文章编号：1674－2869(2025)01－0001－09

超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵的制备及油水分离和光催化性能

蒋 淆[1]，廖静瑶[2]，王 静[3]，蔡 思[1]，向 珍[1]，贺子航[1]，金士威*[1,4]
1. 中南民族大学化学与材料科学学院，湖北 武汉 430074；
2. 中南民族大学资源与环境学院，湖北 武汉 430074；
3. 临海市工投产业服务有限公司，浙江 临海 317000；
4. 催化转换与能源材料化学教育部重点实验室，湖北 武汉 430074

摘 要：为获得性能优异的超疏水光催化材料，通过浸泡和喷涂的方法合成了一种超疏水海绵，将聚二甲基硅氧烷（PDMS）与四氧化三铁（Fe_3O_4）颗粒、二氧化钛（TiO_2，P25）颗粒分别在乙酸乙酯（EtOAc）中光接枝，然后负载于海绵上，获得超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵，实现了对含油废水的高效分离和对染料的高效降解。使用接触角仪、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜对其进行表征，探究了PDMS、EtOAc、Fe_3O_4@PDMS、P25@PDMS的比例对其超疏水性能的影响，对其油水、乳液分离性能进行了测试。结果表明：超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵对二氯甲烷、氯仿和四氯化碳3种重油分离效率高达98.6 %以上，对有机溶剂的吸附量在21.3~56.9 g/g之间，24 h吸附了几乎所有乳化油。此外，超疏水海绵对尼罗红还具有一定的光降解能力。该超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵具有良好的机械稳定性和化学稳定性，经过100次摩擦，水接触角仍大于150°，在酸、碱、盐和高温条件下，依然能够保持优异的超疏水性能。该超疏水海绵原料对环境无害、价格便宜且易于大量获取，具有良好的应用前景。

关键词：超疏水；含油废水；油水分离；光降解
中图分类号：TQ028 **文献标识码**：A **DOI**：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202408022

Preparation, oil-water separation and photocatalytic properties of superhydrophobic P25@Fe_3O_4@PDMS sponge

JIANG Wei[1], *LIAO Jingyao*[2], *WANG Jing*[3], *CAI Si*[1], *XIANG Zhen*[1], *HE Zihang*[1], *JIN Shiwei*[*1,4]
1. School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China
2. College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China
3. Linhai Industrial Investment Service Co., Ltd, Linhai 317000, China
4. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: To obtain a superhydrophobic photocatalytic material with excellent performance, a superhydrophobic sponge was synthesized using immersion and spraying methods. Polydimethylsiloxane (PDMS) was photografted with ferric tetraoxide (Fe_3O_4) particles and titanium dioxide (TiO_2, P25) particles in ethyl acetate EtOAc, and then loaded onto the sponge to create a superhydrophobic P25@Fe_3O_4@PDMS sponge, which demonstrated efficient separation of oily wastewater and efficient degradation of dyes. It was

收稿日期：2024-08-29
基金项目：国家自然科学基金(52272102)；中南民族大学中央高校基本科研业务费专项(CZZ23014)
作者简介：蒋 淆，硕士研究生。Email：2022110244@mail.scuec.edu.cn
***通信作者**：金士威，博士，教授。Email：jinsw@mail.scuec.edu.cn
引文格式：蒋淆，廖静瑶，王静，等. 超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵的制备及油水分离和光催化性能[J]. 武汉工程大学学报，2025，47(1)：1-9.

characterized using a contact angle meter, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy, and the effect of the ratio of PDMS, EtOAc, Fe_3O_4@PDMS and P25@PDMS on its superhydrophobic properties was explored, and its oil-water and emulsion separation properties were tested. The results showed that the superhydrophobic P25@Fe_3O_4@PDMS sponge has a separation efficiency of more than 98.6% for three heavy oils: dichloromethane, chloroform and carbon tetrachloride. The adsorption capacity of organic solvents ranged from 21.3 to 56.9 g/g, and almost all emulsified oils were adsorbed in 24 hours. In addition, the superhydrophobic sponge has a certain photodegradation ability for Nile red. The superhydrophobic P25@Fe_3O_4@PDMS sponge has good mechanical and chemical stability. After 100 times of friction, the water contact angle was still greater than 150°. It can maintain excellent superhydrophobic properties under acidic, alkaline, saltine and high-temperature conditions. The raw materials for the superhydrophobic sponge are environmentally friendly, inexpensive and easily accessible in large quantities, so it has good application prospects.

Keywords: superhydrophobic; oily wastewater; oil-water separation; photodegradation

水是生命的源泉,是人们生存与发展所必需的物质财富之一[1]。在全球范围内,由于人口的快速增长和经济的飞速发展,对水的需求不断增加[2],人们日常活动和工业生产过程中产生的含油废水量也在不断增加[3]。而在气候变化、污染以及其他因素的影响下,清洁水资源的可用性正在下降[2]。此前报道的很多处理污水的方法,由于污水的组成成分太过复杂,靠单一技术来净化污水的效率低,往往需要多种技术相结合,处理过程中造成资源浪费[4]。因此,寻求保护水资源和处理污水的有效途径十分必要。

超疏水材料通常受到大自然的启发[5],固体表面的润湿性是一种很常见的自然现象[6]。水滴很容易从荷叶表面滚落,称为荷叶的自洁效应[7]。玫瑰花瓣上粘附的水珠[8],鱼和鲨鱼可以在水下以极快的速度移动[9],显示出其水下超亲水的特性。这些奇妙现象激发了人们研究超润湿材料的灵感。1997年,人们通过现代表征方法研究了荷叶表面的超润湿性[10],2002年,为了进一步了解荷叶的超润湿性,人们对其表面结构进行了分析[11]。随之,人们在自然界中又发现了更多的超润湿现象,也设计出多种具有超润湿性能的材料[12]。这些材料在防冰、防雾、自清洁、减阻、油水分离等领域已经被广泛应用[13-15]。从2004年开始,在油水分离中应用超疏水表面得到了广泛关注[16]。随后报道了很多超润湿材料在油水分离中的应用。由于其特殊的润湿性,超疏水材料在处理油水混合物时具有分离效率高、操作便捷、应用领域广以及选择性高等优点,为解决含油污水提供了新思路。近年来,超疏水材料优异的吸收选择性和憎水性,使其被广泛应用于从油/水混合物或乳液中高效吸附油,从而达到净化废水的作用,但其机械稳定性仍然是一个重大障碍,严重限制了超疏水表面的持续发展和实际应用[17]。在这些材料中,海绵因其优越的三维多孔结构、大表面积和优异的机械性能而具有极大的应用前景。

聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane,PDMS)是一种可固化的有机硅基材料,通常用于制造超疏水表面[18]。本文采用PDMS接枝方法赋予四氧化三铁(Fe_3O_4)粒子和纳米二氧化钛(TiO_2)颗粒超疏水性。将大量的PDMS接枝到Fe_3O_4粒子和纳米TiO_2颗粒上,并使用无氟、疏水和化学稳定性优异的PDMS黏合剂涂覆在海绵上,黏接剂加颗粒组合通常提供卓越的机械耐久性。其中,Fe_3O_4粒子具有磁响应特性,易于海绵的回收和操纵,同时增大比表面积,而纳米TiO_2具有较高的比表面积和表面静电荷,还具有光催化降解染料的功能。对于不同的油/有机溶剂-水混合物和油包水乳液,超疏水海绵表现出优异的油水分离效率(>98.6%)和良好的可重复性,同时显示出优异的光催化降解染料性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂 PDMS(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),EtOAc(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),TiO_2(粒径21 nm,赢创德固赛),Fe_3O_4(粒径20 nm,上海玻尔化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),正己烷(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),二氯甲烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氯仿(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),四氯

化碳（分析纯，国药集团化学试剂有限公司），甲苯（分析纯，国药集团化学试剂有限公司），石油醚（分析纯，上海麦克林生化科技有限公司），丙酮（分析纯，国药集团化学试剂有限公司），苏丹 III（分析纯，上海麦克林生化科技有限公司），尼罗红（质量分数≥98%，众联试剂）。

1.1.2　主要仪器　电子天平（AL204，上海梅特勒-托利多），电热鼓风干燥箱（DHG-9076A，上海精宏），水接触角（water contact angle，WCA）测量仪（DSA100，德国 KRUSS），超纯水仪（UPH-I-10T，优普），超声波清洗器（KQ3200B，昆山市超声仪器），紫外可见光分光光度器（UV2550，岛津），台式高速离心机（H1650-W，湖南湘仪），磁力搅拌器（GG329/-85-1，优普），傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR，Nexus470，美国尼高力仪器），正立金相显微镜（BX60，奥林巴斯株式会社），台式扫描电子显微镜（TM4000，日本日立），黑光灯（20 W，尚吉光）。

1.2　方　法

1.2.1　PDMS 接枝 Fe_3O_4 粒子的制备　将 0.1 g 的 PDMS 溶解在 20 mL 乙酸乙酯中，用磁力搅拌器搅拌 15 min。将 1 g Fe_3O_4 与 PDMS 溶液混合，在室温下进一步搅拌，直至溶剂完全蒸发。然后将所得混合物均匀溶解在乙酸乙酯中，并以 1 000 r/min 离心 10 min，以除去未反应的 PDMS。重复离心操作至少 5 次，以确保剩余的 PDMS 被完全去除，最后获得 PDMS 接枝的 Fe_3O_4 粉末（标记为 Fe_3O_4@PDMS）。

1.2.2　PDMS 接枝 TiO_2 粒子的制备　将 0.1 g 的 PDMS 溶解在 20 mL 乙酸乙酯中，并以磁力搅拌 15 min。将 0.015 g P25 纳米粒子（nanopartieles，NPs）溶解在该溶液中，磁力搅拌 120 min。将该溶剂在常温下蒸发 24 h，再把该溶液放到紫外光［(5.0±0.6) mW·cm^{-2}］下进行接枝反应，最后形成稳定的超疏水光催化剂溶液。

1.2.3　涂层海绵的制备　将 0.15 g 的 Fe_3O_4@PDMS 溶解在 20 mL 乙酸乙酯中，超声处理 10 min，得到均匀的悬浮液，在上述悬浮液中加入 0.1 g PDMS 及其相应的固化剂，超声 10 min，获得均匀的涂层悬浮液。将海绵（2.5 cm × 2.5 cm × 2.5 cm）浸入该悬浮液中 20 min，然后将该海绵放于 60 ℃的烘箱中干燥 6 h。再次重复浸渍和干燥过程，得到磁响应超疏水海绵。然后，将超疏水光催化剂溶液均匀喷涂于该海绵上，再将整个样品置于 60 ℃的烘箱中干燥 6 h。

1.2.4　超疏水海绵的制备　超疏水 P25@Fe_3O_4@PDMS 海绵的制备过程如图 1 所示，分别将 0.01，0.05、0.10、0.50、1.00 g PDMS 均匀溶解在 20 mL 的乙酸乙酯中，超声 10 min 后将海绵浸没在上述溶液中，再超声 10 min 后取出干燥，确定 PDMS/EtOAc 的最佳比例。确定了 PDMS/EtOAc 的最佳比例后，分别称取 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g 的 Fe_3O_4@PDMS，均匀溶解在 PDMS/EtOAc 溶液中，超声 10 min。再将干净的纯海绵浸入其中，超声 10 min 后取出干燥，确定 Fe_3O_4@PDMS/PDMS 的最佳比例（比例关系简称 B/P）。确定了 PDMS/EtOAc 和 B/P 的最佳比例后，分别以 P25@PDMS 为 0.5×10^{-2}、1.0×10^{-2}、1.5×10^{-2}、2.0×10^{-2}、2.5×10^{-2} 的比例将 P25 NPs 均匀溶解于 PDMS/EtOAc 溶液中，磁力搅拌 120 min。让溶剂自然蒸发一部分后，再将其放于紫外光［(5.0 ± 0.6) mW·cm^{-2}］下进行接枝反应，反应完后补充溶剂，形成稳定的超疏水光催化剂溶液。然后将该溶液均匀喷涂在 Fe_3O_4@PDMS 海绵上并干燥，获得超疏水 P25@Fe_3O_4@PDMS 海绵。

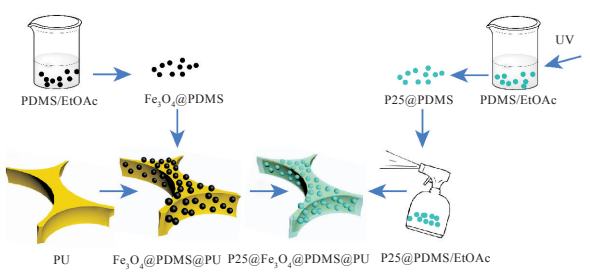


图 1　超疏水海绵的制备过程

Fig. 1　Preparation process of superhydrophobic sponge

1.2.5　油水分离实验　为了评价制备的超疏水 P25@Fe_3O_4@PDMS 海绵的油/水分离性能，分别量取 10 mL 3 种重油（二氯甲烷、氯仿、四氯化碳）与 10 mL 水混合，将该混合溶液倒入油水分离装置中。记录分离前后水的质量，按照式（1）计算分离效率：

$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

其中：η（%）表示不混相油水混合物的分离效率，m_0 和 m_1 分别表示分离前和分离后的水的质量。超疏水海绵的通量计算式（2）如下：

$$\Phi_O = \frac{V}{At} \tag{2}$$

其中 V、A 和 t 分别代表通过超疏水海绵表面油的体积、玻璃管管口面积、分离的时间。

1.2.6　油吸附实验　将超疏水 P25@Fe_3O_4@PDMS 海绵置于盛有有机溶剂的烧杯中进行吸附实验。

将该海绵置于盛有有机溶剂的烧杯中，2 min后达到饱和状态。称取海绵吸附前后的质量。吸附容量Q_m的计算公式如下：

$$Q_m = \frac{m_3 - m_2}{m_2} \tag{3}$$

其中：Q_m是吸附容量，m_2和m_3分别是吸附前和吸附后的超疏水海绵的质量。

1.2.7 *油包水乳液分离实验* 称取32 mL的正己烷与8 mL的水混合搅拌10 min，加入0.4 mL的吐温-80，在300 r/min的转速下搅拌12 h，生成乳白色溶液，即油包水乳液。将4 mL的油包水乳液和超疏水海绵（1 cm×1 cm×1 cm）放入玻璃螺口样品瓶中，静置24 h。

1.2.8 *光催化实验* 通过将喷有P25 NPs超疏水海绵放于光反应瓶中，倒入1 mg/L的尼罗红溶液15 mL。在紫外线[365 nm，(5.0±0.6) mW·cm^{-2}]的照射下观察溶液颜色的变化，每1 h通过紫外分光光度计测量尼罗红含量。

2 结果与讨论

2.1 超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵的接触角表征

要获得超疏水的海绵，跟PDMS、Fe_3O_4@PDMS、P25@PDMS的比例密切相关。为确定最合适的PDMS与乙酸乙酯（EtOAc）比例关系，对不同PDMS/EtOAc比例浸泡的海绵分别测量接触角。结果显示m(PDMS)/V(EtOAc)为5 g/L时[图2(a)]，有最大的WCA。PDMS含量过高时，会影响海绵表面的粗糙结构，更倾向表现为PDMS固化为薄膜时的WCA。当PDMS的含量较低时，由于基底材料的亲水性，导致其接触角比较小。

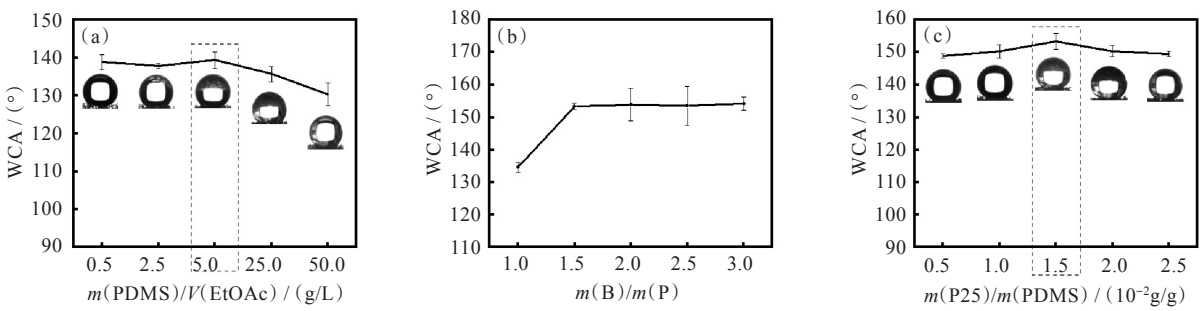


图2 EtOAc和PDMS比例(a)、改性Fe_3O_4与PDMS比例(b)、P25@PDMS比例(c)对WCA的影响

Fig. 2 Impact the proportion of EtOAc and PDMS (a), the ratio of modified Fe_3O_4 to PDMS (b) and the ratio of P25@PDMS (c) on the WCA

对采用最佳配比PDMS/EtOAc为溶剂，负载不同Fe_3O_4@PDMS比例的海绵测量接触角。如图2(b)所示，海绵的WCA随B/P比例的增大而逐渐升高，之后趋于稳定。所以B/P的最佳比例为1.5。Fe_3O_4@PDMS过多会影响海绵孔径，对吸附实验有所影响，Fe_3O_4@PDMS过少会影响磁力操控海绵。

对不同P25@PDMS加入比例的Fe_3O_4@PDMS@PU海绵（即超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵）测量WCA。测量结果表明，当P25@PDMS含量为1.5×10^{-2} g/g时，获得最大的接触角[图2(c)]。

2.2 Fe_3O_4@PDMS、P25@PDMS粒子形态和化学成分表征

Fe_3O_4纳米颗粒接枝PDMS分子后，具有优异的超疏水性。如图3(a,b)所示，水滴滴在原始的Fe_3O_4粉末上，水滴变坍塌[图3(a)]，而在Fe_3O_4@PDMS粉末上保持近乎完美的球形[图3(b)]，证明了其超疏水性的实现。图3(e)为PDMS、纯Fe_3O_4和Fe_3O_4@PDMS颗粒的FTIR光谱。在Fe_3O_4@PDMS粒子的曲线上，除Fe—O键在568 cm^{-1}处的振动峰外，还明显出现了1 080 cm^{-1}和1 365 cm^{-1}这两个特征峰，分别属于PDMS分子的Si—O键和C—H键的振动。充分证明了PDMS在Fe_3O_4上接枝成功。类似的表征技术也用于研究与PDMS接枝前后的P25颗粒。如图3(c,d)所示，水滴滴在P25粉末上变得坍塌，而在P25@PDMS粉末上保持球形，证明了超疏水性的实现。图3(f)为PDMS、纯P25和P25@PDMS颗粒的FTIR光谱。P25颗粒的—OH基团的拉伸振动在3 385 cm^{-1}处被发现。—CH_3基团的对称弯曲分别在2 963 cm^{-1}和1 262 cm^{-1}处被发现，PDMS的Si—O基团的不对称拉伸振动分别在1 097 cm^{-1}和802 cm^{-1}处被发现。这些结果同样证明了PDMS在P25上接枝成功。PDMS与无机颗粒的接枝机理可以阐明如下：Fe_3O_4/P25表面的水分子与PDMS发生反应，PDMS进一步水解形成硅醇基团，硅醇基团缩合在Fe_3O_4/P25表面上，最终形成Fe_3O_4的Fe—O—Si键和P25的Si—O—Ti键，PDMS链成功接枝到颗粒表面。

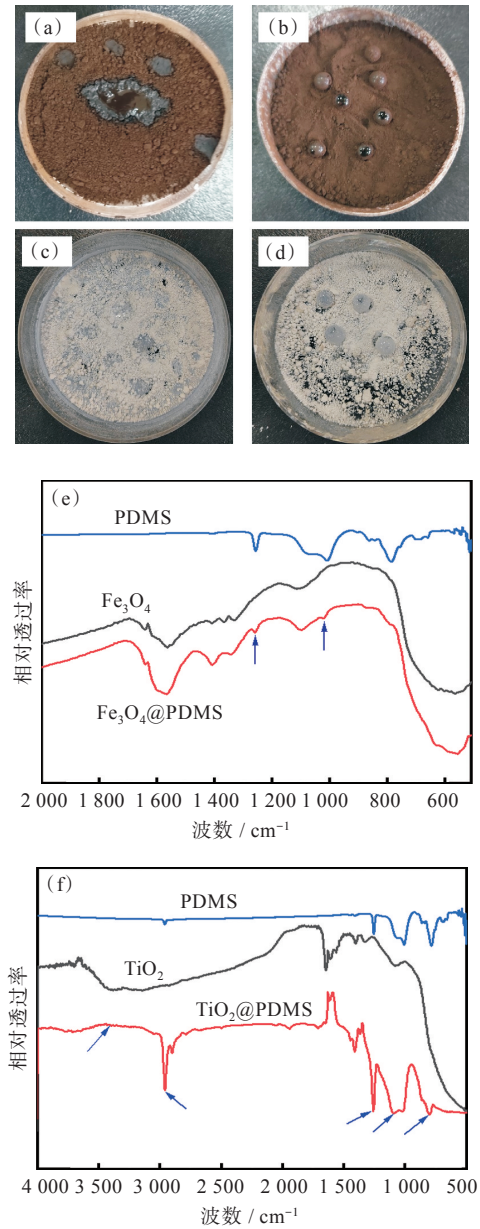


图3　水滴滴在纯Fe_3O_4和Fe_3O_4@PDMS粉末上(a,b)和滴在纯P25和P25@PDMS粉末上(c,d)的照片；PDMS、纯Fe_3O_4和Fe_3O_4@PDMS粉末(e)与纯P25、P25@PDMS粉末(f)的红外光谱图

Fig. 3　Photos of drops of water on pure Fe_3O_4 and Fe_3O_4@PDMS powder (a,b) and on pure P25 and P25@PDMS powder (c,d); FTIR of PDMS, pure Fe_3O_4 and Fe_3O_4@PDMS powders (e) and pure P25, P25@PDMS powder (f)

2.3　超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵成分及形貌表征

如图4所示，改性后的超疏水海绵的表面形态和润湿行为发生了很大变化。纯海绵骨架具有光滑结构[图4(a,d)]，而涂层海绵的粗糙度明显较高[图4(b,e,c,f)]。高倍率图像表明，涂层均匀地分散在海绵骨架上[图4(e,f)]。Fe_3O_4@PDMS沉积在海绵上时，可以从海绵骨架上清楚地观察到Fe_3O_4@PDMS纳米颗粒[图4(b,e)]。当把P25@PDMS溶液喷涂到Fe_3O_4@PDMS海绵上时，其SEM图Fe_3O_4@PDMS海绵基本一样，但在其表面表可以观察到更细小的白色纳米颗粒，由此可以证明该纳米颗粒为P25@PDMS，并成功沉积在海绵上[图4(c,f)]。此外，由于Fe_3O_4的沉积，涂层海绵可以通过施加磁场实现方便的控制。由于制备的Fe_3O_4@PDMS和P25@PDMS实现了超疏水性，这些粉末可以在PDMS溶液中均匀分散，形成均匀的涂层悬浮液。如图4(g)所示，纯海绵的接触角为95°，海绵改性后，接触角达到了159°，水滴保持完美的球形，表明其超疏水性[图4(h,k)]，水滴很容易被薄纸吸收[图4(l)]；同时海绵对重油具有超亲油性，当二氯甲烷滴到改性海绵上时，瞬间被吸收[图4(i)]。由图4(j)可以看出，当改性海绵被外力压缩到与水滴接触时，它仍然不能下落，说明水滴与改性海绵的附着力很低。改性海绵的内部也实现了优异的超疏水性[图4(m)]。以上结果证明，制备的海绵具备优异的超疏水性。由于Fe_3O_4@PDMS颗粒的存在，涂层海绵在磁铁的吸引下快速移动[图4(n)]。

图5为超疏水海绵、Fe_3O_4和P25的XRD表征，在2θ=22.5°附近发现较宽的衍射峰，这对应于PDMS分子中的Si—O—Si键，在2θ=30.16°、35.52°、43.17°、57.09°和62.70°出现了Fe_3O_4的特征峰(图5中的蓝色线)；在2θ=25.30°、37.80°、48.0°和54.0°出现了TiO_2的特征峰(图5中的红色线)，说明PDMS、Fe_3O_4和TiO_2成功负载在超疏水海绵表面上。综上，超疏水海绵制备成功。

2.4　超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵的油水及乳液分离性能

2.4.1　油水分离测试　通过超疏水海绵对有机溶剂的分离效果评价了其自身的分离性能。图6展示了超疏水海绵对于二氯甲烷/水的分离过程。二氯甲烷与用甲基橙染色的水1∶1的体积比混合，倒入油水分离装置中，重力驱动下，一部分二氯甲烷流入下方的烧杯中，另一部分被海绵吸收。海绵的超疏水性导致水被阻隔在海绵的上方。结果表明，超疏水海绵可以有效地进行油水分离。从图7(a)可以看出，超疏水海绵对3种重油(二氯甲烷、氯仿、四氯化碳)的分离效率均大于98.6%。通过8次循环后，分离效率基本保持在98%以上[图7(b)]。这验证了超疏水海绵的稳定性。

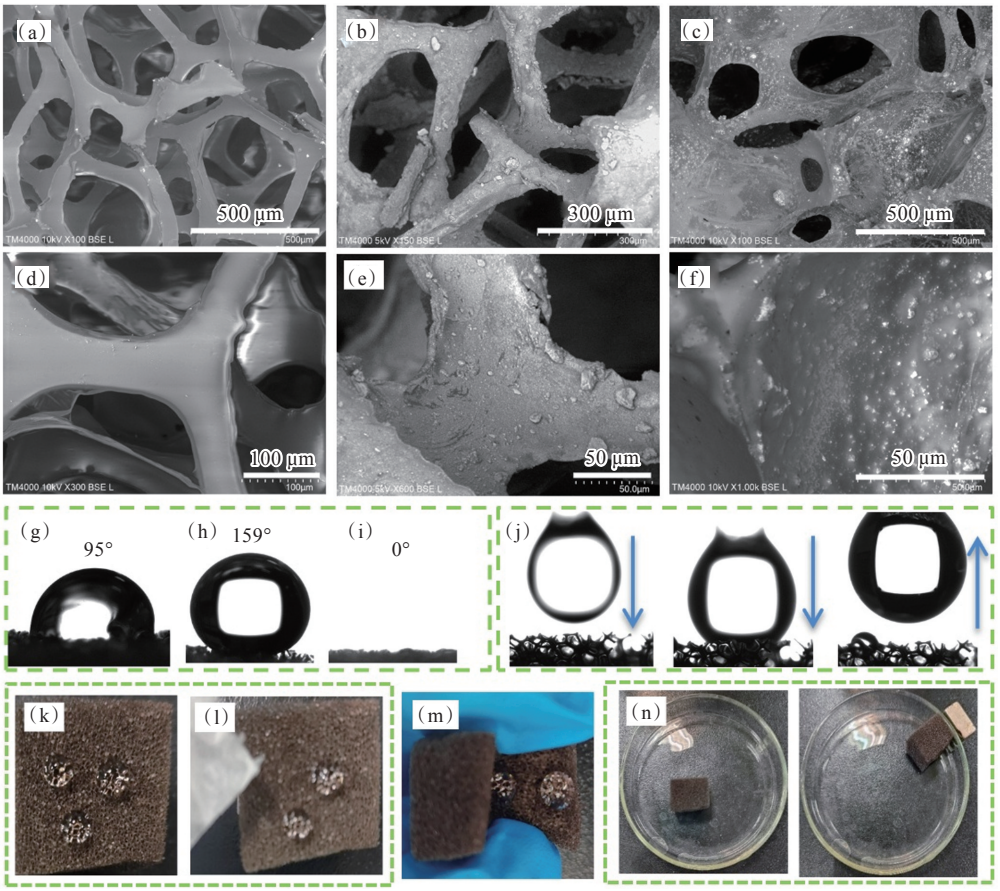


图4 SEM图:(a,d)纯海绵,(b,e)Fe_3O_4@PDMS海绵,(c,f)P25@Fe_3O_4@PDMS海绵;接触角图:(g)纯海绵,(h)P25@Fe_3O_4@PDMS海绵,(i)二氯甲烷在改性海绵上的接触角,(j)改性海绵与水滴之间的接触过程(即使改性海绵变形,水滴也很难掉下来),(k,l)水滴在改性海绵上静止不动(薄纸可以很容易地吸收表面的水滴而不会任何滞留),(m)改性海绵在内部表面实现超疏水性,(n)改性海绵的磁性行为(在磁铁的吸引下很容易移动)

Fig. 4 SEM images: (a,d) pure sponge, (b,e) Fe_3O_4@PDMS sponge, (c,f) P25@Fe_3O_4@PDMS sponge; Contact angle diagram: (g) pure sponge, (h) P25@Fe_3O_4@PDMS sponge, (i) Contact angle of dichloromethane on modified sponge; (j) The contact process between the modified sponge and the water droplets (Even if the modified sponge is deformed, the water droplets are difficult to fall off), (k,l) The picture shows water droplets standing still on the modified sponge (Tissue paper can easily absorb water droplets on the surface without any retention), (m) The modified sponge also achieves superhydrophobicity on the internal surface, (n) The magnetic behavior of the modified sponge (which moves easily when attracted by a magnet)

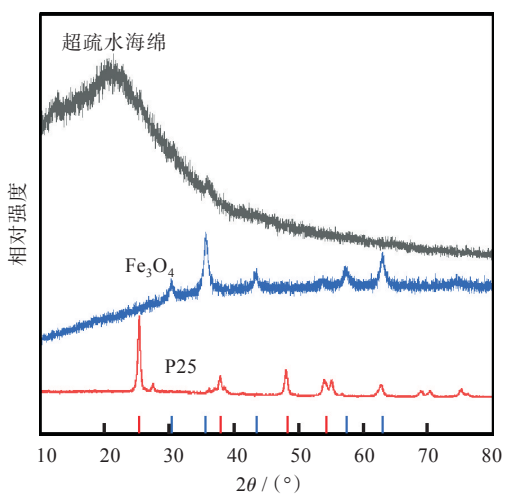


图5 超疏水海绵表面、Fe_3O_4和P25的XRD图

Fig. 5 XRD patterns of superhydrophobic sponge surface, Fe_3O_4 and P25

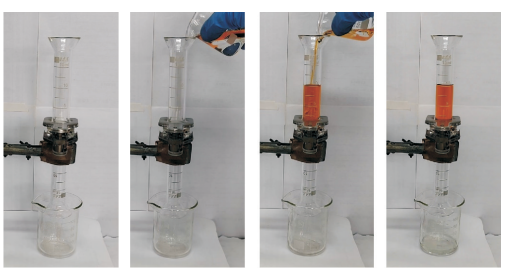


图6 超疏水海绵油水分离过程(二氯甲烷和用甲基橙染色的水)

Fig. 6 Oil-water separation process of superhydrophobic sponge (dichloromethane and water dyed with methyl orange)

2.4.2 吸油能力 超疏水海绵具有较高的孔隙率和优秀的油吸附能力(oil absorption capacity,OAC),在选择性吸附油水混合物方面表现出较大的潜能。如图8(a,b)所示,将超疏水海绵放入含有正

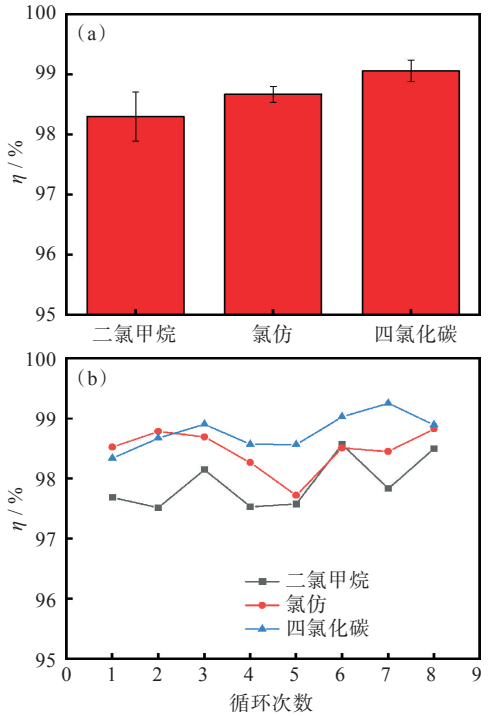


图 7　超疏水海绵对三种重油油水分离：(a)分离效率，(b)循环效率图

Fig. 7　Oil-water separation of three heavy oils by superhydrophobic sponge: (a) separation efficiency, (b) Cycle efficiency diagram

己烷或二氯甲烷(均用苏丹Ⅲ染色)的水溶液中，海绵迅速将油吸收。超疏水海绵对有机溶剂的吸附量在 21.3~56.9 g/g 之间[图 8(c)]。通过循环吸附法对海绵的稳定性进行了评价。超疏水海绵在 10 个吸附循环中，超疏水海绵的吸附能力波动较小，吸附能力略微下降，这种情况可能是由于在下一次循环之前挤压不完全所导致[图 8(d)]。

2.4.3　乳液分离测试　超疏水海绵不仅可以分离油水混合物中存在的轻质油和下沉的重油，还可以有效分离较难分离的乳化油。将 4 mL 的正己烷/水乳液加入样品瓶中，将超疏水海绵浸入其中，静置 24 h 后油包水乳液变得透明。为了进一步证明分离能力，对分离前后的正己烷/水乳液进行了光学显微镜的表征。乳液分离前，在显微镜下观察到大量的油滴分布在水基质中，但在超疏水海绵吸附后观察不到油滴(图 9)，表明超疏水海绵几乎吸附了所有的油滴。

2.5　超疏水 P25@Fe_3O_4@PDMS 海绵的稳定性

2.5.1　超疏水海绵的机械稳定性　超疏水材料的机械稳定性是评判其能否商品化应用的主要因素之一。超疏水海绵维持超疏水性的关键是其表面存在微观结构。为了展现本研究中超疏水海绵的机械稳定性，如图 10(a)所示，将砂纸粘附在 100 g 的砝码上，然后整体置于超疏水海绵面上，前后移动，每匀速移动 10 cm，定义为一个循环。可以看出，超疏水海绵表面有所破损，即使海绵被磨损多达 100 次循环，WCA 仍然大于 150°[图 10(b)]，表明它具有很高的机械耐久性。

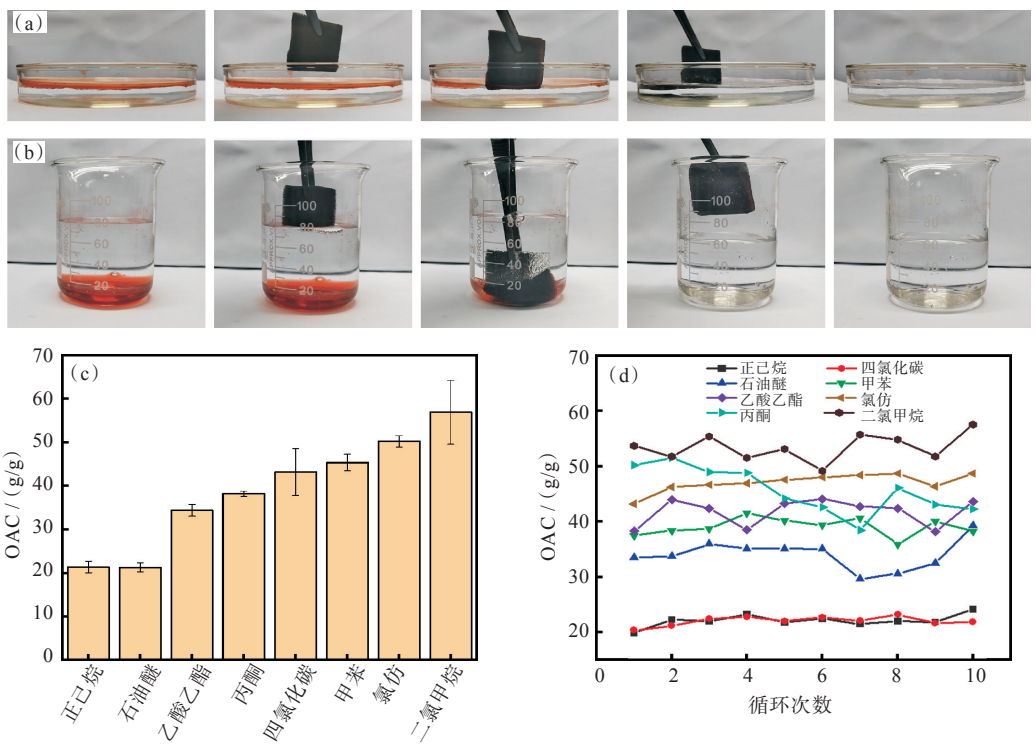


图 8　超疏水海绵吸附正己烷(a)和二氯甲烷(b)的过程；超疏水海绵对各种有机污染物的吸附量(c)和循环实验(d)

Fig. 8　The process of superhydrophobic sponge adsorbing n-hexane (a) and dichloromethane (b); Adsorption capacity of superhydrophobic sponge for various organic pollutants (c) and cyclic experiment (d)

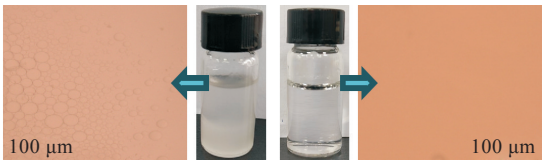


图9 超疏水海绵吸收正己烷/水乳液前后的光学显微镜图像和光学照片

Fig. 9 Optical microscope images and optical photographs before and after absorption of *n*-hexane/water emulsion by a superhydrophobic sponge

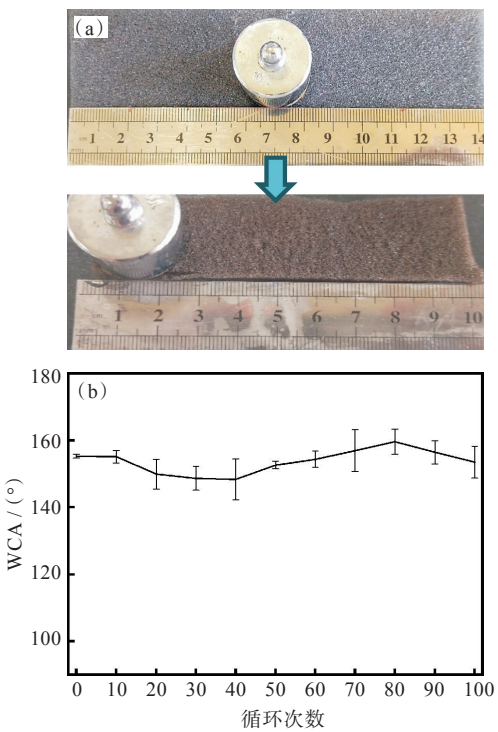


图10 (a)超疏水海绵在施加100 g的载荷下在砂纸上来回摩擦,(b)100次摩擦后的WCA

Fig. 10 (a) The superhydrophobic sponge is rubbed back and forth on the sandpaper under a load of 100 g, (b) WCA after 100 frictions

2.5.2 超疏水海绵的化学稳定性 化学稳定性是评判超润湿吸收材料能否实际应用的关键特征。通过各种实验对超疏水海绵的化学稳定性进行了评价。如图11(a, b, c)所示,碱性液滴(1 mol/L NaOH)、酸液滴(1 mol/L HCl)、NaCl溶液液滴(质量分数3%)均静止在表面,并且保持球形。它还可以承受高温(200 ℃),即使在200 ℃下加热2 h,润湿性也不会改变[图11(d)]。这些都证明了超疏水海绵具有较高的化学稳定性。

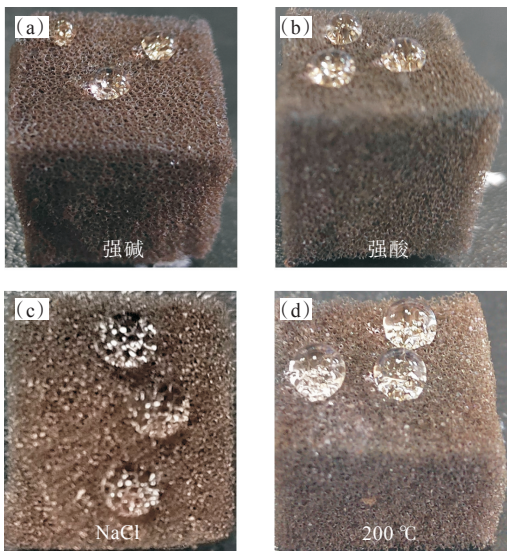


图11 超疏水海绵在(a)强酸,(b)强碱,(c)NaCl溶液,(d)200 ℃下保持球形

Fig. 11 Superhydrophobic sponges remain spherical under (a) strong acid, (b) strong base, (c) NaCl solution, (d) 200 ℃

2.6 超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵的光催化性能

对于经过PDMS修饰的P25 NPs(P25@PDMS),其能保持疏水性的同时,还具有光催化的性能。为了进一步探索超疏水海绵的光催化活性,在紫外光[365 nm,(5.0±0.6) mW·cm^{-2}]照射下,将喷有P25@PDMS的超疏水海绵加入1 mg/L的尼罗红乙醇溶液中,观察溶液颜色的变化,并通过紫外分光光度计测量尼罗红染料分子的浓度大小[图12(a)],另外两组实验分别为加入纯海绵的尼罗红溶液[图12(b)],与不加入任何海绵的尼罗红溶液

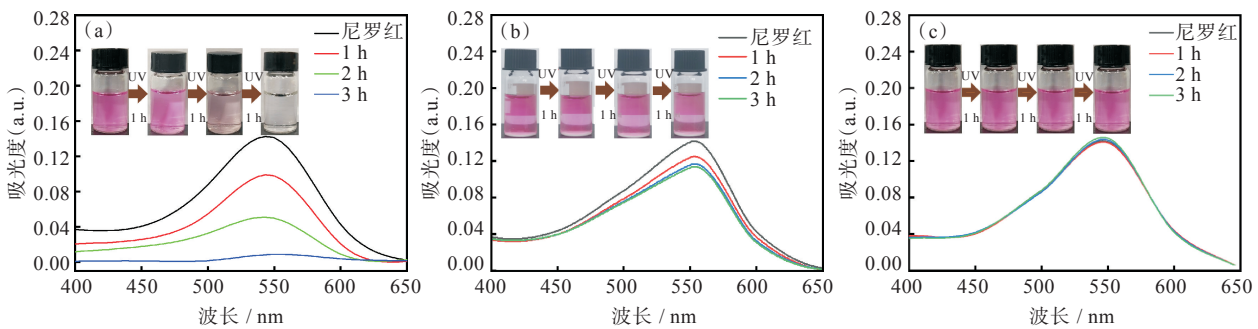


图12 尼罗红溶液加入超疏水海绵(a),纯海绵(b)及空白尼罗红溶液(c)置于紫外光下

Fig. 12 Nile Red solution was added to superhydrophobic sponge (a), pure sponge (b), and (c) blank Nile red solution and placed under ultraviolet light

[图12(c)]作为对照组，经过3 h的照射，含有P25@PDMS超疏水海绵的溶液几乎变为无色，而含有纯海绵的溶液仅轻微变浅，不含有任何海绵的溶液则几乎不变色。证明超疏水P25@Fe_3O_4@PDMS海绵具有明显的光催化性能。

3　结　论

本研究采用浸涂法将功能化的Fe_3O_4@PDMS纳米颗粒和P25@PDMS纳米颗粒用PDMS负载在海绵上，制备了多功能的超疏水海绵。超疏水海绵的WCA高达159°。超疏水海绵对油水混合物的分离效率高于98.6%，对有机溶剂的吸附量高达21.3~56.9 g/g，即使吸附循环10次，超疏水海绵对油水分离效率和对有机溶剂的吸附量仍然没有太大的变化。同时，超疏水海绵还能进行乳液分离，将其浸入正己烷/水乳液中，静置24 h后油包水乳液变得透明。此外，超疏水海绵具有较好的光催化性能，其能够在3 h内将1 mg/L的尼罗红乙醇溶液完全光降解。该超疏水海绵具有良好的机械稳定性和化学稳定性，即使经历高浓度盐水的浸泡、摩擦、极端温度(高温200 ℃)和强酸强碱处理后，该海绵都表现出杰出的超疏水性，具有广泛的应用前景。

参考文献

[1] 安军.如何加强水资源管理促进水资源可持续利用[J].珠江，2019(7)：3-4.

[2] ABUHANTASH F，ABUHASHEESH Y H，HEGAB H M，et al. Hydrophilic，oleophilic and switchable janus mixed matrix membranes for oily wastewater treatment：a review [J]. Journal of Water Process Engineering，2023，56：104310.

[3] WEI Y B，QI H，GONG X，et al. Specially wettable membranes for oil-water separation [J]. Advanced Materials Interfaces，2018，5(23)：1800576.

[4] ADETUNJI A I，OLANIRAN A O. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies：a review [J]. Applied Water Science，2021，11(6)：98.

[5] MCHALE G，ALDERSON A，ARMSTRONG S，et al. Transforming auxetic metamaterials into superhydrophobic surfaces [J]. Small Structures，2024，5(4)：2300458.

[6] 李昊昱.几种超浸润膜材料的设计制备及油水乳液分离性能研究[D].兰州：西北师范大学，2021.

[7] WU D，WANG J N，WU S Z，et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding [J]. Advanced Functional Materials，2011，21(15)：2927-2932.

[8] CHAKRABORTY M，WEIBEL J A，SCHABER J A，et al. The wetting state of water on a rose petal [J]. Advanced Materials Interfaces，2019，6 (17)：1900652.

[9] WANG S T，LIU K S，YAO X，et al. Bioinspired surfaces with superwettability：new insight on theory，design，and applications [J]. Chemical Reviews，2015，115(16)：8230-8293.

[10] WBARTHLOTT C N. Purity of the sacred lotus，or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta，1997，202：1-8.

[11] FENG L，LI S H，LI Y S，et al. Super-hydrophobic surfaces：from natural to artificial [J]. Advanced Materials，2002，14(24)：1857-1860.

[12] 刘超.贝壳基改性超浸润材料的制备及其油水分离性能研究[D].南昌：南昌航空大学，2021.

[13] 邱文莲，贾伟灿，徐都，等.超疏水材料制备及其在油水分离中的应用研究进展[J].材料科学与工程学报，2016，34(3)：508-512.

[14] 景境，刘战剑，张曦光，等.超浸润油水分离膜及其研究进展[J].表面技术，2023，52(2)：172-182.

[15] 侯娜娃.基于改性二氧化硅超疏水/超滑涂层的制备及其性能研究[D].哈尔滨：哈尔滨工程大学，2018.

[16] TIAN Y，SU B，JIANG L. Interfacial material system exhibiting superwettability [J]. Advanced Materials，2014，26(40)：6872-6897.

[17] GUO H R，WANG Y Q，ZHANG H Y，et al. Recent advances and strategies in mechanical stability of superhydrophobic surfaces [J]. Progress in Organic Coatings，2024，194：108595.

[18] HOUNGKAMHANG N，CHAISAWAT P，JOKSATHIT W，et al. Enhancement of bacterial anti-adhesion properties on robust PDMS micro-structure using a simple flame treatment method [J]. Nanomaterials，2022，12(3)：557.

本文编辑：张　瑞