

逢甲大學學生報告 ePaper

**具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱
高效清理漏油的 Janus 海綿**

**A solar-heated Janus sponge with
excellent floating stability for efficient
cleanup of heavy oil**

作者：林姿硯

系級：材料三甲

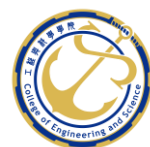
學號：D0918687

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

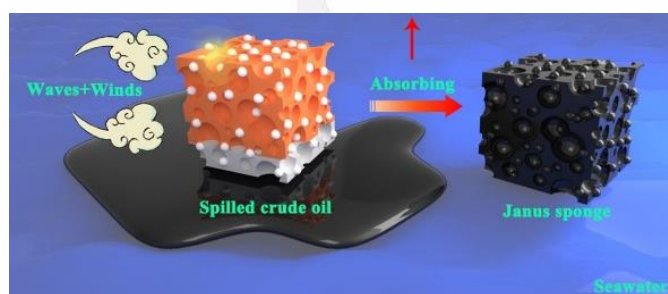
開課學年：111 學年度 第 2 學期



中文摘要

漏油於室溫時黏滯性高，導致其回收問題成為國際性的議題。本實驗利用沉積法將聚多巴胺、二氧化鈦和全氟癸基三氯矽烷放入三聚氰胺-甲醛海綿中，透過光熱轉換材料—聚多巴胺來收集太陽能此綠色能源並轉為熱能，進而增加周圍原油流動性，提高漏油回收效率，並以全氟癸基三氯矽烷作為超疏水/超親油的低表面能材料包裹海綿，防止附漏油的同時將海水吸入，最後，為了使其適用於有風有浪的惡劣海洋環境，以紫外線照射海綿底部，因二氧化鈦的存在使其能從超疏水性轉為超親水性，增加其於海面上的漂浮穩定性。

本實驗於太陽光模擬器的照射下測量 Janus 海綿的頂部和底部，其分別升溫至 90.7 和 70.2 °C 的合適溫度，同時因超親水底面與海水的接觸面積較大，此 Janus 海綿能在風力的作用下保持運動平衡，而能夠連續吸附溢出的原油。憑藉這些優勢與三聚氰胺-甲醛海綿自身不錯的機械性能，Janus 海綿能有效降低漏出原油的黏滯性、增強其流動性，可重複擠壓使用並快速吸附高達自身重量近 12 倍的重油。



圖一、實驗摘要圖

關鍵字：光熱轉換材料、石油回收、超疏水性、Janus 海綿

Abstract

Oil spills have high viscosity at room temperature, making their recycling an international issue. This experiment uses a deposition method to put polydopamine, titanium dioxide and perfluorodecyltrichlorosilane into a melamine-formaldehyde sponge. Through the photothermal conversion material-polydopamine, the green energy of the sun is collected and converted into heat energy, thereby increasing the surrounding crude oil fluidity to improve oil leakage recovery efficiency, and use perfluorodecyltrichlorosilane as a super-hydrophobic/super-oleophilic low surface energy material to wrap the sponge to prevent oil leakage from being absorbed while seawater is absorbed. Finally, in order to make it suitable for In harsh marine environments with wind and waves, ultraviolet rays are irradiated on the bottom of the sponge. Due to the presence of titanium dioxide, it can change from super hydrophobic to super hydrophilic, increasing its floating stability on the sea surface. In this experiment, the top and bottom of the Janus sponge were measured under the illumination of a solar simulator. They were heated to the appropriate temperatures of 90.7 and 70.2 °C respectively. At the same time, due to the large contact area between the super-hydrophilic bottom surface and seawater, the Janus sponge can It maintains motion balance under the influence of wind and can continuously absorb spilled crude oil. Relying on these advantages and the excellent mechanical properties of melamine-formaldehyde sponge, Janus sponge can effectively reduce the viscosity of leaked crude oil and enhance its fluidity. It can be repeatedly squeezed and used and quickly absorb heavy oil up to nearly 12 times its own weight.

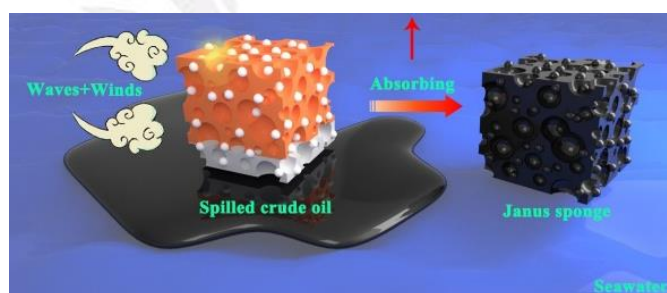
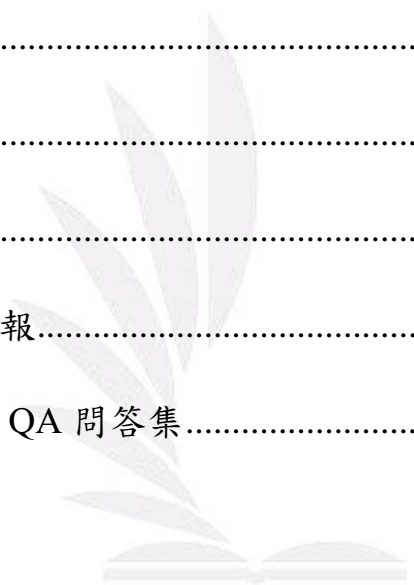


Figure 1. Experiment summary diagram

Keyword : Photothermal, Oil remediation, Superhydrophobicity, Janus sponge

目 次

1、研究背景與現況.....	4
2、實驗構想.....	5
3、基本理論.....	6
4、實驗方法.....	8
5、結果與討論.....	11
7、對本篇論文的觀察與學習心得	21
8、結論.....	22
參考文獻.....	23
補充資料.....	24
附件、口頭報告簡報.....	27
附件、口頭報告後 QA 問答集.....	38



1、研究背景與現況

近年來頻繁發生石油外洩與含油廢水肆意排放的事件，對環境與生態皆造成了不可忽視的影響，例如海洋生物大量死亡或無法治療的人類疾病。且浮油容易於海水中溶解和擴散並專化成黏滯性高的重油，為了回收漏水解決長期問題，目前已有許多技術，例如漏油就地燃燒、化學物質消散、海岸線清理及收集等等，但這些方式會造成環境額外的負擔，例如：就地燃燒會產生微粒和有毒氣體，對人類健康造成持續的損害；以化學物質溢散原油，可以將浮油分解成更小的微粒，但其將迅速擴散致海水中，不但不能解決漏油問題，反而可能進一步的威脅海洋生態系統；海岸線清理及收集而容易受到惡劣天氣條件的影響。因此，我們該如何最高效率的回收漏油並最小程度的浪費原油資源，是目前最為重要卻仍具相當大挑戰性的目標

各種疏水/親油的材料，例：海綿、泡沫、氣凝膠和膜，被視為多孔吸附劑可高效的從水面吸附油滴，但這些吸收劑主要用於輕油的收集，而不適用於室溫下黏度大於 103 mPa·s 的重油，因其本身低的流動性大大地阻礙了其被吸入多孔材料的內部孔隙，黏滯性的問題很大程度的影響了回收的難易度。幸運的是，原油的黏滯性會隨著溫度的上升而下降這個特性已被廣泛接受。先前，Yu 和同事們製成了一種利用焦耳加熱來清理高黏度原油的石墨烯海綿^[1]，同時證明了電能產生的熱可以傳遞給原油，降低其黏滯性來提高石油進入海綿孔隙的效率，但若考慮需及時或長期供應電力進行漏油回收處理，在現今電能不足的世界有一定的執行難度。

還好太陽提供了可循環使用且免費的綠色能源，這些能源可以被光熱材料捕獲轉化為熱能，例如：聚吡咯 (PPy)、氧化石墨烯 (GO)、碳奈米管 (CNT) 和聚多巴胺 (PDA)。其中，GO 與 CNT 皆有良好的吸收陽光的能力，但製備方式複雜且製造成本高昂、高溫下 PPy 不穩定，因此 PDA 被認為是一種較為理想的光熱轉換材料。於「海綿」此多孔材料中沉積入 PDA 可以結合兩種材料各自突出的優點，但漏油回收主要是應用於海洋污染的清理，過程中將會遇到伴隨強風和巨浪的惡劣海洋環境，實際的海洋環境會嚴重的阻礙漏油的連續吸收，並無法表現出在實驗室中展現出的優異光熱轉換效果。之前的研究中忽略了材料在海洋污染修復的實際應用問題，有鑑於以上這些問題，需要進一步的研究光熱轉特性，以降低原油在惡劣海洋環境中的黏滯性。

2、實驗構想

本實驗中，利用多重沉積法在三聚氰胺甲醛 (MF) 海綿上結合聚多巴胺 (PDA) 塗層的太陽光熱轉換能力、光觸媒材料二氧化鈦(TiO₂) 與低表面能的全氟癸基三氯矽烷(PFDTCs) 的超疏水/超親油特性，創造一種較為新穎的光驅動吸收劑，並為了能夠適應實際海面情況，於最後一步透過紫外線 (UV) 照射此海綿的底面，使其從超疏水端轉為超親水端。因此，製備成的 Janus 海綿能夠用於具風浪的惡劣海洋環境中並成功回收漏油。本實驗不僅提供高效的漏油回收方式，同時也深入探討了吸收劑實際在海洋系統中的應用，彌補了之前研究中忽略了材料在海洋污染修復的實際應用的問題。

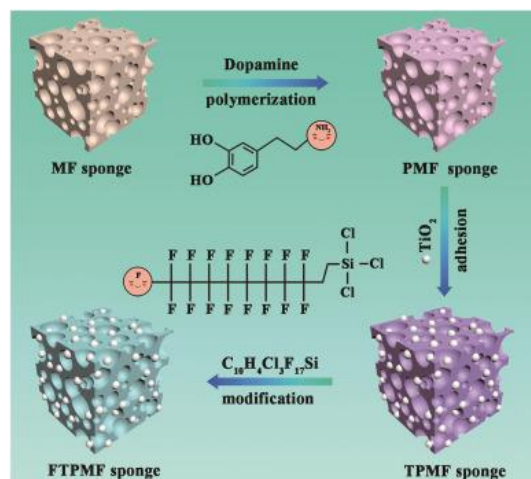


圖 2、超疏水 FTPMF 海綿形成過程示意圖。

3、基本理論

3.1 原油黏滯性與溫度的關係

黏滯係數又稱內摩擦係數，為一種流動阻力，而黏滯力主要來自分子間相互的內聚力(吸引力)。原油因其分子量高，分子排列較為緊密，分子之間內聚力較大而具有相當高的黏滯係數，使其流動性低增加了回收難度。當溫度升高時，造成分子間的距離加大，分子重力減小，液體內聚力變小，使得液體黏滯係數變小，增加其流動性。Xu 的研究團隊(即此篇論文原文作者團隊)，在不同溫度下檢測原油的粘滯係數，圖 12(a)中顯示，室溫下 (25 °C) 測得黏度高達 $\approx 1.0 \times 10^5$ mPa*s，在 70 °C 時黏度則降低至 $\approx 4.9 \times 10^2$ mPa*s，證實原油的黏滯係數與溫度成正相關，接著，利用太陽光模擬器加熱沉積多巴胺(PDA)粒子的 Janus 海綿，於圖 12(b)中觀察到，室溫下(25°C)的海綿將原油吸收完全需要一個小時，而升溫到 70°C 的海綿吸收時間只需要 6 秒，證明提升溫度可以提高海綿吸收原油之速度。

3.2 奈米材料的光熱轉換特性

「光熱轉換」的基本原理，是將光能轉換成熱能，材料的光熱轉換效率取決其對於太陽輻射能的吸收及反射能力，因此理想的光熱材料吸收波段需最大限度的涵蓋整個太陽光能譜，太陽光驅動光熱轉換有四種機制(如圖 3(a)所示)包括半導體的非輻射弛豫、金屬的等離子體加熱、有機分子的熱振動和微結構/奈米材料的多重相互作用^[2]，關於奈米結構材料，圖 3(b)中 Niu 的研究團隊研發出 PDMS0.8/PDA@MF 海綿，將此海綿同時與 PDMS0.8@MF 海綿放置於太陽光模擬器下觀察其升溫效果，以觀察聚多巴胺奈米粒子的光熱轉換效率，可以發現加入奈米光熱材料後的 PDMS/PDA@MF 海綿，其表面最高溫度有所提升，能證實奈米光熱材料具優異的光熱轉換性能。

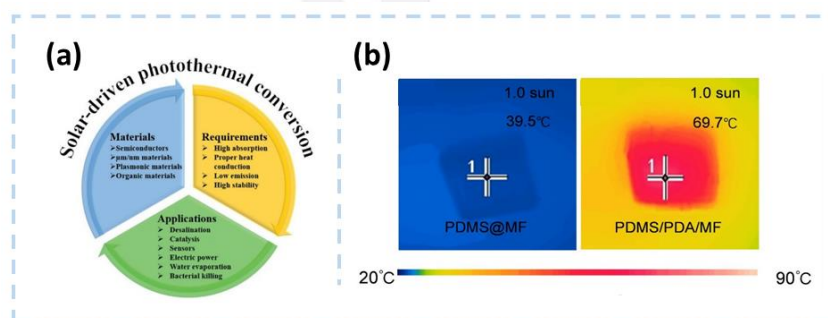


圖 3、(a) 太陽光驅動光熱轉換機制^[2]，(b) PDMS0.8@MF 和 PDMS0.8/PDA@MF 海綿在模擬陽光照射下 200 s 後的升溫狀況 (1.0 SUN) ^[3]

4.3 二氧化鈦奈米粒子-光觸媒原理

「觸媒」是一種可以促進化學反應進行的材料，但觸媒本身在反應前後並不會改變或減少。而光觸媒顧名思義就是可以利用光當能量，在光觸媒材料表面上進行觸媒反應，其在光的照射下會將光能轉變成化學能，促進有機物的合成或分解，稱為「光觸媒反應」。

二氧化鈦光觸媒受到大於二氧化鈦能隙寬度(波長 387.5 奈米)的光線照射後，電子會從價帶躍遷至導電帶，產生電子-電洞對。其中電子具還原性，電洞具氧化性，電洞會和二氧化鈦表面上的 OH^- 反應生成氧化性很高的 $\cdot\text{OH}$ 自由基，電子則會和氧分子結合形成超氧離子 ($\cdot\text{O}_2^-$)，高活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基和超氧離子可以把有機物分解，變為二氧化碳和水，因而達到淨化效果。利用光觸媒反應可以分解一些污物質、去除空氣中的臭味或分解水中的雜質，進而達到去污、除臭、淨水等功效，是一具有發展潛力的綠色環保材料。

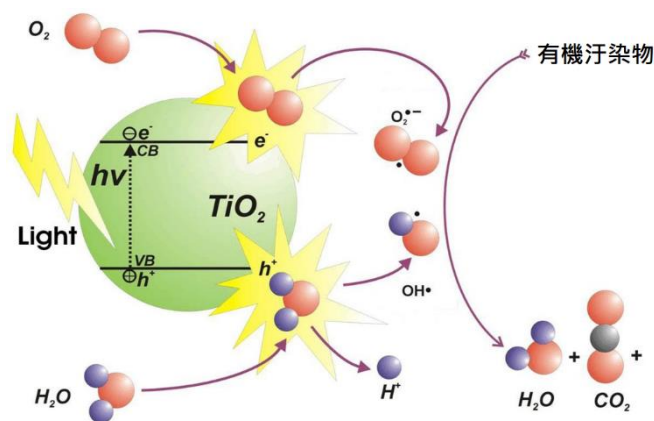


圖 4、光觸媒在光照下的氧化或還原反應原理圖^[4]

4、實驗方法

4.1 實驗材料

MF 海綿由 Mingjie 海綿公司提供、多巴胺鹽酸鹽、PFDTCS、 TiO_2 (P25, 粒徑: 21 nm, BET 表面積: $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$)、亞甲藍 (MB)、蘇丹紅 I、羅丹明 B (RhB)、無水乙醇和氯仿購自江德威化工有限公司 (中國)。柴油、原油、汽油和泵油購自當地商店。整個實驗均使用去離子水，本實驗所有試劑均按原樣使用。

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

4.2 TiO₂/PDA@MF(TPMF)海綿的製備

首先，將市售的 MF 海綿切成約 2 cm × 2 cm × 2 cm 的立方體，用無水乙醇超聲波清洗 15 分鐘，接著在 70 °C 的烘箱中乾燥。接著，將多巴胺鹽酸鹽 (2.5 mg/mL) 溶解在 400 mL 水溶液 (10 mM Tris 緩衝液，pH 8.5) 後，將乾燥的 MF 海綿泡入上述溶液中 12 小時，取出後用去離子水洗滌並在烘箱中乾燥在 70 °C。再來「將製備的 PDA 塗層 MF (PDA@ MF) 海綿徹底浸泡在含有 TiO₂ 奈米粒子 (2.5 mg/mL) 的水溶液中並攪拌 15 分鐘後，取出棕色海綿並在 70 °C 下乾燥。最後，通過重複上述過程來實現 TiO₂ 的多次沉積，以獲得 TiO₂/PDA@MF (TPMF) 海綿。

4.3 TiO₂/PDA@MF(TPMF)海綿的表面改質

為了研究表面潤濕性，將 TPMF 海綿轉移到 2 L 的乾燥容器中，乾燥器配備有大約含有 100 μL PFDTCS 的培養皿。然後在 100 °C 下抽真空 加速 PFDTCS 沉積至 TPMF 海綿表面之速度，以化學氣相沉積法(CVD)處理 2 小時，來獲得六個超疏水面(頂部、底部、左側、右側、前面、後面)，即 F/TiO₂/PDA@MF (FTPMF) 海綿。此外，僅將所得海綿的底部暴露於紫外線照射 5 分鐘，其餘五側均覆蓋有遮光片，以此製備出了五面超疏水面和一面超親水面具兩個潤濕性完全相反面的 Janus 海綿。

4.4 海綿吸油能力測試

吸油過程中使用三種類型的油 (柴油、汽油和泵油) 作為模型。培養皿中放

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

入層狀油/水混合物 (10:20 % V/V)，接著將 Janus 海綿放在油上一段時間，以達到吸收平衡。取出 Janus 海綿進行質量測量。質量增益 (Q)，定義為吸油能力，通過以下等式 (1) 計算： $Q = (m - m_0) / m_0$ ，其中 m_0 ， m 代表 Janus 海綿吸收前後的質量 (g)，(2) 還根據等式測量回收率 (R)： $R = (m - m_1) / (m - m_0)$ ，其中 m_1 為吸油後含油 Janus 海綿的質量。以上步驟執行至少 3 次取平均值。

4.5 光熱轉換能力測試

選擇功率密度為 1.0 kW m^{-2} (1 sun) 的模擬太陽光照射 (CEL-S500, 中國)，並使用紅外線測溫儀 (B160V, 中國) 記錄樣品的表面溫度變化。光強度由全光譜光功率計 (1.0 kW m^{-2} CEL-NP2000-2, 中國) 測量。將樣品與測量台面之間建造一個具有一定高度的支架，以避免檢測樣品的底部與台面接觸而導致溫度熱量散失。分別於太陽能模擬器打開和關閉時，每隔 1 分鐘記錄一次不同海綿的頂部與底部的溫度。並與上述 5.4 海綿吸油能力測試的操作類似，將 Janus 海綿放入裝有動態原油的培養皿中，在 1 sun 強度照射下 10 min。根據第一個方程式計算相應的原油吸收測量值。

4.6 FTPMF 和 Janus 海綿的漂浮穩定性測試

為了模擬惡劣的海洋環境 (具大風與大浪)，在泡沫板上準備了一個裝有適量水的培養皿，於其右側 5 公分處固定一個微型風扇，並配備擋風玻璃。為了比較將 Janus 和 FTPMF 海綿分別放置在培養皿上方。取下擋風玻璃後，根據微風到強風的過渡進行漂浮穩定性實驗。

4.7 實驗分析

樣品的表面形貌通過掃描式電子顯微鏡 (SEM, FEI Verios 460, 美國) 和能量色散 X 射線光譜儀 (EDS) 表徵。通過 Thermo Fisher Scientific 的傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR, Thermo Fisher iS 5, 美國) 檢測樣品的官能基和表面結構。通過 X 射線光電子能譜 (XPS, Thermo ESCALAB 250, 美國) 研究表面化學成分。樣品的壓縮應力-應變是在具有 100 N 負載的數字測力計 (PT-1036PC) 上進行。使用接觸角計 (Dataphysics, Germany JC2000C1) 測量水接觸角。使用數位相機 (佳能, EOS M50) 於實驗期間執行所有光學圖像。

5、結果與討論

通過在 MF 海綿上連續沉積 PDA、TiO₂ 奈米粒子和 PFDTCS 製成的 (圖 2)。簡而言之,由於 MF 海綿具有熱穩定性、彈性、高孔隙率 (圖 S1)、機械強度和商業可用性,因此為一油吸附劑基材。在氧作為氧化劑的參與下,在弱鹼性溶液條件下,通過多巴胺單體的原位聚合,將 MF 海綿改性為 PDA 結合層^[5]。牢固黏附在 MF 海綿基底上的 PDA 歸因於它們之間的氫鍵和 π - π 堆疊。PMF 海綿上合成的 PDA 塗層具有類似於黑色素的分子結構,這顯示出其吸收寬帶可抓捕太陽光以產生足夠熱量的優越優勢 (圖 S2)。

隨後,通過在 TiO₂ 水溶液中多次浸漬,PDA 塗層能夠與溶液中的 TiO₂ 奈米粒子配位,將其固定在 PMF 海綿上。TiO₂ 的表面潤濕性可以通過紫外線照射從超疏水性轉變為超親水性,為提供用於惡劣環境中吸油的海綿可調節的功能。最後,通過 PFDTCS 的 CVD 將單層低表面能分子組裝到 TPMF 海綿上以

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

形成超疏水表面，這有利於最大限度地保持其高度多孔結構。

首先通過掃描式電子顯微鏡觀察海綿不同階段的表面形貌和微觀結構。圖五 a、b 的圖像顯示 MF 海綿具有光滑的表面，而具有 PDA 簇的 PMF 海綿相對粗糙。相對應的水接觸角從大約 0° 變為 40° ，均為親水性。隨著 TiO_2 奈米粒子進一步沉積，TPMF 海綿的粗糙度明顯變大，這是其顯示為超親水性的原因（圖 5c）。CVD 沉積後，FTPMF 海綿的骨架被低表面能的 PFDTCS 覆蓋（圖 5d）；從 $151 \pm 0.7^\circ$ 的水接觸角也可以看出這一點，賦予了 FTPMF 海綿優異的疏水吸油性能。

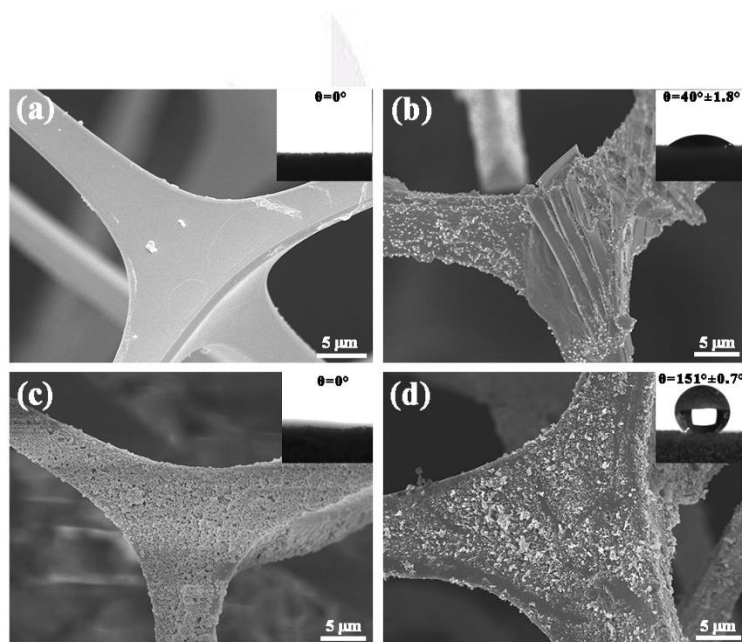


圖 5、. (a) MF、(b) PMF、(c) TPMF 和 (d) FTPMF 海綿的 SEM 圖像。插圖顯示不同階段的水接觸角 (θ)。

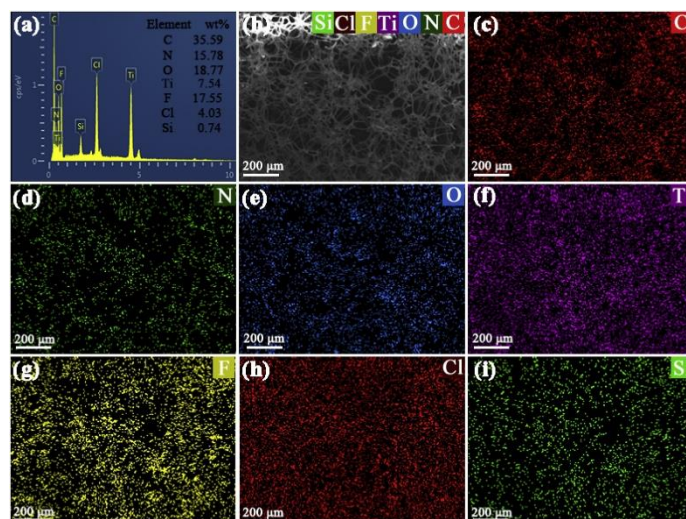


圖 6、FTPMF 海綿的 EDS 分析 (a) 和 SEM 圖像 (b) 以及 C(c)、N(d)、O(e)、Ti(f)、F(g)、Cl(h) 和 Si(i) 的元素映射圖像。

圖 6(a) 的 EDS 光譜顯示 FTPMF 海綿的主要元素，包括 C、N、O、Ti、F、Cl 和 Si，它們的映射圖像證實了 PDA、TiO₂ 和 PFDTCS 均勻分佈的在海綿中 (圖 6 c-i)。特別是，儘管海綿從白色變為黑棕色 (圖 6 b)，但在沉積過程中幾乎沒有觀察到海綿三維多孔結構的損壞。

通過紅外光譜監測不同階段海綿的化學成分。如圖 7a 所示，在所有光譜中都清楚地觀察到 812、1512、2949 和 3346 cm⁻¹ 處有突出的吸收峰，這與三嗪環彎曲有關，其中氫原子被氮原子取代，三嗪環的 C=N 拉伸，C-H 拉伸和 N-H (仲胺或-OH 基團) 拉伸^[6,7]。位於 1058、1280 和 1501 cm⁻¹ 的附加峰分別分配給主要振動模式 -OH、C-N 和 C=N，這表明多巴胺已在 MF 海綿上成功完成自聚合^[8]。在 TiO₂ 奈米粒子沉積後，TPMF 海綿在 701 cm⁻¹ 處出現一個新峰，屬於 O-TiO 鍵拉伸^[9]。此外，以 790、975、1143 cm⁻¹ 為中心的其他吸收峰分別對應於 Si-Cl、C-Si 和 C-F 化學鍵，證實 PFDTCS 分子被錨定在 TPMF 海綿上^[8,9]。

通過 XPS 調查光譜進一步證實了材料在 MF 海綿基板的逐步沉積。如 7 b 所示，PMF 海綿的 C 1s、O 1s 和 N 1s 的峰與 MF 海綿的非常相似，而海綿從白色均勻變為棕色，直接表明 PDA 塗層成功在 MF 海綿表面。PMF 海綿的氮百分比降低可能是由於 PDA 中 C 含量高所引起的，其高分辨率 XPS 光譜可通過圖 7f 觀察到。位於 399.10、400.05 和 401.26 eV 的三個主峰分別對應於 -N=、N-H 和 -NH₂ 鍵，這能來自 PDA 或 MF 海綿的化學結構^[7,8]。Ti 2p 光譜出現的兩個峰出現在 464.98 和 459.28 eV，分別表示 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}，它們之間的分裂距離為 5.7 eV，表明 Ti 元素處於 Ti⁴⁺ 的正常狀態^{9]}。圖九 c 的 O 1s 光譜被分解為兩個典型的峰，其中一個出現在 530.30 eV 處，歸因於 Ti-O 鍵中 O₂⁻ 的價態，即 TiO₂ 中的晶格氧。

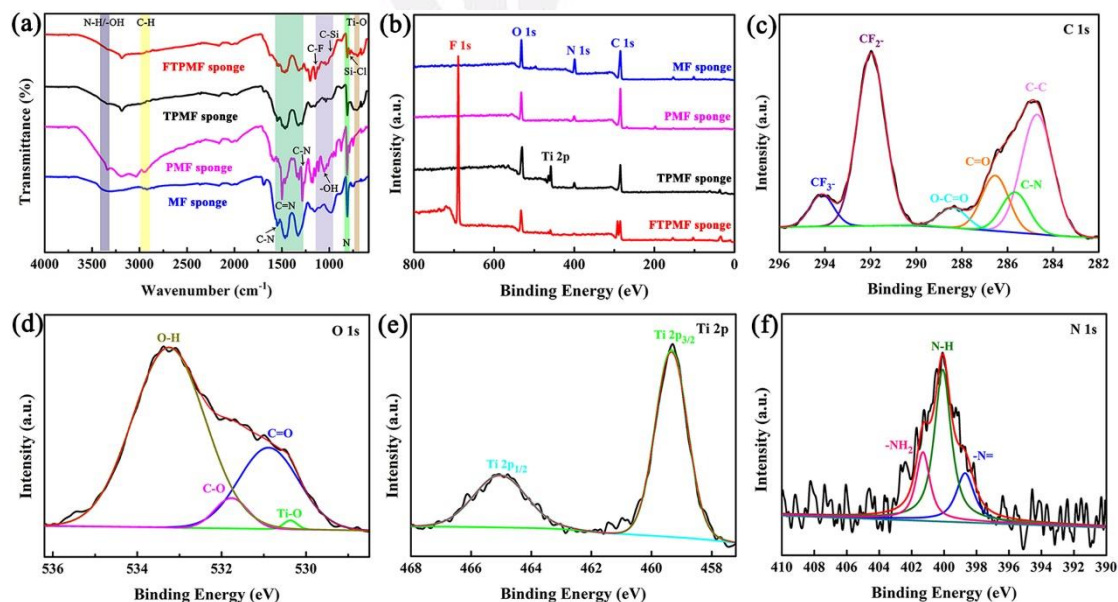


圖 7、MF、PMF、TPMF 和 FTPMF 海綿的 FTIR (a) 和 XPS (b) 光譜：(c) C 1s；(d) O 1；(e) Ti 2p 和 (f) N 1s。

533.18 eV 處的另一個峰是由於海綿表面存在羥基 (-OH)。此外，C 1s 光譜分為六個特徵峰，其中 284.70、285.60、286.52 和 288.38 eV 分別屬於 C-C、C-N、C-O 和 C=O，代表碳原子的當前環境。這出現在 291.90 和 294.10 eV 處的新峰歸因於 -CF₂ 和 -CF₃ 基團，它們原自海綿表面上的單層 PDFTCS 分子。這些結果證實，通過逐漸沉積 PDA、TiO₂ 和 PDFTCS 成功製備了超疏水性的 FTPMF 海綿。

在實際環境中機械耐久性是吸油量最重要的標準之一，特別是對於可持續再利用和操作靈活性。特別是，逐步改性的方式沒有破壞 MF 海綿基底的初始結構，FTPMF 海綿繼承了原始海綿優異的機械穩定性和優異的柔韌性。圖 8 a 執行了 FTPMF 海綿在 40%、60% 和 80% 的各種應變下的循環壓縮測試，以評估其機械性能。壓縮應力-應變 (σ - ϵ) 曲線由三個典型階段組成： $\epsilon < 5\%$ 時的近線性彈性區域以及應力顯著增加； $5\% < \epsilon < 40\%$ 的平台區，在此期間較高的強度緩慢增加，表明海綿的三維骨架開始被壓縮；和 $\epsilon > 40\%$ 的緻密化區域，其中由於孔積的不斷減少，應力迅速上升。在整個加載-卸載循環中出現的滯後迴線歸因於機械能的能量耗散。同時，FTPMF 海綿在施加壓力下可以承受 60% 的體積減少，並在應力消除後恢復到幾乎其初始形狀（圖 8 b）。此外，FTPMF 海綿能夠承受 60% 的手動壓應力 50 個循環而沒有明顯斷裂，這得益於其良好的彈性變形（圖 8 b, c）。在循環壓縮測試後，FTPMF 海綿的 SEM 圖像證實 TiO₂ 奈米粒子仍然緊密附著在該海綿的骨架上（圖 8 c）。因此，在改性海綿上闡述的

機械穩定性為吸油和解吸提供了基礎。

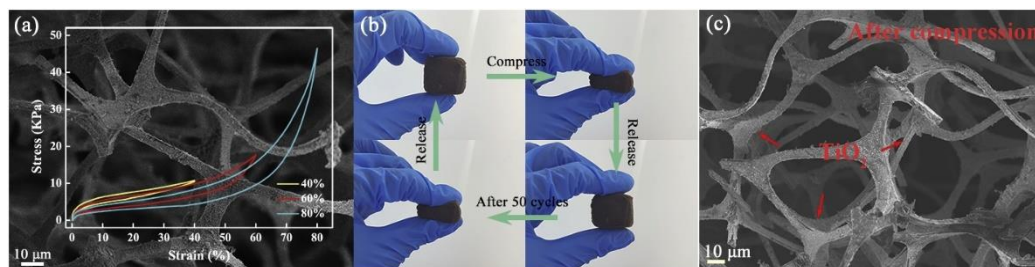


圖 8、(a) FTPMF 海綿沿縱向的循環壓縮應力-應變 (σ - ϵ) 曲線。背景是 FTPMF 海綿的 SEM 圖像。(b) FTPMF 海綿在 60% 應變下 50 個循環的壓縮釋放照片。(c) FTPMF 海綿在循環壓縮試驗後的 SEM 圖像。

通過幾個簡單的實驗觀察海綿的潤濕性變化。如圖 9 a 所示，FTPMF 海綿漂浮在水面上不會沉入水中；當 MF 海綿浸入水中時，會吸飽水沉入水底。同時，當 FTPMF 海綿強行壓入水中時，會產生光亮的鏡面狀薄層表面，這是由困在微/奈米層次結構中的氣泡造成的。一旦撤回外力，FTPMF 海綿會立即漂浮回水面上，這與該海綿的高孔隙率(99.35%)一致(圖 S1)。特別注意水滴在 FTPMF 海綿的外表面和橫截面上保持準球形，表明整個海綿進行了徹底的超疏水/超親油改性(圖 9 a 和 S3)。以上所有特性使 FTPMF 海綿可以成功漂浮在水面上。

人們普遍認為，超疏水 (FTPMF) 海綿可以防止水進入海綿，而選擇性地吸收海洋環境中的油類污染物。然而，這塊海綿需要面對的是惡劣的大風大浪海洋環境，導致海綿在海面上翻倒甚至滾動飛起，影響溢油的吸收。基於這缺點，將 FTPMF 海綿的五個面都覆蓋了遮光片，只有底面受到紫外線照射，進而表現出從超疏水到超親水的潤濕性轉變(圖 9 b)。先前研究證實，表面潤濕性由化學成分和微觀結構決定，改變 FTPMF 海綿中碳氫化合物和 TiO_2 的混合比將

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

提供對空氣環境中水的不同潤濕性。

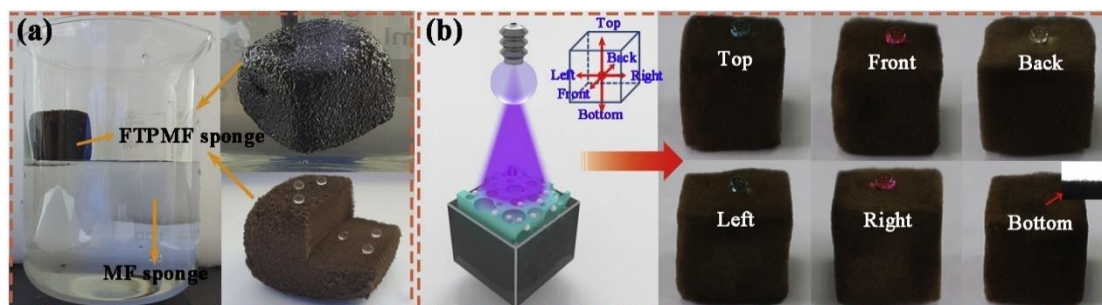


圖 9、(a) FTPMF 海綿和 MF 海綿的潤濕性。(b) 通過紫外線照射和 Janus 海綿的不同表面潤濕性後，水染 RhB 和 MB 的 FTPMF 海綿底部的示意圖。

圖 9b 清楚地觀察到這些現象，五個反射球形在 Janus 海綿上穩定，相對的水滴立即被吸收到 Janus 海綿的底部。為了比較 Janus 和 FTPMF 海綿在強浪大風等惡劣條件下的抗傾覆能力和穩定性，微型漂浮穩定性試驗（圖 11）。在 1 s 內，FTPMF 海綿迅速傾覆，再也沒有回到其初始方向，甚至離開海水表面，無論是微風還是強風（圖 10a）。然而，Janus 海綿在風力的作用下能夠保持運動平衡，在 20 s 或更長時間內不會翻倒（圖 10 b）。

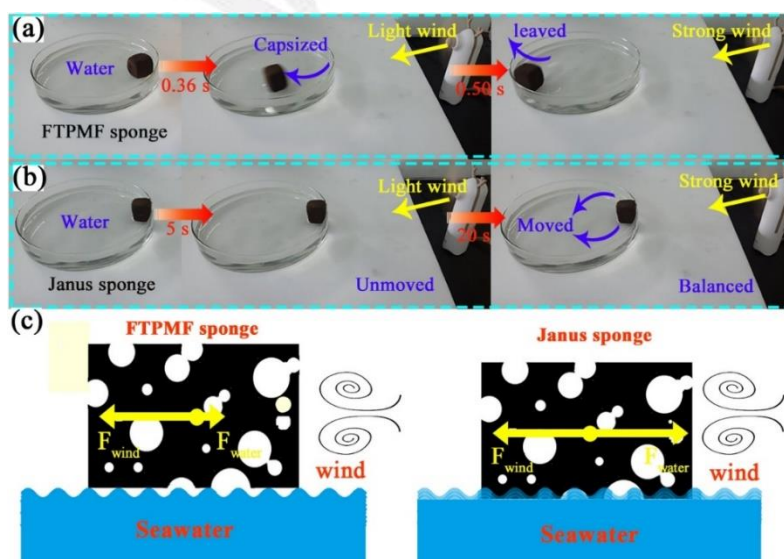


圖 10、(a) FTPMF 和 (b) Janus 海綿在風浪惡劣環境下的漂浮穩定性測試。(c) FTPMF（左）和 Janus（右）的浮動穩定機制

將 FTPMF 海綿放置在水面上，由於其低表面能，形成充滿空氣的小接觸面（底部）。反作用力提供的能量無法抵消風對海綿的影響。當 Janus 海綿進入水環境時，這種海綿的超親水底部與水相的接觸更加緊密。這樣，水和風的力分別作用在同一物體（Janus 海綿）上，大小相同但方向相反（圖 10c）。因此，Janus 海綿將保持其初始向並保持穩定；儘管存在風浪，但從未傾覆，這類似於船尾裝有水的水箱。圖 S4 說明 Janus 海綿的超親水面被水潤濕，而另外五個面還是乾的，保證了它原有的吸油能力沒有被破壞。

為了更好地吸收較高黏度的油，研究了不同海綿的光吸收光譜，如圖 9 所示。與白色 MF 相比，棕黑色 Janus 海綿在 200 nm 至 800 nm 的寬吸收帶強度明顯增加一個（圖 11 b），這歸因於 PDA 塗層中特定的 $\pi-\pi^*$ 轉變。雖然 Janus 海綿與 PMF 相噲光吸收略有降低，但由於 PDA 的強寬帶光吸收和多孔具有多重散射效應的結構。此外，Janus 海綿的反射率比 MF 海綿低得多（圖 S5）。相應地，通過模擬太陽光照射（功率密度：1.0 kW/m²）原位檢測不同海綿的太陽能熱轉換特性，並使用紅外成像儀進行分析（圖 11 a）。照射時，Janus 海綿的頂部表面溫度在 10 分鐘內升至 90.7 ± 0.3 °C，而頂部懷的表面溫度始終低於 35.8 ± 0.2 °C（圖 11 c, d），將不同海綿的底面也暴露在一次太陽照射下，通過這種方式在圖 11 c, e 中仔細測量了溫度變化。照射 10 分鐘後，Janus 海綿底面溫度從 26.5 ± 0.3 °C 升高到 70.2 ± 0.5 °C，高於 MF 海綿的底面溫度。一旦光源關閉，溫度在 5 分鐘內迅速恢復。這些結果也證實了 PDA 是提高光熱轉換效率的關鍵因素。五次溫度變化曲線的趨勢基本一致，表明連續升降過程不影響 Janus 海綿

的光熱轉化性能 (圖 S6)。

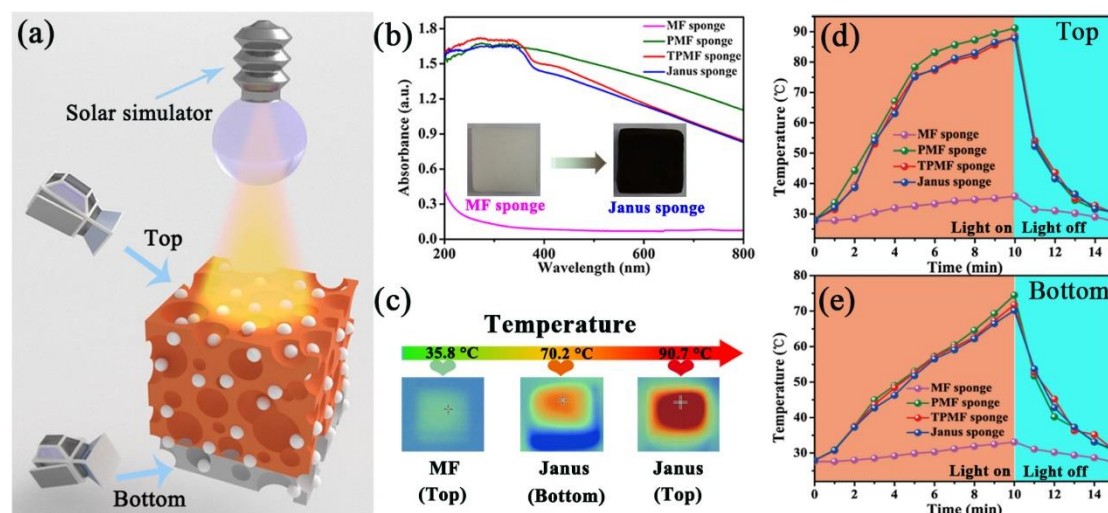


圖 11、(a) Janus 海綿頂面和底面的太陽能加熱測量示意圖。(b)MF、PMF、TPMF 和 Janus 海綿的紫外-可見吸收光譜，插圖為 MF 和 Janus 海綿的圖像。(c) 顯示 MF 和 Janus 海綿頂面和底面光熱性能的紅外圖像。(d) 光源打開和關閉後 MF、PMF、TPMF 和 Janus 海綿的頂部和 (e) 底部溫度變化。

將高黏度原油吸收到 Janus 海綿的內部孔隙中極具挑戰性和問題，其原因是重油的高黏滯性和流動阻力。本文選用原油作為超重油，在室溫 (25°C) 下測得其黏度高達 $\approx 1.0 \times 10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。有趣的是，原油的黏度受溫度影響很大，在 70°C 時降至 $\approx 4.9 \times 10^2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，反映了超過兩個數量級的降低 (圖 12 a)。因此，圖十二 b 清楚地呈現了原油液滴在不同溫度下對 Janus 海綿的動態滲透行為。當將約 6 μL 原油置於 Janus 海綿表面 (25°C) 時，油滴在重力作用下完全滲透到該海綿中需要 60 分鐘，遠高於加熱至 70°C 的 Janus 海綿的 6s。整個過程表明，隨著油溫升高，重油的吸收速度顯著提高。

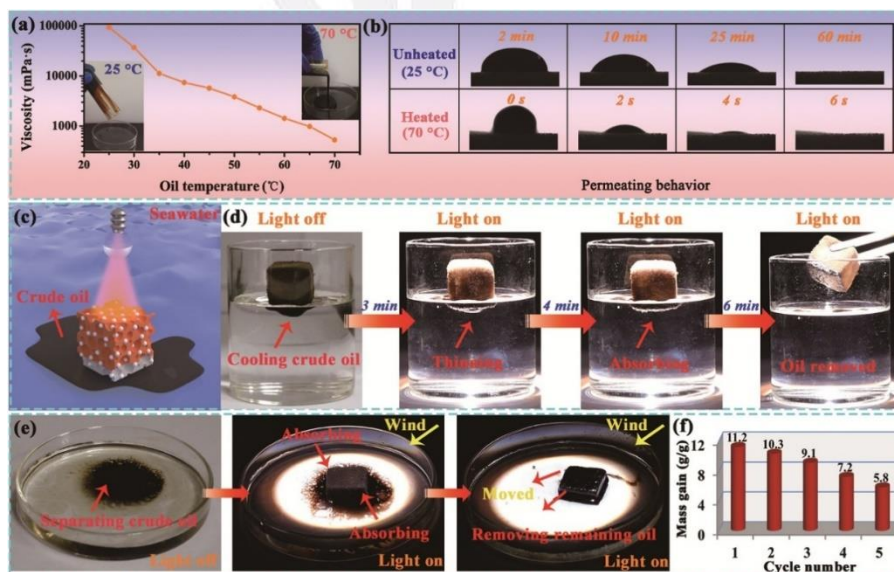
還通過模擬實際工作環境研究了 Janus 海綿在漂浮海水系統中的選擇性吸油 (圖 12 c、d)。一般來說，溢油事件使海水中的原油處於宏觀相分離狀態；也

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

就是說，在這個實驗中在一層凝膠狀的浮油上放上 Janus 海綿。當太陽模擬器關閉時，沒有清楚地觀察到吸油現象。開啟後，油經歷了稀釋過程，從而改善了局部流動性（圖 12 d）。

同時，原油會隨著風浪的作用在海水上漂動，如圖 12 e 所示。觀察到，開燈後原油逐漸被 Janus 海綿底部吸收，然後沿著孔隙方向穿過整個體積到達這個海綿的頂部。最後，海綿部分浸入油中，在風浪的作用下，繼續將海水中剩餘的油清除，直達到飽和狀態。經過 5 次吸收和恢復循環後，其吸收容量範圍為 5.8 至 11.2 g/g，如圖 12 f 所示，水接觸角的相對變化也如圖 S7 所示。然而，原油根本沒有被 MF 海綿吸收，因為它最終在陽光照射下沉入水中（圖 S8）。

圖 12、(a) 原油黏度與溫度的關係圖，插圖顯示原油在 25 °C（左）和 70 °C



(右) 下的圖像。(b) Janus 海綿在 25 °C 和 70 °C 下的吸油狀況。(c) Janus 海綿太陽能加熱後對回收原油示意圖。(d) Janus 海綿在太陽光照射下吸收原油的過程。(e) 開/關燈時海水表面的原油吸收過程。(f) 具有循環再使用的原油吸收能力。

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

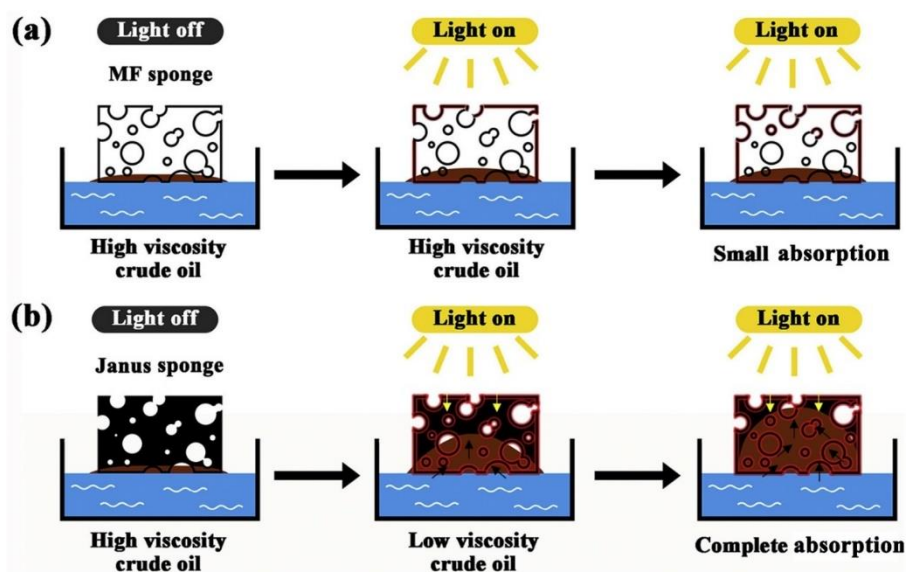


圖 13、太陽照射下 MF (a) 和 Janus (b) 海綿上高黏度原油的吸收機制示圖。

如圖 13 所示，在太陽光的驅動下，MF 和 Janus 海綿對原油的吸收結果明顯不同。Janus 海綿具有通過光熱轉換加熱原油以降低其黏度並增強其流動性，這與上述研究一致。事實證明，Janus 海綿將被視為在風浪作用下清理重油洩漏的有前途且負擔得起的候選材料。

6、本研究的應用潛力與未來發展

現已有許多相關文獻致力於研究利用多元能源提高漏油溫度、降低其黏滯性來提高漏油回收效率，卻鮮少看見有文獻實際去探討此類漏油回收方式，實際應用於惡劣環境的海面上會遇到的問題，此文獻利用光觸媒原理加入的額外的機制，讓其能夠適用有風浪的海面上，這方面是較近期的研究，相信提供了此回收方式相當大的實際應用潛力。但不管是光熱轉換材料熱能於海綿上的熱傳導能力或是海綿裡原油的取出方式等等...此方面的探討都還有許多發展空間。

7、對本篇論文的觀察與學習心得

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

- 有讀過其他一些論文是單純用文字去敘述實驗，總是要理解許久才能推敲出可能的實驗方式，但此篇論文內有自製許多實驗示意圖，讓讀者可以較容易的理解作者想達的內容，或是實驗到底是如何進行的，之後如果要寫論文可以參考此篇論文的表達方式。
- 此篇論文除了文章內插入實驗圖外，還有額外提供其他的補充圖、補充影片，補充圖可以讓讀者僅讀了一篇論文，卻可以吸收更多的知識；補充影片，則是更清楚的表達出實驗成果。

8、結論

總結，通過連續沉積 PDA、TiO₂ 和 PFDTCS 成功製備出具有良好機械強度的 FTPMF 海綿。由於海綿內的 PDA 塗層，讓 Janus 海綿的頂部和底部於模擬太陽照射下分別升溫至 90.7 和 70.2 °C 的合適溫度，透過光熱轉換效應將原油的黏度降低了兩個數量級以上，顯著的增強了原油在 Janus 海綿內的流動性。時同海綿的六個面都具有優異的超疏水特性，用於清理海上漏油可以避免海水一併被吸入海綿內部。且為了防止其受到外部風浪條件的影響，在紫外線照射下設計成具有一個超親水面（底部）的 Janus 海綿，讓其可以保持運動平衡，不會在風浪的作用下翻倒。此外，Janus 海綿製備及使用上的技術很簡單，油收集過程可以吸滿大量原油，且僅需要太陽能作為能源和人工擠壓回收油來達到循環連續吸收。以上這些優點皆賦予了 Janus 海綿用於清理海中溢油更大的潛力。

參考文獻

- [1] J. Ge, L. Shi, Y.C. Wang, H.Y. Zhao, H.B. Yao, Y.B. Zhu, Y. Zhang, H.W. Zhu, H.A. Wu, S.H. Yu, Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill, *Nat. Nanotechnol.* 12 (5) (2017) 434–441.
- [2] CHEN, Chaoji, et al. "Challenges and opportunities for solar evaporation ",*Joule*, (2019) 3.3,683-718.
- [3] NIU, Haifeng, et al. " Solar-assisted, fast, and in situ recovery of crude oil spill by a superhydrophobic and photothermal sponge ",*ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2021) 13.18, 21175-21185.
- [4] Ibadon AO, Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*. (2013) 3(1):189-218.
- [5] M. Yu, Y. Lu, Z.J. Tan, Fluorescence growth of self-polymerized fluorescence polydopamine for ratiometric visual detection of DA, *Talanta* 168 (2017) 16–22.
- [6] V.H. Pham, J.H. Dickerson, Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (16) (2014) 14181–14188.
- [7] A. Stolz, S.L. Floch, L. Reinert, S.M.M. Ramos, J. Tuillon-Combes, Y. Soneda, P. Chaudet, D. Baillis, N. Blanchard, L. Duclaux, A. San-Miguel, Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation, *Carbon* 107 (2016) 198–20
- [8] N. Cao, B. Yang, A. Barras, S. Szunerties, R. Boukherroub, Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 319–325.
- [9] L. Zhang, D.Y. Yu, M.H. Wu, J.X. Lin, Fabrication of Ag₃PO₄/TiO₂ composite and its photodegradation of formaldehyde under solar radiation, *Catal. Lett.* 149 (3) (2019) 882–890.

補充資料

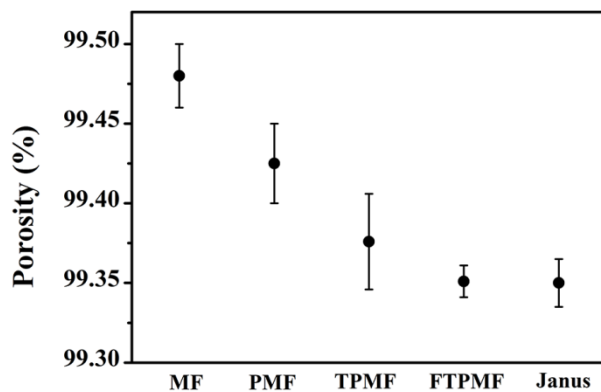


圖 S1、不同階段海綿的孔隙率

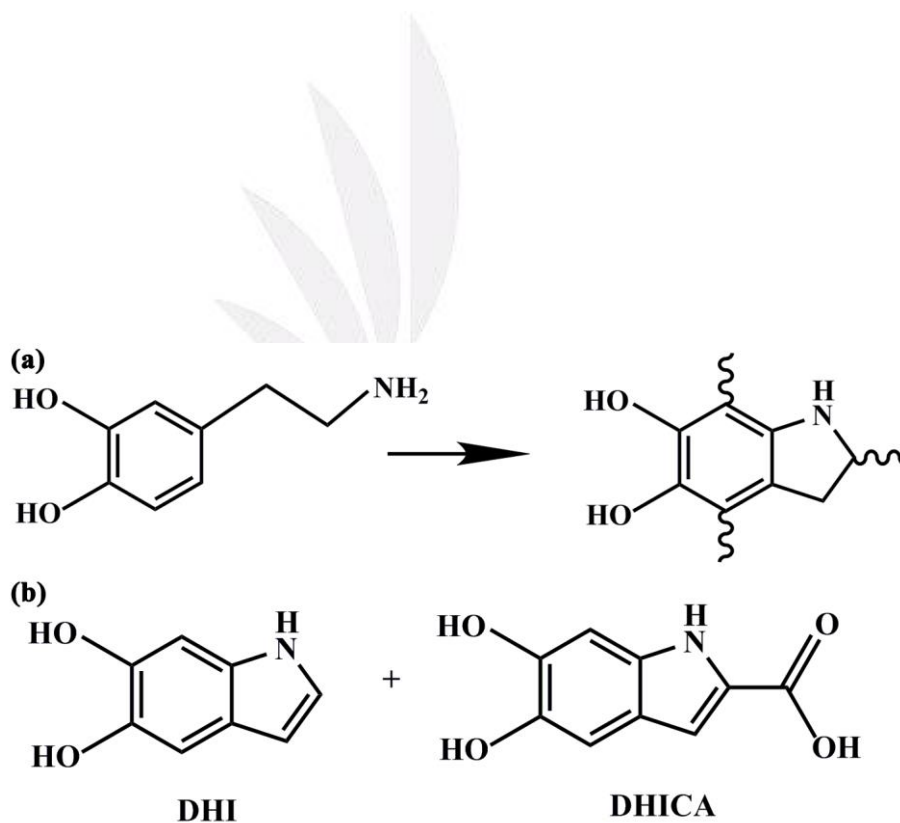


圖 S2、(a) PDA 的分子結構。(b) 真黑素 (DHI 和 DHICA)、5,6-二羥基吡咯 (DHI) 和 5,6-二羥基吡咯-2-羧酸 (DHICA) 的基本單體結構單元

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

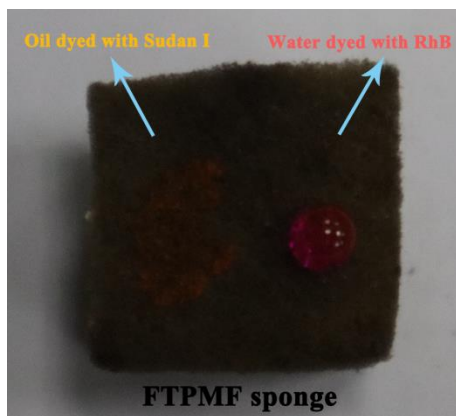


圖 S3、FTPMF 海綿的表面濕潤性



圖 S4、底部親水性海綿

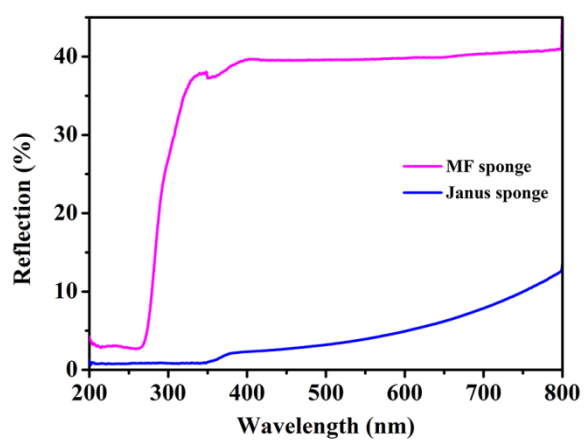


圖 S5、MF 和 Janus 海綿的反射光譜。

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

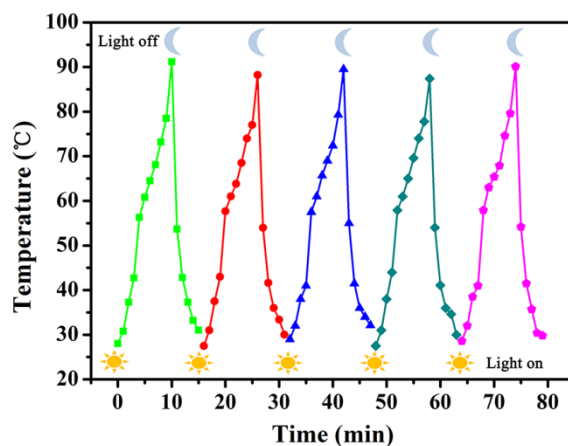


圖 S6、Janus 海綿在重複光源開啟和關閉過程中的溫度變化。

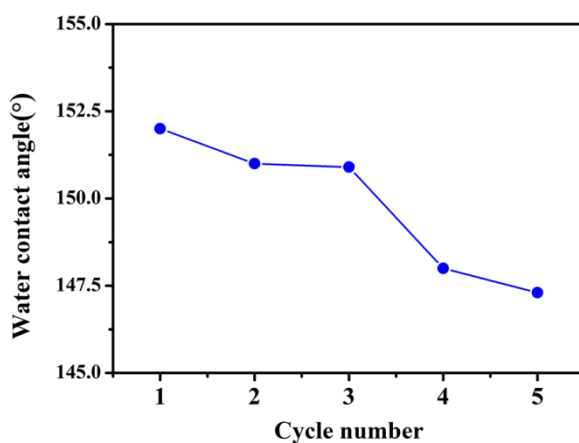


圖 S7、不同循環下水接觸角變化



圖 S8、光照關閉/開啟條件下，MF 海綿在海水表面的原油吸收過程。

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

附件、口頭報告簡報

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱
高效清理漏油的Janus 海綿 

A solar-heated Janus sponge with excellent floating stability for efficient cleanup of heavy oil

報告者：林姿硯
2023/03/16




Reference Impact factor : 9.417

Materials and Design 195 (2020) 108979

Contents lists available at ScienceDirect

Materials and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes

A solar-heated Janus sponge with excellent floating stability for efficient cleanup of heavy oil 

Jin Yang ^{a,*}, Peng Xu ^b, Yilin Yao ^a, Yong Li ^a, Bing Shi ^b, Xiaohua Jia ^a, Haojie Song ^{a,*}

^a School of Materials Science & Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi, 710021, PR China
^b Institute for Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013, PR China

2

 **目錄**

- 1 動機
- 2 Janus海綿介紹
- 3 製備方法及原理
- 4 實驗結果與總結

3

1 動機

海上漏油事件頻傳

<https://reurl.cc/1v78m1>

4

1 海上漏油如何解決？

~~現場燃燒~~

~~化學分解~~

~~海岸線清理~~

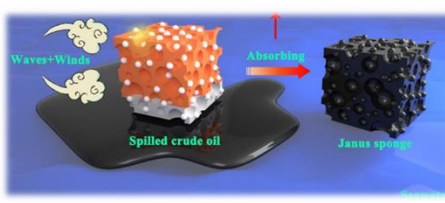
1 溫度上升
原油黏滯性隨之下降

(a) (b)

Figure S6. Photographs of crude oil at (a) 27 °C and 60 °C.

6

2 Janus海綿介紹



- ✓ 利用太陽光升溫，降低周圍原油黏滯性，加速海綿對漏油的吸附
- ✓ 機械穩定性高、可重複利用
- ✓ 適用於環境惡劣的海平面上

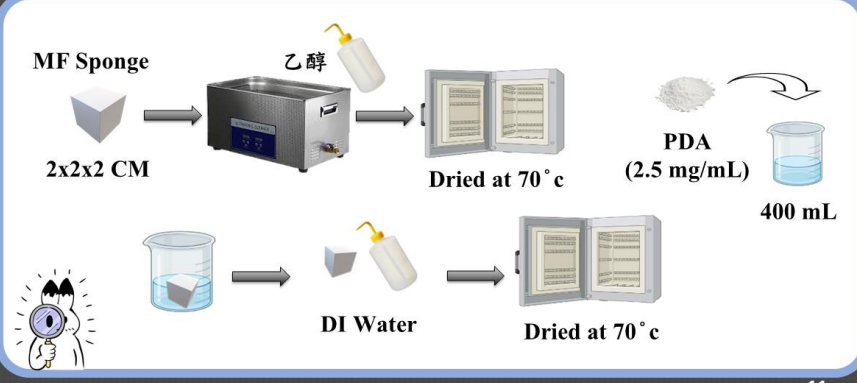
7

1 吸油海綿的應用

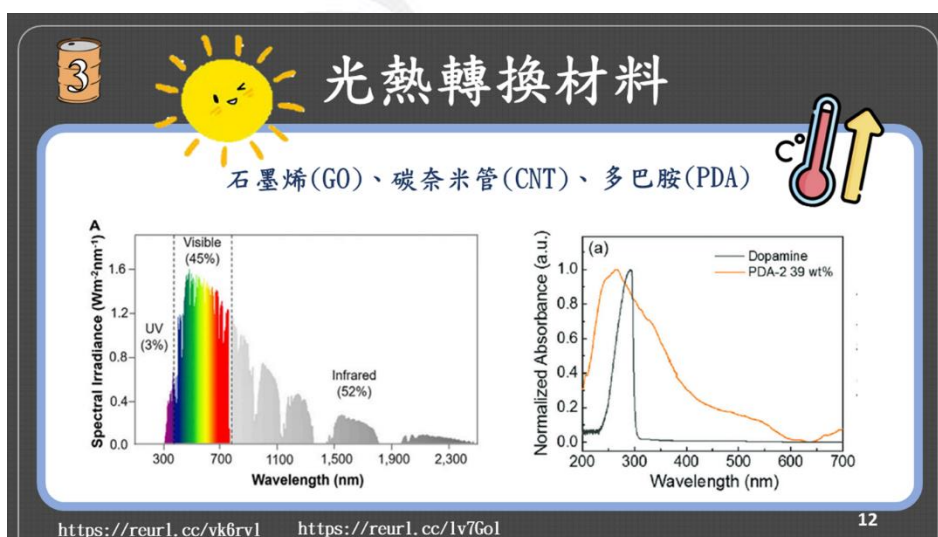
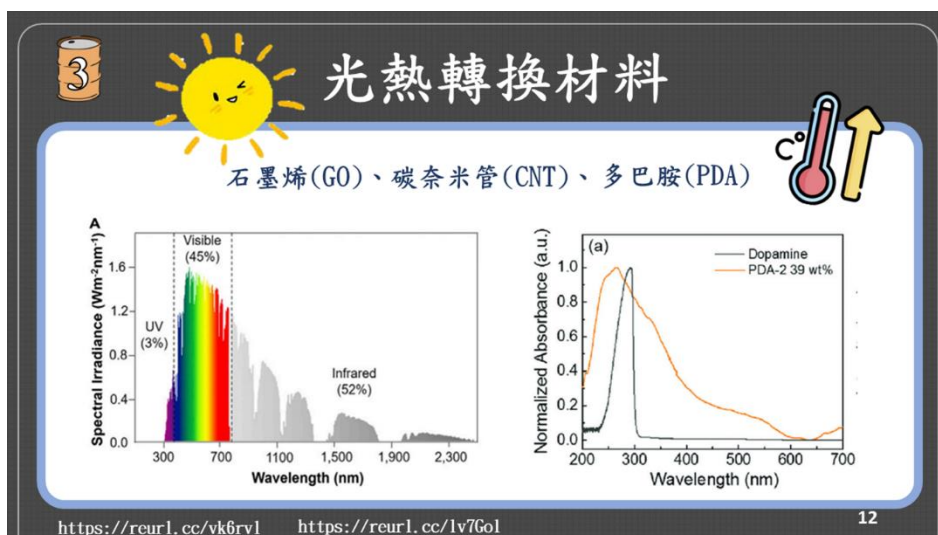
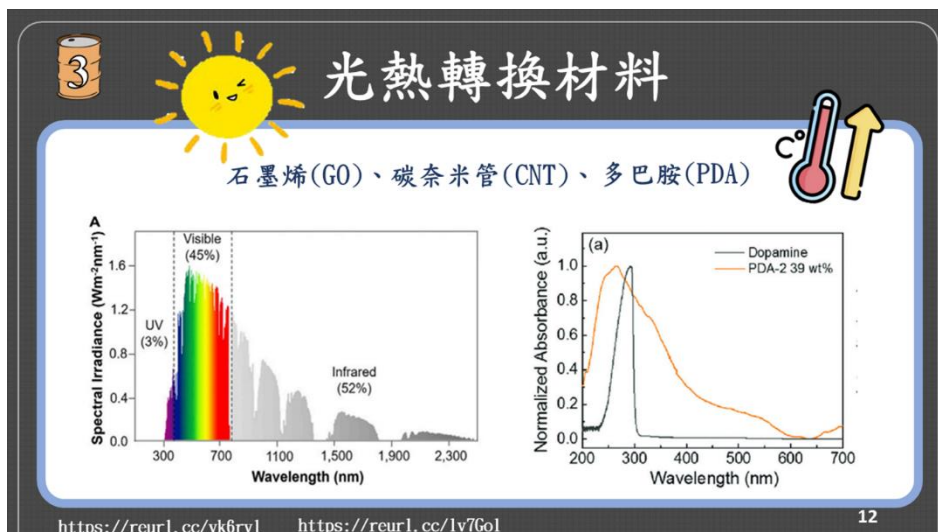


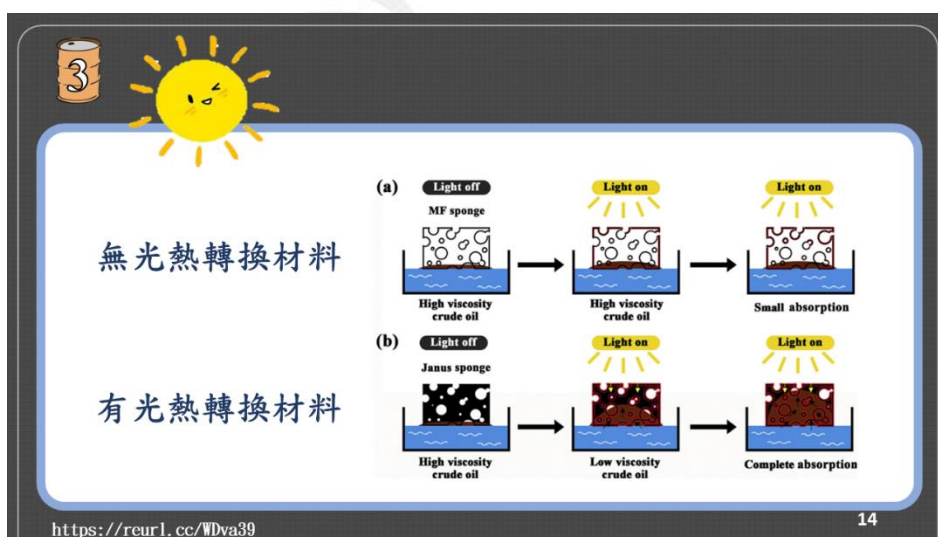
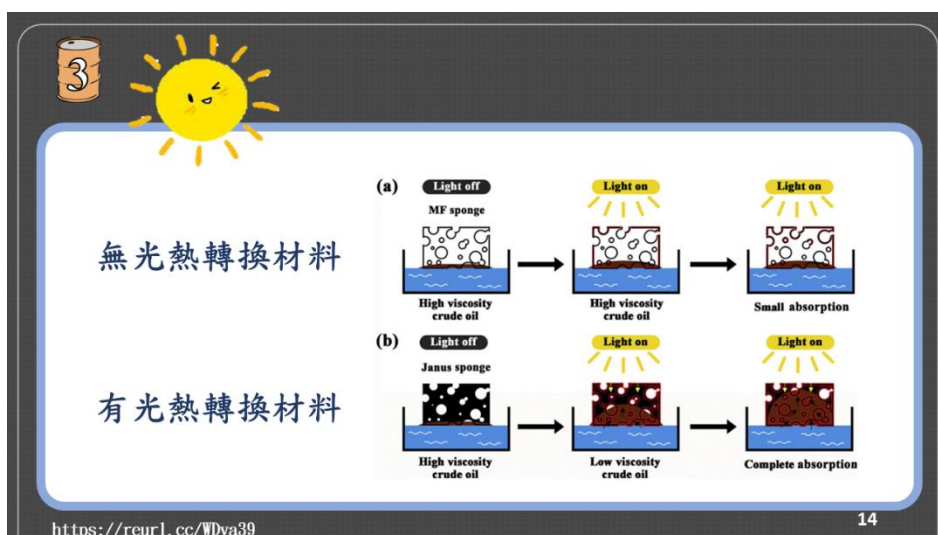
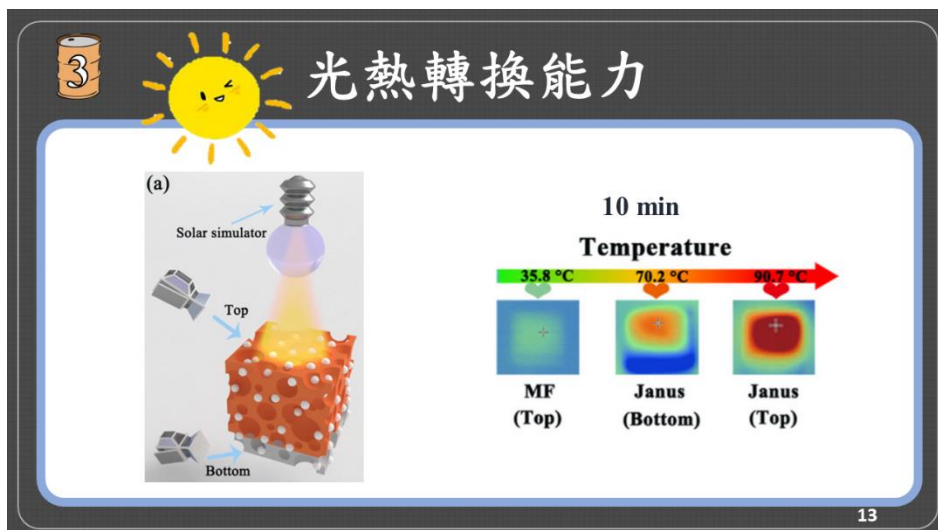
8

3 製備步驟及原理



11





3 親水及疏水端的轉換

海綿底部照射UV light 5分鐘

18

3 為適用於海上環境

Scawater

Scawater

19

Janus海綿介紹

MF sponge

Dopamine polymerization

PMF sponge

TiO_2 adhesion

TPMF sponge

$C_{10}H_8Cl_3Si$ modification

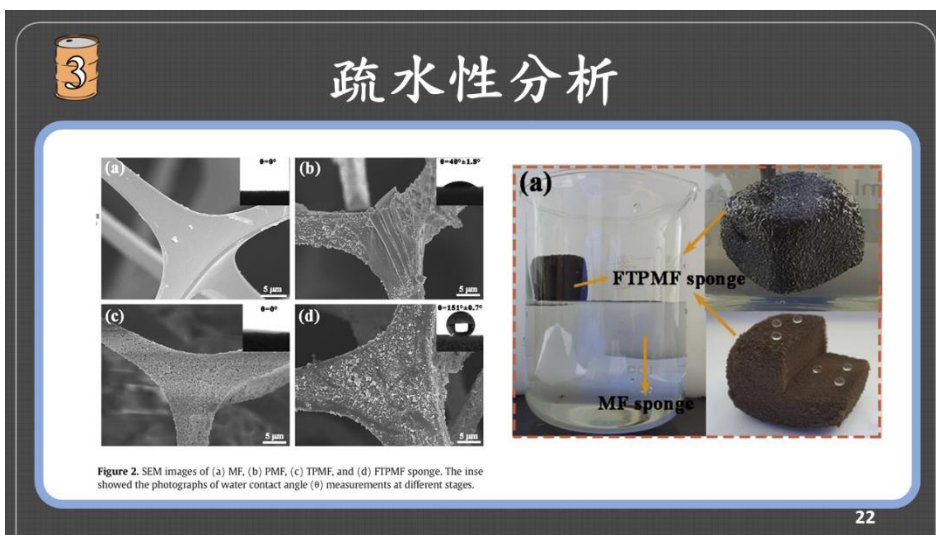
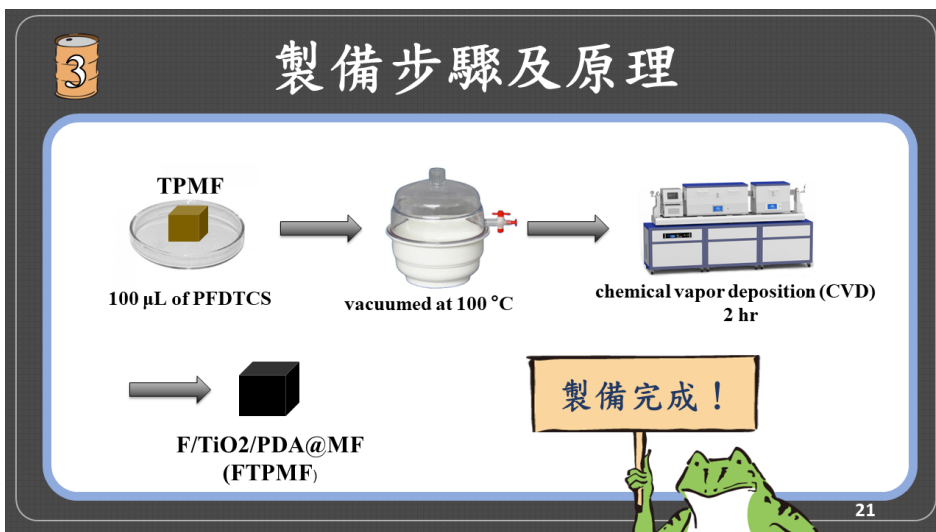
FTPMF sponge

低表面能材料

全氟癸基三氯矽烷(PFDTCs)

CCCCCCCCCF(Cl)(Cl)Cl

20



4 實驗與總結

Waves+ Winds

Spilled crude oil

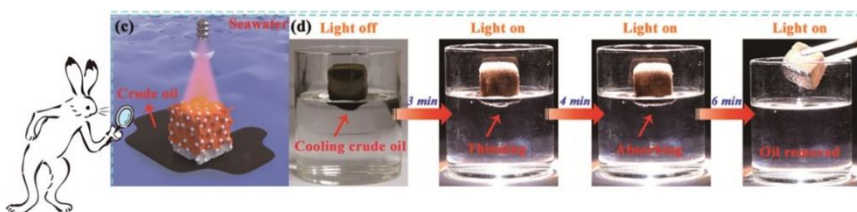
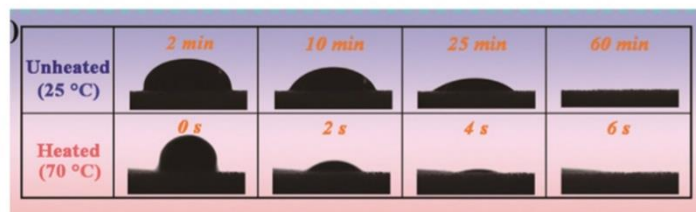
Absorbing

Janus sponge

- ✓ 利用太陽光升溫，降低周圍原油黏滯性
加速海綿對漏油的吸附
- ✓ 機械穩定性高、可重複利用
- ✓ 適用於環境惡劣的海平面上

23

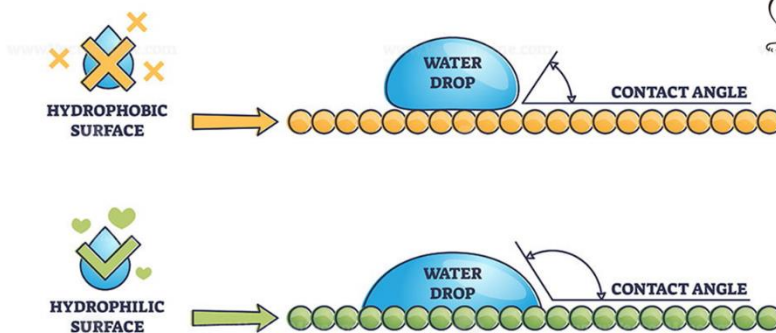
具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿



24



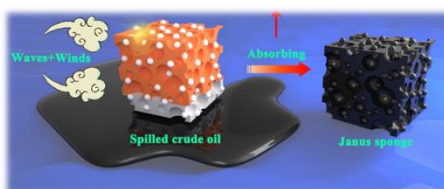
HYDROPHOBIC VS HYDROPHILIC



25



實驗與總結



- ✓ 利用太陽光升溫，降低周圍原油黏滯性
加速海綿對漏油的吸附
- ✓ 機械穩定性高、可重複利用
- ✓ 適用於環境惡劣的海平面上

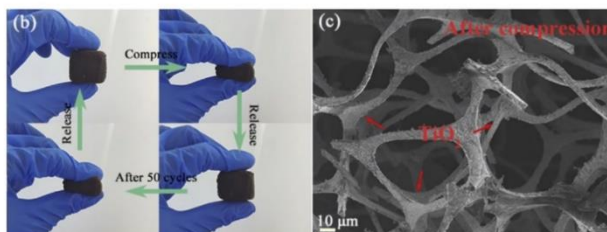
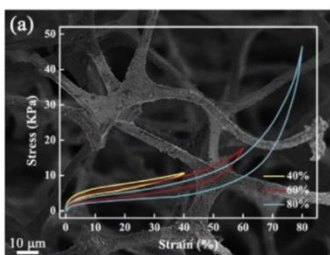


26

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿



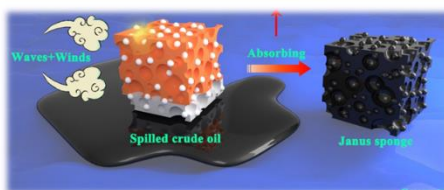
50次迴圈壓縮實驗
測試其重複利用性



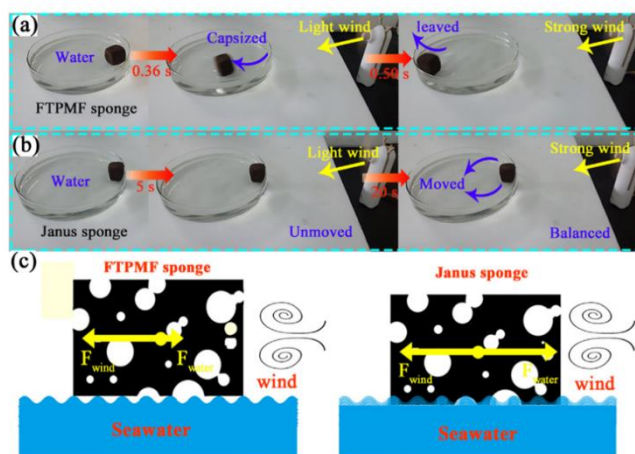
27



實驗與總結

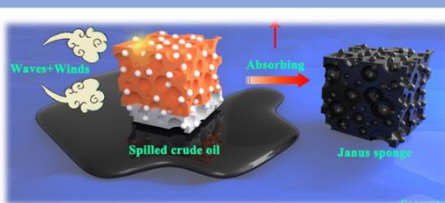


- ✓ 利用太陽光升溫，降低周圍原油黏滯性
加速海綿對漏油的吸附
- ✓ 機械穩定性高、可重複利用
- ✓ 適用於環境惡劣的海平面上




29

4 實驗與總結



- ✓ 利用太陽光升溫，降低周圍原油黏滯性
加速海綿對漏油的吸附
- ✓ 機械穩定性高、可重複利用
- ✓ 適用於環境惡劣的海平面上



4 實驗與總結 (Before)



4 實驗與總結 (After)



具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

附件、口頭報告後 QA 問答集

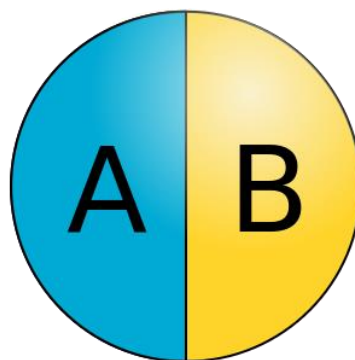
Q1：三種材料的沉積順序是怎麼定的如果不照順序沉積會怎麼樣嗎？

A1：paper 上所寫的沉積順序是 1.多巴胺、2.二氧化鈦、3.全氟癸基三氯矽烷，而這些材料由前至後的主要功能分別是光熱轉換(提高海綿溫度降低周圍原油黏滯性)、光觸媒(可透過照射紫外光可由疏水轉為親水)、超疏水性(防止吸油時同步吸入海水)，因此全氟癸基三氯矽烷需最後沉積因他需要將所有材料包裹起來；而在製備 Janus 海綿的最後一步驟需讓海綿的底部照射紫外光線，讓其由疏水轉為親水端，增加海綿與海水的接觸面積，提高在海面上有風有浪的惡劣環境的適用性，為了讓紫外光照射到的是二氧化鈦他必需在多巴胺的外層，因以上原因，固依 paper 上寫的沉積順序去做實驗會比較好。

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

Q2：為什麼她叫 Janus 海綿？

A2：Janus 其實羅馬神話中的一個雙面神「雅努斯」，他有前後兩張面孔，象徵著過去和未來，所以常會以 Janus 顆粒形容同時有著兩種或兩種以上不同特性的奈米粒子，也因這個海綿有「親水」及「疏水」兩種不同特性的面，所以以 Janus 來為化取名。



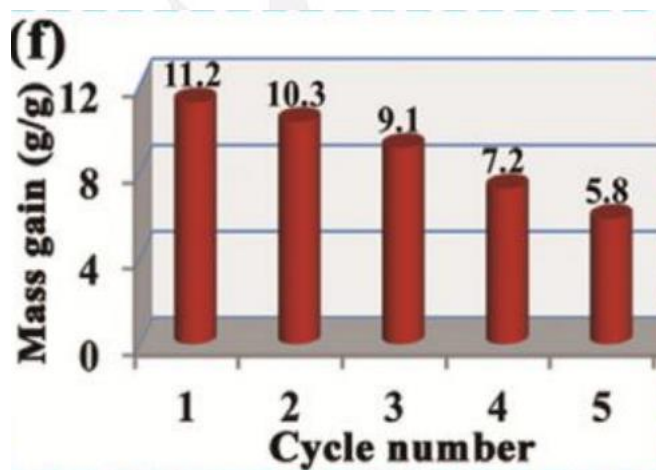
雅努斯：<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E9%9B%85%E5%8A%AA%E6%96%AF>

Janus 顆粒：<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/Janus%E9%A2%97%E7%B2%92>

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

Q3：海綿吸油後如何做清洗？如是用清潔劑是否會影響到海綿使用壽命或吸油效率？

A3：海綿吸油後是不會做清洗的，清潔劑有可能會破壞海綿的內部結構並使其崩解，因此只會將內部的油盡可能擠乾淨，但無法百分之百的將油去除，因此 paper 內也有做重複吸油測試，確認海綿可重複利性，這個海綿也是會像我們身邊的日常用品一樣，會正常的消耗，使用到一定的次數後就需要進行替換。



具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

Q4：有提到溫度上升會提升海綿吸油效率，這個溫度是越高越好嗎？

A4：有查過其他文獻的實驗說明了原油若溫度上升超過某個定溫，內部一些元素會蒸發，會導致原油無法原樣回收，也有其他文獻做了實驗證明原油只要到達 65°C，流動性就很好了，所以溫度不是越高越好。

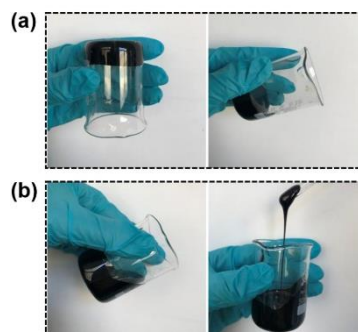
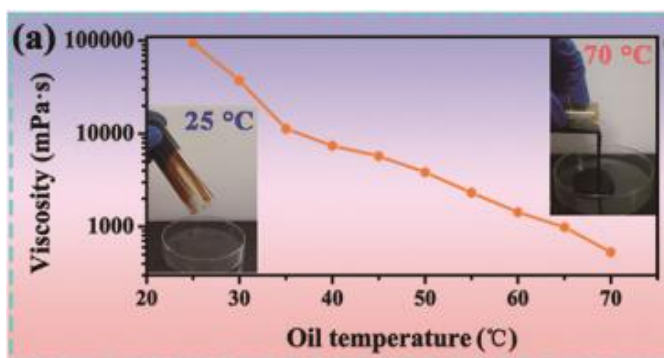


Figure S6. Photographs of crude oil at (a) 27 °C and 60 °C.

Q5：有提到白天是使用太陽光來升溫，那如何是晚上或是沒有日照的時候該如何升溫？

A5：雖然這篇 paper 只有提到白天使用太陽光這個綠色能源來提升海綿及原油的溫度，但有其他文獻研究使用電能等等其他方式加熱海綿，也許可以在夜晚時與氫能結合，一樣是使用綠色能源，也能達到我們使用太陽能的初衷-以環保的方式回收漏油。

具出色漂浮穩定性可利用太陽能加熱高效清理漏油的 Janus 海綿

Q6：P13 提到他去觀察海綿頂部及底部溫度，那他是同時看還是分開觀察？

A6：為了海綿的溫度不會因為接觸到桌面而降低，並且確保觀察到的溫度是同一個時間點的，因此這個實驗會架高海綿讓其不會接觸到桌面，也讓紅外線溫度感測儀能觀測到底部的溫度，並同時的觀察頂部及底部溫度。

Q7：為什麼 Janus 可以提升漏油回收效率？

A7：前面有提到隨著溫度的上升原油的黏滯性會隨之下降，而 Janus 海綿內有沉積光熱轉換材料-多巴胺，因此在他照射到太陽光後，可以吸收太陽光內某些波段的能量並將其轉換成熱能，進而讓周圍的原油溫度也上升，而流動性較好的原油就能更快速的吸附入海綿內部，提升漏油的回收效率。

