物 理 化 学 学 报
*Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018,** *34* (X), 0001–0009 0001

[Review] doi: 10.3866/PKU.WHXB201709211 www.whxb.pku.edu.cn

# 基于特殊润湿性材料的油水分离

李文涛 [1,2,#]，雍佳乐 [1,3,#]，杨青 [1,2,*]，陈烽 [1,3,*]，方瑶 [1,3]，侯洵 [3]

[1] 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室，西安 710049

[2] 西安交通大学机械工程学院，西安 710049

[3] 西安交通大学电子与信息工程学院，陕西省信息光子技术重点实验室，西安 710049

**摘要**：频繁发生的石油泄漏事故以及工业含油污水的违规排放不仅造成了巨大的经济损失，而且严重破坏了人类赖以生存的生态环境。为了净化被油污染的水域，研究者们近年来开始研究出了各种特殊润湿性(如超疏水或超疏油)的材料用于实现油水分离。超疏水和超疏油可以通过设计材料表面的微观几何形貌和化学分子组成来获得。通过各种微纳制备手段使材料表现出对油和水截然相反的极端润湿性，是这类材料实现油水分离的关键所在。本文首先阐述了实现油水分离的重要意义，并介绍了材料表面润湿性的相关理论基础。根据材料对水和油所表现出的不同超疏液性与超亲液性，对油水分离材料从以下三类分别介绍：(i)超疏水/超亲油材料，(ii)超疏油/超亲水材料，(iii)智能响应润湿性材料。对于每一类油水分离材料，本文概括了国际上近期相关的代表性研究工作，包括材料的制备方法和实现油水分离的原理和过程，以及这些材料的主要特点和应用。最后，针对基于特殊润湿性材料实现油水分离，探讨了该研究领域目前存在的主要问题和面临的挑战，并对该领域的应用前景进行了展望。

**关键词**：油水分离；超疏水；超疏油；智能响应；润湿性

**中图分类号**：O647

# Oil-Water Separation Based on the Materials with Special Wettability

LI Wentao[1,2,#], YONG Jiale[1,3,#], YANG Qing[1,2,*], CHEN Feng[1,3,*], FANG Yao[1,3], HOU Xun[3]

[1] State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China.

[2] School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China.

[3] School of Electronics & Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Key Laboratory of Photonics Technology for Information of Shaanxi Province, Xi'an 710049, P. R. China.

**Abstract:** The frequency of oil-spill accidents and industrial wastewater discharges have caused severe water pollution, not only resulting in huge economic losses but also threatening the ecological system. Recently, researchers have developed different types of materials with special wettability (such as superhydrophobicity or superoleophobicity) and used them successfully for oil-water separation. Superhydrophobic and superoleophobic surfaces can generally be obtained by designing the surface geometric micro-topography and chemical composition of solid materials. Endowing porous materials with reverse super-wettability to water and oil using various microfabrication technologies is the key to separate oil-water mixtures. In this review we initially identify the significance of fabricating oil/water-separating materials and achieving effective separations. Then, the typical theoretical principles underlying surface wettability are briefly

Received: August 29, 2017; Revised: September 12, 2017; Accepted: September 13, 2017; Published online: September 21, 2017.

[*]Corresponding authors. Email: chengfeng@mail.xjtu.edu.cn; Tel.: +86-29-82668420 (C. F.). Email: yangqing@mail.xjtu.edu.cn (Y. Q.).

[#]These authors contributed equally to this work.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51335008, 61475124), Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (NSAF) (U1630111), the National Key Research and Development Program of China (2017YFB1104700) and China Postdoctoral Science Foundation (2016M600786).

国家自然科学基金(51335008, 61475124)，国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(U1630111)，国家重点研发计划(2017YFB1104700)及中国博士后科学基金(2016M600786)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

introduced. According to the difference in surface wettabilities toward water and oil, we classify the current oil-water separating materials into three categories: (i) superhydrophobic/superoleophilic materials, (ii) superoleophobic/superhydrophilic materials, and (iii) smart-response materials with switchable wettability. This review summarizes the representative research work for each of these materials, including their fabrication methods, principle and process of oil-water separation, and main characteristics and applications. Finally, existing problems, challenges, and future prospects of this fast-growing field of special wettability porous materials for the separation of oil-water mixtures are discussed.

**Key Words:** Oil-water separation; Superhydrophobicity; Superoleophobicity; Smart-response; Wettability

## 1 引言

人类文明的进步虽然让我们的生活变得更加便利，然而文明的进程伴随着诸多问题。随着全球能源需求的持续增长，石油泄漏与工业含油废水排放等事故时常发生。1989 年，“埃克森·瓦尔迪兹”号油轮在阿拉斯加的威廉王子湾触礁，导致近 1100 万加仑的石油被排放到海中 [1]。2002 年，希腊油轮“威望”号，在西班牙西北部海域遭遇风暴而沉没，事故造成约 2000 万加仑的石油倾泄到海上 [2]。2010 年，英国石油公司的深海地平线钻井平台爆炸，事故造成 2.1 亿加仑的石油被排放到墨西哥湾海洋表面(图 1a，b) [3]。这些令人触目惊心的石油泄漏事故不但造成巨大的经济损失，而且对生态系统构成严重威胁 [1–9]。大多数生活在事发地附近海域的动植物死去(图 1c，d)。石油中的有毒成分(如：硫化氢、甲苯、芳香烃等)能够进入海洋生态系统，并很快进入食物链。这些有毒成分将沿着食物链从低级的海藻流向高级的哺乳动物，并最终危及到人类的健康。一方面，应该尽量避免上述事故的发生；另一方面，应该发展先进的油水分离技术以应急处理持续增长的油污染问题。传统的油水分离技术包括：重力分离、撇沫、浮选、离心分离等 [4]。这些技术虽然也能起到一定的油水分离作用，但都不具备高效的选择性分离或吸收能力，通常分离出的油纯度难以满足二次使用的要求。除此之外，传统的油水分离材料基本上不具备抗油污染能力，使得这些分离材料多数是一次性使用材料。处理这类分离过后的废弃材料通常会造成环境的再次污染，例如常用的吸油泡沫需要燃烧处理 [5]。因此，制备具有选择性过滤和选择性吸收油(水)而排斥水(油)的可循环使用新型油水分离材料已成为当今热门的研究课题之一 [4–10]。

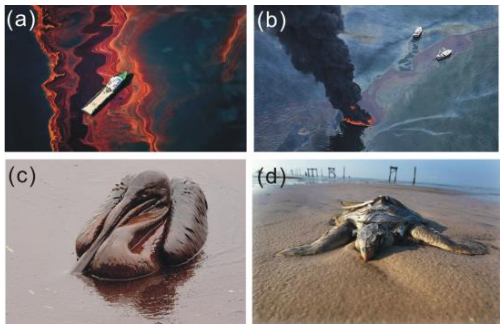


**图 1 墨西哥湾石油泄漏事故 [3]**

**Fig.1 Gulf of Mexico oil spill [3].**

(a, b) Leaked crude oil covering on the ocean surface.

(c, d) Seabirds and sea turtles being killed by crude oil.

自然界中许多动植物都拥有特殊润湿性的表面 [11]，如荷叶具有自清洁特性(图 2a) [12,13]；玫瑰花瓣具有良好的疏水特性(图 2b) [14]；水稻叶表面的各向异性润湿性使水滴更容易沿着径向流到根部(图 2c) [15,16]；蝴蝶翅膀的方向粘滞性，使其可以在雨天飞行(图 2d)[17]；水黾能够在水面上自由行走(图 2e) [18,19]；蚊子复眼的抗雾功能(图 2f) [20]；鱼鳞和蛤蜊贝壳可以在水下不受油污染，表现出水下超疏油特性(图 2g，h) [21,22]。受自然界生物表面所呈现的特殊润湿性的启发，研究者们获得了利用仿生超疏水/超疏油 [23–27] 表面实现油水分离的灵感。相对于传统的油水分离材料，具有仿生表面的新型

杨青，西安交通大学副教授，博士生导师。1992 年于四川大学获得光电子科学与技术学士学位，2009 年于中国科学院西安光学精密机械研究所获得博士学位。目前主要从事飞秒激光精密加工、微流控生物芯片、微光子学的研究。

陈烽，西安交通大学教授，博士生导师，课题组长。1991 年于四川大学获得物理学学士学位。1991–2002 期间工作于中国科学院，1997 获得中国科学院光学博士学位，1999 年晋升为教授。2002 进入西安交通大学工作。目前主要从事仿生微纳加工、飞秒激光微纳加工的研究。

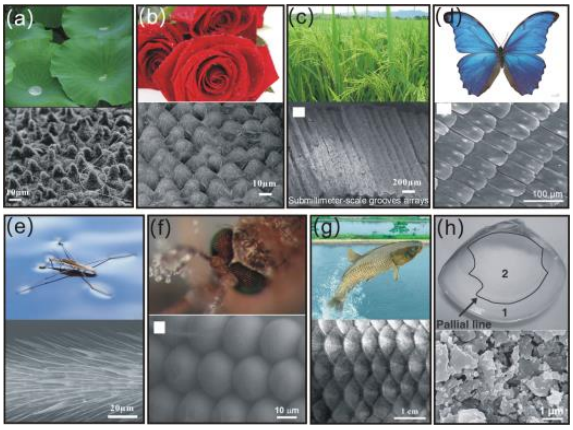


**图 2　具有特殊润湿性表面的动植物照片及其表面微纳结构**

**Fig.2　Photographs and surfaces microstructures of natural animals and plants with special wettability**

(a) lotus leaf [12,13], (b) red rose petal [14], (c) rice leaf [15,16], (d) butterfly wing[17], (e) leg of a water strider [18,19], (f) mosquito eye [20], (g) fish scales [21], (h) clam's shell [22]. (a), (c), (f), (g), (h) adapted from John Wiley and Sons, (b) adapted from American Chemical Society, (d) adapted from Royal Society of Chemistry, (e) adapted from Nature Publishing Group.

材料对油和水有着相反的润湿性，例如：超疏水/超亲油性、超疏油/超亲水性 [28–32]。这些材料不仅可以选择性地对油水混合液进行分离，而且展现出非常高的分离效率。所回收废油的纯度也完全满足再次使用的要求。此外，这些新型油水分离材料还可以多次循环使用并一直保持极强的分离能力，这不仅大大降低了分离成本，而且体现出良好的环境友好性。鉴于特殊润湿性材料在油水分离应用中的突出性能，研究者们通过化学浸渍、表面氟化、表面涂层、电镀、自组装、激光烧蚀等方法，在不同的材料(如：金属网、高分子聚合物类材料、植物纤维织物、石墨烯等)表面实现了不同的超疏液性或超亲液性，制备出各种各样的油水分离微纳结构 [33–38]。

该综述总结了近些年来有关利用超疏水/超疏油材料来实现油水分离应用的相关研究工作和进展。根据材料对油和水所表现出截然相反的润湿性，我们将这些油水分离材料主要分为三类。其中，第 3 节介绍了超疏水/超亲油材料；超疏油/超亲水材料将在第 4 节被提出；第 5 节讲述了智能可调润湿性材料在油水分离中的应用。在每个章节中，概括了相关代表性的研究工作，包括材料的制备方法和实现油水分离的原理和过程，以及这些材料的主要特点和应用。最后，本文讨论了这一研究领域当前面临的挑战并对该领域的前景进行了展望。

## 2　润湿性的理论基础

### 2.1　接触角

实现油水分离的过程，实质上是发生在材料表面上油和水不同的润湿行为。当水滴滴在固体表面上时，水滴首先在固体表面形成一个固/液/气的三相接触线(TPCL)，然后 TPCL 向外推进，直到达到一定直径后停止，使水滴形成一个部分球体的形状。如图 3a 所示，此时固/液接触线与三相接触线处沿水滴的切线所形成的夹角称为接触角，$\theta$。

### 2.2　滚动角

滚动角是表征材料表面润湿性的另一个重要参数。滚动角是指当样品倾斜一定角度后，处于其上的液滴刚好可以滚落下来，此时样品倾斜的角度称为滚动角(图 3d)。一般地，滚动角能够反映固体表面对液滴粘滞性的大小。滚动角越大，粘滞性越大；滚动角越小，粘滞性越小。

### 2.3　不同润湿模型

对于被放置在空气中理想光滑平面上的水滴，其润湿状态可以用 Young 模型来描述(图 3a) [39]。水滴在该表面上的接触角($\theta_{CA}$)满足 Young 氏方程:

$$\cos\theta_{CA} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \tag{1}$$

其中，$\gamma_{SV}$、$\gamma_{SL}$、$\gamma_{LV}$ 分别是作用在固/气、固/液、液/气界面之间的表面自由能。当 $\theta_{CA} < 90°$时，固体表面被认为是亲水的；当 $\theta_{CA} > 90°$时，固体表面被认为是疏水的。然而现实中的固体表面往往并不是理想光滑的，对于粗糙表面上的水滴，其

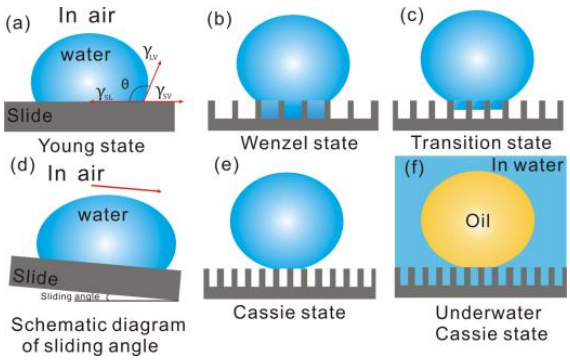


**图 3　不同润湿模型**

**Fig.3　Different wetting models.**

(a) Young state in air. (b) Wenzel state in air. (c) Transition state in air. (d) Schematic diagram of sliding angle. (e) Cassie state in air. (f) Underwater Cassie state of an oil droplet.

润湿状态可以被 Wenzel 模型(图 3b)和 Cassie-Baxter 模型(图 3e)来描述[40,41]。

Wenzel 注意到粗糙表面结构对固体表面润湿性的影响，指出粗糙表面的真实表面积大于其表观表面积，于是他提出一种新的理论模型来表征粗糙表面上的接触角 $\theta_W$[40]

$$\cos\theta_w = R\frac{\gamma_{SV}-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = R\cos\theta_{CA} \tag{2}$$

其中 $R$ 为粗糙系数，是真实表面积与其投影面积的比值。由于粗糙表面的实际表面积要大于其表观表面积，因此 $R > 1$。由公式(3)可以看出，对于亲水材料($\theta_{CA} < 90°$)，粗糙结构可以增强材料表面的亲水性；对于疏水材料($\theta_{CA} > 90°$)，粗糙结构也可以增强材料表面的疏水性。这说明粗糙结构可以放大材料表面的润湿特性，而且这种放大作用与材料表面的粗糙度成正相关。处于 Wenzel 接触态下的水滴能够完全润湿并且浸入材料表面粗糙结构中(如图 3b)。

对于具有多孔结构的表面，填充满空气的多孔会阻止水的浸入，使得水滴只能够接触粗糙结构的顶部(图 3e)，这就产生了另外一种不同于 Wenzel 态的润湿现象。Cassie 和 Baxte 提出了一种新的模型来描述液滴在这一类材料表面上的润湿状态[41]。对于一个由面积分数为 $f_1$ 且本征接触角为 $\theta_{CA1}$ 的材料和面积分数为 $f_2$ 且本征接触角为 $\theta_{CA2}$ 的材料共同组成的复合表面，Cassie 态接触角 $\theta_{CB}$ 可用下面的公式表达：

$$\cos\theta_{CB} = f_1\cos\theta_{CA1} + f_2\cos\theta_{CA2} \tag{3}$$

一般认为，填充在液滴与固体表面之间的空气是一种极端的超疏水介质。水滴在空气中可认为是理想的球形，因而本征接触角可以假定为 180°。所以，在由固体和气体所组成的多相表面上的水滴的接触角满足下面的简化公式：

$$\begin{aligned}\cos\theta_{CB} &= f\cos\theta_{CA} + (1-f)\cos 180° \\ &= f(\cos\theta_{CA}+1)-1\end{aligned} \tag{4}$$

其中，$\theta_{CA}$ 和 $\theta_{CB}$ 分别是水滴在平滑表面与粗糙表面的接触角，$f$ 表示固体与液滴接触部分的面积所占的面积分数。

属于 Wenzel 态的固体表面对液滴表现出极高的粘滞力，然而处于 Cassie 态的表面对液滴有着极低的粘滞力[42–44]。研究发现，在 Wenzel 态与 Cassie 态之间存在一个过渡态(transition state) (图 3c)[45–47]。处于该过渡态的液滴可以部分刺入表面粗糙结构中。因而该表面对液滴的粘滞力通常介于 Cassie 态和 Wenzel 态之间。该类表面的粘滞力通常可以根据液滴进入粗糙结构内的程度，从低调控到高。

上述的三种润湿态中，处于 Cassie 态的表面，由于被俘空气层减小了材料表面与液滴接触面积，使得液滴具有极高的接触角和极低的滚动角。这类表面拥有最佳的防水性能。

### 2.4 水下超疏油

鱼可以在被油污的水中自由游动，并长时间保持鱼鳞清洁。中国科学院江雷院士等人[21]发现鱼表面的这种抗油污能力源自于鱼鳞的水下超疏油性。研究表明，鱼鳞由亲水的磷酸骨架、蛋白质和表面的一层粘液共同构成。鱼鳞的表面分布着百微米大小的突出丘状物，这些丘状物的表面又分布满尺寸更小的纳米突起结构。这种多级微纳粗糙结构使得鱼鳞在空气中同时超亲水和超亲油，水滴和油滴在鱼鳞表面的接触角都接近于 0°。然而在鱼儿长期生活的水中，鱼鳞却表现出超疏油性。这是由于水可以浸入鱼鳞表面的微纳粗糙结构，从而形成一层被俘水垫，这层水垫阻碍了油滴和鱼鳞表面的有效接触。当油滴被放置在水下鱼鳞表面上时，形成了固/水/油三相系统，这一润湿性状态符合水下版本的 Cassie 模型，如图 3f 所示[21]。亲水的化学组成结合微纳粗糙结构使得鱼鳞具有水下超疏油性和极强的抗油污染能力。受鱼鳞启发，水下超疏油表面可以通过在亲水材料表面构建微纳米多级粗糙结构来获得[48–54]。

## 3 超疏水/超亲油材料

超疏水/超亲油网状或海绵状材料是一种典型的“除油”材料[23–25,28–30]。在油水分离过程中，这类材料可以使油自由通过或被吸收，而水却被拒之在外，从而实现分离油水混合液的功能。研究表明，材料表面的润湿性主要由固体表面的化学组成和微观几何形貌共同决定[42,55–59]。一般来说，制备超疏水表面可以通过两种途径来实现：一种是在疏水材料表面构建粗糙微纳结构；另一种是在粗糙表面上修饰低表面能的物质来降低表面自由能[60]。结合以上两个设计要点，研究者们在不同材料表面实现了超疏水/超亲油性，如：金属网、聚合物泡沫海绵、化学纤维、无纺布、聚四氟乙烯(PTFE)、自组装材料、碳酸钙颗粒等[61–85]。这些材料都被成功应用于油水分离领域[23–25,61–85]。

### 3.1 超疏水金属网类材料

金属网(如：不锈钢网和铜网等)因其良好的机械强度、可大规模工业生产、表面容易被修饰等优点，成为一种被广泛应用于油水分离的基底材

料。

3.1.1 超疏水不锈钢网材料

2004 年，江雷院士等人[23]最先利用 PTFE 涂覆的不锈钢金属网实现了分离油和水的混合液，如图 4 所示。首先将低表面能的 PTFE、粘附剂(聚醋酸乙烯醇)、分散剂(聚乙烯醇)、表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)以及蒸馏水按照一定比例均匀搅拌成乳状液，接着用压缩空气将制取的乳状液喷涂在清洗干净的不锈钢金属网表面，最后将涂层修饰后的金属网在 350 ℃高温下加热 30 min 以分解涂层中的黏附剂、分散剂和表面活性剂。图 4a 所示为涂覆了 PTFE 的不锈钢网表面的扫描电子显微镜(SEM)图。涂覆 PTFE 后，金属网表面变得非常粗糙，许多大小 10 μm 左右的突出物颗粒分布在该表面上(图 4b)。尽管金属网眼变小了，但依然保持通透，孔径大约为 115 μm。当将一个水滴放置在所制备金属网上时，水滴可以保持近似球形，水滴的接触角达到 156.2°±2.8°(图 4c)，而且水滴在材料表面的滚动角仅有 4°，说明所制备粗糙金属网具有非常好的超疏水性。相反，当把柴油滴在所制备表面上时，该金属网表现出与水截然相反的润湿性。如图 4d 所示，一旦油滴接触到材料表面，便会迅速在材料表面上铺展开，并且能够在短短 240 ms 内透过金属网。这说明该粗糙金属网对油表现出超亲油性。同时具备的超疏水性和超亲油性赋予了该金属网分离油水混合物的功能。当将油水混合物倾倒在金属网上时，

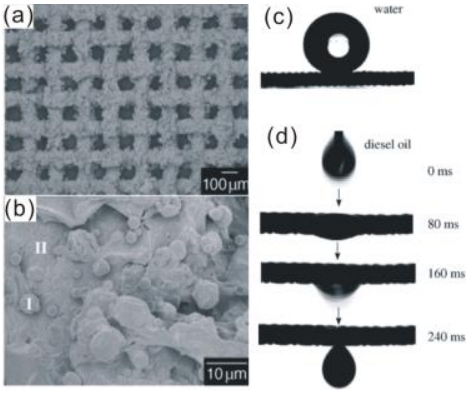


**图 4 基于涂覆 PTFE 的不锈钢网实现油水分离[23]**

**Fig.4 Oil-water separation based on PTFE modified stainless steel mesh[23].**

(a) SEM image of the PTFE coated stainless steel mesh.

(b) High-magnification microstructure of the metal mesh surface.

(c) The shape of a water droplet on the resultant surface.

(d) Dripping a diesel droplet on the resultant mesh surface.

Adapted from John Wiley and Sons.

超疏水性使得水被拦截在金属网之上，而超亲油性使得油能够快速渗透过该金属网，从而实现了油水分离的功能。

在上述工作的基础上，研究者们也通过许多其他方法成功在不锈钢网表面构造出了超疏水/超亲油性的微纳结构，并成功将所制备材料应用于油水分离[24,25,28–30]。例如，北京航空航天大学田东亮等人[24]将不锈钢网先后浸入硝酸锌、环六亚甲基四胺中处理，再经退火、黑暗放置后获得了均匀排列的氧化锌纳米棒修饰的超疏水/超亲油不锈钢网。基于该材料，他们实现了液态石蜡与水的分离。台湾义守大学王志逢等人[25]依次利用醋酸锌溶液、硝酸锌溶液、环六亚甲基四胺对不锈钢网进行处理，也在不锈钢网表面生长出整齐排列的氧化锌纳米棒微纳结构。所制备的超疏水/超亲油金属网可以成功分离甲苯与水的混合液。此外，即使经过强紫外光照射后，该材料仍保持原有的特殊润湿性。这种光照稳定性使得所制备油水分离材料可以长时间工作于暴晒的室外环境。麻省理工学院 Gschwend 等人[28]通过把低密度聚乙烯涂覆在不锈钢网上，使金属网获得了超疏水/超亲油特性。该粗糙金属网的润湿性可以通过聚乙烯涂覆液的浓度和金属网孔径大小来调节。不同黏度油(如橄榄油、蓖麻油、菜籽油)与水的混合液依次被该金属网成功分离。西北师范大学李健等人[29]利用石蜡燃烧的火焰灼烧不锈钢网表面，使得金属网表面附着一层纳米颗粒结构。然后用高压气体将尺寸更小的疏水二氧化硅颗粒喷涂在材料表面，制备了一种能够耐热水，抗酸碱腐蚀的化学稳定的超疏水/超亲油金属网。水滴在所制备的材料表面可以保持近似球形，接触角为 160°±1°。然而油滴在材料表面会快速铺展，导致接触角接近于 0°。由于对油和水表现出的截然相反的润湿性，使得所制备金属网材料能够分离多种油水混合液，并可以多次循环使用而不丧失其对油和水的相反极端润湿性。芝加哥伊利诺伊大学 Megaridis 等人[30]将不锈钢网浸没在 1 mol·L$^{-1}$ $CuCl_2$ 和 1 mol·L$^{-1}$ HCl 混合溶液中进行反应，然后将清洗过的金属网放入硬脂酸中处理，利用化学刻蚀的方法制备了具有微纳粗糙结构的超疏水/超亲油表面。他们利用基于此材料制成的油水分离装置实现了对多种油的高纯度收集，并且该材料可以循环多次使用。

3.1.2 超疏水铜网材料

除了不锈钢网外，超疏水/超亲油铜网也是一

种最常常被应用于油水分离的材料[61–65]。中国科学院化学研究所王树涛等人[61]受荷叶效应启发，以含有硫酸的硫酸铜溶液作为电解液，利用电化学沉积的方法在铜网表面沉积一层粗糙的铜膜。接着，利用长链脂肪酸对铜网表面进一步修饰。利用上述方法制备的粗糙铜网，表现出了超疏水和超亲油特性。基于该铜网的上述性质，所制备铜网实现了对柴油和水混合液的分离。吉林大学林权等人[62]利用化学腐蚀的方法，将铜网浸入硝酸溶液中，硝酸在铜网表面腐蚀出粗糙结构。接着，使用十二硫醇对铜网进行降低表面能处理。制备的铜网表现出超疏水/超亲油以及良好的化学稳定性。以该铜网作为分离膜的油水分离装置实现了对柴油与水混合液的高效分离。伦敦大学学院 Parkin 等人[63]利用化学气相沉积的方法，将硅橡胶沉积在铜网表面，水滴在制备出粗糙铜网表面可以保持 152°–167°的静态接触角，而油滴在材料表面会快速铺展开，接触角为 0°。具有上述润湿特性的铜网材料能够高效分离有机溶剂(乙烷、石油醚、甲苯)与水的混合液。河南大学张平余等人[64]利用溶液浸泡的方法，将磷铜网浸入 25 ℃的蒸馏水中 3 h，清洗干燥后再用十二硫醇对铜网表面进行处理。制备出表面具有氧化亚铜纳米棒粗糙结构的铜网材料，该铜网表现出超疏水/亲油特性。利用该铜网制备的油水分离装置高效分离了柴油与水、己烷与水的混合液。南昌航空大学李文等人[65]以铜网为基底材料，通过加热氧化、软脂酸表面修饰过程在铜网表面构建了超疏水/超亲油的氧化铜粗糙结构。所制备铜网能够高效分离水与多种油(如甲苯、煤油、柴油、汽油等)的混合液。即使经过多次油水分离过程后，该铜网仍保持原有的分离能力。同时，该油水分离材料还拥有很强的抗盐水腐蚀能力，使得所设计器件可以长时间分离漏油与海水的混合液。

上述以不锈钢网、铜网为基底的超疏水/超亲油材料具有机械强度高、承受界面压强高等优点，并且可以实现对多种油水混合液的分离。然而，大部分这类金属网材料表面的微纳结构在严酷环境(强酸、强碱、超高/低温)下容易被损坏，从而丧失其表面特殊润湿性，油水分离能力也会随之减弱甚至丧失，这严重限制了这类材料在实际情况下的应用。因此，制备化学和环境稳定性好的超疏水/超亲油分离材料，显得尤为重要。

### 3.2 超疏水聚合物类多孔材料

高分子聚合物材料因其良好的耐腐蚀性、低密度等特性，被广泛应用于各个领域。泡沫、海绵类聚合物材料，不仅具有较大比表面积、疏松多孔的粗糙结构，而且经处理后很容易获得特殊润湿性，因而也常常被应用于油水分离领域[66–70]。

基于泡沫、海绵类聚合物材料，研究者们利用氟代处理、纳米颗粒喷涂、自组装涂层、化学沉积等方法，获得了超疏水/超亲油的吸油型体材料[66–71]。自然界中蚌类的外壳具有良好的黏附性，其中蚌壳含有的多巴胺成分是形成该性质的主要原因之一[72,73]。哈尔滨工业大学潘钦敏等人[66]受此启发，他们以聚氨酯泡沫作为骨架，将其浸入含有四氧化三铁纳米颗粒的多巴胺溶液中，浸泡后取出干燥。包覆了多巴胺的四氧化三铁纳米颗粒会自组装附着在泡沫表面上，从而制备了多巴胺包覆的四氧化三铁纳米颗粒修饰的聚氨酯泡沫(图5a)。水滴在制备的泡沫表面上的接触角可达154°±2°，表现出超疏水性。相反，该泡沫却对油滴有着极强的吸收能力，油滴一旦接触材料表面便会迅速铺展开，并逐渐被材料吸收。如图5b所示，当将所制备的超疏水泡沫释放在覆盖了一层油的油水混合液上，该泡沫可以漂浮在液面上。由于该泡沫的超亲油性，混合液表面的油会被泡沫慢慢地吸附干净，而水不会被泡沫吸附。利用磁力将含油泡沫从烧杯中取出，通过挤压可以轻松将该泡沫中吸附的油释放出来，从而实现了油和水的分离。另外，经过多次分离过程后，该泡沫依然保持高效的油水分离能力。

中国科学院长春应用化学研究所姬相玲等人[67]通过氟代物取代聚乙烯醇泡沫(PVF)的亲水基团，获得了超亲油的吸油型泡沫。该工作的关键是首先制备 PVF，然后将该 PVF 分别浸入不同温度(35、50、75 ℃)的硬脂酰氟代物溶液中反应

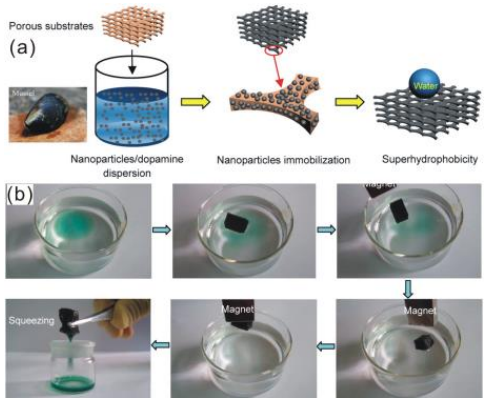


**图 5 基于超疏水/超亲油的泡沫实现油水分离[66]**

**Fig.5 Oil-water separation based on superhydrophobic/superoleopholic sponge[66].**

(a) Schematic of fabricating superhydrophobic sponges. (b) Absorbing oil from the oil-water mmixture by the as-prepared sponge.

Adapted from American Chemical Society.

24 h，所获得的泡沫再用甲苯充分清洗并在 50 ℃的真空环境下干燥，这样就制备出聚氟乙烯醇泡沫(PVF-H)。在空气中，水滴在 PVF-H 表面接触角可达到 141° ± 0.7°；而油滴在其表面却会快速铺展开并且被吸收，接触角接近于 0°。基于该材料的准超疏水和超亲油性，不同黏度的油与水的混合液被该 PVF-H 成功分离，并且在多次油水分离后仍保持高的分离效率。北京大学刘忠范院士等人 [68] 以泡沫铜为基底并作为催化材料，使石墨炔在该材料上发生格拉泽偶联反应，从而在材料表面上生长出蜂窝状纳米石墨炔结构。接着利用蒸汽沉积的方法将低表面能的聚二甲基硅氧烷(PDMS)沉积在该材料表面上，使得该多级微纳粗糙结构具有超疏水和超亲油性。当将所制备材料应用于油水分离时，分离效率可以达到 98%以上，并且可以重复多次工作。北京大学张锦等人 [69] 以三聚氰胺海绵为基底通过干-湿化学法(浸渍、调控沉淀、冰调控涂层和退火处理)，在材料表面形成了不同维度的粗糙结构。当将该粗糙海绵涂覆一层 PDMS 后，海绵便拥有了超疏水和超亲油特性。超亲油性使油可以快速穿过具有二维粗糙结构的海绵，而超疏水性却使水被拒绝通过，从而实现了油和水的分离。

超疏水海绵材料在实际使用中存在超疏水物质与海绵基底材料的结合力差，使用过程中容易脱落的问题。为解决上述问题，西北师范大学李健等人[70]制备出具有超疏水/超亲油性质的三维超疏水/超亲油布包。该布包由高吸附量的原始海绵(未经过任何表面处理和修饰)等吸附物填充，超疏水棉布作为只允许油选择性透过的滤膜而海绵等高吸附性能的填充物主要起到吸附储存透过棉布油类的作用。引入负压系统后，整个体系能够高速、连续且高效的从油水混合物中吸附并去除油。利用这一设计思想，可以将较容易疏水改性的物质做成三维结构而将较难疏水改性且具有高吸附性能的物质填充其中实现快速、高效的油水分离。

对高黏度油污染水域的净化一直是一个世界性的难题。大多数油水分离材料在分离高粘度油和水的混合液后，其表面很容易被此类油黏附，并且难以清洁掉，使得材料的油水分离能力大大减弱直至丧失。近日，中国科学技术大学俞书宏课题组[71]利用氧化石墨烯(GO)涂覆制得疏水亲油海绵材料，并基于此材料实现了对高黏度原油的快速吸附。如图6a所示，首先制备出具有导电性能的还原GO涂层的海绵。常温下的原油具有较高的黏度(图6b)，很难被海绵吸附。如图6c所示，温度的升高可以降低原油的黏度，从而提高所制备海绵对原油的吸收速率。基于该性质，他们选择涂覆了还原氧化石墨烯的矿物棉(MW@RGO)作为研究对象，首次通过施加电压为包裹石墨烯的海绵提供焦耳热，使海绵温度升高，进而加热原油使其黏度降低，该方法大幅度提高了所制备海绵吸附原油的速率(吸附时间降低了94.6%)。如图6d，e所示，将一根细管插入所制备的海绵中，然后放置在原油与海水的混合液中，利用泵将海绵吸收的原油通过细管抽取出来，从而将原油从海水中分离出来。对于未加载电压的海绵，8 min时间才能够回收1.5 g的原油(图6d)；而对于加载了电压(17 V)的海绵，6 s的时间就可以回收3.87 g的原油。该原油回收装置在加载电压的情况下可以持续高效地分离原油与海水的混合液，在实际应用中有着巨大的潜力。该研究成果将为高黏度原油泄漏的高效清理与回收这一世界性难题提供新的策略。

以上用于油水分离的三维多孔材料是直接以海绵、泡沫类材料为基底，通过添加涂层、氟代处理等方法制备得到。另外，利用高分子有机材料合成的超疏水多孔材料也被用于油水分离[74–77]。韩国科学技术院Choi等人[75]以方糖块作为模板，将

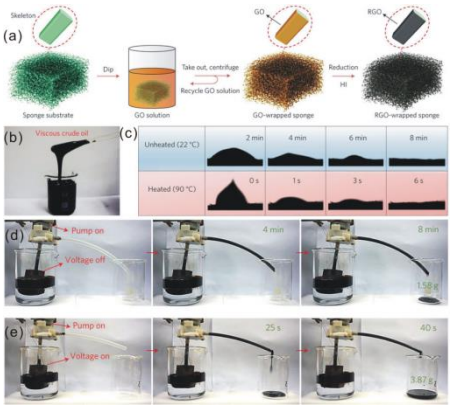


**图6 (a)氧化石墨烯海绵(GWS)的制备。(b)高黏度原油。(c)一滴原油在MW@RGO表面的渗透速率对比。上栏：未加电压，下栏：施加电压。(d，e)原油回收装置的效率对比：(d)未加电压，(e)加电压[71]**

**Fig.6 (a) Fabrication of graphene-wrapped sponge (GWS). (b) Photo of high viscous crude oil. (c) Comparation of an oil droplet being absorbed by the MW@RGO. Upper row: without applied voltage; lower row: with applied voltage. (d, e) Comparation of the crude oil separating efficiency of the designed separation device: (d) with applied voltage, (e) without applied voltage [71].**

Adapted from Nature Publishing Group.

PDMS预聚物倒入糖模板中，利用铸造的工艺制备出富有弹性的三维多孔PDMS泡沫材料。所制备PDMS泡沫表现出了良好的疏水和亲油特性，能够高效吸收有机溶剂(酒精)、高效分离氯仿和水的混合液，并可以循环多次使用而不丧失其润湿特性。中国科学院大学周克斌等人[75]利用高内相比乳液聚合法，以苯乙烯和二乙烯基苯为原料，利用水热法处理酵母细胞获得疏水碳素微球，以此碳素微球作为乳化稳定剂，制备出苯乙烯和二乙烯基苯与水的乳浊液，经过干燥处理，制备出多孔疏水亲油的聚苯乙烯泡沫。上述制备的多孔泡沫能够循环多次高效分离油水混合液(甲苯与水混合液)、吸收多种有机溶剂(如：丁醇、萘烷、四氯化碳等)。中国科学院化学研究所张建玲等人[76]利用一步法制备出多孔聚硅氧烷气凝胶。该工作首先要合成聚甲基氢硅烷(PMHS)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)。接着，将PMHS和乙烯基封端的PDMS混合放入高压反应器(40 ℃)中，同时通入$CO_2$至反应混合均匀。然后，加入催化剂并充分搅匀。最后，通过凝胶化制备出超疏水/超亲油多孔气凝胶。以上述方法制备的高孔隙率超疏水气凝胶具有良好的机械稳定性，可以高效吸收种类广泛的有机溶剂(如：己烷、甲苯、氯仿、矿物油等)。通过简单的挤压可将吸收的有机溶剂释放，循环多次使用，所制备气凝胶依然保持良好的吸收能力。优良的机械稳定性、良好的吸附有机溶剂的能力、可循环使用性使得所制备材料可应用于油水分离领域。河南大学张霞等人[77]利用溶胶-凝胶的方法制备出超疏水硅凝胶型泡沫。首先，以溴化十六烷基三甲铵、甲基三甲氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷等为原料混合制成均匀溶胶。接着，将溶胶放入密闭容器内，在80 ℃环境下进行凝胶。然后，将制备的凝胶用异丙醇清洗除去表面活性剂和其他残留物质，清洗后的凝胶在室温下自然风干制备出硅凝胶型泡沫。水滴在凝胶表面的接触角为158°±1°，然而油滴会在材料表面快速铺展，接触角为0°，说明所制备凝胶泡沫具有良好的超疏水/超亲油性。基于所制备凝胶泡沫对水和油表现出截然相反的润湿特性，该泡沫不但能够高效快速吸收多种有机溶剂，并且在多次使用后仍保持优良的吸收能力，体现出该材料在油水分离领域的应用潜质。

除了上述本征多孔材料之外，经水热法、浸渍涂层、飞秒激光烧蚀等处理得到的超疏水/超亲油棉纤维织物、化纤织物、聚合物薄板等也被成功应用于油水分离[78–86]。基于$TiO_2$表面的功能材料，因其具有光电催化性、生物兼容性、良好的离子交换性等优点，引起了研究者们浓厚的研究兴趣[79]。苏州大学赖跃坤等人[80]利用一步水热法构建了一种超疏水$TiO_2$颗粒包裹的棉织物。该材料对油和水表现出巨大的润湿性差异---超疏水/超亲油。基于该润湿特性，所制备棉纤维织物高效地分离了油和水的混合液。随后，该课题组[82]利用两步涂层的方法，在棉织物表面依次涂覆了硅凝胶、PDMS，制备出无氟超疏水棉织物。所制备棉织物不仅具有良好的机械、环境稳定性，而且表现出高的油水分离效率和可重复使用性。陕西科技大学薛朝华等人[83]以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)织物为原材料，首先将浸过乙醇的该材料从有一定压力的滚轴中通过。接着把材料浸入PDMS溶液中，一小段时间后再次让该材料从有一定压力的滚轴中通过。最后令该材料在40 ℃的温度下干燥2 h。通过“两次双面加压”法制备的材料具有超疏水/超亲油性，并且具有分离己烷与水混合液的能力。

近年来，飞秒激光微加工技术被成功应用于制备超疏水和超疏油结构[49,52,87–90]。飞秒激光可以在多种材料(半导体、金属、陶瓷、玻璃、聚合物等)表面上一步烧蚀直接获得多级粗糙的微纳结构[87,91–94]。一些耐腐蚀、高熔点、高硬脆性材料都可以被飞秒激光烧蚀。我们课题组[84]利用飞秒激光烧蚀直接在本征疏水的PTFE表面构建了一层微纳米复合粗糙结构(图7a，b)。水滴在该激光烧蚀表面上的接触角达到155.5°; 而油滴却在材料表面快速铺展开，接触角近似于0°，如图7c，d所示。这说明该粗糙PETF表面同时具有超疏水性和超亲油性。利用微电钻机械钻孔的方法，在激光烧蚀后的PTFE薄板上形成了直径约为260 μm的穿孔阵列(图7e)。在孔洞周围仍保有完整的粗糙结构(图7f)。如图7g所示，当将所制备穿孔阵列PTFE板放置在光学显微镜下观察时，背景光可以穿透钻孔(图中白色区域)，而其余部分会遮挡住光线，这说明这些钻孔是通透的。当将油滴逐渐滴落在穿孔粗糙PTFE薄板上时，超亲油性使得油滴在该表面上快速铺展开(图7h)。随着油滴数量的逐渐增加，油滴快速从钻孔中渗透过，并滴落下去(图7i)。以所制备的通孔超疏水/超亲油PTFE薄板为分离膜，强酸或强碱水溶液与油的混合液能够被成功分离。如图7j–l所示，当将pH = 1的强酸性的油水混合液倒入所设计油水分离装置后，被染成红色的油完全可以渗透过该分离膜，而被染成蓝色的水却被截留在分离装置内，从而将强酸性水溶液与油分开。同样地，该装置也能够分离pH = 13的

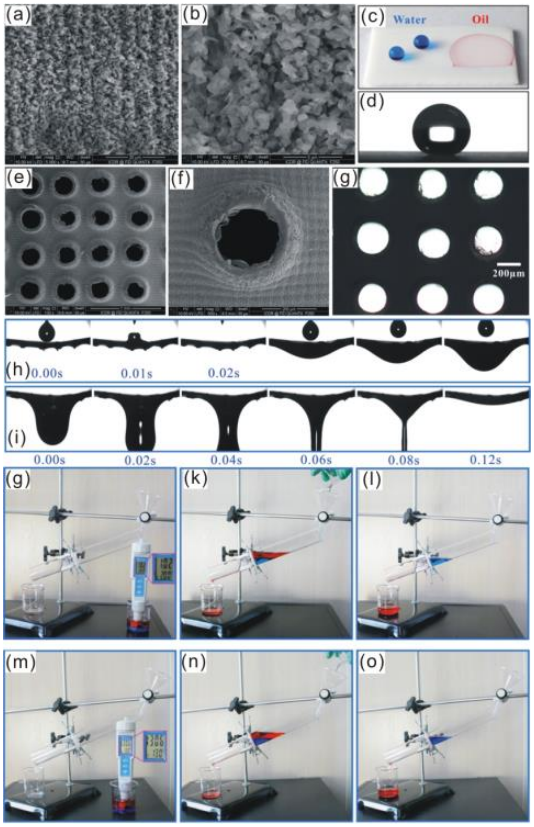


**图 7 基于飞秒激光制备的超疏水 PTFE 薄板实现油水分离 [84]**

**Fig.7 Achieving oil-water separation by femtosecond laser ablated superhydrophobic PTFE Sheet [84].**

(a, b) SEM images of femtosecond laser ablated PTFE surface. (c ,d) Water and oil droplets on femtosecond laser ablated PTFE surface, showing superhydrophobicity and superoleophobicity. (e–g) SEM and optical microscope images of through microholes array structured PTFE sheet. (h, i) Dripping oil droplets onto the through microholes array structured PTFE sheet. (j–l) Separating the mixture of oil and strong acid solution. (m–o) Separating the mixture of oil and strong base solution. Oil shows red color and water shows blue color. Adapted from Elsevier.

强碱性的油水混合液(图7m–o)。化学稳定的超疏水性使得该油水分离材料具有很明朗的实际应用前景，尤其可以解决强酸、强碱、高温等恶劣环境下的油污染问题。

### 3.3 其他超疏水材料

除了上述两类使用率很高的材料外，其他一些材料(如：碳酸钙颗粒、自组装材料等)也被应用于油水分离[85,86]。澳大利亚莫纳什大学沈卫等人[85]以碳酸钙粉末为材料，通过硬脂酸处理后获得了超疏水/超亲油的吸油型材料。该材料可以将水中的油吸收干净。唯一缺点是被碳酸钙粉末吸收的油很难从粉末中纯净地分离出来，因此所回收的油难以被二次使用。美国加利福尼亚大学Wang等人[86]以碳酸酯膜为模板，通过三步材料组装的方法制备了疏水/超亲油性的油水分离材料。首先在碳酸酯膜表面电镀一层聚乙撑二氧噻吩和金属珀层，然后用电子束将金和镍喷在第一层上，最后将材料浸入十二硫醇溶液中。经上述步骤制备的具有疏水/超亲油性的微型“潜水艇”可以在被油污染的水中游动，并且能够吸附掉油污染物。相反，一滴水都不会被该材料吸收，从而实现油水分离。

以金属网、聚合物类海绵、泡沫、化纤织物、聚合物薄板、碳酸钙颗粒、自组装材料等为基底，通过不同的方法可以制备不同类型的超疏水/超亲油的油过滤型或油吸收型材料。虽然这些多孔材料也可以实现对油和水的分离，然而这类材料本身具有一些应用上的不足。其一，大多数的超疏水/超亲油材料表面容易被油污染。尤其在分离高黏度的油后，极端润湿性会减弱进而丧失油水分离的能力，使材料使用寿命受到限制。其二，由于多数油和有机溶剂的密度比水小，超疏水/超亲油过滤膜在分离这类油水混合液时，不可以使用重力驱使分离的方法,分离过程必须借助于外力来实现，这会严重限制该类分离材料的使用范围。为克服上述分离材料的不足，研究者们制备出了具有抗油污、能够自发分离轻油与水混合液的超疏油性多孔材料。

## 4 超疏油/超亲水材料

近年来，超疏油/超亲水性油水分离材料因其本征的抗油污性、高效的油水分离能力引起了越来越多研究者的关注[26,27,31,32,51,95–113]。超疏油/超亲水分离材料又可以分为超亲水/水下超疏油[26,27,51,95–103]材料和超亲水/空气中(疏油)超疏油[31,32,111–113]材料。

### 4.1 水下超疏油材料

受鱼鳞表面抗油污特性启发，通过在亲水材料表面设计粗糙微纳结构，许多水下超疏油表面被制备出来，并且成功被应用于油水分离领域[26,27,52,95–110]。

#### 4.1.1 水下超疏油金属网类材料

基于金属网类材料，目前报道中最多的是通过涂层法、直接氧化法在金属网表面构造亲水的粗糙结构，从而制备出用于油水分离的水下超疏油金属网膜材料[26,27,95–108]。

##### 4.1.1.1 水下超疏油不锈钢网

2011 年，江雷院士等人[26]最先将亲水性聚丙

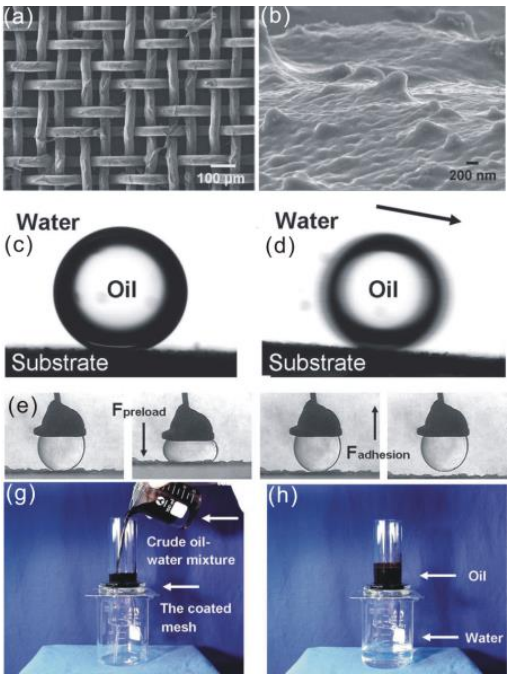


**图 8 聚丙烯酰胺水凝胶涂覆的不锈钢金属网表面实现油水分离 [26]。**

**Fig.8 Oil-water separation based on the PAM hydrogel-coated stainless steel mesh [26].**

(a) SEM image of PAM hydrogel-coated stainless steel mesh. (b) High-magnfication SEM image of the rough metal mesh surface. (c–e) Underwater superoleophobicity and ultralow oil-adhesion of the resultant metal mesh. (f) Before and (g) after separating the mixtures of water and crude oil. Adapted from John Wiley and Sons.

烯酰胺水凝胶涂覆在不锈钢金属网表面上，获得了具有超亲水/水下超疏油性的网孔材料。水凝胶涂层修饰不仅赋予了所制备金属网亲水的化学组成，还在金属网表面形成了大量微纳米突起结构，如图 8a，b 所示。在水下，该粗糙金属网不仅具有水下超疏油性，水下油滴接触角达到 155.3°±1.8°，而且对油滴显示极低的粘滞力(图 8c–e)。当将原油与水的混合液倒入提前用水润湿的所制备金属网时，水可以渗透过该金属网，而油却被拦截在金属网之上，从而实现了对原油与水的混合液的分离(图 8f，g)。由于水从金属网网眼渗漏下去而被去除，因而这是一种“除水型”的油水分离材料。同时该粗糙金属网也能够实现对其它多种油水混合液的分离，通过计算收集水的量，结合实验用油水混合液中油的浓度，得出分离效率都高于 99%。受此工作的启发，多种水下超疏油性孔洞材料被通过不同的方法制得，并且被成功用作油水分离膜。

吉林大学于吉红院士等人 [27] 将沸石涂覆在不锈钢网表面，使得不锈钢网拥有了水下超疏油性。所制备金属网能够在严酷环境下完成对多种油水混合液的高效率分离。中国科学院兰州化学物理研究所李静等人 [95] 将不锈钢网浸泡在氧化石墨烯溶液中，使氧化石墨烯沉积在金属丝表面，该氧化石墨烯修饰的金属网在空气中显示超亲水性，而在水下显示超疏油性。利用该材料，他们成功分离了多种重油或轻油与水的混合液。类似地，吉林大学孙洪波等人 [96] 也将氧化石墨烯涂覆在不锈钢金属网上。虽然氧化石墨烯涂层会将金属网眼覆盖住，但是可以简单利用氧等离子体从金属网背面照射，而将涂覆在网眼间的氧化石墨烯刻蚀掉，最终得到氧化石墨烯修饰的穿孔金属网结构。当将该金属网浸入水中时，放置在其上的油滴可以保持小球形，油接触角达到了 155°，表现出极好的水下超疏油性。模拟厨房中污水的水和豆油的混合液可以被该金属网高效分离。沙特阿卜杜拉国王科技大学张连斌等人 [97] 通过层层自组装的方法，以硅酸钠为粘合剂，将二氧化钛纳米颗粒粘附在不锈钢网表面上，制备出了具有良好超亲水/水下超疏油性的网材料。该金属网不但能够实现汽油和水的分离，而且表面二氧化钛纳米颗粒赋予该分离材料自清洁的能力。一旦网表面被油污染，二氧化钛纳米颗粒受紫外线照射后发生的光感反应可以很快将油污分解掉。西北师范大学李健等人 [98] 将水性聚氨酯与土豆残渣粉末的混合物涂覆在不锈钢网表面，制备的金属网同时具有水下超疏油和油下超疏水性。在对多种油(不论轻油或重油)和水的混合液的分离中，展现出了大于 98%的分离效率，以及良好的环境稳定性及可重复使用性。北京航空航天大学王女等人 [99] 通过对不锈钢网进行水热和煅烧处理，在不锈钢网表面生长出致密的四氧化三钴纳米针结构。上述的微纳粗糙结构使得不锈钢网表现出超亲水/水下超疏油性。所制备不锈钢网可以高效分离强碱、高盐溶度、大流量环境下的乳浊液，分离效率在 99%以上。

#### 4.1.1.2 水下超疏油铜网

除了不锈钢网外，铜网也常常被作为获得水下超疏油性的基底材料。江雷院士等人 [100] 通过化学氧化的方法，将铜网浸入碱性过硫酸铵溶液中，制备了具有无机纳米线粗糙表面的超亲水/水下超疏油铜网。该材料不仅可以分离分层的油水混合液，还能够有效分离油水乳浊液以及高黏度的油水混合液。同时该分离网还具有抗强碱腐蚀、抗有机试剂污染的能力。海洋中虾的外壳具有水下抗油污性能。研究发现，虾壳表面富含的亲水壳

聚糖成分是其具有这一性能的主要原因。清华大学冯琳课题组[101]受此启发将以戊二醛作为交联剂的壳聚糖溶液涂敷在利用电镀法制备的粗糙铜网表面，为提高涂层韧性，需要再次将铜网浸入加入聚乙烯醇的壳聚糖溶液，制备出水下超疏油铜网。以此铜网材料作为分离膜制备的油水分离装置表现出了对多种油水混合液(乙烷和水、汽油和水、柴油和水、原油和水)大于 99%的分离效率，并且具有良好的抗酸碱能力。中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所靳健等人[102]以嫁接了聚丙烯酸钠的聚偏氟乙烯为涂层，涂敷在铜网等材料表面，由于该涂层具有极好的亲水性，使得制备出的铜网表现出良好的水下超疏油性。水下多种高黏度的油(如：硅油、轻原油、重柴油、重原油)在制备的铜网表面接触角都在 165 °以上，并且滚动角都在 10 °以下，说明所制备的铜网对这些高黏度的油滴有极低粘滞力。另外，所制备铜网还具有良好的酸碱稳定性、优异机械强度、循环使用性。同时具备以上优良性能使得所制备铜网具有用于收集海洋原油泄漏事故中高黏度原油的潜质。哈尔滨工业大学成中军等人[103]利用电镀沉积法将电解液的铜元素沉积在铜网上，制备出具有粗糙表面的铜网。1,2-二氯乙烷油滴在制备的铜网表面的接触角可达 162 °，滚动角小于 2 °，说明所制备铜网具有良好的水下超疏油性以及对油滴的极低粘滞力。所制备铜网具有的优异酸碱盐稳定性和极高油水分离效率(大于 99%)，使得该铜网材料具有明朗的实际应用前景。

以往报道的多种涂覆水凝胶和聚合物等有机物的“除水型”油水分离金属网材料，由于在使用过程中长时间接触油后，涂层会发生溶胀进而脱落金属丝网。针对上述问题，西北师范大学李健等人[104]利用坡缕石(一种含水富镁铝硅酸盐黏土矿物)的超亲水和保水性能，将坡缕石涂覆在铜网基底上，制备出水下超疏油的铜网材料。该网膜可高效分离一系列油水混合物，并且有效避免了常见除水型材料在油相的溶胀问题，同时该网膜可分离酸、碱、盐和热水与油的混合物。优异稳定性使得该金属网分离膜有着广泛的应用范围。

#### 4.1.1.3 其它水下超疏油金属网

目前报道的水下超疏油金属网材料，以不锈钢网和铜网为主。另外，以其它种类的金属网，(如：镍金属网、钛金属网)为基底通过化学氧化、涂层法制备的水下超疏油金属网也被用于油水分离领域[105–107]。北京航空航天大学鹿现永等人[105]以钛网为基底，将聚乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸水凝胶涂敷在钛网上，制备出耐强酸、强碱、盐、热水的环境稳定的水下超疏油钛网。优异的化学稳定使得所制备钛网可以在高效分离严酷环境下的油水混合液，体现出该材料在实际油水分离应用中的潜力。华南理工大学程江等人[106]利用化学氧化的方法，以混合了三聚氰胺、双氧水、硝酸的具有强氧化性的溶液作为氧化剂，制备出具有 $TiO_2$ 纳米线微纳结构的钛金属网。所制备钛网表现出了良好的水下超疏油性，并且能够在酸、碱、盐等恶劣环境下高效分离各种油水混合液。江雷院士等人[107]利用高温氧化的方法，在镍金属网表面构造出氧化镍纳米粗糙结构，结合镍网表面本征微米纤维，制备出表面具有微-纳米分层结构的镍金属网。无需任何后续表面处理，该金属网不仅具有良好的水下超疏油性，而且具有优良的化学物理稳定性(抗酸、碱、盐、高温等恶劣环境)、机械稳定性、高的油水分离效率、循环使用性等性能。基于所制备镍网的出色表现，使得该材料具备净化石油泄漏的水域以及含油废水的能力。

上述以金属网为基底，通过不同方法制备的超亲水/水下超疏油性油水分离材料，具有抗恶劣环境、自清洁、可循环利用等优点。

#### 4.1.2 水下超疏油聚合物类多孔材料

聚合物作为生活中常见的一种有机材料，在国民生产的各个领域被广泛使用。近年来，聚合物材料因其化学稳定性好、低密度等优势，引起了油水分离领域的研究者们的广泛兴趣[4–10,51,108,109]。聚合物作为另外一类常被用于油水分离的材料，研究者们通过不同方法制得了基于该材料的超亲水/水下超疏油性的材料[51,108,109]。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所薛立新等人[108]以无纺布为支撑基底，通过相转化制膜法从无纺布表面剥离出完整的具有多级微纳粗糙结构聚偏二氟乙烯(PVDF)薄膜(图 9a)。图 9c–e 为制备的 PVDF 薄膜在不同放大倍数下的表面形貌 SEM 图。在薄膜表面上随机分布着许多直径为 50–100 μm 的孔，在这些微孔周围布满宽度约为 10 μm 的定向凹糟结构(图 9c)。这些凹槽表面呈现出由尺寸在几微米的球粒所构成的花瓣状结构(图 9d)。此外，这些花瓣状结构上分布着几百纳米的纤维素结构(图 9e)。该薄膜表面的多级微纳粗糙结构使得该表面具有良好的水下超疏油(图 9g)和油下超疏水性(图 9f)。该薄膜不仅被成功应用于分离油水分层混合液，而且能够分离油在水中的乳

浊液(图 9h)和水在油中的乳浊液(图 9i)。但是直接制备的薄膜的机械强度不是很好，这一问题可以通过在相转化的过程中将丝网引入薄膜内部作为支撑材料来解决。高强度、高分离能力的 PVDF 薄膜可以被大规模制备出来(图 9b)。

浙江大学陈鹏程等人[109]将碳酸钙纳米颗粒沉积在预先嫁接了聚丙烯酸的聚丙酸膜上，获得了一种水下超疏油表面结构。该膜材料不仅可以分离分层的油水混合液，还可以分离油在水中的乳浊液，分离效率达到 99%以上。北京科技大学许利苹等人[51]以硝化纤维膜为基底，通过锥形钻针

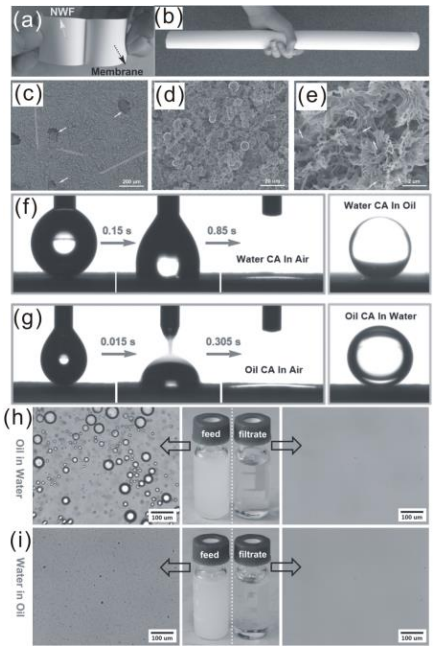


**图 9 (a)以无纺布为支撑基底,利用相转化法制备多孔 PVDF 薄膜。(b)以丝网为内部支撑的高强度薄膜。(c–e)不同放大倍数的多孔 PVDF 薄膜表面形貌的 SEM 图。(f)空气中超亲水和油下超疏水。(g)空气中超亲油和水下超疏油。(h，i)以所制备膜材料为过滤介质来分离油水乳浊液：(h)油在水中的乳浊液，(i)水在油中的乳浊液[108]**

**Fig.9 (a) Fabrication of the porous PVDF membrane from a non-woven fabric through the phase inversion process. (b) Photo of the as-prepared high-strength membrane with screen mesh as inner support. (c-e) SEM images of the PVDF membrane surface with different magnification. (f) Superhydrophilicity in air and Superhydrophobicity in oil. (g) Superoleophilicity in air and underwater superoleophobicity. (h, i) Separating different oil/water emulsions by the as-prepared PVDF membrane: (h) oil-in-water emulsion, (i) water-in-oil emulsion[108].**

Adapted from John Wiley and Sons.

在该膜上扎出微米级别的孔。这样，所形成的微米孔结合硝化纤维膜本身所拥有的纳米网孔结构，形成了一种微米/纳米双尺度多孔粗糙结构。水下油滴在该多孔膜表面可以保持近似球形，接触角达到 156.4°±3.2°；而在空气中水滴却可以在材料表面快速铺展开并迅速渗透过。基于对油(水下)和水(空气)所表现出的相反润湿特性，这种多孔聚合物膜被成功应用于分离油和水的混合液，并且在酸、碱、盐环境下仍保持 99%以上的油水分离效率。

### 4.1.3 其它水下超疏油材料

大自然无比慷慨与充满智慧。我们课题组[110]从自然界中发现了一种可直接用于油水分离的水下超疏油材料—细沙。沙子在大自然中储量巨大，图 10a 为自然界的沙漠景观。研究发现，沙粒表面并不是光滑的，而是由微纳米多级粗糙结构构成(图 10c–e)。高倍 SEM 图显示沙粒表面上分布着许多几百纳米大小的石块状粗糙结构(图 10e)。这些粗糙结构使得由无数沙粒组成的沙层无需做任何处理便具有良好的准水下超疏油性。在水下，重油(二氯乙烷)油滴在沙层表面的接触角为 148°±2.5°(图 10b 和图 10f)，轻油(石油醚)油滴在沙层表面的接触角可以达到 149°±2°(图 10g)。由于沙层中沙粒与沙粒之间存在着间隙，所以薄沙层可视为一种多孔膜结构(图 10c，d)。以提前

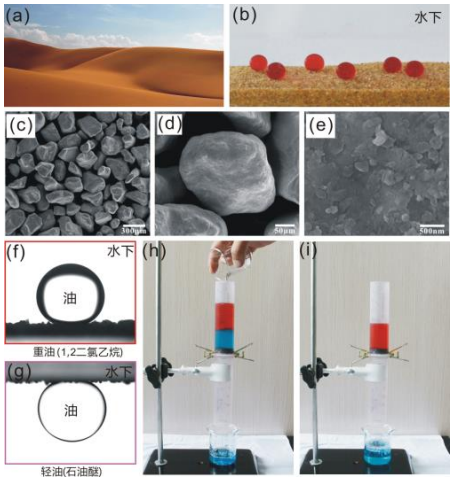


**图 10 基于提前润湿的沙层实现油水分离[110]**

**Fig.10 Oil/Water separation based on pre-wetted sand layer[110].**

(a) Photograph of desert. (b) Underwater oil droplets on the sand layer. (c–e) SEM images of the sand particles. Shape of (f) heavy and (g) light oil droplets on the sand layer underwater. (h) The mixture of oil (dyed red) and water (dyed blue) was poured into the designed separation device. (i) After the separation of the water-oil mixture.

Adapted from John Wiley and Sons.

润湿的沙层作为分离膜，一种简易的油水分离装置被设计出来，如图 10h 所示。当将石油醚(红色)与水(蓝色)的混合液倒入该分离装置中后，水会快速渗透过沙层并且滴落下去(图 10h)。然而，沙层的准水下超疏油性使得混合液中石油醚部分无法进入沙层，并且被截留在分离装置的上部分管内，从而成功分离了该油水混合液(图 10i)。该分离过程完全由重力所驱动，不需要施加任何其它外力。细沙不仅表现出高效的油水分离能力，而且绿色环保，是一种廉价、高效、绿色的油水分离材料。

上述具有水下超疏油性的油水分离材料主要是基于金属网、聚合物薄板等过滤材料。这些材料在油水分离应用中具有高的分离效率、强的抗油污能力等优点。另外，自然界中存在的可直接应用于油水分离的水下超疏油材料，在实际应用方面有着有着极大的潜力。

### 4.2 空气中超疏油/超亲水材料

绝大多数在空气中疏油的材料一般也会疏水[114,115]。然而也有例外，通过对材料表面化学成分和结构的特别设计，一些在空气中同时亲水和疏油的材料被人工制得。2009 年，美国普渡大学 Youngblood 等人[31]通过全氟封端的聚乙二醇表面活性剂处理多孔的玻璃纤维膜，获得了亲水并且疏油的材料。当十六烷与水的乳浊液被滴在所制备薄膜上时，水可以自由通过，而十六烷却被拦截在膜之上，从而实现了分离十六烷与水的功能。之后，中国科学院兰州化学物理研究所张招柱等人[32]令掺杂二氧化硅纳米颗粒的聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)与全氟辛酸钠(PFO)反应，获得了一种同时拥有亲水基团与疏油基团的复合聚合物(PDDA-PFO) (图 11a，b)。水滴在涂覆该聚合物的载玻片上会随着时间变化慢慢铺展开，而放置在其上的油滴可以一直保持准球形。这说明所制备聚合物涂层对水显示超亲水性而对油显示超疏油性。涂覆了此聚合物的不锈钢网，也对油和水表现出不同的润湿性。水滴可以被材料快速渗透过该金属网(图 11c)，而油滴可以在其表面保持近似球形，油接触角为 157°±2°(图 11d)。如图 11e，f 所示，将油和水的混合液倒在所制备金属网之上时，水可以畅通无阻地穿过金属网，而油却无法通行，成功实现了对油和水的分离。除此之外，美国密歇根大学 Kota 等人[111]报道了一种超亲水并在空气和水中都是超疏油的湿度响应膜材料。他们将含氟癸基的笼型倍半硅氧烷(POSS)与交联聚乙二醇双丙烯酸酯(X-PEGDA)形成的混合共聚物分别涂在聚酯织物与不锈钢网表面，制备了超亲水同时在空气和水中都是超疏油的功能膜材料。在与水滴接触后，上述材料表面的含氟 POSS 大量消失，PEGDA 的分子链与水的氢键作用增大了材料表面与水的接触面积。材料表面聚合物分子通过上述可逆重构，使得聚酯织物与不锈钢网表面呈现出超亲水同时超疏油的润湿特性。该膜材料不仅可以分离水和多种油的分层混合液，同时能够分离油在水中的乳浊液和水在油中的乳浊液。整个分离过程仅仅依靠重力驱使，通过计算收集油的量与分离的油水混合液总量的比值关系，得出分离效率在 99%以上。

在上述工作的启发下，湖南大学徐伟箭等人[112]对棉纤维织物进行可控的一步氟硅烷化，获得了对极性液滴表现出亲液性而对非极性液滴表现出疏液性的棉纤维织物。基于大多数油是非极性的而水是极性的这一基本事实，对油和水润湿性的差异使得该材料拥有分离油水混合液的能力。他们利用该材料不但高效分离了分层的油水混合液，而且成功实现了油水乳浊液的分离。此外，该材料还具有化学、温度、机械稳定的特点，使

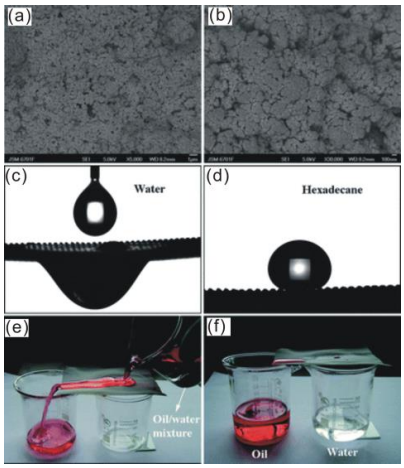


**图 11 (a，b) PDDA-PFO/$SiO_2$ 涂层的 SEM 图。(c)水滴在涂层修饰的不锈钢网上快速铺展并渗透过。(d)油滴在所制备的金属网上保持近似球形，接触角为 157°±2°。(e，f)将油水混合液倒在涂层修饰的不锈钢网上。油被染成红色[32]**

**Fig.11 (a, b) SEM images of the surface morphology of the PDDA-PFO/$SiO_2$ coating. (c) Water droplets spreading out and pass through the resultant metal mesh quickly. (d) Shape of an oil droplet on the resultant metal mesh with oil contact angle of 157°±2°. (e, f) Pouring the mixture of oil (dyed red) and water onto the PDDA-PFO/$SiO_2$ coated mesh[32].**

Adapted from Royal Society of Chemistry.

该油水分离材料可以应用于恶劣的实际环境中。美国俄亥俄州立大学 Brown 等人[113]利用层层组装的方法在不锈钢网表面涂覆了四层结构，从内到外依次为硅氧烷涂层、二氧化硅纳米颗粒、硅氧烷涂层、氟硅烷涂层。空气中的油滴(十六烷)在所制备表面上接触角达到 157°±1°，材料表现出超疏油性；而水滴在其表面可以快速铺展开，接触角小于 5°，材料表现出超亲水性。该超疏油/超亲水材料被成功应用于多种油水混合液的分离，并且具有良好的机械稳定性与可重复使用性。

## 5 智能响应润湿性材料

先进智能材料无论在科学研究还是实际应用方面，都是耀眼的“明星”。研究者们成功制备了多种能够随外部刺激(如 pH [116–120]、电压 [121]、光照 [122–127]、温度 [4,122,128]等)而可逆改变表面润湿性的材料，并基于这些材料实现了智能选择性油水分离 [116–118,125,127,128]。

### 5.1 pH 响应

一些聚合物的表面本征具有一些易受环境 pH 值影响的功能基团。受到不同 pH 环境刺激后，这些材料的表面润湿性会发生十分显著的可逆变化，例如超疏水-超亲水、超疏油-超亲油间的转换等 [116–120]。2012 年，沙特阿卜杜拉国王科技大学王鹏等人 [116]报道了利用 pH 来调控材料表面润湿性并将此材料成功应用于油水分离。他们将包含有 pH 响应的聚 2-乙烯基吡啶(P2VP)和疏水/亲油的 PDMS 的嵌段共聚物(P2VP-b-PDMS)嫁接在无纺布上，制得了 pH 响应的智能可调润湿性无纺布(图 12a–c)。在 pH = 6.5 的水环境中，油滴能够在该无纺布表面上快速铺展开，导致接触角接近 0°，材料表现出水下超亲油性；而在 pH = 2 的水环境中，将油滴放置在所制备的无纺布表面，油滴接触角达到 165.3°，说明材料具有良好的水下超疏油性(图 12e)。如图 12d 所示，当把材料浸入 pH = 6.5 的水中时，P2VP 化学链去质子化，亲油的 PDMS 能够完全接触到放置在样品表面的油滴，结合表面的多级粗糙结构使得材料表现出水下超亲油性。而当将样品浸入 pH = 2 的水中时，质子化的 P2VP 化学链使得材料表面变得亲水，亲水的材料表面能够在多级粗糙结构间俘获一层水层，该水层会将亲油的 PDMS 覆盖住。由于被俘水层对油的排斥，并结合材料表面的多级粗糙结构，使材料表面拥有了水下超疏油性。基于所制备 pH 响应的无纺布材料，一种能够选择性从油水混合液中去除油或是去除水的分离方法被提出。

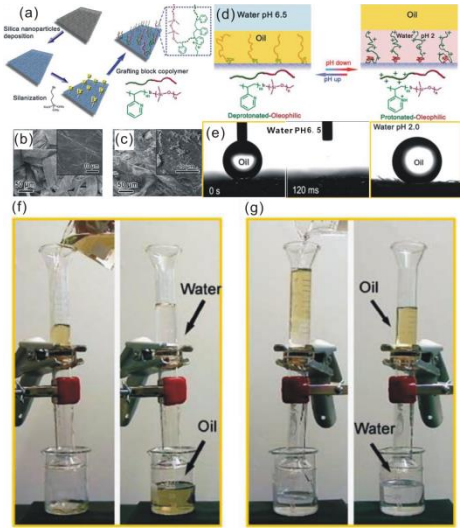


**图 12 (a) P2VP-b-PDMS 嫁接的 pH 响应的特殊润湿性材料的制备过程。(b)普通无纺布表面结构。(c)沉积了二氧化硅纳米颗粒与嫁接了 P2VP-b-PDMS 涂层的无纺布的表面结构。图 b，c 中的插图是单个纤维的放大图。 (d)水下油润湿性随 pH 响应的机理。(e)不同 pH 水环境下所制备无纺布的水下油润湿性。(f)基于被 pH = 6.5 的水溶液预先润湿的无纺布进行的油水分离过程。(g)基于被 pH = 2 的水溶液预先润湿的无纺布进行的油水分离过程 [116]。**

**Fig.12 (a) Fabrication process of the P2VP-b-PDMS grated materials with pH-responsive wettability. (b) SEM image of the untreated non-woven fabric. (c) SEM images of the non-woven fabric after the deposition of silica nanoparticles and the modification by P2VP-b-PDMS. The insets in (b, c) are high-magnification SEM image of a single fiber. (d) Mechanism of underwater switchable oil wettability with pH. (e) The oil wettability of as-prepared non-woven fabric. (f) Oil-water separation based on the non-woven fabric pre-wetted with the water with pH = 6.5. (g) Oil-water separation based on the non-woven fabric pre-wetted with the water with pH = 2 [116].**

Adapted from Nature Publishing Group.

以该无纺布为分离膜材料，当预先用 pH = 6.5 的水润湿该材料，然后将油水混合液倒入分离装置中后。由于材料此种情况下具有超亲油/超疏水性，油可以渗透过无纺布，而水却被阻挡在分离膜之上(图 12f)。这是一种“去油型”油水分离方式。如果预先用 pH = 2 的水润湿该材料，该无纺布会具有水下超疏油性。水下超疏油的无纺布为一种典型的“去水型”油水分离材料，同样可以实现油水混合液的分离(图 12g)。在该种情况下，混合液中的水可以渗透过该无纺布，而油却会被拦截

在无纺布之上。所制备材料在多次的 pH 响应转换后，仍保持着良好的润湿特性。

之后，哈尔滨工业大学张乃庆等人[118]利用化学氧化的方法，首先将铜网放入具有强氧化性的氢氧化钠和过硫酸铵的混合溶液,待材料表面生长出针叶状的微纳多级粗糙结构，然后将材料浸入硫醇溶液中来降低表面能。所制备粗糙铜网在非碱性水溶液中呈现超亲油性，而在碱性水溶液中却有着极好的超疏油性。无论轻油与水的混合液或是重油与水的混合液都可以被所制备金属网选择性分离。

### 5.2 电压响应

当电压施加在液滴与导电基底之间时，会在液体端与固体电极段产生电压，从而引起固-液界面自由能的降低，进而调控固体表面润湿性从疏水到亲水的转变[4,5,122]。基于这一机理，有些材料表面的润湿性可以通过外加电压来调控。美国密歇根大学 Tuteja 等人[121]通过在多层膜组装的材料表面上施加或去除电压，实现了从疏水到亲水的可逆转变。在未施加电压时，水滴在材料表面的接触角为 115°，材料表现出疏水性；当加载 1100 V 电压后，材料表面转变为亲水性的，水滴在材料表面上的接触角降至 56°。然而材料表面对油的润湿性不会随着外加电压而改变，油滴在材料表面的接触角始终保持 72°。以所制备的电压响应材料为分离膜，他们设计了一种过滤型油水分离装置。当将油水混合液倒入该分离装置中，未加载电压时，由于材料的疏水性，油水混合液难以被分离；当加载电压后，材料变得亲水，油水混合液能够被成功分离。该方法首次以膜材料为唯一单元，在外加高电压的辅助下实现了对多种油水乳浊液的高效分离。

### 5.3 光响应

一些金属氧化物，如 $TiO_2$、ZnO，具有光催化和光刺激响应的特性。经过光照后，这些材料的表面润湿性会发生亲水-疏水之间的转变[122,123]。

1997 年，日本理化学研究所 Fujishima 等人[124]首次报道了 UV 光照射后的 $TiO_2$ 表面对水和油显示超双亲的性质，即同时具备超亲水性和超亲油性。在 UV 光照射前，$TiO_2$ 样品表面上水滴的接触角约为 72°；UV 照射后，水滴可以在该表面上完全铺展开，导致接触角约为 0°。当黑暗存储一段时间后，样品又会恢复其最初的润湿性。通过交替的 UV 辐照和长时间黑暗中存放，$TiO_2$ 表面的润湿性可以在超亲水与普通亲水之间可逆的变换。受这一工作的启发，日本冈山大学 Miyake 等人[125]利用溶胶-凝胶法将 $TiO_2$ 涂覆在载玻片上。通过 UV 辐照后，原本水下疏油的所制备表面增强为水下超疏油性的，并且对油滴显示极低的粘滞力。基于 $TiO_2$ 材料的上述特性，他们进一步通过煅烧钛网，获得了具有 $TiO_2$ 粗糙表面粗糙结构的钛网。UV 光照射前，油滴在该钛网表面的接触角为 144°±9.6°；而当 UV 照射后，油滴的接触角到达了 165°±1.9°。UV 光辐照可以使材料表面发生从水下疏油到超疏油的可逆转变。利用材料的这一特性，将十六烷和水的混合液倒入以 UV 辐照过的所制备钛网为分离膜的分离装置中，成功实现了十六烷和水的混合液的分离。

2004 年，江雷院士等人[126]在整齐排列的 ZnO 纳米棒阵列表面上观察到了 UV 光诱导的超疏水与超亲水之间的可逆转变。2012 年，他们[127]进一步将此材料成功应用于油水分离领域。他们首先将清洁干燥后的不锈钢网反复浸入 ZnO 溶胶中三次，取出后在 420 ℃的温度下退火，获得了具有 ZnO 涂层的金属网。然后在 85 ℃下将材料浸入浓度为 0.025 $mol\cdot L^{-1}$ 的硝酸锌和乌洛托品溶液中 15 h。最后将材料从溶液中取出，用去离子水漂洗，在 80 ℃的环境下干燥 2 h，便在金属网表面形成了 ZnO 纳米棒阵列结构(图 13a，b)。如图 13c 所

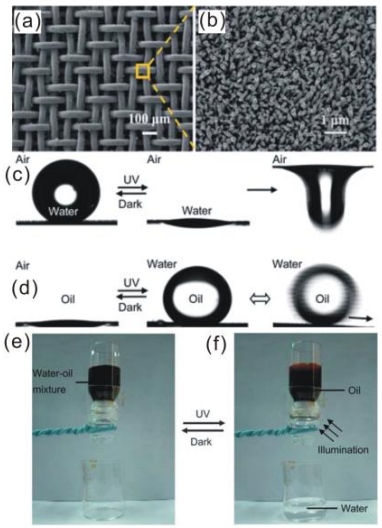


**图 13 基于 ZnO 纳米棒修饰的金属网实现油水分离[127]**

**Fig.13 Oil-water separation based on the aligned ZnO nanorod array-coated stainless steel mesh[127].**

(a) SEM image of the as-prepared stainless steel mesh. (b) High-magnification SEM image of the ZnO nanorod. (c, d) Wettability switch by UV irradiation: (c) the water wettabity in air, (d) the oil wettabity underwater. (e) Oil-water separation based on the as-prepared mesh after dark store. (f) Oil-water separation based on the as-prepared mesh after UV irradiation. Adapted from Royal Society of Chemistry.

示，当将水滴滴落在所制备粗糙金属网上时，水滴能够保持近似的球形，所测接触角约为 156°。说明该表面呈现超疏水性。但是，经过 UV 光照射 2 h 后，滴落在该金属网上的水滴会很快铺展开，导致水接触角接近 0°。该结果表明 UV 光照射使得材料表面从超疏水转变为了超亲水。经 UV 辐照过的样品还在水下显示超疏油性(图 13d)。当把 UV 辐照过的样品放置在黑暗环境中储存一段时间后，该粗糙金属网能够恢复其初始的超疏水性。以该金属网为分离膜，他们制备了一种油水分离装置。如果直接将原油和水的混合液倒入分离装置中时，由于黑暗储存后的金属网具有超疏水性，使得水很难穿过该金属网，因而油水难以被分离(图 13e)。相反，当该金属网被 UV 光照射后，材料表面从超疏水转变为了超亲水和水下超疏油性。当油水混合液倒入该装置后，水会快速渗透过该金属网，而原油会被截留在金属网之上，从而实现了油水分离(图 13f)。显然，UV 光照射触发了该油水分离过程。以上过程可以重复多次，该金属网依然保持良好的可逆润湿性。

### 5.4 温度响应

温度的改变可以引起材料表面的热响应物质的组分和粗糙度的改变，从而调控材料表面的润湿性 [4,5,122]。基于这一润湿性调控机理，江雷院士等人 [128] 利用混合了 PMMA 的热响应聚合物分子 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)铸造的块状共聚物，制得了温度响应的可调润湿性材料。当环境温度低于材料的最低临界溶液温度(32 ℃)时，材料表现出亲水和水下疏油性；但当环境温度高于该临界温度时，材料显示出疏水和水下亲油性。对于涂覆了该共聚物的不锈钢网，通过改变环境温度，可以使材料表面的润湿性发生从亲水/水下疏油到疏水/水下亲油的可逆转变。利用这一可逆的润湿调控过程，智能选择性油水分离被成功实现。

上述智能响应润湿性材料需要先制备具有光、热、pH 等响应功能的超疏水/超亲油除油型油水分离材料，然后通过光、热、pH 等外界刺激方式实现材料的润湿性在超疏水和超亲水之间转换从而得到超亲水/水下超疏油性的除水型油水分离材料。该类材料的局限性在于：必须通过紫外光、热、pH 等外界刺激方式使材料的润湿性能在超疏水/超亲油和超亲水/水下超疏油之间转换。所以这类材料受限于特有的外界连续刺激方式，以及所使用材料必须是对紫外光、热、pH 等外界刺激方式响应的材料。因此制备可以在油水分离过程中快速转变表面润湿特性的智能油水分离材料目前依然是该领域的一大挑战。

## 6 总结与展望

频繁发生的石油泄漏事故以及工业含油污水的违规排放不仅造成了巨大的经济损失，而且严重破坏了人类赖以生存的生态环境。因此，研发具有综合功能的高效油水分离材料对于人类社会健康发展具有重要的意义。在这篇综述中，我们介绍了具有不同特殊润湿性的油水分离材料：“除油型”的超疏水/超亲油材料、“除水型”的超疏油/超亲水材料、以及可选择性油水分离的智能可调润湿性材料。相对于传统的油水分离材料，这些具有特殊润湿性的材料不仅在分离效率、环境稳定性、循环使用性等方面都具有明显的优势，甚至可以分离传统材料无法分离的油水乳浊液和高黏度的油和水的混合液。

这些新型材料虽然在油水分离领域具有巨大的潜力，但是在能够真正实际应用解决油污染问题前，依然存在着许多挑战。第一，现有的超疏水/超亲油材料表面易被油污染，尤其是在分离高黏度的油水混合液后。污染使得材料的超疏水性退化，因而会很快失去油水分离功能。此外，超疏水/超亲油分离膜不适于重力驱动分离轻油与水的混合液，因为水层会沉积在油层之下，并且会阻断油与分离膜的接触。第二，目前多数极端润湿性油水分离材料的制备都基于一些化学反应，制备过程中所使用的许多有机试剂是有毒的。这些分离材料的制备会对研究人员以及环境造成一定的安全隐患。有些化学反应废产物还会对环境造成二次污染。第三，目前的智能响应材料局限于单一刺激响应，现实中的许多情况要求材料对复杂情况作出智能应答，也即要求材料同时能够对多种外界刺激响应。此外，一些外界刺激的施加过程存在着安全隐患，如：高电压。同时，这类材料受限于特有的外界连续刺激方式(光、热、pH等)，以及所使用材料必须是对紫外光、热、pH 等外界刺激方式响应的材料。第四，现有报道中能够分离油水乳浊液和高粘度油/水混合液的材料还十分有限，尽管有些材料能够分离油水乳浊液和高粘度油，但其分离效率仍有待进一步提高。第五，生产成本依然是制约这些油水分离材料大规模应用于实际的主要因素。

鉴于以上问题，从实际应用和环保的角度的出发，未来几年该研究领域应关注以下几个主要方面：第一，完善基础理论研究。如：定量分析

材料表面粗糙度与液体的润湿关系，以更好的指导新型材料的设计。第二，继续发展低成本、稳定性好、绿色无污染的特殊润湿性油水分离材料。第三，发展可在油水分离过程中快速转变表面润湿特性的智能油水分离材料，这对实际应用有重要的意义。第四，探究设计表面光滑、无需化学修饰的特殊润湿性油水分离材料，这将有效解决现有材料粗糙表面易被损坏、用于修饰材料表面的有机试剂对环境的污染等问题。继续发展和改进基于特殊润湿性的油水分离材料不仅具有重要的研究意义，而且关系着人类社会的可持续健康发展。希望我们的这篇综述能够引起更多研究者和工程设计者对这一领域的兴趣，这也是我们写这篇综述的初衷。

**致谢：**感谢苏州纳米科学与技术协同创新中心，机械制造系统工程国家重点实验室和微纳制造与测试技术国际合作联合实验室对项目的支持。

## References

(1) https://en.wikipedia.org/wiki/Exxon_Valdez_oil_spill.

(2) https://en.wikipedia.org/wiki/Prestige_oil_spill.

(3) https://en.wikipedia.org/wiki/Deepwater_Horizon_oil_spill.

(4) Wang, B.; Liang, W. X.; Guo, Z. G.; Liu, W. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015,** *44*, 336. doi: 10.1039/c4cs00220b

(5) Xue, Z. X.; Cao, Y. Z.; Liu, N.; Feng, L.; Jiang, L. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2*, 2445. doi: 10.1039/c3ta13397d

(6) Chu, Z. L.; Feng, Y. J.; Seeger, S. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015,** *54*, 2328. doi: 10.1002/anie.201405785

(7) Wen, L. P.; Tian, Y.; Jiang, L. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015,** *54*, 3387. doi: 10.1002/anie.201409911

(8) Ma, Q. L.; Cheng, H. F.; Fane, A. G.; Wang, R.; Zhang, H. *Small* **2016,** *16*, 2186. doi: 10.1002/smll.201503685

(9) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Hou, J. L.; Hou, X. *Chem. Soc. Rev*. **2017,** doi: 10.1039/c6cs00751a

(10) Gupta, R. K.; Dunderdale, G. J.; England M. W.; Hozumi A. *J. Mater. Chem. A*. **2017,** 16025, *5*. doi: 10.1039/c7ta02070h

(11) Xia, F.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2008,** *20*, 2842. doi: 10.1002/adma.200800836

(12) Barthlott, W.; Neinhuis, C. *Planta* **1997,** *202*, 1. doi: 10.1007/s004250050096

(13) Zorba, V.; Stratakis, E.; Barberoglou, M.; Spanakis, E.; Tzanetakis, P.; Anastasiadis, S. H.; Fotakis, C. *Adv. Mater*. **2008,** *20*, 4049. doi: 10.1002/adma.200800651

(14) Feng, L.; Zhang, Y. N.; Xi, J. M.; Zhu, Y.; Wang, N.; Xia, F.; Jiang L. *Langmuir* **2008,** *24*, 4114. doi: 10.1021/la703821h

(15) Feng, L.; Li, S. H.; Li, Y. S.; Li, H. J.; Zhang, J. L.; Zhai, J.; Song, Y. L.; Liu, B. Q.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *Adv. Mater*. **2002,** *14*, 1857. doi: 10.1002/adma.200290020

(16) Wu, D.; Wang, J. N.; Wu, S. Z.; Chen, Q. D.; Zhao, S.; Zhang, H.; Sun, H. B.; Jiang, L. *Adv. Funct. Mater*. **2011,** *21*, 2927. doi: 10.1002/adfm.201002733

(17) Zheng, Y. M.; Gao, X. F.; Jiang, L. *Soft Matter* **2007,** *3*, 178. doi: 10.1039/B612667G

(18) Gao, X. F.; Jiang, L. *Nature* **2004,** *432*, 36. doi: 10.1038/432036a

(19) Hu, D. L.; Chan, B.; Bush, J. M. *Nature* **2003,** *424*, 663. doi:10.1038/nature01793

(20) Gao, X.; Yan, X.; Yao, X.; Xu, L.; Zhang, K.; Zhang, J.; Yang, B.; Jiang, L. *Adv. Mater*. **2007,** *19*, 2213. doi: 10.1002/adma.200601946

(21) Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. *Adv. Mater*. **2009,** *21*, 665. doi: 10.1002/adma.200801782

(22) Liu, X. L.; Zhou, J.; Xue, Z. X.; Gao, J.; Meng, J. X.; Wang, S. T.; Jiang, L. *Adv. Mater*. **2012,** *24*, 3401. doi: 10.1002/adma.201200797

(23) Feng, L.; Zhang, Z. G.; Mai, Z. H.; Ma, Y. M.; Liu, B. Q.; Jiang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004,** *43*, 2012. doi: 10.1002/anie.200353381

(24) Tian, D. L.; Zhang, X. F.; Wang, X.; Zhai, J.; Jiang, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011,** *13*, 14606. doi: 10.1039/C1CP20671K

(25) Wang, C. F.; Tzeng, F. S.; Chen, H. G.; Chang, C. J. *Langmuir* **2012,** 28, 10015. doi: 10.1021/la301839a

(26) Xue, Z.; X.; Wang, S. T.; Lin, L.; Chen, L.; Liu, M. J.; Feng, L.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2011,** *23*, 4270. doi: 10.1002/adma.201102616

(27) Wen, Q.; Di, J. C.; Jiang, L.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Chem. Sci*. **2013,** *4*, 591. doi: 10.1039/C2SC21772D

(28) Deng, D.; Prendergast, D. P.; MacFarlane, J.; Bagatin, R.; Stellacci.; F.; Gschwend, P. M. *ACS. Mater. Interface* **2013,** *5*, 774. doi: 10.1021/am302338x

(29) Li, J.; Kang, R.M.; Tang, X. H.; She, H. D.; Yang, Y. X.; Zha, F. *Nanoscale* **2016,** *8*, 7638. doi: 10.1039/c6nr01298a

(30) Song, J. L.; Huang, S.; Lu, Y.; Bu, X. W.; Mates, J. E.; Ghosh, A.; Ganguly, R.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P.; Xu, W. J.; Megaridis, C. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014,** *6*, 19858. doi: 10.1021/am505254j

(31) Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. *J. Colloid Interface Sci*. **2009,** *329*, 127. doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.068

(32) Yang, J.; Zhang, Z. Z.; Xu, X. H.; Zhu, X. T.; Men, X. H.; Zhou, X. Y. *J. Mater. Chem.* **2012,** *22*, 2834. doi: 10.1039/c2jm15987b

(33) Zhang, Y. L.; Xia, H.; Kim, E.; Sun, H. B. *Soft Matter* **2012,** *8*, 11217. doi: 10.1039/C2SM26517F

(34) Wang, Q.; Cui, Z.; Xiao, Y.; Chen, Q. *Appl. Surf. Sci.* **2007,** *253*, 9054. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.05.030

(35) Su, C. H.; Xu, Y.; Zhang, W.; Liu, Y.; Li, J. *Appl. Surf. Sci*. **2012,** *258*, 2319. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.10.005

(36) Li, H.; Zheng, M.; Ma, L.; Zhu, C.; Lu, S. *Mater. Res. Bull.* **2013,** *48*, 25. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.09.062

(37) La, D. D.; Anh, N. T.; Lee, S.; Kim, J. W.; Kim, Y. S. *Appl. Surf. Sci.* **2011,** *257*, 5705. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.078

(38) Li, T. T.; Shen, J.; Zhang, Z.; Wang, S.; Wei, D. Y. *RSC Adv.* **2016,** *6*, 40656. doi: 10.1039/C6RA01820C

(39) Young, T. *Trans. R. Soc. London* **1805,** *95*, 65.

(40) Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **1936,** *28*, 988. doi: 10.1021/ie50320a024

(41) Cassie, A.B.D.; Baxter, S. *Trans Faraday Soc.* **1944,** *40*, 546. doi: 10.1039/TF9444000546

(42) Xia, F.; Jiang, L. *Adv. Mater*. **2008,** *20*, 2842. doi: 10.1002/adma.200800836

(43) Zhang, Y.; Chen, Y.; Shi, J.; Li, J.; Guo, Z. *J. Mater. Chem.* **2012,** *22*, 799. doi: 10.1039/C1JM14327A

(44) Li, J.; Jing, Z.; Zha, F.; Yang, Y.; Wang, Q.; Lei, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014,** *6*, 8868. doi: 10.1021/am5015937

(45) Bormashenko, E. *Colloids Surf. A* **2009,** *345*, 163. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.04.054

(46) Cheng, Z.; Du, M.; Lai, H.; Zhang, N.; Sun, K. *Nanoscale* **2013,** *5*, 2776. doi: 10.1039/C3NR34256E

(47) Yong, J. L.; Yang, Q.; Chen, F.; Zhang, D. S.; Du, G. Q.; Bian, H.; Si, J. H.; Yun, F.; Hou, X. *Appl. Surf. Sci.* **2014,** *288*, 579. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.076

(48) Wu, D.; Wu, S. Z.; Chen, Q. D.; Zhao, S.; Zhang, H.; Jiao, J.; Piersol, J. A.; Wang, J. N.; Sun, H. B.; Jiang, L. *Lab Chip* **2011,** *11*, 3873. doi: 10.1039/C1LC20226J

(49) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Zhang, D. S.; Farooq, U,; Du, G. Q.; Hou, X. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2*, 8790. doi: 10.1039/C4TA01277A

(50) Zhang, F.; Zhang, W. B.; Shi, Z.; Wang, D.; Jin, J.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2013,** *25*, 4192. doi: 10.1002/adma.201301480

(51) Gao, X. F.; Xu, L. P.; Xue, Z. G.; Feng, L.; Peng, J. T.; Wen, Y. Q.; Wang, S. T.; Zhang, X. J. *Adv. Mater.* **2014,** *26*, 1771. doi: 10.1002/adma.201304487

(52) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Du, G. Q.; Shan, C.; Bian, H.; Farooq, U.; Hou, X. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3*, 9379. doi: 10.1039/c5ta01104c

(53) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Farooq, U.; Hou, X. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3*, 10703. doi: 10.1039/c5ta01782c

(54) Ding, C.; Zhu, Y.; Liu, M.; Feng, L.; Wan, M.; Jiang, L. *Soft Matter* **2012,** *8*, 9064. doi: 10.1039/c2sm25987g

(55) Li, X. M.; Reinhoudt, D.; Calama, M. C.*Chem. Soc. Rev.* **2007,** *36*, 1350. doi: 10.1039/B602486F

(56) Yoshimitsu; Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoro, K. *Langmuir* **2002,** *18*, 5818. doi: 10.1021/la020088p

(57) Darmanin, T.; Guittard, F. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2*, 16319. doi: 10.1039/C4TA02071E

(58) Ragesh, P.; Ganesh, V. A.; Nair, S. V.; Nair, A. S. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2*, 14773. doi: 10.1039/C4TA02542C

(59) Zhang, Y.; Chen, Y.; Shi, L.; Li, J.; Guo, Z. *J. Mater. Chem.* **2012,** *22*, 779. doi: 10.5194/acp-12-779-2012

(60) Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I. *Soft Matter* **2008,** *4*, 224. doi: 10.1039/B712575P

(61) Wang, S. T.; Song, Y. L.; Jiang, L. *Nanotechnology* **2007,** *18*,015103.doi: 10.1088/0957-4484/18/1/015103

(62) Wang, C. X.; Yao, T. J.; Wu, J.; Ma, C.; Fan, Z. X.; Wang, Z. Y.; Cheng, Y. R.; Lin, Q.; Yang, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009,** *11*, 2613. doi: 10.1021/am900520z

(63) Crick, C. R.; Gibbins, J. A.; Parkin, I. P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5943. doi: 10.1039/c3ta10636e

(64) Kong, L. H.; Chen, X. H.; Yu, L. G.; Wu, Z. S.; Zhang, P. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015,** *7*, 2616.doi: 10.1021/am507620s

(65) Wang, F. J.; Lei, S.; Xue, M. S.; Ou, J. F.; Li, C. Q.; Li, W. *J. Phys. Chem. C* **2014,** *118*, 6344. doi: 10.1021/jp500359vl

(66) Zhu, Q.; Pan, Q. M. *ACS Nano* **2014,** *8*, 1402. doi: 10.1021/nn4052277

(67) Pan Y X, Shi K, Peng C, Wang W C, Liu Z, Ji X L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8651. doi: 10.1021/am5014634

(68) Gao, X.; Zhou, J. Y.; Du, R.; Xie, Z. P.; Deng, S. B.; Liu, R.; Liu, Z. F.; Zhang, J. *Adv. Mater.* **2016,** *28*, 168. doi: 10.1002/adma.201504407

(69) Du, R.; Gao, X.; Feng, Q. L.; Zhao, Q. C.; Li, P.; Deng, S. B.; Shi, L. R.; Zhang, J. *Adv. Mater.***2016,** *28*, 936. doi: 10.1002/adma.201504542

(70) Li, J.; Yan, L.; Tang, X. H.; Feng, H.; Hu, D. C.; Zha, F. *Adv. Mater. Interfaces* **2016,** *3*, 1500770. doi: 10.1002/admi.201500770

(71) Ge, J.; Shi, L. A.; Wang, Y. C.; Zhao, H. Y.; Yao, H. B.; Zhu, Y. B.; Zhang, Y.; Zhu, H. W.; Wu, H. A.; Yu, S. H. *Nat. Nanotech.* **2017,** *12*, 434. doi: 10.1038/nnano.2017.33

(72) Haeshin, L.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messermith, P. B. *Science* **2007,** *318*, 426. doi: 10.1126/science.1147241

(73) Lee, H.; Scherer, N. F.; Messermith, P. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006,** *103*, 12999. doi: 10.1073/pnas.0605552103

(74) Choi, S. J.; Kwon, T. H.; Im, H.; Moon, D. I.; Baek, D. J.; Seol, M. L.; Duarte, J. P.; Choi, Y. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011,** *3*, 4552. doi: 10.1021/am201352w

(75) Yu, S. Z.; Tan, H. Y.; Wang, J.; Liu, X.; Zhou, K. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015,** *7*, 6745.doi: 10.1021/acsami.5b00196

(76) Zou, F. X.; Peng, L.; Fu, W. X.; Zhang, J. L.; Li, Z. B. *RSC Adv.* **2015,** *5*, 76346. doi: 10.1039/c5ra13023a

(77) Zhang, X.; Zhua, W. Z.; Parkin, I. P.; *RSC Adv.* **2017,** *7*, 31.

doi: 10.1039/c6ra25636h

(78) Li, S. H.; Huang, J. Y.; Chen, Z.; Chen, G. Q.; Lai, Y. K. *J. Mater. Chem. A* **2017,** *5*, 31. doi: 10.1039/c6ta07984a

(79) Lai, Y. K.; Huang, J. Y.; Cui, Z. Q.; Ge, M. Z.; Zhang, K. Q; Chen, Z.; Chi, L. F. *small* **2016,** *12*, 2203. doi: 10.1002/smll.201501837

(80) Li, S. H.; Huang, J. Y.; Ge, M. Z.; Cao, C. Y.; Deng, S.; Zhang, S. N.; Cuo, G. Q.; Zhang, K. Q.; Al-Deyab, S. S.; Lai, Y. K. *Adv. Mater. Interfaces* **2015,** *2*, 1500220. doi: 10.1002/admi.201500220

(81) Li, Yang.; Wang, J. D.; Fan, L. N.; Chen, D. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016,** *32* (4), 990. [李杨, 汪家道, 樊丽宁, 陈大融. 物理化学学报, **2016,** *32* (4), 990.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201601131

(82) Cao, C. Y.; Ge, M. Z.; Huang, J. Y.; Li, S. H.; Deng, S.; Zhang, S. N.; Chen, Z.; Zhang, K. Q.; Al-Deyab, S. S.; Lai, Y. K. *J. Mater. Chem. A* **2016,** *4*, 12179. doi: 10.1039/c6ta04420d

(83) Xue, C. H.; Li, Y. R.; Hou, J. L.; Zhang, L.; Ma, J. Z.; Jia, S. T. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3*, 10248. doi: 10.1039/c5ta01014d

(84) Yong, J. L.; Fang, Y.; Chen, F.; Huo, J. L.; Yang, Q.; Bian, H.; Du, G. Q.; Hou, X. *Appl. Surf. Sci.* **2016,** *389*, 1148. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.075

(85) Arbatan, T.; Fang, X. Y.; Shen, W. *Chem. Eng. J.* **2011,** *166*, 787. doi: 10.1016/j.cej.2010.11.015

(86) Guix, M.; Orozco, J.; Garcia, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Merkoci, A.; Escarpa, A.; Wang, J. *ACS Nano* **2012,** *6*, 4445. doi: 10.1021/nn301175b

(87) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Hou, X. *Soft Matter* **2015,** *11*, 8897. doi: 10.1039/ C5SM02153G

(88) Chen, F.; Zhang, D. S.; Yang, Q.; Yong, J. L.; Du, G. Q.; Si, J. H.; Yun, F.; Hou, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013,** *5*, 6777. doi: 10.1021/am401677z

(89) Jiang, H. B.; Zhang, Y. L.; Han, D. D.; Xia, H.; Feng, J.; Chen, Q. D.; Hong, Z. R.; Sun, H. B. *Adv. Funt. Mater.* **2014,** *24*, 4595. doi: 10.1002/adfm.201400296

(90) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Fang, Y.; Huo, J. L.; Zhang, J. Z.; Hou, X. *Adv. Mater. Interfaces* **2017,** *4*, 1700552. doi: 10.1002/admi.201700552

(91) Yong, J. L.; Yang, Q.; Chen, F.; Zhang, D. S.; Farooq, U.; Du, G. Q.; Hou, X. *J. Mater. Chem.* **2014,** *2*, 5499. doi: 10.1039/c3ta14711h

(92) Vorobyev, A. Y.; Guo, C. L. *Laser Photonics Rev.* **2013,** *7*, 385. doi: 10.1002/lpor.201200017

(93) Sugioka, K.; Chen, Y. *Appl. Phys. Rev.* **2014,** *1*, 041303. doi: 10.1063/1.4904320

(94) Kawata, S.; Sun, H. B.; Tanaka, T.; Takada, K. *Nature* **2001,** *412*, 697. doi: 10.1038/35089130

(95) Dong, Y.; Li, J.; Shi, L.; Wang, X. B.; Guo, Z. G.; Liu, W. M. *Chem. Commun.* **2014,** *50*, 5586. doi: 10.1039/C4CC01408A

(96) Liu, Y. Q.; Zhang, Y. L.; Fu, X. Y.; Sun, H. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015,** *7*, 20930. doi: 10.1021/acsami.5b06326

(97) Zhang, L. B.; Zhong, Y. J.; Cha, D. K.; Wang, P. *Sci. Rep.* **2013,** *3*, 2326. doi: 10.1038/srep02326

(98) Li, J.; Li, D. M.; Yang, Y. X.; Li, J. P.; Zha, F.; Lei, Z. Q. *Green Chem.* **2016,** *18*, 541. doi: 1039/C5GC01818H

(99) Chen, Y. E.; Wang, N.; Guo, F. Y.; Hou, L. L.; Liu, J. C.; Liu, J.; Xu, Y.; Zhao. Y.; Jiang, L. *J. Mater. Chem. A* **2016,** *4*, 12014. doi: 10.1039/c6ta02579j

(100) Zhang, F.; Zhang, W. B.; Shi, Z.; Wang, D.; Jin, J.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2013,** *25*, 4192. doi: 10.1002/adma.201301480

(101) Zhang, S. Y.; Lu, F.; Tao, L.; Liu, N.; Gao, C. G.; Feng, L.; Wei, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013,** *5*, 11971. doi: 10.1021/am403203q

(102) Gao, S. J.; Sun, J. C.; Liu, P. P.; Zhang, F.; Zhang, W. B.; Yuan, S. L.; Li, J. Y.; Jin, J. *Adv. Mater.* **2016,** *28*, 5307. doi: 10.1002/adma.201600417

(103) Zhang, E. S.; Cheng, Z. J.; Lv, T.; Qian, Y. H.; Liu, Y. Y. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3*, 13411. doi: 10.1039/c5ta02053k

(104) Li, J.; Yan, L.; Li, H. Y.; Li, W. J.; Zha, F.; Lei, Z. Q. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3*, 14696. doi: 10.1039/C5TA02870A

(105) Teng, C.; Lu, X. Y.; Ren, G. G.; Zhu, Y.; Wan, M. X.; Jiang, L. *Adv. Mater. Interfaces* **2014,** *1*, 1400099. doi: 10.1002/admi.201400099

(106) Zhou, C. L.; Cheng, J.; Hou, K.; Zhao, A.; Pi, P. H.; Wen, X. F.; Xu, S. P. *Chem. Eng. J.* **2016,** *301*, 249. doi: 10.1016/j.cej.2016.05.026

(107) Yu, Z. W.; F. Yun, F.; Gong, Z. Y.; Yao, Q.; Dou, S. X.; Liu, K. S.; Jiang, L.; Wang, X. L. *J. Mater. Chem. A* **2017,** *5*, 10821. doi: 10.1039/c7ta01987d

(108) Tao, M. M.; Xue, L. X.; Liu, F.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2014,** *26*, 2943. doi: 10.1002/adma.201305112

(109) Chen, P. C.; Xu, Z. K. *Sci. Rep.* **2013,** *3*, 2776. doi: 10.1038/srep02776

(110) Yong, J. L.; Chen, F.; Yang, Q.; Bian. H.; Du, G. Q.; Shan, C.; Huo, J. L.; Fang, Y.; Hou, X. *Adv. Mater. Interfaces* **2016,** *3*, 1500650. doi: 10.1002/admi.201500650

(111) Kota, A. K.; Kwon, G.; Choi, W.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. *Nat. Commun.* **2012,** *3*, 1025. doi: 10.1038/ncomms2027

(112) Pan, S. J.; Guo, R.; Xu, W. J. *AIChE J.* **2014,** *60*, 2752. doi: 10.1002/aic.14517

(113) Brown P S, Bhushan B. *Sci. Rep.* **2015,** 5, 870. doi: 10.1038/srep14030

(114) Chu, Z.; Seeger, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014,** *43*, 2784. doi: 10.1039/c3cs60415b

(115) Kota, A. K.; Kwon, G.; Tuteja, A. *NPG Asia Mater.* **2014,** *6*, e109. doi: 10.1038/am.2014.34

(116) Zhang, L. B.; Zhang, Z. H.; Wang, P. *NPG Asia Mater*. **2012,** *4*, e8. doi: 10.1038/am.2012.14

(117) Ju, G.; Cheng, M.; Shi, Y. *NPG Asia Mater.* **2014,** *6*, e111. doi: 10.1038/am.2014.44

(118) Cheng, Z. J.; Lai, H.; Du, Y.; Fu, K. W.; Hou, R.; Li, C.; Zhang, N. Q.; Sun, K. N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014,** *6*, 636. doi: 10.1021/am4047393

(119) Chen, Q. F.; Li, M. Z.; Yang, F.; Liu, M. J.; Li, L.; Wang, S. T.; Jiang, L. *Soft Matter* **2012,** *8*, 6740. doi: 10.1039/c2sm25421b

(120) Li, M. C.; Wang, B.; Heng, L. P.; Jiang, L. *Adv. Mater. Interfaces* **2014,** *1*, 1400298. doi: 10.1002/admi.201400298

(121) Kwon, G.; Kota, A. K.; Li, Y. X.; Sohani, A.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. *Adv. Mater.* **2012,** *24*, 3666. doi: 10.1002/adma.201201364

(122) Xin, B. W.; Hao, J. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010,** *39*, 769. doi: 10.1039/b913622c

(123) Lim H S, Han J T, Kwak D , Jin M , Cho K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128*, 14458. doi: 10.1021/ja0655901

(124) Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Nature* **1997,** *388*, 431. doi: 10.1038/41233

(125) Sawai, Y.; Nishimoto, S.; Kameshima, Y.; Fujii, E.; Miyake, M. *Langmuir* **2013,** *29*, 6784. doi: 10.1021/la401382g

(126) Feng, X .J.; Feng, L.; Jin, M. H.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126*, 62. doi: 10.1021/ja038636o

(127) Tian, D. L.; Zhang, X. F.; Tian, Y.; Wu, Y.; Wang, X.; Zhai, J.; Jiang, L. *J. Mater. Chem.* **2012,** *22*, 19652. doi: 10.1039/c2jm34056a

(128) Xue, B. L.; Gao, L. C.; Hou, Y. P.; Liu, Z. W.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2013,** *25*, 273. doi: 10.1002/adma.201202799