

# 低粘附超疏水金属网的制备及在溢油清理中的应用

徐凯乐<sup>1,2</sup>, 付超<sup>2</sup>, 徐梦亚<sup>2</sup>, 支树迪<sup>2</sup>, 夏爽<sup>1</sup>, 王刚<sup>2</sup>,  
曾志翔<sup>2</sup>, 王立平<sup>2</sup>, 薛群基<sup>2</sup>

(1.上海大学, 上海 200720; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** **目的** 寻找一种高效、便捷的海上清理油污的方法。**方法** 通过水热法在光滑的不锈钢金属网基底上生长出具有纳米柱状结构的氧化锌晶体, 然后用低表面能的长链硅烷对氧化锌金属网进行表面改性, 制备出具有超疏水-超亲油性能的金属网材料。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、红外光谱、接触角测试、粘附力测试等手段对材料表面的微观形貌、化学成分和润湿性能进行分析。**结果** 改性后的金属网材料表面覆盖了均匀的氧化锌微纳米结构, 氧化锌晶体柱的长度约为 3~5  $\mu\text{m}$ , 截面呈现出很规则的六边形形貌。低表面能处理后的氧化锌表面变得模糊, 但结构并未发生变化。与空白金属网相比, 改性后的金属网对水的接触角达到 154°, 对油滴接触角为 0°。该金属网材料可以自动收集并回收水面上的溢油, 对多种油类和有机溶剂的回收效率均高于 95%, 循环吸油 10 次后依然具有 90% 的回收效率。同时该金属网材料还具有良好的耐磨性能, 经过胶带剥离 50 次或 800# 砂纸打磨后涂层仍保持着良好的超疏水性。**结论** 在氧化锌微纳米结构与低表面能物质的共同作用下, 金属网表面具有了优异的超疏水-超亲油性能, 可以自动收集水上的油污, 具有较高的油水分离效率和较好的涂层稳定性, 适用于海上溢油的清理。

**关键词:** 超疏水; 超亲油; 氧化锌; 化学改性; 油水分离

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0037-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.006

## Preparation of Low Adhesion Superhydrophobic Metal Mesh and Its Application to Oil Spillage Cleanup

XU Kai-le<sup>1,2</sup>, FU Chao<sup>2</sup>, XU Meng-ya<sup>2</sup>, ZHI Shu-di<sup>2</sup>, XIA Shuang<sup>1</sup>, WANG Gang<sup>2</sup>,  
ZENG Zhi-xiang<sup>2</sup>, WANG Li-ping<sup>2</sup>, XUE Qun-ji<sup>2</sup>

(1.Shanghai University, Shanghai 200720, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** The work aims to find an efficient and convenient way to clean up oil. Superhydrophobic-superlipophilic metal mesh material was prepared by developing zinc oxide (ZnO) crystal with nano-column structure on smooth stainless steel metal mesh substrate in hydrothermal method, and applying surface modification to ZnO metal mesh with long chain silane of low

收稿日期: 2017-07-25; 修订日期: 2017-08-20

Received: 2017-07-25; Revised: 2017-08-20

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2017M612042); 国家自然科学基金 (51475450, 51335010)

Fund: Supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2017M612042) and National Natural Science Foundation of China (51475450, 51335010)

作者简介: 徐凯乐 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为油水分离。

Biography: XU Kai-le (1993—), Male, Master, Research focus: oil water separation.

通讯作者: 王刚 (1985—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为特殊润湿性材料表面与界面。

Corresponding author: WANG Gang (1985—), Male, Doctor, Research assistant, Research focus: interfacial materials with super-wettability.

surface energy. Microstructure, chemical composition and wettability of the material surface were analyzed with scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffractometer, infrared spectroscopy, contact angle test and adhesion test. Surface of the modified metal mesh material was covered by uniform ZnO micro/nanostructure. The ZnO crystal column was nearly 3~5  $\mu\text{m}$  long, and its cross section exhibited regular hexagonal morphology. Surface of the ZnO subject to low surface energy treatment became blurred while its structure remained the same. Compared with blank metal mesh, water contact angle of the modified metal mesh was  $154^\circ$  while oil drop contact angle was  $0^\circ$ . The metal mesh material could collect and recycle spilled oil on water surface automatically. Oil recovery efficiency of various oils and organic solvents were all over 95%, it was still up to 90% after cyclic oil absorption for 10 times. Moreover, the metal mesh had good abrasion resistance, it maintained excellent superhydrophobicity after being stripped for 50 times or sanded by 800# sandpaper. Under the synergy of ZnO micro/nano structure and low surface energy substances, the metal mesh surface exhibits excellent superhydrophobicity and super-lipophilicity, and it can automatically collect oil on the water. It is suitable for oil spill cleanup due to high oil-water separation efficiency and good coating stability.

**KEY WORDS:** superhydrophobicity; super-lipophilicity; zinc oxide; chemical modification; oil-water separation

石油在现代工业及能源中扮演着重要的角色。但是,在石油开采、运输、储存过程中发生的意外泄漏事故,不仅会造成巨大的能源损失,而且还会威胁环境安全<sup>[1-3]</sup>。传统的溢油处理技术与材料因其处理能力低、处理效率差、溢油不可回收、材料重复使用性差及二次污染等问题,已经不能满足海洋环境安全及能源回收使用的要求<sup>[4]</sup>。目前,处理溢油最经济有效的方法是利用吸油材料进行物理吸附。它不需要复杂的装置和反应条件,同时还可以避免对环境的二次污染。超润湿性的金属网材料因力学强度高、价格低廉而被广泛应用在油水分离方面<sup>[5,6]</sup>。通过表面形貌的构筑与降低表面自由能的方法,可以制备出具有超疏水-超亲油的金属网材料。该材料在进行海上溢油清理时,具有很好的油水选择吸附性,能够实现很好的油水分离效果。

## 1 试验

### 1.1 氧化锌金属网的制备及疏水化改性

首先,将 304 不锈钢金属网分别在丙酮和去离子

水中超声清洗 20 min, 后在  $90^\circ\text{C}$  下烘干, 备用。配制 200 mL 的锌盐溶液, 其组成为: 0.01 mol 六水合硝酸锌、0.002 mol 氯化铵、0.01 mol 尿素、10 mL 25% 的氨水和 190 mL 去离子水。将清洗好的金属网置于锌盐溶液中, 再将该体系密封后置于油浴锅中, 加热到  $90^\circ\text{C}$  后, 恒温反应 1 h。反应结束后, 用去离子水多次清洗金属网表面, 并在  $80^\circ\text{C}$  下烘干, 即可得到表面长有柱状纳米氧化锌阵列的金属网。

取 0.6 mL 的正辛基三甲氧基硅烷(OTMS)与 2 mL 去离子水加入 60 mL 甲苯中, 室温下搅拌 30 min 后, 缓慢滴入 0.5 mL 25% 的氨水, 密封后于  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 30 min, 溶液由澄清变为浅白色。放入制备好的氧化锌金属网(ZnO mesh), 密封后于  $60^\circ\text{C}$  下反应 90 min。反应结束后, 取出金属网, 分别用甲苯和去离子水清洗数次,  $80^\circ\text{C}$  下烘干, 即得接枝有长链硅烷的超疏水金属网(SH mesh)。制备过程如图 1 所示。

### 1.2 性能测试及表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250 FEG, U.S.)对超疏水金属网表面形貌进行观察

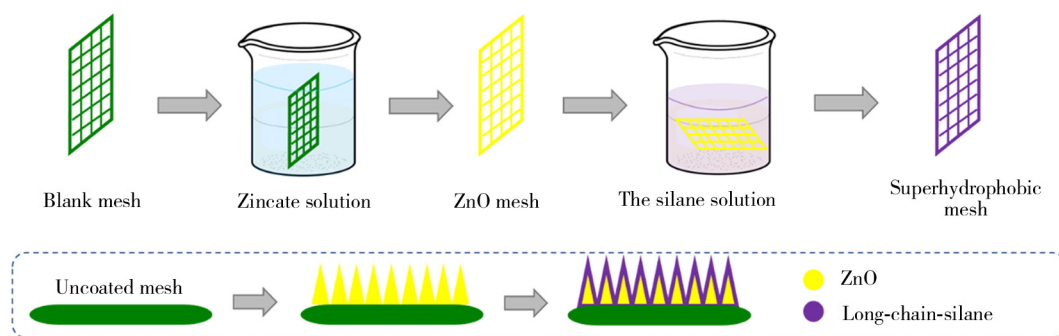


图 1 超疏水-超亲油二维金属网材料的制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram for preparation process of 2D superhydrophobic-superoleophilic metal mesh

分析。采用 X 射线能谱 (EDS, FEI Quanta 250 FEG, U. S.)、显微红外光谱仪 (Micro-FTIR, Cary660+620, Agilent Technologies, China) 对材料表面化学成分进行分析。通过 X 射线衍射 (XRD, Bruker-AXS: D8 Advance, Germany, Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda=15.42$  nm) 对氧化锌晶体进行晶相分析, 扫描角度  $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ , 测试时间为 7 min。

材料表面润湿性通过接触角测量仪 (OCA20, Germany) 表征。静态接触角测试过程为: 将一定大小的去离子水滴在样品表面, 通过接触角测试软件读取接触角值; 选取材料表面五个不同位置, 分别测量接触角值, 取平均值。固体表面粘附力通过表面张力测量仪 (DCAT21, Dataphysics, Germany) 进行测量。将载有样品的测试平台以  $0.5$  mm/s 的速度上升, 直到与  $3.5$   $\mu$ L 的去离子水滴接触。然后平台以  $0.1$  mm/s 的速度继续上升  $0.1$  mm, 压缩水滴, 以保证测试样品与水滴充分接触。最后平台以  $0.5$  mm/s 的速度下降直至脱离水滴, 整个测试过程结束。粘附力测试软件记录整个过程, 绘制粘附力与位移距离曲线。

## 2 结果及分析

### 2.1 超疏水不锈钢金属网表面形貌分析

从图 2a 可以看出空白的金属网孔径为  $180$   $\mu$ m, 网线直径为  $104$   $\mu$ m。未经修饰的空白金属网表面比

较光滑, 有条纹状的纹路 (图 2b)。而经过水热反应后的氧化锌金属网在低倍下 (图 2c) 可以明显看到表面附着有粗糙结构, 表面泛白。从放大的 SEM 图 (图 2d、2e) 可以看出, 反应后的金属网表面覆盖有浓密均匀的柱状晶体。从图 2e 中可以看出氧化锌晶体均为直立生长, 长度为  $3\sim 5$   $\mu$ m, 每根氧化锌纳米棒截面呈现出很规则的六边形形貌, 且由根部到顶尖逐级变小。这样紧密排列而成的氧化锌涂层对空气层在其表面的束缚特别有利, 从而为超疏水表面的制备提供了必要的多级结构<sup>[7]</sup>。

此外, 为了获得超疏水表面, 在 ZnO 金属网表面又筑了一层低表面能的长链硅烷涂层, 以进一步降低 ZnO 涂层的表面能。在前人的研究中, 为了达到表面的超疏水性能, 在粗糙的材料表面修饰氟化物分子以降低其表面能, 这就要求材料的粗糙表面需要具备一定的反应活性, 以便能够与氟化物单体进行反应<sup>[8,9]</sup>。但是氟化物单体大多昂贵有毒, 在自然界难以降解, 因此本研究在进行低表面能物质修饰时选用了含 C—C 长链的硅烷。从图 3a (低倍率下) 的 SEM 图像中可以看到, 硅烷修饰后的 ZnO 金属网表面形貌并没有太大变化, 而从图 3b 和 3c 可以清楚地看到原本清晰光滑的 ZnO 表面覆有一层模糊的薄膜, 在 ZnO 纳米柱的顶端和单根裸露在外的 ZnO 柱上比较明显。这层长链硅烷覆盖在 ZnO 柱表面, 维持 ZnO 自身结构的同时, 也降低了涂层的表面能, 为最终形成超疏水表面提供了保障。

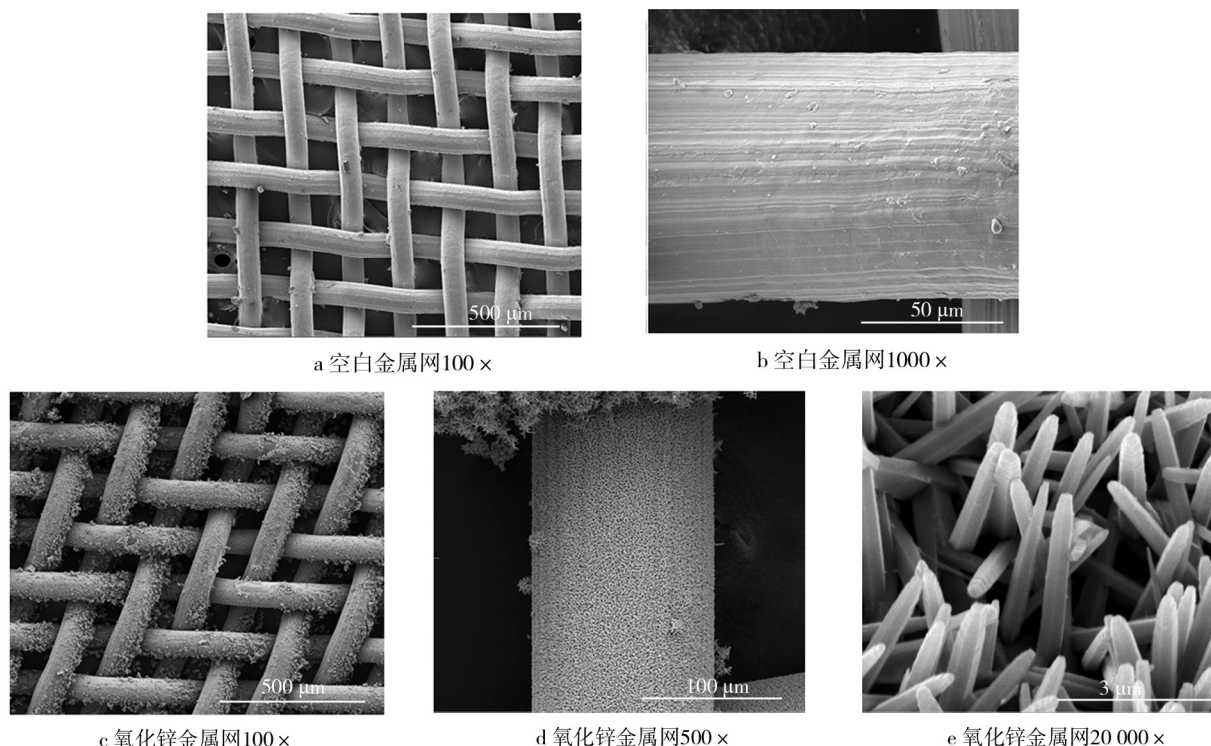


图 2 空白金属网和氧化锌金属网的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of blank metal mesh (a,b) and ZnO metal mesh (c,d,e)



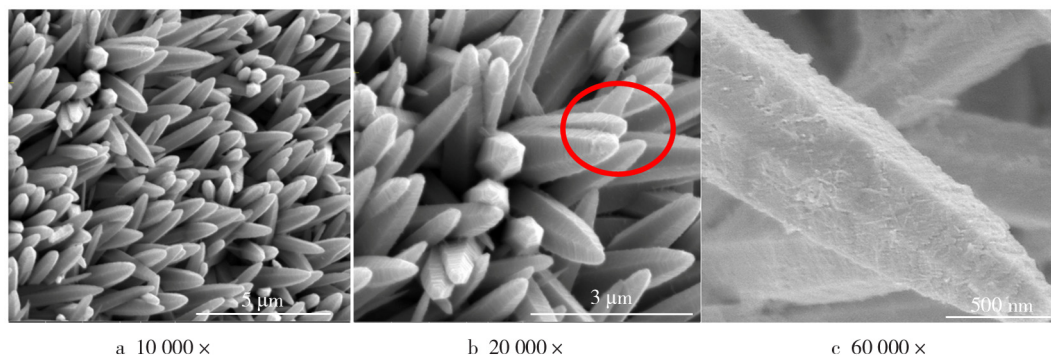


图3 超疏水金属网改性后形貌图

Fig.3 Modified morphology of superhydrophobic metal mesh

## 2.2 超疏水不锈钢金属网表面成分分析

金属网表面化学组成分别通过 EDS、XRD、红外光谱进行表征。从图 4 可以看出,空白金属网 (Blank mesh) 上主要为铁元素等金属元素,而经过水热反应后的 ZnO 金属网的 EDS 图谱上有较强的锌

元素和氧元素峰出现,说明金属网表面有氧化锌生成,且金属网自身的基底元素的峰都变得很弱,表示其表面被氧化锌均匀覆盖。经过超疏水改性后的金属网的 EDS 图谱上则出现了 Si 元素的峰, C 元素的峰也更明显了,说明正辛基三甲氧基硅烷成功接枝。

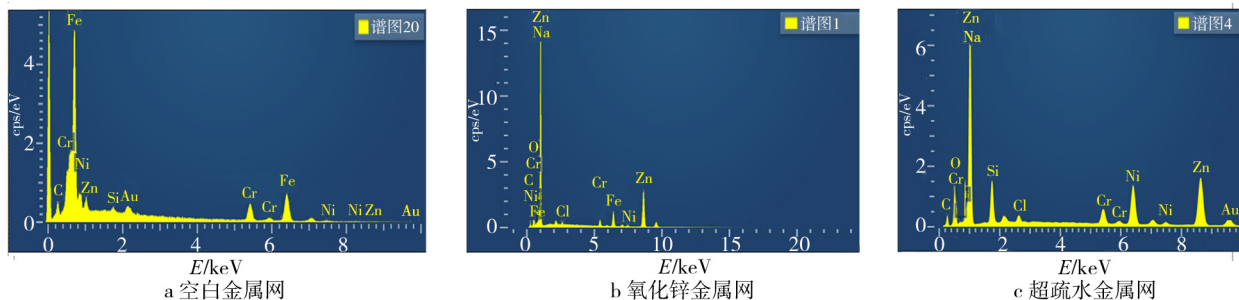


图4 金属网表面不同涂层的 EDS 图谱

Fig.4 EDS images of different coatings on metal mesh: a) Blank metal mesh, b) ZnO metal mesh, c) Superhydrophobic metal mesh

图 5 显示了空白金属网与生长有氧化锌微纳米结构的金属网的晶相结构。从图中可以看出,有氧化锌微纳米结构的金属网的 XRD 图谱上,出现在  $2\theta=32.3^\circ$ 、 $35.1^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.3^\circ$ 、 $63.5^\circ$ 、 $66.2^\circ$ 、 $67.7^\circ$ 、 $69.0^\circ$ 、 $72.5^\circ$ 和  $81.4^\circ$ 的衍射峰(菱形标记)与标准氧化锌六方晶图相吻合。黑色方块所标记的小的衍射峰是不锈钢金属网基底的衍射峰。XRD 数据

再次验证了多级结构的氧化锌在金属网表面的成功制备。

对 ZnO 金属网和硅烷改性后的金属网进行了红外光谱的表征,见图 6。硅烷改性后的超疏水金属网 (SH mesh) 在  $2921\text{ cm}^{-1}$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  处的对称和不对称伸缩振动峰明显变强,这种变化来源于长链硅烷中的  $\text{—CH}_2\text{—}$ 。而在  $1100\sim 1104\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰与  $\text{Si—O—Si}$  的伸缩振动峰相对应。

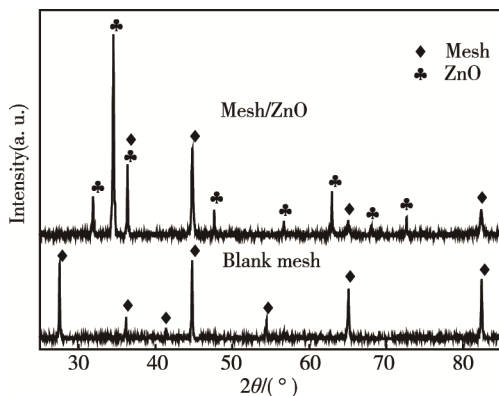


图5 金属网表面不同涂层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD images of different coatings on metal mesh

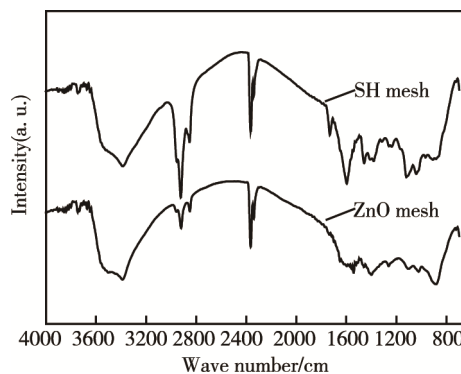


图6 金属网表面不同涂层的红外光谱图

Fig.6 Infrared spectrogram of different coatings on metal mesh

2.3 超疏水-超亲油金属网润湿性能分析

测试了空白金属网（Blank mesh）、氧化锌金属网（ZnO mesh）、经过 OTMS 修饰后的空白金属网（Hydrophobic mesh）以及 OTMS 修饰的氧化锌金属网（SH mesh）对水滴和油滴的接触角数值，分析对比不同涂层对金属网润湿性能的影响。从表 1 中可以看出，空白金属网由于自身的网状多孔结构，已具有一定程度的疏水性能。表面生长了纳米柱状氧化锌结构的金属网对水的接触角有了明显的增大，说明微纳米结构的构筑可以使原来疏水的表面变得更加疏水，但其接触角数值未达到 150°，说明只进行粗糙化未能实现材料表面超疏水性能。

空白金属网经 OTMS 改性后，表面与水的接触角也有所增大，且随着 OTMS 加入量的增大，接触角也逐渐增大，说明接枝的疏水基团越多，疏水性越好。但当 OTMS 加入量达一定范围后，接触角数值

不再有明显变化，说明只靠疏水基团改性来达到表面疏水的程度是有限的<sup>[10]</sup>。氧化锌金属网进行 OTMS 改性后的接触角比空白金属网、氧化锌金属网以及疏水改性的金属网都要大，也会随着 OTMS 加入量的增加而增大。当 OTMS 用量为 0.4 mL 时，材料表面接触角达到 150°，金属网由疏水变为了超疏水，随后再增加 OTMS 用量，接触角的变化逐渐减小，而后趋于稳定。说明构筑了微纳米形貌的金属网表面只需要少量的 OTMS 改性就可以达到超疏水状态。

上述结果也再次说明了，材料表面化学组成和微纳米多级形貌是决定材料表面润湿性的两个关键因素<sup>[11]</sup>。本研究中选择 OTMS 的加入量为 0.6 mL，在保证金属网表面达到稳定的超疏水性能的同时，也尽可能地降低硅烷用量、节约成本。而从表 1 中也可以看出，各种涂层的金属网表面对油滴的接触角都是 0°，说明改性前后的金属网的亲油性能没有受到影响。

表 1 不同金属网表面液体的接触角  
Tab.1 Liquid contact angles of different metal mesh surfaces

Different coating	Blank mesh	ZnO mesh	Hydrophobic mesh					SH mesh				
			OTMS 0.2 mL	OTMS 0.4 mL	OTMS 0.6 mL	OTMS 0.8 mL	OTMS 1 mL	OTMS 0.2 mL	OTMS 0.4 mL	OTMS 0.6 mL	OTMS 0.8 mL	OTMS 1 mL
WCA	113.9°	135.1°	121°±3°	129±1°	135°±2°	135°±3°	136°±2°	143°±5°	151°±1°	154°±2°	156°±2°	155°±3°
OCA	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°

除此之外，还对这几种金属网进行了粘附力的测试。从图 7 空白金属网、氧化锌金属网以及超疏水金属网表面粘附力曲线的对比可以看出，空白金属网与氧化锌金属网均具有比较大的粘附力，而超疏水金属网涂层表面则可以有效地降低对水的粘附作用，水滴与该表面接触后可以很容易地分开，且测试结束也没有水滴残留在表面上。这说明经过表面形貌构筑和低表面能改性后的金属网表面是个低粘附的表面。

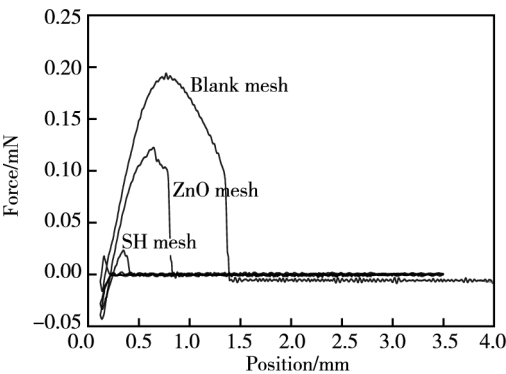


图 7 不同金属网表面的水的粘附力曲线  
Fig.7 Adhesive force curves of water on different metal mesh

2.4 超疏水-超亲油金属网水上吸油性能

以上分析表明该超疏水-超亲油的金属网具有只

吸油、不吸水的功能。为了测试该金属网的油水分离特性，利用二维材料可弯折、可变形的特性将该金属网折叠成盒子形状，将油倒入水中，通过该网盒的自动收集溢油来模拟海上溢油回收过程。从图 8 可以看出，由于超疏水性，该网盒可以在水面漂浮并自由移动。当其与溢油接触时，溢油被迅速拉向该网盒并在金属网格间扩散。随后，溢油穿过网孔并在盒内自动汇集。最终，水面溢油被该网盒完全收集。载油后的金属网盒仍然可以在水面漂浮，虽然溢油可以自动穿透网孔，但吸油后的金属网盒在移动过程中并没有出现油的泄露。金属网盒内收集的油样可以通过吸管吸出的方式加以回收，避免油品的浪费。所以，通过超疏水-超亲油金属网盒可实现溢油的原位收集与回收，避免了海洋环境受到污染以及有毒溢油对人体的伤害。

为了更好地理解超疏水金属网与水 and 油的润湿性行为，从机理上探究了超疏水改性对金属网润湿性能的影响。当液体在金属网表面时，液面会有向着金属网网孔浸润的趋势，判断是否润湿，主要就看液体能否穿过网孔润湿金属网另一边，而这个过程也是 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变的过程。一般来说，具有微纳米结构的金属网薄膜可以有效地阻止液体自发地从 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变<sup>[12,13]</sup>。如果液体要

穿透网孔浸润金属网表面,就需要克服空气与液体静水压之间的压力差 $\Delta p$ ,由于毛细作用,液体在金属网孔的液面为曲面,根据 Young-Laplace 方程<sup>[14,15]</sup>

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = -\frac{l\gamma\cos\theta}{A} \quad (\gamma \text{ 为液体表面张力, } R \text{ 为液面在孔中形成的弯月面的半径, } l \text{ 为金属网孔的周长, } \theta \text{ 是液体在固体表面的前进接触角, } A \text{ 是金属网孔面}$$

积),对于特定的多孔金属网表面,孔径一定,特定液体在金属网薄膜上的 $\Delta p$ 只与液体的前进接触角 $\theta$ 有关。如图 9a,对于疏水的金属网表面,水滴与金属网表面的前进接触角 $\theta > 90^\circ$ ,图中液面的曲率中心在液体一侧,液面受到的压力差 $\Delta p$ 的方向向上,又根据 Young-Laplace 方程可得: $\cos\theta < 0$ , $\Delta p > 0$ 。因此,除非对水面施加额外的作用力,否则水滴是无法自发

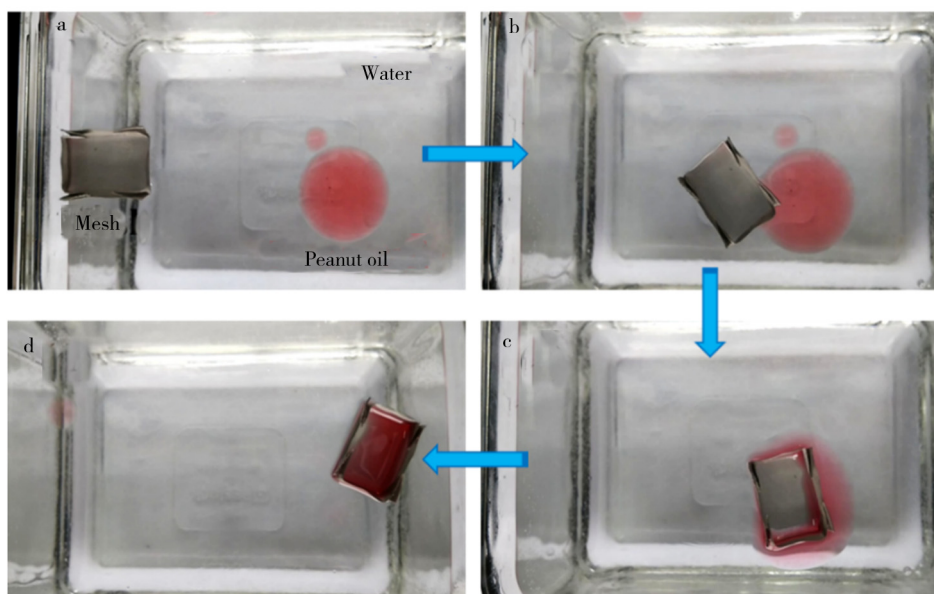


图 8 超疏水-超亲油金属网盒水面溢油回收照片

Fig.8 Photograph of oil spill recovery by super-hydrophobic and super-lipophilic metal mesh on water

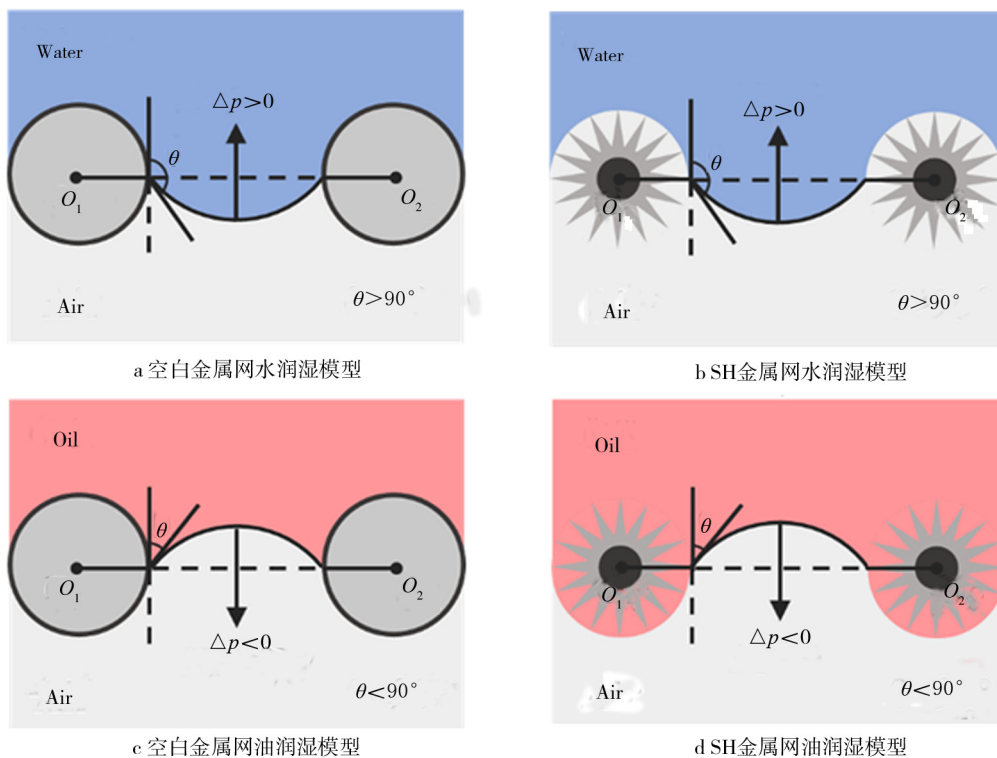


图 9 空白金属网和 SH 金属网水润湿和油润湿模型

Fig.9 Schematic diagram of water a) and oil c) wetting model of blank metal mesh, schematic diagram of water b) and oil d) wetting model of SH metal mesh

地通过金属网孔的。当金属网表面多了一层针状的纳米氧化锌结构时（图 9b），氧化锌结构之间的空隙使得金属网表面多了一层空气层，增强了空气层对水滴的支撑作用，故超疏水的金属网可以支撑的水压也会更大，金属网会更疏水。而当液滴换成油滴时（图 9c），油滴在金属网表面的前进角  $\theta < 0^\circ$ ， $\Delta p$  也小于 0，空气层无法支撑油滴的压力，所以在毛细作用下油可以自动地穿透金属网孔，将金属网润湿。在金属网表面多了氧化锌层后（图 9d），油在金属网表面的浸润作用也会增强，金属网会更亲油。

上述的机理分析也证实，该超疏水-超亲油二维金属网材料不仅可以在水面自由行驶而不会透水，还可以自动吸附油污，清除水面上的溢油。

进一步测试了超疏水-超亲油金属网盒对不同种类的油样及有机溶剂的回收效率。回收效率  $c$  (Oil collection efficiency, %) 可以通过测量倒入水面的油样体积和收集起来的油样体积的变化，由公式  $c = \frac{V}{V_0} \times 100\%$  ( $V_0$  和  $V$  分别为吸油前后油样的体积) 计算得出。通过图 10a 可以看出，金属网盒对不同类型油的回收效率均在 95% 以上，具有优异的油水分离性能。还可以看出，一些黏度较低的有机溶剂在水面时，会很快地扩散出一层薄薄的液膜，液膜在水面铺展开来，使得金属网盒难以在短时间内完全吸附，会

对其吸油效率产生一定的影响。此外，易挥发的有机溶剂（如正己烷），在测试中的回收效率也相对较低。而对于黏度很大的油样（如原油），金属网盒则可以实现几乎完全吸附，溢油的回收效率也非常高。试验中还对金属网盒的重复使用率进行了测试。从图 10b 中可以看出，经过 10 次循环使用之后，超疏水-超亲油金属网盒的油水分离效率有了些许降低，但是依然保持在 90% 以上，说明金属网盒可以在溢油回收中多次使用并且可以保持很好的性能。而且，在测试中发现，金属网盒壁上吸附的溢油并没有影响溢油的回收，反而会对溢油回收速率起到促进作用。

## 2.5 超疏水-超亲油金属网耐磨性能研究

超疏水-超亲油金属网表面的氧化锌微纳米结构以及低表面能物质的存在决定了其优异的超疏水性能，而其表面结构和成分的牢固程度决定了它的使用效果与寿命。通过胶带剥离与砂纸打磨的方式测试了所制备的超疏水金属网的耐磨性能。图 11 为超疏水金属网经过胶带粘贴、剥离 50 次后的 SEM 照片与接触角照片。可以看出，尽管经历了很多次的剥离，金属网仍然具有很好的超疏水性能。金属网线上能看到明显的剥离痕迹，涂层遭到一定程度的破坏，但也没有完全脱离，仍有氧化锌结构在金属网线上，因此其接触角没有太大变化，说明超疏水涂层与基底具有良好的结合力。

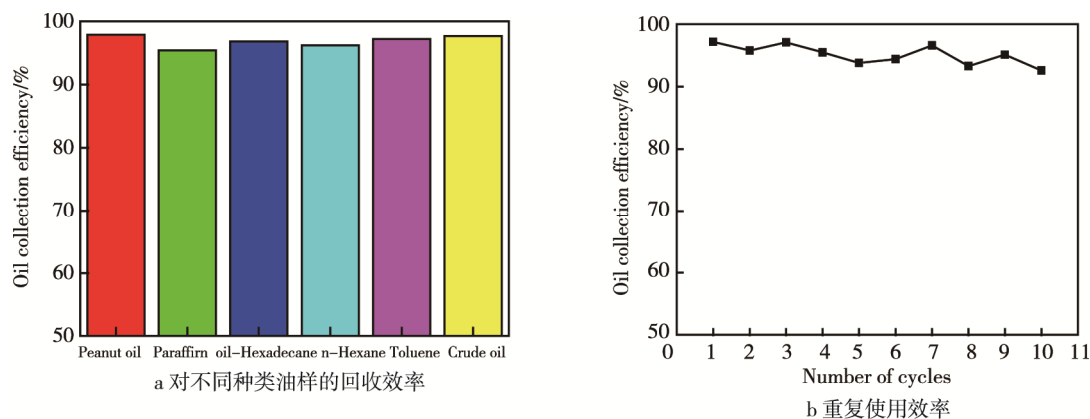


图 10 超疏水-超亲油金属网盒对油样的回收效率

Fig.10 Oil sample recovery efficiency of super-hydrophobic and super-lipophilic metal mesh box: a) recovery efficiency for different oils, b) reusability of SH mesh

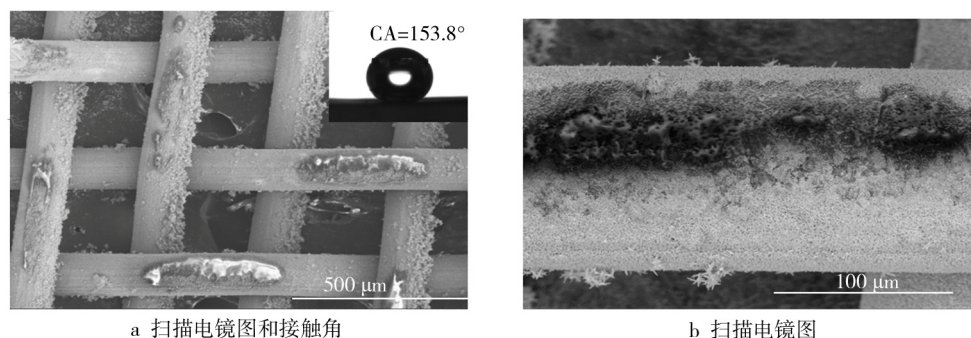


图 11 超疏水-超亲油金属网表面剥离 50 次后的扫描电镜图和接触角图片

Fig.11 SEM and contact angle images of SH mesh after being stripped for 50 times a. SEM image and contact angle b. SEM image



通过砂纸打磨的方式测试了超疏水金属网的耐摩擦性能。首先,将超疏水金属网裁剪成 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 大小的方片,用双面胶粘在 $400\text{ g}$ 的砝码下,然后将砝码置于不同目数的碳化硅砂纸上,沿着同一方向匀速推动砝码行进 $20\text{ cm}$ ,实验结束后取下金属网片,测量接触角并在扫描电镜下观察其形貌变化。图12为超疏水-超亲油金属网分别经过 $400^\#$ 、 $800^\#$ 、 $1200^\#$ 和 $2000^\#$ 的碳化硅砂纸摩擦后的SEM照片与接触角测试结果。从图中可以看出,经过 $400^\#$ 砂纸摩擦后的金属网表面摩擦痕迹明显,单根金属网线上的涂层已有剥落,露出金属网自身的金属表面,接触角呈现

$145.1^\circ$ ,失去了超疏水性,但仍然是疏水性良好的表面。经过 $800^\#$ 砂纸打磨的金属网表面涂层剥落情况稍有减轻,磨痕面积也有所减小,因此接触角达到 $150^\circ$ 以上,保持了超疏水的性能。相比之下, $1200^\#$ 和 $2000^\#$ 的砂纸对超疏水金属网涂层的破坏较小,金属网表面只有轻微的磨痕,尤其是经 $2000^\#$ 砂纸摩擦后,金属网表面超疏水涂层还较为完整,无明显破损区域,疏水性能也基本不受影响。

此外,通过改变金属网片上的载荷大小,测试不同载荷下超疏水金属网在 $800^\#$ 砂纸摩擦下的磨损情况。图13中显示,增加载荷会使金属网片的接触角

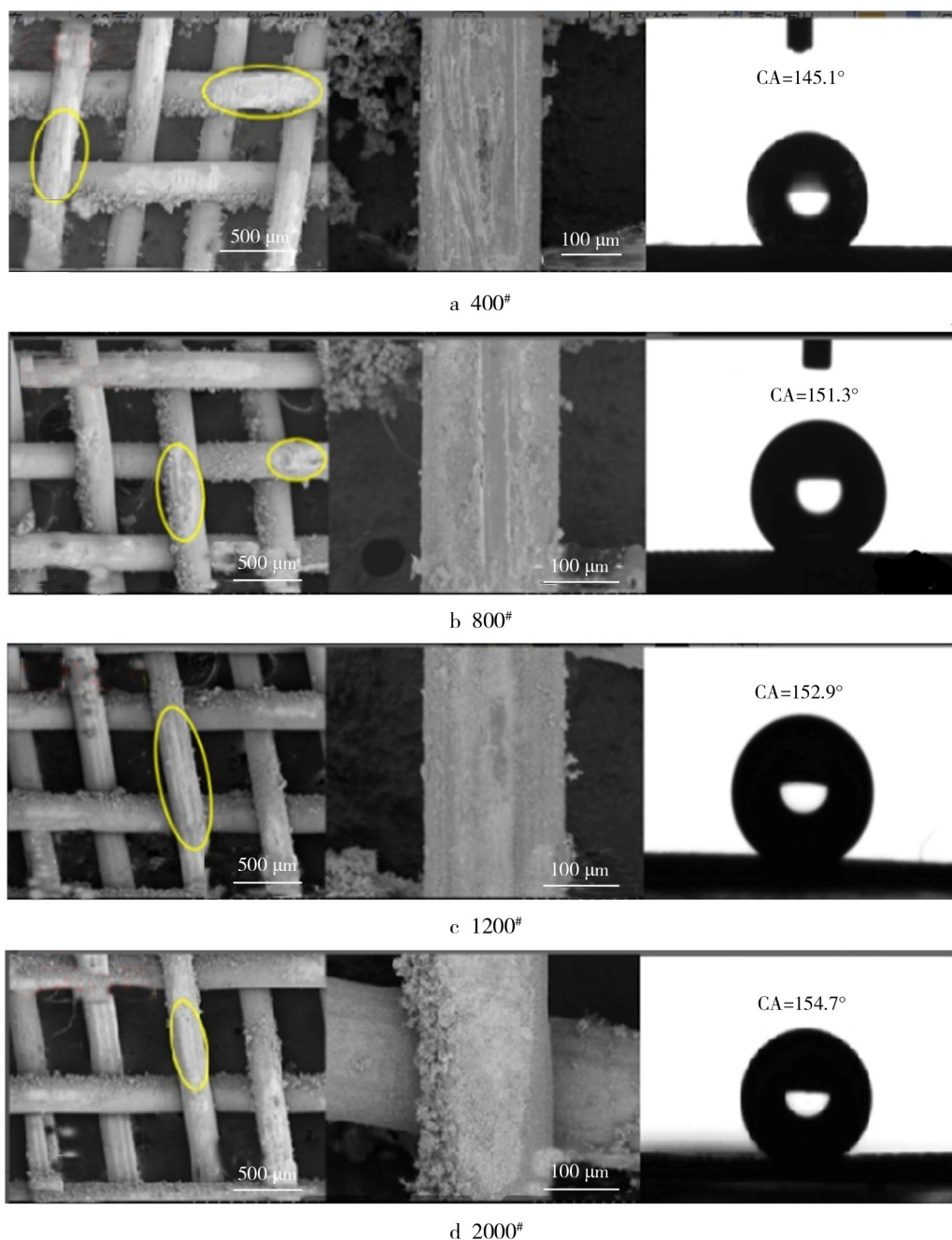


图12 经不同目数砂纸摩擦后的金属网的扫描电镜图及接触角图片

Fig.12 SEM and contact angle images of metal mesh after being rubbed by different mesh sandpaper



降低,但是依然是超疏水的状态。从图 14 可以看出,载荷的增加会使表面磨痕数量及深度增加,超疏水金属网表面的涂层受到破坏的程度也会增加,因此接触角呈现下降的趋势。

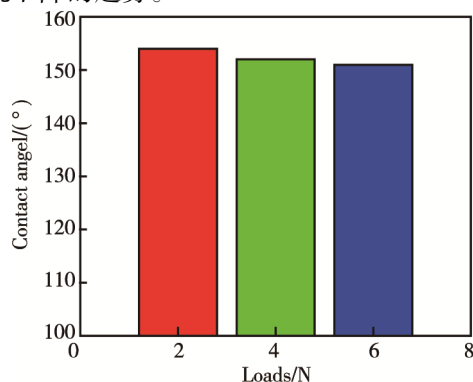


图 13 不同载荷摩擦后的接触角

Fig.13 Contact angle after different load friction

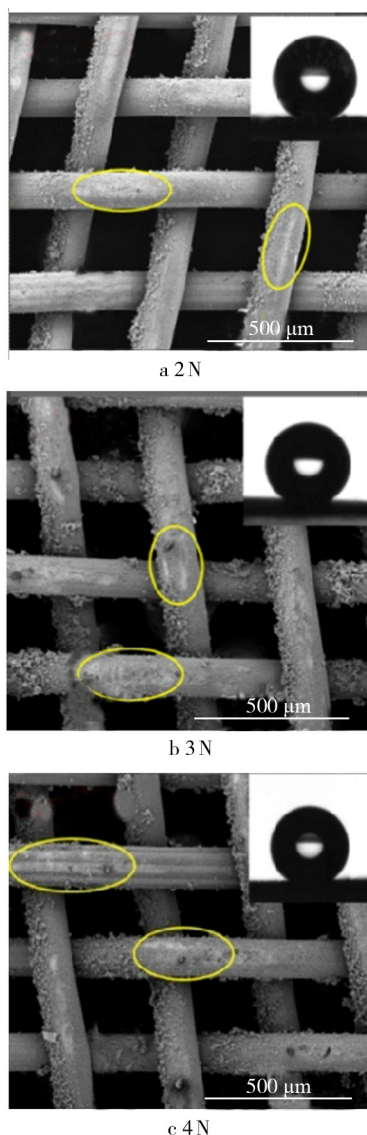


图 14 不同载荷下砂纸摩擦后的金属网的扫描电镜及接触角图片

Fig.14 SEM image and contact angle images of metal mesh after being rubbed by sandpaper under different loads

总体来说,在经过不同目数的砂纸摩擦和不同载荷下的砂纸摩擦后,超疏水金属网表面涂层有了不同程度的损伤。目数越大的,粗糙度越小的砂纸造成的损伤越小,对超疏水性能的破坏也越小;载荷越小,金属网受力越小,摩擦时损伤也越小,超疏水性能保持得越好。

### 3 结论

通过表面微结构构筑和化学改性的方法制备了二维多孔超疏水-超亲油金属网材料,探讨了表面的成分、结构、润湿性行为及其在油水分离和溢油清理中的应用,并对其超疏水、超亲油的机理以及耐磨性能进行了研究,得出以下结论:

1) 通过简单易行的水热法在不锈钢金属网表面成功地生长了纳米氧化锌柱状结构,并通过低表面能长链硅烷的改性,制备了超疏水-超亲油的涂层。该方法成本低廉,对环境没有污染,适用于大面积的制备。

2) 制备的超疏水涂层具有稳定的超疏水性,水滴接触角大于  $150^\circ$ 。该涂层对油滴接触角为  $0^\circ$ ,具有很强的吸油能力。用该金属网制成的金属网盒可以自动收集并回收水面上的溢油,对多种油的油水分离效率均高于 95%,并且可以重复使用,循环使用 10 次以后的分离效率在 90%以上。

3) 制备的超疏水涂层还具有很好的耐磨性能。胶带剥离 50 次及砂纸摩擦后的金属网的水滴接触角仍然在  $150^\circ$ 左右,超疏水性能并未受到太大影响。

### 参考文献:

- [1] SCHROPE M. Oil Spill: Deep wounds[J]. Nature, 2011, 472(7342): 152.
- [2] SHORT J. Long-term Effects of Crude Oil on Developing Fish: Lessons from the Exxon Valdez Oil Spill[J]. Energy Sources, 2003, 25(6): 509-517.
- [3] DUBANSKY B, WHITEHEAD A, MILLER JT, et al. Multitissue Molecular, Genomic, and Developmental Effects of the Deepwater Horizon Oil Spill on Resident Gulf Fillifish(*Fundulus grandis*)[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(10): 5074-5082.
- [4] WANG B, LIANG W, GUO Z, et al. Biomimetic Super-lyophobic and Super-lyophilic Materials Applied for Oil/Water Separation: A New Strategy Beyond Nature[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 336-361.
- [5] WANG F, LEI S, XUE M, et al. In Situ Separation and Collection of Oil From Water Surface Via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2014, 30(5): 1281-1289.
- [6] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred

- Lotus, or Escape From Contamination in Biological Surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [7] WANG G, ZENG Z, WANG H, et al. Low Drag Porous Ship with Superhydrophobic and Superoleophilic Surface for Oil Spills Cleanup[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26184-26194.
- [8] RUAN C, AI K, LI X, et al. A Superhydrophobic Sponge with Excellent Absorbency and Flame Retardancy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(22): 5556-5560.
- [9] ZHANG X, LI Z, LIU K, et al. Bioinspired Multifunctional Foam with Self-cleaning and Oil/Water Separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(22): 2881-2886.
- [10] BELLANGER H, DARMANIN T, GIVENCHY E T D, et al. Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(5): 2694-2716.
- [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): 14606-14610.
- [12] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [13] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [14] YOUNGBLOOD J P, MCCARTHY T J. Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly (Tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6800-6806.
- [15] LAFUMA A, QUÉRÉ D. Superhydrophobic States[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(7): 457-460.