

DOI: 10.13208/j.electrochem.140507

Artical ID:1006-3471(2015)01-0058-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(1): 58-65

Http://electrochem.xmu.edu.cn

镁钙合金表面贻贝类吸附蛋白膜的 NaIO₄ 氧化处理及抗腐蚀性能

侯瑞青¹, 蒋平丽¹, 董士刚², 林昌健^{1*}

(1. 厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学能源研究院, 能源学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用极化曲线及电化学阻抗谱, 并结合扫描电镜、原子力显微镜、电子探针显微镜及红外光谱技术研究氧化处理对镁钙合金表面贻贝类吸附蛋白膜层抗蚀性能的影响. 结果表明, 在 NaIO₄ 氧化作用下, 镁钙合金表面的贻贝吸附蛋白膜层由孔状结构转变为网状结构, 且趋于均匀致密; 未氧化处理的蛋白膜层对镁钙合金的保护作用随时间逐渐增加, 而氧化处理的蛋白膜层使镁钙合金的点蚀电位正移, 3 d 时其腐蚀保护性能达到最佳, 浸泡时间延长, 膜层的防护性能略有下降.

关键词: 氧化处理; 镁钙合金; 贻贝吸附蛋白; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

镁合金具有优良的生物降解性与相容性, 并作为可吸收植入材料而备受关注. 含钙量为 1% (by mass) 的镁钙合金 (Mg-1.0Ca) 与人体骨骼的阻尼性能和机械性能相近^[1-3]. 然而, Mg-1.0Ca 合金在人体环境中腐蚀降解速率太快, 难与人体骨骼的愈合速率相匹配^[4-5]. 因此, 实现人体环境内镁合金腐蚀降解速率可控是当前中的一个研究难点.

紫贻贝 (*Mytilus edulis*) 足丝中提取的贻贝类吸附蛋白 (MAP, 以 *Mefp-1* 为主) 可在水环境中粘附于多种基体表面, 形成有保护能力的蛋白膜层. 该蛋白膜层具有良好的生物相容性, 且无种属特异性^[6-7]. 研究表明, MAP 在铁基底合金表面成膜后有良好的腐蚀防护性能, 有望成为一种有效控制金属腐蚀的极佳防护技术^[8-9], 而有关利用 MAP 控制镁合金腐蚀的研究至今在国内外仍未见报道. 贻贝类吸附蛋白的强吸附性与其二羟基苯丙氨酸 (DOPA, 又称多巴) 的高含量密切相关^[10-11]. 多巴含有儿茶酚官能团, 可被氧化为多巴醌, 促进分子间及分子内的交联耦合. 一个多巴分子和一个多巴醌分子可自氧化为多巴自由基, 最终进行分子间及分子内的交联耦合^[12-13]. *Mefp-1* 蛋白的有效偶联取决于 *Mefp-1* 蛋白的氧化速率和自氧化速率, 当

氧化速率远大于自氧化速率时, 蛋白中多巴被快速氧化为多巴醌, 不能有效地偶联; 而当自氧化速率远高于氧化速率时, 氧化的多巴醌可快速与多巴偶联^[14]. 高碘酸钠 (NaIO₄) 作为一种合适的氧化剂, 常用于诱导 *Mefp-1* 蛋白的化学耦合^[9,15].

本文在镁钙合金表面涂覆得到贻贝类吸附蛋白膜层, 并考察高碘酸钠 (NaIO₄) 氧化处理对镁钙合金表面贻贝类吸附蛋白膜层抗蚀性能的影响, 利用原子力显微镜 (AFM)、电子探针显微镜 (EMPA) 及红外光谱等观察、检测 NaIO₄ 对吸附于镁钙合金表面的 *Mefp-1* 蛋白膜层组分及结构的作用机制.

1 实验

1.1 试样

镁钙合金样品 (Mg-1.0Ca, ϕ 11 mm \times l 5.0 mm) 用水磨砂纸逐级打磨至 1500 目, 1 μ m、0.3 μ m Al₂O₃ 粉抛光至镜面, 无水乙醇超声清洗 10 min, 干燥. 用于电化学测试的样品背面与铜线连接, 环氧树脂固封, 其工作面 (1.0 cm²) 用水磨砂纸逐级打磨至 1500 目, 无水乙醇超声清洗 10 min, 干燥, 备用.

25 mg·mL⁻¹ *Mefp-1* 蛋白 (瑞典皇家工学院) 在

1% (by mass) 柠檬酸溶液中 4°C 避光储存, 并由 1% 柠檬酸溶液 (pH 4.6) 稀释 *Mefp-1* 蛋白溶液至 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. 将镁钙合金样品浸泡于蛋白溶液充分吸附 1 h 及 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaIO_4 溶液氧化耦合 1 h, 可得氧化处理后的 *Mefp-1* 蛋白膜层.

1.2 检测

使用 S-4800 扫描电镜和 JXA-8100 电子探针显微镜观察 *Mefp-1* 蛋白膜层形貌和膜层化学成分. 用原子力显微镜 (CSPM-5500, AFM) 表征膜层的粗糙度及表面特征, 硅针尖探针, 共振频率 300 kHz , 弹性系数 $40\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 轻敲模式, 扫速 1 Hz , 图像用 CSPM Imager Analysis 软件分析.

使用 Nicolet-8700 型傅里叶转换红外光谱仪测试样品的红外光谱, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描次数 1024 次, 测定范围 $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$.

使用 Autolab PGSTAT30 电化学工作站进行电化学测试, 三电极体系 (镁钙合金工作电极、铂片辅助电极和饱和甘汞参比电极, 0.9% (by mass) NaCl 溶液-模拟生理盐水溶液), 室温 ($25\pm 2^\circ\text{C}$) 测试, 电极循环极化曲线电位扫描范围 $-0.2\sim 0.25\text{ V}$ (相对开路电位), 扫描速率 $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 以及交流阻抗测试的振幅 10 mV , 频率范围 $10^5\sim 10^2\text{ Hz}$, ZSimpWin 软件拟合.

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 为镁钙合金表面 *Mefp-1* 蛋白膜层氧化处理前后的 SEM 形貌照片. 从照片可看出, 氧化处理使蛋白膜层的形貌发生了明显变化. 氧化前 (图 1A), 膜层表面存在孔洞和微裂痕, 膜层孔洞主要由蛋白吸附过程镁钙合金析氢反应的氢气泡造成, 而裂痕由样品干燥过程龟裂引起. NaIO_4 氧化处理后 (图 1B), *Mefp-1* 蛋白膜层孔洞消失, 变得较为平整, 并形成紧密的网状结构, 然而膜层龟裂

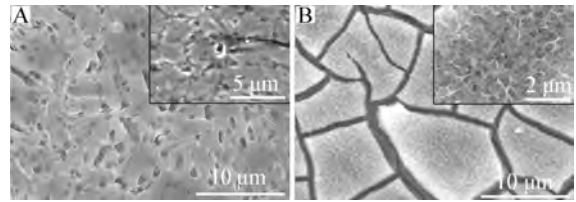


图 1 镁钙合金表面 *Mefp-1* 蛋白膜层氧化处理前 (A) 后 (B) 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of *Mefp-1* film on Mg-1.0Ca alloy before (A) and after (B) oxidation by NaIO_4

更严重, 膜层裂痕的宽度和深度均加大, NaIO_4 氧化作用对 *Mefp-1* 膜层影响较大.

AFM 可更详尽地观察膜层表面形貌. 图 2 为氧化处理前后 *Mefp-1* 蛋白膜层表面的 AFM 形貌图. 未氧化处理时 (图 2A), *Mefp-1* 蛋白膜层存在一些孔洞及微裂痕. 从小范围的扫描照片 (图 2A') 中可看出, 膜层较平滑的区域由颗粒状物质紧密堆积组成. 而氧化处理后的 *Mefp-1* 蛋白膜层 (图 2B) 与未氧化时有明显差异, 其膜层呈现某些无规则形状的堆积物. 从小范围的 AFM 形貌图 (图 2B') 可看出, 这些堆积物由一些更小的颗粒组成. 氧化偶联后, *Mefp-1* 膜层更致密, 颗粒更小. 膜层中小颗粒正是由 *Mefp-1* 分子间/内偶联团聚而成, 团聚物间空隙呈现 SEM 照片的网状结构.

表 1 列出镁钙合金表面蛋白膜层的粗糙度. 从表中可看出, 氧化处理使表面膜层的粗糙度明显加大, 粗糙度参数 (S_a) 从 38 nm 增加到 47.8 nm . 对小范围的扫描面积, 未氧化处理膜层的粗糙度更小 (9.4 nm), 而氧化处理后却增加至 21.4 nm , 说明蛋白膜层中 *Mefp-1* 的结构发生了明显变化.

2.2 表面膜层元素分布

图 3 为镁钙合金表面 *Mefp-1* 蛋白膜层的 C、O、Mg、Ca 和 N 元素分布图. 可见, Mg 含量较低的网状

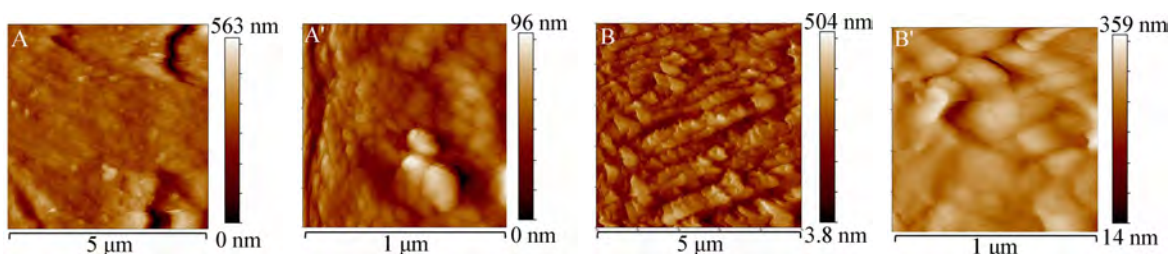


图 2 镁钙合金表面 *Mefp-1* 蛋白膜层氧化处理前 (A, A') 后 (B, B') AFM 照片

Fig. 2 AFM images of *Mefp-1* film on Mg-1.0Ca alloy before (A, A') and after (B, B') oxidation by NaIO_4

表 1 涂覆 *Mefp*-1 镁钙合金表面氧化处理前 (A、A') 后 (B、B') 的粗糙度 (与图 2 对应)

Tab. 1 The surface roughness of *Mefp*-1 film on Mg-1.0Ca alloy before and after oxidation (data from Fig. 2)

Sample	Fig. 2(A)	Fig. 2(A')	Fig. 2(B)	Fig. 2(B')
S_q/nm	38	9.4	47.8	21.4
S_d/nm	57.8	12.4	60.2	28.5

区域为镁钙合金的共熔相 (β -Mg₂Ca 和 α -Mg)^[6], 而相同位置 N、O 和 C 元素的含量较高, 说明该位置吸附了较多的 *Mefp*-1 蛋白. 这是由于镁钙合金的析氢腐蚀优先发生于共熔相, 导致该位置 pH 值较高, 促进了 *Mefp*-1 蛋白的聚合. 膜层制备过程中, 除 *Mefp*-1 蛋白外并没有引入其它含有 N 元素的物质, 因此 N 元素的组分分布可代表 *Mefp*-1 蛋白的组分分布. N 元素除在共熔相处含量稍高外, 整体分布较为均匀, 说明 *Mefp*-1 蛋白已成功吸附于镁钙合金表面, 且分布均匀.

图 4 给出氧化处理后镁钙合金表面 *Mefp*-1 蛋白膜层 C、O、N、Mg 和 Ca 元素的分布图. 其 C、N、O 元素的分布较为均匀, 说明氧化处理的表面蛋白膜层更平整均一. 从其定量坐标变化可知, N 元素的含量相对未氧化处理有了明显的增加, 这可能与蛋白在氧化过程的构型变化有关.

2.3 *Mefp*-1 蛋白构型

图 5 示出 *Mefp*-1 蛋白膜层氧化前后的红外光谱. 由图可知, *Mefp*-1 蛋白膜层在氧化前后的红外谱峰主要有 1082 cm^{-1} 、1153 cm^{-1} 、1260 cm^{-1} 、1408 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} , 分别对应碳骨架的振动、CH₂ 的摇摆振动、苯环中 C—O 键的收缩振动、苯环振动和肽键的振动^[17-20]. 氧化处理后 (曲线 a), 其 1260 cm^{-1} 处的谱峰强度大幅降低, 1633 cm^{-1} 处呈现了一个高强度的谱峰, 此谱峰由 C=O 的振动引起且与蛋白的 β 折叠二级结构有关^[21-22]. 这主要由多巴中的苯羟基 (1260 cm^{-1} 谱峰) 被氧化为苯醌 (1633 cm^{-1} 谱峰) 引起. 肽键振动谱峰一般位于 1532 ~ 1706 cm^{-1} 之间^[22], 而未氧化处理样品的谱图只有一个 1580 cm^{-1} 宽谱峰, 这是由于其蛋白吸附量较少, 肽键的各个振动峰位置接近, 并发生重合. 氧化处理后其 1633 cm^{-1} 处出现了高强度 C=O 键的振动谱峰, 此谱峰不仅包括多巴醌中的醌键振动, 也有肽键中 C=O 的贡献. *Mefp*-1 蛋白在镁钙合金表面的变化促使蛋白分子间及分子内发生交联耦合, 这也是导致其形貌发生变化的主因^[9].

2.4 电化学分析

1) 极化曲线

图 6 给出镁钙合金电极 (a) 和涂覆 *Mefp*-1 的镁钙合金电极 (无氧化处理 b, 氧化处理 c) 在 0.9% NaCl 溶液中的极化曲线. 正方向扫描的极化曲线代表未腐蚀时镁合金的极化曲线, 而负方向扫描的极化曲线则为表面腐蚀后镁合金的极化曲线^[23]. 对

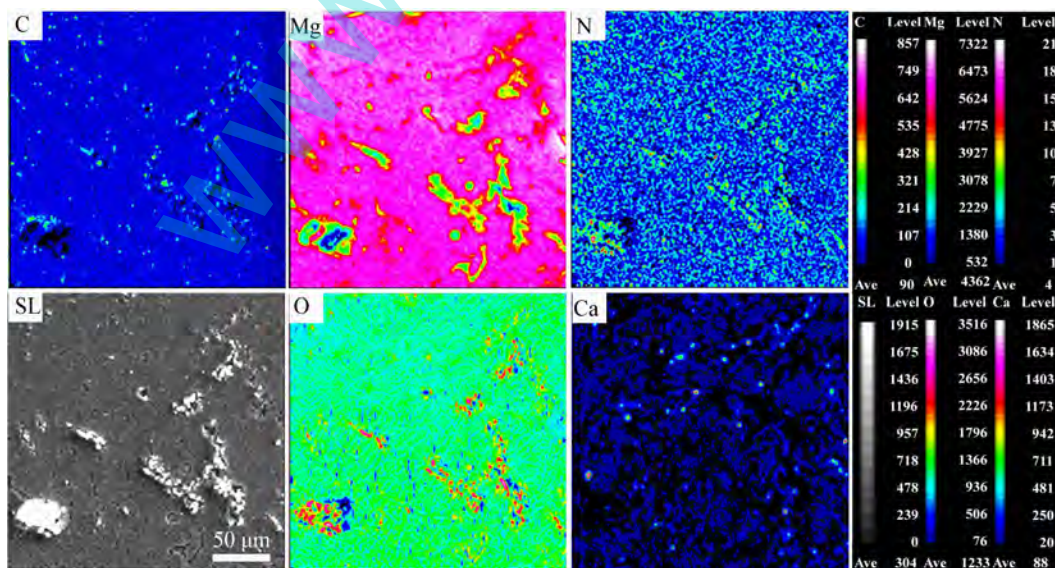


图 3 未氧化处理镁钙合金表面 *Mefp*-1 蛋白膜层 C、O、N、Mg 和 Ca 元素的分布图

Fig. 3 Elemental maps (C, O, N, Mg, Ca) of *Mefp*-1 film on Mg-1.0Ca alloy without oxidation

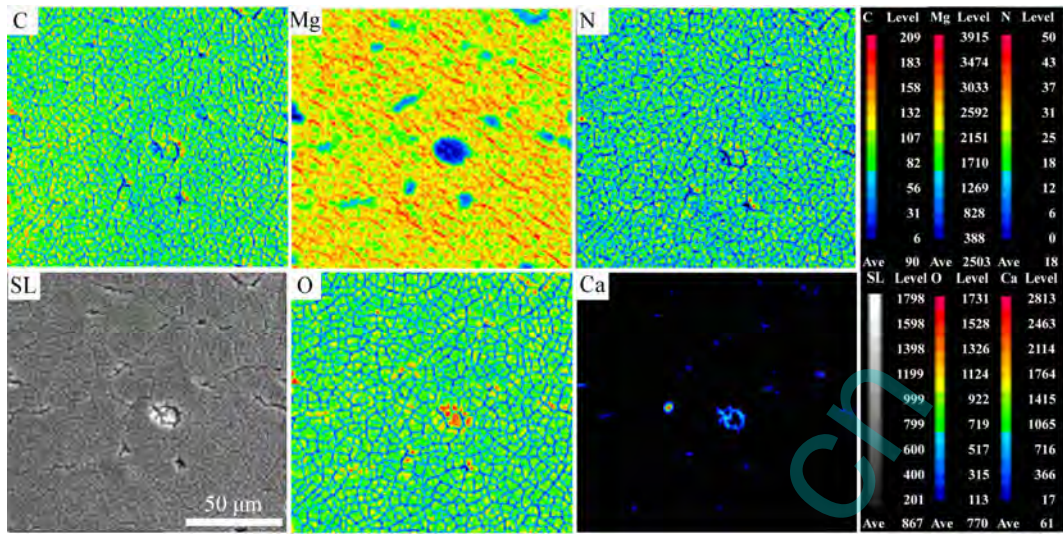


图 4 氧化处理镁钙合金表面 *Mefp-1* 蛋白膜层 C、O、N、Mg 和 Ca 元素的分布图
Fig. 4 Elemental maps (C, O, N, Mg, Ca) of *Mefp-1* film on Mg-1.0Ca alloy after oxidation

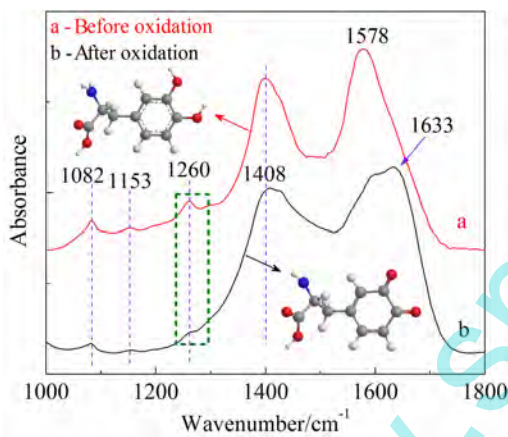


图 5 涂覆 *Mefp-1* 镁钙合金样品 (无氧化处理 a、氧化处理 b) 的红外光谱
Fig. 5 IRAS of *Mefp-1* film before (a) and after (b) oxidation

正方向的扫描曲线, 空白镁钙合金的腐蚀电位 (E_{corr}) 为 -1.646 V , 腐蚀电流密度 (j) 为 $34.58 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 点蚀电位 (E_{pit}) 为 -1.591 V ; 吸附蛋白的 E_{corr} 为 -1.592 V , j 为 $30.14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, E_{pit} 为 -1.532 V . 可见, 蛋白膜层使镁钙合金的腐蚀电位正移, 且腐蚀电流密度降低, 说明蛋白膜层对镁钙合金有一定的保护作用. 而氧化处理的极化曲线与未氧化的基本重合, 尽管 E_{corr} 和 j 没有明显变化, 但其钝化区明显变宽, E_{pit} 正移超出了测量范围, 说明氧化处理后的蛋白膜层对镁钙合金的局部腐蚀有明显抑制作用, 这可能由于蛋白发生交联耦合使膜层更加致密.

而负方向的扫描曲线, 镁钙合金的 E_{corr} 为 -1.649 V , 腐蚀电流密度为 $381.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 蛋白膜层氧化处理前后镁钙合金的 E_{corr} 分别为 -1.661 V 和 -1.681 V , j 为 $64.62 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $131.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 相比正方向扫描曲线, 三种镁钙合金的 E_{corr} 均向负方向移动, 镁钙合金样品 E_{corr} 移动较小, 氧化处理涂覆 *Mefp-1* 镁钙合金的 E_{corr} 向负方向移动最多. 未氧化处理涂覆 *Mefp-1* 镁钙合金的 j 最低, 而镁钙合金样品 j 仍然最高, 说明极化后其膜层有所破坏, 但仍对镁钙合金的腐蚀有一定的保护作用. 三种样品均不存在保护电位 (E_{pro}), 说明镁钙合金表面主要呈活性

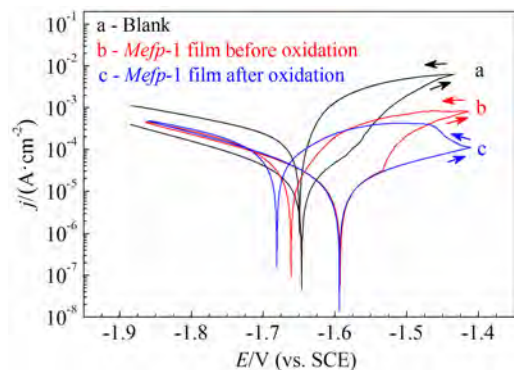


图 6 镁钙合金电极 (a) 和涂覆 *Mefp-1* 的镁钙合金电极 (无氧化处理 a, 氧化处理 c) 在 0.9% NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of Mg-1.0Ca alloy (a), *Mefp-1* film on Mg-1.0Ca alloy before (b) and after (c) oxidation in 0.9% NaCl solutions

溶解,难以发生再钝化^[24].

2) 阻抗谱图

图 7 为表面覆盖 *Mefp-1* 蛋白膜层前后及氧化前后镁钙合金浸泡在 0.9% NaCl 溶液中的电化学

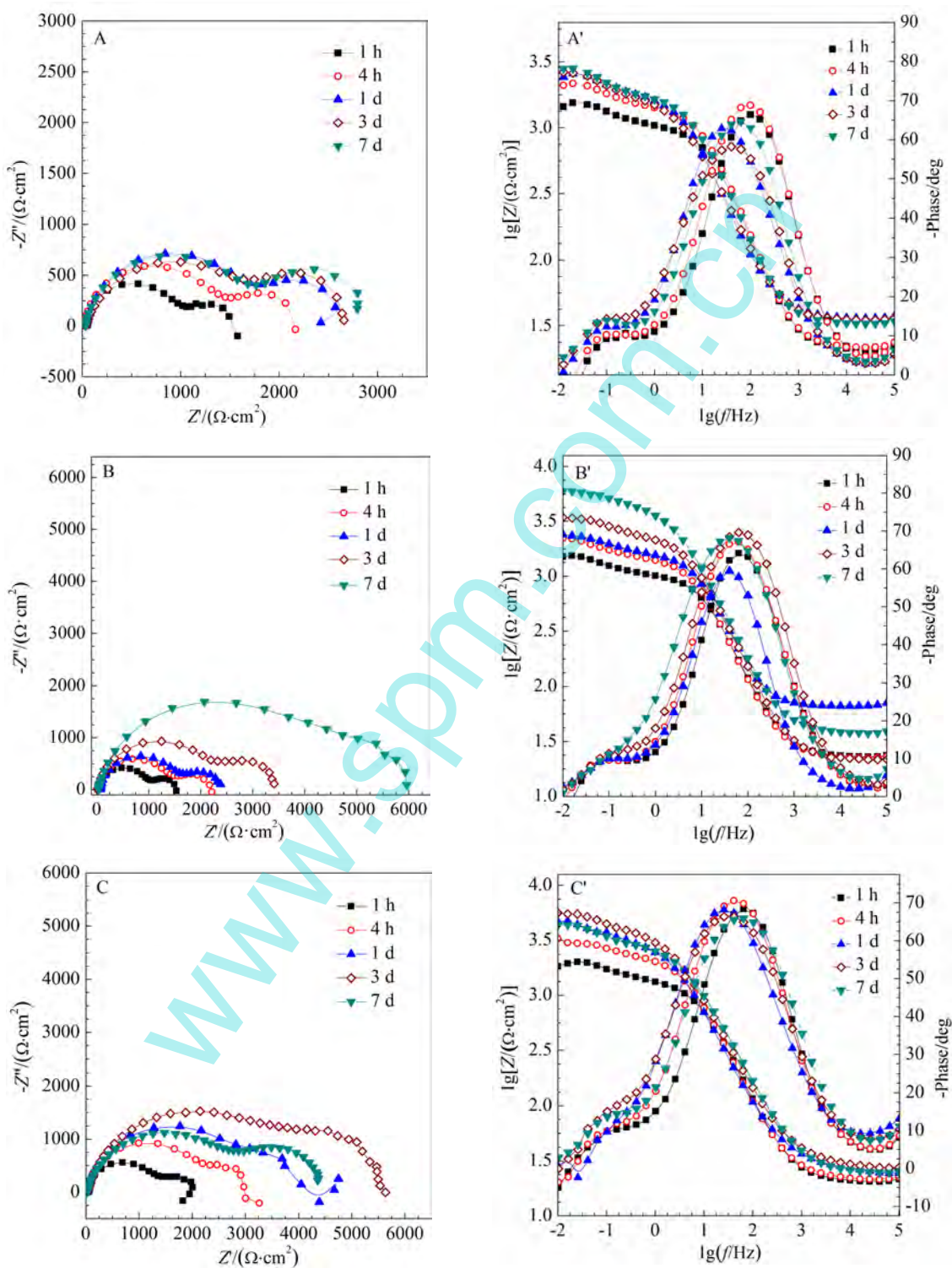


图 7 镁钙合金电极 (A、A') 和涂覆 *Mefp-1* 的镁钙合金电极 (无氧化处理 B、B', 氧化处理 C、C') 在 0.9% NaCl 溶液中不同浸泡时间的阻抗谱图

Fig. 7 Nyquist and Bode plots of Mg-1.0Ca alloy without protein film (A, A'), with *Mefp-1* film before (B, B') and after (C, C') oxidation in 0.9 % NaCl solutions during the exposure for 7 days

阻抗谱. 如图所示, 镁钙合金的阻抗谱图均表现为两个容抗弧, 分别对应镁钙合金腐蚀溶解的电化学过程和 *Mefp*-1 蛋白膜层的渗透或扩散过程.

图 8 示出镁钙合金电极和涂覆 *Mefp*-1 的镁钙合金电极的阻抗等效电路, 其中 R_s 、 R_f 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻、蛋白膜层电阻和双电层电荷转移电阻, CPE_f 和 CPE_{dl} 分别为蛋白膜层和双电层的常相位角元件. 常相位角元件 (CPE) 常代替等效电路中的理想电容, 与样品表面的粗糙度和异质性有关. CPE 主要决定于 Y_0 和 n , 其中 Y_0 与电容的大小成正比, n 反映着与标准电容偏离度, 取值范围为 $0 \sim 1$, $n = 0$ 时, CPE 为纯电阻, $n = 1$ 时, CPE 为纯电容^[25-26].

表 2 列出镁钙合金电极和涂覆 *Mefp*-1 的镁钙合金电极的阻抗谱图拟合参数. 空白镁钙合金的阻抗随时间延长而增大, 而增长幅度有限, 这主要缘于镁合金表面腐蚀产物膜层的多孔性. 氧化处

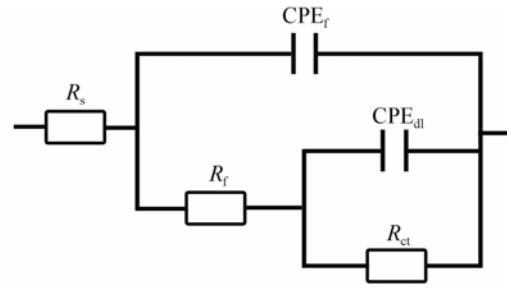


图 8 用于拟合镁钙合金电极和涂覆 *Mefp*-1 的镁钙合金电极阻抗谱的等效电路

Fig. 8 Equivalent circuit used for fitting the impedance spectra

理前, 涂覆 *Mefp*-1 的镁钙合金表面膜层电阻 R_f 和电荷转移电阻 R_{ct} 均随着浸泡时间延长而增大, 即 *Mefp*-1 蛋白膜层对镁钙合金有一定的抗蚀能力, 3 d 后其阻抗增幅提升, 这说明浸泡过程中 *Mefp*-1 蛋白膜层趋于致密使其抗蚀能力增加. 镁钙合金表面蛋白膜层增厚, 空隙越多, 其 Y_{ct} 越大^[27]. 测试

表 2 镁钙合金电极和涂覆 *Mefp*-1 的镁钙合金电极的阻抗谱图拟合参数

Tab. 2 Fitting results obtained from the EIS spectra of bare Mg-1.0Ca alloy, and the alloy with and without *Mefp*-1 film

Sample	Time	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_f/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_f		$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl}	
				$Y_f/$ ($10^{-3} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n_f-1}$)	n_f		$Y_{dl}/$ ($10^{-3} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n_{dl}-1}$)	n_{dl}
Blank								
	1 h	24	1185	1.88	0.91	593	1.75	0.85
	4 h	26	1389	1.77	0.91	676	1.58	0.83
	1 d	32	1600	3.57	0.88	669	2.30	0.90
	3 d	31	1594	3.77	0.85	981	1.72	0.82
	7 d	36	1780	2.43	0.88	1259	1.28	0.75
Mg-1.0Ca alloy with <i>mefp</i> -1 film (before oxidation)								
	1 h	32	1268	2.48	0.89	657	3.05	0.81
	4 h	34	1716	2.60	0.89	854	2.55	0.84
	1 d	32	1993	2.67	0.90	1022	1.66	0.80
	5 d	29	2568	1.83	0.89	1636	0.95	0.75
	7 d	31	3975	2.04	0.86	2047	0.55	0.74
Mg-1.0Ca alloy with <i>mefp</i> -1 film (after oxidation)								
	1 h	21	1355	2.76	0.90	558	1.69	0.95
	4 h	22	2264	3.01	0.89	748	1.64	0.99
	1 d	28	3265	4.08	0.85	802	1.35	0.99
	5 d	28	4142	3.55	0.82	1369	1.10	0.99
	7 d	25	2938	2.85	0.83	1500	1.10	0.92

初期,蛋白膜层的 Y_{ca} 值远大于参照 Y_{ca} 值,即蛋白膜层较疏松多孔,而 Y_{ca} 值随浸泡时间逐渐减小,表明蛋白膜层更加致密。

氧化处理涂覆 *Mefp-1* 的镁钙合金,其 R_f 提高,且随浸泡时间延长其值快速增加,3 d 达到最高值,随之又有所降低,氧化处理可提高膜层的抗腐蚀能力,短时间内膜层就能发挥较好的抗蚀作用,浸泡后期其抗蚀能力稍有下降.这与氧化前后 *Mefp-1* 蛋白膜层的结构密切相关.氧化处理后膜层的 Y_{ca} 值初期较小, n_{dl} 值较氧化处理前大幅增大,即膜层更均一致密.而测试过程中 Y_{ca} 值变小的幅度减弱,浸泡 7 d 时, Y_{ca} 值保持为 1.10, n_{dl} 值则从 0.99 降低至 0.92,说明长时间浸泡可能使膜层有所破坏,其抗腐蚀性降低。

3 结 论

首次探索了涂覆 *Mefp-1* 蛋白膜镁钙合金表面的电化学特性.涂覆 *Mefp-1* 蛋白膜层后,镁钙合金的腐蚀电位正移,腐蚀电流密度降低,其抗蚀性能随时间逐渐增强.氧化处理后,*Mefp-1* 蛋白膜层表面形貌由孔状结构变为均匀致密的网状结构,*Mefp-1* 蛋白的苯羟基氧化为苯醌基,促进 *Mefp-1* 分子内/间的交联偶联,且合金的点蚀电位正移,其初期抗蚀性能得到了极大的提升,而后期抗腐蚀性能稍有降低。

参考文献 (References):

- [1] Kim W C, Kim J G, Lee J Y, et al. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(25): 4146-4148.
- [2] Li Z, Gu X, Lou S, et al. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(10): 1329-1344.
- [3] Wan D, Wang J, Lin L, et al. Damping properties of Mg-Ca binary alloys[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403(13-16): 2438-2442.
- [4] Gu X N, Li N, Zhou W R, et al. Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg-Ca alloy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1880-1889.
- [5] Liu C L, Wang Y J, Zeng R C, et al. *In vitro* corrosion degradation behaviour of Mg-Ca alloy in the presence of albumin[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3341-3347.
- [6] Haemers S, van der Leeden M C, Frens G. Coil dimensions of the mussel adhesive protein *Mefp-1*[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(11): 1231-1236.
- [7] Waite J H. Adhesion a la moule[J]. *Integrative and comparative biology*, 2002, 42(6): 1172-1180.
- [8] Zhang F, Pan J, Claesson P M. Electrochemical and AFM studies of mussel adhesive protein (*Mefp-1*) as corrosion inhibitor for carbon steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(3): 1636-1645.
- [9] Zhang F, Pan J, Claesson P M, et al. Electrochemical, atomic force microscopy and infrared reflection absorption spectroscopy studies of pre-formed mussel adhesive protein films on carbon steel for corrosion protection[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520 (24): 7136-7143.
- [10] Harrington M J, Masic A, Holten-Andersen N, et al. Iron-clad fibers: A metal-based biological strategy for hard flexible coatings[J]. *Science*, 2010, 328(5975): 216-220.
- [11] Wei W, Yu J, Broomell C, et al. Hydrophobic enhancement of Dopa-mediated adhesion in a mussel foot protein [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (1): 377-383.
- [12] Haemers S, Van der Leeden M C, Koper G J, et al. Cross-linking and multilayer adsorption of mussel adhesive proteins[J]. *Langmuir*, 2002, 18 (12): 4903-4907.
- [13] Haemers S, Van der Leeden M, Nijman E, et al. The degree of aggregation in solution controls the adsorbed amount of mussel adhesive proteins on a hydrophilic surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 190(1): 193-203.
- [14] Haemers S, Koper G J, Frens G. Effect of oxidation rate on cross-linking of mussel adhesive proteins[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 632-640.
- [15] Hedlund J, Andersson M, Fant C, et al. Change of colloidal and surface properties of *Mytilus edulis* foot protein 1 in the presence of an oxidation (NaIO_4) or a complex-binding (Cu^{2+}) agent[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(4): 845-849.
- [16] Jung J Y, Kwon S J, Han H S, et al. Rapid *in vitro* corrosion induced by crack-like pathway in biodegradable Mg-10% Ca alloy[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2013, 19(Suppl 5): 210-214.
- [17] Guo J B (郭京波), Tao Z Y (陶宗娅), Luo X G (罗学刚). Analysis of Bamboo Lignin with FTIR and XPS[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2005, 63(16): 1536-1540.
- [18] Doraiswamy A, Narayan R, Cristescu R, et al. Laser processing of natural mussel adhesive protein thin films[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, 27 (3): 409-413.
- [19] Luo M (罗曼), Guan P (关平), Liu W H (刘文汇). The identification of several saturated fatty acids and their salts by means of infrared spectrometry[J]. *Spectroscopy and*

- Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 250-253.
- [20] Fant C, Hedlund J, Höök F, et al. Investigation of adsorption and cross-linking of a mussel adhesive protein using attenuated total internal reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR)[J]. The Journal of Adhesion, 2010, 86(1): 25-38.
- [21] Zhang F, Sababi M, Brinck T, et al. *In situ* investigations of Fe^{3+} induced complexation of adsorbed *Mefp*-1 protein film on iron substrate[J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 404: 62-71.
- [22] Zvarec O, Purushotham S, Masic A, et al. Catechol-functionalized chitosan/iron oxide nanoparticle composite inspired by mussel thread coating and squid beak interfacial chemistry[J]. Langmuir, 2013, 29(34): 10899-10906.
- [23] Guo X W, Chang J W, He S M, et al. Investigation of corrosion behaviors of Mg-6Gd-3Y-0.4 Zr alloy in NaCl aqueous solutions[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(7): 2570-2579.
- [24] Poursaeed A. Determining the appropriate scan rate to perform cyclic polarization test on the steel bars in concrete [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 1200-1206.
- [25] Cai C, Zhang Z, Wei Z L, et al. Electrochemical and corrosion behaviors of pure Mg in neutral 1.0% NaCl solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 970-976.
- [26] Keera S, Deyab M. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 266(1): 129-140.
- [27] Ye C Q, Hu R G, Dong S G, et al. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 688: 275-281.

NaIO_4 Oxidation of Mussel Adhesive Protein Film and Its Corrosion Protection for Mg-1.0Ca Alloy

HOU Rui-qing¹, JIANG Ping-li¹, DONG Shi-gang², LIN Chang-jian^{1*}

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

2. College of Energy, School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The effect of oxidation of mussel adhesive protein (*Mefp*-1) film on the corrosive resistance for Mg-1.0Ca alloy was investigated by scanning electron microscopy (SEM), atom force microscopy (AFM), electron probe microanalysis (EPMA), Infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS) and electrochemical methods. The results showed that the NaIO_4 induced oxidation of the pre-formed *Mefp*-1 film with porous morphology involved structural change of the DOPA group in the protein and resulted in a more uniform film with net-like morphology. The protein film without oxidation had an increasing resistance for the corrosion of Mg-1.0Ca alloy up to 7 days exposure. After oxidation, E_{pit} largely shifted to positive potential and the protective property of the film reached a best efficiency at 3 days exposure, while declined slightly for further exposure.

Key words: oxidation; Mg-1.0Ca alloy; mussel adhesive protein; electrochemical impedance spectroscopy