

# 金属表面新型绿色海洋防污功能膜层的研究进展

刘蓉, 周秉涛, 魏伟, 高岩

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641)

**摘要:** 海洋中金属设备的生物污损会引起许多问题, 如设备的额外能量消耗、高额的维护成本以及严重的金属腐蚀破坏, 给海洋工程带来很大损失。在金属表面构建防污膜层是解决其海洋生物污损问题的重要途径。概括了海洋防污膜层的发展历程与金属表面环境友好型防污膜层的研究进展, 并重点介绍了新型海洋防污功能膜层及其研究方向。目前, 金属表面新型海洋防污膜层的开发主要集中于结构防污和功能防污 2 个方面。在结构防污方面, 在金属表面构建仿生微纳结构, 并以低表面能物质修饰, 形成超疏水表面, 能够显著提高其抗海洋生物附着的能力, 达到绿色防污的目的; 在功能防污方面, 在金属表面制备具有可控释放防污抗菌剂能力的功能膜层, 可以实现在环境保护前提下的高效抗菌防污, 是未来研究的发展方向。层状双金属氢氧化物 (LDHs) 和金属-有机骨架 (MOFs) 材料具有合成物选择多样、微观结构独特的特点, 自身具备抗菌能力或负载大量防污抗菌剂的能力, 并可实现防污抗菌剂的可控释放, 有望成为具有理想抗菌功能的新海洋防污剂负载材料。

**关键词:** 金属; 海洋防污; 仿生微纳结构; 层状双金属氢氧化物; 金属-有机骨架材料

**中图分类号:** TG174; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)09-0015-15

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.09.002

## Research Progress of New Green Marine Antifouling Functional Film on Metal Surface

LIU Rong, ZHOU Bing-tao, WEI Wei, GAO Yan

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**ABSTRACT:** Biofouling of marine metals equipment by marine organisms in the ocean may cause many problems, including additional energy consumption, high maintenance cost, and severe corrosion damage, resulting in great loss in marine engineering. The construction of antifouling film layer on metal surface is an important way to solve the problem of marine biofouling. This paper summarizes the development process of marine anti-fouling membranes and the research status of environmentally friendly anti-fouling membranes, and focuses particularly on the new anti-fouling functional membranes and their research direction. At present, the development of new marine antifouling film on metal surface mainly focuses on two

收稿日期: 2022-06-13; 修订日期: 2022-08-31

Received: 2022-06-13; Revised: 2022-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52171068)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52171068)

作者简介: 刘蓉 (1995—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为钛合金表面功能膜层。

Biography: LIU Rong (1995-), Female, Doctor student, Research focus: functional film on titanium alloy surface.

通讯作者: 高岩 (1962—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为钝态金属的局部腐蚀、表面改性及仿生结构防污。

Corresponding author: GAO Yan (1962-), Female, Doctor, Professor, Research focuses: localized corrosion, surface modification and bionic antifouling of passive metals.

引文格式: 刘蓉, 周秉涛, 魏伟, 等. 金属表面新型绿色海洋防污功能膜层的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 15-29.

LIU Rong, ZHOU Bing-tao, WEI Wei, et al. Research Progress of New Green Marine Antifouling Functional Film on Metal Surface[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 15-29.

aspects: structural antifouling and functional antifouling. In terms of structural antifouling, the bionic micro-nano structure is constructed on the metal surface, and modified with low surface energy substances to form a superhydrophobic surface, which can significantly improve its ability to resist the attachment of marine organisms and achieve the purpose of green antifouling. In terms of functional antifouling, the preparation of a functional film with controllable release of antibacterial agents on the surface of metals can achieve high-efficiency antibacterial and antifouling under the premise of environmental protection, which is the future research direction. Layered double metal hydroxides (LDHs) and metal-organic frameworks (MOFs) materials have the characteristics of diverse composition choices and unique microstructures, and have antibacterial ability or the ability to load antibacterial agents, and can realize the controllable release of antibacterial agents, which are expected to become novel marine antifoulant-loading materials (carriers) with ideal antifouling performance.

**KEY WORDS:** metal surface; marine antifouling; bionic micro-nano structure; LDHs; MOFs

随着十八大工作报告明确提出建设海洋强国的目标,我国对海洋的重视与研究与日俱增<sup>[1]</sup>。对于在海洋环境下工作的金属设备,除海水腐蚀外,海洋生物污损是另一巨大威胁。海洋生物通过不断生长繁殖而大量附着在船底、螺旋桨以及各类金属管路或设备上,给金属设备带来一系列严重问题,如增大船体的航行摩擦力,降低航行速度,增加燃料损耗<sup>[2]</sup>,导致输水管路与热交换器的管路堵塞、流量降低<sup>[3]</sup>,甚至造成设备局部损坏等<sup>[4]</sup>。这些问题严重制约了金属在海洋工程中的应用。

对于金属材料的生物污损问题,已有多种相对成熟的防污方法,如电解海水防污<sup>[5]</sup>、电解重金属法<sup>[6]</sup>、机械清除法<sup>[7]</sup>、超声波防污<sup>[8]</sup>和构建防污膜层<sup>[9]</sup>等。其中构建防污膜层兼具高效、经济的特点,是目前使用最广泛的防污技术。传统的构建防污膜层的方法主要为防污涂料涂覆,早期的防污涂料包含有机锡、氧化亚铜等有毒物质,会对人体和环境产生危害,在全球范围内已被禁用<sup>[10]</sup>。基于此,科研人员研发出新型防污膜层,如天然产物防污涂料涂覆膜层<sup>[11-12]</sup>、光催化防污涂料涂覆膜层<sup>[13]</sup>及低表面能型防污膜层<sup>[14-15]</sup>等。但是目前这些防污膜层在海洋环境下的化学稳定性较低,容易发生自发泄露或降解,难以提供长效保护。因此开发具有高效防污功能的环境友好型防污膜层仍是当务之急。

金属材料表面新型绿色海洋防污功能膜层的开发,主要考虑结构防污和功能防污 2 个方面。结构防污是受到自然界一些动植物表面特殊结构的启发。1997 年 Barthlott 等<sup>[16]</sup>对荷叶“出淤泥而不染”的特性进行了研究,首次发现荷叶表面具有乳突状的微纳结构,并被一层蜡膜所覆盖,他们认为荷叶表面独特的超疏水特性(非润湿性)与自清洁能力是这 2 个因素的协同作用结果,并称之为“荷叶效应”。鲨鱼皮是自然界超疏水结构的另一个例子,鲨鱼的皮肤上有大量的真皮小齿,是牙齿状的鱼鳞,具有特殊的表面化学性质,使鲨鱼皮具有超疏水性<sup>[17]</sup>(见图 1)。据此,人们在金属材料表面构建仿生微纳结构并以低表面能物质修饰,形成超疏水表面,能够显著提高其抗海洋生物污损能力,是一种环境友好的结构防污方法<sup>[18]</sup>。功能防污是指在金属表面制备具有非释放或可控释放防污抗菌剂能力的功能膜层,实现在环境保护前提下的高效抗菌防污,主要通过制备本身携带或具有负载防污抗菌剂功能的特殊结构来实现。层状双金属氢氧化物(LDHs)作为一种具有环境友好特征的功能结构材料,其独特的层状结构能够在层板间负载防污抗菌剂,自身的离子交换特性可以控制层间负载分子的释放,并且 LDHs 晶体的光催化性能与 LDHs 膜层的表面静电作用使其本身就具有一定的抗菌性能,因此 LDHs 可以具有良好的防污功能<sup>[19-20]</sup>。

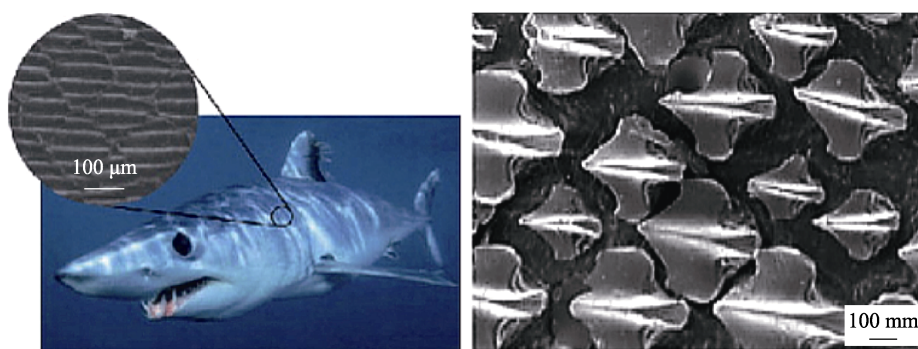


图 1 鲨鱼皮表面结构<sup>[17]</sup>  
Fig.1 Surface structure of shark skin<sup>[17]</sup>

金属-有机骨架材料 (MOFs) 是由金属离子和有机配体通过自组装形成的一类具有周期性多维网状结构的多孔晶体材料, 具有均匀大小的孔体积、大比表面积以及较高的金属含量<sup>[21]</sup>, 金属中心离子和有机配体具备多种选择性, 可以通过选择具有抗菌能力的金属离子和有机配体使材料自身具有抗菌能力, 或在 MOFs 的多孔结构中负载大量防污抗菌剂, 实现防污抗菌剂的可控释放, 也是一种理想的防污结构材料<sup>[22]</sup>。

在应用于海洋环境的众多金属中, 钛合金具有比强度高、耐蚀性能好的特点, 特别是对海洋和海洋大气环境具有极强的腐蚀抗力, 被称为“海洋金属”, 在海洋工程中常用作运输管道、设备紧固件、热交换器、水下潜艇压力外壳等<sup>[23]</sup>。但是, 钛合金良好的生物相容性有利于海洋生物在其上附着生长, 导致钛合金的海洋生物污损问题比其他金属材料更为严重<sup>[24]</sup>。因此钛合金表面的海洋防污值得重点关注。

## 1 海洋生物污损及防污膜层研究现状

### 1.1 海洋生物污损现象

海洋生物污损是指由于海洋生物的侵袭、附着而对海洋装备及设施的使役性能和安全性等造成的危害。传统的海洋生物污损主要分为 3 个阶段, 如图 2 所示<sup>[25]</sup>。第一阶段: 分子污损, 基膜形成。沉降在金

属设施表面的微生物如细菌、硅藻、蓝藻、真菌、放线菌、原生动物和藻类孢子的黏液层可在几秒内牢牢附着在材料表面形成生物膜, 生物膜是由微小生物及其代谢物连同海洋中的一些有机物、颗粒物等相互黏连形成的膜状生物群落, 厚度可达微米级。第二阶段: 生物附着。大型藻类、藤壶、水螅、龙介虫等在基膜表面生长, 形成生物群落。第三阶段: 稳定阶段。贻贝、海鞘、海绵等生长期长、个体大的种类充分生长, 排挤或覆盖一些已经附着的中、小型种类, 群落种类组成复杂、质量较大, 并且随着时间推移, 结构不再发生很显著的变化<sup>[26]</sup>。

海洋生物很容易附着在海洋中的船舶、石油钻井平台和跨海大桥等设备上。当其在船体表面附着时, 会腐蚀船体表面并增加船体表面的粗糙度, 从而降低船速, 增加燃料消耗和温室气体排放<sup>[27]</sup>。当海洋生物污损发生在海上石油钻井平台和跨海大桥上时, 将增加设备的重量并削弱其抵抗海啸和风暴风险的能力<sup>[28]</sup>。此外, 生物结垢会堵塞排水管, 危及其安全和使用寿命<sup>[29]</sup>。另外, 一些海洋生物通过附着在船底进入非本地陆地, 从而造成生物入侵, 对全球海洋生态造成危害<sup>[30]</sup>。每年, 在船舶表面生物清洁和海洋设施的维护方面都投入了大量资金。随着人类海洋经济的不断发展, 海洋生物污损造成的经济损失会越来越大, 因此有效、经济的海洋生物污损防治方法也越来越受到重视。

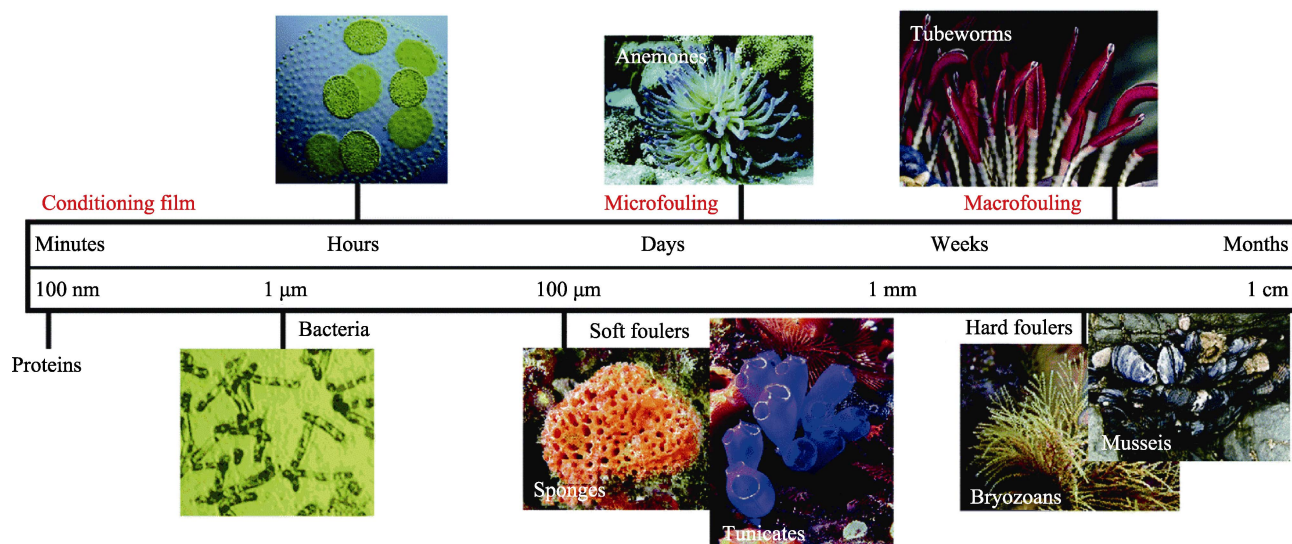


图 2 海洋生物污损过程<sup>[25]</sup>  
Fig.2 Process of marine biofouling<sup>[25]</sup>

### 1.2 海洋防污膜层的发展过程

为了解决或减轻海洋设备的海洋生物污损问题, 人类早期将沥青、焦油、砷化合物等作为常用的防污涂料, 对木质帆船进行海洋防污表面修饰。17 世纪, 人们发现金属铜具有良好的防污作用, 开始使用铜板包覆木船进行防污。19 世纪中期以后, 铁质船出现,

人们发现铜与铁的电位差使得钢铁被快速腐蚀, 因此改变防污手段, 将铜化合物添加到基料树脂中, 发明了现代意义上的防污涂层<sup>[31]</sup>。

最开始人们是将松树分泌的松香或者松香衍生物作为基料树脂, 混合  $\text{Cu}_2\text{O}$  制备出溶解型防污涂料, 在天然海水中涂料释放出  $\text{Cu}^+$ , 起到防止微生物附着的作用。但松香质硬且脆, 不耐海水浸泡, 容易脱



落<sup>[32]</sup>。随着合成树脂工业的迅速发展,开发出具有优异柔韧性、耐水性和黏结性的新型合成树脂,然后填充大剂量  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,称为接触型防污材料。但该膜层在海水中的释出层厚度随着  $\text{Cu}_2\text{O}$  不断渗出而逐渐增加, $\text{Cu}_2\text{O}$  相互接触形成的通道出现  $\text{Cu}^+$  聚集问题,导致内部  $\text{Cu}_2\text{O}$  难以顺利溶解<sup>[33]</sup>。20 世纪 70 年代初人们发现了具有高效防污特性的三丁基锡化合物(TBT),TBT 与丙烯酸树脂结合可以制备出聚丙烯酸锡酯树脂,在该树脂中添加  $\text{Cu}_2\text{O}$  制备出的有机锡自抛光防污层在海水中浸泡时,基料树脂水解释放出 TBT,  $\text{Cu}_2\text{O}$  溶解释放出  $\text{Cu}^+$ , TBT 与  $\text{Cu}^+$  形成了复合防污功效。但随着研究深入,发现 TBT 化合物在海水中难以降解,并具有极强的生物体内累积性,对海洋动物造成严重污染, TBT 开始被禁用<sup>[34]</sup>。目前国际上普遍采用的是 Irgarol 1051 填充铜基防污剂制备的无锡自抛光防污层,但 Irgarol 1051 与铜基防污剂在海水和生物体内也有一定的聚集,导致水生物的光合成活性降低,海藻含量降低<sup>[35]</sup>。我国履行国际公约,2008 年全面禁止生产和使用含 TBT 的防污涂料,2009 年全部停止使用溶剂法生产氯化橡胶,2010 年全面禁止使用含 DDT 的船底防污涂料。同时,把含氧化亚铜的防污涂料列入“高污染、高环境风险”名单,规定氧化亚铜作为防污剂是过渡性措施<sup>[36]</sup>。因此,无毒、无污染、高效的环境友好型防污膜层成为最主要的研究方向。

### 1.3 环境友好型防污膜层的研究现状

#### 1.3.1 天然产物防污涂料

一些海洋生物产生的某些代谢物,可以抑制海洋污染物活性。Zhang 等<sup>[37]</sup>从柳珊瑚中发现了柳珊瑚酸(Subergorgic Acid, SA),它是一种无毒酸,并且对海洋污染物附着具有很强的抑制作用。Almeida 等<sup>[38]</sup>研究了查尔酮的防污特性和生态毒性,发现查尔酮能有效防止贻贝幼虫沉降,抑制其他结垢微生物的积累。Bellotti 等<sup>[39]</sup>从塔拉树(Caesalpinia Spinosa)的果实荚中获得一种单宁提取物 TT,发现该物质对纹藤壶无节幼体具有麻醉作用,将其制作为防污涂料后,其在天然海水中具有良好的防污效果,防污时效可达 8~12 个月。天然产物防污涂料具有低生态毒性和高防污能力,在海洋防污领域应用潜力巨大,但这类涂料由于自身形貌特点,与金属基体黏附性差,不能直接用于金属材料,因此人们将这些天然产物与其他胶黏剂或负载物结合,制备成防污涂料,其抗菌效果取决于胶黏剂或负载物的黏附、负载效果,所受限制较多<sup>[40]</sup>。

#### 1.3.2 低表面能型防污涂层

低表面能型防污涂层本身不含防污剂,主要利用海水中低表面能材料表面难以附着生物物质,或者即

使附着在水流冲击下也易于脱落的特性,防止或减少海洋生物结垢带来的污损,且不会对海洋环境造成污染。目前,这种类型的防污涂料主要包括有机硅和有机氟两大类聚合物。在含氟聚合物中,由于氟原子的电负性强、极化率低和 C—F 键能高(460 kJ/mol),这类材料具有高化学稳定性和疏油、疏水性能<sup>[41]</sup>,但由于价格高、制备难度大,目前含氟聚合物的商业化产品很少。有机硅聚合物防污涂料为目前的研发热点,经有机硅修饰的材料表面能会显著降低,很容易使海洋结垢生物通过刷洗或流动而脱落。例如,二甲基硅油(聚二甲基硅氧烷,PDMS)具有低表面能和低弹性模量的组合,成为大多数防污涂层的基础。Hu 等<sup>[42]</sup>通过将硅油注入交叉状 PDMS 网络中制备了一种注入润滑剂的涂层,该涂层在实验室条件下具有超低黏合强度和低贻贝附着特性;在实际海洋环境中,在 16 周内也具有良好的防污性能,其良好的防污能力归因于注入润滑剂会影响贻贝的机械传感能力,阻止其分泌黏附物质,降低其黏附能力,从而减少结垢。然而,此类材料普遍存在不耐海水冲刷的缺点,使用寿命较短。

#### 1.3.3 光催化防污涂料

当一些纳米复合材料暴露在阳光下时,它们的表面会表现出强烈的氧化和还原性能。因此利用光催化剂增强船体的防污能力引起了学者们的注意。该方法无污染,成本低,可以兼顾经济和生态两方面。钛合金纳米晶体是广泛使用的光催化材料,可改变涂层表面以提供相当大的机械增强效果和表面润湿性。Selim 等<sup>[43]</sup>对光催化防污涂料进行了深入研究,制备了 PDMS/ $\text{TiO}_2$  杂化纳米复合材料。当阳光照到  $\text{TiO}_2$  纳米粒子时,会激发电子和空穴等载流子,光生电子从价带转移到导带,而空穴则保留在价带中。导带中的电子可以还原为超氧阴离子自由基,具有较强氧化能力的空穴可以氧化水产生羟基。羟基仍然具有很强的氧化性质,可以攻击有机物质的不饱和键或提取有机物质的 H 原子以产生新的自由基。链式反应被激发,细菌被分解。但是, $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的带隙较宽(约为 3.2 eV),只能吸收紫外线区域的光,对可见光的吸收几乎为零,因此对太阳光的能量利用率较低(仅约 5%)。因此还需要进一步提高光催化材料的可见光吸收效果。

#### 1.3.4 水凝胶型防污膜层

水凝胶含有交联的三维聚合物网络,可以吸收大量的水,并且水凝胶是亲水的,能够在基材表面形成一层亲水层,方便后续氢键或静电诱导的水化层的形成;该水化层能够形成对污垢生物的物理屏障,防止海洋污损生物黏附<sup>[44]</sup>。然而,一般的水凝胶在渗透压下会在水中膨胀,导致机械性能差和黏合强度低,影响其实际应用。人们开发了各种方法来提高水凝胶的

机械强度, 包括滑环聚合物水凝胶、拓扑水凝胶、离子交联水凝胶、双网络、自生水凝胶<sup>[45]</sup>等。将高分子量软聚合物网络结合到溶胀的异质聚电解质网络中制备双网络水凝胶是提高水凝胶机械性能的有效方法之一。Wu 等<sup>[46]</sup>制备了一种交联的自生水凝胶涂层, 与其他未交联的水凝胶相比, 该交联自生水凝胶涂层的机械强度显著增强; 同时该涂层还具有自修复能力, 一旦表面层受损或膨胀, 可以生成新层替换受损的层; 实际海水中的现场试验表明, 该涂料能够有效防止生物黏膜和藤壶的黏附, 具有优异的防污性能。总之, 具有高机械强度的水凝胶涂料在海洋防污领域中具有广阔的应用前景。但目前此类材料在实际海洋中的试验周期较短, 其防污的长效性和耐久性仍然需要深入研究。

### 1.3.5 自抛光型防污涂料

20 世纪 60 年代, 丙烯酸三丁基锡酯是最有用且最流行的自抛光树脂, 但是它对海洋环境危害很大, 早已被禁止使用, 但自抛光型防污涂料的发展并没有因此而止步不前, 人们不断开发出了许多无锡自抛光防污剂<sup>[47]</sup>。环保、自抛光、可降解的聚合物涂料得到了迅速发展, 大多数这类涂料包含可在海水中水解的丙烯酸或聚氨酯共聚物<sup>[48]</sup>。Feng 等<sup>[49]</sup>合成了一种吡啶衍生物 (NPI), 并将其作为侧链引入丙烯酸酯树脂。由于吡啶固有的防污活性和丙烯酸酯树脂的自抛光性能, 该共聚物表现出显著的防污性能。Li 等<sup>[50]</sup>合成了一种以吡啶-二苯基硼烷为侧链的自我更新的丙烯酸酯硼聚合物, 侧基的水解导致其在海洋条件下对硅藻具有理想的防污性能。此外, 可交联、可降解的 PU 涂料具有优异的耐磨性、韧性和低温柔韧性, 因此被广泛用作可降解的防污主链。Xu 等<sup>[51]</sup>制备了可降解 PU 涂料, 海洋现场试验结果显示, 其有良好的海洋防污能力, 使用前景较为广阔。然而, 由于其

自抛光特性, 在流动海水中的防污效果较好, 但在静水中的防污效果会显著下降。

综上所述, 尽管新型防污膜层的研发有了很大进展, 但其在耐久性、防污效率等方面仍存在不足, 特别是钛合金表面海洋防污功能膜层方面仍有许多研究空白亟需填补。因此仍需要开发具有高效性和持久性的新型绿色海洋防污功能膜层, 以提升海洋装备表面的防污能力; 同时还可以通过分子层面的设计, 实现在特定刺激下能够缓慢释放抗污成分的智能控释效果, 实现精准防污, 减少抗污成分的浪费。目前, 各种新型仿生微纳结构的构建, 能够解决海洋装备表面防污膜层不耐磨损的问题; 一些特殊功能材料如层状双金属氢氧化物 (LDHs) 和金属-有机骨架材料 (MOFs) 的使用, 可以实现抗污成分的智能释放, 为构建新型绿色海洋防污功能膜层提供了巨大的想象空间与应用前景。

## 2 仿生微纳结构及其海洋防污功能

### 2.1 仿生微纳结构概述

众所周知, 荷叶“出淤泥而不染”是由于其表面具有一系列特殊凸起, 阻止了水珠在荷叶表面铺展, 在自然界的许多动植物如鲨鱼皮、猪笼草等身上也发现了类似的疏水特性, 这引起了仿生学术界的广泛关注。近年来, 显微镜的发展加深了研究者对超疏水表面特殊构造的认识, 其所特有的微纳结构和低表面能物质层被认为是其具备超疏水性能的 2 个关键因素。对于金属材料, 其表面超疏水特性的决定因素同样是微纳复合结构和低表面能 2 个因素。降低表面能只能使平滑金属表面的润湿角最多达到  $120^\circ$  (超疏水定义的润湿角  $>150^\circ$ ), 而在金属表面上创建微纳结构 (见图 3), 再使用低表面能物质进行改性, 可以使金属表面达到超疏水的效果<sup>[41]</sup>。Chu 等<sup>[52]</sup>在铝基和铜基表

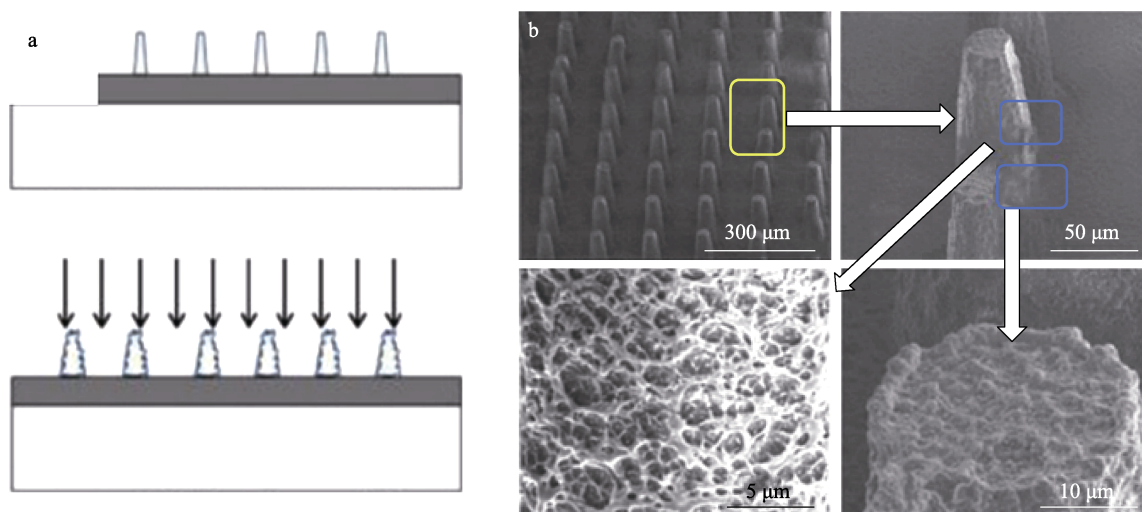


图 3 微纳结构示意图 (a) 及微观形貌图 (b) <sup>[51]</sup>

Fig.3 Schematic diagram (a) and micro-morphology (b) of micro-nano structure<sup>[51]</sup>

面构建分级微纳米结构后,用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS)进行修饰,获得超疏水表面的接触角分别为 164°和 157°。由于超疏水表面具有液滴非润湿性和自清洁性(在很小倾角下能使液滴自发滚落表面并带走表面污垢),其在防污、抗腐蚀、微滴操控、油水分离、抗结冰、减阻、水收集、水下疏油以及细胞工程等方面具有广阔的应用前景<sup>[53-54]</sup>。因此,表面微纳米结构的构建对于金属材料的防污性能具有重要影响。超疏水特性原理为海洋装备仿生防污功能膜层的构建带来重要启示,更为重要的是,在金属表面制备合适形状的微纳结构,能够解决单一低表面能疏水膜层不耐磨损的问题,可以实现金属材料表面的长效防污。

## 2.2 微纳结构的制备方法

微纳结构的制备是将微米和纳米 2 种结构的制备方法相结合。金属表面微米结构制备方法主要有化学刻蚀、激光刻蚀、光刻法等。化学刻蚀构造微米结构通常以减材的形式进行。Peng 等<sup>[55]</sup>采用利用盐酸和低浓度过氧化氢的化学蚀刻,成功在铝合金板上制备了具有分层结构的超疏水表面,其水接触角高达 163.6°,但是化学刻蚀表面形貌精确重复性不高,导致性能的波动性较大。激光刻蚀通过高能脉冲激光发生器,利用金属光掩模将可重复的微米尺度结构刻蚀到样品表面,优点是热效应小,形成的切割面清晰;缺点是成本较高,且有可能改变样品表面的化学组分,影响生物贴附情况<sup>[56]</sup>。光刻法是通过设计光掩膜进行表面选择性刻蚀的一种高精度微结构构建方法,该方法首先将图案转移到光敏掩膜板上,然后用湿法刻蚀掉不受掩膜板保护的区域,将图案转移到样品表面<sup>[57]</sup>。该技术可以快速制备出具有大深宽比的图案,尺寸精度高。

金属表面纳米结构的主要制备方法有化学刻蚀法、沉积法、原位生长法等。化学刻蚀法利用金属材料成分与组织间的差异在腐蚀液中引起的选择性腐蚀,构造出纳米级结构。Kim 等<sup>[58]</sup>利用 NaCl 溶液的弱腐蚀性,在不锈钢表面生成纳米尺度花瓣结构,辅以有机硅烷修饰后,获得超疏水表面。化学刻蚀法简单高效且成本低,但刻蚀形貌和产物分布具有随机性。沉积法是将一种或几种纳米颗粒沉积到基体表面,构筑出纳米级形貌。例如在疏水粗糙表面上沉积气相二氧化硅纳米颗粒,可以形成超疏水或超亲水表面<sup>[59]</sup>。然而沉积结构与基体结合力不高,且通常需要后续高温退火处理,在某些应用方面受到限制。原位生长法是近年来出现的一种新方法,它利用化学或物理方法在基体上接枝、聚合、单载,得到一种复合材料,该方法可以使结构与基体的结合力显著提高。

目前,在钛合金表面构建微纳结构仍然存在较大挑战:由于通过化学刻蚀和激光刻蚀构建微米结构的

方法存在重复性低和成本高的弊端,目前在钛合金表面精确构建微米结构的较优方法是光刻蚀,但是光刻蚀直接加工批量结构材料的成本太高。针对这一问题,可以考虑采用光刻蚀方法将单晶硅片刻蚀出所设计微米尺度图案的阴膜(反结构模板),然后利用压制成型工艺在金属表面压制出设计的图案,解决精确微米结构批量加工的成本问题<sup>[60]</sup>。但是,目前采用硅阴模常温压制成型适用硬度较低的铝/镁有色金属,而钛合金硬度远高于铝/镁合金,常温压制比较困难,需要热压成型。而金属热压成型会带来新的问题(如微小尺寸的回弹等),导致制备微米尺度精度图案的难度增加,因此还需设计合理的硅阴膜结构,并精确把控热压温度、压力等参数的配合,实现高精度微米尺度图案在钛合金表面的制备。

## 2.3 金属表面仿生微纳结构海洋防污应用

在金属材料表面制备微纳结构用于海洋防污已有不少报道。Zhang 等<sup>[61]</sup>模仿荷叶表面结构,先通过光刻技术在铜箔表面制备微凸体铜,然后结合原位生长二次接枝纳米银,获得了自清洁、抗腐蚀的微纳结构功能表面(见图 4)。Ouyang 等<sup>[62]</sup>采用电沉积,在 304 不锈钢上原位生长铁形成微米结构,然后通过化学刻蚀法构筑纳米形貌,获得分层树枝状铁线阵列微纳结构,最后注入低共熔溶剂(DES)形成超疏水表面,接触角达到 $(158\pm3)^\circ$ ;在硅藻悬浮液中浸泡 2 周,只有零星硅藻附着在材料表面,表现出抵抗生物污染的能力。He 等<sup>[63]</sup>将铝基板用 80~100 粒度的氧化铝喷砂获得微结构表面,然后在 120 °C 下用蒸汽处理 15 min,使沸水/铝界面处的气泡对微结构表面进行物理侵蚀,同时结合铝与沸水之间的化学反应( $2\text{Al}+3\text{H}_2\text{O}=\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{H}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}=2\text{AlOOH}$ )形成微纳米结构表面,最后将样品浸入(1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基)-三乙氧基硅烷(PFTEOS)的乙醇溶液中进行

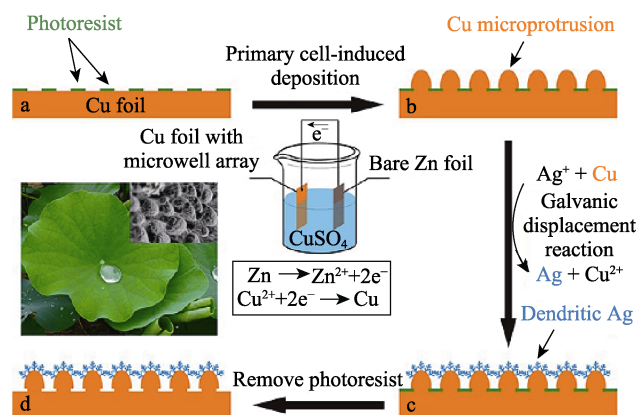


图 4 仿生荷叶表面微纳结构示意图<sup>[61]</sup>

(经美国化学学会许可重印,版权所有 2013)

Fig.4 Schematic diagram of the micro-nano structure on the surface of the bionic lotus leaf<sup>[61]</sup> (Copyright 2013, reprinted with permission from American Chemical Society)



行表面修饰, 所获表面的接触角达到 $(160 \pm 2.2)^\circ$ , 其对海洋硅藻、三角褐指藻等均表现出优异的防污性能。连峰等<sup>[64]</sup>通过激光刻蚀在 Ti6Al4V 钛合金表面构建微米点阵结构, 再利用聚合物纳米颗粒构建微纳双层结构, 之后进行低表面能物质修饰, 钛合金表面由亲水状态变为疏水状态, 表现出明显的抗藻类附着特性。在金属表面构建仿生微纳结构海洋防污功能膜层表现出了巨大的潜在应用价值。

### 3 层状双金属氧化物及其海洋防污功能

#### 3.1 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 概述

层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxide, LDHs) 是水滑石 (Hydrotalcite, HT) 和类水滑石化

合物 (Hydrotalcite-Like Compounds, HTLCs) 的统称。它由氢氧化物构成的主层板和阴离子与水分子形成的层间结构相互交叠而成, 其独特的层状结构如图 5 所示<sup>[65]</sup>。LDHs 通常由尺寸为几百纳米至几微米、厚度为几十纳米的六角片状组成, 并通过化学键与基体紧密连接。LDHs 具有比表面积大、金属阳离子组成均匀、结构高度可调节等特点, 在催化<sup>[66]</sup>、吸附<sup>[67]</sup>、电池及超级电容器<sup>[68]</sup>等方面有广泛应用。另外, LDHs 还具备的重要性能是其优异的层间阴离子交换能力, 几乎所有阴离子、无机小分子和有机大分子都可以通过离子交换过程插层到 LDHs 的层间空间中<sup>[69]</sup>, 因此 LDHs 层板间能负载阴离子型抗菌剂和缓蚀剂分子, 且自身离子交换的特性可以控制层间负载分子的释放。同时, 根据 LDHs 同价金属离子的可调控性, 可以制备出层板含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等杀菌离子的 LDHs, 如  $\text{CuAl-LDHs}$ 、 $\text{ZnAl-LDHs}$  等, 实现复合型抗菌防污功能。

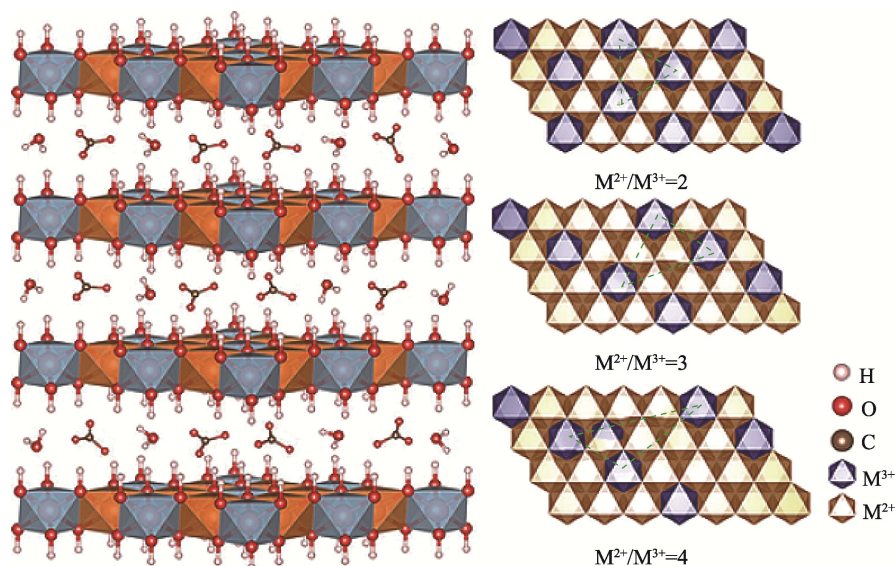


图 5 LDHs 的结构示意图<sup>[65]</sup>

Fig.5 Schematic diagram of the structure of LDHs<sup>[65]</sup>

#### 3.2 LDHs 的制备方法

LDHs 的制备主流为粉体材料, 比较成熟的制备方法有共沉淀法、水热合成法、溶胶-凝胶法等。共沉淀法是制备 LDHs 材料最基本的方法, 通过在过饱和和强碱性盐溶液中逐滴加入金属盐混合溶液, 金属离子在强碱性溶液中由于过饱和产生 LDHs 晶体粉末, 并逐渐长大; 共沉淀法制备的 LDHs 粉末结晶度高, 可以高效地与其他层间阴离子进行交换, 过程简单<sup>[70]</sup>。水热合成法在高温高压条件下进行, 反应速率较快, 具有结晶好、粒度分布窄、团聚少、制备工艺简单、对环境污染较低等优点<sup>[71]</sup>。溶胶-凝胶法是一种制备 LDHs 的新方法, 是将金属烷氧基化合物在  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  溶液中进行水解, 然后进行沉淀并控制条件得到凝胶, 再经干燥、焙烧, 得到 LDHs 产物<sup>[72]</sup>。

LDHs 粉体在用于金属表面时, 需要用黏附剂将其黏附在基体上, 普遍存在与基体结合力差、不耐水流冲击的问题, 金属表面原位生长 LDHs 无疑是解决结合力问题的较好办法。目前金属表面原位生长 LDHs 的主要方法有电沉积法和水热合成法。电沉积法是通过在强酸性盐溶液中浸入目标合金, 利用阴极还原的方式使得目标合金表面沉积一层 LDHs 薄膜。电沉积法制备的 LDHs 薄膜均匀致密, 且设备和工艺简单、效率高、成本低、可操作性强。Syu 等<sup>[73]</sup>在镁合金上利用电沉积法制备出  $\text{LiAl-LDHs}$  层, 显著提高了镁合金的耐腐蚀性。水热合成法是将合金放入金属盐溶液中, 通过水热反应在合金表面原位生长出 LDHs 薄膜。该方法的金属离子可以从外部添加, 也可以来源于金属本身溶出。Wang 等<sup>[74]</sup>在铝合金表面原位制备 LDHs 时, 在碱性条件下合金表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  转

变为  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  来吸附二价金属氢氧化物, 转变为 LDHs 形核点, 在形核点处从合金基体溶出的  $\text{Al}^{3+}$  转变为  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  并吸附二价金属氢氧化物, 使 LDHs 继续生长, 直到 LDHs 薄膜达到一定厚度,  $\text{Al}^{3+}$  无法穿透膜层后才停止生长。

然而, 目前 LDHs 原位生长的研究主要集中在铝、镁合金上, 钛合金由于表面钝化膜过于稳定, 难以形成形核位点, 在其上原位生长 LDHs 的研究仍然具有较大挑战, 解决这一问题的主要突破点在于如何破坏钛合金表面的钝化膜, 使钛离子溶出同时 LDHs 在钛合金表面形成成核位点。强碱溶液及含有氟离子的溶液虽然能够破坏钛合金表面钝化膜, 但是此类溶液的存在会影响 LDHs 的形成及后续稳定性, 因此还需进一步优化。

### 3.3 金属表面 LDHs 海洋防污应用

目前用 LDHs 修饰金属表面并用于海洋防污的研究主要是将 LDHs 粉体涂覆于金属表面形成膜层, 相关研究报道集中于 LDHs 负载有机抗菌剂进行防污。Yang 等<sup>[75]</sup>通过共沉淀法制备  $\text{MgAl-LDHs}$  和  $\text{ZnAl-LDHs}$ , 并将茛菪醇硅酸钠 (PAS) 插入 LDHs 中, 获得了能够根据环境条件变化自动控制释放速率的防污复合涂料 ( $\text{MgAl-PAS-LDHs}$ 、 $\text{ZnAl-PAS-LDHs}$ ); 防污测试证明  $\text{MgAl/ZnAl-PAS-LDHs}$  的 PAS 释放速率随温度升高而增加; 通过抗菌剂的可控释放,  $\text{MgAl-PAS-LDHs}$  膜层比  $\text{ZnAl-PAS-LDHs}$  能更有效地防止石莼孢子的沉降。Wang 等<sup>[76]</sup>采用共沉淀法制备  $\text{MgAl-LDHs}$ , 通过离子交换合成了 4 种抗生素阴离子 [苯甲酸酯 (BZ)、琥珀酸盐 (SU)、基青霉素 (BP) 和替卡西林 (TC) 阴离子] 插层的  $\text{MgAl-LDHs}$  复合涂料, 抗菌测试发现含有抗生素阴离子的  $\text{MgAl-LDHs}$  复合涂料对溶血性微球菌具有明显的抑制效果。另外, LDHs 晶体的光催化性能与 LDHs 膜层的表面静电作用使其本身具有一定的抗菌性能。Zhao 等<sup>[77]</sup>对比不同粒径  $\text{ZnTi-LDHs}$  和  $\text{TiO}_2$  粉末在不同微生物溶液中的细菌数量, 发现光照下  $\text{ZnTi-LDHs}$  具备更优秀的抗菌性能, 这是由于  $\text{ZnTi-LDHs}$  晶体存在  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷, 在可见光下  $\text{Ti}^{3+}$  上的电子与样品表面吸附的  $\text{O}_2$  和水分子反应形成超氧阴离子自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 等强氧化剂, 通过攻击细胞膜导致细胞溶解, 实现抗菌。LDHs 负载抗菌金属进行抗菌主要是利用 Ag、Zn 等金属的抗菌性能。其中 Ag 的抗菌机理主要是通过纳米 Ag 接触杀菌、形成杀菌活性氧化物等<sup>[78]</sup>; Zn 元素通过形成具备光催化性能的  $\text{ZnO}$  纳米颗粒, 在光照下产生大量光生电子和空穴对, 与溶液中的水和氧气反应形成强氧化性的活性氧自由基, 能有效抑制革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的生长<sup>[79]</sup>。通过调控 LDHs 膜层表面基团与成分, 实现 Ag、Zn 等抗菌元素的负载,

可以令 LDHs 膜层具备更强的抗菌防污性能。目前, 基于 LDHs 本身的抗菌性能及 LDHs 负载抗菌金属进行抗菌的研究, 还没有应用于海洋防污领域的报道, 但不可否认其具有巨大的海洋防污应用潜力。

目前, 在金属表面原位生长 LDHs 膜层用于海洋防污的相关研究尚属空白, 但已有在金属表面原位制备 LDHs 膜层用于抗菌的报道, 对于海洋防污具有较大的借鉴意义。Zhao 等<sup>[80]</sup>通过一步水热反应在镁合金表面原位制备了负载纳米银的  $\text{MgAl-LDHs}$  功能膜层, 该膜层可以有效抑制基质的降解, 显著抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的增殖, 可以提高生物医用镁合金的功能性和耐腐蚀性。Li 等<sup>[81]</sup>铝合金上制备了一系列  $\text{LiAl-LDHs}$ , 然后以 2-胍基丁二酸进行插层修饰, 该复合膜层对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌表现出优异的自抗菌性能, 平均自抑菌效率高达 90% 以上。Wang 等<sup>[82]</sup>通过水热法在纯铝表面原位制备  $\text{MgAl-LDHs}$  薄膜, 然后在 500 °C 下煅烧 4 h, 得到保持  $\text{MgAl-LDHs}$  微观结构并复合了分布均匀的纳米  $\text{MgO}$  的膜层, 由于纳米  $\text{MgO}$  有强烈的杀菌效果, 该复合膜层对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌和费氏弧菌具有很高的杀菌作用。

## 4 金属-有机骨架材料及其海洋防污功能

### 4.1 金属-有机骨架 (MOFs) 概述

除 LDHs 外, 金属-有机骨架 (Metal Organic Frameworks, MOFs) 材料也是一类具有可控释放能力的功能膜层。MOFs 是由有机配体和无机金属离子或者团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。金属-有机骨架材料由 2 个主要成分组成: 一个是金属离子或金属离子簇, 另一个是配体的有机分子。大多数金属离子 (如锌、铝、镁、铁、铜、钴等) 都可以参与 MOFs 的形成, 而有机单元通常是二、三或四齿配体, 如二价或三价芳香羧酸或含氮芳香族化合物, MOFs 结构示意图如图 6 所示<sup>[83]</sup>, 金属节点通常在化学稳定性和功能特性中起重要作用, 低价离子的羧酸配体基 MOFs 表现出较差的化学稳定性, 在使用过程中会不断释放; 而具有高价离子的 MOFs 通常具有较高的化学稳定性, 有利于负载其他功能性物质<sup>[84]</sup>。同时, MOFs 可以通过不同配体的选择来改变其形貌结构, 将其孔径和形状从微孔尺度调整到中孔尺度, 也可以根据有机配体本身的特性, 赋予 MOFs 不同的功能<sup>[85]</sup>。MOFs 具有较高的比表面积、大小均匀的孔体积以及较高的金属含量, 在储能<sup>[86]</sup>、 $\text{CO}_2$  吸附<sup>[87]</sup>、碳氢化合物吸附/分离<sup>[88]</sup>、催化<sup>[89]</sup>、传感器<sup>[90]</sup>、磁性材料<sup>[91]</sup>、药物递送<sup>[92]</sup>等领域有着广泛的应用前景。MOF 材料能够充当金属离子和有机抗



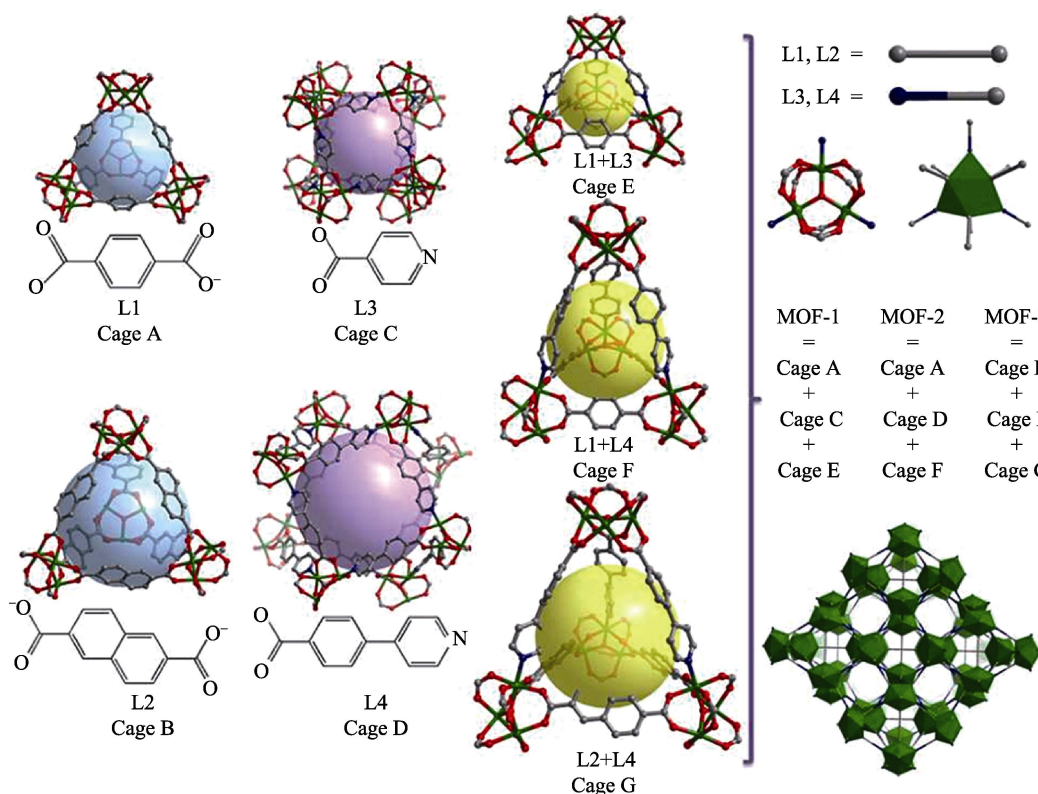


图 6 MOFs 结构示意图<sup>[83]</sup> (经美国化学学会许可重印, 版权所有 2018)  
Fig.6 Schematic diagram of the structure of MOFs<sup>[83]</sup> (Copyright 2018, reprinted with permission from American Chemical Society)

菌剂的储存器并实现抗菌剂的逐渐可控释放, 防止金属聚集氧化和抗菌剂的过快流失, 使材料具备持续的抗菌效果和高耐久性<sup>[93]</sup>。另外, 在制备 MOFs 时也可以直接选用具有杀菌效果的有机基团作为配体, 实现持久的非释放型抗菌。因此, MOFs 是一种极具潜力的海洋防污功能材料。

## 4.2 MOFs 的制备方法

MOFs 粉体的制备方法有水热/溶剂热合成法、微波加热法、电化学法、机械合成法等。水热/溶剂热合成法是在密封反应容器中将无机盐溶液与有机配体混合, 然后加热以促进不溶性骨架的生长, 形成晶体。这种方法将反应混合物加热至高于溶剂沸点的压力以部分或完全溶解在常温常压下不溶的试剂, 并形成扩展的网络。目前这种方法已成为制备 MOFs 粉体的标杆, 但是该方法也存在不足, 如温度和湿度缺乏稳定性、重现性差、原材料成本高等<sup>[94]</sup>。微波加热法是基于电磁波与任何含有移动电荷的材料的作用进行反应, 微波辐射直接与反应物相互作用, 从而提高加热效率和速度。微波加热法的反应速度快, 并且制备出的材料粒度更小<sup>[95]</sup>。电化学法是利用化学能和电能之间的相互转换进行合成。该方法将金属板浸入含有有机连接体和电解质的溶液中, 用作电极的金属板作为金属离子的离子源, 当施加一定的电流或电压时, 金属离子从金属电极释放到溶液中并与溶解的

有机配体反应, 从而制备出 MOFs 粉体。该方法反应条件更温和, 时间更短, 但也容易造成电极损坏及电解质溶液在 MOFs 产物中的残留<sup>[96]</sup>。机械合成法通过没有任何溶剂或仅使用极少量溶剂的情况下通过研磨进行反应, 除了无溶剂条件外, 可以使用溶解度低的有机配体, 这种方法可以更快、更有效地合成 MOFs 粉体<sup>[97]</sup>。

粉体 MOFs 用于金属表面时, 同样存在与基板结合力差的问题, 可以通过金属表面原位生长 MOFs 解决这一问题。金属表面原位制备 MOFs 薄膜的方法主要分为直接合成法、液相外延法和逐层沉积法等<sup>[98-99]</sup>。直接合成法是通过水热/溶剂热预先合成 MOF 粉末直接沉积在基材上, 或者将金属基板放置于含有金属离子和/或有机配体的反应物溶液中进行水热/溶剂热原位生长。该方法比较简单, 但会产生不同尺寸和取向的大微晶, 并且对薄膜厚度的控制有限。液相外延法通过分别连续浸入金属离子和有机配体溶液中使薄膜以间接、逐层的方式从不同的薄膜成分生长。液相外延法能够产生连续和定向的薄膜, 具有可控的薄膜厚度<sup>[100]</sup>。逐层沉积法包括原子层沉积和化学气相沉积等, 原子层沉积利用连续的表面反应, 通过原子层控制在基底上形成沉积薄膜<sup>[101]</sup>。化学气相沉积法利用气态的先驱反应物, 通过原子、分子间化学反应, 使得气态先驱体中的某些成分分解, 在基体上形成薄膜<sup>[102]</sup>。该方法受反应过程的影响较大, 取向、厚度

和缺陷等的重复性较差。

目前在钛合金表面原位制备 MOF 膜层的报道主要通过两步法合成, 首先通过碱热处理使钛表面形成一层钛酸盐层或通过微弧氧化处理使钛表面呈现多孔状态, 然后再通过水热法在钛表面原位制备 MOFs 膜层<sup>[103]</sup>。制备过程较复杂, 耗时长且能耗较大, 同时存在 MOFs 在钛合金表面覆盖不均匀的问题。相比较而言, 通过一步水热法原位制备 MOFs 是更加优异的方法, 但目前尚未有该方法在钛合金表面 MOFs 膜层的相关报道, 主要原因还是在于钛合金表面钝化膜过于稳定, 难以形成形核位点, 与易于活化的金属表面相比, 反应难度大大提高。

### 4.3 金属表面 MOFs 海洋防污应用

MOFs 修饰金属表面用于海洋防污的相关研究主要集中于 MOFs 作为粉体涂料负载具有抗菌能力的金属氧化物或金属离子, 在海洋环境中进行释放防污。Li 等<sup>[104]</sup>报道了一种具有优异海洋防污性能的水敏、酸敏  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOFs}$  纳米缓释涂料, 该涂料通过建立由  $\text{Cu}_2\text{O}$  (核) 和  $\text{Cu-MOFs}$  (壳) 组成的防污单元来锁定铜离子。 $\text{Cu-MOFs}$  通过酸质子蚀刻在  $\text{Cu}_2\text{O}$  的外围原位密集生长,  $\text{Cu-MOFs}$  的壳层结构可以有效提高内部  $\text{Cu}_2\text{O}$  的稳定性, 从而实现  $\text{Cu}^{2+}$  的稳

定缓慢释放。此外,  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOFs}$  涂料还可以通过发生在污垢生物黏附的局部酸性微环境 ( $\text{pH} \leq 5$ ) 下快速溶解  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOFs}$  来实现主动防御, 依托  $\text{Cu-MOFs}$  壳层对水和酸的敏感特性实现铜离子的稳定、可控、高效释放。Seo 等<sup>[105]</sup>报道了一项用于船舶的含  $\text{Ag-MOFs}$  涂料, 他们采用简单快速的微波法合成了二维血小板结构  $\text{Ag-MOFs}$ , 并使用丙烯酸聚合物对其进行功能化。将其涂覆在船舶表面后, 由于  $\text{Ag}^+$  具有抗菌活性, 对海洋生物在船体的沉降有抑制作用, 从而使  $\text{Ag-MOFs}$  涂料具有良好的抗菌防污性能。

目前还没有见到 MOFs 负载有机抗菌剂用于海洋防污的报道, 其携带/负载有机抗菌剂的研究主要来自于医疗领域。Tamames-Tabar 等<sup>[106]</sup>设计制备了 BioMIL-5 新型 MOFs, 由  $\text{Zn}^{2+}$  和壬二酸水热合成, 合成的 MOFs 中的单个组分 ( $\text{Zn}^{2+}$  和壬二酸) 的抗菌活性在合成后得以维持, 并且在 7 d 内可控释放, 能够有效抑制金黄色葡萄球菌和表皮葡萄球菌的生长。Lin 等<sup>[107]</sup>设计的多孔铁羧酸盐金属-有机骨架 MOF-53 (Fe) 纳米颗粒负载万古霉素 (Van), 在酸性条件下 ( $\text{pH}=7.4$ 、6.5、5.5) 表现出优异的化学稳定性和更高的药物负载能力, 其中 MOF-53 (Fe) 的载药率可达 20%, MOF-53 (Fe) /Van 对金黄色葡萄球菌的抗菌比可达 90%, 其杀菌过程示意图如图 7 所示。

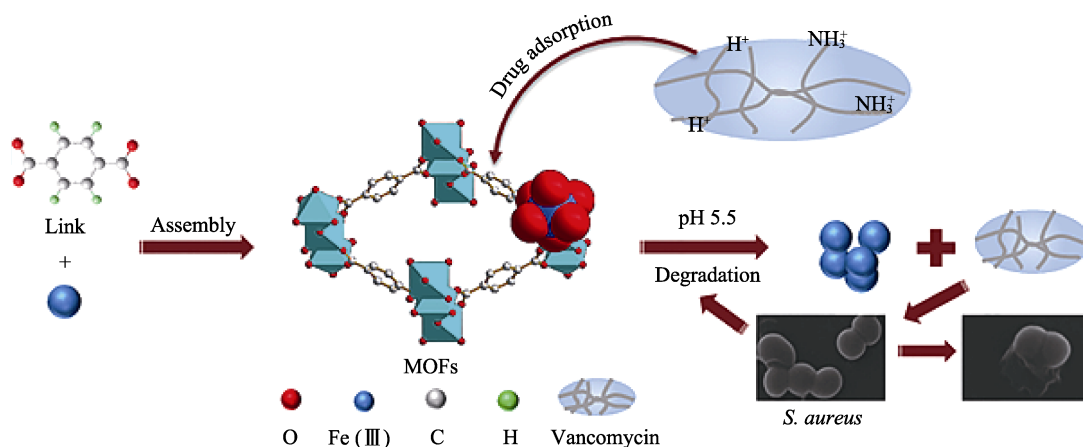


图 7 MOF-53 (Fe) 负载万古霉素杀菌过程示意图<sup>[107]</sup>

Fig.7 Schematic diagram of sterilization process of vancomycin loaded in MOF-53 (Fe)<sup>[107]</sup>

在金属表面原位制备 MOFs 膜层并应用于海洋防污的报道极少。Sancet 等<sup>[108]</sup>通过液相外延法在金基板表面制备了一层  $\text{Cu-MOFs}$  膜层 ( $\text{Cu-SURMOF-2}$ )，该膜层能够在人造海水中稳定存在, 并且对海洋细菌表现出刺激响应的防污特性, 当细菌黏附在  $\text{Cu-MOFs}$  膜层上时, 会分泌出特异性诱导物质, 受该物质诱导的  $\text{Cu-MOFs}$  能够释放出  $\text{Cu}^{2+}$  杀灭细菌。除该文献外, 目前还没有见到其他关于在金属表面原位制备 MOFs 膜层用于海洋防污的报道, 但在生物医疗领域, 已有在金属表面制备 MOFs 膜层用于抗菌的研究, 对其在海洋防污领域的应用有借鉴作用。Shen

等<sup>[109]</sup>先通过碱热处理钛合金表面, 然后通过水热法在钛合金表面原位制备了  $\text{Mg/Zn-MOF74}$  复合膜层, 该膜层具有良好的稳定性, 对细菌酸性微环境敏感, 通过膜层降解可以释放出  $\text{Zn}^{2+}$ , 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有强大的抗菌能力。Teng 等<sup>[110]</sup>采用微弧氧化技术来创建用于固定 MOFs 的多孔表面, 然后通过水热法原位制备 MOFs 膜层, 并利用气相沉积法将碘负载到 MOFs 上, 在钛合金上制备出了负载碘的 MOFs, 实现了近红外光暴露下的响应性碘释放和细胞内活性氧 (ROS) 氧化, 达到协同抗菌的效果。

总体而言, 由于在金属表面原位制备 MOFs 还存

在一定的困难,因此在金属表面原位制备 MOFs 膜层并负载功能基团用于海洋防污的研究也相对较少,但是 MOFs 材料无与伦比的负载能力及可控释放潜力使其在海洋防污领域具有巨大的应用空间,必定是未来新型绿色海洋防污功能膜层的研究方向之一。

## 5 结语

本文综述了金属材料在海洋环境中应用时面临的生物污损问题以及为解决此问题而构建新型绿色海洋防污功能膜层的全新思路。与一般金属相比,钛合金具有高比强度和优异耐蚀性的优势,是海洋金属重点发展的方向,但是由于其良好的生物相容性,表面生物污损问题比一般金属更加严重,因此在钛合金表面构建新型绿色海洋防污功能膜层的研究更加迫在眉睫。在金属表面构建仿生微纳结构疏水表面实现结构防污以及制备具有负载防污抗菌剂功能的 LDHs 膜层与 MOFs 膜层实现功能防污,可以作为新型绿色海洋防污功能膜层的研究方向。

1) 在金属材料表面构建仿生微纳结构并以低表面能物质修饰,形成超疏水表面,能够显著提高其抗海洋生物污损能力。该方法无需使用防污杀生剂,是一种环境友好的结构防污方法,同时能够解决单一低表面能疏水膜层不耐磨损的问题,可以实现金属材料表面的长效防污。然而,目前在钛合金表面制备仿生微纳结构还存在困难,如成本太高(激光加工或光刻蚀)或室温压制成型困难等,需要逐步解决。

2) 具有特殊负载功能的 LDHs 和 MOFs 材料能够负载大量防污抗菌剂,并实现防污抗菌剂的智能可控释放,是一类优异的功能防污材料。目前大多数 LDHs 和 MOFs 的应用是将其粉体涂覆于金属表面形成膜层,这种方式普遍存在粉体与金属表面结合力差的问题。虽然原位生长方法能够解决这一问题,但是钛合金由于表面钝化膜过于稳定,难以形成成核位点,在其表面原位生长 LDHs 和 MOFs 的研究仍然具有挑战。目前在钛合金表面原位制备 LDHs 或 MOFs 用于海洋防污的研究几乎一片空白,且原位制备的 LDHs 或 MOFs 在复杂的海水环境中能否长期稳定存在并保持抗菌能力也不清楚,有必要开展相关研究。

3) 针对 LDHs 和 MOFs 单级膜层不耐磨损的问题,可以考虑将其与微结构复合,将 LDHs 和 MOFs 作为微纳结构中的纳结构,由微米尺度的凹结构对其形成保护,在包括钛合金在内的金属表面构建出可以负载防污抗菌剂的复合微纳结构,使钛合金等获得结构和功能上的双重防污效果。如何在钛合金表面实现这一工艺,是亟需探究的问题,一旦这一工艺能够实现突破,必将为钛合金在海洋中应用的海洋污损问题补齐短板,发挥出其应有的性能优势。

## 参考文献:

- [1] 孙健. 新时代建设海洋强国战略研究述评[J]. 青岛科技大学学报(社会科学版), 2020, 36(2): 99-104.  
SUN Jian. A Review on the Strategy of Building Maritime Power in the New Era[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Social Sciences), 2020, 36(2): 99-104.
- [2] BRESSY C, LEJARS M. Marine Fouling: An Overview[J]. The Journal of Ocean Technology, 2014, 9(4): 19-28.
- [3] LEBRET K, THABARD M, HELLIO C. Algae as Marine Fouling Organisms: Adhesion Damage and Prevention [M]. Amsterdam: Elsevier, 2009: 80-112.
- [4] ALMEIDA E, DIAMANTINO T C, DE SOUSA O. Marine Paints: The Particular Case of Antifouling Paints[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(1): 2-20.
- [5] 梁成浩, 顾谦农, 吴青镐. 电解海水防污处理技术[J]. 东海海洋, 1997, 15(1): 59-65.  
LIANG Cheng-hao, GU Qian-nong, WU Qing-gao. Technology for Sea Water Electrolysis Antifouling[J]. Donghai Marine Science, 1997, 15(1): 59-65.
- [6] BUNN M, YOKOCHI A, VON JOUANNE A. Electrochemical Antifouling Technology for Replacement of Heavy Metal and Organic Biocides in Marine Hydrokinetic Energy Generation[C]//2014 IEEE Conference on Technologies for Sustainability (Sustech). Portland: IEEE, 2014: 35-40.
- [7] WHELAN A, REGAN F. Antifouling Strategies for Marine and Riverine Sensors[J]. Journal of Environmental Monitoring: JEM, 2006, 8(9): 880-886.
- [8] HABIBI H, GAN T H, LEGG M, et al. An Acoustic Antifouling Study in Sea Environment for Ship Hulls Using Ultrasonic Guided Waves[J]. International Journal of Engineering Technologies and Management Research, 2020, 3(4): 14-30.
- [9] 叶章基, 陈珊珊, 马春风, 等. 新型环保海洋防污材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 62-70.  
YE Zhang-ji, CHEN Shan-shan, MA Chun-feng, et al. Development of Novel Environment-Friendly Antifouling Materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 62-70.
- [10] 刘超, 付玉彬, 郑纪勇. 环境友好型防污剂及海洋防污涂料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(4): 69-74.  
LIU Chao, FU Yu-bin, ZHENG Ji-yong. Review on Environmental Friendly Biocides and Marine Antifouling Coatings[J]. Development and Application of Materials, 2009, 24(4): 69-74.
- [11] MA Chun-feng, ZHANG Wei-peng, ZHANG Guang-zhao, et al. Environmentally Friendly Antifouling Coatings Based on Biodegradable Polymer and Natural Antifoulant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 6304-6309.
- [12] CHAMBERS L D, WHARTON J A, WOOD R J K, et al.



- Techniques for the Measurement of Natural Product Incorporation into an Antifouling Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 473-484.
- [13] LIU Ting-ting, WANG Lei, LIU Xiu, et al. Dynamic Photocatalytic Membrane Coated with  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  for Enhanced Photocatalytic Performance and Antifouling Property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122379.
- [14] CHEN Ji-peng, JIAN Rong-kun, YANG Ke, et al. Urushiol-Based Benzoxazine Copper Polymer with Low Surface Energy, Strong Substrate Adhesion and Antibacterial for Marine Antifouling Application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 128527.
- [15] CALLOW M E, FLETCHER R L. The Influence of Low Surface Energy Materials on Bioadhesion—A Review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1994, 34(3-4): 333-348.
- [16] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [17] DARMANIN T, GUITTARD F. Superhydrophobic and Superoleophobic Properties in Nature[J]. *Materials Today*, 2015, 18(5): 273-285.
- [18] CHANG Xue-ting, LI Ming-yu, TANG Si-kai, et al. Superhydrophobic Micro-Nano Structured PTFE/ $\text{WO}_3$  Coating on Low-Temperature Steel with Outstanding Anti-Pollution, Anti-Icing, and Anti-Fouling Performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 434: 589.
- [19] 王超楠, 卢加永, 鲁昕, 等.  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  复合薄膜的制备及其阻隔性能研究[J]. *包装工程*, 2020, 41(7): 107-112.
- WANG Chao-nan, LU Jia-yong, LU Ting, et al. Preparation of  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  Composite Film and Its Barrier Performance[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(7): 107-112.
- [20] AWASSA J, CORNU D, SOULÉ S, et al. Divalent Metal Release and Antimicrobial Effects of Layered Double Hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 216: 106369.
- [21] MASOOMI M Y, MORSALI A, DHAKSHINAMOORTHY A, et al. Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal-Organic Framework (MOF) Functionality and Design[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(43): 15188-15205.
- [22] DUNCAN M J, WHEATLEY P S, COGHILL E M, et al. Antibacterial Efficacy from NO-Releasing MOF Polymer Films[J]. *Materials Advances*, 2020, 1(7): 2509-2519.
- [23] 常辉, 董月成, 淡振华, 等. 我国海洋工程用钛合金现状和发展趋势[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(S1): 585-590, 557.
- CHANG Hui, DONG Yue-cheng, DAN Zhen-hua, et al. Current Status and Development Trend of Titanium Alloy for Marine Engineering in China[J]. *Materials China*, 2020, 39(S1): 585-590, 557.
- [24] YAN Shao-kun, SONG Guang-ling, LI Zheng-xian, et al. A State-of-the-Art Review on Passivation and Biofouling of Ti and Its Alloys in Marine Environments[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(3): 421-435.
- [25] NURIOGLU A G, ESTEVES A C C, DE WITH G. Non-Toxic, Non-Biocide-Release Antifouling Coatings Based on Molecular Structure Design for Marine Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(32): 6547-6570.
- [26] CALLOW M E, CALLOW J E. Marine Biofouling: A Sticky Problem[J]. *Biologist*, 2002, 49(1): 10-14.
- [27] HAKIM M L, UTAMA I, NUGROHO B, et al. Review of Correlation Between Marine Fouling and Fuel Consumption on A Ship[C]//Proceeding of Senta: 17th Conference on Marine Technology. 2017: 122-129.
- [28] MOHD M H, ZALAYA M A, LATHEEF M, et al.. Ultimate Bending Capacity of Aged Fixed Platform by Considering the Effect of Marine Fouling[J]. *Latin American Journal of Solids and Structures*, 2019, 16(5): 256.
- [29] LAIS H, LOWE P S, WROBEL L C, et al. Ultrasonic Transducer Array Performance for Improved Cleaning of Pipelines in Marine and Freshwater Applications[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(20): 598.
- [30] SHEVALKAR M, MISHRA A, MEENAMBIGA S. A Review on Invasive Species in Marine Biofouling[J]. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 2020, 13: 4517-4521.
- [31] 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.
- [32] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Reaction Rate Estimation of Controlled-Release Antifouling Paint Binders: Rosin-Based Systems[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53(4): 256-275.
- [33] 戴宇均, 汪鹏程, 孙巨福. 船舶防污涂料的研究进展[J]. *安徽化工*, 2013, 39(5): 10-12.
- DAI Yu-jun, WANG Peng-cheng, SUN Ju-fu. Research Progress of Marine Antifouling Paint[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2013, 39(5): 10-12.
- [34] 陈蓉蓉. 锌/硅基丙烯酸酯防污树脂的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- CHEN Rong-rong. Synthesis of Zinc/Silyl-Based Acrylate Copolymers for Antifouling Application[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017.
- [35] DAHL B, BLANCK H. Toxic Effects of the Antifouling Agent Irgarol 1051 on Periphyton Communities in Coastal Water Microcosms[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, 32(4): 342-350.
- [36] 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): 65-76, 113.
- HAN En-hou, CHEN Jian-min, SU Yan-jing, et al. Corrosion Protection Techniques of Marine Engineering Structure and Ship Equipment—Current Status and Future

- Trend[J]. *Materials China*, 2014, 33(2): 65-76, 113.
- [37] ZHANG Jun, LIANG Yan, LIAO Xiao-jian, et al. Isolation of a New Butenolide from the South China Sea Gorgonian Coral *Subergorgia Suberosa*[J]. *Natural Product Research*, 2014, 28(3): 150-155.
- [38] ALMEIDA J R, MOREIRA J, PEREIRA D, et al. Potential of Synthetic Chalcone Derivatives to Prevent Marine Biofouling[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 98-106.
- [39] BELLOTTI N, DEL AMO B, ROMAGNOLI R. Tara Tannin a Natural Product with Antifouling Coating Application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(3): 411-417.
- [40] SRIKONG W, MITTRAPARP-ARTHORN P, RATTANAPORN O, et al. antimicrobial Activity of Seaweed Extracts From Pattani, Southeast Coast of Thailand[J]. *Food and Applied Bioscience Journal*, 2015, 3(1): 39-49.
- [41] 高志强, 江社明, 张启富, 等. 含氟低表面能海洋防污涂料的研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(6): 273-279. GAO Zhi-qiang, JIANG She-ming, ZHANG Qi-fu, et al. Advances in Research of Marine Antifouling Fluorine Resin Coatings with Low Surface Energy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 36(6): 273-279.
- [42] HU Peng, XIE Qing-yi, MA Chun-feng, et al. Silicone-Based Fouling-Release Coatings for Marine Antifouling[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2020, 36(9): 2170-2183.
- [43] SELIM M S, EL-SAFITY S A, EL-SOCKARY M A, et al. Smart Photo-Induced Silicone/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Dominant [110] Exposed Surfaces for Self-Cleaning Foul-Release Coatings of Ship Hulls[J]. *Materials & Design*, 2016, 101: 218-225.
- [44] XIE Qing-yi, PAN Jian-sen, MA Chun-feng, et al. Dynamic Surface Antifouling: Mechanism and Systems[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(6): 1087-1107.
- [45] LIN Xian-kun, HUANG Xiao-di, ZENG Cheng-gen, et al. Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels Integrated with Cuprous Oxide-Tannic Acid Submicroparticles for Enhanced Mechanical Properties and Synergetic Antibiofouling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 535: 491-498.
- [46] WU Gang, LI Chang-cheng, JIANG Xiao-hui, et al. Highly Efficient Antifouling Property Based on Self-Generating Hydrogel Layer of Polyacrylamide Coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(42): 463.
- [47] BRESSY C, MARGAILLAN A, FAÏ F, et al. Tin-Free Self-Polishing Marine Antifouling Coatings[M]. Amsterdam: Elsevier, 2009: 445-491.
- [48] KIIL S, WEINELL C E, PEDERSEN M S, et al. Analysis of Self-Polishing Antifouling Paints Using Rotary Experiments and Mathematical Modeling[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(18): 3906-3920.
- [49] FENG Kang, NI Chun-hua, YU Liang-min, et al. Synthesis and Evaluation of Acrylate Resins Suspending Indole Derivative Structure in the Side Chain for Marine Antifouling[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 184: 110518.
- [50] LI Ya-kun, CHEN Rong-rong, FENG Yan-hua, et al. Antifouling Behavior of Self-Renewal Acrylate Boron Polymers with Pyridine-Diphenylborane Side Chains[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(24): 19908-19916.
- [51] XU Wen-tao, MA Chun-feng, MA Jie-lin, et al. Marine Biofouling Resistance of Polyurethane with Biodegradation and Hydrolyzation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4017-4024.
- [52] CHU Fu-qiang, WU Xiao-min. Fabrication and Condensation Characteristics of Metallic Superhydrophobic Surface with Hierarchical Micro-Nano Structures[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 322-328.
- [53] LIMA A C, MANO J F. Micro-/Nano-Structured Superhydrophobic Surfaces in the Biomedical Field: Part I: Basic Concepts and Biomimetic Approaches[J]. *Nanomedicine*, 2015, 10(1): 103-119.
- [54] GOHARSHENAS MOGHADAM S, PARSIMEHR H, EHSANI A. Multifunctional Superhydrophobic Surfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 290: 102397.
- [55] PENG Hua-qiao, LUO Zhen-jun, LI Lin, et al. Facile Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Surfaces by Chemical Etching and Its Anti-Icing/Self-Cleaning Performances[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(9): 096586.
- [56] SCARDINO A J, HARVEY E, DE NYS R. Testing Attachment Point Theory: Diatom Attachment on Micro-textured Polyimide Biomimics[J]. *Biofouling*, 2006, 22(1): 55-60.
- [57] WANG Chun-nan, SHAO Ruo-mei, WANG Gui-qiang, et al. Controllable Wet Etching of Porous Anodic Alumina Toward Highly Ordered Hierarchical Interfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 412: 127016.
- [58] KIM J H, MIRZAEI A, KIM H W, et al. Facile Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Austenitic Stainless Steel (AISI 304) by Chemical Etching[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 598-604.
- [59] ZHANG H, LAMB R, LEWIS J. Engineering Nanoscale Roughness on Hydrophobic Surface—Preliminary Assessment of Fouling Behaviour[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(3-4): 236-239.
- [60] WANG De-hui, SUN Qiang-qiang, HOKKANEN M J, et al. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [61] ZHANG Qiao-xin, CHEN Yu-xue, GUO Zheng, et al. Bioinspired Multifunctional Hetero-Hierarchical Micro/Nanostructure Tetragonal Array with Self-Cleaning, Anti-corrosion, and Concentrators for the SERS Detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10633-

- 10642.
- [62] OUYANG Yi-bo, ZHAO Jin, QIU Ri, 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.
- [63] HE Xiao-yan, CAO Pan, TIAN Feng, et al. Autoclaving-Induced In-Situ Grown Hierarchical Structures for Construction of Superhydrophobic Surfaces: A New Route to Fabricate Antifouling Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 357: 180-188.
- [64] 连峰, 谭家政, 张会臣. 超疏水钛合金表面制备及其抗海洋生物附着性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(9): 2267-2271.
- LIAN Feng, TAN Jia-zheng, ZHANG Hui-chen. Preparation of Superhydrophobic Titanium Alloy Surface and Its Antifouling of Halobios[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(9): 2267-2271.
- [65] JING Chuan, DONG Bi-qin, ZHANG Yu-xin. Chemical Modifications of Layered Double Hydroxides in the Supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(3): 346-379.
- [66] ZHANG Li, DAI Chao-hua, ZHANG Xiu-xiu, et al. Synthesis and Highly Efficient Photocatalytic Activity of Mixed Oxides Derived from ZnNiAl Layered Double Hydroxides[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(9): 2380-2389.
- [67] CHANG Jiu-li, HU Zhan-qiang, LI Jin-zhou, et al. Ultra-thin NiAl Layered Double Hydroxide-Reduced Graphene Oxide Composite Nanosheets Array with High Battery Performances for Hybrid Supercapacitor and Hybrid Battery[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148106.
- [68] SHAO Ming-fei, ZHANG Rui-kang, LI Zhen-hua, et al. Layered Double Hydroxides Toward Electrochemical Energy Storage and Conversion: Design, Synthesis and Applications[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(88): 15880-15893.
- [69] WILLIAMS G R, O'HARE D. Towards Understanding, Control and Application of Layered Double Hydroxide Chemistry[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(30): 3065-3074.
- [70] THEISS F L, AYOKO G A, FROST R L. Synthesis of Layered Double Hydroxides Containing  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Al^{3+}$  Layer Cations by Co-Precipitation Methods—A Review[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 200-213.
- [71] ZHANG Tao, LI Qiu-rong, XIAO Hai-yan, et al. Synthesis of Li-Al Layered Double Hydroxides (LDHS) for Efficient Fluoride Removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(35): 11490-11498.
- [72] PRINCE J, MONTOYA A, FERRAT G, et al. Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(24): 5826-5835.
- [73] SYU J H, UAN J Y, LIN Meng-chang, et al. Optically Transparent Li-Al- $CO_3$  Layered Double Hydroxide Thin Films on an AZ31 Mg Alloy Formed by Electrochemical Deposition and Their Corrosion Resistance in a Dilute Chloride Environment[J]. *Corrosion Science*, 2013, 68: 238-248.
- [74] WANG You-bin, ZHANG Yu-sheng, ZHOU Bing-tao, et al. In-Situ Observation of the Growth Behavior of ZnAl Layered Double Hydroxide Film Using EQCM[J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107952.
- [75] YANG Miao-sen, GU Liang-hua, YANG Bin, et al. Antifouling Composites with Self-Adaptive Controlled Release Based on an Active Compound Intercalated into Layered Double Hydroxides[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 185-193.
- [76] WANG Yi, ZHANG Dun. Synthesis, Characterization, and Controlled Release Antibacterial Behavior of Antibiotic Intercalated Mg-Al Layered Double Hydroxides[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(11): 3185-3194.
- [77] ZHAO Yu-fei, WANG C J, GAO Wa, et al. Synthesis and Antimicrobial Activity of ZnTi-Layered Double Hydroxide Nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(43): 5988-5994.
- [78] TOLAYMAT T M, EL BADAWY A M, GENAIDY A, et al. An Evidence-Based Environmental Perspective of Manufactured Silver Nanoparticle in Syntheses and Applications: A Systematic Review and Critical Appraisal of Peer-Reviewed Scientific Papers[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5): 999-1006.
- [79] LI Meng-xue, XU Zhi ping, SULTANBAWA Y, et al. Potent and Durable Antibacterial Activity of ZnO-Dotted Nanohybrids Hydrothermally Derived from ZnAl-Layered Double Hydroxides[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 181: 585-592.
- [80] ZHAO Yun, CHEN Yang-ping, WANG Wei, et al. One-Step in Situ Synthesis of Nano Silver-Hydroxide Coating for Enhanced Antibacterial and Degradation Property of Magnesium Alloys[J]. *Materials Letters*, 2020, 265(C): 127349.
- [81] LI Ji, LIN Kai-dong, LUO Xiao-hu, et al. Enhanced Corrosion Protection Property of Li-Al Layered Double Hydroxides (LDHS) Film Modified by 2-Guanidinosuccinic Acid with Excellent Self-Repairing and Self-Antibacterial Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 384-394.
- [82] WANG Yi, ZHANG Dun, LV Dan-dan, et al. Mg-Al Mixed Metal Oxide Film Derived from Layered Double Hydroxide Precursor Film: Fabrication and Antibacterial Properties[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 57: 160-166.
- [83] YANG Hou-xiang, LI Yan-xiao, XIAO Wang, et al. Excellent Supercapacitor Performance of Robust Nickel-Organic Framework Materials Achieved by Tunable Porosity, Inner-Cluster Redox, and in Situ Fabrication



- with Graphene Oxide[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 6035-6045.
- [84] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular Synthesis and the Design of New Materials[J]. *Nature*, 2003, 423(6941): 705-714.
- [85] KITAGAWA S, KITAURA R, NORO S I. Functional Porous Coordination Polymers[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 43(18): 2334-2375.
- [86] ROWSELL J L C, SPENCER E C, ECKERT J, et al. Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework[J]. *Science*, 2005, 309(5739): 1350-1354.
- [87] KITAURA R, SEKI K, AKIYAMA G, et al. Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases[J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 42(4): 428-431.
- [88] YANG D A, CHO H Y, KIM J, et al. CO<sub>2</sub> Capture and Conversion Using Mg-MOF-74 Prepared by a Sonochemical Method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6465-6473.
- [89] HAQUE E, JUN J W, JHUNG S H. Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate (MOF-235)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 507-511.
- [90] KIM J, KIM S N, JANG H G, et al. CO<sub>2</sub> Cycloaddition of Styrene Oxide over MOF Catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 453: 175-180.
- [91] LEE J, FARHA O K, ROBERTS J, et al. Metal-Organic Framework Materials as Catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1450-1459.
- [92] ACHMANN S, HAGEN G, KITA J, et al. Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase[J]. *Sensors*, 2009, 9(3): 1574-1589.
- [93] WYSZOGRODZKA G, MARSZALEK B, GIL B, et al. Metal-Organic Frameworks: Mechanisms of Antibacterial Action and Potential Applications[J]. *Drug Discovery Today*, 2016, 21(6): 1009-1018.
- [94] LI Hai-lian, EDDAOUDI M, GROU T, et al. Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120: 8571-8572.
- [95] KHAN N A, JHUNG S H. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Microwave or Ultrasound: Rapid Reaction, Phase-Selectivity, and Size Reduction[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 285: 11-23.
- [96] RUBIO-MARTINEZ M, AVCI-CAMUR C, THORNTON A W, et al. New Synthetic Routes towards MOF Production at Scale[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3453-3480.
- [97] VAN VLEET M J, WENG Ting-ting, LI Xin-yi, et al. In Situ, Time-Resolved, and Mechanistic Studies of Metal-Organic Framework Nucleation and Growth[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(7): 3681-3721.
- [98] ZACHER D, SHEKHAH O, WLL C, et al. Thin Films of Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1418-1429.
- [99] HEIDARY N, HARRIS T G A A, LY K H, et al. Artificial Photosynthesis with Metal and Covalent Organic Frameworks (MOFs and COFs): Challenges and Prospects in Fuel-Forming Electrocatalysis[J]. *Physiologia Plantarum*, 2019, 166(1): 460-471.
- [100] SO M C, JIN Sheng-ye, SON H J, et al. Layer-by-Layer Fabrication of Oriented Porous Thin Films Based on Porphyrin-Containing Metal-Organic Frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(42): 15698-15701.
- [101] LAUSUND K B, NILSEN O. All-Gas-Phase Synthesis of UiO-66 through Modulated Atomic Layer Deposition[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13578.
- [102] STASSEN I, STYLES M, GRENCI G, et al. Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(3): 304-310.
- [103] CHEN Jun-yu, ZHANG Xin, HUANG Chao, et al. Osteogenic Activity and Antibacterial Effect of Porous Titanium Modified with Metal-Organic Framework Films[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, 105(3): 834-846.
- [104] LI Hua-li, LUO Shu-wen, ZHANG Liu-qin, et al. Water- and Acid-Sensitive Cu<sub>2</sub>O@Cu-MOF Nano Sustained-Release Capsules with Superior Antifouling Behaviors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 245: 486.
- [105] SEO H, LEE I, VADAHANAMBI S, et al. Metal-Organic Framework Reinforced Acrylic Polymer Marine Coatings[J]. *Materials*, 2021, 15(1): 27.
- [106] TAMAMES-TABAR C, IMBULUZQUETA E, GUILLOU N, et al. A Zn Azelate MOF: Combining Antibacterial Effect[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(2): 456-462.
- [107] LIN Sha, LIU Xiang-mei, TAN Lei, et al. Porous Iron-Carboxylate Metal-Organic Framework: A Novel Bioplateform with Sustained Antibacterial Efficacy and Non-toxicity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 19248-19257.
- [108] SANCET M P A, HANKE M, WANG Zheng-bang, et al. Surface Anchored Metal-Organic Frameworks as Stimulus Responsive Antifouling Coatings[J]. *Biointerphases*, 2013, 8(1): 29.
- [109] SHEN Xin-kun, ZHANG Yang-yang, MA Ping-ping, et al. Fabrication of Magnesium/Zinc-Metal Organic Framework on Titanium Implants to Inhibit Bacterial Infection and Promote Bone Regeneration[J]. *Biomaterials*, 2019, 212: 1-16.
- [110] TENG W, ZHANG Z, WANG Y, et al. Iodine Immobilized Metal-Organic Framework for NIR-Triggered Antibacterial Therapy on Orthopedic Implants[J]. *Small*, 2021, 17(35): 2102315.