

超疏水多孔金属材料的表面修饰研究进展

郭丰昱¹, 张 芮¹, 武元鹏^{1,2*}, 郑朝晖², 丁小斌²

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

摘要:近年来,伴随着石油工业的发展,海洋溢油事故屡屡发生,油水分离技术也因此不断发展。多孔金属材料以其分离通量大、机械性能优异和价格低廉等优势在油水分离领域愈发受到学者青睐。本文综述了超疏水金属多孔材料的油水分离机理,并以泡沫金属材料和金属网膜材料为例,重点介绍了溶胶-凝胶法、沉积法、浸涂法、水热法和其他方法制备超疏水多孔金属的研究进展。阐述了超疏水多孔金属材料在油水分离领域的优势,并展望了超疏水多孔金属材料的发展趋势。

关键词:超疏水多孔金属; 润湿性模型; 微纳米结构; 油水分离

引言

伴随着全球经济技术的快速发展,人们对石油的需求量也与日俱增,但石油在开采的过程中溢油事故也屡有发生^[1~5]。频繁的石油泄漏给海洋带来了大量的有毒化合物,已经在世界范围内造成了严重的环境和生态问题。因此,含油污水的分离技术受到了学者们的广泛关注^[6~8]。传统的油水混合物分离方法有很多,例如原位燃烧法^[9,10]、降解法^[11]、油吸收法^[12]和物理分离方法^[13]等。但是,这些方法普遍存在着成本高、耗时长、工艺复杂和容易产生二次污染等缺点^[14~16],具有特殊润湿性且能够高效分离大量油水混合物的油水分离材料受到了人们普遍关注。

由于大多数油溶液和水不互溶,表面具有不同超润湿性的材料在选择性油水分离方面有很大的应用前景^[17]。受到自然界中荷叶效应^[18]的启发,Jiang等^[19]2004年创新性地制备出了超亲油超疏水性不锈钢网膜。自此,超疏水材料的研发和制备逐渐进入学者们的视线。在超疏水材料的发展过程中,多孔金属材料由于其独特的机械性能以及易制备等优点,被广泛应用于油水分离领域。Du等^[20]使用易操作的模板牺牲法制备了HKUST-1修饰的油水分离泡沫铜,并将其应用在工业生产中。在实际分离过程中,多孔金属材料不仅可以通过重力条件下过滤的方式将油水混合液分离,还可将油水混合液中的油溶液选择性地收集起来^[21]。相较于具有良好润湿性的纤维素、织物、聚合物膜等油水分离基底膜材料^[22~25],多孔金属材料可塑性强、热稳定性好、使用寿命长,其机械性能更加优异^[26],表面制备方法也需要根据不同的金属基底作出相应的调整。

本文简述了超疏水金属多孔材料的油水分离原理,系统地介绍当前多孔金属材料的表面制备方法,阐述超疏水多孔金属材料在油水分离领域的优势。

1 润湿性理论

润湿性指的是液体在固体表面聚集或铺展的能力,固体的表面润湿性主要受其表面的微观结构和化

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.07.001

收稿:2021-04-26;修回:2021-11-10;

基金项目:石油石化污染物控制与处理国家重点实验室2017年开放课题(课题编号PPC2017008),国家自然科学基金(No.52173301),四川省科技厅项目(No.2022YFH0019);

作者简介:郭丰昱(1996-),男,河南洛阳人,在读硕士,师从武元鹏教授,从事油水分离多孔金属材料的制备及性能研究;

* 通讯联系人:武元鹏,E-mail:ypwu@swpu.edu.cn.

学成分影响。通常,固体表面的动/静态润湿性分别用接触角/滚动角表示。Young 等、Wenzel 等和 Cassie 等先后分别阐述了固体表面接触角与固体表面结构(见图 1~3),化学成分以及固-液、固-气、气-液接触界面张力的关系。

(1) Young^[27] 模型

接触角定义为固体表面与液体、液体表面和空气之前存在的两条切线之间的夹角,通常用 θ 进行表示。Young 在 1805 年首次提出在光滑表面上的理想润湿性方程:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

式中, γ_{SG} 、 γ_{LG} 和 γ_{LS} 分别表示固/气、液/气和固/液界面的表面张力。从 Young's 方程中可以看出,只要计算三相间的表面张力即可得出接触角 θ 的大小。但在实际生活中,不存在真正的光滑表面,所有固体的表面均存在一定大小的表面粗糙度。

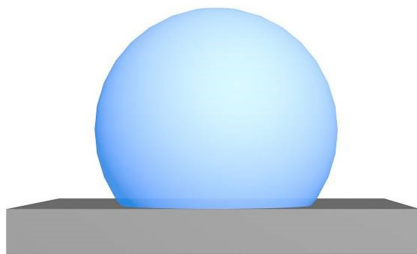


图 1 固体表面润湿性 Young 模型的示意图(2019 American Chemical Society 版权许可)^[27]

Figure 1 Schematic diagram of wettability Young's model on the solid surface (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2019 American Chemical Society)

(2) Wenzel^[28] 模型

Wenzel 在构建模型时,首先引入了表面粗糙因子 r 的概念, r 表示实际的固液接触面积与几何投影面积的比值($r > 1$)。Wenzel 模型认为由于实际情况中粗糙度的存在,固体表面存在大量凹槽,如图 2 所示,液体在始终填满粗糙表面的凹槽时,得出液滴在粗糙表面的表观接触角 θ_r ,见式(2):

$$\cos\theta_r = r \cos\theta \quad (2)$$

接触角 θ 和粗糙度 r 分别反应出固体的表面化学成分和微观结构对固体的表面润湿性的影响。不过,当固体表面呈现出良好的疏液性时,液体并不能完全填满粗糙表面的凹槽,即无法浸润粗糙面,此时呈现出固气液三相共存的润湿态,Wenzel 模型不再合理。

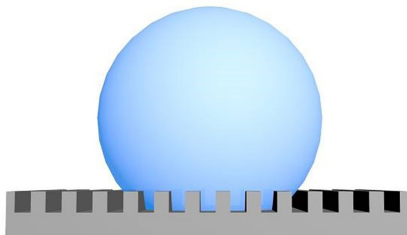


图 2 固体表面润湿性 Wenzel 模型的示意图(2019 American Chemical Society 版权许可)^[28]

Figure 2 Schematic diagram of wettability Wenzel's model on the solid surface (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2019 American Chemical Society)

(3) Cassie-Baxter^[29] 模型

Cassie 和 Baxter 在 1944 年提出了该模型来解释固/液接触和气/液接触的复合接触形式,由于固体

表面的凹槽中有一定的空气存在(见图 3),其接触角的计算模型将不同于完全浸润的 Wenzel 模型,见式(3):

$$\cos\theta_r^* = f(r\cos\theta + 1) - 1$$

(3)

式中 f 为表面接触因子,代表固体接触面积与复合接触面积之比,且随着固体表面粗糙度增大而减小, f 始终小于 1。

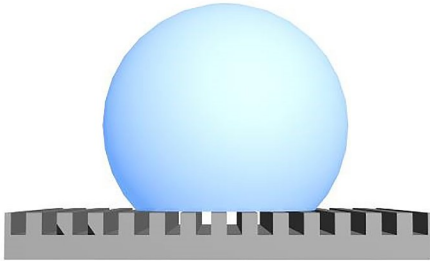


图 3 固体表面润湿性 Cassie 模型的示意图(2019 American Chemical Society 版权许可)^[29]

Figure 3 Schematic diagram of wettability Cassie’s model on solid surface (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyrigh 2019 American Chemical Society)

Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型二者相互独立又相互联系,均表明固体表面的接触角会随着表面粗糙度的改变而改变。因此,在构建不同润湿性材料表面的过程中,需根据不同需要选择合适的表面粗糙度,这使得材料表面粗糙度制备技术快速发展。

2 超疏水金属多孔材料的表面制备方法

金属材料具有成本低、可塑性强、热稳定性好、机械性能好等优点,已被广泛应用于油水分离领域^[30~32]。在油水分离过程中所需的特殊的润湿性可以通过物理和化学方法在金属多孔材料上覆盖膜或者进行表面改性得到。目前,学者们主要通过溶胶-凝胶法、沉积法、浸涂法、水热法和其他方法等在金属多孔材料上构造出微米-纳米结构来获得超疏水表面。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是非常普遍的涂层制备工艺,它利用了溶胶的水解、缩合反应,使溶胶化为胶粒,最终使胶粒聚合生成凝胶并固连在材料表面上。Guo 等^[33]采用溶胶-凝胶法制备了一种超疏水硅溶胶,并将其涂覆在不锈钢丝网上,使其获得超疏水性能。他们首先以甲基三乙氧基硅烷(MTES)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,采用水解和冷凝胶结合的单步凝胶法制备了二氧化硅溶胶,再将预处理后的不锈钢网浸泡在溶胶中 10min,然后缓慢拔出放入干燥箱中,在 70℃下干燥 10min,重复 5 次。最后对其进行热处理即获得了超疏水的不锈钢网,扫描电镜表明其表面被大量粒径均匀的纳米硅烷球堆积而成的涂层所覆盖。而其超疏水性则是在二氧化硅涂层的微纳米结构和表面大量甲基官能团的共同作用下产生的^[34]。但这并不意味着材料可以在溶胶中无限制地浸泡,因为随着嵌层数量的不断增加,会导致网格表面产生过厚的二氧化硅涂层,从而掩盖改性网格涂层的二元微纳米结构,从而降低其疏水性。实验结果表明,MTES/TEOS=5:3(摩尔比)是最合适的前驱体配置比例,浸泡次数为 5 次,煅烧温度为 300℃,此时制备的不锈钢网具有良好的疏水性、耐用性和抗腐蚀性,接触角可达 157°。

2.2 沉积法

沉积法是特定材料在化学试剂或者物理作用力下修饰基底表面的方法,根据沉积的原理和方式的不同可分电沉积法和化学沉积法,其中前者能够在金属、金属氧化物以及导电聚合物的表面构造微纳米

结构。

电沉积法是利用电镀的原理,在多孔金属材料基底上制备微纳结构镀层的方法。相较于其他方法,电沉积法可以不受基底的形状和尺寸限制地将所需物质均匀地覆盖在基底表面,因此也被应用于工业生产^[35~37]。

Cao 等^[38]通过电沉积的方法在金属铜网上制备多巴胺(PDA)修饰的十二硫醇疏水膜,其制备方法和应用如图 4 所示。他们首先将清洗干净的金属铜网基底置于无水硫酸铜和氯化铜地混合溶液中,并以铂片作为阳极,通-0.5V 的直流电在室温下反应 6min,以此获得相互缠绕的微纳米线。随后,他们将粗糙的铜网依次浸泡在多巴胺和正十二烷基硫醇溶液中进行化学改性,最终获得了接触角为 152.4°的超疏水铜网。其中,电沉积的微纳米结构可以捕获空气,在铜网表面形成空气槽,以此达到超疏水的目的。不过,他们并未对通过电沉积法制得的铜网进行耐腐蚀、循环使用性进行研究。

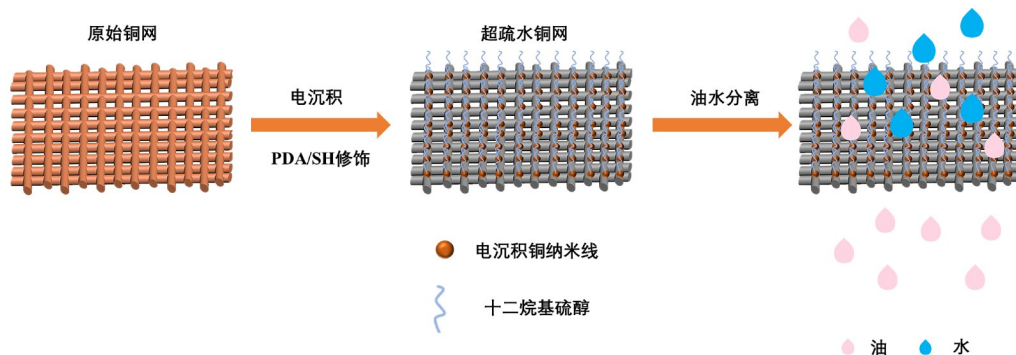


图 4 电沉积法制备超疏水铜网的流程图及其在油水分离中的应用(2019 Elsevier 版权许可)^[38]

Figure 4 Preparation process of the superhydrophobic copper mesh by electrodeposition method, and the application in oil-water separation (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2019 Elsevier)

Zhang 等^[39]在泡沫镍表面使用电沉积金属铜的方法来获得不同结构的微纳米结构。之后在泡沫镍的粗糙表面再采用自组装法修饰正十八烷基硫醇膜,使表面上的 Cu 原子和 S 原子通过化学键紧密结合,以此来保护微纳米粗糙结构。Zhang 探究了不同的电镀时间(60、90、120、150min)对粗糙表面的形成的影响,实验发现,随着电镀时间的增加,泡沫镍表面的 Cu 从锥形结构变为菜花状,当电镀时间达到 120min 时,泡沫镍表面刚好被 Cu 镀层完全覆盖,且不至于太厚导致粘结力下降无法进行后续表面修饰工作。最终经过硫醇修饰得到的超疏水泡沫镍的水接触角为 $(154.3 \pm 0.8)^\circ$,滚动角为 $(2.6 \pm 0.3)^\circ$ 。值得一提的是,他们使用磁棒来操控超疏水泡沫镍样品进行油水分离实验,这为金属多孔材料的性能研究指明了新方向。

化学沉积法可分为化学气相沉积和化学液相沉积,是使用还原剂使溶液中的金属离子还原并沉积在金属基底表面的氧化还原反应。Zhang 等^[40]利用模板辅助化学气相沉积法制备了多孔硅涂层修饰的超疏水铜网(PSCCM),如图 5 所示。他们在实验中发现,在直接采用二氧化硅进行化学气相沉积后,未发现其表面有明显的硅结构,所以他们以煤烟膜为模板,在铜网表面构造粗糙结构,先沉积一层烟灰膜,烟灰膜的机械强度低,结构脆弱。之后再将其放入化学气相沉积(CVD)反应装置中,用正硅酸乙酯和氨气在 150℃以烟灰膜为模板沉积硅膜。然后在氧气气氛中 500℃煅烧约 1h 去除沉积烟灰膜时引入的碳元素。最后,在相同的 CVD 室中,用六甲基二硅烷(HMDS)对铜网在 90℃下进行 30min 左右的直接改性,以达到超疏水和超亲油的效果。实验采用海水测得的接触角为 158°,硅化后的 PSCCM 在酸碱腐蚀、盐溶液浸泡、水、砂粒撞击等条件下,均表现出良好的稳定性。

Pi 等^[41]采取了相较于化学气相沉积法更容易操作的化学液相沉积法,在铜网表面制备了具有微纳二元结构的 Cu_2S 和 Cu_2O 复合膜($\text{Cu}_2\text{S}@\text{Cu}_2\text{O}$)。实验首先将铜网基底浸入 CuSO_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的混

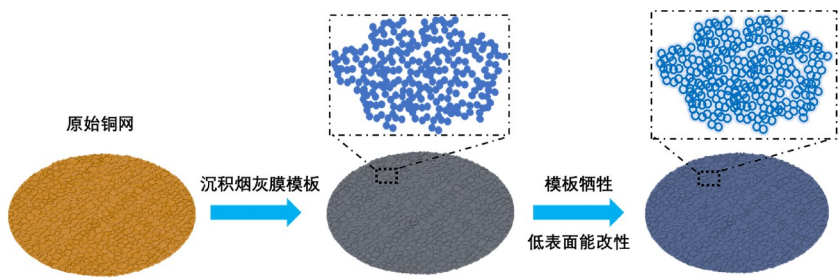


图 5 在铜网上修饰多孔硅膜的流程图(2017 Elsevier 版权许可)^[40]

Figure 5 Schematic illustration of the porous silica film decorated onto the copper mesh (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2017 Elsevier)

合溶液中,采用无溶剂化学浴沉积法^[42],制备出具有微纳米二元结构的 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{Cu}_2\text{O}$ 膜;然后用聚二甲基硅氧烷(PDMS)对沉积膜进行改性,以降低表面自由能。通过上述两步的协同作用,成功制备了超疏水 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{Cu}_2\text{O}$ 膜,其水接触角为 $(156\pm1.1)^\circ$,滚动角仅为 2° 。除此之外,该方法制备的超疏水膜,分离效率达 94%,制备过程中不涉及酸、碱和昂贵的氟化材料,价格低廉,同时在贮存长达 6 个月后,其表面仍然保持超疏水性能。因此,该方法适用于在铜表面大量制备超疏水 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{Cu}_2\text{O}$ 膜。

2.3 浸涂法

我们课题组^[43]以泡沫铁为基体,使用一步浸涂法在泡沫铁表面涂覆正十二烷基硫醇(NDM),制备得到 Fe-NDM 超疏水材料,并进行了一系列的性能研究,如图 6 所示。结果表明,改型后的泡沫铁空隙并未发生较大改变,但其表面粗糙度明显增大,此时测的水接触角达 145° ,并且对甲苯、二甲苯、二氯甲烷、环己烷等多种油类物质的分离效率均不低于 98.8%。除此之外,制得的 Fe-NDM 样品还具有优异的抗磨性、耐酸碱性和循环使用性能。

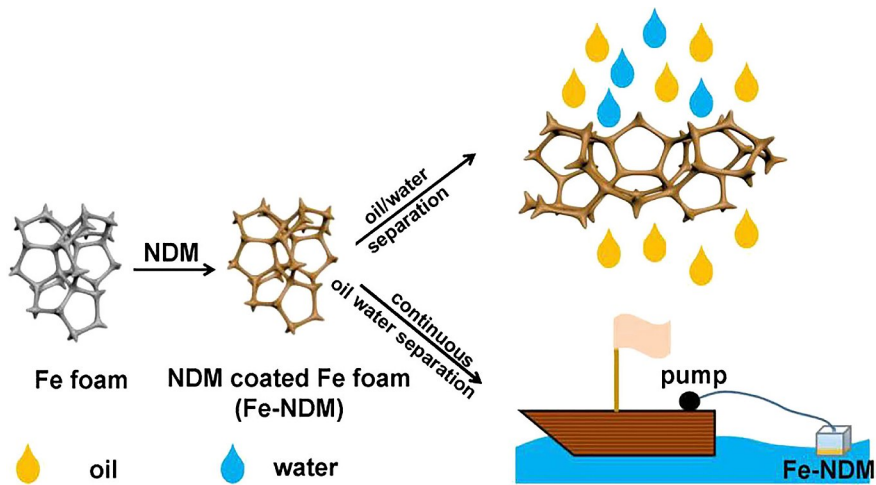


图 6 超疏水 Fe-NDM 的制备流程图及油水分离效果图(2019 Springer Nature 版权许可)^[43]

Figure 6 Scheme illustrating fabrication of a hydrophobic-oleophilic Fe foam for oil-water separation (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2019 Springer Nature)

Zhou 等^[44]采用简单的浸涂法制备了超疏水聚多巴胺涂层三维泡沫铜。他们采用聚多巴胺和银纳米颗粒对泡沫铜基底进行顺序修饰:预处理后的泡沫铜在 2mg/mL 多巴胺溶液中浸泡 24h 后,将聚多巴胺涂层泡沫铜(称为 CF-PDA)置于 10mmol/L AgNO_3 溶液中在室温下浸泡 10h,使 Ag^+ 离子还原,然后将 CF-PDA 在超声波冲击下进行多次清洗,得到经过银纳米粒子改性的 CF-PDA-Ag 样品。最后,使其

与正十二烷基硫醇(NDM)偶联,制得超疏水聚多巴胺涂层三维泡沫铜(CF-PDA-Ag-NDM)。他们在研究过程中发现,CF-PDA 表面略粗糙,但缺乏可观察到的具有层次结构的微/纳米结构,而在 CF-PDA-Ag 表面则观察到大量微/纳米结构及银纳米粒子的聚集物,极大地增大了其表面粗糙度。除此之外,在进行 NDM 浸涂过程中,也并未对其微纳米结构产生实质的影响,这说明在泡沫铜上的 PDA 涂层对于保护泡沫铜的三维结构不受 Ag^+ 置换反应的破坏,起到了关键的作用。该方法制备的超疏水泡沫铜的水静态接触角为 $153.1^\circ \pm 1.5^\circ$,分离效率大于 95%,临界渗透压达到 $(1.4 \pm 0.1) \text{ kPa}$,这使其具备了进行大规模油水分离的潜力。不过,文章并未对抗机械磨损性能、抗腐蚀性能等参数进行研究。

Zhang 等^[45]提出了脂肪酸可以溶解在有机碱溶液中,并且通过一步浸渍法在铜网表面制备超疏水涂层。他们系统地研究了两种脂肪酸钠盐的适宜浓度范围(NaL : $6 \sim 12 \text{ mmol/L}$, NaD : $10 \sim 25 \text{ mmol/L}$)和浸泡时间,发现可以在较短的浸泡时间(3h)内形成超疏水表面。研究表明铜网表面可被水溶液中的溶解氧逐渐氧化,氧化后的铜网表面可与电离的 H^+ 反应生成 Cu^{2+} ,最终 Cu^{2+} 和 COO^- 配位生长成片状结构,该结构极大地增大了铜网的表面粗糙度。同时脂肪酸钠盐作为表面活性剂无疑会降低铜网的表面能,进一步增加其疏水性能。他们还对该方法制得的铜网使用黄海海水替代盐溶液进行实际应用过程中的腐蚀实验,结果表明所得铜网由于涂层的存在,即使在海水中仍具有极好的耐腐蚀性能,缓蚀率达到了 99%。

从以上研究中不难发现:浸渍法是一种简便、高效的通过改变材料表面粗糙度以及化学成分以提高其疏水性的方法。以这种浸涂法制备超疏水多孔金属材料的工艺简单、可大规模使用,而且可以根据用途选取不同性能的多孔金属作为基底^[46,47]。

2.4 水热法

水热法作为一种可以通过控制时间、温度等因素间接影响物质表面形貌的方法,近年来受到了研究者们的关注。水热法制备超疏水多孔金属材料通常指的是在反应过程中,将要参与反应的前驱体溶液加入到反应釜中后,将经过预处理的多孔金属材料置于溶液中,在特定的温度和压强下反应一定时间,以获得超疏水表面的技术。

Zhang 等^[48]通过水热法制备了超疏水不锈钢网(见图 7)。他们首先将预处理后的不锈钢网(SSM)浸入“食人鱼”刻蚀液^[49]中来获得完全活化的富羟基表面,研究表明,富羟基表面可以增强水滑石结构的粘附性和分布均匀性。之后,Zhang 通过尿素法^[50]对富羟基的不锈钢网表面修饰镍铝层状水滑石结构(Ni-Al LDHs)的纳米片状亲水层。最后将得到的亲水不锈钢网在室温下浸泡在 10 mmol/L 的 PFTS 乙醇溶液中 2.5h,使 PFTS 通过共价键与 LDHs 结合,用低表面能的分子修饰亲水表面来改变不锈钢网的润湿性能。最终得到的不锈钢网格具有良好的超疏水性和自清洁性,其水接触角为 156° ,滚动角为 5° 。

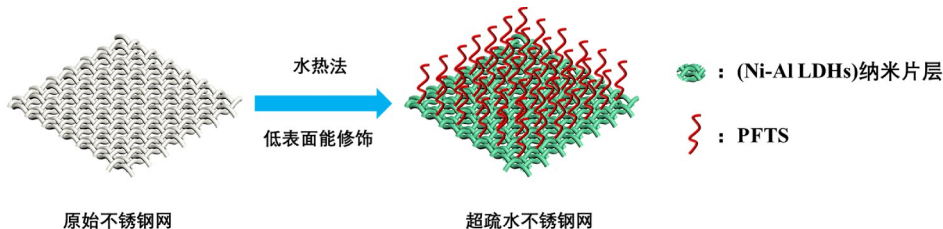


图 7 SS-SSM 表面修饰流程图(2017 Elsevier 版权许可)^[48]

Figure 7 Schematic illustration of the designed process of SS-SSM (Repinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2017 Elsevier)

Zhou 等^[51]通过水热法使二氧化钛纳米棒(TD)在泡沫铜表面生长,获得油下超疏水表面。首先将泡沫铜用盐酸腐蚀表面,增加其表面粗糙度。然后将预处理后的泡沫铜放置于水溶液中进行水热反应,使 TD 纳米棒在粗糙表面进行大量非均匀形核,呈放射状生长,形成草簇状形态。当泡沫铜表面被 TD 纳米棒簇完全

覆盖后,由于它能同时被水和油所填充,而不被油水混合物中其他悬浮的液体所取代,所以制得的泡沫铜获得了油下超疏水和水下超疏油的性质。研究中使用的水热法,可以省略通过化学改性获得高/低表面能的过程,并且该方法对多种不同材料都适用。如图 8 所示,他们还对所制得的 TD-CFs 材料设计了使用装置,将被不同液体润湿的 TD-CFs 分别放置于装置不同出口口,以便更高效、快速地进行油水分离。

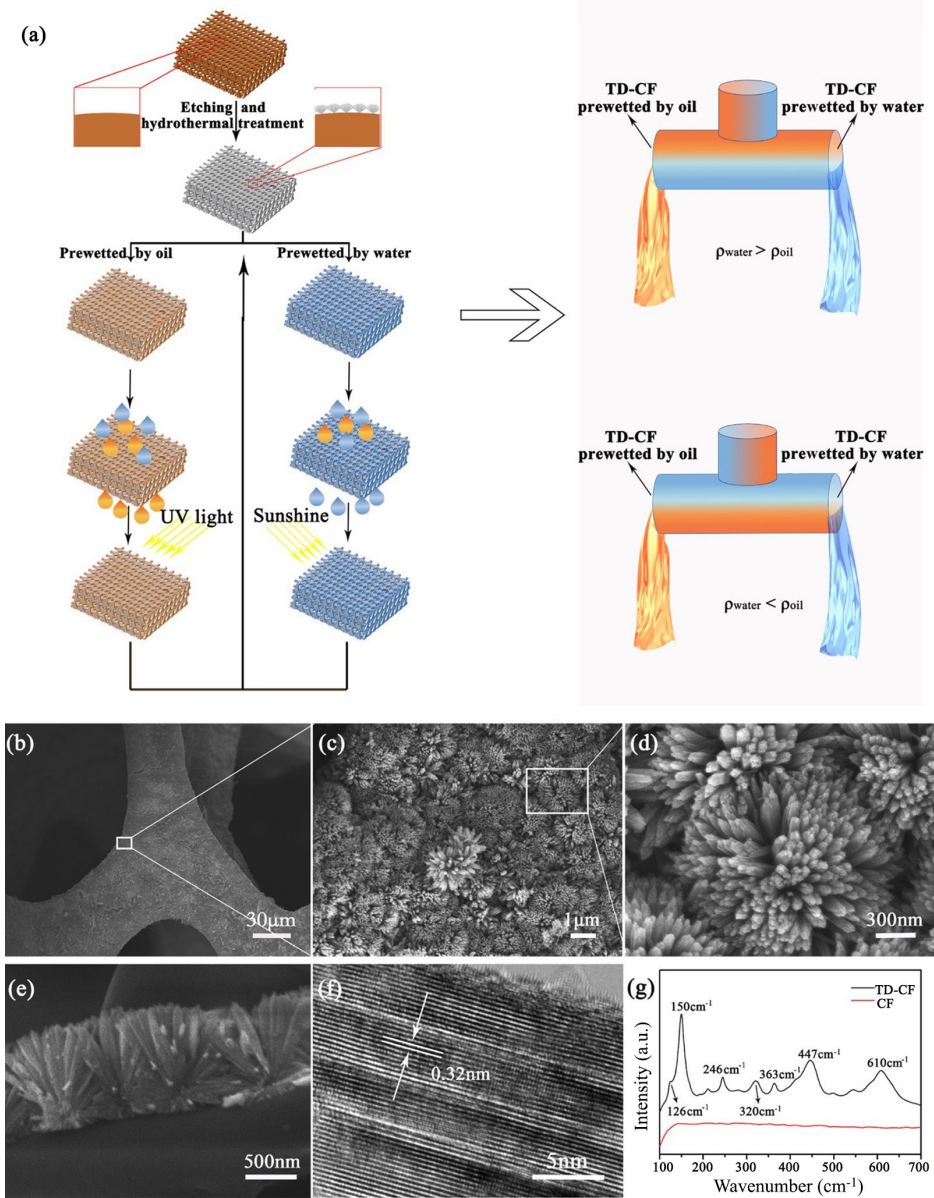


图 8 (a)TD-CFs 的制备路线和油水分离过程;(b)~(d)不同放大倍数下 TD-CFs 表面形貌的 FE-SEM 图像;
(e) TD 涂层的横截面 FE-SEM 图像;(f) TD 纳米棒的 HRTEM 图像;(g) TD-CF 和 CF 的拉曼光谱
(2018 American Chemical Society 版权许可)^[51]

Figure 8 (a) Illustration of the overall preparation route and usage of TD-CFs for high efficiency and continuous oil-water separation process;(b-d) FESEM images on TD-CFs surface morphology with different magnification;
(e) A cross-section FESEM image of TD coating;(f) HRTEM image of TD nanorods;(g) Raman spectra of TD-CF and commercial CF (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2018 American Chemical Society)

2.5 其他方法

刻蚀技术主要是在金属表面构造不同的微纳米结构,增大其表面粗糙度,同时用低表面能的物质修

饰表面来达到超疏水的目的。刻蚀法相对于其他技术来说较为简单,工艺流程短,可以根据不同的设计思路便捷地改变相应的工艺流程。相较于光刻蚀技术,化学刻蚀法在多孔金属材料上应用更加广泛,但其加工精度略差。Liu 等^[32]采用化学腐蚀和硬脂酸改性的方法制备了超疏水泡沫铁,并通过改性和交替退火来实现可控的润湿性转变,为油水分离多孔材料提供了一种新的设计思路。他们首先将预处理的泡沫铁放入氯化铜和盐酸组成的混合溶液中(浓度为 0.5mol/L CuCl_2 和 0.1mol/L HCl)分别放置不同的时间(10、30、50、70、90、110、130s)以获得不同程度的微纳米结构,但当刻蚀时间达到 110s 时,晶体结构在表面会呈混沌分布,并随着刻蚀时间的进一步增加,泡沫铁会发生严重的腐蚀,从而破坏表面修饰的微纳米结构。刻蚀完成后的泡沫铁干燥后再将其在 0.1mol/L 硬脂酸($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)溶液中浸泡 40min,进行低表面能修饰。最终实验获得的超疏水泡沫铁水接触角达到 157° ,并且具有良好的机械和化学稳定性。除此之外,Liu 等还将改性后的样品在热处理炉中以 250°C 退火 2h,然后将其浸入水中,此时硬脂酸在高温的作用下发生分解,泡沫铁由超疏水转化为水下超疏油,润湿性能发生转变。

Wang 等^[52]通过共价逐层组装的方法制备双层纳米膜,使粗糙化处理后的泡沫铜具有良好的超疏水性和油水分离性能。他们首先在以 $\text{KOH-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为主的氧化体系中对泡沫铜表面进行粗糙化处理,使其获得了花瓣状突起的层状结构,随后以加热的方式在泡沫铜表面引入三氯二硫代硅烷化合物(TESPA)的自组装单层膜作为活化界面和保护界面。最后,全氟十二烷基三氯硅烷(PFDTCS)可以通过活化界面上的硅醇基团(SiOH)与 TESPA 聚合纳米膜共价结合,得到 PFDTCS-TESPA 双层纳米膜修饰的泡沫铜。制得的泡沫铜水接触角达到了 164.3° ,并且具有良好的抗老化性、抗腐蚀性和油水分离性能。他们还研究发现,通过中间层制备的双层纳米膜的设计思路也可以应用于其他超疏水材料体系中,以提高其长期利用率。

3 结论与展望

超疏水多孔金属材料因其原材料价格低廉、工艺流程简单、环境友好、分离过程高效等优点,目前已经成为了热门的研究方向。在制备超疏水多孔金属油水分离材料时,应根据基底的特性和不同的应用环境需求,选择不同的制备方法和修饰材料。

目前,超疏水多孔金属材料在长时间的使用过程中,仍然会存在网孔堵塞、放大成本高、循环使用后分离效果骤降等不足,这无一不限制其在实际工业生产过程中的大规模应用。同时,大部分的研究学者只是简单将多孔金属作为修饰基底,没有将金属自身的特性和油水分离紧密结合起来,这在一定程度上也限制了材料的应用范围。并且较多的超疏水多孔金属因孔径较大无法实现破乳。因此,在未来的超疏水多孔金属材料制备工艺设计中,如何在除水/除油的基础上进行乳液的分离也是研究的重点。

参考文献:

- [1] 张芮,程杰,刘关飞,张海燕,武元鹏,郑朝晖,丁小斌. 高分子通报,2018,11: 24~34.
- [2] 武元鹏,杨浩,朱尚国,林元华,郑朝晖,丁小斌. 高分子学报,2016,11: 1599~1605.
- [3] Zhang T, Wu Y P, Xu Z G, Guo Q P. Chem Commun, 2014, 50(89): 13821~13824.
- [4] Wu Y P, Zhang T, Xu Z G, Guo Q P. J Mater Chem A, 2015, 3(5): 1906~1909.
- [5] Wu Y P, Xue S S, Yang H, Zhang H Y, Zhang T, Gou S H. Chem Eng J, 2017, 328: 639~644.
- [6] 谢清伟,全学军,李瑞恒,蔡永伟. 重庆理工大学学报(自然科学),2017,31(6): 99~106.
- [7] 武元鹏,周昌亮,郭凌江,杨浩,林元华,郑朝晖,丁小斌. 高分子学报,2016,4: 402~408.
- [8] 陈立,周才龙,杜京城,周威,谭陆西,董立春. 化工学报,2020,71(10): 4502~4519.
- [9] Ma Q, Cheng H, Fane A G, Wang R, Zhang H. Small, 2016, 12(16): 2186~2202.
- [10] Fritt-Rasmussen J, Wegeberg S, Gustavson K. Water Air Soil Poll, 2015, 226(10): 329.
- [11] Kleindienst S, Paul J H, Joye S B. Nat Rev Microbiol, 2015, 13(6): 388~396.
- [12] Li B B, Liu X Y, Zhang X Y, Zou J C, Chai W B, Xu J. J Appl Polym Sci, 2015, 132(16): 41821.

[13] Song J, Lu Y, Luo J, Huang S, Wang L, Xu W, Parkin I P. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2(15): 1500350.

[14] Xue Z X, Cao Y Z, Liu N, Feng L, Jiang L. *J Mater Chem A*, 2014, 2(8): 2445~2460.

[15] Wei D M, Zheng H B, Shu S Z. *Appl Mech Mater*, 2014, 535: 666~670.

[16] Huang X, Lim T T. *Desalination*, 2005, 190(1): 295~307.

[17] 张皎圆. 超疏水超亲油材料的制备及其油水分离性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.

[18] Neinhuis W B. *Planta*, 1997, 202(1): 1~8.

[19] Feng L, Zhang Z, Mai Z, Ma Y, Liu B, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(15): 2012~2014.

[20] Du J, Zhang C, Pu H, Li Y, Jin S, Tan L, Zhou C, Dong L. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2019, 573: 222~229.

[21] 周文婷. 泡沫铜基特殊润湿性材料的制备及其在油水分离中的应用. 长春: 吉林大学, 2018.

[22] Pal S, Mondal S, Pal P, Das A, Pramanik S, Maity J. *Colloid Interface Sci Commun*, 2021, 44: 100469.

[23] Lin T C, Lee D J. *Cellulose*, 2021, 28(8): 4575~4594.

[24] Wang F P, Zhao X J, Wahid F, Zhao X Q, Qin X T, Bai H, Xie Y Y, Zhong C, Jia S R. *Carbohydr Polym*, 2021, 253: 117220.

[25] Hou X, Zhang R, Fang D. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119769.

[26] Zhang R, Wu Y, Zhang H, Guo F, Li Z. *Macromol Mater Eng*, 2020, 305(9): 2000160.

[27] Chen C, Weng D, Mahmood A, Chen S, Wang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(11): 11006~11027.

[28] Ashrafi Z, Lucia L, Krause W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(24): 21275~21293.

[29] Yu L, Kang Y, Tang H, Zhou J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(7): 7510~7521.

[30] Liu Y, Zhang K, Son Y, Zhang W, Spindler L M, Han Z, Ren L. *J Mater Chem A*, 2017, 5(6): 2603~2612.

[31] 张东光, 李陵汉, 吴亚丽, 王佳鹏, 李冰, 孙桓五. *中国表面工程*, 2019, 32(1): 31~37.

[32] Liu Y, Zhan B, Zhang K, Kaya C, Stegmaier T, Han Z, Ren L. *Chem Eng J*, 2018, 331: 278~289.

[33] Guo Y, Zhou X, Yi X, Wang D, Xu Q. *Appl Nanoscience*, 2020, 10: 1511~1520.

[34] Yang H, Pi P H, Cai Z Q, Wen X F, Wang X B, Cheng J, Yang Z R. *Appl Surf Sci*, 2010, 256(13): 4095~4102.

[35] Wang Z, Li Q, She Z, Chen F, Li L. *J Mater Chem A*, 2012, 22(9): 4097~4105.

[36] Wang Z, Kong W, Si L, Niu J, Liu Y, Yin L, Tian Z. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(22): 9576~9584.

[37] Haghdoust A, Pitchumani R. *Langmuir*, 2014, 30(14): 4183~4191.

[38] Cao H, Gu W, Fu J, Liu Y, Chen S. *Appl Surf Sci*, 2017, 412: 599~605.

[39] Zhang C, Li Y, Bai N, Tan C, Cai P, Li Q. *Mater Sci Eng: B*, 2017, 224: 117~124.

[40] Zhang F, Shi Z, Chen L, Jiang Y, Xu C, Wu Z, Wang Y, Peng C. *Surf Coat Technol*, 2017, 315: 385~390.

[41] Pi P, Hou K, Zhou C, Li G, Wen X, Xu S, Cheng J, Wang S. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 566~573.

[42] Liu L J, Chen R F, Liu W K, Zhang Y B, Shi X B, Pan Q. *Surf Coat Technol*, 2015, 272: 221~228.

[43] Zhang R, Wu Y, Zhang H, Xue S, Guo M, Zhang T. *J Mater Sci*, 2019, 54(20): 13358~13367.

[44] Zhou W, Li G, Wang L, Chen Z, Lin Y. *Appl Surf Sci*, 2017, 413: 140~148.

[45] Zhang Z, Li Z, Hu Y, Song A, Xue Z, Li Y, Sun Z, Kong X, Xu W, Zhang S. *Appl Phys A*, 2019, 125(8): 558.

[46] 武元鹏, 张海燕, 曾凯悦, 林元华, 郑朝晖, 丁小斌. *化学研究与应用*, 2018, 30(2): 285~289.

[47] 武元鹏, 杨浩, 胡帆, 朱尚国, 林元华, 郑朝晖, 丁小斌. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(6): 18~21.

[48] Zhang L, Gong Z, Jiang B, Sun Y, Chen Z, Gao X, Yang N. *Appl Surf Sci*, 2019, 490: 145~156.

[49] Kang C K, Lee Y S. *J Mater Sci Mater Med*, 2007, 18(7): 1389~1398.

[50] Chen C P, Gunawan P, Lou X W, Xu R. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(4): 780~787.

[51] Zhou W, Li S, Liu Y, Xu Z, Wei S, Wang G, Lian J, Jiang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(11): 9841~9848.

[52] Wang Y, Lin F, Peng J, Dong Y, Li W, Huang Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4(26): 10294~10303.

Research Progress on Surface Modification of Superhydrophobic Porous Metal Materials

GUO Feng-yu¹, ZHANG Rui¹, WU Yuan-peng^{1,2*}, ZHENG Zhao-hui², DING Xiao-bin²

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: In recent years, with the development of the petroleum industry, sea oil spill accidents have frequently occurred, so the oil-water separation technology is constantly developing. Scholars increasingly favour porous metal materials in the field of oil-water separation due to their advantages of large separation flux, excellent mechanical properties and low price. This paper reviews the oil-water separation mechanism of superhydrophobic metal porous materials. Then, the research progress of preparing superhydrophobic porous metals by sol-gel method, deposition method, a dip coating method, hydrothermal method and other methods is mainly introduced, taking metal foams and metal omentum materials as examples. The advantages of superhydrophobic porous metal materials in oil-water separation are described. The future trends in treating superhydrophobic porous metal materials are also prospected.

Key words: Superhydrophobic porous metal; Wettability model; Micro-nano structure; Oil-water separation