

多孔 SiC 陶瓷表面的超疏水改性及其对油-固体体系的分离性能

苏航, 谢子萱, 漆虹*

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 以二水醋酸锌和氨水为原料, 采用化学浴沉积法在平均孔径为 250 nm 的多孔 SiC 陶瓷表面构造花状 ZnO 微纳结构, 并用正辛基三乙氧基硅烷接枝改性. 考察了 Zn^{2+} 浓度、反应温度和反应时间对沉积在多孔陶瓷表面 ZnO 形貌的影响, 进而考察其对多孔陶瓷表面超疏水性能的影响. 对比了超疏水改性前后多孔陶瓷的表面性质及其油-固分离性能. 结果表明, 花状 ZnO 在多孔 SiC 陶瓷表面沉积的最佳条件是: Zn^{2+} 浓度为 75 mmol/L, 反应温度为 96 °C, 反应时间为 3 h. 此时硅烷接枝改性后多孔陶瓷表面超疏水效果最好, 其表面水接触角和滚动接触角分别为 $173^\circ \pm 2.5^\circ$ 和 $2.5^\circ \pm 1^\circ$. 在油-固分离实验中, 超疏水多孔 SiC 陶瓷对固体炭黑具有良好的截留性能, 当跨膜压差为 0.25 MPa 时, 其稳态通量为 498.3 L/($m^2 \cdot h$). 与空白样相比, 通量提高了 53.6%.

关键词: 多孔碳化硅陶瓷; 超疏水; ZnO; 油-固分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2022)02-0008-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2022.02.002

随着工业化进程的加快, 油液被广泛应用于化工、冶金及采矿等领域, 使用过程中产生的废油排放会造成污染和资源浪费^[1-2]. 因此, 迫切需要能够有效分离含油体系的方法. 目前传统的分离方法有机械分离法、重力沉降法、化学破乳法等. 然而, 这些分离方法存在成本高、分离效率低、易造成二次污染等缺点, 限制了其广泛应用^[3-4]. 膜分离法具有低能耗、分离效率高、操作简单和设备简易等优点, 是一个较好的选择^[5].

根据水滴在膜表面的铺展情况, 通常将水接触角大于 65° 且小于 150° 称为疏水膜, 水接触角大于 150° 且滚动角小于 10° 称为超疏水膜. 其中, 疏水表

面通常也表现出亲油特性, 超疏水表面表现出超亲油特性^[6]. 即超疏水膜的拒水能力优于疏水膜, 且油滴更易在超疏水膜表面铺展. 因此, 相较于疏水膜, 超疏水膜在分离含油体系时, 更有利于提高油通量和水截留率. 目前, 已有研究者制备出超疏水陶瓷膜, 其水接触角一般可达到 $150^\circ \sim 168^\circ$ ^[7-8], 并已成功应用于油-水、油-固等混合体系中. 如 Ahmad 等^[7] 对平均孔径为 200 nm 的 Al_2O_3 膜进行超疏水改性, 获得膜表面水接触角为 158° , 并将其用于含水量为 570 $\mu g/g$ 的含水煤油的分离. 结果表明, 该膜的水截留率和稳态通量分别达到 99.9% 和 2 400 L/($m^2 \cdot h$). Su 等^[8] 制备出平均孔径为 30 μm 的超

收稿日期: 2021-06-11; 修改稿收到日期: 2021-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(21490581); 中国石油化工股份有限公司资助项目(317008-6)

第一作者简介: 苏航(1996-), 男, 江苏南京人, 硕士生, 主要从事疏水陶瓷膜的制备及其在油水分离中的应用, E-mail: 931170477@qq.com. * 通讯作者, E-mail: hqi@njtech.edu.cn

引用本文: 苏航, 谢子萱, 漆虹. 多孔 SiC 陶瓷表面的超疏水改性及其对油-固体体系的分离性能[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 8-15.

Citation: Su H, Xie Z X, Qi H. Superhydrophobic modification of the surface of porous SiC ceramics and its performance towards oil-solid separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2022, 42(2): 8-15.

疏水多孔管式陶瓷膜,并应用于含有黏土、水的煤油体系中,获得膜表面水接触角为 161° ,但其水截留率仅 67.6%。由上可以看出,提高油通量和水截留率仍然是超疏水陶瓷膜的研究重点。而有研究发现:低表面能和高表面粗糙度是制备超疏水陶瓷膜的必要因素^[9-11]。近年来,多种纳米材料如 ZnO、SiO₂、TiO₂ 等被应用于超疏水材料的制备^[12-14]。其中,ZnO 纳米材料由于具有制备工艺简单、形貌丰富、化学性能和热性能稳定等优点,被广泛应用于超疏水陶瓷膜的制备^[15]。例如,Gao 等^[16]考察了 Zn²⁺ 浓度和反应时间对 ZnO 纳米颗粒涂敷在 Al₂O₃ 陶瓷膜表面的影响,硅烷接枝改性后得到的水接触角仅为 155° 。又如:Wei 等^[17]考察了 Zn²⁺ 浓度对 ZnO 纳米颗粒沉积于 SiC 陶瓷表面的影响,硅烷接枝改性后得到的水接触角为 167° 。而反应温度、反应时间和反应物浓度等对沉积于陶瓷表面的 ZnO 形貌和颗粒大小有着重要影响^[18-20],进而显著影响陶瓷膜的超疏水性。因此,有必要开展对陶瓷表面 ZnO 沉积条件的系统性研究。

本研究采用醋酸锌为锌源,通过调节 Zn²⁺ 浓度、反应温度和反应时间,在多孔 SiC 陶瓷表面构造 ZnO 微纳结构。以接触角和冷场发射扫描电子显微镜为主要表征手段,考察不同条件下 ZnO 的沉积效果,进而考察其对多孔 SiC 陶瓷表面超疏水性能的影响。以固含量为 0.5% (质量分数,下同)的含固油液为目标体系,对制备出的超疏水多孔 SiC 陶瓷的油-固分离性能进行评价。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

二水醋酸锌(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),叔丁醇(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司),高锰酸钾、单乙醇胺、氨水(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),正辛基三乙氧基硅烷(纯度 97%,阿拉丁公司),无水乙醇(分析纯,无锡市亚盛化工有限公司),260# 溶剂油(广东茂名石化),色素炭黑(郑州市鑫牛建材有限公司),去离子水(电导率 < 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$,实验室自制)。

实验所用的多孔 SiC 陶瓷平均孔径为 250 nm,直径为 4.2 cm,由南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司提供。具体规格参数如表 1 所示。

1.2 多孔 SiC 陶瓷表面的超疏水改性

首先采用化学浴沉积法在多孔 SiC 陶瓷表面构

造 ZnO 微纳结构以增加表面粗糙度,之后用接枝聚合法引入疏水基团降低表面自由能。改性过程如下:

表 1 多孔 SiC 陶瓷规格参数

Table 1 Specification parameters of porous SiC ceramics

材料	孔隙率/%	直径/cm	有效过滤面积/cm ²
SiC	25~30	4.2	11.04

(1) 多孔陶瓷表面预处理

将 0.3161 g 高锰酸钾、40 mL 去离子水和 0.1 μL 叔丁醇依次加入聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,配制出高锰酸钾水溶液。将多孔 SiC 陶瓷片放入 PTFE 烧杯中,室温下搅拌 1 h 后取出,放入去离子水中超声清洗,直到多孔陶瓷表面无残留紫色液体。

(2) 多孔陶瓷表面构造 ZnO 微纳结构

将一定量的二水醋酸锌、4 mL 单乙醇胺、1 mL 氨水和 35 mL 去离子水依次加入 PTFE 烧杯中,分别配制 Zn²⁺ 浓度为 25、34、50、75 mmol/L 的 ZnO 沉积液。待沉积液分别加热到 76、86、96、106 $^\circ\text{C}$ 时,将上述经过预处理的多孔 SiC 陶瓷片分别放入盛有不同 Zn²⁺ 浓度的 PTFE 烧杯中,并置于油浴锅中搅拌。分别反应 40 min、1 h、2 h、3 h 后,用大量去离子水多次冲洗多孔 SiC 陶瓷片,直至多孔陶瓷表面无白色沉淀。最后将多孔 SiC 陶瓷片放入 100 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 1 h。上述多孔 SiC 陶瓷片表面 ZnO 沉积过程如图 1 所示。

(3) 陶瓷表面硅烷试剂接枝改性

采用文献[1]的方法,将正辛基三乙氧基硅烷溶解于无水乙醇中,配制浓度为 0.2 mol/L 的改性液。然后将具有 ZnO 微纳结构的陶瓷片放入盛有改性液的烧杯中,并置于磁力搅拌器上,固定搅拌速率为 300 r/min。将改性液加热至 40 $^\circ\text{C}$,反应 12 h 后,依次用乙醇、乙醇和去离子水混合液(体积比为 1:1)、去离子水各冲洗陶瓷片 10 min。最后,将陶瓷片放入 85 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 5 h,得到超疏水多孔 SiC 陶瓷(以下简称为 SiC-SHB)。另外,将空白 SiC 多孔陶瓷简称为 SiC-P。

1.3 分析仪器及方法

采用白光干涉仪(Laser Microscope, Keyence VK1050, Japan)表征多孔陶瓷表面粗糙度;采用冷场发射扫描电镜(Field-Emission Scanning Electron Microscope, S4800, Hitach, Japan)表征多孔陶瓷表面微观形貌结构和元素;采用视频光学接触角测试仪(DropMeterA-100P, 宁波市海曙迈时检测科技有限公司)测试多孔陶瓷表面接触角,控制液滴体积

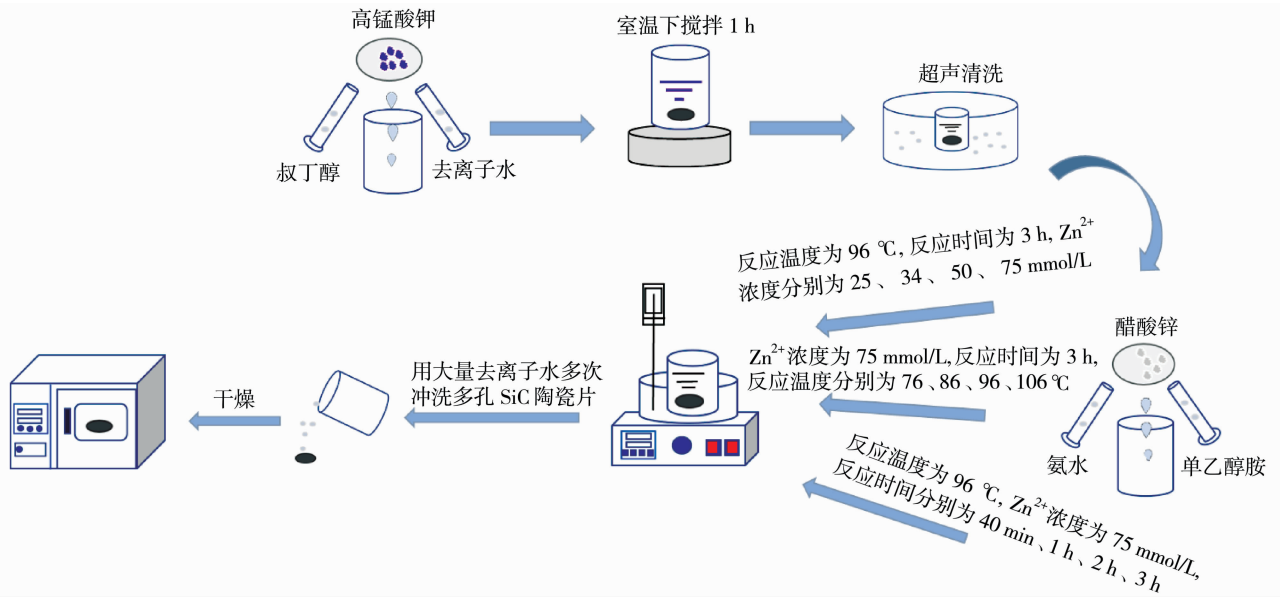


图1 多孔 SiC 陶瓷表面 ZnO 沉积过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the process of ZnO deposited on the porous SiC ceramics

为 5 μL,每个样品测试 3 次,取平均值;采用纳米粒度及 Zeta 电位仪(Zetasizer Nano ZS90, Malvern, UK)测试油中炭黑粒径;采用倒置式生物显微镜(DMI8, Germany LEICA)在 400 倍下观察分离前后的油-固混合液微观图像。

超疏水多孔陶瓷的截留效果根据原料液和渗透液微观图像以及澄清度变化来表征。

过滤过程的稳态通量通过式(1)计算得到。

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中:J 为通量,L/(m²·h);V 为渗透液体积,L;A 为膜面积,m²;Δt 为过滤时间,h。

1.4 油-固分离实验

将 10.29 g 平均粒径为 2.4 μm 的色素炭黑与 2 058 g 的 260# 溶剂油混合,在 700 r/min 的转速下搅拌 12 h,制备得到 2.5 L 固含量为 0.5 % (质量分数)的油-固混合液。采用自制的错流过滤装置(如图 2 所示)评价超疏水改性前后多孔 SiC 陶瓷分离油-固混合液的性能。实验过程采用全回流模式,在膜面流速为 1 m/s 和料液温度为 40 °C 的条件下分离油-固混合液。

2 结果与讨论

2.1 改性条件对多孔 SiC 陶瓷表面性能的影响

2.1.1 Zn²⁺浓度的影响

图 3 是在反应时间 40 min、反应温度 96 °C 时,

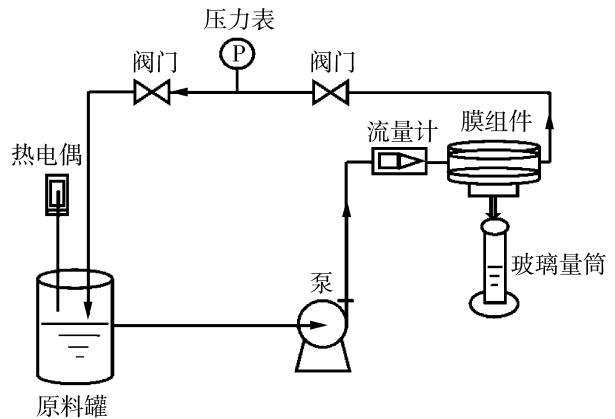


图2 多孔陶瓷错流过滤装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of cross-flow microfiltration apparatus for disk porous ceramics

不同 Zn²⁺ 浓度下改性多孔 SiC 陶瓷的表面 SEM 照片及水接触角。如图 3 左上角所示,多孔陶瓷表面水接触角随着 Zn²⁺ 浓度的增加不断增大。当 Zn²⁺ 浓度为 75 mmol/L 时,多孔陶瓷表面达到超疏水状态,此时水接触角为 150° ± 3.5°,滚动接触角为 6.5° ± 2.5°。其次,通过不同 Zn²⁺ 浓度下多孔陶瓷的表面形貌可以看出,随着 Zn²⁺ 浓度的增大,多孔陶瓷表面 ZnO 晶体数量增多、尺寸变大,且多孔陶瓷表面 ZnO 形貌由针状变成花状。这是因为随着 Zn²⁺ 浓度的增大,更多的 Zn²⁺ 可以和氨水分解的 OH⁻ 反应生成 ZnO,使得更多的 ZnO 沉积在多孔陶瓷表面;同时,ZnO 晶核聚集生长成花状

ZnO^[21-22],从而导致多孔陶瓷表面粗糙度增加.研究表明:液体在固体表面接触状态有 2 种,一种是润湿接触(Wenzel)^[23];另一种是复合接触(Cassie)^[24].当 Zn²⁺ 浓度由 25 mmol/L 增加至 50 mmol/L 时,更多的针状 ZnO 沉积在多孔陶瓷表面,使得多孔陶瓷表面粗糙度增加,此时水滴在多孔陶瓷表面的接触状态接近于 Wenzel 状态.根据 Wenzel 理论,亲水性材料的表面粗糙度增大后,其亲水性会更好^[25-26];而亲水性越强的材料在经过硅烷接枝改性后越疏水^[1].因此,在多孔 SiC 陶瓷表面上引入 ZnO 微纳

结构后,也使得硅烷接枝改性后水接触角增加.当 Zn²⁺ 浓度由 50 mmol/L 增加至 75 mmol/L 时,水滴在多孔陶瓷表面的接触状态从固-液直接接触的 Wenzel 状态转变为固-气-液三相接触的 Cassie 状态.根据 Cassie 理论,表面粗糙度增大的多孔陶瓷会使润湿的液体将空气层截留在固体粗糙表面的凹陷处,减少了多孔陶瓷表面与液滴接触面积;增强了固-气-液三相复合结构,使得多孔陶瓷表面疏水性增强^[23],从而导致多孔陶瓷表面水接触角增加.

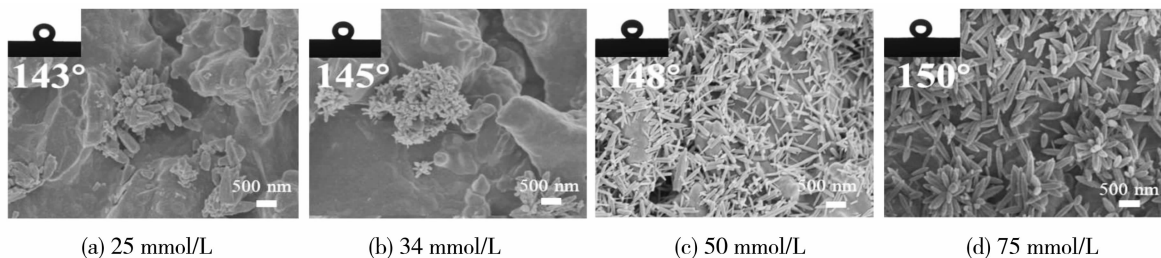


图 3 不同 Zn²⁺ 浓度改性后多孔陶瓷表面 SEM 照片及水接触角

Fig. 3 SEM images and water contact angles of the surface of porous SiC ceramics modified using solutions with different Zn²⁺ concentrations

2.1.2 反应时间的影响

图 4 是在 Zn²⁺ 浓度 75 mmol/L、反应温度 96 °C 时,不同反应时间下改性多孔 SiC 陶瓷表面 SEM 照片及水接触角.如图 4 左上角所示,多孔陶瓷表面水接触角随着反应时间的延长不断增大.当反应时间为 40 min 时,多孔陶瓷表面已达到超疏水状态;继续延长反应时间,水接触角均维持在 150° 以上,且滚动接触角均小于 10°.当反应时间为 3 h 时,此时水接触角为 173°±2.5°,滚动接触角为 2.5°±1°.其次,通过不同反应时间下多孔陶瓷表面的形貌可以看出,随着反应时间的延长,多孔陶瓷表面 ZnO 形貌由针状变成花状,花状 ZnO 尺寸增大且密集.这是因为水热反应时间的延长使得更多的生长基元

参与晶体的生长.小颗粒晶体溶解而大颗粒长大,势必导致花状 ZnO 晶体尺寸增大^[22],因而多孔陶瓷表面粗糙度增加.在本研究中,随着反应时间的延长,水滴在多孔陶瓷表面的接触状态一直处于 Cassie 状态.根据 Cassie 理论,固体表面粗糙度的增加会减小固体表面与液滴接触面积,固-气-液三相复合结构增强,从而导致固体表面水接触角增加.因此,随着反应时间的延长,液滴与多孔陶瓷表面的接触面积不断减小,使得多孔陶瓷表面水接触角增加.考虑到 ZnO 为两性氧化物,在碱性条件下,过长的反应时间会导致已生成的 ZnO 与碱发生反应.综合考虑以上因素,结合上述 SEM 和接触角的结果,选取 3 h 作为多孔陶瓷表面花状 ZnO 沉积时间.

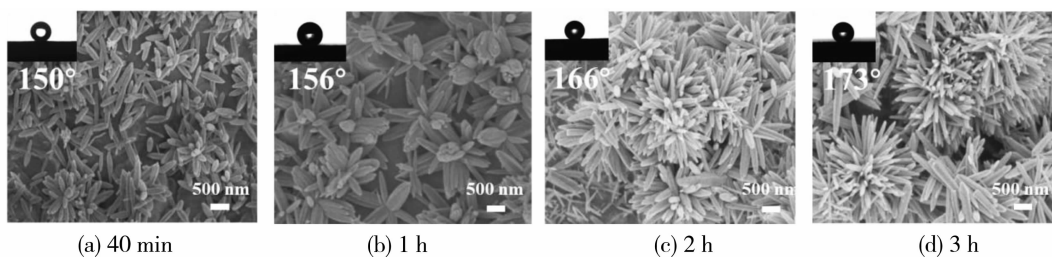


图 4 不同反应时间改性后多孔陶瓷的表面 SEM 照片及水接触角

Fig. 4 SEM images and water contact angles of the surface of porous SiC ceramics modified using solutions synthesized for different reaction time

2.1.3 反应温度的影响

图 5 是在 Zn^{2+} 浓度 75 mmol/L、反应时间 3 h 时,不同反应温度下改性多孔 SiC 陶瓷表面的 SEM 照片及水接触角. 如图 5 左上角所示,多孔陶瓷表面水接触角随着反应温度的升高呈先增大后趋于平缓的趋势. 当反应温度为 76 °C 时,多孔陶瓷表面已达到超疏水状态,此时水接触角为 $154^\circ \pm 2.5^\circ$. 滚动接触角为 $6.7^\circ \pm 2.5^\circ$. 随着反应温度的升高,水接触角均维持在 150° 以上. 当反应温度从 76 °C 升至 96 °C 时,多孔陶瓷表面水接触角升至 $173^\circ \pm 2.5^\circ$. 滚动接触角为 $2.5^\circ \pm 1^\circ$. 而反应温度从 96 °C 升至 106 °C 时,多孔陶瓷表面水接触角变化不大. 但其滚动接触角为 $5.5^\circ \pm 2^\circ$,接触角滞后现象严重. 其次,从不同反应温度下多孔陶瓷表面的形貌可以看出,随着反

应温度的升高,更多的花状形貌 ZnO 沉积在多孔陶瓷表面,且花状 ZnO 聚集得更紧密. 这是因为反应温度升高时,晶核成核速率加快;晶核更容易聚集在一起,为晶体生长提供足够的空间. 同样,当反应温度不断增加时,水滴在多孔陶瓷表面的接触状态也一直处于 Cassie 状态. 因此,当反应温度从 76 °C 升至 96 °C 时,多孔陶瓷表面粗糙度随着花状 ZnO 沉积密度的增加而增加,使得多孔陶瓷表面与液滴接触面积不断减小,固-气-液三相复合结构不断增强,表现为多孔陶瓷表面水接触角增加. 而当反应温度升至 106 °C 时,花状 ZnO 微纳米结构之间的空隙被新增 ZnO 结构填充,多孔陶瓷表面相对平滑,故而接触角滞后现象严重. 综上所述,反应温度定在 96 °C.

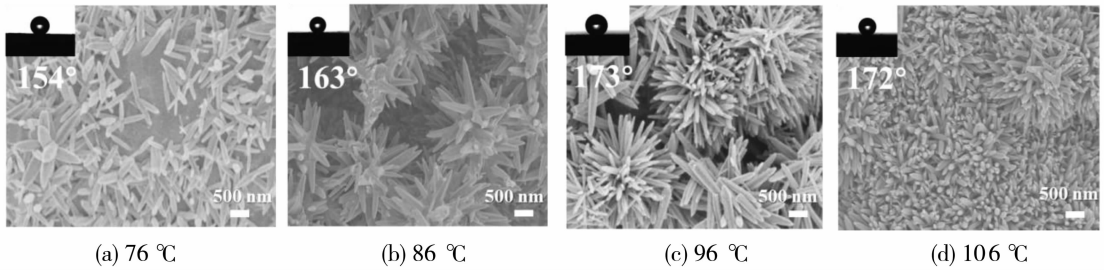


图 5 不同反应温度改性后多孔陶瓷表面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images and water contact angles of the surface of porous SiC ceramics modified using solutions synthesized at different reaction temperatures

由上述研究结果可知,在多孔 SiC 陶瓷表面构造花状 ZnO 微纳结构的最佳条件为: Zn^{2+} 浓度为 75 mmol/L,改性时间为 3 h,改性液温度为 96 °C. 此时制备的超疏水多孔 SiC 陶瓷表面的水接触角为 $173^\circ \pm 2.5^\circ$,其滚动接触角为 $2.5^\circ \pm 1^\circ$.

表 2 为多孔陶瓷表面的超疏水性对比. 由表 2 可知,文献报道的多孔陶瓷表面的水接触角多在 $150^\circ \sim 168^\circ$ 范围. 本研究所制备的超疏水多孔 SiC 陶瓷的水接触角较高,达到 $173^\circ \pm 2.5^\circ$.

2.2 超疏水改性前后多孔 SiC 陶瓷的表面元素分析

图 6(a)、6(b)是空白多孔 SiC 陶瓷和超疏水多

孔 SiC 陶瓷表面的 EDS 能谱图. 由图 6 可见,相较于空白多孔 SiC 陶瓷表面,超疏水多孔 SiC 陶瓷表面出现 Zn 元素,表明 ZnO 成功沉积在多孔 SiC 陶瓷表面.

2.3 超疏水改性前后的多孔 SiC 陶瓷表面粗糙度

图 7 为空白样和经超疏水改性后的多孔 SiC 陶瓷的三维表面形态图像以及相应的表面粗糙度. 由图 7 可见,空白样表面呈现沙丘状结构,而超疏水多孔陶瓷表面呈现出沟壑状. 其次,空白样的平均表面粗糙度值(R_a)为 $(0.920 \pm 0.160) \mu m$,而超疏水多孔陶瓷平均表面粗糙度值(R_a)为 $(2.993 \pm 0.097) \mu m$,

表 2 多孔陶瓷表面超疏水性对比

Table 2 Comparison of superhydrophobicity of porous ceramics

材料	方法	改性条件	ZnO 形貌	静态水接触角	参考文献
SiC	化学浴法	Zn^{2+} 浓度	纳米球状	$166^\circ \pm 3.2^\circ$	[17]
Al_2O_3	溶胶凝胶法	反应时间/ Zn^{2+} 浓度	纳米颗粒状	$155^\circ \pm 2^\circ$	[16]
Al_2O_3	化学浴法	反应时间	纳米线状	$153^\circ \pm 3^\circ$	[28]
中空纤维陶瓷膜	化学浴法	反应时间/反应温度	纳米棒状	$160^\circ \pm 2^\circ$	[27]
SiC	化学浴法	反应时间/ Zn^{2+} 浓度/反应温度	纳米花状	$173^\circ \pm 2.5^\circ$	本研究

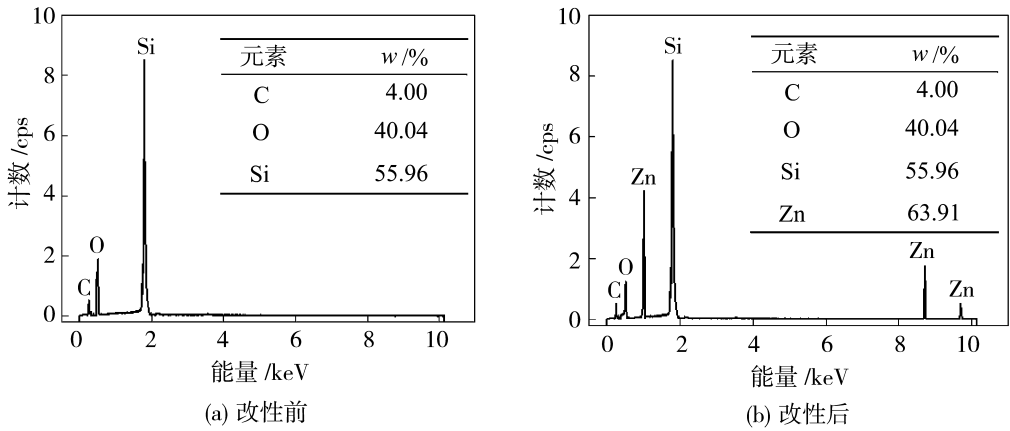


图 6 多孔 SiC 陶瓷表面超疏水改性前后的 EDS 能谱图

Fig. 6 EDS spectra of the surface of porous SiC ceramics before and after superhydrophobic modification

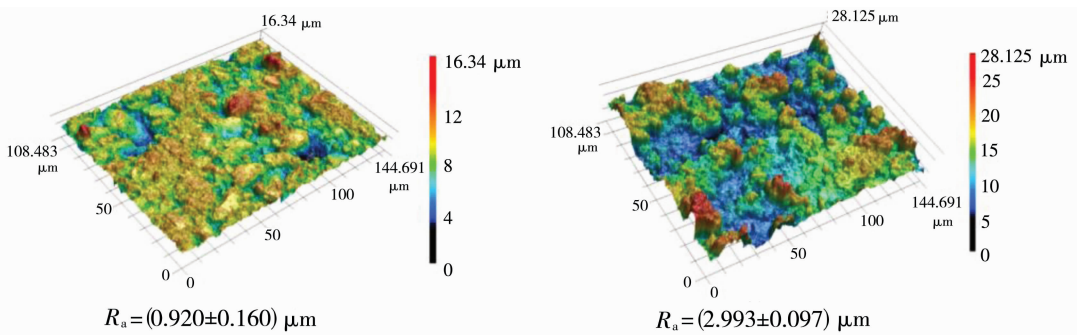


图 7 多孔 SiC 陶瓷超疏水改性前后的表面粗糙度

Fig. 7 Surface roughness of porous SiC ceramics before and after superhydrophobic modification

明显高于空白样. 结合 SEM 表征分析可知, 这是由于花状 ZnO 沉积在多孔 SiC 陶瓷表面, 使得超疏水多孔 SiC 陶瓷表面的粗糙度增加, 经过硅烷接枝改性后表现出超疏水特性.

2.4 超疏水改性前后多孔 SiC 陶瓷的油-固分离性能

图 8 是超疏水改性前后多孔 SiC 陶瓷分离固含量为 0.5% 的油-固混合液的稳态通量. 如图 8 所示, 2 种多孔陶瓷的稳态通量均随跨膜压差的升高呈先增加后趋于稳定. 当跨膜压差从 0.10 MPa 升高至 0.25 MPa 时, 超疏水多孔 SiC 陶瓷的稳态通量从 242.1 L/(m² · h) 增加到 498.3 L/(m² · h), 此时处于压力控制区^[29]. 当跨膜压差大于 0.25 MPa 时, 超疏水多孔 SiC 陶瓷的稳态通量趋于稳定. 这主要是因为固定流体流速时, 跨膜压差升高到一定程度后, 多孔陶瓷表面的油通量受跨膜压差的影响较小, 主要起分离作用的是多孔陶瓷表面的滤饼层. 超疏水多孔 SiC 陶瓷的稳态通量明显高于空白样. 当跨膜压差为 0.25 MPa 时, 超疏水多孔陶瓷的稳态通量为 498.3 L/(m² · h), 较空白样提高 53.6%.

这是因为超疏水改性后, 多孔陶瓷表面憎水性增强, 此时多孔陶瓷表面表现为超亲油性, 多孔陶瓷表面能够迅速被油润湿.

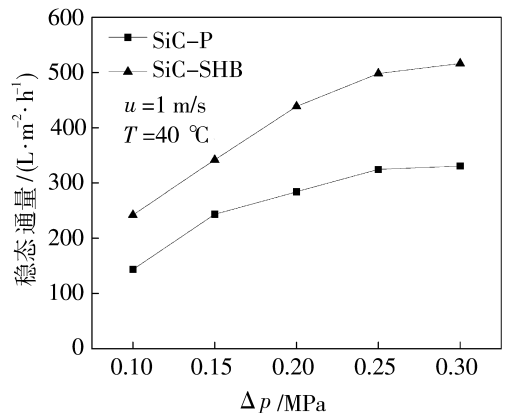


图 8 超疏水改性前后多孔陶瓷分离油-固混合液的稳态通量

Fig. 8 Trans-membrane pressure dependence of steady-state fluxes for porous ceramics before and after superhydrophobic modification

图 9 是过滤油-固混合液前后的超疏水多孔

SiC 陶瓷及原料液和渗透液的光学照片。从图 9 中可以看出,固含量为 0.5 % 的油-固混合液经超疏水多孔 SiC 陶瓷过滤后,渗透液澄清透明,在放大倍

数为 400 倍的金相显微镜下未观察到颗粒物。表明超疏水改性后的多孔 SiC 陶瓷可以将 $2.4 \mu\text{m}$ 的色素炭黑完全截留。

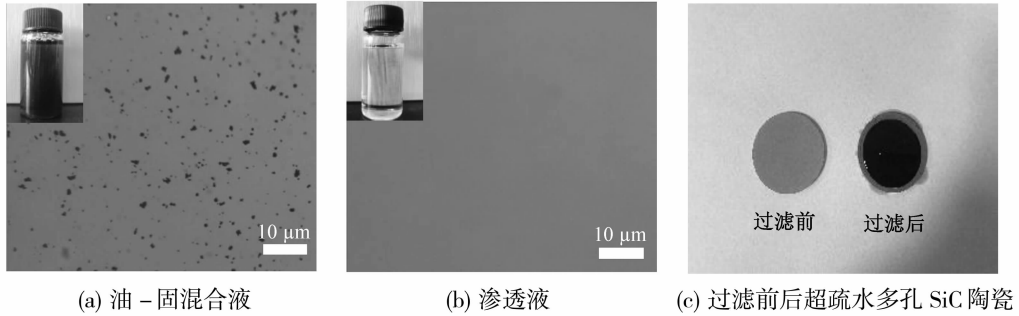


图 9 过滤前后超疏水多孔 SiC 陶瓷及油-固混合液和渗透液的光学照片

Fig. 9 Optical photograph for (a) oil-solid mixture, (b) filtrate, (c) superhydrophobic porous SiC ceramics before and after filtration

3 结论

采用化学浴沉积法在平均孔径为 250 nm 的多孔 SiC 陶瓷表面构造出花状 ZnO 微纳结构,考察了 Zn^{2+} 浓度、反应时间和反应温度对花状 ZnO 沉积效果的影响,进而研究了其对多孔 SiC 陶瓷表面超疏水性能的影响,并对经过超疏水改性后的多孔 SiC 陶瓷的油-固分离性能进行了初步研究,结论如下:

(1) 在多孔 SiC 陶瓷表面构造花状 ZnO 的最佳沉积条件是: Zn^{2+} 浓度 75 mmol/L,反应温度 96°C ,反应时间 3 h. 以此条件制备出的超疏水多孔 SiC 陶瓷表面的水接触角为 $173^\circ \pm 2.5^\circ$,滑动接触角为 $2.5^\circ \pm 1^\circ$.

(2) 在对固含量为 0.5% 的油-固混合液的过滤过程中,当跨膜压差为 0.25 MPa 时,采用超疏水多孔 SiC 陶瓷过滤的稳态通量为 $498.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,比空白样的通量提高了 53.6%. 且可以完全截留炭黑。

参考文献:

[1] 李秀秀,魏逸彬,谢子莹,等. Al_2O_3 和 SiC 微滤膜的疏水改性及其油固分离性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(07): 334-344.
 [2] Song H M, Chen C, Shui X X, *et al.* Asymmetric Janus membranes based on in situ mussel-inspired chemistry for efficient oil/water separation[J]. J Membr Sci, 2019, 573: 126-134.
 [3] Li H, Zhou C P, Li C S, *et al.* Superhydrophilic fluorinated polyarylate membranes via in situ photocopolymer-

ization and microphase separation for efficient separation of oil-in-water emulsion[J]. RSC Adv, 2019, 9 (2): 958-962.
 [4] 刘君腾,卿伟华,任钟旗,等. 超疏水聚四氟乙烯丝网用于原油脱水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(4): 563-568.
 [5] Wei Y B, Qi H, Gong X, *et al.* Specially wettable membranes for oil-water separation[J]. Adv Mater Interfaces, 2018, 5(23): 1800576.
 [6] Su B, Tian Y, Jiang L. Bioinspired interfaces with superwettability: From materials to chemistry[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(6): 1727-1748.
 [7] Ahmad N A, Leo C P, Ahmad A L. Superhydrophobic alumina membrane by steam impingement: Minimum resistance in microfiltration[J]. Separ Purif Technol, 2013, 107: 187-194.
 [8] Su C, Xu Y, Zhang W, *et al.* Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258: 2319-2323.
 [9] Fatima U, Zafar M, Khan A U, *et al.* Facile synthesis of transparent glass surfaces via hydrothermal route for superhydrophobic performance[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2021, 21(9): 4824-4829.
 [10] Liu M, Wang S, Jiang L. Nature-inspired superwettability systems [J]. Nat Rev Mater, 2017, 2 (7): 17036. [11] Feng X Q, Gao X, Wu Z, *et al.* Superior water repellency of water strider legs with hierarchical structures: experiments and analysis[J]. Langmuir, 2007, 23(9): 4892.
 [12] Kim H, Lee C, Kwon J, *et al.* Fabrication of trans-

- parent superhydrophobic surface from ZnO nanorods [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2021, 21(3): 1772–1778.
- [13] Li H, Lin X, Wang H. Fabrication and evaluation of nano-TiO₂ superhydrophobic coating on asphalt pavement[J]. *Materials*, 2021, 14(1):211.
- [14] Kaviyarasu K, Mola G T, Oseni S O, *et al.* ZnO doped single wall carbon nanotube as an active medium for gas sensor and solar absorber[J]. *J Mat Sci*, 2019, 30(1): 147–158.
- [15] Fan T, Qian Q H, Hou Z H, *et al.* Preparation of smart and reversible wettability cellulose fabrics for oil/water separation using a facile and economical method[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 200: 63–71.
- [16] Gao N W, Zhou Z, Wei J. Superhydrophobic ceramic membranes with nanostructured rough coating for efficient water-in-oil emulsions separation[J]. *Chem Lett*, 2018, 47(12):1472–1474.
- [17] Wei Y B, Xie Z X, QI H. Superhydrophobic-superoleophilic SiC membranes with micro-nano hierarchical structures for high-efficient water-in-oil emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 601: 117842.
- [18] Demianets, L. Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions[J]. *Ann Chim – Sci Mat*, 2001, 26(1): 193–198.
- [19] Demianets L N, Kostomarov D V, Kuzmina I P. Chemistry and kinetics of ZnO growth from alkaline hydrothermal solutions[J]. *Inorg Mat*, 2002, 38(2): 124–131.
- [20] Joo j, Chow B Y, Prakash M, *et al.* Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis[J]. *Nat Mat*, 2011, 10(8): 596–601.
- [21] Zhang Y Z, Wang X Y, Wang C H, *et al.* Facile preparation of flexible and stable superhydrophobic non-woven fabric for efficient oily wastewater treatment[J]. *Surf Coat Technol*, 357 (2019): 526–534.
- [22] Raha J, Haldar N, Ghosh C K. Intense orange emission from hydrothermally synthesized ZnO flower-like structure: effect of charge carrier-LO phonon interaction on emission characteristics[J]. *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 2021, 127(3):163.
- [23] Sudeepthi A, Yeo L, Sen A K. Cassie-Wenzel wetting transition on nanostructured superhydrophobic surfaces induced by surface acoustic waves[J]. *Appl Phys Lett*, 2020, 116(9):093704.
- [24] Rohrs C, Azimi A, He P. Wetting on micropatterned surfaces: partial penetration in the Cassie state and Wenzel deviation theoretically explained [J]. *Langmuir*, 2019, 35(47): 15421–15430.
- [25] Patankar N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1249–1253.
- [26] Guan K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films[J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 191(2/3): 155–160.
- [27] Wang T, Yun Y, Wang M, *et al.* Superhydrophobic ceramic hollow fiber membrane planted by ZnO nanorod-array for high-salinity water desalination [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2019, 105: 17–27.
- [28] Chung J, Lee S, Yong H, *et al.* Direct fabrication of superhydrophobic ceramic surfaces with ZnO nanowires [J]. *J Korean Phys Soc*, 2016, 68(3): 452–455.
- [29] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用 [M]//北京: 化学工业出版社, 2003: 129–130.

Superhydrophobic modification of the surface of porous SiC ceramics and its performance towards oil-solid separation

SU Hang, XIE Zixuan, QI Hong

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing Tech University, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing 210009, China)

Abstract: In this paper, using zinc acetate dihydrate and ammonia as raw materials, ZnO nanoflower (NF) structure was fabricated on the surface of porous SiC ceramics with an average pore size of 250 nm by chemical bath deposition, and then grafted with *n*-octyltriethoxysilane. Effects of Zn²⁺ concentration, (下转第 24 页)