

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20240196

## 用于金属腐蚀探测的荧光探针研究进展

朱琦, 丁超凡, 闫俊丽, 张涛  
(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:** 传统的金属腐蚀探测手段存在操作复杂、不能实时探测、价格昂贵等缺点,而荧光探针具有灵敏度高、结构简单、无损探测、原位探测、实时探测等优点,是一种有前景的金属早期腐蚀探测方法,可在金属早期腐蚀阶段自主指示涂层损伤和金属腐蚀。根据金属的腐蚀过程综述了荧光探针探测腐蚀的原理,将其分为对pH敏感、对金属离子敏感、对涂层损伤敏感3类,这些探针能根据pH变化、金属离子存在和涂层损伤显示荧光反应,作为腐蚀开始的早期预警。总结了不同种类荧光探针的应用场景和优缺点,最后对荧光探针探测技术的发展前景进行了展望。

**关键词:** 荧光;探针;腐蚀探测;金属;涂层

中图分类号: TG 174 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)08-0093-12

## Research Progress of Fluorescent Probes for Metal Corrosion Detection

ZHU Qi, DING Chao-fan, YAN Jun-li, ZHANG Tao

(School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHU Qi, E-mail: zhuqi@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The traditional methods of metal corrosion detection have the disadvantages of complex operation, inability to perform real-time monitoring, and high costs, while the fluorescent probe has the advantages of high sensitivity, simple structure, non-destructive detection, in-situ detection, real-time detection, etc. It is a promising method for monitoring the early corrosion of metal, which can independently indicate the coating damage and metal corrosion in the early corrosion stage of metal. The principle of fluorescent probe in monitoring corrosion were reviewed according to the corrosion process of metal, and the fluorescent probes were classified into three categories: pH-sensitive, metal ion-sensitive, and coating damage-sensitive, which display fluorescent reaction according to the change in pH, the presence of metal ions, and the damage of coatings as an early warnings of the beginning of corrosion. The application scenarios, advantages, and disadvantages of different types of fluorescent probes were summarized, and finally, the development prospects of fluorescent probe monitoring technology were predicted.

**Key words:** fluorescence; probe; corrosion detection; metal; coating

金属腐蚀是指金属材料受到周围介质的化学作用而受到损坏,会导致金属材料的综合性能和功能严重退化,甚至会严重威胁机械结构安全、生命安全、生态环境及经济发展等<sup>[1]</sup>。文献[2]指出,中国每年的腐蚀成本约为2.1万亿元,约占国内生产总值的3.34%。防护涂层是防止金属腐

蚀的主要手段,广泛应用于多个行业。这些涂层有效地保护金属免受环境退化及腐蚀性介质的侵害。然而,长期的阳光照射、酸性气体或液体侵蚀以及外部机械压力会导致涂层的降解和裂缝的形成,从而使其失去屏蔽效果,使底层金属或合金暴露于腐蚀环境中。腐蚀过程可导致金属离

收稿日期: 2024-10-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3710904); 国家自然科学基金资助项目(52371057, U21A2045); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2302004)。

作者简介: 朱琦(1983—),男,江苏镇江人,东北大学教授,博士生导师。

子的释放并引起局部 pH 的变化. 在水相中, 腐蚀增加了阳极区金属离子的浓度, 并提高了阴极表面氢氧根离子 ( $\text{OH}^-$ ) 的浓度. 此外, 在酸性条件下, 氢离子 ( $\text{H}^+$ ) 的浓度会显著下降. 这些 pH 的变化进一步削弱了金属的稳定性, 伴随而来的是点蚀、裂纹的形成以及金属厚度的显著减少. 在腐蚀初期, 若未检测到且未及时采取维护措施, 生产设备异常停机可能导致经济损失, 并可能引发灾难性事故. 目前市售商品的保护涂层中, 金属涂层界面的腐蚀往往处于隐蔽状态, 直到肉眼可见的锈迹或坑洞形成. 因此, 早期探测保护膜下腐蚀, 对于预防重大工程故障和延长防护膜的有效使用寿命至关重要. 传统腐蚀检测手段如超声<sup>[3]</sup>、热成像<sup>[4]</sup>、射线照相<sup>[5]</sup>、电化学<sup>[6]</sup>等存在成本高、不能实时探测、灵敏度不高、不能适用于大型工件的监测等问题. 近年来, 荧光探针技术在腐蚀领域得到了极大关注, 通过将探针与涂层结合, 可以在金属腐蚀早期发出荧光信号, 从而实现简单、可视、无损、准确和实时的腐蚀探测.

本文聚焦于荧光技术在腐蚀探测方面的研究进展, 介绍了基于不同荧光探针的探测涂层, 并对其进行了系统性概述, 这些涂层根据探测原理不同可分为 3 种机制: pH 敏感型、对金属离子

敏感型和涂层本身敏感型. 通过分析典型案例, 本文深入探讨了荧光探针的添加方式及其对探测灵敏度的影响, 旨在为利用荧光探针腐蚀探测技术提供借鉴与参考.

## 1 用于监测金属早期腐蚀阶段的 pH 敏感荧光探针

### 1.1 金属腐蚀机理

金属腐蚀主要分为化学腐蚀和电化学腐蚀, 当金属发生早期腐蚀 (如点蚀) 时会导致金属表面 pH 的局部变化 (图 1a<sup>[7]</sup>), 在腐蚀环境的阴极区域, 外部的氧气和水分子或腐蚀介质中的  $\text{H}^+$ , 通过涂层的孔洞或裂缝渗透, 与金属基体接触, 并从金属表面的阳极处获得电子. 在腐蚀过程中, 局部区域的碱性会随着  $\text{OH}^-$  的积累或  $\text{H}^+$  的消耗而动态变化, 从而逐渐提高 pH. 根据腐蚀介质的酸性, 阴极区域可以发生以下还原反应:



阳极区域的反应如下:



式中, M 为金属离子.

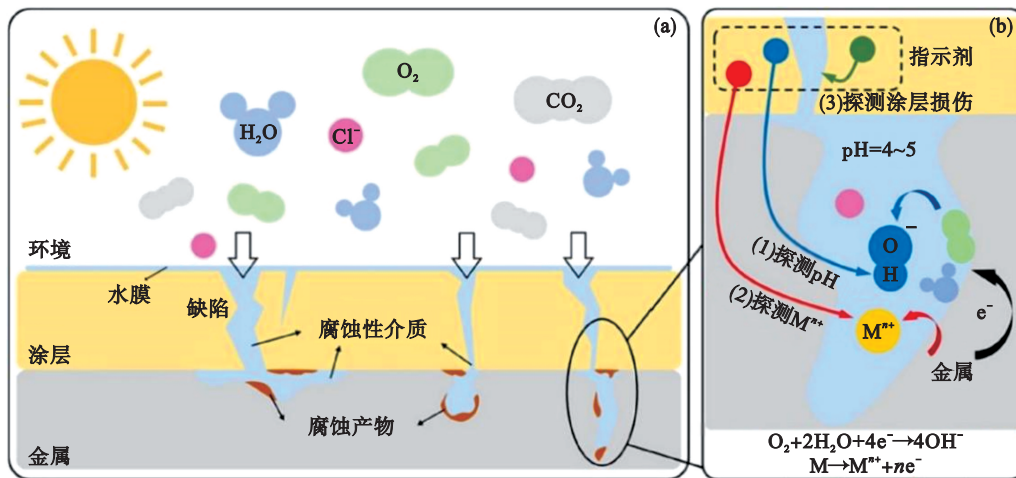


图 1 金属腐蚀机制与探测机制<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Mechanisms of metal corrosion and detection<sup>[7]</sup>

(a)—金属腐蚀机制; (b)—探测金属腐蚀的机制.

由于阴极区域 pH 因  $\text{OH}^-$  的积累而上升, 因而可以通过 pH 探测来间接判断腐蚀的开始. pH 荧光探针中对 pH 变化敏感的物质, 在特定的 pH 范围内产生显著的比色或荧光变化, 这些变化在可见光或紫外光 (UV) 照射下尤为明显. 因此, 有学者<sup>[8-21]</sup>利用酚酞、罗丹明 B 衍生物、FD1 等多种 pH

荧光探针, 制备了用于探测金属腐蚀早期阶段的 pH 敏感涂层, 这些涂层有对碱性环境敏感型和对酸性环境敏感型.

图 1b 为 3 种机制的金属腐蚀探测: ①局部 pH 的探测: 腐蚀过程会导致局部 pH 的变化, 通过涂层中的 pH 敏感荧光探针可以产生相应的比色信

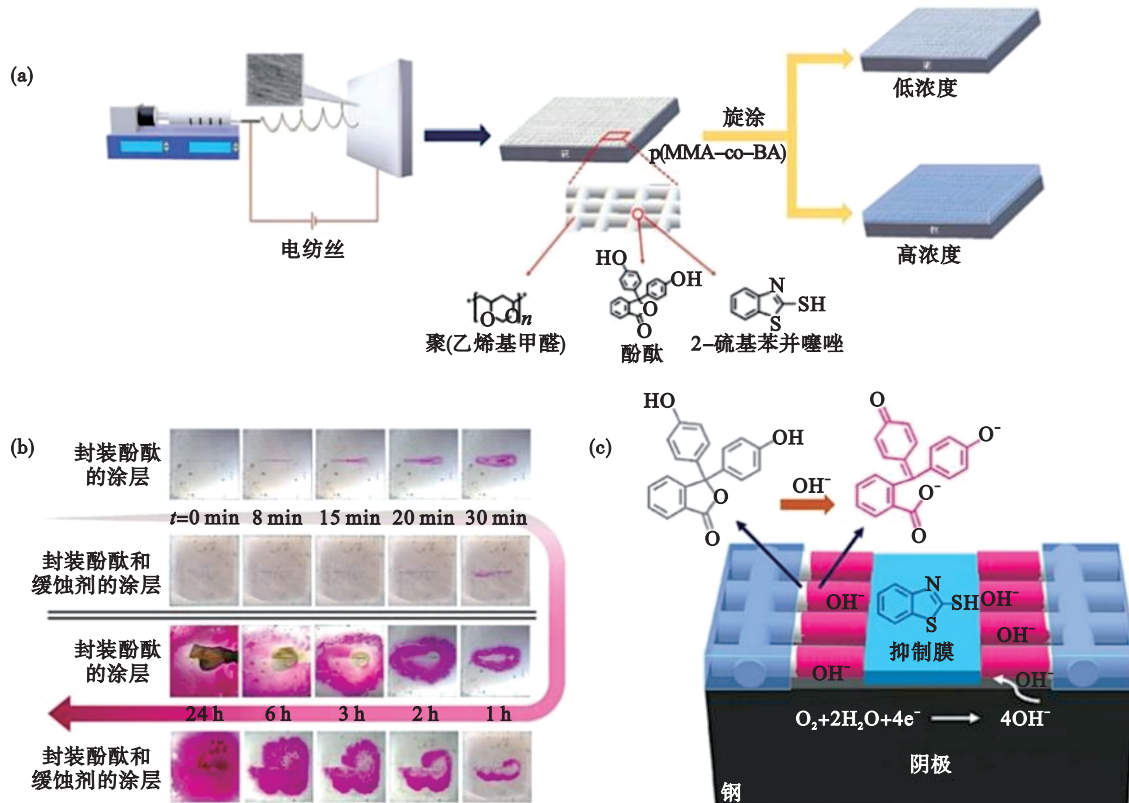
号或荧光信号;②金属离子的探测:腐蚀过程中产生的金属离子会通过涂层缺陷渗透,与金属离子敏感荧光探针结合,从而产生可被探测的比色信号或荧光信号;③涂层损伤的探测:涂层的损伤通常伴随原位微胶囊的破裂,这些微胶囊内含有诱导发射的荧光探针,从而导致荧光信号的出现.

### 1.2 对碱性环境敏感的 pH 荧光探针

可用于碱性环境腐蚀探测的 pH 荧光探针包括酚酞(PhPh)<sup>[8-13]</sup>、溴麝香草酚蓝<sup>[12,14]</sup>、香豆素衍生物<sup>[15-16]</sup>、Zr-MOF@CD<sup>[17]</sup>等.PhPh<sup>[9,13]</sup>是一种常见的酸碱指示剂,其有效的 pH 响应区间为 8~10.当 pH 处于这一范围时,因去质子化所导致的内部结构变化使其颜色从无色转变为红色.Zhang 等<sup>[12]</sup>在透明的丙烯酸涂层中引入了 PhPh 或溴麝香草酚蓝作为 pH 荧光探针.当涂层下的金属开始腐蚀时,蚀坑区域的 pH 会发生变化,这种变化促使荧光探针的颜色发生改变,从而可以有效地探测金属的早期腐蚀.Salaluk 等<sup>[8]</sup>采用 PhPh 作为 pH

指示剂,随着不锈钢腐蚀的发生,pH 上升,涂层颜色逐渐变化为粉红色,这种无色到粉红色的比色变化指示了腐蚀的开始及其严重程度(见图 2b),同时封装了缓蚀剂的涂层腐蚀速率显著降低.

由于 PhPh 容易与涂层中某些树脂(如环氧树脂)反应从而破坏涂层,因此现在某些学者使用纳米容器对 PhPh 进行包覆.如 Galvão 等<sup>[11]</sup>、Maia 等<sup>[9]</sup>和 Calle 等<sup>[10]</sup>使用 SiNC 纳米容器包覆 PhPh 并将其加入到涂层中有效地限制了 PhPh 在极端 pH 条件下的渗漏,还确保了涂层(尤其是其耐腐蚀性能)不受影响.SiNC-PhPh 涂层能在腐蚀开始前通过变色指示铝合金和镁合金的腐蚀.由于镁合金的腐蚀活性更高,同时镁合金反应产生的 pH 也更高,从而使更多游离 OH<sup>-</sup> 的聚集与 PhPh 反应,因此镁合金涂层的显色能力强于铝合金涂层.PhPh 等荧光探针对于碱性敏感的范围有限(pH=8~10),而且 PhPh 还存在着荧光效率不高、颜色退化等问题,因此商用化价值不高.



注:p(MMA-co-BA)为聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯

图 2 负载酚酞和缓蚀剂的涂层的腐蚀抑制与预警机制<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Corrosion inhibition and early warning mechanism of coatings loaded with phenolphthalein and corrosion inhibitors<sup>[8]</sup>

(a) —涂料设计方案;(b) —腐蚀传感涂层表面随浸泡时间  $t$  的变化情况;(c) —双功能涂层工作机理.

香豆素衍生物<sup>[15-16]</sup>相比于 PhPh 具有较高的荧光量子产率和较好的光稳定性,适用于长期探测和预警.Fan 等<sup>[17]</sup>以香豆素为核制备了核壳微

球并将其嵌入到环氧树脂中,由于钢的阴极区域发生腐蚀产生的 OH<sup>-</sup> 会与香豆素反应,因此在涂层的划痕处可以观察到明显的荧光.Liu 等<sup>[15]</sup>利

用香豆素 120 在  $\text{pH} > 11$  时会产生荧光信号猝灭的原理,将其添加到涂料中通过无荧光信号反馈来探测金属基材的腐蚀;该研究还发现随着涂层厚度的增加,荧光发射强度会降低,因此需要平衡涂层厚度和腐蚀信号强度之间的关系.此外,由于荧光信号容易受到可见光的干扰,加之荧光探针需要特定波长的紫外光进行激发,这都使荧光探针的应用受到限制.

Fan 等<sup>[17]</sup>合成了一种对 pH 响应的复合材料

(Zr-MOF@CD),当  $\text{pH} > 9$  时,荧光颜色由蓝色变为黄色,实现对涂层损伤和金属腐蚀的预警.当涂层受到轻微损伤的时候,在涂层损坏的区域可以持续观察到蓝色荧光,一旦划痕严重到足以暴露金属基材,腐蚀原电池中的氧化还原反应产生  $\text{OH}^-$  将导致  $\text{pH}$  升高,从而发射出黄色荧光(见图 3b~图 3g).此外,Zr-MOF@CD 还有望作为纳米容器用于负载缓蚀剂,开发出具有荧光预警与自主修复双功能的涂层,在工业应用中具有较大的价值与市场潜力.

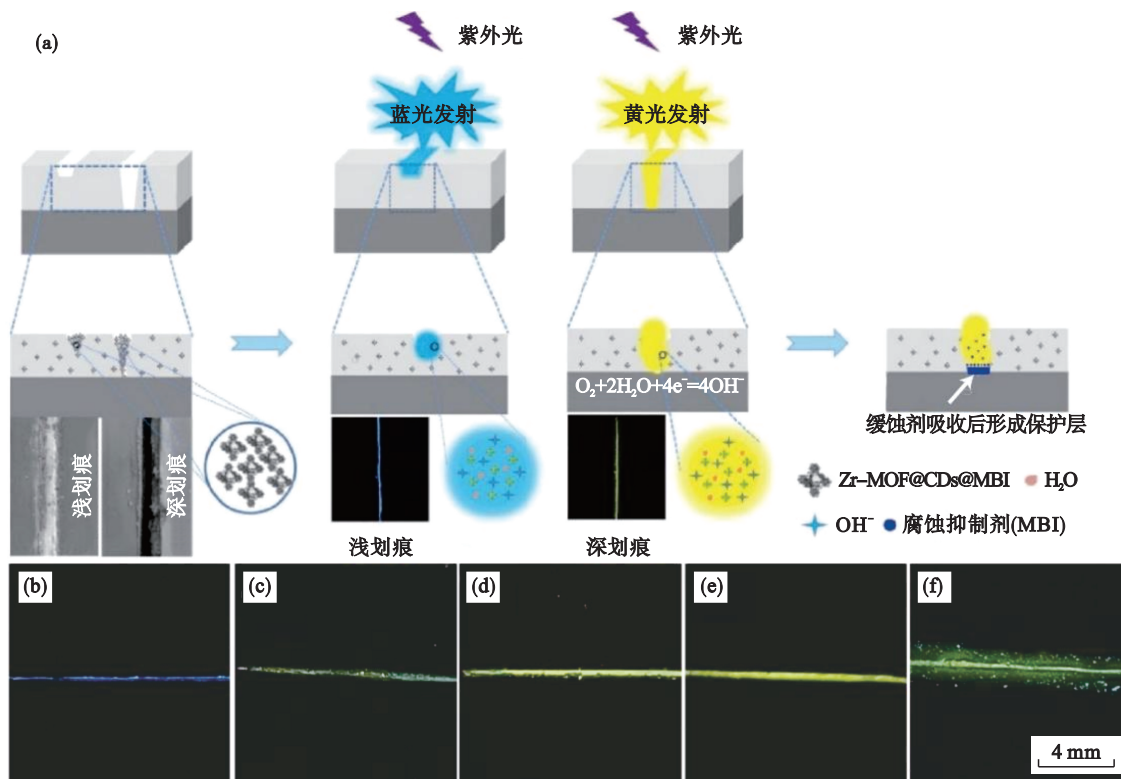


图 3 负载 Zr-MOF@CD@MBI 纳米填料的智能涂层在金属腐蚀中的损伤预警与修复机制<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Damage warning and repair mechanism of intelligent coating loaded with Zr-MOF@CD@MBI nanofillers in metal corrosion<sup>[17]</sup>

- (a) —涂层损伤预警(浅划痕)和及时报告/修复金属腐蚀(深划痕)的智能涂层示意图;  
(b) —浸泡 1 h; (c) —浸泡 6 h; (d) —浸泡 12 h; (e) —浸泡 24 h; (f) —浸泡 48 h.

### 1.3 对酸性环境敏感的 pH 荧光探针

可用于酸性环境腐蚀探测的荧光探针包括荧光素钠<sup>[18]</sup>、{螺[1H-异吲哚-1,9'-(9H)噻吩]3(2H)-酮,3',6'-双(二乙基氨基)-2-[(1-甲基乙基亚甲基)氨基]}(FD1)<sup>[19-20]</sup>、[(E)-N-(1H-吡唑-3-基)-1-(4-(1,2,2-三苯基乙烯基)苯基)甲烷胺](TPM)<sup>[21]</sup>、香豆素 120<sup>[15]</sup>等.酸性环境主要通过以下方式产生:本身就是酸性溶液环境和金属离子水解产生氢离子而形成的区域酸性环境.Pidaparti 等<sup>[18]</sup>使用荧光素钠作为荧光染料探测腐蚀过程,pH 的变化会导致荧光染料的荧光强度变化,从而可根据颜色的变化判断腐蚀是否发生,

但是这种颜色的变化不明显,导致荧光素钠的检测限很高,精度和灵敏度都很低.Augustyniak 等<sup>[20]</sup>使用 FD1 作为荧光探针去探测铝的早期腐蚀,铝的早期腐蚀表现形式为蚀坑,在蚀坑附近阳极发生氧化反应从而导致局部 pH 降低,而 FD1 在酸催化下水解成罗丹明 B 胍(RBH),随后质子化成其荧光开环形式.如图 4c 和图 4d 所示,填充了 FD1 的环氧涂层在紫外光的照射下能够感知铝腐蚀阳极部位,产生橙色荧光斑点.

Liu 等<sup>[15]</sup>利用香豆素 120 作为荧光探针在  $\text{pH} > 11$  和  $\text{pH} < 4$  时会产生荧光信号猝灭,实现了对酸性环境和强碱性环境的同时监测,但是灵敏度有

限.Su等<sup>[21]</sup>设计了一种新型聚集诱导发射光源TPM,在酸性介质中表现出了敏感的“荧光开启”效应,可用于在紫外光的照射下以目视距离观察

金属早期腐蚀阶段,并提出该种TPM有望开发出对Cl<sup>-</sup>敏感的荧光探针,用于追踪涂层腐蚀过程中扩散的Cl<sup>-</sup>.

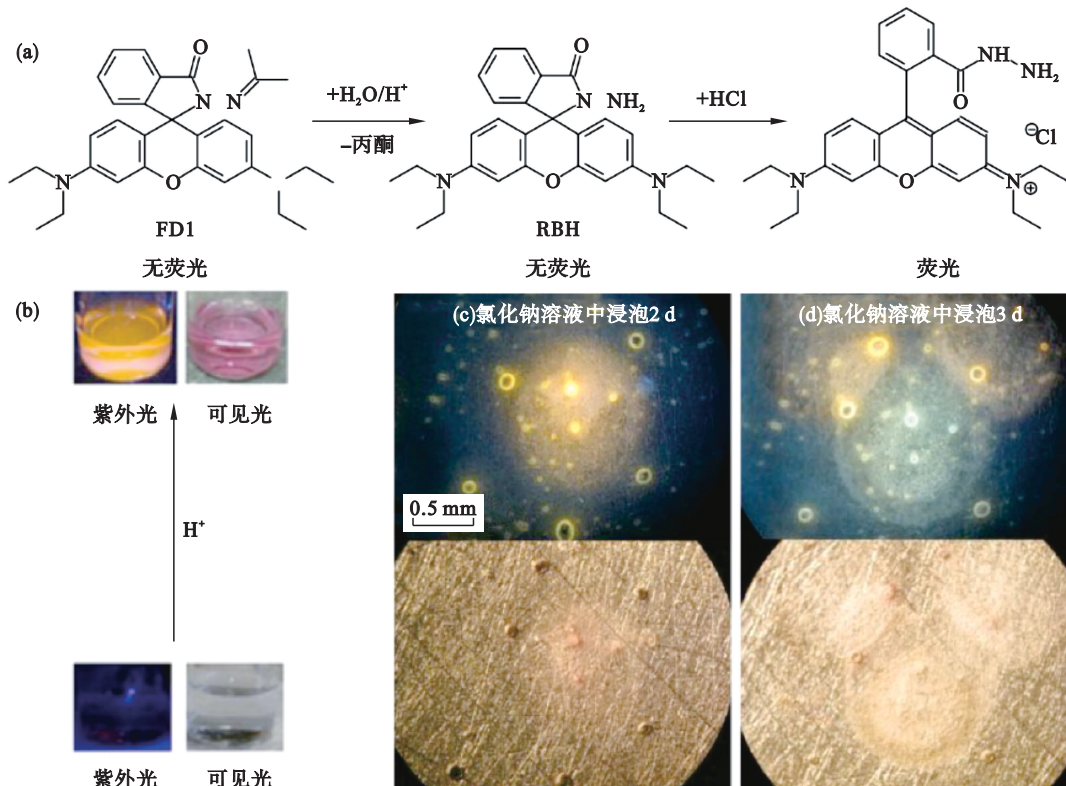


图4 FD1在酸性环境下的荧光机制、荧光发射和含FD1的透明环氧涂层的Al 1052在3.5%NaCl溶液中浸泡不同天数后的图像<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Fluorescence mechanism and fluorescence emission of FD1 in acidic environments and images of FD1-containing transparent epoxy-coated Al 1052 after immersion in 3.5% NaCl solution for different days<sup>[20]</sup>

(a)—在低pH下FD1的荧光机制; (b)—酸性环境下的FD1在510 nm波长光激发下的荧光发射; (c)—浸泡2 d; (d)—浸泡3 d.

## 2 用于探测金属早期腐蚀的金属离子敏感荧光探针

金属离子敏感型荧光探针是指与金属离子结合后发生荧光变化的物质.与pH敏感涂层不同,金属离子敏感涂层可用于直接探测因腐蚀而释放的金属离子,从而能够直观地定位腐蚀区域.此外,这种直接检测金属离子的方法有效避免了环境中酸性工业废气等对pH的影响,从而确保涂层在腐蚀探测中的准确性.得益于这些特性,通过选择对金属离子敏感的荧光探针,可以合成更为精确的腐蚀传感涂层.目前这种方法的局限性在于这些荧光探针只依赖于特定金属,而不能普遍适用.

### 2.1 对Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>敏感的荧光探针

近些年来,国内外学者对铁的早期腐蚀的研

究较多,其中对Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>敏感的pH荧光探针包括聚酰胺650(PA650)<sup>[22]</sup>、菲罗啉(Phen)<sup>[23-26]</sup>、1,10-菲-5-胺(APhen)<sup>[27-28]</sup>、NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>上转换发光纳米探针@六偏磷酸钠(UCNPs@SHMP)<sup>[29]</sup>、RBA/LDHs<sup>[30]</sup>、8-羟基喹啉<sup>[31]</sup>、罗丹明B衍生探针(Rxbxja)<sup>[32]</sup>、四苯乙烯衍生物(TPEPy)<sup>[33]</sup>、罗丹明衍生物<sup>[34]</sup>、碳点(CDs)<sup>[35]</sup>、碳点-磺基水杨酸(CDs-SSA)<sup>[36]</sup>、碳点-1,10-菲-5-胺(CDs-Aphen)<sup>[37]</sup>、负载罗丹明B的金属有机框架(RhB@MOFs)<sup>[38]</sup>等.这些荧光探针分为荧光增强型和荧光猝灭型.

#### 2.1.1 荧光增强型探针

荧光增强型探针在与金属离子络合时表现出明显的荧光增强.预警用荧光探针应用最简单的方法就是将荧光探针嵌入到金属耐蚀涂层中.

1,10-菲罗啉(Phen)是一种常见的Fe<sup>2+</sup>荧光探针,文献[23-26]中使用纳米容器对Phen进行封装后加入到涂层中,一旦涂层损伤而发生腐

蚀,Phen 分子释放并与划痕界面周围产生的  $\text{Fe}^{2+}$  发生反应,从而在受损区域内形成明显的橙红色;同时,Phen 分子在裸露的钢表面上形成致密的薄膜,从而有效防止基材的进一步腐蚀.Cheng 等<sup>[23]</sup>通过在介孔多巴胺纳米颗粒(MPDA)上负载 Phen 构建了荧光探针,其显色原理如图 5a 所示.将 MPDA 掺入环氧树脂涂层(EP)中并涂覆在钢材表面,随着在环境中放置时间的延长,钢材逐渐变成红色,颜色逐渐加深(图 5b),但是肉眼无法观察到明显的腐蚀产物.在涂层表面引入划痕时,最初在紫外光的照射下能观察到明显的发光,随着浸泡时间的延长,在紫外光和自然光下都能逐渐观察到明显的红色腐蚀信号(图 5c).此外,一些学者使用 1,10-菲罗啉的衍生物 APhen 监测  $\text{Fe}^{2+}$  的含量.Liu 等<sup>[28]</sup>使用腐蚀探针(APhen)接枝到聚合物主链(PMTG)中进行腐蚀损伤报告.Liu 等<sup>[27]</sup>构建了一种含有 APhen 分子的 pH 敏感壳聚糖/精氨酸@ $\text{CaCO}_3$ (CA@Ca)微容器,该微容器可以对 pH 的变化作出有效反应从而释放

出 APhen.APhen 的显色效果与荧光增强原理与 Phen 并无明显差异.除了 Phen 等,罗丹明衍生物也可以用作  $\text{Fe}^{2+}$  荧光探针.Dhole 等<sup>[34]</sup>使用罗丹明衍生物对环氧树脂进行改性并进行腐蚀预警,将改性树脂均匀涂覆在钢样品表面作为保护层,涂层在浸泡 50 d 后出现了荧光斑点,这主要是因为改性树脂与  $\text{Fe}^{2+}$  形成荧光络合物.使用 1,10-菲罗啉(Phen)<sup>[23-26]</sup>作为铁的早期腐蚀预警荧光探针有一定的优势,研究者将其与一些材料进行复合实现了多样性的功能.但是这种探针存在不容忽视的缺点,如 Phen 与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成螯合物,其颜色与铁的腐蚀产物( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )颜色十分接近,容易造成干扰.由于 Phen 为有机物,某些环境(强酸、强碱等)会影响其稳定性与可靠性,从而影响腐蚀预警的灵敏度与可靠性,而  $\text{Fe}^{2+}$  的化学性质通常不如  $\text{Fe}^{3+}$  稳定,容易被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,从而影响预警精度.此外,溶液中可能存在的其他配位金属离子也会影响 Phen 对  $\text{Fe}^{2+}$  的检测精度.

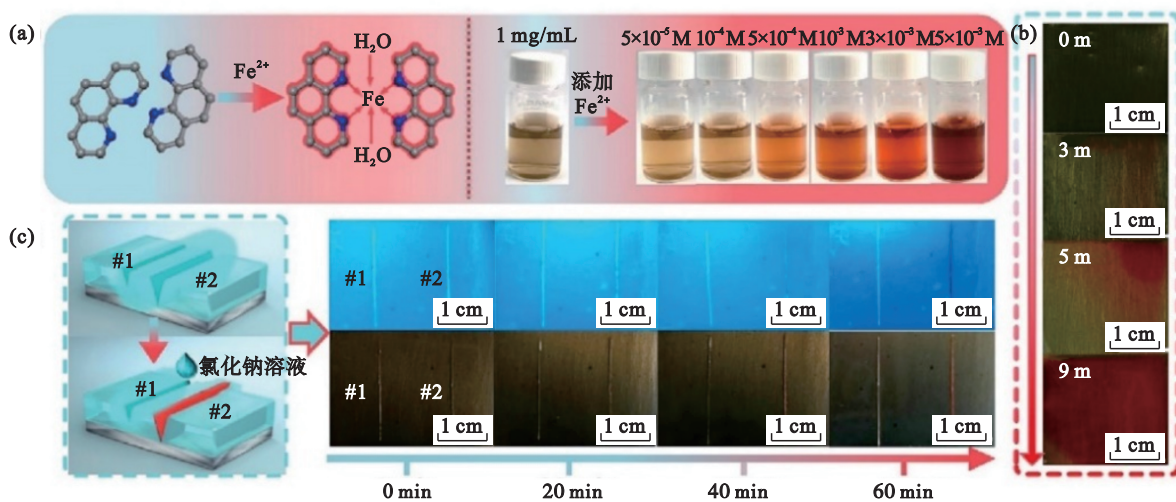


图 5 Phen 与  $\text{Fe}^{2+}$  反应机理及其对涂层样品性能的影响<sup>[23]</sup>

Fig. 5 Reaction mechanism of Phen with  $\text{Fe}^{2+}$  and its effect on properties of coated samples<sup>[23]</sup>

(a)—Phen 与  $\text{Fe}^{2+}$  反应机理及不同浓度下颜色变化; (b)—涂层样品环境放置 9 个月后的照片;

(c)—紫外光和可见光下的性能示意图及划痕照片.

$\text{Fe}^{3+}$  通常由  $\text{Fe}^{2+}$  氧化生成.Roshan 等<sup>[31]</sup>利用低浓度的 8-羟基喹啉(8-HQ)在环氧树脂涂层中用作荧光探针,其中 8-HQ 对铁腐蚀过程中产生的  $\text{Fe}^{3+}$  敏感并与之反应生成蓝色荧光复合物.但是直接将荧光探针掺杂到涂层中会导致其过早地暴露在复杂的腐蚀环境中,容易受到涂层或者腐蚀介质的影响而过早地、错误地进行预警甚至失去预警功能.Wang 等<sup>[32]</sup>制备了二氧化硅纳米颗

粒支撑的探针(S-Rxbxja),二氧化硅可以保护探针免受暴露并且在腐蚀发生时进行释放,S-Rxbxja 在遇到  $\text{Fe}^{3+}$  后会由乳白色变为深红色(图 6).Lyu 等<sup>[30]</sup>将罗丹明 B 酰基肼(RBA)加载到层状双氢氧化物(LDHs)之间,LDHs 结构可以保护 RBA 免于过早暴露于腐蚀环境中并避免荧光猝灭.当涂层破损时,RBA 会被释放出来与  $\text{Fe}^{3+}$  反应呈现明显的亮红色(图 7).

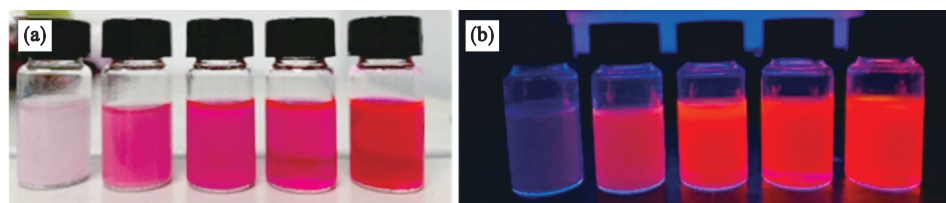


图 6 在不同光源下激发不同含量 Fe<sup>3+</sup> 的 S-Rxbxja 乙醇溶液<sup>[32]</sup>  
 Fig. 6 Excitation of ethanol solutions of S-Rxbxja different contents of Fe<sup>3+</sup> under different light sources<sup>[32]</sup>  
 (a)—自然光; (b)—紫外光.

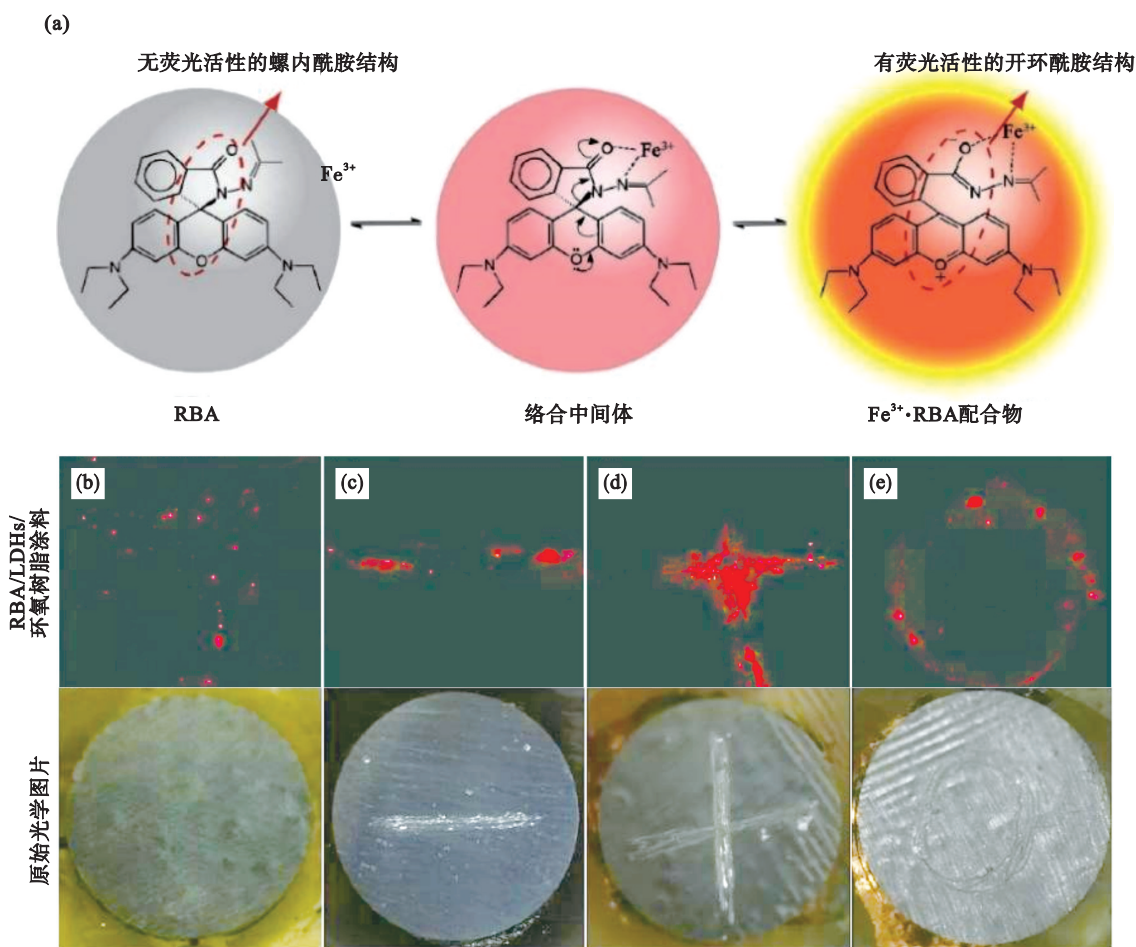


图 7 RBA 荧光开关机制及涂层腐蚀检测性能<sup>[30]</sup>  
 Fig. 7 RBA fluorescence switching mechanism and coating corrosion detection performance<sup>[30]</sup>  
 (a)—荧光开关机制; (b)—无划痕; (c)—“—”形划痕; (d)—“X”形划痕; (e)—“O”形划痕.

### 2.1.2 荧光猝灭型探针

与荧光增强型探针相反,荧光猝灭型探针在与金属离子络合时表现出明显的荧光减弱.应用于荧光猝灭的探针主要有聚酰胺 650(PA650)<sup>[22]</sup>, UCNPs@SHMP<sup>[29]</sup>, RhB@MOFs<sup>[38]</sup>, TPEPy<sup>[33]</sup>, CDs<sup>[35]</sup>, CDs-APhen<sup>[37]</sup>, CDs-SSA<sup>[36]</sup>等.

Xiao 等<sup>[22]</sup>利用商用 PA650 的发光性质检测环氧树脂涂层的损伤程度,腐蚀过程中产生 Fe<sup>3+</sup>会和 PA650 形成 PA650-Fe<sup>3+</sup>络合物<sup>[39]</sup>,从而引起荧光强度的降低或荧光猝灭.当腐蚀性物质通过

损坏区域到达钢基材时,环氧涂层的荧光会猝灭.Song 等<sup>[29]</sup>制备了 UCNPs@SHMP 荧光探针,利用六偏磷酸盐残余的磷酸基团与铁离子的络合反应改变了稀土离子周围的配位环境,当铁离子捕获能量时,上转换发光材料的荧光强度降低,表现为绿色荧光减弱或猝灭现象.Jiao 等<sup>[38]</sup>将 RhB 嵌入双金属 Ni-Zn 框架中合成了双功能纳米探针(RhB@MOFs),并将探针加入到聚合物树脂中制备了复合涂层.一旦涂层损伤,纳米探针在紫外线的激发下发出增强的橙红色荧光,随着表

面损伤的进一步恶化,涂层与钢材的界面处将出现界面腐蚀,RhB对 $\text{Fe}^{3+}$ 的特异性识别会启动离子识别诱导猝灭效应,从而通过明显的荧光猝灭现象实现对界面腐蚀反应的可视化.此外,Guo等<sup>[33]</sup>利用腐蚀过程中产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 螯合到TPEPy中的吡啶基团导致荧光猝灭,以此报告金属的早期腐蚀.

Liu等<sup>[35]</sup>制备了CDs,利用CDs表面的活性基团能促进CDs在铁板上形成吸附膜以抑制了铁的腐蚀,并且CDs可以有效地发射荧光.随着腐蚀程度的增加,由于CDs表面的羟基与 $\text{Fe}^{3+}$ 络合产生荧光猝灭从而实现对铁的腐蚀监测.Ma

等<sup>[37]</sup>利用CDs和Aphen合成了一种新型复合物(CDs-Aphen).在自然光下CDs-Aphen随着钢板在酸液中浸泡时间的增加,颜色变化更加明显,这主要是因为Aphen与 $\text{Fe}^{2+}$ 螯合后变为亮红色,在紫外光的照射下, $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 的过程中CDs-Aphen复合物对 $\text{Fe}^{3+}$ 进行响应并表现出荧光猝灭效应(图8).Wu等<sup>[36]</sup>合成了一种具有磺基水杨酸修饰的新型碳点配合物(CDs-SSA),使钢板的耐腐蚀性能得到了很大的提升,并且CDs-SSA可以对 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 都发生络合反应,产生显著的荧光猝灭效应.

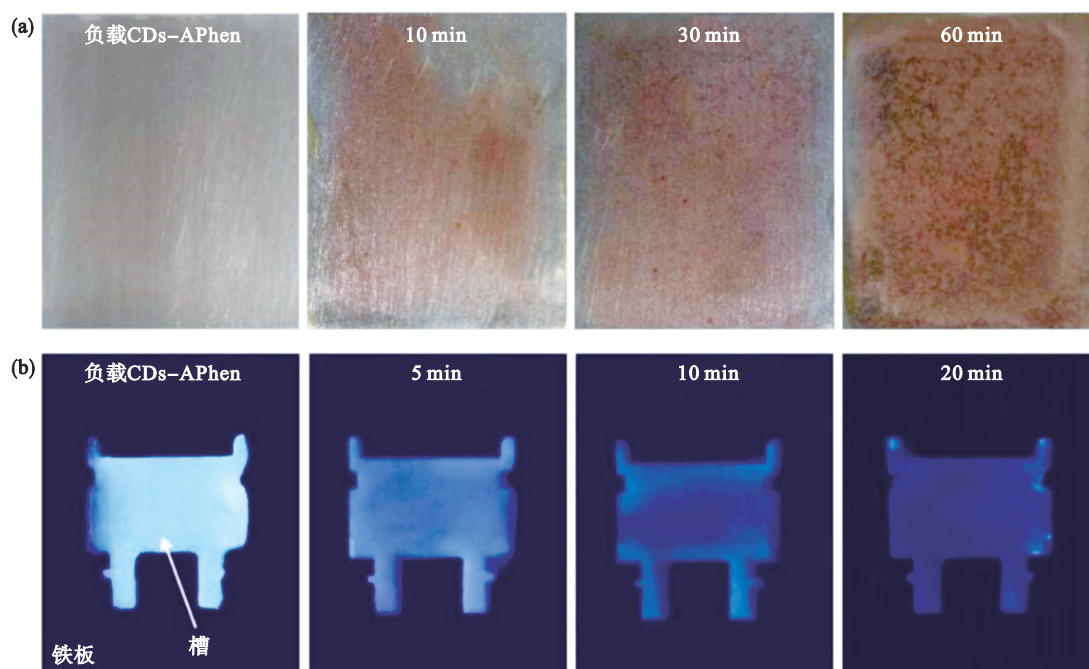


图8 负载CDs-Aphen的Q235钢在HCl溶液中浸泡后的光学与紫外线图像<sup>[37]</sup>

Fig. 8 Optical and UV images of Q235 steel loaded with CDs-Aphen after immersion in HCl solution <sup>[37]</sup>

(a)—光学图像; (b)—紫外图像.

目前已经有很多利用荧光猝灭效应作为预警功能的探针,但是不管从目视的直观感受上还是检测的精度上来说,猝灭型探针有很多问题.比如探针不能实时且持续地对金属进行监测,在检测精度上远不如荧光增强型探针.在复杂的腐蚀环境(如强酸、强碱等)中,探针有可能提前失效,这会让使用者产生误判.此外,不同荧光信号的波长对背景光的抗干扰能力不一样,处于可见光波段的光更容易受到干扰,同时光观测需要特定波长的紫外光激发,这在实际应用中可能不方便.

## 2.2 对 $\text{Al}^{3+}$ 敏感的荧光探针

8-羟基喹啉(8-HQ)经常用于金属腐蚀预警领域,在2.1.1节中提到,8-HQ会与 $\text{Fe}^{3+}$ 结合形成

荧光螯合物,8-羟基喹啉会和 $\text{Al}^{3+}$ 结合生成Al-HQ发出荧光.吴松林等<sup>[40]</sup>利用8-羟基喹啉和 $\text{Al}^{3+}$ 敏感的特性探测铝的早期腐蚀.Hu等<sup>[41]</sup>制备了铈/8-羟基喹啉(Ce-HQ)混合复合物,利用涂层降解产生的 $\text{Al}^{3+}$ 通过置换反应取代Ce-HQ络合物的 $\text{Ce}^{3+}$ ,形成荧光Al-HQ络合物.Li等<sup>[42]</sup>制备了8-HQ负载多孔微球(8-HQ@pTMPTA),将 $\text{Al}^{3+}$ 水溶液加入后,混合溶液表现出较大的荧光强度,这与8-HQ/ $\text{Al}^{3+}$ 络合物的形成有关.当涂层受到损伤时,含有8-HQ@pTMPTA微球的涂层显示出了对铝合金早期腐蚀荧光预警的功能(图9).8-HQ对多种金属离子敏感,当被用作铝合金的腐蚀预警探针时会存在异质离子干扰的问

题.8-HQ为有机化合物,在复杂的腐蚀环境下会失效、不稳定等.Fan等<sup>[43]</sup>合成了铝基金属有机框架与罗丹明B(Zr-MOF@RhB),在铝合金发生腐蚀产生 $Al^{3+}$ 时,Zr-MOF@RhB在490 nm处的发射光大大增强.Meng等<sup>[44]</sup>利用基于二醛纤维素的新型探针(DAC-SD-NA)作为荧光探针,来检测溶液中的 $Al^{3+}$ ,当 $Al^{3+}$ 存在时,溶液由无色变为亮蓝色,并且该种探针只对 $Al^{3+}$ 有特定的响应,避免了其他金属离子的干扰,有望用于铝合金早期腐蚀预警探测.

### 3 用于探测涂层损伤的荧光探针

荧光探针中除了探测金属腐蚀区域的金属离子浓度和pH外,还可以通过监测涂层的损伤程度(孔洞、裂纹等)来实现金属早期腐蚀预警.用于探测 $Mg^{2+}$ 荧光探针的相关研究很少,有学者通过监测涂层损伤来实现镁合金的早期腐蚀预警.当涂层受到损伤时,涂层中的荧光探针便会释放出来,腐蚀溶液也渗透进去,此时荧光探针

便会发出预警.Ji等<sup>[45]</sup>以亚甲基二异氰酸酯(HDI)和四苯乙烯(TPE)的混合物为核,以聚丙烯腈(PAN)为壳制备了核壳纤维PAN@(HDI+TPE)作为探针.将该纤维加入环氧树脂涂层中,当纤维涂层受到损伤时(图10a),金属基体会暴露在腐蚀性的电解质当中,同时HDI和TPE被释放出来,HDI与水反应形成薄膜起到一定的保护作用(图10c),TPE则聚集到一起发出荧光预警(图10b).在NaCl溶液中分别浸泡1,5 h后,环氧树脂/PAN@(HDI+TPE)纤维涂层的划痕区域呈现微弱的蓝色预警,随着浸泡时间分别增加到30,120 h后,预警信号进一步增强.Cheng等<sup>[46]</sup>构建了纳米容器并将其与镁合金涂层进行复合,当涂层受损且腐蚀溶液填充到划痕上时,纳米容器释放出的2',7'-二氯荧光素(DCF)可以发出绿色荧光指示损伤部位.当腐蚀溶液渗透到镁合金基体时产生的碱性环境会使DCF内酯环中的C—O断裂,产生红色的DCF结构.涂层展现出红色局部腐蚀坑以警示镁合金的腐蚀.

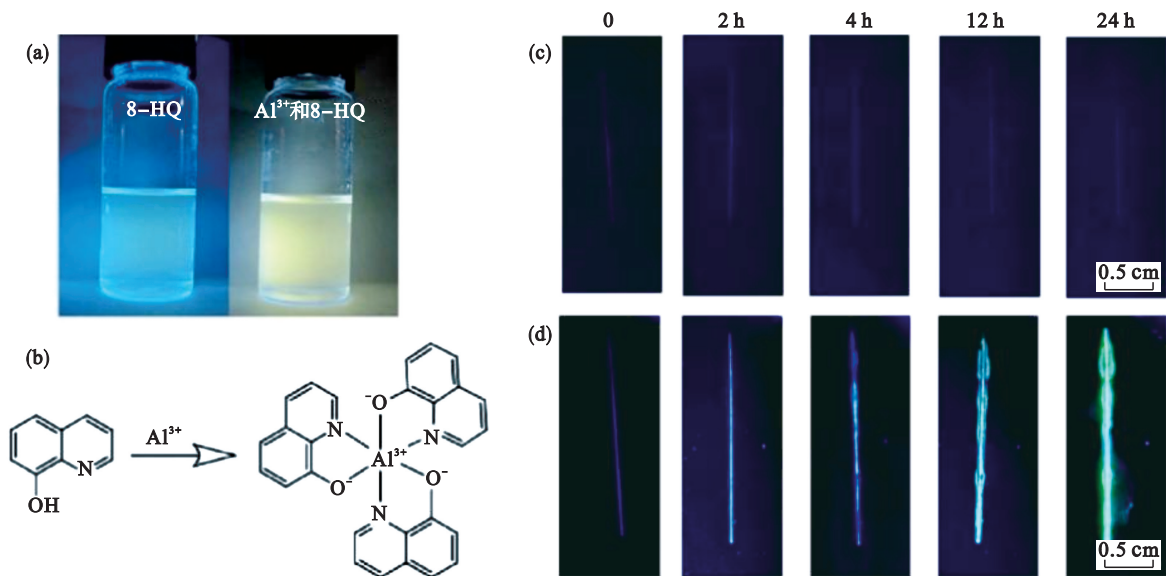


图9 8-HQ与铝离子的络合及含有不同浓度探针的涂层荧光预警性能<sup>[42]</sup>

Fig. 9 Complexation of 8-HQ with aluminum ions and fluorescence early-warning properties of coatings containing probes of different concentrations <sup>[42]</sup>

(a)—荧光图像;(b)—络合机理;(c)—探针质量分数为0;(d)—探针质量分数为7.5%.

涂层破损时除了水会渗透进去,腐蚀溶液(如:NaCl溶液)中的 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 也会渗透进去.Guo等<sup>[47]</sup>制备了含有异硫氰酸荧光素(FITC)的聚苯胺(PANi)纳米胶囊FITC@PANi,一旦涂层破损或者被盐溶液浸透时,钠离子会穿透裂纹与聚苯胺反应将胶囊打开,使胶囊里面的荧光探针释放

出来,在紫外光的照射下会发出明显的绿色荧光预警信号,预示着涂层失效和金属即将发生腐蚀.Lin等<sup>[48]</sup>使用硫酸奎宁作为荧光材料制备了荧光探针,实时监测混凝土结构和水泥砂浆中的 $Cl^-$ 浓度.由于 $Cl^-$ 对涂层和金属的穿透破坏能力强,因此相关研究有望用于在海水腐蚀环境中监

测金属的腐蚀.

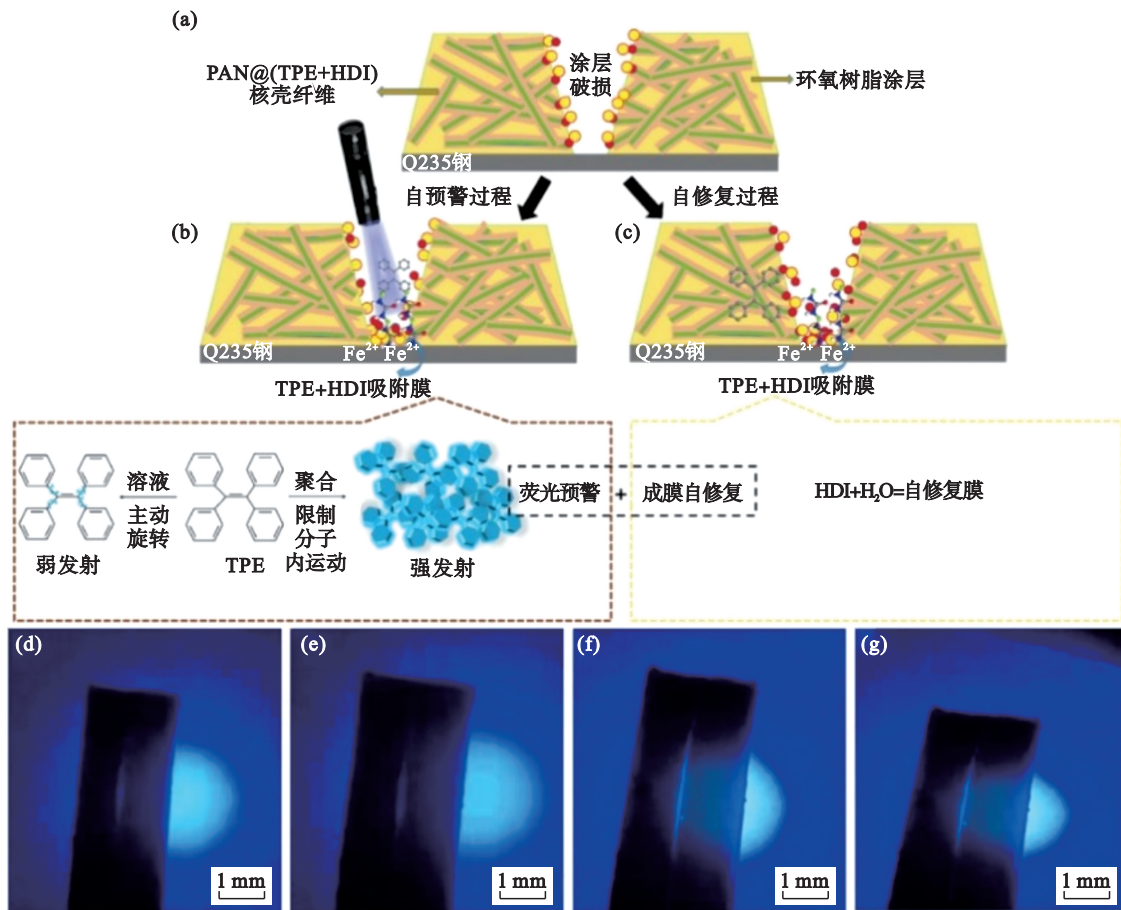


图 10 环氧树脂/PAN@(HDI+TPE)纤维涂层的自预警与自修复机制及涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的图像<sup>[46]</sup>

Fig. 10 Mechanism of self-warning and self-repair of epoxy/PAN@(HDI+TPE) fiber coatings and images of coatings after immersion in 3.5 wt% NaCl solution for different duration<sup>[46]</sup>

(a)—纤维涂层示意图; (b)—自预警机制; (c)—自修复机制; (d)—1 h; (e)—5 h; (f)—30 h; (g)—120 h.

## 4 结 语

对 pH 敏感荧光探针的研究应该关注其灵敏度和精度,当荧光探针与涂层结合时,应该注意荧光探针与涂层之间的反应,避免探针灵敏度降低和探针失效.通过将探针加入到纳米容器中提高其稳定性,避免了探针过早地与涂层接触导致失效,同时可通过调控纳米容器的种类与厚度去控制探针的释放,间接地调控荧光预警的灵敏度.

对金属离子敏感荧光探针的研究更应该关注其金属离子的特异选择性和抗干扰能力,同时还要排除非腐蚀反应产生的杂质离子、涂层本身、外界产物等引起的干扰.对于铁离子敏感的荧光探针,荧光增强型比荧光猝灭型更加普适、实用,从对比度和分析效率来说前者更强,在复杂环境中荧光探针提前猝灭的问题也需要解决.

对铜、铝、镁等离子敏感的荧光探针研究相对较少,实用性较差.

用于探测涂层损伤的荧光探针主要通过涂层破损时与水或腐蚀介质发生反应实现预警,并能在金属还未发生腐蚀时就产生预警信号,具有一定的前瞻性.通过控制荧光探针的结构、含量或者涂层的性质(厚度、种类等)有望显著改变荧光探针的灵敏度.涂层的透明度对于荧光信号的捕捉极为重要,市售的很多涂层透光性能差影响腐蚀观察,导致漏判或者误判.因此如何对有色涂料进行早期腐蚀探测是尚待解决的问题.

### 参考文献:

- [1] Li X G, Zhang D W, Liu Z Y, et al. Materials science: share corrosion data [J]. *Nature*, 2015, 527(7579): 441-442.
- [2] Hou B R, Li X G, Ma X M, et al. The cost of corrosion in China [J]. *NPJ Materials Degradation*, 2017, 1(1): 4.
- [3] Gao T F, Sun H, Hong Y Q, et al. Hidden corrosion

- detection using laser ultrasonic guided waves with multi-frequency local wavenumber estimation [J]. *Ultrasonics*, 2020, 108: 106182.
- [4] Marinetti S, Vavilov V. IR thermographic detection and characterization of hidden corrosion in metals: general analysis [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 865–872.
- [5] Jamshidi V, Davarnejad R. Simulation of corrosion detection inside wellbore by X-ray backscatter radiography [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, 145: 116–119.
- [6] Van Ede M C, Fichtner A, Angst U. Nondestructive detection and quantification of localized corrosion rates by electrochemical tomography [J]. *NDT & E International*, 2024, 142: 103005.
- [7] Xiao H W, Wang Y J, Gu L, et al. Smart sensing coatings for early warning of degradations: a review [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 177: 107418.
- [8] Salaluk S, Auepattana-Aumrung K, Thongchaivetcharat K, et al. Nanonetwork composite coating for sensing and corrosion inhibition [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(20): 2001073.
- [9] Maia F, Tedim J, Bastos A C, et al. Nanocontainer-based corrosion sensing coating [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(41): 415502.
- [10] Calle L M, Li W. Handbook of smart coatings for materials protection [M]. Cambridge: Elsevier, 2014: 370–422.
- [11] Galvão T L P, Sousa I, Wilhelm M, et al. Improving the functionality and performance of AA2024 corrosion sensing coatings with nanocontainers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 526–538.
- [12] Zhang J, Frankel G S. Corrosion-sensing behavior of an acrylic-based coating system [J]. *Corrosion*, 1999, 55(10): 957–967.
- [13] Maia F, Tedim J, Bastos A C, et al. Active sensing coating for early detection of corrosion processes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(34): 17780–17786.
- [14] Lee T H, Song Y K, Park S H, et al. Dual stimuli responsive self-reporting material for chemical reservoir coating [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 1327–1335.
- [15] Liu G, Wheat H G. Use of a fluorescent indicator in monitoring underlying corrosion on coated aluminum 2024–T4 [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(4): C160–C166.
- [16] Wang J P, Wang J K, Zhou Q, et al. Adaptive polymeric coatings with self-reporting and self-healing dual functions from porous core-shell nanostructures [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(4): 1700616.
- [17] Fan D H, Li L J, Qi K, et al. pH-responsive fluorescent metal-organic framework as a functional nanofiller for smart coatings [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(30): 11887–11896.
- [18] Pidaparti R M, Neblett E B, Miller S A, et al. Monitoring the corrosion process of Al alloys through pH induced fluorescence [J]. *Smart Materials and Structures*, 2008, 17(1): 015001.
- [19] Zhang M, Gao Y H, Li M Y, et al. A selective turn-on fluorescent sensor for FeIII and application to bioimaging [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48(21): 3709–3712.
- [20] Augustyniak A, Ming W H. Early detection of aluminum corrosion via “turn-on” fluorescence in smart coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 71(4): 406–412.
- [21] Su F F, Du X C, Shen T, et al. Aggregation-induced emission luminogens sensors: sensitive fluorescence ‘Turn-On’ response for pH and visually chemosensing on early detection of metal corrosion [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106122.
- [22] Xiao M D, Zhang Y M, Xiao X Z, et al. Autonomous damage detection of epoxy coatings enabled by clusteroluminescence of commercial polyamide 650 curing agent without external AIEgens [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155670.
- [23] Cheng L, Liu C B, Zhao H C, et al. Hierarchically self-reporting and self-healing photothermal responsive coatings towards smart corrosion protection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143463.
- [24] Wang J K, Ma L W, Chen Z B, et al. Multi-channel preparation and high-throughput screening of coating fillers with optimized corrosion sensing and inhibition properties for smart protective coatings [J]. *Corrosion Science*, 2023, 222: 111390.
- [25] Liu C B, Jin Z Y, Cheng L, et al. Synthesis of nanosensors for autonomous warning of damage and self-repairing in polymeric coatings [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(5): 3194–3204.
- [26] Cao L, Wang Q, Wang W, et al. Synthesis of smart nanofiber coatings with autonomous self-warning and self-healing functions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 27168–27176.
- [27] Liu T, Zhang D W, Ma L W, et al. Smart protective coatings with self-sensing and active corrosion protection dual functionality from pH-sensitive calcium carbonate microcontainers [J]. *Corrosion Science*, 2022, 200: 110254.
- [28] Liu C B, Wu H, Qiang Y J, et al. Design of smart protective coatings with autonomous self-healing and early corrosion reporting properties [J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109355.
- [29] Song L Y, Zhu Y B, Wang J F, et al. Inorganic phosphate regulated high luminescence NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> as an iron ion fluorescent nanoprobe [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 300: 122903.
- [30] Lyu J, Yue Q X, Ding R, et al. Intelligent anti-corrosion and corrosion detection coatings based on layered supramolecules intercalated by fluorescent off-on probes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 118: 309–324.
- [31] Roshan S, Sarabi Dariani A A, Mokhtari J. Monitoring underlying epoxy-coated St-37 corrosion via 8-hydroxyquinoline as a fluorescent indicator [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 880–888.
- [32] Wang Q, Song Y H, Liu Y, et al. Composite fluorescence probe towards a smart coating for early corrosion detection of carbon steel [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 972: 118641.
- [33] Guo H L, Zhu C J, Yuan Z H, et al. Facile hydrogels of AIEgens applied as reusable sensors for in situ and early warning of metallic corrosion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(6): 8530–8536.
- [34] Dhole G S, Gunasekaran G, Naik R, et al. Fluorescence based corrosion detecting epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105425.
- [35] Liu Z, Jia R N, Jian Y, et al. N-doped carbon dots as a multifunctional platform for real-time corrosion monitoring and inhibition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129499.
- [36] Wu S H, Wang J K, Liu T, et al. Sulfosalicylic acid

- modified carbon dots as effective corrosion inhibitor and fluorescent corrosion indicator for carbon steel in HCl solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 661: 130951.
- [37] Ma L W, Xu D, Wu S H, et al. Polyurethane coatings with corrosion inhibition and color-fluorescence damage reporting properties based on APhen-grafted carbon dots [J]. *Corrosion Science*, 2024, 232: 112038.
- [38] Jiao D Z, Liu C B, Qiang Y J, et al. Ni-Zn bimetal-organic framework nanopores reinforced polymeric coating to achieve dual-responsive warning of coating damage and interfacial corrosion [J/OL]. *Nano Materials Science*, 2024: [2024-07-10]. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.03.009>
- [39] Guo L L, Yan L R, He Y Y, et al. Hyperbranched polyborate: a non-conjugated fluorescent polymer with unanticipated high quantum yield and multicolor emission [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61 (29): e202204383.
- [40] 吴松林, 于美, 李松梅, 等. 基于 8-羟基喹啉荧光敏感化合物的铝合金腐蚀监测技术 [J]. *北京科技大学学报*, 2009, 31(8): 1013-1018.  
(Wu Song-lin, Yu Mei, Li Song-mei, et al. Fluorescent technology for corrosion prediction of aluminum alloys based on 8-hydroxy-quinoline [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2009, 31(8): 1013-1018.)
- [41] Hu Y F, Cao X K, Ma X Z, et al. A bifunctional epoxy coating doped by cerium (III)-8-hydroxyquinoline: early self-reporting and stimuli-responsive inhibition on corrosion of Al substrate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 182: 107616.
- [42] Li W, Tao J J, Chen Y X, et al. Porous microspheres with corrosion sensing and active protecting abilities towards intelligent self-reporting and anti-corrosion coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178: 107468.
- [43] Fan D H, Liu X B, Qi K, et al. A smart-sensing coating based on dual-emission fluorescent Zr-MOF composite for autonomous warning of coating damage and aluminum corrosion [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172: 107150.
- [44] Meng Z Y, Yin J, Li M X, et al. A novel schiff base-modified dialdehyde cellulose-based fluorescent probe for  $Al^{3+}$  and its application in environmental analysis [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43 (2): 2100608.
- [45] Ji X H, Duan J Z, Zhao X, et al. Application of AIE luminogen-loaded core-shell fibers in self-warning and self-healing polymer coatings with enhanced corrosion resistance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 182: 108213.
- [46] Cheng L, Jiao D Z, Cao L, et al. Fluorescein-loaded nanoflowers driven smart anticorrosion coating for hierarchically visually monitoring of early failure process [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 194: 108579.
- [47] Guo Z H, Li T, Chen T L, et al. Salt-gated releasing effect to open visual self-reporting/self-repairing function of coatings toward corrosion protection [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(12): 4738-4748.
- [48] Lin Z, Ouyang Q F, Guo C R, et al. Fluorescent probe-based fiber optic sensor for real-time monitoring of chloride ions in coastal concrete structures [J]. *Sensors*, 2024, 24 (12): 3700.