

# 小“身材”，大“能量”——碳量子点在腐蚀领域的发展与应用

李雨晴

上海电力大学

“科学并不难，观察身边也可以发现很多科学原理”，著名的科幻小说作家叶永烈先生曾经在《开讲啦》课堂这样说到。在叶永烈先生众多科幻作品中，最具代表性的一篇著作就是《腐蚀》，也是我国第一篇以科研伦理为主题的科幻小说。小说故事是以一种从天外星球带来腐蚀性极强“病原体”为开端，我们都知道科幻小说是在尊重科学结论的基础上进行合理设想，往往对未来充满着警示作用。为了唤醒每个人认识到腐蚀的存在及巨大危害，节约有限资源，降低污染，每年的4月24日被定为“世界腐蚀日”。

## 1、为什么要“阻挡”腐蚀

腐蚀，并不是一个陌生的名词，但许多人并不了解其真正的科学定义，腐蚀是指金属和非金属在其周围介质作用下引起的破坏现象或变质现象，它存在于我们生活的点滴中，是一种常见的自然现象。腐蚀作为一种无声的威胁，可谓是我们生活中一位隐蔽的“杀手”。从身边的自来水管、厨房铁锅，到雕塑、桥梁甚至是国家重大的工程项目，由于产生腐蚀现象，这些金属基材与环境相互作用的电化学过程会产生重金属离子，悄无声息的渗透到我们生活用水中，对人民的安全、健康、生活以及国家重大工程设施造成巨大危害。据不完全统计，因腐蚀造成的经济损失约占世界各国国民生产总值的3%，我国每年由于腐蚀造成的损失约占国民生产总值的6%，是各类自然灾害所造成的损失的10倍之多(如图1所示)。世界腐蚀组织设置腐蚀日的主要目的除了唤起社会公众的防腐蚀意识，另外还希望能强化腐蚀控制，呼吁更多的科研工作者参与到这项研究当中。

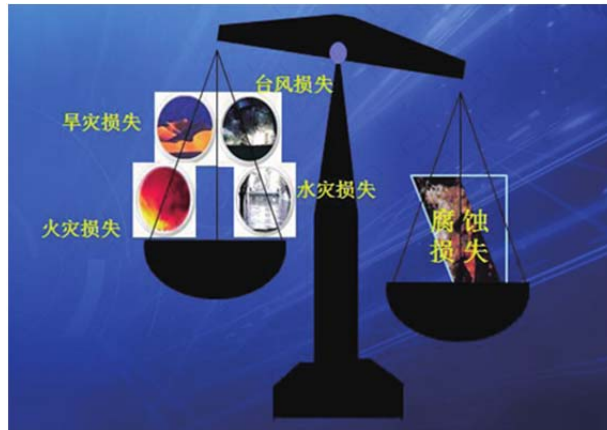


图 1 腐蚀损失比重示意图（图源：网络）

腐蚀虽然无处不在，但我们也不用过度紧张和担心，我国的科技水平在不断的进步，如今已经发展出很多应对腐蚀的方法。腐蚀根据呈现形态主要分为均匀腐蚀和局部腐蚀，其中，局部腐蚀因其很难被检测出来，是导致发生灾难性事故的重要原因。针对不同的腐蚀形态，科研人员选取具有针对性手段将危险扼杀在摇篮之中。常用的防腐的方法主要包括提高金属材料本身的抗蚀能力、利用覆盖法提高金属的抗腐蚀能力、改善金属环境、减少腐蚀介质等。其中，覆盖法主要包括涂层、涂漆、缓蚀剂、钝化等手段，它们将金属和具有侵蚀性的物质分隔开，从而达到腐蚀防护的目的。

## 2、碳量子点的发展史

碳元素是自然界中含量最丰富的元素之一，是地球上一切有机体生物的骨架元素，也是构成生命体最基本的元素。在历史的长河中，经过漫长的演化过程，一个又一个新型碳材料被发现，碳材料的世界是五彩缤纷的也是丰富多彩的，会带给人们惊喜和期待。众所周知，柔软的铅笔芯和坚硬的金刚石实际上都是由碳元素构成的，在科学角度，它们被称为碳的“同素异形体”。利用不同的合成方法，选取不同的实验条件，都会导致在微观上产生不一样的键合方式，形成各异的结构，从而呈现出完全不同的性质，应用到不同的研究领域。

纳米级别的碳材料制备来源广泛、价格低廉，引起了研究人员的关注。碳量子点一种新型零维碳纳米材料，其合成过程十分绿色环保，还能“变废为宝”，家里吃剩的果皮、蔬菜等厨余垃圾，都能作为其合成原料。我曾看过这么一个简单有趣的实验，将一定量的白砂糖和草酸充分溶解在水中，微波炉加热五分钟，再加入苏打直至无气泡产生，就可以观察到类似于光致发光的现象(如图 2 所示)。

碳量子点 (CQDs) 其粒径尺寸一般小于 10 nm, 其合成策略主要分为“自上而下”和“自下而上”法两大类。其中“自下而上”法可以选择不同种类的有机小分子作为前驱体以获得不同性能的碳量子点, 是最常选择的制备方法。

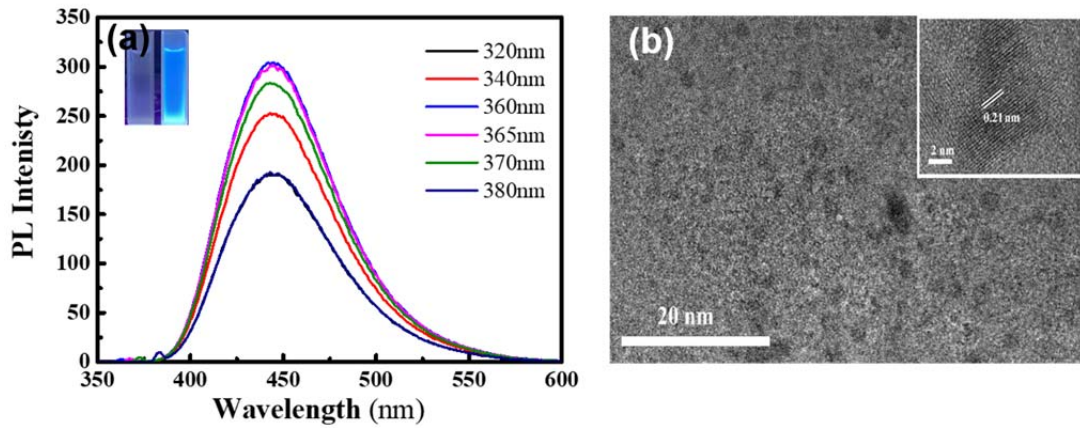


图 2 碳量子点: (a) 荧光光谱; (b) TEM 图

### 3、小“身材”，大“能量”

缓蚀剂的添加作为一种经济性好且方便有效的防腐手段起到了不可或缺的作用。缓蚀剂的应用已经有上百年的历史, 是一种既古老又新型的技术。为了响应国家的环保要求, 开发环境友好型缓蚀剂在研发中占据重要之地。缓蚀剂的加入实际上就是为金属基材穿上一层“盔甲”, 金属表面的物理状态发生改变, 化学腐蚀和电化学腐蚀过程被抑制。这层“盔甲”从化学角度定义, 是一层或多层由缓蚀剂参与的化学反应在金属表面生成氧化膜或沉淀沉积膜, 也可以是一种缓蚀剂在金属表面的吸附膜。金属表面成膜后, 将金属和具有侵蚀性的物质分隔开, 从而达到防腐防护的目的。

碳量子点具有水溶性好、无毒、成本低, 易于表面功能化等特性, 其制备方法简单, 原料来源绿色环保, 合成成本低, 可作为一种新型的缓蚀剂被应用于防腐防护领域。碳量子点表面丰富的含氧官能团可以作为表面活性吸附位点在金属表面产生吸附作用, 从而起到防腐效果。碳量子点在防腐中的应用主要集中于疏水性涂料或油漆, 现在较少有研究报道它们在溶液中的抑制腐蚀功能。碳量子点作为一种纳米级别的碳材料, 与传统的小分子缓蚀剂相比其具有较大尺寸, 对扩散迁移速率有影响。纳米粒子在溶液中的运动速率受到限制, 其扩散行为还受到自身结构和溶液介质的影响, 所以吸附过程及达到稳定状态所需时间相对更长。

但是，纳米粒子具有特殊的结构，会对溶液中粒子之间的相互作用产生影响。纳米粒子具有较大的比表面积和易于累积电荷的特性，容易产生一种“抱团”的现象，从化学角度将其定义为“团聚效应”。这些纳米可以在溶液中互助协作、积聚力量，往往会产生较强的相互作用力，使得相互聚集以减小比表面积。在这种团聚效应的作用下，碳量子点会产生聚集沉降行为，相对于传统缓蚀剂形成的保护膜，会产生一种厚度能达到上百纳米级别覆盖膜，更有利于长期保护金属基材。这种纳米粒子结构也容易存在缺陷，但所谓“福祸相依”，这种特殊的表面结构，吸附溶液中的部分离子，并产生较强的静电作用，增强了与金属表面的吸附或发生沉降作用的驱动力<sup>[1]</sup>。叶等研究人员制备了氮掺杂碳点对 Q235 碳钢具有良好的保护作用，最高缓蚀效率可达 94.96 % 是在添加量浓度为 200 mg/L 时实现的。此外，它还能通过扩散和团聚作用粘附在钢表面，导致钢表面形成吸附膜。结合上述实验数据和理论研究，碳量子点保护层与金属的相互作用主要是化学吸附，为探索环境友好、高效的金属防护缓蚀剂提供了新思路<sup>[2]</sup>。

迄今为止，碳量子点在金属腐蚀领域的研究主要集中于在水相体系中的应用，只有少数研究报道了其在聚合物涂层中的应用。碳量子点作为一种“填料”加入到涂层中，碳量子点的引入使分子链排列更加紧密，有效地延长了侵蚀性物质的扩散路径，延缓了渗透速度，阻碍了氯离子、氧气等腐蚀性物质到达金属基体后，在金属表面发生氧化还原反应加剧腐蚀过程（如图 3 所示）。此外，碳量子点具有官能团效应，会在聚合物涂层之间产生强的相互作用，有助于官能团之间和官能团与聚合物之间形成共价键及分子间氢键等，从而构建交联网络结构<sup>[3]</sup>。将碳量子点聚合到涂层的链段中，既可以提高其综合性能，又可以提高复稳定性。该复合材料结合了碳量子点和有机材料的优点，是扩大碳量子点应用范围最有意义的方法之一。

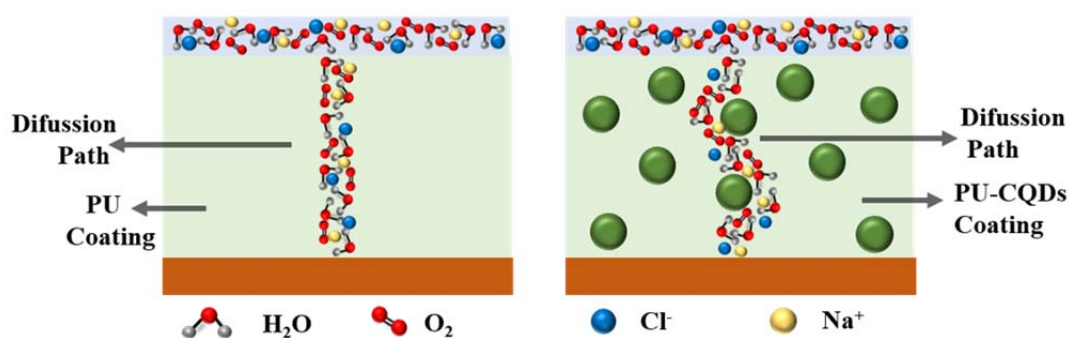


图 3 防腐机理示意图

#### 4、总结

腐蚀是我们身边一位隐蔽的“杀手”，但并不是百害而无一利，比如日益发展的半导体行业，我们生活中处处离不开芯片，在工业上可以利用铜刻蚀技术来制作电路板，巧妙利用腐蚀也可以为民造福。腐蚀问题悄无声息的发生着，永远处在一个“正在进行时”的状态，更优越的防护技术都在紧锣密鼓的研发当中。通过研发和应用好的防腐蚀技术，可以提高工业产品质量为经济高质量发展服务。腐蚀是一个永恒的研究课题，我们既要利用合适的手段阻碍有害的腐蚀，又要发掘腐蚀本身的可利用之处，化“腐朽”为“神奇”。

#### 参考文献：

- [1] Cen H., Zhang X., Zhao L., et al. Carbon Dots as Effective Corrosion Inhibitor for 5052 Aluminum Alloy in 0.1 M HCl Solution[J]. Corrosion Science, 2019, 161: 108197.
- [2] Zhang Y., Tan B., Zhang X., et al. Synthesized Carbon Dots with High N and S Content as Excellent Corrosion Inhibitors for Copper in Sulfuric Acid Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 338: 116702.
- [3] Pourhashem S., Ghasemy E., Rashidi A., et al. Corrosion Protection Properties of Novel Epoxy Nanocomposite Coatings Containing Silane Functionalized Graphene Quantum Dots[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 731: 1112-1118.