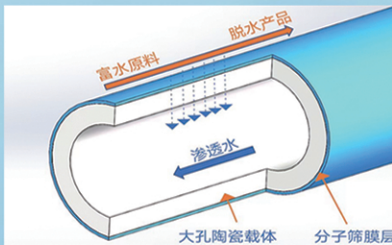
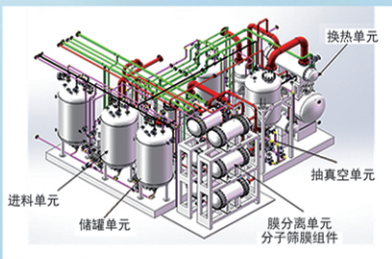




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



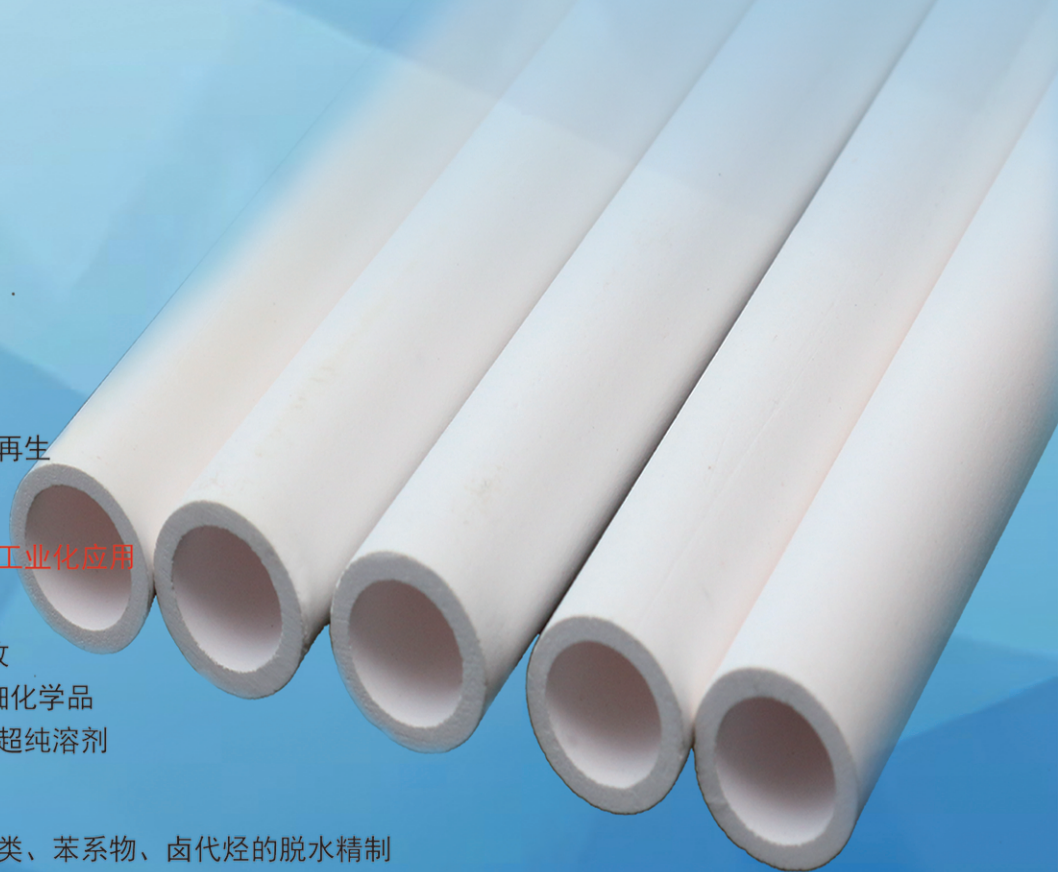
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



硬脂酸改性铜基金属有机框架及 油水分离性能评价

付沅峰, 范振忠*, 刘庆旺, 仝其雷, 才力, 张雪松

(东北石油大学 提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 为提升铜基金属有机框架 (HKUST-1) 材料的水稳定性, 用于油水混合物中选择性吸附有机溶剂或油相, 以硬脂酸 (SA) 为改性剂对 HKUST-1 进行疏水改性, 制备了疏水/亲油 HKUST-1@SA。采用 FTIR、XRD、SEM、TGA 和接触角测量仪对改性前后样品进行了表征, 通过油水分离、吸油性能和循环利用实验, 对 HKUST-1@SA 的选择性吸附油相性能进行了测试, 并从分子角度对疏水改性及油水分离的机理进行了推测。结果表明, HKUST-1 与质量分数 1.5% 的硬脂酸-乙醇溶液在 90 °C 下反应 2 h, 得到的 HKUST-1@SA 表面水接触角为 135.0°, 油接触角为 0°; HKUST-1@SA 在 300 °C 下水接触角保持在 120.4°, 暴露在水环境中 14 d 后晶体结构及润湿性未发生明显变化, 表现出一定的热稳定性及水稳定性; HKUST-1@SA 对原油、汽油、煤油、柴油及正己烷的吸附量分别为 5.54、8.11、7.68、7.22、8.32 g/g。经 250 °C 处理可去除 HKUST-1@SA 内部的吸附残余轻质油 (汽油、正己烷)。重复 20 次吸附-解吸后, 正己烷的吸附量减小 10.2%, 表明 HKUST-1@SA 具有循环利用性。硬脂酸提供的长碳链烷基显著提升了 HKUST-1@SA 的水稳定性, 使其可以选择性吸附水相中的微小油滴。

关键词: 金属有机框架; 水稳定性; 润湿反转; 油水分离; 吸油能力; 功能材料

中图分类号: X703; O647.3; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0345-09

Stearic acid modified copper-based metal-organic framework and its oil-water separation performance

FU Yuanfeng, FAN Zhenzhong*, LIU Qingwang, TONG Qilei, CAI Li, ZHANG Xuesong

(Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery, Ministry of Education, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China)

Abstract: To improve the water stability of copper-based metal-organic framework material (HKUST-1) for the selective adsorption of organic solvents and oil phases in oil-water mixtures, hydrophobic/lipophilic HKUST-1@SA were synthesized from hydrophobic modification of HKUST-1 by stearic acid (SA) with a long carbon chain structure. The samples before and after modification were characterized by FTIR, XRD, SEM, TGA and contact angle measuring instrument. The selective oil phase adsorption performance of HKUST-1@SA was evaluated through oil-water separation, oil absorption performance and recycling experiments. The mechanism of hydrophobic modification and oil-water separation was explored in the molecular level. The results showed that the water and oil contact angle of HKUST-1@SA prepared from the reaction of HKUST-1 with 1.5% mass fraction stearate-ethanol solution at 90 °C for 2 h was 135.0° and 0° respectively. The water contact angle of HKUST-1@SA remained at 120.4° at 300 °C, and there was no obvious change in the crystal structure and wettability after being exposed to water for 14 d, indicating that HKUST-1@SA showed some thermal and water stability. The adsorption amounts of HKUST-1@SA on crude oil, gasoline, kerosene, diesel oil, and *n*-hexane were 5.54, 8.11, 7.68, 7.22, and 8.32 g/g, respectively. Treatment at 250 °C removed adsorbed light oils (gasoline, hexane) from inside

收稿日期: 2024-01-10; 定用日期: 2024-03-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240037

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (LH2020E14)

作者简介: 付沅峰 (1992—), 男, 博士生, E-mail: fyf@stu.nepu.edu.cn。联系人: 范振忠 (1971—), 男, 教授, E-mail: fanzhenzhong@nepu.edu.cn。

HKUST-1@SA. After 20 times of adsorption-desorption cycle, the adsorption capacity of *n*-hexane only decreased by 10.2%, indicating the recyclability of HKUST-1@SA. The long-chain alkyl groups provided by stearic acid significantly improved the water stability of HKUST-1@SA and enabled them to selectively adsorb tiny oil droplets in the aqueous phase.

Key words: metal-organic frameworks; water stability; wetting reversal; oil-water separation; oil adsorption capacity; functional materials

海上、陆地石油开采和运输过程中频繁出现的石油泄漏及工业生产和人类生活中大量含油废水的排放不仅导致了资源浪费,还对生态环境和人类健康造成了严重危害。油水混合物的分离已成为缓解水资源短缺和解决环境问题最经济、有效的方法之一^[1]。

目前,工业中应用的撇油器及围油栏等机械装置具有占地面积大、操作复杂、耗能高等缺点^[2];生物、化学等传统的处理方法分离效率低、成本高、容易产生二次污染^[3];膜分离法的分离效率、通量及使用寿命往往受制于膜堵塞、污染和基底的机械性能^[4];通常用于吸油剂的多孔材料(如海绵^[5]、泡沫^[6-7]和织物^[8-9]等)吸油后的处理及重复利用较为困难,容易造成二次污染。因此,开发一种适用性强、稳定性高、经济节能及操作简单的材料高效分离油水混合物仍是一个挑战。

HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂]是一种由铜离子和均苯三甲酸(H₃BTC)组成的多功能拓扑结构金属有机框架(MOFs)晶体材料^[10],最早于1999年由CHUI等合成^[11]。作为一种具有代表性的多孔先进功能材料, HKUST-1 具有独特的三维孔隙结构、丰富的结合位点和大的比表面积,其制备方式简易、绿色环保,在气体吸附和存储^[12]、电催化^[13]及油水分离^[14]等领域具有巨大的应用潜力。HKUST-1的浆轮结构单元是由1对铜离子和4个羧酸盐桥螯合而成,如果长期暴露在富含水分子的环境中,浆轮结构中Cu—O键会加速水解,最终导致晶体骨架发生坍塌^[15]。同时,由于HKUST-1具有亲水亲油性,作为吸附剂无法选择性地将油相从水相环境中去除。因此,设计具有疏水亲油性质的HKUST-1晶体不仅可以延长材料的使用寿命,还可以应用在油水分离中,大幅提高油水选择性及分离效率,具有较高的研究价值。目前,主要有两种调节MOFs材料润湿性的策略,一种是合成时直接改变MOFs的化学成分,以加强MOFs中的弱配位键,然而MOFs的合成过程通常难以控制,同时造成了额外的生产成本^[16];另一种是合成后修饰策略,即对合成后的MOFs进行功能化修饰,这成为近年来调节MOFs结构和表面润湿性的常用策略。DING等^[17]开发了一种简单通用的一步表面聚合法,通过2,2,2-甲基丙烯酸三氟乙

酯和3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的自由基共聚,在HKUST-1晶体的外表面构建了疏水聚合物层。制备的材料暴露在水中3d仍能保持原始的晶体结构和形态,在不明显影响孔隙率的前提下显著提高了HKUST-1材料的水稳定性。CASTELLS-GIL等^[18]报道了HKUST-1单晶在无碱厌氧条件下直接与儿茶酚反应,诱导生成坚固的聚多巴胺状涂层,并使用烷基氟化衍生物处理,获得了疏水表面,该法可能只对Cu-MOF适用,具有一定的局限性。ZHANG等^[19]通过气相沉积技术在MOFs外表面涂覆疏水聚二甲基硅氧烷(PDMS),但操作环境需在235℃下完成,且很难在单晶表面实现均匀涂覆。当前,将疏水改性的HKUST-1材料应用于在含油废水中选择性吸附油相的研究较少,仍需探索一种制备条件温和、操作简单的方法在改善Cu-MOF晶体水解稳定性的基础上实现高效油水分离。

本文拟通过合成后修饰策略,在合成的HKUST-1晶体表面引入长碳链烷烃(硬脂酸),实现晶体表面由亲水到疏水的润湿性反转。采用FTIR、SEM、XRD对改性前后HKUST-1晶体的表面官能团、微观形貌及晶体结构进行表征,测试改性后HKUST-1的润湿性、水稳定性、油水分离效率、吸油能力、重复利用性及热稳定性,并推测其疏水改性及吸油机理。以期采用合成后修饰策略实现HKUST-1高效油水分离研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Cu(NO₃)₂·3H₂O、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、H₃BTC, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇(EtOH)、硬脂酸、正己烷, AR, 国药集团化学试剂有限公司;原油、柴油、煤油、汽油, 现场提供;去离子水, 自制。

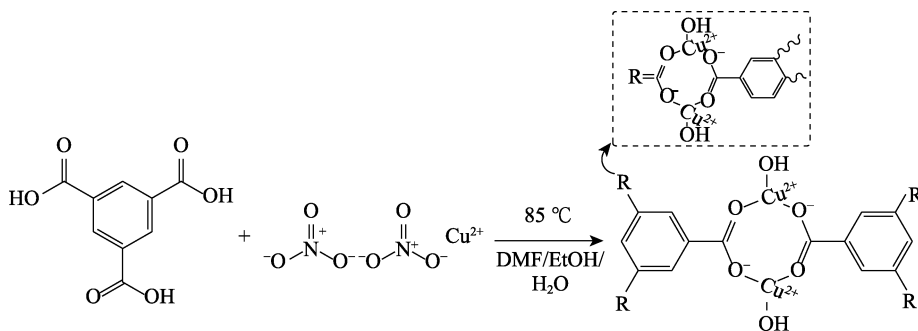
JY-PHb型接触角测量仪, 承德优特检验仪器有限公司; Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 日本Rigaku公司; TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国Bruker公司; STA-1150型同步热分析仪(TGA), 上海众路实业有限公司; Sigma 300 VP型场发射扫描电子显微镜(SEM), 德国Carl

Zeiss 公司。

1.2 方法

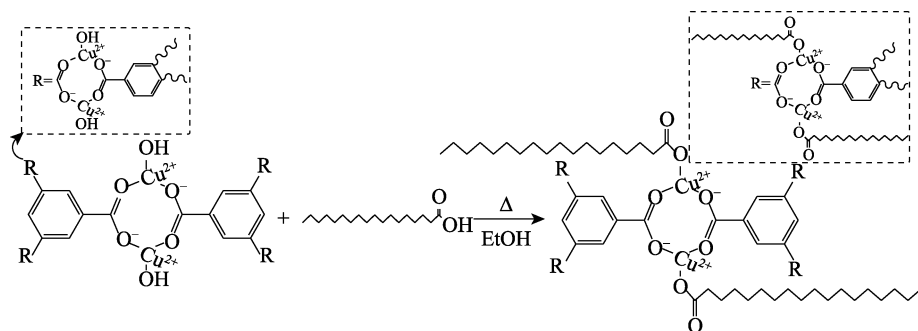
1.2.1 HKUST-1 晶体的合成

HKUST-1 晶体的合成按照文献^[20]并稍作修改。首先, 将 1.650 g (6.8 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.825 g (3.9 mmol) H_3BTC 分别置于 2 个 100 mL 烧杯中, 依次各加入 DMF 7 mL、无水乙醇 7 mL、



1.2.2 HKUST-1 晶体的疏水化改性

向 50 g 无水乙醇中加入 0.750 g (2.6 mmol) 硬脂酸, 在集热式恒温加热磁力搅拌器中搅拌溶解至体系澄清, 得到质量分数为 1.5% 的硬脂酸-乙醇溶液。称取 0.500 g HKUST-1 加入到硬脂酸-



1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 样品进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~400 cm^{-1} 。SEM 测试: 加速电压 3 kV, 放大倍数 2000~40000 倍。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ 。TGA 测试: 温度区间 0~600 $^\circ\text{C}$, 升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。润湿性测试: 采用接触角测量仪对 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 样品表面的润湿行为进行测试, 根据椭圆拟合法计算水/油相接触角 (WCA/OCA)。水稳定性测试: 将各 0.5 g HKUST-1 和 HKUST-1@SA 样品加入到 5 mL 去离子水中, 静置 0~14 d。

1.4 油水分离实验

室温下, 称取 0.1 g HKUST-1@SA, 倒入 0.5 g 原油、汽油、柴油、煤油及正己烷 (油红染色) 与

去离子水 7 mL, 超声 10 min 至完全溶解; 然后, 将两组液体混合, 再超声 10 min 后转移到 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜, 置于恒温箱中于 85 $^\circ\text{C}$ 下反应 12 h。反应结束后离心, 将得到的晶体颗粒依次用无水乙醇、去离子水浸洗各 3 次, 最后放入真空干燥箱中在 150 $^\circ\text{C}$ 下干燥 18 h, 即得到 0.780 g 蓝色粉末晶体 HKUST-1。其合成路线如下所示。

乙醇溶液中, 在 90 $^\circ\text{C}$ 下持续搅拌 2 h, 降温、过滤, 滤饼用去离子水清洗 3 次, 室温 (25 $^\circ\text{C}$) 下干燥后即得疏水化改性 HKUST-1 晶体 0.560 g, 浅蓝色晶体粉末, 记为 HKUST-1@SA。其反应路线如下所示。

25 mL 纯净水的混合物中, 测试 HKUST-1@SA 对测试油样的分离效率。分离效率根据式 (1) 进行计算:

$$R/\% = (m_2 - m_1) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: R 为分离效率, %; m_1 为初始 HKUST-1@SA 的质量, g; m_2 为 HKUST-1@SA 吸油后的质量, g; m_0 为原始油相的质量, g。

1.5 吸油性能实验

室温下, 将 0.5 g HKUST-1@SA 浸入到 100 mL 测试油样 (原油、汽油、柴油、煤油及正己烷) 中 10 min, 样品的吸油能力定义为吸附量, 根据式 (2) 进行计算:

$$q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (2)$$

式中: q 为吸附量, g/g; m_1 为初始 HKUST-1@SA 的质量, g; m_2 为 HKUST-1@SA 吸油后的质量, g。

1.6 循环利用实验

在油水分离领域，重复利用性是一项重要的考察指标。初步实验发现，吸附原油后的 HKUST-1@SA 无法回收利用，可能是因为原油黏度较高。所以对汽油、柴油、煤油、正己烷进行 20 次重复吸附/解吸实验，每次吸油实验后在恒温箱中将 HKUST-1@SA 加热至 250 °C，恒温 2 h，以蒸发晶体结构中的油相分子，冷却至室温后进行下一次的吸油性能测试。

为验证 HKUST-1@SA 吸附油相后质量随着温度的变化关系，将待测样品在 250 °C 下活化 12 h，以去除晶体骨架内游离的有机配体及 DMF，并按质量比 1 : 1 称取 10 mg HKUST-1@SA 样品，吸附 10 mg 正己烷后进行 TGA 测试。

2 结果与讨论

2.1 HKUST-1@SA 的表征分析

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 HKUST-1 及 HKUST-1@SA 的 FTIR 谱图。

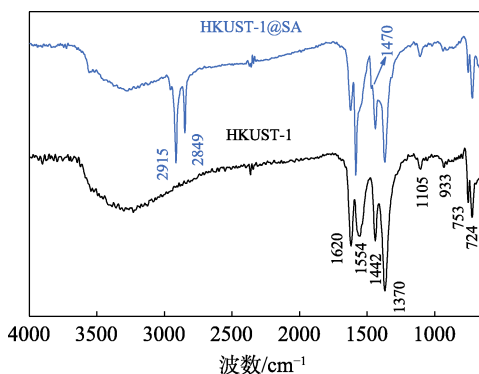


图 1 HKUST-1 及 HKUST-1@SA 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of HKUST-1 and HKUST-1@SA

由图 1 可见，在改性前后的晶体中均检测到 HKUST-1 中配位模式的特征峰：724、753、933 cm^{-1} 处为 C—CO₂ 伸缩振动吸收峰；1105 cm^{-1} 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰；COO—Cu₂ 拉伸伸缩振动峰在 1370、1442、1554、1620 cm^{-1} 附近^[10]。两条曲线在 3100~3600 cm^{-1} 处均出现较宽的羟基伸缩吸收峰，这是由于晶体内部结合水中存在 O—H 键的特征^[21]，相比于 HKUST-1，HKUST-1@SA 在该区域内的峰面积出现减小，可能是由于疏水化处理后晶体内部较难蒸发的结合水减少。HKUST-1@SA 在 2849、2915 cm^{-1} 处检测到硬脂酸中—CH₂ 的对称伸缩振动吸收峰和—CH₃ 的不对称伸缩振动吸收峰，在 1470 cm^{-1} 处新增了—CH₃ 的弯曲振动吸收峰。通常，硬脂酸的 FTIR 谱图中在 1700~1740 cm^{-1} 区域内会出现羧基的 C=O 键伸缩振动吸收峰^[22]，但

HKUST-1@SA 在该区域的特征峰消失，1554 cm^{-1} 处的特征峰出现增强，这是由—COO—的对称和不对称延伸导致的^[23]。以上结果表明，经过疏水处理后硬脂酸成功负载在 HKUST-1 表面。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 HKUST-1 及 HKUST-1@SA 的 XRD 谱图。

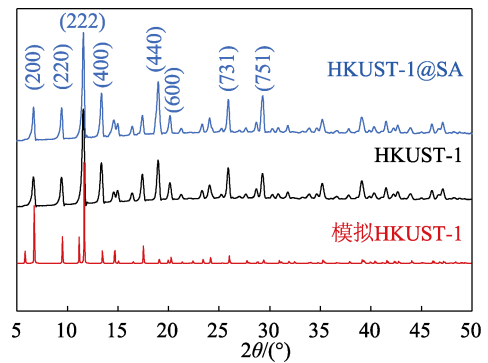


图 2 HKUST-1 及 HKUST-1@SA 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of HKUST-1 and HKUST-1@SA

由图 2 可见，HKUST-1、模拟计算 HKUST-1 及改性后 HKUST-1@SA 三者均在 $2\theta=6.70^\circ$ 、 9.43° 、 11.58° 、 13.41° 、 18.97° 、 20.16° 、 25.90° 和 29.33° 处出现了明显的衍射峰，分别对应于 Cu-MOF 结构的 (200)、(220)、(222)、(400)、(440)、(600)、(731) 和 (751) 晶面，此结果与文献^[10,24-25]报道的 HKUST-1 一致，进一步证实，HKUST-1 的成功合成，且具有较高的结晶度，同时采用硬脂酸进行表面改性并没有改变 HKUST-1 原始的晶体结构。

2.1.3 SEM 分析

图 3 为 HKUST-1 及 HKUST-1@SA 的 SEM 图。

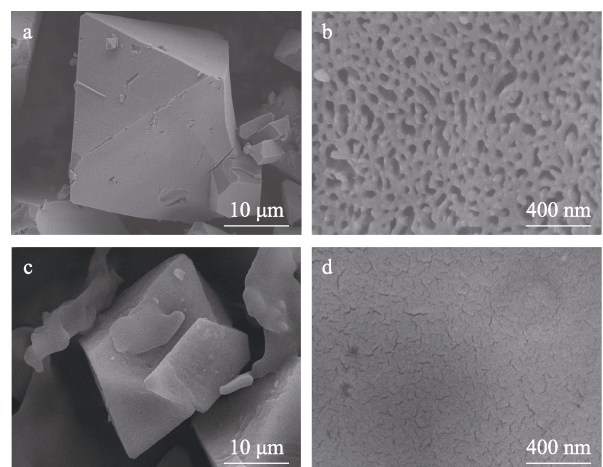


图 3 HKUST-1 (a, b) 和 HKUST-1@SA (c, d) 在不同放大倍数下的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of HKUST-1 (a, b) and HKUST-1@SA (c, d) at different magnifications

由图 3 可见，HKUST-1 具有典型的正八面体形

貌(图 3a), 颗粒尺寸约为 $20\ \mu\text{m}$, 继续放大可以观察到, 晶体表面含有介孔结构(图 3b); HKUST-1@SA 结构及尺寸未发生明显变化(图 3c), 继续放大可以观察到, 晶体表面被一层化学物质覆盖(图 3d)。结合 FTIR 测试结果, 推测硬脂酸与 HKUST-1 发生化学反应后, 长碳链烷基交织缠绕在晶体表面, 形成一层牢固的疏水层, 不仅可实现隔绝水分子通过孔隙进入晶体内部的作用, 进而大幅提高材料的水稳定性, 而且疏水层中大量弱极性的长碳链烷基可以吸引并捕获水相中的微小油滴, 逐渐积聚的油相迅速润湿 HKUST-1@SA 表面, 形成一层“油膜”, 从而实现油水两相的选择性分离。

2.2 表面润湿性分析

润湿性表面的构建可实现对油/水两相的选择性吸附。接触角直观反映了固体表面的润湿性。图 4 为 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 平铺表面的水及正己烷接触角测试结果。

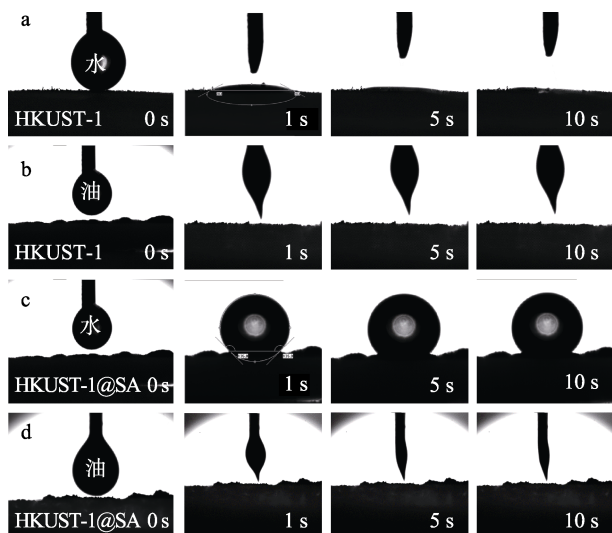


图 4 HKUST-1 (a, b) 和 HKUST-1@SA (c, d) 表面的水/油接触角

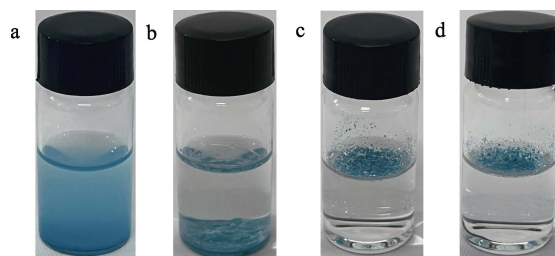
Fig. 4 Water/oil contact angle of HKUST-1 (a, b) and HKUST-1@SA (c, d) surfaces

由图 4 可见, 空气中水滴在 HKUST-1 表面, 1 s 内水滴迅速润湿晶体表面(图 4a), 采用椭圆拟合法测得 WCA 为 28.0° , 10 s 时为 0° ; 正己烷液滴一经接触 HKUST-1 表面, 在 1 s 内完全平摊, OCA 为 0° (图 4b), 表明 HKUST-1 具有亲水亲油的双亲特性。HKUST-1@SA 表面的 WCA 为 135.0° (图 4c), 正己烷在其表面的润湿行为与在 HKUST-1 晶体表面一致, OCA 为 0° (图 4d)。以上结果表明, 硬脂酸处理成功实现了对 HKUST-1 表面的疏水改性。

2.3 水稳定性分析

HKUST-1 材料的水稳定性不仅可以反映晶体骨架

及性质是否遭到破坏, 更直接影响了在油水分离应用中的使用寿命。图 5 为 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 在水中不同阶段的变化; 图 6 为 HKUST-1 置于水中 3 d、HKUST-1@SA 置于水中 14 d 后的 XRD 谱图。



a—HKUST-1 0 d; b—HKUST-1 3 d; c—HKUST-1@SA 0 d; d—HKUST-1@SA 14 d

图 5 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 在水中不同阶段的变化
Fig. 5 Change of HKUST-1 and HKUST-1@SA at different stages in water

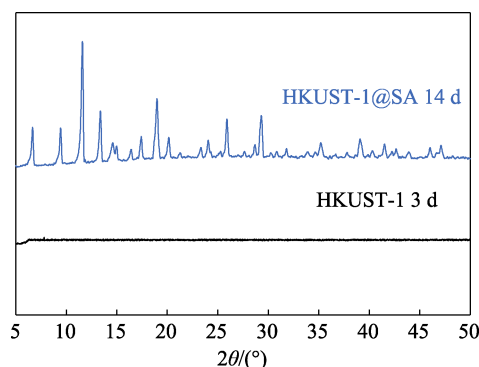


图 6 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of HKUST-1 and HKUST-1@SA

由图 5 可见, 将亲水性的 HKUST-1 置于去离子水中, 最初可以观察到 HKUST-1 快速分散在水中(图 5a), 第 3 d 在瓶底的 MOFs 颗粒周围已出现了大量絮状沉淀(图 5b)。而具有疏水性的 HKUST-1@SA 晶体经过 14 d 的水稳定性测试, 仍可漂浮于水面上(图 5c、d)。

由图 6 可见, HKUST-1 经过 3 d 的水稳定性测试后完全丧失了晶体结构的完整性, 这是由于, 水分子的侵入与不饱和铜离子发生配位, 导致晶体骨架的解体; 而置于水环境中 14 d 的 HKUST-1@SA 的结晶度基本没有变化, 结合 SEM 图表明, 长碳链烷基形成的疏水层包覆在晶体外侧, 阻隔了水分子与铜离子的接触, 从而大幅改善了 HKUST-1 的水稳定性。

2.4 热稳定性分析

图 7 为 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 的 TGA 测试结果。

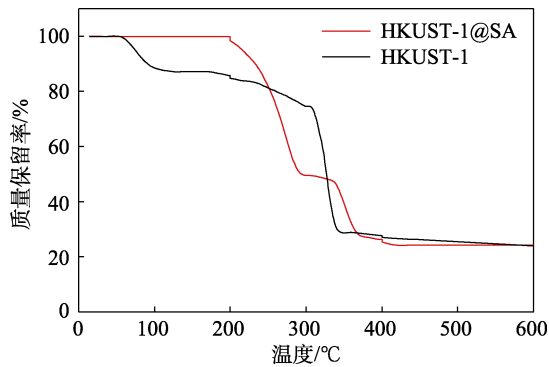


图 7 HKUST-1 和 HKUST-1@SA 置于水中后的 TGA 曲线
Fig. 7 TGA curves of HKUST-1 and HKUST-1@SA after placing in water

由图 7 可知, HKUST-1 在 53~126 °C 出现了 11.6% 失重, 是由于晶体孔道中残留的水分子蒸发; 160~350 °C 区间出现了 58.5% 的大量失重, 这是 MOFs 笼内未反应的 H₃BTC 以及溶剂 (DMF) 的分解造成的; 350 °C 后晶体骨架开始解体, 直至完全坍塌, 这与文献^[26]报道的结果一致。

HKUST-1@SA 在 0~200 °C 未出现失重, 说明疏水化处理可以防止晶体吸附空气中的水分子, 并可能对去除晶体结构中残留的水分子具有促进作用; 温度 > 200 °C, 骨架内游离的有机配体及溶剂分子 (DMF) 开始分解, 体系快速失重; 280~330 °C 为缓慢下降的平台期, 表明此时骨架中已无残余的溶剂分子, 晶体中的烷基出现了少量分解。通常, 纯硬脂酸的热分解温度为 278 °C^[27]。与纯硬脂酸相比, HKUST-1@SA 中长碳链烷基与铜离子形成了稳定的化学键导致耐温性提高, 在 330 °C 时长碳链烷基开始分解直至完全耗尽^[28-29]; 370~600 °C 时 MOFs 骨架发生解体、坍塌。对比可以看出, HKUST-1 和 HKUST-1@SA 质量损失的总体趋势大致相同, 350 °C 后的 TGA 曲线近乎重合, 表明负载烷基端不会影响 HKUST-1 晶体中 MOFs 部分的热稳定性。

图 8 为不同温度下 HKUST-1@SA 的水接触角。

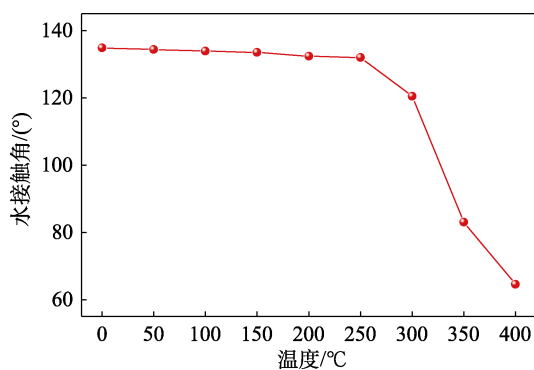


图 8 温度对 HKUST-1@SA 水接触角的影响
Fig. 8 Effect of temperature on water contact angle of HKUST-1@SA

由图 8 可知, 300 °C 前, 晶体仍保持较高的疏水性, 300 °C 时水接触角仍为 120.4°, > 300 °C 后, 水接触角迅速减小直至晶体失去疏水性。以上结果与 HKUST-1@SA 的 TGA 曲线一致, 表明 HKUST-1@SA 具有较高的热稳定性, 疏水性失效温度为 300 °C。

2.5 油水分离性能

图 9 为 HKUST-1@SA 吸附原油和正己烷的实验过程。

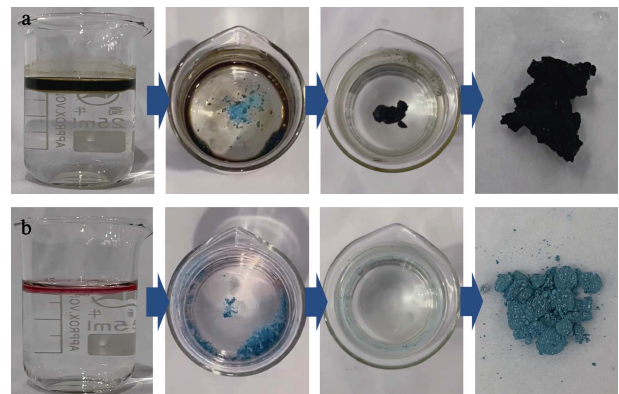


图 9 HKUST-1@SA 从水中选择性吸附原油 (a) 和正己烷 (b)
Fig. 9 Selective adsorption of crude oil (a) and *n*-hexane (b) from water by HKUST-1@SA

由图 9 可知, 向油水混合物中加入 HKUST-1@SA 后, 5 s 内晶体粉末迅速被漂浮在水面的原油及正己烷润湿, 通过简单的过滤即可回收吸附油相后的材料。

HKUST-1@SA 对 5 种油相的分离效率见图 10。

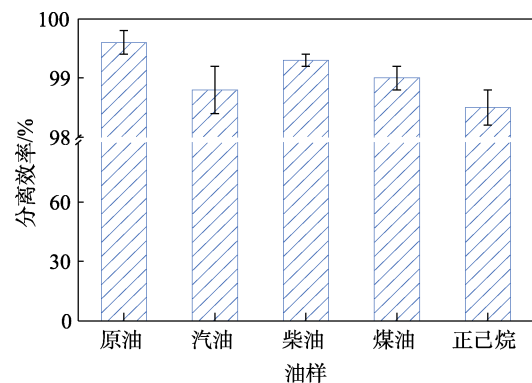


图 10 HKUST-1@SA 对 5 种油相的分离效率
Fig. 10 Separation efficiency of HKUST-1@SA for five oil phases and organic solvents

由图 10 可知, HKUST-1@SA 对原油、汽油、柴油、煤油、正己烷的分离效率分别为 99.6%、98.8%、99.3%、99.0%、98.6%。这是因为, 分离效率受油样黏度与挥发温度的影响, 汽油与正己烷的挥发温度较低, 实验过程中出现少量质量损失, 导致分离效率低于其他 3 种油样。而原油最难挥发,

且黏度较高, HKUST-1@SA 被原油润湿后发生聚集, 分离后的产物可通过打捞取出。

2.6 吸油能力分析

图 11 为 HKUST-1@SA 对 5 种油相的吸附量。

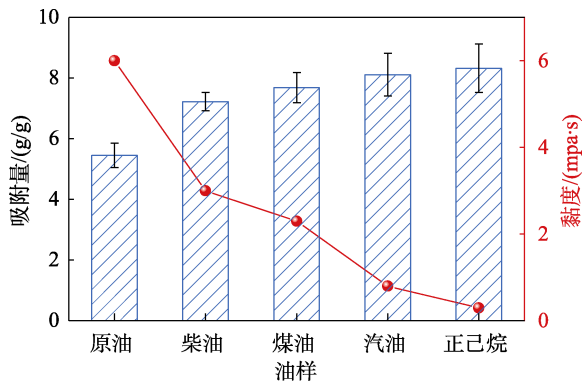


图 11 HKUST-1@SA 对 5 种油相的吸附量

Fig. 11 Adsorption capacity of HKUST-1@SA for five oil phases and organic solvents

由图 11 可知, HKUST-1@SA 吸附剂对原油、柴油、煤油、汽油及正己烷的吸附量分别为 5.54、7.22、7.68、8.11、8.32 g/g。随着油相黏度的降低, 吸附量呈上升趋势, 表明吸附量受油相黏度的影响, 与含碳数没有直接相关性。

2.7 循环利用性分析

图 12 为 HKUST-1@SA 对汽油、柴油、煤油、正己烷的循环利用性能测试结果。

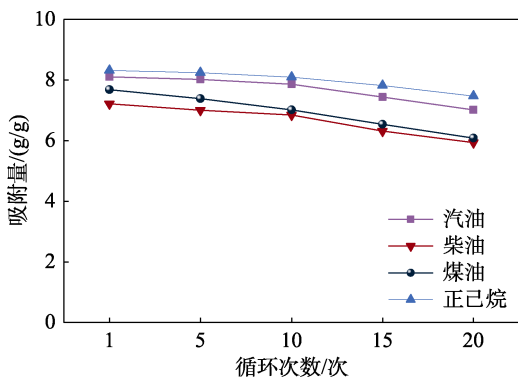


图 12 HKUST-1@SA 的循环利用性能

Fig. 12 Adsorption capacity of HKUST-1@SA after 20 cycles

由图 12 可知, 随着循环次数的增加, HKUST-1@SA 对汽油、柴油、煤油、正己烷的吸附量总体呈下降趋势, 第 20 次吸附量较第 1 次分别减少 13.6%、17.7%、20.8%、10.2%。与煤油和柴油相比, 正己烷和汽油的吸附量下降趋势较缓慢, 这是因为, 正己烷和汽油沸点较低, 升温至 250 °C 后可去除晶体内部大部分残余油相。

图 13 为吸附正己烷前后 HKUST-1@SA 的 TGA 曲线。

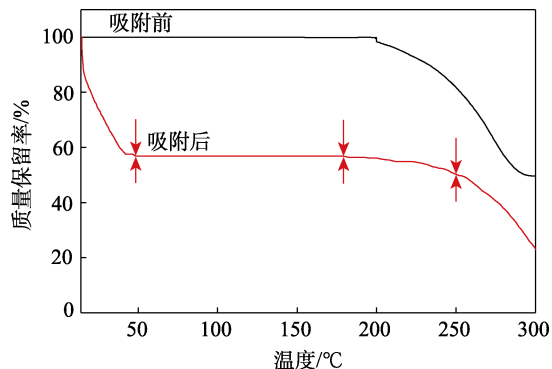


图 13 吸附正己烷前后 HKUST-1@SA 的 TGA 曲线
Fig. 13 TGA curve of HKUST-1@SA before and after adsorption of n-hexane

由图 13 可以看出, 与吸附前 HKUST-1@SA 相比, 吸附正己烷后的 HKUST-1@SA 在 48.5 °C 时出现了 43.1% 的失重, 这主要是晶体表面及内部约 86.2% 的正己烷随温度升高挥发导致的; 48.5~180.0 °C 内体系未发生失重, 说明加热至该温度区间无法除去存在于孔隙结构中剩余的 13.8% 正己烷, 180 °C 后继续失重, 250 °C 时体系失重 49.7%, 99.4% 的正己烷被蒸发, 以上结果验证了油相及有机溶剂润湿 HKUST-1@SA 表面的疏水层后渗透进入晶体的内部孔隙结构中, 并且可通过加热蒸发去除, 以实现材料的回收利用。

图 14 为循环利用过程中, HKUST-1@SA 的水接触角测试结果。

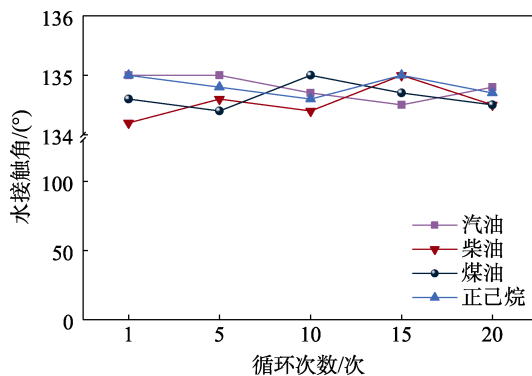


图 14 循环次数对 HKUST-1@SA 的水接触角的影响
Fig. 14 Effect of cycle number on water contact angle of HKUST-1@SA

由图 14 可知, 循环利用过程中, HKUST-1@SA 的水接触角呈现出在一定区间内的波动, 并没有下降或上升的整体趋势, 表明循环利用对于 HKUST-1@SA 的水相接触角没有明显影响。

2.8 疏水改性机理

图 15 为 HKUST-1@SA 疏水改性机理示意图。

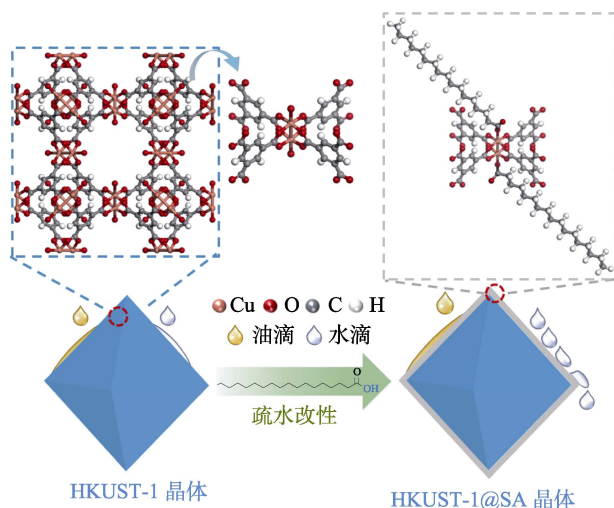


图 15 HKUST-1@SA 疏水改性机理示意图

Fig. 15 Schematic diagram of hydrophobic modification of HKUST-1@SA

由图 15 可知, HKUST-1 的浆轮单元由 1 对铜离子与 4 个羧酸盐桥螯合而成, 这种周期性的结构单元决定了 Cu-MOF 作为油相吸附剂独特的晶体性质及多孔结构。疏水改性过程中, 每个硬脂酸分子一端的羧基脱去一个 H^+ , 与 HKUST-1 浆轮单元中一侧的铜离子连接的羟基发生脱水反应, 导致每对铜离子的外侧连接两个长碳链烷基。由 SEM 图可以判断, 硬脂酸提供的长碳链烷基在晶体表面交织缠绕, 构筑了坚固的疏水层。一方面可以阻止水分子与晶体结构中的铜离子发生配位, 显著提升 HKUST-1 晶体的水稳定性及使用寿命; 另一方面, 弱极性的烷基具有超亲油特性, 使 HKUST-1@SA 可以选择性吸附水相中的微小油滴。

3 结论

根据合成后修饰策略, 以硬脂酸中的长碳链烷基端对 HKUST-1 进行疏水改性, 制备了 HKUST-1@SA。

(1) 采用质量分数 1.5% 的硬脂酸-乙醇溶液、反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 2 h 时, 制备的 HKUST-1@SA 的水接触角为 135.0° 。

(2) HKUST-1@SA 具有优异的水稳定性, 暴露于水环境 14 d 后晶体结构及形貌未发生明显变化。

(3) HKUST-1@SA 可以高效选择性分离油水混合物, 对原油、汽油、煤油、柴油及正己烷的吸附量分别为 5.54、8.11、7.68、7.22、8.32 g/g, 分离效率 $>98.6\%$ 。

(4) HKUST-1@SA 具有优异的热稳定性及可重复使用性, 20 次循环利用吸附量衰减较小, 润湿性没有明显变化。

硬脂酸提供的长碳链烷基显著提升了 HKUST-1@SA 的水稳定性, 使其可以选择性吸附水相中的微小油滴。未来还需进一步探索反应条件与 MOFs 晶体内部孔隙结构吸油能力的关系。此外, 通过原位生长、表面涂覆、静电纺丝等技术制备基于改性 MOFs 晶体的泡沫、海绵类低成本吸油剂仍具有巨大的发展潜力及应用前景。

参考文献:

- [1] GUPTA R K, DUNDERDALE G J, ENGLAND M W, *et al.* Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(31): 16025-16058.
- [2] VENTIKOS N P, VERGETIS E, PSARAFTIS H N, *et al.* A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 107(1): 51-58.
- [3] WANG N, WANG Y B, SHANG B, *et al.* Bioinspired one-step construction of hierarchical superhydrophobic surfaces for oil/water separation[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, 531: 300.
- [4] ZHENG W W, HUANG J Y, LI S H, *et al.* Advanced materials with special wettability toward intelligent oily wastewater remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 67-87.
- [5] ZHU Q, CHU Y, WANG Z K, *et al.* Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(17): 5386-5393.
- [6] YU L H, HAO G Z, XIAO L, *et al.* Robust magnetic polystyrene foam for high efficiency and removal oil from water surface[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 173: 121-128.
- [7] REN L F (任龙芳), TANG Z (汤正), HU Y (胡艳), *et al.* Preparation and oil-water separation properties of hydrophobic peanut shell/polyurethane composite foam[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 263-271.
- [8] LI J, YAN L, ZHAO Y Z, *et al.* One-step fabrication of robust fabrics with both-faced superhydrophobicity for the separation and capture of oil from water[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(9): 6451-6457.
- [9] YU D F (于丹凤), ZHANG Z Q (张振强), ZHAO Y Z (赵益忠), *et al.* Efficient separation of oil-water emulsions by SiO_2 -modified polypropylene cellulose[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2042-2049.
- [10] OKADA K, RICCO R, TOKUDOME Y, *et al.* Copper conversion into $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanotubes for positioning $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF crystals: Controlling the growth on flat plates, 3D architectures, and as patterns [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(14): 1969-1977.
- [11] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [12] KITAGAWA S. Porous materials and the age of gas[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10686-10687.
- [13] WANG W G, HONG G H, ZHANG Y Q, *et al.* Designing an energy-efficient multi-stage selective electro dialysis process based on high-performance materials for lithium extraction[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121534.
- [14] CHU H Y, WANG C C. MIL-100(Fe)-based functional materials for water decontamination: A state of the art review[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2023, 33(4): 386-406.
- [15] TODARO M, BUSCARINO G, SCIORTINO L, *et al.* Decomposition process of carboxylate MOF HKUST-1 unveiled at the atomic scale level[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(23): 12879-12889.
- [16] YUAN S, FENG L, WANG K C, *et al.* Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 1704303.
- [17] DING M L, JIANG H L. Improving water stability of metal-organic frameworks by a general surface hydrophobic polymerization[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 3(8): 2740-2748.
- [18] CASTELLS-GIL J, NOVIO F, PADIAL N M, *et al.* Surface functionalization of metal-organic framework crystals with catechol coatings for enhanced moisture tolerance[J]. *ACS Applied Materials*

- & Interfaces, 2017, 9(51): 44641-44648.
- [19] ZHANG W, HU Y L, GE J, *et al.* A facile and general coating approach to moisture/water-resistant metal-organic frameworks with intact porosity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(49): 16978-16981.
- [20] DENG Y Y, DAI M, WU Y N, *et al.* High-efficient novel super-wetting HKUST-1 membrane for oil-water separation: Development, characterization and performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 333: 130109.
- [21] LOERA-SERNA S, OLIVER-TOLENTINO M A, DE LOURDES LÓPEZ-NÚÑEZ M, *et al.* Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal-organic framework: The effect of the method of synthesis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 540: 113-120.
- [22] ZHU J F, LIU B, LI L Y, *et al.* Simple and green fabrication of a superhydrophobic surface by one-step immersion for continuous oil/water separation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(28): 5617-5623.
- [23] SHI X T, ROSA R, LAZZERI A. On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8474-8482.
- [24] ZHANG W Q, WEI S H, TANG W L, *et al.* Fabrication of a superhydrophobic surface using a simple *in situ* growth method of HKUST-1/copper foam with hexadecanethiol modification[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(17): 7065-7070.
- [25] XU F (许锋), ZHANG W T (张文涛), HUANG C X (黄楚雄), *et al.* Rapid preparation of HKUST-1 at room temperature and its adsorption performance for toluene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1135-1140.
- [26] ZHOU L L, NIU Z D, JIN X, *et al.* Effect of lithium doping on the structures and CO₂ adsorption properties of metal-organic frameworks HKUST-1[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(45): 12865-12870.
- [27] VILLARREAL S, ESTRADA I, GARCÍA-ALAMILLA R, *et al.* Effect of surfactant in particle shape and thermal degradation of eggshell particles[J]. *Materials Research*, 2019, 22(3): e20180778.
- [28] YAN D D, LI M. Stearic acid-modified MOF-based composite phase change materials for solar-thermal energy conversion and storage[J]. *Solar Energy*, 2023, 262: 111843.
- [29] KAR T R, SAMANTA A K, SINNUR H D, *et al.* Studies on effect of application of capric acid and stearic acid based reactive phase change materials (rPCM) with PHAMS binder on thermal comfort of cotton khadi fabric as thermo-tropic smart textiles[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(13): 5504-5523.

(上接第 305 页)

- [67] YU X Y, WU L Z, YANG D, *et al.* Hydrochromic CsPbBr₃ nanocrystals for anti-counterfeiting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(34): 14527-14532.
- [68] WANG Y M, YAN Y C, LI D, *et al.* Reversible transformation of all-inorganic copper halide perovskite nanocrystals for anti-counterfeiting [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(37): 12826-12830.
- [69] GAO M, LI J, QIU L, *et al.* Glucose and pH responsive fluorescence detection system based on simple synthesis of silicon-coated perovskite quantum dots[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 289: 122212.
- [70] KOUR P, MUKHERJEE S P. CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ perovskite@COF nanocomposites for visible-light-driven photocatalytic applications in water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(11): 6819-6826.

(上接第 312 页)

- [9] YAO H R (姚红蕊), BI W Y (毕文雅), JIANG Y (姜岩), *et al.* Research progress on protective properties of epoxy coatings reinforced by nanometer oxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 662-671.
- [10] WANG S, HU Z R, SHI J, *et al.* Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 759-770.
- [11] ZHI C Y, BANDO Y, TANG C C, *et al.* Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(28): 2889-2893.
- [12] YU J H, HUANG X Y, WU C, *et al.* Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties[J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 471-480.
- [13] WU H C, KESSLER M R. Multifunctional cyanate ester nanocomposites reinforced by hexagonal boron nitride after noncovalent biomimetic functionalization[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(10): 5915-5926.
- [14] HUSAIN E, NARAYANAN T N, TAHA-TIJERINA J J, *et al.* Marine corrosion protective coatings of hexagonal boron nitride thin films on stainless steel[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(10): 4129-4135.
- [15] DÜZCÜKOĞLU H, EKINCI Ş, ŞAHİN Ö S, *et al.* Enhancement of wear and friction characteristics of epoxy resin by multiwalled carbon nanotube and boron nitride nanoparticles[J]. *Tribology Transactions*, 2015, 58(4): 635-642.
- [16] LI J, GAN L Z, LIU Y C, *et al.* Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifouling properties[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 104: 57-63.
- [17] BAO Y (鲍艳), WEI Y M (魏艳敏). Research progress on two-dimensional layered materials in coating anticorrosion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2406-2414.
- [18] CUI M J (崔明君), REN S M (任思明), ZHANG G A (张广安), *et al.* Corrosion performance of hexagonal boron nitride doped waterborne epoxy coating[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报)*, 2016, 36(6): 566-572.
- [19] CUI M J, REN S M, QING S L, *et al.* Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2018, 131: 187-198.
- [20] REN S M (任思明), CUI M J (崔明君), ZHAO H C (赵海超), *et al.* Corrosion behavior of epoxy coating containing polydopamine modified hexagonal boron nitride[J]. *China Surface Engineering (中国表面工程)*, 2017, 30(2): 98-105.
- [21] XU W J, YANG C, SU W M, *et al.* Effective corrosion protection by PDA-BN@CeO₂ nanocomposite epoxy coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657(Part A): 130448.
- [22] WANG N, DIAO X L, ZHANG J, *et al.* Corrosion resistance of waterborne epoxy coatings by incorporation of dopamine treated mesoporous-TiO₂ particles[J]. *Coatings*, 2018, 8(6): 209.
- [23] LIU X H, HOU P M, ZHAO X, *et al.* The polyaniline-modified TiO₂ composites in water-based epoxy coating for corrosion protection of Q235 steel[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16: 71-80.
- [24] WANG S L, ZHU J K, RAO Y C, *et al.* Polydopamine modified graphene oxide-TiO₂ nanofiller for reinforcing physical properties and anticorrosion performance of waterborne epoxy coatings[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(18): 3760.
- [25] WANG N, FU W, SUN M, *et al.* Effect of different structured TiO₂ particle on anticorrosion properties of waterborne epoxy coatings[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2016, 51(5): 365-372.
- [26] CAO C N (曹楚南). An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2002.