

·综述·

自适应润湿性油水分离网膜研究进展

陈佳^{1,2} 李琳^{1,2} 戴彩丽^{1,2} 赵光^{1,2*}

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 青岛 266580; 2. 山东省油田化学重点实验室, 青岛 266580)

摘要: 在石油资源开发与利用过程中, 溢油事件的频发和工业含油污水的排放会威胁生态环境和人类健康。为了保护有限的水资源并从废水中回收油, 近年来研究者们研究出了各种自适应润湿性油水分离网膜。这类网膜无需任何持续的外部刺激, 只需简单的预润湿, 就可以实现水下超疏油和油下超疏水间的可逆切换。根据材料在空气中的润湿性, 我们将自适应润湿性油水分离网膜分为三大类: (1) 空气中两亲-液下双疏网膜; (2) 空气中亲油、疏水-液下双疏网膜; (3) 空气中疏油、疏水-液下双疏网膜。本文总结了近几年来利用自适应润湿性材料来实现油水分离的相关研究工作和进展情况, 针对材料的制备方法、过滤膜表面的构建过程、实现油水分离的原理以及这些材料的主要特点和应用效果等展开论述。最后, 探讨了该领域目前面临的挑战, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: 自适应润湿性; 油水分离; 液下双疏; 网膜

Research Progress of Oil-Water Separation Membranes with Adaptable Wettability

CHEN Jia^{1,2}, LI Lin^{1,2}, DAI Cai-li^{1,2}, ZHAO Guang^{1,2*}

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
2. Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry, Qingdao 266580, China)

Abstract: During the development and utilization of petroleum resources, the frequent occurrence of oil spills and the discharge of industrial oily wastewater will pose great danger to ecological environment and human health. To protect limited water resources and recover oil from wastewater, in recent years, researchers have developed various oil-water separation membranes with adaptable wettability. This type of membranes does not require any continuous external stimulation, and only needs to be pre-wet to realize the reversible switch between underwater superoleophobicity and underoil superhydrophobicity. According to the material wettability in air, oil-water separation membranes with adaptable wettability can be divided into three categories: (1) in air amphiphilic/under-liquid dual superlyophobic membranes; (2) in air oleophilic and hydrophobic/under-liquid dual superlyophobic membranes; (3) in air amphiphobic/under-liquid dual superlyophobic membranes. This review summarizes recent research progress in applying adaptable wettability materials to achieve oil-water separation, including the preparation methods, the construction process of the membrane surface, the principles of achieving oil-water separation, and the main characteristics and applications. Finally, challenges and future prospects of oil-water separation membranes with adaptable wettability are discussed.

Keywords: Adaptable wettability; Oil-water separation; Under-liquid dual superlyophobicity; Membranes

引用: 陈佳, 李琳, 戴彩丽, 赵光. 自适应润湿性油水分离网膜研究进展. 高分子通报, 2024, 37(1), 36–51

2023-05-09 收稿, 2023-06-01 录用, 2023-11-17 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 5207040347)

* 通信联系人: 赵光, E-mail: zhaoguang@upc.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.160

Citation: Chen, J.; Li, L.; Dai, C. L.; Zhao, G. Research progress of oil-water separation membranes with adaptable wettability. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 36–51

我国目前可开采油藏已普遍进入高含水后期,油田采出液的综合含水率极高。采用高效低耗的手段对采出液进行油水分离对于提高油田生产效益具有重要意义。采出液中油的存在状态主要包括浮油、分散油和乳化油,目前普遍采用物理/化学法破乳后沉降或气浮除油的方法进行油水分离,相关工艺能耗高、分离效率有限,且各种化学剂的添加对后续油田污水的处理十分不利^[1]。与此相比,基于特殊润湿性材料对油水两相润湿性差异而进行的膜分离法因其分离效率高、能耗低、操作简便灵活、环境污染小以及通用性强等优点得到研究人员的极大关注^[2,3]。

自然界中很多动植物如荷叶、玫瑰花瓣、鱼鳞等都具有特殊润湿性表面,即对水或油有着特殊的亲和/排斥力。近些年,随着界面科学和仿生学的发展,通过调控表面化学与微纳粗糙度制备的特殊润湿性材料成为极具应用前景的油水分离材料,现在可用于油水分离的特殊润湿性网膜材料主要有两大类:可以让水通过而油被截留的超亲水/水下超疏油材料,和让油通过而水被截留的超亲油/超疏水材料,以期回收不同的目标组分^[4-7]。

在处理含油污水的实际应用中,由于污水成分的多样性,需要不同类型的滤膜^[8-11],但不断更换滤膜会增加运行成本,降低处理效率。因此,开发具有可调控润湿性的滤膜具有重要意义^[12-14]。随着刺激响应材料的发展,研究人员成功制备了润湿性可随外界刺激改变的滤膜,开启了智能油水分离的篇章。目前已实现了通过pH^[15-18]、光照^[19-22]、CO₂^[23,24]、温度^[25-27]、电场^[28,29]来诱导材料润湿性改变。但是在实际操作中,上述智能油水分离膜的润湿性调控可操作性不强,存在响应时间长、能耗高、特殊设备需求以及引入外部添加剂等问题,限制了它们的进一步应用。从这个意义上讲,仅通过预润湿操作即可迅速改变其润湿性的“自适应润湿性”材料具有重要的实际应用价值。

自适应润湿性材料无需任何持续的外部刺激,只需简单的预润湿即可实现水下超疏油和油水超疏水间的可逆切换。本文总结了近几年来利用自适应润湿性材料来实现油水分离的相关研究

工作和进展情况,根据材料在空气中的润湿性,将自适应润湿性油水分离网膜分为三大类:(1)空气中两亲-液下双疏网膜;(2)空气中亲油、疏水-液下双疏网膜;(3)空气中疏油、疏水-液下双疏网膜。针对材料的制备方法、过滤膜表面的构建过程、实现油水分离的原理以及这些材料的主要特点和应用效果等展开论述,最后对该领域目前面临的挑战以及应用前景进行了展望。

1 空气中两亲-液下双疏网膜

空气中两亲的液下双疏网膜是一种在空气中既亲水又亲油,在水下超疏油、油下超疏水的材料(图1)。此类材料一般由两亲性化学物质对基底膜改性而成,改性后的膜表面同时具有亲水/亲油官能基团与微纳粗糙结构。当被水预润湿后,水在材料表面形成一层水膜,呈现水下超疏油性,使水可以自由通过滤膜而油被拒之门外;当被油预润湿后,油在材料表面形成一层油膜,呈现油下超疏水性,允许油通过而水被截留^[30]。根据改性物质不同可将空气中两亲-液下双疏网膜分为四类:天然材料改性网膜、合成有机材料改性网膜、无机材料改性网膜以及有机/无机复合改性网膜。

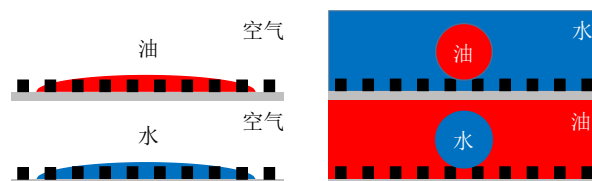


图1 空气中两亲-液下双疏示意图

Figure 1 Schematic of in-air amphiphilic/under-liquid dual superlyophobic membranes

1.1 天然材料改性网膜

在自然界中,某些天然材料如硅藻土(图2a)、废土豆渣(图2b)、玉米芯(图2c)、鸡腿菇(图2d)、蜡烛烟灰(图2e)、软木(图2f)、葡萄籽(图2g)等具有特殊润湿性,这些天然材料改性的网膜在空气中呈现超两亲性,当用水预润湿时,表面表现出水下超疏油性,而当用油预润湿时,则表现为油下超疏水性,在油水分离领域具有重要的应用。

硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩,主要

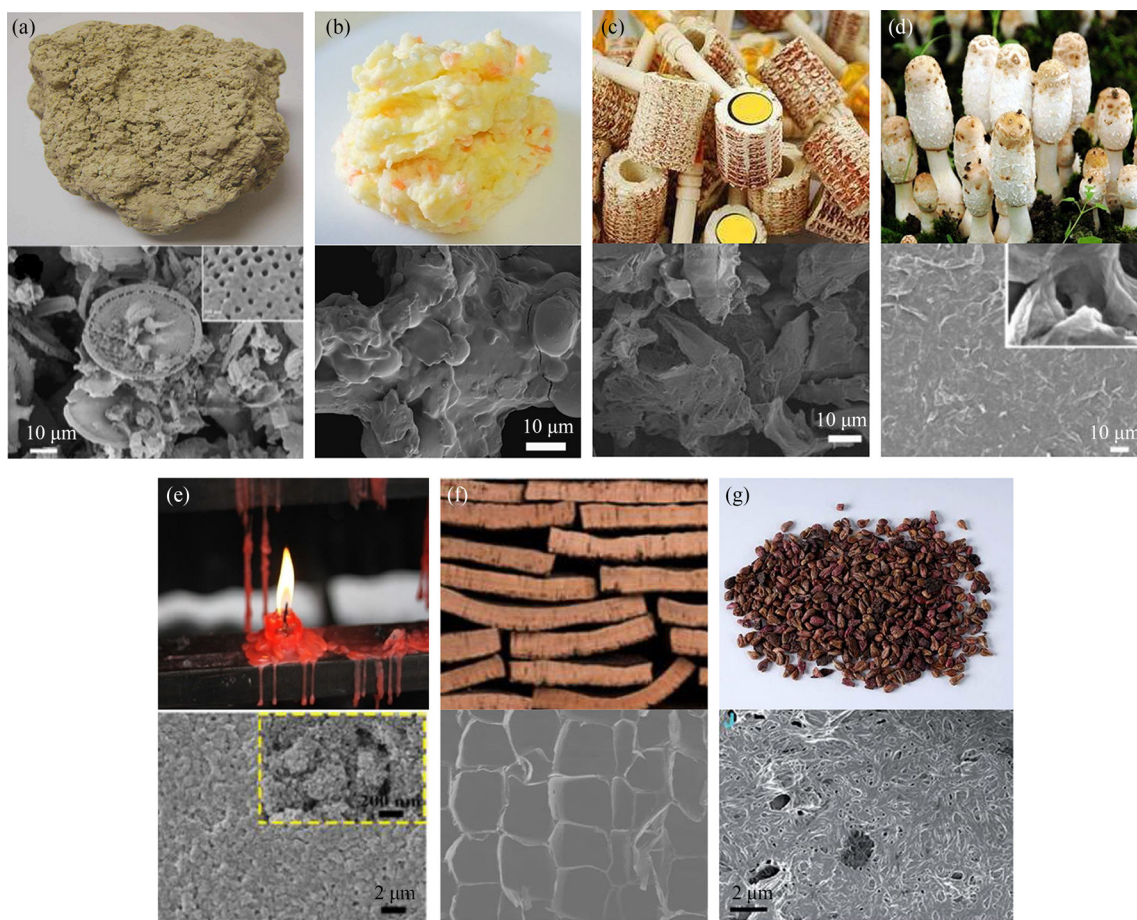


图2 具有特殊润湿性的天然材料及其表面微纳结构: (a)硅藻土, (b)废土豆渣, (c)玉米芯, (d)鸡腿菇, (e)蜡烛烟灰, (f)软木, (g)葡萄籽^[32] (2017 Elsevier B.V. Inc. 版权许可)

Figure 2 Photographs and surfaces microstructures of natural materials with special wettability: (a) diatomite, (b) waste potato residue, (c) corn cob, (d) *Coprinus comatus*, (e) candle soot, (f) cork, (g) grape seeds (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2017 Elsevier B.V. Inc.)

由古代硅藻的遗骸组成,矿物成分为蛋白石及其变种硅藻土。其化学成分以 SiO_2 为主,同时含有少量的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 TiO_2 和有机质,在空气中既亲水又亲油^[31]。西北师范大学Li等^[32]将预配硅藻土分散在乙醇中,以水性聚氨酯(PU)做粘合剂,使用喷枪将获得的悬浮液喷涂到清洁的不锈钢基底网膜表面,获得涂覆硅藻土的不锈钢网膜,该网膜表面具有微纳粗糙结构。在空气中,水滴和油滴一旦接触到膜表面,便会迅速在膜表面铺展开,说明该膜在空气中既超亲水又超亲油。当该膜被水预润湿后,在水下油滴的接触角可达到 150° 以上,而被油预润湿后,油下水滴的接触角同样超过了 150° ,表明该网膜同时具有水下超疏油以及油下超疏水性。实验显示,该网膜对一系列重油或轻油-水混合物均具有高分离效率($>99.2\%$)。采用类似方法, Li等^[33,34]制备了

废土豆残渣涂覆的不锈钢网膜以及玉米芯粉末涂覆的不锈钢网膜,所制备的网膜具有液下双疏性。基于此材料,实现了多种油水混合液的分离,并在一系列苛刻条件下(包括强酸、强碱、高盐)显示出出色的化学稳定性。

鸡腿菇是一种天然的两亲生物材料,含有大量的纤维素、蛋白质、淀粉和多种碳水化合物^[35]。Long等^[36]将氢氧化钠溶液预处理的鸡腿菇粉末分散在去离子水中,加入海藻酸钠溶液做粘合剂,将混合液充分搅拌后,通过PVDF基底膜抽滤得到鸡腿菇涂覆的PVDF膜。该膜表现出水下超疏油和油下超疏水性,用于分离水包油乳液时,超亲水/水下超疏油性使得水快速通过而油被拦截在膜之上;用于分离油包水乳液时,超亲油/油下超疏水性使得油通过而水被截留,从而实现了油水分离。Li等^[37]成功制备了蜡烛烟灰涂覆的金

属网膜 (CSM) 和 PVDF 膜 (CSP)。将蜡烛烟灰通过超声分散在丙酮中, 并将水性聚氨酯溶解在上述悬浮液中, 使用喷枪将悬浮液喷涂到不锈钢网膜上, 干燥后即可得到 CSM。将蜡烛烟灰和海藻酸钠分散在水中形成悬浮液, 使用真空泵将悬浮液抽滤到 PVDF 膜上, 干燥后得到 CSP。CSM 和 CSP 在空气中均呈现两亲性, 只需交替干燥和洗涤即可在水下超疏油性和油下超疏水性之间可逆切换。CSM 的孔径较大, 可用来分离油水混合液, 而 CSP 的孔径较小, 可用来分离油水乳液, 分离效率均可达到 99.2% 以上。

软木是一种从成熟树皮中分离出来的可再生

和降解的生物材料^[38]。Zhou 等^[39]通过简单、低成本、环境友好的乙醇和过氧化氢处理工艺制备了一种稳定的超亲水/超亲油软木膜。原始的软木表面是亲油疏水的, 而经过乙醇和过氧化氢处理后, 软木膜表面变为超两亲, 主要原因是原始的软木膜主要化学成分是木栓质、木质素、多糖 (纤维素和半纤维素) 和提取物 (蜡), 其中木栓质和蜡为疏水性组分, 而纤维素和半纤维素为亲水性组分, 经过乙醇和过氧化氢处理后, 软木中少量的疏水性组分被乙醇和过氧化氢溶液萃取, 导致木质素和多糖中的极性基团被更多地暴露在膜表面, 从而使得膜表面润湿性发生变化。图 3(a) 所

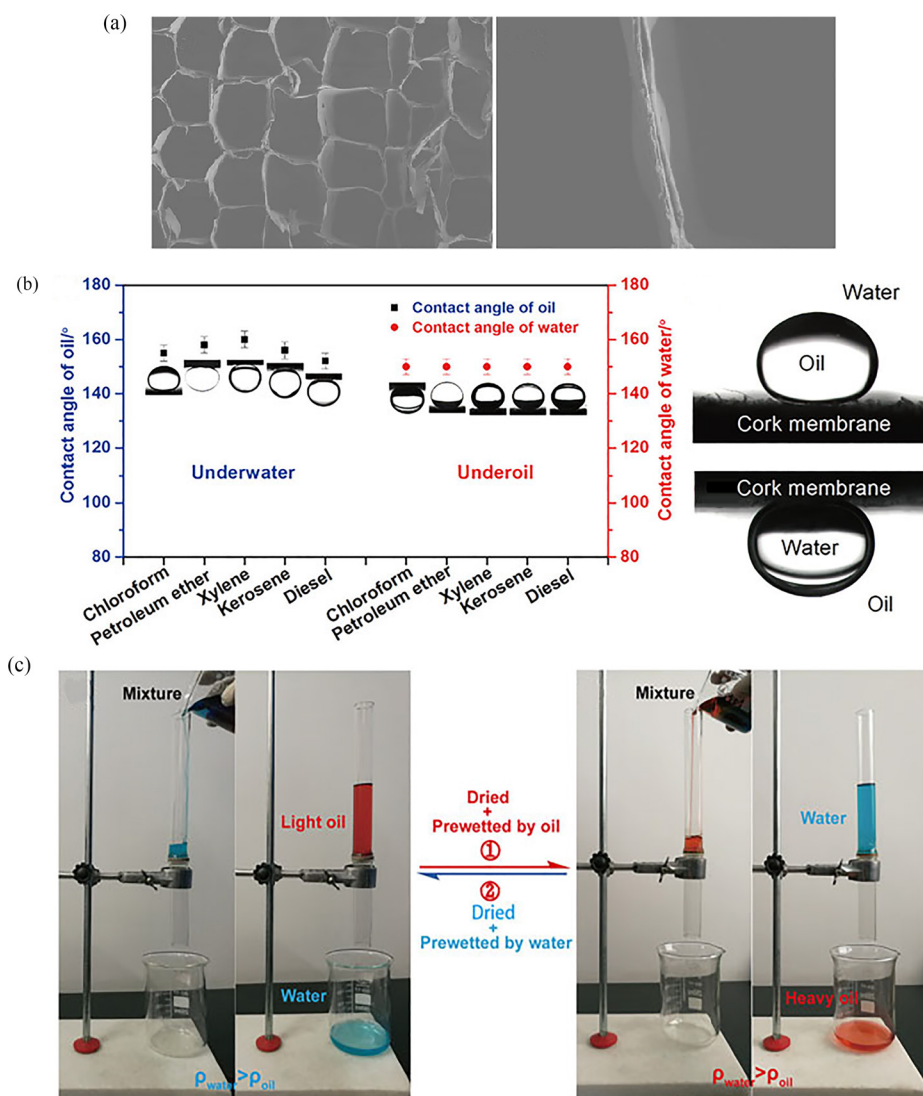


图3 基于软木膜实现油水分离: (a)场发射电子显微镜图, (b)软木膜液下双疏性, (c)选择性油水分离^[39](2021 Taylor & Francis 版权许可)

Figure 3 Oil-water separation based on the cork membranes: (a) FESEM images, (b) underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic behavior of treated membranes, (c) selectively oil/water separation based on switchable superwettability (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright 2021 Taylor & Francis)

示为软木膜表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 修饰后表面具有微纳粗糙结构。所制备的软木膜呈现水下超疏油性以及油下超疏水性 (图 3b), 加之天然渗透性, 使其可在重力作用下分离油水混合液 (图 3c)。

葡萄籽是葡萄的种子, 富含氨基酸、维生素及矿物质。康奈尔大学 Arshadi 等^[40]将清洗干燥后的葡萄籽加到氢氧化钠溶液中, 搅拌反应后过滤得到纳米生物纤维, 将纳米生物纤维挤入双层不锈钢网膜间, 制备得到多功能纳米生物纤维膜。所制备的纳米生物纤维膜在空气中既亲水又亲油, 在水下表现出超疏油性, 在油下表现出超疏水性, 可实现对水包油及油包水乳液的分离, 效率高达 99.5% 以上。此外, 该纳米生物纤维膜具有优异的机械和化学稳定性, 加之其绿色环保、低成本特性, 具有重要的实际应用意义。

1.2 合成有机材料改性网膜

一些合成的有机材料, 如聚吡咯、聚苯胺、聚多巴胺等也被用于制备空气中两亲-液下双疏的油水分离膜 (图 4)。聚吡咯是一种具有良好化学稳定性、生物相容性和导电性的聚合物, 不仅具有疏水的 C=C、C—C、C—H 单元, 还具有亲水的氨基基团, 在空气中表现出两亲性, 在生物工程材料、吸附剂、油水分离等诸多领域具有重要应用潜力^[41-43]。中国科学院 Liu 等^[44]在室温下通过电化学聚合的方法成功制备了聚吡咯涂覆的不锈钢网膜。该网膜在空气中既亲水又亲油, 在水下表现出超疏油性, 在油下表现出超疏水性。该网膜孔径可以通过调节循环伏安数来控制, 具有大孔径的网膜可以用于油水混合物的分离, 而具

有小孔径的网膜可以用于油水乳液的分离。此外, 所制备的聚吡咯涂覆的不锈钢网膜还具有出色的稳定性和防垢性能。西南石油大学 Li 等^[45]利用吡咯的原位聚合方法制备了聚吡咯涂覆的醋酸纤维素膜, 液下双疏性使得该膜能够实现选择性的油水分离, 在 0.9 MPa 下, 该膜可用于分离表面活性剂稳定的油水乳液, 分离效率高达 99%, 化学稳定性和重复利用性良好。

聚苯胺包含 π 共轭结构的亲油基团, 由于其高含氮量而同时具有亲水性, 在油水分离领域具有重要的应用^[46,47]。中南民族大学 Zhou 等^[48]通过苯胺与过氧二硫酸铵反应得到聚苯胺纳米纤维, 然后通过真空过滤沉积的方法得到聚苯胺纳米纤维涂覆的微滤膜。中国科学院 Liu 等^[49]利用电化学聚合的方法制备了聚苯胺涂覆的不锈钢网膜, 这些网膜均具有空气中两亲、液下双疏的特性, 可用于分离表面活性剂稳定的油水乳液, 并且循环使用多次后依旧不丧失其润湿特性, 分离效率保持在 99% 以上。

基于贻贝仿生化学, 通过多巴胺在碱性条件下自聚形成聚多巴胺, 可以在任何固体表面形成一层活性粘附层, 便于后续的改性修饰。且多巴胺的聚合程度可控, 能在制备过程中控制膜表面活性层的厚度, 是目前应用较为广泛的膜改性材料。南洋理工大学 Mai 等^[50]通过聚多巴胺纳米颗粒在生物质膜表面的一步定制生长, 制备了聚多巴胺涂覆的棉织物, 聚多巴胺纳米结构的生长形成了稳定的高粗糙度涂层, 这对于所制备棉织物的液下双重超疏液性具有重要意义。中国石油大学 (华东) Li 等^[51]通过聚多巴胺与合成的两亲聚合物间互相交联, 在不锈钢网膜表面构筑了一层聚合物网络 (图 5)。该聚合物网络在空气中呈现两亲性, 当被水预润湿后, 聚合物网络被水充盈形成一层水凝胶薄膜, 呈现超亲水/水下超疏油性; 当被油预润湿后, 聚合物网络被油充盈形成一层有机凝胶薄膜, 呈现超亲油/超疏水性。此仿生膜可高效分离多种油/水混合液 (分离效率 >99.99%) 和表面活性剂稳定的水包油和油包水乳液 (分离效率 >99.8%)。此外, 通过简单洗涤和干燥操作, 此膜可重复使用多次 (实验数据 >30 次) 而不会降低性能。

近年来, 共价有机骨架 (COF) 因其独特的多孔结构, 在催化、离子吸附等许多领域都引起了广

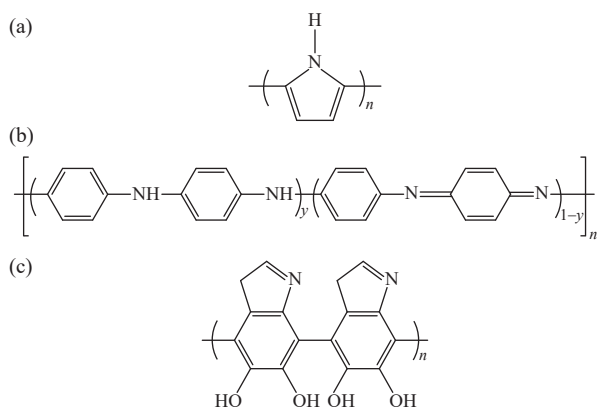


图4 (a)聚吡咯, (b)聚苯胺, (c)聚多巴胺的结构

Figure 4 The structures of (a) polypyrrole, (b) polyaniline and (c) polydopamine

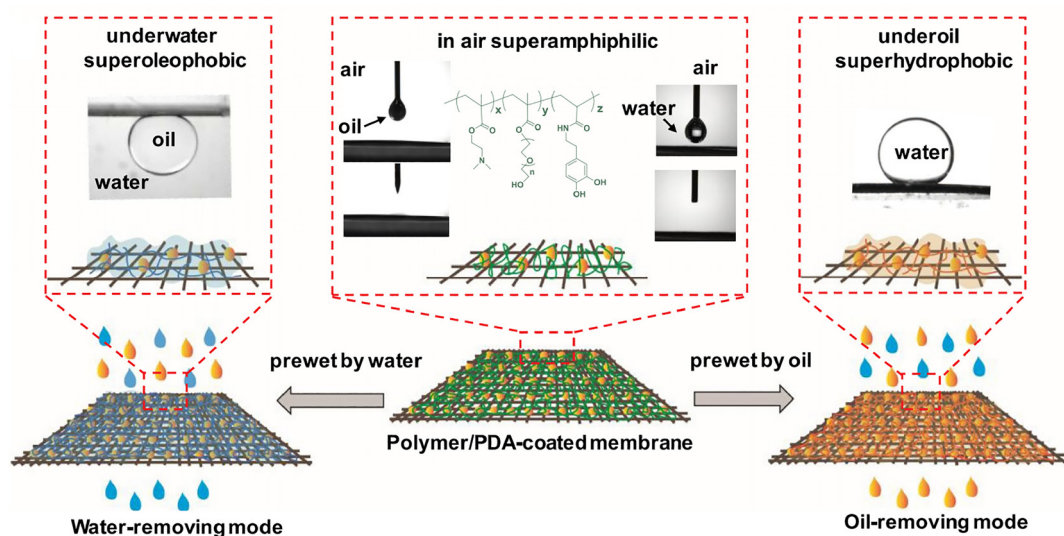


图5 基于涂覆聚多巴胺和两亲聚合物的不锈钢网实现油水分离^[51](2020 Elsevier B.V. Inc. 版权许可)

Figure 5 Oil-water separation based on polymer/PDA-coated stainless steel meshes (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2020 Elsevier B.V. Inc.)

泛关注^[52]。天津工业大学 Zhang 等^[53]利用静电纺丝将共价有机骨架 COF-DhaTab 和聚丙烯腈涂覆到纳米纤维复合膜上,该复合膜具有仿生纺锤结构,由于亲水性的 COF-DhaTab 和亲油性的聚丙烯腈的共同作用,该复合膜表现出超两亲性,且在水下,油滴在复合膜表面的接触角可达 152.3° ,在油下,水滴接触角可达 153.7° ,表现出良好的水下超疏油性和油下超疏水性。仅靠重力驱动,该复合膜即可用于分离油水混合液、水包油乳液和油包水乳液。

1.3 无机材料改性网膜

二硫化钼是一种黑色固体粉末,化学式为 MoS_2 ,是辉钼矿的主要成分。华中科技大学 Huang 等^[54]通过液态剥离法制备了薄层二硫化钼纳米片,然后通过浸涂工艺制备了二硫化钼涂覆的织物,液态剥离的二硫化钼自身在空气中具有超两亲性,同时原子厚度的固体与水(或油)之间因原子尺度上的强相互作用形成了稳定的固/水和固/油复合表面,在液下表现出双重超疏液性。中国科学院大学 Wang 等^[55]通过一步水热法制备了具有分层微纳粗糙结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 涂覆的棉织物。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米薄片在棉织物表面上密集排列,垂直棉织物纤维生长,在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米薄片之上又分布着纳米级的花瓣状结构(图6)。上层花瓣状结构和下层纳米薄片构成的分层微纳粗糙结构使得该表面具有良好的水下超疏油和油下超疏水

性。该棉织物可用于分离多种油水混合物,并且还显示出良好的热稳定性和出色的阻燃性,这种多功能织物可以大大拓宽液下双疏材料用于油/水分离的应用条件,并在跨领域工业中显示出巨大的潜力。

石墨烯作为一种新兴材料,因其特殊润湿性,吸引了油水分离领域研究者的广泛关注^[56,57]。苏州大学 Bao 等^[58]制备了一种 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ /氧化石墨烯异质结涂覆的 TiO_2 纳米簇基不锈钢网膜。 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ /氧化石墨烯异质结形成了微米级的孔,结合 TiO_2 纳米簇基不锈钢网膜本身具有的纳米网孔结构,形成了一种分层微纳粗糙多孔结构。在空气中水滴和油滴在该网膜表面均可以迅速铺展,表现出超两亲性,在水下油滴在该网膜表面近似保持球形,接触角达到 157.5° ,在油下水滴接触角为 158.8° ,显示出该网膜的水下超疏油和油下超疏水性。这种 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ /氧化石墨烯异质结涂覆的不锈钢网膜被成功地应用于分离油水乳液,并且在循环使用多次后依旧能保持 99% 以上的分离效率。

目前, Cu_2O 已经被许多研究者用来分离油水混合液或降解有机污染物,但很少用于油水乳液的分离^[59-61]。吉林大学 Zhan 等^[62]以不锈钢网作为工作电极,石墨片作为对电极, CuSO_4 和乳酸的混合液为电解质溶液,通过一步电沉积法制备得到了一种 $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜涂覆的不锈钢网膜。所制备的网膜表面具有分层多孔的微纳粗糙结构,且孔径较小,可用于分离各种水包油乳

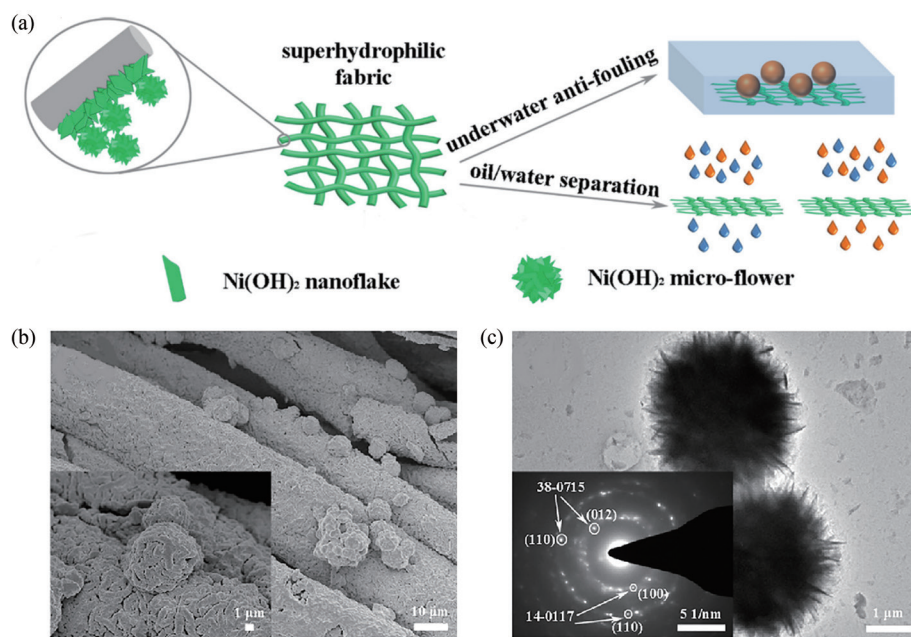


图6 基于涂覆 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的棉织物实现油水分离: (a)棉织物的形貌示意图, (b)棉织物扫描电子显微镜图, (c) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒的透射电子显微镜图^[55](2020 Elsevier B.V. Inc. 版权许可)

Figure 6 Oil-water separation based on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated fabrics: (a) schematic illustration of the morphology of as-prepared fabrics, (b) SEM image of superamphiphilic fabric, (c) TEM image of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2020 Elsevier B. V. Inc.)

液和油包水乳液,且仅靠重力驱动即可获得较高的分离效率和通量。该网膜具有优异的化学及机械稳定性。除此之外,由于 $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$ 出色的光催化性能,该网膜也可用于可见光照射下降解有机污染物。

中国科学院 Yang 等^[63]利用浸涂的法制备了一种超疏水的铜颗粒涂覆的织物。捷克查尔斯大学 Vaidulych 等^[64]通过沉积法制备了一种超两亲的碳布/ SiO_x/Cu 网膜。中国科学院大学 Yang 等^[65]通过热裂解法制备得到碳化的三聚氰胺泡沫,然后通过可控制的化学沉淀法将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片沉积到碳化的三聚氰胺泡沫上,获得了一种超两亲的表面结构(图7)。该 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂覆的泡沫材料表面具有分层多孔结构,表现出水下超疏油和油下超疏水特性,仅需通过简单的预润湿方法即可分离水包油和油包水乳液。此外,该 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 涂覆的泡沫材料在循环使用多次后,仍能保持高的分离效率,表现出出色的稳定性、耐久性和防垢性能。

1.4 有机/无机复合改性网膜

除了上述的一些基于单一的有机材料或无机材料改性的油水分离膜外,近年来,一些有机/无机复合改性的油水分离膜也引起了越来越多研究

者的关注。中国科学院大学 Wang 等^[66]利用聚乙烯亚胺和 SiO_2 纳米颗粒间的静电吸引作用,通过层层自组装的方法制备了一种涂覆了多层聚乙烯亚胺/ SiO_2 纳米颗粒的网膜。其中,聚乙烯亚胺链带正电, SiO_2 纳米颗粒带负电。该网膜表面具有多级的微纳粗糙结构,表现出良好的亲水和亲油特性,且在水下表现出超疏油性,在油下表现出超疏水性。上海师范大学 Ying 等^[67]通过静电纺丝方法得到一种电纺膜,通过聚多巴胺表面改性,将 BiVO_4 纳米颗粒均匀地沉积在电纺膜表面,制备出了 BiVO_4 纳米颗粒/聚多巴胺涂覆的电纺膜。其中,聚多巴胺起到对表面润湿性改变及粘附剂的作用, BiVO_4 纳米颗粒则可以增大表面粗糙度,使得所制备的网膜具有在空气中两亲、水下超疏油和油下超疏水的润湿特性。此外,表面的 BiVO_4 纳米颗粒还赋予了该分离网膜自清洁的能力,一旦网膜表面受到油性污染物的污染, BiVO_4 纳米颗粒在可见光下可以很快降解油性污染物,且降解效率接近100%。

金属有机骨架(MOFs)是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接形成的一类具有周期性网络结构的晶态

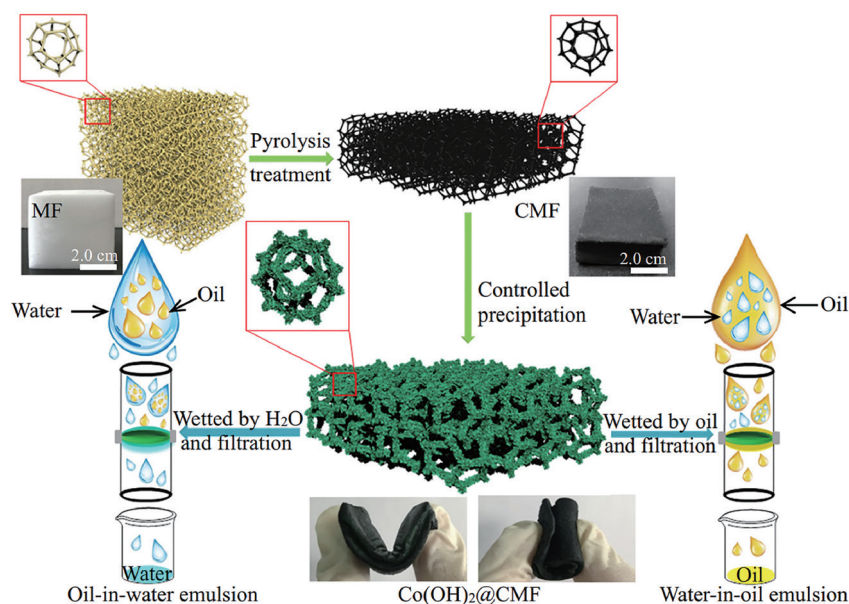


图7 基于涂覆 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的碳化三聚氰胺泡沫实现油水分离^[65](2019 Elsevier B.V. Inc. 版权许可)

Figure 7 Oil-water separation based on $\text{Co}(\text{OH})_2$ coated CMF (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright 2019 Elsevier B.V. Inc.)

多孔材料,是一种有机-无机杂化材料。金属有机骨架由于其高比表面积和孔结构控制能力而具有广阔的应用前景^[68]。其中,金属有机骨架沸石咪唑骨架8 (ZIF-8)因其易于制备、成本低和相当高的热/化学稳定性,已在不同领域得到了广泛研究^[69]。江苏大学Xie等^[70]首先利用浸涂法将聚多巴胺涂覆到可再生纤维素膜表面,对表面改性并形成粘附层,然后通过金属有机骨架ZIF-8的配位驱动的原位自组装,在聚多巴胺层表面形成大量的纳米颗粒,增大了表面粗糙度,从而制备出一种具有微纳粗糙结构的超两亲聚多巴胺/ZIF-8涂覆的可再生纤维素膜(图8)。在水下油滴在该纤维素膜表面近似保持球形,接触角达到 155.4° ,而在油下水滴接触角为 147° ,表现出水下超疏油性和油下强疏水性。该纤维素膜即可用于选择性油水乳液分离。重庆大学Zhou等^[71]开发了一种室温下制备金属有机骨架HKUST-1的简便方法,并基于此金属有机骨架成功制备了一种两亲的HKUST-1/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 涂覆的铜网。所制备的铜网具有液下双疏性,能够高效分离水与多种油的混合液。

南昌大学Wang等^[72]基于腐蚀过程和贻贝仿生,成功地将铁网转变为液下双重超疏液材料,且制备过程温和、环境友好。将清洁的铁网浸入腐蚀性溶液中,在铁网表面产生由微球和丰富的

纳米片阵列组成的微纳粗糙结构,随后在铁网表面涂上一层聚多巴胺和聚乙烯亚胺,从而在铁网表面形成无机金属纳米片/有机聚多巴胺和聚乙烯亚胺复合结构,其中,聚合物表面涂层可以对金属微球-纳米片结构起到保护作用(图9)。所制备的网膜在空气中既亲油又亲水,在水下表现出超疏油性,在油下表现出超疏水性,可用于分离各种油水混合液,分离效率可达98%。同时所制备的网膜具有优越的环境稳定性。华南理工大学Pi等^[73]通过汽-液溶胶-凝胶工艺将硫醇改性的二氧化硅颗粒($\text{SiO}_2\text{-SH}$)沉积到棉织物表面,然后通过硫醇-烯点击反应接枝甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA),从而得到一种两亲的 $\text{SiO}_2\text{-S-DMAEMA}$ 涂覆的棉织物。在水下,油滴在该棉织物表面的接触角为 162° ,在油下,水滴接触角也为 162° ,表现出良好的水下超疏油性和油下超疏水性。利用基于此材料制成的油水分离装置实现了对油水混合液、水包油乳液和油包水乳液的分离,且该棉织物在各种恶劣环境条件下均能保持其特殊润湿性,显示出优异的稳定性和耐久性。

爱丁堡大学Huang等^[74]通过在3D打印膜上进行三维多尺度沸石咪唑酯骨架-L (ZIF-L)的两步设计,制备了一种两亲的具有分层微/纳结构的表面。先使用具有较高浓度2-甲基咪唑和锌离子的水性体系,合成具有三维叶交叉结构的ZIF-L,

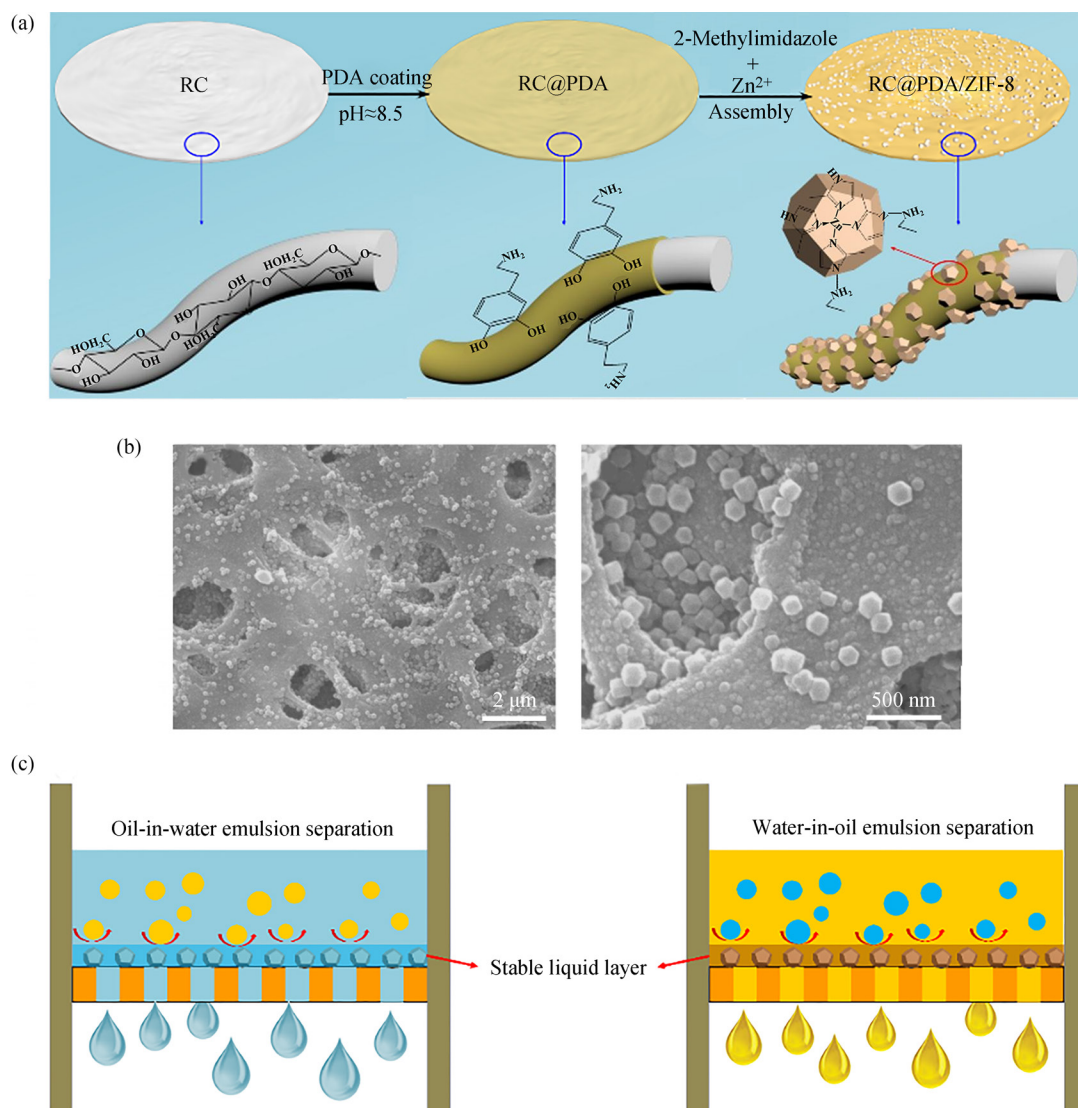


图8 基于涂覆PDA/ZIF-8的可再生纤维素膜实现油水分离: (a) RC@PDA/ZIF-8膜制备示意图, (b)扫描电子显微镜图, (c)油水乳液分离机制示意图^[70](2020 Elsevier B.V. Inc. 版权许可)

Figure 8 Oil-water separation based on RC@PDA/ZIF-8: (a) schematic diagram on the preparation of RC@PDA/ZIF-8 membrane, (b) SEM images, (c) schematic diagram of the oil/water emulsion separation mechanism (Reprinted with permission from Ref. [70] Copyright 2020 Elsevier B.V. Inc.)

然后通过叶片交叉的ZIF-L表面上再次生长小扁棒形和针状ZIF-L实现微/纳米分层结构。所制备的膜表现出液下双疏性,可用于分离油水混合液。东南大学Zhang等^[75]通过一步喷涂羟基官能化多壁碳纳米管和三聚氰胺甲醛水性溶液的方法,成功制备了一种超两亲的泡沫铜。在空气中水滴和油滴均可在泡沫铜表面迅速铺展,水下的油滴可以保持近似球形,表现出水下超疏油性,同时,油下水滴也可保持球形,表现出油下超疏水性。基于在水下和油下相反的润湿特性,该泡沫铜可仅在重力驱动下分离油水混合液,分离效

率达到99.5%以上。此外,该泡沫铜还具有出色的机械稳定性和化学稳定性。

2 空气中亲油、疏水-液下双疏网膜

目前大多数的液下双重超疏液材料都是在空气中表现为两亲的材料,但也有研究表明,一些空气中疏水、亲油的材料也可表现出液下双重超疏液性(图10),这其中有效调控表面亲疏水性成分的含量起着重要作用。

华南理工大学Hong等^[76]合成了一种ABC星形三嵌段共聚物,该星形三嵌段共聚物包含亲水

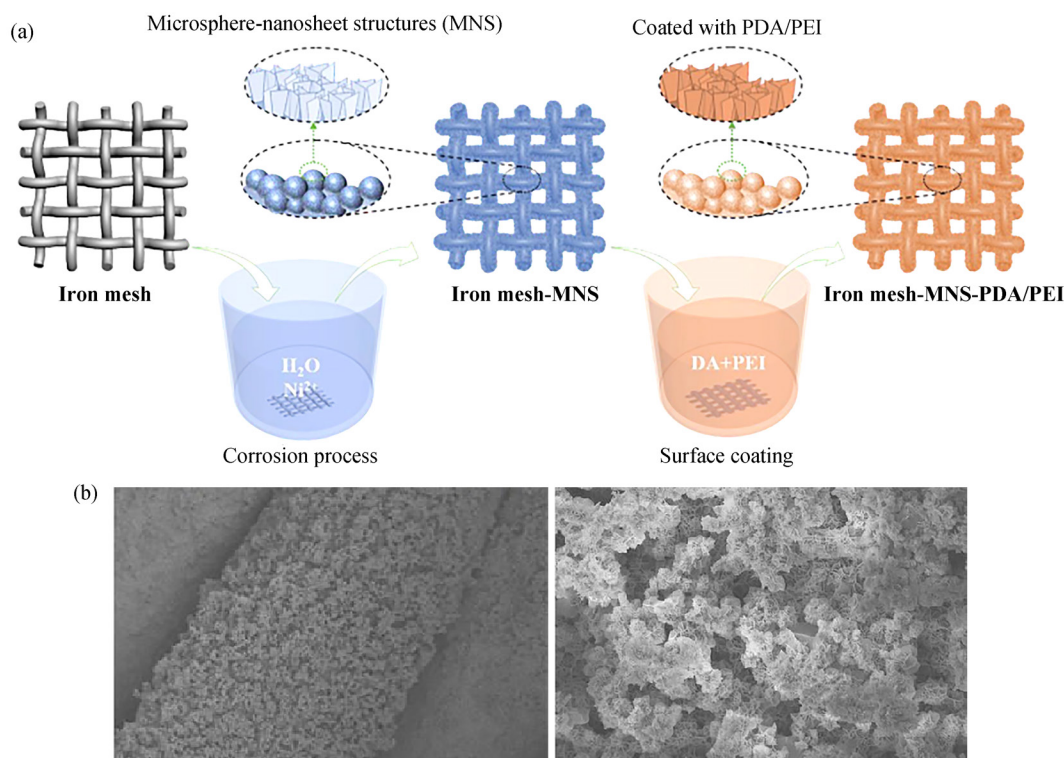


图9 基于涂覆无机金属纳米片/有机聚多巴胺和聚乙烯亚胺的不锈钢网实现油水分离: (a)基于腐蚀过程和表面涂层的制备示意图, (b)扫描电子显微镜图^[72](2019 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 9 Oil-water separation based on MNS-PDA/PEI coated stainless steel meshes: (a) schematic of the preparation route based on the corrosion process and surface coating, (b) SEM images (Reprinted with permission from Ref. [72]; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry)

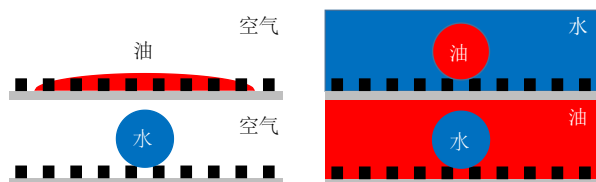


图10 空气中亲油、疏水-液下双疏示意图

Figure 10 Schematic of oleophilic, hydrophobic in air-under-liquid dual superlyophobic membranes

的聚甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (PDMAEMA) 嵌段、疏水的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 嵌段以及与基底交联的活性嵌段, 利用浸涂法将 ABC 星形三嵌段共聚物涂覆在棉织物表面, 获得了具有多级微纳粗糙结构的表面 (图 11)。在空气中, 所制备的棉织物表面表现出疏水、亲油性, 主要原因是疏水性的 PDMS 嵌段暴露在棉织物表面。在水下, 亲水性 PDMAEMA 嵌段在棉织物表面充分舒展, 使其具有水下超疏油性。相反, 在油下, 棉织物表面主要分布着疏水性的 PDMS 嵌段, 棉织物表面表现出油下超疏水性。

华南理工大学 Wang 等^[77]利用三聚氰胺和甲

醛缩聚反应制备了预聚物, 然后将水溶性的木质纤维素纤维添加到反应体系中, 制备了一种三聚氰胺甲醛涂敷的木质纤维素纤维 (DSMFL) 膜。在空气中, 该纤维膜表面表现出疏水性和超亲油性。当水或油预润湿时, 润湿行为发生了明显变化, 表现出水下超疏油性和油下超疏水性, 这是 DSMFL 中大量的非极性、极性基团和微米级粗糙度共同作用的结果。四川大学 Song 等^[78]利用低表面能的大豆蛋白 (SPI)、醛麻纤维 (RFCHO) 和十八烷基胺 (ODA) 通过希夫碱反应制备了一种交联的生物复合材料, 将该生物复合材料涂覆在不锈钢膜表面, 得到一种疏水、亲油的网膜。当网膜浸入水中时, 亲水性的一OH、—COOH 和 —NH₂ 基团暴露在外, 表现出水下超疏油性; 而当网膜浸入油中时, 疏水性的长链烷基分布在外, 表现出油下超疏水性。得益于液下双重超疏液性, SPI-RFCHO-ODA 涂覆的网膜可用于分离多种油水混合液, 显示出良好的可重复使用性以及优异的抗机械磨损能力和抗腐蚀性。中国科学院 Tie 等^[79]通过浸涂法制备了涂覆有 CuO 纳米颗粒的棉织

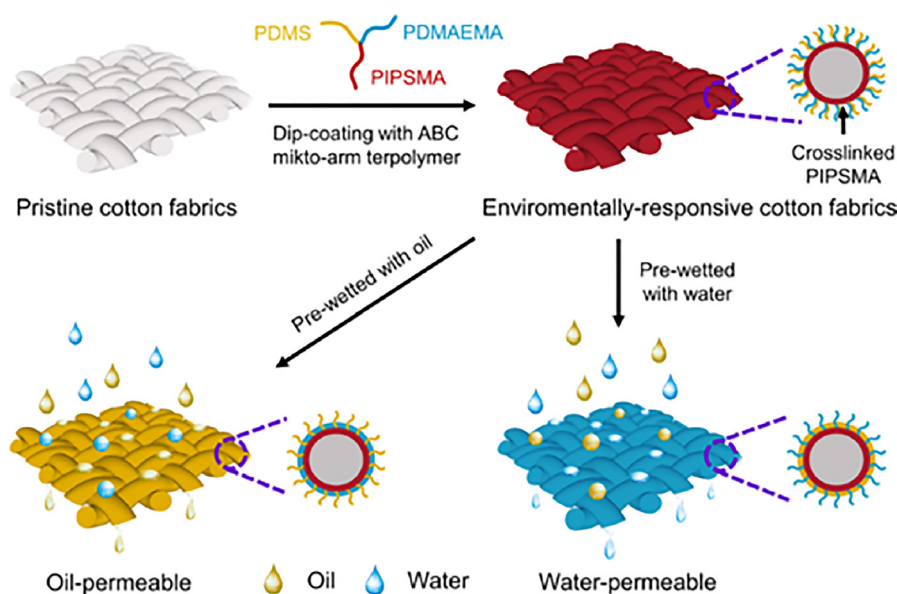


图 11 基于涂覆 ABC 星形三嵌段共聚物的棉织物实现油水分离^[76](2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 11 Oil-water separation based on ABC miktoarm terpolymers coated cotton fabrics (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright 2019 American Chemical Society)

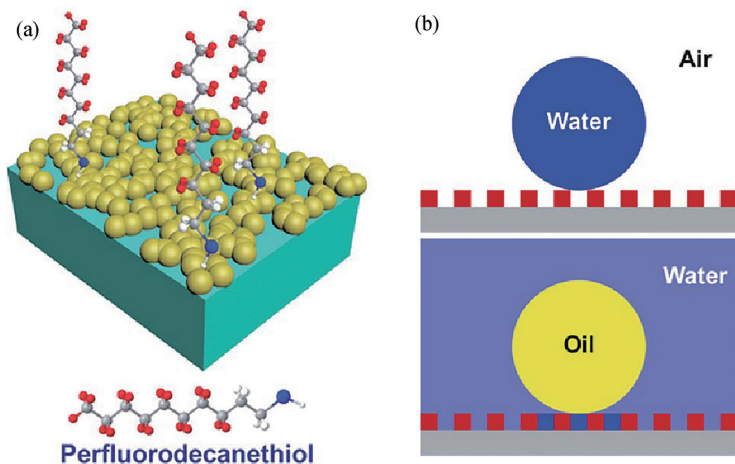


图 12 基于涂覆 CuO 纳米颗粒和全氟化硫醇的棉织物实现油水分离: (a) 液下双疏表面的设计示意图, (b) 液下双疏表面的润湿模型^[79] (2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 12 Oil-water separation based on CuO nanoparticles/perfluorodecanethiol-coated cotton fabrics: (a) schematic diagram of the design of dual superlyophobic surfaces, (b) wetting model of dual superlyophobic surfaces (Reprinted with permission from Ref. [79]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry)

物, 以获得亲水表面, 然后使用低浓度的低表面能材料全氟化硫醇对亲水表面进行部分改性, 该棉织物表面便具有了在空气中疏水、亲油的特性 (图 12)。由于是部分改性, 全氟化硫醇不能完全覆盖亲水性的 CuO 涂层, 使得棉织物表面仍保留了一些亲水性纳米域。在水下, 水分子会陷入到亲水性纳米域中, 赋予表面拒油性, 表现出水下超疏油特性。在油下, 由于表面的亲油性, 该棉织物表面可形成一层油膜, 表现出油下超疏水性。

所制备的棉织物可以分离各种水包油乳液和油包水乳液, 分离效率高达 99.9%。

3 空气中疏油、疏水-液下双疏网膜

本文已介绍了空气中两亲、液下双疏材料和空气中疏水亲油、液下双疏材料, 也有研究表明, 通过进一步调整表面亲疏水成分的比例, 可制备得到一种特殊的空气中疏水疏油、液下双疏材料, 如图 13 所示。

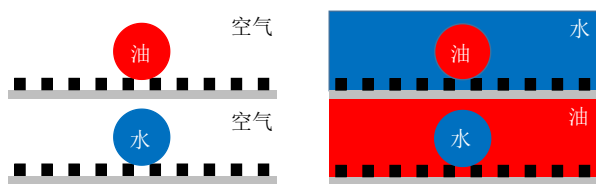


图13 空气中疏油、疏水-液下双疏网膜

Figure 13 Schematic of oleophobic, hydrophobic in air-under-liquid dual superlyophobic membranes

中国科学院Tie等^[80]通过简单的喷涂方法制备了一种TiO₂纳米颗粒(P25)和氟碳表面活性剂(Zonyl 9977)涂覆的棉织物。在他们的研究中,只需通过调节喷雾溶液中TiO₂纳米颗粒和氟碳表面活性剂的比例,即可实现从空气中两亲、液下双疏(图14a)到空气中疏水亲油、液下双疏(图14b),最后到空气中疏水疏油、液下双疏(图14c)的多重润湿性状态的转变。当TiO₂纳米颗粒与氟碳表面活性剂的重量比为1:1时,所制备的棉织物在空气

中显示出超疏水和超疏油特性,同时,水下表现出超疏油性、水下表现出超疏水性。所制备的棉织物可通过简单地水/油预润湿的方法实现油水混合液的高效分离,无需任何持续的外部刺激。

4 总结与展望

研发新型油水分离材料、发展高效油水分离技术具有经济与环保双重意义。本综述介绍了自适应润湿性油水分离网膜,此类材料无需任何持续的外部刺激,只需简单的预润湿即可实现水下超疏油和油下超疏水间的可逆切换,从而实现油水的按需高效分离。相对于传统刺激响应型油水分离材料,自适应润湿性材料具有操作方便、能耗低、无需引入外部添加剂等优势,具有很好的发展前景。

虽然这些自适应润湿性材料在油水分离领域具有巨大潜力,但是距离实际应用还面临着一些

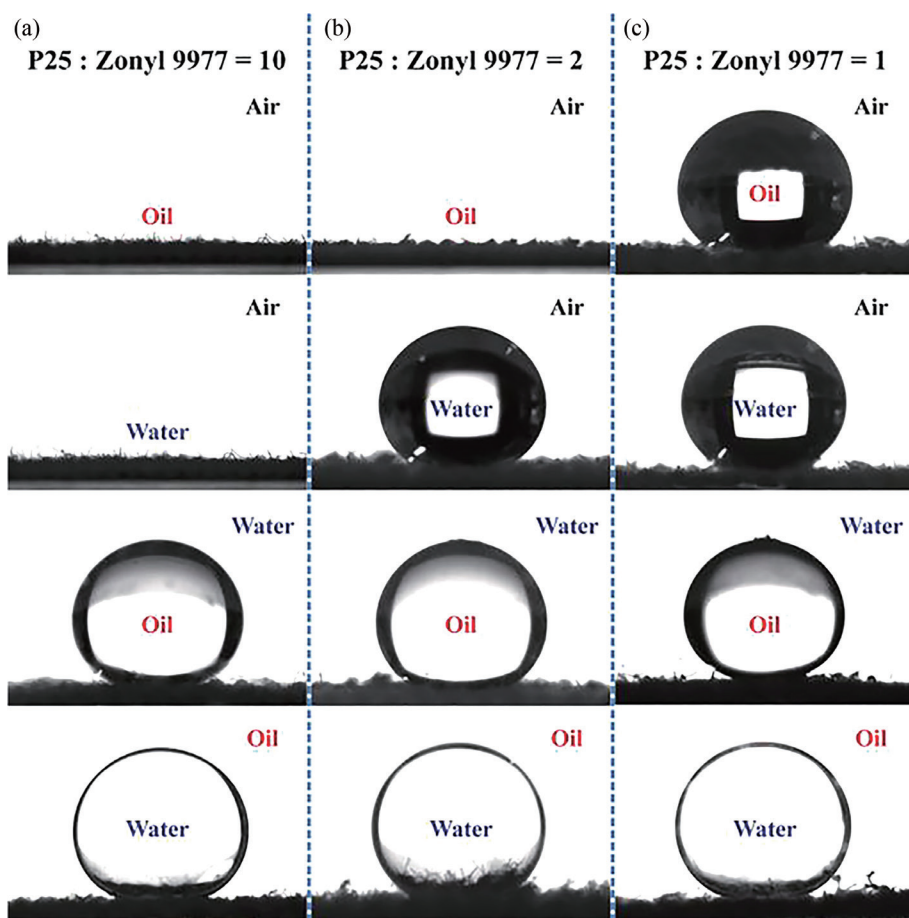


图14 涂覆TiO₂纳米颗粒和氟碳表面活性剂的棉织物表面的油滴和水滴接触角: (a) P25:Zonyl 9977=10, (b) P25:Zonyl 9977=2, (c) P25:Zonyl 9977=1^[80] (2019 Elsevier B.V. Inc. 版权许可)

Figure 14 Oil and water contact angle on the surfaces of P25-Zonyl 9977 fabrics: (a) P25:Zonyl 9977=10, (b) P25:Zonyl 9977=2, (c) P25:Zonyl 9977=1 (Reprinted with permission from Ref. [80]; Copyright 2019 Elsevier B.V. Inc.)

挑战。一方面,目前的自适应润湿性材料还处于实验室阶段,实际油水分离中所处的环境往往更加恶劣,对材料的稳定性要求更高。另一方面,自适应润湿性网膜制备过程中所使用的试剂很多仍不够环保。此外,较高的成本也是阻碍这些材料进一步应用的重要原因。因此,展望未来,自适应润湿性材料的发展还需聚焦在以下几个方面:(1)涂覆材料还需进一步创新,优化有机或无机材料制备方法,增强材料表面粗糙结构的稳定性,以适应各种复杂环境,延长材料的使用寿命;(2)材料合成时尽量使用无毒或毒性低的原料,减少对人的伤害以及对环境的污染;(3)在保证自适应润湿性材料高性能表现的前提下,发展低成本且易规模化制备的实用型自适应润湿性材料。

参考文献

- 1 康万利,孙春柳.油田乳状液破乳方法研究进展.管道技术与设备, **2006**, (2), 1-4.
- 2 李坚,张明,强添刚.特殊润湿性油水分离材料的研究进展.森林与环境学报, **2016**, 36(3), 257-265.
- 3 曾新娟,王丽,皮丕辉,程江,文秀芳,钱宇.特殊润湿性油水分离材料的开发与研究.化学进展, **2018**, 30(1), 73-86.
- 4 Lei, Z. W.; Zheng, P. T.; Niu, L. Y.; Yang, Y.; Shen, J. L.; Zhang, W. D.; Wang, C. Y. Ultralight, robustly compressible and super-hydrophobic biomass-decorated carbonaceous melamine sponge for oil/water separation with high oil retention. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 489, 922-929.
- 5 Ge, J.; Zhao, H. Y.; Zhu, H. W.; Huang, J.; Shi, L.; Yu, S. H. Advanced sorbents for oil-spill cleanup: recent advances and future perspectives. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(47), 10459-10490.
- 6 Ma, Q. L.; Cheng, H. F.; Fane, A. G.; Wang, R.; Zhang, H. Recent development of advanced materials with special wettability for selective oil/water separation. *Small*, **2016**, 12(16), 2186-2202.
- 7 Chen, C. L.; Weng, D.; Mahmood, A.; Chen, S.; Wang, J. D. Separation mechanism and construction of surfaces with special wettability for oil/water separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(11), 11006-11027.
- 8 Zhang, W. B.; Shi, Z.; Zhang, F.; Liu, X.; Jin, J.; Jiang, L. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(14), 2071-2076.
- 9 Ma, W. J.; Zhang, M. J.; Liu, Z. C.; Kang, M. M.; Huang, C. B.; Fu, G. D. Fabrication of highly durable and robust superhydrophobic-superoleophilic nanofibrous membranes based on a fluorine-free system for efficient oil/water separation. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 570-571, 303-313.
- 10 Yue, X. J.; Li, J. X.; Zhang, T.; Qiu, F. X.; Yang, D. Y.; Xue, M. W. *In situ* one-step fabrication of durable superhydrophobic-superoleophilic cellulose/LDH membrane with hierarchical structure for efficiency oil/water separation. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 328, 117-123.
- 11 Jamalludin, M. R.; Hubadillah, S. K.; Harun, Z.; Othman, M. H. D.; Yunus, M. Z.; Ismail, A. F.; Salleh, W. N. W. Facile fabrication of superhydrophobic and superoleophilic green ceramic hollow fiber membrane derived from waste sugarcane bagasse ash for oil/water separation. *Arab. J. Chem.*, **2020**, 13(1), 3558-3570.
- 12 Song, J. L.; Li, S. D.; Zhao, C. L.; Lu, Y.; Zhao, D. Y.; Sun, J.; Roy, T.; Carmalt, C. J.; Deng, X.; Parkin, I. P. A superhydrophilic cement-coated mesh: an acid, alkali, and organic reagent-free material for oil/water separation. *Nanoscale*, **2018**, 10(4), 1920-1929.
- 13 Qu, M. N.; Ma, L. L.; Zhou, Y. C.; Zhao, Y.; Wang, J. X.; Zhang, Y.; Zhu, X. D.; Liu, X. R.; He, J. M. Durable and recyclable superhydrophilic-superoleophobic materials for efficient oil/water separation and water-soluble dyes removal. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1(9), 5197-5209.
- 14 Yuan, T.; Yin, J. A.; Liu, Y. L.; Tu, W. P.; Yang, Z. H. Micro/nanoscale structured superhydrophilic and underwater superoleophobic hybrid-coated mesh for high-efficiency oil/water separation. *Polymers*, **2020**, 12(6), 1378.
- 15 Cheng, Z. J.; Wang, J. W.; Lai, H. A.; Du, Y.; Hou, R.; Li, C.; Zhang, N. Q.; Sun, K. N. pH-controllable on-demand oil/water separation on the switchable superhydrophobic/superhydrophilic and underwater low-adhesive superoleophobic copper mesh film. *Langmuir*, **2015**, 31(4), 1393-1399.
- 16 Cheng, M. J.; Liu, Q. A.; Ju, G. N.; Zhang, Y. J.; Jiang, L.; Shi, F. Bell-shaped superhydrophilic-superhydrophobic-superhydrophilic double transformation on a pH-responsive smart surface. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(2), 306-310.
- 17 Li, X. Y.; Zhang, Q. D.; Zhang, W. F.; Qu, R. X.; Wei, Y.; Feng, L. Smart nylon membranes with pH-responsive wettability: high-efficiency separation on demand for various oil/water mixtures and surfactant-stabilized emulsions. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, 5(21), 1801179.
- 18 Li, R. Q.; Zhang, G. L.; Wang, J. F.; Li, J. Q.; Zhang, C. H.; Wang, P. L. Superwetting pH-responsive polyaniline

- coatings: toward versatile separation of complex oil-water mixtures. *Langmuir*, **2020**, 36(3), 760–768.
- 19 Wei, R. B.; Ma, J. Y.; Zhang, H. X.; He, Y. N. Synthesis, characterization, and photo-responsive properties of Y-shaped amphiphilic azo triblock copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(29), 43695.
- 20 Weis, P.; Wu, S. Light-switchable azobenzene-containing macromolecules: from UV to near infrared. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(1), 1700220.
- 21 Caputo, G.; Cortese, B.; Nobile, C.; Salerno, M.; Cingolani, R.; Gigli, G.; Cozzoli, P. D.; Athanassiou, A. Reversibly light-switchable wettability of hybrid organic/inorganic surfaces with dual micro-/nanoscale roughness. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19(8), 1149–1157.
- 22 Li, J. P.; Sun, Q. F.; Han, S. J.; Wang, J.; Wang, Z.; Jin, C. D. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage. *Prog. Org. Coat.*, **2015**, 87, 155–160.
- 23 Lei, L.; Zhang, Q.; Shi, S. X.; Zhu, S. P. Highly porous poly(high internal phase emulsion) membranes with open-cell structure and CO₂-switchable wettability used for controlled oil/water separation. *Langmuir*, **2017**, 33(43), 11936–11944.
- 24 Che, H. L.; Huo, M.; Peng, L. A.; Fang, T.; Liu, N.; Feng, L.; Wei, Y.; Yuan, J. Y. CO₂-responsive nanofibrous membranes with switchable oil/water wettability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(31), 8934–8938.
- 25 Zheng, Y. J.; Liu, X. A.; Xu, J. J.; Zhao, H. X.; Xiong, X. H.; Hou, X.; Cui, J. X. Thermoresponsive mobile interfaces with switchable wettability, optical properties, and penetrability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(40), 35483–35491.
- 26 Lei, Z. W.; Zhang, G. Z.; Deng, Y. H.; Wang, C. Y. Thermoresponsive melamine sponges with switchable wettability by interface-initiated atom transfer radical polymerization for oil/water separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(10), 8967–8974.
- 27 Li, X. Y.; You, L.; Song, Y. F.; Gao, L.; Liu, Y.; Chen, W.; Mao, L. Q. Preparation of a phenolic-resin-based polymer sponge composed of intertwined nanofibers with tunable wettability for high-efficiency separation of oil-water emulsions. *Langmuir*, **2019**, 35(46), 14902–14912.
- 28 Zheng, X.; Guo, Z. Y.; Tian, D. L.; Zhang, X. F.; Jiang, L. Electric field induced switchable wettability to water on the polyaniline membrane and oil/water separation. *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, 3(18), 1600461.
- 29 Kung, C. H.; Zahiri, B.; Sow, P. K.; Mérida, W. On-demand oil-water separation via low-voltage wettability switching of core-shell structures on copper substrates. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 444, 15–27.
- 30 Wang, W. W.; Lin, J. X.; Cheng, J. Q.; Cui, Z. X.; Si, J. H.; Wang, Q. T.; Peng, X. F.; Turng, L. S. Dual super-amphiphilic modified cellulose acetate nanofiber membranes with highly efficient oil/water separation and excellent antifouling properties. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 385, 121582.
- 31 Zhang, Y.; Jing, Z. Z.; Kameda, T.; Yoshioka, T. Hydrothermal synthesis of hardened diatomite-based adsorbents with analcime formation for methylene blue adsorption. *RSC Adv.*, **2016**, 6(32), 26765–26774.
- 32 Li, J. A.; Guan, P.; Zhang, Y.; Xiang, B.; Tang, X. H.; She, H. D. A diatomite coated mesh with switchable wettability for on-demand oil/water separation and methylene blue adsorption. *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, 174, 275–281.
- 33 Li, J.; Li, D. M.; Yang, Y. X.; Li, J. P.; Zha, F.; Lei, Z. Q. A prewetting induced underwater superoleophobic or underoil (super) hydrophobic waste potato residue-coated mesh for selective efficient oil/water separation. *Green Chem.*, **2016**, 18(2), 541–549.
- 34 Li, J.; Bai, X. G.; Tang, X. H.; Zha, F.; Feng, H.; Qi, W. Underwater superoleophobic/underoil superhydrophobic corn cob coated meshes for on-demand oil/water separation. *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 195, 232–237.
- 35 Li, W.; Gu, Z.; Yang, Y.; Zhou, S.; Liu, Y. F.; Zhang, J. S. Non-volatile taste components of several cultivated mushrooms. *Food Chem.*, **2014**, 143, 427–431.
- 36 Long, Y. F.; Shen, Y. Q.; Tian, H. F.; Yang, Y. X.; Feng, H.; Li, J. Superwetable *Coprinus comatus* coated membranes used toward the controllable separation of emulsified oil/water mixtures. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 565, 85–94.
- 37 Li, J.; Zhao, Z. H.; Li, D. M.; Tian, H. F.; Zha, F.; Feng, H.; Guo, L. Smart candle soot coated membranes for on-demand immiscible oil/water mixture and emulsion switchable separation. *Nanoscale*, **2017**, 9(36), 13610–13617.
- 38 Leite, C.; Oliveira, V.; Miranda, I.; Pereira, H. Cork oak and climate change: disentangling drought effects on cork chemical composition. *Sci. Rep.*, **2020**, 10(1), 7800.
- 39 Zhou, Y. B.; Qu, K. G.; Zhang, L. H.; Luo, X. Q.; Liao, B. H. Green fabrication of biodegradable cork membrane for switchable separation of oil/water mixtures. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2021**, 42(2), 286–297.
- 40 Arshadi, M.; Azizi, M.; Souzandeh, H.; Tan, C.; Davachi, S. M.; Abbaspourrad, A. Robust, sustainable and multifunctional nanofibers with smart switchability

- for water-in-oil and oil-in-water emulsion separation and liquid marble preparation. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(46), 26456–26468.
- 41 Afzal, A.; Abuilaiwi, F. A.; Habib, A.; Awais, M.; Waje, S. B.; Atieh, M. A. Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: technological advances and challenges. *J. Power Sources*, **2017**, 352, 174–186.
- 42 Meng, Q. F.; Cai, K. F.; Chen, Y. X.; Chen, L. D. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, **2017**, 36, 268–285.
- 43 Guo, B. L.; Ma, P. X. Conducting polymers for tissue engineering. *Biomacromolecules*, **2018**, 19(6), 1764–1782.
- 44 Liu, M. M.; Hou, Y. Y.; Li, J.; Guo, Z. G. Stable superwetting meshes for on-demand separation of immiscible oil/water mixtures and emulsions. *Langmuir*, **2017**, 33(15), 3702–3710.
- 45 Li, Y. B.; He, Y.; Fan, Y.; Shi, H.; Wang, Y. Q.; Ma, J.; Li, H. J. Novel dual superlyophobic cellulose membrane for multiple oil/water separation. *Chemosphere*, **2020**, 241, 125067.
- 46 Li, D.; Kaner, R. B. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids. *Chem. Commun.*, **2005**(26), 3286–3288.
- 47 Li, J.; Zhu, L. H.; Luo, W.; Liu, Y.; Tang, H. Q. Correlation between one-directional helical growth of polyaniline and its optical activity. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(23), 8383–8388.
- 48 Zhou, P.; Li, J.; Yang, W. W.; Zhu, L. H.; Tang, H. Q. Polyaniline nanofibers: their amphiphilicity and uses for Pickering emulsions and on-demand emulsion separation. *Langmuir*, **2018**, 34(8), 2841–2848.
- 49 Liu, M. M.; Li, J.; Guo, Z. G. Electrochemical route to prepare polyaniline-coated meshes with controllable pore size for switchable emulsion separation. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 304, 115–120.
- 50 Mai, V. C.; Das, P.; Zhou, J. J.; Lim, T. T.; Duan, H. W. Mussel-inspired dual-superlyophobic biomass membranes for selective oil/water separation. *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, 7(6), 1901756.
- 51 Li, L.; Xu, Z. Z.; Sun, W.; Chen, J.; Dai, C. L.; Yan, B.; Zeng, H. B. Bio-inspired membrane with adaptable wettability for smart oil/water separation. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 598, 117661.
- 52 Jiang, Y. Z.; Liu, C. Y.; Li, Y. H.; Huang, A. S. Stainless-steel-net-supported superhydrophobic COF coating for oil/water separation. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 587, 117177.
- 53 Zhang, Z. X.; Han, N.; Tan, L. L.; Qian, Y. Q.; Zhang, H. R.; Wang, M. L.; Li, W.; Cui, Z. Y.; Zhang, X. X. Bioinspired superwetable covalent organic framework nanofibrous composite membrane with a spindle-knotted structure for highly efficient oil/water emulsion separation. *Langmuir*, **2019**, 35(50), 16545–16554.
- 54 Dong, Y.; Huang, C. X.; Yang, X. Y. Underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic surface made by liquid-exfoliated MoS₂ for on-demand oil-water separation. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 361, 322–328.
- 55 Wang, M. K.; Zhang, Z. Z.; Wang, Y. L.; Zhao, X.; Yang, M. M.; Men, X. H. Superwetting fabrics towards multifunctional applications: oil/water separation, anti-fouling and flame-retardance. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 508, 145265.
- 56 Zhao, X. T.; Su, Y. L.; Liu, Y. N.; Li, Y. F.; Jiang, Z. Y. Free-standing graphene oxide-palygorskite nanohybrid membrane for oil/water separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(12), 8247–8256.
- 57 Shi, L. R.; Chen, K.; Du, R.; Bachmatiuk, A.; Rummeli, M. H.; Xie, K. W.; Huang, Y. Y.; Zhang, Y. F.; Liu, Z. F. Scalable seashell-based chemical vapor deposition growth of three-dimensional graphene foams for oil-water separation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(20), 6360–6363.
- 58 Bao, Z.; Chen, D. Y.; Li, N. J.; Xu, Q. F.; Li, H.; He, J. H.; Lu, J. M. Superamphiphilic and underwater superoleophobic membrane for oil/water emulsion separation and organic dye degradation. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 598, 117804.
- 59 Zhou, C. L.; Cheng, J.; Hou, K.; Zhu, Z. T.; Zheng, Y. F. Preparation of CuWO₄@Cu₂O film on copper mesh by anodization for oil/water separation and aqueous pollutant degradation. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 307, 803–811.
- 60 Liu, L.; Ding, L.; Liu, Y. G.; An, W. J.; Lin, S. L.; Liang, Y. H.; Cui, W. Q. Enhanced visible light photocatalytic activity by Cu₂O-coupled flower-like Bi₂WO₆ structures. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 364, 505–515.
- 61 Li, H. P.; Su, Z.; Hu, S. Y.; Yan, Y. W. Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: a novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst. *Appl. Catal. B*, **2017**, 207, 134–142.
- 62 Zhan, B.; Liu, Y.; Li, S. Y.; Kaya, C.; Stegmaier, T.; Aliabadi, M.; Han, Z. W.; Ren, L. Q. Fabrication of superwetting Cu₂@Cu₂O cubic film for oil/water emulsion separation and photocatalytic degradation. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 496, 143580.
- 63 Yang, W. W.; Li, J.; Zhou, P.; Zhu, L. H.; Tang, H. Q. Superhydrophobic copper coating: switchable wettability, on-demand oil-water separation, and antifouling. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 327, 849–854.
- 64 Vaidulych, M.; Shelemin, A.; Hanuš, J.; Khalakhan, I.; Krakovsky, I.; Kočová, P.; Mašková, H.; Kratochvíl, J.;

- Pleskunov, P.; Štěrba, J.; Kylián, O.; Choukourov, A.; Biederman, H. Superwetable antibacterial textiles for versatile oil/water separation. *Plasma Process. Polym.*, **2019**, 16(5), 1900003.
- 65 Wang, H.; Yang, S. D.; Ma, P. C. Bi-functional composite foam with hierarchical structure for efficient separation of emulsified mixtures consisting of oil and water. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 483, 1149–1157.
- 66 Wang, M. K.; Zhang, Z. Z.; Wang, Y. L.; Zhao, X.; Yang, M. M.; Men, X. H. Durable superwetting materials through layer-by-layer assembly: multiple separations towards water/oil mixtures, water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Colloids Surf. A*, **2019**, 571, 142–150.
- 67 Ying, T.; Su, J. F.; Jiang, Y. J.; Ke, Q. F.; Xu, H. A pre-wetting induced superhydrophilic/superlipophilic micro-patterned electrospun membrane with self-cleaning property for on-demand emulsified oily wastewater separation. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 384, 121475.
- 68 Ma, Q. L.; Yin, P. F.; Zhao, M. T.; Luo, Z. Y.; Huang, Y.; He, Q. Y.; Yu, Y. F.; Liu, Z. Q.; Hu, Z. N.; Chen, B.; Zhang, H. A. MOF-based hierarchical structures for solar-thermal clean water production. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(17), 1808249.
- 69 Hu, M.; Ju, Y.; Liang, K.; Suma, T.; Cui, J. W.; Caruso, F. Void engineering in metal-organic frameworks via synergistic etching and surface functionalization. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(32), 5827–5834.
- 70 Xie, A. T.; Cui, J. Y.; Yang, J.; Chen, Y. Y.; Lang, J. H.; Li, C. X.; Yan, Y. S.; Dai, J. D. Dual superlyophobic zeolitic imidazolate framework-8 modified membrane for controllable oil/water emulsion separation. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 236, 116273.
- 71 Du, J. C.; Zhou, C. L.; Yang, Z. J.; Cheng, J.; Shen, Y. Y.; Zeng, X. J.; Tan, L. X.; Dong, L. C. Conversion of solid $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ into HKUST-1 metal-organic frameworks: toward an under-liquid superamphiphobic surface. *Surf. Coat. Technol.*, **2019**, 363, 282–290.
- 72 Zhang, J.; Zhang, L.; Zhao, J. G.; Qu, W. S.; Wang, Z. X. A facile and mild strategy to fabricate an underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic mesh with outstanding anti-viscous oil-fouling properties for switchable high viscosity oil/water separation. *Green Chem.*, **2019**, 21(18), 5080–5089.
- 73 Chen, J. H.; Zhou, Y.; Zhou, C. L.; Wen, X. F.; Xu, S. P.; Cheng, J.; Pi, P. H. A durable underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic fabric for versatile oil/water separation. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 370, 1218–1227.
- 74 Chen, T.; Lewis, A.; Chen, Z. P.; Fan, X. F.; Radacsi, N.; Semiao, A. J. C.; Wang, H. T.; Huang, Y. Smart ZIF-L mesh films with switchable superwettability synthesized via a rapid energy-saving process. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 240, 116647.
- 75 Zhu, H. Y.; Li, D. D.; Cai, M. J.; Yu, X. Q.; Zhang, Y. F. Sprayed superamphiphilic copper foams for long term recoverable oil-water separation. *Surf. Coat. Technol.*, **2018**, 334, 394–401.
- 76 Xiao, M. N.; Huang, Y. H.; Xu, A. L.; Zhang, T. T.; Zhan, C. D.; Hong, L. Z. On-demand oil-water separation by environmentally responsive cotton fabrics. *ACS Omega*, **2019**, 4(7), 12333–12341.
- 77 Kang, L.; Wang, B.; Zeng, J. S.; Cheng, Z.; Li, J. P.; Xu, J.; Gao, W. H.; Chen, K. F. Degradable dual superlyophobic lignocellulosic fibers for high-efficiency oil/water separation. *Green Chem.*, **2020**, 22(2), 504–512.
- 78 Luo, Y. Q.; Song, X.; Song, F.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. A fully bio-based composite coating with mechanical robustness and dual superlyophobicity for efficient two-way oil/water separation. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 549, 123–132.
- 79 Tie, L.; Li, J.; Liu, M. M.; Guo, Z. G.; Liang, Y. M.; Liu, W. M. Dual superlyophobic surfaces with superhydrophobicity and underwater superoleophobicity. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(25), 11682–11687.
- 80 Tie, L.; Li, J.; Guo, Z. G.; Liang, Y. M.; Liu, W. M. Controllable preparation of multiple superantiwetting surfaces: from dual to quadruple superlyophobicity. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 369, 463–469.