doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170508003

纳米颗粒增强 TiO₂ 涂层的制备及其防污性能

张彦彦^{1,2},赵文杰¹,周成旭³,吴英豪¹,曹辉亮²,崔平¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室、浙江省海洋材料与防护技术重点实验室,浙江宁波315201;2. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超细微结构国家重点实验室,上海200050;
 3. 宁波大学海洋学院,浙江宁波315211)

摘 要:为提高二氧化钛涂层的防污性能,采用 KH-550 硅烷改性锐钛矿型 TiO₂ 颗粒,并充分分散于二氧化钛凝胶涂 层中。通过降解亚甲基蓝溶液、细菌贴附试验、藻类贴附试验,分别评价了涂层的光催化性能、抗菌性能及抗藻类附 着性能,并利用激光共聚焦显微镜及扫描电子显微镜对藻类在涂层表面的附着情况进行分析。结果表明,添加 TiO₂ 纳米颗粒涂层的防污性能较未添加 TiO₂ 纳米颗粒涂层有较大程度的提高。添加粒径为 5~10 nm TiO₂ 颗粒的二氧 化钛涂层对小球藻、三角褐指藻及小新月菱形藻的附着降低率分别达到了 92.1%、71.5% 和 62.1%,相较于纯二氧化钛 涂层对 3 种藻类的附着降低率分别提高了 29.7%、68.4% 和 43.5%。TiO₂ 颗粒的加入可以有效地提高涂层的光催化性 能,光催化使得涂层具有亲水、抗菌及自清洁的性能进而有利于提高涂层的防污性能。

关键词: TiO₂; 硅烷改性; 二氧化钛涂层; 防污性能

中图分类号: 0643.36

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2017)06-0001-10

Preparation and Antifouling Performance of Nano-particle Reinforced TiO₂ Coating

ZHANG Yan-yan^{1,2}, ZHAO Wen-jie¹, ZHOU Cheng-xu³, WU Ying-hao¹, CAO Hui-liang², CUI Ping¹

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050; 3. School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang)

Abstract: To improve the antifouling performance of the titanium dioxide coating, TiO_2 particles were modified with KH-550 silane and dispersed in the titanium dioxide gel coating. The photocatalytic performance, antibacterial properties and anti-algae attachment properties of the coatings were evaluated respectively. The attachment situation of algae on the surface of the coatings was studied by laser scanning confocal microscopy and scanning electron microscopy. The results show that the antifouling performance of the coating added with TiO_2 nano-particles is better than that of the coating without adding TiO_2 nano-particles. The reduction rates of the titanium dioxide coating added TiO_2 particles with the particle size of 5-10 nm for *Nitzschia closterium f. minutissima, Phaeodactylum tricornutum* and *Chlorella* adhesion attain 92.1%, 71.5% and 62.1% respectively. Compared with the pure titanium dioxide coating, the reduction rates for three algaes are improved by 29.7%, 68.4% and 43.5%, respectively. The addition of TiO_2 particles can make the coating possesses hydrophilic, antibacterial and self-cleaning properties, which are beneficial for improving the antifouling performance of the coating.

Keywords: TiO₂; silane modification; titanium dioxide coating; antifouling

收稿日期: 2017-05-08; 修回日期: 2017-10-30

网络出版日期: 2017-11-02 13:29; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20171102.1329.002.html

通讯作者: 赵文杰 (1981—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 海洋功能防护材料; E-mail: zhaowj@nimte.ac.cn

基金项目:国家重点基础研究发展计划 (973 计划)(2014CB643305);国家自然科学基金 (51775540);中科院青年创新促进会 (2017338)

Fund: Supported by National Key Basic Research Program of China (973 Program) (2014CB643305), National Natural Science Foundation of China (51775540) and Youth Innovation Promotion Association, CAS (2017338)

引文格式: 张彦彦, 赵文杰, 周成旭, 等. 纳米颗粒增强 TiO₂ 涂层的制备及其防污性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(6): 1-10. ZHANG Y Y, ZHAO W J, ZHOU C X, et al. Preparation and antifouling performance of nano-particle reinforced TiO₂ coating[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(6): 1-10.

0 引 言

2

随着人类的活动向远洋、深海的快速扩展, 在开发海洋、利用海洋资源的过程中,人类一直 面临着巨大的挑战——海洋生物污损^[1]。各种海洋 污损生物^[2-5],如藤壶、藻类、牡蛎、贻贝、石灰 虫、浒苔、海鞘、海葵等在船舶外壳^[67]、海洋建筑物^[8]、 养殖网箱^[7]、水下光学传感器等表面上无选择性 地大面积粘附和沉积,对海洋产业甚至国防军工 设备造成严重危害。在众多的防污策略中,最简 捷有效、性价比最高的方法就是采用防污涂层^[9-12] 来进行防护。

二氧化钛光催化性能优异,在自清洁涂层^[13-14]、 催化净化^[15-16]、防雾涂层^[17-18]等具有很好的应用。 将纳米二氧化钛颗粒分散于涂层中,在紫外光或日 光的照射下,纳米二氧化钛会吸收能量产生光生 电子和空穴,并将能量转移给空气中的水或氧气 分子,生成活性自由基,具有很强的氧化能力, 从而与附着的有机物反应具有自清洁的效果^[19], 进而不利于有机大分子在涂层表面的铺展。同时 表面生成的电子-空穴对,分别与 Ti⁴⁺和桥氧离子 反应生成 Ti³⁺和氧空位,Ti³⁺会促进空气中的水被 吸附在氧空位中形成化学吸附水,进而形成物理 吸附层,同时由于羟基在表面生成使得二氧化钛 表面表现出超亲水性^[20],在涂层表面形成水膜具 有阻隔污损生物附着的作用^[21]。

文中针对有充足可见光照射,甚至辅助以紫 外光直接照射的环境中工作的水下光学传感器的 表面生物污损问题,利用 TiO₂ 涂层优异的光催化 性能,通过将硅烷改性后的 TiO₂ 纳米颗粒均匀分 散在涂层中,以提高涂层中锐钛矿型晶粒的含 量,使得涂层具备较强的光催化性能,从而提高 涂层的防污性能。

1 试 验

1.1 材料与试剂

试验材料钛酸四丁酯 (Ti(BuO)₄, CP 98%) 为 前驱体,乙醇 (C₂H₅OH,AR) 为溶剂,乙酸 (CH₃COOH,AR) 为螯合剂,硝酸 (HNO₃,AR 65%-68%) 为催化剂制备二氧化钛 (TiO₂) 溶胶; 载玻片尺寸为 76 mm×25 mm×1 mm;锐钛矿型二 氧化钛颗粒 (商业) 其颗粒尺寸为 5~10 nm、40 nm、 100 nm。试验用海藻 (宁波大学海洋学院提供) 和 大肠杆菌 (实验室培养)。

1.2 TiO₂ 溶胶的制备

将 5 mL 的 Ti(BuO)₄ 分散于 30 mL 乙醇中, 滴加 6 mL 乙酸后磁子搅拌 30 min 至分散均匀, 标为溶液 A。将 0.1 mL 的硝酸与 1 mL 的去离子 水均匀分散于 10 mL 的乙醇中并标为溶液 B。30 ℃ 的水浴下,将溶液 B 逐滴滴加进溶液 A 搅拌反应 2 h,最终制得透明的二氧化钛溶胶。

1.3 二氧化钛颗粒的改性

为使锐钛矿型二氧化钛颗粒均匀分散于二氧 化钛凝胶涂层中,采用硅烷偶联剂改性二氧化钛 颗粒以提高其在有机溶剂中的分散性及稳定性, 改性过程如图 1 所示。称取一定量的二氧化钛颗 粒分散于甲醇 (AR)中 (质量比为1:15),磁力搅 拌均匀。将γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550, 工业级)以质量比 2:5 分散于甲醇溶液中并磁力 搅拌均匀。将硅烷偶联剂混合溶液滴加进二氧化 钛颗粒的分散液中,45 ℃下磁力搅拌反应 16 h。 反应结束后离心并用甲醇清洗,重复 3 次,放入 真空干燥箱中 70 ℃下干燥得到改性后的二氧化 钛颗粒。



1.4 纳米颗粒增强的 TiO₂ 涂层的制备

称取 0.234 g 改性后的二氧化钛颗粒分散于上 述 A 溶液中,搅拌均匀后滴加溶液 B 反应后得到 分散锐钛矿型二氧化钛颗粒的溶胶。采用浸渍提 拉法制备二氧化钛涂层,设置恒定的下行及上拉 速度,将清洗过的载玻片垂直浸渍于溶胶中,提 拉得到二氧化钛湿膜,湿膜置于 80 ℃ 的鼓风烘 箱中干燥 5 min,重复上述操作 5 次得到二氧化钛 涂层。将涂好二氧化钛涂层的载玻片置于马弗炉 中焙烧,焙烧温度为 500 ℃,焙烧时间为 1 h,自 然冷却到室温。

文中标注 TiO₂-0 为未添加 TiO₂ 纳米颗粒的 二氧化钛涂层,TiO₂-1、TiO₂-2 和 TiO₂-3 为添加 了已改性的不同粒径 TiO₂ 纳米颗粒的二氧化钛涂 层,三者添加的 TiO₂ 粒径大小分别为 5~10 nm、 40 nm 和 100 nm。

1.5 涂层表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, FET Quanta FEG250) 观察海藻及涂层表面形貌。采用 X 射线 衍射仪 (XRD, D8 Adwance) 对涂层分析物相, 扫 描范围为 10°~70°。用接触角仪 (OCA20) 测试涂 层表面的润湿性。用 LEICA 生物型激光共聚焦显 微镜观察涂层表面附着海藻的数量。用傅立叶变 换红外光谱仪 (FTIR, Nicolette 6700) 对改性后二 氧化钛颗粒进行化学结构的定性分析。

采用 CSM Revetest 型划痕仪,由计算机操作 控制,金刚石压头划针锥角为 120°,尖端半径 0.2 mm,划痕速度为 3 mm/min,加载速度为 9 N/min,终止载荷 10 N。以涂层破裂时的临界载 荷为涂层的结合力,每种试样测 5 次,以其平均 值作涂层结合力 Lc。

1.6 光催化性能表征

光催化活性评价反应在自制光催化反应器中 进行,以 250 W 紫外线高压汞灯为光源,主波长 为 365 nm。取浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 100 mL,将分散二氧化钛颗粒的涂层垂直浸渍于 亚甲基蓝溶液中。紫外照射每间隔 10 min 取样 10 mL,最长降解时间为 60 min。用紫外可见近红 外分光光度计在最大吸收波长 664 nm 处测定上层 清液的吸光度。根据样品吸光度的变化求得亚甲 基蓝的降解率 D,即:

$$D = 1 - \frac{A}{A_0} \tag{1}$$

式中, *A*₀ 为光催化反应开始时亚甲基蓝溶液 的吸光度, *A* 为紫外照射一定时间后亚甲基蓝溶 液的吸光度。

1.7 藻类贴附试验

在海洋环境中,浸泡在海水环境中的固体表 面很容易被海水中的生物体附着造成生物污染。 藻类作为海洋中最为常见的污损生物被用来表征 涂层表面的抗污损性能。海洋菌株小球藻、三角 褐指藻和新月菱形藻用于粘附试验。三角褐指藻 和新月菱形藻通常被认为是沿海半岛典型的硅藻 生物[22-23],它们参与生物淤积的早期阶段,并常常 控制形成污垢[24]。小球藻为球形,被归类为海洋 环境中人工表面上的殖民者[25-26]。小球藻在过滤灭 菌的人工海水和营养盐 f/2 配方(其具体配方参考 自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库)的生 长培养基中培养,而三角褐指藻和新月菱形藻在 无菌人工海水中用富含硅酸盐的营养盐 f/2 生长培 养基培养。藻类在 22 ℃ 下 12 h: 12 h 光/暗循环 的培养箱中培养。试验中使用的藻类处于指数生 长期。

海藻贴附测试中,选用的3种海藻的形态如 图2所示。小新月菱形藻为扁平状的菱形,其长 度为15μm左右,宽度3μm左右;三角褐指藻为 扁平状的触角形,其触角长度大约是8μm;小球 藻为球形,其直径约为3μm。

首先将涂覆二氧化钛涂层的载玻片固定在烧杯边缘,然后将 300 mL 海藻悬浮液倒入烧杯中, 之后在生化培养室中培养 10 d 和 30 d,培养条件 控制在 22 ℃下 12 h:12 h光/黑暗循环。孵育 后,将载玻片用无菌海水去除未粘附的藻类,用 2.5% 戊二醛固定 2 h。通过共聚焦激光扫描显微 镜 (CLSM, Leica TCS SP5,德国)表征样品,统 计样品上附着的海藻数量,具体操作为:在样品 上随机选择 10 处同等面积的区域进行测量,通过 图像上的荧光数即可推断得到每个样品上海藻的 附着量。每个二氧化钛涂层的防污性能以涂层上 海藻附着量的降低率来表示,具体公式如下:

$$R = \frac{N_{\rm s} - N_{\rm t}}{N_{\rm s}} \tag{2}$$

其中, R 为海藻附着的降低率, Ns 为空白样



图 2 3 种海藻的形貌

(c) Chlorella



品上海藻的附着量, Nt 为二氧化钛涂层上海藻的 附着量。

1.8 细菌贴附试验

称取 10 g NaCl, 5 g 酵母提取物和 10 g 蛋白 胨溶解在1000 mL 去离子水中制得 LB 液体培养 基,取一定量的大肠杆菌菌落分散于 LB 培养基 中生长,将含有细菌菌株的培养基在 37 ℃ 下震 荡培养 24 h。将培养好的菌液在 2 500 r/min 下离 心 5 min, 用 0.9% 的 NaCl 溶液洗涤 3 次, 然后 重新分散于 0.9% 的 NaCl 溶液中。采用酶标仪校 准大肠杆菌浓度,假设 OD 值为 1.0 相当于 109 个 细胞/mL,获得浓度为10°CFU/mL的大肠杆菌悬 浮液。将覆盖二氧化钛涂层的样品放入 24 孔板 中, 在测试之前, 将载玻片用乙醇超声清洗随后 用去离子水清洗,然后在 37 ℃ 干燥空气流下分 别加入2mL大肠杆菌悬浮液。将24孔板置于恒 温震荡箱中, 室温下以 120 r/min 在震荡器中浸泡 3 d。 孵育后, 样品用 0.9% 的 NaCl 溶液洗涤 3 次 以除去未附着于样品上的大肠杆菌,然后用质量 分数为2.5%的戊二醛溶液浸泡过夜后,再次 0.9%的 NaCl 溶液漂洗 3 次后,通过使用 25%、 50%、75%、90% 和 100% 乙醇溶液连续进行临界 点干燥脱水,烘箱中 37 ℃ 下干燥 24 h。通过场 发射扫描电镜下观察分析3组样品表面细菌贴附 和分布状态。

结果与讨论 2

2.1 XRD 表征

图 3 为未添加二氧化钛颗粒和添加经 KH-550 改性的二氧化钛颗粒后涂层的 XRD 图谱。图中显 示.添加锐钛矿型二氧化钛颗粒前涂层并没有明 显的特征峰出现,原因可能是涂层的厚度较薄,

涂层中二氧化钛的含量较少,晶粒尺寸较小不足 以在 XRD 图谱上显示二氧化钛的特征峰,因此仅 显示出玻璃基底的漫散射图谱。将 KH-550 改性后的二氧化钛颗粒分散在涂层中,图谱中显 示出了二氧化钛的特征峰 (三角形标记),其中 20=25.28°处为(101)晶面峰,除了(101)晶面的主 峰外,在37.80°、48.05°、53.89°、55.06°、 62.69°处都出现了二氧化钛的特征峰,分别来自 于(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面,对照 PDF 卡片 (JCPDF21-1272) 可知其特征峰与锐钛矿 型二氧化钛峰——对应,说明将 KH-550 改性的 二氧化钛颗粒分散于溶胶中,在很大程度上提高 了涂层中锐钛矿晶型的含量。



图 3 添加二氧化钛纳米颗粒前后的涂层的 XRD 图谱 Fig.3 XRD patterns of the coatings before and after adding TiO₂ nanoparticles

2.2 傅立叶红外光谱

纳米 TiO₂ 颗粒具有极性表面能较高,分散在 介质中容易发生团聚现象,对二氧化钛进行表面 改性有利于获得分散性良好的纳米 TiO, 颗粒。采 用γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 对纳米二氧化 钛颗粒进行表面修饰,然后将其分散到二氧化钛 溶胶中,以提高二氧化钛颗粒在溶胶中的分散 性,得到均匀完整的涂层。对改性前后的二氧化 钛颗粒进行表征,图4为TiO2及TiO2/KH-550的 FTIR 图谱。FTIR 图谱曲线 TiO₂-0 中 3 400~ 3 500 cm⁻¹ 处的峰为 TiO₂ 表面的-OH 的伸缩振动 峰, 1635 cm⁻¹ 处的峰为 TiO₂ 吸附水的 O-H 弯 曲振动峰。700~500 cm⁻¹ 处较宽的振动吸收带为 Ti-O-Ti 键的伸缩振动峰。FTIR 图谱中改性后 C-H 键的不对称和对称伸缩振动吸收峰出现在



图 4 KH-550 修饰前后的二氧化钛纳米颗粒的红外光谱图 Fig.4 Infrared spectra of TiO₂ nanoparticles before and after KH-550 modification

2 923 cm⁻¹ 和 2 851 cm⁻¹ 处, 1 554 cm⁻¹ 处为 Si-O-C 键的特征伸缩振动,并且在 940~960 cm⁻¹之 间出现 Si-O-Ti 的特征吸收峰。由于样品在测试 之前经过了多次清洗,认为物理吸附的 KH-550 已被清洗完全,因此 FTIR 图谱数据说明 KH-550 与二氧化钛颗粒成功发生键合, 纳米二氧化 钛颗粒被硅烷偶联剂 KH550 成功修饰改性。

2.3 涂层表面形貌

图 5 为添加不同粒径的锐钛矿型二氧化钛颗 粒的涂层表面形貌。其中图 5(a)(b)(c) 分别为 TiO₂-1(5~10 nm/KH-550), TiO₂-2(40 nm/KH-550) 及 TiO₂-3(100 nm/KH-550) 涂层的表面形 貌;图 5(d)(e)(f)分别为添加未经 KH-550 修饰 的二氧化钛颗粒(粒径同样分别为 5~10 nm、 40 nm、100 nm)的涂层表面形貌。图 5 中可以看 出,与添加未改性的二氧化钛颗粒的涂层相比, 添加经 KH-550 修饰的二氧化钛颗粒的涂层更为 完整。同时涂层中二氧化钛纳米颗粒分散的更为 均匀,团聚现象较少。原因可能为,经KH-550 改性后的二氧化钛颗粒在溶胶中分散的更好,涂



(a) 5~10 nm/KH-550 (TiO₂-1)

(b) 40 nm/KH-550 (TiO2-2)



(d) 5~10 nm (TiO₂-0)

(e) 40 nm (TiO₂-0) 图 5 添加不同粒径 TiO2 纳米颗粒后涂层的表面形貌

(f) 100 nm (TiO₂-0)

Fig.5 Surface morphologies of the coatings added TiO2 nanoparticles with different particle size

膜后改性的颗粒降低了涂层的应力,使得成膜质 量更高。

2.4 涂层表面润湿性

不同粒径的二氧化钛颗粒改性的涂层对水的 润湿性如图 6 所示。TiO₂-1 涂层的表面接触角为 55.5°,TiO₂-2 涂层的表面接触角为 58.9°,TiO₂-3 涂层的表面接触角为 53.8°,紫外照射后各涂层表 面的接触角均达到 0°,即超亲水状态。因此可以 得出,分散 3 种粒径二氧化钛颗粒的涂层表面均 呈亲水性,同时掺杂不同粒径的二氧化钛颗粒的 涂层表面的亲水性没有明显的变化趋势。



图 6 添加不同粒径二氧化钛颗粒及紫外照射后涂层的润湿角 Fig.6 Contact angles of the coatings surface added TiO_2 nanoparticles with different particle size and after UV irradiation

2.5 涂层结合力

添加不同粒径二氧化钛颗粒涂层的临界载荷 Lc 如图 7 所示。测试结果是 TiO₂-1 涂层 Lc 值最





Fig.7 Critical load of coatings added TiO_2 nanoparticles with different particle size

大约为 5 N, TiO₂-2 涂层 *L*c 值约为 4.7 N, TiO₂-3 涂层 *L*c 值约为 4.6 N。3 种涂层的结合力无明显变 化。同时结合后期在藻液中浸泡的试验可知涂层 与玻璃基底的结合强度较好,在藻液中浸泡 30 d 的过程中无脱落现象。

2.6 涂层的光催化活性

图 8 为紫外照射下,各涂层对亚甲基蓝溶液 的降解率。扣除紫外灯照射对亚甲基蓝的降解作 用后,3 种涂层对亚甲基蓝都有一定的催化降解 能力,其中 TiO₂-1 涂层的催化降解速率最高, TiO₂-2 涂层催化降解速率低于颗粒尺寸较小的涂 层,TiO₂-3 涂层的催化降解速率较低。说明小尺 寸的二氧化钛具有更优异的光催化性能,据文献 研究^[27],半导体细化后产生的尺寸量子效应会对 光催化反应产生极大的影响,小尺寸的二氧化钛 颗粒的能隙增宽,氧化还原势增大,光催化反应 的驱动力增大,导致光催化活性提高^[28]。



图 8 紫外照射下,添加不同粒径 TiO₂颗粒的涂层对亚甲基蓝的降解率

Fig.8 Methylene blue degradation rate of coatings added TiO_2 nanoparticles with different particle size under UV irradiation

2.7 涂层的防污性能

2.7.1 细菌贴附

涂层进行大肠杆菌贴附测试后,利用扫描电 子显微镜在涂层表面相同面积的区域里对大肠杆 菌的附着情况进行表征。图 9 (a)显示了大肠杆菌 的形貌特征,大肠杆菌为棒状结构,其长度为 3~4 µm。图 9 (b)(c)(d)(e)分别为空白样品、TiO₂-1 涂层、TiO₂-2 涂层及 TiO₂-3 涂层的表面上大肠杆 菌的附着情况。由图 9 可以看出,与空白样品相 比较,TiO₂-1、TiO₂-2 及 TiO₂-3 涂层表面附着的





(a) E. coli

(b) Blank smaple





大肠杆菌的数量显著降低。结果显示,在光催化 活性测试中表现最为优异的 TiO2-1 涂层,其表面 上附着的大肠杆菌的数量最少,说明提高涂层的 结晶性后,具有最高催化活性的涂层同时具有最 优异的抗菌效果。

2.7.2 海藻贴附

涂层在藻液中浸泡10d与30d后,利用激光 共聚焦显微镜对涂层表面海藻的附着量进行观察 统计。图中绿色荧光的部分是附着在涂层上的海 藻,涂层表面附着海藻的荧光图如图 10 所示。

激光共聚焦显微镜荧光图形象地反应了海藻 在样品表面的附着情况。TiO₂-0、TiO₂-1、TiO₂-2 及 TiO₂-3 涂层表面上海藻的附着量,可由图 10 中荧光的分布及亮度判断。通过涂层表面荧光的 分布数量可知, TiO₂-0 涂层上海藻的附着量少于 空白样品,而TiO2-1、TiO2-2及TiO2-3涂层表面 海藻的附着量则明显低于 TiO2-0 涂层。其中具有 最高催化活性的 TiO₂-1 涂层表面的海藻附着量最 低, 表现出最佳的抗海藻贴附的效果。

图 11 为各涂层对附着海藻的降低率,统计计 算后各涂层对藻类附着的降低率显示 TiO₂-1 涂层 对小球藻、三角褐指藻及小新月菱形藻的附着降 低率分别达到了 92.1%、71.5% 及 62.1%, 而 TiO2-0 涂层对 3 种藻类的降低率分别为 62.4%、

3.1% 和 18.6%,因此 TiO2-1 涂层对 3 种藻类的降 低率分别增加了 29.7%、68.4% 及 43.5%。TiO₂-2 涂层对 3 种藻类的附着降低率分别为 88.7%、 47.3% 和 45.6%, 相对于 TiO2-0 涂层, 对 3 种海 藻的降低率分别增加了 26.3%、44.2% 和 27%。 TiO₂-3 涂层对 3 种藻类的附着降低率分别为 90.4%、30.8%、38.7%, 相对于 TiO2-0 涂层对 3种海藻的降低率分别增加了28%、27.7%、 20.1%。由此结果说明添加纳米 TiO, 颗粒的涂层 防污效果较未添加前有很大的提高,由于添加锐 钛矿型纳米 TiO₂颗粒提高涂层的光催化性能,二 氧化钛涂层光催化性能的提高有利于增强涂层的 防污性能。

采用扫描电子显微镜对涂层表面海藻的附着 情况进行观察。图 12 为空白样品和添加 TiO2 颗 粒的涂层上小球藻、三角褐指藻及小新月菱形藻 的附着情况。由图 12 中黑框标记区域可以看出, 空白样品上附着有大量的三角褐指藻及小新月菱 形藻,同时海藻被有机物污垢包围固定。白色标 记区域为三角褐指藻及小新月菱形藻在涂层表面 上的附着情况,可以看出在添加二氧化钛颗粒的 涂层上有少量的藻类附着,更为有趣的是,在涂 层表面无有机物附着,并有海藻脱落的痕迹。因 此图 12 可以直观的说明添加 TiO2 颗粒的涂层不



(b) Blank sample and coatings immersed in algae suspension for 30 days

图 10 空白样、未添加 TiO₂ 颗粒的涂层及添加不同粒径 TiO₂ 颗粒的涂层上海藻的激光共聚焦显微镜荧光图

Fig.10 CLSM fluorescence images of algae settled on blank sample, the coating not added TiO_2 nanoparticle and coatings added TiO_2 nanoparticles with different particle size





Fig.11 Reduce rate of algae on coatings added TiO_2 nanoparticles with different particle size

利于藻类的附着,并且阻碍藻类生活中有机物的 附着,造成藻类极易从涂层表面脱落,使涂层达 到优异的防污效果。原因为提高涂层中锐钛矿型 二氧化钛晶粒的含量后,涂层的光敏性提高。在 日光下涂层表面具有了一定的抗菌作用,同时光 照下由于光催化性能在涂层表面生成的具有强氧 化性的超氧负离子不利于有机大分子在涂层表面 的铺展与贴附。因此涂层表面形成了不利于海 藻附着的环境,进而大幅度提高了涂层的防污 性能。



(b) P. tricornutum on blank sample



(c) N. closterium on blank sample



(d) Chlorella on coating added TiO₂

(e) P. tricornutum on coating added TiO2

(f) N. closterium on coating added TiO₂

图 12 海藻在空白样品及添加二氧化钛纳米颗粒涂层上的附着形态



结 3 论

(1) 加入硅烷改性的 TiO₂ 颗粒,可以在保证 涂层完整性的基础上,提高涂层中锐钛矿型晶粒 的含量并且提高涂层光催化性能。

(2) 添加尺寸较小的 TiO₂ 颗粒的涂层具有最 好的光催化性能,从而展现出最优异的抗菌及抗 藻类贴附的性能。

(3) 纳米 TiO₂ 颗粒的加入提高了涂层的光催 化性能,紫外光照下涂层具有超亲水、抗菌及降 解有机物的作用,水膜及光致降解作用不利于有 机物在涂层表面铺展,在涂层表面形成不利于藻 类附着的环境进而展现出优异的防污性能。

参考文献

- [1] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(8): 4347-4390.
- [2] LIY, GAOYH, LIXS, et al. Influence of surface free energy on the adhesion of marine benthic diatom Nitzschia closterium MMDL533[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2009, 75(2): 550-556.
- [3] PHANG I Y, ALDRED N, CLARE A S, et al. Towards a

nanomechanical basis for temporary adhesion in barnacle cyprids (semibalanus balanoides)[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2008, 5(21): 397-401.

- [4] SCHULTZ M P, BENDICK J A, HOLM E R, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship[J]. Biofouling, 2011, 27(1): 87-98.
- [5] NIR S, RECHES M. Bio-inspired antifouling approaches: The quest towards non-toxic and non-biocidal materials[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 39: 48-55.
- [6] EDI M, KARIN K, LUKAS Y W, et al. Influence of the surface topography of stainless steel on bacterial adhesion[J]. Biofouling, 2002, 18(18): 193-203.
- [7] BREUR R. Non-toxic, anti-fouling coating for marine vessels[J]. Advanced Coatings & Surface Technology, 2013, 26(9): 7-9.
- [8] KIIL S, WEINELL C E, YEBRA D M, et al. Chapter 7 Marine biofouling protection: design of controlled release antifouling paints[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2007, 23(7): 181-238.
- [9] 郭翠红,李昌诚,于良民.船舶防污涂料现状及发展趋势 [J]. 上海涂料, 2016, 54(2): 28-31. GUO C H, LI C C, YU L M. Present situation and development trend of marine antifouling coatings[J]. Shanghai Coatings, 2016, 54(2): 28-31 (in Chinese).

- [10] XU J H, ZHAO W J, PENG S S, et al. Investigation of the biofouling properties of several algae on different textured chemical modified silicone surfaces[J]. Applied Surface Science, 2014, 311(9): 703-708.
- [11] 翟晓凡, 段继周. 海洋船舶无毒、低毒防污涂料的研究进展
 [J]. 中国涂料, 2012, 27(5): 19-25.
 ZHAI X F, DUAN J Z. Research progress of marine nontoxic and low-toxic antifouling coatings[J]. China Coatings, 2012, 27(5): 19-25 (in Chinese).
- [12] CHEN Z F, ZHAO W J, XU J H, et al. Designing environmentally benign modified silica resin coatings with biomimetic textures for antibiofouling[J]. RSC Advances, 2015, 5(46): 36874-36881.
- [13] LIU W X, XU J N, ZHANG J, et al. Self-cleaning TiO₂/SiO₂ thin film prepared by a simple sol-gel method[C]// Materials Science Forum, 2015, 804: 157-160.
- [14] ZHANG X T, SATO O, TAGUCHI M, et al. Self-cleaning particle coating with antireflection properties[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(3): 696-700.
- [15] MENG J, ZHANG P, ZHANG F, et al. A self-cleaning TiO₂ nanosisal-like coating toward disposing nanobiochips of cancer detection[J]. Acs Nano, 2015, 9(9): 9284-9291.
- [16] GRINSHPUN S A, ADHIKARI A, HONDA T, et al. Control of aerosol contaminants in indoor air: combining the particle concentration reduction with microbial inactivation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 606-12.
- [17] LAI Y, TANG Y, GONG J, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(15): 7420-7426.
- [18] SHI J J, YANG E L. Non-UV driven self-cleaning and antifogging glasses prepared by ultrasonic nebulization of TiO₂ hydrosol[J]. Advanced Materials Research, 2012, 549: 674-678.
- [19] 黄艳娥, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染
 物的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 45-48.
 HUANG Y E, JU X S. Study on photocatalytic degradation

of organic pollutants in water by using nanometer titanium dioxide[J]. Modern Chemical Industry, 2001, 21(4): 45-48 (in Chinese).

- [20] 于向阳,程继健. 二氧化钛光催化材料[J]. 化学世界, 2000, 41(11): 567-570.
 YU X Y, CHENG J J. TiO₂ photocatalytic material[J]. Chemical World, 2000, 41(11): 567-570 (in Chinese).
- [21] GOETZ L A, JALVO B, ROSAL R, et al. Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510: 238-248.
- [22] LANDOULSI J, COOKSEY K E, DUPRES V. Review-interactions between diatoms and stainless steel: focus on biofouling and biocorrosion[J]. Biofouling, 2011, 27(10): 1105-1124.
- [23] ANYAOGU K C, FEDOROV A V, NECKERS D C. Synthesis, characterization, and antifouling potential of functionalized copper nanoparticles[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4340-4346.
- [24] POULSEN N, KRÖGER N, HARRINGTON M J, et al. Isolation and biochemical characterization of underwater adhesives from diatoms[J]. Biofouling, 2014, 30(4): 513-523.
- [25] ZHOU G, LI L, WANG D W, et al. Li-s batteries: A flexible sulfur-graphene-polypropylene separator integrated electrode for advanced li-s batteries[J]. Advanced Materials, 2015, 27(4): 590-590.
- [26] WAN F, YE Q, YU B, et al. Multiscale hairy surfaces for nearly perfect marine antibiofouling[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(29): 3599-3606.
- [27] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998, 19(3): 229-233.
 SUN F Y, WU M, LI W Z, et al. Relationship between crystallite size and photocatalytic activity of titanium dioxide[J].
 Chinese Journal of Catalysis, 1998, 19(3): 229-233 (in Chinese).
- [28] ZHANG Q, GAO L. Effects of amorphous contents and particle size on the photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8): 1195-1198.

(责任编辑:常青)