

# 辐射/光引发二氧化碳自由基配位实现 低碳高效金属铜抗氧化技术

黄博能 姜志文 马骏

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 230026)

**摘要** 金属铜具有优异的导电性、导热性和延展性,被广泛应用于日常生活和传统工业生产领域,并在新一轮能源革命中发挥重要作用。然而,纯铜材料极易被氧化,应用过程中的各种腐蚀导致了不可避免的性能降低和严重的经济损失。本文报道了一种通过多种辐射/光引发(紫外、可见光、电子束和高能 $\gamma$ 射线)二氧化碳阴离子自由基( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ )与金属铜表面进行配位,构筑钝化层来制备抗氧化铜材料的低碳高效新思路。该新型防腐技术可以在保持铜导电导热性的同时,赋予其在多种环境下的抗氧化性能。区别于传统防腐技术,该技术无需高温高压,并大大降低电能消耗和环境污染。此外,该技术可以利用自然光处理各种尺寸和形状的铜材料,并可利用工业电子束实现快速、大规模的抗氧化铜制备。

**关键词** 金属铜,光诱导,抗氧化技术,二氧化碳阴离子自由基

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2022-0135

## Highly efficient oxidation resistance of copper via radiation/light-powered bidentate binding of carbon dioxide anion radicals

HUANG Boneng JIANG Zhiwen MA Jun

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 230026, China)

**ABSTRACT** Owing to its electrical and thermal conductivities and ductility, copper metal is extensively used in daily life and conventional industrial production. Moreover, it plays an essential role in the new energy revolution. However, copper materials are highly susceptible to oxidation and various types of corrosion during application, which inevitably lead to performance degradation and severe economic losses. This study reports a novel strategy for preparing antioxidant copper materials by coordinating photo-induced carbon dioxide anion radicals ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ), which are generated by ultraviolet (UV), visible, electron beam, and high-energy  $\gamma$ -rays, with metallic copper surfaces to construct an anti-corrosive binding layer. This novel anti-corrosion technique maintains the electrical and thermal conductivities of copper, while introducing anti-corrosive properties in diverse environments. Compared with conventional anti-corrosion strategies, this technique does not require a high temperature and pressure, and significantly reduces power consumption and environmental pollution. Additionally, the technique is applicable to various sizes and shapes of copper materials and enables the rapid, large-scale preparation of anti-corrosive copper using industrial electron beams.

**KEYWORDS** Copper, Light-powered, Anti-oxidation technique, Carbon dioxide anion radicals

**CLC** TL13

基金资助: 国家自然科学基金(22006067、11975122、21906083)资助

收稿日期: 初稿 2022-12-13; 修回 2022-12-16

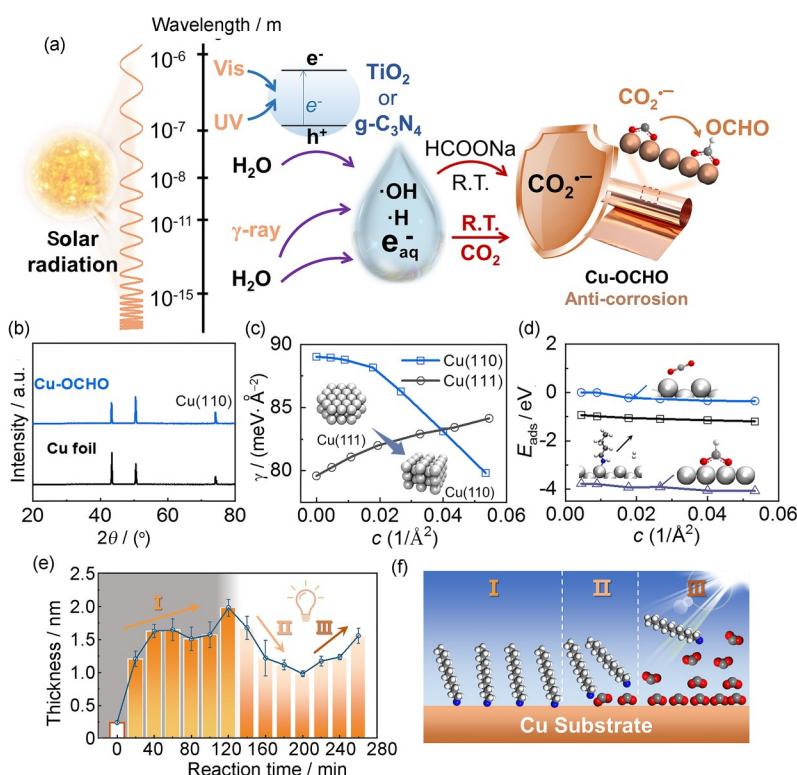
Supported by National Natural Science Foundation of China (22006067, 11975122, and 21906083)

Received 13 December 2022; accepted 16 December 2022

金属铜是人类使用最早,也是当前应用最多的有色金属之一。凭借其优异的导电性、导热性和延展性,铜被广泛应用于国民经济的诸多行业中。在过去几十年中,铜消耗量随着经济技术的发展急剧增加,2021年已达约 $2.5 \times 10^{13}$  kg。然而,铜材料易被氧化,在海水、盐雾、碱性等复杂环境中,氧化现象还会被电化学过程所加速。氧化腐蚀严重降低了材料的导电性能和使用寿命,并大大增加了其使用成本和安全隐患。因此,如何实现铜材料的抗氧化是一项长期存在的挑战,并具有难以估量的实际价值。现有铜材料抗氧化技术主要有表面涂覆、电化学防护和化学钝化等。表面涂覆多采用咪唑、多元醇、硫醇、长链胺基与长链羧酸等修饰铜材料,近期还发展出二维石墨烯<sup>[1]</sup>或氮化硼纳米片涂层,短期内能够明显提高铜在热氧化环境中的稳定性。然而,表面涂覆会不可避免地发生涂层损伤和脱落,严重限制使用寿命,且形成的局部缺陷会加速界面

腐蚀。电化学防护则是在铜表面镀锡、锌、镍等,可通过牺牲阳极法进一步延长防腐时效,但镀层会降低铜的本征导电和导热性能。化学钝化是工业上目前最为常用的方法之一。传统铬酸盐工艺可实现铜材料的长期防腐且成本较低,但环境危害极大,已被逐步禁用。所以,如何开发一种低成本、可规模化且低碳绿色的铜抗氧化技术一直是亟待解决的难题。

$\text{CO}_2^-$ 是一种高活性、多用途的自由基,已广泛应用于有机合成<sup>[2]</sup>、修复<sup>[3]</sup>、生物防治<sup>[4]</sup>和 $\text{CO}_2$ 还原<sup>[5]</sup>等领域。如图1(a)所示。本文首先通过多种光诱导甲酸根或者二氧化碳转化为二氧化碳阴离子自由基( $\text{CO}_2^-$ ),而后吸附在表面重构的金属铜表面,并以\*OCHO构型与铜表面形成配位结构,最终形成钝化层来实现防腐铜的制备。结合自由基产生的普适性,该光诱导防腐过程扩展至可见光、紫外光、X射线和 $\gamma$ 射线等多种应用场景。



**图1** (a)光诱导二氧化碳自由基构筑铜表面防腐层示意图;(b)处理前后铜箔的XRD谱图;(c)不同浓度十二胺吸附后 $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Cu}(110)$ 的表面能;(d)不同浓度 $\text{CO}_2$ 、十二胺、OCHO基团在 $\text{Cu}(110)$ 表面的吸附能;(e)光照与非光照条件下,铜箔表面高度变化曲线;(f)其表面吸附过程示意图

**Fig.1** (a) Schematic illustration of photo-induced generation of  $\text{CO}_2^-$  and surface coordination; (b) XRD patterns of bare and treated Cu foils; (c) calculated surface energies  $\gamma$  of DA-terminated  $\text{Cu}(111)$  and  $\text{Cu}(110)$  as a function of the DA concentration; (d) adsorption energies  $E_{\text{ads}}$  of  $\text{CO}_2$ , DA, and OCHO groups as a function of their concentrations on  $\text{Cu}(110)$ . Time-resolved AFM height curve (e), and schematic illustration (f) of Cu surfaces during no-light and visible light irradiation experiments

本工作通过电子顺磁共振(EPR)谱图证实了体系内 $\text{CO}_2^-$ 的光引发生成,并利用X射线衍射(XRD)谱和原子力显微镜(AFM)监测到铜表面的晶面重

构和钝化层的形成过程,表面增强拉曼和热红/热质联用等表明了钝化层中OCHO与铜的配位构型。与甲酸钠钝化类似,光诱导防腐的铜表面重构被首先

观察到(图1(b)),理论计算也证实十二胺在Cu(110)重构中具有重要意义(图1(c))。第一性原理计算进一步发现 $\text{CO}_2^-$ 在铜表面的吸附能约比十二胺低2.8 eV,且最优构型为\*OCHO(图1(d))。为深入阐释防腐机理,本文采用原子力显微镜监测反应过程中铜表面形貌变化。光照前后铜表面层发生明显变化,表面高度从1.98 nm先降低后升高。上述结果说明,光诱导过程中,光照形成的 $\text{CO}_2^-$ 逐渐取代光照前铜表面重构所吸附的十二胺,并最终形成较为致密的防腐层(图1(e~f))。

光诱导防腐策略能有效提高铜材料在盐碱等多种腐蚀环境的抗氧化性,且不会影响其本征导热与导电性能。如图2所示,各种光源下制备的防腐铜Cu-OCHO在0.1 mol/L NaOH、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、

50 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}$ 和5% NaCl溶液等多种强腐蚀条件下均显示出了优异而持久的抗氧化能力。以碱性条件为例,未处理铜箔在NaOH中浸泡24 h后表面完全氧化变黑,而Cu-OCHO的表面则仍能保持明亮的金属光泽,微观形貌中也没有观察到氧化物的形成(图2(a)),且经光诱导防腐处理后,铜材料均能保持良好的导电性(图2(b))。更重要的是,延长腐蚀至31 d后,光诱导防腐铜的电导率仍维持在 $5.5 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ 左右,导热系数为 $383 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,体现了防腐层优异的结构稳定性(图2(b~d))。理论计算也显示出OCHO构型与铜表面之间的配位作用将阻碍各种腐蚀物种( $\text{O}_2$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ )向铜表面下的扩散和进一步反应,印证了配位构型在铜表面具有防腐性能和化学稳定性(图2(e~f))。

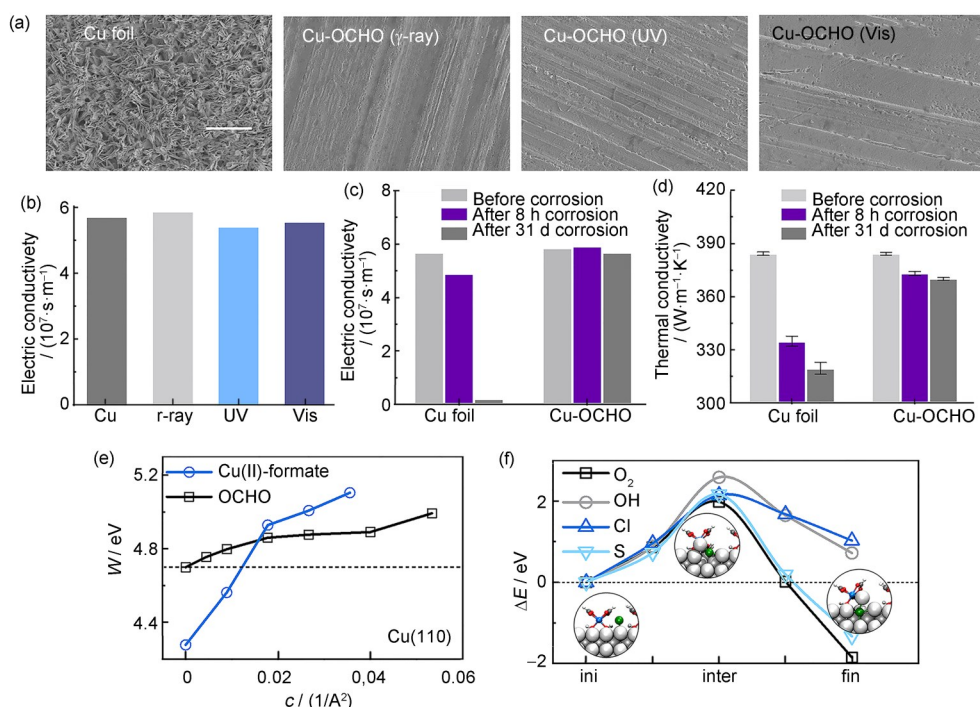


图2 (a)在0.1 mol/L NaOH溶液中浸泡24 h后,处理前后铜箔表面的SEM图片;(b)处理前后铜箔的电导率;在0.1 mol/L NaOH溶液中浸泡一段时间后,处理前后铜箔的电导率(c)和导热系数(d);(e)处理前后铜箔表面的功函数 $W$ 与OCHO浓度的变化曲线;(f)不同腐蚀物种通过防腐层扩散的最低能量路径

Fig.2 (a) SEM images of Cu foil and Cu-OCHO after immersion in 0.1 mol/L NaOH solution for 24 h; (b) electric conductivity of Cu foil and Cu-OCHO; (c) electric and (d) thermal conductivities of Cu foil and Cu-OCHO before and after corrosion in 0.1 mol/L NaOH at room temperature; (e) work functions  $W$  of bare Cu(110) and carboxylated Cu(110) as a function of the OCHO concentration; (f) calculated minimum energy pathways for several corrosive species ( $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ , and  $\text{S}$ ) to diffuse through the carboxylation layer of Cu(110)

最后本工作还设计了两种制备Cu-OCHO的规模化方案,如图3所示。第一种是自然钝化,将铜基材暴露在户外阳光环境下,可以以相对较低的能量和成本轻松实现表面钝化防腐,且不限铜材的尺寸和形状。第二种是电子束连续钝化,使用200 keV低能电子束源,可在90 s内生产10 m长的防腐铜箔,整个过程快速稳定。两种规模化方式均能够在

铜材料表面构筑较为均一的防腐层,在NaOH溶液腐蚀实验后没有发现明显缺陷。该防腐技术还可以通过高能射线电离二氧化碳直接引入 $\text{CO}_2^-$ ,实现低碳高效的新型防腐铜制备策略。因此,这项工作不仅提出了光诱导实现金属铜表面钝化的新思路,还为低成本、规模化制备抗氧化铜开辟了新路径,同时也为二氧化碳的利用和转化提供了一种新方向。

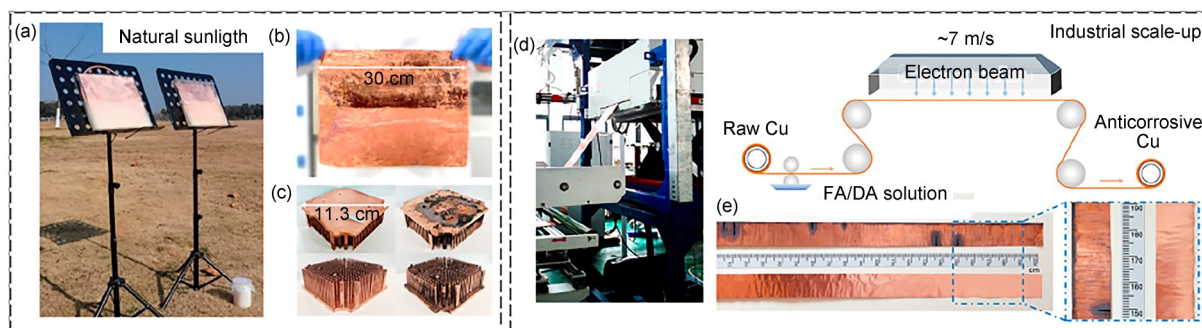


图3 (a)自然钝化装置示意图;铜箔中处理与未处理部分(b)及处理前后铜散热器(c)在0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡16 h 的光学图片;电子束连续钝化设备及示意图(d)及处理前后铜箔在0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡16 h 的光学图片(e)

Fig.3 Optical images of (a) natural sunlight irradiation device; (b) treated Cu foil, and (c) treated Cu heat sink immersed in 0.1 mol/L NaOH solution for 16 h; (d) optical image and schematic illustration of continuous fabrication by electron beam; (e) optical image of treated Cu foil

**作者贡献声明** 黄博能和姜志文撰写了本文主要内容,马骏是本文的构思者及负责人,并对文章进行了统筹修改和指导。全体作者都阅读并同意最终的文本。

该研究论文已在 *ACS Materials Letters* 期刊发表<sup>[6]</sup>。

#### 参考文献

- 1 Cui C L, Lim A T O, Huang J X. A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, **12**(9): 834-835. DOI: 10.1038/nnano.2017.187.
- 2 Hendy C M, Smith G C, Xu Z H, *et al.* Radical chain reduction via carbon dioxide radical anion ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143** (24): 8987-8992. DOI: 10.1021/jacs.1c04427.
- 3 Chen G D, Hanukovich S, Chebeir M, *et al.* Nitrate removal via a formate radical-induced photochemical process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(1): 316-324. DOI: 10.1021/acs.est.8b04683.
- 4 Seo H, Katcher M H, Jamison T F. Photoredox activation of carbon dioxide for amino acid synthesis in continuous flow[J]. *Nature Chemistry*, 2017, **9**(5): 453-456. DOI: 10.1038/nchem.2690.
- 5 Conway B E, Bockris J O, Vijn A K. Modern aspects of electrochemistry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, **120**(4): 148C. DOI: 10.1149/1.2403817.
- 6 Jiang Z W, Yu M L, Cao S Y, *et al.* Durable oxidation-resistance of copper via light-powered bidentate binding of carbon dioxide anion radicals[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, **4**(10): 1967-1975. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.2c00624.



第一作者:黄博能,男,1993年出生,2016年6月于湖北科技学院获学士学位,目前为南京航空航天大学硕士研究生,主要研究方向为辐射法铜抗氧技术, E-mail: huangbn@nuaa.edu.cn

First author: HUANG Boneng (male) was born in 1993, and obtained his bachelor's degree from Hubei Science and Technology University in June 2016. Now he is a graduate student at Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, majoring in the research of copper antioxidant technology by radiation method, E-mail: huangbn@nuaa.edu.cn



共同第一作者:姜志文,男,1993年出生,2021年6月于中国科学技术大学获得博士学位,博士后,主要从事二氧化碳辐射还原机理研究, E-mail: jiangzhiwen@nuaa.edu.cn

Co-first author: JIANG Zhiwen (male) was born in 1993, and obtained his doctoral degree from University of Science and Technology of China in June 2016, postdoctoral researcher, mainly engaged in research of the mechanism of carbon dioxide radiation reduction



通信作者:马骏,男,1986年出生,2016年于巴黎萨克雷大学获博士学位,教授,博士生导师,主要从事材料的辐射化学研究, E-mail: junma@nuaa.edu.cn

Corresponding author: MA Jun (male) was born in 1986, and obtained his doctoral degree from Université Paris-Saclay, professor, doctoral supervisor, mainly engaged in radiation chemistry research of materials, E-mail: junma@nuaa.edu.cn