

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.04.013

# 超疏水/超亲油 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 海绵的 制备及油水分离性能

薛星星<sup>1,2</sup>, 孙雪菲<sup>1,2</sup>, 万章弘<sup>1,2</sup>, 费雯清<sup>1,2</sup>, 陈鹏辉<sup>1,2</sup>

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 纳米矿物与污染控制安徽普通高校重点实验室, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章采用浸渍法制备一种表面柔软的超疏水/超亲油还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)/二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)三聚氰胺海绵(melamine sponge, MS)(RGO/TiO<sub>2</sub>@MS),可实现油水的高性能和高效率分离。RGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料与MS的结合赋予两亲性MS超疏水和超亲油性(水接触角152°、油接触角0°),实现三维MS材料有效、快速的油水分离,其油水分离效率高于99.5%,有良好的机械稳定性、化学稳定性和持久的抗污染能力。此外,在使用RGO/TiO<sub>2</sub>@MS三维材料对以正己烷为模型油的油水乳液进行油水分离中,重复吸油一挤压一吸油步骤100次后,RGO/TiO<sub>2</sub>@MS三维材料仍然具有优异的油水选择性,且分离效率仍可达95%以上,因此该材料具备可循环利用的优点。研究结果表明,RGO/TiO<sub>2</sub>@MS是一种技术简单、可以快速生产、可重复性高的超疏水/超亲油三维新型油水分离材料,同时具备经济性和环境友好性,可在实际工业生产中推广应用。

**关键词:**三聚氰胺海绵(MS);超疏水;超亲油;油水分离;RGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料

**中图分类号:**O647.1;O647.314 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)04-0512-08

## Preparation of super-hydrophobic/super-lipophilic RGO/TiO<sub>2</sub>@MS sponge and oil-water separation performance

XUE Xingxing<sup>1,2</sup>, SUN Xuefei<sup>1,2</sup>, WAN Zhanghong<sup>1,2</sup>, FEI Wenqing<sup>1,2</sup>, CHEN Penghui<sup>1,2</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Key Laboratory of Nanominerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** A three-dimensional(3D) mesh material of super-hydrophobic/super-lipophilic reduced graphene oxide/titanium dioxide melamine sponge(RGO/TiO<sub>2</sub>@MS) with soft surface was prepared by impregnation method, which can achieve high sorption selectivity and high sorption efficiency for oil-water separation. The combination of RGO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites and MS endows amphiphilic MS with super-hydrophobic and super-lipophilic properties(water contact angle 152°, oil contact angle 0°), which enables the 3D MS material to effectively and rapidly separate oil from water. The separation efficiency is higher than 99.5%, and it also has good mechanical stability, chemical stability and long-lasting anti-pollution ability. In the n-hexane oil-water emulsion separation test, 3D RGO/TiO<sub>2</sub>@MS material showed excellent oil-water selectivity, and the separation efficiency could still reach more than 95% after 100 times of repeated oil sorption-extrusion-oil sorption, demonstrating that the material is recyclable. The results show that RGO/TiO<sub>2</sub>@MS is a new type of super-hydrophobic/super-lipophilic 3D oil-water separation material with simple technology, ease of fabrication and high repeatability, which is economical and environmentally friendly. These features manifest its attractive potential application in water purification.

**收稿日期:**2021-11-08;**修回日期:**2022-05-26

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51978227);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PA2020GDKC0025)

**作者简介:**薛星星(1993—),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

孙雪菲(1984—),女,山东聊城人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者,E-mail:xfsun2018@163.com.

**Key words:** melamine sponge (MS); super-hydrophobic; super-lipophilic; oil-water separation; RGO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite

由于经济的快速发展,石油的用量日益增大,在石油的开采、运输、使用及回收等过程中,不规范操作导致工业含油废水和石油泄漏污染事件频发。如何快速、高效地处理含油废水成为我国急需解决的重要环境问题之一。传统的吸油材料如橡胶、活性炭和膨润土等,存在分离效率低、选择性能差,且自身孔隙容易受到分离油脂的污染和堵塞等问题。近年来,研究人员通过对基底材料改性<sup>[1]</sup>、调控分离界面粗糙度、构建分离界面微纳米结构、降低分离材料表面能等方法,实现和提高分离材料对油水混合物的选择性和分离效能<sup>[2]</sup>。但是改性后的材料往往在回收和循环使用方面效果较差,且其造价偏高,不宜大规模推广应用。文献[3]研究发现,拥有三维多孔结构的材料因其固有的微孔骨架结构,以及沿纵向( $z$  方向)尺寸大于二维材料的优势,在油水分离领域中有利于延长材料的使用寿命和提高分离效率。三维多孔材料(如泡沫、海绵和气凝胶等)具有很高的孔隙率和较大的表面积,是非常有前途、大容量和高效率的三维吸收材料。其中海绵具有造价低廉、来源广泛,其所具有的柔韧性和形状大小可灵活设置的特性使其成为理想的油水分离材料,受到研究人员的广泛关注。三聚氰胺海绵(melamine sponge, MS)因其具有孔隙率高、密度低、表面积大、力学性能强等优点,成为油水分离的理想材料<sup>[4]</sup>。但是,MS是通过在三聚氰胺-甲醛树脂中加入改性剂和发泡剂而获得,在其形成过程中引入了大量的亲水性官能团,导致MS既有亲油特性又有亲水特性,油水选择性较差<sup>[5-6]</sup>。因此,耦合MS的三维孔隙结构,构建MS表面的微纳米界面,降低MS的表面能,提高油水分离选择性,是实现三维海绵材料油水分离应用中急需解决的问题。

石墨烯具有独特的层状结构、丰富的纳米级孔隙和良好的吸附能力<sup>[7]</sup>,但是石墨烯的固有特性使其在实际应用中极易发生卷曲和团聚现象<sup>[8]</sup>。TiO<sub>2</sub>是广泛应用的半导体材料,具有低成本、低毒、超亲水性,以及良好的化学和光化学稳定性,但是TiO<sub>2</sub>自身存在光量子效率低、分离困难等缺点,使其在应用中受到限制<sup>[9-10]</sup>。还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)和TiO<sub>2</sub>的复合能够减少氧化石墨烯(graphene oxide,

GO)的卷曲和团聚,提高GO的比表面积,在保留石墨烯优异吸附特性的同时,调控RGO二维材料界面的TiO<sub>2</sub>粒径和结构,有利于提高纳米材料的稳定性和均一性。但是RGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料仍然是纳米尺寸,不利于使用后的回收和再利用。因此,利用MS的三维宏观骨架结构耦合RGO/TiO<sub>2</sub>纳米材料,可在增加海绵的比表面积和表面粗糙度的同时,显著降低海绵的表面能,使海绵表面水接触角增大,有效提高海绵的疏水性。此外,RGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料的改性可增强海绵内部多孔骨架结构的韧性,实现优异的油水分离能力,提高海绵的抗污染能力,实现海绵的自清洁作用。

本文利用浸渍法实现RGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料与MS的耦合,合成RGO/TiO<sub>2</sub>@MS油水分离材料。RGO/TiO<sub>2</sub>@MS具有超疏水和超亲油性能,油水分离效率高于99.5%;该材料具有制备方法简单、造价低廉、油水选择性好、分离效率高的优势,在实际应用中具有推广意义。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 试剂

二月桂酸二丁基锡(dibutyltin dilaurate, DBTDL)、正庚烷、硅酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、鳞片石墨、钛酸四丁酯、正乙烷、丙三醇为分析纯,均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;乙醇、冰乙酸为化学纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;L-抗坏血酸、苏丹红IV、油红、三氯甲烷、浓硫酸、高锰酸钾、双氧水为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;真空泵油购于上海麦克林生化科技股份有限公司;食用豆油购于合肥周谷堆农产品批发市场;聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)购于深圳市吉鹏硅氟材料有限公司;MS购于上海倍优建材有限公司。

### 1.2 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 三维材料的制备

#### 1.2.1 GO 的制备

实验使用改进的Hummers法制备GO,简要步骤如下:

(1) 预先准备0℃冰水;室温下在250 mL烧杯中加入2 g石墨粉及50 mL浓硫酸,在0℃冰水浴下缓慢加入7 g高锰酸钾。

(2) 在 35 °C 下磁力搅拌 2 h 后,冰水浴下加入大量的水,同时加入质量分数为 30% 的过氧化氢,直到无气泡产生。

(3) 将混合液进行离心过滤,并使用 5% 稀盐酸洗涤直至无硫酸根,然后用去离子水洗涤至 pH>5,冷冻干燥 12 h 后可得到棕褐色粉末 GO。

### 1.2.2 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备

使用溶胶-凝胶法制备 RGO/TiO<sub>2</sub>, 步骤如下:

(1) 将 GO 粉末加入 14 mL 乙醇和 1 mL 醋酸混合溶液中,超声处理 30 min,搅拌 30 min;再逐滴缓慢加入 2 mL 钛酸四丁酯,在此过程中持续搅拌。

(2) 将预先准备好的 24 mL 乙醇与水的混合溶液( $V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$ ,盐酸(1 mol/L)调节 pH=2)缓慢加入上述溶液中,搅拌 12 h 形成混合胶体。

(3) 将得到的混合胶体在 105 °C 下干燥 12 h,将干燥后的黑色固体置于马弗炉中 600 °C 下煅烧 2 h,得到纳米 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料。

### 1.2.3 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的制备

通过浸渍法制备 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 三维材料,步骤如下:

(1) 将制备好的 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料置于预先准备好的混合液(含 8.88 g 的正庚烷、0.02 g 的 DBTDL、0.10 g 的 TEOS、1.00 g 的 PDMS)中超声处理 1 h,搅拌 30 min,使混合液呈均匀状态。

(2) 在真空下将清洗并干燥 12 h 的 MS 浸入之前的混合液中,搅拌 30 min。

(3) 将样品放入 80 °C 的真空干燥箱中,在真空状态下干燥 3 h 以完全固化纳米复合材料,形成黏结可靠、理化性质稳定的 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 材料。

### 1.3 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 油水分离性能评价

油水分离效率是评价油水分离材料性能的重要指标之一。油水分离效率  $R$  计算公式为:

$$R = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $m_2$  为分离过程后水的质量; $m_1$  为分离过程前油水混合物中水的质量。

对 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的油水分离效率潜力进行测试,方法如下:

(1) 通过染色剂(苏丹红 IV、油红)对正乙烷、三氯甲烷、正庚烷等油脂染色,将染色的油脂滴加

在水面上,由于正乙烷的密度比水小,正乙烷浮在水面上方;相反,密度比水大的三氯甲烷会沉入烧杯底部。

(2) 使用制备好的 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 与水中油脂接触,测试和计算 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的油水分离效率,以此评价 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的应用前景。

评价油水分离材料性能的另一个重要指标为油水分离吸附能力。对于不同的油脂,将 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 浸入油脂中使其充分吸收至饱和,快速去除 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 表面多余的油脂后称质量。重复测量 5 次以上,取平均值。海绵的吸附量  $Q$  计算公式为:

$$Q = (m_3 - m) / m \quad (2)$$

其中: $m$  为海绵改性前的原始质量; $m_3$  为海绵吸收油脂后的质量。

### 1.4 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的物理化学性质表征

通过 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(field emission transmission electron microscope, FETEM)(日本电子株式会社)对 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的结合状态和微观形貌进行观察和分析;使用 DX 7200 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(Cu-K $\alpha$  辐射, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ,40 kV,30 mA)分析 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的晶型信息,确定 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料结构和组成;通过 JC2000D 接触角测量仪(angle contact metering system, CA)(上海中晨数字技术设备有限公司)测量 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 三维材料的接触角,表征样品的润湿性;使用 Gemini 500 热场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)(德国卡尔蔡司)对 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的微观形貌进行观察分析;通过 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)(美国 Thermo Fisher Scientific)表征 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 样品表面形成的化学键和官能团,确定合成效果及方式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

样品通过 FETEM 和 FESEM 的表征结果如图 1 所示。由图 1a 可知,以自制的 GO 和钛酸四丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备的 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料保留了 GO 自身的片状三维空间结构,呈现出断裂和褶皱的经典状态<sup>[11]</sup>。由于石墨

烯层与层之间的强  $\pi-\pi$  堆积作用会导致不可逆的团聚现象,通常在还原过程中加入小分子<sup>[12]</sup>、表面活性剂<sup>[13]</sup>或高分子<sup>[14]</sup>作为稳定剂,来阻止  $\pi-\pi$  的堆积。在 0.2  $\mu\text{m}$  下可以看到在连续的 RGO 纳米片上,均匀分布着 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,有效地解决了 GO 的团聚现象,同时也抑制了 TiO<sub>2</sub> 自身较容易团聚的特点。

固体表面的浸润性主要受表面化学组成和微观几何结构的影响,制备超润湿材料可以通过构建材料表面的微纳米级粗糙度来实现<sup>[2,15-17]</sup>。通过使用 FESEM 对初始的 MS 及不同材料改性的

MS 进行表征,从图 1b~图 1d 可以看出,原始的 MS 是表面光滑、内部骨架互联的多孔网络结构,经 GO 和 RGO/TiO<sub>2</sub> 改性修饰后的海绵都保持完整的三维网络空间骨架结构。其中经 GO 改性的 MS(GO@MS)骨架上覆盖 GO,虽然增大了海绵表面的粗糙度,但从图 1c 可以看出,在 40  $\mu\text{m}$  下存在明显且肉眼可见的团聚现象。从图 1d 可以看出,RGO/TiO<sub>2</sub> 改性修饰后的海绵很好地克服了此现象,增大了海绵表面微纳米级的粗糙度,增加的粗糙度可以十分有效地减少水滴与 MS 表面的接触面积,从而提高样品的润湿行为。

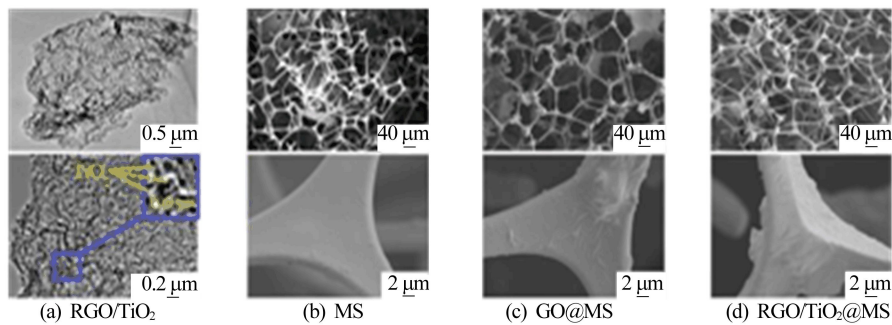


图 1 FESEM 表征 RGO/TiO<sub>2</sub> 和 FESEM 表征 MS、GO@MS、RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 图片

未修饰的 MS 和 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 能谱表征的结果如图 2 所示。

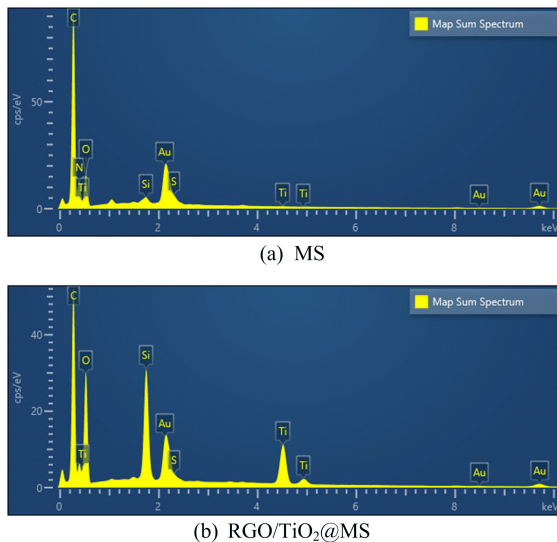


图 2 未修饰 MS 和 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 能谱图

图 2a 中,原始的 MS 主要元素是 C、O 元素,微量的 Ti、S 元素可能是市购 MS 的添加剂导致的,Au 为 FESEM 表征所镀 Au 的残留。从图 2a 可以看出,与未经过修饰的 MS 相比 O、Ti 元素的原子数比明显增加。这是由于 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳

米复合材料成功负载在 MS 上所致,O、Ti 元素的增加主要来自 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料。能谱表征证明了 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的成功制备。

## 2.2 XRD 分析

为研究 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的晶相结构,进一步对 GO、RGO、RGO/TiO<sub>2</sub> 粉末进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。

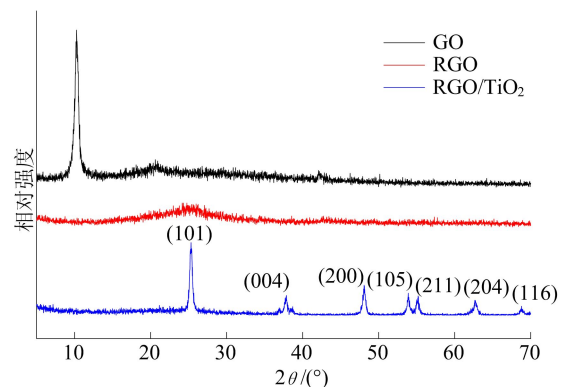


图 3 3 种材料的 XRD 图谱

自制的 GO 在  $2\theta=10.3^\circ$  处出现强烈的峰值,表明 GO 层之间以及层边缘存在富氧基团<sup>[18]</sup>。还原后的 GO 在  $2\theta=10.3^\circ$  处的峰值消失,在  $2\theta=25.3^\circ$  附近出现新的特征峰值,这与经过溶胶-凝

胶法反应后, RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料出现的峰值一致, 表明原先 GO 的含氧官能团在溶胶-凝胶法反应的过程中被还原, 形成 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合结构。RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料中  $2\theta$  为 25.3°、37.8°、48.1°、53.9°、55.2°、62.1°、68.8° 时出现的峰值分别对应 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 和 (116) 晶面, 这与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的晶面信息一致, 同时没有其他结晶相, 证明了 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿型结构的均一性。RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料结构在  $2\theta=25.3^\circ$  处 RGO 的衍射峰没有出现, 可能是由于 RGO 在  $2\theta=25.3^\circ$  的衍射峰与锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 在 25.3° 处的衍射峰重叠, 证明在 RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料合成过程中, RGO 纳米片层之间为 TiO<sub>2</sub> 颗粒生长提供了空间, RGO 纳米片的层状堆积被有效地避免<sup>[19]</sup>。

### 2.3 FTIR 分析

FTIR 谱图分析结果如图 4 所示, RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 中含氧官能团 O—H、C=O、C—O 和 C—O—C 无明显特征峰, 而 C=O 的峰几乎消失, 这表明 GO 已经被还原。与初始的 MS 相比, RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 在约 2 960、1 260 cm<sup>-1</sup> 处出现峰值, 这是 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1 010、788 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰为 Si—O—Si 键的弯曲振动吸收峰; 658、863 cm<sup>-1</sup> 处的峰是由于 Ti—O—Ti 伸缩振动; 1 540~1 750 cm<sup>-1</sup> 附近的峰可以归因于 TiO<sub>2</sub> 与 RGO 修饰在海绵表面而导致的骨架振动<sup>[20]</sup>。

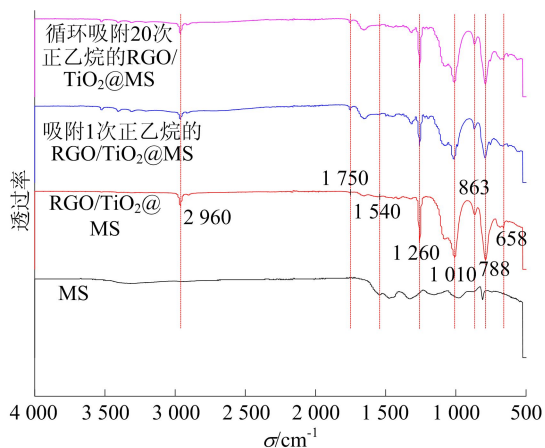


图 4 4 种材料的 FTIR 图谱

FTIR 分析结果进一步表明了 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的制备成功, RGO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料成功修饰 MS。

### 2.4 润湿性分析

固体表面润湿性是表征固体特性的重要特征

之一, 通常以接触角来表征液体对固体的浸润程度<sup>[21]</sup>。为进一步分析 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的油水分分离性能, 对 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 润湿性进行对比分析。不同海绵的润湿性测试结果图片如图 5 所示。原始的 MS 放入水中, 会迅速沉入烧杯底部, 显示了其超亲水性; 只使用胶黏剂 PDMS 改性的样品 (PDMS@MS) 漂浮在水面以下; 使用 RGO/TiO<sub>2</sub> 改性后的 MS 漂浮在水面以上, 表明 RGO/TiO<sub>2</sub> 的改性极大改进了 MS 的润湿性。而 PDMS 对 MS 的改性仅是使 MS 具备疏水的特性, 但在油水混合物的分离过程中, 其油水选择性和分离性能都弱于 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS。经测量, 原始 MS 的水接触角为 0°; RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的水接触角为 152°, 油接触角为 0°, 证明 RGO/TiO<sub>2</sub> 复合材料彻底改变了三维网状结构聚合物 MS 的油水两亲性质, 由超亲水转变为超疏水/超亲油材料<sup>[22]</sup>。将 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 用外力挤入水面以下, 松开后 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 会迅速浮出水面, 说明 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 具有拒水性, 这加强了 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的油水选择性, 进一步显示了 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 在油水分离方向的应用潜力。

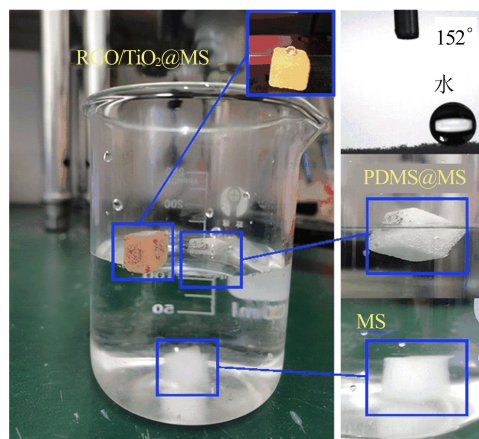


图 5 不同海绵的润湿性测试结果图片

### 2.5 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 油水分离性能分析

RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 对丙三醇、真空泵油、三氯甲烷、正乙烷、正庚烷和食用豆油的分离性能测试结果如图 6 所示。

图 6a、图 6b 横轴的油脂编号 1~6 分别代表丙三醇、真空泵油、三氯甲烷、正乙烷、正庚烷和食用豆油。

从图 6a 可以看出, 改性后的海绵可以吸附比原先自身质量增大近 120 倍以上的油脂, 证明疏水改性后的海绵对油类污染物具有较高的吸附能力。

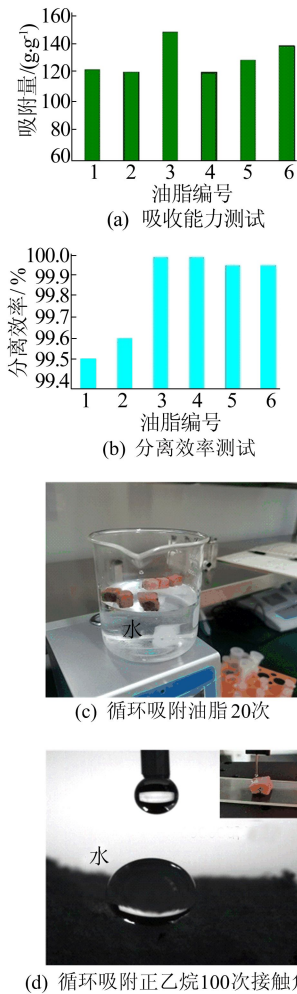


图 6 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 对不同油脂的分离性能测试结果

由图 6b 可知,RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 对不同油脂

的分离效率高于 99.5%。为了进一步测试样品的耐久性,使用 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 对不同油脂循环吸附 20 次,从图 6c 可以看出,挤出污染油后,RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 仍可浮在水平面以上,这表明 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 在油水分离中拥有持久的抗污染特性,可多次重复使用且稳定性强。从图 6d 可以看出,由于水滴的重量,海绵表面被压陷,水滴与海绵表面呈球形,且泾渭分明,表明 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 在重复循环 100 次油水分离后,仍然具备极度的疏水特性。分别测试从样品滚动下的水滴质量与向下滴的水量质量,结果一致,也证明了上述疏水特性。

对 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 吸收 1 次和循环吸收 20 次正乙烷的效果进行 FTIR 分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在重复吸油 20 次后,RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 三维材料 FTIR 谱图表征的峰值无明显变化,这表明 RGO/TiO<sub>2</sub> 不仅在海绵表面构建微纳米结构,还在修饰海绵的过程中形成稳定的化学键,加强 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的稳定性,巩固 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 三维材料在油水分离中的循环重复使用性能。

RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 从油水乳液中成功分离正乙烷和三氯甲烷的效果如图 7 所示。在以正乙烷为轻油模型油、以三氯甲烷为重油模型油的分离试验中,使用苏丹红 IV、油红分别对正乙烷、三氯甲烷着色,当 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 接触到正乙烷(水面)、三氯甲烷(水下)时,由于 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 的

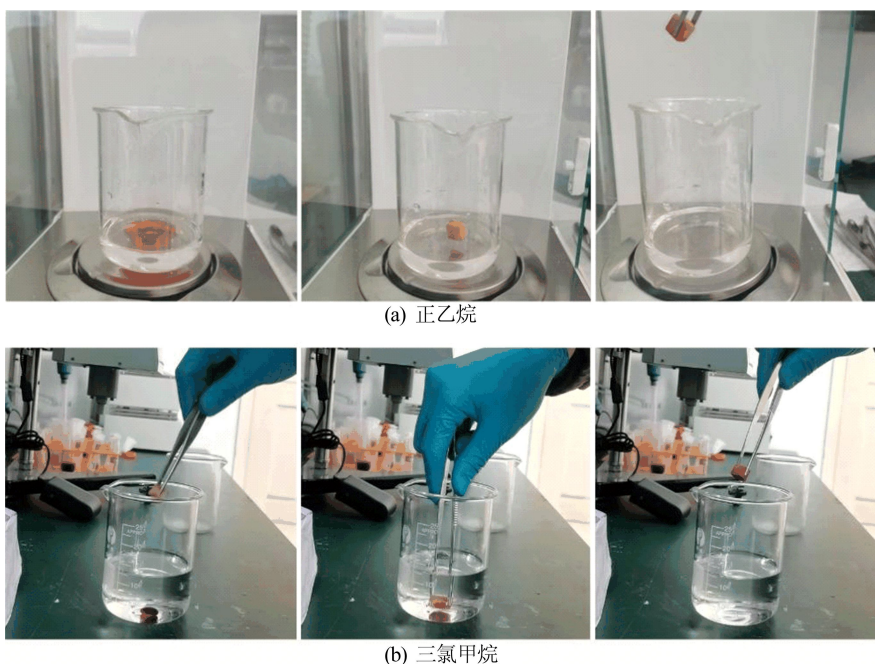


图 7 RGO/TiO<sub>2</sub>@MS 对正乙烷、三氯甲烷的分离效果图片

超疏水/超亲油性,油被迅速吸收分离,并且没有残留,从而实现油水分离,分离效率高达99.99%。结果表明,RGO/TiO<sub>2</sub>@MS对轻油、重油都有较高的分离速度和分离效率,这对RGO/TiO<sub>2</sub>@MS在实际油水分离中的应用具有重要意义。

### 3 结 论

本文以GO作为载体,制备均一的TiO<sub>2</sub>/RGO纳米复合材料;以三维材料MS为基底,利用纳米复合材料对海绵进行疏水改性,成功在海绵上均匀涂覆形成镀层,成功制备三维RGO/TiO<sub>2</sub>@MS油水分离材料;分析RGO/TiO<sub>2</sub>@MS材料在油水分离方面的性能和作用机制。海绵的三维属性使其成为天然的过滤吸附材料,RGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料的涂覆可增加MS表面粗糙度,降低MS表面能,优化MS的机械和化学稳定性,使MS表面水接触角增大(0°→152°),具有超亲油超疏水性和有效的油水分离选择性。利用RGO/TiO<sub>2</sub>@MS可实现各类油脂的高效分离,对常见的丙三醇、真空泵油、三氯甲烷、正乙烷、正庚烷、食用豆油分离效率高于99.5%。在实现油水分离过程中,无需额外投加化学物质,环境适应性强,具有优异的抗污染能力,重复利用效率高,循环重复次数大于100次以上。本文以价格低廉且易得的MS为原料制备RGO/TiO<sub>2</sub>@MS三维材料,该材料具有优异的油水分离性能和较好的回收利用性能,在处理油水混合物中实现按需分离及工厂化大规模含油废水净化方面,具有很大的实际应用潜力。

### [参 考 文 献]

- [1] 黄礼超,李方,杜春慧,等. 聚醚砜超滤膜接枝聚乙烯醇-氨基酸共聚物的亲水改性研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(5): 1212-1219.
- [2] CHEN C L, WENG D, MAHMOOD A, et al. Separation mechanism and construction of surfaces with special wettability for oil/water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(11): 11006-11027.
- [3] ZANG D M, WU C X, ZHU R W, et al. Porous copper surfaces with improved super-hydrophobicity under oil and their application in oil separation and capture from water [J]. Chemical Communications, 2013, 49: 8410-8412.
- [4] FENG Y, YAO J F. Design of melamine sponge-based three-dimensional porous materials toward applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(22): 7322-7330.
- [5] STOLZ A, LE FLOCH S, REINERT L, et al. Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation[J]. Carbon, 2016, 107: 198-208.
- [6] 刘帅卓,张骞,刘宁,等. 三聚氰胺海绵的一步式协同超疏水改性及在油水分离中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(3): 521-529.
- [7] XIA C B, LI Y B, FEI T, et al. Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 648-658.
- [8] 布林朝克,郭婷,张邦文,等. 部分还原氧化石墨烯-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对水中Cd(II)的吸附性能及机理[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2968-2976.
- [9] LANGHAMMER D, KULLGREN J, ÖSTERLUND L. Photoinduced adsorption and oxidation of SO<sub>2</sub> on anatase TiO<sub>2</sub> (101)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(52): 21767-21774.
- [10] BALTRUSAITIS J, JAYAWEEERA P M, GRASSIAN V H. Sulfur dioxide adsorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles; influence of particle size, coadsorbates, sample pretreatment, and light on surface speciation and surface coverage[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 115(2): 492-500.
- [11] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45: 1558-1565.
- [12] XU Y X, BAI H, LU G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(18): 5856-5857.
- [13] LOMEDA J R, DOYLE C D, KOSYNNKIN D V, et al. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16201-16206.
- [14] STANKOVICH S, PINER R D, CHEN X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16: 155-158.
- [15] GE M Z, CAO C Y, HUANG J Y, et al. Rational design of materials interface at nanoscale towards intelligent oil-water separation [J]. Nanoscale Horizons, 2018, 3(3): 235-260.
- [16] LI J J, ZHOU Y N, LUO Z H. Polymeric materials with switchable super-wettability for controllable oil/water separation; a comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 87: 1-33.
- [17] LONG Y F, SHEN Y Q, TIAN H F, et al. Superwetable coprinus comatus coated membranes used toward the controllable separation of emulsified oil/water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 85-94.

- 盐能力的分析[J]. 食品科学, 2010(13):117-120.
- [6] WHISTLER R L, CONRAD H E. A crystalline galactobiose from acid hydrolysis of okra mucilage[J]. Journal of the American Chemical Society, 1954, 76(6):1673-1674.
- [7] TOMODA M, SHIMADA K, SAITO Y, et al. Isolation and structural features of a mucilage, "Okra-mucilage" from the immature fruits of *Abelmoschus esculentus* [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1983, 28:2933-2940.
- [8] SEVAG M G, LACKMAN D B, SMOLENS J. The isolation of the components of streptococcal nucleoproteins in serologically active form [J]. Journal of Biological Chemistry, 1938, 124(1):42-49.
- [9] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3):350-356.
- [10] BRADFORD M M. A rapid and sensitive method for quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72(1/2):248-254.
- [11] BLUMENKRANTZ N, ASBOE-HANSEN G. New method for quantitative determination of uronic acids [J]. Analytical Biochemistry, 1973, 54(2):484-489.
- [12] WANG J H, XU J L, ZHANG J C, et al. Physicochemical properties and antioxidant activities of polysaccharide from floral mushroom cultivated in Huangshan Mountain [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 131:240-247.
- [13] HUI D, HAN X Q, GONG F Y, et al. Structure elucidation and immunological function analysis of a novel  $\beta$ -glucan from the fruit bodies of *Polyporus umbellatus* (Pers.) Fries [J]. Glycobiology, 2012, 22(12):1673-1683.
- [14] ZHANG B W, XU J L, ZHANG H, et al. Structure elucidation of a polysaccharide from umbilicaria esculenta and its immunostimulatory activity [J]. PLoS One, 2016, 11(12):1-18.
- [15] SIMS I M, CARNACHAN S M, BELL T J, et al. Methylation analysis of polysaccharides; technical advice [J]. Carbohydrate polymers, 2018, 188:1-7.
- [16] HAKOMARI S. A rapid permethylation of glycolipid, and polysaccharide catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide [J]. Journal of Biochemistry, 1964, 55(2):205-208.
- [17] 蔡冰洁, 汪苗苗, 刘咏. 枳椇多糖的分级醇沉及其免疫调节活性的研究 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2018, 41(6):852-858.
- [18] XU J L, ZHANG J C, LIU Y, et al. Rheological properties of a polysaccharide from floral mushrooms cultivated in Huangshan Mountain [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 139:43-49.
- [19] DU Y Q, LIU Y, WANG J H. Polysaccharides from *Umbilicaria esculenta* cultivated in Huangshan Mountain and immunomodulatory activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72:1272-1276.
- [20] WANG J H, LUO J P, YANG X F, et al. Structural analysis of a rhamnoarabinogalactan from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl [J]. Food Chemistry, 2010, 122(3):572-576.
- [21] ZHA X Q, LU C Q, CUI S H, et al. Structural identification and immunostimulating activity of a *Laminaria japonica* polysaccharide [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 78:429-438.
- [22] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1999.
- [23] YANG B, PRASAD K N, JIANG Y. Structure identification of a polysaccharide purified from Litchi (*litchi chinensis*, sonn.) pulp [J]. Carbohydrate Polymer, 2016, 137:570-575.

(责任编辑 闫杏丽)

## (上接第 518 页)

- [18] ZHANG Y, TANG Z R, FU X, et al.  $\text{TiO}_2$ -graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant; is  $\text{TiO}_2$ -graphene truly different from other  $\text{TiO}_2$ -carbon composite materials? [J]. ACS Nano, 2010, 4(12):7303-7314.
- [19] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, SAN MARTÍN I, et al. Effect of sodium persulfate as electron acceptor on antipyrine degradation by solar  $\text{TiO}_2$  or  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364:257-268.
- [20] ZHOU C L, CHEN Z D, YANG H, et al. Nature-inspired strategy toward superhydrophobic fabrics for versatile oil/water separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10):9184-9194.
- [21] 李淑荟, 黄剑莹, 赖跃坤. 绿色环保特殊浸润性纺织品的前沿进展 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(4):1043-1060.
- [22] YANG Y, LI X J, ZHENG X, et al. 3D-printed biomimetic super-hydrophobic structure for microdroplet manipulation and oil/water separation [J]. Advanced Materials, 2018, 30(9):1704912.

(责任编辑 张淑艳)