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[1,2]，肖玉玲[1]，刘如佳[1]，张 凯[1]

（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 黄州 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碳量子点溶液，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涂层的耐腐性能。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$1.5\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，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$8.7\times10^{9}\ \Omega\cdot cm^2$；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：TQ633 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）04-0061-11

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耐腐性取得了一些进展[1,2]。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，具有片状结构和高纵横比的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[3~6]。Ma等[7]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π－π相互作用[8,9]，g-C_3N_4纳米片在复合涂层的分散性不理想[10]。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[11]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[12]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[13]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[14]制备出了一种含有四苯胺改性Fe_2O_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[15,16]。Atchuda[17]和Song等[18]报道N-CQD表面的氨基、羟基和羧基可以与Fe^{3+}离子配位形成稳定的络合物；Favaro等[19,20]报道N-CQD具有带电位点，有利于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g-C_3N_4@Fe_2O_3杂化材料和N-CQD，用N-CQD修饰g-C_3N_4@Fe_2O_3杂化材料，实现了g-C_3N_4@Fe_2O_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g-C_3N_4纳米片和零维Fe_2O_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 g-C_3N_4的制备：采用热蚀刻法制备片状g-C_3N_4。称取10 g三聚氰胺，置于管式炉以10 ℃/min速率加热至550 ℃，在550 ℃保温4 h，冷却至室温得块状g-C_3N_4。再将块体g-C_3N_4研成粉末，继续以5 ℃/min的升温速率加热至550 ℃并保温2 h，得到g-C_3N_4纳米片。整个过程都在氩气环境中进行。

1.2.3 g-C_3N_4@ Fe_2O_3纳米杂化材料的制备：将0.5 g $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$溶解在35 mL乙醇中，然后加入0.1 g g-C_3N_4，250 W超声15 min形成悬浮液，室温磁力搅拌0.5 h后于60 ℃真空干燥24 h除去溶剂和水，然后转移至马弗炉中，以2 ℃/min升温速率加热至200 ℃，并保温煅烧10 h，得到g-C_3N_4@ Fe_2O_3杂化

Tab. 1 Preparation of waterborne epoxy- acrylate composite emulsions

Raw material		Process
Backing material	MMA BA E-44	Heated to 55 ℃ with stirring
Emulsifier solution	CO-436 DSB H_2O	Stir well, drop into the backing material, and stir vigorous at 55 ℃ for 30 min to form E-44 monomer fine emulsion
Auxiliary material	$NaHCO_3$ H_2O	Add into the E-44 monomer fine emulsion
Initial initiator	KPS H_2O	Add into the E-44 monomer fine emulsion, heated to 80 ℃
Monomers	MMA BA MAA	Dripped off in 4 h, and kept at 80 ℃
Supplementary initiator	DSB KPS H_2O	After adding monomers 0.5 h, the addition of supplementary initiator started, dripped off in 4 h, kept at 80 ℃for more 0.5 h, and then increased to 85 ℃ for 0.5 h

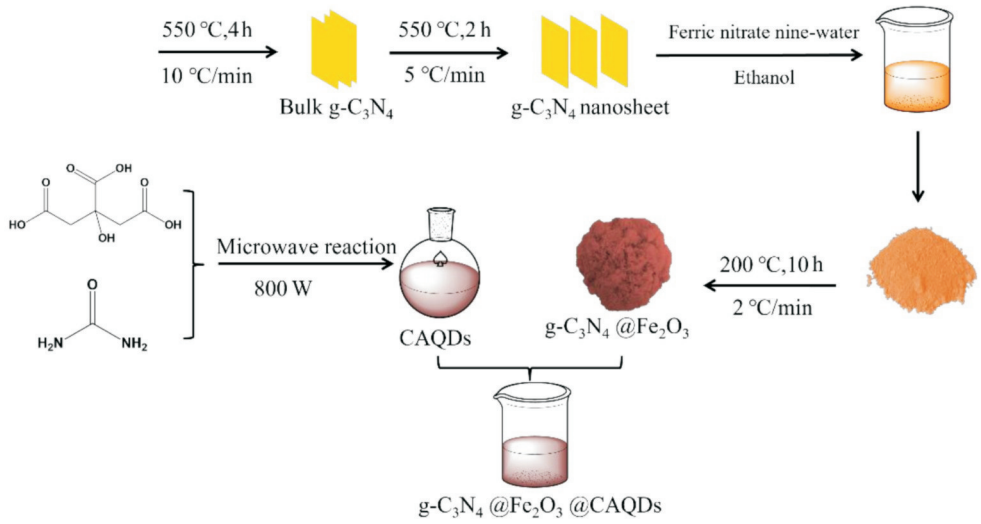


Fig. 1 Schematic diagrams of the preparation processes for g-C_3N_4@ Fe_2O_3@CAQDs

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_3N_4@Fe_2O_3杂化材料的修饰:取1.8 mg/mL的g-C_3N_4@ Fe_2O_3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_3N_4@ Fe_2O_3@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 mL1.8 mg/mL的g-C_3N_4,g-C_3N_4@Fe_2O_3,g-C_3N_4@Fe_2O_3@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 ℃,80 ℃和100 ℃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_3N_4@Fe_2O_3杂化材料分散性分析:配置1.8 mg/mL的g-C_3N_4@Fe_2O_3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^{-1},分辨率0.4 cm^{-1};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_3N_4,g- C_3N_4@Fe_2O_3,g-C_3N_4@Fe_2O_3@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^2),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

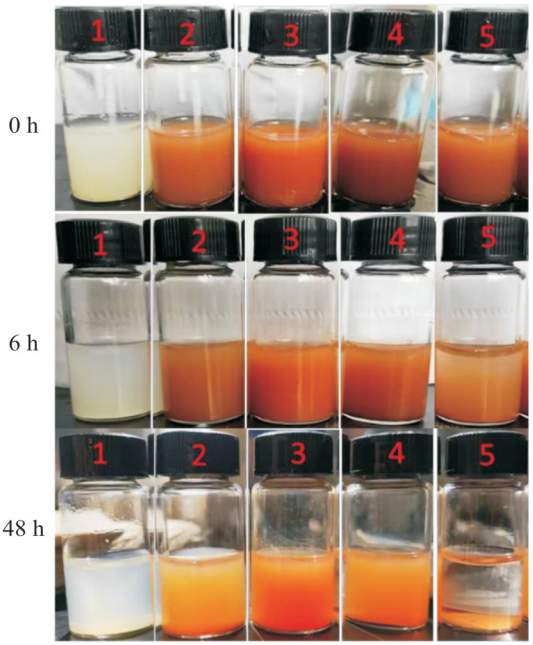


Fig. 2 Dispersion of composites in water with different material ratios
1: g -C_3N_4; 2: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$:g-C_3N_4=3:1; 3: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$:g -C_3N_4=5:1; 4: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$:g -C_3N_4=7:1; 5: Fe_2O_3

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±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 ℃，饱和桶温度为47 ℃，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的红外光谱图谱。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键和典型氧化铁的振动特征峰。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

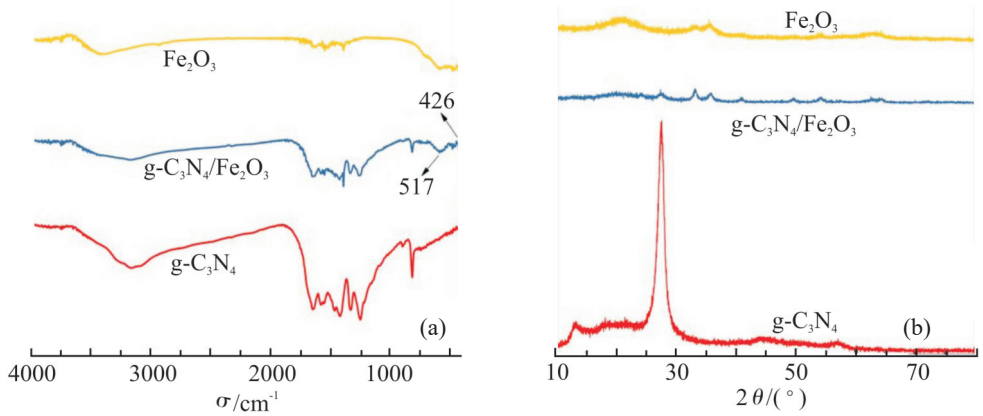


Fig. 3 (a) FT-IR and (b) XRD spectra of Fe_2O_3, g-C_3N_4@Fe_2O_3 and g -C_3N_4

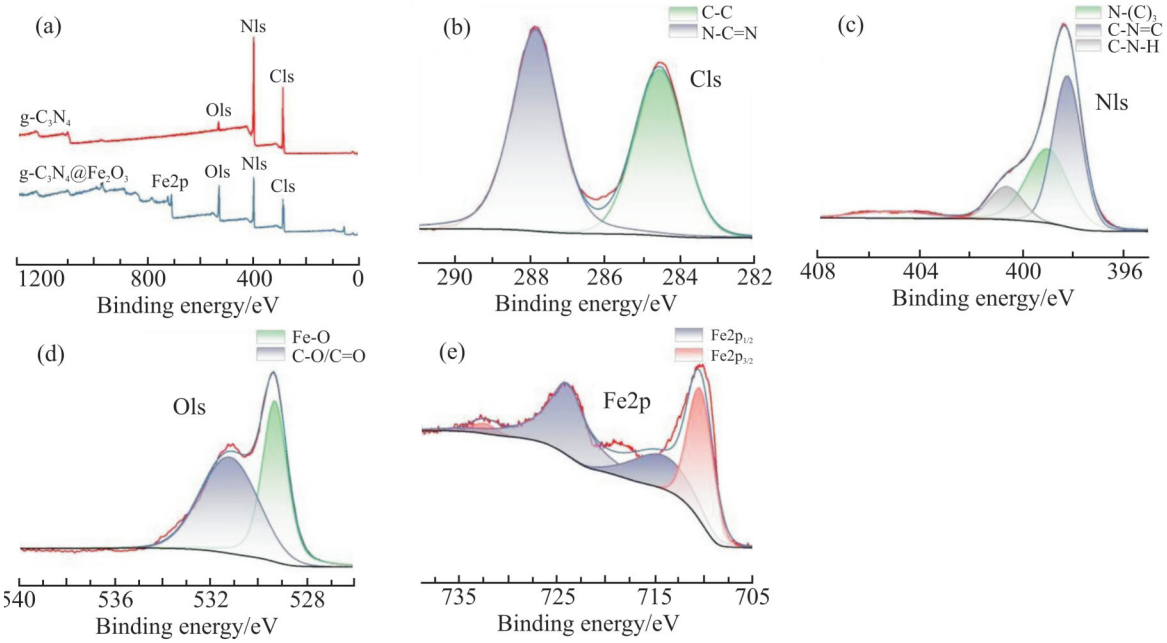


Fig. 4 XPS of (a)g- C_3N_4 and g-C_3N_4@Fe_2O_3, (b) Cls, (c) N1s, (d) Ols and (e) Fe2P

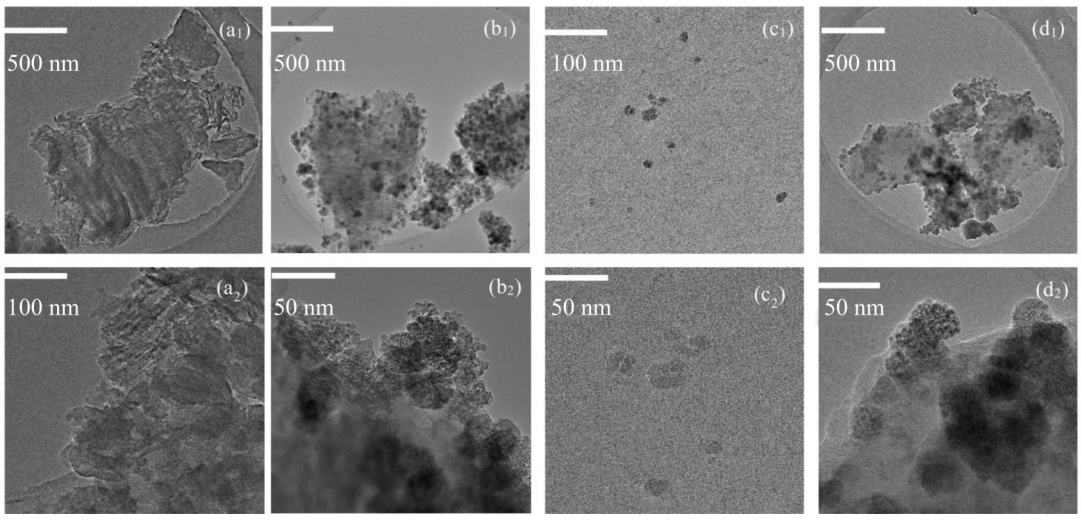


Fig. 5 TEM images of (a_1, a_2) g-C_3N_4, (b_1, b_2) g-C_3N_4@Fe_2O_3, (c_1, c_2) CAQDs and (d_1, d_2) g-C_3N_4@Fe_2O_3@CAQDs

值，分别为398.28 eV，399.08 eV和400.58 eV的杂交芳香族氮（C—N=C）、叔氮（N—$(C)_3$）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Fe2p3/2和Fe2p1/2峰。进一步表明Fe_2O_3成功负载到g-C_3N_4纳米片上。

Fig.5分别是g-C_3N_4、g-C_3N_4@Fe_2O_3、柠檬酸量子点和经柠檬酸量子点修饰的g-C_3N_4@Fe_2O_3的低倍数和高倍数透射电镜照片。Fig.5(a_2)清楚地展现出g-C_3N_4的片状结构。Fig.5(b_1)和Fig.5(b_2)展现Fe_2O_3纳米粒子成功负载到g-C_3N_4纳米片上，且Fe_2O_3粒子易团聚。Fig.5(c_1)和Fig.5(c_2)表明碳量子点尺寸较小，在10 nm以下。比较Fig.5(d_2)和Fig.5(b_2)，可以看到，经量子点修饰后的g-C_3N_4@Fe_2O_3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_3N_4、g-C_3N_4@Fe_2O_3和经柠檬酸量子点修饰的g-C_3N_4@Fe_2O_3在WEP中分散后涂膜的情况（未表干）。从图中可以看出，g-C_3N_4在乳液中团聚明显，分散效果差；g-C_3N_4@Fe_2O_3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[21]。而g-C_3N_4和g-C_3N_4@Fe_2O_3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_3N_4@Fe_2O_3表面，使g-C_3N_4@Fe_2O_3表面有丰富的官能团，有效改善了g-C_3N_4@Fe_2O_3与水表面能不匹配的问题。

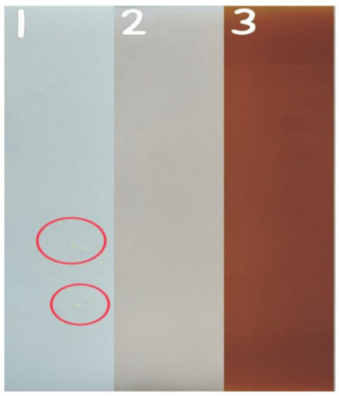


Fig. 6 Dispersion of composites particles in WEP emulsion
(1): g-C_3N_4; (2): g-C_3N_4@Fe_2O_3; (3): g-C_3N_4@Fe_2O_3@CAQDs

Fig.7为WEP、g-C_3N_4/WEP、g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP和经量子点修饰后g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP涂膜的断面SEM图。由图可知，WEP涂层断面较光滑，但有明显的缩皱，这是在水性乳液成膜过程中

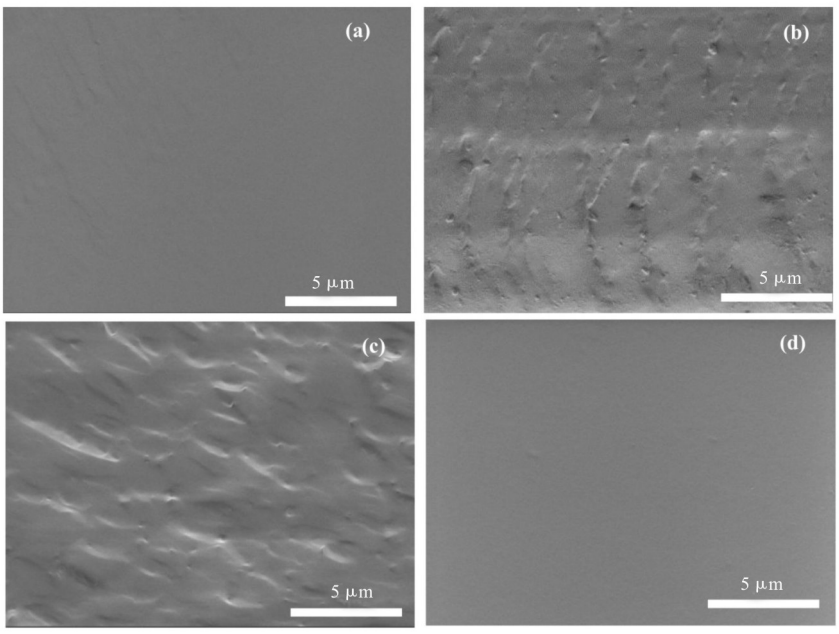


Fig. 7 SEM images of (a)WEP, (b)g-C_3N_4/WEP, (c) g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP and (d)g-C_3N_4@Fe_2O_3@CAQDs/WEP

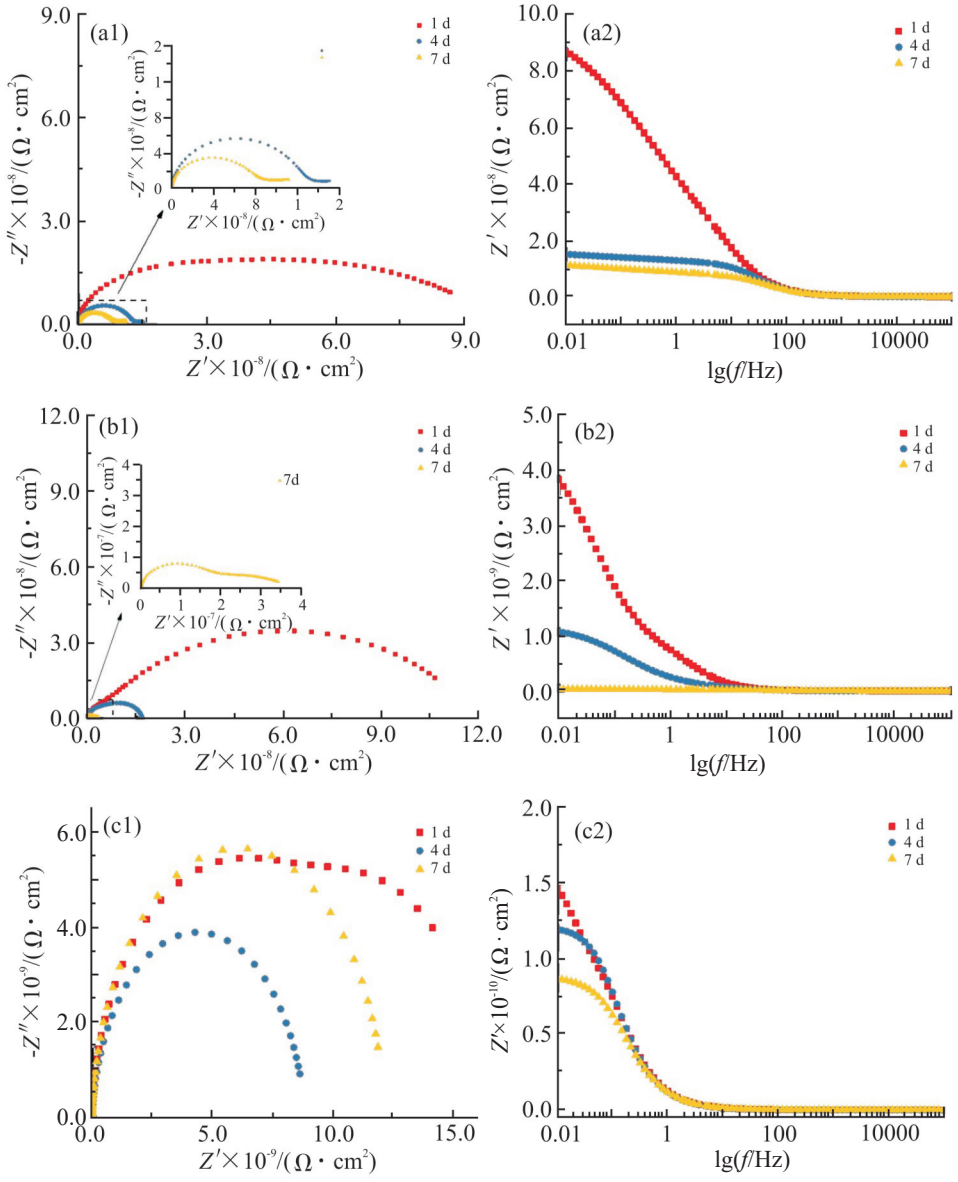


Fig. 8　Nyquist plots (left) and Bode plots (right) of different samples
(a1,a2): WEP; (b1, b2): g-C_3N_4 @Fe_2O_3/WEP; (c1, c2): g-C_3N_4 @Fe_2O_3@CAQDs/WEP

水快速蒸发的结果；由于g-C_3N_4在WEP中易团聚且两者的相容性不好，g-C_3N_4/WEP涂膜断面有许多裂纹和缺陷；g-C_3N_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-C_3N_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-C_3N_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-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP和经量子点修饰的g-C_3N_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-C_3N_4@Fe_2O_3 /WEP乳液涂膜在浸泡初期1 d时阻抗值高达$1.5\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，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-C_3N_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

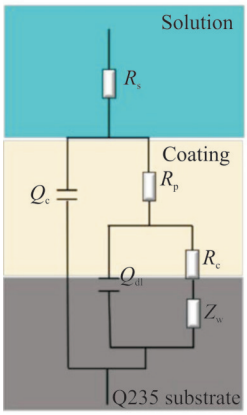


Fig. 9 Equivalent electrical circuits (EEC)

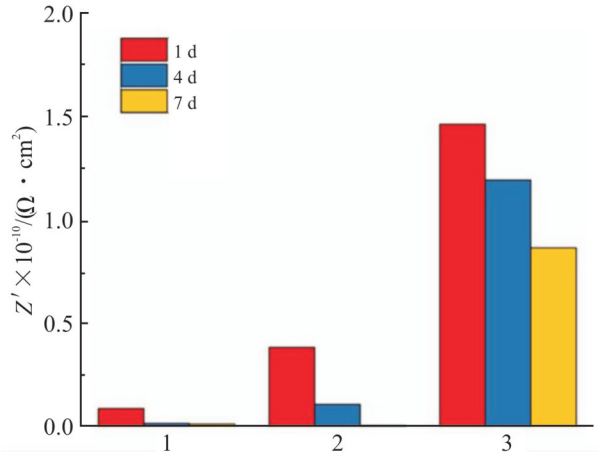


Fig. 10 Values of impedance parameters (1: WEP; 2: g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP; 3: g-C_3N_4 @Fe_2O_3@CAQDs/WEP)

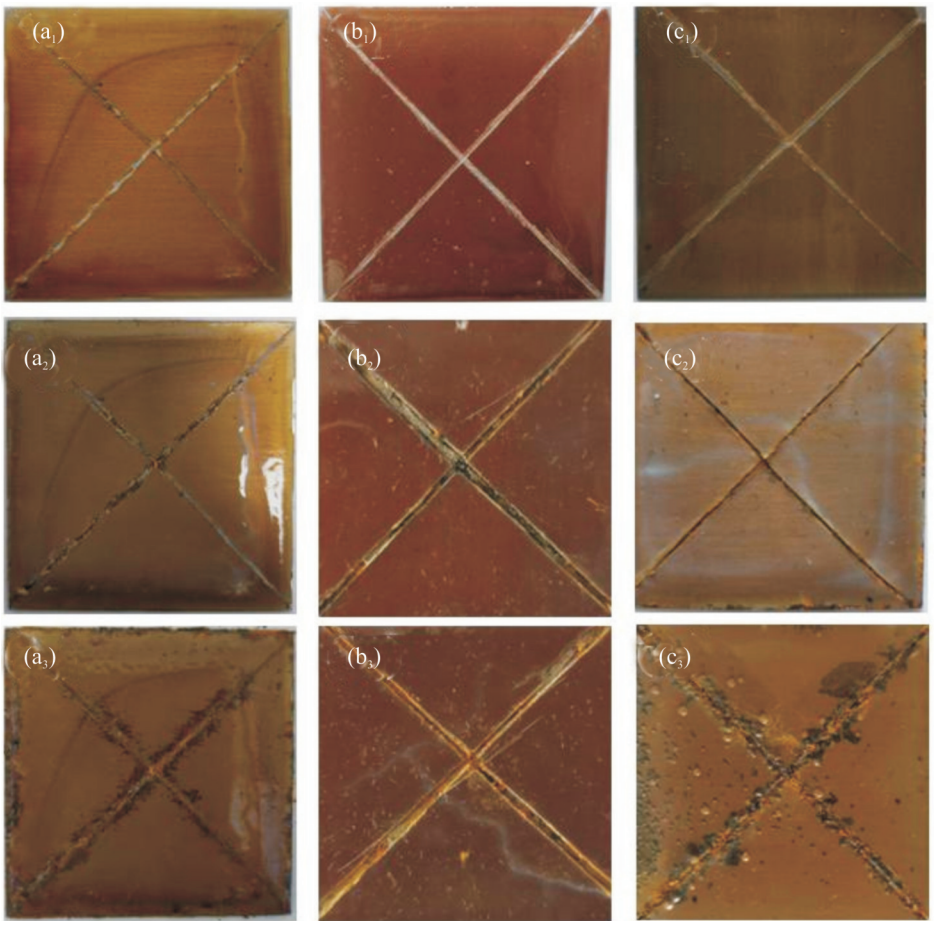


Fig. 11 Salt spray photograph (a1, a2, a3) g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP, (b1, b2, b3) g-C_3N_4@Fe_2O_3@CAQDs/WEP and (c1, c2, c3) WEP (a1, b1, c1: the fresh samples with scratches; a2, b2, c2: the samples after the test of 96 h; a3, b3, c3: the samples after the test of 168 h)

g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP乳液涂膜阻抗值仍高达$8.7\times10^9\ \Omega\cdot cm^2$。以上表明，量子点修饰能够提高g-$C_3N_4$@$Fe_2O_3$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。

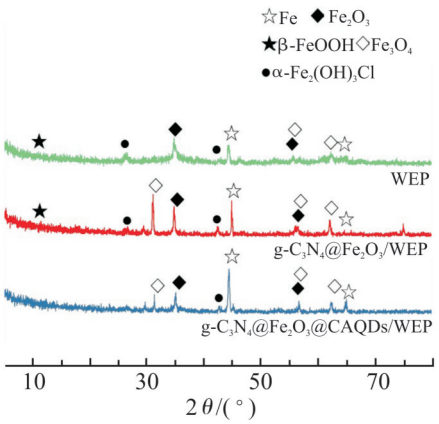


Fig. 12 XRD patterns of surface of Q235 coated with different coatings after 90 d of exposure to 3.5% NaCl solution

采用盐雾测试分别监测了WEP、g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP和经量子点修饰的g-C_3N_4@Fe_2O_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-C_3N_4@Fe_2O_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-C_3N_4@Fe_2O_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β-FeOOH和明显的α-$Fe_2(OH)_3Cl$的特征峰，含g-C_3N_4@Fe_2O_3的涂层抑制了α-$Fe_2(OH)_3Cl$的形成，并形成了明显的惰性保护层Fe_2O_3和Fe_3O_4，经量子点修饰后g-C_3N_4@Fe_2O_3的涂层基本看不到β-FeOOH和α-$Fe_2(OH)_3Cl$的特征峰，惰性保护层Fe_2O_3和Fe_3O_4峰明显，且Fe特征峰最强[22,23]。经量子点修饰后g-C_3N_4@Fe_2O_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-C_3N_4@Fe_2O_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Cl^-，O_2，H_2O易穿透涂层腐蚀金属；对于g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP涂层，由于g-C_3N_4@Fe_2O_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-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP涂层，由于g-C_3N_4@Fe_2O_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-C_3N_4纳米片和零维Fe_2O_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Fe_2O_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[24]。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

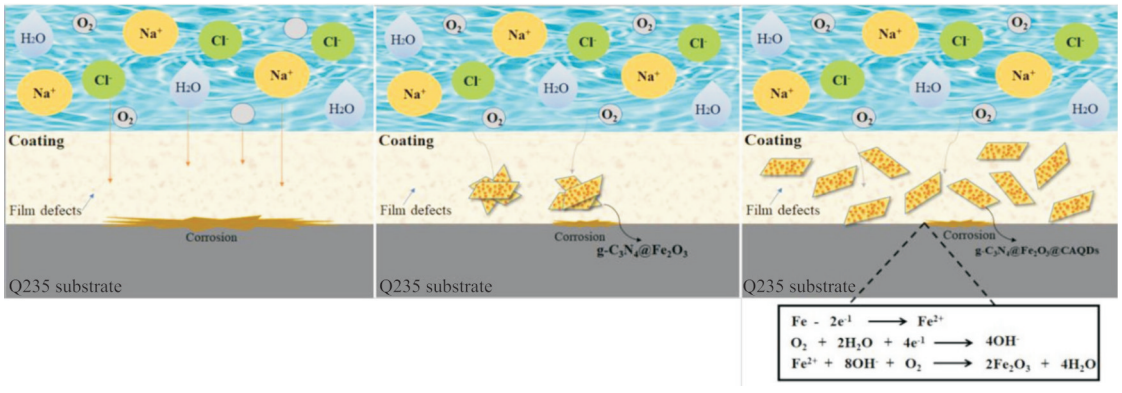


Fig. 13 Corrosion protection mechanism of g-C_3N_4 @Fe_2O_3@CAQDs/WEP

g-C_3N_4@Fe_2O_3纳米杂化材料和柠檬酸碳量子点溶液。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 rGO and 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- α- 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+} inlivingcells[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_2O_3 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_3N_4@Fe_2O_3 Composite Particles and Their Application in Waterborne Epoxy-Acrylate Emulsions

Xifang Chen[1,2], Yuling Xiao[1], Rujia Liu[1], Kai Zhang[1]

(*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_3N_4@Fe_2O_3 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_2O_3 particles were successfully loaded onto g-C_3N_4 nanosheet, and the dispersion of the obtained g-C_3N_4@Fe_2O_3 composites by the modification of quantum dots in the waterborne epoxy-acrylate emulsions is improved greatly compared with that of g-C_3N_4 and g-C_3N_4@Fe_2O_3. The value of $|Z|_{0.01Hz}$ of the g-C_3N_4@Fe_2O_3/WEP modified with quantum dots coating is 1.5×10^{10} $\Omega\cdot cm^2$ after 1 d immersion in 3.5% NaCl solution, and is still 8.7×10^{9} $\Omega\cdot cm^2$ 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_3N_4@Fe_2O_3 /WEP modified with quantum dots coating has little level of rusting spots and blistering density.

Keywords: g-C_3N_4@Fe_2O_3 composite particles; quantum dots; waterborne epoxy-acrylate emulsions; anticorrosion