

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.04.001

电沉积法制备仿生超疏水滤网及其油水分离性能

侯珂珂,陈新华,张万强,翟桃桃

(许昌学院 化学化工学院,河南 许昌 461000)

摘要: 采用电沉积法在铜网表面制备铜镀层,然后经硬脂酸修饰制得具有仿生超疏水性能的滤网。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、接触角测试仪等对试样的形貌、组成及润湿性等进行表征与分析,探讨电镀时间、电流密度和修饰时间等工艺参数对滤网浸润性的影响,并对制备的仿生超疏水滤网的油水分离性能进行研究。结果表明,铜镀层的微纳米突起结构和硬脂酸修饰的协同作用赋予铜网良好的超疏水性能,其接触角高达 165° 。该滤网油水分离性能优良,对不同种类油水混合物分离效率高达 98%,且反复使用 15 次后仍能达到 90% 以上的分离效率。

关键词: 仿生超疏水;电沉积;滤网;油水分离

中图分类号: O647.5

文献标识码: A

Preparation of Biomimetic Superhydrophobic Filter Screen by Electrodeposition and the Oil-Water Separation Performance

HOU Keke, CHEN Xinhua, ZHANG Wanqiang, ZHAI Taotao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

Abstract: Copper filter with biomimetic superhydrophobic properties was prepared by electrodeposition and modification with stearic acid on copper net. The morphology, structure and wettability of the sample were characterized by scanning electron microscope (SEM), X ray diffractometer (XRD), contact angle measurement. The effects of preparation parameters of plating time, current density and modification time on the surface wettability of the filter were discussed. The oil-water separation performance of the biomimetic super-hydrophobic filter was also studied. The results showed that the synergistic effect of dense micro-nano bump structure and stearic acid modification on the surface of copper mesh endowed copper mesh with good superhydrophobicity, and the contact angle was even up to 165° . The oil-water separation performance of the filter was excellent, the separation efficiency could reach 98% for different oil-water mixtures, and the efficiency could still reach more than 90% after 15 times of repeated use.

Keywords: biomimetic superhydrophobic; electrodeposition; filter screen; oil-water separation

随着工业的发展,油和有机溶剂对水源的污染严重影响人们的生产和生活,不仅造成水资源的破

收稿日期: 2019-04-03

修回日期: 2019-05-25

通讯作者: 侯珂珂(1981-),女,讲师,研究方向为材料表面的润湿性,Email:houkeke0370@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(21171143),许昌市科技局项目(2016KJ09),许昌学院科研项目(2019ZD002)

坏,还造成大量不可再生资源的浪费,如何有效地收集和清除油类及有机污染物已经成为世界级的挑战。油水分离是处理含油废水的重要过程,但是传统的除油方法不仅存在分离效率低下的问题,还有明显的二次污染及成本较高的局限性。为实现资源的最大化利用,人们受自然界特殊浸润性现象的启发,利用材料特殊浸润性对水和油的不同作用来实现油水分离引起了广泛的关注^[1]。

仿生超疏水网状或海绵状材料是一种新型的油水分离工具,具有阻水通油性能,不仅可以选择性地对油水进行高效分离,而且还可以循环多次使用,在油水分离领域具有很大的应用前景^[2-6]。目前,仿生超疏水金属基滤网的制备方法有喷涂法、刻蚀法、水热法和电沉积法等^[7-10]。江雷等^[7]最先报道了一种利用PTFE喷涂不锈钢网的方法制备出具有超疏水/超亲油的网膜,并实现了油水混合液分离。Wu等^[8]将金属基网格浸入含有三氯化铁、盐酸、全氟辛基三乙氧基硅烷(PTES)和乙醇的混合溶液中,制备了仿生多功能超疏水不锈钢网和铜网,该网具备良好的抗结冰、耐腐蚀及油水分离功能。Shi等^[9]采用水热法制备了光响应快速转变浸润性的油水分离TiO₂/铜网,其重油和轻油的分离效率均在98%以上。上述仿生超疏水滤网的制备大多过程繁琐,涉及环境有害物质,而其中电化学法制备超疏水材料具有制作工艺简易,镀层质量可控、可大规模制备等优点,是制备粗糙表面的有效方法。电沉积法所制备特殊浸润性材料在耐腐蚀、自清洁及耐磨性研究较广,但在油水分离性能方面的研究不足,该法的应用领域有待拓宽。

在上述研究的基础上,以铜网为基底,采用电沉积法构筑微纳铜镀层,再经低表面能物质硬脂酸修饰,从而制备出了接触角高达165°的仿生超疏水铜滤网,并探讨了滤网疏水性机理、影响因素及油水分离性能。

1 实验部分

1.1 超疏水滤网的制备

首先剪取大小为3 cm × 5 cm不同目数的铜网试样,使用不同型号砂纸打磨后用丙酮浸泡超声清洗20 min,取出分别用去离子水、无水乙醇依次对其清洗,之后于50℃恒温干燥30 min,取出后自然

冷却。

称取15 g无水CuSO₄、5 g浓硫酸和5 g无水乙醇,溶于1000 mL的去离子水中,以此作电镀液。以纯铜片作阳极,预处理的铜网作阴极,在一定电流密度下电镀一定时间,取出用去离子水淋洗两遍,将其放入50℃的恒温干燥箱中干燥30 min,取出自然冷却。将制好的铜网样品浸入0.01 mol/L的硬脂酸-乙醇溶液中,浸泡修饰一定时间后,取出分别用去离子水、无水乙醇相继清洗,自然晾干即得超疏水性滤网。

1.2 样品的表征与测试

使用NOVA NANOSEM 450对样品形貌进行测试;采用D8-Adrance型X射线衍射仪测试样品的相组成;采用接触角测量仪测样品对水的润湿性,每个样品分别取4个不同的位置测试并求平均值。

1.3 滤网在油水分离中的应用

为检测所制滤网的油水分离效果,首先设计一个简易油水分离器,如图1所示^[11]。称取一定质量的去离子水(n)与一定质量的油(选用汽油、正己烷、食用调和油及石油醚),混合搅拌均匀得油水混合液。将混合液倒进分离装置,由于滤网的亲油性,倾倒时位于上层的油液会迅速地在滤网表面扩散,大量的油会在重力作用下透过滤网流入油收集器中,水则被阻隔在上方容器中。经电子天平测量分离收集的水的质量为 n_1 ,则油水分离效率 η 为^[12]:

$$\eta = \frac{n_1}{n} \times 100\% \quad (1)$$

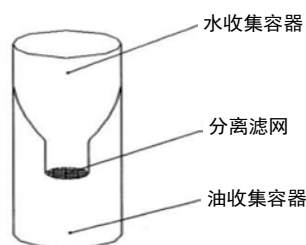


图1 油水分离装置示意图

Fig.1 Schematic of oil-water separation device

2 结果与讨论

2.1 滤网表面形貌

采用扫描电镜表征样品形貌,结果如图2所示。图2a为空白铜网形貌,表明铜网表面光滑且未

沾有任何油污。图 2b、2c 分别为电沉积后硬脂酸乙醇溶液修饰前后铜镀层的形貌,由图可知电沉积后铜网表面有一层致密的铜镀层,经硬脂酸修饰后的铜网表面布满大小不一的突起胞状结构,同时在突起结构表面及底部均出现很多结合紧密的不规则纳米级密集小胞突起。上述多维度突起微纳结构大大增加了铜网表面的粗糙度,为制备超疏水滤网奠定了较好的形貌基础。

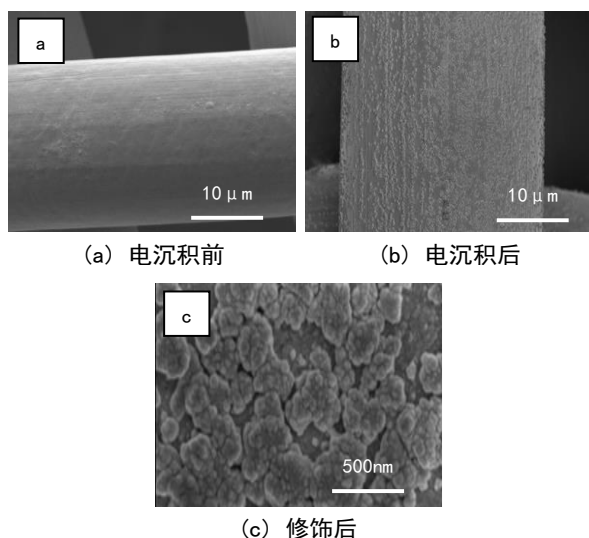


图 2 电沉积前后铜网表面形貌

Fig.2 Surface morphology of copper mesh before and after electrodeposition

2.2 物相组成分析

对预处理铜网、电沉积后铜网和硬脂酸修饰后的镀铜网进行物相组成测试,结果如图 3 所示。可以看出,在 43.3° 处存在很尖锐的衍射峰,为 Cu (111) 晶面特征衍射峰,其次在 50.48° 和 74.17° 处存

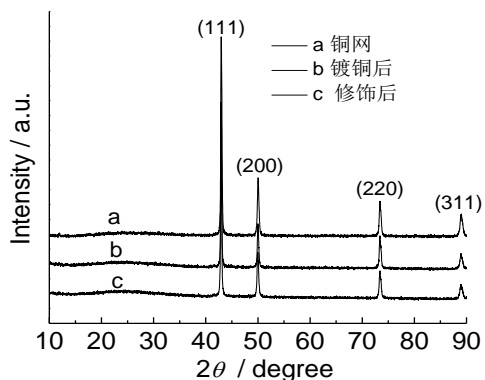


图 3 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the specimens of copper mesh

在 Cu 的另外两个特征衍射峰,分别对应其 (200) 和 (220) 晶面 (PDF#65-9026)^[13]。由此可得出结论铜网表面沉积的是一层结晶性较好的铜。

2.3 滤网疏水性及机理分析

水滴在铜网基体及所制备的滤网表面的光学图片如图 4 所示。图 4a、4b 分别为铜网基体及铜网基体直接修饰低表面能硬脂酸的润湿情况,其对水的接触角分别为 134° 和 138° ,说明铜网基体直接修饰硬脂酸对铜网表面的疏水性能提高程度有限。图 4c 为铜网电沉积铜后再经硬脂酸修饰后的润湿情况,当水滴较小时,水滴不易沾附在铜网表面,通过增大液滴才能将水滴滴在铜网表面。水滴由于受重力影响略呈椭圆形,测得修饰后的铜网对水的接触角为 165° ,滚动角为 7.2° ,呈现出较好的超疏水性。

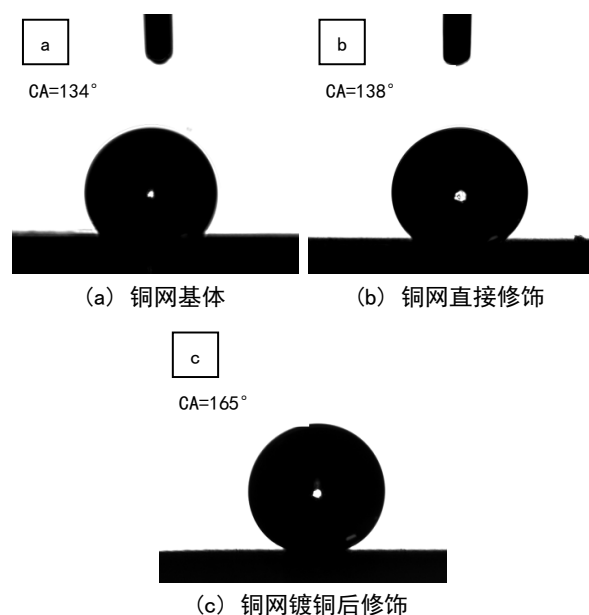


图 4 铜网及修饰后的铜网对水的润湿情况

Fig.4 Wettability of copper mesh before and after embellishing

水滴在滤网表面接触时,滤网表面可以看作是硬脂酸修饰微纳米突起结构表面与空气的复合界面,依据 Cassie 等提出的用于描述液-固-气三相复合界面接触角的计算公式^[14]:

$$\cos\theta_r = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (2)$$

式中: f_1 和 f_2 分别为液体接触固体表面和空气的面积比例, $f_1 + f_2 = 1$; θ 为液体在光滑表面的接触角, θ_r 是液体在粗糙复合表面的接触角。

对于上述样品根据其对水的接触角情况,由式(2)计算获得预处理后直接修饰硬脂酸的铜网和电沉积后修饰硬脂酸的铜网表面空气所占的比例 f_2 分别为0.159和0.879,由此可知经电沉积后的铜网表面截留空气比例大大增加,这是由于电沉积在铜网表面构筑的大小不一的突起结构之间形成的一个个凹槽可以捕获大量的空气。水滴在滤网表面接触时,形成的固-液-气三相复合界面有利于减小液滴与滤网表面的接触面积,此时再加上低表面能物质硬脂酸的修饰,二者的协同作用赋予滤网良好的超疏水性能。

2.4 滤网浸润性能的影响因素

2.4.1 电镀时间对浸润性的影响

实验中对同样大小的5片400目铜网进行电镀,控制电镀时间分别为10 s、15 s、20 s、25 s、30 s,测得样品的疏水性能如图5所示,其对水的接触角分别为146.5°、147.2°、150.8°、147.1°、144.4°。可以看出,随电镀时间延长,滤网疏水性能先变好后变差,电镀时间20 s时制备的滤网疏水效果最好,电镀时间过长,沉积物的量增加以致后沉积物与铜网的结合不够紧密,后期修饰时会出现修饰不均等情况,导致铜网表面疏水性变差。

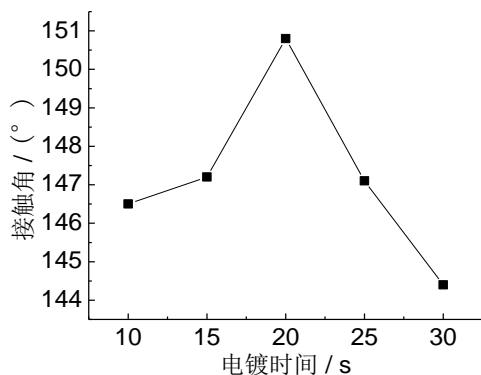


图5 电镀时间对滤网浸润性的影响

Fig.5 Effect of electrodeposition time on the wettability of copper mesh

2.4.2 修饰时间对浸润性的影响

采用相同大小的400目铜网,经电镀铜20 s后于硬脂酸-乙醇溶液中分别修饰12 h、24 h、26 h和36 h,测得样品的疏水性能如图6所示,其对水的接触角分别为142.7°、160.1°、161.7°和145.8°。可以看出,滤网疏水性能随修饰时间延长先变好后变

差,修饰时间为26 h时,滤网对水的润湿性最好,此时铜网对水的静态接触角为161.7°,滚动角达到9.1°。修饰时间过长,铜网表面结合的硬脂酸过多,部分硬脂酸会填充在滤网表面突起之间的空隙中,削弱了滤网的表面粗糙度,导致疏水性能下降。

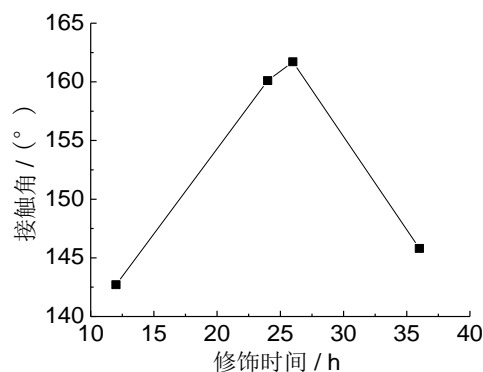


图6 修饰时间对滤网浸润性的影响

Fig.6 Effect of embellishing time on the wettability of copper mesh

2.4.3 电流密度对浸润性的影响

分别采用10 mA/cm²、20 mA/cm²和30 mA/cm²的电流密度电镀同样大小的400目铜网,测得样品的疏水性能如图7所示,其对水的接触角分别为156.5°、165°、154.1°。可以看出,随着电流密度的增加,滤网的接触角先增大后减小,当电流密度增大到30 mA/cm²时,由于沉积速度过快导致沉积物的量过多,沉积物与铜网的结合力较差,最终致使胞状结构被破坏,以致于铜网疏水效果不好。因此,镀铜的电流密度采用20 mA/cm²所制得的铜网疏水效果最好。

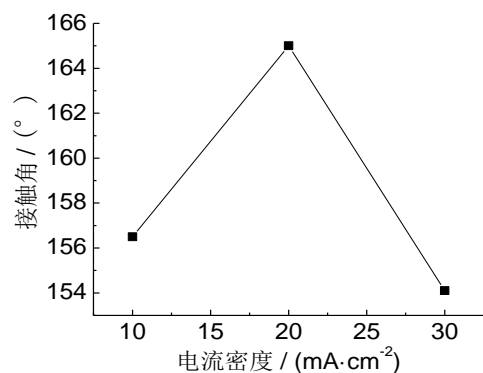


图7 电流密度对滤网浸润性的影响

Fig.7 Effect of deposition current density on the wettability of copper mesh

2.4.4 基底孔径对浸润性的影响

分别剪取100目、200目及400目的铜网进行电镀修饰,测得样品的疏水性能如图8所示,其对水的接触角分别为151.2°、154.9°和165°。在相同实验条件下,铜网的孔径越小,其疏水性能越好,其原因可能是较小的铜网孔径有利于电镀铜的沉积,从而有利于铜网表面微纳粗糙结构的可控构建。

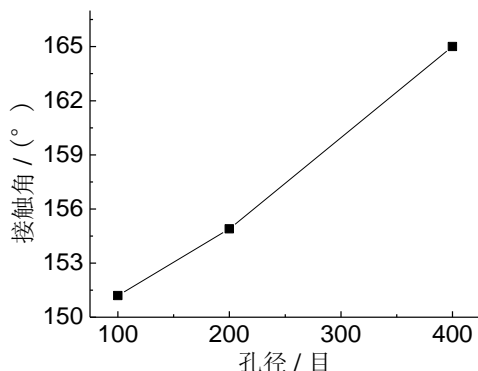


图8 铜网孔径对滤网浸润性的影响

Fig.8 Effect of copper mesh aperture on the wettability of copper mesh

2.5 滤网在油水分离中的应用

2.5.1 对油水混合物的分离效率

分别选用汽油、正己烷、食用调和油、石油醚作为实验用油,配制总质量30 g的质量比为30%的油水混合液。采用400目的超疏水滤网来分离油水混合液,测得其对不同油水混合液的分离效率,结果如表1所示。可以看出,制备的超疏水滤网对于4种油水混合液的分离效率均达到90%以上。实验过程中,未对混合液进行升温加压等操作,油水混合液单纯靠重力作用在3 min内可以得到快速有效分离,说明制备的超疏水滤网可以对各种油进行简单高效的分离。

2.5.2 不同含油量对分离效率的影响

配制30 g质量比分别为10%、20%、30%、40%

表1 滤网对不同油水混合物的分离效率

Table 1 Separation efficiency of superhydrophobic filter on different oil-water mixture

油水种类	分离效率/%
汽油	97.89
正丙烷	97.00
食用调和油	92.78
石油醚	97.67

及50%的油水混合液,采用400目超疏水滤网对其进行分离,其结果如图9所示。可以看出,随着混合液含油量的增加,滤网的油水分离效率呈上升趋势,这说明此滤网对于分离油水比例高的混合物效果更佳。

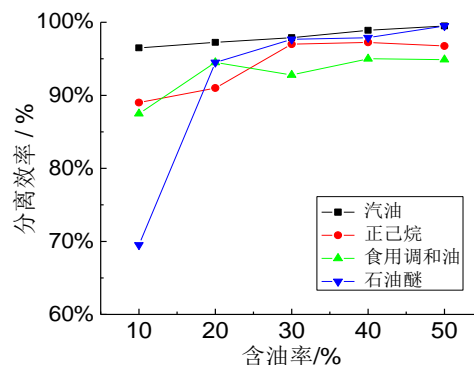


图9 滤网对不同含油率的油水混合物的分离效率

Fig.9 Separation efficiency of superhydrophobic filter on oil-water mixture with different oil content

2.5.3 滤网的重复使用性

分别配制30 g质量比为30%的不同油水混合液,采用400目超疏水滤网多次进行分离,测其分离效率如表2所示。可以看出,多次使用后滤网油水分离效率均在90%以上,随着使用次数的增加,铜网对于油水混合液的分离效率都在很小的范围内波动,说明所制备超疏水滤网具有良好的重复使用性能。

表2 滤网分离效率与使用次数的关系,单位%

Table 2 Relationship between the separation efficiency and times of repeated use of superhydrophobic filter

油水种类	使用次数				
	1	2	5	10	15
汽油	97.89	98.03	98.24	98.56	98.90
正丙烷	97.54	96.45	98.01	97.89	96.23
食用调和油	92.78	90.56	90.60	91.12	91.89
石油醚	97.90	97.67	96.40	97.11	96.80

3 结论

(1)采用电沉积法在铜网基底表面通过控制电沉积条件构筑了微纳米胞状突起铜镀层,经硬脂酸乙醇溶液修饰后制备出对水接触角达165°,滚动角

为 7.2° 的仿生超疏水滤网。

(2)所制备仿生超疏水滤网具有较好的油水分离性能,分离不同种类及不同比例的油水混合物,均表现出较高的分离效率,且重复使用性能较好。

参考文献

- [1] 李文涛, 雍佳乐, 杨青, 等. 基于特殊润湿性材料的油水分离[J]. 物理化学学报, 2018, 34(5), 456-475.
- [2] Wang F, Lei S, Li C, et al. Superhydrophobic Cu mesh combined with a superoleophilic polyurethane sponge for oil spill adsorption and collection[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(17):7141-7148.
- [3] Liang W, Guo Z. Stable superhydrophobic and superoleophilic soft porous materials for oil/water separation[J]. Rsc Advances, 2013, 3(37):16469-16474.
- [4] Cortese B, Caschera D, Federici F, et al. Superhydrophobic fabrics for oil-water separation through a diamond like carbon (DLC) coating[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(19):6781-6789.
- [5] Phanthong P, Reubroycharoen P, Kongparakul S, et al. Fabrication and evaluation of nanocellulose sponge for oil/water separation[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 190:184-189.
- [6] Gu J, Xiao P, Huang Y, et al. Controlled functionalization of carbon nanotubes as superhydrophobic material for adjustable oil/water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8):4124-4128.
- [7] Lin F, 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 German Edition, 2004, 43(15):2012-2014.
- [8] Wu D, Li D, Gao X, et al. Biomimetic multi-functional superhydrophobic stainless steel and copper meshes for water environment applications[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42, 17625-17635.
- [9] Shi B, Jia X, Guo Z. An easy preparation of photo-response TiO_2 @copper wire mesh with quick on/off switchable superwetting for high efficiency oil-water separation[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42, 17563-17573.
- [10] Sang Y C, Albadarin A B, Al-Muhtaseb A A H, et al. Properties of super-hydrophobic copper and stainless steel meshes: Applications in controllable water permeation and organic solvents/water separation[J]. Applied Surface Science, 2015, 335: 107-114.
- [11] 卜祥玮. 超疏水超亲油滤网的制备与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [12] 姬悄悄. 高疏油超亲水材料的制备及其在油水分离中的应用[D]. 天津: 天津理工大学, 2014.
- [13] Chyan O, Arunagiri T N, Ponnuswamy T. Electrodeposition of copper thin film on ruthenium[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(5):347-350.
- [14] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(1): 546-551.