

镍基分支化 ZnOHF 表面的制备及油水分离性能

伊文静, 王春莹, 刘长松, 栗心明

(青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: **目的** 解决目前油水分离材料大多存在的制备工艺复杂、设备昂贵、分离效率低、重复使用性差等问题。**方法** 采用水热法在镍网表面生长分支化羟基氟化锌 (ZnOHF) 粗糙结构, 随后在表面沉积十八烷基三甲氧基硅烷 (ODS) 分子, 得到超疏水/超亲油镍网。利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对其表面的微观形貌、组织和表面成分进行表征, 利用接触角测量仪表征其静态和动态润湿性能。**结果** 镍网表面生长的分支化 ZnOHF 粗糙结构, 与低表面能的 ODS 单分子层协同作用, 使该表面对水的接触角高达 158° , 对油的接触角则为 0° , 且连续滴加油品时, 油会在表面迅速铺展、渗透, 并向下滴落。将不同品类的油与水混合, 模拟不同情况下的油水分离效果, 其分离效率均在 95% 以上; 经过 50 次重复的油水分离测试后, 其油水分离效率仍能保持 91%, 表现出良好的重复使用性能。**结论** 实验制备的超疏水/超亲油镍网具有制备方法简单、成本低廉、高效耐用等优点, 为含油废水的处理提供了新方法。

关键词: 分支化; 羟基氟化锌; 超疏水; 超亲油; 油水分离

中图分类号: TB34; O647.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)06-0392-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.036

Preparation of Nickel-based Branched ZnOHF Surface and Oil-water Separation Properties

YI Wen-jing, WANG Chun-ying, LIU Chang-song, LI Xin-ming

(School of Mechanical & Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Shandong Qingdao 266520, China)

ABSTRACT: With the development of the economy, oil spills and random discharge of industrial oily wastewater occur more and more frequently, which seriously endanger the natural environment and human health. However, the existing treatment methods cannot solve the pollution problem of oily wastewater, so it is necessary to explore convenient, efficient and environmentally friendly treatment methods. In recent years, many researchers paid attentions to the special

收稿日期: 2022-05-20; 修订日期: 2022-08-26

Received: 2022-05-20; Revised: 2022-08-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51875299); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2019MEE044); 山东省高等学校青创科技支持计划 (2019KJB010)

Fund: National Natural Science Fund Project (51875299); General Project of Shandong Natural Science Foundation (ZR2019MEE044); Science and Technology Support Program for Young Entrepreneurs in Colleges and Universities of Shandong Province (2019KJB010)

作者简介: 伊文静 (1998—), 女, 硕士生, 主要研究方向为表面技术。

Biography: YI Wen-jing (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: surface technology.

通讯作者: 刘长松 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面技术与摩擦学。

Corresponding author: LIU Chang-song (1973-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface technology and tribology.

通讯作者: 栗心明 (1979—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为摩擦学。

Corresponding author: LI Xin-ming (1979-), Male, Associate professor, Research focus: tribology.

引文格式: 伊文静, 王春莹, 刘长松, 等. 镍基分支化 ZnOHF 表面的制备及油水分离性能[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 392-399.

YI Wen-jing, WANG Chun-ying, LIU Chang-song, et al. Preparation of Nickel-based Branched ZnOHF Surface and Oil-water Separation Properties[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 392-399.

wettability because of its flexibility and wide application range. In order to solve the problems of complex preparation process, expensive equipment, low separation efficiency and poor reusability of oil-water separation materials, a superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh was prepared by hydrothermal method and chemical vapor deposition, to provide a new solution for the treatment of oily wastewater pollution.

The 200-mesh nickel mesh was cut to an appropriate size, the oxide film was cleaned and removed with hydrochloric acid. The 0.05 mol/L hexamethylenetetramine solution and zinc nitrate solution was prepared. The zinc nitrate solution was stirred slowly with a magnetic stirrer, and the same volume of hexamethylenetetramine solution was dropped inward at 1 drop/s. Then 200 μL of 5% HF was added and stirred. The mixed solution and the clean nickel mesh were sealed in the reactor at 95 $^{\circ}\text{C}$ for 3 hours. Subsequently, octadecyltrimethoxysilane and nickel mesh were simultaneously sealed in the PTFE reactor at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 3 hours by chemical vapor deposition (CVD) to obtain the nickel mesh with superhydrophobic/superoleophilic properties. The surface morphology was observed by a scanning electron microscope (SEM). The composition of the product was analyzed by an X-ray diffractometer (XRD). The surface composition was detected by a Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The static and dynamic wettability was characterized by a contact angle measurement instrument. The n-octane, n-heptane, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, lubricating oil (PAO4), edible oil were taken as examples, and then mixed respectively with water at a volume of 1:3 to simulate the actual oil-water separation. The ratio K of the oil volume before and after separation was used as a parameter to characterize the efficiency of oil-water separation.

The branched ZnOHF rough structure grew radially around on the surface of nickel mesh, making the average wire diameter increase from 53 μm to 75 μm , and the average pore diameter reduce from 74 μm to 52 μm . In addition, the level of rough structure increased with the presence of convex ZnOHF clusters at the intersection of nickel wires. The hierarchical rough structure cooperated with ODS monolayer with the low surface energy, so that the contact angle of water on the surface was 158 $^{\circ}$, and the contact angle of oil was 0 $^{\circ}$. The oil droplets spread and penetrated quickly on the surface when oil was continuously added to the mesh. After the deposition of silane monolayers with different chain lengths on nickel-based branched ZnOHF, the contact angle with water was measured. It was found that the contact angle of water on the surface increased with the length of the deposited silane molecules. Different kinds of oil and water were mixed to simulate the oil-water separation under various conditions, the separation efficiency was above 95%. After 50 repeated oil-water separation tests, the oil-water separation efficiency could still maintain 91%, showing excellent recycling.

Superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh in the experiments has the advantages of simple preparation, low cost, high efficiency and durability, which provides a new method for the treatment of oily wastewater.

KEY WORDS: branched; zinc hydroxyfluoride; superhydrophobic; superoleophilic; oil-water separation

随着石油资源需求日益增大,人类大量开采石油,导致石油泄漏事故频发^[1]。海上石油泄漏不仅造成稀缺资源浪费和经济损失,还会影响海洋生态环境和全球长期的气候^[2]。随着社会的发展,工业生产和日常生活中的含油废水被随意排放,深深地影响生态环境^[3]。目前,对含油废水的处理仍是一项艰巨任务,现有的处理方法包括浮选、吸附、燃烧法、生物法等^[4],但这些方法大都存在成本高、分离效率低、重复使用性差、易产生二次污染等问题,因此探索方便、高效且环境友好的处理方法显得尤为重要。

特殊润湿性材料具有灵活多变、应用范围广等优点,颇受研究人员的青睐。在面对实际情况中复杂多变的油污污染问题时,需要同时具备制备方法简单、分离效率高、可重复使用的特殊润湿性材料。人们希望研究出高效、耐用、环境友好、成本低、易于生产的油水分离材料^[5]。表面粗糙结构和表面能是决定材料

表面润湿性的关键因素^[6],在此理论指导下,诸多学者通过构建适当的表面粗糙度和降低材料表面能,制备出具有超疏水/超亲油特性的特殊润湿性材料,如表 1 所示。

现有构建粗糙表面的方法以涂覆或生长纳米颗粒和刻蚀金属表面为主,构建的粗糙表面大多单一且无规律,有规律的分级复合结构更有助于增强表面的润湿性。近年来,ZnOHF 作为一种潜在的多功能材料,受到研究人员的青睐。目前,已经制造出一系列具有独特形态特征(如纤维状^[15]、菱形^[16]、球形^[17]、水仙花状^[18]、绣球花状^[19]等)的 ZnOHF 纳米结构。文中以镍网为基底,通过水热法在镍网表面生长分支化 ZnOHF,与镍网形成复合粗糙结构,随后在表面沉积低表面能的硅烷分子,得到的超疏水/超亲油镍网可用于分离不同类型的油水混合物,拟为治理含油废水污染提供新的方案。

表 1 可用于油水分离的特殊润湿性材料
Tab.1 Special wettability materials for oil-water separation

Material	Method	Structure	Low surface energy	Reference
Metal mesh	Self-assembly	Nanoparticles and nano sheet		[7]
Dip coating/cotton	Dip coating	Nanoparticles	Fluorosurfactant	[8]
Copper mesh	Spray	Nano block	Perfluorooctanoic acid	[9]
Cotton fabric	Dip coating	Nano rod	Stearic acid	[10]
Textile	Sol-gel method	Micron particle	Silane	[11]
Copper mesh	Solution immersion	Micron wire		[12]
Stainless steel mesh	Chemical etching	Micro/nano pits	Fatty acid	[13]
Sand	Layer-wise self-assembly	Nano papiloid	dodecyl mercaptan	[14]

1 实验

1.1 超疏水/超亲油镍网的制备

1) 预处理 (图 1a—b)。将 200 目的镍网基底剪裁成适当大小的方形, 依次采用大量的石油醚、无水乙醇、去离子水超声清洗 20 min, 如图 1a 所示。用高压氮气吹干后, 将样品浸入 pH=1 的盐酸溶液中进行去氧化膜处理, 在 30 s 后取出, 随后用大量的去离子水冲洗干净 (如图 1b 所示), 最后用高压氮气吹干备用。

2) 制备分支化表面 (图 1c—e)。配置 0.05 mol/L 的六次甲基四胺溶液和硝酸锌溶液, 将硝酸锌溶液置于磁力搅拌器中缓慢搅拌, 同时以 1 滴/s 的速度滴入相同体积的六次甲基四胺溶液, 如图 1c 所示。随后向混合溶液中添加 200 μ L 体积分数为 5% 的 HF 作为添加剂, 如图 1d 所示。将溶液充分混合后, 移入聚四氟乙烯反应釜中, 随后放入经过预处理的镍网, 将反应釜密封后, 置于 95 $^{\circ}$ C 的干燥箱中保温 3 h, 如图 1e 所示。在保温结束后取出镍网, 并用大量去离子水冲洗其表面的沉淀, 随后放入 50 $^{\circ}$ C 干燥箱中烘干 (15 min), 可以观察到镍网表面均匀生长了一层白色物质。

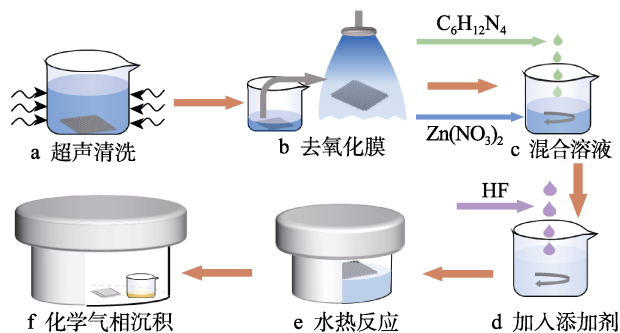


图 1 实验步骤示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental steps: a) ultrasonic cleaning; b) removal of deoxidized film; c) mixture; d) adding additives; e) hydrothermal reaction; f) CVD

3) 化学气相沉积 (图 1f)。将 20 μ L 十八烷基三甲氧基硅烷 (ODS) 置于小烧杯中, 将已生长白色物质的镍网和小烧杯同时置于聚四氟乙烯盒中, 并密封 (如图 1f 所示), 在 150 $^{\circ}$ C 环境中保温 3 h, 得到具有超疏水/超亲油性能的镍网。

1.2 超疏水/超亲油镍网的表征

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察超疏水/超亲油镍网的表面微观形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD), 以 5 ($^{\circ}$)/min 的扫描速度在 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 范围内扫描, 并进行物相定性分析, 确定产物的晶体组分和结构。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 检测表面的有机官能团。使用接触角测量仪表征表面静态及动态润湿性。

1.3 油水分离效率测试

以正辛烷、正庚烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、润滑油 (PAO4)、食用油为油样, 用油性染料进行染色。将体积比为 1:3 的油水混合物缓慢向瓶口处倾倒, 红色油迅速透过超疏水/超亲油镍网滴入瓶中, 水则沿瓶壁流入烧杯中。采用红外分光测油仪测定分离后水样中所含油品的浓度, 以表征超疏水/超亲油镍网的分离效果。将分离前后油品体积的比值 K 作为油水分离效率, 令初始油水混合物中油的体积为 V_{o1} , 玻璃瓶中收集的油品体积为 V_{o2} , 则分离效率可由式 (1) 计算得出。

$$K = \frac{V_{o2}}{V_{o1}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

原始镍网的 SEM 图像如图 2a 所示, 原始镍网的平均丝径约为 53 μ m, 平均孔径约为 74 μ m。镍网表面较光滑, 仅存在少量加工缺陷。超疏水/超亲油镍网在较低放大倍数下的 SEM 图像如图 2b 所示, 镍网

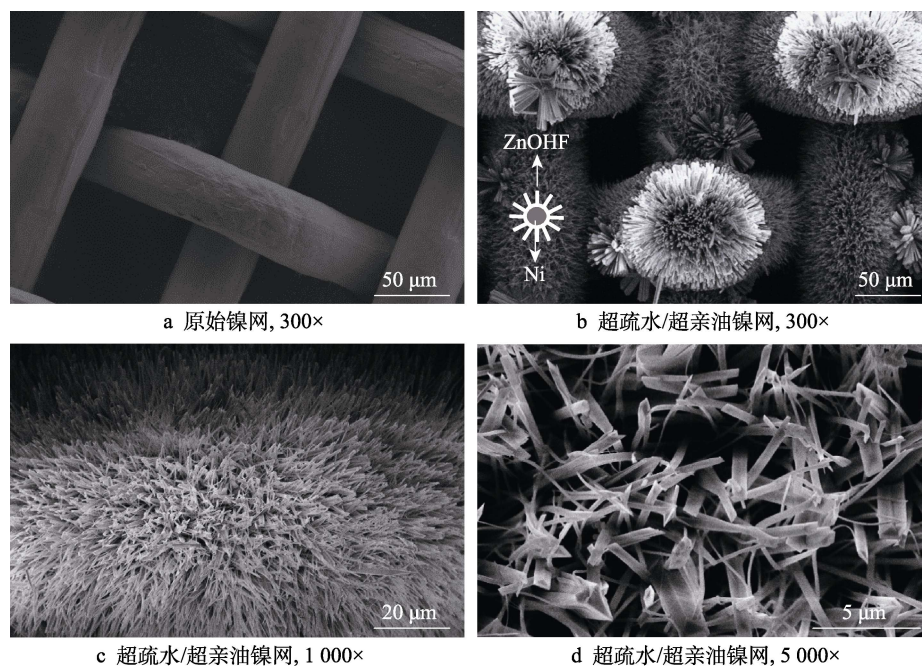


图 2 原始镍网和超疏水/超亲油镍网表面的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of surfaces of original nickel mesh and superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh: a) original nickel mesh 300 \times ; b) superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh 300 \times ; c) superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh 1 000 \times ; d) superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh 5 000 \times

表面生长着放射状的分支化 ZnOHF 针刺, 平均丝径由 53 μm 增至 75 μm 左右, 平均孔径由 74 μm 缩小至 52 μm 左右; 在镍丝交叉处出现凸起且向外生长的 ZnOHF 团簇。超疏水/超亲油镍网的高倍放大 SEM 图像如图 2c—d 所示, 可以看出其表面的分支化 ZnOHF 较密集, 单个 ZnOHF 纳米针刺的长度大致相同, 但粗细不同, 横截面半径在 10~400 nm 范围内。

形成分支化 ZnOHF 粗糙结构的原因可能是晶体分裂, 在反应初期微小晶核快速生长, 在微小晶核聚集过程中会造成动力学缺陷, 使晶体内存在缺陷能。随着缺陷能的逐渐积累, 晶体通过分裂方式产生了新表面, 释放了缺陷能和应力。在结晶学中, 各向异性导致不同晶面间存在表面能差异。由此可见, 具有一维结构各向异性的材料经常会发生晶体分裂。ZnOHF 具有类似水铝石结构, 属于空间群 $Pnma$ 的正交晶系, 这种低对称性晶系有利于生长过程中晶体的分裂^[20]。

材料表面粗糙度的形状和大小与表面特殊润湿性密切相关。将镍网的网孔作为一级粗糙结构, 将镍丝表面分支化 ZnOHF 作为二级粗糙结构, 镍丝交叉处形成的凸起 ZnOHF 团簇增加了粗糙结构的层次^[21]。当液滴与表面接触时, 复合粗糙结构使液体与固体的接触面变为空气-固体相结合的表面, 能够增强液体与固体原本的亲/疏液体特性, 对表面的润湿行为具有重要影响^[22]。

2.2 XRD 分析

对制备的样品进行 XRD 分析, 原始镍网和超疏

水/超亲油镍网的 XRD 图谱如图 3 所示。在原始镍网上有 3 个尖锐的特征峰, 2θ 分别为 44.5°、51.8°、76.4°, 与镍 (JCPDS No.87-0712) 的 (111)、(200)、(220) 晶面的衍射峰相位对应, 且无其他杂峰, 表明原始镍网表面无其他物质。与原始镍网相比, 超疏水/超亲油镍网的 XRD 图谱新增了多个特征峰, 其中 3 个主要的特征峰为 $2\theta=35.5^\circ$ 、 $2\theta=20.6^\circ$ 、 $2\theta=33.7^\circ$, 分别对应 ZnOHF (JCPDS No.32-1469) 的 (400)、(110)、(201) 晶面衍射峰相位, 其余衍射峰也与 ZnOHF 的衍射峰相位高度吻合。表明超疏水/超亲油镍网表面生长的白色物质为 ZnOHF, 下面将这种镍基分支化 ZnOHF 表面简称为 Ni@ZnOHF。

生成 ZnOHF 的反应方程式见式 (2) — (4)。

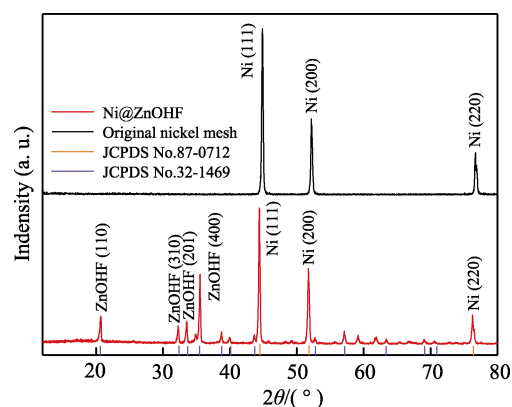


图 3 原始镍网与超疏水/超亲油镍网的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectra of original nickel mesh and superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh



首先 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 在溶液中水解, 生成 HCHO 和 NH_3 , NH_3 进一步水解, 产生 OH^- ; 添加剂 HF 为反应提供 F^- , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 提供 Zn^{2+} , 然后 F^- 、 OH^- 和 Zn^{2+} 反应形成 ZnOHF 晶核, 晶核逐渐生长成纳米棒^[23]。其中, F^- 对于获得分支化 ZnOHF 是必不可少的, 研究表明 F^- 的不同是导致 ZnOHF 出现不同形态的重要原因, 反应形成的副产物可能会吸附在最初形成的 ZnOHF 晶体表面, 进而影响所制备 ZnOHF 的最终形态^[19]。

2.3 FT-IR 分析

化学气相沉积原理如图 4 所示, 首先 ODS 分子

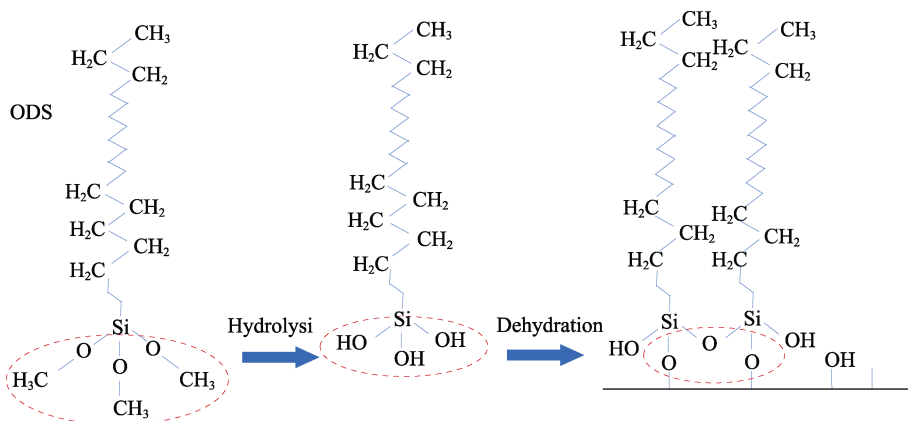


图 4 化学气相沉积原理

Fig.4 Schematic diagram of chemical vapor deposition

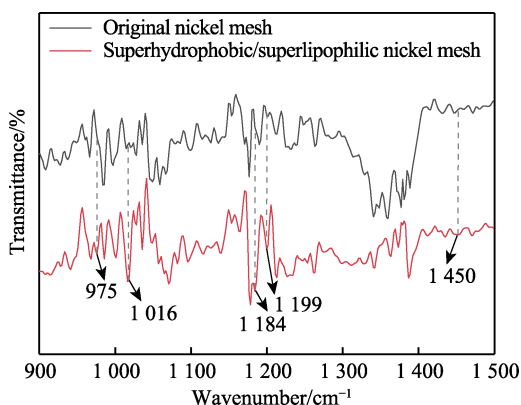


图 5 原始镍网与超疏水/超亲油镍网的 FT-IR 图谱

Fig.5 FT-IR spectra of original nickel mesh and superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh

2.4 润湿性能分析

为了表征原始镍网、 Ni@ZnOHF 、超疏水/超亲油镍网的润湿性, 使用微量进样器将体积为 $5\ \mu\text{L}$ 的水或油（以正辛烷为例）滴在样品表面不同位置后, 采用接触角测量仪拍摄图片, 并测量其接触角, 结果如图 6 所示。原始镍网对水的接触角约为 125° , 对油

中的 Si-O-CH_3 基团发生水解, 生成 Si-OH 基团, 随后与基体表面的羟基发生脱水反应, 生成 O-Si-O 键, 使分子与基体结合。同时, 相邻的 Si-OH 基团之间也会发生脱水反应, 生成 O-Si-O 键, 这种三点结合的方式使得单分子层结构更加稳定^[24]。

原始镍网和超疏水/超亲油镍网的 FT-IR 图谱如图 5 所示。与原始镍网相比, 超疏水/超亲油镍网在波数为 $975\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1016\ \text{cm}^{-1}$ 位置处有明显的吸收峰, 位于 Si-O ($830\sim 1110\ \text{cm}^{-1}$) 基团伸缩振动的频率范围内。波数为 $1184\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1199\ \text{cm}^{-1}$ 的 2 处明显吸收峰, 位于烷烃— CH_2 ($1150\sim 1350\ \text{cm}^{-1}$) 基团弯曲振动的频率范围之内。波数为 $1450\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应特征官能团烷烃— CH_3 的红外吸收峰, 结果表明, ODS 分子已沉积到 Ni@ZnOHF 表面。

的接触角 $<10^\circ$, 结果表明原始镍网具有疏水亲油特性。 Ni@ZnOHF 对水和油的接触角均为 0° , 表现出超亲水/超亲油特性。超疏水/超亲油镍网对水的接触角高达 158° , 对油的接触角为 0° , 对水和油表现出完全不同的润湿特性。

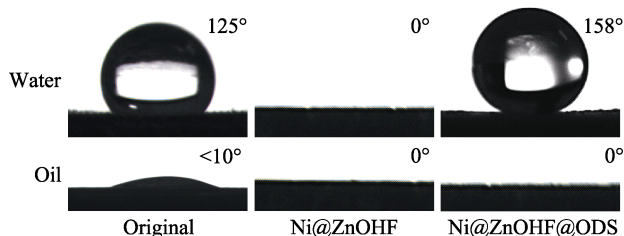


图 6 水和油在不同表面的接触角

Fig.6 Contact angle of water and oil in different surface

通过在网膜表面连续滴加正辛烷, 观察油滴在网膜上的动态行为, 如图 7 所示。当油与超疏水/超亲油镍网接触时, 油品在表面迅速铺展。连续添加大量油品时, 油会逐渐渗过网膜, 并滴落。表明该薄膜对油具有良好的渗透性, 使其在油水分离中的应用成为可能。

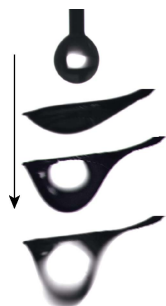


图 7 油滴在超疏水/超亲油镍网上的动态行为
Fig.7 Dynamic behavior of an oil droplet on superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh

在 Ni@ZnOHF 表面沉积不同链长的硅烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 包括十八烷基三甲氧基硅烷 (ODS)、十六烷基三甲氧基硅烷 (HDS)、十二烷基三甲氧基硅烷 (DDS)、辛基三甲氧基硅烷 (EDS), 测量它们对水和油的接触角, 结果如图 8 所示。在沉积不同链长的硅烷后, 表面对油滴的接触角均为 0° , 对水滴的接触角则随着硅烷碳链长度的增加逐渐升高。当碳链长度 >12 时, 表面达到超疏水状态。当碳链长度达到 18 时, 表面与水的接触角达到最大值 158° 。

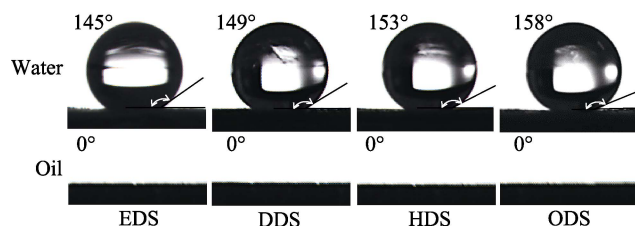


图 8 沉积不同链长硅烷后水和油的接触角
Fig.8 Contact angles of water and oil modified by silanes with different chain length

硅烷碳链的增长意味着硅烷分子长度的增加, Ni@ZnOHF 表面的单分子膜更厚。同时, 低表面能的基团 ($-\text{CH}_2$ 的表面张力为 31 mN/m , $-\text{CH}_3$ 的表面张力为 24 mN/m) 覆盖更密集, 因此表面与水的接触角逐渐增加^[25]。沉积硅烷单分子膜后的镍网仍表现为超亲油状态, 一方面因与硅烷基团相比, 油品的表面能更低 (正辛烷的表面张力为 22.6 mN/m); 另一方面可能因硅烷与正辛烷同属烷类, 存在相似相溶现象。

2.5 油水分离性能

超疏水/超亲油镍网的油水分离示意图如图 9 所示, 其中的红色液体为油性染料染色后的 1,2-二氯乙烷, 透明液体为水。将 40 mL 油水混合物 (10 mL 油品与 30 mL 水混合) 缓慢向瓶口处倾倒, 由于重力作用和超疏水/超亲油镍网的润湿特性, 当水与网膜接触时会被排开, 沿玻璃瓶外壁流入烧杯中, 如图 9b 中蓝色箭头所示轨迹。油品与网膜接触时会迅速透过网膜滴入瓶中, 如图 9c 中红色箭头所示轨迹。由分

离结果 (图 9d) 可以看出, 分离后油和水中均未混合另一组分。使用红外分光测油仪测定分离后水样中所含油品的浓度, 结果表明, 在 30 mL 水中仅含 0.013 mL 油品, 说明超疏水/超亲油镍网能够有效分离油水混合物。

分离结果如图 9d 所示, 量取收集到的油品的体积, 计算分离效率, 结果如图 10 所示。结果表明, 与密度较低的正辛烷 (0.701 g/mL) 和正庚烷 (0.684 g/mL) 相比, 密度大于水的 1,2-二氯乙烷 (1.257 g/mL) 和 1,1,2-三氯乙烷 (1.32 g/mL) 的分离效率更高。针对润滑油和食用油这类日常生活用油仍能完全分离, 且



图 9 超疏水/超亲油镍网的油水分离示意图
Fig.9 Schematic diagram of oil-water separation of superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh:
a) separation device; b) contact with water;
c) contact with oil; d) separation results

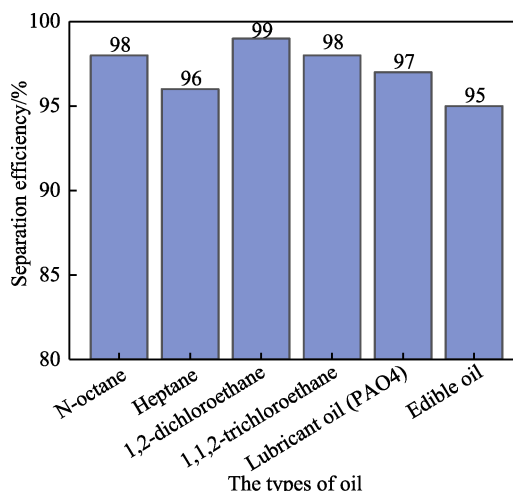


图 10 超疏水/超亲油镍网对不同油水混合物的分离效率

Fig.10 Separation efficiency of superhydrophobic/superoleophilic nickel mesh for different oil-water mixtures

分离效率分别为 96% 和 95%，可见超疏水/超亲油镍网在含油生活废水处理中具有较大的应用价值。根据结果可知，超疏水/超亲油镍网针对不同的油水混合物都能完全且高效地分离。除此之外，油品的挥发性、与水的相溶性、密度、黏度等因素都会影响超疏水/超亲油镍网的分离效率。

当润湿液体接触毛细管时会向上爬升，不润湿液体接触毛细管时液面会下降，这种现象称为毛细作用。丝径为 75 μm 、孔径为 52 μm 的超疏水/超亲油镍网可以被看作许多毛细管，在油水分离过程中，油滴因表面张力较小，可以润湿超疏水/超亲油镍网表面，在重力和毛细力双重作用下，油滴迅速透过网膜。水滴表面张力较大，不能润湿网膜表面，在接触网膜后被排开，因此可以达到油水分离的效果。

使用正辛烷与水的混合物多次进行油水分离，每隔 10 次测量分离得到油品的体积，计算分离效率，结果如图 11 所示。结果表明，循环次数小于 30 时，油水分离效率从 98% 降至 92%；循环次数为 30~50 时，油水分离效率从 92% 降至 91%，基本保持不变。油水分离效率降低的原因：经过多次循环使用后，在镍网表面附着的不牢固的分支化 ZnOHF 粗糙结构被损坏，导致表面粗糙度降低，进而影响油水分离效率。在循环 30 次后，保留的分支化 ZnOHF 粗糙结构具备较强的附着力，不再随着循环次数的增加而被破坏，因此镍网在循环使用 30 次后分离效率不再明显变化。直到循环 50 次时，分离效率仍能保持 91%，说明镍网具有较好的重复使用性。表面粗糙结构是影响表面润湿性的重要因素，而表面润湿性会影响超疏水/超亲油镍网的油水分离效率，因此表面粗糙结构的牢固程度可以影响超疏水/超亲油镍网的油水分离效率。

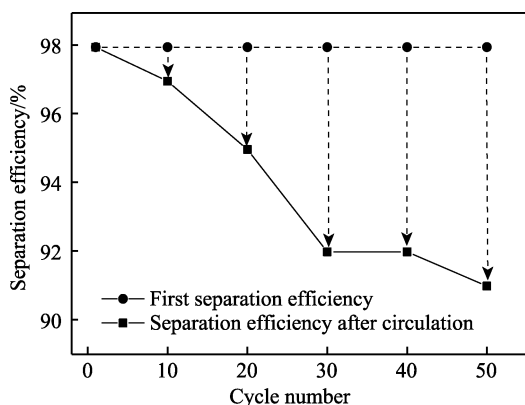


图 11 经过多次循环油水分离后的分离效率
Fig.11 Separation efficiency after multiple cycles of oil-water separation

3 结论

1) 通过水热法在镍网表面制备粗糙结构，随后

用化学气相沉积法在表面沉积硅烷单分子膜，制备出具有超疏水/超亲油特性的镍网。超疏水/超亲油镍网的表面生长了致密且均匀的分枝化 ZnOHF 粗糙结构，在原有网孔的基础上增加了微纳米结合的粗糙结构，增强了表面的疏水性和亲油性，达到了超疏水/超亲油效果。

2) 在超疏水/超亲油镍网，水滴的接触角高达 158°，油滴的接触角则为 0°。在连续滴加油品时，油滴能够在表面完全铺展，并快速渗透。在镍基分枝化 ZnOHF 表面沉积不同链长的硅烷单分子膜后，对水的接触角均在 140° 以上，且随着碳链长度的增加而增加；对油的接触角均为 0°。

3) 采用模拟实验测试了超疏水/超亲油镍网的油水分离性能。结果表明，该实验具有普适性，对不同种类的油均有较高的分离效率，且具有良好的重复使用性，为处理含油废水提供了一种简单经济、高效、耐用的方法。

参考文献:

- [1] GUO Wei-jun, ZHANG Shuo, WU Guo-xiang. Quantitative Oil Spill Risk from Offshore Fields in the Bohai Sea, China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 494-504.
- [2] CRIVELLARI A, BONVICINI S, TUGNOLI A, et al. Key Performance Indicators for Environmental Contamination Caused by Offshore Oil Spills[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 153: 60-74.
- [3] PENG Yun-yan, LIU Yuan, DAI Jin-yue, et al.[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 240: 116592.
- [4] ABIDLI A, HUANG Yi-feng, CHERUKUPALLY P, et al. Novel Separator Skimmer for Oil Spill Cleanup and Oily Wastewater Treatment: From Conceptual System Design to the First Pilot-Scale Prototype Development[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 18: 100598.
- [5] ZHANG Ning, QI Yun-fei, ZHANG Ya-na, et al. A Review on Oil/Water Mixture Separation Material[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(33): 14546-14568.
- [6] YONG Jia-le, HUO Jing-lan, CHEN Feng, et al. Oil/Water Separation Based on Natural Materials with Super-wettability: Recent Advances[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2018, 20(39): 25140-25163.
- [7] LI Hui, YIN Ying-ying, ZHU Lei, et al. A Hierarchical Structured Steel Mesh Decorated with Metal Organic Framework/Graphene Oxide for High-efficient Oil/Water Separation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 725-732.
- [8] LIU Li-ming, PAN Yun-lu, JIANG Ke-da, et al. On-demand Oil/Water Separation Enabled by Magnetic Super-oleophobic/Super-hydrophilic Surfaces with Solvent-responsive Wettability Transition[J]. Applied Surface Science

- nce, 2020, 533: 147092.
- [9] LU Jing-wei, LI Fang-chao, MIAO Gan, et al. Superhydrophilic/Superoleophobic Shell Powder Coating as a Versatile Platform for both Oil/Water and Oil/Oil Separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 637: 119624.
- [10] XU Hao-zhang, WANG Shou-fei, WANG Min, et al. Application of Superhydrophobic ZnO Rod Composites with Environmentally-friendly and Photodegradation Properties in Water Environment Treatment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 618: 126437.
- [11] 石彦龙, 杨武, 冯晓娟. 超疏水-超亲油棉织物的制备及在油水分离中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(9): 1724-1729.
SHI Yan-long, YANG Wu, FENG Xiao-juan. Fabrication of Superhydrophobic-Superoleophilic Cotton Fabric and Its Application in Water-Oil Separation[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(9): 1724-1729.
- [12] 张容容, 刘长松, 杨亭亭. 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[J]. *表面技术*, 2017, 46(05): 202-208.
ZHANG Rong-rong, LIU Chang-song, YANG Ting-ting. Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Copper Mesh and Oil/Water Separation Property[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(05): 202-208.
- [13] 李志文, 齐博浩, 刘长松, 等. 不锈钢网表面润湿性的调控及其油水分离性能[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(5): 10-17.
LI Zhi-wen, QI Bo-hao, LIU Chang-song, et al. Manipulation of Surface Wettability on Stainless Steel Mesh and Its Oil-Water Separation Performance[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(5): 10-17.
- [14] 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.
- [15] ZHAO De, HE Zhong-yuan, WANG Gang, et al. A Novel Efficient ZnO/Zn(OH)F Nanofiber Arrays-Based Versatile Microfluidic System for the Applications of Photocatalysis and Histidine-Rich Protein Separation[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 229: 281-287.
- [16] DAI Min, XU Feng, LU Yi-nong, et al. Synthesis of Submicron Rhombic ZnO Rods Via ZnOHF Intermediate Using Electrodeposition Route[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(8): 3586-3591.
- [17] GUO Ying-ying, MO Yu-xuan, WANG Miao, et al. Green and Facile Synthesis of Hierarchical ZnOHF Microspheres for Rapid and Selective Adsorption of Cationic Dyes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 329: 115529.
- [18] WANG Miao, SUN Tong-ming, TANG Yan-feng, et al. Template-free Synthesis and Photocatalytic Properties of Flower-Like ZnOHF Nanostructures[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 150-153.
- [19] WANG Miao, SUN Tong-ming, SHI Yu-jun, et al. 3D Hierarchical ZnOHF Nanostructures: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(46): 10624-10630.
- [20] LI Yan-wei, HE Dong-xue, LUO Ya-xiao, et al. Hyperbranched Hierarchical Nanoarchitectures of ZnOHF: Synthesis, Characterization, Growth Mechanism and Their Gas Sensing Property[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127(4): 291-299.
- [21] LI De-ke, GUO Zhi-guang. Versatile Superamphiphobic Cotton Fabrics Fabricated by Coating with SiO₂/FOTS[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 271-278.
- [22] LI Hong, ZHENG Mao-jun, LIU Si-da, et al. Reversible Surface Wettability Transition Between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity on Hierarchical Micro/nanostructure ZnO Mesh Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 224: 88-92.
- [23] GONG Xue-yan, YU Li, TIAN Gui-hua, et al. Synthesis and Characterization of Flower-Like ZnO Nanostructures Via Flower-Like ZnOHF Intermediate[J]. *Materials Letters*, 2014, 127: 36-39.
- [24] HAENSCH C, HOEPPENER S, SCHUBERT U S. Chemical Modification of Self-Assembled Silane Based Monolayers by Surface Reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(6): 2323-2334.
- [25] WANG Shu-tao, FENG Lin, LIU Huan, et al. Manipulation of Surface Wettability Between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity on Copper Films[J]. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2005, 6(8): 1475-1478.

责任编辑: 彭颀