

新型“钛铜”防污涂料及其防污特性研究

于中强¹, 柳 令², 李炎珂³, 淦文军², 孙 文^{1*}, 刘贵昌¹, 李 亮², 柯良辉²

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024;

2.攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617067;

3.鞍山钢铁集团有限公司, 辽宁 鞍山 114021)

摘要:传统铜基防污剂主要依靠释放铜离子发挥防污作用,但大部分 Cu_2O 在有效溶出之前便以粉末形态流失至海洋环境中,导致其防污性能有限。这造成了铜资源的浪费和重金属环境累积风险,已成为制约当前海洋防污涂层发展的关键瓶颈之一。采用硫酸氧钛作为钛源,天然海泡石作为模板,成功制备了海泡石/ TiO_2 复合材料,并将其与 Cu_2O 进行复配,开发出一种新型“钛铜”防污剂。研究发现,海泡石/ TiO_2 复合材料具有良好的光催化性能,可提升 Cu_2O 的抗菌性能,并且海泡石/ TiO_2 复合材料能加速 Cu_2O 释放 Cu^{2+} ,减少 Cu_2O 以粉末的形式流失。结果表明,当 Cu_2O 与海泡石/ TiO_2 的质量比为 3:1 时,“钛铜”复合防污剂展现出最优异的实海防污效果,为开发高效、环保的海洋防污涂料提供了新途径。

关键词: TiO_2 ; 海泡石; 氧化亚铜; 防污剂; 防污涂料

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0083-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.016

Investigation of a novel “Ti-Cu” antifouling coating and its performance

YU Zhong-qiang¹, LIU Ling², LI Yan-ke³, GAN Wen-jun², SUN Wen^{1*}, LIU Gui-chang¹,

LI Liang², KE Liang-hui²

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617067, China;

3.Ansteel Group Co., Ltd., Anshan 114021, China)

Abstract: Traditional copper-based antifouling agents primarily rely on the release of copper ions to achieve antifouling effects, yet their performance is limited. Moreover, a significant portion of Cu_2O is lost into the marine environment as powder before it can effectively dissolve. This not only leads to wastage of copper resources and cumulative environmental risks but also constitutes a critical bottleneck hindering the development of modern marine antifouling coatings. In this study, titanyl sulfate was used as a titanium source and natural sepiolite as a template to successfully prepare a sepiolite/ TiO_2 composite. This composite was combined with Cu_2O to develop a novel “Ti-Cu” antifouling agent. The research found that the sepiolite/ TiO_2 composite exhibits excellent photocatalytic performance, enhances the antibacterial properties of Cu_2O , and accelerates the release of Cu^{2+} from Cu_2O , thereby reducing its loss in powder form. The results indicate that when the mass ratio of Cu_2O to sepiolite/ TiO_2 is 3:1, the “Ti-Cu” composite antifouling agent demonstrates optimal antifouling performance in real marine conditions. This study provides a new strategy for developing highly efficient and environmentally friendly marine antifouling coatings.

Key words: TiO_2 ; sepiolite; cuprous oxide; antifouling agent; antifouling coating

中国作为海洋大国,拥有漫长的海岸线和广阔的管辖海域,海洋经济在国家发展中占据着举足轻重的地位。海上运输承担了我国绝大部分的外贸货运量,同时船舶、海洋平台、养殖设施等海洋工程装备数量持续激增。然而,这些长期浸没于海水中的设施表面,普遍面临着海洋生物污损的严峻挑战。生物污损不仅显著增加船舶航行阻力与燃油消耗,加速金属结构腐蚀,缩短装备服役寿命,更直接威胁

海上作业安全^[1]。因此,开发高效、环保的防污技术是保障海洋经济可持续发展的迫切需求。

目前,防污涂料仍是抑制海洋生物污损最实用且有效的手段。其中,铜基化合物,如氧化亚铜(Cu_2O)和铜粉(Cu),凭借其广谱抗菌性的特点,成为了防污涂料中不可或缺的核心防污剂。然而,传统铜基防污剂仅靠释放铜离子进行防污,存在显著局限,为达到理想的防污效果, Cu_2O 在涂层中的添

收稿日期: 2025-10-09; 修回日期: 2026-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978036)

作者简介: 于中强(1996-),男,博士,研究方向为海洋防污材料,2801018694@qq.com; 孙文(1988-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为金属腐蚀与防护,通讯联系人, sunw@dlut.edu.cn。

加量通常需高达 40% 以上,但大量 Cu_2O 在发挥防污作用前(释放铜离子)就直接以粉末的形式流失在海洋中。这不仅造成铜资源浪费,还加剧了海洋环境的潜在生态风险^[2]。因此,如何提升铜基防污剂的抗菌性能,在保证长效防污性能的同时,最大限度降低铜的用量与环境负荷,已成为当前海洋防污涂层领域亟待突破的技术瓶颈。团队前期提出了一种新型“钛铜”防污剂策略^[3],即利用 TiO_2 与 Cu 混合,通过 TiO_2 加速 Cu 的腐蚀以可控释放具有防污性能的 Cu^{2+} 。该策略虽通过调控 TiO_2 制备工艺实现了 Cu^{2+} 的可控释放,但其依赖价格高昂的金属铜原料,不利于商业化应用。

针对上述铜基防污剂的不足,本研究提出一种创新策略:通过构建功能性复合载体材料,协同优化铜离子释放行为并增强防污性能。具体而言,首先利用工业硫酸氧钛作为低成本钛源,以天然纳米纤维材料海泡石为模板,成功制备了纤维状海泡石/ TiO_2 复合材料。随后,将此复合材料与 Cu_2O 复配,形成新型“钛铜”复合防污剂,并系统探究其 Cu^{2+} 可控释放性能及其在实海环境中的长效防污效能。

1 实验方法

1.1 原料

以硫酸氧钛作为钛源(TiO_2 含量 195 g/L);海泡石(山麟石业)、氧化亚铜粉(97%,上海麦克林)、环氧清漆及固化剂(南通星辰合成材料)、浓硫酸(质量分数 98%,泰安森茂化工)、浓盐酸(质量分数 35%~37%,泰安森茂化工)等。

1.2 海泡石/ TiO_2 的制备

(1) 海泡石酸化处理

首先将海泡石粉末用去离子水分散并搅拌 2 h,初步去除杂质。离心后取沉淀。所得滤饼用 1 mol/L 硫酸溶液进行酸活化处理 24 h。最后,用去离子水反复洗涤,并放置在 100℃ 的烘箱中烘干,即可得到酸化海泡石。

(2) 海泡石/ TiO_2 制备方法

将 10 g 酸活化后的海泡石分散到去离子水中,配制成 10% 的海泡石溶液,再用加热套进行搅拌加热至 95℃;随后,将 150 mL、0.4 mol/L 的硫酸氧钛水溶液逐滴加进海泡石溶液中,滴加完毕,95℃ 保温 1 h,停止加热。待冷却后进行抽滤,用去离子水反复清洗 3 次。得到的样品放入烘箱中 100℃ 干燥,再放入马弗炉 400℃ 煅烧 2 h,即可得到海泡石/ TiO_2 复合材料(Sep/TiO_2)。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌结构表征

利用场发射扫描电镜(SEM, JSM-7610F Plus)和透射电子显微镜(TEM, 美国赛默飞世尔科技公司)对样品进行形貌表征。利用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, 德国布鲁克)对样品进行晶型分析。

1.3.2 不同形貌纳米 TiO_2 的光催化性能比较

配置 300 mg/L 甲基橙(MO)标准储备液。使用紫外分光光度计在 465 nm 处检测样品中 MO 的吸光度,代入降解率计算公式得到 MO 降解率,如式(1)所示。

$$\text{MO 降解率} \% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为初始 MO 吸光度; A_t 为 t 时刻 MO 吸光度。

将甲基橙溶液(MO)置于黑暗环境,称取 100 mg 海泡石/ TiO_2 加入到溶液中,黑暗搅拌 30 min,以确保体系达到吸附-解吸动态平衡状态。随后将溶液移入紫外光催化反应装置中,按照间隔 10 min 的频率进行取样,每次取样后均以相同的离心条件对样品进行离心处理,进而测定离心后上清液的吸光度,用于分析光催化反应过程中甲基橙溶液吸光度的变化情况。

1.3.3 海泡石/ TiO_2 促进释放 Cu^{2+} 性能测试

将海泡石/ TiO_2 复合材料和氧化亚铜粉末按照质量比(4:1)、(3:1)、(2:1)、(3:2)、(1:1)和(1:2)进行掺杂研磨制成填料,如表 1 所示。取 5 g 粉末,用粉末压片机压制成片。将所得“钛铜”片清洗、烘干后,浸入灭菌天然海水中,于恒温(25℃ ± 1℃)条件下静置 24 h。取出样片后,向浸泡液滴加稀硫酸至沉淀溶解,确保所有 Cu^{2+} 进入溶液。取酸化后的溶液,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定 Cu^{2+} 浓度,平行实验 3 次取平均值,以表征材料的铜离子释放性能。

表 1 铜离子释放实验及实海挂片成分编号表

编号	对照片成分	编号	对照片成分
1-1	环氧涂层	2-1	氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (4:1)
1-2	氧化亚铜	2-2	氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (3:1)
1-3	海泡石/ TiO_2	2-3	氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (2:1)
1-4	氧化亚铜+纯海泡石	2-4	氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (3:2)
		2-5	氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (1:1)
		2-6	氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (1:2)

1.3.4 实海挂片试验及防污性能评分

涂料配方为:5 g 环氧树脂、5 g “钛铜”防污剂、0.02 g 防沉剂、0.02 g 流平剂、0.02 g 消泡剂、0.02 g

分散剂。根据上述涂料配方,制备了 6 组不同钛铜比的实验样片。另外,制备了 4 组对照样片,主要包括环氧涂层样片、氧化亚铜样片、海泡石/ TiO_2 样片、氧化亚铜+海泡石样片。实验结束后,按照国家标准 GB/T 5370—2007《防污漆样板浅海浸泡试验方法》对污损生物附着程度进行量化评分。

1.3.5 涂层抗菌实验

选用实海挂片中防污效果较优的涂层配方进行实验。取杀菌后的涂层试样均匀切割成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$, 并做好标记,无水乙醇杀菌处理后,放入培养板中,将配置好 $OD_{600} = 0.015$ 的铜绿假单胞菌溶液倒入培养板中,确保完全浸没样品。常温静置培养 7 d。培养结束后,通过扫描电镜方法评估涂层的抗菌效果。

2 实验结果与讨论

2.1 不同填料的形貌

通过高分辨率扫描电子显微镜对海泡石、酸化海泡石和海泡石/ TiO_2 复合材料的微观形貌进行系统表征。由图 1(a)可知,原始海泡石的纤维结构堆积密集,分散性较差,且有团聚现象,使得海泡石纤维粗大。图 1(b)显示酸化后海泡石纤维分散性较好,纤维与纤维之间有明显的解离而显得更加疏松。图 1(c)、(d)为海泡石/ TiO_2 复合材料的 SEM 和 TEM 图片,图像清晰显示海泡石纤维表面成功负载了大量 TiO_2 纳米颗粒,这些颗粒呈现典型的球状形貌,粒径分布均匀,平均直径约为 50 nm。值得注意的是, TiO_2 纳米颗粒在海泡石纤维表面分散良好,无明显团聚现象,这表明海泡石载体有效地解决了

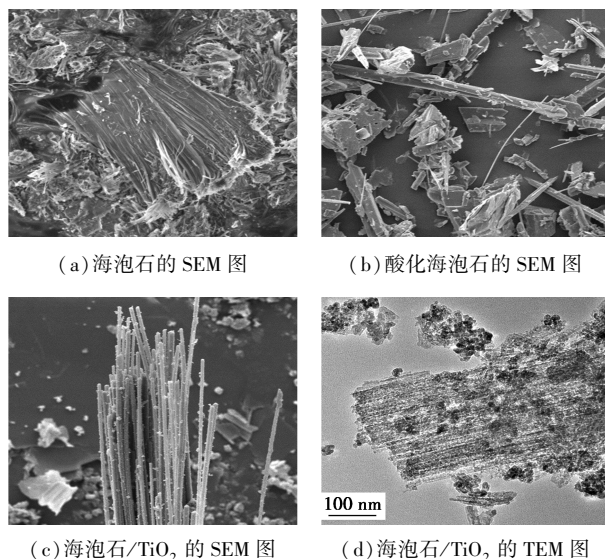
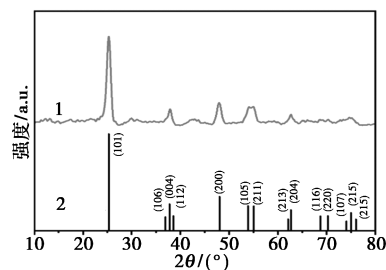


图 1 不同填料的形貌图

TiO_2 纳米颗粒易团聚的问题。

2.2 XRD 测试结果

采用 X 射线衍射技术 (XRD) 对纳米纤维状海泡石/ TiO_2 样品的晶体结构进行详细分析,结果如图 2 所示。将 XRD 测试结果与标准卡片 PDF#99—0008 锐钛矿型 TiO_2 进行精确比对,发现样品的衍射峰位置均与标准卡片 PDF#99—0008 中锐钛矿相的特征衍射峰高度吻合。海泡石/ TiO_2 样品的衍射峰均呈现出尖锐且对称的峰形,表明所制备的 TiO_2 样品均为锐钛矿晶型,且具有较高的结晶度和纯度。10.46°、19.02°、27.10° 处的峰对应海泡石的衍射峰^[4]。XRD 测试结果显示该复合材料主要由海泡石和锐钛矿 TiO_2 组成。

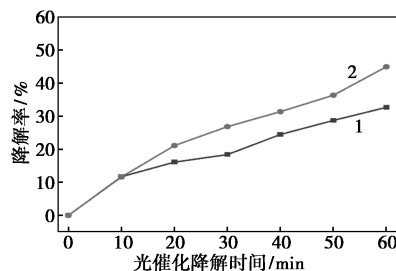


1—海泡石/ TiO_2 ; 2—PDF#99—0008

图 2 海泡石/ TiO_2 的 XRD 测试结果

2.3 光催化测试结果

海泡石/ TiO_2 的光催化性能如图 3 所示,空白组光催化降解曲线呈现先快后慢趋势,在 60 min 时甲基橙降解率为 32.63%,表明无催化剂条件下自发降解有限;海泡石/ TiO_2 光催化降解曲线在 60 min 内保持着较高的降解速率,在 60 min 时甲基橙降解率为 44.88%。海泡石/ TiO_2 的纤维状结构在降解过程中提供较长的载流子传输路径,海泡石避免了 TiO_2 团聚,制备的海泡石/ TiO_2 比表面积高,增加了甲基橙吸附位点,显著提升了光生电子-空穴对的分离效率。在光催化过程中,当紫外光照射到 TiO_2 上时,处于价带的电子被激发到导带,电子



1—空白; 2—海泡石/ TiO_2

图 3 对甲基橙光催化降解率

空穴对所产生的 h^+ ,将吸附在 TiO_2 表面上的 OH^- 和 H_2O 氧化成羟基自由基,从而发挥光催化作用^[5]。综上所述,海泡石/ TiO_2 具有良好的光催化性能。

2.4 铜离子释放性能比较

通过静态海水浸泡-酸化溶解-ICP检测的方法,系统考察不同“钛铜”复合材料金属片的铜离子释放性能。由图4可知,空白对照组中:经杀菌处理的空白海水样品的铜离子含量为 $4.375 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$,表明原本海水中的铜离子干扰可忽略。氧化亚铜样品铜离子释放量为 0.4813 mg/L ,海泡石/ TiO_2 复合材料的铜离子释放量为 0.0331 mg/L ,铜离子释放量较低。氧化亚铜+海泡石的铜离子释放量为 1.202 mg/L ,这一现象表明酸化改性处理的海泡石对氧化亚铜粉末有促进腐蚀作用。这可能是因为海泡石经过酸化处理后碱性下降,表面部分阳离子被质子取代,表面酸度增加,从而加速氧化亚铜腐蚀。氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合材料按不同比例混合的铜离子释放实验结果如下:整体铜离子释放量随海泡石/ TiO_2 含量的提高呈先增后减趋势,其铜离子释放量最高的比例为1:1,铜离子浓度为 4.491 mg/L ,其余比例铜离子释放量均高于氧化亚铜粉末,所有“钛铜”复合材料的铜离子浓度均高于 1.500 mg/L 。海泡石/ TiO_2 促进氧化亚铜腐蚀是一个复杂的过程,反应机制可能如下^[6-8]:(1)酸化的海泡石通过表面的质子氢直接导致氧化亚铜腐蚀,释放铜离子;(2)酸化的海泡石提供的局部微酸环境,导致氧化亚铜发生歧化反应生成 Cu 和 Cu^{2+} , TiO_2 进一步促进 Cu 腐蚀;(3) TiO_2 受到光照后, TiO_2 产生的空穴会迁移至 Cu_2O 的价带,直接氧化 Cu_2O ,释放 Cu^{2+} 。

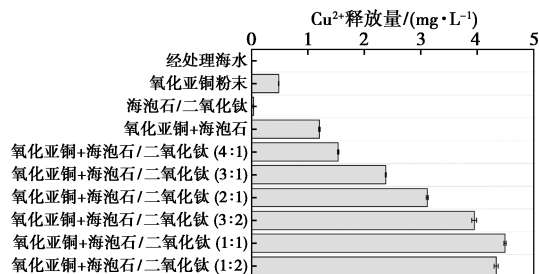


图4 “钛铜”复合材料在海水中的铜离子释放浓度图

本研究揭示了“钛铜”复合材料在海水中的铜离子释放规律,综上所述,氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 复合材料通过海泡石/ TiO_2 实现铜离子的快速释放,避免以粉末的形式流失,适合防污涂层应用。

2.5 涂层抗菌实验结果

以铜绿假单胞菌为典型的污损生物评价了涂层的抗菌性能。通过扫描电子显微镜对纯环氧清漆涂层在微生物培养液浸泡前后的表面形貌进行对比分析,如图5所示。具体表现为:浸泡前,空白对照组涂层表面较为平整;浸泡后,涂层表面存在明显的细菌附着,表面覆盖大量团聚的棒状铜绿假单胞菌,呈典型的短杆状形态,长度约 $1 \sim 2 \mu m$,直径约 $0.5 \mu m$,且生物膜完整。图中由黄色方框标出细菌附着区域,细菌的面积覆盖率较高,细菌团聚严重,表明空白环氧清漆涂层的抗菌性能较差。

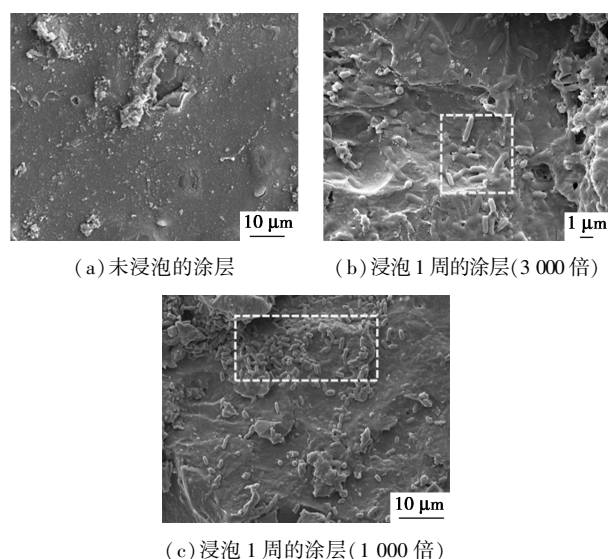


图5 空白组涂层浸泡在细菌培养液前后对比

图6为 Cu_2O 涂层浸泡在细菌培养液前后对比图。由图6(b)的扫描电镜图像可以明显观察到,与空白对照组相比, Cu_2O 涂层表面的细菌附着数量显

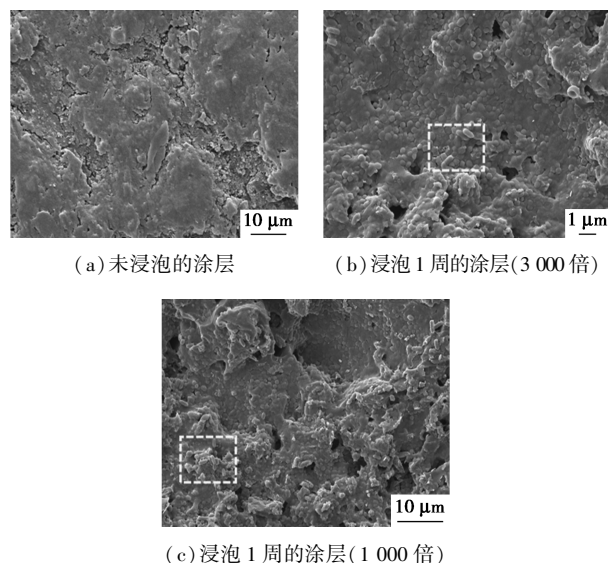


图6 氧化亚铜涂层浸泡在细菌培养液前后对比

著减少,这表明 Cu_2O 具有一定的抗菌活性。进一步观察高倍率的图 6(c) 可以发现,涂层表面暴露出大量球状氧化亚铜颗粒,这些活性物质直接与细菌接触,在其周围仅可见少量分散的细菌个体,且部分细菌细胞形态出现皱缩变形等损伤特征。这种现象可能源于 Cu_2O 释放的铜离子破坏了细菌细胞膜的完整性,干扰了其正常代谢过程。

图 7 显示的是 Cu_2O 与海泡石/ TiO_2 质量比为 3:1 的涂层浸泡在细菌培养液前后对比图。由图 7(b)、(c) 可以看出显示浸泡后的涂层表面不仅较为光滑完整,且未发现细菌附着现象。这一现象表明

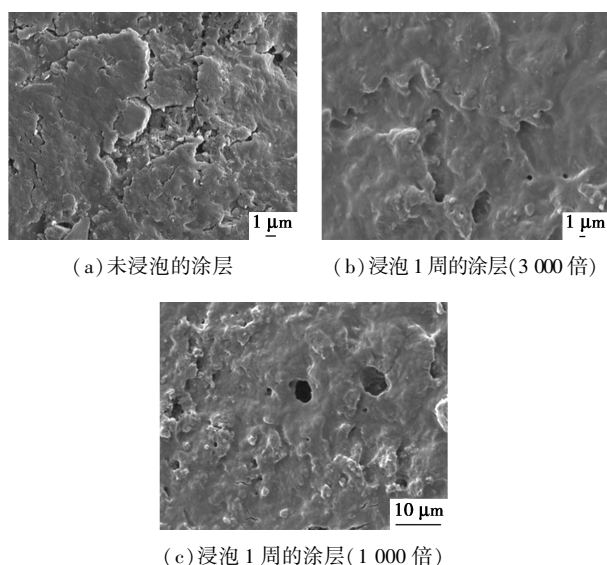


图 7 填料为 Cu_2O 与海泡石/ TiO_2 质量比 3:1 的涂层浸泡在细菌培养液前后对比

Cu_2O 与海泡石/ TiO_2 质量比为 3:1 的涂层能完全抑制细菌黏附。涂层表现出优异的抗菌性能归因于以下两个方面的协同作用^[8-9]: (1) 海泡石/ TiO_2 促进 Cu_2O 快速释放铜离子,铜离子杀死细菌; (2) 海泡石/ TiO_2 具有光催化能力,在光照下产生光生电子和空穴,进而产生活性氧(ROS),破坏微生物细胞膜和 DNA,实现抗菌效果。综上所述,纯环氧涂层或 Cu_2O 涂层抗菌能力有限,细菌易黏附并团聚生长,海泡石/ TiO_2 能显著提升 Cu_2O 的抗菌性能。“钛铜”防污剂表现出优异的抗菌性能。

2.6 实海挂片试验结果

实海挂片实验于 2024 年 8 月 30 日开始,采用阶段性观察方案。首次观察时间为 2024 年 10 月 30 日(挂片时长 60 d),第 2 次观察时间为 2025 年 1 月 1 日(挂片时长 120 d)。本实验在北黄海进行(北纬 $\text{N}:39^\circ 0' 59.40''$,东经 $\text{E}:121^\circ 43' 30.98''$)。对照样片为环氧涂层、氧化亚铜涂层、海泡石/ TiO_2 涂层和氧化亚铜+纯海泡石涂层,实验样片为不同比例的氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 涂层。其中对照样片已经在我们先前的工作《 TiO_2 制备工艺对其加速铜腐蚀释放 Cu^{2+} 及其防污性能研究》一文中详细讨论(现代化工期刊,环氧涂层和海泡石/ TiO_2 涂层表面全被藤壶附着,氧化亚铜涂层表面有 35 个藤壶,氧化亚铜+纯海泡石涂层表面有 25 个藤壶)^[10],为避免数据重复,本文主要讨论氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合材料的实海挂片试验结果。

图 8 为氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合材料按不

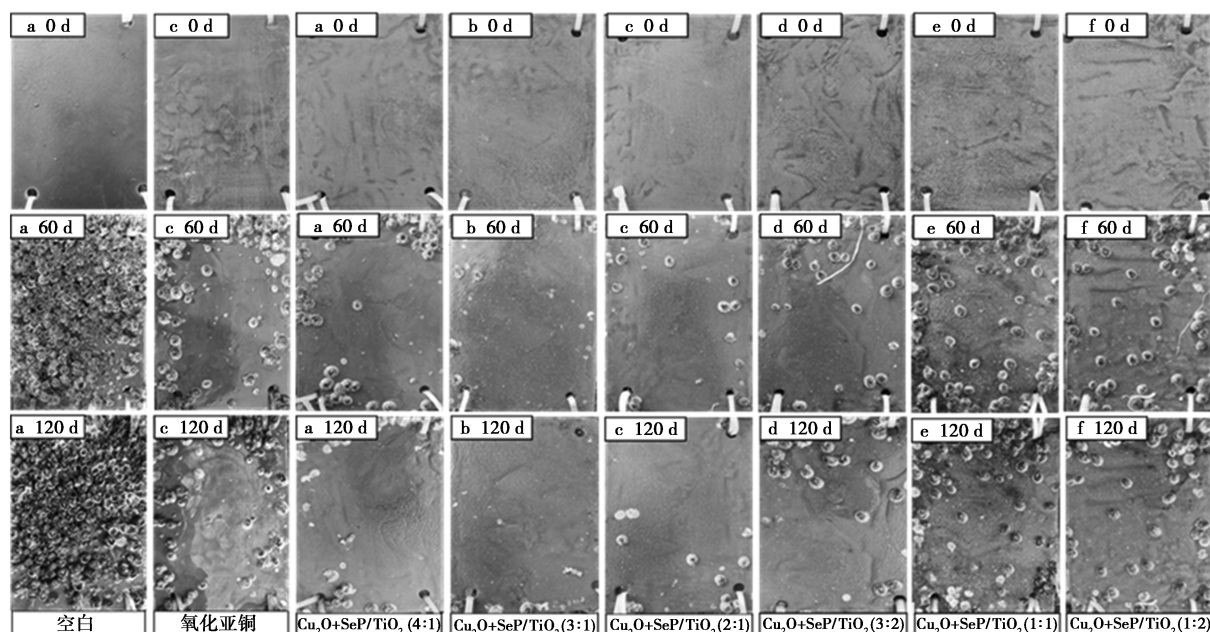


图 8 氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合材料按不同比例为填料的实海挂片 3 次观察结果对比图

同比例为填料的实海挂片 3 次观察结果对比图。氧化亚铜与海泡石/ TiO_2 复合填料体系在不同配比条件下表现出明显的防污性能梯度变化。通过观察挂片表面的污损情况可知,当铜钛质量比控制在 4:1 至 3:2 范围内时,该复合填料体系的挂片展现出优异的实海防污性能,实海挂片表面洁净且无污泥,仅观察到极少量藤壶附着,且主要集中于边缘区域。此现象直观反映了铜离子释放速率对污损生物附着行为的调控作用。当铜钛质量比控制在 1:1 至 1:2 范围内时,前期铜离子的快速释放导致后期 Cu^{2+} 释放量下降,防污能力较弱。总之,所有的“铜钛”防污涂层的实海防污性能均优于对照氧化亚铜防污涂层,并且,氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合填料体系在铜钛比为 3:1 或 2:1 时表现出相对更好的防污性能。

2.7 实海挂片分数评定

依据 GB/T 5370—2007《防污涂料实海挂板试验方法》的评定标准,对 2024 年 8 月 30 日至 2025 年 1 月 1 日期间所有涂层进行了防污性能评分评定。评分细则如下:(1)表面无藻类胚芽、生物膜或淤泥:100 分(优异防污活性);(2)出现少量初期污损(如硅藻膜、幼虫):按附着密度和范围扣 0~30 分;(3)附着成熟个体(如藤壶):按数量扣分(每个 1~5 分);(4)群体附着(如藻类、管栖生物)或漆膜缺陷(剥落、裂纹):按覆盖面积扣分(每 10% 扣 10 分)。评分越低,防污性能越差。

图 9 为第 2 阶段实海挂片 60 d 观察评定结果。结果如下:空白对照组(环氧树脂)和纯海泡石组的评分均低于 25 分,而氧化亚铜组和氧化亚铜+海泡石的评分均高于 60 分,验证了氧化亚铜作为核心防污剂的必要性;氧化亚铜与海泡石/ TiO_2 复合体系整体防污效果优异,各组评分均高于 70 分,优于纯氧化亚铜组,其中铜钛比例为 3:1 时,涂层的防污效果最优,防污评分达 95 分,对应 Cu^{2+} 释放量为 95.16 mg/L。综上,本研究通过实海挂片试验与铜

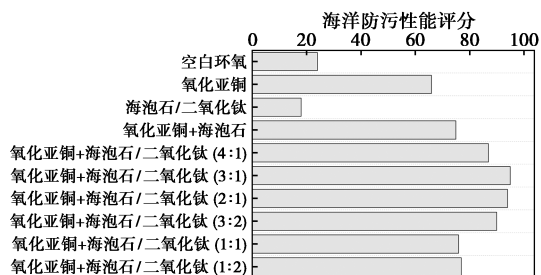


图 9 第 2 阶段实海挂片 60 d 观察评定结果

离子释放性能测试,建立了铜钛防污材料的“组成-释放-性能”关系模型,为防污涂料配方优化提供了关键依据。结果表明:含氧化亚铜+海泡石/ TiO_2 (3:1) 防污剂的涂层体系性能最优(防污评分 95 分, Cu^{2+} 释放量 95.16 mg/L),证实了海泡石/ TiO_2 的引入有效提升了涂层的海洋防污性能。

2.8 涂层失效分析

通过 SEM 表征揭示了“钛铜”防污涂层的表面结构演变过程,并推测了失效机制。由图 10(a)可知,未浸泡的原始“钛铜”防污涂层其表面光滑、完整,无裂痕、孔洞和分层现象,表明初始涂层质量良好,结构致密,具备良好的初始防护性能。图 10(b)为实验室模拟海水静态浸泡后的“钛铜”涂层,经过 40 d 的浸泡后,由于海水中的腐蚀性成分氯离子开始侵蚀涂层,导致局部结构破坏,涂层表面出现裂痕。图 10(c)、(d)显示的是实海挂片 120 d 后的涂层,出现更严重的失效形貌:涂层出现宏观裂纹其宽度 $>1\ \mu\text{m}$ 并且有分层剥落现象,暴露涂层内部的氧化亚铜颗粒。氧化亚铜腐蚀消耗后留下孔洞,削弱涂层结构,导致应力集中引发了涂层的裂纹和分层。而且,在实际的海水动态环境中,如波浪等会进一步加剧涂层剥落,导致涂层机械失效。

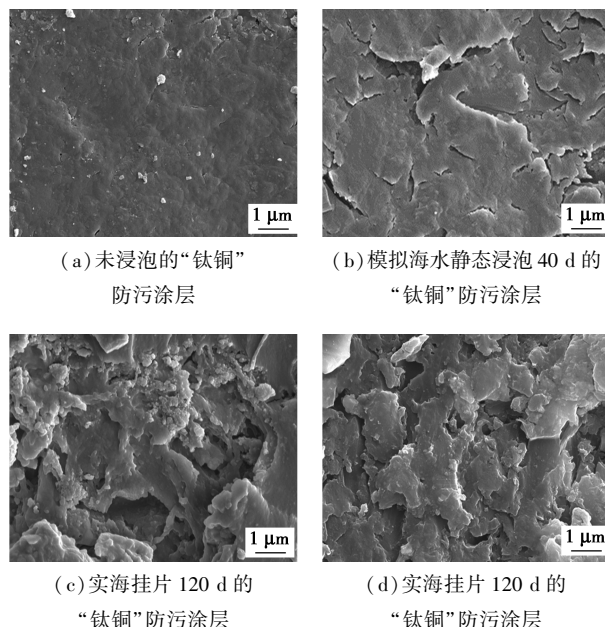


图 10 “钛铜”涂层失效分析实验 SEM 图

结合 SEM 图分析涂层失效机制,“钛铜”涂层的防污作用主要依赖于铜离子的持续释放,通过破坏污损生物的细胞膜和酶活性来实现抑菌防污。海泡石/ TiO_2 会加速氧化亚铜腐蚀,调控铜离子释放速率。对于纯氧化亚铜样片,其铜离子释放速率较

慢(0.481 3 mg/L),不足以抵抗生物污损,大部分以粉末的形式脱落。对于氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合填料体系在铜钛比为1:1或1:2,其铜离子释放速率较快(4~5 mg/L),使涂层后期 Cu^{2+} 释放量下降,暴露出多孔、粗糙的环氧树脂表面,防污能力下降。对于氧化亚铜和海泡石/ TiO_2 复合填料体系在铜钛比为4:1、3:1、2:1或3:2,其铜离子释放速率适中(1~4 mg/L),铜离子释放速率和环氧涂层剥落速率匹配性好,防污性能好。

3 结论

本研究成功开发了一种基于海泡石/ TiO_2 复合材料和氧化亚铜(Cu_2O)复配的新型高效“钛铜”防污剂,并系统评价了其防污性能,主要结论如下。

(1)以工业硫酸氧钛为低成本钛源,天然海泡石为模板,成功制备了纤维状海泡石/ TiO_2 复合材料。该材料有效解决了 TiO_2 纳米颗粒易团聚的问题,并具备良好的光催化活性(60 min 甲基橙降解率44.88%)。

(2)海泡石/ TiO_2 与 Cu_2O 复配显著促进了铜离子在海水中的可控释放。“钛铜”复合体系铜离子释放量(普遍>1.5 mg/L)远高于单一 Cu_2O (0.481 3 mg/L)。

(3)实海挂片试验(60 d 和 120 d)证实了“钛铜”复合涂层的显著防污效果。当 Cu_2O 与海泡石/ TiO_2 质量比为3:1时,涂层表现出最优异的防污性能(防污评分95分),表面洁净,仅边缘有极少量

藤壶附着,显著优于纯 Cu_2O 涂层(评分约60分,边缘效应明显)和空白对照组(评分<25分,完全覆盖)。

参考文献

- [1] 王英杰,曹培占,赵伟伟,等.环保型海洋防污涂料研究进展[J].中国表面工程,2024,37(6):100-118.
- [2] 任新宇,刘斌,王琪,等.可控释放型海洋防污涂料的研究进展[J].涂料工业,2023,53:70-76.
- [3] 柳令,孙文,苏公昌,等.一种钛铜防污剂、防污涂料及它们的制备方法:CN 202411161812.4[P].2024-11-15.
- [4] 何明乙,张欢,戴亚堂,等.海泡石-花球状 BiOCl 纳米复合材料的制备及其光催化性能[J].材料研究学报,2015,29(3):178-184.
- [5] 王海滨,贾娜,霍冀川.二氧化钛/海泡石复合材料制备及其光催化性能研究[J].非金属矿,2006,(5):18-20.
- [6] Marcin J, Maya E, Dong Z, et al. Enhanced photocatalytic and antimicrobial performance of cuprous oxide/titania: The effect of titania matrix[J]. Materials, 2018, 11(11):2069.
- [7] 张心宇.半导体材料/金属偶合体系的腐蚀机理研究[D].大连:大连理工大学,2020:67.
- [8] 李炎珂,柳令,于中强,等. TiO_2 制备工艺对其加速铜腐蚀释放 Cu^{2+} 及其防污性能研究[J].现代化工,2025,45(5):106-113.
- [9] Coleman H M, Marquis C P, Scott J A, et al. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 113(1):55-63.
- [10] 于中强,柳令,李炎珂,等.海泡石/ TiO_2 复合材料对其加速铜腐蚀释放 Cu^{2+} 及其防污性能研究[J].现代化工,2026,46(4):75-83.■

先正达与格沃科达成战略合作

近日,先正达与格沃科公司(Groundwork BioAg)宣布建立战略合作伙伴关系,共同推进基于菌根真菌技术的生物制剂和土壤固碳解决方案的商业化应用。

菌根真菌能够与作物根系形成共生关系,促进养分和水分吸收,提升土壤健康水平,增强长期储碳能力。根据双方协议,先正达将以自有品牌推广菌根真菌相关

产品和土壤固碳解决方案,首批面向拉丁美洲和欧洲市场的玉米、大豆、谷物和向日葵种植者。格沃科公司负责产品生产供应、数字化工具开发及碳项目整体设计实施。借助该方案,农户可提高作物养分利用效率,实现稳产增产,并通过参与碳信用项目获得额外收益。

(先正达)