

# 超疏水泡沫铜的制备及油水分离应用研究

曹琨, 胡玲寓, 刘春淼, 刘欣岚, 杨燕秋

(内江师范学院 化学化工学院, 四川 内江 641100)

**摘 要:** **目的** 对泡沫铜进行超疏水改性, 用于油水混合物的分离。**方法** 以泡沫铜为基底, 通过沉积法构筑花簇状 ZnO 晶体微纳米尺度的粗糙结构表面, 并用十八烷基三乙氧基硅烷进行修饰, 制备具有超疏水性能的泡沫铜。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、接触角测定仪表征超疏水泡沫铜的表面形貌、化学组成以及浸润性能, 同时研究了其在油水分离中的应用效果。**结果** 所制备的泡沫铜具有超疏水表面, 接触角为  $150^\circ$ , 对不同油水混合物的分离效率达到 95% 以上, 且具有良好的耐机械摩擦性。通过调节油水混合物酸碱性, 超疏水泡沫铜对酸性和碱性油水混合物分离效率略有降低, 经过 30 次连续分离, 分离效率无明显降低, 接触角仍保持在  $130^\circ$  以上, 具有良好的耐久性。**结论** 通过原位沉积法在泡沫铜表面制备出 ZnO 晶体, 并利用低表面能硅烷进行修饰, 所得超疏水泡沫铜能够有效地分离不同种类的油水混合物, 经历循环分离, 效率无明显降低, 对于油水混合物的大规模分离具有潜在的应用价值。

**关键词:** 泡沫铜; 超疏水; 油水分离; 沉积; 氧化锌; 硅烷

中图分类号: TG146.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)08-0071-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.011

## Fabrication of Super-hydrophobic Copper Foam and Its Application in Oil-Water Separation

CAO Kun, HU Ling-yu, LIU Chun-miao, LIU Xin-lan, YANG Yan-qiu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare a superhydrophobic copper foam for oil/water separation. Nanoscale rough structure surfaces were prepared based upon in-situ growth of ZnO crystals on copper foam surfaces in deposition method. Then a superhydrophobic copper foam was fabricated by modifying the surface with triethoxyoctadecylsilane. Surface morphology, chemical composition and wetting behavior of the copper foam were characterized by SEM, XRD and contact angle tester. The fabricated copper foam had superhydrophobic surface with water contact angle of about  $150^\circ$ , and separation efficiency on different oil-water mixtures was over 95%. Furthermore, the superhydrophobic copper foam showed excellent mechanical abrasion resistance. Separation efficiency of the superhydrophobic copper foam on acidic or alkaline oil-water mixtures was slightly decreased by adjusting alkalinity or acidity of oil-water mixtures. After continuous separation for 30 cycles, separation efficiency was not significantly decreased, and water contact angle was still over  $130^\circ$ , and good durability was acquired. ZnO crystals can be prepared on the surface of copper foam in the method of in-situ deposition and modified by low surface energy silane. The fabricated superhydrophobic copper foam can separate various oil/water mixtures effectively, and separation efficiency slightly

收稿日期: 2018-01-26; 修订日期: 2018-03-27

Received: 2018-01-26; Revised: 2018-03-27

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (17ZA0220); 内江师范学院博士科研启动基金 (15B13); 大学生创新创业计划项目 (X2018001)

**Fund:** Supported by the Key Foundation of Sichuan Province Education Department (17ZA0220), Initial Scientific Research Foundation of Neijiang Normal University (15B13) and Student's Platform for Innovation and Entrepreneurship Training Program (X2018001)

作者简介: 曹琨 (1984—), 男, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。

**Biography:** CAO Kun (1984—), Male, Associate professor, Research focus: materials surface modification.

after cyclic separation. The modified copper foam is of potential application value to large-scale separation of oil/water mixtures.

**KEY WORDS:** copper foam; superhydrophobicity; oil-water separation; deposition; ZnO; silane

随着经济和社会的发展,含油废水的排放量急剧增加,对生态环境的威胁和破坏日益严重,因此,油水分离势在必行<sup>[1-5]</sup>。传统的除油方法包括:原位燃烧<sup>[6]</sup>、重力分离<sup>[7]</sup>、气浮<sup>[8]</sup>、混凝絮凝<sup>[9]</sup>、生物分解<sup>[10]</sup>以及吸附<sup>[11]</sup>等方法。但是这些方法由于成本高,设备复杂,分离效率低,产生次生污染物等问题,其应用受到诸多限制。受到自然界生物自身特性的启发<sup>[12,13]</sup>,研究者们制备出粗糙表面和低表面能的超润湿材料,并成功应用于油水混合物的分离<sup>[14,15]</sup>。

由于其分离效率高、可选择性分离、优异的循环性能和环境友好等特点,超润湿材料已成为油水分离领域的一个研究热点。油水分离材料主要分为三类:第一种为“除油”型材料<sup>[16-18]</sup>,通过超疏水/超亲油表面,过滤或选择性地吸附油类<sup>[19]</sup>;第二种为“除水”型材料,通过超亲水/超疏油特性,过滤或者选择性地吸附水性液体<sup>[20]</sup>;第三类为智能分离材料<sup>[21-24]</sup>。基于以上三种处理方法,金属网、多孔的海绵材料、织物、含氟聚合物、凝胶和纳米粒子等多种材料已成功应用于油水分离。在众多分离材料中,三维(3D)多孔材料<sup>[25]</sup>,由于其比表面积大、重量轻、孔隙结构发达、强度高、成本低、制备工艺简单等诸多优点,引起了极大的关注。

与三维多孔有机材料相比<sup>[26]</sup>,三维多孔金属材料<sup>[27]</sup>在油水分离后不需要通过机械处理吸收油或水,在工业化含油废水的连续分离处理中具有广泛的应用前景。Cao等<sup>[28]</sup>通过电沉积法,在铜网表面制备出一层具有微纳结构的沉积膜,然后用聚多巴胺和硫醇对电沉积处理后的铜网进行表面修饰,对硅油水混合物进行分离,分离效率超过90%以上。Xue等<sup>[29]</sup>通过光引发聚合,在不锈钢网表面制备出微纳结构聚丙烯酰胺水凝胶膜,并赋予不锈钢网水下超疏油性,不同油性物质在其表面的接触角均大于150°。

本文以泡沫铜为基体,通过沉积法制备微纳尺度的ZnO粗糙表面,并利用低表面能物质十八烷基三乙氧基硅烷对粗糙泡沫铜表面进行修饰,制备出具有超疏水性能的泡沫铜,并研究了机械摩擦、混合物pH值以及连续分离对超疏水泡沫铜油水分离性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 超疏水泡沫铜的制备

将泡沫铜切割成边长为2 cm的正方形,依次在蒸馏水、乙醇中超声清洗10 min,然后将其浸没于10% HCl溶液中10 s,取出,用蒸馏水冲洗至中性,

氮气吹干,备用。将20 mL 0.5 mol/L的六水合硝酸锌溶液缓慢滴加到20 mL浓度为4 mol/L的KOH中,制备[Zn(OH)<sub>4</sub>]溶液。将预处理后的泡沫铜置于40 mL Zn(OH)<sub>4</sub>溶液中,35 °C静置8 h,取出并用蒸馏水冲洗,晾干、备用。将处理好的泡沫铜放入十八烷基三乙氧基硅烷(OTS)和正己烷混合溶液中(OTS在正己烷溶液中浓度为1 mol/L)浸泡2 h,取出后在120 °C下烘干,获得超疏水泡沫铜。

### 1.2 样品的表征及测试

利用DX-2700型X射线衍射仪、TEDCAN VEGA 3 SBH型扫描电子显微镜对所得超疏水泡沫铜的组成、表观形貌进行表征。利用JC2000C型接触角测量仪测定样品对水的润湿性,每个样品分别测试3个不同的位置后求平均值。

### 1.3 耐磨性测试

分离材料在运输、安装和使用过程中不可避免地会产生摩擦,因此材料耐磨性是一项重要性能。超疏水泡沫铜的耐磨性通过砂纸打磨来测定。将泡沫铜置于200#砂纸上,上面放置200 g砝码,推动泡沫铜行进15 cm作为一个循环,如图1所示。分别在第5、10、15、20、30、40个循环后进行接触角测试。

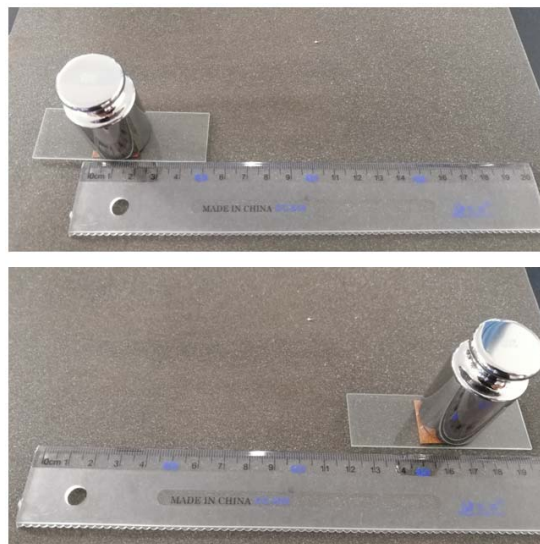


图1 超疏水泡沫铜耐磨性实验

Fig.1 Sandpaper abrasion test on superhydrophobic copper foam

### 1.4 油水分离性能测试

溶有亚甲基蓝的蒸馏水、10%盐酸溶液、10%氢氧化钠溶液分别作为中性、酸性和碱性水相,溶有油红O的正己烷、氯仿溶液、柴油、汽油、橄榄油分

别作为油相,按体积比 1:1 混合成油水混合物。将制备好的超疏水泡沫铜置于烧杯上,油水混合物缓慢倒在泡沫铜上,通过重力进行分离。分离效率通过公式(1)进行计算。

$$\eta = V_{\text{after}} / V_{\text{before}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为油水分离效率;  $V_{\text{before}}$  和  $V_{\text{after}}$  分别为分离前后油溶液的体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌及组成

图 2 为处理后泡沫铜的微观形貌图。从图中可以看出, ZnO 晶体呈花簇状在铜表面紧密分布,每一簇 ZnO 晶体尺寸在 10  $\mu\text{m}$  左右。ZnO 晶须的长度在 2~3  $\mu\text{m}$ , 直径为 50~200 nm, 这说明处理后的泡沫铜表面同时具有微米及纳米尺度的微观结构。

图 3 为泡沫铜表面结构的 XRD 图。从图中可以

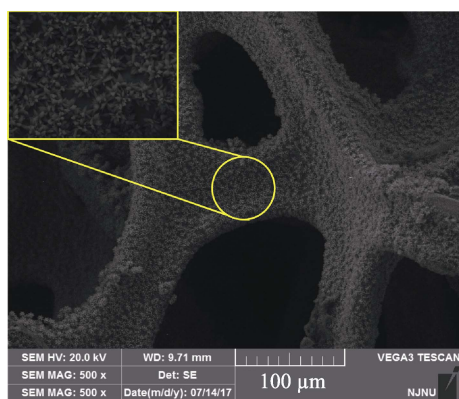


图 2 超疏水泡沫铜表面微观形貌

Fig.2 SEM micrograph of superhydrophobic copper foam

看出,最强最尖峰为基底铜的衍射峰(111 晶面),次强峰也为铜的衍射峰(200 晶面),这与立方铜晶图(JCPDS 85-1326)的衍射峰相吻合,其余衍射峰能够与六方 ZnO 晶图(JCPDS 36-1451)的晶体衍射峰相对应。此外,没有检测到其他杂质的特征峰,这说明在泡沫铜弯曲粗糙的表面上成功制备出了紧密排列的 ZnO 晶体纳米簇。

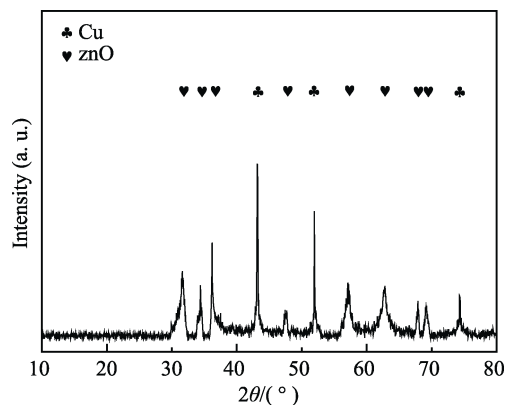


图 3 超疏水泡沫铜表面结构 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of superhydrophobic copper foam

### 2.2 接触角测定

材料表面的润湿性能通过水接触角来进行测定,如图 4 所示。未处理泡沫铜表面的接触角几乎为  $0^\circ$  (图 4a),水滴滴上后迅速渗透过去。处理后的泡沫铜表面具有超疏水的特性,水接触角为  $(150 \pm 0.5)^\circ$  (图 4b)。分别将水滴和油滴滴在处理后的泡沫铜的表面,油滴迅速渗透过去,水滴在泡沫铜的表面呈球形(图 4c)。通过上述实验结果说明,处理后的泡沫铜能够作为分离材料实现油水分离。

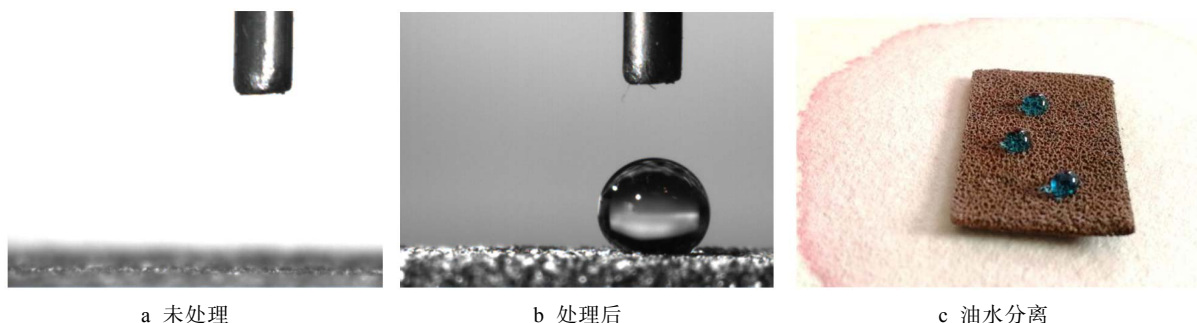


图 4 接触角测试及油水分离现象

Fig.4 Contact angle measurements: a) unmodified copper foam, b) modified copper foam, c) water (blue)-oil (red) separation

### 2.3 耐磨性测定

图 5 为不同摩擦周期后的接触角数据。从图中可以看出,接触角的范围在  $130^\circ \sim 138^\circ$  之间,材料仍保持一定的疏水性能。这是由于机械摩擦虽然会对超疏水泡沫铜表面层有一定的破坏,但是对泡沫铜的内部结构没有造成破坏。

### 2.4 油水分离性能

超疏水泡沫铜对一系列油水混合物的分离能力如图 6 所示,分离效率均在 95% 以上,说明此方法制备的超疏水泡沫铜对不同的油水混合物均有较好的适用性。除此之外,超疏水泡沫铜的耐酸碱性也是一项重要指标。实验室用 10% 盐酸和 10% 氢氧化钠分别

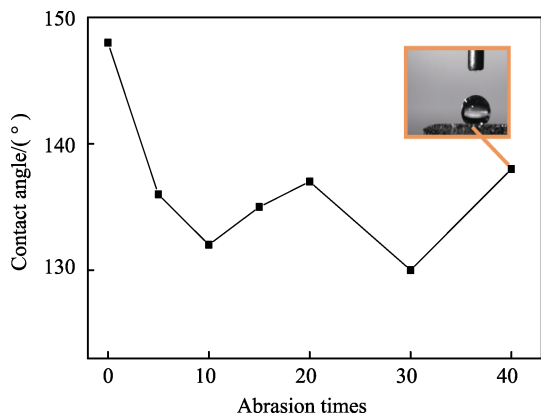


图5 摩擦对接触角的影响  
Fig.5 Effects of abrasion on contact angle

代替蒸馏水,与正己烷体积比 1:1 混合,配制成酸性和碱性油水混合物,来考察超疏水泡沫铜的耐酸碱性(见图 7)。可以看出,对于酸、碱性油水混合物,分离效率虽然略有降低,但仍保持在 95%以上,从而说明通过本实验方法制备的超疏水泡沫铜具有良好的耐酸碱性。

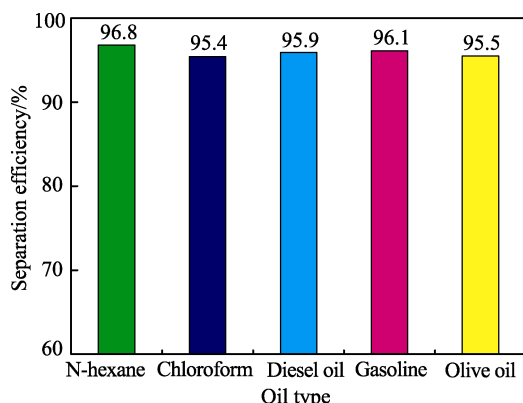


图6 不同油水混合物的分离效率  
Fig.6 Separation efficiency of different oil-water mixtures

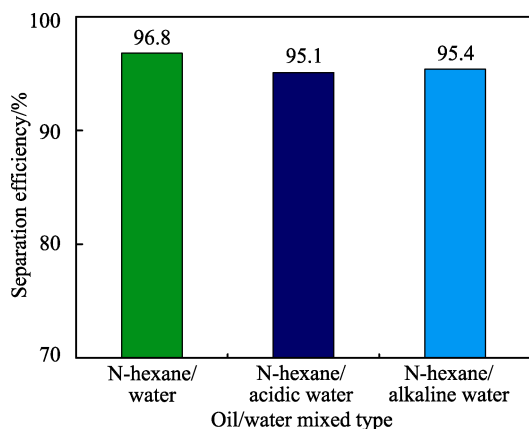


图7 不同酸碱性的油水混合物的分离效率  
Fig.7 Separation efficiency of oil-water mixture of different alkalinity or acidity

在需要进行连续分离的情况下,分离材料的耐久性是一个重要性能。图 8 以正己烷/水为例,研究了

连续分离次数对分离效率的影响,可以看出,经过 30 次循环分离,分离效率仍维持在 95%以上,而电镜照片(图 9)中也可以看出,经过 30 次循环,泡沫铜表面仍保持较完整的微观结构,没有受到破坏。

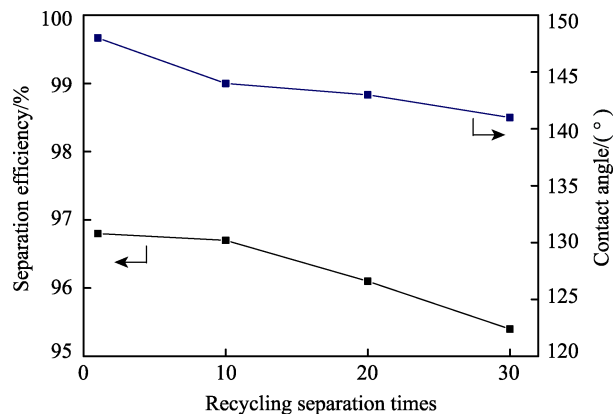


图8 连续分离效率曲线  
Fig.8 Curves of continuous separation efficiency

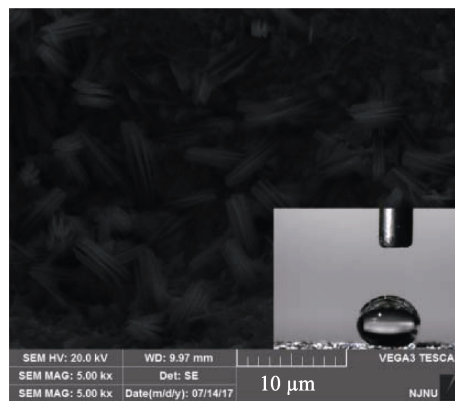


图9 连续分离后超疏水泡沫铜表面的微观形貌  
Fig.9 Microscopic morphology of copper foam surface after continuous separation

## 2.5 油水分离机理

为了更好地理解超疏水泡沫铜对油、水的润湿行为,从机理上探究了超疏水改性对泡沫铜润湿性能的影响。如图 10a、10b 所示,当液体在金属网表面时,油性物质在重力作用下迅速穿过亲油网格,润湿另一边,而水由于排斥力会保留,从而达到油水混合物的分离。这个过程也是 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变的过程。一般来说,具有微纳米结构的泡沫铜薄膜可以有效地阻止液体自发地从 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变。

为了进一步描述改性泡沫铜的油水分离机理,用图 10c、10d 中的模型进行说明。液体要渗透过网孔,润湿泡沫铜表面,那么泡沫铜的特殊多孔结构和粗糙结构对液体渗透性起着至关重要的作用。根据杨氏方程<sup>[30,31]</sup>

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{LV}}{R} = -\frac{C\gamma_{LV}\cos\theta}{A}$$

( $\gamma_{LV}$  是气液(油/水)界面张力,  $\theta$  为水或油在改性泡沫铜表面的接触角,  $R$  为曲率半径,  $C$  表示粗糙的网状结构的孔隙周长,  $A$



为网状孔隙的横截面积)可以看出,对一定型号的泡沫铜材料,孔径为定值, $\Delta p$ 只与 $\theta$ 有关。当泡沫铜表面呈现超疏水性,则接触角 $\theta > 90^\circ$ (如图 10c 显示), $\Delta p > 0$ (负的毛细管效应),水不能透过改性泡沫铜,只有施加额外压力才会使水透过。如果改性泡沫铜是

亲油的,接触角 $\theta < 90^\circ$ (如图 10d 所示),则 $\Delta p < 0$ ,在毛细作用下,油性物质将轻易穿过泡沫铜的孔隙。此外,分离过程中,油被吸附在粗糙泡沫铜结构中,导致水与泡沫铜之间的斥力增大。因此,改进后的网咯可以有效地分离油和水的混合物。

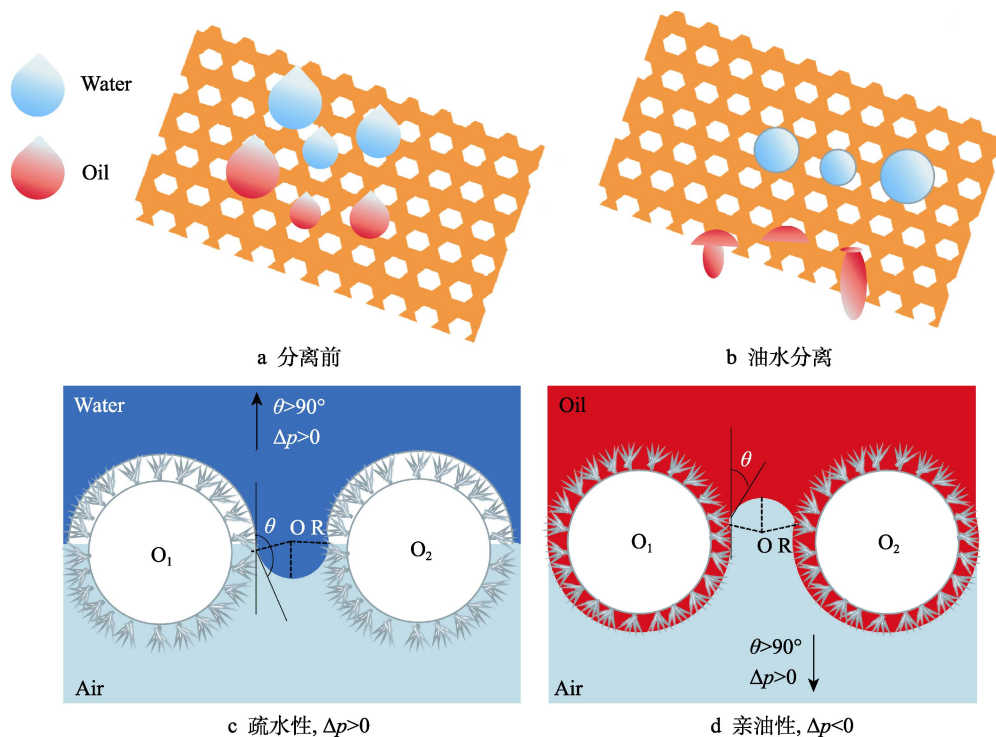


图 10 油水分离机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of oil-water separation mechanism: a) before separation, b) separation of oil and water, c) superhydrophobic and  $\Delta p > 0$ , d) oleophilic and  $\Delta p < 0$

泡沫铜表面生长的 ZnO 晶体呈花簇状,形成了一种上天下小的倒圆锥结构,这种结构与铜表面接触面积小,结合力相对较弱,在连续分离过程中,ZnO 晶体簇受到一定破坏而剥落,从而造成分离效率有所下降。

### 3 结论

1) 通过沉积法在泡沫铜表面制备出花簇状 ZnO 晶体,赋予泡沫铜微纳尺度的粗糙表面,并获得良好的超疏水性能( $150^\circ$ ),且经过 40 次循环打磨,仍具有良好的疏水性能。

2) 将超疏水泡沫铜用于油水分离材料,对不同油水混合物的分离效率均在 95%以上。

3) 在酸、碱性环境下分离效率降低不明显,具有良好的耐酸碱性能。

4) 经过 30 次连续分离,分离效率仍在 95%以上,说明该超疏水泡沫铜具有良好的耐久性。

### 参考文献:

[1] LEE M W, AN S, LATTHE S S, et al. Electrospun poly-

styrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil[J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 10597-10604.

[2] LI H, LI T S, LIU Q Z. ZnO nanorod array coated mesh film for the separation of water and oil[J]. Nanoscale research letters, 2013, 8: 1-6.

[3] ZHANG S Y, LU F, TAO L, et al. Bio-inspired anti-oilfouling chitosan-coated mesh for oil/water separation suitable for broad pH range and hypersaline environments[J]. Applied materials & interfaces, 2013, 5: 11971-11976.

[4] HAYASE G, KANAMORI K, FUKUCHI M, et al. Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water[J]. Angewandte chemie international edition, 2013, 52: 1986-1989.

[5] WANG F G, LEI S, XUE M S, et al. Superhydrophobic and superoleophilic miniature device for the collection of oil from water surfaces[J]. Journal of physical chemistry C, 2014, 118: 6344-6351.

[6] SCHAUM J, COHEN M, PERRY S, et al. Screening level assessment of risks due to dioxin emissions from burning

- oil from the BP deepwater horizon gulf of mexico spill[J]. Environmental science & technology, 2010, 44: 9383-9389.
- [7] 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: 2012-2014.
- [8] AI-SHAMRANI A A, JAMES A, XIAO H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation[J]. Water research, 2002, 36: 1503-1512.
- [9] KANG W L, GUO L M, FAN H M, et al. Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2012, 81: 177-181.
- [10] BOOPATHY R, SHIELDS S, NUNNA S. Biodegradation of crude oil from the BP oil spill in the marsh sediments of southeast louisiana USA[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2012, 167: 1560-1568.
- [11] WEI Q F, MATHER R R, FOTHERINGHAM A F, et al. Evaluation of polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery[J]. Marine pollution bulletin, 2003, 46: 780-783.
- [12] JIANG L, ZHAO Y, ZHAI J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. Angewandte chemie international edition, 2004, 43: 4338-4341.
- [13] WANG B, ZHANG Y B, LIANG W X, et al. A simple route to transform normal hydrophilic cloth into a superhydrophobic-superhydrophilic hybrid surface[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2: 7845-7852.
- [14] HUANG J Y, LI S H, GE M Z, et al. Robust superhydrophobic  $\text{TiO}_2$ @fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation[J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3: 2825-2832.
- [15] 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: 8410-8412.
- [16] XUE C H, JI P T, ZHANG P, et al. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic textiles for oil-water separation[J]. Applied surface science, 2013, 284: 464-471.
- [17] PATOWARY M, ANANTHAKRISHNAN R, PATHAK K. Chemical modification of hygroscopic magnesium carbonate into superhydrophobic and oleophilic sorbent suitable for removal of oil spill in water[J]. Applied surface science, 2014, 320: 294-300.
- [18] SHI Y L, YANG W, FENG X J, et al. Fabrication of Superhydrophobic-superoleophilic copper mesh via thermal oxidation and its application in oil-water separation[J]. Applied surface science, 2016, 367: 493-499.
- [19] CHAUDHARY J P, VADODARIYA N, NATARAJ S K, et al. Chitosan-based aerogel membrane for robust oil-in-water emulsion separation[J]. Applied materials & interfaces, 2015, 7: 24957-24962.
- [20] 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: 1-6.
- [21] XU Z G, ZHAO Y, WANG H X, et al. Fluorine-free superhydrophobic coatings with pH-induced wettability transition for controllable oil-water separation[J]. Applied materials & interfaces, 2016, 8: 5661-5667.
- [22] LI J J, ZHOU Y N, LUO Z H. Smart fiber membrane for pH-induced oil/water separation[J]. Applied materials & interfaces, 2015, 7: 19643-19650.
- [23] SANG Y C, ALBADARIN A B, AL-MUHTASEB A H, et al. Properties of superhydrophobic copper and stainless steel meshes: Applications in controllable water permeation and organic solvents/water separation[J]. Applied surface science, 2015, 335: 107-114.
- [24] LUO Z Y, CHEN K X, WANG J H, et al. Hierarchical nanoparticle-induced superhydrophilic and under-water superoleophobic Cu foam with ultrahigh water permeability for effective oil/water separation[J]. Journal of materials chemistry A, 2016, 4: 10566-10574.
- [25] ZHU Q, PAN Q M. Mussel-inspired direct immobilization of nanoparticles and application for oil-water separation[J]. ACS nano, 2014, 8: 1402-1409.
- [26] GAO X, ZHOU J Y, DU R, et al. Robust superhydrophobic foam: A graphdiyne-based hierarchical architecture for oil/water separation[J]. Advanced materials, 2016, 28: 168-173.
- [27] GAO R, LIU Q, WANG J, et al. Construction of superhydrophobic and superoleophilic nickel foam for separation of water and oil mixture[J]. Applied surface science, 2014, 289: 417-424.
- [28] CAO H J, GU W H, FU J Y, et al. Preparation of superhydrophobic/oleophilic copper mesh for oil-water separation[J]. Applied surface science, 2017, 412: 599-605.
- [29] 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: 4270-4273.
- [30] LI J, KANG R, ZHANG Y, et al. Facile fabrication of superhydrophobic meshes with different water adhesion and their influence on oil/water separation[J]. RSC advances, 2016, 6: 90824-90830.
- [31] GUO Z, ZHENG X, TIAN D, et al. Photoelectric cooperative patterning of liquid permeation on the micro/nano hierarchically structured mesh film with low adhesion[J]. Nanoscale, 2014, 6: 12822-12827.