

表面强化及功能化

超浸润不锈钢纤维毡制备及其乳化油/水分离性能

罗文, 朱海燕, 喻世平, 郭鹏业, 尚真真, 蔡名娟, 颜子尧,
仲雯, 余新泉, 张友法

(东南大学 材料科学与工程学院 江苏省先进金属材料高新技术研究重点实验室, 南京 211189)

摘要: **目的** 在不锈钢纤维毡表面进行超浸润性微纳结构的构建, 减小纤维毡孔径并提升其耐污染性, 实现乳化油的高效分离。**方法** 先采用双阳极电化学沉积法, 在不锈钢纤维丝表面沉积微米级铜颗粒, 再采用双阴极电化学氧化法, 将铜颗粒氧化为具有微纳结构的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、接触角测量仪、油水分离测试、紫外可见分光光度计等手段, 对样品的微观形貌、组成成分、润湿性和油水分离性能等进行了表征。**结果** 经微纳结构构建后, 不锈钢纤维毡表面的浸润性由疏水 (135°) 变为超亲水 ($\approx 0^\circ$)/水下超疏油 (161°), 水包油乳液的分离效率可达 99%, 循环分离 8 次后, 分离效率依然在 99% 以上, 分离后滤液的透光率在 98% 以上, 水包油中的油滴被有效去除。**结论** 通过电沉积-电化学氧化法可在不锈钢纤维毡表面构建多孔微纳复合结构, 该表面具有优异的超亲水/水下超疏油性能, 可对水包油乳化油进行高效分离, 且循环分离多次后未见明显衰减, 显示出良好的耐污染性。

关键词: 不锈钢纤维毡; 超亲水/水下超疏油; 乳化油; 分离

中图分类号: O647 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)01-0001-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.001

Fabrication and Emulsified Oil/Water Separation Properties of Superwetable Stainless Steel Fiber Felts

LUO Wen, ZHU Hai-yan, YU Shi-ping, GUO Peng-ye, SHANG Zhen-zhen, CAI Ming-juan,
YAN Zi-yao, ZHONG Wen, YU Xin-quan, ZHANG You-fa

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering,
Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce pore size and increase stain resistance of the fiber felts by building superwetting micro-nanostructure on surface of stainless steel fiber felts, so as to achieve efficient separation of emulsified oil. Micron-sized copper particles were deposited on the surface of stainless steel fiber felts in the method of double-anodic electrochemical deposition. Then copper particles were oxidized into $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanoneedles with micro-nano structures in the method of electrochemical oxidation. Microstructure, chemical composition, wettability, oil-water separation property of the sample were characterized with scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, contact angle meter, oil-water separation test and UV-visible spectrophotometer. After fabrication of micro-nanostructures, wettability of the stainless steel fiber felt transformed into super-

收稿日期: 2017-04-11; 修订日期: 2017-11-29

Received: 2017-04-11; Revised: 2017-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51671055); 江苏省自然科学基金 (BK20151135); 东南大学国家大学生创新性实验计划 (201610286081)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671055); the National Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20151135); National University Student Innovation Program of Southeast University (201610286081)

通讯作者: 张友法 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为超浸润表面。

Corresponding author: ZHANG You-fa (1981—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: superwetting surfaces.

hydrophilicity ($\approx 0^\circ$) and underwater superoleophobicity (161°) from hydrophobicity (135°). Separation efficiency of oil-in-water emulsion could reach up to 99%, even after 8 times of cycling separations. The UV-vis light transmittance could reach over 98% after separation. Oil droplets in the oil-in-water can be effectively removed. Porous micro-nano composite structures can be successfully constructed on the surface of stainless steel fiber felts in the method of electrodeposition-electrochemical oxidation, and the surface exhibits excellent superhydrophilic/underwater superoleophobic property, which can separate the oil-in-water emulsified oil effectively. After repeated separation, the separation efficiency does not reduce significantly, which proves its excellent stain resistance.

KEY WORDS: stainless steel fiber felts; superhydrophilic/underwater superoleophobic; emulsified oil; separation

含油污水在石油开采、金属加工、化学化工、制药、食品加工和日常生活中普遍存在,其处理和排放所引起的经济、社会、环境等问题一直备受关注^[1-3]。以江苏油田为例,现有投入开发油田中 80%为注水开发,油田污水中的悬浮物固含量小于 50 mg/L (粒径 0.10~145.33 μm),含油量在 100 mg/L 以下,但乳化油达 50%以上,属于典型的低浊度含油污水,经三相分离器/压力除油器后,还须经一级自然沉降除油罐、二级混凝沉降罐、一级双滤料过滤罐和二级精细过滤罐进行处理。即便如此,该油田水质达标率和污水回注率仅为 80%左右,达到的 A2 级水质(含油量 ~ 10 mg/L)仍不能实现环保回注(A1 级,含油量 < 5 mg/L)。二级精细过滤主要采用多孔材料进行分离和过滤,以有机物中空纤维和无机陶瓷等材质的多孔材料最常见,具有很高的油水分离效率,可用于 10~100 μm 的分散油/浮油以及尺寸在 1~10 μm 的乳化油的处理。但已广泛使用的多孔材料存在一定的局限和不足,如分离效率较低、易被油污染、分离后油回收难、油水分离过程机理研究欠缺以及乳化油无法有效分离等^[4-6]。具有乳化油高效分离和耐污能力的材料及其相应技术,一直是相关行业面临的重要且亟待解决的问题^[7-10]。

大量研究表明^[1-6],油水分离特性不仅与材料和乳化油的性质有关,还与分离表面粗糙度、孔特征、润湿性以及乳化油与分离材料间的相互作用等密切相关,而这又可归因于孔界面微纳结构和化学组成的影响。近十多年来^[1-12],以“荷叶效应”为启发,通过材料表面微纳粗糙结构和化学组成的调控,研究人员已制备了多种具有超浸润性的金属、有机或无机多孔材料,实现了油和水的选择性吸附或渗透,分离效率高,从而为含油污水处理提供了新思路。2004 年江雷课题组^[1]最早发现,超疏水超亲油不锈钢丝网可截留水滴,但柴油却能迅速渗透,显示出良好的油水分离效果。在此之后用于含油污水分离、吸附或过滤的各类超疏水超亲油材料陆续被报道,包括纳米颗粒^[2]、纳米线/管^[3]、纳米片^[4]等多孔团聚物,金属网^[5]、织物^[6]、纸^[7]等多孔材料,以及金属

泡沫/纤维毡^[8]、有机物海绵^[9]等多孔块材。相比之下,金属泡沫/纤维毡具有制备简便、强度高、韧性好、孔隙率高、耐温和抗老化等综合性能,是目前超浸润多孔材料研究的热点之一^[11-14]。例如,Zhao 等^[10]将蜡烛烟灰沉积在泡沫镍骨架上,制成超疏水超亲油分离盒,可实现含油污水的连续分离;Ju 等^[11]制备了 pH 智能响应泡沫铜微型装置,利用巯基十一烷酸的质子化效应,实现酸碱环境下超疏水超亲油性向超亲水/水下超疏油性的智能转换,能分离油-水-油三元混合物;Song 等^[12]制备了超疏水超亲油筒状泡沫铜微型撇油器,可以快速选择性地吸附和收集水面浮油,无需机械挤压回收油等繁琐步骤。

研究发现^[15-21],超疏水超亲油材料具有很好的油水分离效率,但长周期分离时,亲油性导致的油污染会严重影响其分离效率和通量,还会降低使用周期,增加清洗再生频率。2011 年,以不受油污困扰的鱼皮表面特征为启发,Xue 等^[17]在不锈钢丝网上仿生制备了超亲水/水下超疏油的聚丙烯酰胺水凝胶,水滴能在其上迅速渗透并铺展形成水膜,而油污难以渗透且不易粘结,易脱附或清除。Yang 等^[18]则将含有季铵基、羧基和含氟基团的聚二烯丙基二甲基氯化铵-全氟辛酸钠杂化聚合物涂覆于不锈钢丝网,通过表面亲水功能团的翻转,实现了超亲水超疏油特性,显示出了浮油和分散油的分离和耐污染效果。可见,超亲水技术用于油水分离多孔材料,具有良好的耐污染特性。然而,目前大多制备的超浸润材料由于孔径限制,还很难用于乳化油的分离处理^[22]。

基于此,本文以含油污水处理常用的不锈钢纤维毡为基材,首先采用双阳极电镀的方法,在纤维表面电沉积铜膜和均匀分散的微米级铜颗粒团聚物,然后再采用电化学氧化^[23]的方法,构建氢氧化铜多孔纳米阵列,从而在纤维表面形成了微纳复合结构,既显著增大了纤维的比表面积和孔隙率,又明显缩小了纤维毡孔径,同时使原本疏水的纤维毡转变成具有超亲水/水下超疏油性。利用自行设计并搭建的油水分离装置,实现了含乳化油污水的过滤处理。改性后的不锈钢纤维毡可将粒径为 1~10 μm 的乳化油基本完全去

除,油水分离效率达 99%以上。这种高效耐污超浸润不锈钢纤维毡及其相应装备,制备简单、操作简便、成本低廉,可用于油田采出水、工业污水等含油废水的精细处理,商业应用前景广阔,经济效益显著。

1 试验

1.1 试剂与仪器

不锈钢纤维毡,尺寸为 4.0 cm×4.0 cm×0.5 mm,过滤精度为 5 μm,福建龙岩强龙金属纤维有限公司;五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、氢氧化钠、硫酸、无水乙醇和盐酸,均为分析纯,购于国药化学试剂有限公司;菜籽油,黏度为 97.2 mPa·s (25 ℃)。

Sirion 场发射扫描式电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;OCA 15Pro 型动态接触角检测系统,德国 Data-physics Instruments GmbH 公司;D8 Discover 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;体式光学显微镜(Zoom 6000),美国 Navitar 公司;紫外可见分光光度计(UV-2450),日本岛津公司。

1.2 试验过程

基底材料预处理:将不锈钢纤维毡裁剪成所需尺寸,经丙酮超声清洗 10 min 后,分别用无水乙醇、去离子水各清洗 5 min,取出,烘干。

双阳极电沉积:配制 0.8 mol/L CuSO₄·5H₂O+1.1 mol/L H₂SO₄ 的酸性电镀液,置于电镀槽中。将预处理后的不锈钢纤维毡作为阴极置于电镀槽中间,尺寸相同的两个纯铜片作为阳极,分别放于不锈钢纤维毡两侧,阴阳两极相距 5 cm,在恒电流密度为 20 mA/cm² 的条件下电镀 30 min。电镀后,将样品取出,用乙醇、去离子水清洗,后置于 50 ℃ 烘箱中烘干。

双阴极电化学氧化:配制 1.0 mol/L 的 NaOH 水溶液。室温下,将电镀后的不锈钢纤维毡作为阳极,以两片尺寸相同的纯铜片作为双阴极,插入 500 mL 的 NaOH 水溶液中,阴阳两极间距 5 cm,恒电流密度为 10 mA/cm²,反应时间为 10 min。取出后清水冲洗,在 50 ℃ 环境下干燥 30 min。

1.3 性能表征

采用场发射扫描式电子显微镜观察电镀和氧化后的表面微观形貌。采用 X 射线衍射仪分析表面物相成分。室温下,采用 OCA 15Pro 型接触角测量系统表征制备表面的润湿性,以水滴、油滴在空气中的静态接触角、油在水下的接触角以及水滴在表面的铺展速度为对象进行表征。测量静态接触角时,滴加的液滴体积为 5 μL,每次测量取 3 个不同点的平均值。采用 Navitar 体式光学显微镜观察乳化油液滴尺寸。采用紫外可见分光光度计测量分离前后液体的透光率。

油水分离性能表征选用菜籽油水包油乳剂为分离测试液,根据分离前后水中含油量的变化,计算得到油水分离率 $S=[(C_0-C_1)/C_0] \times 100\%$, C_0 、 C_1 分别为分离前、后水中的菜籽油含量。水包油乳液配比为 $V_{\text{水}}:V_{\text{菜籽油}}=99:1$,每次的分离量为 20 mL,连续分离至油水分离率低于 95%,得到循环分离周期与分离效率。

2 结果与讨论

2.1 不锈钢纤维毡表面微纳粗糙结构构建

图 1 为不锈钢纤维毡(SSFF)电沉积-电化学氧化前后的 XRD 图谱,可以看出,不锈钢纤维毡经电沉积后产生的衍射峰均与立方晶系 Cu(JCPDS 卡片号 70-3039)匹配良好。同时,通过电化学氧化处理后,不锈钢纤维毡/铜(SSFF/Cu)样品的 XRD 图谱表明,新产生的衍射峰与正交相 Cu(OH)₂(JCPDS 卡片号 72-0140)相匹配,表明样品表面形成了 Cu(OH)₂ 纳米晶体,此时样品标记为不锈钢纤维毡/铜/Cu(OH)₂(SSFF/Cu/Cu(OH)₂)。

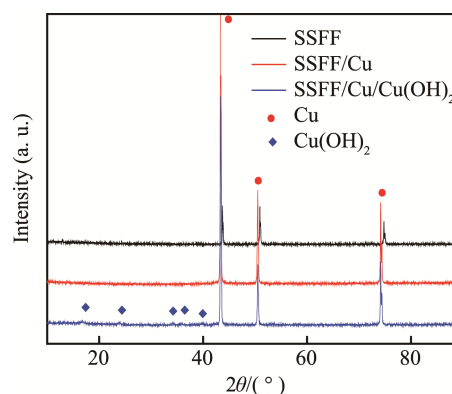


图 1 不同工艺处理后的不锈钢纤维毡 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of stainless steel fiber felts after different treatment

电沉积-电化学氧化处理前后不锈钢纤维毡微观形貌变化如图 2 所示。原始不锈钢纤维表面光滑,直径~10 μm,经压制高温烧结后形成孔径为 10~100 μm 的三维多孔结构(图 2a—b)。电镀处理过程中,由于电荷在多孔结构内部分布的不均匀性,使铜颗粒在纤维表面各处非均匀形核长大,从而形成了“串珠状”结构(图 2c)。图 2d 显示,铜颗粒直径约为 10~20 μm,显著增加了纤维的表面粗糙度。图 2e 为经电化学氧化处理后的 Cu(OH)₂ 纳米簇微观 SEM 照片,可观察到电化学氧化后的不锈钢毡表面粗糙,出现微米尺寸的凸起结构。对凸起结构进行放大,呈现出“绒毛”状的氢氧化铜纳米针及其团簇复合结构,单个团簇直径为 20~40 μm,团簇间距为 10~25 μm。“绒毛”团簇主要由纳米针组成,长度近 2 μm,尖端直径 0.1 μm,呈放射状(图 2e)。

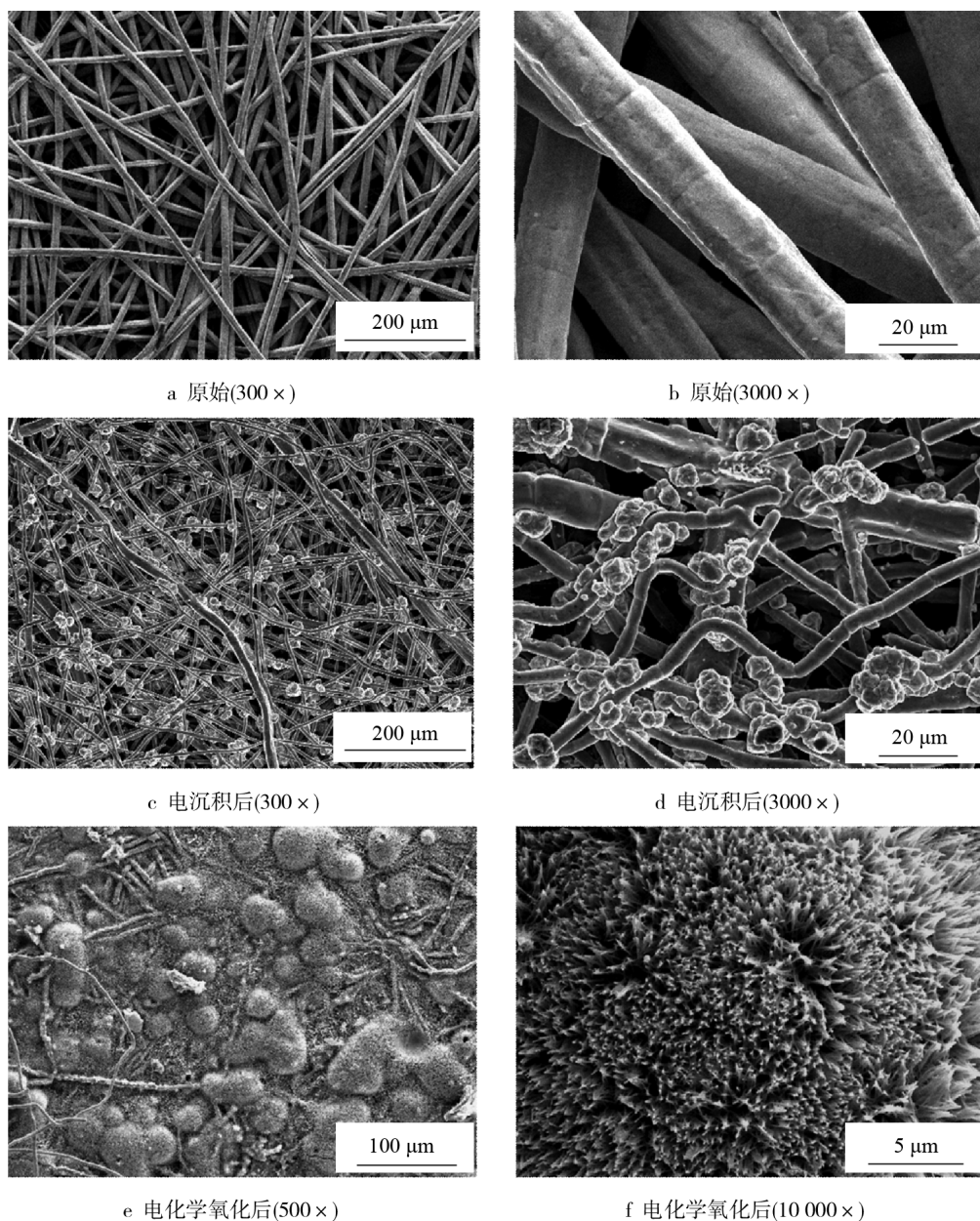


图 2 不锈钢纤维毡处理前后 SEM 照片

Fig.2 SEM images of stainless steel fiber felts before and after surface treatment: (a) initial fiber felt (300×), (b) initial fiber felt (3000×), (c) initial fiber felt after electrodeposition (300×), (d) initial fiber felt after electrodeposition (3000×), (e) initial fiber felt after electrochemical oxidation (500×), (f) initial fiber felt after electrochemical oxidation (10 000×)

2.2 不锈钢纤维毡表面润湿性

由图 3a 可知, 未处理的不锈钢纤维毡表面呈超疏水性, 表面水的静态接触角达 135° 。经电沉积-电化学氧化处理后, 不锈钢毡微纳复合表面在空气中同时呈超亲水性和超亲油性, 水和油的静态接触角均接近 0° (图 3b—c)。将具有微纳复合结构的不锈钢纤维毡置于水下, 由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针的本征亲水性, 使得该表面与水接触时, 水会首先迅速进入微纳粗糙结构中, 形成一层稳定的水膜, 再将油滴 (三氯甲烷, CHCl_3) 滴

在该不锈钢毡表面后, 由于受到微纳粗糙结构中水膜的阻隔, 油滴无法透过水膜渗入到纤维毡表面微纳结构。同时, 由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针构建的微纳粗糙二元结构, 增加了表面粗糙度, 极大降低了固液接触面积, 此时呈现典型的 Cassie 模型润湿状态, 从而表现出优异的超亲水/水下超疏油性, 该水下油的接触角为 $(161 \pm 2.1)^\circ$, 如图 3d 所示。图 3e 显示了水滴在超亲水不锈钢纤维毡粗糙表面的动态润湿过程, 水滴接触表面后迅速铺展至完全润湿, 时间仅需 12 ms, 这说明所制得的表面具有极其优异的超亲水性能。

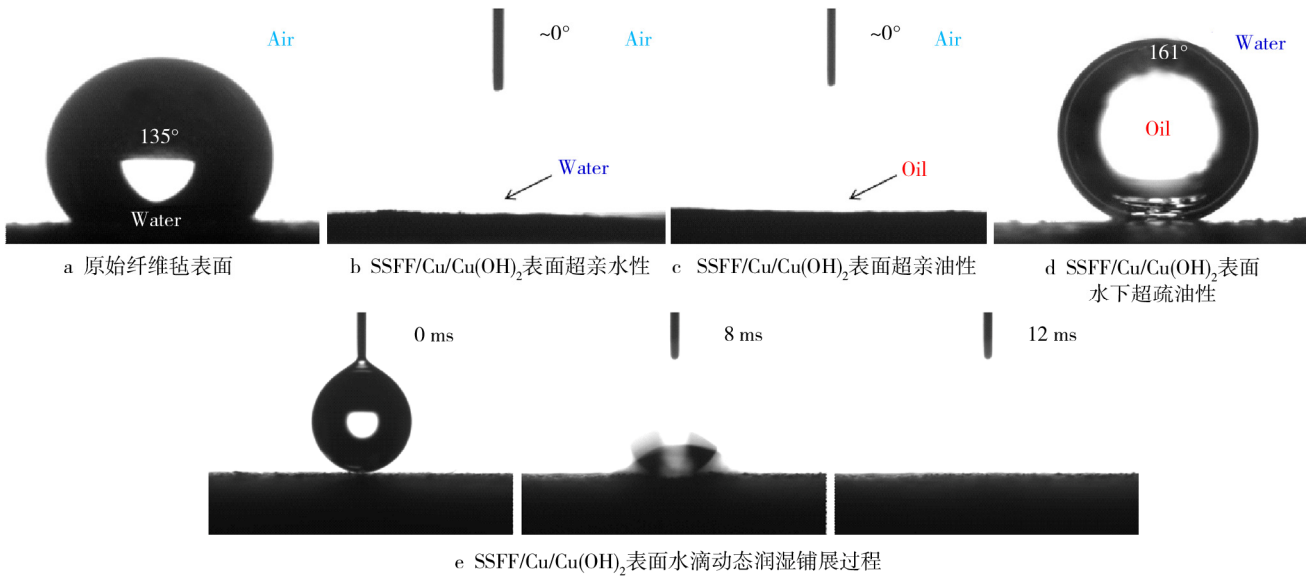


图 3 不同不锈钢纤维毡表面润湿性

Fig.3 Wettability of different stainless steel fiber felt surfaces: (a) initial fiber felt surface, (b) superhydrophilic SSFF/Cu/Cu(OH)₂ surface, (c) superoleophilic SSFF/Cu/Cu(OH)₂ surface, (d) underwater superoleophobic SSFF/Cu/Cu(OH)₂ surface, (e) dynamic wetting and spreading process of a water droplet on SSFF/Cu/Cu(OH)₂ surface

2.3 油水分离性能

采用自制的油水分离测试平台进行油水分离测试，以样品油水分离率、循环使用周期等油水分离相

关特征参数进行表征。将 SSFF/Cu/Cu(OH)₂ 样品用水预润湿后，安装在自制的油水分离装置中，将水包油乳液从分离装置的上端口倒入（图 4a 所示），水在重力作用下渗透过 SSFF/Cu/Cu(OH)₂ 滤膜，进入到分离

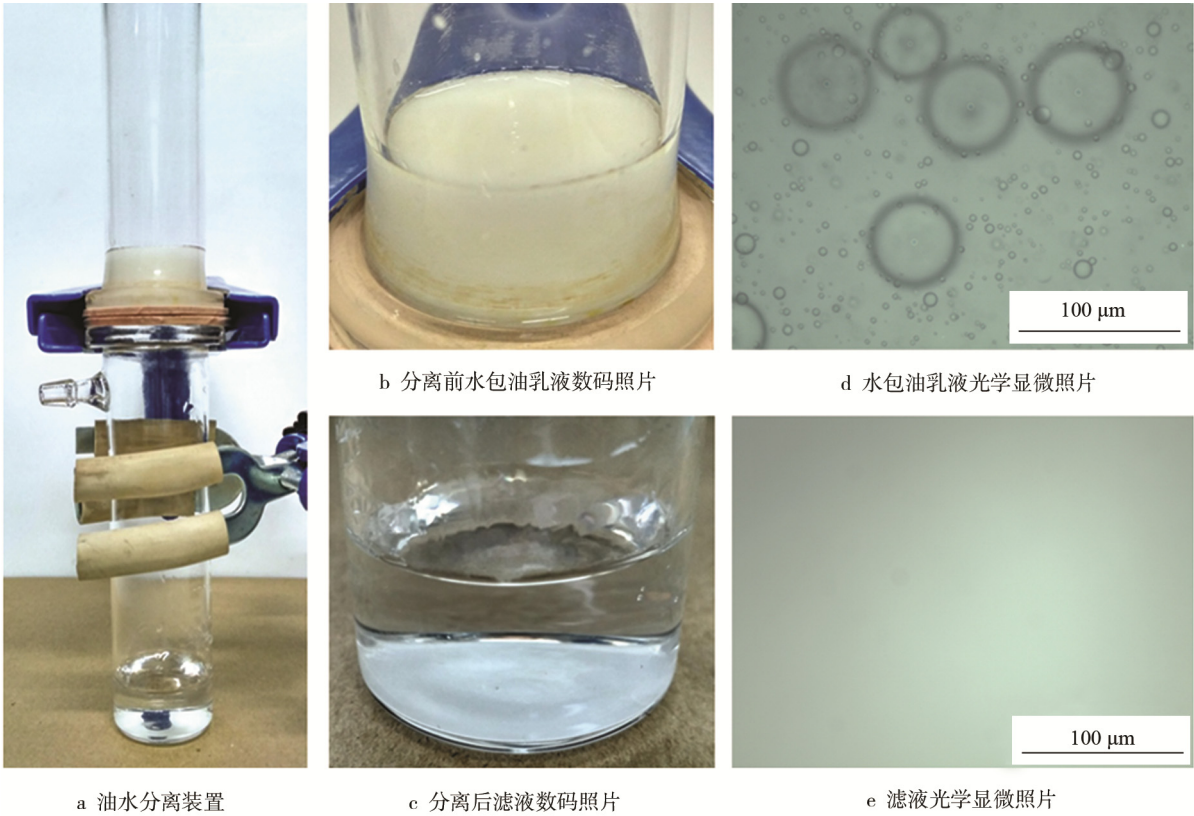


图 4 SSFF/Cu/Cu(OH)₂ 不锈钢纤维毡的油水分离

Fig. 4 Oil/water separation of as-prepared SSFF/Cu/Cu(OH)₂ stainless steel fiber felts (a) Oil-water separation device, (b) digital photograph of oil-in-water emulsion before separation, (c) digital photograph of separated filtrate, (d) optical micrograph of oil-in-water emulsion, (e) optical micrograph of filtrate

装置的下端,得到澄清滤液,而乳液中的油滴由于样品的水下超疏油性被截留在滤膜上方。这主要源于不锈钢纤维毡内部错综复杂的交织结构,其孔隙率高,孔径细小,过滤精度约为 $5\ \mu\text{m}$,这对液滴具有较好的截留效果。同时,纤维毡表面经电沉积-电化学氧化后,生成绒毛状 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针,并在其表面及内部构建粗糙结构,进一步使纤维毡孔径减小至亚微米-纳米级,增加了液滴通路,增强了液体截留能力。而亲水性的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针改变了原始不锈钢纤维毡表面的润湿性,使其从疏水亲油变为超亲水/水下超疏油,因此大大提高了不锈钢纤维毡对油水乳液的分离效率,实现了油和水的分离。图 4d—e 为分离前后菜籽乳化油中油滴的光学显微照片,滤前油滴尺寸呈几微米到几十微米,大多数在几微米到十几微米的范围,小油滴尺寸分布均匀,经油水分离装置过滤后,没有观察到油滴的存在,表明水包油乳液中的油滴已被 $\text{SSFF}/\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ 截留,超亲水/水下超疏油 $\text{SSFF}/\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ 表面表现出良好的油水乳液分离适用性。

图 5 为分离前后水包油乳液的紫外可见光透光率,在波长为 $400\sim 800\ \text{nm}$ 的范围内,分离前乳液的透光率接近于 0,表明所配制的菜籽油乳液几乎不透光,乳化程度非常高。分离后的滤液的透光率 $>98\%$,相较于分离前的乳液,滤液的透光率得到了极大的提高,宏观上为清澈透明状(图 4c),说明样品超亲水/水下超疏油 $\text{SSFF}/\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可较为彻底地分离该水包油乳化油,显示出了优异的乳化油油水分离特性。

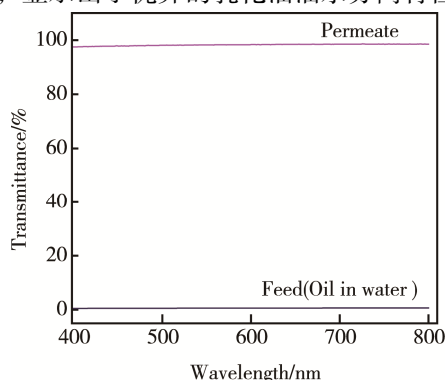


图 5 水包油乳液分离前后透光率

Fig.5 UV-Vis light transmittance of oil-in-water emulsion before and after separation

为了进一步探究超亲水/水下超疏油 $\text{SSFF}/\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的结构稳定性及耐久性,对样品进行了连续分离测试,每次分离水包油乳液 $20\ \text{mL}$,记录循环分离次数并计算每一次的分离效率。由图 6 可知,重复 8 次分离测试后,油水分离效率依然保持在 99% 以上,未呈现出明显的衰减趋势,表现出良好的耐久性和结构稳定性。每次分离测试完毕,只需将样品用水简单冲洗,即可进行下一次测试。

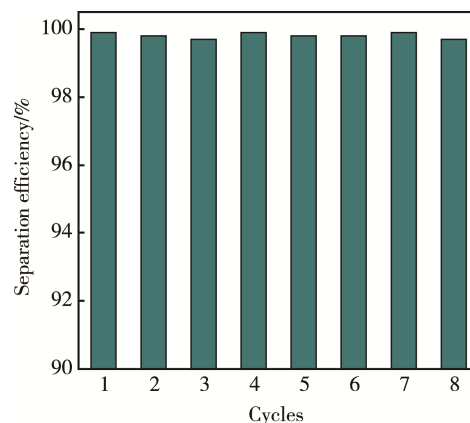


图 6 循环油水分离效率

Fig.6 Separation efficiency of recycling oil-water separation

3 结论

1) 先后通过双阳极电化学沉积和双阴极电化学氧化的方法,在不锈钢纤维毡表面构建了多孔微纳米复合结构,不但显著增加了金属基底的粗糙度,获得了超亲水/水下超疏油特性,而且有效缩小了孔径,获得了多孔微纳米复合结构。

2) 油水分离实验表明,超浸润不锈钢纤维毡可以高效地分离水包油乳液,分离效率高达 99% ,且耐久性好,分离透过液的透光率在 98% 以上,表明有效去除了水中的乳化油。

3) 该制备方法简单,无需复杂设备和进一步的化学改性,即可获得超亲水/水下超疏油特性,且成本低、安全环保、耗时短。

参考文献:

- [1] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. A Superhydrophobic and Superoleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(15): 2012-2014.
- [2] ZHANG L, WU J J, WANG Y X, et al. Combination of Bioinspiration: A General Route to Superhydrophobic Particles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 9879-9881.
- [3] CHEN Y N, LIU N, CAO Y Z, et al. Fabrication of Silica Nanospheres Coated Membranes: towards the Effective Separation of Oil-in-Water Emulsion in Extremely Acidic and Concentrated Salty Environments[J]. *Scientific Reports*, 2016, (6): 32540.
- [4] SUN H X, ZHU Z Q, LIANG W Q, et al. Reduced Graphene Oxide-coated Cottons for Selective Absorption of Organic Solvents and Oils from Water[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(58): 30587-30591.
- [5] LI J J, ZHOU Y N, LUO Z H. Smart Fiber Membrane for pH-induced Oil/Water Separation[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(35): 19643-19650.

- [6] ZHOU X Y, ZHANG Z Z, XU X H, et al. Robust and Durable Superhydrophobic Cotton Fabrics for Oil/Water Separation[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7208-7214.
- [7] GEISLER A, LOYAL F, BIESALSKI M, et al. Thermo-responsive Superhydrophobic Paper Using Nanostructured Cellulose Stearoyl Ester[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 357-366.
- [8] AN Q, ZHANG Y H, LV K K, et al. A Facile Method to Fabricate Functionally Integrated Devices for Oil/Water Separation[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(10): 4553-4558.
- [9] ZHU Q, PAN Q M. Mussel-inspired Direct Immobilization of Nanoparticles and Application for Oil-Water Separation[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(2): 1402-1409.
- [10] ZHAO F, LIU L, MA F, et al. Candle Soot Coated Nickel Foam for Facile Water and Oil Mixture Separation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(14): 7132.
- [11] JU G N, CHENG M J, SHI F. A pH-responsive Smart Surface for the Continuous Separation of Oil/Water/Oil Ternary Mixtures[J]. *Npg Asia Materials*, 2014(6): 111.
- [12] SONG J L, LU Y, LUO J, et al. Barrel-shaped Oil Skimmer Designed for Collection of Oil from Spills[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015(2): 150035015.
- [13] JIN X, SHI B Q, ZHENG L C, et al. Bio-inspired Multifunctional Metallic Foams through the Fusion of Different Biological Solutions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18): 2721-2726.
- [14] ZANG D M, WU C X, ZHU R W, et al. Porous Copper Surfaces with Improved Superhydrophobicity under Oil and Their Application in Oil Separation and Capture from Water[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(75): 8410-8412.
- [15] XUE C H, MA J Z. Long-lived Superhydrophobic Surfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(13): 4146-4161.
- [16] CHU Z L, FENG Y J, SEEGER S. Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(8): 2328-2338.
- [17] XUE Z X, WANG S T, LIN L, et al. A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-coated Mesh for Oil/Water Separation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4270-4273.
- [18] YANG J, ZHANG Z Z, XU X H, et al. Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 2834-2837.
- [19] LI J, LI D M, YANG Y X, et al. A Prewetting Induced Underwater Superoleophobic or Underoil (Super) hydrophobic Waste Potato Residue-coated Mesh for Selective Efficient Oil/Water Separation[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(2): 541-549.
- [20] WANG G, HE Y, WANG H, et al. A Cellulose Sponge with Robust Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Highly Effective Oil/Water Separation[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(5): 3093-3099.
- [21] YANG H C, ZHONG W W, HOU J W, et al. Janus Hollow Fiber Membrane with a Mussel-inspired Coating on the Lumen Surface for Direct Contact Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 1-7.
- [22] 章雯, 张爽, 张友法, 等. 泡沫铜纳米针超疏水表面电化学构建技术及其油水分离特性[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2015(1): 69-73.
ZHANG Wen, ZHANG Shuang, ZHANG You-fa, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Porous Copper by Electrochemical Oxidation and Its Performance in Oil-Water Separation[J]. *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*, 2015(1): 69-73.
- [23] 赵欢, 吕晓璇, 周圣文, 等. 金属防护用超疏水表面主要制备方法及应用研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(12): 49-55.
ZHAO H, LYU X X, ZHOU S W, et al. Research Progress in the Preparation Methods and Applications of the Superhydrophobic Surface for Metal Protection [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(12): 49-55.