

http://pmse.scu.edu.cn

## 量子点修饰 $g-C_3N_4@Fe_2O_3$ 纳米杂化材料的制备及在水性环氧-丙烯酸酯乳液中的应用

陈细芳<sup>1,2</sup>, 肖玉玲<sup>1</sup>, 刘如佳<sup>1</sup>, 张凯<sup>1</sup>

(1. 黄冈师范学院化学化工学院 催化材料制备及应用湖北省重点实验室, 湖北 黄冈 438000; 2. 三峡大学 材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

**摘要:** 水性环氧-丙烯酸酯乳液(WEP)因污染小、附着力好、耐候性好被广泛应用于涂料领域,但其不尽如意的耐腐蚀性大大限制了其在防腐涂料领域的应用。文中采用煅烧法制备了  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  纳米杂化材料,微波法制备了柠檬酸量子点溶液,通过傅里叶变换红外光谱、X射线衍射分析、X射线光电子能谱仪和透射电子显微镜分析了  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化粒子的结构和形态,采用扫描电子显微镜观察了复合涂层的形貌,通过电化学阻抗谱和盐雾实验研究了 WEP、 $g-C_3N_4@Fe_2O_3$ /WEP、经量子点修饰的  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$ /WEP 涂层的防腐性能。结果表明,  $Fe_2O_3$  粒子成功负载到了  $g-C_3N_4$  纳米片上,经柠檬酸量子点修饰后,  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  在 WEP 中具有良好的分散性,经柠檬酸量子点修饰的  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$ /WEP 乳液涂膜在质量分数 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 d 时阻抗高达  $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot cm^2$ ,较纯 WEP 乳液涂膜高出 2 个数量级;浸泡 7 d 后,复合涂层阻抗值仍高达  $8.7 \times 10^9 \Omega \cdot cm^2$ ;盐雾 168 h 后复合涂层表面锈蚀较少。

**关键词:**  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  纳米杂化材料;量子点;水性环氧-丙烯酸酯乳液;耐腐蚀性

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A                      **文章编号:** 1000-7555(2024)04-000

环氧树脂涂料是一种应用极为广泛的涂料,但是由单一环氧树脂制备的水性涂料的防护效果不能与相应溶剂型涂料媲美,因此提高水性环氧树脂的防腐性成为水性环氧树脂涂料研究的重点。笔者从基料乳液角度来提高水性环氧树脂涂料的防腐性取得了一些进展<sup>[1,2]</sup>。将阻隔性能优异的功能粒子与成膜性能优秀的有机聚合物相结合是改善涂层综合性能的另一有效途径。具有高纵横比的二维材料,如石墨烯的发现为开发新型防腐涂层提供了思路。然而,石墨烯易团聚,无法充分发挥石墨烯片层的优异特性。此外,石墨烯是导电碳材料,具有较强的腐蚀促活性。类石墨氮化碳  $g-C_3N_4$  具有与石墨烯类似层状结构的二维材料,因其制备过程简单、成本低、比表面积大、无毒、热稳定性高而受到广泛关注。据报道,具有片

状结构和纵横比的  $g-C_3N_4$  能够延长腐蚀介质在涂层的渗透路径,提高涂层的防腐性能<sup>[3-6]</sup>。Ma 等<sup>[7]</sup>将  $g-C_3N_4$  添加到环氧涂层中,涂层的性能得到一定改善,然而,由于存在强烈的范德华和  $\pi - \pi$  相互作用<sup>[8,9]</sup>,  $g-C_3N_4$  纳米片在复合涂层的分散性不理想<sup>[10]</sup>。纳米材料的分散性对于改善涂层的防腐性能起着决定性作用,目前提高  $g-C_3N_4$  在水性乳液中的分散性是一项重要挑战。Sepideh 等<sup>[11]</sup>通过乙二胺对  $g-C_3N_4$  进行功能化,其分散性得到一定提高,改善了环氧涂层的防腐性能,但制备过程比较繁琐。Zuo 等<sup>[12]</sup>通过将聚苯胺均匀覆盖在  $g-C_3N_4$  表面以期实现两者之间的防腐协同作用。Xia 等<sup>[13]</sup>通过将亲水性  $SiO_2$  纳米颗粒负载到  $g-C_3N_4$ ,提高了其在环氧树脂基体中的分散性。 $Fe_2O_3$  纳米颗粒具有鳞片结构和良好的化学稳定

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0069

收稿日期:2023-06-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21808078)

通讯联系人:张凯,主要从事树脂水性化研究,E-mail:250610408@qq.com

性、热稳定性,能有效地防止和延缓腐蚀介质的侵蚀。Liu等<sup>[14]</sup>制备出了一种含有四苯胺改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的自修复溶剂型环氧涂层,具有较高的防腐性能。

近年来,具有高水溶性、简单合成工艺和低制造成本的N掺杂碳量子点(N-CQD)受到广泛关注。据报道,在聚合物中添加N-CQD可以填补水性乳液成膜过程中水挥发造成的缺陷<sup>[15,16]</sup>。Atchuda<sup>[17]</sup>和Song等<sup>[18]</sup>报道N-CQD表面的氨基、羟基和羧基可以与 $\text{Fe}^{3+}$ 离子配位形成稳定的络合物;Favaro等<sup>[19,20]</sup>报道N-CQD具有带电位点,有利于 $\text{O}_2$ 吸附和O—O键弱化;这些都有利于提高涂层的防腐性能。本文采用简单方法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化材料和N-CQD,用N-CQD修饰 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化材料,实现了 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在水性环氧-丙烯酸酯乳液中的良好分散,同时增强了功能粒子和树脂间的界面结合力从而能更好地发挥二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和零维 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的协同防腐效应。制备碳基杂化材料/环氧-丙烯酸酯复合涂层,旨在促进水性环氧树脂在涂料领域的高值化广泛应用,最大程度发挥功能粒子的屏蔽性,对制备高性能长效防腐涂层具有一定的参考和实用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

三聚氰胺:上海麦克林生化科技有限公司;九水合硝酸铁:国药集团化学试剂有限公司;二乙醇胺:天津市达森化工产品销售公司;柠檬酸(CA):天津市凯通化学试剂有限公司;无水乙醇:上海沃凯生物技术有限公司。以上化学品均为分析纯。水性环氧-丙烯酸酯乳液(WEP):自制。

### 1.2 制备过程

**1.2.1 水性环氧-丙烯酸酯乳液的制备:**采取细乳液法制取WEP,预先将部分单体和E-44用乳化剂乳化分散作为种子细乳液,然后向种子细乳液中滴加丙烯酸酯类单体进行乳液聚合。Tab.1为WEP的制备工艺。

**1.2.2  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备:**采用热蚀刻法制备片状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。称取10 g三聚氰胺,置于管式炉以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温4 h,冷却至室温得块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。再将块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 研成粉末,继续以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温2 h,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。整个过程都在氩气环境中进行。

**1.2.3  $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米杂化材料的制备:**将0.5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在35 mL乙醇中,然后加入0.1 g  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,250 W超声15 min形成悬浮液,室温磁力搅拌0.5 h后于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h除去溶剂和水,然后转移至马弗炉中,以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,并保温煅烧10 h,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化

Tab. 1 Preparation of waterborne epoxy- acrylate composite emulsions

Raw material	Process
Backing material	MMA BA E-44 Heated to $55\text{ }^\circ\text{C}$ with stirring
Emulsifier solution	CO-436 DSB H <sub>2</sub> O Stir well, drop into the backing material, and stir vigorous at $55\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min to form E-44 monomer fine emulsion
Auxiliary material	NaHCO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O Add into the E-44 monomer fine emulsion
Initial initiator	KPS H <sub>2</sub> O Add into the E-44 monomer fine emulsion, heated to $80\text{ }^\circ\text{C}$
Monomers	MMA BA MAA Dripped off in 4 h, and kept at $80\text{ }^\circ\text{C}$
Supplementary initiator	DSB KPS H <sub>2</sub> O After adding monomers 0.5 h, the addition of supplementary initiator started, dripped off in 4 h, kept at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for more 0.5 h, and then increased to $85\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h

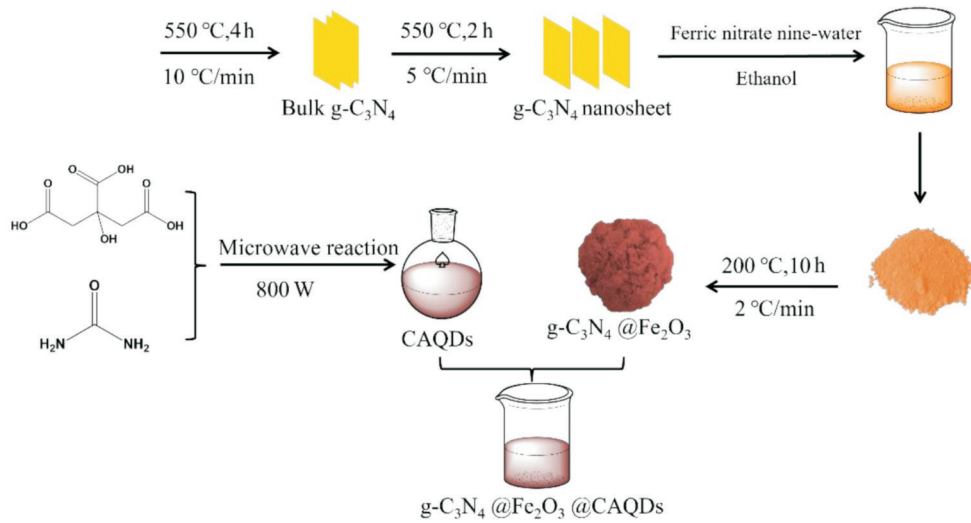


Fig. 1 Schematic diagrams of the preparation processes for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs

材料。

**1.2.4 柠檬酸量子点的制备:**采用微波法制备,方法如下:称取 3 g CA 和 3 g 尿素,溶解于 10 mL 蒸馏水中形成透明溶液。在微电脑微波化学反应器中以 800 W 的功率进行微波反应 60 min,得到柠檬酸量子点溶液(CAQDs)。将微波反应器中所得棕黑色液体加入到纯化透析袋中用蒸馏水进行纯化,除去大的或凝聚的颗粒,得到稳定的 CAQDs。

**1.2.5 柠檬酸量子点对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化材料的修饰:**取 1.8 mg/mL 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液,加入 1 ml 纯化柠檬酸量子点溶液,250 W 超声 0.5 h,即得碳量子点修饰的杂化材料 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs。整个制备流程图见 Fig.1。

**1.2.6 复合涂层的制备:**分别将 1 mL 1.8 mg/mL 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs 水溶液与 3 g 水性环氧丙烯酸酯乳液混合,搅拌均匀后得复合乳液。接着用 90 μm 的四面涂膜器在经 180 目和 600 目砂纸打磨、丙酮脱脂处理后的 Q235 碳钢手动刮膜得到复合涂层。复合涂层先于室温表干,再放入烘箱中于 60 °C, 80 °C 和 100 °C 分别干燥 2 h。使用相同的步骤制备不含杂化材料的 WEP 涂层作为对比样品。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化材料分散性分析:**配置 1.8 mg/mL 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化材料于样品瓶,将样品瓶于 250 W 超声 0.5 h。静置观察 0 h, 6 h 和 48 h 的

粒子分散情况。

**1.3.2 化学结构分析:**采用美国 Perkin Elmer 公司的 L160-8000 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品。将制得的样品与溴化钾混合,研磨后用红外模具压片,在室温扫描,光谱扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率 0.4 cm<sup>-1</sup>;在配备有 Al Kα 的 Thermo ESCALAB 250XI X 射线光电子能谱仪(XPS)上进行分析。

**1.3.3 结晶结构分析:**采用德国 Brook Co 的 XRD-6100 X 射线衍射仪(XRD)分析粉末的晶体结构。铜 Kα 辐射源(λ=0.15406 nm),电流为 30.0 mA,电压为 40.0 kV。

**1.3.4 形貌表征:**取少量样品稀释后,采用日本 JEM-2100 型透射电镜(TEM)观察粒子形态;分别将 1.8 mg/mL 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs 水溶液与一定量水性环氧丙烯酸酯乳液混合,于聚四氟乙烯模具成膜,烘干后将胶膜放置于液氮中进行脆断,采用日本日立公司的 SU8010 型扫描电镜(SEM)观测乳胶膜断面微观形貌,加速电压 15 kV。

**1.3.5 电化学阻抗谱(EIS)分析:**交流阻抗谱采用三电极体系,以制备的涂层为工作电极(工作面积约 7.068 cm<sup>2</sup>),碳电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,将制备好的涂层浸泡在质量分数 3.5%NaCl 溶液中。采用华辰 CHI660E 电化学工作站(上海晨华设备有限公司)测量,待开路电压稳定后,设置交流阻抗参数。扫描频率为 0.01 Hz~100 kHz,振幅电压为

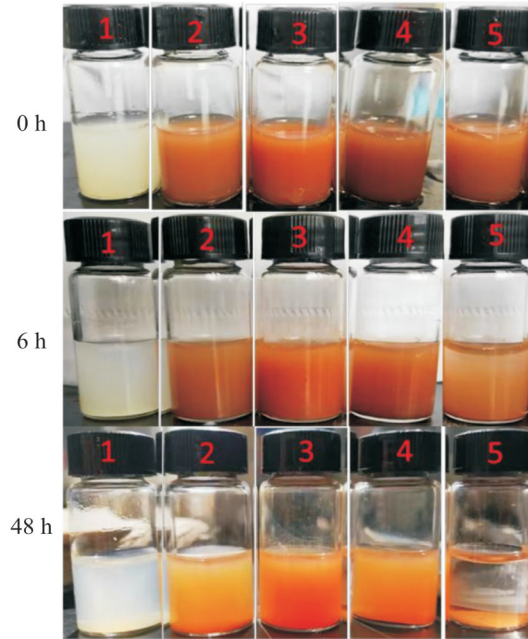


Fig. 2 Dispersion of composites in water with different material ratios

1:  $g-C_3N_4$ ; 2:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:g-C_3N_4=3:1$ ; 3:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:g-C_3N_4=5:1$ ; 4:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:g-C_3N_4=7:1$ ; 5:  $Fe_2O_3$

0.01 V。随后以 1 mV/s 的速率测定塔菲尔曲线,扫描范围为开路电压 $\pm 0.25$  V。

**1.3.6 盐雾测试:**按照国标 GB/T 10125—2012,采用上海倾技仪器仪表科技有限公司 QJYS-70 盐雾机对复合涂层进行中性盐雾试验。测试采用 5% NaCl 溶液, pH 值 6.5~7.2, 试验桶温度 35 °C, 饱和桶温度为 47 °C, 连续喷雾。盐雾试验周期为 7 d, 试验过程中定期对涂层试样的表面形貌进行观察和记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Fe_2O_3$ 与 $g-C_3N_4$ 的负载比例确定

实验发现,  $Fe_2O_3$  与  $g-C_3N_4$  负载比例会影响  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化材料在水中的分散性。Fig.2 为不同用料比例制得杂化材料在水中的分散情况。由图可知,  $g-C_3N_4$  和  $Fe_2O_3$  在水中的分散稳定性较差,  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化材料的分散稳定性较纯  $g-C_3N_4$  和  $Fe_2O_3$  分散稳定性有一定的改善。随静置时间延长, 杂化材料的分散稳定性下降, 其中以质量比  $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:g-C_3N_4)5:1$  得到的  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化材料的分散性下降程度最低, 确定其为最佳的负载比例。

### 2.2 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4@Fe_2O_3$ 的结构与形态

Fig.3(A)是  $Fe_2O_3$ ,  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  和  $g-C_3N_4$  的

外光谱图谱。806  $cm^{-1}$  为  $g-C_3N_4$  的芳香族碳氮七嗪环的吸收峰, 1200~1600  $cm^{-1}$  为 C=N 和 C—N 键特征峰; 3157  $cm^{-1}$  的吸收峰为氮化碳表面—OH 伸缩振动峰或氮化碳边缘的 N—H 振动峰。426  $cm^{-1}$  和 517  $cm^{-1}$  处显示出 Fe—O 键和典型氧化铁的特征峰。 $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化材料含有以上特征吸收峰, 表明  $Fe_2O_3$  成功负载到  $g-C_3N_4$  纳米片上。

Fig.3(B) 为  $Fe_2O_3$ ,  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  和  $g-C_3N_4$  的 XRD 图谱。由图可知, 13.1° 和 27.7° 处为  $g-C_3N_4$  的 (100), (002) 晶面衍射峰。氧化铁在 24.14° (012), 33.15° (104), 35.61° (110), 40.85° (113), 49.48° (024), 54.09° (116), 62.45° (214) 和 63.98° (300) 处具有相应的特征峰。 $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化材料中  $Fe_2O_3$  的引入没有改变  $g-C_3N_4$  的层状结构, 同时观察到  $Fe_2O_3$  的特征峰。

Fig.4 是  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  杂化材料的 XPS 图。所有元素的结合能都参考了 284.6 eV 处的 C1s 带。XPS 光谱显示  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  主要由 C, N, O 和 Fe 组成。C1s, N1s, O1s 和 Fe2p 的高分辨率 XPS 如图所示。C1s 光谱在 284.6 eV, 286.2 eV 和 288.0 eV 处分解为 3 个峰, 分别对应于三嗪环 C—C 键和 N—C=N 键。N1s 光谱可分解为 3 个峰

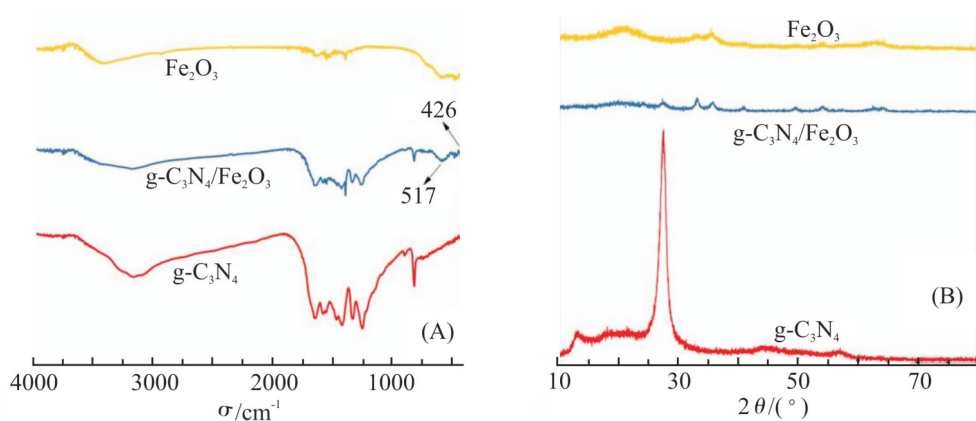


Fig. 3 (A) FT-IR and (B) XRD spectra of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

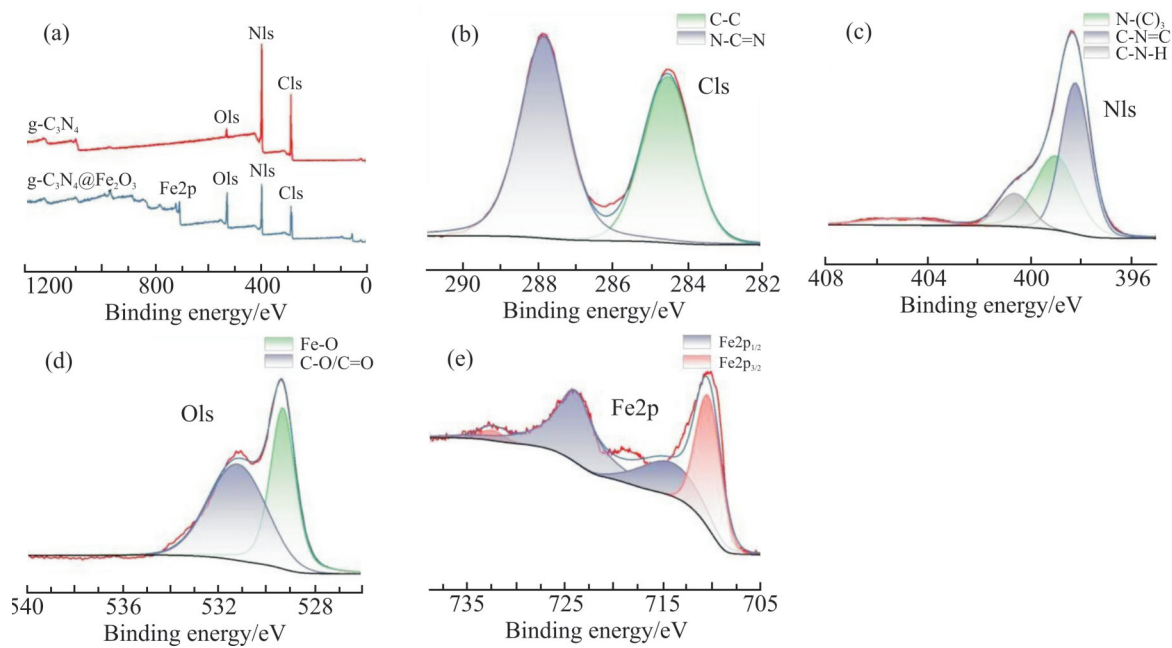


Fig. 4 XPS of (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) Cls, (c) N1s, (d) O1s and (e) Fe2P

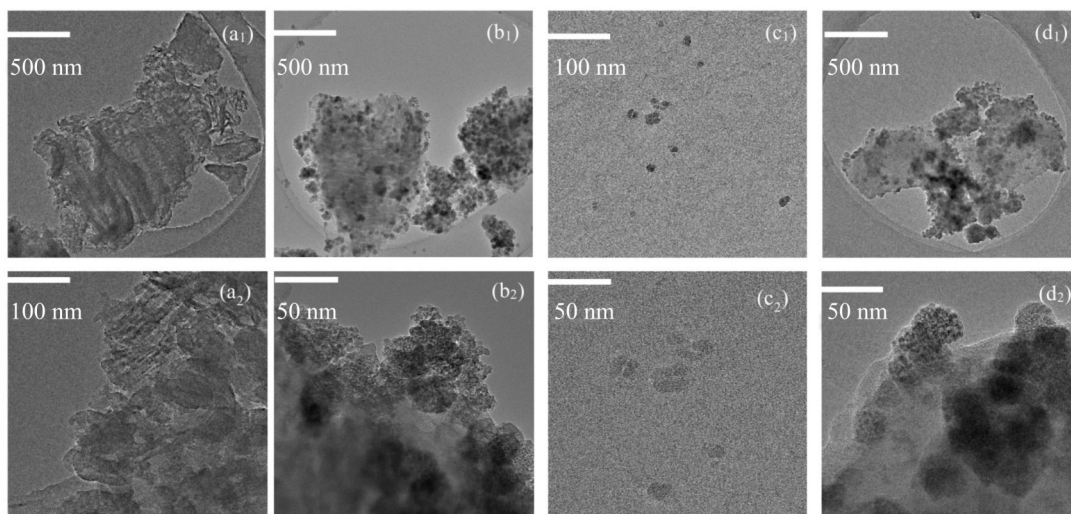


Fig. 5 TEM images of (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) CAQDs and (d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CAQDs}$

值,分别为 398.28 eV, 399.08 eV 和 400.58 eV 的杂芳族氮(C—N=C)、叔氮(N—(C)<sub>3</sub>)和 C—N—H。O1s 光谱 (Fig.4(d))529.38 eV 和 531.28 eV 处的 2 个峰归属于 Fe—O 和 C—O/C=O。Fe2p 光谱 (Fig.4(e)) 中 710.58 eV 和 724.18 eV 分别是 Fe2p<sub>3/2</sub> 和 Fe2p<sub>1/2</sub> 峰。进一步表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成功负载到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片上。

Fig.5 分别是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、柠檬酸量子点和经柠檬酸量子点修饰的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的低倍数和高倍数透射电镜照片。Fig.5(a<sub>2</sub>) 清楚地展现出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的片状结构。Fig.5(b<sub>1</sub>) 和 Fig.5(b<sub>2</sub>) 展现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子成功负载到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片上,且 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子易团聚。Fig.5(c<sub>1</sub>) 和 Fig.5(c<sub>2</sub>) 表明碳量子点尺寸较小,在 10 nm 以下。比较 Fig.5(d<sub>2</sub>) 和 Fig.5(b<sub>2</sub>), 可以看到,经量子点修饰后的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子分散更加均匀,且团聚有所减弱。

### 2.3 复合涂膜的形态

将 1.2.5 节中制备的复合乳液,涂布在聚四氟乙烯模具中成膜, Fig.6 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和经柠檬酸量子点修饰的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 WEP 中分散后涂膜的情况(未表干)。从图中可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在乳液中团聚明显,分散效果差; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化材料在乳液中分散后能看到微小粒子; 经柠檬酸量子点修饰的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化材料在乳液中分

散均匀。这是因为 CAQDs 表面富含含氧和含氮官能团,如羟基、羧基、羰基、氨基和环氧基,在水中电离后,这些带负电荷的基团赋予 CAQDs 强大的静电斥力以克服范德华力和疏水力<sup>[21]</sup>。而 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面几乎没有这些官能团以产生足够的表面电荷来克服范德华力和疏水力。经柠檬酸量子点修饰后, CAQDs 吸附在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面有丰富的官能团,有效改善了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与水表面能不匹配的问题。



Fig. 6 Dispersion of composite particles in WEP emulsion (1): g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (2): g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (3): g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs

Fig.7 为 WEP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WEP、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WEP 和经量子点修饰后 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WEP 涂膜的断面 SEM 图。由图可知, WEP 涂层断面较光滑,但有明显的褶皱,这是在水性乳液成膜过程中水快

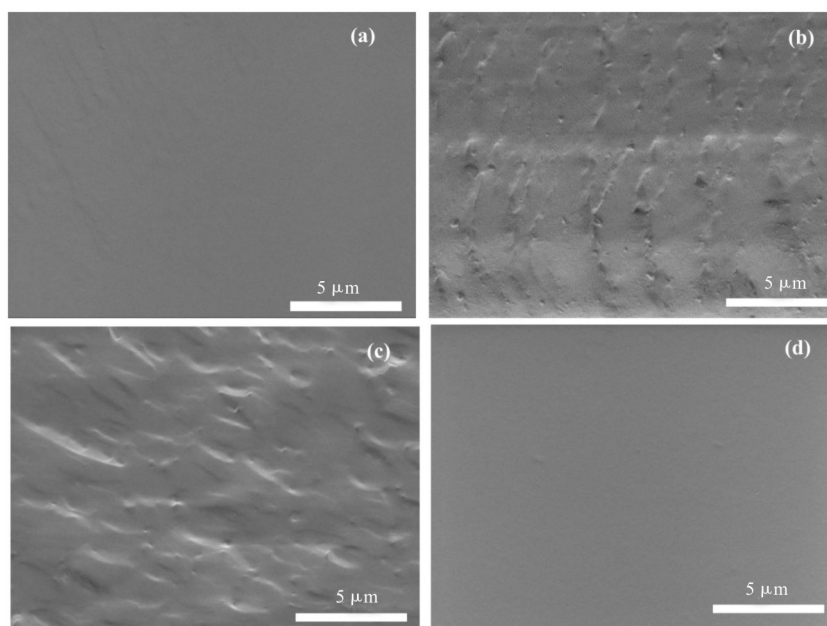
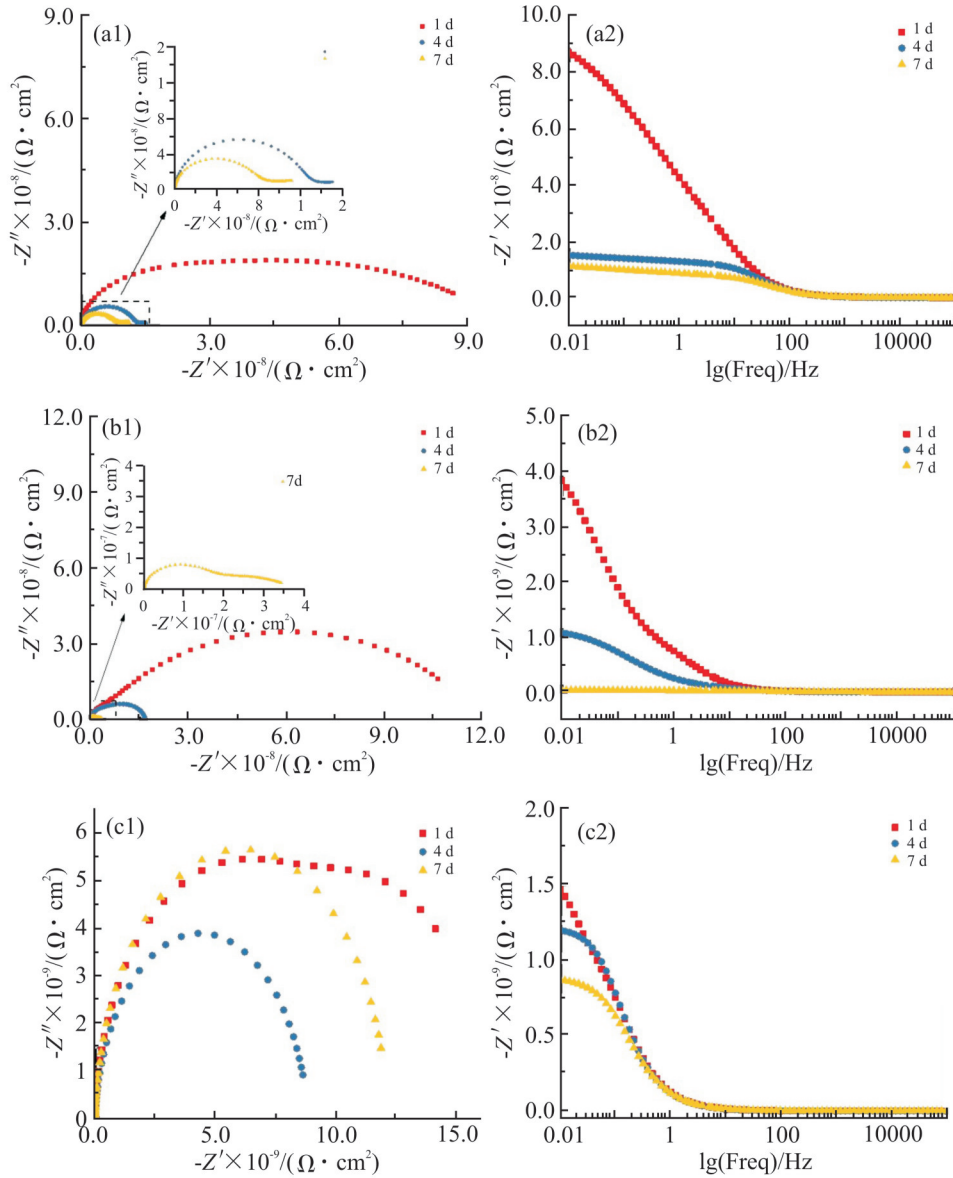


Fig. 7 SEM images of (a)WEP, (b)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WEP, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WEP and (d)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs/WEP



**Fig. 8 Nyquist plots (left) and Bode plots (right) of different samples**  
 (a1,a2): WEP; (b1, b2):  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3/WEP$ ; (c1, c2):  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3@CAQDs/WEP$

速蒸发的结果；由于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在 WEP 中易团聚且两者的相容性不好， $g\text{-C}_3\text{N}_4/WEP$  涂膜断面有许多裂纹和缺陷； $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3$  复合涂层的断面裂纹较前者减少，但有明显团聚；相比之下，经量子点修饰的  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3$  复合涂层断面光滑，几乎无裂纹和颗粒团聚，这可能是由于经量子点修饰后  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3$  在 WEP 中分散均匀，两者的相容性也有所改善共同所致。

#### 2.4 复合涂膜的耐腐蚀性能

采用 EIS 分别监测了 WEP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3/WEP$  和经量子点修饰的  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3/WEP$  涂层在 3.5%

NaCl 溶液中的腐蚀行为。Fig.8 为不同涂膜在 3.5% NaCl 溶液中的奈奎斯特图和伯德图。采用 ZSimpWin 软件 (ZSimpWin 3.60) 使用 Fig.9 中的等效电路 (EEC) 拟合 EIS 数据，从等效模型中提取的阻抗参数值如 Fig.10 所示。由图可知，经柠檬酸量子点修饰的  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3/WEP$  乳液涂膜在浸泡初期 1 d 时阻抗值高达  $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，较纯 WEP 乳液涂膜高出 2 个数量级。同一浸泡时间，经柠檬酸量子点修饰的  $g\text{-C}_3\text{N}_4@Fe_2O_3/WEP$  乳液涂膜的耐腐蚀性均优于其他涂层。随浸泡时间延长，各涂层的阻抗值均有所下降。浸泡 7 d 后，经柠檬酸量子点修饰的

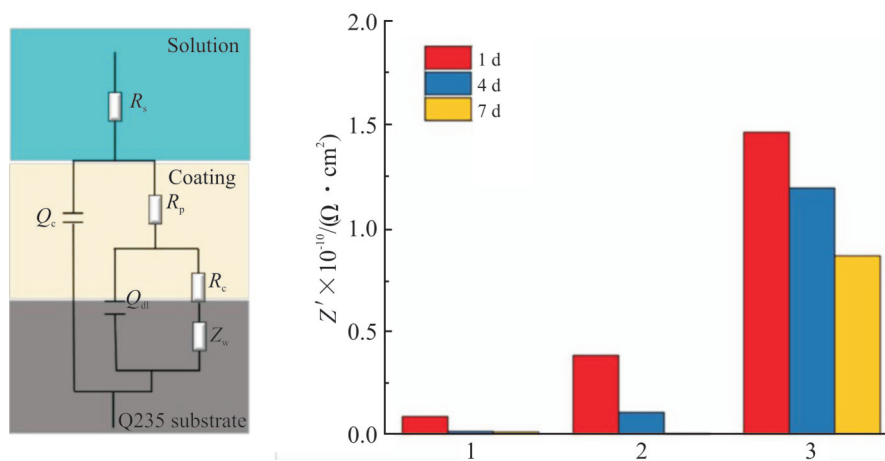


Fig. 9 Equivalent electrical circuits (EEC) Fig. 10 Values of impedance parameters (1: WEP; 2: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WEP; 3: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs/WEP)

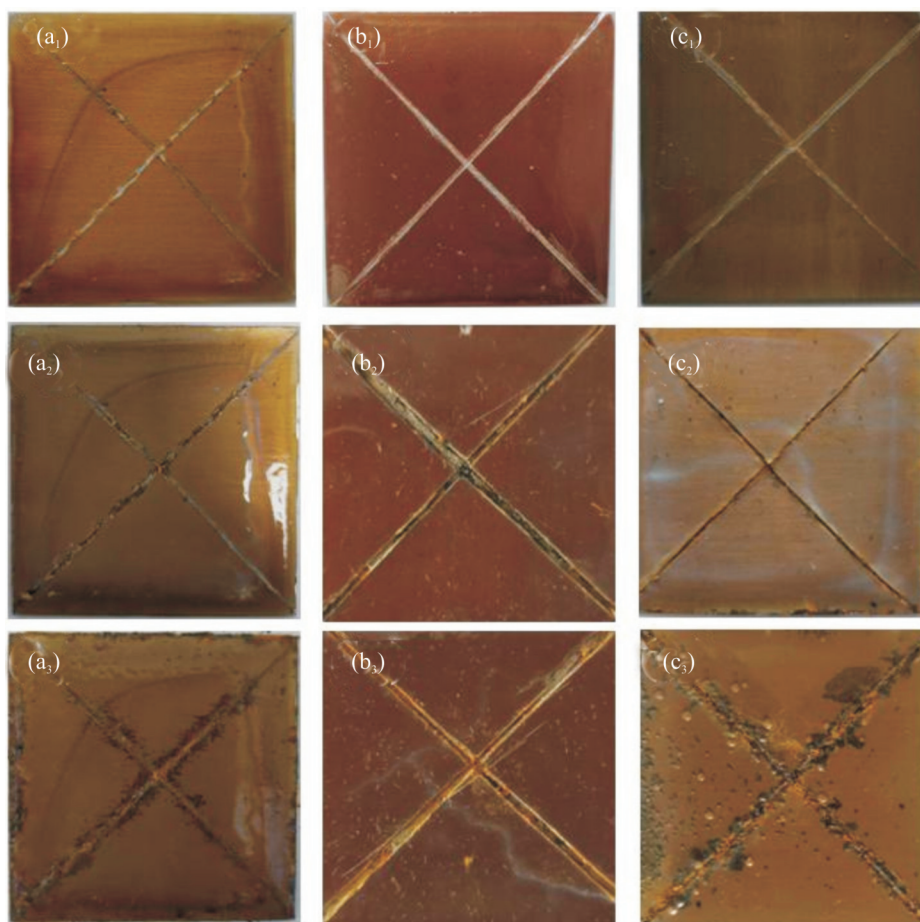


Fig. 10 Salt spray photograph (a1, a2, a3) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WEP, (b1, b2, b3) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CAQDs/WEP and (c1, c2, c3) WEP (a1, b1, c1: the fresh samples with scratches; a2, b2, c2: the samples after the test of 96 h; a3, b3, c3: the samples after the test of 168 h)



$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  /WEP 乳液涂膜阻抗值仍高达  $8.7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。以上表明,量子点修饰能够提高  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  杂化材料在乳液中的分散性,从而更好地发挥功能粒子的屏蔽性,提高了复合涂层的耐腐蚀性。

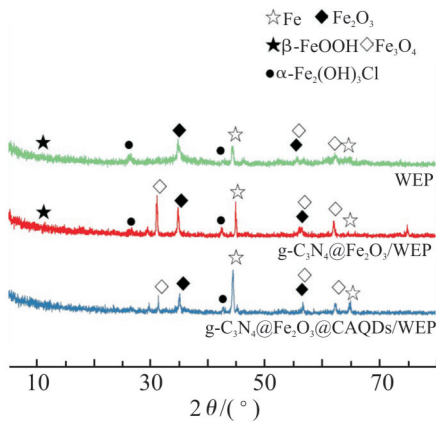


Fig. 11 XRD patterns of surface of Q235 coated with different coatings after 90 d of exposure to 3.5% NaCl solution

采用盐雾测试分别监测了 WEP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 和经量子点修饰的  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 涂层的耐盐雾性能,如 Fig.11 所示。从 Fig.11 可以看出,随着喷涂时间的延长,铁板的锈蚀程度不断加深。纯 WEP 乳液锈蚀程度在四者之中最严重,且泛白严重,部分开始起皮脱落; $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 涂层抗腐蚀效果比纯乳液好,但依旧泛白严重,铁片周边起皮严重;经柠檬酸量子点修饰后的  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 涂层锈蚀较少。

## 2.5 腐蚀产物分析

Fig.12 为在 3.5% NaCl 中浸泡 90 d 后,剥落涂层后的金属表面腐蚀产物的 XRD 图谱。由图可知,纯环氧-丙烯酸酯乳液涂层下的金属表面表现出

$\beta\text{-FeOOH}$  和明显的  $\alpha\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的特征峰,含  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  的涂层抑制了  $\alpha\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的形成,并形成了明显的惰性保护层  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,经量子点修饰后  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  的涂层基本看不到  $\beta\text{-FeOOH}$  和  $\alpha\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的特征峰,惰性保护层  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  峰明显,且 Fe 特征峰最强<sup>[22,23]</sup>。经量子点修饰后  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  促进了钝化氧化物在金属表面的形成,并延缓了氯离子、水和氧等侵蚀性阴离子通过涂层渗透到基体。

## 2.6 复合涂膜的防腐机理

根据电化学阻抗谱、盐雾测试和腐蚀产物分析结果,可以得出经量子点修饰的  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 涂层的耐腐蚀性能最佳。对于 WEP 乳液,由于水性膜固有缺陷和孔洞,腐蚀介质  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  易穿透涂层腐蚀金属;对于  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 涂层,由于  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  杂化材料与 WEP 乳液间较差的相容性和杂化材料自身的团聚,致使杂化材料的屏蔽功能无法充分发挥;而经量子点修饰后  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$ /WEP 涂层,由于  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  杂化材料经量子点修饰后,能很好地分散于 WEP 乳液中,从而显现出二维  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片和零维  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的协同效应,进而充分发挥阻止腐蚀介质穿透涂层腐蚀基材的迷宫效应。另外,从化学平衡的角度看,一定量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的存在,能够阻止亚铁离子的氧化,也延缓了腐蚀过程<sup>[24]</sup>。其机理图见 Fig.13。

## 3 结论

采用简单、低成本和环保的策略制备了  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3$  纳米杂化材料和柠檬酸碳量子点溶

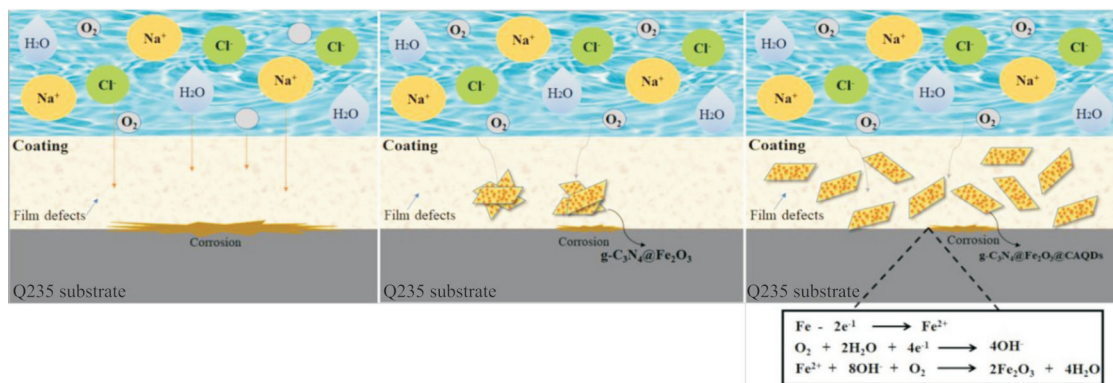


Fig. 12 Corrosion protection mechanism of  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Fe}_2\text{O}_3\text{@CAQDs}$ /WEP

液。解决了  $g-C_3N_4@Fe_2O_3$  在水性环氧-丙烯酸酯乳液中的分散问题,实现了  $g-C_3N_4$  纳米片和零维  $Fe_2O_3$  纳米粒子的协同防腐效应。在功能粒子和涂料整个制备过程中均没有使用有机溶剂,接近“绿色化学”原则。给  $g-C_3N_4$  应用于提高水性涂料的防腐性能带来启发。该防腐策略应用前景广阔,不仅可用于恶劣的氧气腐蚀环境,还可应用于海洋和气体输送防腐领域。

#### 参考文献:

- [1] Zhang K, Li L, Chen X F, *et al.* Controlled preparation and properties of acrylic acid epoxy-acrylate composite emulsion for self- crosslinking coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 51441.
- [2] 陈细芳, 肖玉玲, 刘如佳, 等. 三层核壳结构水性环氧-丙烯酸酯复合乳液的可控制备及耐腐蚀性研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(12):1-10.  
Chen X F, Xiao Y L, Liu R J, *et al.* Controlled preparation and anticorrosion properties of multilayer core- shellwaterborne epoxy- acrylate composite emulsion[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(12):1-10.
- [3] Bu Y Y, Chen Z Y, Yu J Q, *et al.* A novel application of  $g-C_3N_4$  thin film in photoelectrochemical anticorrosion[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 294-300.
- [4] Xu J H, Ye S, Ding C D, *et al.* Autonomous self- healing supramolecular elastomer reinforced and toughened by graphitic carbon nitride nanosheets tailored for smart anticorrosion coating applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:5887-5898.
- [5] Liu Z, Zhu R T, Zhang X X, *et al.* Improving anticorrosion performance of epoxy coating by hybrids of rGOand  $g-C_3N_4$  nanosheets[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022,19:1219-1232.
- [6] Karimi M A, Aghaei V H, Nezhadali A, *et al.* Investigation of copper corrosion in sodium chloride solution by using a new coating of polystyrene/ $g-C_3N_4$ [J]. *Journal of Materials Science-materials in Electronics*, 2019, 30: 6300-6310.
- [7] Ma Y N, Chen R, Fei G Q, *et al.* Enhanced anti-aging and anti-corrosion performance of waterborne epoxy coating layers over the dual effects of  $g-C_3N_4$  photocatalysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 52356.
- [8] Shi Y Q, Wang B B, Duan L J, *et al.* Processable dispersions of graphitic carbon nitride based nano-hybrids and application in polymer nanocomposites[J]. *Industrial &Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 7646-7654.
- [9] Mo M T, Zhao W J, Chen Z F, *et al.* Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 56486-56497.
- [10] Wang R, Zhuo D X, Weng Z X, *et al.* A novel nanosilica/graphene oxide hybrid and its flame retarding epoxy resin with simultaneously improved mechanical, thermal conductivity, and dielectric properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 9826-9836.
- [11] Sepideh P, Alimorad R, Mahshad A. Developing a new method for synthesizing amine functionalized  $g-C_3N_4$  nanosheets for application as anti-corrosion nanofiller in epoxy coatings[J]. *SN Applied Sciences*, 2019,1: 108.
- [12] Zuo S X, Chen Y, Liu W J. Polyaniline/ $g-C_3N_4$  composites as novel media for anticorrosion coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017,14: 1307-1314.
- [13] Xia Y Q, Zhang N G, Zhou Z P, *et al.* Incorporating  $SiO_2$  functionalized  $g-C_3N_4$  sheets to enhance anticorrosion performance of waterborne epoxy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105768.
- [14] Liu T, Liu Y, Ye Y W, *et al.* Corrosion protective properties of epoxy coating containing tetra- aniline modified nano-  $\alpha-Fe_2O_3$  [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 455-467.
- [15] Zhu C, Fu Y J, Liu C A, *et al.* Carbon dots as fillers inducing healing/self- healing and anticorrosion properties in polymers [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1701399.
- [16] Wang J, Du P, Zhao H C, *et al.* Novel nitrogen doped carbon dots enhancing the anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings[J]. *Nanoscale Advances*, 2019,1: 3443-3451.
- [17] Atchudan R J, Edison T N J I, Aseer K R, *et al.* Highly fluorescent nitrogen- doped carbon dots derived from Phyllanthusacidus utilized as a fluorescent probe for label-free selective detection of  $Fe^{3+}$  ions, live cell imaging and fluorescent ink[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 9: 303-311.
- [18] Song Y, Zhu C Z, Song J H, *et al.* Drug- derived bright and color- tunable N- doped carbon dots for cell imaging and sensitive detection of  $Fe^{3+}$  in living cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 7399-7405.
- [19] Favaro M, Ferrighi L, Fazio G, *et al.* Single and multiple doping in graphene quantum dots: unraveling the origin of selectivity in the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 129-144.
- [20] Hu C, Yu C, Li M Y, *et al.* Nitrogen- doped carbon dots decorated on graphene: a novel all-carbon hybrid electrocatalyst for enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Chemical*

- Communications,2015,51: 3419-3422.
- [21] Wang X, Li C, Zhang M, *et al.* A novel waterborne epoxy coating with anti-corrosion performance under harsh oxygen environment [J]. *Chemical Engineering Journal*,2022, 430: 133156.
- [22] Chen C, Qiu S H, Cui M J, *et al.* Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene[J]. *Carbon*, 2017, 114: 356-366.
- [23] 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: 034019.
- [24] Sheng C H, Cheng L H, Chen X, *et al.* Synergistic effect of 2D/0D mixed graphitic carbon nitride/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the excellent corrosion behavior of epoxy- based waterborne coatings[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299: 883-897.

## Preparation of Quantum Dot Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Particles and Their Application in Waterborne Epoxy-Acrylate Emulsions

Xifang Chen<sup>1,2</sup>, Yuling Xiao<sup>1</sup>, Rujia Liu<sup>1</sup>, Kai Zhang<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory for Processing and Application of Catalytic Materials, Huanggang Normal University, Huangzhou 438000, China; 2. College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

**ABSTRACT:** With unique properties, waterborne epoxy-acrylate emulsions (WEP) have been widely used in the field of coating. However, they only share a small percentage of the total market of anticorrosive coatings because their anticorrosion performance is much inferior to that of solvent coatings. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles were prepared by calcination method. Quantum dot solutions were prepared by microwave method using citric acid and urea. The morphology structures of the composite particles were characterized by FT-IR, XRD, XPS and TEM. The morphology of the composite coatings was characterized by SEM. And the corrosion resistance of the composite coatings was analyzed by electrochemical measurement and salt spray test. The results show that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were successfully loaded onto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet, and the dispersion of the obtained g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by the modification of quantum dots in the waterborne epoxy-acrylate emulsions is improved greatly compared with that of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The value of  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WEP modified with quantum dots coating is  $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  after 1 d immersion in 3.5% NaCl solution, and is still  $8.7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  after 7 d, which is higher two order of magnitude than that of the blank WEP coating. After 168 h of neutral salt test, the film of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /WEP modified with quantum dots coating has little level of rusting spots and blistering density.

**Keywords:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles; quantum dots; waterborne epoxy-acrylate emulsions; anticorrosion