作用产生了膨胀的现象,从而改变了渗透性,释放出的吸附在  $\text{CeO}_2$  纳米容器材料内部的缓蚀剂BTA分子越来越多。涂层中的损坏区域在缓蚀剂BTA分子的作用下形成钝化层,从而实现快速愈合。当局部pH值恢复到初始值时,聚电

质膜层关闭,阻止腐蚀抑制剂BTA分子的释放<sup>[4]</sup>。

### 1.2 离子响应型

Izadi等<sup>[5]</sup>用黏土埃洛石纳米管(HNTs)负载绿色缓蚀剂,获得的纳米容器具有长期抑制性能,可以用于低碳钢基材的盐水腐蚀防护。如图所示2,在纳米复合涂层中含有0.5 wt.%的HNTs时研究其耐腐蚀性。负载到埃洛石纳米管上的罗勒分子,在盐水腐蚀作用下,被释放出来,罗勒分子中的O原子和  $\pi$  电子与  $\text{Fe}^{2+}$  阳离子相互作用,形成钢板阳极区域的络合物表面膜,对钢基体进行腐蚀保护。随着时间

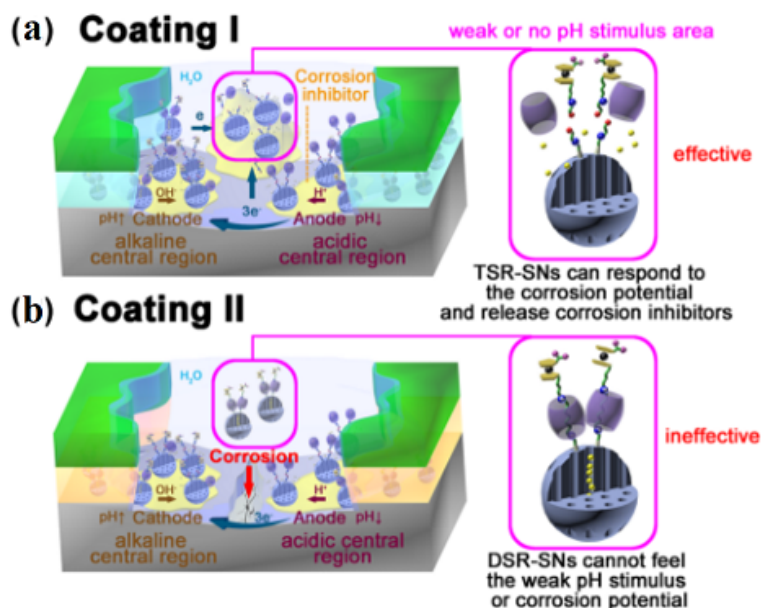
图 2 盐水溶液中浸入钢板阳极区域的腐蚀抑制机制示意图<sup>[5]</sup>Fig.2 Schematic illustration of corrosion inhibition mechanism at anodic regions for immersed steel panels in saline solution<sup>[5]</sup>

的推移,纳米复合有机涂层获得最佳的耐腐蚀性<sup>[5]</sup>。

### 1.3 腐蚀电位响应型

腐蚀界面酸性/碱性中心周围 pH 相对较弱,当局部腐蚀发生时,普通的酸/碱刺激智能纳米容器对此区域的 pH 刺激不敏感,缓蚀剂不会被释放,仍然处于包裹状态。为了提高涂层自愈效果,Wang 等<sup>[6]</sup>成功组装了新型酸/碱/腐蚀电位三重刺激响应智能纳米容器(TSR-SNs),能感知腐蚀电位并快速反馈,以调节包封缓蚀剂苯并三唑(BTA)的释放。将

TSR-SNs 作为添加到 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 溶胶凝胶涂层制备刺激反馈、腐蚀补偿的自修复防腐涂层(SF-SHAC)。将双稳态葫芦脲 C 己二胺-二茂铁羧酸双稳态准轮烷型超分子阀门接枝在中空介孔二氧化硅纳米球表面,用于封装缓蚀剂分子。在未发生腐蚀反应时,大环分子葫芦脲与靠近介孔位置的己二胺位点通过主客体相互作用的方式结合在一起,利用位阻效应封堵介孔结构,因此阻止了缓蚀剂分子的释放,如图 3 所示。

图 3 涂层 I(a)和涂层 II(b)自修复机制示意图<sup>[6]</sup>Fig.3 Schematic representation of the self-healing mechanism of coating I (a) and coating II (b)<sup>[6]</sup>

如图3(a)所示,将主客体化合物经二硫键连接到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 表面,在局部腐蚀开始后,受损区域的表面电位将降低至AA2024的腐蚀电位,迅速发出具有还原性特征的腐蚀电位刺激信号,还原电位产生的电子进入双稳态葫芦脲大环的空腔,劈裂二硫键使超分子纳米阀断裂。主客体化合物被抛离骨架材料表面,释放出缓蚀剂BTA分子。聚集在局部受损区域的高浓度缓蚀剂可在AA2024表面上形成致密的保护性分子膜,从而提供持久有效的自修复效果。如图3(b),用酸/碱双刺激响应智能纳米容器(DSR-SNs)作参考,DSR-SNs与TSR-SNs相比,对腐蚀电位刺激没有反应。而具有腐蚀电位刺激响应机制的纳米容器的灵敏度会很高。

#### 1.4 光和热响应性

Ma等<sup>[7]</sup>开发了由TiN-NP作为核、介孔二氧化硅作为壳组成的新型核-壳纳米容器,并将其加入热响应形状记忆聚合物(SMP)环氧涂层中,从而赋予其较快的自修复性能和防腐能力。如图4所示,当涂层受损时,近红外光照射触发了TiN纳米颗粒的光热效应,可以提高近红外辐射下的局部温度,缓蚀剂苯并三唑BTA分子被有效释放进涂层受损处。光热响应同时也激活了聚合物基质的形状记忆效应,划痕从80  $\mu\text{m}$ 减少到10  $\mu\text{m}$ ,形成明显的闭合,而划痕闭合进一步减少了抑制腐蚀活动所需的BTA分子数量。涂层的双作用自愈机制的即时自愈作用能有效修复涂层缺陷。

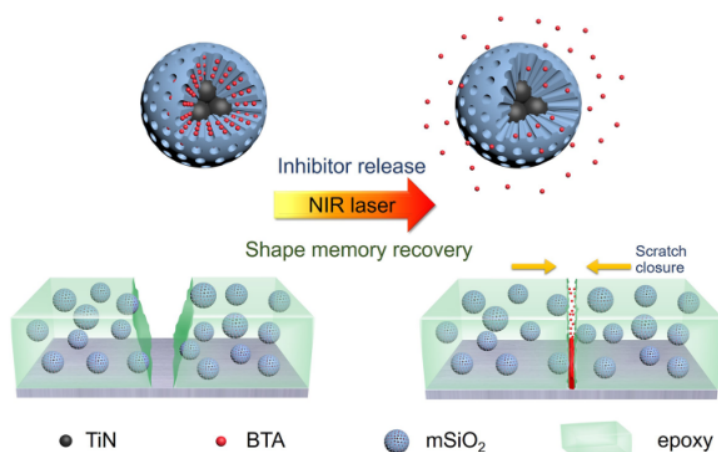


图4 固定化环氧树脂能TiN-BTA@mSiO<sub>2</sub>NP的自修复性光热触发机理图<sup>[7]</sup>

Fig.4 The schematic diagram of photothermal-triggered self-healing performance of epoxy resin immobilized with TiN-BTA@mSiO<sub>2</sub> NPs<sup>[7]</sup>

## 2 不同金属表面纳米复合智能防腐涂层研究

### 2.1 铝合金表面

铝合金是继钢之后的第二大金属材料,各种合金化元素被添加到铝中以改善机械性能和热稳定性,但这容易形成异质结构。由富铝基体相和次级相之间的电势差引起的电偶相互作用,能引发局部腐蚀。基于铬酸盐转化涂层(CCCs)相同的理念设计的自修复防腐涂层能够对涂层内部缺陷提供自主响应,并通过各种化学或物理方法进行自我修复,从而保持涂层的完整性,恢复防腐功能,防止涂层快速失效。一旦腐蚀性物质穿透屏障防御并引发局部腐蚀,智能纳米容器将在腐蚀条件下自动响应环境变化并提供反馈以释放截留的腐蚀抑制剂,吸附在金

属表面,从而阻止腐蚀的扩散。

Zheludkevich等<sup>[8]</sup>开发了新型LDH基(层状双氢氧化物)纳米缓蚀剂容器。储层由纳米结构的层状双Mg/Al和Zn/Al氢氧化物组成,二价阴离子位于层间区域。研究了2024铝合金作为基底直接添加到腐蚀性电解质或航空工业涂层中的LDH粉末的防腐效果。掺杂Zn/Al-LDH纳米容器的涂层具有明确的自愈合效果,并具有比铬酸盐体系更好的防腐性能。添加到腐蚀介质中的纳米容器显示出对2024铝合金腐蚀过程的有效抑制。在航空应用的商用底漆中添加Zn/Al-LLDH纳米容器,可显著提高防腐性能。

Wang等<sup>[6]</sup>通过在介孔二氧化硅纳米颗粒的外表面安装超分子开关,成功合成了氧化还原触发的



智能纳米容器 RTSNs 1。设计了双层纳米复合涂层,并通过连续沉积Ce(IV)掺杂的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 溶胶-凝胶涂层和 RTSNs 1 结合的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 涂层在AA2024的表面上涂覆。双层纳米复合涂层显示出高阻隔性能,能有效地将金属表面在0.5 mol/L NaCl溶液中发生的腐蚀过程延迟20 d。

Wang等<sup>[6]</sup>成功组装了新型酸/碱/腐蚀电位三重刺激响应智能纳米容器(TSR-SN),并添加到 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶-凝胶涂层中,以制备刺激反馈、腐蚀补偿自修复防腐涂层(SF-SHAC)。TSR-SN对腐蚀性微区域上发生的pH变化作出响应,可以感知铝合金的腐蚀并提供快速反馈。这种设计避免了由于局部依赖的梯度pH刺激强度而浪费智能纳米容器,并显著提高了SF-SHAC的响应灵敏度。电化学阻抗谱和盐雾试验证明了SF-SHAC的优异物理屏障作用。

Changkyu等<sup>[8]</sup>通过封装TEA(胺基抑制剂三乙醇胺)设计了对铝合金进行长期保护的自修复防腐涂层。通过自由基微乳液聚合合成了TEA纳米胶囊,并将其嵌入到涂层系统中。在浸泡初期,人工缺陷区域发生腐蚀后,当局部pH值发生变化时,包封TEA的涂层系统成功释放了TEA,从而有助于在整个实验期间形成抑制层。60 d后,5% NaCl中的抑制效率为85.8%。显示出对金属表面良好的保护作用。

Lingwei等<sup>[10]</sup>开发 $\text{TiN@mesoporous SiO}_2$ 核壳纳米容器为苯并三唑(BTA)缓蚀剂的储层,并纳入形状记忆环氧涂层中。涂层具有等离子氮化钛纳米颗粒( $\text{TiN-NP}$ )的光热响应激活的双作用自修复腐蚀保护。基于抑制剂的保护层形成和划痕闭合的双作用自愈机制有效地抑制了暴露在AA2024-T3铝合金表面的腐蚀过程。在3.5% NaCl中2 d后缓释率为77.78%。纳米复合涂层在含有2 wt.%的 $\text{TiN-BTA@SiO}_2$ 时表现出最佳的腐蚀保护,可在近红外光谱技术照射30 s内显示出优异的自我修复性能。

## 2.2 碳钢表面

聚合物涂层广泛应用于碳钢的防腐,然而在长期暴露于腐蚀性介质时,很容易产生气孔和微米裂纹,腐蚀性物质渗入基体表面,从而导致涂层失效。开发自修复涂层可以提供物理屏障,在发生腐蚀时提供活性防腐性能。自修复涂层有表现物理屏障的有机涂层和装载有缓蚀剂分子的纳米容器。一旦腐

蚀发生,纳米容器可以对环境变化(如pH、机械感应、侵蚀性离子、腐蚀微区周围的光照射做出反应),释放预载缓蚀剂以阻止进一步腐蚀。因此,用于封装缓蚀剂的纳米容器的设计在制备自修复涂层中起着重要作用,如表1所示为不同纳米容器下的碳钢表面纳米复合智能防腐涂层的研究状况。

## 2.3 其它金属表面

Ding等<sup>[27]</sup>将超分子组件安装到磁性纳米载体外表面上,设计合成了由二硫键连接的腐蚀电位刺激响应智能纳米容器(CP-SNCs)( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ )。具有高结合亲和力的超分子组件作为防护,有效地阻断了包封的有机缓蚀剂8-羟基喹啉(8-HQ)。当镁合金被施加腐蚀电位时,由于二硫键的断裂和超分子组件的移除,8-HQ立即释放。将CP-SNC掺入混合有机-无机溶胶-凝胶涂层中,以构建腐蚀电位刺激反馈防腐涂层(CP-SFAC),将其沉积在镁合金AZ31B上。在磁场的作用下,CP-SNCs聚集在AZ31B表面附近,显示出较好的防腐性能,CP-SFAC在发生局部腐蚀时表现出快速自愈功能。快速响应时间和快速自愈速率的特性满足镁合金在局部区域自愈的要求。

铜和铜合金在电气和建筑工程中应用广泛,但是其腐蚀会造成巨大的经济损失。Mahmoudian等<sup>[28]</sup>采用纳米复合材料制备了复合自修复防腐涂料,将含有LO的聚(脲醛)纳米胶囊和防腐剂掺入涂层中,研究了含有纳米胶囊、乙基黄原酸钾和苯并三唑的亚麻籽油(LO)填充的自修复环氧树脂和聚氨酯复合涂层对铜金属膜的自修复防腐性能的影响。合成的纳米胶囊直径459~712 nm,LO加载效率为60%。混合涂层中完全填充产生的划痕,使用防腐剂显著提高了耐腐蚀性,聚氨酯涂层显示出更好的附着力和耐腐蚀性。

Jen Yang<sup>[29]</sup>重点研究了载缓蚀剂纳米容器的释放动力学,掺杂和未掺杂纳米容器的环氧涂层的防腐性能。1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物[Bmim][Cl]被加载到埃洛石纳米管(HNTs)中,然后被聚乙烯亚胺(PEI)/聚丙烯酸(PAA)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDMAC)/聚丙烯酸酯(PA)包封。将用PEI/PAA组合封装的负载HNT并入环氧树脂涂层基质中,施加在X52钢基材上。在3.5 wt.% NaCl溶液中浸泡72 h后,掺杂有智能pH响应的哈洛石纳米管的涂层仍显示出良好的防腐效果。

表1 不同纳米容器下的碳钢表面纳米复合智能防腐涂层的研究状况

Tab.1 Research status of nanocomposite intelligent anticorrosive coatings on carbon steel surface under different nanovessels

纳米容器	触发机制	涂层树脂	(NC)材料活性剂	纳米复合涂层的缓蚀效果	参考文献
乙基纤维素纳米胶囊	机械响应	聚氨酯	亚麻籽油	30 d后 20% NC 在 3.5% NaCl 中的缓蚀率为 87.75%	[11]
二氧化硅/聚合物杂化纳米管(SiO <sub>2</sub> /PMAA)与核壳结构	氧化还原响应	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 溶胶-凝胶涂层	苯并三唑(BTA)	未注明	[12]
低密度聚乙烯	离子响应	环氧树脂	亚硝酸盐离子	70 d后 2.78% NC 在 3.5% NaCl 中的缓蚀率为 98.41%	[13]
蒙脱石		环氧酯树脂	苯并咪唑和锌阳离子	25 d后 3% NC 在 3.5% NaCl 中的缓蚀率为 99.60%	[14]
黏土(Halloysite)		醇酸树脂	罗勒水提取物	1 d后 0.5% NC 在 3.5% NaCl 中的缓蚀率为 72.8%	[5]
铜基有机金属框架		环氧树脂	苯并三唑(BTA)	7 d后 2% NC 在 3.5% NaCl 中的缓蚀率为 82.9%	[15]
具有核壳结构的羧基官能化 SiO <sub>2</sub> /聚乙烯亚胺(PEI)	pH响应性	环氧树脂	苯并三唑(BTA)	1.5 d后 12% NC 在 3.5% NaCl 的缓蚀率为 56.77%	[16]
Halloysite 纳米管(HNT)涂层聚乙烯亚胺(PEI)		环氧树脂	3,4-二氢-3-[2-巯基噻唑烷]吡啶-2-酮(DMI)	28 d后 5% NC 在 3.5% NaCl 的缓蚀率为 90.79%	[17]
沸石咪唑盐骨架(ZIF-7)		环氧树脂	苯并三唑(BTA)	5 d后 5% NC 在 0.1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中的缓释率为 62.36%	[18]
聚合物凝胶(丙烯酸羟丙基酯-乙烯基三乙氧基硅烷-乙酸)/聚乙烯亚胺		醇酸树脂	苯并三唑(BTA)	1.5 d后 15% NC 在 3% NaCl 中的缓释率为 95.21%	[19]
介孔 SiO <sub>2</sub>		环氧树脂	磺胺甲噁	30 d后 15% NC 在 3.5% NaCl 中的缓释率为 99.10%	[20]
具有核壳结构的 SiO <sub>2</sub> MPS 纳米棒		环氧树脂	苯并三唑(BTA)	2.25 d后 3.5% NaCl 中 5% NC 缓释率	[21]
高岭土		环氧酯树脂	锌离子	3 d后在 3.5% NaCl 溶液中 7% NC 缓释率为 56.14%	[22]
HNTs-rGO		环氧树脂	苯并三唑(BTA)	22 d后 3.5% NaCl 中 1% NC 缓释率为	[23]
用正硅酸乙酯包裹 MOF		环氧树脂	苯并三唑(BTA)	30 d后 5 mL NC 在 3.5% NaCl 中 4 g 树脂中的悬浮液(10 mg/mL)的缓释率为 74.88%	[24]
聚苯乙烯纳米颗粒		环氧树脂	苯并三唑(BTA)	11 d后 2% NC 在 3.5% NaCl 中的缓释率为 99.99%	[25]
PEI/PSS 聚电解质涂覆的中空 CeO <sub>2</sub>	pH响应性	环氧树脂	苯并三唑(BTA)	5 d后 0.5% NC 在 0.5 mol/L NaCl 中的缓释率为 89.42%	[4]
Halloysite 纳米管		聚苯并恶嗪	苯并三唑(BTA)	2 d后 3% NC 在 3.5% NaCl 中的缓释率为 99.9%	[26]

### 3 结语

金属表面纳米复合智能防腐涂层作为应用纳米技术和复合材料技术开发的新型防腐涂层,具有优异的防腐性能和智能功能。在未来的发展中,可以

调整材料的成分和结构,以提高其耐腐蚀性、机械强度、耐磨性等方面的性能。可以通过添加特殊的纳米材料或响应性聚合物等实现自修复、自清洁和自感知功能等智能控制功能的增加,从而提高涂层的维护效果和寿命。利用自修复材料和技术,可以添

加具有自修复功能的聚合物、微胶囊等材料设计金属表面纳米复合智能防腐涂层,从而使涂层能够自动修复受损的部分。利用纳米传感器或化学传感器等技术,可以使金属表面纳米复合智能防腐涂层能够感知和响应外部环境变化。传感器可以检测腐蚀性环境、溶液 pH 值或有害物质浓度等参数,然后根据传感信号调整涂层的化学组成或释放抗腐蚀活性物质。通过集成智能控制系统,如人工智能、物联网等技术,可以实现对金属表面纳米复合智能防腐涂层的远程监测和控制。通过与其它设备和系统的连接,可以实现更高级的功能,如远程报警、自动检测和保养等。随着环保意识的增强,纳米复合防腐涂层通过减少有害物质的使用、改进制备过程等手段也将更加注重环境的友好性。

#### 参考文献

- [1] 刘建国, 万知遥, 成杰. 智能自修复防腐涂层研究进展综述[J]. 油气与新能源, 2022, 34(1): 74-79.
- [2] Habibiyan A, Ramezanzadeh B, Mahdavian M, et al. Rational assembly of mussel-inspired polydopamine (PDA)-Zn (II) complex nanospheres on graphene oxide framework tailored for robust self-healing anti-corrosion coatings application[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123630.
- [3] 许超, 肖调兵, 乔泽等. 智能防腐涂层的研究进展及其在国内核电领域的应用前景[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(4): 65-71, 81.
- [4] Liu X, Gu C, Wen Z, et al. Improvement of active corrosion protection of carbon steel by water-based epoxy coating with smart  $\text{CeO}_2$  nanocontainers[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 115: 195-204.
- [5] Izadi M, Shahrabi T, Mohammadi I, et al. The electrochemical behavior of nanocomposite organic coating based on clay nanotubes filled with green corrosion inhibitor through a vacuum-assisted procedure[J]. Composites: Part B, Engineering, 2019, 171: 96-110.
- [6] Wang T, Du J, Ye S, et al. Triple-stimuli-responsive smart nanocontainers enhanced self-healing anticorrosion coatings for protection of aluminum alloy[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(4): 4425-4438.
- [7] Ma L W, Wang J, Zhang D W. Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404(1): 127118, 2-11.
- [8] Changkyu K, Karayanl A I, Milla J, et al. Smart coating embedded with pH-responsive nanocapsules containing a corrosion inhibiting agent[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(5): 6451-6459.
- [9] Zheludkevich M L, Poznyak S K, Rodrigues L M, et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 602-611.
- [10] Ma L W, Wang J K, Zhang D W. Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127118.
- [11] Abbaspour S, Ashrafi A, Salehi M, et al. Preparation of self-healing anti-corrosion coatings using oil-filled ethyl cellulose nanocapsules[J]. Surface Engineering, 2020, 36(8): 867-876.
- [12] Li G L, Zheng Z, Mohwald H, et al. Silica/polymer double-walled hybrid nanoribbons: synthesis and application as stimuli-responsive nanocontainers in self-healing coatings[J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2470-2478.
- [13] Su Y, Qiu S, Yang D, et al. Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122215.
- [14] Ghazi A, Ghasemi E, Mahdavian M, et al. The application of benzimidazole and zinc canons intercalated sodiummonhnorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the coating, Corrosion Science, 2015, 94: 207-217.
- [15] Yin D, Yu Z X, Chen, L G. Enhancement of the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings in presence of BTA-loaded copper-based metal-organic frameworks[J]. International Journal of Electrochemical Science. 2019, 14(5): 4240-4253.
- [16] Wen J, Lei J, Chen J, et al. Polyethylenimine wrapped mesoporous silica loaded benzotriazole with high pH-sensitivity for assembling self-healing anti-corrosive coatings[J]. Materials Chemistry & Physics, 2020, 253: 123425.
- [17] Hoseinzadeh A R, Javadpour S. Formulation of a smart nanocomposite coating with pH-responsive loaded halloysite and investigation of its anticorrosion behaviour[J]. Bulletin of Materials Science, 2020, 43(1): 1-10.
- [18] Guo Y, Wang J, Zhang D, et al. pH-responsive self-healing anticorrosion coatings based on benzotriazole-containing zeolitic imidazole framework[J]. Colloids and

- Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 561: 1-8.
- [19] Wen J, Lei J, Chen J, et al. An intelligent coating based on pH-sensitive hybrid hydrogel for corrosion protection of mild steel[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123742.
- [20] Yeganeh M, Asadi N, Omid M, et al. An investigation on the corrosion behavior of the epoxy coating embedded with mesoporous silica nanocontainer loaded by sulfamethazine inhibitor[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 128: 75-81.
- [21] Wang J K, Zhou Q, Wang J P, et al. Hydrophobic self-healing polymer coatings from carboxylic acid- and fluorine- containing polymer nanocontainers[J]. Colloids & Surfaces A: Physics, 2019, 569: 52-58.
- (22) Majd M T, Davoudi M, Ramezanzadeh M, et al. Construction of a smart active/barrier anti-corrosion system based on epoxy-ester/zinc intercalated Kaolin nanocontainer for steel substrate[J]. Construction & Building Materials, 2020, 247: 118555.
- [23] Jia Y, Qiu T, Guo L, 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.
- [24] Cao K, Yu Z, Yin D, et al. Fabrication of BTA-MOF-TEOS-GO nanocomposite to endow coating systems with active inhibition and durable anticorrosion performances[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 143: 105-113.
- [25] Dong Yuhua, Geng C, Wang X, et al. Porous polystyrene nanoparticles as nanocontainers of inhibitors for corrosion protection of low-alloy steel[J]. Pigment & Resin Technology, 2020, 49(4): 305-313.
- [26] Xu D, Lou C, Huang J, et al. Effect of inhibitor-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 134: 126-133.
- [27] Ding C, Xu J, Tong L, et al. Design and fabrication of a novel stimulus-feedback anticorrosion coating featured by rapid self-healing functionality for the protection of magnesium alloy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(24): 21034-21047.
- [28] Mahmoudian M, Nozad E, Kochameshki M G, et al. Preparation and investigation of hybrid self-healing coatings containing linseed oil loaded nanocapsules, potassium ethyl xanthate and benzotriazole on copper surface[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 120: 167-178.
- [29] Jen Yang Y, Yaakob S M, Ekmi Rabat N, et al. Release kinetics study and anti-corrosion behaviour of a pH-responsive ionic liquid-loaded halloysite nanotube-doped epoxy coating[J]. RSC Advances, 2020, 10(22): 13174-13184.