

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.005

## 电沉积纳米墙仿生结构涂层及其海水防腐防污研究

丁序海<sup>1</sup>, 侯吉浩<sup>2</sup>, 魏乾柱<sup>1</sup>, 邱日<sup>2</sup>, 于溢祺<sup>2\*</sup>

(1. 陕西德源府谷能源有限公司三道沟煤矿, 陕西 榆林 719407; 2. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

**摘要:** 针对铜的海水腐蚀和生物污损问题, 采用一步电化学沉积法在紫铜表面制备了基于纳米墙形貌的超疏水涂层(SHS), 通过将稳定的油相替代SHS涂层中不稳定的空气膜, 得到超滑涂层(SLIPS)。所制备的SHS静态接触角为165°, 表现出优良的超疏水性能。在3.5 wt.% NaCl水溶液中, 裸铜以及SLIPS的自腐蚀电流密度分别为 $1.08 \times 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup>和 $2.98 \times 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup>, 表明SLIPS具有耐海水腐蚀性能; 经过6 d浸泡后, SLIPS的阻抗模值仍比裸铜高, 说明该涂层对紫铜具有长效防腐蚀作用。以硅藻作为目标污损生物, 在硅藻悬浊液浸泡3 d后, 裸铜、SHS、SLIPS表面生物附着密度分别为 $4.56 \times 10^5$  cells/cm<sup>2</sup>、 $4.13 \times 10^4$  cells/cm<sup>2</sup>、 $3.59 \times 10^3$  cells/cm<sup>2</sup>, SLIPS表面附着的生物量较裸铜表面显著减少, 表明SLIPS具有良好的防生物污损能力。在裸铜、SHS、SLIPS表面冰的黏附强度分别为127 kPa、56 kPa和19 kPa, 超滑表面与冰的黏附力最小且远低于铜表面, 说明超滑表面具有良好的防结冰性能。

**关键词:** 仿生; 紫铜; 超疏水涂层; 电沉积; 海洋腐蚀; 生物污损; 防冰

中图分类号: TG174

文献标识码: A

## Biomimetic coating based on electrodeposited nanowall structure and its anti-corrosion and anti-biofouling in seawater

Ding Xuhai<sup>1</sup>, Hou Jihao<sup>2</sup>, Wei Qianzhu<sup>1</sup>, Qiu Ri<sup>2</sup>, Yu Yizhen<sup>2\*</sup>

(1. Sandaogou Coal Mine, Shanxi Deyuan Fugu Energy Co. Ltd., Yulin 719410, China; 2. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

**Abstract:** Aiming at the problem of seawater corrosion and biofouling of copper, a superhydrophobic coating (SHS) based on nanowall morphology was prepared on the surface of copper by one-step electrochemical deposition. By replacing the unstable air film in the SHS coating with a stable oil phase, a slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) was obtained. The prepared SHS has a static contact angle of 165°, showing excellent superhydrophobic properties. In 3.5 wt.% NaCl aqueous solution, the self-corrosion current densities of bare copper and SLIPS are  $1.08 \times 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup> and  $2.98 \times 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup>, respectively, indicating that SLIPS has seawater corrosion resistance. After 6 days of immersion, the impedance modulus of SLIPS is still higher than that of bare copper, indicating that the coating has a long-term anti-corrosion effect on copper. The diatom was used as the target fouling organism. After soaking in diatom suspension for 3 days, the bio-adhesion density on the surface of bare copper, SHS and SLIPS was  $4.56 \times 10^5$  cells/cm<sup>2</sup>,  $4.13 \times 10^4$  cells/cm<sup>2</sup> and  $3.59 \times 10^3$  cells/cm<sup>2</sup>, respectively. The

收稿日期: 2023-01-16

修回日期: 2023-02-23

作者简介: 丁序海(1972—)男, 高级工程师, 从事恶劣环境中材料的腐蚀防护研究工作, email: 17150262@ceic.com

\*通信作者: 于溢祺, email: cyszzyz@163.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074172)

biomass attached to the surface of SLIPS was significantly lower than that to the surface of bare copper, indicating that SLIPS has good anti-biofouling ability. The adhesion strength of ice on bare copper, SHS and SLIPS surfaces is 127 kPa, 56 kPa and 19 kPa, respectively. The adhesion force between SLIPS and ice is the smallest and much lower than that of copper surface, indicating that SLIPS has good anti-icing performance.

**Keywords:** biomimetics; copper; superhydrophobic coating; electrodeposition; marine corrosion; biofouling; anti-icing

海洋是一个严酷的腐蚀环境,据统计全球每年由腐蚀造成的高达4万亿美元经济损失之中,海洋腐蚀约占1.3万亿美元<sup>[1-4]</sup>,所以海洋环境的防腐蚀工作任重道远。铜及其合金具有良好的可加工性、导热性等优点,被广泛用于海工装备管道、换热器、冷凝器等部件<sup>[5]</sup>。然而,与惰性金属不同,铜及其合金对腐蚀性物质(如氯离子)非常敏感,在海水浸泡或大气环境下都能发生腐蚀反应,不可避免地缩短装备服役寿命。同时,海洋环境中生活着大量污损生物,此类生物附着在金属表面,可以显著改变局部腐蚀环境,加速金属材料的腐蚀过程<sup>[6]</sup>。在海水环境中,铜能够依靠释放铜离子作为杀生剂来减少生物污损程度,但该机制建立在自身腐蚀的基础上。故需要发展新型涂层体系,保护海洋环境中铜金属构件免于海洋腐蚀及生物污损<sup>[7-8]</sup>。

研究人员发现在铜表面构建致密的物理阻隔层是抑制腐蚀的一种有效手段<sup>[9]</sup>。Sabzi M等<sup>[10]</sup>研究发现通过渗铝法沉积氧化铝陶瓷膜可对海洋环境下的铜合金提供保护作用。沉积的膜层可有效阻隔海水中侵蚀性离子对铜合金的腐蚀,延长金属在海洋环境中的服役寿命,但 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜不能有效抑制污损生物的附着,因此防污损效果欠佳。Deng等<sup>[11]</sup>研究了共聚物和 $\text{Ag} @ \text{TA-SiO}_2$ 纳米杂化球形成的有机/无机杂化涂层防污损效果,该涂层可显著减少微生物的附着,但Ag价格较为昂贵,难以实际化应用。迄今为止,多种策略已用于铜的保护,但多数涂层很难同时提高防腐蚀和防生物污损性能。因此,能对铜金属起到防腐蚀防污损“双防”作用的涂层体系仍值得进一步研究。

受自然界生物启发的界面科学为铜及其合金解决海水腐蚀和生物污损问题提供了新的思路,在这其中,仿生于荷叶的超疏水表面(superhydrophobic surface, SHS)是很有前途的候选材料<sup>[12-14]</sup>。超疏水

涂层的空气层能有效阻隔腐蚀介质的侵入,提高基底的耐蚀性,同时,该空气层也能显著抑制污损生物在表面附着。但超疏水涂层中的空气层存在毛细凝聚作用,且在水流冲击下易失去超疏水特性。针对SHS存在的问题<sup>[15]</sup>,通过将稳定的油相替换SHS涂层中不稳定的空气膜,得到了性能更优的超滑涂层(slippy liquid-infused porous surfaces, SLIPS),可以作为防腐、防污候选材料<sup>[16-17]</sup>。本文采用一步电沉积法在铜基体上制备了基于硬脂酸镁的纳米墙结构SHS涂层,再注入油相,进一步得到SLIPS涂层,该涂层表现出最佳的耐腐蚀和防生物污损性能。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与溶液

本研究选用的基体材料为纯铜片,规格为 $40 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ 。使用400~800目的砂纸对其进行打磨,用乙醇进行清洗,去除残留在铜片表面的油性物质和杂质。采用直流电源(Maisheng,东莞市迈豪电子科技有限公司)在50 mL含有硝酸镁(0.1 mol/L)和硬脂酸(0.1 mol/L)两种溶质的乙醇混合溶液中对铜片进行阴极沉积,对电极是铂片,两电极之间距离约为2 cm。直流电沉积电压分别为5 V、10 V和15 V,时间为10 min。沉积完成后用去离子水和少量无水乙醇冲洗,将冲洗过的试样置于空气中自然干燥,干燥后向涂层表面滴加30  $\mu\text{L}$ 二甲基硅油,使之完全浸润,将试样竖直悬挂放置1 h,使油性物质渗入到SHS中,得到SLIPS。实验所使用的药品均购于国药集团。

### 1.2 材料表征

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Apreo S HiVac, 美国赛默飞世尔科技公司)观察裸铜、SHS、SLIPS的微观形貌特征。使用能量散射谱(EDS, Apreo S HiVac, 美国赛默飞世尔科技公司)、

X 射线衍射(XRD, Rigaku Ultima IV, 北京理学电企仪器有限公司)来分析所制备沉积物的元素及物相组成。XRD 扫描范围设为  $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 扫描速率为  $4^{\circ}/\text{min}$ 。采用接触角测量仪(Kruss DSA30, 上海克吕士科学仪器有限公司)测试 SHS 接触角、SLIPS 的水滴滑动角等, 所用测量水滴体积为  $2\ \mu\text{L}$ , 在所制备材料表面上至少选取 3 个随机位置进行测量。利用电化学工作站(CS310, 武汉科思特仪器股份有限公司)对裸铜、SHS 以及 SLIPS 进行测试, 电化学测试技术为开路电位(OCP)、电化学阻抗谱(EIS)和极化曲线。配制 3.5 wt.% 氯化钠水溶液作为腐蚀介质, 模拟天然海水开展金属腐蚀电化学实验。测试前, 待测样品浸泡在氯化钠溶液中 10 min, 以达到稳定的 OCP。测试 EIS 时, 频率范围设为  $10^5\text{ Hz}$  至  $10^{-2}\text{ Hz}$ 。测量样品极化曲线时, 扫描电位区间为  $-0.25\text{ V}\sim +0.25\text{ V}$ (vs.  $E_{\text{corr}}$ ), 扫描速率  $0.5\text{ mV/s}$ , 利用 Cview 软件对极化曲线数据拟合分析。

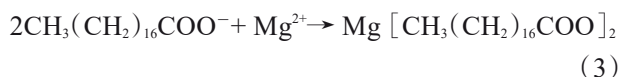
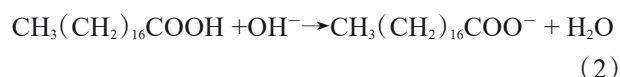
为研究 SHS 和 SLIPS 涂层的自修复特性, 在涂层上随机选择区域, 采用刀片在同一位置用力反复划割多次, 产生划痕(约 15 mm 长)。划割后的试样浸泡于 3.5 wt.% 氯化钠水溶液中进行 EIS 测试, 以表征划割后涂层的完好程度。为测试涂层的防生物污损性质, 将裸铜、SHS 和 SLIPS 分别置于目标生物硅藻悬浊液中浸泡特定时间后取出进行生物附着研究。具体的硅藻培养步骤与之前研究保持一致<sup>[18]</sup>。生物附着测试实验步骤如下: 将制备好的裸 Cu、SHS、SLIPS 等样品垂直悬挂于硅藻液中, 设定人工培养箱光照黑暗比为 12 h: 12 h, 连续浸泡 3 d。测试过程中设置了 3 组平行实验, 硅藻液均保持在  $20^{\circ}\text{C}$ 。试样从悬浊液取出后, 利用激光扫描共聚焦显微镜(FluoView FV1000, 奥林巴斯有限公司)观察表面硅藻的附着情况, 采用 Image pro 软件对硅藻附着密度进行统计分析。另外, 为评价材料的防冰性能, 本研究采用定性和定量相结合的方法来测试不同表面的冰的附着效果<sup>[19]</sup>, 待测样本被置于含水烧杯中, 并在冷冻室( $-20^{\circ}\text{C}$ )中冷冻 24 h 后取出。在拉拔力的作用下, 试样被强行从冰基质中拔出。用测力计来定量测定试样在冰中的黏附强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

图 1 显示了在铜金属表面电化学沉积硬脂酸镁

涂层的形成机理。首先, 阴极提供电子还原水中的氢离子生成  $\text{H}_2$ , 如反应式(1)。由于水的分解, 表面将剩余  $\text{OH}^-$ , 故电极附近溶液呈现碱性, 硬脂酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ , 如反应式(2)。溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  结合  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$  生成配合物  $\text{Mg}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$ , 如反应式(3), 随着电解过程的进行, 所生成配合物的浓度逐渐提高, 达到过饱和状态后, 配合物将从溶液相中析出。由于在固体表面直接析出所克服的能垒较低, 故配合物在阴极铜金属上沉积并稳定地在表面生长。



利用扫描电子显微镜对不同条件下制备的涂层

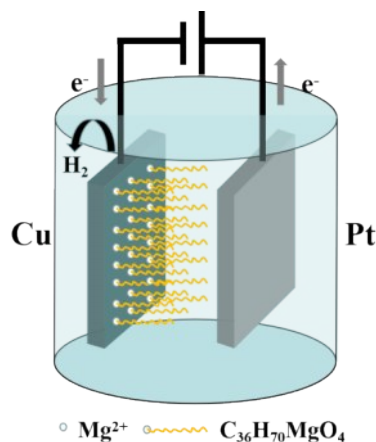


图 1 电化学生成硬脂酸镁涂层的机理图

Fig.1 Schematic formation mechanism of  $\text{Mg}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$  based on electrochemical process

形貌进行分析(图 2), 其中 10 V、15 V 在放大 8000 倍后观察到表面结构分布较为均匀, 5 V 表面结构堆积分布较不均匀, 见图 2(a)~图 2(c)。另外, 可观察到涂层由互相交联起来的片状纳米墙结构组成, 片状纳米墙的厚度为 100 nm 左右, 片与片之间形成均匀粗糙的多孔结构。当此沉积物暴露在空气中, 纳米墙围成的间隙结构可以确保涂层表面捕获到大量的空气, 以此来实现仿生超疏水的效果, 有利于提高耐水性<sup>[20]</sup>; 同时这种间隙结构也为进一步容纳油相的浸润从而制备更加稳定的 SLIPS 提供了物质



基础。

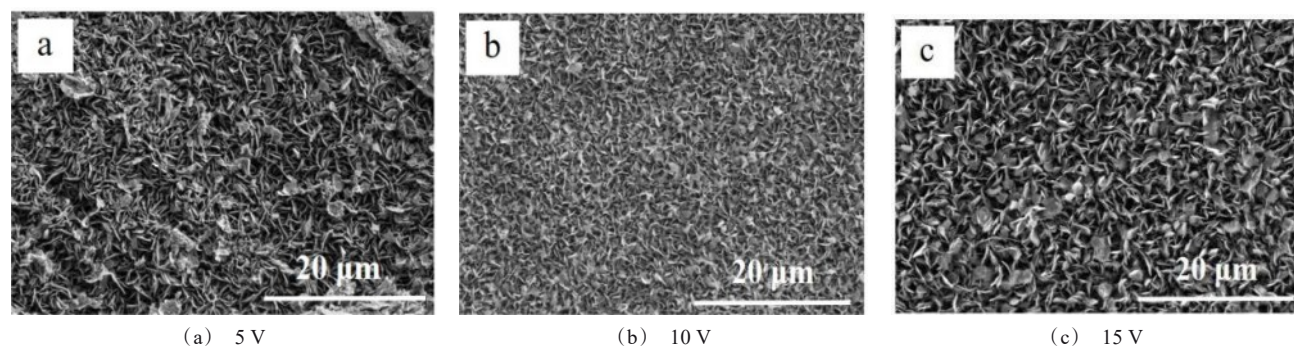


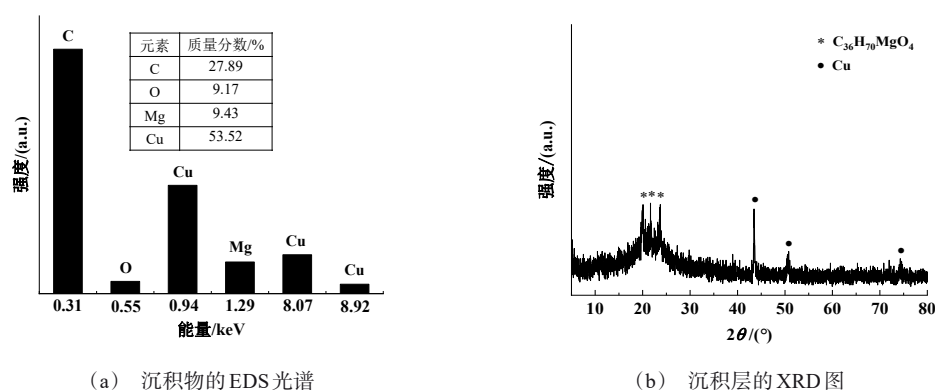
图2 不同电压下电沉积后铜基体表面沉积物的形貌

Fig.2 SEM morphology of deposit on copper substrate after electrodeposition at different voltages

## 2.2 组分分析

对电沉积后铜基体表面沉积物的EDS能谱分析结果图3(a)所示,可以看出涂层中主要包含C、Mg、O等元素,能谱中的Cu归于金属基底。通过X射线衍射分析可以确定涂层的物相组成,沉积物

XRD图谱如图3(b)所示,图谱中的衍射峰可以与标准粉末衍射卡片(JCPDS 05—0292)相匹配,从而确认沉积物的主要成分为硬脂酸镁( $C_{36}H_{70}MgO_4$ ),还检测到了铜的存在。



(a) 沉积物的EDS光谱

(b) 沉积层的XRD图

图3 沉积物的组成成分分析

Fig.3 Composition analysis of the deposit

## 2.3 润湿性分析

使用接触角测量仪测定裸铜、SHS和SLIPS的接触角,分析试样表面的润湿性能。水滴在不同试样表面的静态接触角以及滑动角如图4所示。图4(a)为水滴在裸铜表面的接触状态,水滴在裸铜表面形状呈半球形,测得水的静态接触角为 $82.2^\circ$ ,该值小于 $90^\circ$ ,表现为亲水性。图4(b)为水滴在电沉积所得涂层的表面润湿状态,相应接触角为 $164.8^\circ$ ,该接触角大于 $150^\circ$ ,表现出了较好的超疏

水效果。将二甲基硅油浸于SHS,得到SLIPS,水滴在该表面的接触状态如图4(c)所示,水滴在该表面形状呈半球形,测得水滴在表面的静态接触角降为 $94.5^\circ$ ,表现为油相的润湿性。滑动角(SA)是表征涂层SHS性的另一个重要参数。图4(d)使用倾斜角为 $2 \pm 0.5^\circ$ 的斜坡作为代表,进一步展示了SHS性能,液滴很容易从表面上滚下来。图4(e)中SLIPS表面的滑动角为 $5^\circ$ ,滑动速度较缓慢,这说明注油后的SLIPS表面与水的亲和作用很低,表现出有良

好的疏水特性。

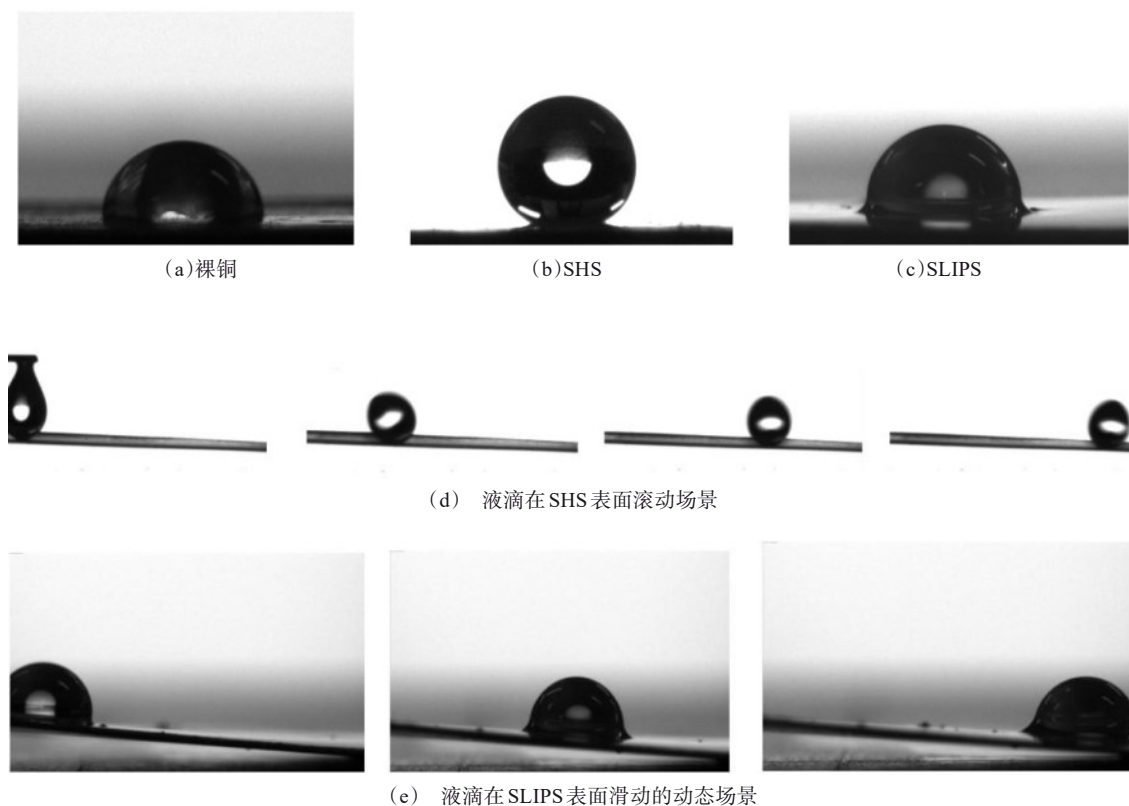


图 4 不同表面润湿性表征

Fig.4 Characterization of wettability of different surface

## 2.4 涂层耐腐蚀性能评价

图 5 是裸铜、SHS、SLIPS 在 3.5 wt.% 氯化钠溶液中测得的电化学阻抗谱图。在图 5(a) 中, 裸铜基体的圆弧半径最小, 这意味着其耐蚀性最低, 最易于发生腐蚀; 其次是 SHS, 它的圆弧半径大于裸铜, 但却远小于 SLIPS; SLIPS 的圆弧半径最大, 意味着它的耐蚀效果最好。图 5(b) 表明了 3 种不同表面的 Bode 图(阻抗模量  $|Z|$  和频率的依赖关系)。显然, 裸铜的阻抗模量  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  较小 ( $1.32 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 电荷在该表面转移势垒较低, 较难阻碍金属表面腐蚀电化学反应的发生; SHS 的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  为  $4.77 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 其数值比裸铜稍大, 但增加不显著; SLIPS 的阻抗模量  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  最大, 数值为  $3.53 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比裸铜高两个数量级, 表明 SLIPS 上的电化学腐蚀反应阻力要远超过裸铜和 SHS, 即表明在这 3 种体系中 SLIPS 的耐蚀性最强。

进一步测试了 SLIPS 涂层在 3.5 wt.% 氯化钠溶

液中浸泡不同时间后的耐腐蚀性能。在图 6(a) 中, 裸铜基体的阻抗弧半径最小, 表明其易于被腐蚀介质侵蚀。浸泡时间为 0 h 时, SLIPS 阻抗弧半径最大, 意味着此时 SLIPS 耐腐蚀性能最好; 随着浸泡时间的延长, SLIPS 的阻抗弧半径逐渐减小, 但即使浸泡 120 h, 其阻抗弧半径仍大于裸铜的阻抗弧半径, 即 SLIPS 在 3.5 wt.% 氯化钠溶液中浸泡 120 h 后的耐蚀效果仍强于裸铜。SLIPS 的耐腐蚀性随着浸泡时间延长而降低, 是因为随着浸泡时间的推移, 水分子将逐渐向油相内部扩散, 从而使防腐蚀效果减弱。在图 6(b) 中, Bode 图从其它角度展示了 SLIPS 的腐蚀抑制效果。为评估涂层的保护效率, 低频下阻抗  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  被广泛用作特征参数。SLIPS 初始的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  约  $3.72 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。浸泡 72 h、96 h、120 h 后,  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  数值分别为  $1.44 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $9.98 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $4.25 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 相关数值比裸铜在氯化钠溶液中的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  ( $1.29 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 分别大 2 个、1 个和 1 个数量

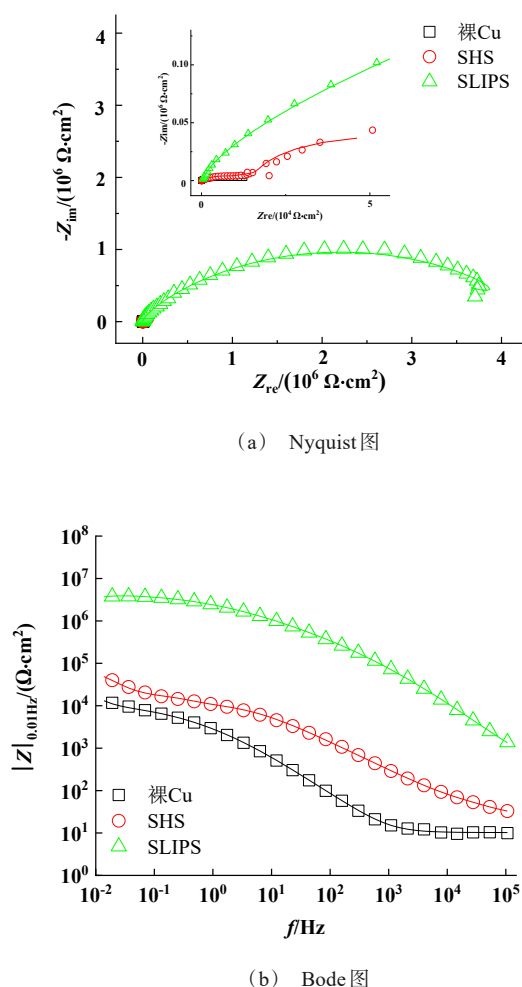


图5 不同涂层覆盖下的Cu在3.5 wt.% NaCl水溶液中的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of different coatings in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution

级,表明其具有较好的耐腐蚀效果。采用极化曲线可进一步了解SLIPS的耐蚀性,结果见图6(c),对极化曲线分析得到的相关数据集中列于表1。在浸泡过程中,表面覆盖SLIPS的铜腐蚀电位初始值为 $-0.21\text{ V}$ ,较裸铜 $-0.15\text{ V}$ 向负向偏移,但随着浸泡时间增长,腐蚀电位逐渐偏正,相关数值为 $-0.16\text{ V}$ 和 $-0.17\text{ V}$ ,回归到裸铜腐蚀电位,说明涂层的防护性能逐渐缩减。一般而言,腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )作为特征参数评判涂层耐蚀效果。 $I_{\text{corr}}$ 越小,意味着涂层耐蚀性越强。裸铜、SLIPS-0d、SLIPS-4d、SLIPS-6d对应的腐蚀电流密度分别为 $1.08\times 10^{-6}\text{ mA/cm}^2$ 、 $2.98\times 10^{-9}\text{ mA/cm}^2$ 、 $4.90\times 10^{-8}\text{ mA/cm}^2$ 、 $5.96\times 10^{-7}\text{ mA/cm}^2$ ,

SLIPS-0d的腐蚀电流密度数量级比裸铜的小3个数量级,且在氯化钠溶液中浸泡6 d后的腐蚀电流密度仍然小于裸铜,故SLIPS表现出良好的耐腐蚀性能。

## 2.5 涂层自修复性能评价

覆盖在金属材料表面的涂层,在服役过程中有时不可避免遭受外界机械作用的破坏,所以研究涂层的自修复性能具有重要的现实意义。利用刀片对涂层进行SHS和SLIPS进行划割,划割次数标注为SHS-次数或SLIPS-次数。图7(a)显示,随着划痕的增多,SHS的阻抗谱容抗弧的半径逐渐变小,表明耐腐蚀效果逐渐降低。另外,如图7(b)所示, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 从 $3.36\times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 下降到 $2.13\times 10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,说明纳米墙结构的SHS涂层不耐外界机械作用损伤,划割后底部的铜基体暴露出来,涂层的防腐能力丧失。然而,对于SLIPS,阻抗降低幅度远小于SHS,见图7(c)和(d)。划割后,SLIPS的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 从 $5.97\times 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 $2.52\times 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,只表现出轻微的变化。这是由注入的二甲基硅油具有流动性和表面张力决定的。尽管纳米墙结构遭受划割将被破坏,但液体涂层会在表面张力作用下流入损伤区域来填充割痕实现直接愈合,从而表现出自修复的特性。

## 2.6 涂层防污性能评价

海水环境中普遍存在有生命活性的生物体,它们附着在固体基质表面形成生物污损。对于铜金属来说,表面形成的生物群落会进一步引起生物腐蚀,从而加剧海水环境中金属的腐蚀恶化。将裸铜、SHS、SLIPS分别浸泡在目标生物硅藻悬浊液中,浸泡特定时间后取出评价不同涂层的生物污损抑制效果。图8(a)展示了SHS和SLIPS的防污损特性。在硅藻悬浮液中浸泡72 h后,裸铜上有大量硅藻附着,表面附着量为 $4.56\times 10^5\text{ cells/cm}^2$ 。而SHS和SLIPS对硅藻生长有不同程度的抑制作用。如图8(b)所示,浸泡72 h后,SHS和SLIPS表面硅藻的附着量分别为 $4.13\times 10^4\text{ cells/cm}^2$ 和 $3.59\times 10^3\text{ cells/cm}^2$ ,SLIPS的硅藻附着数量比SHS小约1个数量级,表明其具有更好的防污损效果。基于纳米墙结构的超疏水性尽管初始时对水的接触角较大,但是生物质(如硅藻藻体或者其新陈代谢产物)将占据纳米墙位点,改变了表面的润湿性,从而使超疏水性无法表现出长效防污损的效果。但是SLIPS的油相已经浸润整个基底,本身提供了不适于生物附着的环境,并且

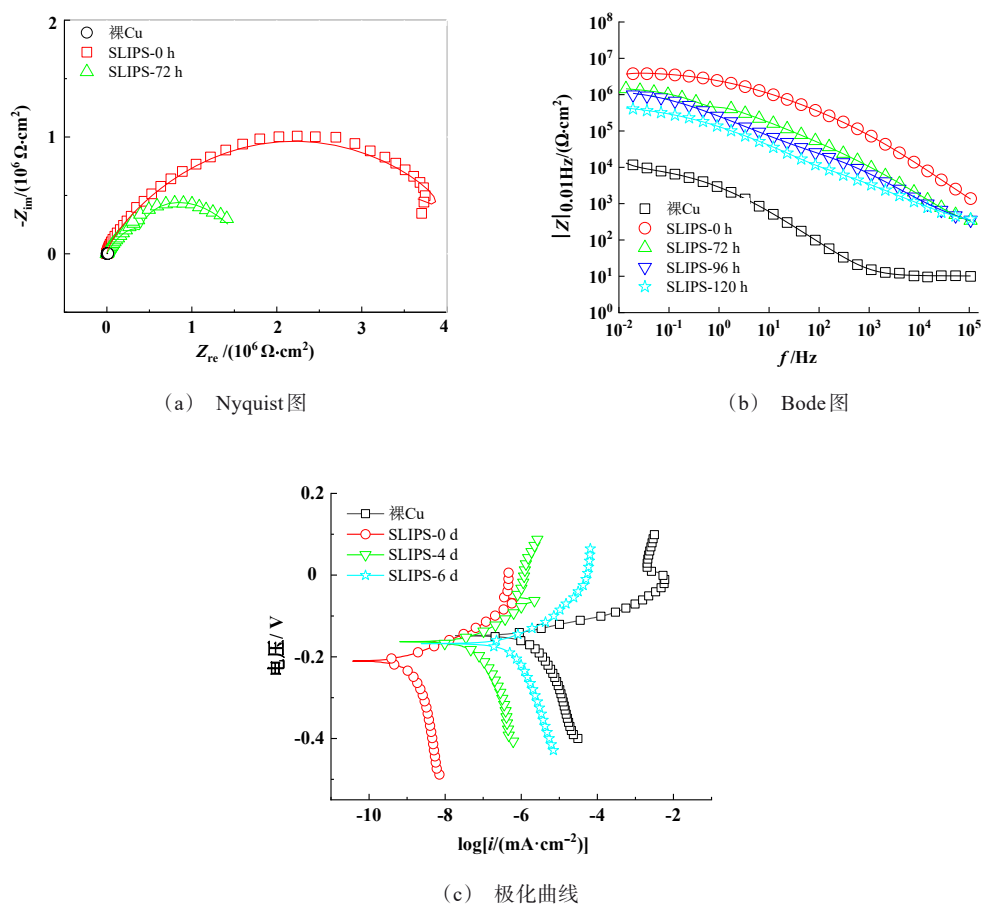


图6 裸铜及表面覆盖SLIPS的铜在3.5 wt.%的NaCl溶液中的电化学阻抗谱和极化曲线图

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves of SLIPS and bare Cu substrate in 3.5 wt.%NaCl solution

表1 由裸铜及SLIPS极化曲线所得相关电化学参数  
Table 1 Electrochemical parameters related to polarization curves of bare copper and SLIPS

试样	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
裸铜	-0.15	$1.08\times 10^{-6}$
SLIPS-0 d	-0.21	$2.98\times 10^{-9}$
SLIPS-4 d	-0.16	$4.90\times 10^{-8}$
SLIPS-6 d	-0.17	$5.96\times 10^{-7}$

液体表面的低模量物理特征不易于污损的形成,故能表现出更佳的防污损效果<sup>[22]</sup>。

## 2.7 涂层防结冰性能评价

表面结冰会给金属基体带来形成水层液膜的机会,从而为大气腐蚀创造条件。工程材料的抗冰性能也是制约其实际应用的重要方面。为了解不同涂层的抗冰性能,将裸铜、SHS、SLIPS分别置于水中,

在-20℃下冷冻24 h,从而将裸铜、SHS、SLIPS冻结于冰中。用拉力器拉拔金属试样,从而测定试样和冰之间的附着强度。通过观察发现,裸铜与冰基质结合强度高,只有使冰层破损才能将铜拔出。然而,附有SHS和SLIPS涂层的铜片易于从冰中拔出,并在冰中留下两个完整的孔穴,这表明SHS和SLIPS涂层与冰的结合强度明显低于裸Cu,见图9(a)和图9(b)。如图9(c)所示,SHS和SLIPS对冰的粘附强度分别为56 kPa和19 kPa,低于裸Cu的127 kPa,SLIPS在3种材料中防结冰性能最好。对于SHS,由于空气层保留在SHS涂层纳米墙围成的空腔中,水只能接触到表面突出点,这导致与SHS直接接触的面积较小,体现出超疏水特性。当温度降到冰点以下时,水从液态向固态转变,所形成的冰以纳米墙作为据点进一步刺穿SHS的空气层,使得超疏水性失



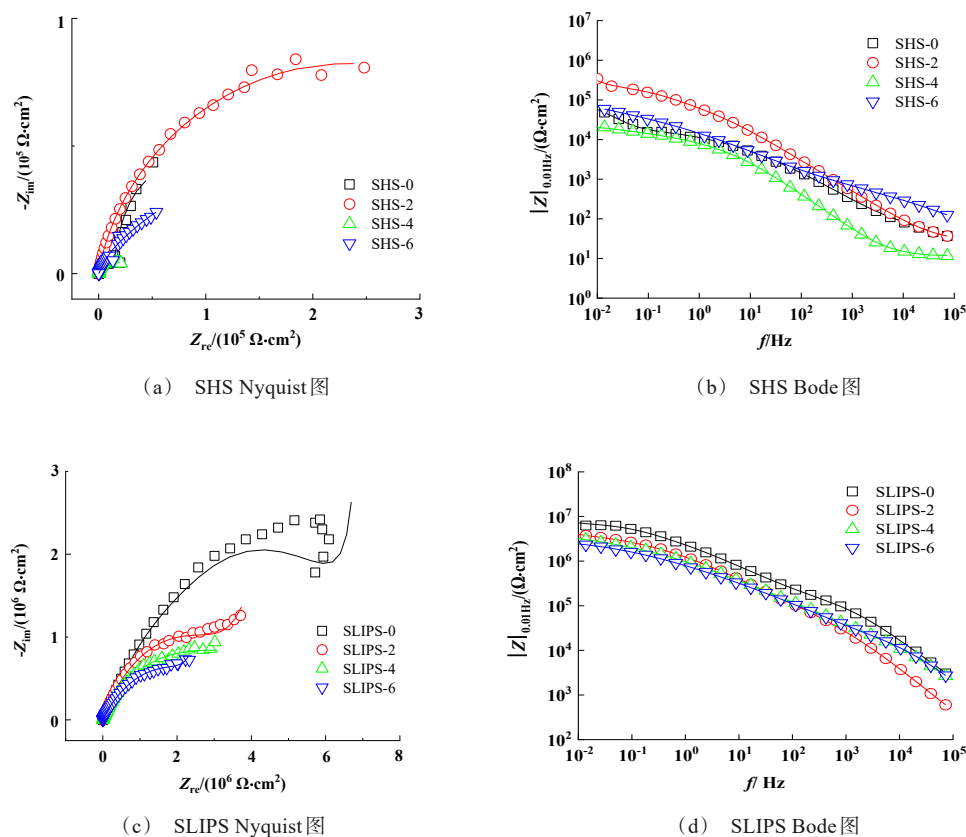


图7 SHS和SLIPS涂层在机械损伤后的防腐蚀性能测试

Fig.7 Corrosion resistance of SHS and SLIPS coatings after mechanical damage

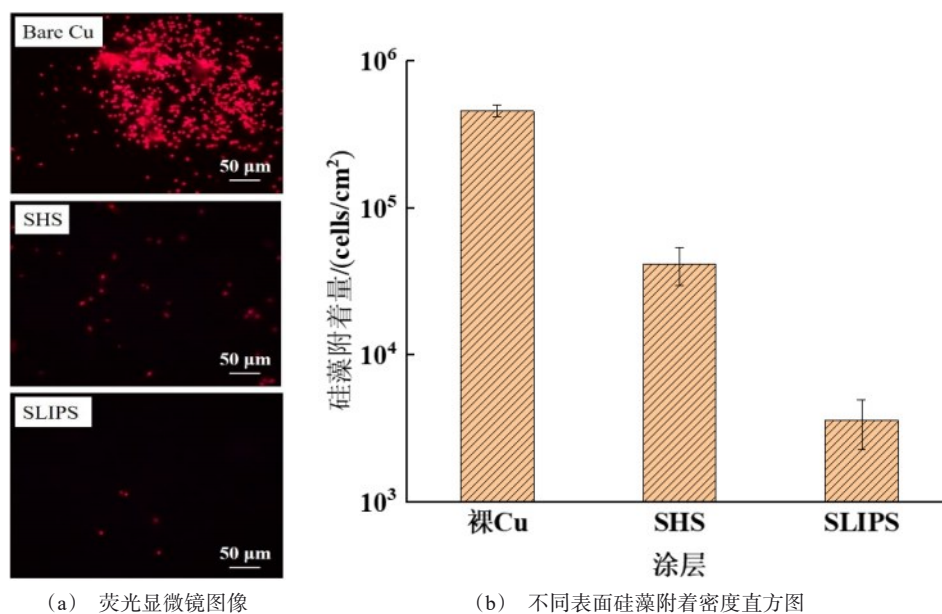


图8 防生物污损效果评价

Fig.8 Evaluation of the effect of anti-biological fouling



效,无法表现更优的防结冰效果。SLIPS 采用了具有较低凝点润滑剂,在低温下不会凝结,故与冰之间不会形成附着作用,因此 SLIPS 涂层具有优异的防

结冰性能。所以尽管初始时 SHS 对水的接触角很大,但最终表现出防结冰效果不如 SLIPS。

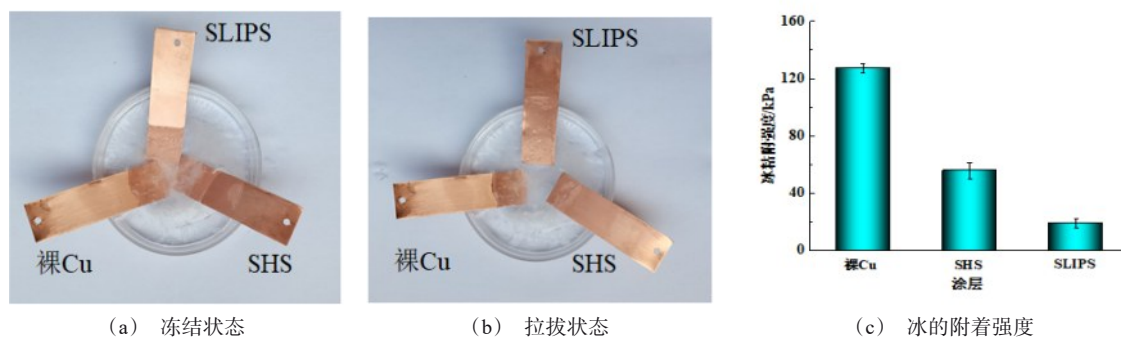


图9 -20 °C下裸铜、SHS、SLIPS的冻结状态及对冰的附着强度

Fig.9 Freezing state and ice adhesion strength of bare copper, SHS and SLIPS at -20 °C

### 3 结语

本研究基于电化学反应-过饱和和沉积的生长机理,一步法制备了纳米墙超疏水涂层 SHS。以该超疏水涂层为主体,注入二甲基硅油,得到 SLIPS。相比铜基体和 SHS,SLIPS 在 3.5 wt.% 氯化钠溶液中表现出优异的耐腐蚀性能。腐蚀电流密度比裸铜降低了约 3 个数量级。针对外界机械破坏作用,SLIPS 表现出较好的自修复性能。以硅藻作为目标海洋污损生物,在硅藻悬浊液浸泡 3 d 后,SLIPS 表面硅藻附着数量比裸铜和超疏水铜表面附着量分别降低 2 和 1 个数量级,表现出良好的防污损性能。防冻结实验结果表明,SLIPS 与冰的附着力 (19 kPa) 远低于金属铜表面与冰之间的作用力 (127 kPa),显示出良好的防结冰性能。本方法对于铜金属的防腐蚀、防污损和防结冰具有重要的实用价值和现实意义。

### 参考文献

- [1] Dwivedi A, Bharti P, Shukla S K. An overview of the polymeric materials that can be used to prevent metal corrosion: A review[J]. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, 2021, 8(3): 863-872.
- [2] 王曦. 金属材料的腐蚀与防护方法分析[J]. 世界有色金属, 2021(15): 217-218.
- [3] Carchen A, Atlar M, Turkmen S, et al. Ship performance monitoring dedicated to biofouling analysis: Development on a small size research catamaran[J]. Applied

Ocean Research, 2019, 89: 224-236.

- [4] 李辉, 付磊, 林莉, 等. 金属材料的腐蚀疲劳研究进展[J]. 热加工工艺, 2021, 50(6): 7-12.
- [5] 苏华光. 导体铜及铜合金的应用和加工工艺综述[J]. 电线电缆, 2022(5): 22-29.
- [6] 栗志伟, 周艳文, 郭诚, 等. 冷喷涂 Cu(Ag) 涂层对 TB10 钛合金的生物污损防护[J]. 材料保护, 2022, 55(9): 1-9.
- [7] Shinato K W, Zewde A A, Jin Y. Corrosion protection of copper and copper alloys in different corrosive medium using environmentally friendly corrosion inhibitors[J]. Corrosion Reviews, 2020, 38(2): 101-109.
- [8] Lv Y, Liu M. Corrosion and fouling behaviours of copper-based superhydrophobic coating[J]. Surface Engineering, 2019, 35(6): 542-549.
- [9] 柯冲, 李中发, 朱志平, 等. 超疏水涂层的制备及其在金属防腐领域的应用研究进展[J]. 材料保护, 2022, 55(2): 145-159.
- [10] Sabzi M, Dezfali S M. Deposition of  $Al_2O_3$  ceramic film on copper-based heterostructured coatings by aluminizing process: Study of the electrochemical responses and corrosion mechanism of the coating[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16(1): 90-95.
- [11] Deng Y, Song G, Zheng D, et al. Fabrication and synergistic antibacterial and antifouling effect of an organic/inorganic hybrid coating embedded with nanocomposite Ag@TA-SiO<sub>2</sub> particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 613: 126085.

- [12] Khan M Z, Militky J, Petru M, et al. Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 111481.
- [13] Liu X, Wang P, Zhang D, et al. Atmospheric corrosion protection performance and mechanism of superhydrophobic surface based on coalescence-induced droplet self-jumping behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(21): 25438-25450.
- [14] 李永富, 张永君, 沈先龙, 等. 铝合金超疏水涂层浸涂法制备及其耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2022, 55(11): 44-49+55.
- [15] Zhang G, Shi Y, Tong B, et al. Exudation behavior and pinning effect of the droplet on slippery liquid-infused porous surfaces(SLIPS) [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 433: 128062.
- [16] Xie M, Zhao W, Wu Y. Preventing algae biofilm formation via designing long-term oil storage surfaces for excellent antifouling performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 554: 149612.
- [17] Zhang M, Yu J, Chen R, et al. Highly transparent and robust slippery lubricant-infused porous surfaces with a nti-icing and anti-fouling performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 803: 51-60.
- [18] Ouyang Y, Zhao J, Qiu R, et al. Liquid-infused superhydrophobic dendritic silver matrix: A bio-inspired strategy to prohibit biofouling on titanium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 367: 148-155.
- [19] Kan Y, Liu H, Yang Y, et al. Two birds with one stone: The route from waste printed circuit board electronic trash to multifunctional biomimetic slippery liquid-infused coating[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 114: 233-241.
- [20] Tang Y, Yang X, Li Y, et al. Robust micro-nanostructured superhydrophobic surfaces for long-term dropwise condensation[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(22): 9824-9833.
- [21] Wei L, Kang Z. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 253(9): 205-213.
- [22] Chaudhury M K, Finlay J A, Chung J Y, et al. The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *Ulva linza* (syn. *Enteromorpha linza*) from poly (dimethylsiloxane) (PDMS) model networks[J]. *Biofouling*, 2005, 21(1): 41-48.