

# 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

张容容, 刘长松, 杨亭亭

(青岛理工大学, 山东 青岛 266520)

**摘 要:** **目的** 通过简单的溶液浸泡法制备油水分离铜网。**方法** 经氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液浸泡, 制备超亲水及水下超疏油表面。利用扫描电镜、X 射线衍射仪分析基底表面形貌及成分, 利用接触角测量仪测量其润湿性能。**结果** 铜网表面生成了微米结构的氢氧化铜, 空气中水滴在其表面的接触角为  $0^\circ$ , 水中油滴的接触角高达  $159^\circ$ , 使铜网具备了在空气中超亲水、在水下超疏油的特性。通过油水分离实验发现, 铜网在常温常压下对汽油、正己烷等几种不同种类油与水的混合液进行高效分离, 分离效率达 90% 以上。经海水浸泡若干天后, 铜网仍保持很高的油水分离效率, 表现出较好的耐海水腐蚀性。**结论** 实验制备的超亲水及水下超疏油铜网能够有效地分离油水混合液, 且能应用到腐蚀性较强的场合中。

**关键词:** 铜网; 氢氧化铜; 超亲水; 超疏油; 油水分离; 耐海水腐蚀

中图分类号: TG174.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)05-0202-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.033

## Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Copper Mesh and Oil/Water Separation Property

ZHANG Rong-rong, LIU Chang-song, YANG Ting-ting

(Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare an oil/water separation copper mesh in simple method of solution immersion. Copper mesh was soaked in sodium hydroxide and potassium persulfate solution to prepare superhydrophilic and underwater superoleophobic strainer mesh. Morphology and composition of the substrate were analyzed using scanning electron microscope (SEM) and X ray diffractometer (XRD), respectively. Its wettability was measured by contact angle meter.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  of micron structure was produced on the surface of copper mesh. The contact angle between water drop in air and the surface was  $0^\circ$ , for oil drop in water,  $159^\circ$ . Therefore, the copper mesh exhibited superhydrophilic property in air and superoleophobic property in water. Oil/water separation experiments showed that the oil/water mixture containing gasoline, hexane, etc was separated effectively by the copper mesh at ambient temperature and atmospheric pressure, the separation efficiency was over 90%. After several days of seawater immersion, the copper mesh exhibited very high oil/water separation efficiency and good corrosion resistance to seawater. Superhydrophilic and underwater superoleophobic copper mesh prepared in the experiments can separate oil/water mixture and be applied to occasions of strong corrosion resistance.

**KEY WORDS:** copper mesh; copper hydroxide; superhydrophilic; superoleophobic; oil/water separation; seawater corrosion

收稿日期: 2016-12-19; 修订日期: 2017-03-21

Received: 2016-12-19; Revised: 2017-03-21

作者简介: 张容容 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料。

**Biography:** ZHANG Rong-rong (1991—), Female, Master, Research focus: nanoscale material.

通讯作者: 刘长松 (1973—), 男, 教授, 主要研究方向为纳米材料。

**Corresponding author:** LIU Chang-song (1973—), Male, Professor, Research focus: nanoscale material.

resistance

随着人类文明的进步,自然界中的水资源不断遭到污染,严重危害人类健康。含油废水和海上石油泄漏是水污染的主要形式<sup>[1]</sup>。在石油、化学、机械制造、交通运输等行业中,含油废水是普遍存在的生产废水,直接排放会污染环境。含油废水的传统处理方法主要分为重力及机械分离法<sup>[2]</sup>、吸附法<sup>[3]</sup>、微生物法<sup>[4]</sup>和膜分离法<sup>[5]</sup>,但这些处理方法存在一些问题,如分离效率低、分离仪器复杂、重复率低等,所以油水分离问题被认为是当前的一个重要任务。因此,人们应寻找一种新的方法来实现油水分离。

随着人们研究的不断深入,固体表面润湿性<sup>[6-10]</sup>引起了人们的广泛关注。基于固体表面润湿性的油水分离膜,已制备出超疏水超亲油膜和超亲水超疏油膜<sup>[11-14]</sup>两种。当油水混合物接触超疏水超亲油表面时,油滴迅速在膜表面铺展并渗透,水因无法润湿其表面,而截留在膜上无法渗透,但是由于膜的潜在亲油性,油滴及其他杂质很容易大量吸附在膜表面,膜污染严重,造成长期使用性差。采用相反的思路,制备超亲水超疏油膜,当油水混合物接触该膜时,水可以往下渗透,而油截留在表面,从而达到油水分离,由于膜的潜在憎油性,油始终无法污染膜表面,是一种真正抗污染、高效率的分离膜。目前已制备了多种具有水下超疏油特性的材料。Xue 等人<sup>[15]</sup>将聚丙烯酸类和聚酰胺类低聚物在丝网上采用光引发聚合得到微纳米水凝胶包覆层,该表面呈超亲水及水下超疏油特性。Xu 等人<sup>[16]</sup>以电化学聚合的方法,制备了具有水下超疏油的聚吡咯纳米管阵列膜。但由于这些方法和材料在制造过程中比较耗时且复杂,同时聚合物结构不稳定,这大大限制了它们的应用性和实用性。

本文采用黄铜网为基底,将铜网在氢氧化钠和过硫酸钾的混合溶液中进行浸泡处理,表面反应生成微米级的氢氧化铜,水下油滴在其表面的接触角大于 150°,呈现水下超疏油性。利用设计的简单油水分离装置,对实验处理后的铜网进行油水分离实验,铜网对几种不同油水混合物均具有较高的分离效率,且经海水浸泡后,分离效率变化不大,具有较好的耐海水腐蚀能力。

## 1 实验

### 1.1 铜网样品制备

首先将黄铜网剪裁成 30 mm×30 mm,分别在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10 min,然后置于 1 mol/L 盐酸溶液中去除表面的氧化层,再用去离

子水清洗,氮气吹干。将预处理过的铜网置于 0.1 mol/L 过硫酸钾和 1 mol/L 氢氧化钠的混合溶液中,浸泡 60 min,取出样品,用去离子水清洗,氮气吹干。

### 1.2 分析表征

1) 采用接触角测量仪(JC2000C1B),测量样品表面与液滴的接触角,在样品表面均匀地取 3 个不同位置的点,取其平均值。液滴的体积为 5 μL。采用 Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行观察。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品进行分析,研究样品是否有新的产物生成。

2) 以 1,2-二氯乙烷、石油醚等为油样,用制备的超亲水超疏油铜网分离油水混合物。量取体积为  $V_1$  的水和体积为  $V$  的油,制备不同含油量的油水混合物。在倒入油水混合物之前,先用水将铜网润湿。然后用磁力搅拌器高速搅拌油水混合物,在不断搅拌过程中,立即把油水混合物倒入油水分离器中。由于铜网的亲水性,水很快透过铜网流入下方的量筒中,而油则留在铜网上层,静置一段时间后,取出铜网上层的油样,测定分离效率。测量分离出来的油体积为  $V_2$ ,分离效率被定义为:

$$\beta = \frac{V_2}{V} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果及分析

### 2.1 样品表面形貌分析

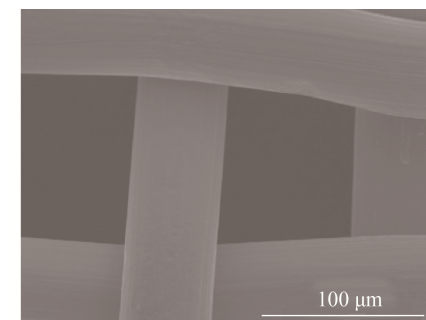
图 1 为未经处理的铜网和浸泡 60 min 后所得铜网的 SEM 图像。从图 1a 可以看出,未经任何处理的铜网表面光滑且无明显结构特征,在氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中浸泡后,表面结构变化明显(如图 1b 所示),整个表面由密集分布的微米线堆积而成,线直径大约为 0.5 μm。这说明经过简单浸泡后,成功地在铜网表面构筑了粗糙的微结构。

### 2.2 样品 XRD 分析

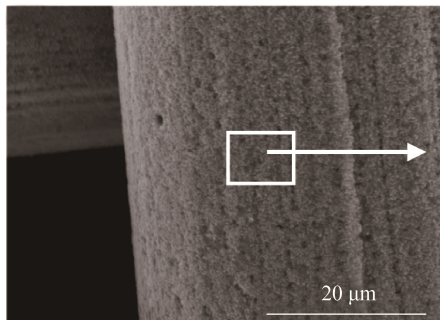
图 2 为浸泡后样品的 X 射线衍射表征结果。2θ 为 42.711°、49.628°的衍射峰与 Cu(OH)<sub>2</sub> 的标准谱图(JCPDS No.42-0638)一致,说明表面微米结构由 Cu(OH)<sub>2</sub> 组成。这说明铜网经过氢氧化钠和过硫酸钾的混合液浸泡后,表面生成了氢氧化铜。

### 2.3 样品表面的润湿性分析

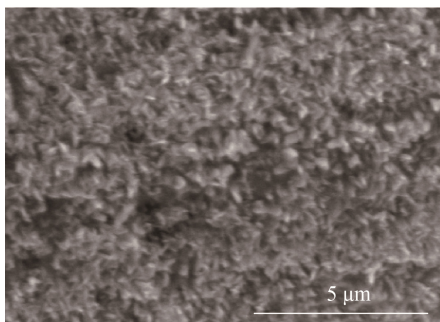
使用接触角测量仪分别测试空气中水滴在未经



a 未经处理的基底



b 浸泡60 min的铜网



c b图的放大

图 1 处理前后铜网表面的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of copper surface before (a) and after (b) copper immersed into solution for 1 h, (c) Magnified image of (b)

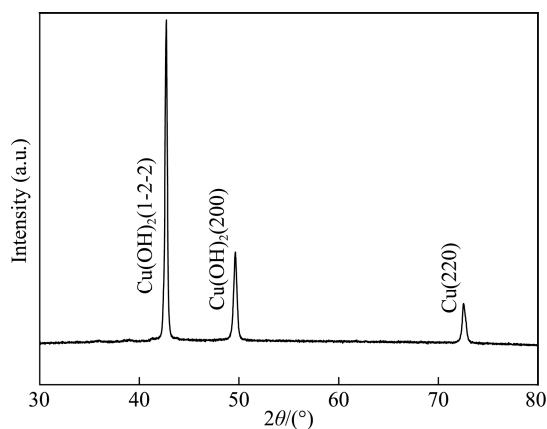
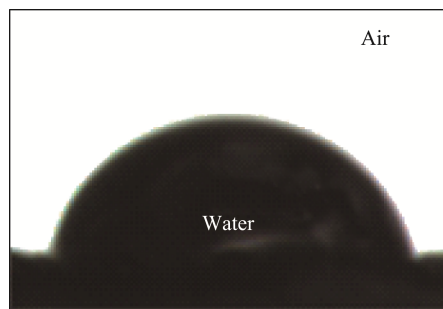


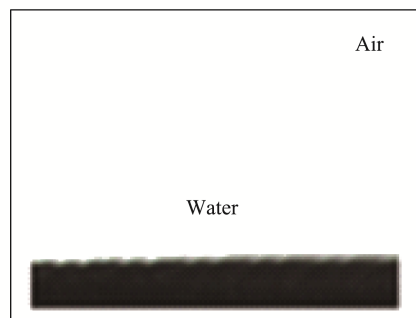
图 2 样品表面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of sample surface

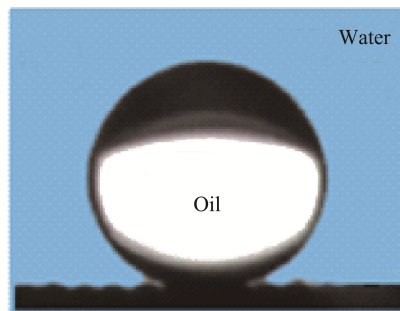
任何处理的铜网、实验处理后铜网表面的接触角,以及水下 1,2-二氯乙烷在实验制得铜网表面上的接触角,结果如图 3 所示。



a 未经任何处理的铜网(70°)



b 超亲水表面(0°)



c 水下超疏油表面(159°)

图 3 不同铜网表面的接触角

Fig.3 The contact angles of different copper mesh: (a) untreated copper mesh (70°), (b) superoleophilic surface; (c) underwater superoleophobic surface (159°)

分别测试 3 次取平均值后,水在空白铜网上的接触角约为 70° (如图 3a 所示),表面呈现亲水性;经实验处理后的铜网表面与水的接触角为 0° (如图 3b 所示),呈现出超亲水性。将铜网贴于载玻片上,浸泡在含有水的培养皿中,然后测定水下 1,2-二氯乙烷在铜网表面的接触角,结果如图 3c 所示,其接触角约为 159°,证明该铜网具有水下超疏油性。

为了测试水下多种油类在铜网表面的接触角,选用了石油醚、正己烷、汽油、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷等 5 种油,实验结果如图 4 所示。由图 4 可知,水下所有油类在膜表面的接触角都接近或大于 150°,证明铜网表面在水下呈现超疏油性,并且铜网具有一定的普遍性。

将具有粗糙结构的铜网放于水中,由于表面的超亲水性,水很容易进入粗糙结构中,即形成水与铜网表面的复合界面,油滴在其表面的接触角可以

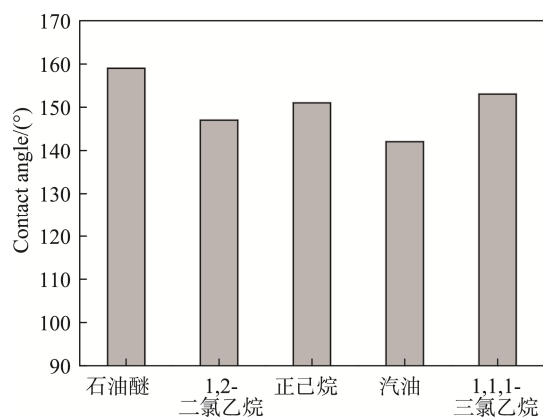


图 4 各种油在铜网表面的接触角

Fig.4 The contact angles of various oils on copper mesh

用修正后的 Cassie 方程进行计算。

$$\cos \theta'_{ow} = f_1 \cos \theta_{ow} - f_2 \quad (2)$$

式中： $f_1$  和  $f_2$  分别为固体和水的接触分数 ( $f_1+f_2=1$ )； $\theta'_{ow}$  和  $\theta_{ow}$  分别为水下油滴在粗糙铜网表面以及在光滑表面上的接触角。由公式 (2) 可以看出，随着表面中水所占比例  $f_2$  的增大，水下油滴在固体表面的接触角  $\theta'_{ow}$  提高。将实验测得的 1,2-二氯乙烷的  $\theta'_{ow}$  和  $\theta_{ow}$  代入公式 (2)，可得  $f_2=0.65$ ，说明将粗糙铜网置于水中后，油滴与固体间的接触面积非常小，大约 65% 的接触为油/水间的接触，从而表面呈现出水下超疏油性。

铜网表面的每一个网孔可以看作是一个毛细管，故铜网表面可以看成是由无数个毛细管<sup>[17]</sup>构成。实验制备得到的铜网表面均匀包覆了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  微米线，由于  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  本身具有亲水性，所以铜网在空气中呈现超亲水性，即水和铜网表面的粘附力要大于水滴表面的内聚力，故在水与油滴接触时，水分子可以稳定地被截留在铜网的网孔中，形成水囊，有效地阻止油滴对铜网的润湿，使铜网具有水下超疏油性，如图 5 所示。

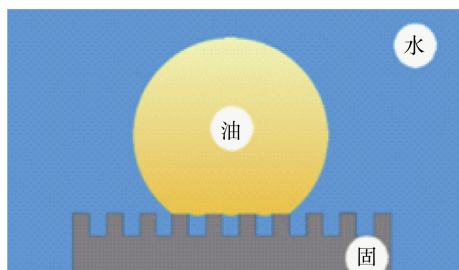
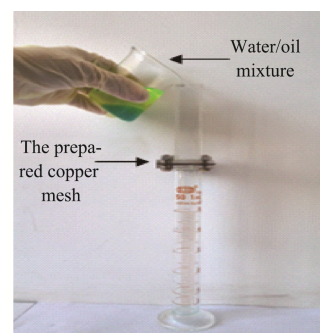


图 5 油滴在水下铜网表面示意

Fig.5 Schematic diagram of oil on solid surface in water

## 2.4 油水分离测试

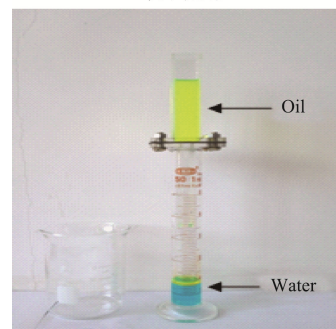
图 6 为铜网的油水分离示意图，图中黄色液体为经过荧光剂染成的油，蓝色液体为用墨水染色的水。未经处理的铜网不具备油水分离能力，油水混合物倒



a 分离前



b 分离过程



c 分离后

图 6 油水混合物的分离过程

Fig.6 Separation process of oil/water mixture

入后很快透过铜网落在下方的量筒中；而采用处理后的铜网时，在油水混合物倒入分离装置后，可以看到被荧光剂染成黄色的石油醚由于网膜的水下超疏油性能被截留在网膜上方，而染为蓝色的水通过网膜，快速流入分离装置下方的量筒中。分离后的油可以从上部倒出，因为铜网的低粘附性，将油污去除后，表面仍能保持清洁，只需要简单冲洗后就可以再次使用，仍然能保持很高的分离效率。随后量取上方油的体积，根据分离效率公式计算不同油样的分离效率。

## 2.5 不同油水混合液的分离效率

选用正己烷、石油醚、1,2-二氯乙烷、汽油、1,1,1-三氯乙烷等 5 种不同的油液，分别配制含油量（体积分数，全文同）为 30% 的油水混合液。用超亲水及水下超疏油铜网分别分离这 5 种油水混合液，测得分离效率如图 7 所示。

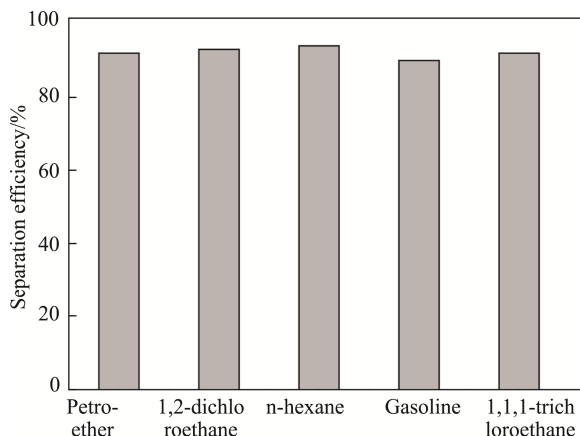


图 7 不同油水混合物的分离效率

Fig.7 Separation efficiency of different oil/water mixture

由图 7 可知, 各种油水混合物的分离效率均可以达到 90% 以上, 说明对于各种油类 (正己烷、石油醚和生活中常用的汽油等), 包覆了氢氧化铜纳米线的铜网均可进行有效分离。该分离过程无需加压升温, 仅依靠重力就可以在 3~5 min 内对油水混合物进行快速有效的分离。当油水混合物接触膜表面时, 由于膜的超亲水性, 水在膜表面迅速铺展并占据膜表面, 从而在铜网表面形成固/水/油三相界面, 同时水受毛细力和重力的影响, 具有源源不断地向下渗透的趋势, 从而使水与网表面结合更紧密。由于水占据了粗糙铜网表面, 形成水囊, 同时又由于水与油的不相容性, 表面变为一个粗糙结构的憎油表面, 故此时铜网表面呈现水下超疏油性, 油受到的力为方向向上的毛细阻力, 由于其阻碍作用, 油始终在膜表面无法渗透, 若油的液高所产生的重力不大于毛细阻力, 则油就无法渗透, 从而达到油水分离的效果。

## 2.6 含油量对油水分离效率的影响

采用 1,2-二氯乙烷、正己烷等 5 种油, 分别配制含油量分别为 5%、10%、20%、30%、50% 五种油与水的混合液, 用实验制得的超亲水及水下超疏油铜网进行油水分离实验, 测得滤网对 5 种油水混合液的分离效率, 如图 8 所示。

由图 8 可知, 当油水混合物中的含油量较低时, 滤网的分离效率相对较低。随着油水混合物中含油量的增加, 滤网分离油水的效率也逐渐增大。当油水混合液的含油量为 30% 时, 分离效率达到了 91.5%。当含油量超过 30% 时, 油水分离效率出现下降的趋势。下降的部分原因是, 分离装置底部承受的油压超过最大值后, 油将穿过网孔进入量筒中, 再次和水混合在一起, 从而降低了分离效率。该实验充分证明了含油量对油水混合液的分离效率有一定的影响。

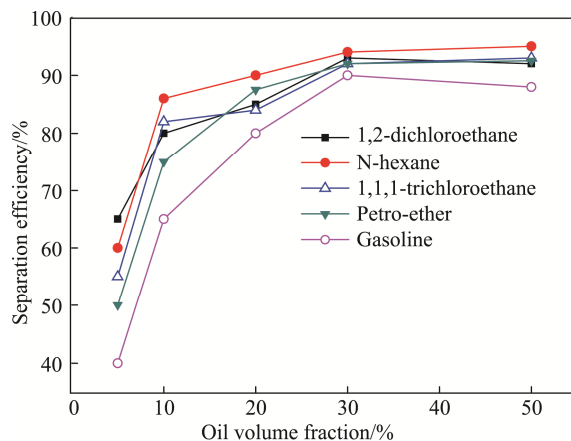


图 8 初始含油量与分离效率的关系

Fig.8 The diagram of relationship between separation efficiency and the oil content

## 2.7 铜网的耐海水腐蚀性

滤网表面的耐腐蚀性是工业应用中一个重要因素<sup>[18]</sup>。为了研究制备的超亲水及水下超疏油铜网的耐海水腐蚀性, 将其浸泡在海水中, 每隔 3 d 对其表面的油水分离效率进行测量, 变化曲线图如图 9 所示。

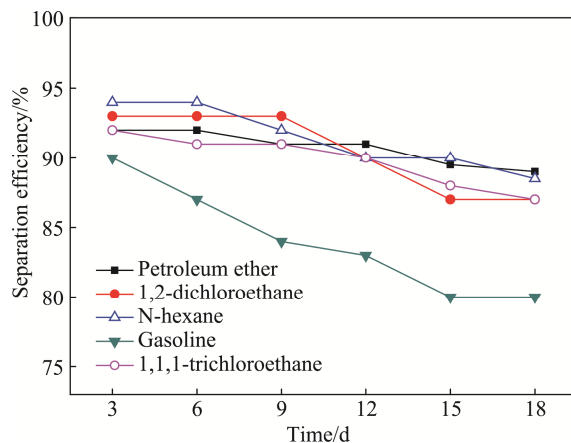


图 9 海水浸泡时间与分离效率的关系

Fig.9 The relationship between separation efficiency and seawater immersion time

从图 9 可知, 随着浸泡时间的延长, 超亲水及水下超疏油铜网分离油水混合物的效率缓慢下降, 但是即使浸泡 18 d 后, 石油醚、正己烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷四种油与水的分离效率仍保持在 85% 以上, 接近 90%, 而铜网对汽油与水的分离效率的下降速率较高, 浸泡 18 d 后, 分离效率下降到 80%, 这与汽油本身的黏度及其他性质有关。总体来说, 铜网表现出良好的耐海水腐蚀性, 正因为这个优异的特性, 可以将铜网应用在更多复杂环境下。

## 2.8 使用次数对油水分离效率的影响

为了研究使用次数对铜网分离性能的影响, 用设计的分离装置分别进行多次油水分离实验, 并测量铜

网经多次使用后对油水混合物的分离效率,结果如图 10 所示。

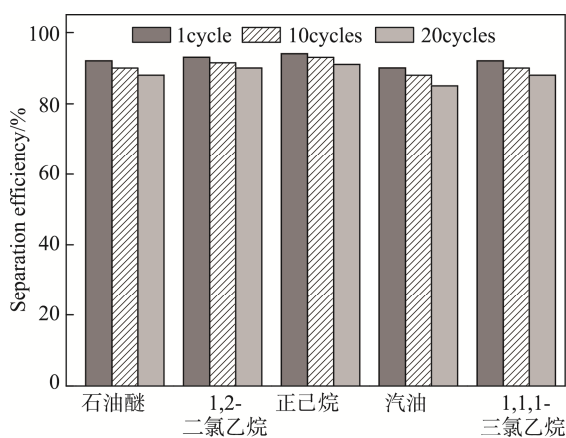


图 10 不同油水混合物分离效率

Fig.10 Separation efficiency of different oil/water mixture

由图 10 可知,制备的超亲水及水下超疏油铜网对石油醚、正己烷、汽油、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷等 5 种不同油水混合物的首次分离效率都超过了 90%,其中汽油和水的混合物分离后,发现铜网表面残留少部分汽油,与之相比,其他 4 种油滴的残留量很少,这与汽油的黏度大有一定的关系。当铜网进行第 10 次油水分离实验时,其对 5 种不同油水混合液的分离效率仍接近 90%,有的甚至达到 90%以上。连续以相同的办法对油水混合液进行分离,铜网即使重复使用 20 次,其油水分离效率的变化很小,依然接近 90%,表现出优异的重复使用性能。其次,铜网表面用乙醇和去离子水超声清洗,氮气吹干后,仍然具有优异的超亲水及水下超疏油性能,可继续使用。

### 3 结论

1) 采用简单的溶液浸泡法,在 200 目铜网上生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,使该铜网在空气中具有超亲水性,又由于铜网表面的粗糙结构,可以在水下呈现超疏油特性,在水中油接触角高达  $159^\circ$ 。

2) 制备的超亲水及水下超疏油铜网用于油水分离,在常温常压下可以对正己烷、石油醚等不同种类的油与水的混合物进行高效分离,并可反复利用,且具有较好的耐海水腐蚀性。研究表明,氢氧化铜自身亲水性能与表面独特的微米结构间的协同作用,赋予了其表面优异的水下超疏油性,在水处理领域具有广泛的应用前景。

#### 参考文献:

[1] 王瑜. 含油废水处理技术[J]. 北方环境, 2013, 42(5):

45—51.

WANG Yu. Oily Wastewater Treatment Technology[J]. Northern Environmental, 2013, 42(5): 45—51.

[2] 张三林. 含油废水处理技术及其案例分析[J]. 中国高新技术企业, 2011(1): 57—58.

ZHANG San-lin. The Technology of Oily Wastewater Treatment and Case Analysis[J]. China High-Tech Enterprises, 2011(1): 57—58.

[3] 李和, 李国忠, 钱晓斌. 吸附法去除水中微量油的实验研究[J]. 工业水处理, 2014(5): 69—72.

LI He, LI Guo-zhong, QIAN Xiao-bin. Experimental Study on the Removal of Trace Oil from Water by Adsorption [J]. Industrial Water Treatment, 2014(5): 69—72.

[4] 孟博, 耿存珍. 微生物法处理含砷废水研究进展[J]. 水处理技术, 2013(11): 5—9.

MENG Bo, GENG Cun-zhen. The Research Progress of Arsenic Contaminated Wastewater Treatment by Microbiological Method[J]. Technology of Water Treatment, 2013(11): 5—9.

[5] 王明花, 王利, 方少明, 等. 两亲聚合物改性 PVDF 膜处理含油废水的研究[J]. 膜科学与技术, 2015(3): 76—80.

WANG Ming-hua, WANG Li, FANG Shao-ming. Oily Wastewater Treatment Using PVDF Membrane Modified with an Amphiphilic Polymer[J]. Membrane Science and Technology, 2015(3): 76—80.

[6] 潘光, 黄桥高, 胡海豹, 等. 超疏水表面的润湿性及其应用研究[J]. 材料导报, 2009, 23(11): 64—67.

PAN Guang, HUANG Qiao-gao, HU Hai-bao, et al. Study on Wettability of Superhydrophobic Surface and Its Application[J]. Materials Review, 2009, 23(11): 64—67.

[7] 张凯, 黄建业, 王峰会, 等. 超疏水材料在液压作用下的润湿行为[J]. 材料研究学报, 2014, 28(4): 281—285.

ZHANG Kai, HUANG Jian-ye, WANG Feng-hui, et al. Wetting Behavior of Superhydrophobic Materials under Hydraulic Pressure[J]. Chinese Journal of Material Research, 2014, 28(4): 281—285.

[8] 袁志庆, 黄娟, 彭超义, 等. 透明超疏水玻璃表面的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 11—14.

YUAN Zhi-qing, HUANG Juan, PENG Chao-yi, et al. Investigation on Preparation and Properties of Transparent Superhydrophobic Glass Surface[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 11—14.

[9] WANG S, LIU K, YAO X, et al. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insights on Theory, Design and Applications [J]. Chemical Society Review, 2015, 115: 8230—8293.

[10] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water [J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8): 988—994.

[11] TIAN D, ZHANG X, WANG X, et al. Micro/Nanoscale

- Hierarchical Structured ZnO Mesh Film for Separation of Water and Oil[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(32): 14606.
- [12] XUE Z X, JIANG L. Bioinspired Underwater Superoleophobic Surfaces [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012, 10: 1091—1101.
- [13] LIN L, LIU M, CHEN L, et al. Bio-inspired Hierarchical Macromolecule-nanoclay Hydrogels for Robust Underwater Superoleophobicity[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(43): 4826.
- [14] KOTA A K, LI Y, MABRY J M, et al. Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultralow Contact Angle Hysteresis. [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5838.
- [15] XUE Z, WANG S, LIN L, et al. A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-coated Mesh for Oil/Water Separation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4270.
- [16] XU L, ZHAO J, SU B, et al. An Ion-induced Low-oil-adhesion Organic/Inorganic Hybrid Film for Stable Superoleophobicity in Seawater[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(4): 606.
- [17] 袁腾, 陈卓, 周显宏, 等. 基于超亲水超疏油原理的网膜及其在油水分离中的应用[J]. *化学学报*, 2014. 65(6): 1941—1955.
- YUAN Teng, CHEN Zhuo, ZHOU Xian-hong. Coated Mesh Film based on Superhydrophilic and Superoleophobic Principle and Its Application in Oil-water Separation[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 65(6): 1941—1955.
- [18] 邢青, 郭为民, 陈祥曦, 等. 铜合金在模拟深海低温条件下的电偶腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2015(2): 1—5.
- XING Qing, GUO Wei-min, CHEN Xiang-xi. Study on Galvanic Corrosion Behavior of Copper Alloys in Simulated Deep Sea Low-temperature Environment[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2015(2): 1—5.