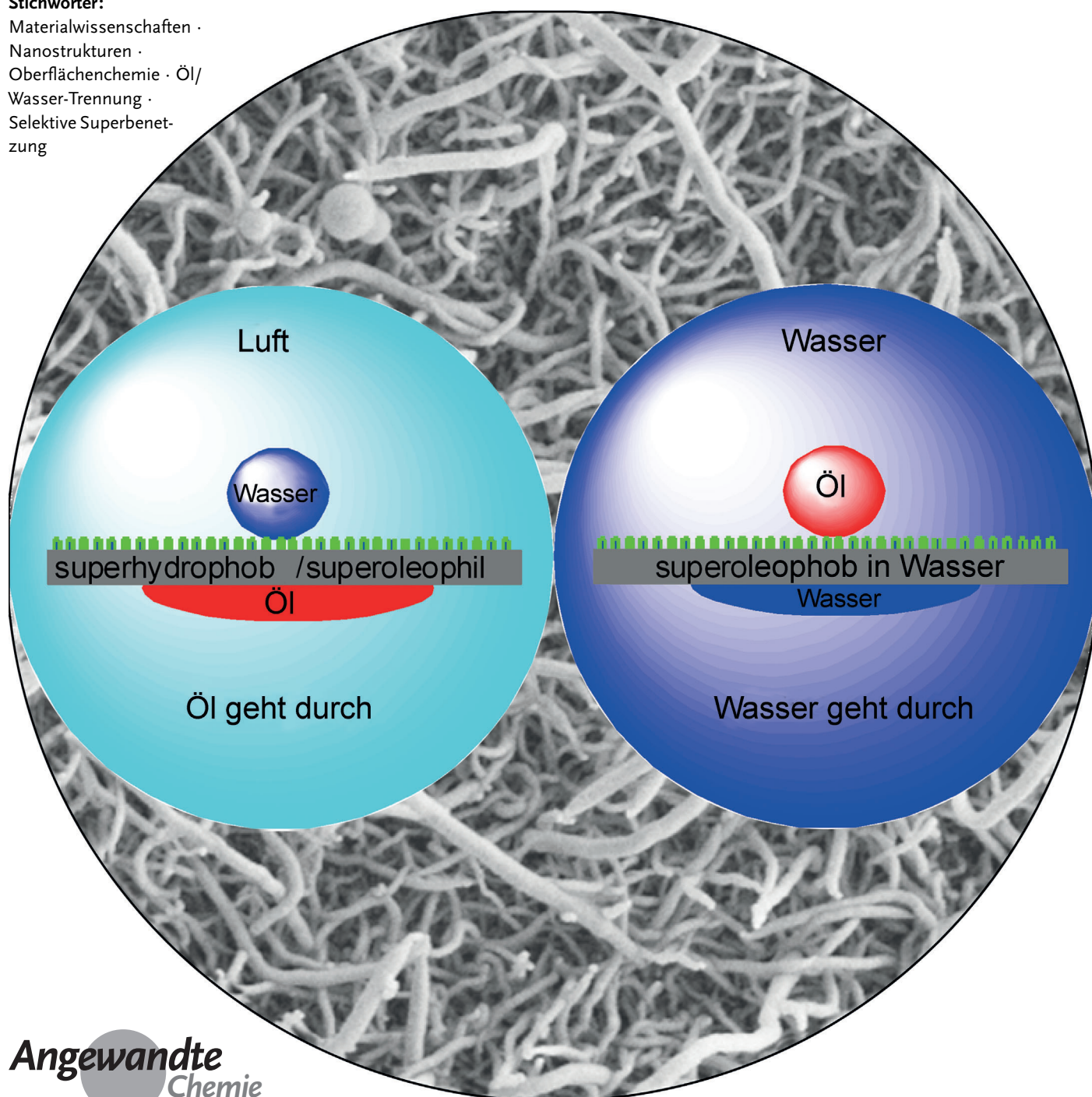


# Öl/Wasser-Trennung mit selektiven superabweisenden/superbenetzbaren Oberflächenmaterialien

Zonglin Chu, Yujun Feng und Stefan Seeger\*

## Stichwörter:

Materialwissenschaften ·  
Nanostrukturen ·  
Oberflächenchemie · Öl/  
Wasser-Trennung ·  
Selektive Superbenet-  
zung



**Die Abtrennung von Öl aus Öl/Wasser-Gemischen ist wegen der zunehmenden weltweiten Umweltverschmutzung eine wichtige Aufgabe. Die Trennung von Öl und Wasser mit selektiv adsorbierenden Materialien ist ein relativ junges, aber vielversprechendes Forschungsgebiet. Wegen ihrer selektiven extrem benetzenden oder abweisenden Eigenschaften gegenüber Wasser und Öl wurden so genannte superhydrophobe/superoleophile (SHBOI-) und in Wasser superoleophobe (UWSOB-) Oberflächen für die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen und Emulsionen entwickelt. In diesem Aufsatz führen wir in die Öl/Wasser-Trennung ein, beschreiben im Anschluss wichtige Prinzipien für geeignete Materialien mit selektiver Öl/Wasser-Adsorption, präsentieren die neuesten Entwicklungen im Bereich der superabweisenden/superbenetzbaren Materialien einschließlich ihres Designs, Herstellung und Modellaufbauten und diskutieren den aktuellen Stand sowie zu lösende Probleme und zukünftige Aufgaben.**

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	2359
<b>2. Benetzung von Oberflächen</b>	2360
<b>3. Öl/Wasser-Trennung mit SHBOI-Materialien</b>	2361
<b>4. Öl/Wasser-Trennung mit UWSOB-Materialien</b>	2365
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	2366

## 1. Einleitung

Ölverschmutzung, hervorgerufen durch die petrochemische, Textil- und Lebensmittelindustrie sowie durch häufige Unfälle infolge von Offshore-Ölförderung und Transport, gehört heute zu den großen globalen Umweltproblemen.<sup>[1,2]</sup> So war z. B. die Explosion der Ölförderplattform „Deep Horizon“ im Golf von Mexiko im Jahre 2010, mit mehr als 210 Millionen Tonnen ausgeflossenen Rohöl, die größte Umweltkatastrophe in den letzten zehn Jahren.<sup>[3]</sup> Das ölverschmutzte Wasser enthält darüber hinaus häufig stark toxische chemische Verbindungen, die in die Nahrungskette gelangen und die Gesundheit der Bevölkerung und das Ökosystem beeinträchtigen. Aus diesem Grund erhält die Entwicklung von Methoden zur Entfernung großer Mengen organischer Verunreinigungen weltweit große Aufmerksamkeit.

Traditionelle Techniken, wie Gravitationstrennung, Skimming oder Flotationsverfahren, lassen sich zwar gut für Öl/Wasser-Mischungen einsetzen, zeichnen sich jedoch durch relative geringe Effizienz und hohe Verfahrenskosten aus. Außerdem lassen sie sich nicht zur Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen anwenden.<sup>[2]</sup> Zwar können traditionelle hydrophobe/oleophile Absorbentien und Filtrationsmembranen für praktische Anwendungen wegen der geringen Kosten und der einfachen Anwendbarkeit genutzt werden,<sup>[4–6]</sup> allerdings haben sie zwei bedeutende Einschränkungen:<sup>[6–8]</sup> Erstens adsorbieren sie beide flüssigen Phasen, Öl und Wasser, d. h. sie zeigen eine geringe Trennungseffizienz und -selektivität. Zweitens verhindert verbliebenes Wasser die weitere Verwendung des gesammelten Öls als Rohstoff. Außerdem ist aus chemisch-analytischer Perspektive die effiziente Trennung wichtig für die Genauigkeit der chemischen Analyse und Detektion.<sup>[9]</sup> Schließlich können Probleme durch die Verstopfung von Poren und Oberflächenverschmutzung durch Öl oder Fett auftreten, die zu einer verringerten Absorptionskapazität und Durchflussgeschwindigkeit führen können. Die Mehrfachnutzung solcher Materialien ist häufig nicht oder nur eingeschränkt möglich, was zu weiterer Umweltbelastung

führen kann; außerdem kann der Umgang mit dem Ölabfall zu Sicherheitsrisiken führen.<sup>[7,10]</sup>

Entsprechend ist die Entwicklung neuer, Öl und Wasser trennender Materialien, die selektiv Öl (oder Wasser) adsorbieren und Wasser (oder Öl) vollständig zurückhalten, von großem Interesse.<sup>[7,11]</sup> Da Wasser und viele Öle nicht miteinander mischbar sind, sind Materialien mit stark unterschiedlichen Affinitäten gegenüber Wasser oder Ölen besonders vielversprechend für eine hocheffiziente Trennung von Wasser und Öl.<sup>[12–14]</sup> Bis heute wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Oberflächenmaterialien für die Öl/Wasser-Trennung entwickelt und produziert, nämlich superhydrophobe/superoleophile (SHBOI-) und in Wasser superoleophobe (UWSOB-) Oberflächen.

SHBOI-Oberflächen sind besonders in den letzten Jahren in den Fokus gerückt. Sie sind auch als „Ölentferner“ bekannt, da sie durch selektive Filtration oder Adsorption Öl/Wasser-Mischungen oder -Emulsionen effizient trennen können.<sup>[2]</sup> So wurden z. B. SHBOI-Polyestertextilien,<sup>[15]</sup> -Metallsiebe<sup>[16]</sup> und -Polystyrol<sup>[17]</sup> vorgestellt und zur Öl/Wasser-Trennung entweder durch selektive ÖladSORPTION oder durch Membranfiltration eingesetzt. Alternativ zeigen UWSOB-Materialien eine sehr hohe Wasseraffinität und sehr geringe ÖladSORPTION, sodass auch hier eine Öl/Wasser-Trennung möglich ist.<sup>[1]</sup> In Abschnitt 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Benetzung von Oberflächen mit Flüssigkeiten beschrieben; die Abschnitte 3 und 4 erläutern die neuesten Entwicklungen bei SHBOI- und UWSOB-Oberflächen, die zur Öl/Wasser-Trennung verwendet werden können.

[\*] Dr. Z. Chu, Prof. Dr. S. Seeger  
Institut für Chemie, Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190, Zürich CH-8057 (Schweiz)  
E-Mail: s.seeger@chem.uzh.ch  
Prof. Dr. Y. Feng  
Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University  
Chengdu 610065 (V.R. China)

## 2. Benetzung von Oberflächen

Entsprechend dem von Thomas Young entwickelten Modell haftet ein Flüssigkeitstropfen in Form einer Kugel auf einer Oberfläche, die an der Kontaktfläche mit der Oberfläche abgeflacht ist. Der Kontaktwinkel ( $\theta_{CA}$ ) ist eine Funktion der Grenzflächenenergien, die zwischen der Fest-flüssig- ( $\gamma_{SL}$ ), Fest-gasförmig- ( $\gamma_{SV}$ ) und Flüssig-gasförmig-Grenzfläche ( $\gamma_{LV}$ ) herrschen [Abbildung 1 a, Gl. (1)].<sup>[18]</sup>



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung eines Tropfens auf a) einer planaren und b, c) einer rauen Oberfläche. Je nach Rauigkeit der Oberfläche befindet sich der Tropfen im b) Wenzel- oder c) Cassie-Baxter-Zustand.

$$\cos \theta_{CA} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Die Oberfläche wird als hydrophil bezeichnet, wenn  $\theta_{CA} < 90^\circ$  gilt, anderenfalls als hydrophob. Im Unterschied hierzu wurden zwei weitere Modelle entwickelt, das Wenzel-Regime<sup>[19]</sup> (Abbildung 1 b) und das Cassie-Baxter-Regime<sup>[20]</sup> (Abbildung 1 c), um das Benetzungsverhalten auf rauen Oberflächen zu beschreiben. Im Wenzel-Modell (Abbildung 1 b) wird der Unterschied zwischen dem scheinbaren  $\theta_{CA}$ -Winkel und dem „wahren“ Kontaktwinkel  $\theta_F$  auf einer planaren Oberfläche desselben Materials durch Gleichung (2) beschrieben,<sup>[19]</sup> wobei  $R$  das Verhältnis der tatsächlichen zur scheinbaren Oberfläche der rauen Oberfläche ist.

$$\cos \theta_{CA} = R \cos \theta_F = R \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

In diesem Modell führt die Oberflächenrauigkeit entweder zu einer verstärkten Benetzbarkeit ( $\theta_{CA} > 90^\circ$ ) oder Abstoßung ( $\theta_{CA} < 90^\circ$ ), je nach den chemischen Eigenschaften

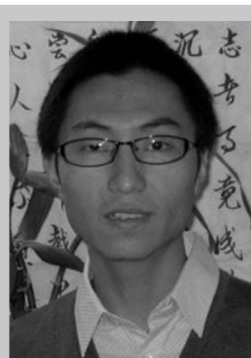
der Oberfläche. Der größte  $\theta_{CA}$ -Wert für Wasser auf einer planaren Oberfläche ist etwa  $120^\circ$ ,<sup>[21]</sup> allerdings lassen sich  $\theta_{CA}$ -Winkel erzeugen, die nahe bei  $180^\circ$  liegen,<sup>[22]</sup> und zwar durch eine geeignete Kombination aus Oberflächenchemie und -rauigkeit.<sup>[23–26]</sup> Ist die Oberfläche strukturiert und befindet sich Luft zwischen den Strukturen, sodass keine Flüssigkeit eindringen kann (d.h., dass größtenteils eine dünne Luftschicht zwischen Flüssigkeit und Oberfläche vorhanden ist), kann die Cassie-Baxter-Gleichung angewendet werden [Gl. (3)],<sup>[20]</sup> wobei  $\Phi_s$  der Anteil der Oberfläche ist, der mit der Flüssigkeit in Kontakt steht.

$$\cos \theta_{CA} = -1 + \Phi_s \left( 1 + \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (3)$$

Der  $\theta_{CA}$ -Winkel ist unter diesen Bedingungen sehr viel größer als der von einer ebenen Oberfläche des gleichen Materials, da die Hohlräume zwischen den Erhebungen mit Luft gefüllt sind.<sup>[23–28]</sup> In einem solchen Fall berührt die Flüssigkeit nur die Spitzen der Oberflächen, d.h., die Kontaktfläche ist sehr klein. Deshalb rollt ein Flüssigkeitstropfen schon ab, wenn die Oberfläche nur leicht geneigt wird. Beträgt der Kontaktwinkel eines Wassertropfens mehr als  $150^\circ$  bei gleichzeitig geringer Kontaktwinkelhysterese, wird die Oberfläche gewöhnlich als „superhydrophob“ bezeichnet.<sup>[23, 29–31]</sup>

Entsprechend der Gleichung von Young kann eine Oberfläche zugleich hydrophob und oleophob sein, wenn die Oberflächenspannung zwischen der von Wasser und Öl liegt. Hat die Oberfläche eine geeignete Rauigkeit, kann die Oberfläche gleichzeitig superhydrophob und superoleophob sein, wie die Gleichung von Wenzel voraussagt. Entsprechende experimentelle Befunde bestätigen, dass das Zusammenspiel von Oberflächenrauigkeit und Oberflächenchemie superhydrophobe und zugleich superoleophobe Oberflächen ergeben kann.<sup>[11, 15]</sup>

Für einen Öltropfen, der auf eine Oberfläche gebracht wird, die sich unter Wasser befindet, kann die Gleichung von Young modifiziert werden [Gl. (4)],<sup>[32, 33]</sup> wobei  $\gamma_O$ ,  $\gamma_W$  und  $\gamma_{OW}$  die Öl/Luft-, Wasser/Luft- bzw. Öl/Wasser-Grenzflächenspannung darstellen;  $\theta_O$ ,  $\theta_W$  und  $\theta_{OW}$  sind die Kontaktwinkel von Öl in Luft, Wasser an Luft bzw. Öl in Wasser.



Zonglin Chu erhielt 2011 seinen Doktorgrad in Verfahrenstechnik (angewandte Chemie) am Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, in der Gruppe von Prof. Yujun Feng. Nach einem Jahr im Laboratorium für organische Synthese an der ETH Zürich arbeitet er gegenwärtig in der Gruppe von Prof. Stefan Seeger am Institut für Chemie der Universität Zürich an Oberflächen mit besonderen Benetzbarkeitseigenschaften. Seine Forschungsinteressen liegen an der Schnittstelle zwischen organischer Synthese, Kolloid- und Grenzflächenwissenschaften, Hydrogelen, „intelligenten“ Materialien und funktionalen Oberflächen.



Yujun Feng ist Professor am Polymer Research Institute and State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering an der Sichuan University. Nach seiner Promotion 1999 an der Southwest Petroleum University (China) bei Prof. Pingya Luo arbeitete er als Postdoktorand am Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, CNRS/Université de Pau und dem Institut Français du Pétrole (IFP) in Frankreich bei Prof. Jeanne François bzw. Dr. Guy Chauveteau. 2004 begann er seine Arbeiten am Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, als Gruppenleiter. 2012 wurde er als Professor an die Sichuan University berufen, wo er sich mit der Herstellung „intelligenter“ Materialien und deren Nutzung im Bereich der Öl- und Gasproduktion sowie Öl/Wasser-Trennung befasst.



Oleophobie unter Wasser ( $\theta_{CA} > 90^\circ$ ) kann erhalten werden, solange Gleichung (5) gilt. Ähnlich zu der Situation an Luft kann eine oleophobe Oberfläche unter Wasser UWSOB-Eigenschaften zeigen, solange eine entsprechende Oberflächenrauigkeit vorherrscht. So wurde gezeigt, dass eine hydrophile chemische Zusammensetzung in Kombination mit einer hierarchischen rauen Struktur die wichtigste Voraussetzung für eine UWSOB-Oberfläche ist.<sup>[11]</sup> Im Allgemeinen zeigt eine an Luft superhydrophile Oberfläche unter Wasser superoleophobe Eigenschaften.<sup>[32,33]</sup>

$$\cos \theta_{OW} = \frac{\gamma_O \cos \theta_O - \gamma_W \cos \theta_W}{\gamma_{OW}} \quad (4)$$

$$\cos \theta_O < \frac{\gamma_W}{\gamma_O} \cos \theta_W \quad (5)$$

### 3. Öl/Wasser-Trennung mit SHBOI-Materialien

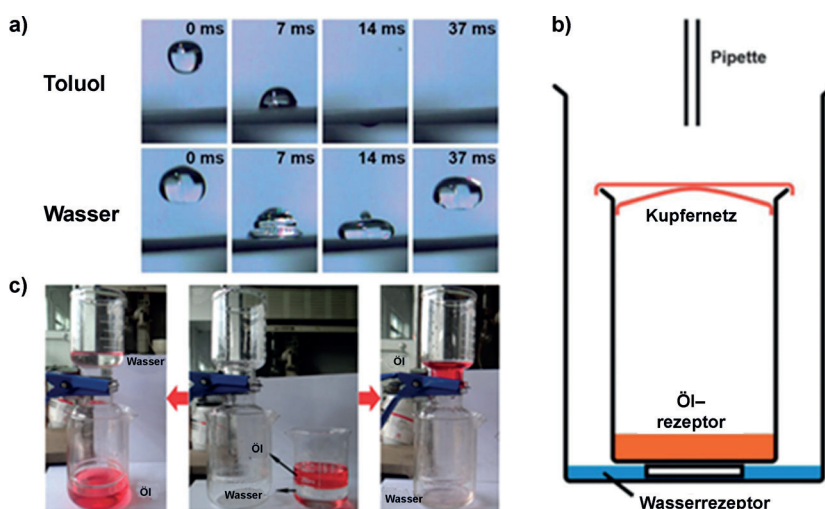
#### 3.1. SHBOI-Netzwerke zur Trennung von Öl/Wasser-Mischungen

Metallnetze wie Edelstahl- oder Kupfernetze sind porentragende, semipermeable Barrieren aus Metalldrähten. Netzwerke mit Porenweiten von einigen zehn bis hundert Mikrometern wurden nach der Funktionalisierung zu superhydrophoben/superoleophoben Materialien zur Öl/Wasser-Trennung eingesetzt.<sup>[7,16,34–39]</sup> Jangs Forschungsgruppe gilt als Vorreiterin im Bereich der Öl/Wasser-Trennung mit SHBOI-Materialien. 2004 stellte die Gruppe eine Methode vor, mit einer einfachen Sprühtechnik ein Netz mit superhydrophoben und superoleophilen Eigenschaften herzustellen.<sup>[16]</sup> Hierbei wird eine homogene Emulsion aus Polytetrafluorethylen (PTFE), adhäsivem Polyvinylacetat, dem anionischen Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat und Wasser auf Edelstahlnetze gesprüht. Anschließend werden die Netze getrocknet und die adhäsive Komponente und das Tensid entfernt, während

das PTFE zurückbleibt. Der Wasserkontaktwinkel auf solchen Netzen beträgt  $>150^\circ$  und derjenige von z.B. Dieseldieselkraftstoff etwa  $0^\circ$ . Wegen dieser besonderen Benetzbarkeit kann kein Wasser, wohl aber Dieselloil spreiten und das Netz durchdringen. So können Öl/Wasser-Mischungen mit SHBOI-Netzen effizient getrennt werden.

Wang et al.<sup>[34]</sup> stellten einen Elektrospleinprozess für die Bildung von SHBOI-Matten aus thermoplastischem Polyurethan (TPU) vor, die eine „bead-on-string“-Morphologie aufweisen. Hierbei wurde TPU in einer Mischung von *N,N*-Dimethylformamid und Tetrahydrofuran gelöst; anschließend wurde eine TPU-Lösung mittels Elektrosplein auf ein Kupfernetz gebracht. Der erhaltene hydrophobe TPU-Film wurde nach der Umsetzung mit hydrophoben Siliciumdioxid-Nanopartikeln superhydrophob/superoleophil; die hydrophoben Partikel wurden im Rückfluss in Toluol in Gegenwart von Hexadecyltrimethoxysilan hergestellt. Der erhaltene TPU-Film wurde zur Öl/Wasser-Trennung eingesetzt.

Parkins Gruppe stellte ein SHBOI-Kupfernetz durch Gasphasenabscheidung eines polymeren Siliconelastomers



**Abbildung 2.** Beispiele von SHBOI-Kupfersieben für die Öl/Wasser-Trennung.<sup>[38,39]</sup> a) Wechselwirkung eines SHBOI-Siebs mit Toluol und Wasser. b) Schematische Darstellung der Trennapparatur von Parkin und Mitarbeitern. c) Kontrollierter Prozess der Öl/Wasser-Trennung mit einer pH-schaltbaren Oberfläche. a,b) Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [38]; c) Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [39].



Stefan Seeger studierte Chemie an der Universität Heidelberg und der TU Berlin. 1992 promovierte er in Chemie bei Prof. Jürgen Wolfrum in Heidelberg. Anschließend leitete er die Forschungsgruppe für Biophysikalische Chemie am Institut für Physikalische Chemie in Heidelberg. 1994/1995 arbeitete er an der Universität Lund (Schweden) in der Gruppe von Prof. Klaus Mosbach. 1997 habilitierte er sich in Heidelberg in physikalischer Chemie und wurde noch im gleichen Jahr auf eine Professur für Biochemie und Biosensorik an die Universität Regensburg berufen. 1998 erhielt er einen Ruf an die Universität Zürich, wo er den Lehrstuhl für Physikalische Chemie und später die Leitung des Instituts für Physikalische Chemie übernahm.

her.<sup>[38]</sup> Durch die Beschichtung wurden die Netze superhydrophob ( $\theta_{CA} = 152\text{--}167^\circ$ , abhängig von der Porengröße des Netzes). Hochgeschwindigkeits-Videoaufnahmen zeigen den Öl/Wasser-Trennungsprozess (Abbildung 2a). Wassertropfen deformierten sich beim Auftreffen auf die Beschichtung und rollten von der Oberfläche sehr leicht ab. Dagegen benetzten Toluoltropfen die Oberfläche und penetrierten das Netz problemlos. Die Autoren stellten ein Doppellagen-Filtrationssystem vor, das sich durch eine hohe Öl/Wasser-Trenneffizienz auszeichnet (Abbildung 2b). Wasser läuft über die obere Schicht in einen Behälter, während Öl durch das Sieb in einem separaten Behälter gesammelt wird. Experimentell wurde gezeigt, dass solche SHBOI-Kupfernetze auf diese

Weise besonders für die Trennung organischer Lösungsmittel von Wasser geeignet sind (z. B. Hexan, Petrolether, Toluol).

Wang und Guo<sup>[39]</sup> dagegen stellten ein superhydrophobes Kupfernetz mit pH-empfindlichen Eigenschaften vor. Dieses Netz konnte bidirektional zur Öl/Wasser-Trennung eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein hierarchisch strukturiertes Kupfernetz hergestellt und anschließend ein Goldfilm durch Sputtering aufgebracht; abschließend wurde die Oberfläche mit einer Mischung aus Decan-1-thiol und 11-Mercaptoundecansäure behandelt. Die beiden Thiolgruppen banden an die Goldoberfläche. Die Protonierung der Carbonsäuregruppe wurde durch die Einstellung des pH-Wertes der Lösung erreicht, wobei eine schaltbare Oberfläche entstand, die die Trennung von Öl und Wasser in beiden Richtungen ermöglichte.

Wie in Abbildung 2c dargestellt, penetrierte das Öl das Netz, während das Wasser auf dem Netz verblieb, wenn die wässrige Phase neutral oder sauer war (Abbildung 2c, links). Hingegen konnte das genau gegensätzliche Verhalten beobachtet werden, wenn das Netz zuvor mit einer basischen Lösung benetzt wurde (Abbildung 2c, rechts).

### 3.2. SHBOI-Oberflächen für die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen

Textilien sind eine weitere Matrix, die häufig für die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen eingesetzt wird. Im Unterschied zu Metallnetzen sind Textilien flexibel, kostengünstig und weitgehend ohne Größenlimitation. Dank ihrer Flexibilität sind sie häufig auch mechanisch stabiler.

Seeger und Zhang<sup>[15]</sup> stellten als erste superhydrophobe/superoleophobe Textilien für die Öl/Wasser-Trennung vor. Das Textilmaterial wurde mithilfe eines einfachen einstufigen Gasphasenbeschichtungsverfahrens mit Trichlormethylsilan als Monomer beschichtet (Abbildung 3).<sup>[40–42]</sup> Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass das verwendete Polyester material mit einer dichten Lage aus Siliconnanofilamenten beschichtet war (Abbildung 3a). Siliconnanofila-

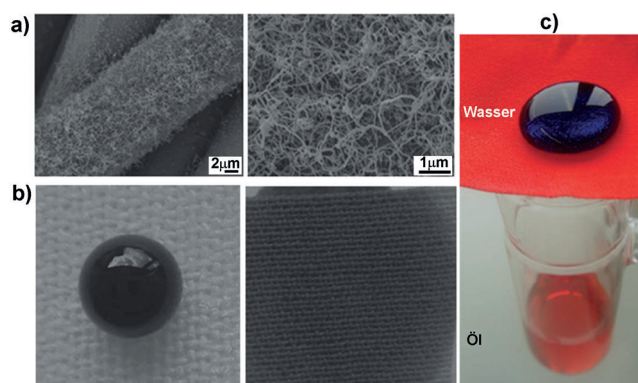
mentschichten führen zu einer bemerkenswerten Änderung der Benetzbarkeit von Oberflächen.<sup>[15,40–43]</sup> Während unbebeschichtete Polyester textilien sehr einfach sowohl durch Öl als auch durch Wasser benetzbar sind, zeigt beschichtetes Polyester Superhydrophobie und zugleich Superoleophilie und kann so nur durch Öl benetzt werden (Abbildung 3b). Wegen der Flexibilität und der Benetzungseigenschaften eignet sich das wiederverwendbare Material hervorragend zur Öl/Wasser-Trennung (Abbildung 3c). In darauffolgenden Arbeiten<sup>[44,45]</sup> wurde ein einfacher Tauchprozess vorgestellt, um superhydrophobe Materialien mit höherer Schichtstabilität herzustellen, wobei Polyester material in eine Lösung von polymerisiertem Tetraethoxysilan und Hexadecyltriethoxysilan getaucht wurde. Das Material kann, bei gleichzeitig hoher Rückhaltefähigkeit für Wasser, sehr schnell Benzin, Diesel und Rohöl adsorbieren. Außerdem ist der Prozess für eine Maßstabsvergrößerung und die Anwendung auf große Substrate geeignet.

Men und seine Gruppe beschichteten Baumwolle mit Polyanilin und fluoriertem Alkylsilan mittels Gasphasenabscheidung, sodass superhydrophobe und superoleophile Eigenschaften entstanden.<sup>[46]</sup> Die Anwendung auf die Öl/Wasser-Trennung ergab eine Effizienz von 97.8%. Die Trenneigenschaften blieben auch unter extremen Bedingungen erhalten, z. B. hohe Luftfeuchtigkeit, mechanische Beanspruchung, starke Säuren oder Laugen. Dieses Material hat wegen seiner Effizienz, mechanischen Stabilität, Aufskalierbarkeit, stabilen Rezyklierbarkeit und hervorragenden Haltbarkeit großes Potenzial für industrielle Anwendungen.

Von Guo und Liang<sup>[47]</sup> wurden Polyanilinfasern auf die Oberfläche von Textilien aufgebracht, um eine raue Struktur zu erhalten. Nach der weiteren Modifikation mit Octadecylthiol können die erhaltenen SHBOI-Textilien für die Trennung von Öl und Wasser verwendet werden. Darüber hinaus ist das Material stabil gegen korrosive Lösungen (Säuren, Basen, Salzlösungen), heißes Wasser und mechanische Abnutzung. Das Verfahren wurde auch für andere Materialien angewendet. Die gleichen Autoren beschichteten Textilien und Schwammsubstrate mit einer Reihe anorganischer Nanopartikel, die anschließend mit 1H,2H,3H,4H-Perfluordecanthiol beschichtet wurden und so ebenfalls SHBOI-Materialien ergaben, die zur Öl/Wasser-Trennung eingesetzt werden können.<sup>[48]</sup>

### 3.3. Dreidimensionale SHBOI-Materialien für die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen

Superhydrophobe dreidimensionale (3D-)Materialien gelten als vielversprechende Absorbentien mit hoher Kapazität wegen der höheren Porosität und größeren Oberfläche im Vergleich zu zweidimensionalen Substraten. Deshalb wurden kommerziell erhältliche dreidimensionale poröse Materialien wie Polyurethanschäume als Substrate für die Herstellung superhydrophober adsorbierender Materialien eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass sie effizient genutzt werden können, um selektiv Öl aus Öl/Wasser-Mischungen zu isolieren.<sup>[49–53]</sup> So konnten z. B. Liu und Mitarbeiter<sup>[49]</sup> einen Schaumstoff mit selbstreinigenden Eigenschaften und Öl/



**Abbildung 3.** Mit SHBOI-Siliconnanofilament beschichtete Polyester textilien für die Trennung von Öl und Wasser. a) Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer beschichteten Probe. b) Ein Wasser- (rechts) und Öltropfen (links) auf der beschichteten Polyesteroberfläche. c) Experimenteller Aufbau. Das Wasser wurde zur Sichtbarmachung mit Methylblau gefärbt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [13].

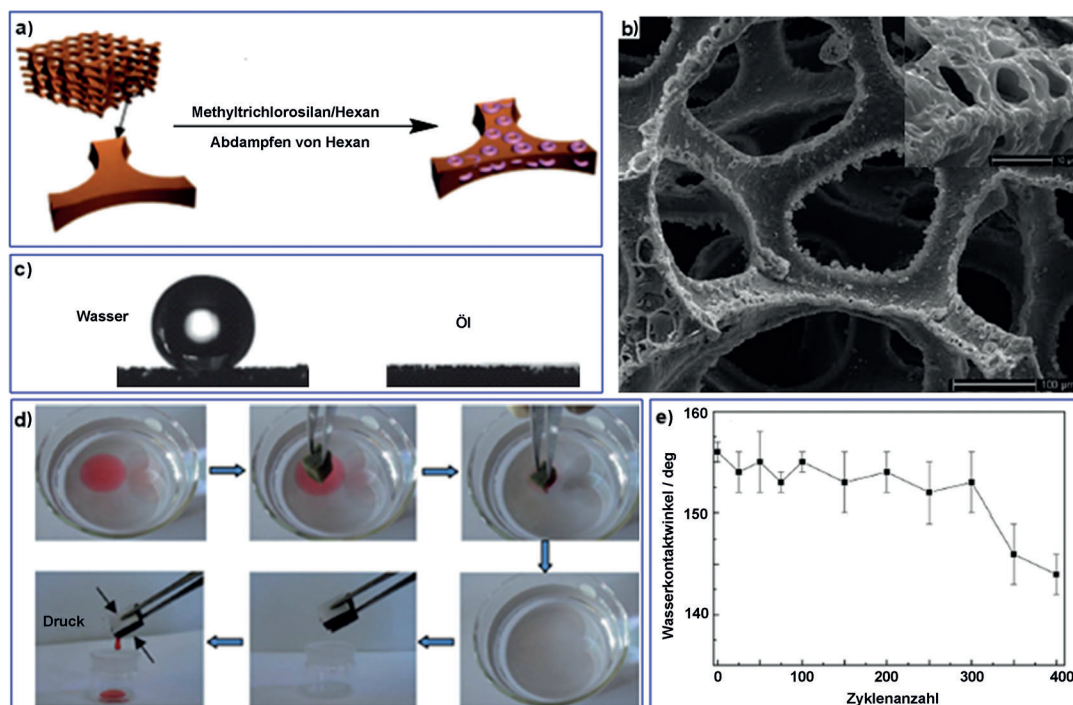
Wasser-Trenneigenschaften vorstellen. Sie erzielten superhydrophobe und superoleophile Eigenschaften durch die Ätzung von Polyurethanschaumstoff mit Chromsäure und anschließende Umsetzung mit Fluoralkylsilan. Solche superhydrophoben Schaumstoffe wirken auch abstoßend gegen korrosive Flüssigkeiten und schwimmen wegen ihrer geringen Dichte auf Wasser. Um Rohöl von Wasser mithilfe von SHBOI-Polyurethanschäumen zu trennen, wurde ein experimenteller Aufbau vorgestellt, bei dem ein Stück Polyurethanschaumstoff in einem Glasrohr fixiert wurde. Nach der Zugabe einer Öl/Wasser-Mischung wurde das Öl im Polyurethanschaumstoff gebunden und in einen Behälter abgeführt, während das Wasser wegen der superhydrophoben Eigenschaften oberhalb des Schaumstoffs zurückgehalten wurde. Das Öl kann wegen seiner höheren Dichte den Schaumstoff penetrieren. Der multifunktionelle Schaumstoff ist auch geeignet, eine Reihe anderer organischer Lösungsmittel von Wasser zu trennen, z.B. Benzin, Hexan und Petrolether. Darüber hinaus kann das Öl oder die organische Komponente durch einfaches Auspressen des Schaumstoffs zurückgewonnen werden.

Die Gruppe von Pan<sup>[51]</sup> stellte einen robusten superhydrophoben Polyurethanschaumstoff her, der durch die Beschichtung mit Methyltrichlorsilan eine Polysiloxanschicht auf der Schwammoberfläche erzeugte (Abbildung 4). Rasterelektronenaufnahmen zeigen, dass Poren mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern eine hierarchische Rauigkeit erzeugen (Abbildung 4b). Die Kontaktwinkel auf solchen Materialien betragen ca. 157°, während Öl schnell in den Poren aufgenommen wird (Abbildung 4c). Wird ein so hergestellter Schwamm auf

eine Öl/Wasser-Mischung gebracht, wird das Öl in wenigen Sekunden absorbiert. Die Adsorptionskapazität beträgt etwa das 10–25-Fache des Eigengewichts, abhängig von der Dichte und Viskosität des Öls. Das Öl wird durch einfaches Auspressen des Schwammes zurückgewonnen (Abbildung 4d). Mit FT-IR-Messungen konnte kein Wasser im zurückgewonnenen Öl nachgewiesen werden, was die hohe Trennselektivität unterstreicht. Die Schwämme konnten bis zu 300-mal wiederverwendet werden und zeigen darüber hinaus gute Flexibilität sowie mechanische und chemische Stabilität.

In ähnlicher Weise stellten Guo und Mitarbeiter<sup>[52]</sup> 3D-SHBOI-Schwämme für die Öl/Wasser-Trennung aus Thiogruppen-tragenden Nanokristallen her. Hierbei wurden Kristalle aus Elementen der Gruppen VIII und IB sowie Oxid-Nanopartikel aus Fe, Co, Ni, Cu und Ag verwendet. Ein großer Vorteil solcher Partikel ist, dass VIII- und IB-Nanokristalle stark mit O-, N- und S-Liganden wechselwirken können, sodass nicht nur die Stabilität der Schicht erhöht, sondern letztere auch einfach mithilfe von Alkylthiolen chemisch modifiziert werden kann.

Magnetisch angetriebene, schwimmende Polyurethanschaumstoffe wurden durch die Funktionalisierung der Schäume durch kolloidale superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel und submikrometergroße Polytetrafluorethylenpartikel hergestellt.<sup>[53]</sup> Schaumstoffe, die inhärent hydrophob und oleophob sind, wurden durch eine lösungsmittelfreie elektrostatische Depositionsmethode in SHBOI-Materialien überführt. Durch die Funktionalisierung der Schaumstoffe mit kolloidalen Eisenoxid-Nanopartikeln steigt die Geschwindigkeit der Öladsorption aufgrund der entstehenden Oberflächenrauigkeit signifikant. Darüber hinaus



**Abbildung 4.** Wiederverwendbare superhydrophobe Polyurethanschwämme für die Adsorption von Öl.<sup>[51]</sup> a) Herstellung. b) Elektronenmikroskopische Aufnahme des beschichteten Schwamms. c) Wasser- und Öltropfen auf dem beschichteten Schwamm. d) Entfernung von Öl mit dem superhydrophoben Schwamm. e) Veränderung des Kontaktwinkels als Funktion der Nutzungszyklen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [51].



lassen sich diese Materialien durch magnetische Kräfte manipulieren, sodass Öl aus einem Gemisch auch unter Wasser gesammelt werden kann.

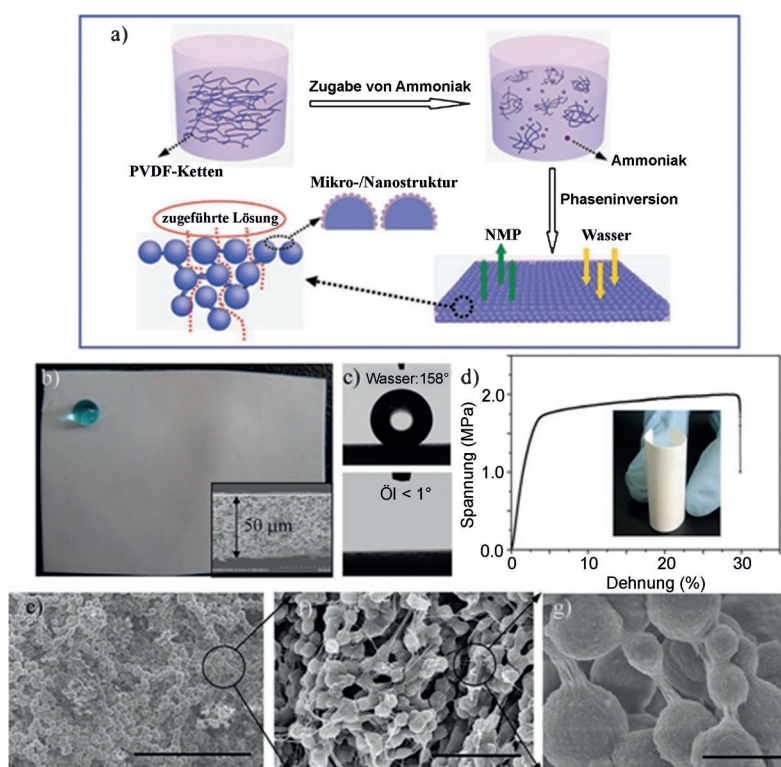
### 3.4. Andere SHBOI-Materialien zur Öl/Wasser-Trennung

SHBOI-Gele mit einer Schaumstoff-ähnlichen porösen Struktur sind eine weitere Klasse von Materialien für die Öl/Wasser-Trennung.<sup>[9,54,55]</sup> Außer polymeren<sup>[56,57]</sup> oder keramischen<sup>[6]</sup> Membranen können auch Kohlenstoffnanopartikel-Netzwerke<sup>[58]</sup> und Calciumcarbonatpulver<sup>[59]</sup> für eine effektive Öl/Wasser-Trennung verwendet werden.

### 3.5. SHBOI-Materialien für die Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen

Die bisher beschriebenen SHBOI-Materialien können für die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen verwendet werden, mit Ausnahme von Emulsionen. Eine Emulsion ist eine Mischung aus zwei oder mehr Flüssigkeiten, die normalerweise nicht mischbar sind, wobei jedoch eine Flüssigkeit sehr fein dispergiert ist und kaum Tendenz zur Entmischung zeigt. Filter, die durchgängig für Materialien mit einer Teilchengröße unterhalb der Porengröße sind, lassen sich zur Trennung von Emulsionen nutzen. Emulsionen haben üblicherweise Tröpfchendurchmesser von einigen zehn Mikrometern. Deshalb sind die oben erwähnten Materialien nicht verwendbar, da deren Porengröße einige hundert Mikrometer beträgt. Deshalb erfordert die Trennung von Emulsionen Materialien mit möglichst kleinem Durchmesser. Allerdings führt ein geringerer Porendurchmesser zu einer Verringerung der Filtrationsgeschwindigkeit, da die Geschwindigkeit direkt proportional zum Quadrat der Porengröße ist.<sup>[60]</sup> Der zweite wichtige Parameter ist die Filterdicke, da die Filtrationsgeschwindigkeit zu dieser umgekehrt proportional ist. Deshalb ist ein idealer Filter möglichst dünn und hat eine ausreichende Porengröße.<sup>[61]</sup>

Zur Trennung von Ölen aus einer Emulsion wurde von Jin und Mitarbeitern<sup>[62]</sup> eine SHBOI-Membran aus Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) hergestellt (Abbildung 5a);<sup>[62]</sup> ein modifizierter Phaseninversionsprozess wurde genutzt, bei dem Ammoniak als inertes Lösungsmitteladditiv zur Polymerlösung gegeben wurde. Anders als bei gewöhnlichen Phaseninversionsprozessen kann Ammoniak lokal Mikrophasentrennung und somit die Bildung von PVDF-Clustern induzieren, die als Wachstumsorte für sphärische Partikel im folgenden Phaseninversionsprozess wirken. Die so erhaltene Membran zeigt sowohl superhydrophile als auch superoleophile Eigenschaften (Abbildung 5b,c), da sie mit sphärischen Nanopartikeln strukturiert ist (Abbildung 5e–g). Es wurde



**Abbildung 5.** SHBOI-PVDF-Membran.<sup>[62]</sup> a) Schema der Herstellung. b) Photo der Membran mit einem Wassertropfen und elektronenmikroskopische Aufnahme (kleines Bild). c) Wassertropfen auf der Membran mit Kontaktwinkel von 158° und Öltropfen mit Kontaktwinkel von ca. 0°. d) Dehnkurve der Membran. e)–g) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Membranen mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Maßstab: 50 (e), 5 (f), 1 mm (g). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [62].

demonstriert, dass solche Membranen effizient nano- wie auch mikrometergroße tensidfreie und -stabilisierte Wasser-in-Öl-Emulsionen allein durch die Gravitationskraft trennen können (Ölreinheit im Filtrat 99.95 Gew.-%).

In einer weiteren Arbeit<sup>[63]</sup> beschrieben dieselben Autoren einen ultradünnen Film aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren für die ultraschnelle Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen. Diese Filme mit einer Dicke von wenigen zehn Nanometern können sowohl mikroskalige Wasser-in-Öl-Emulsionen als auch nanoskalige Emulsionen sowie tensidfreie und -stabilisierte Emulsionen mit einem Durchfluss von  $100\,000\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ bar}^{-1}$  hocheffizient (Ölreinheit > 99.95 Gew.-%) trennen.

Grundsätzlich können SHBOI-Materialien durch adsorbierte Öle verschmutzt werden, besonders durch Rohöl hoher Dichte. Verschmutzung führt zu einer Abnahme an Hydrophobie und so zu einer schnellen Abnahme der Trenneffizienz und weiterer Sekundärverschmutzung, die zumindest teilweise durch Reinigung mit organischen Lösungsmitteln wieder entfernt werden kann. SHBOI-Materialien können kaum zur Aufreinigung von wasserreichen Öl/Wasser-Mischungen und Öl-in-Wasser-Emulsionen dienen. Um die Nachteile der SHBOI-Materialien zu umgehen, wurden UWSOB-Materialien als Alternativen entwickelt.<sup>[8,11,64–67]</sup>

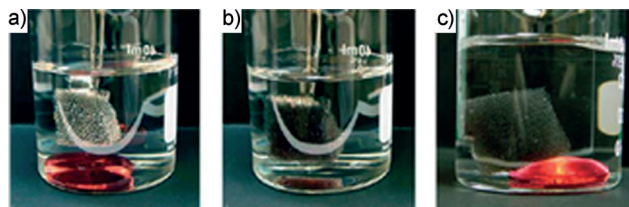
## 4. Öl/Wasser-Trennung mit UWSOB-Materialien

### 4.1. UWSOB-Materialien für die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen

Wie in Abschnitt 2 erwähnt, lassen sich UWSOB-Materialien, die für die Öl/Wasser-Trennung anwendbar sind, durch die Kombination geeigneter Oberflächenchemie und -struktur erhalten.<sup>[11,64]</sup> Feng et al.<sup>[11]</sup> entwickelten ein neuartiges Sieb, das geeignet ist, selektiv und effizient Wasser von Öl/Wasser-Mischungen mit Benzin, Diesel, Pflanzenöl und Rohöl als Ölkomponenten zu trennen. Das Material zeigt eine sehr niedrige Affinität zu Öltröpfen und verhindert so die Verschmutzung des Siebs durch Öl, was zu einer verbesserten Wiederverwendbarkeit führt. Dies vermeidet den Nachteil der Verschmutzung, wie sie bei SHBOI-Materialien auftritt, und begünstigt die praktische Anwendung.

Kürzlich wurde ein UWSOB-Sieb vorgestellt, das über eine schichtweise Deposition von Natriumsilicat und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln auf einem Edelstahlsieb hergestellt wurde.<sup>[64]</sup> Die Verwendung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ermöglicht die Reinigung des Siebs durch UV-Bestrahlung und führt so zu einer Erhaltung der Trenneffizienz und Wiederverwendbarkeit.

„Intelligente“ Materialien, die sich zwischen Superoleophilie an Luft und Superoleophobie unter Wasser schalten lassen, konnten durch die Verwendung einfacher Materialien, wie Textilien und Polyurethanschwämme, hergestellt werden.<sup>[65]</sup> Die Beschichtung erfolgte durch Aufbringen eines Blockcopolymers, bestehend aus einem pH-empfindlichen Poly-(2-vinylpyridin) (PVP) und oleophilem/hydrophobem Polydimethylsiloxan, auf die Oberfläche. Der PVP-Block hat die Fähigkeit, seine Benetzbarkeit und Struktur über die Protonierung und Deprotonierung aufgrund des herrschenden pH-Wertes zu verändern, was zu einer schaltbaren Öl-benetzbarkeit unter Wasser führt. Die Autoren zeigten, dass dieses Material zur Öl/Wasser-Trennung eingesetzt werden konnte (Abbildung 6). Dabei wurde mit Oil Red O gefärbtes 1,2-Dichlormethan auf den Boden eines Becherglases gebracht, das Wasser bei pH 6.5 enthielt; anschließend wurde ein entsprechend funktionalisierter Schwamm in die Lösung überführt; sobald der Schwamm in Kontakt mit dem organischen Lösungsmittel war, wurde dieses vom Schwamm aufgenommen und verschwand aus dem wässrigen Überstand. Wurde der pH-Wert auf 2 eingestellt, wurde das organische Lösungsmittel wieder freigesetzt (Abbildung 6).



**Abbildung 6.** Öl/Wasser-Trennung mit schaltbarer Superhydrophilie/Superoleophobie.<sup>[65]</sup> a), b) Adsorption eines Öltröpfens (gefärbt) mit einem funktionalisierten Schwamm bei pH 6.5. c) Freisetzung des Öls durch Kompression bei pH 2.0. Wiedergabe aus Lit. [65].

### 4.2. UWSOB-Materialien für die Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen

In den letzten Jahren wurden auch UWSOB-Materialien entwickelt, die in der Lage sind, Öl/Wasser-Emulsionen zu trennen.<sup>[2,8,66,67]</sup> Zum Beispiel eignen sich UWSOB-Hybridmembranen, die durch die Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$ -Mineralien auf Polypropylen-Mikrofiltrationsmembranen mit aufpolymerisierter Polyacrylsäure (PAA) erhalten wurden, zur Trennung solcher Emulsionen.<sup>[2]</sup> Bei Anwendung von Druck oder allein durch Gravitationskraft können solche Hybridmembranen verschiedene Öl/Wasser-Emulsionen mit großer Trenneffizienz und hohem Wasserfluss trennen. Darüber hinaus zeigen UWSOB-Membranen einen hohen Durchbruchdruck ( $> 40$  kPa) und nur geringe Neigung zur Ölverschmutzung.

In der Gruppe von Tuteja<sup>[66]</sup> wurden Membranen mit hygroresponsiven Oberflächen hergestellt, die superhydrophil und superoleophob an Luft und in Wasser sind. Diese Membranen können eine Reihe von Öl/Wasser-Mischungen in einem einstufigen Prozess mit einer Effizienz von  $> 99.9\%$  trennen, wobei der Unterschied von auf die beiden Phasen wirkenden Kapillarkräften genutzt wird. Diese Membranen haben die folgenden Vorteile:

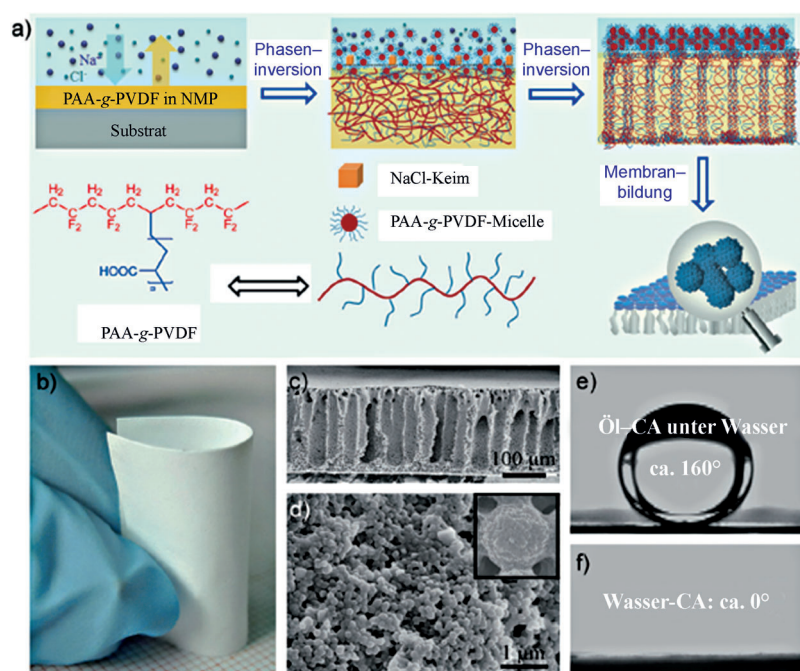
- 1) Der Wasserdurchfluss durch das Sieb ist sehr hoch (ca.  $43000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ; das ist etwa das 1000-Fache einer typischen industriellen Ultrafiltrationsmembran).<sup>[68]</sup>
- 2) Es handelt sich um eine sehr energieeffiziente Methode, da sie nur Gravitationskräfte nutzt.
- 3) Die Methode kann nicht nur mithilfe von Metallsieben, sondern auch auf Basis anderer Träger wie Textilien genutzt werden.

Aus diesen Gründen geht man davon aus, dass die Methode in verschiedenen Bereichen, z. B. bei der Abwasserbehandlung, Entfernung von Ölverunreinigungen, Treibstoffaufreinigung und Trennung von kommerziell interessanten Emulsionen, großes Anwendungspotenzial hat.

Kürzlich wurde eine UWSOB-Polyacrylsäure-beschichtete Filtrationsmembran durch eine salzinduzierte Phaseninversion hergestellt.<sup>[8]</sup> So konnte eine hierarchisch strukturierte Mikro-/Nanorauigkeit erzielt werden (Abbildung 7). Diese Membran kann tensidfreie und -stabilisierte Öl-in-Wasser-Emulsionen allein durch Gravitation oder geringen Druck ( $< 0.3$  bar) mit hohem Durchfluss trennen und ist um ein bis zwei Größenordnungen effizienter als kommerziell erhältliche Membranen. Diese Membranen zeigen exzellente Antifouling-Eigenschaften und können wiederverwendet werden. Die effiziente, energie- und kostensparende Herstellung sowie die ausgezeichneten Eigenschaften machen diese Membranen interessant für praktische Anwendungen.

Die meisten der genannten Techniken basieren auf polymeren Schichten, die jedoch einige Nachteile, wie eingeschränkte dauerhafte Nutzung, geringe Stabilität unter bestimmten Bedingungen sowie Verschmutzung oder Verstopfung, aufweisen. Jin et al.<sup>[67]</sup> beschrieben eine neue, vollständig aus anorganischen Materialien bestehende Membran mit superhydrophilen und in Wasser superoleophoben Eigenschaften bei gleichzeitig sehr geringer Adhäsion in Wasser für





**Abbildung 7.** Öl/Wasser-Trennung mit einer PVDF-Membran.<sup>[8]</sup> a) Herstellung einer superhydrophilen UWSOB-PAA-g-PVDF-Membran mit einem salzinduzierten inversen Prozess. b) Photo einer UWSOB-PAA-g-PVDF-Membran. c) Querschnitt und d) Aufsicht elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Membran. e) Öltropfen unter Wasser auf der Membran und f) Wassertropfen auf der Membran. CA = Kontaktwinkel. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [8].

die Öl/Wasser-Trennung. Die Membran, die aus einem Kupfersieb besteht, das mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Nanodrähten beschichtet ist, kann Öl/Wasser-Mischungen und Öl/Wasser-Emulsionen allein durch die Anwendung von Gravitationskräften sehr effizient trennen (nur 30 ppm Öl verbleiben nach nur einem Trenngang im Filtrat). Darüber hinaus ist die Trennkapazität der Membran sehr groß: 10 L einer Öl/Wasser-Mischung werden getrennt, ohne dass der Durchfluss durch Verschmutzung beeinträchtigt wird. Die einfache, kostengünstige Herstellung ist vielversprechend für praktische Anwendungen.

Zusätzlich zu den hier vorgestellten SHBOI- und UWSOB-Materialien wurden auch oleophile Oberflächenmaterialien aus konischen Nadelstrukturen<sup>[69]</sup> und superoleophilen Strukturen in Wasser<sup>[1]</sup> entwickelt, die zur Öl/Wasser-Trennung geeignet sind.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Grundsätzlich lassen sich SHBOI-Oberflächen durch eine geeignete Kombination von Oberflächenrauigkeit und entsprechender chemischer Beschaffenheit der Oberfläche herstellen. UWSOB-Oberflächen können dagegen durch die Kombination von Oberflächenrauigkeit und hydrophilen Eigenschaften generiert werden. Gemäß den Voraussagen ließen sich viele Materialien durch die Variation von Rauigkeit und Oberflächenchemie entsprechend verändern, z.B.

Metallsiebe, Textilien, Schäume, Schwämme und Polymermembranen. Auf Basis dieser Oberflächen wurden verschiedene experimentelle Aufbauten realisiert, die eine besondere Benetzbarkeit zeigen oder die Trennung von Öl/Wasser-Mischungen und Emulsionen ermöglichen.

Dennoch bleiben bedeutende Aufgaben zu bewältigen. In den meisten Experimenten wurden als ölige Modellphase Öle oder Benzin in reiner Form gewählt, was weit entfernt von z.B. einer realen Ölverschmutzung ist. Hier müssen die hohe Viskosität und Dichte von Öl berücksichtigt werden, die die Trenneffizienz erheblich vermindern. Darüber hinaus kann die Verschmutzung der Poren ein großes Problem darstellen, da sie zu einer Verstopfung der Poren bis hin zur Zerstörung der Nanostrukturen führen kann. Außerdem ist die Fragilität der Nanostrukturen ein wichtiges Hindernis für eine praktische Anwendung. Deshalb muss weitere Forschung zu stabileren superfunktionalen Oberflächen mit der Fähigkeit zu schneller Trennung in großem Maßstab nicht nur im Labor, sondern auch unter realen Bedingungen führen.

Aus Sicht der Grundlagenforschung versteht man weitgehend, wie Öl und Wasser mit SHBOI- und UWSOB-Oberflächen während des Trennungsprozesses wechselwirken. Gerät z.B. eine SHBOI-Oberfläche mit Öl in Kon-

takt, wird die Oberfläche von Öl bedeckt und kann teilweise oder vollständig ihre superhydrophoben Eigenschaften verlieren, je nach Oberflächenenergie des adsorbierten Ölfilms. Die Oberflächenspannung hat für die Trennungseffizienz große Bedeutung für sowohl SHBOI- als auch UWSOB-Oberflächen. Daraus ergeben sich folgende interessante Fragen: Lassen sich z.B. Glycerol ( $\gamma = 63.0 \text{ mN m}^{-1}$ ) und Diiodmethan ( $\gamma = 50.9 \text{ mN m}^{-1}$ ), deren Oberflächenspannung leicht geringer ist als die von Wasser ( $\gamma = 72.3 \text{ mN m}^{-1}$ ), voneinander trennen? Wie verhalten sich oberflächenaktive Substanzen während des Trennprozesses? Hierüber ist bislang wenig bekannt. Wir gehen davon aus, dass es eine kritische obere Oberflächenenergie gibt, oberhalb derer keine Trennung eines Öls von Wasser möglich ist. Die Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen verringert vermutlich die Trenneffizienz und beeinflusst die kritische Oberflächenenergie des Öls, die für eine effiziente Trennung erforderlich ist.

Wegen der enormen Trenneffizienz kann man annehmen, dass superabweisende/superbenetzbare Materialien auch in anderen Bereichen Verwendung finden können, z.B. zur Trocknung wasserreicher Lösungsmittel. In Labors, die sich mit organischer Synthese befassen, wird zur Aufreinigung eines Rohprodukts gewöhnlich die Extraktion mit Lösungsmitteln durchgeführt. Zum Entfernen verbliebener Wasserreste wird der Extrakt z.B. über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend zur Entfernung des Salzes filtriert. SHBOI- und UWSOB-Materialien können diesen Prozess vereinfachen. Darüber hinaus könnten sie auch dazu einge-

setzt werden, Wasserdampf und Kohlenwasserstoffdämpfe zu trennen, da sie äußerst unterschiedliche Affinitäten gegenüber Wasser und Öl aufweisen. Wenn SHBOI-Oberflächen in der Lage sind, Kohlenwasserstoffdämpfe aus der Luft zu adsorbieren, könnten Explosionsrisiken verringert werden.

*Wir möchten für die finanzielle Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds und die Universität Zürich danken.*

Eingegangen am 30. Mai 2014

Online veröffentlicht am 25. November 2014

- [1] a) M. H. Jin, J. Wang, X. Yao, M. Y. Liao, Y. Zhao, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, 23, 2861–2864; b) B. Li, L. Wu, L. Li, S. Seeger, J. Zhang, A. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11581–11588.
- [2] P.-C. Cheng, Z.-K. Xu, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2776.
- [3] C.-F. Wang, F.-S. Tzeng, H.-G. Chen, C.-J. Chang, *Langmuir* **2012**, 28, 10015–10019.
- [4] a) H. C. Bi, X. Xie, K. B. Yin, Y. L. Zhou, S. Wan, L. B. He, F. Xu, F. Banhart, L. T. Sun, R. S. Ruoff, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 4421–4425; b) Q. Zhu, Q. M. Pan, F. T. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17464–17470; c) X. C. Dong, J. Chen, Y. W. Ma, J. Wang, M. B. Chan-Park, X. M. Liu, L. H. Wang, W. Huang, P. Chen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10660–10662.
- [5] P. Kajitvichyanukul, Y.-T. Hung, L. Wang in *Handbook of Environmental Engineering*, Bd. 13 (Hrsg.: L. Wang, J. Chen, Y.-T. Hung, N. Shammass), Humana, New York, **2011**, S. 639–668.
- [6] C. Su, Y. Xu, W. Zhang, Y. Liu, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 2319–2323.
- [7] F. Wang, S. Lei, M. Xue, J. Ou, W. Li, *Langmuir* **2014**, 30, 1281–1289.
- [8] W. Zhang, Y. Zhu, X. Liu, D. Wang, J. Li, L. Jiang, J. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 856–860; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 875–879.
- [9] G. Hayase, K. Kanamori, M. Fukuchi, H. Kaji, K. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1986–1989; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2040–2043.
- [10] D. Deng, D. P. Prendergast, J. MacFarlane, R. Bagatin, F. Stellacci, P. M. Gschwend, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 774–781.
- [11] Z. Xue, S. Wang, L. Lin, L. Chen, M. Liu, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4270–4273.
- [12] T. Sun, L. Feng, X. Gao, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 644–652.
- [13] J. Lahann, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 320–321.
- [14] X. Yao, Y. L. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 719–734.
- [15] J. Zhang, S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 4699–4704.
- [16] L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2012–2014; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2046–2048.
- [17] C.-W. Tu, C.-H. Tsai, C.-F. Wang, S.-W. Kuo, F.-C. Chang, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 2262–2266.
- [18] J. Genzer, K. Efimenko, *Biofouling* **2006**, 22, 339–360.
- [19] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28, 988–994.
- [20] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546–551.
- [21] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir* **1999**, 15, 4321–4323.
- [22] L. Gao, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9052–9053.
- [23] Z. Chu, S. Seeger, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2784–2798.
- [24] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, Z. Wang, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 621–633.
- [25] R. Blosssey, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 301–306.
- [26] A. Nakajima, *NPG Asia Mater.* **2011**, 3, 49–56.
- [27] K. Liu, Y. Tian, L. Jiang, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, 58, 503–564.
- [28] A. Lafuma, D. Quéré, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 457–460.
- [29] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, *Soft Matter* **2008**, 4, 224–240.
- [30] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Science* **2007**, 318, 1618–1622.
- [31] X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Science* **2012**, 335, 67–70.
- [32] Z. Xue, M. Liu, L. Jiang, *J. Polym. Sci. Part B* **2012**, 50, 1209–1224.
- [33] Z. Xue, Y. Cao, N. Liu, L. Feng, L. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 2445–2460.
- [34] L. Wang, S. Yang, J. Wang, C. Wang, L. Chen, *Mater. Lett.* **2011**, 65, 869–872.
- [35] B. Jing, H. Wang, K.-Y. Lin, P. J. McGinn, C. Na, Y. Zhu, *Polymer* **2013**, 54, 5771–5778.
- [36] Y. Yang, H. Li, S. Cheng, G. Zou, C. Wang, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2900–2903.
- [37] Y. Cao, N. Liu, C. Fu, K. Li, L. Tao, L. Feng, Y. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 2026–2030.
- [38] C. R. Crick, J. A. Gibbins, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5943–5948.
- [39] B. Wang, Z. Guo, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9416–9418.
- [40] G. R. J. Artus, S. Jung, J. Zimmermann, H.-P. Gautschi, K. Marquardt, S. Seeger, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2758–2762.
- [41] J. Zimmermann, F. A. Reifler, G. Fortunato, L.-C. Gerhardt, S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3662–3669.
- [42] J. Zimmermann, M. Rabe, G. R. J. Artus, S. Seeger, *Soft Matter* **2008**, 4, 450–452.
- [43] J. Zhang, S. Seeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6652–6656; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6782–6786.
- [44] L. Wu, J. Zhang, B. Li, A. Wang, *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 4756–4763.
- [45] L. Wu, J. Zhang, B. Li, A. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 413, 112–117.
- [46] X. Zhou, Z. Zhang, X. Xu, F. Gao, X. Zhu, X. Men, B. Ge, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 7208–7214.
- [47] W. Liang, Z. Guo, *RSC Adv.* **2013**, 3, 16469–16474.
- [48] B. Wang, J. Li, G. Wang, W. Liang, Y. Zhang, L. Shi, Z. Guo, W. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 1827–1839.
- [49] X. Zhang, Z. Li, K. Liu, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2881–2886.
- [50] P. Calcagnile, D. Fragouli, I. S. Bayer, G. C. Anyfantis, L. Martiradonna, P. D. Cozzoli, R. Cingolani, A. Athanassiou, *ACS Nano* **2012**, 6, 5413–5419.
- [51] Q. Zhu, Y. Chu, Z. Wang, N. Chen, L. Lin, F. Liu, Q. Pan, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5386–5393.
- [52] J. Li, L. Shi, Y. Chen, Y. Zhang, Z. Guo, B. Su, W. Liu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9774–9781.
- [53] C.-F. Wang, S.-J. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 8861–8864.
- [54] N. Cervin, C. Aulin, P. Larsson, L. Wagberg, *Cellulose* **2012**, 19, 401–410.
- [55] R. Li, C. Chen, J. Li, L. Xu, G. Xiao, D. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3057–3064.
- [56] Y. Shang, Y. Si, A. Raza, L. Yang, X. Mao, B. Ding, J. Yu, *Nanoscale* **2012**, 4, 7847–7854.
- [57] X. Tang, Y. Si, J. Ge, B. Ding, L. Liu, G. Zheng, W. Luo, J. Yu, *Nanoscale* **2013**, 5, 11657–11664.
- [58] W. Dai, S. J. Kim, W.-K. Seong, S. H. Kim, K.-R. Lee, H.-Y. Kim, M.-W. Moon, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2524.
- [59] T. Arbatan, X. Fang, W. Shen, *Chem. Eng. J.* **2011**, 166, 787–791.
- [60] X. Peng, J. Jin, Y. Nakamura, T. Ohno, I. Ichinose, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 353–357.

- [61] C. C. Striemer, T. R. Gaborski, J. L. McGrath, P. M. Fauchet, *Nature* **2007**, 445, 749–753.
  - [62] W. Zhang, Z. Shi, F. Zhang, X. Liu, J. Jin, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2071–2076.
  - [63] Z. Shi, W. Zhang, F. Zhang, X. Liu, D. Wang, J. Jin, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2422–2427.
  - [64] L. Zhang, Y. Zhong, D. Cha, P. Wang, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2326.
  - [65] L. Zhang, Z. Zhang, P. Wang, *NPG Asia Mater.* **2012**, 4, e8. DOI: 10.1038/am.2012.14.
  - [66] A. K. Kota, G. Kwon, W. Choi, J. M. Mabry, A. Tuteja, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1025.
  - [67] F. Zhang, W. B. Zhang, Z. Shi, D. Wang, J. Jin, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4192–4198.
  - [68] R. W. Field, *Nature* **2012**, 489, 41–42.
  - [69] K. Li, J. Ju, Z. Xue, J. Ma, L. Feng, S. Gao, L. Jiang, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2276.
-