

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.12.012

海洋防污涂层的材料与制备方法研究进展

皇磊¹, 王晓丽^{1*}, 沈理达², 黄大志³, 杨菲菲³,陈华奔¹, 潘震乙⁴, 宋亚超²

(1. 江苏海洋大学 机械工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 210016; 3. 江苏海洋大学 海洋工程学院, 江苏 连云港 222005; 4. 江苏海洋大学 海洋水产与科学学院, 江苏 连云港 222005)

摘要: 海洋环境中大量的污损生物附着在金属表面, 会加速金属材料的腐蚀过程, 对海水设施造成巨大破坏, 并对环境 and 安全造成危害。制备防污涂层是防止生物污损的一种经济有效且环保的方法。本文总结了防污涂层制备常用的材料, 包括非金属基材料、金属基材料、聚合物以及复合材料。非金属基材料有着良好的机械性能和低毒性, 但抗菌性能比金属基材料弱; 金属基材料具有高抗菌性能, 但同时非目标生物有一定影响; 聚合物材料无毒且具有良好的生物相容性, 易于添加不同的官能团进行反应和修饰以得到需要的性能, 但力学和抗菌性能较弱; 复合材料兼具不同材料的优势, 有着较高的化学可调性和抗菌性能, 应用前景较好。介绍了海洋防污涂层的制备方法, 包括溶胶-凝胶法、电化学沉积法、物理气相沉积和化学气相沉积等, 对比了各种方法的应用条件、特点和应用实例等。其中电化学沉积技术无需高温高压, 有着在常温下制备超疏水涂层的优势, 研究较为广泛。

关键词: 海洋防污; 防污涂层; 抗菌; 涂层制备

中图分类号: TG17; TQ153 **文献标识码:** A

Research progress on materials and preparation methods for marine antifouling coatings

Huang Lei¹, Wang Xiaoli^{1*}, Shen Lida², Huang Dazhi³, Yang Feifei³,
Chen Huaben¹, Pan Zhenyi⁴, Song Yachao²

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 3. College of Marine Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 4. College of Marine Fisheries and Science, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: Marine organisms attached to metal surfaces accelerate the corrosion of metal materials. This causes significant damage to seawater facilities and poses threats to the environment and safety. The preparation of antifouling coatings is an economical, effective, and environmentally friendly method to prevent biofouling. This paper summarizes commonly used materials for antifouling coatings, including non-metallic materials, metallic materials, polymers, and composite materials. Non-metallic materials

收稿日期: 2024-10-21 修回日期: 2024-12-10

作者简介: 皇磊(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为特种加工技术, email:1844729808@qq.com

通信作者: 王晓丽, 副教授, 研究方向为特种加工和表面处理技术, email: 2006000018@jou.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52275433); 江苏海洋大学研究生科研与实践创新计划项目(KYCX2025-02)

引用信息: 皇磊, 王晓丽, 沈理达, 等. 海洋防污涂层的材料与制备方法研究进展[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(12): 88-96.
Huang Lei, Wang Xiaoli, Shen Lida, et al. Research progress on materials and preparation methods for marine antifouling coatings[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(12): 88-96.

have good mechanical properties and low toxicity, but their antibacterial performance is weaker than that of metallic materials. Metallic materials are highly toxic, giving them strong antibacterial properties, but they also affect non-target organisms. Polymers are non-toxic, biocompatible, and easy to add different functional groups to achieve desired properties, but their mechanical and antibacterial properties are relatively weak. Composite materials combine the advantages of different materials, offering high chemical adjustability and good antibacterial performance, with promising application prospects. This paper also discusses various preparation methods for marine antifouling coatings, including sol-gel, electrochemical deposition, PVD, and CVD. It compares the application conditions, characteristics, and examples of these methods. Among them, electrochemical deposition does not require high temperature or pressure, making it advantageous for preparing superhydrophobic coatings at room temperature, and is widely studied.

Keywords: marine antifouling; antifouling coating; antibacterial; coating preparation

海洋污损生物是指附着和栖息在海洋环境中的船舶和海洋工程设施上,造成经济损失和环境安全风险的各种生物。船体上污损生物的生长增加了表面粗糙度,导致航行阻力增加。在达到相同的速度时,船体会消耗更多的燃料。生物膜的形成会导致金属表面产生浓差电池,加速金属腐蚀。目前处理生物污损的代价较为昂贵,清理一艘驱逐舰的生物污损估计为每年上万美元^[1]。在水产养殖生产基础设施上,清理生物污损使得水产养殖作业的生产成本增加了5%~10%。

常见的海洋防污方法有使用超声波和电动系统减少污损、用紫外线照射表面进行清洁、用高压水流清洗以及制备防污涂层等。其中制备防污涂层在节约经济与保护环境方面都有较突出的优势。防污涂层分为生物杀灭剂涂层和无生物杀灭剂涂层。生物杀灭剂涂层可释放锡和铜化合物等化学物质,以防止海洋生物的沉降或存活;无生物杀灭剂涂层通过其固有的物理性质和表面结构来防止水生物种的粘附。此外,海洋设备常常暴露在潮湿和温暖的环境中,有利于细菌、藻类和其他海洋生物的生长。如果设备长期在这些环境中运行,具有良好抗菌性能的涂层也可以有效减少微生物的附着。

早期的防污方法是生物杀灭,将涂层中的聚合物基质释放到海洋环境中以抑制生物群落生长。在十九世纪中期,人们发现了三丁基锡的强大杀菌作用,三丁基锡成为防污涂料的主要生物杀灭剂成分。不过即使在低浓度下,三丁基锡化合物也会对多种非目标水生生物表现出高毒性,影响海洋环境。在20世纪初,国际海事组织已禁止使用三丁基锡化合物作为防污材料^[2]。之后人们将含有有机促进剂(杂环胺、芳族卤化物、氨基甲酸酯等)的铜基涂

料作为有机锡涂料的替代品,用来提高生物杀灭涂料的杀菌效率。

非生物杀灭技术是通过改变涂层物理化学性质来减少设施表面的生物污损,对环境影响很小。一种方法是使用具有低表面能的硅基或氟基聚合物,使生物体和涂层之间的界面结合变弱,通过海水流动或清理装置产生的流体剪切力去除生物附着^[3]。另一种方法通过形成超疏水涂层来减少表面与海水的接触,达到防污和环保效果。此外,参考自然界生物的各种微/纳米表面防污结构,可以制备仿生防污涂层。如鲨鱼皮的真皮层上覆盖着肋条,在游动时水流会在鲨鱼皮上形成小漩涡,不仅减小了阻力,还能够防止微生物沉降^[4]。

本文综述了近年来海洋防污的研究进展,总结了防污涂层制备常用的材料,介绍了制备防污涂层的常用方法,对比了各种方法的应用条件、优劣势和应用实例等。

1 海洋防污材料

1.1 非金属基材料

非金属材料中研究广泛的是以石墨烯和碳纳米管为代表的碳基纳米材料。图1总结了近年来Scopus数据库中和碳纳米材料相关的防污文章数量。相比于纳米金刚石和碳点材料,越来越多的研究人员将防污与石墨烯和碳纳米管相联系^[5]。石墨烯是一种超薄的二维层状碳材料,具有高比表面积、优异的光催化性、抗菌性、耐腐蚀性、环保性和力学性能,有望成为一种优良的海洋防污材料。研究发现石墨烯可以减缓生物膜的形成。Francisca等^[6]制备了含5 wt.%石墨烯的石墨烯/聚二甲基硅氧烷材料,通过典型的海洋细菌测试了石墨烯的抗菌

能力。结果发现,相比聚二甲基硅氧烷表面,石墨烯表面形成的生物膜具有更少的空隙和更小的生物体积,成功抑制了生物膜生长。Singh等^[7]发现粗糙的石墨烯表面可以增强对生物膜的抑制。由于石墨烯容易团聚,影响其在镀层中分布的均匀性。

石墨烯衍生物中,氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的应用较为广泛。氧化石墨烯纳米片表面含有丰富的羟基、环氧基和羧基等官能团,对多种微生物具有很强的抗菌活性。Alam等^[8]通过观察氧化石墨烯上的细菌和天然有机物的沉积情况,研究了氧化石墨烯的防污性能。还原氧化石墨烯的官能团比氧化石墨烯少,但经过还原处理后更接近本征石墨烯的性能。利用氧化石墨烯和还原氧化石墨烯固有的疏水性可以制造超疏水表面。Selim等^[9]用简单的单相超声技术制备了还原氧化石墨烯/ β -碳化硅涂层,测试发现涂层表面具有超疏水性能,还可以抑制革兰氏阳性细菌、革兰氏阴性细菌以及硅藻细胞存活。与氧化石墨烯相比,还原氧化石墨烯的边缘更加锋利,由于自身带负电荷,与许多细菌会有静电吸引作用,细菌更容易附着在还原氧化石墨烯上,对细菌的毒性更大。Subtil等^[10]采用放电等离子烧结法制备了超疏水还原氧化石墨烯,研究发现超疏水还原氧化石墨烯在水溶液和固态介质中均具有良好的防污抗菌效果。

碳纳米管通常呈管状结构,直径在几个纳米到几十纳米之间,有着优异的机械性能和导电性能。研究发现碳纳米管材料还具有良好的疏水性,在制备超疏水防污涂层方面具有很大的潜力。Hao等^[11]将多壁碳纳米管与聚二甲基硅氧烷和二甲基甲酰胺等材料进行机械混合,发现加入一定质量百分比的多壁碳纳米管可以增强有机硅涂层的防污性能。Juan等^[12]制备了碳纳米管/交联聚酰胺复合材料,该复合材料表面在真实海水条件下稳定运行了100 d以上,表现出优异的防污性能。碳纳米管与细菌细胞表面的直接相互作用可以导致细菌退化和活力降低。Siver等^[13]将天然多壁碳纳米管加入到醋酸纤维素中,制备了纳米复合材料,发现天然多壁碳纳米管的加入提高了复合材料对微生物的抑制能力。由于应用在海洋环境,需要评估碳纳米管对水生生物的影响。Trompeta等^[14]测试了多壁碳纳米管对大型水蚤、卤虫无节幼体和斑马鱼3种不同模型生物的毒性,结果表明,在短期内多壁碳纳米管对非靶标生物没有影响。因此,碳纳米管在海洋防污应用上可以进一步研究。

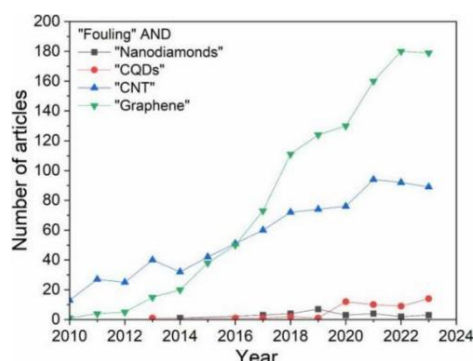


图1 防污相关的碳纳米材料文章发表数量^[15]

Fig.1 Number of published carbon nanomaterials related to pollution prevention

1.2 金属基材料

金属材料(如银、铜、金等)具有高亲水性、一定的抗蛋白质吸附性以及优异的抗菌性能,在海洋防污方面有着广泛的研究。Zarzuel等^[15]将银加入到二氧化硅中来提高材料抑制微生物的能力。Rubavathi等^[16]用生物还原法制备了铜和铁的纳米粒子,通过将纳米粒子与涂料混合,提升了材料的防污性能。海洋检测装置的表面产生生物污损时,会导致装置的灵敏度下降。有研究^[17]设计了一种加入金纳米线的电极防污涂层,相较于传统的防污涂层,该电极涂层不仅可以提高防污能力,而且在长期接触复杂生物流体的情况下依然能够保证装置的良好性能。不过金属材料释放的离子也会进入到海洋环境中,对金属材料的研究还需要评估其对海洋生物的影响。对此,研究人员^[18]通过动力学分析方法评估了对亚硝化单胞菌、亚硝化螺旋藻等微生物的影响。铜的杀菌效果与其浓度有关,高浓度会导致毒性,甚至可能会导致生态系统的污染。Barreto等^[19]研究发现铜纳米材料会影响浮游植物的能量代谢,在使用时往往还需要污染评估。

相较于银、铜、金等纯金属材料,金属氧化物由于具有更优异的抗蛋白质吸附、抗菌性能以及相对低毒的特性,应用更加丰富^[20]。金属氧化物可以通过静电相互作用或范德华力来破坏细胞膜结构,抵抗污染。此外,一些金属氧化物会产生自由基或活性氧,对微生物起抑制作用。目前应用的金属氧化物材料种类很多,这里讨论氧化铜、氧化锌、二氧化钛等几种较为常用的金属氧化物材料。

氧化铜在防止藻类、贝类和其他生物的附着方面非常有效,广泛用于海洋防污涂料中的生物杀灭剂。氧化铜纳米粒子有着高浸出率、进入细胞膜的高通过率以及能在细胞膜上产生活性氧和诱导高

氧化应激性能,可提高涂层的抗污染性能。图2为含氧化铜材料释放铜离子杀菌的过程。Perreault等^[21]研究了加入氧化铜纳米颗粒的聚合物涂层对衣藻毒性的影响,发现聚合物包覆的氧化铜纳米颗粒对衣藻细胞表现出了高毒性。季晓辉等^[22]将氧化铜与银、四环素复合,制备出的复合材料对微生物细菌有着极强的抑制能力。此外,氧化铜会导致衣藻的生长受到抑制和类胡萝卜素水平显著下降^[23]。因此在使用氧化铜作为杀菌剂时,往往需要与聚合物或其他基质结合等方式来控制铜离子的释放。

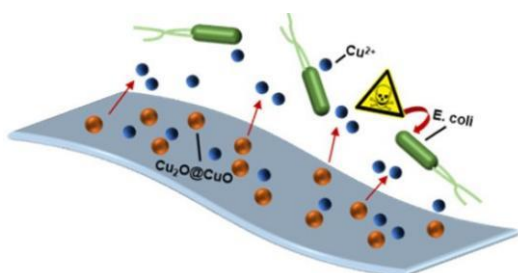


图2 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuO}$ 颗粒抑菌机理示意图^[24]

Fig.2 Bacteriostatic mechanism diagram of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuO}$ granules^[24]

氧化锌具有优异的抗菌、抗藻类性能,可替代剧毒杀菌剂来防止海洋生物污染。目前认为氧化锌的主要防污机理是基于活性氧的生成。Li等^[25]向氧化锌材料中添加极少量聚六亚甲基双胍盐酸盐,制备了氧化锌/聚六亚甲基双胍盐酸盐复合材料,抗菌率高达99.99%。Mohan等^[26]将氧化锌和氧化铁纳米粒子包埋在亚麻籽醇酸树脂中,并与大豆卵磷脂、矿物松节油混合制备了纳米涂料,与裸漆相比,纳米涂料的防污抗菌以及防腐性能均得到提高。Miller等^[27]对比了分别含有铜和氧化锌颗粒的防污涂料,发现与铜基涂料相比,锌基涂料具有相似甚至更好的防污性能,对水生生物毒性更低。

二氧化钛生产成本低,具有优异的热稳定性、化学稳定性和光催化性能。Vahid^[28]将不同含量的二氧化钛/碳点复合纳米材料加入到反聚酰胺层中,发现改性后的膜表面更加光滑,接触角减小,抗污染性能得到了提高。在抗菌应用上,Wen等^[29]制备了聚苯胺/二氧化钛复合材料,并分散在丙烯酸树脂中形成复合涂层,发现聚苯胺的引入使得聚苯胺和二氧化钛之间实现了有效的电子和空穴转移,在紫外可见光照射下,实现了对不锈钢的阴极保护。另外,聚苯胺/二氧化钛涂层通过光伏效应产生的过氧化氢或其他活性氧提高了材料的抗菌性能,证实了使

用聚苯胺/二氧化钛涂层来防止海洋环境中钢铁的生物污垢的可行性。此外,由于二氧化钛只能吸收紫外光,使二氧化钛的光催化功能能够在可见光范围内生效,可以改善涂层的防污性能^[30]。二氧化钛对细菌、细胞和啮齿动物都有毒性,但对水生生物,特别是对海洋生物的毒性研究较少。朱小山等^[31]研究了二氧化钛聚集对海洋生物的影响,结果表明含二氧化钛的三丁基锡材料对海洋生物的毒性比单独的三丁基锡材料提高了数倍。二氧化钛可能会影响原材料的性能从而对水生生物产生负面作用,因此有必要评估金属氧化物在防污应用中对海洋的直接影响和可能的间接影响。

1.3 聚合物材料

和无机材料相比,聚合物材料无毒、部分可生物降解,易于添加不同的官能团进行反应和修饰。由于其亲水基团可以改善膜的亲水性能,因此常用作抗污染材料。聚合物材料种类较多,这里主要针对聚苯胺、聚二甲基硅氧烷、水凝胶等较为典型的聚合物材料进行介绍。

聚苯胺是由还原单元和氧化单元组成的导电聚合物,在海洋防腐领域广泛应用。聚苯胺一方面有着独特的电化学性质和优异的稳定性,另一方面由于其氧化还原活性、电荷转移能力和 N^+ 基团的存在,可与细菌细胞壁相互作用,引起细菌的氧化应激,导致细菌死亡,有一定抗菌能力。Zhao等^[32]在丙烯酸树脂中加入氧化亚铜/聚苯胺复合材料,制备了兼具抗菌和防腐性能的复合涂层,在海洋应用上有着很大的潜力。有学者^[33]通过与裸露表面对比,发现涂覆不锈钢的聚苯胺膜对生物膜的形成有一定的抑制作用。此外,聚苯胺也可以用来制备自清洁防污涂料。侯建伟等^[34]通过简单的物理共混方法制备了聚苯胺/石墨氮化碳自清洁涂层,实验发现聚苯胺/石墨氮化碳涂层表现出优异的光诱导阳极防污和抗菌性能,是一种具有前景的自清洁涂层。

聚二甲基硅氧烷具有良好的生物相容性、化学惰性和热稳定性能,易于加工且成本低,在制造自清洁和超疏水表面上应用广泛^[35]。聚二甲基硅氧烷基有着较低的表面自由能,能够有效防止生物污损,且其在静态条件下有着较低的机械耐久性和粘接强度等缺点,往往通过与金属材料混合来提高复合材料的机械、防污等性能。Bi等^[36]通过等离子喷涂将聚二甲基硅氧烷渗入到多孔氧化铝/铜涂层中,制备出氧化铝/聚二甲基硅氧烷/铜复合涂层,其机械稳

定性显著提高, 并且具有优异的防污性能。铁基非晶态涂层具有优异的耐腐蚀性, 但在海洋领域应用上缺乏足够的防污性能。Zhu等^[37]提出了一种通过与聚二甲基硅氧烷和氧化亚铜共改性来提高铁基非晶涂层防污性能的新方法, 研究发现该复合涂层具有出色的防污性能。此外, 有研究者^[38]以荧光珊瑚为灵感, 制备了一系列天蓝色防水长余辉荧光粉/聚二甲基硅氧烷复合涂料, 在模拟昼夜交替条件下, 涂层的细菌粘附率显著降低, 硅藻去除率显著提高, 为环保型防污涂料研究提供了新的思路。

水凝胶通常由聚合物和水组成, 有着良好的亲水性能, 其中包含交联的三维聚合物网络, 这有利于水化层的形成(水化层的形成可以有效抑制海洋中污损生物的附着)^[39]。水凝胶的黏附能力和力学性能一般较弱, 但由于具有一定的抑菌能力以及毒性比生物杀灭型材料低很多, 成为当前海洋防污的研究热点。图3总结了目前防污水凝胶的作用机理及其防污应用^[40]。Murosaki等^[41]将藤壶放在由各种聚合物构成的水凝胶上, 发现和聚苯乙烯基质相比, 附着在水凝胶上的藤壶数量显著减少, 死亡率也相对较低。针对水凝胶力学性能不足, 刘文艳等^[42]向其中添加一些无机填料(氧化铝、氧化钛等), 发现复

合涂层的黏附及力学性能明显增强。此外, Gallardo等^[43]研究发现在含有两性离子(既具有正电荷, 又具有负电荷)的磺基甜菜碱单体中加入水凝胶, 大大提高了水凝胶的抗污性。带负电荷单体加入, 能够阻碍细菌和其他微生物附着。

1.4 复合材料

近几年的研究中, 大多数防污抗菌涂层是由多种材料复合制备。徐猛等^[44]将磷酸银、二氧化硅等混合, 喷涂在铁表面制备了复合涂层。该涂层有着优异的疏水性和防腐性, 并能有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌繁殖, 防止微生物在涂层表面形成生物膜。张晓等^[24]通过液相还原技术在纤维素水凝胶上原位沉积了氧化铜纳米颗粒, 氧化铜的加入使得复合涂层对大肠杆菌有抑制性能。张伟等^[45]制备了氧化石墨烯/氧化锌纳米复合膜, 具有很高的抗生物污染能力。二氧化钛等光催化材料由于其高截留率和自清洁活性也用于纳米防污涂料。李佳彤等^[46]以石墨烯或碳纳米管、二氧化钛等为原料, 通过水热和退火处理, 制备了系列复合防污涂料。研究发现制备的纳米层具有良好抗菌能力, 提高了复合防污涂层的致密性和光滑度, 同时提高了二氧化钛的光催化活性并增强了协同防污过程。研究表明光催化材料的抗菌机理主要是由于光催化过程中产生的活性氧^[47]。此外, 新兴的仿生/超疏水表面也大多由复合材料制备。有学者^[35]通过简单的微铸造和水热方法将聚二甲基硅氧烷和氧化锌纳米材料制备成了仿生鲨鱼皮表面, 在最佳反应参数下的氧化锌材料显示出151°的水接触角, 表现出了超疏水性; 与光滑的聚二甲基硅氧烷表面相比, 添加了氧化锌纳米结构的鲨鱼皮状表面的微生物粘附显著降低, 防污性能较为优异。虽然复合材料具有良好的相容性、渗透性和抗污染性, 但距离期望的防污性能还有一定距离, 如何在提高抗污性能的同时降低材料的毒性仍然是可持续应用面临的挑战。表1总结了不同材料的优缺点和目前的研究难点。



图3 防污水凝胶的作用机理及防污应用^[40]

Fig.3 Mechanism of action and application of antifouling gel^[40]

表1 不同材料的优缺点和目前的研究难点总结

Tab.1 Summary of the advantages, disadvantages and current research challenges of different materials

材料	优点	缺点	研究难点
非金属基	比表面积大、重量轻、传热性能好、柔韧性好、导电性高、机械强度高	易结块, 抗菌性能较低	提高涂层疏水性能和抗菌性能
金属基	高亲水性、抗微生物吸附性和抗菌性	高毒性	降低涂层毒性
聚合物	无毒、部分可生物降解、生物相容性高	抗菌性能低, 机械性能较弱	提高抗菌性能, 增强机械性能
复合	良好的柔韧性、化学可调性、抗菌活性优良	成本较高, 对环境可能产生不利影响	拓宽应用领域, 实现多功能涂层

2 海洋防污涂层制备技术

基材的表面特性(如化学、热、光学等)可以通过添加薄膜或涂层来改变。防污涂层的一种生效形式是将抗微生物剂掺入到生物材料涂层中,通过预定的作用过程,将具有抑制微生物能力的物质释放到周围环境中,或者将抗微生物剂固定在生物材料的表面,防止微生物附着或在微生物与表面接触时使微生物细胞失活^[48]。涂层制备技术大致分为基于溶液和基于蒸汽两大类,其选择很大程度上取决于工艺要求。基于溶液的涂层技术包括溶胶-凝胶、电化学、旋涂和喷涂等方法,涉及使用固化以形成涂层。该技术操作较为简易、便捷,成本较低,不过使用的溶剂可能会含有毒性或者对环境有负面影响,应用范围会有所限制。基于蒸汽的涂层技术主要是物理气相和化学气相沉积技术,利用气态或汽化物质进行表面涂层。相比基于溶液的涂层技术,气相涂层技术能够较为精确地控制涂层性能和厚度,操作过程更为可控,对环境的污染也会较小,当然操作过程也会更加复杂,也较为耗时^[49]。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶涂层的制备有有机法和无机法两种基本方法。无机胶体悬浮液(溶胶)通过水解和缩合反应能够形成凝胶状的三维网络凝胶。有机法使用具有功能性双键的有机单体形成凝胶^[50]。溶胶-凝胶法具有合成温度低、产物纯度高、能够合成大量具有可控粒径的纳米粒子等优点。通过调节溶胶的成分、浓度和溶胶-凝胶转化过程的条件,可以实现对材料微观结构和形貌的精确控制。Kavya等^[51]用水热辅助溶胶-凝胶法合成了二氧化硅纳米颗粒,发现该表面具备超疏水性能,可经受15 d的水浸,并且显示出自清洁性能。Kim等^[52]采用溶胶-凝胶法在晶体管支撑层上涂覆了二氧化钛纳米粒子,测试发现表面有较高的抗污性能。另外在凝胶化前可以通过浸渍、喷涂或旋涂的方式进行加工,使基材上产生抗微生物涂层^[53]。

2.2 电沉积技术

电沉积技术是指通过氧化还原反应将材料沉积到基材上。该技术工艺简单,易于控制,不受基体形状和尺寸的限制,技术已经较为成熟,广泛应用于复合涂层^[54]。有学者^[55]使用磁场辅助扫描喷射电沉积的方法成功制备了镍/氧化石墨烯涂层,并验证了其抗菌性能。丁序海等^[56]用一步电沉积法制备

了纳米墙仿生结构涂层,该涂层具有超疏水性能,在防腐和防污测试中均有着较优异的效果。超疏水表面由于具有优异的超疏水性、自清洁性和耐腐蚀性,近年来广泛用于海洋涂层。电沉积技术由于工艺简单、易于控制、成本低和适用性强,被认为是构建大面积超疏水表面非常有前景的技术。有学者总结了金属电沉积、非金属电沉积和复合电沉积制备的超疏水涂层的机理、应用现状、工艺条件和涂层性能^[57]。尽管有许多文献都报道了用电沉积法制备优异防污涂层,但在镀液组成、电流密度、沉积时间等工艺条件上存在很大差异。即使有的涂层成分相同,所用的工艺也不尽相同,实际工业应用还较为困难。

2.3 气相沉积技术

物理气相沉积技术常应用在抗菌涂层中,包括热蒸发、真空电弧和溅射技术。热蒸发过程中,材料在高真空条件下加热,蒸发出的原子或分子在基材表面沉积,可以制备高纯度的薄膜。有研究者^[58]通过热蒸发技术制备出具有优异抗菌性能的银薄膜层。真空电弧和溅射方法涉及等离子体,离子的存在能够改善膜的微观结构,制备的涂层质量也会较好。有学者^[59]以真空电弧的方式在铝合金表面加入氮化钛等材料,发现制备的涂层晶粒细小,与基体结合牢固,晶面择优取向。溅射的方法由于使用外部气体源,可能会导致沉积涂层中存在杂质,但由于在低温进行,可以用于精密基板和热敏材料。

化学气相沉积技术利用化学反应产生的活性中间体或者自由基在表面进行的化学反应,从而沉积出固态薄膜。该过程通常涉及一个或多个反应物与基材表面的相互作用,形成所需的薄膜^[60]。化学气相沉积技术广泛应用于金属、半导体、氧化物、硫化物等材料的薄膜制备。有学者^[61]总结了化学气相沉积技术合成石墨烯相关文章,通过调整关键变量可以合成具有所需性能的材料,并阐述了化学气相沉积技术在合成各种电子和纳米材料方面具有通用性。

3 结论与展望

文章介绍了近年来常用于海洋防污涂层方面的材料以及制备技术。一方面介绍了用于制备防污涂层的材料,包括材料的性能、特点和应用场合等。其中非金属基材料和聚合物大部分无毒/低毒,具有良好的生物相容性,但是抗菌性能会比金属基材料

低。金属基纳米材料具有高毒性，这使得它们具有高抗菌性能。复合材料包括金属/非金属和金属聚合物等，具有较高的化学可调性抗菌性能，应用前景较好。另一方面总结了常用的涂层制备方法，包括溶胶-凝胶法、电沉积技术、气相沉积技术等，介绍了其应用条件、特点和应用场景等。其中电沉积技术在制备超疏水涂层中有优势，研究较为广泛。

尽管各种材料已经广泛研究用于涂层防污，但是依然有着一些挑战。例如如何在提高抗污性能的同时降低材料毒性，设计具有优异机械和防污性能的新型材料以及开发经济节约型涂层以便于大规模应用。在进行涂层测试时，往往会缺乏环境风险评估，石墨烯、各类金属等可能对非目标海洋生物构成威胁。当前仍需全面研究各类材料本身或复合后涂层性能的影响，以开发无毒/低毒、具有防污效果的涂料。此外，除了提高自身防污性能，未来海洋防污涂层还会向着多功能发展，实现一层多用。

参考文献

- [1] Schultz M P, Bendick J A, Holm E R, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship[J]. *Biofouling*, 2011, 27(1-2): 87-98.
- [2] Beyer J, Song Y, Tollefsen K, et al. The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: A review[J]. *Marine Environmental Research*, 2022, 179: 105689.
- [3] Korkut E, Atlar M. An experimental investigation of the effect of foul release coating application on performance, noise and cavitation characteristics of marine propellers[J]. *Ocean Engineering*, 2012, 41: 1-12.
- [4] 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.
- [5] Petukhov D I, Johnson D J. Membrane modification with carbon nanomaterials for fouling mitigation: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, 327: 103140.
- [6] Sousa-Cardoso F, Teixeira-Santos R, Campos A F, et al. Graphene-Based coating to mitigate biofilm development in marine environments[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(3): 381.
- [7] Singh S P, Ramanan S, Kaufman Y, et al. Laser-Induced graphene biofilm inhibition: Texture does matter[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(4): 1713-1720.
- [8] Alam I, Guiney L M, Hersam M C, et al. Antifouling properties of two-dimensional molybdenum disulfide and graphene oxide[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(7): 1628-1639.
- [9] Selim M S, Azzam A M, Higazy S A, et al. Hierarchical biocide-free silicone/graphene-silicon carbide nanocomposite coatings for marine antifouling and superhydrophobicity of ship hulls[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 291: 119929.
- [10] Subtil E L, Gonçalves J, Lemos H G, et al. Preparation and characterization of a new composite conductive polyether-sulfone membrane using polyaniline (PANI) and reduced graphene oxide (rGO)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124612.
- [11] Hao F, Zhang Z, Qi Y. Influence of multi-walled carbon nanotubes/N, N-dimethylformamide slurry amount on fouling release performance of silicone coatings[J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 141: 110649.
- [12] Fajardo-Diaz J L, Morelos-Gomez A, Cruz-Silva R, et al. Antifouling performance of spiral wound type module made of carbon nanotubes/polyamide composite RO membrane for seawater desalination[J]. *Desalination*, 2022, 523: 115445.
- [13] Silva M A, Felgueiras H P, De Amorim M T P. Carbon based membranes with modified properties: thermal, morphological, mechanical and antimicrobial[J]. *Cellulose*, 2019, 27(3): 1497-1516.
- [14] Trompeta A-F A, Preiss I, Ben-Ami F, et al. Toxicity testing of MWCNTs to aquatic organisms[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(63): 36707-36716.
- [15] Zarzuela R, Domínguez M, Carbú M, et al. Studying the influence of surface properties on the cell attachment and anti-fouling capacity of Ag/SiO₂ superhydrophobic coatings for building materials[J]. *Building and Environment*, 2023, 243: 110707.
- [16] Rubavathi S, Ayyappadasan G, Bhurniammal S, et al. Synthesis and characterization of ferrous and copper nanoparticles from e-waste using biological reduction by lichen-associated bacteria and their application in antifouling activity[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology, Part A. Enzyme Engineering and Biotechnology*, 2023, 195(5): 3142-3155.
- [17] Río J S D, Henry O Y F, Jolly P, et al. An antifouling coating that enables affinity-based electrochemical biosensing in complex biological fluids[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019,

- 14(12): 1143-1149.
- [18] Samuel E, Callum H, Robert F, et al. Insights into the effect of mixed engineered nanoparticles on activated sludge performance[J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2015(7): 7.
- [19] Barreto D M, Tonietto A E, Amaral C D B, et al. Physiological responses of *Chlorella sorokiniana* to copper nanoparticles[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, 38(2): 387-395.
- [20] Yang Q, Mi B. Nanomaterials for membrane fouling control: accomplishments and challenges[J]. *Advances in Chronic Kidney Disease*, 2013, 20(6): 536-555.
- [21] Perreault F, Oukarroum A, Melegari S P, et al. Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(11): 1388-1394.
- [22] Ji X, Wu Y, Han Y, et al. Synergistic antibacterial study of nano-Cu₂O/CuO@Ag-tetracycline composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 306: 127904.
- [23] Melegari S P, Perreault F, Costa R H R, et al. Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 142-143: 431-440.
- [24] Zhang X, Feng Y, Gao D, et al. Functionalization of cellulosic hydrogels with Cu₂O@CuO nanospheres: Toward antifouling applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 282: 119136.
- [25] Li M, Huang G, Chen X, et al. Development of an antimicrobial and antifouling PES membrane with ZnO/poly(hexamethylene biguanide) nanocomposites incorporation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148744.
- [26] Mohan M V K, Prakash T V K B, Mukherjee A. Antifouling paint formulations with ZnO and Fe₂O₃ nano-paints for marine applications[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, 30: 100858.
- [27] Miller R J, Adeleye A S, Page H M, et al. Nano and traditional copper and zinc antifouling coatings: metal release and impact on marine sessile invertebrate communities[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22(5): 1-15
- [28] Vatanpour V, Paziresh S, Naziri Mehrabani S A, et al. TiO₂/CDs modified thin-film nanocomposite polyamide membrane for simultaneous enhancement of antifouling and chlorine-resistance performance[J]. *Desalination*, 2022, 525: 115506.
- [29] Wen B, Waterhouse G I N, Jia M-Y, et al. The feasibility of polyaniline-TiO₂ coatings for photocathodic antifouling: antibacterial effect[J]. *Synthetic Metals*, 2019, 257: 116175.
- [30] Ding D, Hou Q, Su Y, et al. g-C₃N₄/TiO₂ hybrid film on the metal surface, a cheap and efficient sunlight active photoelectrochemical anticorrosion coating[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 30(13): 12710-12717.
- [31] Zhu X, Zhou J, Cai Z. TiO₂ nanoparticles in the marine environment: Impact on the toxicity of tributyltin to abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) embryos[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3753-3758.
- [32] Zhao Y, Tian S, Lin D, et al. Functional anti-corrosive and anti-bacterial surface coatings based on cuprous oxide/polyaniline microcomposites[J]. *Materials & Design*, 2022, 216: 110589.
- [33] Üstükarıcı H, Ozyilmaz G, Ozyilmaz A T. Marine antifouling properties of enzyme modified polyaniline coated stainless steel surface[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2024, 172: 110340.
- [34] Hou J, Liu S, Jiang X, et al. Polyaniline/graphite carbon nitride composite coatings with outstanding photo-induced anodic antifouling and antibacterial properties under visible light[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 154: 106203.
- [35] Mawignon F J, Qin L, Kouediatouka A N, et al. Highly strong bio-inspired ZnO/PDMS superhydrophobic surface with drag reduction and antibacterial properties[J]. *Tribology International*, 2023, 189: 109003.
- [36] Bi S, Xu K, Shao G, et al. Mechanically robust antifouling coating with dual-functional antifouling strategy by infiltrating PDMS into plasma-sprayed porous Al₂O₃-Cu coating[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 159: 125-137.
- [37] Zhu P-Y, Feng D-Q, Yasir M, et al. Enhanced antifouling capability of PDMS/Cu₂O-anchored Fe-based amorphous coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 475: 130192.
- [38] Hao S, Qi Y, Zhang Z. Transmittance of PDMS film on the fluorescent performance and synergistic antifouling effect of SWLAP/PDMS composite coatings[J]. *Applied Materials Today*, 2024, 37: 102131.
- [39] Xie Q, Pan J, Ma C, et al. Dynamic surface antifouling: mechanism and systems[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(6): 1087-1107.
- [40] Cui J, Liu L, Chen B, et al. A comprehensive review on the inherent and enhanced antifouling mechanisms of hydrogels and their applications[J]. *International Journal of*

- Biological Macromolecules, 2024, 265(2): 130994.
- [41] Murosaki T, Ahmed N, Ping Gong J. Antifouling properties of hydrogels[J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2011, 12(6): 064706.
- [42] 刘文艳, 何光玲, 刘裕华, 等. 无机填料在改性两亲性水凝胶防污材料中的应用研究[J]. *化学通报*, 2024, 87(4): 474-481.
- [43] Gallardo A, Martínez-Campos E, García C, et al. Hydrogels with modulated Ionic Load for mammalian cell harvesting with reduced bacterial adhesion[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(5): 1521-1531.
- [44] Xu M, Zhu J, He S, et al. Anticorrosion composite coating based on silver phosphate/poly-phenylene sulfide with excellent hydrophobicity and antimicrobial properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 686: 133347.
- [45] Zhang W, Huang H, Bernstein R. Zwitterionic hydrogel modified reduced graphene oxide/ZnO nanocomposite blended membrane with high antifouling and antibiofouling performances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613: 426-434.
- [46] Li J, Zhang L, Huang P, et al. Carbon bridge effects regulate TiO₂-acrylate fluoroboron coatings for efficient marine antifouling[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36(2): 109970.
- [47] Ju P, Wang Y, Sun Y, et al. Controllable one-pot synthesis of a nest-like Bi₂WO₆/BiVO₄ composite with enhanced photocatalytic antifouling performance under visible light irradiation[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(11): 4588-4602.
- [48] Mu M, Wang X, Taylor M, et al. Multifunctional coatings for mitigating bacterial fouling and contamination[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2023, 55: 100717.
- [49] 曾芳芳, 邱联昌, 吴立颖, 等. 化学气相沉积制备硬质合金刀具涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(8): 1-26.
- [50] Owens G J, Singh R K, Foroutan F, et al. Sol-gel based materials for biomedical applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 77: 1-79.
- [51] Kavya G, Lakshmi R V, Chakradhar R P S, et al. Mechanically robust and durable polyurethane-based superhydrophobic coating containing silica nanoparticles derived from hydrothermal assisted sol-gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 682: 161707.
- [52] Kim J, Suh D, Kim C, et al. A high-performance and fouling resistant thin-film composite membrane prepared via coating TiO₂ nanoparticles by sol-gel-derived spray method for PRO applications[J]. *Desalination*, 2016, 397: 157-164.
- [53] Fu Y, Dudley E G. Antimicrobial-coated films as food packaging: a review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(4): 3404-3437.
- [54] 周鑫, 王晓丽, 皇磊, 等. 喷射复合电沉积技术研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2024, 46(1): 55-63.
- [55] Lou G, Chen Y, Xu J, et al. Preparation of graphene oxide-loaded nickel with excellent antibacterial property by magnetic field-assisted scanning jet electrodeposition[J]. *International Journal of Bioprinting*, 2021, 8(1): 432.
- [56] 丁序海, 候吉浩, 魏乾柱, 等. 电沉积纳米墙仿生结构涂层及其海水防腐防污研究[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(7): 33-42.
- [57] Liu J, Fang X, Zhu C, et al. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: a comprehensive review[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 607: 125498.
- [58] Durdu S, Aktug S L, Aktas S, et al. Characterization and in vitro properties of anti-bacterial Ag-based bioceramic coatings formed on zirconium by micro arc oxidation and thermal evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 331: 107-115.
- [59] 孙紫薇, 敬正彪, 冉龙姣. 铝合金表面真空电弧离子镀 AlTiCrN 涂层的耐磨性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2023, 43(7): 640-646.
- [60] Liu Z, Jiang X, Li Z, et al. Recent progress of photo-excited antibacterial materials via chemical vapor deposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437(1): 135401.
- [61] Nam J, Yang J, Zhao Y, et al. Chemical vapor deposition of graphene and its characterizations and applications[J]. *Current Applied Physics*, 2024, 61: 55-70.