

一步法制备磷铜网超疏水表面及其在油水分离中的应用*

孔令豪^{1,2}, 陈新华³, 张平余¹

(1. 河南大学 纳米材料工程研究中心, 河南 开封 475004; 2. 日照市环境监测站, 山东 日照 276800; 3. 许昌学院 化学化工学院, 河南 许昌 461000)

摘要: 针对超疏水材料制备过程耗时、耗力或成本高昂的问题, 采用一步法制备了磷铜网基超疏水表面。室温下将磷铜网浸入到十二烷基硫醇乙醇溶液(0.01 mol/L)与蒸馏水的混合溶液(体积比1:3)中反应12 h, 制备了具有规整珊瑚状Cu₂O纳米结构的磷铜网基超疏水表面。结果表明, 该表面呈现对水高的前进角(161.2°±0.7°)和后退角(160.2°±0.3°), 极低的接触角滞后(1.1°±0.5°)。另外, 该疏水性磷铜网对汽油、柴油、正己烷、氯仿4类油和有机物质分离效率均大于98%。对比传统的两步法合成过程, 该方法具有操作简单、物料损耗少、反应时间短和效率高等优点。这表明该制备方法简单、廉价、节省时间, 能够在磷铜网表面制备出规整的Cu₂O纳米结构, 从而为超疏水表面的大规模实际应用提供了借鉴和参考。

关键词: 一步法; 超疏水; 氧化亚铜纳米结构; 油水分离

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)03-0087-09

Fabrication of Superhydrophobic Phosphor-copper Mesh via One-step Method and Application in Oil-water Separation

KONG Ling-hao^{1,2}, CHEN Xin-hua³, ZHANG Ping-yu¹

(1. Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, Henan; 2. Rizhao Environmental Monitor Station, Rizhao 276800, Shandong; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan)

Abstract: In view of the time-consuming procedure and/or high cost for the fabrication of superhydrophobic materials, a simple one-step process was developed to render phosphor-copper mesh surfaces with superhydrophobicity. Thus, coralloid Cu₂O nanostructure was generated on phosphor-copper mesh surface by immersing the mesh in the mixed solution (volume ratio of 1:3) of the ethanol solution of 1-dodecanethiol (0.01 mol/L) containing and distilled water at room temperature. The results show that the as-prepared phosphor-copper mesh exhibits very high advancing/receding contact angles of 161.2°±0.7° and 160.2°±0.3°, as well as a low contact angle hysteresis of 1.1°±0.5°. Moreover, four types of oils and organic solvents (gasoline, diesel oil, n-hexane, toluene, and chloroform) can be well separated by the mesh at an efficiency of more than 98%. Compared with the traditional two-step preparation process, the present method has advantages of easy operation, reduced material consumption, short reaction time, and high efficiency. This demonstrates that this approach, being facile, inexpensive and time-saving, can be well adopted to fabricate ordered Cu₂O nanostructures on the phosphor-copper mesh, thereby providing some guidances for the large-scale practical application of the superhydrophobic structure.

Keywords: one step method; superhydrophobicity; cuprous oxide nanostructure; oil-water separation

收稿日期: 2016-01-17; 修回日期: 2016-05-03; 基金项目: *国家重点基础研究发展计划(973计划)(2013CB632303); 国家自然科学基金(51275154, 21171143)

通讯作者: 张平余(1962—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 润滑防护材料; Tel: (0371) 2515 2055; E-mail: pingyu@henu.edu.cn

网络出版日期: 2016-06-20 09:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160620.0933.010.html>

引文格式: 孔令豪, 陈新华, 张平余. 一步法制备磷铜网超疏水表面及其在油水分离中的应用[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 87-95. KONG L H, CHEN X H, ZHANG P Y. Fabrication of superhydrophobic phosphor-copper mesh via one step method and application in oil-water separation[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 87-95.

0 引言

超疏水现象源于人们对荷叶^[1]的认识,因其在水处理^[2-5]、油水分离^[6-8]、智能响应^[9-10]、抗结霜^[11-13]、微流体传输^[14]等领域有潜在的应用,近年来受到广泛关注。超疏水通常是指材料表面对水的静态接触角大于 150° ,同时具有较低的滚动角。在这样的表面上小液滴非常容易滚动,同时带走表面灰尘,达到“自清洁”的效果。

超疏水材料的制备方法通常分为两类,一类是低表面能物质表面粗糙化,第二类是粗糙表面化学改性。第一类方法所选用的材料通常为聚合物,这类物质可以通过物理化学的方法使其表面粗糙化,因其本身具有疏水特性,表面粗糙化又可以增强表面的疏水特性,以此实现表面的超疏水化,如:化学气相沉积法^[15]、溶胶凝胶法^[16]、热处理法^[17]和静电纺丝^[18]等。樊春海等人^[19]用 γ 射线引发聚合的方法在棉布表面接枝一种疏水性丙烯酸盐,通过研究发现疏水性丙烯酸盐中的含F基团和棉纤维以共价键的形式结合,所以该棉布洗涤50次以上仍然能保持超疏水特性,表现出优异的耐久性能。当然这类方法通常比较复杂,需要特殊的仪器设备,制备成本也比较高,这也影响了其商业化应用。另一类方法是通过粗糙表面的化学改性来实现表面的超疏水特性,这类方法首先要制备微米纳米粗糙表面,如:化学湿法^[20]、刻蚀法^[21]、电化学反应^[22]等方法可实现表面的粗糙化,随后经低表面能物质表面化学改性实现表面的超疏水特性。张平余等人^[23]用简单的化学湿法在磷铜网表面制备了 Cu_2O 纳米棒结构,然后接枝十二烷基硫醇得到了性能优异的超疏水表面,用该材料制备的磷铜网船可用于海洋石油污染治理。江雷等人^[24]用简单的溶液浸渍的方法在铜片表面制备了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针状结构,然后接枝全氟癸硫醇,该表面表现出优异的超疏油特性,研究发现全氟癸硫醇与铜片表面的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针状结构反应并发生刻蚀作用,使得表面的针状结构变短变密,这样可以通过“刻蚀”时间来控制表面形貌进一步控制表面对油的粘附力。如上所述,两步法制备超疏水表面的关键在于在基底表面构造微米纳米复合结构,该方法适用于任意表面(金属表面、无机物表面和有机物表面等)。这类方法具有操作相对简单、反应条件温和、易于规模化生

产等优点,是目前应用最为广泛的超疏水制备方法。当然两步法也有缺点,两步法通常需要更长的反应时间;两个制备步骤之间的清洁和干燥过程增加了制备成本。因此,能够找到一种简单的一步合成方法,不仅可以降低制备成本也将大大提高超疏水材料的制备效率。

目前,国内外对于一步法制备超疏水表面的研究较少,最主要的原因是,低表面能物质通常是含F或者C链的有机物,这类物质很难溶于水。而表面粗糙化过程通常是在水介质体系下完成的,如上述的化学湿法和刻蚀法等,两个不相溶的体系很难实现稳定存在。加拿大魁北克大学Chen等人^[25]通过将NaOH水溶液和FAS-17混合并超声乳化使其形成稳定的乳化液,然后将Al片浸入其中一步法合成了Al基超疏水表面。该方法的创新点在于通过超声乳化使两个不相溶的体系形成了稳定的乳液,这有利于分子在表面的扩散和参与反应,同时Al片与NaOH水溶液作用使其表面羟基化,这样更容易与FAS-17结合使表面化学改性。但是该方法也有一定的缺点,FAS-17试剂较为昂贵,强碱试剂有潜在的环境危害,另外,表面的环形山状微米纳米结构不均一。

文中一步法是将磷铜网浸入到含有硫醇分子和蒸馏水的混合溶液中,制备珊瑚礁状 Cu_2O 超疏水表面。该方法的优点在于:一步法制备的珊瑚礁状 Cu_2O 超疏水表面结构均一;制备过程中未使用对环境有潜在危害的强酸、强碱和含F试剂;操作简便、省时省力且不需要特殊仪器设备等,并具备一定的通用性。

1 材料与方法

1.1 试验原料

磷铜网(河北省安平县久吉丝网制品有限公司);丙酮:质量分数 $\geq 99.5\%$,乙醇:质量分数 $\geq 99.7\%$,硝酸:质量分数 $65\% \sim 68\%$,以上试剂均为分析纯;正十二烷基硫醇:纯度 $\geq 98\%$,化学纯。

1.2 磷铜网超疏水性表面的制备

超疏水铜网的制备方法如图1所示。首先配制 0.1 mol/L 的稀硝酸溶液和 0.01 mol/L 的十二烷基硫醇乙醇溶液待用。将十二烷基硫醇乙醇溶液与蒸馏水以体积比 $1:3$ 混合,将混合溶液超声 30 min 形成稳定乳状液后冷却到室温待用;将磷铜网截

成1 cm×0.5 cm试片,然后分别用丙酮和乙醇各超声清洗20 min,彻底去除表面有机污染物,再浸入0.1 mol/L的稀硝酸溶液中超声20 min去除表面的氧化物,取出氮气吹干。将清洗干净的磷铜网室温下(约为27 ℃)浸入到蒸馏水和十二烷基硫醇的乳状液中反应12 h在其表面生成Cu₂O珊瑚状结构,用乙醇清洗3遍,然后氮气吹干待用。

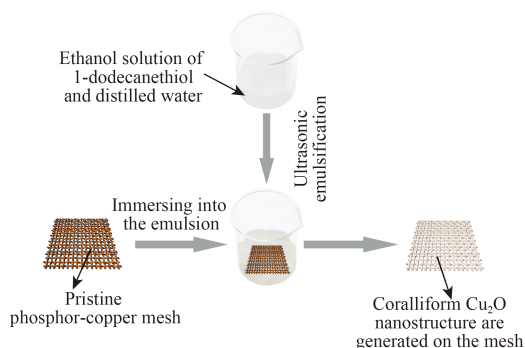


图1 制备超疏水磷铜网的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the formation of superhydrophobic phosphor-copper mesh

1.3 不同配比的乳状液的制备

将0.01 mol/L十二烷基硫醇乙醇溶液与蒸馏水分别以体积比3:1、1:1和1:40混合,将混合溶液超声25 min形成稳定乳状液后冷却到室温待用。

1.4 油水分离实验

油水分离实验:将制备好的磷铜网置于量筒的顶部,将油水混合液缓慢的倾倒入磷铜网表面,混合溶液中的油会很快的渗入磷铜网并进入量筒,而水会被挡在磷铜网外。

油水分离效率实验:按上述方法进行油水分离实验,通过量筒收集的正己烷的量与油水分离前量取的量作对比,可计算磷铜网的油水分离效率。

1.5 超疏水表面的表征

用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001 LV,日本)观察试样的表面形貌。用X射线光电子能谱(XPS, Axis Ultra X-ray photoelectron spectroscopy, 英国)分析试样的表面成分和化学状态,选用Al-K α 线作为激发源($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$),以C1s结合能284.8 eV作为内标。用X射线粉末衍射仪(XRD, X'Pert Pro MPD, Philips, 荷兰)分析试样的晶体结构参数。用接触角测试仪(Dropmaster 300, Kyowa

Interface Science, 日本)测量水滴在试样表面的接触角,取4 μL 蒸馏水作为探测液,在试样表面选取5个不同位置进行测定,取求平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及浸润性能分析

随着反应时间的增加,磷铜网逐渐由黄铜色变成黄褐色,表面微微发白,颜色较均匀,这表明磷铜网表面有新的物质生成。整个制备过程需要12 h。该制备方法具备以下优点:将表面粗糙化和低表面能物质表面化学改性两个制备步骤合二为一,节省了制备时间,降低了制备成本;反应条件温和,不需要特殊的仪器设备,不需要额外的操作,制备的Cu₂O纳米结构规整等。

图2(a)为原始的磷铜网表面SEM照片,可以看到,磷铜网表面非常平滑。图2(b)为在室温下将磷铜网浸入到十二烷基硫醇乙醇溶液与蒸馏水的混合溶液(体积比1:3)反应12 h后的SEM形貌照片。可以看到磷铜网表面覆盖了一层物质,表面非常粗糙。从右上角高倍形貌图可以发现其结构为形状、大小不一的各类纳米级颗粒状物质堆积而成的复合结构,形貌类似于珊瑚礁,纳米颗粒之间有大的孔隙,并且表面不光滑。这种3D纳米微米复合结构有利于在其表面贮存大量空气,这样可以减少液固界面的实际接触面积,赋予表面优异的浸润性能。

为了探究磷铜网表面珊瑚状Cu₂O纳米结构的晶型结构,对制备Cu₂O纳米结构前后的磷铜网进行XRD图谱分析,如图3所示。原始的磷铜网XRD图谱中只包含立方体铜相(以小圆点标注, JCPDS card No.77-3038),表明磷铜网表面含有铜单质。在蒸馏水与十二烷基硫醇乙醇溶液的混合溶液中浸泡12 h后,试样表面的XRD图谱出现了一个小峰,对应于单斜体氧化亚铜相(以菱形标注的, JCPDS Card No.78-2076),这表明磷铜网表面有Cu₂O纳米晶体结构生成。

磷铜网在蒸馏水与十二烷基硫醇乙醇溶液的混合溶液中反应12 h后,表面生成了珊瑚状Cu₂O纳米微米复合结构,这种复合结构可以在其表面凹槽中储存大量空气,并形成了空气垫,减少了固液接触面积,同时磷铜网的网状交错起伏结构又进一步增强了这种效益,小液滴在其表面会卷

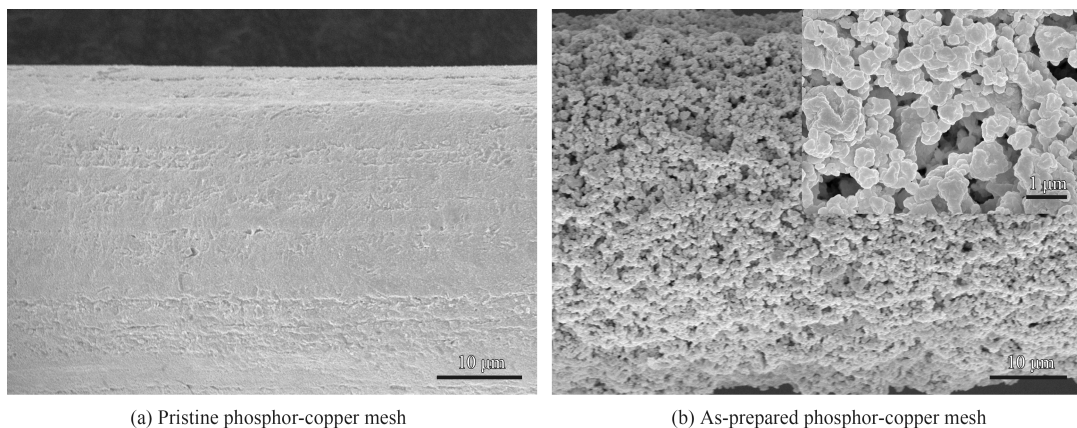
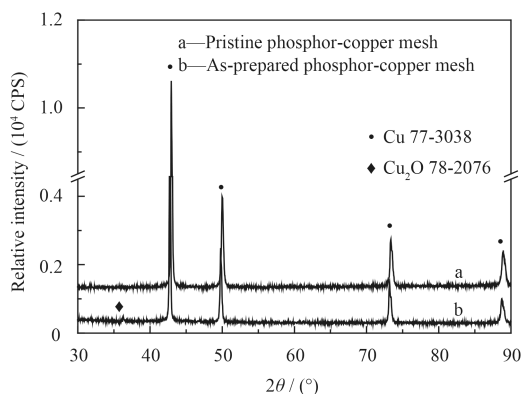


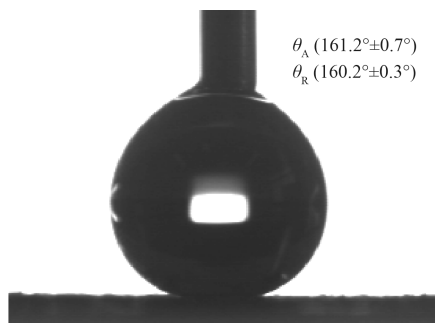
图2 磷铜网表面的SEM形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the phosphor-copper mesh

图3 磷铜网表面制备 Cu_2O 纳米结构前后的XRD图谱Fig. 3 XRD patterns of the phosphor-copper mesh before and after construction of Cu_2O nanostructure

曲为球形,表现出优异的超疏水特性。进行静态接触角测量时发现小液滴极易滚动。当小液滴为 $4\ \mu\text{L}$ 时,由于表面低粘附性,小液滴无法滴落到磷铜网表面;当小液滴体积增大到 $5\ \mu\text{L}$ 时,小液滴由于自身重力的原因而滴落到磷铜网表面,但随后很快从表面滚落,很难得到有效的静态接触角数据。当然也可以通过表面的接触角滞后来分析磷铜网表面的浸润性能,如图4所示,该表面的前进角 θ_A 为 $161.2^\circ \pm 0.7^\circ$,后退角 θ_R 为 $160.2^\circ \pm 0.3^\circ$,接触角滞后为 $1.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 。这表明该表面拥有极低的接触角滞后,小液滴在其表面特别容易滚动,这也可以解释为什么在静态接触角测量过程中小液滴极易滚动的问题。

具有“自清洁”性能的超疏水材料通常是指表面具备对水的大的接触角和小的滚动角,同时拥有对水极低的粘附性,这样小液滴在其表面轻轻一震就会滚落,同时带走表面的灰尘而没有任何

图4 超疏水磷铜网表面的前进接触角 θ_A 和后退接触角 θ_R Fig. 4 Advancing/receding contact angle (denoted as θ_A and θ_R) of the as-prepared superhydrophobic phosphor-copper mesh

残留,达到表面自清洁的效果。在固液界面仪上将 $4\ \mu\text{L}$ 的小液滴悬浮注射器上,拍摄小液滴与该磷铜网表面接触、挤压变形和离开的整个动态过程如图5所示。小液滴经历与磷铜网接触、受力并挤压严重变形,最后离开磷铜网表面过程中没有任何残留。这表明该表面对水的粘附性极低,具有优异的“自清洁”性能。

2.2 表面成分及生成机理分析

采集该表面的XPS全谱图分析磷铜网表面珊瑚状 Cu_2O 纳米结构中各元素的化学状态,如图6(a)所示。在 $284.4\ \text{eV}$ (C 1s峰位), $75.1\ \text{eV}$ (Cu 3p峰位), $122.4\ \text{eV}$ (Cu 3s峰位), Cu 2p双峰($932.4\ \text{eV}$ Cu 2p_{3/2}峰位和 $952.4\ \text{eV}$ 的Cu 2p_{1/2}峰位), $531.1\ \text{eV}$ (O 1s峰位)和 $284.8\ \text{eV}$ (O 1s峰位)出现了特征峰。在全谱图中C 1s峰强较强,并且表面的C原子数分数达到了83.94%,这表明磷铜网表面大部分覆盖了低表面能的烷基链,这是其拥有优异超疏水性能的关键。然而,在 $486.1\ \text{eV}$ 位置(Sn 3d_{5/2}的峰位)并没有出现Sn的吸收峰,这与先前的两步法制备

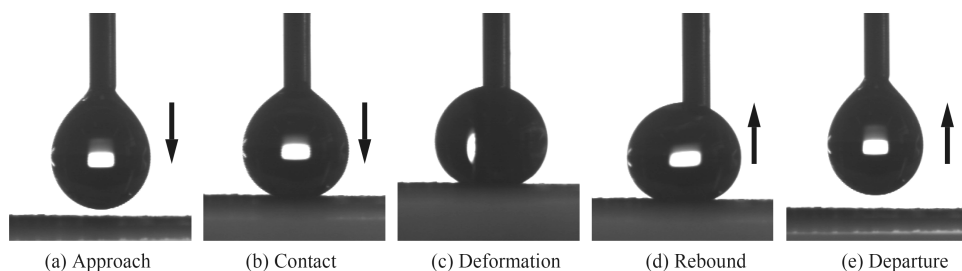


图5 注射器上悬浮的4 μL 的小液滴与超疏水磷铜网表面接近、接触、挤压变形和离开的过程

Fig. 5 Approach, contact, deformation, and departure processes of a 4 μL water droplet suspended on a syringe with respect to the as-prepared superhydrophobic phosphor-copper mesh

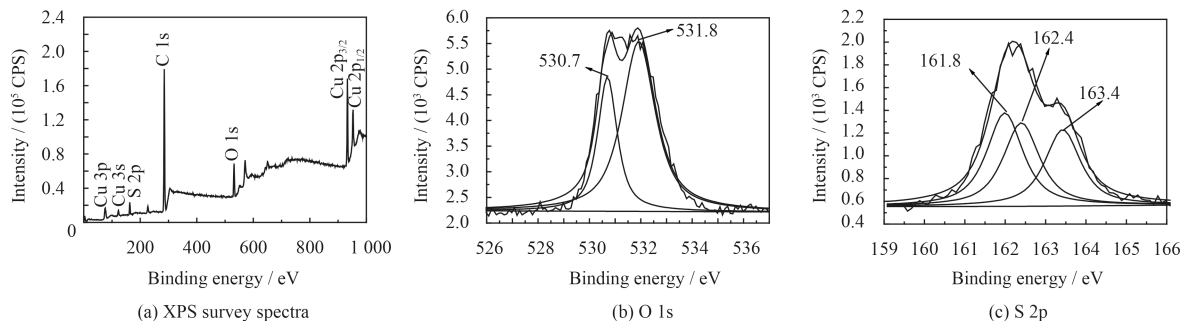


图6 超疏水磷铜网表面的XPS全谱图、O 1s和S 2p的高分辨拟合图谱

Fig. 6 XPS survey spectra and the high-resolution XPS spectra of O 1s and S 2p region of as-prepared superhydrophobic phosphor-copper mesh

的磷铜网超疏水表面有很大的不同^[23],可能是一步法制备的超疏水表面拥有更厚、更致密的 Cu_2O 纳米结构,导致磷铜表层的Sn相被完全覆盖而没有出现吸收峰。

XPS全谱图中的氧来源于 Cu_2O 和表面吸附氧。为了进一步了解一步法制备超疏水磷铜网表面的O元素和S元素的化学状态,并对其生成机理进行分析,分别采集了磷铜网表面O元素和S元素的高分辨XPS数据(见图6(b)(c))。O 1s吸收峰由两个峰位分别在530.7 eV和531.8 eV的吸收峰拟合而成,分别对应于 Cu_2O 晶体的晶格氧和晶体表面的吸附氧^[22],这与先前的报道^[23]相似。S元素的XPS图谱由3个主峰构成,其中S 2p在162.1 eV峰位位置对应于S— Cu^+ 键^[26],S 2p在162.4 eV峰位对应于S— Cu^{2+} 键^[27],S 2p在163.4 eV位置归因于磷铜表面物理吸附的十二烷基硫醇^[28]。这与先前报道^[23]的两步法制备超疏水磷铜网有很大的不同。

图7是一步法和两步法制备超疏水磷铜网过程中硫醇与铜元素发生化学键和的简单示意图。如图所示,一步法中硫醇与磷铜网中Cu相和 Cu_2O 中 Cu^+ 同时反应,在XPS图谱中同时出现了峰强相近的S— Cu^+ 和S— Cu^{2+} 两个峰,而两步法中没有出现S— Cu^{2+} 特征峰,这可能是因为两步法要先在磷铜

网表面制备致密的 Cu_2O 纳米结构,然后用十二烷基硫醇表面改性,这样硫醇与表面的 Cu_2O 纳米结构发生化学键合成为最主要的化学反应。而一步法制备超疏水磷铜网,将磷铜网浸入到蒸馏水和十二烷基硫醇的乙醇溶液的混合溶液中,磷铜网表面的Cu相与十二烷基硫醇发生化学键合而生成S— Cu^{2+} 键,同时,十二烷基硫醇也会与磷铜网表面生成的 Cu_2O 纳米颗粒反应,这两个反应过程同时进行。在先前的报道^[23]中,对于磷铜网在蒸馏水中反应生成 Cu_2O 纳米棒状结构的机理分析中,认为表面发生了原电池反应,磷铜网表面的Sn相在硝酸清洗过程中一部分被反应掉,并在磷铜网表面形成了缺陷点,在这些缺陷点通过阳极反应而形成 Cu_2O 纳米晶体。在一步法制备超疏水磷铜网表面的过程中,同样也存在Sn相溶解形成缺陷点的过程,但同时存在另一个反应,即:十二烷基硫醇与表面的Cu相反应形成S— Cu^{2+} 键,这样增加了表面的原位缺陷,形成了更多的缺陷点,有利于表面阳极反应的发生。这也可以解释为什么一步法制备的磷铜网超疏水表面拥有更厚、更致密的 Cu_2O 纳米结构。

2.3 不同配比溶液对表面形貌及浸润性的影响

硫醇本身不溶于水,将0.01 mol/L十二烷基硫

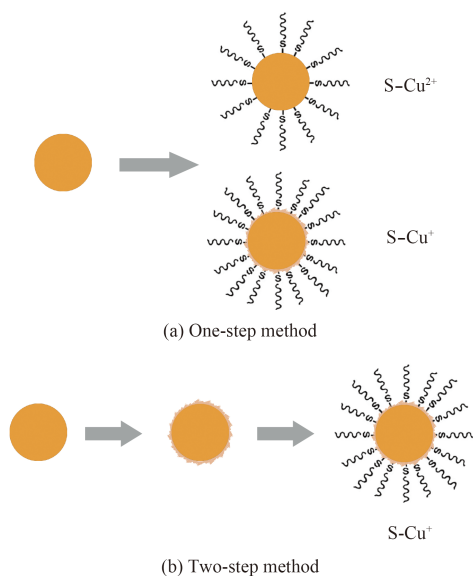


图7 硫醇与铜元素化学键合示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the chemical reaction between RSH and Cu element

醇的乙醇溶液与蒸馏水混合超声使其成为乳状液, 这样有利于各分子在磷铜网表面扩散并参与反应。硫醇和蒸馏水的配比会对乳状液的性能产生很大影响。图8~10是用相同方法, 将磷铜网浸入到不同配比(硫醇的乙醇溶液与蒸馏水体积比分别为3:1、1:1和1:40)的混合溶液制备的乳液中, 反应12 h后磷铜网表面的SEM图片形貌及其对水的静态接触角的光学照片。由图8(a)可知, 磷铜网表面较为规则, 多为尺寸在2~5 μm之间微米级块状结构。如图8(b)所示, 单个块状结构顶部均较为平滑, 这增加了固液之间的接触面积, 小液滴与磷铜网表面接触时表现出较强粘滞力, 不易滚动, 该表面对水的静态接触角为 $149.1^\circ \pm 0.6^\circ$ 。图9所示结构与图8磷铜网表面的微米结构类似, 区别

在于其块状结构更大、更不规则, 其对水的静态接触角为 $148.2^\circ \pm 3.7^\circ$, 同样也表现出对水的高粘附性(见图9(c))。图10所示结构与先前的报道^[23]类似, 是一种纳米棒状结构。由于硫醇的量非常少, Cu_2O 本身为亲水特性, 所以该表面对水静态接触角为 $41.2^\circ \pm 0.8^\circ$, 表现出亲水特性。可见溶液配比对于磷铜网表面的微观形貌及表面浸润性有显著影响。

由上述试验结果可知, 十二烷基硫醇的乙醇溶液与蒸馏水的配比是制备超疏水磷铜网的关键, 两种试剂中硫醇的量过多会生成块状结构, 表现出对水的高粘附性, 硫醇的量过少则生成纳米棒状结构, 并得到亲水性表面。0.01 mol/L的十二烷基硫醇的乙醇溶液与蒸馏水以体积比1:3的配比一步法可制得结构规整的珊瑚状纳米微米3D复合结构, 并表现出优异的超疏水性能和自清洁性能。

当前污染事故频发, 海洋溢油和工业废水对当地生态环境造成严重威胁, 能够稳定高效地实现油水分离无论是对于溢油污染治理还是对工业污水治理都具有现实意义。超疏水材料作为高效的油污吸附材料相对于传统的吸油材料具有吸附速率快、可重复利用和吸附量大等优点。超疏水多孔材料可实现高效的油水分离。江雷及其课题组^[29]首先发现超疏水滤网这一特点, 在此之后科学家利用各种方法制备出性能优异的超疏水滤网, 如: 可高效分离乳液的超疏水滤网^[30]; 智能响应性滤网^[31]; 智能连续集油装置^[32]等。虽然科学家制备出各类性能优异的超疏水滤网, 但就制备方法而言往往耗时耗力、成本高昂, 或者需要利用大型仪器, 这些因素阻碍了超疏水材料在这

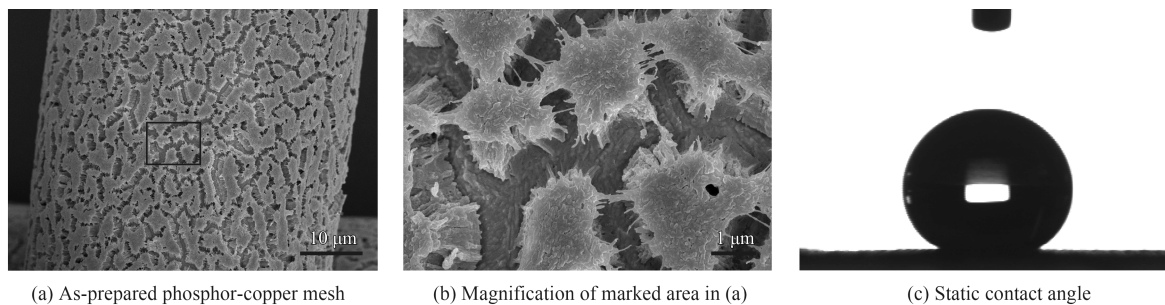


图8 十二烷基硫醇的乙醇溶液与蒸馏水的体积比为3:1的磷铜网表面 Cu_2O 纳米结构形貌及静态接触角为 $149.1^\circ \pm 0.6^\circ$ 的小液滴光学照片

Fig. 8 SEM morphologies of the Cu_2O nanostructure on phosphor-copper mesh (volume ratio of the ethanol solution of 1-dodecanethiol and distilled water is 3:1) and photograph of the water droplet with a contact angle of $149.1^\circ \pm 0.6^\circ$

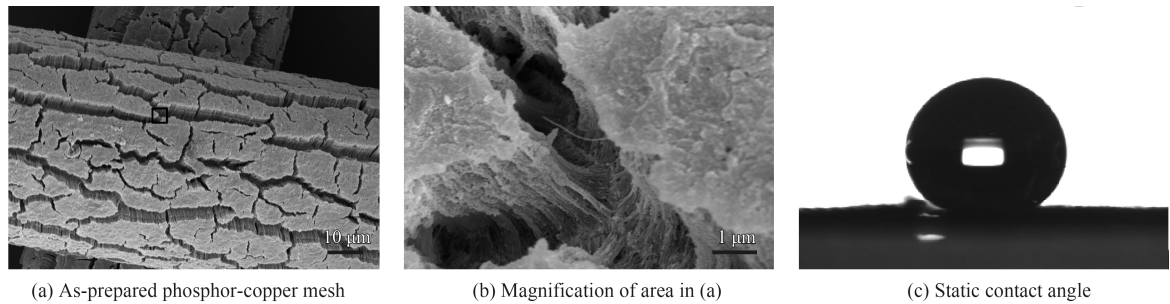


图 9 十二烷基硫醇的乙醇溶液与蒸馏水的体积比为 1 : 1 的磷铜网表面Cu₂O纳米结构形貌及静态接触角为148.2°±3.7°的小液滴光学照片

Fig. 9 SEM morphologies of the Cu₂O nanostructure on phosphor-copper mesh (volume ratio of the ethanol solution of 1-dodecanethiol and distilled water is 1 : 1) and photograph of the water droplet with a contact angle of 148.2°±3.7°

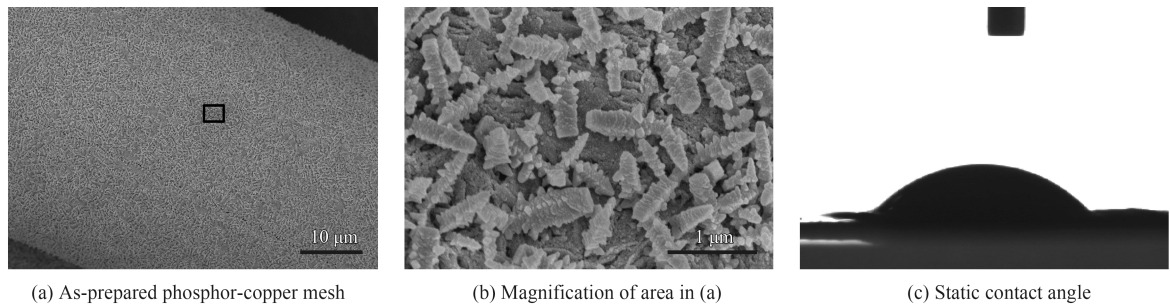


图 10 十二烷基硫醇的乙醇溶液与蒸馏水的体积比为 1 : 40 的磷铜网表面Cu₂O纳米结构形貌及静态接触角为41.2°±0.8°的小液滴光学照片

Fig. 10 SEM morphologies of the Cu₂O nanostructure on phosphor-copper mesh (volume ratio of the ethanol solution of 1-dodecanethiol and distilled water is 1 : 40) and photograph of the water droplet with a contact angle of 41.2°±0.8°

一领域的广泛应用。

文中通过一种简单的一步法制备了超疏水磷铜网，相对于传统的制备方法，具有制备时间短、廉价、易于操作，可以实现大规模生产等优点。该铜网具备优异的超疏水和超亲油特性，能实现高效的油水分离。如图11所示，将该磷铜网固定于量筒的顶部，并将其放置于表面皿中，取一定量的正己烷与蒸馏水的混合溶液，将其缓慢地倾倒入磷铜网表面，正己烷会很快吸附于磷铜网表面并渗入到量筒内，而水会被挡在磷铜网表

面，并滑落到量筒底部表面皿当中，正己烷溶液被很好地收集于量筒中。

图12是该磷铜网对于不同类型的油水混合物的油水分离效率。由图12可知，该磷铜网对于汽油、柴油、正己烷、氯仿4类油和有机物质分离效率均大于98%，表现出优异的油水分性能。完成油水分离实验的超疏水磷铜网，经乙醇清洗3次，N₂吹干，并在60°烘箱里干燥30 min，可重新进行油水分离实验。研究发现，经过3次循环油水分离实验的超疏水磷铜网对柴油和水的分离效

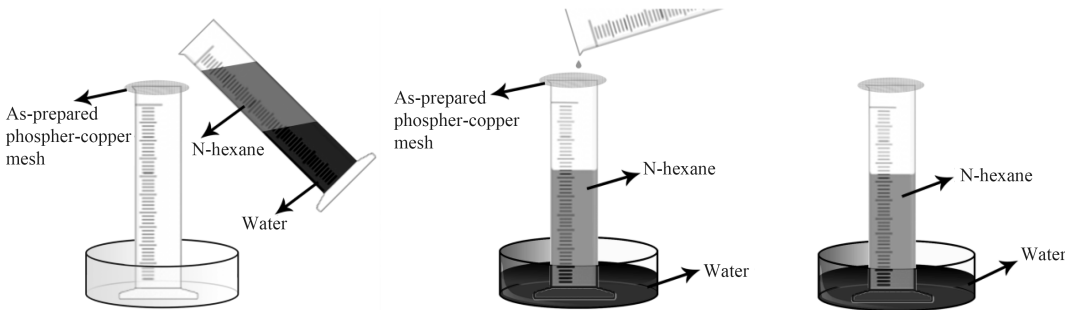


图 11 用于分离正己烷和水的简单试验

Fig. 11 Simple experiment designed to separate the mixture of n-hexane and water

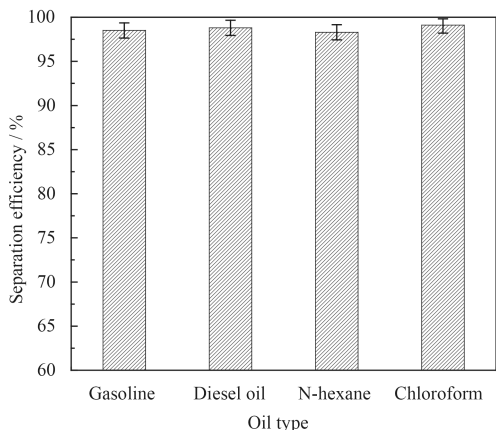


图 12 不同类型的油和有机溶剂的分离效率

Fig. 12 Separating efficiency of different types of oil or organic solvents

率并没有明显变化,证明该磷铜网可循环利用。另外,将该磷铜网在海水中浸泡24 h,浸泡前后的磷铜网表面对水的静态接触角变化不大,证明该材料具备一定的抗海水腐蚀能力。

3 结 论

(1) 将磷铜网浸入到含有硫醇分子和蒸馏水的混合溶液中一步法制备了超疏水磷铜网表面。

(2) 硫醇的乙醇溶液与蒸馏水适当地配比是制备性能优异的超疏水表面的关键,当硫醇的乙醇溶液与蒸馏水体积比为1:3时,磷铜网表面生成了规整的珊瑚礁状 Cu_2O 纳米微米复合结构,该表面具备优异的超疏水性能和“自清洁”性能。

(3) 对 Cu_2O 纳米结构生长机理研究,发现硫醇与磷铜网表面的铜相发生了化学键合,使得表面的原位缺陷增加,有利于表面阳极反应的发生。

(4) 该方法相对于传统的两步法具有操作简单、成本低廉的优点,可以实现大规模生产。并且该方法作为一种通用的超疏水制备方法,有望引入各类功能化低表面能物质,制备出性能优异的功能化磷铜超疏水表面。

参考文献

[1] ZHANG J H, GAO X F, JIANG L. Application of superhydrophobic edge effects in solving the liquid outflow phenomenon[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3230-3235.

[2] RUAN C, AI K, LI X, et al. A superhydrophobic sponge with excellent absorbency and flame retardancy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(22): 5662-5666.

[3] SARKAR A, MAHAPATRA S. Novel hydrophobic vaterite

particles for oil removal and recovery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(11): 3808-3818.

- [4] CAO J, LI J, LIU L, et al. One-pot synthesis of novel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{PANI}$ nanocomposites as absorbents in water treatment[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7953-7959.
- [5] NIU Z, LIU L, ZHANG L, et al. Porous graphene materials for water remediation[J]. *Small*, 2014, 10(17): 3434-3441.
- [6] TANG X, SI Y, GE J, et al. In situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for gravity driven oil-water separation[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(23): 11657-11664.
- [7] GU J, XIAO P, CHEN J, et al. Robust preparation of superhydrophobic polymer/carbon nanotube hybrid membranes for highly effective removal of oils and separation of water-in-oil emulsions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(37): 15268-15272.
- [8] CAO Y, ZHANG X, TAO L, et al. Mussel-inspired chemistry and michael addition reaction for efficient oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(10): 4438-4442.
- [9] JIANG C, WANG Q, WANG T. Reversible switching between hydrophobicity and oleophobicity of polyelectrolyte-functionalized multiwalled carbon nanotubes via counterion exchange[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(3): 810-814.
- [10] SUN W, ZHOU S, YOU B, et al. A facile method for the fabrication of superhydrophobic films with multiresponsive and reversibly tunable wettability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 3146-3154.
- [11] CAO L L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21): 12444-12448.
- [12] STONE H A. Ice-phobic surfaces that are wet[J]. *ACS nano*, 2012, 6(8): 6536-6540.
- [13] KIM P, WONG T S, ALVARENGA J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [14] YONG J, YANG Q, CHEN F, et al. Reversible underwater lossless oil droplet transportation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(2): 1400388.
- [15] YANG R, MONI P, GLEASON K K. Ultrathin zwitterionic coatings for roughness-independent underwater superoleophobicity and gravity-driven oil-water separation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(2): 1400489.
- [16] HUANG X, SUN Y, SOH S. Stimuli-responsive surfaces for tunable and reversible control of wettability[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4062-4068.
- [17] HU H, GAO L, CHEN C, et al. Low-cost, acid/alkaline-

- Resistant, and fluorine-free superhydrophobic fabric coating from onionlike carbon microspheres converted from waste polyethylene terephthalate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(5): 2928-2933.
- [18] LIN J, DING B, YANG J, et al. Subtle regulation of the micro- and nanostructures of electrospun polystyrene fibers and their application in oil absorption[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(1): 176-182.
- [19] DENG B, CAI R, YU Y, et al. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5473-5477.
- [20] LIU X L, GAO J, XUE Z X, et al. Bioinspired oil strider floating at the oil/water interface supported by huge superoleophobic force[J]. *ACS Nano*, 2012, 6 (6) : 5614-5620.
- [21] LI L, BREEDVELD V, HESS D W. Creation of superhydrophobic stainless steel surfaces by acid treatments and hydrophobic film deposition[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2012, 4(9): 4549-4556.
- [22] DONG Y, LI J, SHI L, et al. Underwater superoleophobic graphene oxide coated meshes for the separation of oil and water[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(42): 5586-5589.
- [23] KONG L H, CHEN X H, YU L G, et al. Superhydrophobic cuprous oxide nanostructures on phosphor-copper meshes and their oil-water separation and oil spill cleanup[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(4): 2616-2625.
- [24] YAO X, GAO J, SONG Y, et al. Superoleophobic surfaces with controllable oil adhesion and their application in oil transportation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(22): 4270-4276.
- [25] SALEEMA N, SARKAR D K, GALLANT D, et al. Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-Silane in a base medium[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2011, 3(12): 4775-4781.
- [26] NAKAI I, SUGITANI Y, NAGASHIMA K, et al. X-ray photoelectron spectroscopic study of copper minerals[J]. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1978, 40(5): 789-791.
- [27] SCHEER R, LEWERENZ H J. Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films. II. electronic surface structure[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1994, 12(1): 56-60.
- [28] CASTNER D G. X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(21): 5083-5086.
- [29] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(15): 2012-2014.
- [30] WANG Z J, WANG Y, LIU G J. Rapid and efficient separation of oil from oil-in-water emulsions using a janus cotton fabric[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 55(4): 1291-1294.
- [31] DUNDERDALE G J, URATA C, HOZUMI A. An underwater superoleophobic surface that can be activated/deactivated via external triggers[J]. *Langmuir*, 2014, 30(44): 13438-13446.
- [32] GE J, YE Y D, YAO H B, et al. Pumping through porous hydrophobic/oleophilic materials: an alternative technology for oil spill remediation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(14): 3612-3616.

(责任编辑: 常青)