

超疏水表面的制备及其在含油废水处理中的应用 ——一个物理化学综合创新实验

戴春爱¹, 韩永生^{1,2}, 颜鲁婷¹, 李振^{3,*}, 曹莹泽^{4,*}

¹ 北京交通大学物理科学与工程学院, 北京 100044

² 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

³ 中国航天科技创新研究院, 北京 100088

⁴ 中国空间技术研究院, 北京 100094

摘要: 以较前沿的科研成果为基础设计了一个物理化学综合创新实验。通过该实验, 学生不仅可以了解油污染水环境问题, 加深对润湿性一般理论的理解, 还可以掌握超疏水材料的制备、接触角表征以及超疏水/超亲油材料对含油废水进行处理的操作和方法。实验融入了较多的课程思政元素, 通过引导学生利用课堂学习的表面化学理论知识解决含油废水处理问题, 培养学生的社会责任感、专业自豪感、严谨的科学思维 and 创新能力。

关键词: 超疏水表面; 含油废水处理; 综合创新实验; 课程思政
中图分类号: G64; O6

Preparation of Superhydrophobic Surfaces and Their Application in Oily Wastewater Treatment: Design of a Comprehensive Physical Chemistry Innovation Experiment

Chunai Dai¹, Yongsheng Han^{1,2}, Luting Yan¹, Zhen Li^{3,*}, Yingze Cao^{4,*}

¹ School of Physical Science and Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China.

² School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China.

³ China Academy of Aerospace Science and Innovation, Beijing 100088, China.

⁴ China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China.

Abstract: A comprehensive physical chemistry innovation experiment has been designed, drawing on cutting-edge scientific research. Specifically, it focuses on the preparation of superhydrophobic surfaces and their application in oily wastewater treatment. Through this experiment, students gain an understanding of oil pollution in water and delve into the general theory of wettability. Moreover, they acquire hands-on experience in preparing superhydrophobic materials, characterizing contact angles, and using superhydrophobic/superoleophilic materials for basic oily wastewater treatment procedures. Additionally, this experiment is enriched with various ideological and political elements. By applying theoretical knowledge from their physical or surface chemistry courses, students address the environmental pollution associated with oily wastewater pollution, which fosters a heightened sense of social responsibility, professional pride, rigorous scientific thinking, and innovation.

Key Words: Superhydrophobic surface; Oily wastewater treatment; Comprehensive innovation experiment; Course ideology and politics

收稿: 2023-07-27; 录用: 2023-08-15; 网络发表: 2023-08-28

*通讯作者, Emails: chemlizhen@gmail.com (李振); caoyingze@163.com (曹莹泽)

基金资助: 北京交通大学教育教学改革与建设项目(134001187522, LX20230188)

频繁的海上漏油事件和来自工业及生活含油废水的排放严重影响了自然环境和人类健康。借助物理化学、表面化学理论制备的特殊润湿性表面实现油水混合物有效分离,已成为当前科学研究的热点^[1,2]。材料表面的润湿性与其表面微观结构和化学组成密切相关,通过表面微观结构和化学组成的共同作用,可以得到特殊润湿性表面,如超疏水、超疏油、超亲水、超亲油等表面。特殊润湿性表面在防腐防污、防结冰、生物医药、能量储存等方面也有着广阔的应用前景^[3,4]。

1 实验设计思路

将科学研究与本科实验教学相结合是实验教学改革的重要手段之一,对教师教学水平的提升和学生综合素质的培养十分有效。表1为超疏水表面的制备及其在含油废水处理中的应用的实验教学设计思路^[5-8],实验从引导学生关心身边实际环境问题出发,培养当代大学生的社会责任感;通过具体操作实施,培养大学生利用所学专业知识和解决实际问题的实践能力和探索能力。实验各环节有机结合,较好地培养学生的创新思维,全面提升其综合素质。同时,本实验的趣味性较强,更有助于达成培养“发现问题-提出方案-实验设计-材料制备-性能评价-实际应用-前沿探索”综合能力的培养目标^[9,10]。实验约6学时,可面向应用化学、化学工程、环境工程或材料化学等相关专业的三、四年级大学本科生开设。

表1 实验教学设计思路^[11]

教学目标	实验预习	实验操作	实验报告
知识目标	(1) 水体油污染的来源、分类、危害及治理方法等 (2) 超疏水表面的制备原理及方法 (3) 表面张力、表面能、接触角、Young's方程、Young-Laplace方程 (4) OCA20视频光学接触角测量仪基本原理和算法	(1) 超疏水表面的制备原理及实验操作 (2) 接触角的测量原理及操作 (3) 图像及数据处理软件的原理及操作 (4) 含油废水处理实验装置的搭建和使用	实验报告撰写
能力目标	文献查阅、理论联系实际、发现问题、思考-解决问题、自主学习、综合创新	实验操作、仪器使用、数据处理与分析、软件使用、装置设计、创新、发现-思考-解决问题	数据分析、归纳总结
思政目标	环保意识、社会责任感、专业素养、专业自豪感、学科交叉	安全教育、守时、团结协作、严谨、实事求是、节能环保意识、实践、创新、坚持	实事求是、学术道德

2 实验过程

2.1 实验目的

- (1) 能够说明固液界面润湿作用的相关知识。
- (2) 能够说明接触角和Young's方程,并解释相关实验现象。
- (3) 能够完成超疏水表面的制备。
- (4) 能够说明视频光学接触角测量仪(德国Dataphysics OCA20)的原理并完成测量操作。
- (5) 能够说明水体油污染的危害,说明表面化学在处理油污染水体中的重要意义。

2.2 实验原理

润湿性是液体与固体表面接触的重要特征之一,可通过液滴在固体表面上的接触角(θ)进行表征。接触角是指当系统达平衡时,在气、液、固三相交界处作气液界面的切线,此切线与固液界面的夹角。通常认为,当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时,固体表面具有亲液性;当 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时,固体表面具有疏液性;当 $\theta < 10^\circ$ 时,固体表面具有超亲液性;当 $\theta > 150^\circ$ 时,固体表面具有超疏液性。其中,超亲、超疏液性统称为特殊润湿性。Young's方程是描述理想固体表面固气、固液、液气界面张力 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 与接触角 θ 之间的关系式,亦称润湿方程,表达式为:

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

如图1所示, 方程(1)可以解释为三相接触点处的力的平衡^[12,13]。

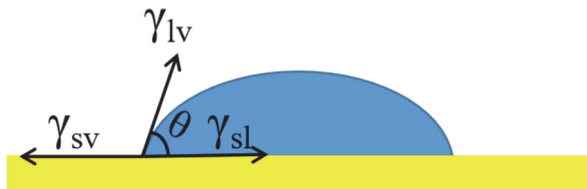
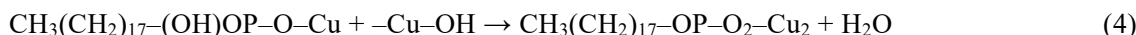
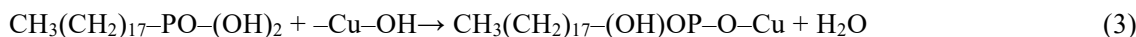


图1 液滴以接触角 θ 落在固体表面上的模型

固体表面润湿性与其表面的微观结构和化学组成有关, 通过表面一定粗糙度的微观结构和化学组成的共同作用, 可以得到具有特殊润湿性的超疏水、超疏油、超亲水、超亲油等表面。本实验通过碱腐蚀铜网使其表面被氧化形成一层微/纳米 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的粗糙表面, 然后通过正十八烷基磷酸(ODPA)与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应, 在粗糙表面产生疏水的长烷基链, 最终形成超疏水/超亲油的特殊润湿性表面, 具体反应原理如下^[14]:



使用OCA20 machine (Data-Physics, Germany)接触角测量仪座滴法测量静态接触角。测量原理为外形图像分析法, 即将液滴滴于固体样品表面, 通过显微镜镜头与相机获得液滴的外形图像, 再运用数字图像处理 and Young-Laplace 方程算法计算图像中的液滴的接触角。

实验采用具有超疏水/超亲油的特殊润湿性铜网实现油水混合物的有效分离。

2.3 实验试剂、材料和仪器

试剂和材料: 400目铜网, 无水乙醇, 氢氧化钠(NaOH), 过二硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99.99%), 正十八烷基磷酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$, ODPA), 四氢呋喃(THF), 1,2-二氯乙烷, 苏丹III, 亚甲基蓝, 四氯化碳, 所有试剂均为分析纯。

仪器: 电子天平, 超声波清洗仪, OCA20 machine (Data-Physics, Germany)接触角测量仪, 含油废水处理装置(自组装)。

2.4 实验步骤

2.4.1 铜网的预清洁

剪一块尺寸约为4 cm × 4 cm的400目平整铜网, 将其放入盛有100 mL蒸馏水的烧杯中, 再将烧杯放入超声波清洗机中超声清洗, 5 min后取出铜网, 室温晾干。再另取一洁净烧杯, 倒入50 mL无水乙醇, 将铜网放入其中, 将该烧杯放入超声清洗机中继续超声清洗, 5 min后取出, 室温下晾干, 得到洁净铜网。

2.4.2 铜网的碱腐蚀

配制200 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ - $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的碱溶液, 在室温下将预清洁的铜网垂直置于碱溶液中浸泡, 30 min后将碱氧化腐蚀的铜网取出并用去离子水洗涤, 在室温下晾干。

2.4.3 ODPA修饰碱腐蚀铜网

以ODPA为溶质, THF为溶剂, 配制50 mL浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的ODPA/THF溶液。将碱腐蚀铜网浸入ODPA/THF溶液1-2 s, 然后将其取出并在室温下晾干。

2.4.4 润湿性表征(接触角的测量)

使用接触角测量仪分别测量经过预清洁的铜网, 碱溶液氧化腐蚀的铜网和用ODPA修饰的碱腐蚀铜网的水和油(1,2-二氯乙烷)接触角, 对比分析三者的接触角数值差异。

2.4.5 含油废水处理实验

含油废水处理实验部件和装置如图2所示, (a)为钢圈, 硅胶垫, 空心玻璃管, 夹具等部件, (b)为使用夹具将ODPA修饰的碱腐蚀铜网固定于两个玻璃管间, 自组装后的含油废水处理装置。

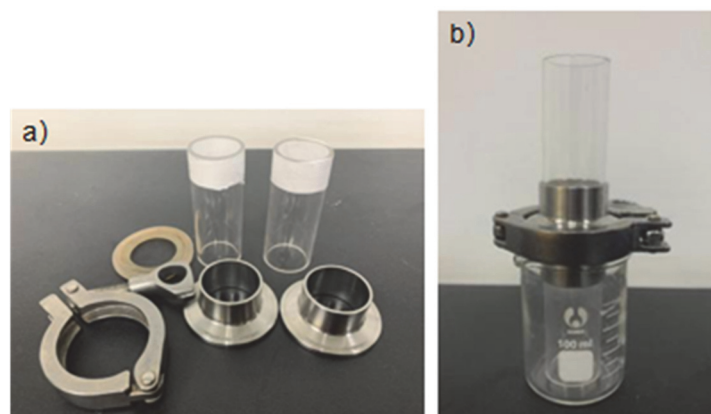


图2 含油废水处理装置

(a) 组装前的钢圈钢夹, 硅胶垫和玻璃管; (b) 组装后的装置

为便于观察含油废水处理结果, 本实验将含油废水染色。准备40 mL蒸馏水, 用洁净玻璃棒蘸取微量亚甲基蓝将蒸馏水染为蓝色, 以40 mL四氯化碳有机溶剂作为油的模型物, 用另一洁净玻璃棒蘸取微量苏丹III染为红色, 将两者混合得到含油废水模型。将含油废水从图3b装置玻璃管上方缓慢倒入, 观察ODPA修饰的碱腐蚀铜网的含油废水处理能力。

2.5 实验结果与讨论

2.5.1 超疏水表面的制备

铜网, 碱腐蚀铜网, ODPA修饰的碱腐蚀铜网的外观照片如图3所示。可以看到, 原始的铜网为棕黄色, 碱腐蚀后铜网表面被 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 覆盖, 呈现出均匀的天蓝色。ODPA/THF溶液无色, ODPA修饰之后的形态、颜色和修饰前的基本一致。

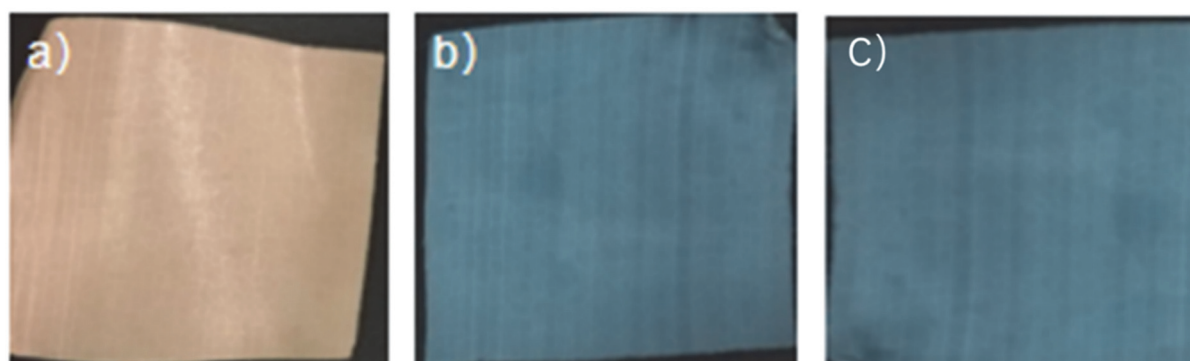


图3 外观图

(a) 铜网; (b) 碱腐蚀铜网; (c) ODPA修饰的碱腐蚀铜网

2.5.2 润湿性测试

铜网, 碱腐蚀铜网, ODPA修饰的碱腐蚀铜网的水接触角测量图如图4所示。经软件计算, 原始铜网的水接触角 θ 为 108.34° , $90^\circ < \theta < 150^\circ$, 铜网表现为一般疏水性; 碱腐蚀铜网上的水滴很快铺展

并渗透不见, 水接触角 $\theta = 0^\circ$, 表现为超亲水性; ODP A修饰后的碱腐蚀铜网的水接触角为 $\theta = 153.01^\circ > 150^\circ$, 表现为超疏水性。

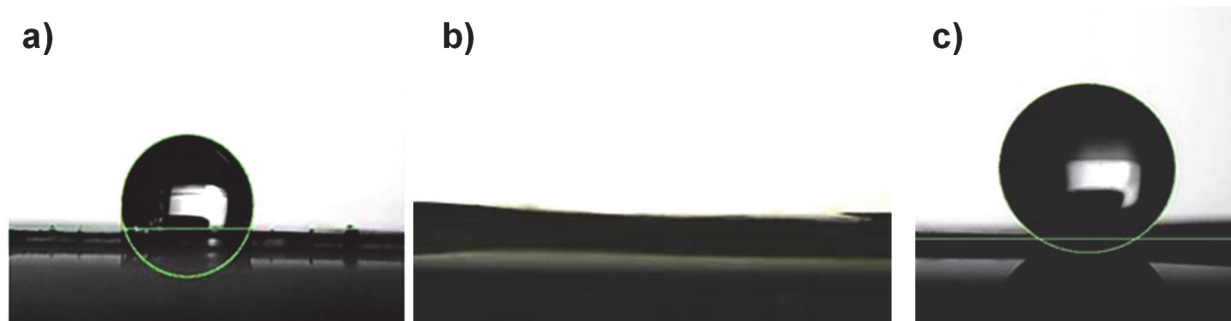


图4 水(3 μL)接触角测量图

(a) 铜网($\theta = 108.34^\circ$); (b) 碱腐蚀铜网($\theta = 0^\circ$); (c) ODP A修饰的碱腐蚀铜网($\theta = 153.01^\circ$)

铜网, 碱腐蚀铜网, ODP A修饰的碱腐蚀铜网的油接触角测量图如图5所示, 原始铜网油接触角为 22.21° , 表现为一般亲油性; 碱腐蚀铜网和ODP A修饰的碱腐蚀铜网的油接触角均为 0° , 表现为超亲油性。图6d则具体展示了ODP A修饰的碱腐蚀铜网的油接触角测量过程, 将1,2-二氯乙烷滴于ODP A修饰的碱腐蚀铜网表面, 1,2-二氯乙烷迅速在表面铺展开渗透。

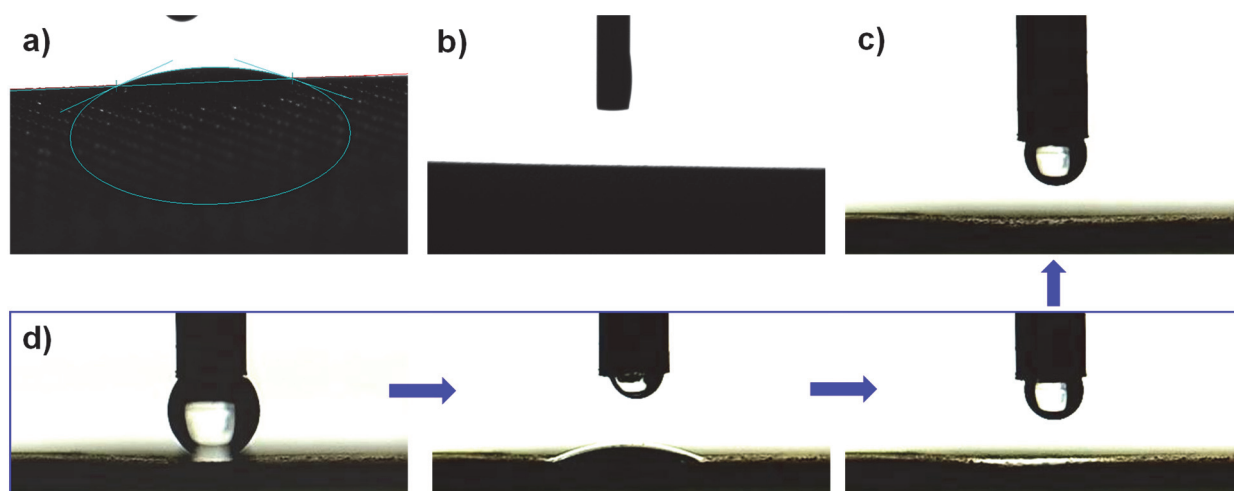


图5 油(1,2-二氯乙烷, 3 μL)接触角测量图

(a) 铜网($\theta = 22.21^\circ$); (b) 碱腐蚀铜网($\theta = 0^\circ$); (c) ODP A修饰的碱腐蚀铜网($\theta = 0^\circ$); (d) ODP A修饰的碱腐蚀铜网上的油滴铺展过程

对比分析以上铜网、碱腐蚀铜网、ODP A修饰的碱腐蚀铜网的水油接触角数值, 可以得出结论: 铜网表现为一般疏水/一般亲油性, 碱腐蚀铜网表现为超亲水/超亲油性, ODP A修饰的碱腐蚀铜网则表现为超疏水/超亲油性。ODP A修饰的碱腐蚀铜网具有对水和油完全相反的超疏和超亲性质, 有望实现油水混合物有效分离。

2.5.3 含油废水处理实验

ODP A修饰的碱腐蚀铜网的含油废水处理实验结果如图6所示。将含油废水从分离装置玻璃管上方缓慢倒入, 可以发现, 由于网的超疏水性和超亲油性, 蓝色的水被超疏水表面拦截在了上方的玻璃管内, 而红色的油则透过超亲油表面流入玻璃管下方的烧杯中, 蓝色水溶液中未见任何红色, 由

此说明, ODPA修饰的碱腐蚀铜网具有的超疏水/超亲油特殊润湿性使其具有良好的含油废水处理能力。

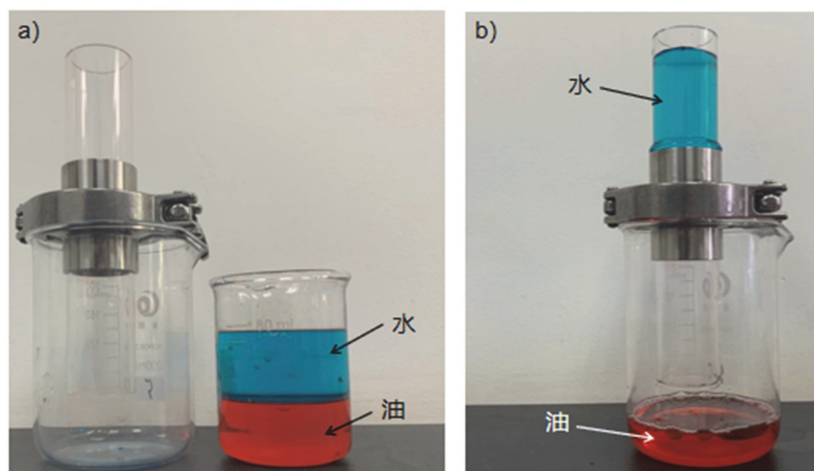


图6 ODPA修饰的碱腐蚀铜网进行油水混合物分离处理

(a) 油水分离前; (b) 油水分离后

2.6 实验注意事项

四氢呋喃(THF)是重要的有机合成原料和性能优良的中等极性非质子溶剂, 是一类杂环有机化合物, 也是一种环状醚, 在常温常压下粘稠度较小、具有类似乙醚的气味, 因此ODPA修饰实验需要在通风橱里进行, 操作时要注意做好安全防护。

2.7 思考题(实验拓展)

本实验较好地激发了学生对于特殊润湿性表面的学习兴趣, 在此基础上, 设置实验拓展题1: 超疏水等特殊润湿性表面在能源、环境方面还有哪些应用? 进一步引导学生利用所学知识解决实际问题, 并树立绿色化学思维和可持续发展理念。

本实验中的ODPA修饰的碱腐蚀铜网是超疏水/超亲油表面, 能选择性地将从油水混合物中分离, 是一种“除油型”的油水分隔膜。实际上, 本实验中的具有超亲水/超亲油性质的碱腐蚀铜网, 经深入研究发现, 具有超亲水/水下超疏油的性质, 经一定设计和操作, 能选择性地将从油水混合物中分离, 这是另一类“除水型”的油水分隔膜^[15], 因此, 设置实验拓展题2: 除超疏水/超亲油表面外, 还有哪些特殊润湿性表面可应用于含油废水处理? 进一步激发学生的科研兴趣和深入探究精神。

3 实验特色

3.1 传统与现代结合, 综合设计性强

本实验理论基础属于物理化学、表面化学的范畴; 实验步骤涉及到传统化学方法, 如溶液的配制、铜网基底的预处理、碱腐蚀实验、ODPA修饰等等, 这些步骤用到称量天平、量筒、超声清洗器具等, 基础性强; 之后为材料的润湿性测试, 涉及接触角表征方法原理、Young-Laplace方程等, 可以使学生进一步理解基础知识和理论; 含油废水处理实验一方面采用装置自组装, 可以培养学生的动手能力, 还易于引发学生自主思考设计。因此, 本实验综合性设计性强。

3.2 节能, 高效, 绿色

本实验将超疏水材料制备用于含油废水处理实验, ODPA使用量很少, 与被氧化的铜网反应也非常迅速, 且制得的超疏水铜网可以重复进行油水分离实验。因此, 本实验具有节能、高效、绿色的

特点。

3.3 有效融入思政教育

可以引导学生关注含油废水污染问题,培养学生学以致用能力,增强社会责任感和环保意识,促进绿色理念的树立。用身边的科研吸引学生的课堂注意力,有助于激发学生的兴趣,增强专业自豪感以及科研兴趣。立足实验操作环节,可以提高学生的安全意识,培养了学生的科学态度和创新精神。

4 结语

该实验突出了传统与现代的结合,基础性与先进性的结合,也体现了科技创新和教学改革成果。通过该实验,学生既能体会课本上的内容,也能深入理解知识点,学会自主思考和创新,因此本创新实验有助于实现课程育人功能。

参 考 文 献

- [1] Xue, Z. X.; Cao, Y. Z.; Liu, N.; Feng, L.; Jiang, L. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (8), 2445.
- [2] Bai, X. G.; Yuan, Z. C.; Lu, C. G.; Zhan, H. Y.; Ge, W. N.; Li, W. Z.; Liu, Y. H. *Nanoscale* **2023**, 15 (11), 5139.
- [3] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 江雷. 仿生智能纳米材料. 北京: 科学出版社, 2015.
- [5] 孙越, 杨钻. 大学化学, **2021**, 36 (8), 2103054.
- [6] 张树永. 大学化学, **2019**, 34 (11), 4.
- [7] 李厚金, 陈六平, 张树永. 大学化学, **2022**, 37 (2), 2108010.
- [8] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. 大学化学, **2022**, 37 (6), 2108061.
- [9] 杨树斌, 廖晟恺, 焉炳飞, 金明善, 张培青. 化学教育(中英文), **2021**, 42 (2), 50.
- [10] 段中余, 任铁真, 杨洋. 化学教育(中英文), **2021**, 42 (2), 55.
- [11] 戴春爱, 韩永生, 颜鲁婷, 李振, 曹莹泽. 大学化学, **2024**, 39 (2), 28.
- [12] 滕新荣. 表面物理化学. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [13] 邢宏龙, 刘传芳, 谢慕华, 李林刚. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [14] Dai, C. A.; Liu, N.; Cao, Y. Z.; Chen, Y. N.; Lu, F.; Feng, L. *Soft Matter* **2014**, 10 (40), 8116.
- [15] Liu, N.; Chen, Y. N.; Lu, F.; Cao, Y. Z.; Xue, Z. X.; Li, K.; Feng, L.; Wei, Y. *ChemPhysChem* **2013**, 14, 3489.