

液下超双疏性 Cu_2O 薄膜的制备及其油水乳液选择性分离性能

展玉珍 刘长松 付永强 栗心明 闫旭

Preparation of under-liquid superamphiphobic Cu_2O films and selective separation performance of oil-water emulsions

ZHAN Yuzhen, LIU Changsong, FU Yongqiang, LI Xinming, YAN Xu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240423.007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超浸润性可逆切换的超双疏复合海绵材料的制备及油水分离应用

Preparation of superamphiphobic composite sponge material with super-wetting reversible switching and application in oil-water separation

复合材料学报. 2021, 38(3): 854–862 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200709.001>

超疏水石墨烯/甲醛-三聚氰胺-亚硫酸氢钠共聚物海绵的制备及其在油水分离中的应用

Synthesis of superhydrophobic graphene/formaldehyde-melamine-sodium bisulfite copolymer sponge and its application as absorbent for oil water separation

复合材料学报. 2019, 36(7): 1728–1736 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190109.002>

磁性 Fe_3O_4 @离子印迹聚(MMA-HPMA-DVB)复合材料的合成及其对水中 $\text{Ni}(\text{II})$ 选择性吸附

Preparation of Fe_3O_4 @ion imprinted poly(MMA-HPMA-DVB) magnetic composite and its selective adsorption to $\text{Ni}(\text{II})$

复合材料学报. 2017, 34(12): 2846–2855 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170320.003>

油酸修饰 Cu_2O 微晶/石蜡相变驱动复合材料的制备及性能

Preparation and properties of oleic acid decorated Cu_2O microcrystals/paraffin wax composites for phase-change actuation

复合材料学报. 2018, 35(5): 1244–1252 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170619.001>

Fe_3O_4 @离子印迹聚(St-HPMA-DVB)复合材料的合成及其对水中高氯酸盐选择性吸附

Preparation of Fe_3O_4 @ion imprinted poly(St-HPMA-DVB) magnetic composite and its selective adsorption to perchlorate

复合材料学报. 2019, 36(1): 234–244 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180530.004>

基于离子选择性迁移策略的动力/储能电池隔膜的研究进展

Research progress of power/energy storage battery separator based on selective ion migration strategy

复合材料学报. 2021, 38(7): 2025–2037 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

液下超双疏性 Cu_2O 薄膜的制备及其油水乳液选择性分离性能



分享本文

展玉珍, 刘长松*, 付永强, 栗心明, 闫旭

(青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 青岛 266520)

摘要: 为了实现液下超双疏材料选择性分离油水乳液, 本文从尺寸筛分、润湿性两方面入手制备 Cu_2O 膜以解决油水乳液难分离现象。采用恒电位电化学沉积法在不锈钢网 (SSM) 表面沉积氧化亚铜 (Cu_2O) 结构薄膜 ($\text{Cu}_2\text{O}@SSM$), 该膜无需低表面能物质修饰, 即可具有液下超双疏特性和良好的乳液选择性分离性能。根据“尺寸筛分”效应, 通过在不同目数原始不锈钢网上镀 Cu_2O , 探究不同孔径尺寸的 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜对乳液分离效果的影响, 得出可实现油水乳液分离的膜孔径尺寸。采用 SEM、EDS、XRD、接触角测量仪对其表面微观形貌、成分和润湿性能进行表征, 红外光谱含油量分析仪和卡尔费休水分测定仪测定分离前后乳液的油浓度和水浓度。结果表明: $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜在空气中油、水接触角均为 0° , 呈现超亲状态, 水下油接触角 (UWOCA) 和油下水接触角 (UOWCA) 均超过 150° , 呈现液下超双疏状态, 且该自适应润湿性 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜用水或油预润湿即可实现油水乳液的选择性分离, 即使对含表面活性剂乳液的分离效率仍在 96% 以上。因此, 本文所制备的液下超双疏 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜, 对油包水乳液和水包油乳液均表现出良好的选择性分离性能, 为乳液选择性分离方面的研究提供了新思路。

关键词: 油水乳液分离; 选择性分离; 液下超双疏; 尺寸筛分; 自适应润湿性 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜

中图分类号: TG178; TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)01-0525-10

Preparation of under-liquid superamphiphobic Cu_2O films and selective separation performance of oil-water emulsions

ZHAN Yuzhen, LIU Changsong*, FU Yongqiang, LI Xinming, YAN Xu

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

Abstract: In order to achieve the selective separation of oil-water emulsions by under-liquid superamphiphobic materials, the prepared samples were fabricated by considering two aspects: Substrate pore size and wettability, to deal with the phenomenon of difficult separation of oil-water emulsions. In this paper, we used electrochemical constant potential deposition method to deposit the Cu_2O film with the rough structure on the surface of stainless steel mesh (SSM), which abbreviated as $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$. The prepared sample of $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ showed the typical characteristics of under-liquid superamphiphobic, and it can easily separate the lotion without the modification of low surface energy materials. According to the size screening effect, the pore size was reduced by coating Cu_2O on stainless steel mesh with different meshes, so as to explore the effect of $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ film with different pore sizes on the separation performance of emulsion. Besides, the surface morphology, composition, and wetting performance of the products were characterized using SEM, EDS, XRD, and contact angle measurement, respectively. The water and oil droplets on the surface of $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ showed both superhydrophilic and superoleophilic state with contact angle near to 0° in air. Moreover, the contact angle of underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic

收稿日期: 2024-01-30; 修回日期: 2024-04-10; 录用日期: 2024-04-14; 网络首发时间: 2024-04-24 14:22:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240423.007>

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

Shandong Province Higher Education Institutions Entrepreneurship and Technology Support Program Project (2019KJB010); National Natural Science Foundation General Project (51875299)

通信作者: 刘长松, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为表面技术与纳米材料 E-mail: 66218483@qq.com

引用格式: 展玉珍, 刘长松, 付永强, 等. 液下超双疏性 Cu_2O 薄膜的制备及其油水乳液选择性分离性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 525-534.

ZHAN Yuzhen, LIU Changsong, FU Yongqiang, et al. Preparation of under-liquid superamphiphobic Cu_2O films and selective separation performance of oil-water emulsions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 525-534(in Chinese).

city exceeded 150° , indicating an under-liquid dual superlyophobic state. By pre-wetting the prepared sample surface with water or oil, the adaptive wettability $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ sample can realize the selective separation of oil-water lotion, and the separation efficiency of oil-water lotion is more than 96%. The $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ film shows the typical selective separation behaviors, which provides a new idea for the selective separation of oil/water emulsions.

Keywords: oil-water lotion separation; selective separation; under-liquid dual superamphiphobic; dimensional screening; adaptive wettability $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ film

目前大部分油田处于开采后期, 为提高采收率, 普遍采用向油层注水等方式, 形成的油水乳液会污染原油并腐蚀运输管道及船只^[1]; 海运过程中石油泄漏会造成严重的海洋污染; 若发动机不慎使用混有水的燃油, 油水乳液会腐蚀机件, 缩短寿命, 最终使油泵失效^[2-4]。离心、吸附、絮凝、点油烧油、撇脂、深度过滤等传统分离方法大部分只能处理非混溶油水混合物, 且分离过程能耗高、效率低、无法分离尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$ 的分散小油滴乳液, 因此油水乳液的分离仍是亟需解决的问题^[5-7]。

Hlavacek 等^[8]认为利用润湿聚结原理实现水包油乳液分离, 即水包油乳液在流经膜孔壁时, 水被吸附到膜孔壁表面并聚结形成较大液滴, 在压力的作用下, 水滴可以通过膜孔, 而较小的孔径尺寸阻止了油滴, 从而实现油水乳液分离。由此可见“尺寸筛分”是油水乳液分离的一个重要影响因素^[9], 但这不等同孔径尺寸越小性能越好, 若孔径尺寸过小, 表面易堵塞, 造成通量的急剧下降, 影响分离性能与实用性, 因此控制基底材料孔径大小是实现油水乳液分离的一个重要影响因素。相较于传统油水分离方法, 膜分离技术具有能耗低、易操作等优点, 因此常被用来进行油水乳液分离^[10], 但是目前大部分传统的过滤膜只能分离水包油乳液或油包水乳液的一种^[11], 因此迫切需要制备能同时分离水包油乳液和油包水乳液的膜过滤材料。

传统的乳液分离材料一般分为根据“莲叶效应”^[12-13]制备的“除油型”(超疏水/超亲油)材料和“鱼鳞效应”^[14]制备的“除水型”(超亲水/水下超疏油)材料, 以上两种膜过滤材料都只能应用于某一种油水乳液的分离。例如, Feng 等^[15]首次在不锈钢基底涂敷聚四氟乙烯, 成功制备了“除油型”(超疏水/超亲油)不锈钢表面, 实现油相与水相的分离; Huang 等^[16]通过原位聚合法制备超疏水/超亲油纳米膜, 仅在重力驱动下完成油包水乳液分离, 该膜具有高通量及良好的热稳定性、耐久性。Xue 等^[17]通过在不锈钢基底上涂敷聚丙

烯酰胺水凝胶制备“除水型”(超亲水/水下超疏油)分离膜并首次提出超亲水/水下超疏油的概念; Li 等^[18]采用电化学沉积和溶液反应相结合的方法, 在不锈钢网(SSM)上沉积硫化亚铜, 该 $\text{Cu}_2\text{S}@SSM$ 复合膜具有超亲水/水下超疏油特性能高效的分离水包油乳液。以上膜过滤材料只实现油包水乳液或水包油乳液其中一类的分离, 限制了油水分离材料的发展, 因此需要制备能同时分离水包油乳液和油包水乳液的材料。

对于液下超双疏材料, 目前是特殊浸润性材料的研究热点之一^[19]。由于在固-油-水三相系统中, 水下油与油下水的接触角呈互补关系, 总和是 180° ^[20], 因此很难制备水下油的接触角和油下水的接触角均超过 150° 的表面。制备液下超双疏材料存在困难, Tian 等^[21]将液体填充准则和固/油/水复合界面准则结合, 提出了液下超双疏表面设计原则: (1) 当浸入水中或油中时, 微观结构的缝隙容易被水或油填充, 从而挤压出里面的空气; (2) 浸没的微观结构能够支撑起稳定的油或水界面, 当引入第二液体时, 第二种液体悬浮在界面的上方而不会浸入缝隙。Wang 等^[22]发现液下润湿行为可以用本征接触角来分类, 通过比较总界面能, 证明了液下超双疏表面是热力学亚稳状态。Kang 等^[23]将聚偏氟乙烯(PVDF)与 TiO_2 纳米线结合, 制备了液下超双疏水膜。Wang 等^[24]采用水热法生长 Zn-Ni-Co 层状双氢氧化物(LDH)纳米线阵列, 然后用聚多巴胺(PDA)修饰, 制备出液下超双疏膜, 用于油水分离。

综上所述, 膜材料的润湿性和孔径尺寸是影响乳液分离效果的两个重要因素, 本文通过恒电位沉积法在不锈钢网上沉积 Cu_2O , 成功制备出具备空气中超双亲、液下超双疏特性的 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜, 且探究了不同孔径尺寸的膜对乳液的分离效果, 最终实现水包油乳液和油包水乳液的选择性分离, 即水预润湿可分离水包油乳液, 油预润湿可分离油包水乳液, 并且具有 96% 以上的分离效率和较高的通量以及良好的重复利用性, 具有良好的应用前景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

基底选用不同孔径的不锈钢网(上海言锦滤网制造厂);石油醚、无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司);盐酸(广州和为医药科技有限公司,浓度:1 mol/L);氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司);无水硫酸铜(天津市申泰化学试剂有限公司);乳酸(西陇科学股份有限公司);正己烷(天津市北辰方正试剂厂);正辛烷(天津市致远化学试剂有限公司);1,2-二氯乙烷(天津市富宇精细化工有限公司);1,1,2-三氯乙烷(成都市科龙化工试剂厂),以上试剂均为国产化学分析纯,实验室自制去离子水。

1.2 Cu₂O@SSM 膜的制备

Cu₂O@SSM 膜制备方法如图 1 所示:

(1) 预处理:为探究不锈钢网目数与其乳液分离性能的关系,选用 36 μm (350 目)、18 μm (800 目)、7 μm (1 800 目)、6.4 μm (2 000 目)、4.5 μm (2 800 目)、2.6 μm (5 000 目) 不锈钢网作为基底材

料。裁剪成尺寸为 15 mm×15 mm 的方形,依次用石油醚、无水乙醇、去离子水超声清洗 15 min,如图 1(a) 所示。用 1 mol/L 的稀盐酸浸泡 15 min,去除表面氧化膜,随后用去离子水冲洗,氮气吹干备用,如图 1(b) 所示。

(2) 配制电解液:配制 1.6 mol/L 乳酸(C₃H₆O₃)溶液和 0.4 mol/L CuSO₄ 溶液各 100 mL,混合后磁力搅拌 30 min 形成均匀的蓝色溶液,如图 1(c) 所示。搅拌的同时滴加 5 mol/L NaOH 溶液,将 pH 值调整到 11,电解液配制完成,如图 1(d) 所示。

(3) 电化学沉积:水浴锅温度调整并稳定至 60℃,放入盛有电解液的烧杯,打开磁力搅拌器,进行电化学沉积。本实验采用三电极恒电位沉积法,选择不锈钢网为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞为参比电极(SCE),以 4.5 V 电压沉积 2 h,如图 1(e) 所示。

(4) 保温干燥:将制备好的不锈钢网用无水乙醇和去离子水冲洗后,放入干燥箱,在 60℃ 环境下干燥 30 min,如图 1(f) 所示。

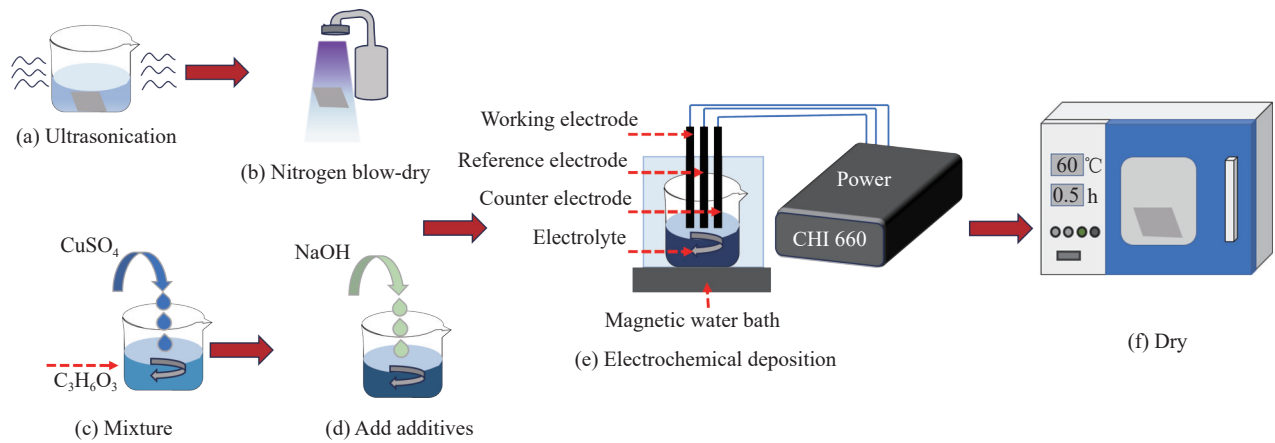


图 1 实验步骤示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental steps

1.3 Cu₂O@SSM 膜表征

扫描电子显微镜 (SEM, 日立-3400N, 日本) 观察膜表面的微观形貌;X-射线衍射仪 (XRD, 理学株式会社 2500, 日本) 和扫描电子显微镜上配备的能量色散光谱仪 (EDS, Quantax75, 日本) 对物相进行定性分析,确定产物的晶体组织及结构;接触角测量仪 (JC2000C1B, 中晨, 上海) 表征表面水和油的静态接触角。

1.4 油水乳液制备及分离表征

本实验选择正己烷、正辛烷、1,2-二氯乙烷、

石油醚、1,1,2-三氯乙烷 5 种油为实验用油。不含表面活性剂水包油乳液的配制:油/水以 1 : 99 体积比混合超声 2 h;油包水乳液的配制:水/油以 1 : 99 体积比混合超声 2 h。含表面活性剂的水包油乳液的配制:水包油乳液添加 5 mg/L 的吐温 20 (Tween20),油包水乳液添加 2 mg/L 的司盘 80 (Span80),含表面活性剂的乳液均能保持 5 天不发生破乳或分层。为了使油水乳液分离效果更加直观,油品用油性染料染成红色。

使用自制的分离装置进行分离实验,如图 2

所示。将 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜固定于玻璃直管和微量砂芯滤头之间，用固定装置夹紧，将油水乳液倒入玻璃直管，仅在重力作用下进行分离，锥形瓶收集滤液。为了消除高度对计算通量的影响，倒入玻璃管的高度始终保持在 15 cm。激光共焦显微镜(奥林巴斯公司)宏观表征分离前后乳液的状态变化情况；红外光谱仪含油量分析仪(青岛鲁海光电科技有限公司)和卡尔费休水分测定仪(上海安亭电子公司)测定分离前后乳液的油浓度和水浓度，并计算分离效率。 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜分离效率和分离通量计算公式如下所示：

分离效率：
$$\eta = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \times 100\% \tag{1}$$

分离通量：
$$F = \frac{V}{S t} \tag{2}$$

式中： c_1 为分离前水含油浓度 (mg/L)/油含水浓度 (%)； c_2 为分离后水含油浓度/油含水浓度； V 为收集到的滤液体积 (L)； S 为过滤面积， $S=85\times 10^{-6}\text{ m}^2$ ； t 为过滤时间 (h)，过滤时间为 2 min。

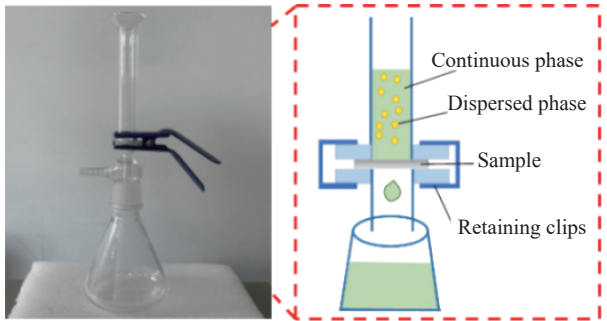


图2 乳液分离装置
Fig. 2 Emulsion separator

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 复合膜的表面形貌分析

图3为原始不锈钢网和 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 复合膜的SEM图像。如图3(a)、图3(b)所示，36 μm 原始不锈钢网孔径尺寸宽度约为 35 μm ，经电化学沉积后，孔径两侧的丝径尺寸增加，孔径尺寸减小到 14 μm ；如图3(c)、图3(d)所示，2.6 μm 原始不锈钢网孔径尺寸约为 2.5 μm ，经电化学沉积后，几乎观测不到孔径；由图3(e)、图3(f)可看出 6.4 μm 原始不锈钢网孔径尺寸约为 8 μm ，经电化学沉积后， Cu_2O 经历成核、选择性吸附和生长过程^[25]，使得孔径尺寸减小到 2 μm 且提高了表面粗糙度，从而实现油水乳液分离。目前通过控制沉

积条件已制备出树枝形、方形、球形、菱形、锥形等多种形态的 Cu_2O 微纳米结构^[26]，从广义上讲，纳米颗粒的形貌主要是由其固有结构和工艺参数决定，生长速率沿着不同的晶体学方向变化，搅拌可以防止不同纳米颗粒之间的结合，阻碍晶体的进一步生长，最终形貌将由快速生长平面决定^[27]。图3(g)是 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 复合膜高倍形貌放大图，可看出本实验制备的 Cu_2O 粗糙结构属于三角锥形纳米结构。

2.2 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 复合膜的表面成分分析

为了确定电化学沉积前后不锈钢网表面化学成分变化情况，用X射线衍射仪(XRD)对原始不

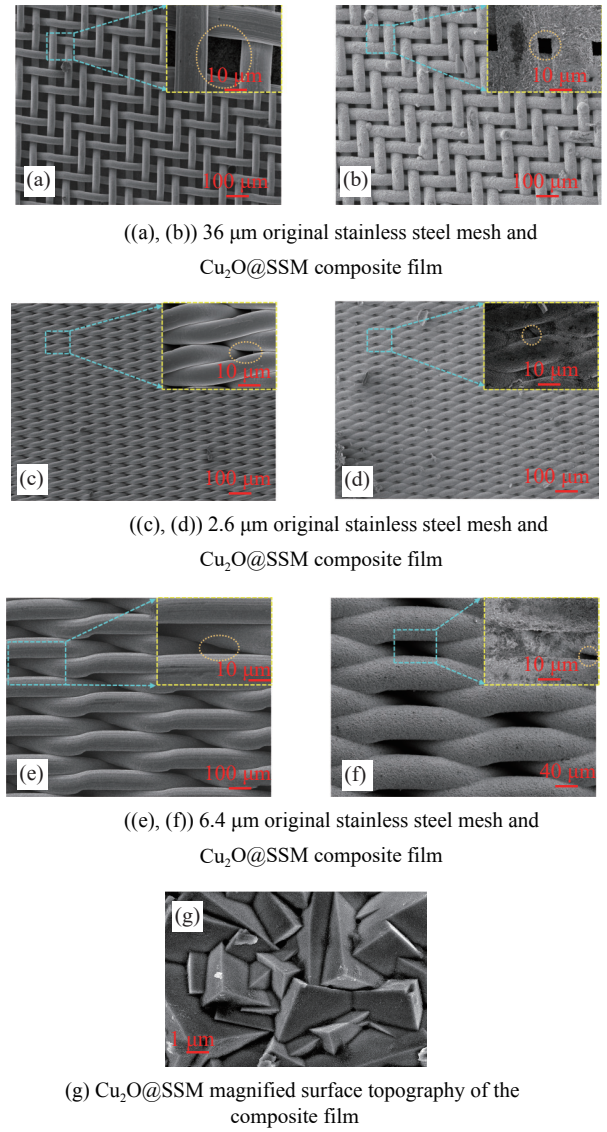


图3 原始不锈钢网 (SSM) 和 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 复合膜的SEM图像 ((a)-(f)) 及表面形貌放大图像 (g)
Fig. 3 SEM images ((a)-(f)) and enlarged surface topography images (g) of the original stainless steel mesh (SSM) and $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ composite film

锈钢网和 Cu₂O@SSM 膜表面成分进行分析，图 4 为原始不锈钢网和 Cu₂O@SSM 膜的 XRD 图谱。原始不锈钢网上 2θ=43.4°、50.98°、74.9° 3 个衍射峰与 316L 不锈钢标准衍射卡 (JCPDS: 033-0397) 的 (111)、(200)、(220) 的晶面衍射峰完全相符，且无其他杂乱衍射峰，表明原始不锈钢表面未有其他物质出现。通过在原始不锈钢网上进行电化学沉积后，Cu₂O@SSM 膜的 XRD 图谱新增多个衍射峰，2θ=29.7°、36.6°、42.5°、52.5°、61.6°、73.7°、77.5° 与 Cu₂O 标准衍射卡 (JCPDS: 05-667) 的 (110)、(111)、(200)、(211)、(220)、(311)、(222) 衍射峰相位相符，表明不锈钢网表面生成的亚红色物质是 Cu₂O。同样的结果也被电沉积制备 Cu₂O 薄膜及其性能研究文献^[28]报道过。

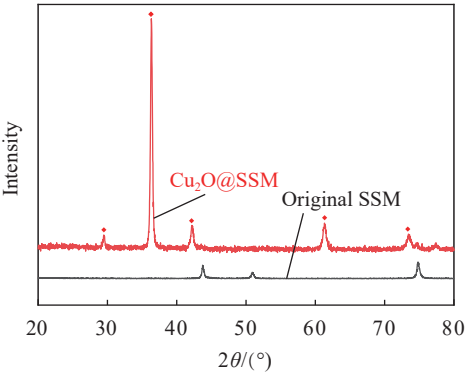


图 4 原始 SSM 和 Cu₂O@SSM 膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of original SSM and Cu₂O@SSM films

图 5(a) 为扫描电镜原图，图 5(b)、图 5(c) 为电沉积后不锈钢网表面的 EDS 元素分布图，Cu 元素和 O 元素均匀分布在膜表面，能谱图中未检测到 Fe 元素信号，是由于沉积生成的 Cu₂O 完全覆盖了不锈钢网表面，超过了检测范围。图 5(d) 为 Cu₂O@SSM 膜的元素能谱和各元素的含量，经计算样品表面的 Cu/O 原子比约为 2 : 1，表明生成的物质是 Cu₂O。

碱性环境中，乳酸离子 (L²⁻) 能够水电离生成氢氧根离子，乳酸与铜离子结合形成乳酸铜配合物，当 pH 值为 11 时，生成的 Cu₂O 呈现 (111) 面择优取向，晶粒形状呈三角锥形。通过控制乳酸铜的浓度和 pH 值，可以实现在较宽的范围内进行 Cu₂O 的沉积，生成 Cu₂O 的化学反应式如下^[29]：

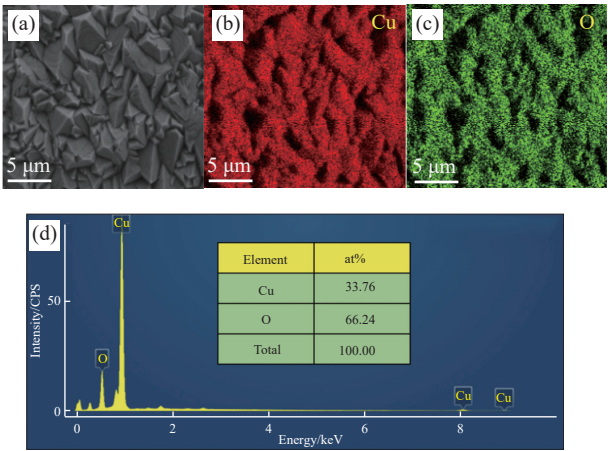
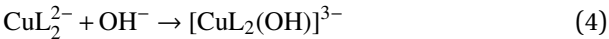
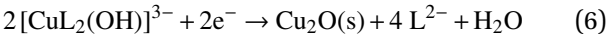
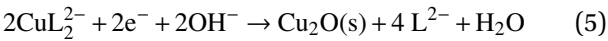


图 5 Cu₂O@SSM 膜的 EDS 图像

Fig. 5 EDS images of Cu₂O@SSM films



2.3 Cu₂O@SSM 膜的润湿性

图 6(a) 为原始不锈钢网表面润湿性，水中油 (文中油无特别说明均为石油醚) 和油中水接触角分别为 102°和 105°，表现为水下疏油性和油下疏

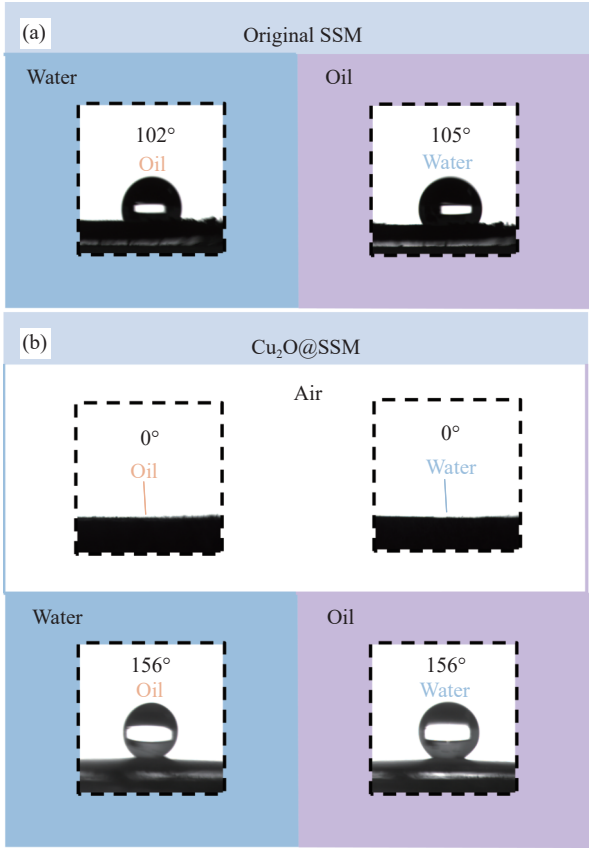


图 6 原始不锈钢网与 Cu₂O@SSM 膜的接触角

Fig. 6 Contact angle (CA) of original SSM and Cu₂O@SSM film

水性。图 6(b) 为 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜表面润湿性，经过电化学沉积一层 Cu_2O 粗糙结构，空气中油和水接触角均变为 0° ，水中油和油中水接触角均增加到 156° ，表现为水下超疏油性和油下超疏水性。产生这种现象是由于 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜表面具有较多高表面自由能的羟基基团，层级粗糙结构和高表面自由能结合赋予了该膜超亲水/油性^[30]，当 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜浸入水/油中时，水/油会迅速填满膜的空隙并形成一层对油具有排斥作用的水/油膜，减小油滴/水滴与膜表面之间的接触面积，从而实现 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜水下超疏油性或油下超疏水性。

2.4 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 复合膜的乳液分离性能

图 7 为乳液分离图像。如图 7(a) 所示，将 25 mL 用油性染料染色形成的淡红色水包油乳液，缓慢倒入玻璃直管中，用水预润湿膜，由于膜用水预润湿后，具有超亲水超疏油的特性，未染色的水会滴入锥形瓶中，油滴则会被阻挡在膜上方，从而实现油水乳液分离。图 7(b) 为 $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜分离后的状态，可看到圆形的过滤区域中分散着少量的红色油性染料，这是由于膜的水下疏油性，

导致油被阻挡在膜上方，未滴入锥形瓶中，从而附着在膜表面。图 7(c)、图 7(d) 为水包油 (1, 1, 2-三氯乙烷) 乳液和油包水乳液分离前后光学图像和共聚焦显微镜图像，肉眼观察到过滤前的乳液呈现白雾状，共聚焦显微镜下显示乳液中分散着粒径约为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子，颗粒几乎均匀分布。分离后滤液变得澄清透明，显微镜下几乎观察不到任何粒子。表明该膜有效地阻止了乳液中分散相通过，得到了纯净的连续相， $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜分离效果显著。

分离效率和分离通量是评价分离效果的两个重要指标，无表面活性剂和表面活性剂稳定乳液的分离效率及分离通量，分离效率普遍高于 96%，具有良好的分离效率，但是分离通量与表面活性剂有很大关系，图 8(a) 为无表面活性剂的水包油 (油相分别是正己烷、正辛烷、1, 2-二氯乙烷、石油醚、1, 1, 2-三氯乙烷) 的分离通量为 707、657、565、601、618 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，图 8(b) 为含表面活性剂的水包油乳液的分离效率分别是 625、576、484、537、519 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，表面活性剂的存在能降低体

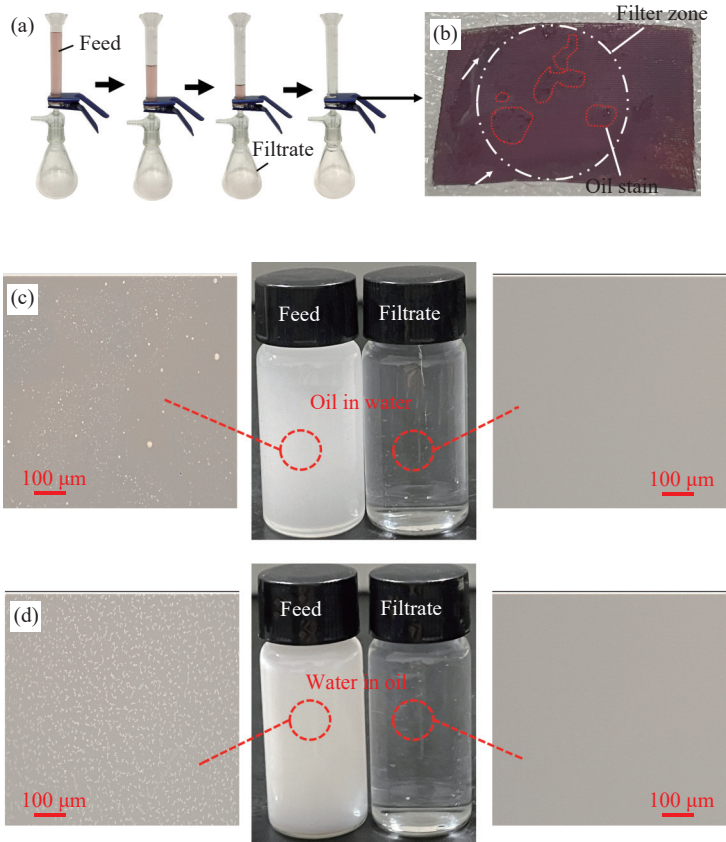


图 7 乳液分离图像: (a) 分离过程图; (b) $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ 膜图; (c) 水包油乳液; (d) 油包水乳液

Fig. 7 Emulsion separation: (a) Separation process; (b) $\text{Cu}_2\text{O}@SSM$ membrane film; (c) Water in oil emulsion; (d) Oil in water emulsion

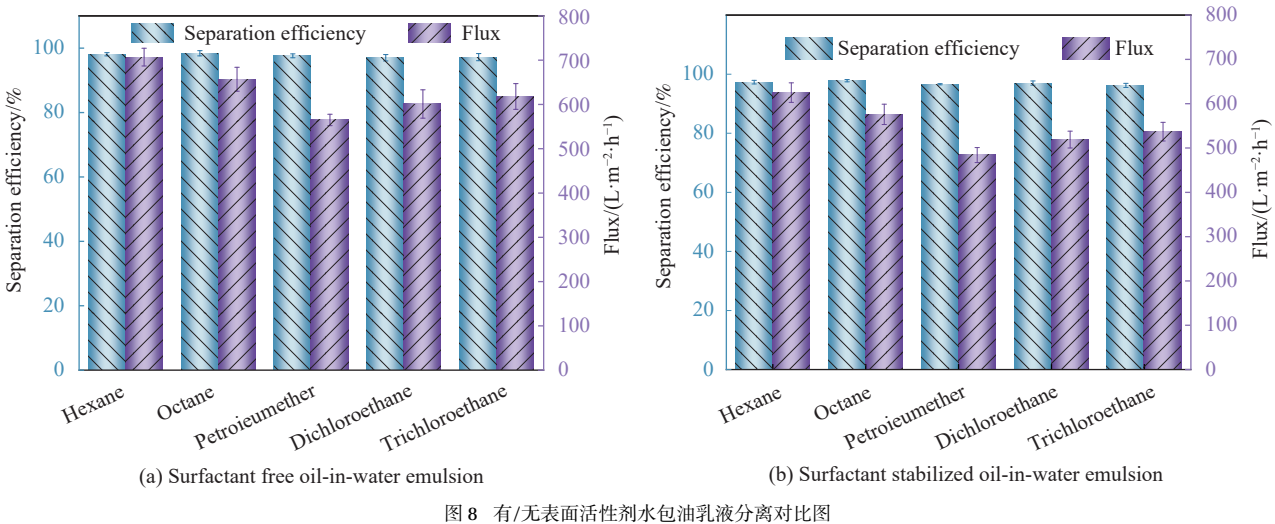


图 8 有/无表面活性剂水包油乳液分离对比图

系界面张力，通过在微珠表面形成薄膜或双电层来防止微液珠的互聚结，从而提高乳液的稳定性^[31]，因此乳液中添加表面活性剂会引起通量的下降，为乳液分离带来困难。

空气中双亲、液下超双疏材料广泛存在于人类生产生活中，例如玉米芯、葡萄籽、蜡烛烟灰等均具备这种特殊润湿性，由于其独特的润湿特性，无需外界环境的持续刺激，只需要通过预润湿，即可实现水下疏油和油下疏水的可逆性转化，

实现油包水乳液和水包油乳液的选择性分离。该膜选择性分离操作简便，即水预润湿可以分离水包油乳液，油预润湿可以分离油包水乳液，由图 8(a) 和图 9(a) 对比可看出对无表面活性剂的水包油乳液和油包水乳液均具有 97% 以上的分离效率，图 8(b) 和图 9(b) 对比可看出对含表面活性剂的水包油乳液和油包水乳液均具有 96% 以上的分离效率，综上所述无论是对水包油还是油包水乳液均具有较高的分离效率。

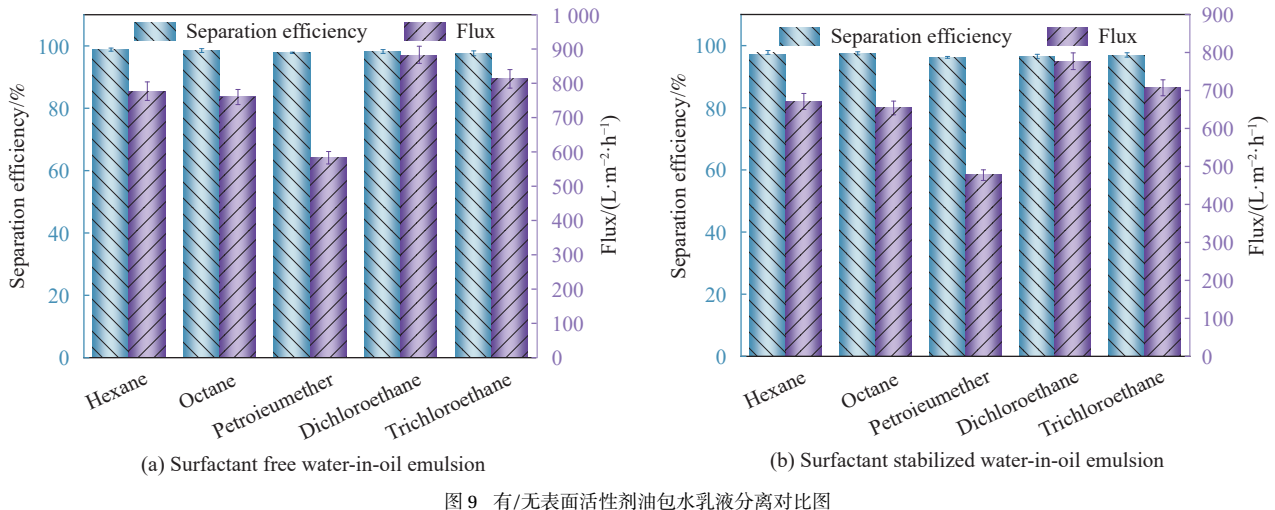


图 9 有/无表面活性剂油包水乳液分离对比图

2.5 Cu₂O@SSM 膜的尺寸筛分及分离机制

油水混合物按油滴粒径可分为悬浮油、分散油、乳化油和溶解油 4 种。悬浮油占比最高，油滴粒径通常大于 100 μm。分散油的油滴粒径在 10~100 μm 之间，静置后易凝聚成浮油。基于油

水之间不同的物化性质可以很容易实现悬浮油水混合物的分离^[32]，乳化油的油滴粒径介于 0.1~10 μm，状态非常稳定，据油水相对含量可分为油包水型和水包油型乳液。溶解油占比很小，粒径通常小于 0.1 μm，以分子状态分散在水中，此

类含油废水很难分离。“尺寸筛分”效应与油水混合物中油滴粒径大小密切相关，因此可根据表 1 来选择不锈钢网目数。油水乳液的分离是基于“尺寸筛分”和特殊润湿性共同作用实现。根据“尺寸筛分”特性，7 μm 和 6.4 μm 膜均可分离油水乳液，大于 36 μm 和小于 6.4 μm 的膜由于孔径尺寸和润湿性两者作用均可分离不混溶油水混合物，且 36 μm 对不混溶油水的分离通量大于 6.4 μm，因此较小目数的膜更适合分离不混溶油水，4.5 μm 和 2.6 μm 由于其孔径尺寸过小均无法实现分离。如图 3(a) 所示，36 μm Cu₂O@SSM 膜孔径尺寸约为 14 μm，通过分离装置测试，未能达到分离效果，这是由于孔径尺寸过大，未能起到阻止分散相的作用；如图 3(c) 所示，2.6 μm 原始不锈钢网经电化学沉积后，几乎观测不到孔径，该膜未达到分离效果，这是由于孔径尺寸过小，连续相和分散相均无法通过膜。由图 3(a) 可看出，6.4 μm Cu₂O@SSM 膜孔径尺寸约为 2 μm，可实现油水乳液分离。乳液在热力学上处于亚稳定状态，

因此在分离时受到重力驱动，分散相会朝向系统能量降低的方向运动，使膜内的分散相聚集成更大尺寸的分散相，且这种过程是不可逆的，最终实现完全破乳。如图 10 所示，Cu₂O@SSM 膜具备液下超双疏的特殊润湿性，液下超双疏特性对油和水表现出相反的润湿性，这种相反的润湿性需通过水膜或油膜实现，因此对于水包油乳液的分离，需要将膜用水预润湿，该膜在空气中水接触角为 0°，呈现超亲水状态，因此跨膜压差是负值，水会迅速在膜表面铺展然后充满粗糙结构的空隙，形成一层水膜，允许乳液中的水通过，此时该膜水下超疏油特性和孔径尺寸小于油滴尺寸^[33]，两者协同作用对乳化油滴选择性排斥，油滴吸附在不锈钢网表面并与其他油滴吸引、聚合形成更大的油滴最终破乳^[34]，实现水包油乳液的分离。同理，分离油包水乳液时，需将膜用油预润湿，油会充满微观结构的空隙，形成一层油膜，“尺寸筛分”和油下疏水特性协同作用，对水起阻挡作用，实现油包水乳液的分离。

表 1 不同目数膜分离效果表
Table 1 Separation effect of different mesh films

Sieve pore size/μm	Original pore size/μm	Cu ₂ O@SSM pore size/μm	Emulsion separation effect	Flux/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	Immiscible oil-water separation effect	Flux/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)
36	40	14	×	—	√	2 120
18	22	8	×	—	√	1 733
7	10	3	√	1 020	√	1 510
6.4	8	2	√	901	√	1 458
4.5	3	~0	×	—	×	—
2.6	2.5	~0	×	—	×	—

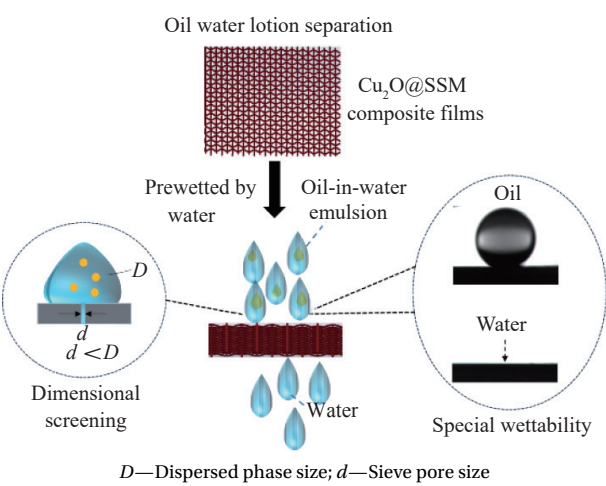


图 10 乳液分离机制图

Fig. 10 Separation mechanism of lotion

2.6 Cu₂O@SSM 膜的重复利用性

利用 Cu₂O@SSM 膜进行乳液分离循环测试实

验，选择 1, 2-二氯乙烷作为不加表面活性剂的水包油乳液中的油，当分离实验 50 次后 Cu₂O@SSM 膜的表面涂层有轻微损坏痕迹且粗糙结构有部分脱落的情况。图 11 为 Cu₂O@SSM 膜循环次数与水下油接触角 (UWOCA)、分离效率的关系，由图中可看出，随着循环次数的增加，分离效率逐渐降低，UWOCA 也随着循环次数的增加由 158°减小到 148°，但 Cu₂O@SSM 膜仍保持水下疏油性，分离效率仍然保持在 94% 以上，因此所制备的 Cu₂O@SSM 膜具有良好的重复使用性能。

3 结论

(1) 通过恒电位电化学沉积法制备的 Cu₂O@不锈钢网 (SSM) 膜，无需低表面能物质修饰，即可具备液下超双疏特性。Cu₂O@SSM 膜在空气中对水和油表现出超双亲状态 (接触角均为 0°)，水下

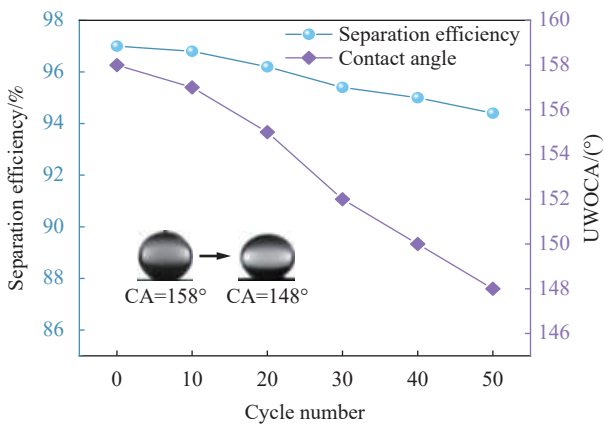


图 11 Cu₂O@SSM 膜循环次数与水下油接触角 (UWOCA)、分离效率的关系

Fig. 11 Relationship between the number of cycles and contact angle of underwater superoleophobic (UWOCA) and separation efficiency on the Cu₂O@SSM film

油和油下水表现出超双疏状态(接触角>0°),即使对含表面活性剂稳定的乳液分离效率仍高达 96% 以上,且分离通量均超过 484 L·m⁻²·h⁻¹。

(2) 根据“尺寸筛分”特性,在不同目数的不锈钢网上电镀 Cu₂O,探究不同目数膜的乳液分离效果,并最终得出可实现油水乳液分离的膜孔径尺寸。

(3) 通过预润湿自适应润湿性 Cu₂O 膜实现对油包水乳液和水包油乳液的选择性分离,并且该膜高效耐用为处理油水乳液提供了一种可行的选择。

参考文献:

[1] LI L, SHI Y, HUANG Y, et al. The effect of governance on industrial wastewater pollution in China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(15): 9316.

[2] GUO W, ZHANG S, WU G, et al. Quantitative oil spill risk from offshore fields in the Bohai Sea, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 494-504.

[3] QIU L, ZHANG J, GUO Z, et al. Asymmetric superwetting stainless steel meshes for on-demand and highly effective oil-water emulsion separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 273: 118994.

[4] 高德玉,程志林.微波原位合成 2D Ni-Fe MOF/硅藻土复合材料及其改性聚乙烯醇水凝胶不锈钢筛网油水分离性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(3): 1686-1695.

GAO Deyu, CHENG Zhilin. Microwave in-situ synthesis of 2D Ni-Fe MOF/diatomite composite and oil-water separation performance of modified polyvinyl alcohol hydrogel

stainless steel screen[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(3): 1686-1695(in Chinese).

[5] XIA C, LI Y, FEI T, et al. Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 648-658.

[6] GHIASVAND S, RAHMANI A, SAMADI M, et al. Application of polystyrene nanofibers filled with sawdust as separator pads for separation of oil spills[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 161-168.

[7] PENG Y, GUO Z. Recent advances in biomimetic thin membranes applied in emulsified oil/water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(41): 15749-15770.

[8] HLAVACEK M. Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 102: 1-7.

[9] 王文文.液下超双疏性材料的制备及其油水分离性能研究[D].长春:吉林大学,2023.

WANG Wenwen. Fabrication of underliquid dual superlyophobic materials and the application in oil/water separation [D]. Changchun: Jilin University, 2023(in Chinese).

[10] 王春莹,齐博浩,刘长松,等.可控润湿性的 ZnO 修饰不锈钢网的制备及其油水分离性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(12): 5827-5834.

WANG Chunying, QI Bohao, LIU Changsong, et al. Preparation of ZnO modified stainless steel mesh with controllable wettability and its oil-water separation performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(12): 5827-5834(in Chinese).

[11] 井一凡,刘冬志,高陈陈,等.基于原位聚合构造特殊润湿性复合材料的研究与应用进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(5): 2262-2279.

JING Yifan, LIU Dongzhi, GAO Chenchen, et al. Progress in research and application of special wettable composite materials based on in situ polymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2262-2279(in Chinese).

[12] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.

[13] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.

[14] LIU M, WANG S, WEI Z, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(6): 665-669.

[15] FENG L, ZHANG Z, MAI Z, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(15): 2046-2048.

- [16] HUANG M, SI Y, TANG X, et al. Gravity driven separation of emulsified oil-water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(45): 14071-14074.
- [17] XUE Z, WANG S, LIN L, et al. A novel superhydrophilic and underwater super-oleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4270-4273.
- [18] 李培, 苏洪威, 郭美玲, 等. Cu₂S@SSM 复合膜的制备及其油水分离性能[J]. *功能材料*, 2022, 53(11): 11023-11030.
LI Pei, SU Hongwei, GUO Meiling, et al. Preparation of Cu₂S@SSM composite membrane and its oil-water separation performance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(11): 11023-11030(in Chinese).
- [19] WANG W, LIN J, CHENG J, et al. Dual super-amphiphilic modified cellulose acetate nanofiber membranes with highly efficient oil/water separation and excellent anti-fouling properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121582.
- [20] ASHRAFI Z, LUCIA L, KRAUSE W. Nature-inspired liquid infused systems for superwetable surface energies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21275-21293.
- [21] TIAN X, JOKINEN V, LI J, et al. Unusual dual superlyophobic surfaces in oil-water systems: The design principles[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(48): 10652-10658.
- [22] WANG Q, WANG Y, WANG B, et al. Under-liquid dual superlyophobic nanofibrous polymer membranes achieved by coating thin-film composites: A design principle[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(25): 6382-6389.
- [23] KANG Y, JIAO S, WANG B, et al. PVDF-modified TiO₂ nanowires membrane with underliquid dual superlyophobic property for switchable separation of oil-water emulsions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40925-40936.
- [24] WANG W, KANG Y, CUI C, et al. Fabrication of underliquid dual superlyophobic membrane via anchoring polyethersulfone nanoparticles on Zn-Ni-Co layered double hydroxide (LDH) nanowires with stainless steel mesh as supporter[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121148.
- [25] GUO S, FANG Y, DONG S, et al. Template-less, surfactant-less, electrochemical route to a cuprous oxide microcrystal: From octahedra to monodisperse colloid spheres[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(23): 9537-9539.
- [26] SUN F, GUO Y, TIAN Y, et al. The effect of additives on the Cu₂O crystal morphology in acetate bath by electrodeposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(2): 318-323.
- [27] KUO C H, HUANG M H. Morphologically controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals and their properties[J]. *Nano Today*, 2010, 5(2): 106-116.
- [28] 孙芳. 电沉积制备氧化亚铜薄膜及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
SUN Fang. The preparation and performance investigation of Cu₂O thin films by electrodeposition[D]. Changchun: Jilin University, 2008(in Chinese).
- [29] LEOPOLD S, HERRANEN M, CARLSSON J O, et al. In situ pH measurement of the self-oscillating Cu(II)-lactate system using an electropolymerised polyaniline film as a micro pH sensor[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 547(1): 45-52.
- [30] LI J, XU C, GUO C, et al. Underoil superhydrophilic desert sand layer for efficient gravity-directed water-in-oil emulsions separation with high flux[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(1): 223-230.
- [31] LIU K, JIANG L. Multifunctional integration: From biological to bio-inspired materials[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6786-6790.
- [32] YONG J, HUO J, CHEN F, et al. Oil/water separation based on natural materials with super-wettability: Recent advances[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(39): 25140-25163.
- [33] HU L, GAO S, DING X, et al. Photothermal-responsive single-walled carbon nanotube-based ultrathin membranes for on/off switchable separation of oil-in-water nanoemulsions[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 4835-4842.
- [34] LIPP P, LEE C H, FANE A G, et al. A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions[J]. *Journal of Membrane Science*, 1988, 36: 161-177.