

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.006

基于半导体复合材料电解制氯用于海洋光学窗口防生物污损

王智欣¹, 高圆圆², 高林君¹, 胡伟¹, 刘立仁¹, 金腾¹, 邱日², 魏寅莎^{2*}

(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: 随着人们对海洋资源的不断开发利用, 水下传感器的应用越来越广泛。然而水下传感器的光学窗口极易受海洋生物污损的影响, 从而导致采集的数据严重失准。为更好地解决水下光学窗口的生物污损问题, 采用电化学恒电位电解方法, 在导电玻璃 ITO 上, 制备了对电解海水析氯反应具有高效催化作用的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂层。结果表明: 电解析氯产生的次氯酸是一种良好的杀菌剂, 对海洋中的污损生物具有很好消杀作用。在质量分数 3.5% 的氯化钠溶液中, 所制备催化剂涂层的催化活性、选择性和耐久性均优于传统的贵金属催化剂, 且成本较低。与导电玻璃 ITO 相比, 沉积有催化剂涂层的导电玻璃 ITO 能够有效抑制藻类在光学窗口的附着和生长, 有助于保持光学窗口的高透光率。该方法为海洋光学传感器的防生物污损提供了有益的策略。

关键词: 生物污损; 电解析氯; 水下光学窗口; 电化学沉积; 氢氧化钴

中图分类号: TH74

文献标识码: A

Study on anti-biofouling of ocean optical window based on electrolytic chlorination of semiconductor composites

Wang Zhixin¹, Gao Yuanyuan², Gao Linjun¹, Hu Wei¹, Liu Liren¹, Jin Teng¹,
Qiu Ri², Wei Yinsha^{2*}

(1. Sandaogou Coal Mine, Shaanxi Deyuan Fugu Energy Co. Ltd., Yulin 719407, China; 2. School of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: With the continuous development and utilization of marine resources, the application of underwater sensors is more and more extensive. However, the optical window of the underwater sensor is easily affected by marine biofouling, resulting in serious misalignment of the collected data. In order to better solve the problem of biological fouling of underwater optical window, $\text{Co}(\text{OH})_2$ coating with high catalytic effect was prepared on conductive glass ITO by electrochemical potentiostatic electrolysis. The results show that the hypochlorous acid produced by electrolyzed chlorine is a good bactericide and has a good biocidal effect on marine fouling organisms. In 3.5 wt% NaCl solution, the catalytic activity, selectivity and durability of the prepared catalyst coating are better than those of traditional precious metal catalysts, and the cost is lower. Compared with conductive glass ITO, conductive glass ITO deposited with catalyst coating can effectively inhibit the attachment and growth of algae in the optical window and help maintain the high transmittance of the optical window. This method provides a

收稿日期: 2022-08-24

修回日期: 2022-09-25

作者简介: 王智欣(1972—), 男, 本科, 总工程师, 主要从事矿山压力与岩层控制方面研究, email: 10019470@ceic.com

*通信作者: 魏寅莎, email: w105706071@163.com

useful strategy for the anti-biofouling of marine optical sensors.

Keywords: biofouling; electrolytic chlorine generation; underwater optical window; electrochemical deposition; cobalt hydroxide

地球表面约70%为海洋,海洋对人类经济发展和生存需求具有重要意义。因海水中含有多不同的生物类型,决定了海水是一种特殊的生物流体,而不是只包含各种无机盐的水溶液。海洋中存在众多的藻类、微生物、细菌和海洋动物等^[1-2],若将一块固体基材浸入海水,海洋生物会有附着其表面的倾向,形成生物膜,进而使更多的海洋生物聚集于此,造成生物污损^[3]。生物污损是一个快速、连续的过程^[4],由四个阶段组成:基膜的形成^[5]、细菌生物膜的形成^[6]、微型生物膜的形成^[7]和大型生物污损的形成^[8]。生物污损极大的阻碍了人类对海洋资源的探索和开发利用,所造成的危害主要体现在以下两个方面:(1)污损生物在船体上的积累,导致了粗糙和不规则的表面^[9],在严重的情况下,污损会改变船体的形状,从而增加船舶的航行阻力,导致更多的燃料消耗;(2)会导致装备表面的涂层破坏,加速外部环境对装备的侵蚀,污损生物的生长使周围环境的腐蚀状况发生变化,使海水对设备的破坏加速^[10]。

随着对海洋环境的关注不断增加,对海洋光学仪器的需求不断增大,人们发明了多种海洋环境监测光学设备,如监测水质的光学传感器,用于水下图像采集的光学透镜等^[11]。然而,在海洋环境中,任何水下表面都会受到生物污损的影响。若传感器监测系统被海水中的污损生物附着,常常会引起监测数据发生变化,测量结果可能超出公差,导致数据严重失准。若摄像机和灯光这样的视频系统被污损生物破坏,由于生物膜的屏蔽效应和宏观污染,使光线强度降低,图像变得模糊或有噪声,相关数据便会失去效用。如在海水中布放的荧光传感器,由于生物污损落在传感器的敏感部位,荧光传感器产生的测量结果可以观察到明显的漂移^[12]。这种类型的光学传感器对生物污损十分敏感,甚至很薄的生物薄膜都会影响到测量过程,造成测量误差。因此在探索海洋的过程中,采取有效措施防止水下光学窗口的生物污损是十分必要的。

解决水下光学窗口的生物污损问题是一个重要的挑战,必须同时解决多种生物的附着问题。传感

器制造商很少考虑到仪器窗口的生物污损保护,所使用材料和传感器的设计主要由测量技术、机械等问题确定的,而不是为了防止生物污损。目前的防污损的工作仍然集中在传感器的非传感区域的保护,在开发具有防护生物污损材料方面进行了非常多的研究工作。现今,常见的保护海洋传感装备免遭污损的主要方法有:涂层法、辐射法等。这些方法是最常用的,但它们各有优缺点。涂层法防污法从最初的三丁基锡化合物发展到现在的硅基、氟基涂料,硅基涂料由有机与无机两种组分组成,具有低弹性模量、低表面能等特征,能够有效地降低污损生物体的粘合强度,轻微施加剪切力即可将污损生物去除^[13]。但其防污效果在船体运行时较好,船体静止情况下其防污损效果较差^[14]。而氟基涂料尽管增强了涂层的防污损效应,但由于其弹性模量低,容易使涂层变形,有时需要机械剥离以去除污损生物。基于辐照的技术十分有前景,这是基于辐射的紫外线、激光、超声波、低频声音和振动等因素。这种技术的一个主要优势是,它们不会产生任何生物杀灭剂,但另一方面,辐射系统对电力的需求过大。针对光学窗口的防污损,机械法较为常用,该技术现在被用于一些海洋仪器的自清洁传感器。只要其刮刀处于良好的状态,传感器头的几何形状也支持这种清洗过程,那么这种生物污损防护技术就会发挥有效作用。但这种技术也存在一定的缺点,首先,需要电动机马达设备。其次,如果仪器预设的刮拭频率较低,而海域污损程度较高,则光学窗口仍会受到生物污损。相比机械防污系统,电化学防污系统更具有优势。目前常见的电化学防污系统有“铜罩”式和受控式氯化防污系统两种类型。“铜罩”式系统基于铜腐蚀机制,利用铜离子影响生物体内的蛋白质和酶的活性防止了在传感器设备上污损生物的附着。但传感器运行一段时间后,仍会有大量的污损生物在仪器上生长,同时铜罩会影响光线的透过。而随着研究的深入,受控式氯化防污系统备受关注,其主要是基于产氯反应进行工作,近年来在保护海洋仪器免受生物污损方面得以应用。2005年,Hengelke^[15]等

提出利用该循环系统可创建一个“全局氯化”的灭菌氛围,从而对传感器进行防污损保护。2009年Delauney等^[16]指出电解产氯在局部范围内的能耗相对较低。但目前很少有商业仪器配备这种装置。

笔者拟采用原位现场电解海水析氯来有效抑制海洋环境水下光学窗口生物污损,尝试寻找电催化性能、稳定性良好且价格相对较低的电催化剂。运用电化学工作站,采用恒电位沉积法在ITO导电玻璃上进行 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉积,并对沉积的样品运用扫描电子显微镜、X射线能谱仪和X射线衍射仪等仪器进行表征,观察其在不同时间段的沉积状况。选取最佳沉积时间段的沉积试样,并通过线性伏安扫描法和计时电流循环法进行测试,以便了解催化剂涂层的析氯电位及涂层的稳定性。最后选取有代表性的藻类,将已沉积涂层的导电玻璃ITO与未沉积涂层的ITO放置于藻类悬浮液中进行对比,比较各基体表面藻类的附着情况,观察涂层对光学窗口的保护效果。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂及设备

ITO导电玻璃,规格20 mm×10 mm,厚度为1 mm,工作面积为10 mm×10 mm;所用试剂 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 均购自国药集团,均为分析纯;实验用水为去离子水。

试验用设备有:AR2130电子天平,精度为0.001 g(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);78-1磁力加热搅拌器(常州德科仪器制造有限公司);180WG-030S数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);CS312H电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司);扫描电子显微镜(SEM, Apreo S HiVac型);X射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE型);激光扫描共聚焦显微镜(CLSM, FluoView FV1000型)。

1.2 工作电极的制备

使用前,将导电玻璃在超声条件下分别用去离子水和无水乙醇超声脱脂15 min,洗去表面的油污和灰尘,烘干备用。以尺寸为10 mm×10 mm的ITO导电玻璃为工作电极,铂丝和饱和甘汞电极(SCE)分别为对电极和参比电极,在三电极体系下利用CS312H电化学工作站仪器制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 催化剂。在0.1 mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中,施加-1 V的电

压,采用恒电位沉积法进行涂层制备,沉积时间分别为150 s、300 s、600 s和1200 s。由于所沉积的涂层呈现出蓝绿色,一定程度上会对光线的透过产生不利影响,故将导电玻璃的部分工作区域用纸胶带进行遮掩,使涂层和空白区域相间分布,沉积为梳状电极形状,避免了导电玻璃全部被沉积涂层覆盖。

1.3 硅藻悬浮液的制备

从青岛海岸分离了典型的生物污损藻类硅藻,用于评价沉积涂层的防污损能力。沙源采自青岛沿海滩涂,带到实验室后,在海水中进行了繁育。将灭菌后的载玻片浸入培养箱中,使藻类在适宜条件下生长发育。培养3 d后,用灭菌后的海水冲洗,得到藻悬液^[17]。

1.4 工作电极的表征

在20 kV真空环境下,使用美国赛默飞科技有限公司Apreo S HiVac型扫描电子显微镜观察ITO导电玻璃在0.1 mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中电沉积不同时间的表面形貌,同时用SEM配套的能谱仪(EDS, Oxford Instruments, X-max)进一步表征了该样品的元素分布。采用德国D8 Advance型X射线衍射仪,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$,对电沉积涂层的物相进行了分析。

1.5 工作电极的性能测试

1.5.1 析氯性能测试

采用传统三电极体系,选用线性扫描伏安法(LSV),并设置阳极极化电位的范围为0~2 V,扫描速率为5 mV/s,在质量分数3.5%的氯化钠溶液中进行电催化析氯性能测试。对不同沉积时间的试样,比较析氯电位及相同电位下的电流密度,并用Origin软件对数据进行处理分析,寻找性能最优的催化剂样品。

为了确定其转折电位析出的为氯气而非氧气,将相同的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 样品分别在3.5 wt.% NaCl 溶液及0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中进行LSV测试,验证两样品产生转折电位的不同,以确保该催化剂的析氯性能。分别以纯导电玻璃ITO和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 为工作电极,采用计时电流法对样品循环进行30次的直流电解,以质量分数3.5%的氯化钠溶液为电解质溶液,揭示析氯电流密度随电解时间推移的变化规律。分析在30次循环过程中,两工作电极导电能力的变化规律,表征 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 工作电极电解析氯性能的稳定性及持久性。

1.5.2 防污性能测试

实验中,将规格为10 mm×10 mm的纯ITO玻璃以及制备好的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 装置一同放入硅藻悬浮溶液中,对该电极进行防污性能测试。试验周期为7 d,分别在第1、第4、第7 d将纯ITO玻璃和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 电极两者置于激光共焦显微镜下观察,并拍摄记录相应照片,比较藻类在两种基体表面的附着情况。选用激光共焦显微镜进行观察是为了更好观测硅藻在基体表面的附着情况。同时,对沉积有涂层的导电玻璃与未沉积涂层的导电玻璃分别进行通电,电压选取为1.3 V,通电时间为400 s,通电完成后观察两种硅藻在两种光学窗口上的附着情况,每次观察选取三个平行样,减小误差。

2 结果与讨论

2.1 工作电极的制备

利用恒电位极化方法在ITO上电沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜,电沉积过程包括以下两种反应:



首先, NO_3^- 通过阴极的还原反应得到 OH^- ,并限制在ITO表面附近, Co^{2+} 被静电作用吸引到ITO表面和 OH^- 发生化合反应(反应2),生成的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉积在ITO表面。

图1显示了在-1 V下ITO在0.1 mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的恒电位极化图。电沉积过程可分为四个阶段:在第一阶段,阴极电流值迅速增加,直到出现峰值。结果表明:第一相与衬底表面离散核的形成有关,导致了衬底表面电活性区的增加^[18]。第二阶段与核和薄膜的生长有关。在这一阶段,薄膜电阻的增加使电流值迅速下降。从动力学角度看,这是因为随着 NO_3^- 消耗,电化学反应的驱动力减小。在第三阶段电流下降更慢;最后,由于在保留晶核上的二次成核和生长,电流随时间逐渐发生变化。

2.2 工作电极的表征

根据沉积物的SEM图(图2)可以更好的理解出现上述现象的原因。在初始阶段,衬底表面被蠕虫状纳米片均匀地覆盖,这被认为是初级的成核阶段。随着沉积时间的增加,纳米片垂直于ITO表面生长。当沉积时间到150 s时,它们均匀地分布在整個表面,如图2a所示。在电沉积过程中, $\text{Co}(\text{OH})_2$

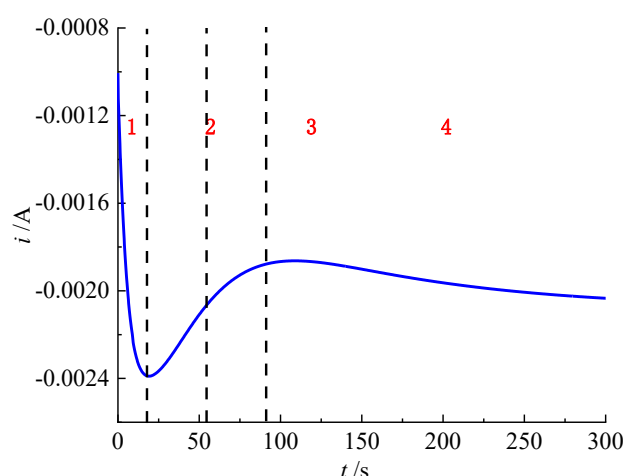
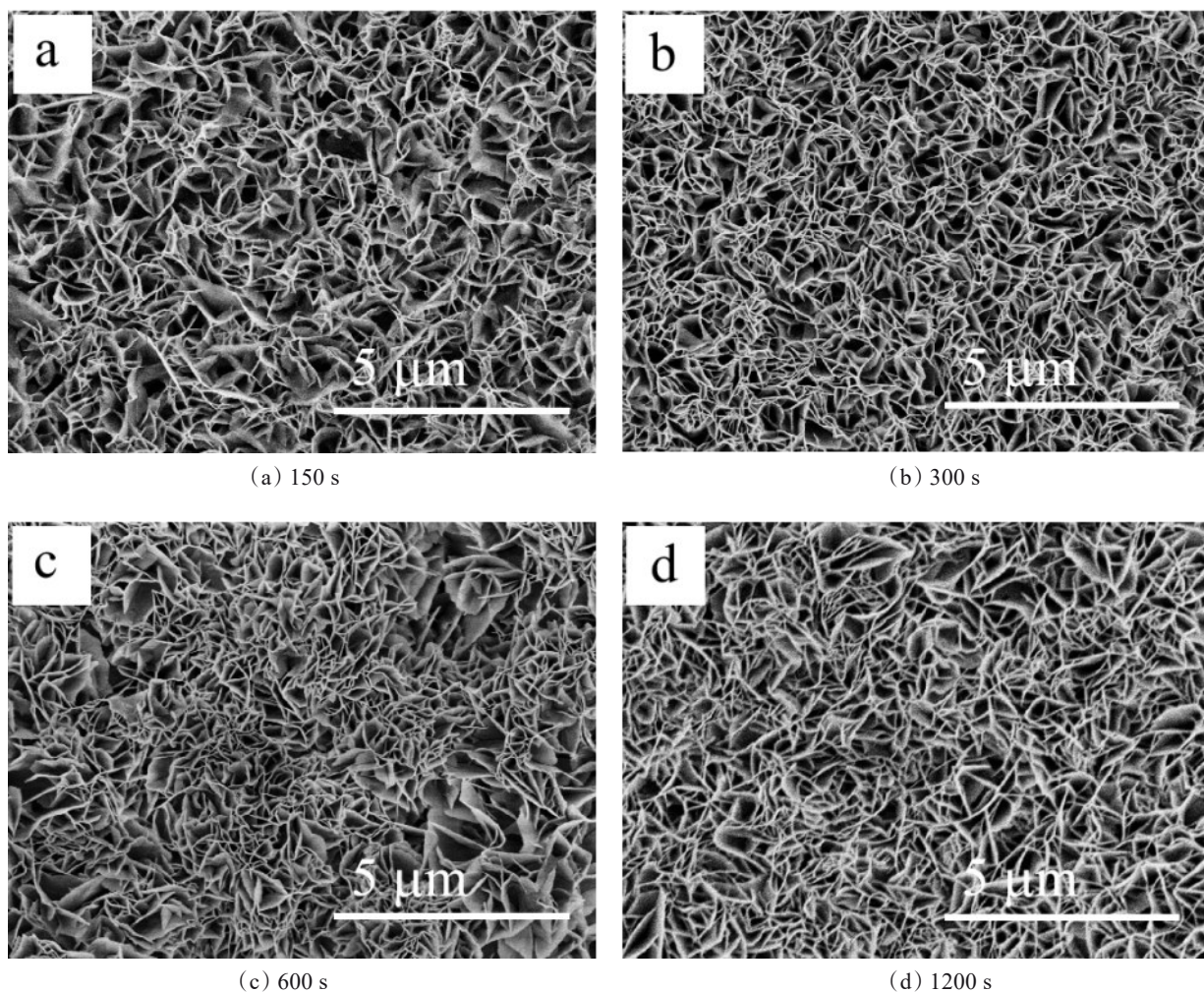


图1 电解过程中的电流-时间图

Fig.1 Current-time diagram during the electrolysis process

晶核沿一定方向优先生长,因此在初成核阶段呈现出规则的纳米片状结构。在晶体生长界面处, NO_3^- 迅速还原为 OH^- ,靠近生长界面处的 Co^{2+} 迅速消耗。由此产生的 Co^{2+} 耗尽区导致生长界面和溶液本体之间存在浓度梯度,使生长方向垂直于界面。150 s时发生的二次成核,垂直生长的纳米片上开始形成无序的薄纳米片。随着沉积时间的延长,纳米薄片相互交织,薄膜电阻增大,电流值减小。在电沉积过程中,在平坦的ITO表面上发生成核,形成多孔纳米片。由于离子在不同基体上的生长速率不同,其形核形态随基体的不同而不同^[19]。电极附近pH值的变化是另一个原因, NO_3^- 的还原反应在阴极表面连续产生 OH^- 。此外,化学反应 OH^- 消耗的速度慢于电化学反应 OH^- 产生,导致 OH^- 在电极表面堆积。导致电解质的过饱和度和pH值升高^[20]。结晶-溶液界面处发生二次成核,且结晶数随pH值的增加而增加。二次成核的晶体分布较分散,其原因是生长位点位于初次成核的活性位点。生长界面pH值的增加会发生“振荡”现象,使生长过程不稳定。这些都导致了二次成核形成的纳米片的无序分布。150 s后,阴极电流开始缓慢下降。这一阶段主要的现象是薄膜的生长,如图2所示。在300 s时,薄膜呈现出三维多层多孔纳米片结构,生长均匀且生长程度较150 s有显著增加。沉积时间为600 s时(如图2c所示),涂层相比于300 s均匀程度略有降低。沉积涂层为1200 s时,涂层开始呈现大片状,生长程度不均,初步考虑为涂层沉积物发生改变。根据SEM表征综合考量,确定沉积时间为300 s较为良好。

图 2 不同沉积时间所得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ SEM 图Fig.2 SEM images of $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtained with different deposition time

从 EDS 图谱及其分析中,可以明确得知沉积层的主要元素组成。如图 3 和表 1 所示,可得知沉积层中的 Co 元素含量较高,可以预测涂层的大致组成成分为钴,但其具体物相组成,还需借助 XRD 进行分析。图 4 为沉积有 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 ITO 玻璃与空白 ITO 玻璃的 XRD 图谱,在 32.82° 和 58.88° 的两个显著的衍射峰,归因于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 (009) 和 (111) 衍射面。因此可以证明,沉积涂层的主要物质为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

图 5 为分别在 3.5 wt.% NaCl 溶液和 0.1 M Na_2SO_4 溶液中,在 0~1.8 V 电压范围内,设置扫描速率为 5 mV/s,对 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 进行 LSV 测试的结果。在测试时,氯化钠溶液和硫酸钠溶液曲线在某一电压处同时开始升高,但氯化钠溶液较硫酸钠溶

液先出现峰值,氯化钠溶液中含有氯离子,而硫酸钠溶液中不含氯离子,说明氯化钠出现的峰值发生的是析氯反应。硫酸钠溶液后出现峰值,发生的为析氧反应。在完成 LSV 测试后,涂层的颜色从蓝色变为黑灰色。

2.3 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 催化活性的表征

在室温下,采用 LSV 测试研究了 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 在近中性的质量分数 3.5% 的氯化钠溶液中的催化行为。如图 6 所示,第一次扫描中 0~2 V 的峰值是由于沉积层电解产生了氯气。随着沉积时间的延长, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的峰面积增大,说明 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在 150 s 到 300 s 的沉积量逐渐增加。随时间延长,在 300 s 到 1200 s 沉积量也在持续增加,但 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 的

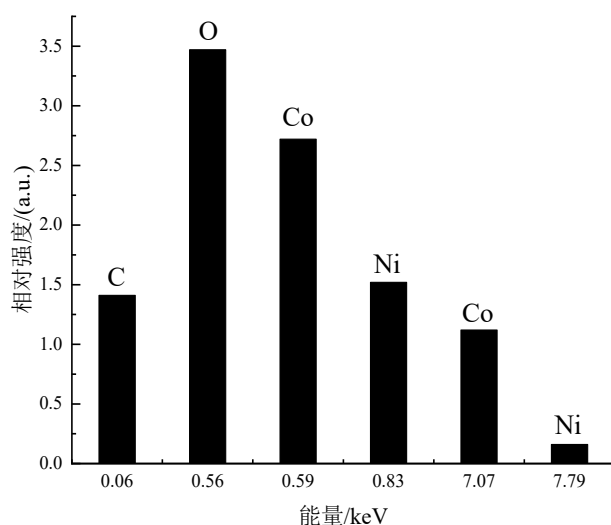


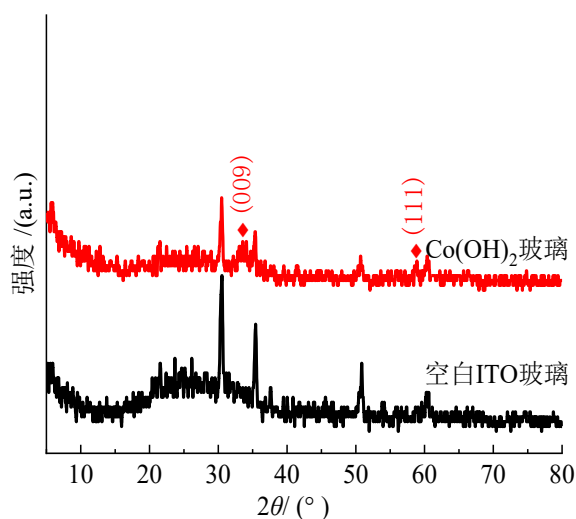
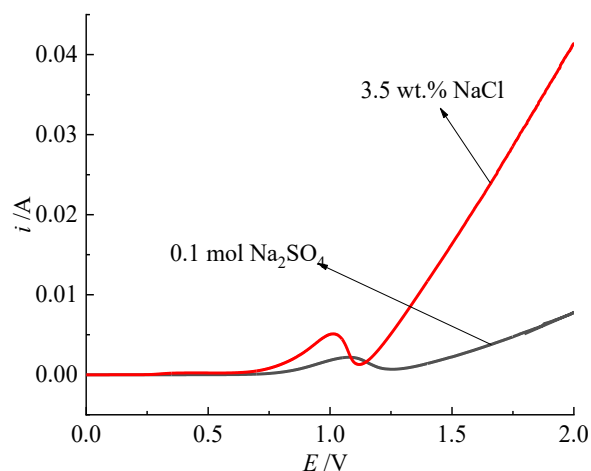
图3 沉积时间为300 s条件下的EDS图

Fig.3 EDS diagram under the condition of deposition time of 300 s

表1 沉积时间为300 s条件下的能谱分析结果

Tab. 1 Result of energy spectrum analysis under the condition of deposition time of 300 s

元素	重量百分比/%	原子百分比/%
C	0.77	1.96
O	33.05	63.51
Co	66.18	34.53
Ni	0.00	0.00
总量	100	

图4 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 与空白ITO玻璃的XRD图谱Fig.4 XRD patterns of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ and blank ITO glass图5 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 电极的LSV曲线Fig. 5 LSV curves of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ electrode

催化活性并没有不断提高。从150到300 s, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 的析氯反应活性随着时间的增加而增加,然而300到1200 s所得的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 的析氯反应活性随着时间的增加而减小,这归因于 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 的电催化活性受表面活性位点的影响。在沉积物生长初期,活性位点随沉积时间的延长而增加。然而,随着沉积时间的延长,由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的聚集,造成部分 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 无法表现出催化活性,使得活性位点减少,最终削弱了电催化活性。如图6所示,尽管不同沉积时间的试样最低起始电位在

0.6 V 左右,并且电流密度随着时间的增加而快速上升,与 300 s 相比,600 s 与 1200 s 的试样需要更高的电位发生析氯反应。在相同电压条件下,沉积时间为 300 s 的涂层比 150 s 的涂层产生的电流更大,即该涂层电解析氯性能更强。

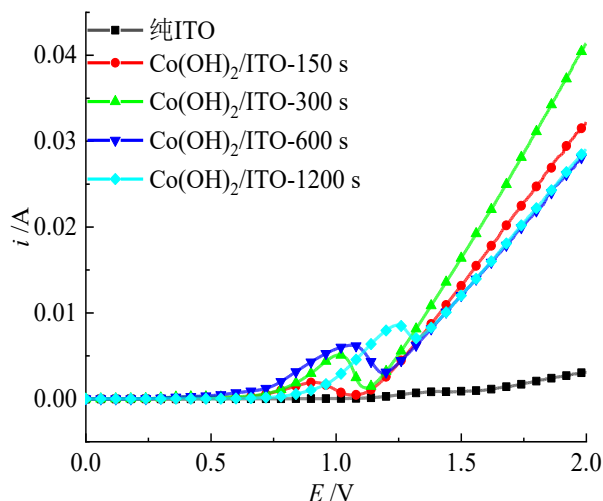


图 6 不同电沉积时间的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 的 LSV 曲线

Fig. 6 LSV curves of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ with different electrodeposition time

在室温下,将 ITO 导电玻璃与运用电化学工作站进行电化学沉积 300 s 带有 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂层的 ITO 导电玻璃,分别采用计时电流法,施加电压为 1 V,脉冲宽度设置为 60 s,进行 30 次循环,以测试其稳定性。如图 7 为 ITO 导电玻璃经过 30 次循环电解后的曲线,其产生阳极电流能力随循环次数的增加不断降低,但总体而言并未发生大幅度改变,较循环前相比产生阳极电流能力稍有降低。

如图 8 所示,为 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}-300\text{ s}$ 在施加 1 V 电压,循环 30 次后所得曲线,经过前几次循环后,其产生阳极电流能力发生较大变化,在第 5 次循环后,其阳极电流能力基本趋于稳定。在初始的电解过程中,表面直接沉积结构将阳极电位下发生原子级别重构,导致所沉积的产物在形貌、比表面积以及表面化学键方面发生改变,从而影响其催化电解产氯的效果。由此可知,所沉积涂层整体上稳定性较好,能够在较长时间内保护水下光学窗口免受生物的污损。

为了测试 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 氯化装置的防污性能,测量了光学玻璃的表面状态,结果如图 9 所示。在硅藻悬浮液中,浸泡 1 d 后使用激光共焦显微镜观测

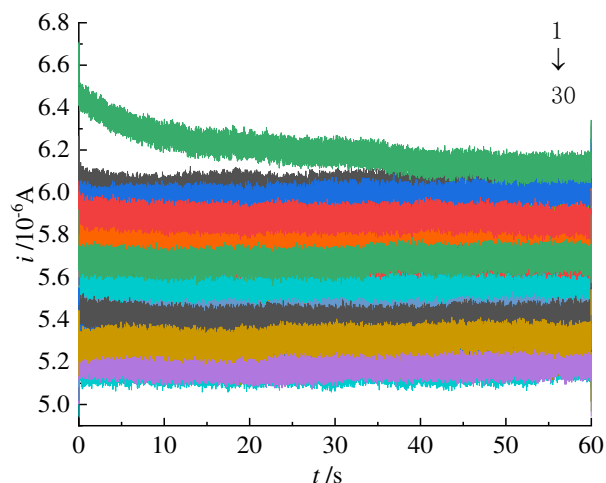


图 7 ITO 在 1 V 条件下循环 30 次的计时电流曲线

Fig. 7 Chronoamperometric curves of ITO at 1 V for 30 cycles

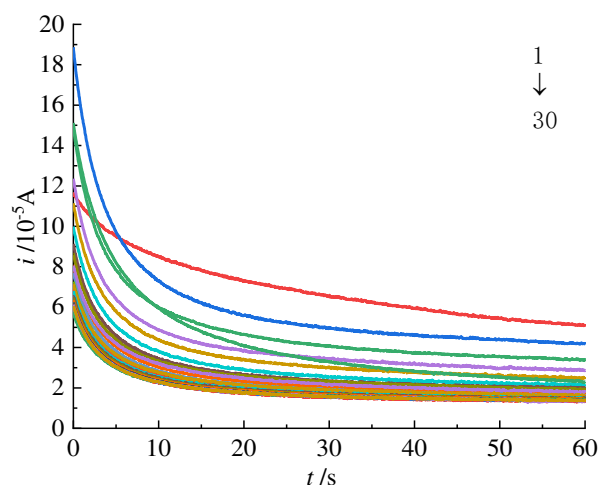
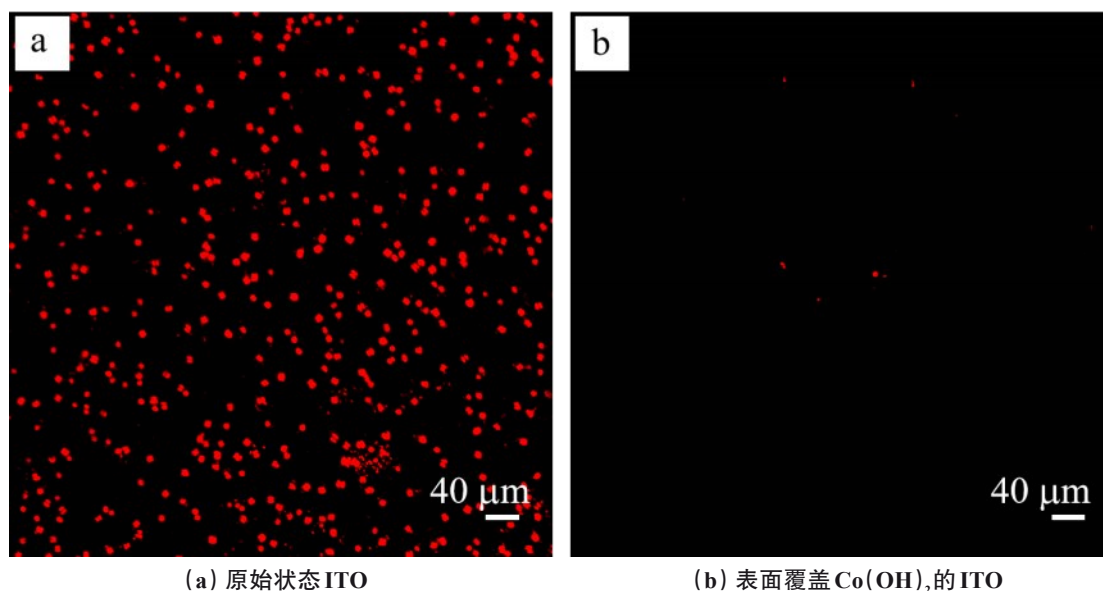


图 8 在 1 V 电解条件下循环 30 次的计时电流曲线

Fig. 8 The chronoamperometric curves of 30 cycles under the condition of 1 V

污损状况,未沉积涂层的 ITO 导电玻璃上第 1 d 硅藻分布密集,而沉积有涂层的 ITO 导电玻璃,几乎没有硅藻的附着,且光学窗口透光率良好,初步的实验结果说明沉积的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂层具有一定的防污性能。

将两种光学窗口分别浸泡在硅藻悬浮液中 4 d 后,对比更为明显。如图 10 所示,运用激光共焦显微镜可以明显观测到,有沉积层的 ITO 导电玻璃表面只有零星几个硅藻的分布,而未有沉积层的 ITO 导电玻璃表面硅藻分布十分密集,这进一步说明沉积的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂层具有防污性能。

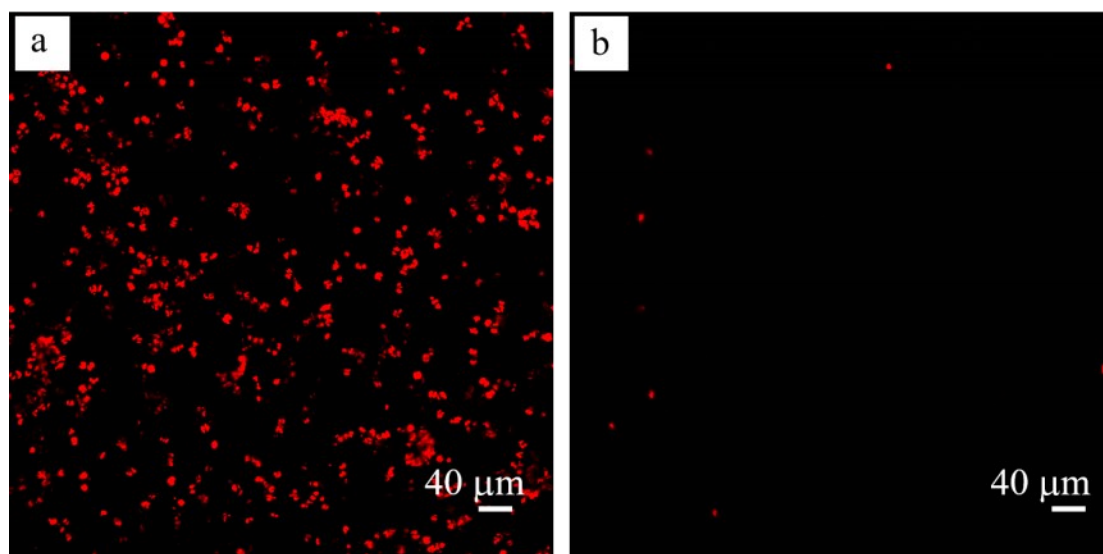


(a) 原始状态 ITO

(b) 表面覆盖 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 ITO

图 9 在硅藻悬浮液中浸泡 1 d 后的荧光显微镜照片

Fig. 9 Fluorescence microscope photos after immersion in diatom suspension for 1 day



(a) 原始状态 ITO

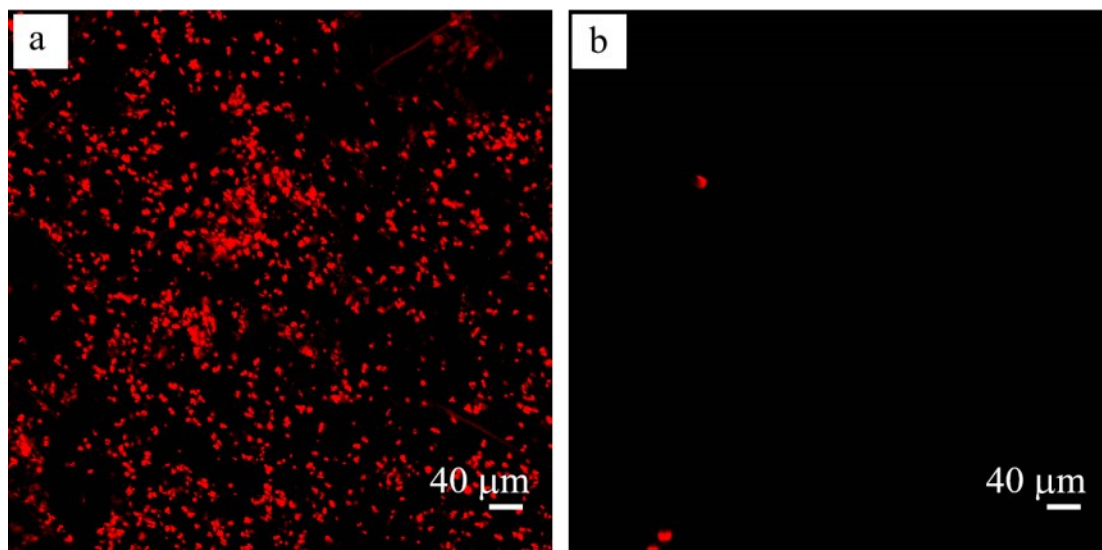
(b) 表面覆盖 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 ITO

图 10 在硅藻悬浮液中浸泡 4 d 后的荧光显微镜照片

Fig. 10 Fluorescence microscope photos after immersion in diatom suspension for 4 days

两种玻璃在硅藻悬浮液中浸泡 7 d 后,如图 11 所示,纯 ITO 导电玻璃表面几乎被硅藻完全覆盖,透明度大幅度下降,而有沉积层的导电玻璃表面十分光洁,透明度良好。而对在硅藻悬浮液中浸泡 7 d 的沉积有 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂层的 ITO 玻璃与空白 ITO 玻璃,分别进行通电,施加电压为 1.3 V,通电时间为 400 s,在海水中进行原位电解析氯,氯气在藻类悬浮液

中发生化学反应生成次氯酸,可以保护光学窗口免受硅藻的附着。如图 12 所示,两种光学窗口形成了鲜明的对比,在沉积层施加电流的导电玻璃表面没有硅藻的附着。同时,与只存在沉积层但未通电的光学窗口相比,施加电压的光学窗口完全没有硅藻的附着,而只沉积为通电的光学窗口仍有少量硅藻,说明采用电解析氯的方式进行光学窗口防污损起到

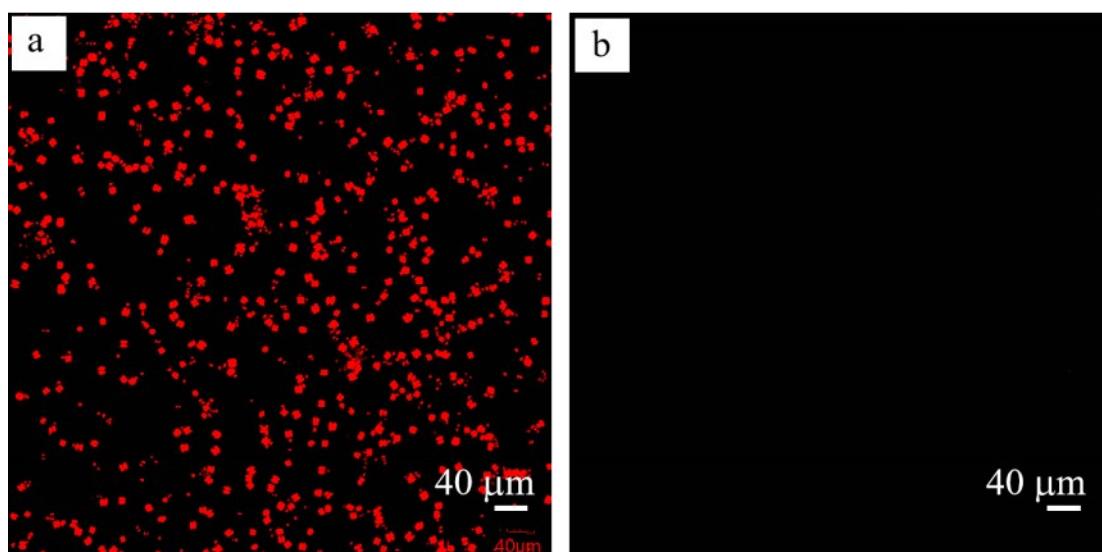


(a) 原始状态 ITO

(b) 表面覆盖 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 ITO

图 11 在硅藻悬浮液中浸泡 7 d 后的荧光显微镜照片

Fig. 11 Fluorescence microscope photos after immersion in diatom suspension for 7 days



(a) 原始状态 ITO

(b) 表面覆盖 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 ITO

图 12 不同材料表面置于硅藻悬浮液中在电解情况下浸泡 7 d 后的荧光显微镜照片

Fig. 12 Fluorescence microscope photos of different coatings after immersion in diatom suspension for 7 days under electrolysis in seawater

了良好的效果。通过图 11 和图 12 的污渍结果对比,可以看出尽管 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂层具有一定的防污效果,但随着在硅藻悬浮液浸泡时间的增加,硅藻附着量会随之增加,防污效果会越来越弱;若间歇性给涂层进行电解,所产生的次氯酸会对光学窗口附着的硅藻进行杀灭,能够更好的保护光学窗口不受生物污损。因为通电电压为 1.3 V,通电时间为 400 s,该条

件操作简单便捷,也不会消耗太多的电能。因而选择此方法与海洋光学窗口结合,既可以保证窗口的透光率,也能表现出优异的防污效果。

3 结语

采用恒电位电沉积法在 ITO 导电玻璃上制备了具有优良催化和析氯性能的氢氧化钴沉积层,并通

过改变沉积时间使涂层的结构最佳,催化性能最好。通过SEM进行表征可知,电沉积时间为300 s时,沉积层分布最均匀,生长状况较好。同时,电化学实验表明,当电沉积时间为300 s时,该催化剂电催化活性最强。将所制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ 玻璃与未沉积涂层的ITO玻璃,同时放于硅藻悬浮液中,有沉积层的导电玻璃表现出良好的防污损性能。有沉积层且进行通电的导电玻璃,比只有沉积层的导电玻璃防污性能好。因而,将所制备的催化剂与特定供电系统结合使用,既保证了光学玻璃的透光率,又表现出良好的防污损性能。

参考文献

- [1] Schustz 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.
- [2] 韩恩厚, 陈建敏, 宿彦京, 等. 海洋工程结构与船舶的腐蚀防护—现状与趋势 [J]. *中国材料进展*, 2014, 33(2): 65.
- [3] Donik Č, Kocijan A, Paulin I, et al. Improved biodegradability of Fe-Mn alloy after modification of surface chemistry and topography by a laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 383-393.
- [4] Silverman H G, Roberto F F. Understanding Marine Mussel Adhesion[J]. *Marine Biotechnology*, 2007, 9: 661-681.
- [5] Decho A W. Microbial biofilms in intertidal systems: an overview [J]. *Continental Shelf Research*, 2000, 20: 1257-1273.
- [6] Kristalyn C B, Lu X, Weinman C J, et al. Surface structures of an amphiphilic tri-Block copolymer in air and in water probed using sum frequency generation vibrational spectroscopy [J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11337.
- [7] Flemming H C. The biofilm matrix [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(9): 623-633.
- [8] Howell D. Testing the impact of biofilms on the performance of marine antifouling coatings[M]//*Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Woodhead Publishing, 2009: 422-442.
- [9] Pourhashem S, Seif A, Saba F, et al. Antifouling nanocomposite polymer coatings for marine applications: A review on experiments, mechanisms, and theoretical studies[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 38: 36-43..
- [10] 何灵敏, 苏培, 冯丹青. 新型环保海洋防污涂料在航标上的应用研究[J]. *航海*, 2021(3): 33-36.
- [11] Manov D, Chang G, Dickey T D. Methods for reducing biofouling of moored optical sensors[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2004, 21: 958-968.
- [12] Chambers L D, Stokes K R, Walsh F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [13] Tribou M, Swain G. The use of proactive in-water grooming to improve the performance of ship hull antifouling coatings[J]. *Biofouling*, 2010, 26(1): 47-56.
- [14] Liu C, Ma C, Xie Q, et al. Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15855-15861.
- [15] Yebra D M, Kiil S, Dam-Johansen K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50(2): 75-104.
- [16] Delauney L. Biofouling protection for marine underwater observatories sensors[C]//*Oceans 2009-Europe*. IEEE, 2009: 1-4.
- [17] Ouyang Y, Zhao J, Qiu R, et al. Liquid infused surface based on hierarchical dendritic iron wire array: An exceptional barrier to prohibit biofouling and biocorrosion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105216.
- [18] Fayette M, Bertocci U, Stafford G R. In situ stress measurements during cobalt electrodeposition on (111)-textured Au[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(5): D146.
- [19] Siampour H, Abbasian S, Moshaii A, et al. Seed-mediated electrochemically developed Au nanostructures with boosted sensing properties: an implication for non-enzymatic glucose detection[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-11.
- [20] Lv Y, Zhang Z, Lai Y, et al. Formation mechanism for planes (011) and (001) oriented $\text{Mg}(\text{OH})_2$ films electrodeposited on SnO_2 coating glass[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3848-3851.