

用于油水分离的超疏水-超亲油沙子的 制备及其性能

杨福生, 任永忠, 张振宇, 火灿, 马乐

(兰州工业学院, 兰州 730050)

摘 要: **目的** 对沙漠中的沙子进行表面改性并将其应用于油水混合物的分离。**方法** 以沙子为基底, 利用层层自组合法构筑纳米银粗糙结构表面, 再经十二烷基硫醇修饰后, 显示出超疏水-超亲油特性。采用低真空扫描电子显微镜、接触角测定仪, 分别表征超疏水-超亲油沙子的表面形貌、润湿性能。**结果** 改性后的沙子表面负载“乳突”状纳米银薄层, 水在该表面的接触角高达 $156^{\circ} \pm 1^{\circ}$, 而油的接触角为 0° , 表现出良好的超疏水-超亲油特性。利用沙子表面对水和油显示出的相反润湿性, 不但可以选择性分离水上轻油与水下重油, 还可以高效分离油和水形成的乳液, 且对不同类型油品和水混合物分离效率均在 95.6% 以上, 经过 20 次连续分离, 分离效率无明显变化, 表现出良好的循环利用性。经强酸、强碱、NaCl 溶液浸泡 24 h 及 60~300 $^{\circ}\text{C}$ 不同温度加热 30 min 后, 均表现出良好的超疏水特性。**结论** 通过自组合法在沙子表面负载纳米银晶体, 随后用十二烷基硫醇进行表面接枝, 得到超疏水沙子不但能够分离具有明显界面油水混合物, 还可以分离油和水形成的乳液, 经连续分离, 分离效率无明显降低。相关研究有望为沙子广泛利用及污水治理材料的制备提供一种新的思路。

关键词: 沙子; 超疏水; 超亲油; 纳米银; 油水分离

中图分类号: O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0165-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.015

Preparation and Properties of Superhydrophobic-Superoleophilic Sand for Oil-Water Separation

YANG Fu-sheng, REN Yong-zhong, ZHANG Zhen-yu, HUO Can, MA Le

(Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: The surface modification of sand in desert was studied and applied to the separation of oil-water mixture. The

收稿日期: 2020-12-31; 修订日期: 2021-06-26

Received: 2020-12-31; Revised: 2021-06-26

基金项目: 2020 年度甘肃省重点人才项目; 甘肃省陇原青年创新创业人才(团队)项目(2020RCXM196); 甘肃省高等学校产业支撑项目(2020C-30); 甘肃省高等学校创新基金项目(2021B-306); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202111807018); 兰州工业学院“启智”人才培养计划基金(2019QZ-05, 2020QZ-03); 兰州工业学院青年科技创新项目(2020KJ-13, 2020KJ-14)

Fund: Supported by the Gansu Provincial Key Talents Project in 2020, Gansu Longyuan Youth Innovation and Entrepreneurship Talent (Team) Project (2020RCXM196), Industry Support Project of Colleges in Gansu Province (2020C-30), Gansu Province Higher Education Innovation Fund Project (2021B-306), National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (202111807018), Lanzhou Institute of Technology "QIZHI" Talent Training Program Fund (2019QZ-05, 2020QZ-03), the Youth Science and Technology Innovation Foundation of Lanzhou Institute of Technology (2020KJ-13, 2020KJ-14)

作者简介: 杨福生(1985—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为表面功能材料。

Biography: YANG Fu-sheng (1985—), Male, Master, Lecturer, Research focus: surface functional material.

通讯作者: 张振宇(1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米材料。

Corresponding author: ZHANG Zhen-yu (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: nano materials.

引文格式: 杨福生, 任永忠, 张振宇, 等. 用于油水分离的超疏水-超亲油沙子的制备及其性能[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 165-171.

YANG Fu-sheng, REN Yong-zhong, ZHANG Zhen-yu, et al. Preparation and properties of superhydrophobic-superoleophilic sand for oil-water separation[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 165-171.

nano-silver rough surface was constructed with sand as substrate by layer-wise self-assembly method, and then modified by dodecyl mercaptan, to show superhydrophobic and superlipophilic properties. The surface morphology, wettability and oil-water separation performance of superhydrophobic and superlipophilic sand were characterized by low vacuum scanning electron microscopy, contact angle measuring instrument and separation efficiency, respectively. The surface of the modified sand was loaded with a "papiloid" nanometer silver layer. The contact angle of water on the surface was up to $156^{\circ} \pm 1^{\circ}$, while the contact angle of oil was 0° , showing good superhydrophobic-superlipophilic properties. Making use of the opposite wettability of sand surface for water and oil, not only can selective separation of heavy oil under water and light oil on water can also separate of emulsion from oil and water efficiently, and separation efficiency for different types of oil and water mixture is over 95.6%, after 20 successive separation, separation efficiency has no obvious change, showing excellent recycling. After soaking in strong acid, strong alkali and NaCl solutions for 24 h and heating at different temperatures from $60 \sim 300^{\circ}\text{C}$ for 1 h, they showed good superhydrophobic properties. Loading with nano-silver crystals on the surface of sand by self-assembly method, and then use dodecyl mercaptan for surface grafting, the superhydrophobic sand obtained can not only separate the oil-water mixture with obvious interface, but also separate the emulsion formed by oil and water. After continuous separation, the separation efficiency is not significantly reduced. The related research is expected to provide a new idea for the extensive utilization of sand and the preparation of wastewater treatment materials.

KEY WORDS: sand; superhydrophobic; superoleophilic; nano silver; oil/water separation

频发的溢油事故和工业含油废水的任意排放,不仅造成油资源浪费和水体污染,还给社会带来了巨大的经济损失,严重危害人类和动植物赖以生存的生态环境^[1-2]。因此,迫切需要可以净化被油和被化学物质污染的水资源的材料。受“荷叶”^[3]、“水黾”^[4]、“蝴蝶”^[5]等生物自身特殊润湿性的启发,科研人员结合仿生技术设计,制备出具有微观微纳米复合阶层结构和特定化学分子组成的超润湿性材料,并将其成功应用于油水混合物的分离^[6]。根据超润湿性材料对油和水表现出不同的超疏水性或超疏油性,将油水分离材料分为三类:第一类为可以使油被吸收或者自由的通过,而水被排斥的超疏水-超亲油材料^[7];第二类为可以使水被吸收或者自由通过,而油被排斥的超疏油-超亲水材料^[8];第三类为能够随 pH^[9]、光照^[10]、温度^[11]等刺激而可逆改变表面润湿性的智能响应润湿性材料。鉴于以上三种材料,研究者通过化学溶胶-凝胶法、刻蚀、浸渍、自组装等方法,在滤纸^[12]、金属网^[13]、棉织物^[14]、海绵^[15]、碳纳米管^[16]等表面实现超疏水性或者超疏油性,制备出各种各样的油水分离材料。但以上材料通常在腐蚀环境和高温条件下容易损坏微纳米结构,从而丧失其表面特殊润湿性,严重地影响了其在实际中的应用。因此,具有耐腐蚀及耐高温的油水分离材料已经成为当今热门的研究课题之一。

与上述基底材料相比,沙子具有储量巨大、化学稳定性极好、耐高温、机械强度高优点,在含油废水的处理方面有着极大的应用前景。Chen 等^[17]以沙子为基底,将其浸入多巴胺溶液中,室温搅拌 12 h,得到包覆聚多巴胺沙子。沙粒表面的聚多巴胺会将 AgNO_3 中的 Ag^+ 还原为 Ag^0 ,附着在沙子表面,然后通过氧化还原反应在镀银沙子表面沉积 Cu 涂层,再用 NaOH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸泡铜包覆的沙子,使沙子表

面生长 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米针,最后用正十八烷基硫醇修饰,对 1,2-二氯乙烷和水形成混合物进行分离。Liu 等^[18]通过溶胶-凝胶法,在沙子表面制备出一层具有微纳米结构的 SiO_2 沉积膜,然后用十六烷基三甲氧基硅烷对处理后的沙子进行表面修饰,对柴油和水的混合物的分离效率为 97.79%以上。虽然这些超疏水沙子都能实现油水混合物分离,但是普遍存在制备过程繁杂、膜层与沙子表面粘附性差、不易大规模化等问题。

为了简化制备工艺,增强纳米银与沙子基底的结合强度,同时实现制备的规模化,本研究通过层层自组装法,将纳米银沉积在沙子表面,以此来增加沙子表面的粗糙度,并利用低表面能物质十二烷基硫醇对包覆纳米银的沙子表面进行修饰,成功制备具有超疏水-超亲油性能的沙子表面,并对其进行表面形貌、润湿性、油水分离性能、耐腐蚀、耐高温分析测试,探究超疏水-超亲油沙子油水分离机理。相关研究有望为沙漠中的沙子利用、水体净化及油水分离材料的制备提供更为广阔的思路。

1 实验

1.1 超疏水-超亲油沙子的制备

将武威民勤县腾格里沙漠的沙子依次用乙醇、蒸馏水超声清洗 5 min,干燥后备用。在干燥器的底部放置 1 mL 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APS),同时将一定量洗净的沙子置于瓷板上,然后将干燥器密封抽真空,使真空度达到 0.09 MPa,置于 70°C 干燥箱中加热 30 min,得到氨基改性后的沙子。将氨基改性后的沙子浸泡于含有 10.0 mmol/L 银氨溶液、27.7 mmol/L 酒石酸和 3.3 mmol/L 葡萄糖纳米银生长

液中常温反应 4 h^[19]，得到负载纳米银的沙子的，最后用浓度为 20.0 mmol/L 十二烷基硫醇（TDDM）的乙醇溶液进行表面改性 10 min，取出用乙醇清洗、自然晾干即可获得超疏水-超亲油沙子表面。图 1 为超疏水-超亲油沙子的制备示意图。

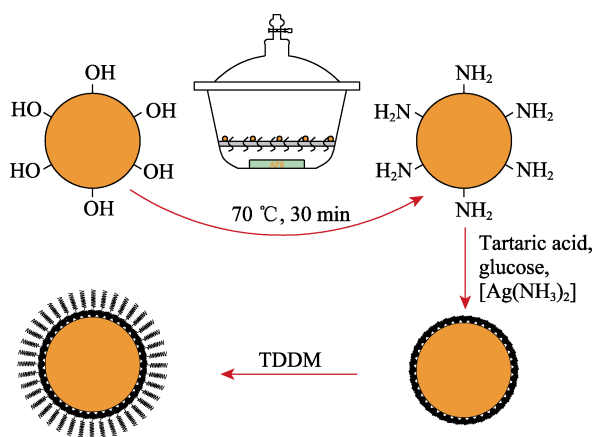


图 1 超疏水-超亲油沙子的制备过程

Fig.1 Fabrication process of superhydrophobic-superlipophilic sand

1.2 油水分离效率测试

油水混合物的分离：将一定量的超疏水-超亲油沙子随机堆积到矿泉水瓶中组成分离器。对油和水分别用油红 O 和亚甲基蓝进行染色。进行油水分离前，用少量的油对沙层润湿，将体积比为 1 : 1 的油水混合物（柴油-水、煤油-水、CCl₄-水、三氯甲烷-水）倒入分离器，红色的油会透过沙层进入收集器，蓝色的水则被截留在沙层的上面。油的分离效率通过公式(1)计算。

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

式中： η 表示分离效率； V_{after} 表示分离后收集油的体积； V_{before} 表示分离前加入油的体积^[20]。

油水乳浊液的分离：在剧烈搅拌的条件下，将 0.1 mL 的表面活性剂 Span-80（1.0 mg/mL）加入到 50.0 mL 油中（柴油、CCl₄、煤油、三氯甲烷），随后逐滴加入 1 mL 蒸馏水，搅拌直至形成稳定、均一的乳液。将制备的上述不同类型乳浊液倾倒在超疏水-超亲油沙子的表面，乳液渗透入沙层中，澄清的油从沙层的底部流出并被收集到下方的烧杯中。超疏水-超亲油沙子对乳浊液分离效率通过式(1)计算。

1.3 稳定性测试

高温测试：将超疏水-超亲油沙子置于培养皿中形成沙坑，然后放入到烘箱中，在温度分别为 60、100、150、200、250、300 °C 下加热 30 min，取出后立即将一定质量的蒸馏水倒入沙坑，观察沙坑是否发生渗漏。腐蚀性测试：分别用 HCl 溶液（pH 值为 1、2）、NaOH 溶液（pH 值为 13、14）和模拟海水（10%、40% NaCl 溶液）浸泡超疏水-超亲油沙子 24 h，测定接触角。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

材料表面高粗糙度和低表面能物质协同产生材料表面的超疏水性^[21-22]。图 2 给出原始沙子、负载纳

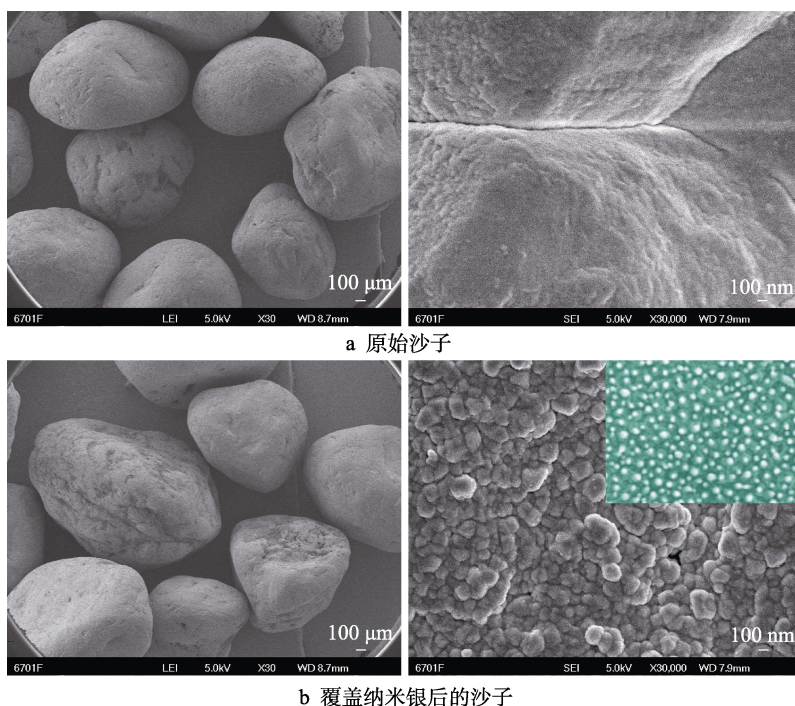


图 2 沙子表面的扫描电子显微镜图

Fig.2 SEM images of sand surface: a): original sand; b): sand covered by nano-silver

米银沙子的扫描电子显微镜图片。由图 2a 可以看出,原始沙子粒径约为 500~800 μm , 更进一步放大发现,虽然沙子表面存在典型的褶皱、裂纹、纳米结构,但其表面粗糙度极低。原始沙子固有的缺陷(表面低粗糙度)对沙子超疏水性的产生非常不利,所以要实现沙子的超疏水性必须增大其表面的粗糙度。众所周知,沙子由 SiO_2 及少量的金属氧化物组成。 SiO_2 和金属氧化物表面分布大量—OH 基团。 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (3-氨基丙基三甲氧基硅烷, APS) 分子中高反应活性的硅氧端基与系统中痕量水反应水解生成 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_3$ ^[23], 沙子表面的一OH 与 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_3$ 中的一OH 通过脱水缩合反应,得到—NH₂功能化的沙子表面。在纳米银生长液中,沙子表面末端—NH₂通过质子化($\text{pH}<10$)以一NH₃⁺的形式存在,而使沙子表面带正电荷^[24];葡萄糖将 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 还原为纳米银,过量的试剂吸附于纳米银表面,使其表面负电荷化,通过静电引力,被还原的纳米银牢固地组装到沙子表面。以上述的纳米银作为种子层,葡萄糖还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 产生纳米银继续包覆其上,形成 Ag@沙子表面。图 2b 为负载纳米银沙子的扫描电子显微镜图片,与天然沙子相比较,可明显看出沙子表面的粗糙度增大,经高倍率观察发现,纳米银粒径约为 50~200 nm,彼此之间相互交替、重叠,呈致密的“乳突”状,其表面微观结构与荷叶表面微观结构相类似(图 2b 插图)。沙子与纳米银构筑的微-纳米粗糙结构为沙子超疏水性能的实现提供了必要的结构基础^[25-26]。

2.2 润湿性分析

材料表面润湿性通过接触角测定仪进行测定。如图 3 所示,原始沙子、覆盖纳米银沙子的表面均呈超亲水性,水滴滴上后完全铺开并通过沙子与沙子之间的间隙渗透过去,见图 3a 和图 3b。负载纳米银的沙子经十二烷基硫醇(TDDM)修饰处理后,其表面由超亲水性变为超疏水性,水接触角为 $156^\circ \pm 1^\circ$,见图 3c。水滴在超疏水沙子表面极不稳定,当基底略微倾斜,水滴很容易滑落,滚动角为 6° 。分别将水滴和油滴滴在超疏水沙子的表面,水在其表面呈球状,而油



图 3 沙子的接触角

Fig.3 Contact angles for the treated sand: a) original sand; b) sand covered by nano silver; c) superhydrophobic-superlipophilic sand; d) superhydrophobic-superlipophilic sand (diesel oil)

滴完全铺开,迅速渗透过去(图 3d)。上述实验表明,超疏水-超亲油沙子可以作为分离材料实现油水混合物的分离。

沙子的主要成分为 SiO_2 ,其表面含有大量—OH,由于—OH 为亲水性基团,水滴滴在其表面很容易铺开。负载纳米银的沙子未经 TDDM 修饰前,其表面具有较高的自由能,在重力及三维毛细作用下,水滴很容易润湿沙子表面的“乳突”状微纳米凹槽,表现出超亲水特性。负载纳米银的沙子经 TDDM 修饰后,其表面自组装一层长链烷基膜,极大地降低了自由能(负载纳米银沙子的自由能为 656 mN/m, —CH₃、—CH₂—CH₂—的自由能分别为 36、30 mN/m^[27])。通常情况下,低自由能的固体表面是非极性的,水分子是极性分子,当水滴滴在低自由能的固体表面时,由于水分子间的相互作用力大于水和非极性固体表面之间的相互作用力,而使水表现出较大的接触角,以降低与表面的接触面积^[28],因此水的接触角由 0° 变为 $156^\circ \pm 1^\circ$ 。同理,当油滴滴在低自由能的固体表面时,由于油分子间的相互作用力小于油和非极性固体表面之间的相互作用力,油完全浸入“乳突”状微纳米凹槽中,表现出超亲油的特性。利用超疏水-超亲油沙子对水和油表现出的相反的浸润性,可将其应用于油水混合物的分离。

2.3 油水分离和乳液分离

超疏水-超亲油沙子用于柴油-水、 CCl_4 -水的分离如图 4 所示。将改性后的沙子堆积到矿泉水瓶中组成过滤器,然后将 100 mL 油水形成的混合物($V_{\text{oil}}=50 \text{ mL}$ 、 $V_{\text{water}}=50 \text{ mL}$)倒入矿泉水瓶中,由于其超亲油特性,油(红色)迅速铺开,并在重力的作用下透过沙子与沙子间的空隙,流入下方的烧杯中,水(蓝色)由于其超疏水性,很难透过空隙,被截留在上方的矿泉水瓶中,可实现对油水混合物的“二进一出”的分离,对油水混合物中油的初次分离效率均在 96.6%以上。由柴油-水(图 4a)、 CCl_4 -水(图 4b)分离测试照片可以看出,在收集的柴油、 CCl_4 中并未观

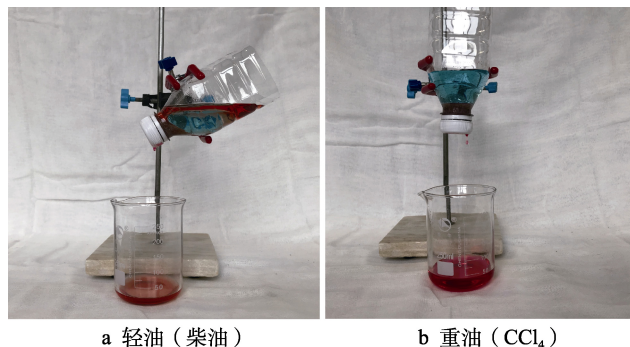


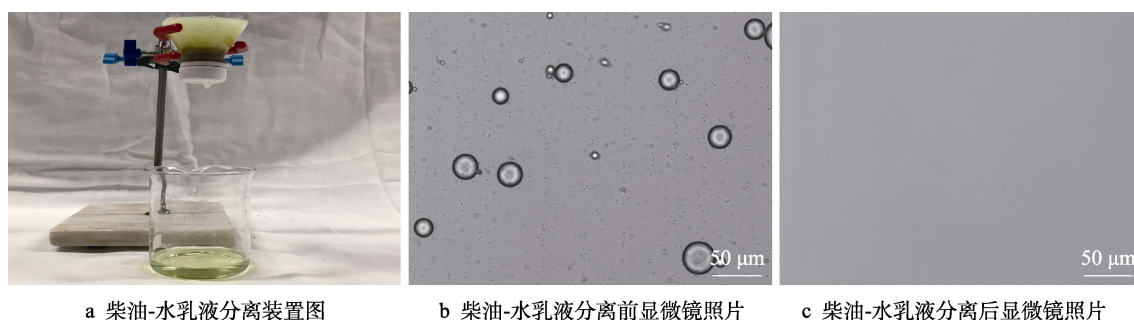
图 4 超疏水-超亲油沙子用于油水混合物的分离

Fig.4 Separation process of water-oil mixture by superhydrophobic-superoleophilic sand: a) light oil (diesel oil); b) heavy oil (CCl_4)

察到蓝色, 且整个分离过程在 1 min 内完成, 这种分离方法不但节省了时间, 还大大提高了油水分离效率。对柴油-水、 CCl_4 -水所形成的混合物连续分离 20 次, 油水混合物中油的分离效率并未发生显著变化。此外, 制备的超疏水-超亲油的沙子也可用于分离汽油-水、三氯甲烷-水和甲苯-水形成的油水混合物。

多数应用于油水分离超疏水材料仅能分离具有明显界面油和水的混合物, 而超疏水-超亲油沙子不仅可以分离轻油和重油所形成的油水混合物, 还可以分离油-水形成的乳液。图 5a 为简单搭制的油水分离装置, 其原理为将一定量的沙子堆积到矿泉水瓶中组成分离器。由图 5a 可以看出, 制备的柴油和水混合液呈现黄色的浑浊状态, 采用倒置银光显微镜观察发

现乳化水的粒径为 10~40 μm , 见图 5b。缓慢地将柴油-水形成的乳液倾倒在沙层表面, 乳黄色的浑浊液很快润湿沙层, 随后澄清的滤液(柴油)从沙层下面流出, 被烧杯收集, 倒置银光显微镜的光学照片中并未观察到任何乳化小水滴的存在(图 5c)。根据分离前后柴油的体积可知, 超疏水-超亲油沙子对柴油和水乳浊液油的分离效率可以达到 95.6%, 且进行重复过滤 20 次后, 分离效率仍可以达到 94.5%, 如图 6 所示。此外, 除了分离柴油-水形成乳液, 还可对煤油-水、 CCl_4 -水和三氯甲烷-水形成的乳液进行分离, 乳液经过分离后, 从浑浊变为透明澄清, 且乳液分离前后的体积几乎保持不变。综上所述, 超疏水-超亲油的沙子对油水乳液可以实现高效分离。



a 柴油-水乳液分离装置图

b 柴油-水乳液分离前显微镜照片

c 柴油-水乳液分离后显微镜照片

图 5 油水乳液分离及显微镜照片

Fig.5 Water in oil emulsion separation and microscopy images: a) separation plant diagram of diesel oil water emulsion; b) microscopic view of diesel oil water emulsion before separation; c) microscopic view of diesel oil water emulsion after separation

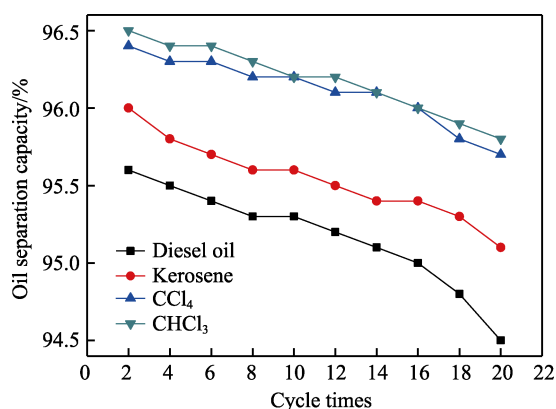


图 6 超疏水-超亲油沙子经过 20 次循环分离后油水乳液的分离效率

Fig.6 Separation efficiency of oil-water emulsion of superhydrophobic and superoleophilic sand through 20 cycles separation

为了探究超疏水-超亲油沙子对油水乳液分离的机理, 用图 7 所示的油水乳液分离机理过程来说明。通常条件下, 高能表面对水的亲和力大于对油的亲和力, 而低能表面对油的亲和力则大于对水的亲和力^[27]。超疏水-超亲油沙子具有较低的表面能, 因此其对油具有很好的亲和性。当油和水形成的乳液与其表面接触后, 油滴会迅速扩散并且透过沙子与沙子之间的空隙, 形成一个稳定的油-沙子的复合界面, 而水滴从乳液中“剥离”出来, 被致密的沙子阻挡。此外, 超

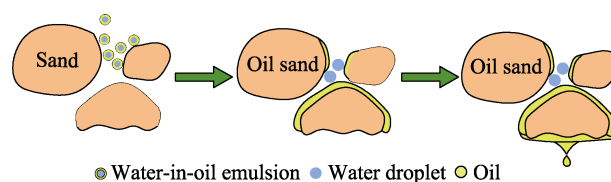


图 7 超疏水-超亲油沙子分离油水乳液机理

Fig.7 The mechanism procedure of water-oil emulsions separation by the superhydrophobic-superoleophilic sand

疏水-超亲油沙子表面对水的滚动角为 6° , 水滴可以在其表面自由滚动而发生碰撞, 导致水滴聚集, 且使水滴尺寸大于沙子与沙子之间的空隙, 而被阻留在沙子中^[29]。

2.4 稳定性

耐高温和耐化学腐蚀性是超疏水油水分离材料在实际应用中需要重点考虑的因素。图 8 为超疏水-超亲油沙子分别在 60、100、150、200、250、300 $^\circ\text{C}$ 条件下经热处理 30 min 后对水的润湿性影响的照片。由图 8 可知, 将亚甲基蓝染色的水滴在超疏水-超亲油沙坑上, 水始终在热的沙坑中呈现“椭球形”状, 表现出良好的超疏水性, 即使温度升高到 300 $^\circ\text{C}$ 也未观察到渗漏, 见图 8a—f。将超疏水-超亲油沙子经各类腐蚀性液体(强酸、强碱、NaCl 溶液)浸泡 24 h 后, 测定水在其表面的接触角, 结果见图 9。由图 9 可知,

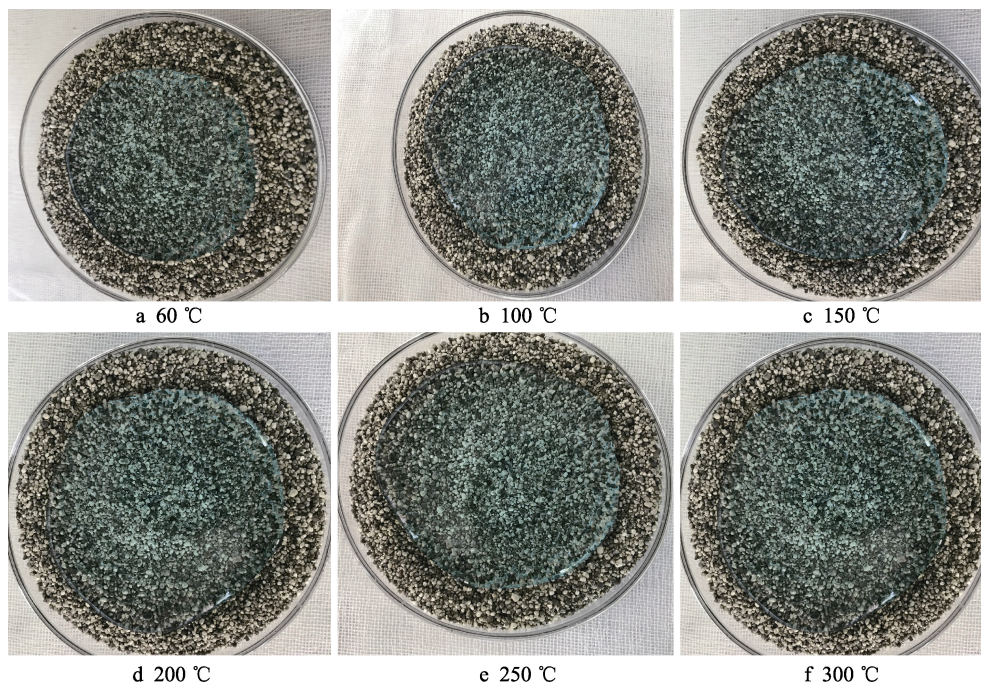


图 8 超疏水-超亲油沙子热稳定性

Fig.8 Thermal stability of superhydrophobic- superoleophilic sand

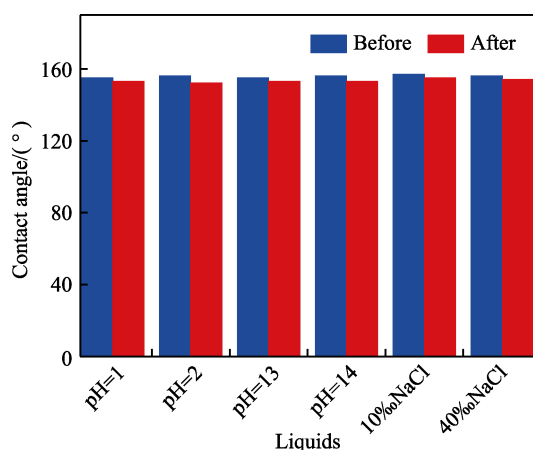


图 9 超疏水-超亲油沙子腐蚀液浸泡 24 h 后水的接触角
Fig.9 Water contact angle of superhydrophobic-superoleophilic sand after immersion corrosive solution for 24 h

浸泡后,其表面仍呈超疏水状态,表现出优异的耐腐蚀特性。这可能是由于纳米银本身具有耐酸碱盐特性所致。以上结果表明,制备的超疏水-超亲油沙子具有良好的热稳定性和耐化学腐蚀性。

3 结论

1) 利用硅烷偶联剂 APS 将纳米银包裹在沙子表面,经十二烷基硫醇修饰,制备了具有超疏水-超亲油性能的沙子表面,其接触角可达 $156^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 。

2) 将超疏水-超亲油沙子作为油水分离材料,不仅可以分离水上轻油和水下重油,还可以分离油水形成的乳浊液,且首次分离效率均在 95.6% 以上。

3) 对各种类型的油水混合物及乳浊液经过 20 次

连续分离,分离效率仍在 94.5% 以上,以上表明制备的超疏水-超亲油沙子具有优异的耐久性。

4) 经高温及腐蚀性测试,超疏水-超亲油沙子仍表现出良好的超疏水性。

参考文献:

- [1] WANG Bi-yun, MA Yan-ling, GE Han-qing, et al. Design and synthesis of self-healable superhydrophobic coatings for oil/water separation[J]. Langmuir, 2020, 36(50): 15309-15318.
- [2] LI Ting, LIU Yun, WANG Yi-jie, et al. Superhydrophobic composite cotton generated from raspberry-like nanoparticles and their applications in oil/water separation[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2020, 59 (37): 16305-16311.
- [3] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [4] GAO Xue-feng, JIANG Lei. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432(7013): 36.
- [5] ZHENG Yong-mei, GAO Xue-feng, JIANG Lei. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. Soft matter, 2007, 3(2): 178-182.
- [6] KANG Lei, WANG Bin, ZENG Jin-song, et al. Degradable dual superlyophobic lignocellulosic fibers for high-efficiency oil/water separation[J]. Green chemistry, 2020, 22(2): 504-512.
- [7] GAO Rui-xi, LIU Xiang, ZHANG T C, et al. Superhydrophobic copper foam modified with n-dodecyl mercaptan-CeO₂ nanosheets for efficient oil/water separation and

- oil spill cleanup[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2020, 59(49): 21510-21521.
- [8] YUAN Zhi-shan, KE Zun-wen, QIU Ying-hua, et al. Prewetting polypropylene-wood pulp fiber composite nonwoven fabric for oil-water separation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(41): 46923-46932.
- [9] DU Bin, CHEN Feng, LUO Ru-bai, et al. Superhydrophobic surfaces with pH-induced switchable wettability for oil-water separation[J]. ACS omega, 2019, 4(15): 16508-16516.
- [10] YAN Shi-wei, LI Yong, XIE Fei, et al. Environmentally safe and porous MS@TiO₂@PP_y monoliths with superior visible-light photocatalytic properties for rapid oil-water separation and water purification[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2020, 8(13): 5347-5359.
- [11] XUE Bao-long, GAO Long-cheng, HOU Yong-ping, et al. Temperature controlled water/oil wettability of a surface fabricated by a block copolymer: Application as a dual water/oil on-off switch[J]. Advanced materials, 2013, 25(2): 273-277.
- [12] LIU Kun-feng, LI Pan-pan, ZHANG Yu-ping, et al. Laboratory filter paper from superhydrophobic to quasi-superamphiphobicity: Facile fabrication, simplified patterning and smart application[J]. Cellulose, 2019, 26(6): 3859-3872.
- [13] WANG Zhong-de, KONG Wei, SI Lian-xi, et al. Robust and thermally stable butterfly-like Co(OH)₂/hexadecyltrimethoxysilane superhydrophobic mesh filters prepared by electrodeposition for highly efficient oil/water separation[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2019, 58(22): 9576-9584.
- [14] CHENG Quan-yong, GUAN Cheng-shu, LI Yi-dong, et al. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics via a one-step solvothermal method for efficient oil/water separation[J]. Cellulose, 2019, 26(4): 2861-2872.
- [15] WANG Jin-tao, WANG Hong-fei, GENG Gui-hong. Highly efficient oil-in-water emulsion and oil layer/water mixture separation based on durably superhydrophobic sponge prepared via a facile route[J]. Marine pollution bulletin, 2018, 127: 108-116.
- [16] YIN Hang, WANG Xin-bo, SHENG Guan, et al. Facile single-step fabrication of robust superhydrophobic carbon nanotube films on different porous supports[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2019, 58(8): 2976-2982.
- [17] CHEN Li-wei, WU Yang, GUO Zhi-guang. Superhydrophobic sand grains structured with aligned Cu(OH)₂ nano-needles for efficient oily water treatment[J]. Materials & design, 2017, 135: 377-384.
- [18] LIU Pei-song, NIU Li-yong, TAO Xiao-he, et al. Facile preparation of superhydrophobic quartz sands with micro-nano-molecule hierarchical structure for controlling the permeability of oil and water phase[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2019, 569: 1-9.
- [19] SHEN L, JI J, SHEN J. Silver mirror reaction as an approach to construct superhydrophobic surfaces with high reflectivity[J]. Langmuir, 2008, 24(18): 9962-9965.
- [20] 曹琨, 胡玲寓, 刘春森, 等. 超疏水泡沫铜的制备及油水分离应用研究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 71-76.
- CAO Kun, HU Ling-yu, LIU Chun-miao, et al. Fabrication of super-hydrophobic copper foam and its application in oil-water separation[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 71-76.
- [21] HUANG Wei, TANG Xiang-yu, QIU Zhe, et al. Cellulose-based superhydrophobic surface decorated with functional groups showing distinct wetting abilities to manipulate water harvesting[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(36): 40968-40978.
- [22] WANG Shu-qi, WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, et al. Scalable-manufactured superhydrophobic multilayer nanocomposite coating with mechanochemical robustness and high-temperature endurance[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(31): 35502-35512.
- [23] YU Li-sha, KANG Yan-hui, TANG Hong-ding, et al. Functionalization of commercial sand core funnels as hydrophobic materials with novel physicochemical properties [J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(7): 7510-7521.
- [24] WESTCOTT S L, OLDENBURG S J, LEE T R, et al. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces[J]. Langmuir, 1998, 14(19): 5396-5401.
- [25] WANG Meng, ZHANG Da-wei, YANG Zhen, et al. A contrastive investigation on the anticorrosive performance of stearic acid and fluoroalkylsilane-modified superhydrophobic surface in salt, alkali, and acid solution[J]. Langmuir, 2020, 36(34): 10279-10292.
- [26] TANG Yuan-zhe, HUANG Hong-liang, GUO Xiang-yu, et al. Superhydrophobic ether-based porous organic polymer-coated polyurethane sponge for highly efficient oil-water separation[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2020, 59(29): 13228-13238.
- [27] 石彦龙, 冯晓娟, 王永生, 等. 玉米秸秆油污吸附剂的制备及其在油水分离中的应用[J]. 科学通报, 2019, 64(1): 87-94.
- SHI Yan-long, FENG Xiao-juan, WANG Yong-sheng, et al. Preparation of oil sorbents of corn straw and its application in oil-water separation[J]. Chinese science bulletin, 2019, 64(1): 87-94.
- [28] 陈立, 周才龙, 杜京城, 等. 超疏水多孔材料的研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4502-4519.
- CHEN Li, ZHOU Cai-long, DU Jing-cheng, et al. Progress of superhydrophobic porous materials[J]. CIESC journal, 2020, 71(10): 4502-4519.
- [29] TSIBOUKLIS J, STONE M, THORPE A A, et al. Surface energy characteristics of polymer film structures: A further insight into the molecular design requirements[J]. Langmuir, 1999, 15(20): 7076-7079.