

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180806001

超疏水/超亲油铜网表面的一步法制备及其油水分离应用

张东光^{1,3}, 李陵汉¹, 吴亚丽^{1,2}, 王佳鹏², 李冰⁴, 孙桓五^{1,5}

(1. 太原理工大学 机械与运载工程学院, 太原 030024; 2. 太原理工大学 应用力学研究所, 太原 030024; 3. 太原重型机械集团有限公司 矿山采掘装备及智能制造国家重点实验室, 太原 030024; 4. 大同煤矿集团有限公司 同家梁矿业有限责任公司, 大同 037025; 5. 煤炭资源开采利用与装备工程国家级实验教学示范中心, 太原 030024)

摘要: 以紫铜网为基体材料, 通过阳极氧化一步法, 制备了超疏水/超亲油铜网表面, 利用热场发射电子显微镜、X射线光电子能谱分析仪、接触角测量仪和万能力学测试机对表面的微观结构, 化学成分, 润湿性和剥离强度进行表征。结果表明: 当阳极氧化电压为 10 V 时, 表面具有明显的微/纳二元粗糙结构, 化学成分为豆蔻酸铜; 表面上水滴接触角为 $153.0^{\circ} \pm 2.3^{\circ}$, 且水滴在表面上的受到的粘附力极低, 滚动角为 7.5° , 油滴接触角为 0° ; 豆蔻酸铜牢固地附着在铜网上, 表面具有良好的机械稳定性。油水分离试验表明, 制备的超疏水/超亲油铜网对不同种类的油水混合液具有很好的分离效果, 分离效率均达到 96% 以上; 经过 10 次循环试验后, 对煤油/水混合液的分离效率仍可达到 90% 以上, 具有良好的可循环使用性。

关键词: 一步法; 超疏水; 超亲油; 油水分离

中图分类号: TG174.451; O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)01-0031-07

Preparation of Superhydrophobic and Superoleophilic Surface on Cu Mesh by One-step Method and Its Application in Oil-Water Separation

ZHANG Dongguang^{1,3}, LI Linghan¹, WU Yali^{1,2}, WANG Jiapeng², LI Bing⁴, SUN Huanwu^{1,5}

(1. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Institute of Applied Mechanics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. State Key Laboratory of Mining Equipment and Intelligent Manufacturing, Taiyuan Heavy Machinery Group Co., Ltd., Taiyuan 030024, China; 4. Tongjialiang Mine Co., Ltd., Datong Coal Mine Group Co., Ltd., Datong 037025, China; 5. National Demonstration Center for Experimental Coal Resource and Mining Equipments Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A superhydrophobic and superoleophilic surface was prepared via one-step anodization method. The micro-morphology and chemical composition was characterized by the thermal field emission electron microscope and X ray photoelectron spectroscopy analyzer. The wettability was tested by contact angle meter, and the peel strength was measured by mechanical testing machine. The results show that micro/nano binary roughness covered by copper myristate is generated when the optimized anodization voltage is 10 V. The water contact angle and water sliding angle of the prepared surface are $153.0^{\circ} \pm 2.3^{\circ}$ and 7.5° , respectively. The adhesion of the water droplet on the surface is very low, and the oil contact angle is 0° . Copper myristate is firmly attached to the surface, and the surface exhibits good mechanical stability. The oil-water test shows that the prepared surface can separate several kinds of oil/water mixture efficiency and the separation efficiency could exceed 96%. Even after 10 cycles, more than 90% kerosene can be separated from the kerosene/water mixture, demonstrating that the prepared surface has good recyclability.

Keywords: one-step method; superhydrophobic; superoleophilic; oil-water separation

收稿日期: 2018-08-06; 修回日期: 2018-12-31

通信作者: 张东光(1983—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 机械仿生学; E-mail: zhangdongguang@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51805356); 山西省自然科学基金(201701D12111209); 山西省研究生创新项目(2018SY018)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51805356), Natural Science Foundation of Shanxi Province (201701D12111209) and Project of Graduate Innovation of Shanxi Province (2018SY018)

引用格式: 张东光, 李陵汉, 吴亚丽, 等. 超疏水/超亲油铜网表面的一步法制备及其油水分离应用[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 31-37.

ZHANG D G, LI L H, WU Y L, et al. Preparation of superhydrophobic and superoleophilic surface on Cu mesh by one-step method and its application in oil-water separation[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 31-37.

0 引言

工业生产会产生大量的含油废水,未经妥善处理将严重威胁人体健康和生态环境^[1]。传统油水分离方法主要有重力沉降法、液—液旋流法、气浮法、吸附法和聚结法等,上述的传统分离方法存在着技术成本高,分离效率低,容易对环境造成二次污染等问题^[2]。采用具有极端润湿性的超疏水/超亲油表面作为分离介质,为含油废水分离难题提供了高效便捷的解决方案^[3]。

金属网机械强度较高、可以批量生产、且表面易被加工处理,在分离和收集含油废水实践中得到了广泛的应用^[4]。基于不锈钢网、镍网和铜网等金属网状基体,已制备出多种极端浸润性网状分离介质。Liu 等^[5]利用氯化铜与盐酸混合的刻蚀液对不锈钢网进行化学刻蚀,并用低表面能的硬脂酸修饰,制备了超疏水/超亲油不锈钢网,可实现高效的油水分离;司连喜等^[6]利用水热合成法制备了超亲水/水下超疏油镍网,利用十六烷基三甲氧基硅烷对表面进行修饰,制备了超疏水/超亲油镍网,两种相反润湿性镍网均能实现大通量的油水分离;张容容等^[7]利用一步浸渍法,在铜网表面上生成氢氧化铜,制备了超亲水/水下超疏油铜网,在实现油水分离的同时,还具有耐海水腐蚀的特性;Boakye-Ansah 等^[8]通过调控 pH 和温度得到不同表面微观形貌的铜网,并利用氟硅烷修饰,制备了超疏水/超亲油铜网,可以对不同黏度的油类实现有效的分离;Singh 等^[9]利用低压退火技术得到超疏水/超亲油铜网,并将特氟龙涂覆在表面上,使其具备很好的热稳性,可以实现高温油/水混合液的有效分离。上述研究在极端浸润性的油水分离网制备方法和制备工艺方面取得了显著进展,但仍存在制备周期过长,制备流程复杂和涉及危险原材料等缺点。

阳极氧化的加工方法可以将有序的微/纳二元粗糙结构引入到铜网表面^[10],长链脂肪酸的嫁接可有效降低铜网的表面自由能^[11],实现调控铜网润湿性的目标。文中利用阳极氧化一步法技术,在铜网上构筑微/纳二元粗糙结构,并将豆蔻酸嫁接在铜网表面,制备出超疏水/超亲油铜网表面;通过调整阳极氧化电压,调控铜网表面润湿性,测试其表面机械稳定性和油水分离性能,最终确定铜网作为含油废水分离介质的最佳加工参数。

1 试验与方法

1.1 试验材料

紫铜网(石家庄远鹏金属制品销售有限公司,平均孔径 70 μm);盐酸(质量分数 36%,化学纯);豆蔻酸(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),乙醇(体积分数 95%,化学纯);93 号汽油(中国石油有限公司);F-T 柴油(山西潞安环保能源开发股份有限公司);机油(上海大众有限公司);煤油(广东中海南联能源有限公司)。

1.2 试验方法

将铜网剪裁成 2 cm $\times$ 2 cm 的规格尺寸,依次放入丙酮、无水乙醇和蒸馏水中,进行 10 min 超声清洗,除去表面污物;将 2.3 g 豆蔻酸溶于 100 mL 的乙醇中,并滴入 2 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸以增强电解液的导电性;以铜网作为阳极,相同尺寸的铝片作为阴极,极板间距为 2 cm,在不同电压下进行阳极氧化处理 15 min;反应结束后,将铜网取出后,用无水乙醇进行反复冲洗;最后,将其放入真空干燥箱在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥 20 min,完成超疏水/超亲油铜网制备。

1.3 表征与分析

使用热场发射电子显微镜(JSM-7100F)对试样表面的微观形貌进行观察;使用 X 射线光电子能谱分析仪(Escalab-250Xi)对试样表面的成分进行分析;使用万能力学测试机(Instron-3343)对试样表面的剥离强度进行表征;使用接触角测量仪(JY-82C)对试样表面的润湿性进行测定,测试液体的体积为 2 μL ,在试样表面上取 3 个位置进行测试,取平均值作为测试结果。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

试样的微观形貌如图 1 所示。未经处理的原始铜网表面平整光滑,如图 1(a)所示。经过 5、10 和 15 V 的阳极氧化处理的铜网表面如图 1(b)(d)所示,当电压为 5 V 时,铜网表面被粗糙结构均匀包覆,粗糙结构由微米片状结构组成;当电压增加到 10 V 时,粗糙结构更加明显,铜丝交接处形成茎块状结构,微米片状结构层层叠加,形成微米团簇,团簇之间分布着纳米尺度的空隙;当

电压增加到 15 V 时, 铜网表面原有的孔隙被堵塞, 粗糙结构起伏不平, 产生了明显的破坏, 微米团簇发生了塌陷。因此, 电压为 10 V 时, 铜网

表面的微/纳二元粗糙结构最为明显。这种微/纳二元粗糙结构可以将大量空气困于其中, 进而减少液/固接触面积, 达到增大接触角的效果^[12]。

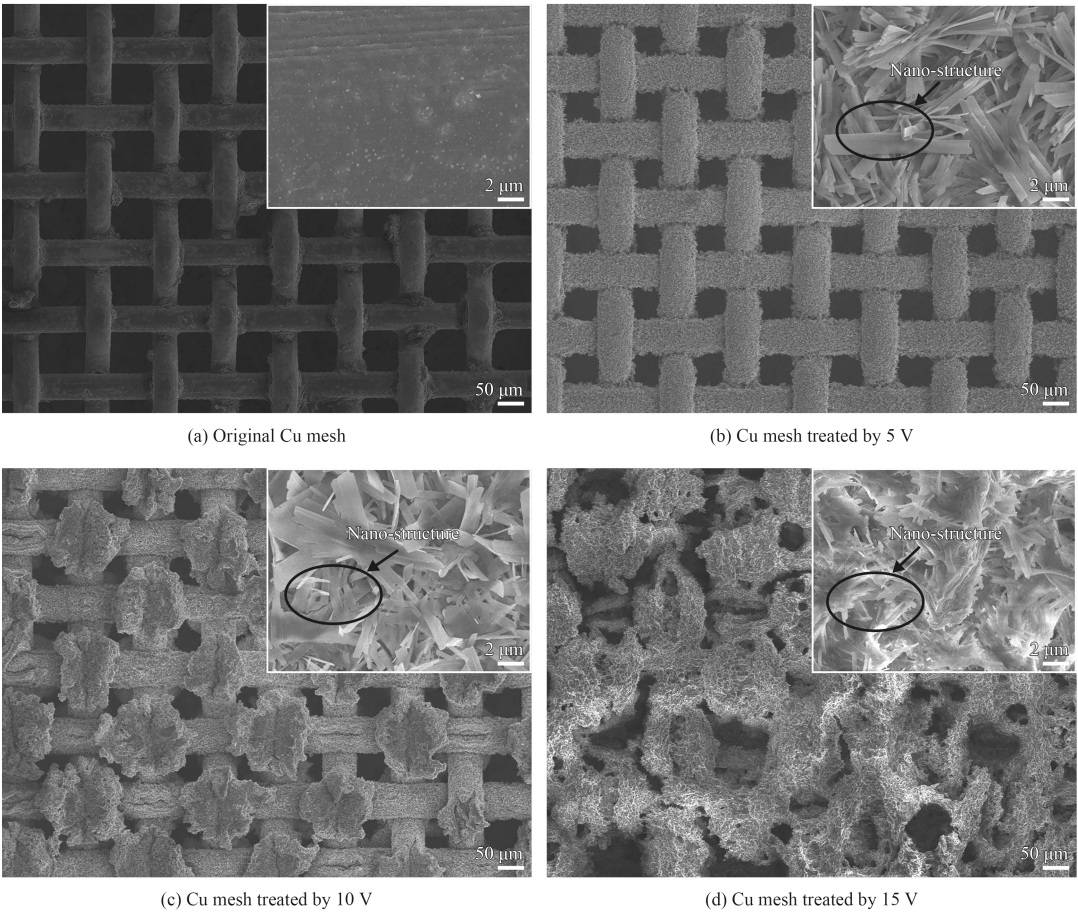


图 1 原始铜网和制备铜网的表面微观形貌

Fig.1 Surface morphologies of original and prepared Cu mesh

2.2 表面成分分析

经 10 V 电压处理后的铜网表面 XPS 能谱图如图 2 所示。从全谱(图 2(a))可以看出, 在 284.8 eV (C1s 峰位)、539.9 eV(O1s 峰位) 和 934.6 eV(Cu2p

峰位) 出现了特征峰, 全谱中 C1s 的峰较强, 试样表面 C 原子的原子百分数达到 86.9%, 说明了铜网表面引入了低表面能的烷基链基团。

为进一步了解试样表面成分, 分析生成机

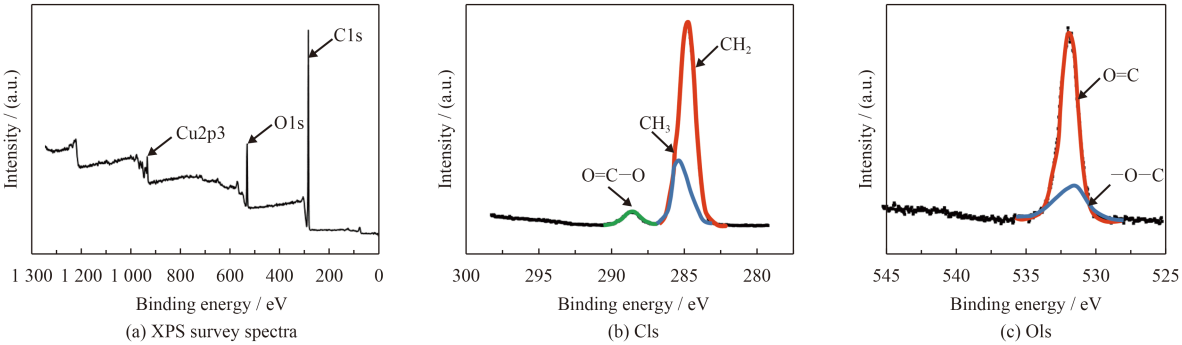


图 2 表面成分 XPS 全谱、C1s 和 O1s 高清能谱

Fig.2 XPS survey spectra and the high-resolution XPS spectra of C1s and O1s of surface components

理,对C1s和O1s的高清XPS能谱图进行分峰拟合,如图2(b)(c)所示。C1s的吸收峰由3个峰位值分别在284.7、285.4和288.6 eV吸收峰拟合而成,分别对应亚甲基($-\text{CH}_2$),甲基($-\text{CH}_3$)和羧酸根($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的峰位,O1s吸收峰由两个峰位值分别在530.7 eV和532.0 eV吸收峰拟合而成,分别对应 $-\text{O}-\text{C}$ 峰位和 $\text{C}=\text{O}$ 峰位^[13]。由此可以推断,表面的成分为豆蔻酸铜($\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$)。

其生成机理如下:在直流电源的作用下,铜网作为阳极,上面的铜原子失去电子变成铜离子,并不断溶解于电解液中,而铝片作为阴极,会将电解液中的氢离子以氢气的形式析出。与此同时,在阳极附近,溶解的铜离子与电解液中的豆蔻酸根相结合,生成豆蔻酸铜,豆蔻酸铜的溶解度达到饱和度后,浓集于阳极一侧,铜网相对于电解质溶液,其表面能更高。受到剩余表面能的影响,豆蔻酸铜会附着在铜网表面上^[14]。其中,阳极处发生的反应为:



阴极处发生的反应为:



2.3 润湿性分析

经不同电压阳极氧化处理后铜网表面的接触角和滚动角如图3所示,未经处理的原始铜网表面接触角为 $88.0^\circ \pm 1.2^\circ$,此时,表面对水滴的粘附力很大,测试平台呈垂直状态时,水滴仍粘附在表面上,呈亲水状态;当电压为5 V时,接触角为 $142.0^\circ \pm 1.8^\circ$,滚动角为 21.0° ,呈疏水状态;当电压为10 V时,接触角为 $153.0^\circ \pm 2.3^\circ$,滚动角为 7.5° ,呈超疏水状态;当电压增加时,接触角呈下降趋势,滚动角变化不大,基本稳定在 7.0° 左右,验证了10 V为最佳加工电压。

选取经过10 V处理后的铜网作为测试表面。将5 μL 的水滴悬浮于注射器上,水滴与表面的接触,挤压和分离的动态过程如图4所示,水滴与表面接触时,经受力挤压产生形变,分离后表面无液体残留。说明了水滴在表面的粘附性极低,表面不仅具有超疏水性能,还具有自清洁性能^[15]。油滴(正十六烷)在表面上的浸润过程如图5所示,

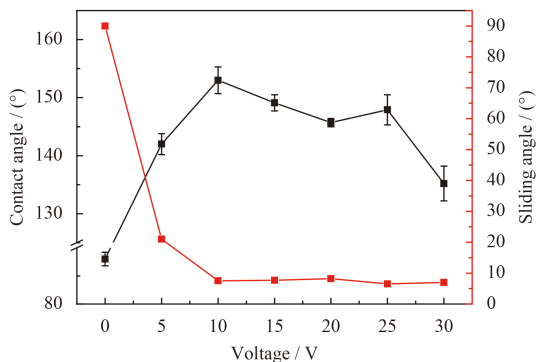


图3 不同电压下铜网表面的接触角和滚动角

Fig.3 Water contact angle and sliding angle of prepared Cu mesh obtained at different voltage

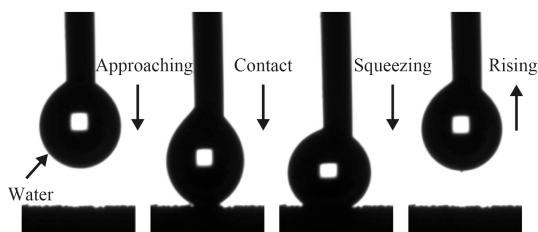


图4 水滴(5 μL)与表面接触、挤压与分离过程

Fig.4 Contact, squeezing and rising process of a 5 μL water droplet on prepared Cu mesh

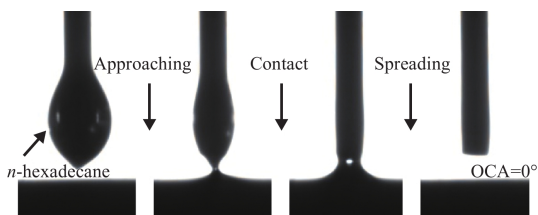


图5 油滴(正十六烷)在表面上的浸润过程

Fig.5 Infiltration process of oil droplet (*n*-hexadecane) on prepared Cu mesh

油滴与表面接触后,迅速铺展,在2.6 s内油滴完全渗入表面,油滴接触角(OCA)为 0° ,说明制备铜网表面呈超亲油状态。

2.4 机械稳定性测试

超疏水/超疏油表面的机械稳定性是制约其应用的重要因素^[16]。根据ASTM D3359-02测试标准,利用Instron5544万能力学测试机对铜网表面进行胶带剥离试验,试验示意图如图6(a)所示。原始铜网和制备的超疏水/超亲油铜网表面剥离强度如图6(b)所示,二者剥离强度相差不大,都稳定在7 N/m左右,说明制备的超疏水/超亲油铜网表面上的豆蔻酸铜牢固地附着在铜网表面上。

在制备的超疏水/超亲油铜网上负载 100 g 砝码, 然后在 13 μm (1000 目) 的砂纸上往复摩擦, 每摩擦一段距离后, 对其接触角进行测量, 结果如图 7 所示。

从图 7(a) 中可以看出, 接触角随着摩擦距离的增加呈下降趋势, 但当摩擦 2 m 后接触角仍能

达到 $135.3^\circ \pm 0.9^\circ$, 铜网仍然具有很好的疏水性; 图 7(b) 为摩擦 2 m 后的表面微观形貌, 铜丝交接处的微/纳二元粗糙结构虽在一定程度上被破坏, 但并未对其它位置的微/纳二元粗糙结构产生明显破坏。因此, 制备的超疏水/超亲油铜网表面具有良好的机械稳定性。

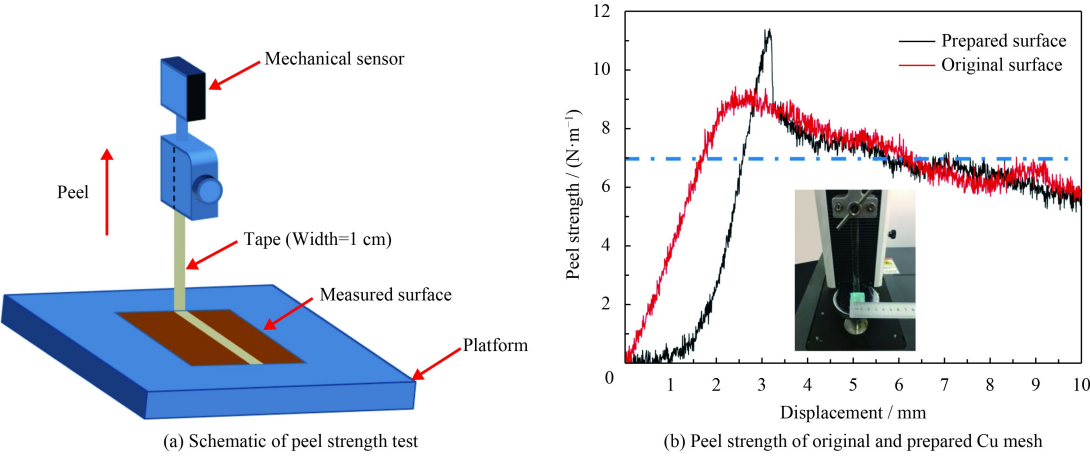


图 6 剥离强度试验示意图及测试结果
Fig.6 Schematic diagram of peel strength test and results

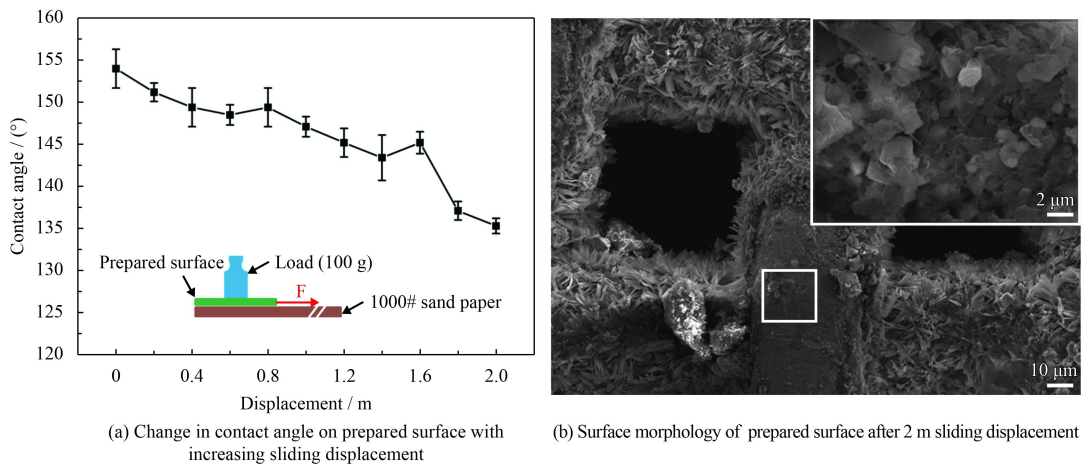


图 7 摩擦 2 m 后的接触角与微观形貌
Fig.7 Contact angle and surface morphology of prepared surface after 2 m sliding displacement

2.5 油水分离效率

为探究超疏水/超亲油铜网表面的油水分离效率, 设计了油水分离试验装置如图 8 所示。该装置的工作原理是: 将制备的超疏水/超亲油铜网卷成管状的分离网, 放置于油水混合液中, 由于分离网的超亲油特性, 油可以迅速渗入分离网, 并被泵吸走, 而由于分离网的超疏水特性, 水会被隔离在分离网之外, 从而实现油水分离。油水分离效率 η 的计算如公式 (3) 所示。

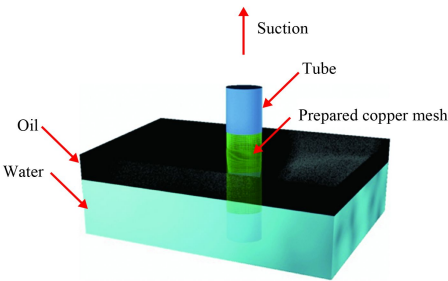
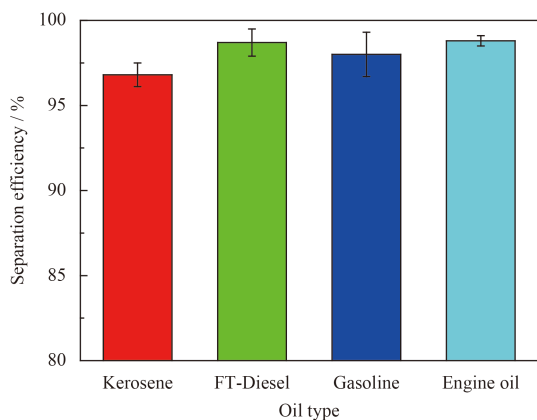


图 8 油水分离装置示意图
Fig.8 Schematic diagram of oil-water separation device

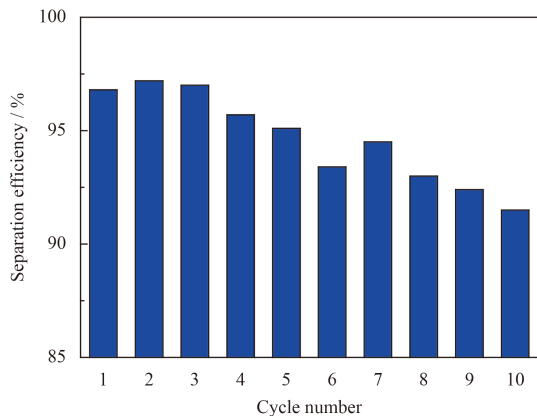
$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中 m_0 为原始油液的质量, m_1 为收集油液的质量。

选取汽油/水, F-T 柴油/水, 机油/水和煤油/水的油水混合液对制备的超疏水/超亲油铜网的分离效果进行试验, 其分离效果如图 9(a) 所示, 制备的超疏水/超亲油铜网对不同类型的油水混合液均有很好的效果, 分离效率均达到 96% 以上。对煤油/水的油水混合液进行循环测试, 经过 10 次循环后, 分离效率虽有下降趋势, 但分离效率仍可以达到 90% 以上, 如图 9(b) 所示。



(a) Separation efficiency of different oil / water mixtures



(b) Separation efficiency of kerosene / water mixture after 10 cycles

图 9 不同油水混合液的分离效率和煤油/水混合液的循环分离效率

Fig.9 Separation efficiency of different oil/water mixtures and cycle separation efficiency of kerosene/water mixture

3 结 论

(1) 通过阳极氧化一步法制备了具有微纳二元粗糙结构的超疏水/超亲油铜网表面。10 V 为最佳加工电压, 此时, 水滴的接触角为 $153.0^\circ \pm$

2.3° , 滚动角为 7.5° , 水滴在表面上的粘附力极低, 呈超疏水状态; 油滴的接触角为 0° , 在 2.6 s 内完全渗入表面, 呈超亲油状态;

(2) 经 X 射线光电子能谱分析仪分析, 所制备的超疏水/超亲油铜网表面的成分为豆蔻酸铜。胶带剥离试验测试表明, 豆蔻酸铜牢固地附着在了铜网上, 制备的超疏水/超亲油铜网在 $13 \mu\text{m}$ (1000 目) 砂纸上滑行 2 m 后, 仍然具有良好的疏水性能, 表面具有良好的机械稳定性;

(3) 基于所制备的超疏水/超亲油铜网, 设计了油水分离试验装置, 该装置对不同类型油/水混合液的分离效率均达到了 96% 以上, 且经过 10 次循环后, 煤油/水混合液的分离效率仍可达到 90% 以上, 具有良好的可循环使用性。

参考文献

- [1] 罗洁. 超疏水-超亲油泡沫铜的制备及油水分离研究[D]. 大连理工大学, 2016.
LUO J. Fabrication of superhydrophobic-superoleophilic Cu foam and research on oi/water separation[D]. Journal of Dalian University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [2] 张佳星, 马艳艳, 周敏, 等. 油水分离技术进展[J]. 净水术, 2017, 36(12): 50-54, 61.
ZHANG J X, MA Y Y, ZHOU M, et al. Advances in oil-water separation technologies[J]. Water Purification Technology, 2017, 36(12): 50-54, 61 (in Chinese).
- [3] 程千会, 刘长松. 用于油水分离的超疏水氧化锌海绵的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 148-155.
CHENG Q H, LIU C S. Fabrication and properties of superhydrophobic ZnO sponge for oil-water separation[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 148-155 (in Chinese).
- [4] 李文涛, 雍佳乐, 杨青, 等. 基于特殊润湿性材料的油水分离[J]. 物理化学学报, 2018, 34(5): 456-475.
LI W T, YONG J L, YANG Q, et al. Oil-water separation based on the materials with special wettability[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2018, 34(5): 456-475 (in Chinese).
- [5] LIU Y, ZHANG K, YAO W, et al. Bioinspired structured superhydrophobic and superoleophilic stainless steel mesh for efficient oil-water separation[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 500: 54-63.
- [6] 司连喜, 孔威, 武志俊, 等. 特殊润湿性镍网的制备及其油水分离性能[J]. 太原理工大学学报, 2018, 49(2): 190-195.
SI L X, KONG W, HAN Z J, et al. Fabrication of special wetting nickel mesh for oil/water separation[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2018, 49(2): 190-195 (in Chinese).

- [7] 张容容, 刘长松, 杨亭亭. 超亲水及水下超疏油铜网的制备及其油水分离性能的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 202-208.
- ZHANG R R, LIU C S, YANG T T. Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic copper mesh and oil/water separation property[J]. Surface Technology, 2017, 46(5): 202-208 (in Chinese).
- [8] BOAKYEANSAH S, YONG T L, LEE H J, et al. Structure-controllable superhydrophobic Cu meshes for effective separation of oils with different viscosities and aqueous pollutant purification[J]. RSC Advances, 2016, 6(21): 17642-17650.
- [9] SINGH V, SHENG Y J, TSAO H K. Facile fabrication of superhydrophobic copper mesh for oil/water separation and theoretical principle for separation design[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 87: 150-157.
- [10] 钱志强, 吴志坚, 王世栋, 等. 镁合金超疏水表面的制备技术与应用研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(1): 102-109.
- QIAN Z Q, WU Z J, WANG S D, et al. Research progress in preparation of superhydrophobic coatings on magnesium alloys and its application[J]. Materials Review, 2018, 32(1): 102-109 (in Chinese).
- [11] 李文涛, 雍佳乐, 杨青, 等. 基于特殊润湿性材料的油水分离[J]. 物理化学学报, 2018, 34(5): 456-475.
- LI W T, YONG J L, YANG Q, et al. Oil-water separation based on the materials with special wettability[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2018, 34(5): 456-475 (in Chinese).
- [12] 李陵汉, 张东光, 吴亚丽, 等. 基于分形理论的疏水功能表面润湿性分析[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 1-7.
- LI L H, ZHANG D G, WU Y L et al. Analysis on wettability of hydrophobic functional surface based on fractal theory[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 1-7 (in Chinese).
- [13] ZHAO T, KANG Z. Simultaneously Fabricating multifunctional superhydrophobic/superoleophilic coatings by one-step electrodeposition method on cathodic and anodic magnesium surfaces[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(10): D628-D635.
- [14] 范天博, 姜宇, 刘露萍, 等. 一步水热法合成六方片状氢氧化镁及其生长习性分析的研究[J]. 人工晶体学报, 2017(12): 2319-2325.
- FAN T B, JIANG Y, LIU L P, et al. Crystal growth habit of hexagonal flake magnesium hydroxide synthesized by one-step hydrothermal method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017(12): 2319-2325 (in Chinese).
- [15] 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 (in Chinese).
- [16] LIU Y, ZHANG K, SONG Y, et al. A smart switchable bioinspired copper foam responding to different pH droplets for reversible oil-water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(6): 2603-2612.