

# 可逆润湿型智能油水分离材料

高亚博<sup>1</sup>, 黄仲<sup>1</sup>, 贾金利<sup>2</sup>, 张海军<sup>1</sup>, 张少伟<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 郑州大学 河南省高温功能材料重点实验室, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 溢油事故的频繁发生以及工业含油污水的违规排放不仅造成了资源浪费, 而且严重破坏了人类赖以生存的生态环境。可逆润湿型智能油水分离材料具有在亲水性和疏水性之间的循环切换特性, 可以灵活处理各种油水混合物, 表现出优异的油水分离能力。介绍了表面润湿现象及可切换润湿性机理, 并根据材料所受外部刺激的不同, 综述了 pH 响应型、温度响应型、光响应型及气体响应型等智能油水分离材料的研究进展。最后, 提出了该研究领域目前存在的主要问题和面临的挑战, 并对该领域未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 油水分离; 可切换润湿性; 外部刺激

中图分类号: X703; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3647-14

近年来, 随着海上溢油事故的频繁发生、工业含油废水以及生活污水的大量排放, 含油污水的治理已成为世界性的难题<sup>[1-6]</sup>。如 2010 年“墨西哥湾事件”, 向海水中排放了超过 490 万桶原油。这些事故不仅造成了巨大的经济损失, 而且对生态系统构成了严重的威胁。传统油污治理方法, 如重力法<sup>[7-8]</sup>、离心法<sup>[9]</sup>、燃烧法<sup>[10]</sup>以及生物处理法<sup>[11-12]</sup>等, 存在着成本高、耗时长、分离效率低等缺点, 并不能满足人们的需求。因此, 开发环境友好、经济且高效的含油污水治理技术至关重要<sup>[13]</sup>。

采用二维或三维多孔材料对含油污水进行选择过滤/吸附被认为是一种简单可行的方法, 其具有环保、分离效率高、通用性强等优点, 正受到研究者的广泛关注。随着对动植物(莲花<sup>[14]</sup>、稻叶<sup>[15]</sup>、玫瑰花瓣<sup>[16]</sup>及纳米布沙漠甲虫<sup>[17]</sup>等)天然超润湿表面的研究, 化学成分和表面形貌已被证明是调控表面润湿性的关键因素<sup>[18]</sup>。当材料表面润湿性表现亲水性或疏水性时, 表面形貌和化学成分之间的协同效应可以进一步增强其超润湿行为, 使润湿性转变为超亲水性或超疏水性。基于这一原理, 研究者们通过材料表面微纳结构调控与特殊表面能物质改性相结合, 开发了一系列具有特殊润湿性的油水分离材料, 例如: 超亲水-水下超疏油材料<sup>[19-20]</sup>、超疏水-超亲油材料<sup>[21-22]</sup>、超亲水-超疏油材料<sup>[23-24]</sup>。但受限于润湿方式单一和抗油污性能较差等缺点, 这些材料很难应对实际应用中复杂

的油污问题。

与传统的润湿性材料相比, 可逆润湿型智能材料通过在其表面修饰具有微纳米结构的刺激响应分子, 在温度<sup>[25-26]</sup>、pH<sup>[27-28]</sup>、光<sup>[29-30]</sup>、电场<sup>[31-32]</sup>及磁场<sup>[33]</sup>等刺激下, 其表面微观结构和化学成分发生改变, 从而实现表面润湿性在亲水性/疏水性或亲油性/疏油性之间循环切换。可逆润湿型智能材料克服了润湿性单一的缺陷, 已被广泛用于含油污水的治理、表面自清洁、微滴运输和生物医学等领域。其中, 基于可逆润湿特性开发的智能油水分离材料在提高分离效率和满足特殊的油水分离需求等方面有着显著优势, 如油水乳液的破乳、可切换的油水分离模式、远程控制的油吸收/脱附和油/水的富集等<sup>[34-35]</sup>。

本综述共分 3 个部分: (1) 简要概述了表面润湿现象及机理; (2) 根据外部刺激的不同, 分别综述了 pH 响应、温度响应、光响应、气体响应、电场响应和其他刺激响应型智能油水分离材料; (3) 总结了目前可切换润湿型油水分离材料领域的问题和挑战, 并展望了该领域未来的发展方向。

## 1 表面润湿现象及可切换润湿机理

### 1.1 水/油在空气中的润湿性

材料润湿性由其化学成分和表面形貌共同决定。前者决定表面的自由能, 后者的影响可以通过 Young 模型、Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型来解释。当固

收稿日期: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(52202025, 52272021, 52072274); 湖北省教育厅科学技术研究计划重点项目(D20211104)

作者简介: 高亚博, 男, 2000 年生, 硕士生, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: 2042686827@qq.com

体表面完全光滑时 (图 1a), 其上液体的接触角满足 Young 方程<sup>[36]</sup>:

$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (1)$$

其中,  $\theta$  是液体在光滑固体表面上的本征接触角 (ICA),  $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{sl}$ 、 $\gamma_{lv}$  分别表示固-气、固-液、液-气界面之间的界面张力。

Young 模型只适用于理想光滑表面, 固体表面粗糙时, 固液实际接触面积大于表观接触面积, 液滴会完全进入表面粗糙结构的空槽中, 其润湿状态满足 Wenzel 方程<sup>[37]</sup>:

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

其中,  $\theta_w$  为液体在粗糙表面上的表观接触角 (CA),  $r$  为相应的粗糙因子。

在 Wenzel 模型中, 润湿的表面通常是具有粘附性的, 其上液滴是不可滚动的 (图 1b)。然而, Wenzel 方程只适用于化学组成均一的表面, 对于复杂的多相表面并不适用。故此, Cassie 与 Baxte 提出了 Cassie-Baxter 模型来解释多相表面的润湿行为, 即 Cassie-Baxter 方程<sup>[38]</sup>:

$$\cos\theta^* = f_{sl}\cos\theta + (1 - f_{sl})\cos\pi = f_{sl}\cos\theta + f_{sl} - 1 \quad (3)$$

其中,  $f_{sl}$  为固体与液体界面面积之比,  $\theta^*$  和  $\theta$  分别为粗糙表面和对应光滑表面的水接触角。在 Cassie-Baxter 模型中, 表面液滴通常是可滚动的 (图 1c), 其只停留在接触区域的部分表面上, 表面形貌对润湿能力起着非常重要的作用。

### 1.2 油在水下的润湿性

当油滴在水下与固体表面接触时, 油、水、固体之间会形成三相界面 (图 1d)。Young 方程推导的水下油接触角为<sup>[39]</sup>:

$$\cos\theta_{ow} = \frac{\gamma_{sw} - \gamma_{so}}{\gamma_{ow}} = \frac{\gamma_{ov}\cos\theta_o - \gamma_{vw}\cos\theta_w}{\gamma_{ow}} \quad (4)$$

其中,  $\theta_{ow}$  为水中油滴在固体表面上形成的接触角,  $\theta_o$ 、 $\theta_w$  分别为空气中油和水的静态接触角。

水下 Wenzel 状态 (图 1e) 和 Cassie-Baxter 状态 (图 1f) 与空气中类似, 方程如下<sup>[40]</sup>:

$$\cos\theta'_{ow} = r\cos\theta_{ow} \quad (5)$$

$$\cos\theta''_{ow} = f\cos\theta_{ow} + f - 1 \quad (6)$$

其中,  $\theta'_{ow}$  和  $\theta''_{ow}$  分别为水下 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态下的油滴在粗糙表面上的油接触角,  $r$  为固体表面粗糙因子。由润湿方程式 (4)~式 (6) 可知, 对固体表面进行亲水改性和增加表面粗糙度可以提高其水下疏油性能。

### 1.3 可切换润湿机理

上述 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型描述了 2 种极限润湿行为, 对应于固体表面的 2 种不同状态, 而材料的实际表面则是常处于它们中间的润湿状态。可切换润湿机理结合了 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型, 在不同的刺激 (如 pH、温度、光、电及磁等) 下, 固体表面润湿状态可以在 Wenzel 态和 Cassie-Baxter 态进行转换<sup>[41]</sup>, 其润湿性的切换模式有以下 2 种:

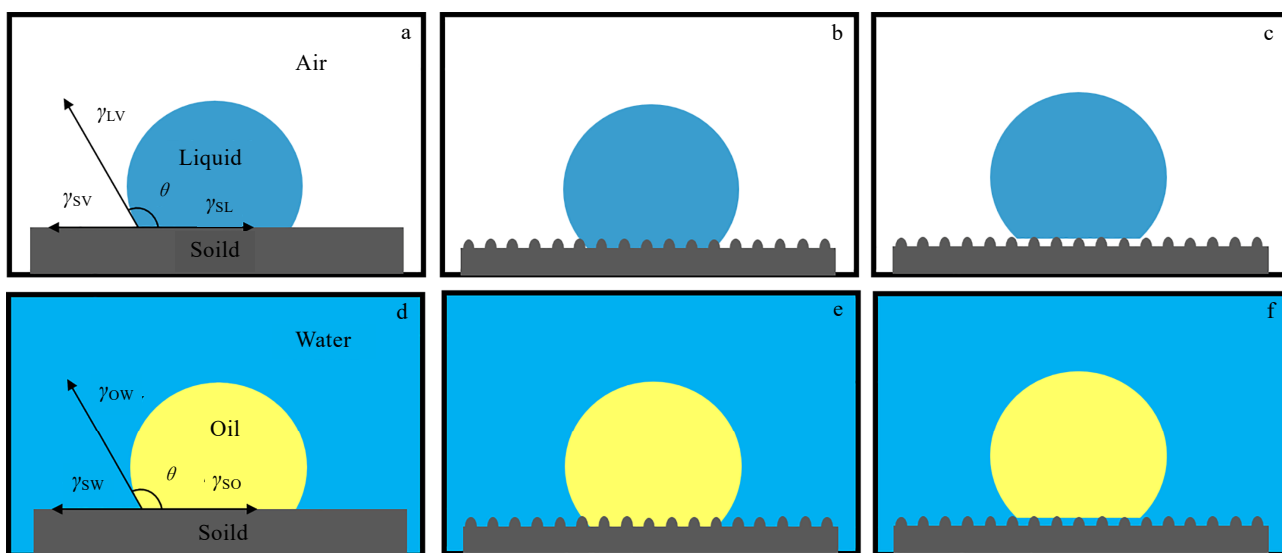


图 1 空气中液滴在不同固体表面上的润湿状态; 水下油滴在不同固体表面上的润湿状态

Fig.1 Wetting states of a liquid droplet on different solid surfaces in air: (a) Young state, (b) Wenzel state, and (c) Cassie state; Wetting states of an oil droplet on different solid surfaces underwater: (d) underwater Young state, (e) underwater Wenzel state, and (f) underwater Cassie state

(1)通过改变表面张力的实现润湿状态的切换。大多刺激响应型材料的超疏水/超亲水表面具有微米/纳米粗糙结构,其表面响应分子在外界刺激的作用下(如 pH、温度及光等),引起固体表面表面能( $\gamma_{SV}$ 和 $\gamma_{SL}$ )的改变;由公式(1)和(3)可知,表面能的变化会引起固体表面液滴接触角 $\theta$ 的改变,继而使表面呈现亲水或疏水状态。例如,光敏材料 $TiO_2$ 中存在氧空位,空气中的水和氧气对其存在竞争性吸附关系。紫外光处理时,空位增加了吸附水的概率,羟基含量的增加降低了材料的表面能,因而 $TiO_2$ 表现为亲水状态;而经过黑暗/加热处理时,氧空位更容易吸附空气中的氧气,羟基逐渐被取代,表面能的升高导致 $TiO_2$ 恢复疏水状态。

(2)通过调控表面粗糙度实现润湿状态的切换。由公式(3)可知,在液滴接触角 $\theta$ 一定的情况下,改变表面粗糙度会导致 $f_{SL}$ 的改变,进而会导致粗糙表面液滴接触角 $\theta^*$ 的变化。当 $\theta^* < 90^\circ$ 时,表面为亲水性,进一步提高表面粗糙度( $r \gg 1$ ),其润湿性能可达到超亲水状态( $\theta^* < 10^\circ$ );当 $\theta^* > 90^\circ$ 时,其超疏水状态( $\theta^* > 150^\circ$ )亦是如此。例如磁性 $Fe_3O_4$ 流体改性的固体表面,在不同磁场强度下 $Fe_3O_4$ 会发生重排,使得表面的微观结构在光滑和粗糙之间转变,导致 $f_{SL}$ 的变化,并最终实现表面润湿性的可逆转变<sup>[42]</sup>。

## 2 可逆润湿型智能油水分离材料

通过改变材料的化学构象和表面形态,可实现其润湿性的可逆转换。目前,研究者们已成功制备出多种外部刺激(如 pH、温度及光等)响应的可逆润湿型材料,并基于这些材料实现了智能选择性油水分离。

### 2.1 pH 响应型

pH 响应型智能材料因其响应速度快、操作简单且适用性广而备受研究人员的关注<sup>[43]</sup>。pH 响应型聚合物,如十二烷二酸、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、2-乙炔基吡啶和甲基丙烯酸等含胺基、吡啶或羧基组分的聚合物,在不同的 pH 值条件下能迅速质子化和去质子化,从而实现 pH 触发的可切换润湿特性。目前,研究者们将 pH 响应型聚合物与基体材料相结合,已成功制备出多种可切换润湿型油水分离材料<sup>[44]</sup>。

二维金属网具有机械强度高、可大规模工业生产及表面易被修饰等优点,常被用作可切换润湿型油水分离材料的基底材料。Cheng 等<sup>[45]</sup>以铜网为基底,首先以过硫酸铵为氧化剂,经氢氧化钠化学刻蚀后在铜网表面生成 $Cu(OH)_2$ 纳米棒结构(图 2a),之后以 $HS(CH_2)_9CH_3$ 与 $HS(CH_2)_{10}COOH$ 的混合溶液为改性剂,制备了 pH 响应型铜网材料。研究表明: $Cu(OH)_2$ 纳米棒结构

增加了铜网的表面粗糙度, $HS(CH_2)_{10}COOH$ 中的羧基具有质子化效应,能对 pH 的刺激做出响应。当 pH=7 时,该铜网表现为超疏水性(water contact angle, WCA=152°);而当 pH=12 时,其转变为超亲水性(WCA $\approx$ 6°)(图 2b),且此润湿状态下的铜网可用于分离柴油、己烷、石油醚和辛烷的不相容油水混合物和水包油乳液,处理后油含量分别低于 20 和 65  $\mu\text{g/g}$ ,表现出良好的油水分离效率(图 2c)。

Wang 等<sup>[46]</sup>以不锈钢网为基体,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和 2,2,3,4,4,4-甲基丙烯酸六氟丁酯为聚合单体,采用自由基聚合法合成 pH 响应型共聚物(PDMAEMA-co-PHEMA-co-PHFBMA),后以该共聚物、聚多巴胺和 $SiO_2$ 纳米颗粒的混合溶液为改性剂,采用浸渍法制备了 pH 响应型不锈钢网。研究表明:在 pH 刺激下,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯中的叔胺基团会发生质子化和去质子化过程,使网状物润湿性在超疏水性和超亲水性之间可逆切换。在酸性水(pH=1)中,该材料润湿性表现为超亲水性(WCA=0°),可分离正己烷等多种轻油/水混合物;而在碱性水(pH=13)中,其润湿性转变为超疏水性(WCA=153°),可用于分离四氯化碳等多种重油/水混合物,2 种情况下的油水分离效率均高于 98%。该材料制备工艺简单、成本低廉,在实际油水分离中具有广阔的应用前景。

三维多孔材料,如海绵、泡沫金属和气凝胶等,具有比表面积大、孔隙率高及分离效率高等优点,被广泛用作过滤材料,作为基体与 pH 响应型聚合物相结合,可制备可切换润湿型油水分离材料。Xu 等<sup>[47]</sup>以三聚氰胺海绵为基体,先将 $BiOCl$ 微球修饰在海绵之上,再用十二烷二酸和月桂酸对其进行表面改性,成功制备了 pH 响应型海绵。研究表明:在不同的 pH 条件下,十二烷二酸中的羧基基团会发生质子化和去质子化过程。在碱性条件下(pH=10),海绵润湿性由原始的超疏水性(WCA=150°)转变为超亲水性(WCA=0°);在酸性条件下(pH=2),海绵润湿性恢复超疏水性,可用于分离多种油(甲苯、二氯甲烷、氯仿、大豆油、润滑油和正己烷)/水混合物,分离效率高达 98.2%。

Jin 等<sup>[48]</sup>同样以三聚氰胺海绵为基体,以 pH 响应型共聚物(PDMAEMA-co-PHEMA-co-PHFBMA)和 $SiO_2$ 纳米粒子为改性剂,采用浸涂法制备了一种新型的 pH 响应润湿型海绵(图 2d)。研究表明:由于甲基丙烯酸二甲氨基乙酯中的叔胺基团的质子化/去质子化过程,所制备的海绵具有可逆润湿特性。在 pH=1 时,材料润湿性表现超亲水性(WCA=0°,图 2e),可用于轻油/水混合物的分离;而当 pH>7 时,材料润

湿性表现超疏水性 (WCA>150°, 图 2c), 可分离重油/水混合物, 分离效率高达 99%。此外, 该海绵可吸附分离正己烷、环己烷、煤油、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳的油水混合物, 吸附容量为 46.06~122.81 g/g (图 2f), 油水分离效率均高于 98%。

Ma 等<sup>[49]</sup>对三维泡沫铜基体进行化学刻蚀处理后, 以十六烷基三甲氧基硅烷和氨基丙基三乙氧基硅烷为改性剂, 采用浸渍法制备了可逆润湿型泡沫铜。研究表明: 原始泡沫铜的表面光滑, 经化学刻蚀后, 在其表面均匀生长了大量的 Cu(OH)<sub>2</sub> 纳米针。在中性和碱性的水环境中, 材料润湿性表现超疏水-超亲油性, 可分离二氯甲烷及三氯甲烷等多种重油/水混合物, 油通量为 24 000~31 500 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 分离效率均大于 99.0%; 而经酸性水溶液处理后, 材料润湿性转变为超亲水-水下超疏油性, 可分离正己烷及二甲苯等轻油/水混合物, 油通量为 8000~10000 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 分离效率均大于 99.0%。此外, 该泡沫铜可吸附四氯甲烷等 12 种油和有机溶剂, 吸附分离效率均大于 95.5%, 吸附容量为自身重量的 1.10~3.05 倍, 表现出优异的油水分离性能。

生物质衍生的多孔材料, 如纤维素、棉织物和胶原纤维, 具有可再生、可降解、环保等优点, 常被用来制备 pH 响应型油水分离材料。Yan 等<sup>[50]</sup>以棉织物

为基体, 以含 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒和月桂酸-TiO<sub>2</sub> 的混合溶液为改性剂, 采用浸渍法制备了可切换润湿型棉织物, 并用于油水混合物的分离。研究表明: 在 pH 值为 7 时, 织物表面润湿性为超疏水-超亲油性, 可用于分离二氯甲烷及溴苯等多种重油/水混合物中的油相, 其通量为 7400~11 000 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>; 而当 pH 为 12 时, 该织物润湿性变为超亲水-水下超疏油性, 可用于分离甲苯、正己烷和芝麻油等多种轻油/水混合物中的水相, 其通量为 5300~5700 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 2 种情况下的油水分离效率均高于 99.1%。

Zeng 等<sup>[51]</sup>以棉织物为基体, 首先通过浸渍法将聚多巴胺与脒胺修饰在棉织物的表面, 之后通过光诱导硫醇-烯点击偶联作用将甲基丙烯酸硬脂酯与十一烯酸接枝在棉织物表面, 成功制备了一种 pH 响应型棉织物。研究表明: 十一烯酸中羧酸基团会随 pH 变化发生质子化/去质子化, 使该棉织物的润湿状态在超疏水与超亲水之间快速切换 (图 3a)。当 pH≤7 时, 该棉织物润湿性表现超疏水性, 可分离二氯乙烷及氯仿的重油/水混合物, 滤液中的含水量低至 0.66±0.037 mg/g; 而当 pH=13 时, 其织物润湿性转变为超亲水性 (图 3b), 可分离异辛烷、汽油、石油醚和十二烷等轻油/水混合物, 滤液中含油量低至 0.69±0.11 μg/g, 且在分离过程中具有自清洁和排斥油垢的特性。

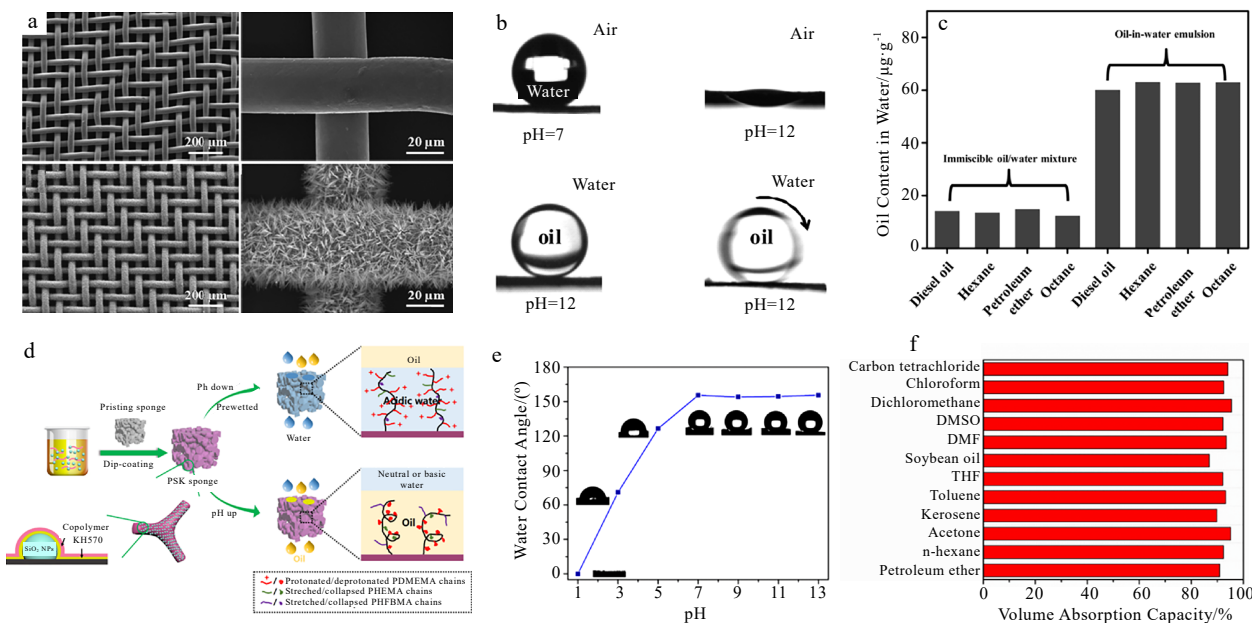


图 2 pH 响应型铜网组织和 pH 响应型三聚氰胺海绵的制备流程及其接触角随 pH 变化、吸附性能

Fig.2 pH responsive copper mesh<sup>[45]</sup>: (a) SEM images of copper mesh before and after modification, (b) contact angle of water/oil at different pH, and (c) separation efficiencies for various oil/water mixtures; pH responsive sponge<sup>[48]</sup>: (d) schematic diagram of preparation process and pH regulation of oil/water separation, (e) water contact angle at different pH, (f) absorption capacity for various organic solvents and oils

Ren 等<sup>[52]</sup>以棉织物为基体，以 TiO<sub>2</sub>、壳聚糖和硬脂酸为改性剂，采用浸渍法制备了可逆润湿型棉织物。研究表明：在 pH≤7 时，该棉织物润湿性表现为超疏水性 (WCA>153°)，可用于分离二氯甲烷、己烷和石油醚的油包水乳液，其分离通量为 33.87~127.36 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，分离效率均高于 90%；而在 pH=13 时，该材料的润湿性可在 30 s 内由超疏水性 (WCA=150°) 转变为超亲水性 (WCA=0°)，可用于分离己烷、石油醚、花生油及汽油的水包油乳液，其油水分离通量为 31.84~144.72 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，分离效率均高于 90%。

采取浸渍包覆的方法进行改性操作简单，但容易导致孔径减小，甚至堵塞孔结构，这将限制生物质衍生材料的应用。为解决以上问题，Qu 等<sup>[53]</sup>以棉织物为基体，以 SiO<sub>2</sub> 颗粒、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸十三酯为改性剂，采用无氟单体聚合法制备出可逆润湿型智能棉织物。研究表明：初时超疏水性织物经酸性水处理后，其润湿状态转变为超亲水性，可用于分离正己烷、甲苯和十六烷的轻油/水混合物；而经碱性溶液 (pH=13) 浸泡 5 min 后，织物润湿性可恢复超疏水性 (WCA=150°)，可分离二氯甲烷、三氯甲烷和四

氯化碳的重油/水混合物。2 种情况下的油水分离效率均高于 99%，通量为 6300~8200 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。重复循环 15 次后，其 WCA 仅略有波动，表明该织物具有稳定的可逆润湿性。

Cheng 等<sup>[54]</sup>将丙烯酸 (AA) 和丙烯酰胺 (AM) 分别接枝到桉树纸浆纤维素上，成功制备了纤维素-g-PAA 和纤维素-g-PAM 2 种可逆润湿型生物质纤维素基材料。研究表明：当 pH 从 1 变为 9 时，疏水-亲油性的纤维素-g-PAA 和疏油-亲水性的纤维素-g-PAM 的润湿性分别转变为疏油-亲水性和疏水-亲油性。基于此，纤维素-g-PAA 纸和纤维素-g-PAM 纸可对水中的油滴进行选择性的吸附和解吸，最大吸油量分别为 10.02 和 11.54 g/g，油水分离效率可达 97.6%。

胶原纤维基质是皮革工业中常用的天然生物质材料<sup>[55-56]</sup>，具有可再生和可生物降解性，经改性后，可表现出优异的吸附性能。Zhang 等<sup>[57]</sup>以胶原纤维基质为基体，以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为单体，偶氮二异庚腈作为引发剂，十二烷基硫醇为分子量调节剂，采用原位接枝聚合法制备了 pH 响应型胶原纤维基质吸油材料。研究表明：该材料可在疏水 (WCA>130°) 和超亲水性 (WCA=0°)

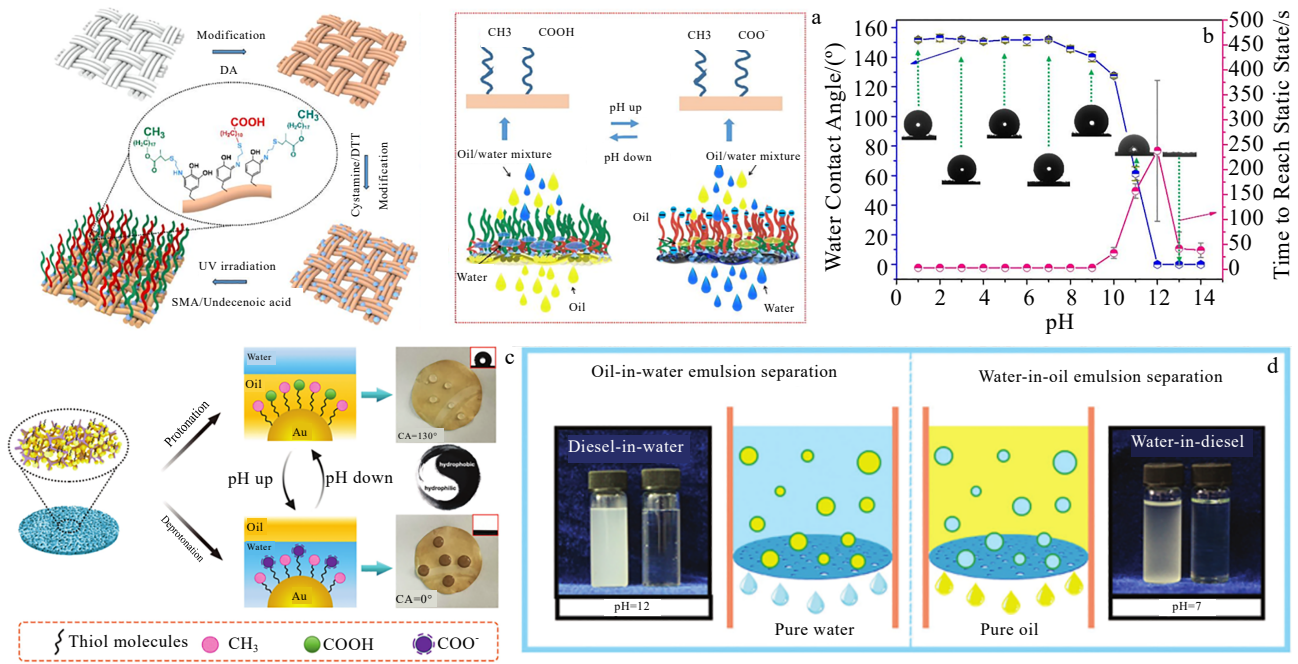


图 3 pH 响应型棉织物的制备流程和响应机理示意图，不同 pH 值时的水接触角；pH 响应型尼龙膜可切换润湿性变化示意图，油包水和油包油乳液分离前后的实物图和分离过程示意图

Fig.3 pH responsive cotton fabric<sup>[51]</sup>: (a) schematic illustrations of the preparation and its pH response mechanism, (b) water contact angle at different pH; pH responsive nylon membrane<sup>[58]</sup>: (c) schematic diagram of switchable wettability change, (d) digital picture and separation process diagram for oil-in-water and oil-in-water emulsion before and after separation

间稳定切换；对无表面活性剂稳定的大豆油和机油的水包油乳液，其经 10 次连续油水分离后，分离效率仍然高达 99.9%±0.03%；对于表面活性剂稳定的同类水包油乳液，经 3 次分离循环后，乳液分离效率仍大于 99.9%。这些结果表明该材料具有良好且稳定的油水乳状液分离性能。

尼龙膜具有大小均匀的微孔和高孔隙率，可以在渗透过程中阻挡微小的液滴，是理想的可逆润湿型基底材料。Li 等<sup>[58]</sup>以尼龙为基底，先采用聚多巴胺、多乙烯多胺和氯金酸的混合溶液对其进行预处理，再浸入 HS(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub> 和 HS(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH 的混合溶液中，成功制备了可逆润湿型尼龙膜。研究表明：HS(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH 中羧酸的质子化和去质子化可触发材料润湿性的转变。当 pH<7 时，该材料表现疏水性 (WCA=130°)，可分离表面活性剂稳定的甲苯、汽油和柴油的油包水乳液，滤液中的含水量小于 150 μg/g；而当 pH>12 时，其润湿性转变为超亲水性 (WCA=0°) (图 3c)，可用于分离上述油的水包油乳液，滤液中的含油量低至 200 mg·L<sup>-1</sup>。2 种情况下的乳液都从不透明变为透明 (图 3d)，分离效率均高于 98%。

目前 pH 响应材料通常是超亲水和超疏水之间的切换，其在空气中仍表现亲油性，关于疏油性材料的报道较少。Chi 等<sup>[59]</sup>以涤纶织物为基体，以 2-乙基吡啶和 1H,1H,2H,2H-十三氟丙烯酸正辛酯为改性剂，采用浸渍和聚合法制备了疏油性 pH 响应型智能涤纶织物。研究表明：2-乙基吡啶的质子化与去质子化赋予了材料可逆的润湿性。原始改性织物润湿性表现超疏水-超疏油性 (WCA=167°; oil contact angle, OCA>152°)，经酸液 (pH=1) 短时间 (<5 s) 处理后，织物润湿性转变为超亲水-超疏油性 (WCA=0°)；而在弱碱性条件下 (pH=10)，其润湿性又恢复为超疏水-超疏油性。在循环过程中，水接触角和油接触角几乎保持不变，显示出良好的可逆转化稳定性。

多孔陶瓷具有机械强度高和耐腐蚀性能好等优点，可被用作智能油水分离材料的基体材料。作者课题组<sup>[60]</sup>以硅藻土多孔陶瓷为基体，以无氟异丁烯-马来酸酐共聚物为改性剂，采用浸渍和热处理工艺制备了 pH 响应型硅藻土多孔陶瓷。研究表明：在强酸 (pH=1) 溶液中，该多孔陶瓷润湿性表现为疏水性 (WCA=144°)，而经强碱 (pH=13) 溶液浸渍处理后，其润湿性转变为亲水性 (WCA=0°)。采用自吸泵装置进行油水分离实验，其结果表明，硅藻土多孔陶瓷对石蜡油的连续分离速率可达 35 524 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。

pH 响应型油水分离材料具有响应速度快、操作简

单及适用性广等优势，基于其可逆润湿特性，可按需分离多种复杂的油水混合物。但目前的 pH 响应型材料大都需要大幅改变 pH 值才能实现其润湿性的切换，且 pH 响应性聚合物大都具有毒性，与基体材料的结合能力较弱，很容易失去其润湿转化特性。在材料制备工艺方面，浸渍包覆法容易导致孔径减小，甚至堵塞孔结构，影响油水混合物的分离效率；聚合法工艺复杂，且制备周期较长。

## 2.2 温度响应型

温度响应型聚合物具有最低临界溶解温度 (LCST) 或最高临界溶解温度 (UCST)，其在升高或降低温度时引起表面化学成分与表面粗糙度的变化，从而快速实现材料润湿性的可控转变。

聚 N-异丙基丙烯酰胺及其相关共聚物是目前研究最广泛的 LCST 型温度响应型聚合物。当环境温度低于临界溶解温度或高于临界溶解温度时，该聚合物分别表现出亲水性和疏水性。基于这一特性，研究者们以聚 N-异丙基丙烯酰胺作为温控物质开发了一系列可控润湿型智能油水分离材料。Lei 等<sup>[61]</sup>以三聚氰胺海绵为基体，以十八烷基三氯硅烷和聚 N-异丙基丙烯酰胺为改性剂，采用原子转移自由基聚合方法制备了可逆润湿型的三聚氰胺海绵。研究表明：当温度在 25 和 40 °C 之间循环变化时，改性海绵的水接触角在 0°和 150°间来回切换 (图 4a)，表现出良好的可逆转化稳定性。油水分离测试结果表明：该海绵可以在 37 °C 的水下吸收油 (正己烷、石油、十六烷、汽油和丙酮等)，最大吸收能力可达其自身重量的 70 倍 (图 4b)；而在 20 °C 的低温水中释放所吸收的油相，如此循环往复实现油和水的分离 (图 4c)。

原子转移自由基聚合方法的反应条件苛刻，不利于广泛使用。Zhang 等<sup>[62]</sup>通过简单的水热工艺将聚 N-异丙基丙烯酰胺包覆在尼龙膜上，制备出具有可逆润湿性的尼龙膜。分析其热驱动润湿性机理可知：当温度低于 LCST 时 (T=25 °C)，聚 N-异丙基丙烯酰胺的焓贡献大于熵贡献，其包含的 N-H 和 C=O 基团更容易与水分子形成分子间氢键，致使尼龙膜表现超亲水性-水下超疏油性 (UOCA=150°)，可用于分离汽油、正己烷、润滑油的水包油乳液，分离效率高于 98%；而当温度高于 LCST 时 (T=45 °C)，其熵贡献超过焓贡献，N-H 基团和 C=O 基团优先形成分子内氢键，尼龙膜的润湿性将转变为疏水-超亲油性 (WCA=120°)，因而可按需分离上述同种类油的油包水乳液，分离效率为 97.8%。连续 10 次循环后，该材料对水包油乳液和油包水乳液的分离效率仍然高达 98%，表现出优异的润湿切换稳定性和油水乳液分离性能。

Yi 等<sup>[63]</sup>以三维多孔聚氨酯海绵为基体，以乙烯基三氯硅烷和聚 N-异丙基丙烯酰胺为改性剂，采用浸渍/自由基聚合工艺制备了可逆润湿型的聚氨酯海绵(图 4d)。研究表明：聚 N-异丙基丙烯酰胺的温度响应特性使得聚氨酯海绵的表面润湿性在超亲水性 ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{WCA}=0^{\circ}$ ) 和超疏水性 ( $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{WCA}=155^{\circ}$ ) 之间保持稳定的循环变化，因而可在 45 和 20  $^{\circ}\text{C}$  下分别自动吸油和自动解吸油，实现油和水的分离。5 次循环油水分离实验结果表明：该海绵对 1,2-二氯乙烷的吸附容量为 7.62~9.24  $\text{g/g}$  (图 4e)，对 1,2-二溴乙烷的吸附容量为

11.31~13.02  $\text{g/g}$  (图 4f)，表现出良好的油回收能力。

天然纤维素具有易降解、价格便宜、生物相容性好以及易于改性等优点<sup>[64-65]</sup>，将温度响应型共聚物接枝到纤维素表面，可制备温度响应型纤维素油水分离材料。Chen 等<sup>[66]</sup>采用自由基聚合的方法，通过将聚 N-异丙基丙烯酰胺接枝到蔗渣纤维素表面，制备了一种温度响应型纤维素基纸材料。油水分离测试结果表明：在 25  $^{\circ}\text{C}$  下，该材料表面为超亲水状态 ( $\text{WCA}=0^{\circ}$ )，水可以通过纸张，而油则留在纸张之上；当温度升高到 45  $^{\circ}\text{C}$  时，材料润湿性从超亲水性转变为疏水性

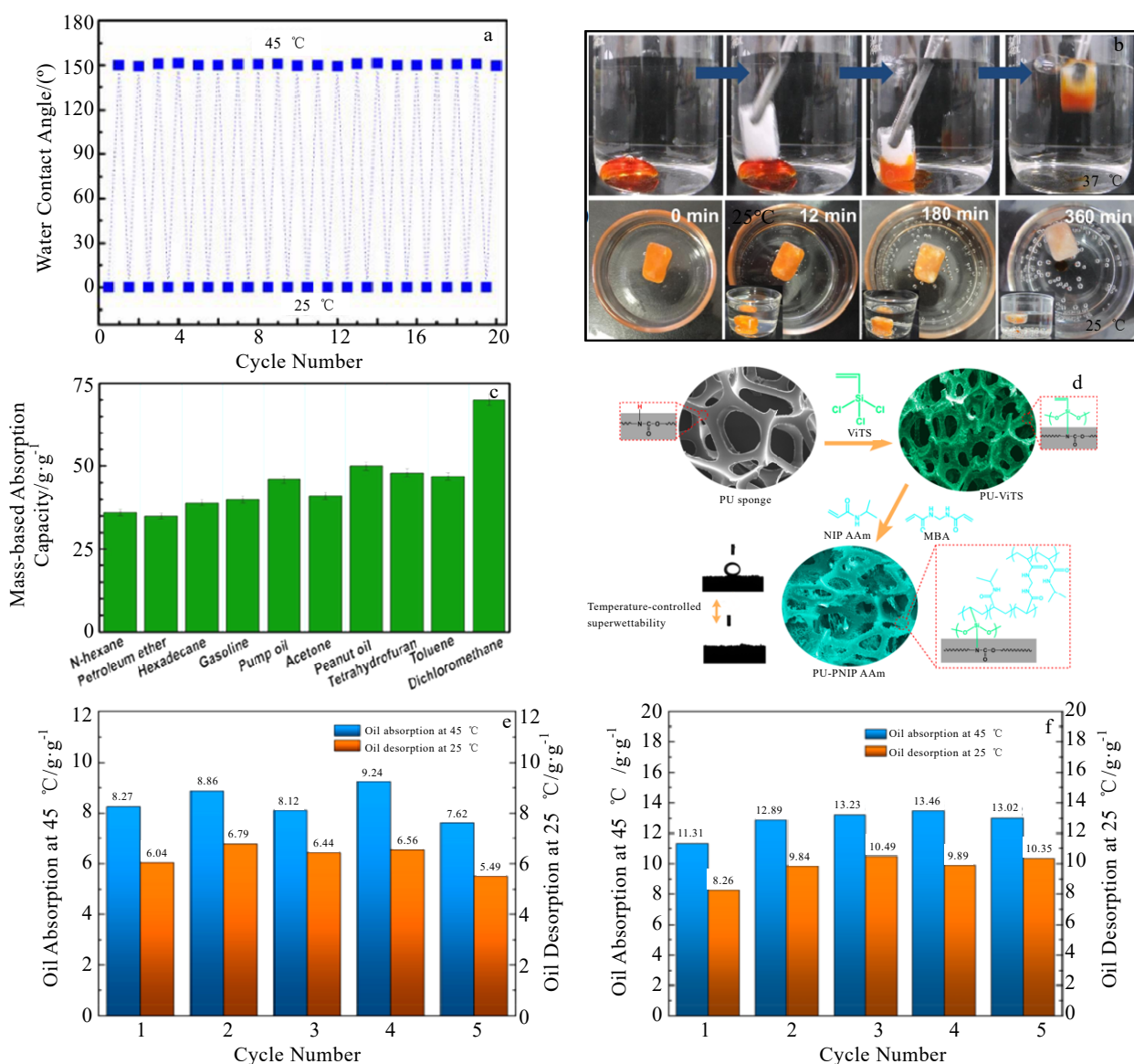


图 4 温度响应型三聚氰胺海绵的可切换润湿行为，快速吸附、缓慢解吸石油过程，对多种油和有机溶剂的吸附容量；温度响应型聚氨酯海绵的制备工艺示意图，对 1,2-二氯乙烷和 1,2-二溴乙烷的油水分离循环实验结果

Fig.4 Temperature responsive melamine sponges<sup>[61]</sup>: (a) switchable wetting behavior, (b) fast oil absorption at 37  $^{\circ}\text{C}$  and slow oil desorption at 20  $^{\circ}\text{C}$ , (c) the absorption capacities for various oils and organic liquids; Temperature responsive polyurethane sponges<sup>[63]</sup>: (d) schematic diagram of the preparation, oil/water separation cycled test results for 1,2-dichloroethane (e) and 1,2-dibromoethane (f)

(WCA=134.2°), 仅油能通过纸张, 其有效分离通量为 8244~10 836 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。

最近, Fan 等<sup>[67]</sup>以壳聚糖气凝胶为基体, 以羧基碳纳米管、乙烯基三甲氧基硅烷和聚 N-异丙基丙烯酰胺为改性剂, 制备了一种可逆润湿型羧基碳纳米管/壳聚糖气凝胶。研究表明: 当环境温度为 25 °C 时, 聚 N-异丙基丙烯酰胺与水分子形成分子间氢键, 材料的润湿性表现为亲水-水下疏油性 (WCA=0°, under-oil contact angle, UOCA=134°); 而当温度为 45 °C 时, 聚 N-异丙基丙烯酰胺中 C=O 和 N-H 键形成分子内氢键, 疏水基团进一步暴露, 其润湿性转变为疏水-水下亲油性 (WCA=131°; UOCA=72°)。基于这个特性, 该气凝胶可在 45 °C 下吸收油, 25 °C 快速释放所吸收的油相, 对正己烷、甲苯及三氯甲烷等 8 种油的吸附容量为 23.8~53.0 g/g。

与 LCST 型聚合物相比, 关于 UCST 型温敏聚合物的研究相对较少<sup>[68-70]</sup>。Chen 等<sup>[70]</sup>以多孔阳极氧化铝板为基底, 首先将 UCST 型聚丙烯酰胺-共丙烯腈包覆在多孔阳极氧化铝板表面上, 之后加入 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三乙氧基硅烷进一步增加其疏水性, 制备了可逆润湿型的 UCST 型智能表面。研究表明: 当温度从 30 °C 升高到 80 °C 时, 水接触角从 103°±2° 下降到 60°±1°, 表现出从疏水性到亲水性的转变。在升温与降温的 6 个循环中, 聚丙烯酰胺-共丙烯腈的 UCST 行为没有减弱, 在温度响应型智能表面和油水分离等领域具有广阔的应用前景。

Ding 等<sup>[71]</sup>以聚偏氟乙烯、UCST 型聚丙烯腈-丙烯酰胺和聚 4-乙烯吡啶为原料, 采用共混电纺法制备了具有微纳米结构的 UCST/pH 共响应型纳米纤维膜, 并将其用于油水乳液的分离。研究表明: 聚丙烯腈-丙烯酰胺中酰胺基团的热可逆氢键过程与聚 4-乙烯吡啶中吡啶基团的去质子化/质子化过程是纤维膜润湿性转变的主要原因。在 pH=7 和 25 °C 的条件下, 该膜润湿性表现为疏水性-亲油性; 而在 pH=3 和 55 °C 条件下时, 该膜润湿性转变为亲水性-疏油性。油水分离测试结果表明: 该纳米纤维膜对大豆油、二氯甲烷、甲苯和正己烷的油包水乳液的渗透率分别为 217 990、697 600、668 520 和 767 300 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>, 其对应的分离效率均高于 99.5%。此外, 被污染的膜经酸性温水 (pH=3 和 T=55 °C) 冲洗后可多次循环使用。

温度响应型油水分离材料具有操作简单、快速响应以及无二次污染等优点。然而目前的研究主要集中在传统的 LCST 型可逆润湿型油水分离材料, 其响应温度区域只能控制在 32 °C 左右的狭窄范围内。同时, 要将材料的温度控制在一定的范围内 (>LCST), 需要较高的能源成本, 且升温过程会加速液体的蒸发, 这都将限制温度响应型油水分离材料的应用与推广。

## 2.3 光响应型

无机金属氧化物 (TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等) 表面的光生电子空穴对和有机分子 (螺吡喃、偶氮苯等) 的光致异构化特性已被广泛用于调节光响应材料的润湿性<sup>[72-74]</sup>。

TiO<sub>2</sub> 具有无毒、价格低廉等优点, 被广泛应用于紫外光控润湿性的研究。Fujishima 等<sup>[75]</sup>首次报道了紫外光诱导的润湿性转变, 他们以锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 溶胶为原料, 在玻璃衬底上制备了 TiO<sub>2</sub> 多晶膜。研究表明: 该膜经紫外光照射处理后, 水滴的接触角由 72°±1° 变为 0°±1°, 而经过黑暗处理后, 水接触角逐渐得到恢复, 且该过程是可逆的。自此之后, 研究者们对 TiO<sub>2</sub> 的光致润湿性进行了诸多研究, 开发了一系列光控润湿型油水分离材料。

Li 等<sup>[76]</sup>以聚氨酯海绵为基体, 以 P25 TiO<sub>2</sub> 及十八酸为改性剂, 通过一步超声辅助浸渍镀膜工艺制备了光致可逆润湿型智能海绵。研究表明: 采用 10 W 的紫外灯照射 6 h 后, 该海绵的润湿性从超疏水-水下超亲油性 (WCA=151.1°) 转变为超亲水-水下超疏油性 (WCA=0°), 可用于分离正己烷/水混合物中的水相; 而经 120 °C 热处理 20 h 后, 其恢复超疏水-水下超亲油性, 可有效分离四氯甲烷/水混合物中的油相。此外, 该智能海绵可吸附分离不同类型的油和有机溶剂 (正己烷、甲苯、二氯甲烷、四氯甲烷、异辛烷和十二烷), 吸附容量为自身重量的 27~60 倍 (图 5a)。

Gao 等<sup>[77]</sup>以钛网为基底, 以 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒、全氟辛酸和聚偏氟乙烯溶液为改性剂, 采用浸渍工艺制备了可切换润湿型仿生 TiO<sub>2</sub>-钛网 (BTTM) (图 5b)。研究表明: 由于光照和加热过程中表面羟基含量的变化, 原始超疏水-水下超亲油 (WCA=152.2°±3°, UOCA=0°) 的 BTTM 经紫外光照射 70 min 后, 其润湿性转变为超亲水-水下超疏油性 (WCA=0°, UOCA=151.6°±3°), 可用于分离石油醚/水混合物; 再经 120 °C 连续加热 90 min 后, 其润湿性恢复超疏水-水下超亲油性, 可分离四氯化碳/水混合物。2 种情况下的油水分离效率均高于 93%。他们<sup>[78]</sup>还以硬脂酸、P25 TiO<sub>2</sub>、石墨烯、聚二甲基聚硅氧烷和环氧树脂为原料, 制备了一种多功能石墨烯复合涂层 (MGCC)。喷涂 MGCC 的泡沫铜在紫外光和红外光照射下可实现表面润湿性的可逆转变。初始时改性泡沫铜表现为超疏水-水下超亲油性 (WCA=152.2°), 可用于轻油 (二氯甲烷和氯仿)/水混合物的高效分离 (>97.4%), 最大水通量为 1.63×10<sup>5</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>; 而经紫外光处理后, 其表面润湿性转变为超亲水-水下超疏油性, 可用于重油 (甲苯、石油醚和汽油)/水混合物的高效分离

(>97.4%)，最大油通量为  $1.75 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ；进一步经红外照射处理后，该泡沫铜可恢复超疏水状态。

除了  $\text{TiO}_2$  外，光敏无机氧化物  $\text{V}_2\text{O}_5$  与  $\text{ZnO}$  也可在紫外光下产生电子-空穴对。Qu 等<sup>[79]</sup>以铜网为基体，以纳米  $\text{V}_2\text{O}_5$  和十八胺为改性剂，采用水热法制备了可逆润湿型铜网。研究表明：十八胺改性后铜网表现超疏水性 ( $\text{WCA}=151^\circ$ )，而经紫外光 ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) 照射后，所激发的电子-空穴对与  $\text{V}_2\text{O}_5$  中的晶格钒和晶格氧结合生成晶格缺陷，这些缺陷很容易捕获水分子，从而使材料的润湿性转变为超亲水性；进一步经  $60^\circ\text{C}$  烘箱处理 2 h 后，润湿性可恢复初时的超疏水状态。经紫外光处理后的铜网可用于轻油(汽油、柴油、正己烷和甲苯)/水混合物的高效分离 (>99.95%)，且经 10 次连续分离和酸碱溶液浸泡处理 24 h 后，表面微观结构保持不变，这表明该可逆润湿型铜网具有良好的可重复使用性。

Yan 等<sup>[80]</sup>以不锈钢网为基体，以纳米  $\text{ZnO}$  颗粒和聚氨酯为改性剂，采用简单的喷涂法制备了可逆润湿型不锈钢网。研究表明：通过紫外光照射和热处理交替进行，该不锈钢网的表面润湿性在超疏水性与超亲水性之间可逆转变。前者的“除油”分离模式可分离氯仿/水混合物中的油相，其效率为 99.0%；后者的“除水”模式可分离正己烷/水混合物中的水相，其效率为 98.0%。此外，该智能表面可以承受反复的机械变形以及多次洗涤，具有优异的化学和物理稳定性。

Chen 等<sup>[81]</sup>以聚丙烯膜为基底，采用化学枝接的方

法，在膜表面先后引入  $\text{SiO}_2$  纳米粒子和偶氮基团，制备了光致可切换润湿型聚丙烯膜。研究表明：在顺反异构化过程中，偶氮基团的偶极矩变化是实现光致可逆润湿特性的主要原因。改性聚丙烯膜初时表现为超疏水性 ( $\text{WCA}=160^\circ$ )，经紫外光 ( $\lambda=365 \text{ nm}$ ) 照射后，其转变为超亲水性 ( $\text{WCA} \leq 5^\circ$ )，进一步经可见光 ( $\lambda=440 \text{ nm}$ ) 照射处理后，又恢复疏水性 ( $\text{WCA}=145^\circ$ )。油水分离测试结果表明：在紫外光处理后，该膜仅允许水相通过，其通量为  $2352 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ；经可见光处理后，仅油相能通过，其通量为  $2653 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ；两者的油水分离效率均高于 98.7%。

最近，Yang 等<sup>[82]</sup>以尼龙为基底，以针状氧化锌、聚二甲基硅氧烷和 4-氨基偶氮苯为改性剂，采用喷涂法制备了光致可切换润湿型尼龙材料。研究表明：原始疏水性尼龙，经紫外光照射处理后，偶氮苯基团的反式异构体向顺式异构体转变，由于前者的偶极矩低于后者，导致低表面能的聚二甲基硅氧烷被隐藏在材料中，材料润湿性转变为亲水性 ( $\text{WCA}=50^\circ$ , 图 5c)；而经可见光照射处理时，偶氮苯基团逐渐恢复为反式异构体，使得低表面能的聚二甲基硅氧烷重新暴露出来，材料润湿性恢复为疏水性 ( $\text{WCA}=140^\circ$ , 图 5d)。通过紫外光和可见光交替照射处理，该材料在“除油”和“除水”状态之间进行可逆转换，可以分别用于重油(二溴苯、氯苯、碳酸二甲酯和溴苯)/水混合物和轻油(正己烷、甲苯、苯和石油醚)/水混合物的按需分离，油或水的残留率均低于 1%。

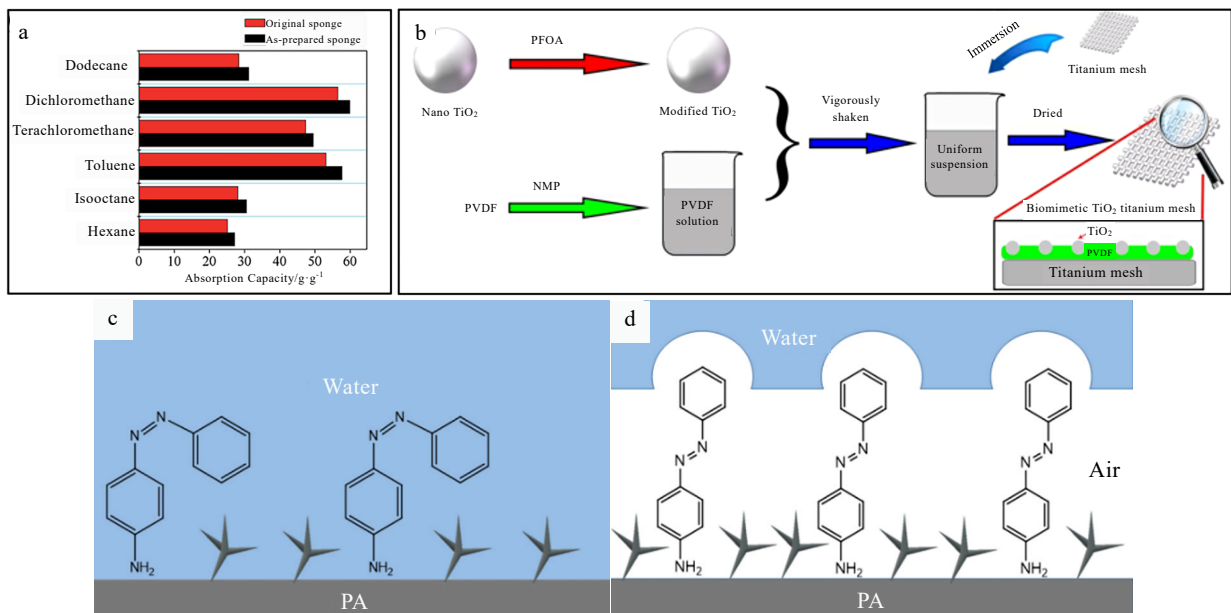


图 5 光响应型海绵对多种油的吸附性能；光响应型钛网的制备工艺示意图；光响应型尼龙在紫外光/可见光照射下的润湿性转变  
 Fig.5 Adsorption properties of light responsive sponge for various oils (a)<sup>[76]</sup>; (b) preparation process diagram of light responsive titanium mesh<sup>[77]</sup>; light responsive nylon<sup>[82]</sup>. (c) wettability under UV irradiation, (d) wettability under visible light irradiation

采用紫外/可见光调控材料润湿性具有非接触、无表面污染、可远程调控以及操作简单等诸多优点。但光响应型材料要求对光源进行复杂的设计,以确保前者能完全暴露在光源下。无机光响应材料( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等)具有化学稳定性好、毒性低等优点,但其光响应时间较长。相比之下,有机光响应材料(螺吡喃和偶氮苯等)具有快速响应、原位调节等优点,但其制备工艺复杂,成本较高,与基体结合较差,且大都是有毒物质。

## 2.4 气体响应型

$\text{CO}_2$  是一种廉价且无毒的气体,可作为气体响应聚合物的绿色触发器,引发聚合物物理化学性质的可逆变化,从而实现材料表面润湿性的可逆转变。

Che 等<sup>[83]</sup>以甲基丙烯酸甲酯与聚 N,N-二乙基胺基甲基丙烯酸乙酯为原料,先通过自由基聚合法合成 pH 响应型共聚物,再采用静电纺丝技术制备了可切换润湿型智能纳米结构膜(SNM)。研究表明:SNM 经  $\text{CO}_2$  鼓吹 15 min 后,聚 N,N-二乙基胺基甲基丙烯酸乙酯中的叔胺基团与水中的  $\text{CO}_2$  发生质子化过程,呈现出延长的亲水链构象,其润湿性从疏水性( $\text{WCA}=140^\circ$ )转变为亲水性( $\text{WCA}=36^\circ$ );而经  $\text{N}_2$  处理 15 min 后, $\text{CO}_2$  被去除,叔胺基团的去质子化使 SNM 膜恢复疏水性。其油水分离测试结果表明,当油水混合物倒入上部玻璃管时,仅油能通过 SNM 膜,其通量可达  $17\,000\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ;经  $\text{CO}_2$  鼓吹后,仅水穿透 SNM 膜,水通量最高为  $9554\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ;经  $\text{N}_2$  处理后,该分离过程可再次逆转。在 5 次循环分离实验中,正己烷、石油醚和正庚烷的油水混合物经 SNM 分离后,其水含量低至  $30\ \mu\text{g/g}$ 。

上述工作中  $\text{CO}_2$  响应的去质子化过程较慢。因此,Shirin-Abadi 等<sup>[84]</sup>采用相同的工艺制备了  $\text{CO}_2$  可切换亲水膜( $\text{CO}_2$ -SHM),以电势作为去质子化触发器,对材料的可逆润湿特性进行了研究。结果表明:经  $\text{CO}_2$  鼓泡 15 min 后,SHM 润湿性从疏水性( $\text{WCA}=140^\circ$ )转变为亲水性( $\text{WCA}=36^\circ$ )。之后需要氩气暴露处理 20 min,润湿性才能恢复到疏水状态( $\text{WCA}\approx 140^\circ$ );相比之下,采用电势作为去质子化和  $\text{CO}_2$  消除的驱动机制,只需在 15 V 电压下处理 5 min,润湿性就可恢复疏水状态,这大大缩短了  $\text{CO}_2$  响应的切换时间。

棉花是一种优良的自然植物纤维材料,具有柔韧性、生物降解性、低成本和低密度等特点。Liang 等<sup>[85]</sup>以棉织物为基体,以多巴胺甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为原料,采用自由基聚合法制备了一种  $\text{CO}_2$  响应型油水分离棉织物。研究表明:原始改性织物润湿性表现为疏水-亲油性( $\text{WCA}=140^\circ$ ),

经  $\text{CO}_2$  处理后,其表面润湿性变为亲水-疏油性( $\text{WCA}=30^\circ$ );而经  $\text{N}_2$  处理后润湿性可恢复疏水状态。油水分离测试结果表明:该棉织物可对不同类型的油水混合物(环己烷/水、植物油/水、正己烷/水和甲苯/水)进行分离,其分离效率均高于 90%。

相比于其他刺激响应型油水分离材料,气体作为外部刺激调控材料的润湿性,可减少有毒试剂的使用,适用于工业应用。但是,目前的响应气体主要是温室气体  $\text{CO}_2$ ,不利于“双碳”经济的发展。此外,大多数的  $\text{CO}_2$  可切换润湿过程缓慢,需要额外的驱动力来缩短润湿性转化的时间。

## 2.5 电场响应型

当电压施加在液滴与导电基底之间时,液体端与固体电极间会产生电压,引起固液界面自由能的降低,从而调控固体表面的润湿性<sup>[86-87]</sup>。

Zheng 等<sup>[88]</sup>以不锈钢网为基体,以过硫酸铵为氧化剂、十二烷基苯磺酸为乳化剂,以及二甲苯作为非极性溶剂,采用乳化聚合的方法将聚苯胺纤维包覆在基体上,经  $60\ ^\circ\text{C}$  干燥 1 h 后制得电场响应型不锈钢网。研究表明:改性不锈钢网的润湿性表现为疏水-水下超疏油性( $\text{WCA}=146^\circ$ );当施加 170 V 电场时,润湿性转变为亲水-水下超疏油性( $\text{WCA}=40^\circ$ );对其进行油水分离实验,其结果表明,该不锈钢网仅允许水相通过,对润滑油、汽油及大豆油的轻油/水混合物的分离效率分别为 99.5%、99.9%和 99.2%。

Du 等<sup>[89]</sup>以碳纳米纤维膜为基底,将其浸泡在含 3-甲基噻吩和无水高氯酸锂的乙腈溶液中,采用循环伏安法制备了可切换润湿型电响应膜(CMS-P)。研究表明:当电势为 2.0 V 时,无水高氯酸锂中  $\text{ClO}_4^-$  进入 3-甲基噻吩中,导致后者的氧化并形成大量的亲水偶极子,CMS-P 的润湿性转变为超亲水性( $\text{WCA}=0^\circ$ ),可用于分离正己烷的水包油乳液;而在  $-0.5\ \text{V}$  时,3-甲基噻吩被还原, $\text{ClO}_4^-$  被释放回电解液中,CMS-P 恢复超疏水性( $\text{WCA}=152^\circ\pm 2^\circ$ ),可分离上述油的油包水乳液,2 种情况下的乳液分离效率均高于 99.5%。

电场作为外部刺激调控材料的润湿性具有原位、响应速度快、远程可控等优点。然而,这一过程往往需要高电位的电场,能耗较高且具有一定的危险性,一定程度上限制了电场响应型材料在油水分离领域的研究与应用。

## 2.6 其他响应型

除了上述可逆润湿型油水分离材料外,还有一些其他刺激响应型材料,如等离子体响应型、离子响应型、溶剂响应型等,也被成功用于油水的分离。

静电纺丝技术操作简单，是一种制备油水分离膜经济有效的方法。Fang 等<sup>[90]</sup>以超支化聚氨酯溶液和全氟烷基改性二氧化硅为原料，采用静电纺丝工艺制备了可切换润湿型的油水分离膜。研究表明：初始超疏水的分离膜（WCA=151°）经氧气等离子体处理 25 s 后，其润湿性转变为超亲水性，可用于分离己烷、甲苯、汽油及柴油的水包油乳液；再经加热处理后，其润湿性恢复超疏水性，可分离上述油的油包水乳液。2 种情况下的油水分离通量为 428~800 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，分离效率均高于 99.0%。

石墨烯具有导电性好、机械强度高、化学稳定性好等优点，围绕石墨烯已制备出多种可逆润湿型材料。Yu 等<sup>[91]</sup>采用激光刻蚀技术将聚二甲基硅氧烷和石墨烯嫁接在铜网之上，制得了超疏水-超亲油（WCA=156°，OCA=0°）的改性铜网，其经氧气等离子体处理 30 s 后，润湿性转变为超亲水-超疏油性（WCA=0°，OCA=152°），可用于分离轻油（正己烷）/水混合物，分离效率为 98%；而经激光处理后铜网恢复超疏水-超亲油性，可用于分离重油（氯仿）/水混合物，分离效率为 97%。该铜网经 30 次连续油水分离测试后，其效率仍大于 94%，且在 1 mol/L 盐酸、1 mol/L 氢氧化钠和 1 mol/L 氯化钠溶液中浸泡 2 h 后，表面仍表现出超疏水性，这些都表明该材料具有优异的可逆润湿稳定性和化学稳定性。

Huang 等<sup>[92]</sup>以蛭石颗粒为原料，先采用两步离子交换法制得了超亲水性（WCA=15°±1°）的蛭石锂（LiV）层压板，其可用于分离煤油、己烷、石油醚和植物油的不相容油水混合物，水通量高达 7000 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，且分离后水中残留的有机碳含量低于 10 μg/g。而后，再将该蛭石锂层压板分别浸泡在钾（K<sup>+</sup>）、钙（Ca<sup>2+</sup>）、镧（La<sup>3+</sup>）和锡（Sn<sup>4+</sup>）等阳离子水溶液中，它们会与 Li<sup>+</sup>发生阳离子交换，致使该层压板的水接触角分别提高到 56°±2°、63°±3°、75°±2°和 101°±2°。

Bai 等<sup>[93]</sup>以不锈钢网为基底，采用喷涂法制备了纳米 ZnO 包覆网状物，而后在硬脂酸-乙醇溶液中浸泡 15 min 后，该不锈钢网表现为超疏水-超亲油性，可用于分离煤油、柴油、石油醚、己烷和庚烷的油包水乳液，其分离通量为 21~23 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，分离效率高于 99.0%；而经 NaOH 溶液浸泡 15 min 后，铜网表面变为超亲水-水下超疏油状态，可分离上述油的水包油乳液，分离通量为 15~30 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，分离效率高于 98.0%。

Lin 等<sup>[94]</sup>以金属橡胶为阳极，以铂片为阴极，HF 水溶液为电解液，采用阳极氧化法制备了溶剂响应型金属橡胶。研究表明：改性金属橡胶在硬脂酸-

乙醇溶液中浸泡 30 min 后，其润湿性转变为超疏水-超亲油性，可用于重油（二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和氯仿）/水混合物的分离，其通量为 1.6×10<sup>4</sup>~2.3×10<sup>4</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，滤液中油纯度高于 99.85 %；而经四氢呋喃浸泡 30 min 后，其润湿性恢复超亲水-水下超疏油性，可分离轻油（正己烷、正辛烷和柴油）/水混合物，通量为 1.3×10<sup>4</sup>~1.45×10<sup>4</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>，分离后水中化学需氧量值低于 100 mg/L。

### 3 总结与展望

近年来，工业的快速发展带来溢油事故的频发与含油污水的违规排放，迫切需要开发新型的油水分离材料。可切换润湿型智能分离材料在处理油水混合物时具有高选择性、高效率以及多功能应用等优点。本文综述了可逆润湿型油水分离材料的最新研究进展，重点介绍了 pH、温度、光和气体等刺激响应型材料，虽然它们在油水分离等领域具有广阔的发展前景，但在实际应用中仍然存在以下问题：

(1) 目前，对于材料表面单一润湿性行为机制的研究已见于报道<sup>[95-97]</sup>，通过第一性原理计算结合分子动力学模拟可系统研究表面粗糙度和低表面能物质的作用机制；而针对智能表面润湿性转化的理论研究鲜有报道，相关机理也尚不明确。

(2) 目前润湿性响应材料大多为有机高分子聚合物，其制备过程中所使用的有机试剂大都是有机的，具有一定的危险性，且易造成二次环境污染。

(3) 目前的可切换润湿型分离材料大都缺乏耐酸碱碱性。尤其是金属基底材料和 pH 响应型材料，在分离强酸碱性油水混合物时会失去其可切换润湿特性。

(4) 大多基体材料与刺激响应分子间结合是采用液相沉积工艺制得，两者间结合以物理吸附为主。当发生磨擦和冲蚀时，易失去其表面的特殊响应结构，循环使用性差。

(5) 可逆润湿型分离材料的制备工艺也存在一定的局限性。例如，浸渍法容易导致基体材料的孔径减小，甚至堵塞其孔结构，降低分离效率；聚合法工艺复杂，且制备周期较长，限制了其在实际中的应用。

基于以上问题，我们认为今后一段时间内，可切换润湿型智能油水分离材料的主要研究方向如下：

(1) 结合密度泛函理论和分子动力学模拟，探明固体表面润湿性转化的行为机制，建立表界面的反应动力学模型，为润湿性的精准调控提供更加完善的理论基础，更好地指导新型智能油水分离材料的开发。

(2) 采用绿色、低成本且无污染的原料，如可降解的生物衍生材料，减少有毒试剂的使用，制备绿

色、无污染的可逆润湿型智能油水分离材料。

(3) 进一步开发原位且具有快速响应模式的油水分离材料。例如磁场刺激响应型材料, 通过材料内部的磁力作用, 引发磁性响应分子表面能或结构的快速变化, 继而实现其润湿性的可控转变。

(4) 以高气孔率、高比强度、大比表面积、渗透性以及耐酸碱性好的二维/三维无机多孔陶瓷为基底材料, 开发可应对恶劣自然环境的智能油水分离材料。例如, 作者课题组采用莫来石、硅藻土及海泡石等多孔陶瓷为基体<sup>[6,23,98]</sup>, 所制备的油水分离材料具有优异的机械性能和热/化学稳定性, 克服了目前常用的聚合物基基体材料强度低和金属基基体材料耐蚀性差的缺陷。

(5) 开发高效的智能油水分离材料的同时, 对油水分离装置进行不断地优化和完善, 探索实际油污处理时可控润湿型油水分离材料的实用性, 开展中试实验, 并最终实现其工业化应用。

#### 参考文献 References

- [1] Cai D L, Ma P C. *Composites Communications*[J], 2019, 14: 1
- [2] Chen C L, Weng D, Mahmood A *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(11): 11 006
- [3] Kang L, Wang B, Zeng J S *et al.* *Green Chemistry*[J], 2020, 22(2): 504
- [4] Wu Wenhao(吴文浩), Zhang Haijun(张海军), Jia Quanli(贾全利). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1471
- [5] Bi Y B, Zhang H J, Wang H F *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(5): 2106
- [6] Huang Z, Zhang J, Li S S *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2021, 417: 125 979
- [7] Zhang M J, Ma W J, Wu S T *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 547: 136
- [8] Zhang G H, Liu Y, Chen C *et al.* *Chemical Engineering Science*[J], 2022, 256: 117 695
- [9] Mujahid R, Riaz A, Insyani R *et al.* *Fuel*[J], 2020, 262: 116 628
- [10] Akhmetshin M R, Nyashina G S, Romanov D S. *Chemical and Petroleum Engineering*[J], 2021, 56(9-10): 846
- [11] Hazen T C, Prince R C, Mahmoudi N. *Environmental Science & Technology*[J], 2016, 50(5): 2121
- [12] Wang J, Sandoval K, Ding Y *et al.* *Science of the Total Environment*[J], 2016, 557-558: 453
- [13] Dunderdale G J, Urata C, Sato T *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(34): 18 915
- [14] Chen M P, Zhang Y M, Zhang J *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(23): 6138
- [15] Song Y G, Jiang S J, Li G Q *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(37): 42 264
- [16] Liu Y, Gao H P, Li S Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 337: 697
- [17] Xu Y, Wang G, Zhu L J *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 427: 130 904
- [18] Ding G M, Jiao W C, Wang R G *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(18): 1 706 686
- [19] Yang J, Cui J Y, Xie A T *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 608: 125 583
- [20] Zhang R L, Zhou Z P, Chang Z S *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 627: 127 140
- [21] Zhan Y Q, He S J, Hu J X *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 388: 121 752
- [22] Yu T L, Halouane F, Mathias D *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 384: 123 339
- [23] Li S S, Huang Z, Zhang H J *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(18): 25 674
- [24] Daksa Ejeta D, Wang C F, Kuo S W *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 402: 126 289
- [25] Awsuik K, Stetsyshyn Y, Raczowska J. *Biomacromolecules*[J], 2019, 20(6): 2185
- [26] Li X Y, Jiang Y, Jiang Z H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 492: 349
- [27] Qu M N, Liu Q, Yuan S B *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 610: 125 942
- [28] Tang L, Zeng Z X, Wang G *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2020, 7(22): 2 001 147
- [29] Fu J, Yang F C, Guo Z G. *Materials Letters*[J], 2021, 283: 128 767
- [30] Zhou J, Guo J H, Yan H *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 257: 123 772
- [31] Yan Y F, Zhang Q Y, Li Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(17): 8605
- [32] Zhou X, Yu S R, Zang J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 798: 257
- [33] Jiang S J, Hu Y L, Wu H *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(15): 1 807 507
- [34] Qu M N, Ma L L, Wang J X *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(27): 24 668

- [35] Chen X, He Y, Fan Y *et al.* *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*[J], 2018, 93(2): 476
- [36] Han Z W, Feng X M, Guo Z G *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(13): 1 704 652
- [37] Wenzel R N. *Industrial & Engineering Chemistry*[J], 1936, 28(8): 988
- [38] Wenzel R N. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*[J], 1949, 53(9): 1466
- [39] Jung Y C, Bhushan B. *Langmuir*[J], 2009, 25(24): 14 165
- [40] Liu M J, Wang S T, Wei Z X *et al.* *Advanced Materials*[J], 2009, 21(6): 665
- [41] Marmur A. *Langmuir*[J], 2003, 19(20): 8343
- [42] Tian D L, Zhang N, Zheng X *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10(6): 6220
- [43] Dang Z, Liu L B, Li Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(45): 31 281
- [44] Li J J, Zhou Y N, Luo Z H. *Progress in Polymer Science*[J], 2018, 87: 1
- [45] Cheng Z J, Wang J W, Lai H *et al.* *Langmuir*[J], 2015, 31(4): 1393
- [46] Wang Y J, Jin L, Xue T *et al.* *SN Applied Sciences*[J], 2020, 2(12): 2138
- [47] Xu X, Li M X, Li X *et al.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2020, 92: 278
- [48] Jin L, Wang Y J, Xue T *et al.* *Langmuir*[J], 2019, 35(45): 14 473
- [49] Ma L L, Wang J X, Li J H *et al.* *Process Safety and Environmental Protection*[J], 2021, 149: 144
- [50] Yan T, Chen X Q, Zhang T H *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 347: 52
- [51] Zeng X J, Yang K Q, Huang C Y *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2018, 7(1): 368
- [52] Ren J P, Tao F R, Liu L B *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2020, 232: 115 807
- [53] Qu M N, Liu L L, Yang X *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2021, 23(2): 2 000 983
- [54] Cheng M X, He H, Zhu H X *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2019, 203: 246
- [55] Zhang Z T, Liu Y, Wang J C *et al.* *Journal of Leather Science and Engineering*[J], 2021, 3(1): 15
- [56] Li H F, Zheng W, Xiao H Z *et al.* *Journal of Leather Science and Engineering*[J], 2021, 3(1): 20
- [57] Zhang Z T, Dai G C, Liu Y *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2022, 633: 127 906
- [58] Li X Y, Zhang Q D, Zhang W F *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2018, 5(21): 1 801 179
- [59] Chi H J, Xu Z G, Zhang T *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 594: 122
- [60] Han L, Wu W H, Huang Z *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2021, 254: 117 620
- [61] Lei Z W, Zhang G Z, Deng Y H *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(10): 8967
- [62] Zhang W F, Liu N, Zhang Q D *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2018, 57(20): 5740
- [63] Yi P, Hu H W, Sui W W *et al.* *ACS Applied Polymer Materials*[J], 2020, 2(5): 1764
- [64] Wang B, Yang D, Zhang H R *et al.* *Polymers*[J], 2016, 8: 129
- [65] Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Polymer*[J], 2015, 70: A1
- [66] Chen W B, He H, Zhu H X *et al.* *Polymers*[J], 2018, 10: 592
- [67] Fan S L, Li Z Z, Fan C *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2022, 433: 128 808
- [68] Kollar J, Popelka A, Tkac J *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 588: 196
- [69] Lewoczko E M, Wang N, Lundberg C E *et al.* *ACS Applied Polymer Materials*[J], 2020, 3(2): 867
- [70] Chen L B, Yang T, Niu Y *et al.* *Chemical Communications*[J], 2020, 56(19): 2837
- [71] Ding Y J, Xu S T, Zhang H L *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(23): 27 635
- [72] Caldon E B, Albayalde J M C, Aguilos A M P *et al.* *Journal of Polymers and the Environment*[J], 2019, 27(7): 1564
- [73] Lai Y K, Huang J Y, Cui Z Q *et al.* *Small*[J], 2016, 12(16): 2203
- [74] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(19): 9919
- [75] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A *et al.* *Nature*[J], 1997, 388: 431
- [76] Li L J, Liu L, Lei J L *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(31): 12 334
- [77] Gao H P, Liu Y, Wang G Y *et al.* *Langmuir*[J], 2019, 35(13): 4498
- [78] Gao H P, Liu Y, Wang G Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 415: 128 862
- [79] Qu R X, Zhang W F, Li X Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(37): 18 003
- [80] Yan L, Li J, Li W J *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 163: 247
- [81] Chen Z, Xie H Y, Li Y J *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2021, 638: 119 704

- [82] Yang C X, Wang J, Li J *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2021, 160: 106 520
- [83] Che H L, Huo M, Peng L *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2015, 127(31): 9062
- [84] Shirin-Abadi A R, Gorji M, Rezaee S *et al.* *Chemical Communications*[J], 2018, 54(61): 8478
- [85] Liang L P, Dong Y Y, Wang H F *et al.* *Advanced Fiber Materials*[J], 2019, 1(3-4): 222
- [86] Guselnikova O, Svanda J, Postnikov P *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2017, 4(5): 1 600 886
- [87] Zhang G, Duan Z, Wang Q G *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 427: 628
- [88] Zheng X, Guo Z Y, Tian D L *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2016, 3(18) : 1 600 461
- [89] Du L, Quan X, Fan X F *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2019, 210: 891
- [90] Fang W Y, Liu L B, Guo G L. *Chemistry-A European Journal*[J], 2017, 23(47): 11 253
- [91] Yu Z P, Zhan B, Dong L M *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2019, 2(3): 1505
- [92] Huang K, Rowe P, Chi C *et al.* *Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 1097
- [93] Bai X G, Zhao Z H, Yang H D *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2019, 221: 294
- [94] Lin Y X, Zhang Z, Ren Z Y *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 614: 126 179
- [95] Yaghoubi H, Foroutan M. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2018, 20(34): 22 308
- [96] Wang Z H, Yu C, Zhao J F *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 19: 4371
- [97] Das P, Rout B, Manju U *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2020, 124(19): 10 541
- [98] Li X J, Han L, Huang Z *et al.* *Chemosphere*[J], 2022, 303: 134 756

## Intelligent Oil/Water Separation Materials with Reversible Wettability

Gao Yabo<sup>1</sup>, Huang Zhong<sup>1</sup>, Jia Quanli<sup>2</sup>, Zhang Haijun<sup>1</sup>, Zhang Shaowei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Ceramics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The frequent occurrence of oil spill accidents and the illegal discharge of industrial oily sewage not only cause a waste of natural resources, but also seriously damage our ecological environment. Intelligent oil/water separation materials feature with the cyclically reversible wettability between hydrophilicity and hydrophobicity, which can flexibly deal with various oil/water mixtures and shows excellent oil-water separation ability. In this paper, the phenomenon of surface wettability and mechanism of switchable wettability are introduced, and the research progress of intelligent oil/water separation materials is reviewed according to the different external stimuli, such as pH, temperature, light, gas and etc. Finally, the main problems and challenges in this field are presented, and its future development direction is prospected.

**Key words:** oil/water separation; switchable wettability; external stimuli

---

Corresponding author: Huang Zhong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: Huangzhong@wust.edu.cn