

一种疏水性 MOF 涂层不锈钢网的制备及其油水分离性能研究

石荣雪^{1*}, 刘克成¹, 张立军¹, 孙墨杰², 祖文轩²

(1. 国网河北省电力有限公司电力科学研究院, 石家庄 050021;

2. 东北电力大学 化学工程学院, 吉林 132012)

摘要: 本研究提出了一种简单的方法制备疏水性金属有机框架(MOF)涂层不锈钢网(SSM), 用于高效油水分离。首先,通过多巴胺自聚在不锈钢网表面形成聚多巴胺(PDA)层,随后通过一步水热法将疏水性 MOF(UiO-66)生长在 PDA 层上,并使用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)进行疏水修饰,最终获得 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 超疏水膜。该膜的水接触角达到 150.7°,表现出优异的疏水性和自清洁性能。油水分离实验表明,该膜在重力驱动下对多种油水混合物的分离效率在 98%以上,油通量最高可达 38 216.6 L/(m²·h)。此外,该膜在不同 pH 环境下表现出良好的稳定性,经过 20 次循环使用后,分离效率仍保持在 96%以上。研究表明,该疏水膜具有高效、稳定和可重复使用的特点,在油水分离方面具有很高的应用价值。

关键词: 超疏水膜; 油水分离; 金属有机框架

中图分类号: X703; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0173-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.018

近年来,随着工业化进程的加快,油水污染问题日益严重,尤其是石油泄漏和工业废水的排放,对生态环境和人类健康造成了严重威胁^[1-2]。因此,开发高效的油水分离技术成为亟待解决的课题。传统的油水分离方法如重力分离^[3]、气浮^[4]和化学分散^[5]、离心法^[6]等,往往存在效率低、能耗高和二次污染等问题,难以满足实际应用的需求。膜分离技术具有分离效率高、能耗低、运行稳定、易于集成、环境友好等优点,被认为是一种很有前途的含油废水处理方法^[7]。膜分离的基本原理取决于膜材料的特殊润湿性,即超亲水性和超疏水性,来实现油水混合物的高

效分离。因此,膜材料表面润湿性成为决定分离效率的关键参数。

超疏水材料因其具有优异的润湿性和自清洁特性,成为油水分离领域的研究热点。超疏水材料的表面接触角通常大于 150°,并且具有较低的滚动角,这使得其在油水分离中表现出良好的选择性和高效性^[8]。对于疏水性材料而言,具有低表面能和微观粗糙结构是两个关键因素,受荷叶^[9]、鱼鳞^[10]、壁虎皮肤^[11]、玫瑰花瓣^[12]等自然疏水材料的启发,研究人员将氟化合物、无机纳米颗粒(二氧化硅、氧化锌、氧化铜)、金属有机骨架(MOF)等材料通过

收稿日期: 2025-03-04; 修改稿收到日期: 2025-06-10

基金项目: 国家电网有限公司科技项目资助(kj2024-042)

第一作者简介: 石荣雪(1989-),女,河北柏乡人,博士,高级工程师,主要从事电力用油性能检测与分析技术研究。* 通讯作者, E-mail: srxxyx1234@163.com

引用本文: 石荣雪,刘克成,张立军,等. 一种疏水性 MOF 涂层不锈钢网的制备及其油水分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 173-181.

Citation: Shi R X, Liu K C, Zhang L J, et al. Preparation of a hydrophobic MOF coated stainless steel mesh and its oil-water separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 173-181.

原位生长^[13]、化学接枝^[14]、浸渍^[15]、刻蚀^[16]等方法与具有低表面能的材料进行结合,构建粗糙的纳微米结构,以此制备出具有超疏水涂层的功能膜材料。研究发现,MOF作为一种新型的多孔材料,因其具有高比表面积和可调的孔径结构,并可以发生聚集而形成独特的二维微/纳米分层结构,可使改性膜的表面粗糙度被显著提高,当与低表面能材料进行结合后展现出优异的油水分离性能^[17]。Zhang等^[18]通过两步法制备了一种新型超疏水/亲油木质MOF膜,首先将八面体的铜-HKUST-1(苯铜-1,3,5-三羧酸铜)原位生长至木质海绵(WS)上,然后使用疏水长链偶联剂十二烷基三甲氧基硅烷(DTMS)对其进行修饰。结果显示,改性膜对水的接触角高达(162.98±1.1)°,膜的油通量可达到56 689.34 L/(m²·h),分离效率可达99.0%以上。He等^[19]通过利用多巴胺的自聚对低表面能材料进行化学修饰,为Zr的UiO-66-(COOH)₂ MOF纳米粒子提供了聚集位点,从而制备了耐久的超疏水/超亲油聚氨酯(PU)海绵。改性后的PU海绵可以吸附自身质量29~56倍的油,同时也表现出良好的分离效率。Lai等^[20]开发了一种简单的超疏水改性方法,将含有ZIF-8@rGO的聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液喷涂在聚四氟乙烯纤维基材中,通过组装的方式制得了接触角约为152°的超疏水膜,膜的油通量为4 478 L/(m²·h),乳液分离的截留率超过99.6%。

本研究提出一种操作较为简单的超疏水膜制备方法,首先利用多巴胺的自聚对不锈钢网(SSM)进行修饰,而后又通过一步水热法合成疏水性MOF。这种方法的优势在于聚多巴胺(PDA)包裹SSM表面的同时为Zr基的UiO-66提供了生长位点,而后将HDTMS疏水性长链与UiO-66连接,从而获得水接触角约为150°的超疏水膜。

1 实验部分

1.1 材料

四氯化锆(ZrCl₄)、对苯二酸(H₂BDC, 99%)、十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)、盐酸多巴胺(DA, 98%)、硫酸铜(CuSO₄)、双氧水(H₂O₂)、冰乙酸来自上海阿拉丁生化科技有限公司;不锈钢筛网(SSM, 300目)来自上海宏翔五金公司;四氯化碳(AR)、环己烷(AR)、正己烷(AR)、甲苯(AR)、石油醚(AR)、亚甲

基蓝(AR)、苏丹红(AR)购自国药集团。

1.2 制备方法

1.2.1 PDA/SSM的制备

首先,将不锈钢网(SSM)分别浸泡在无水乙醇和丙酮中。超声波清洗15 min后,在烤箱中烘干,去除表面油脂和氧化物等杂质。然后,称取0.02 g的DA、0.008 g的CuSO₄溶于10 mL去离子水中,加入20 μL的H₂O₂搅拌20 min至均匀,得到配置好的聚多巴胺(PDA)溶液,将SSM浸入PDA溶液中,60 °C水浴4 h对SSM进行修饰,以得到PDA/SSM。

1.2.2 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM的制备

称取0.267 g(1 mmol)的ZrCl₄溶解在15 mL的DMF溶液中搅拌20 min,同时称取0.386 g(2 mmol)的H₂BDC溶解在15 mL的DMF溶液中,向溶液中加入5 mL的乙酸溶液搅拌10 min后,加入不同量的HDTMS(0.8 mL、0.6 mL、0.4 mL、0.2 mL)继续搅拌10 min。然后,将两杯溶液先后倒入50 mL Teflonline自动灭菌器中,并将多巴胺网状物PDA/SSM垂直放置其中。反应温度为120 °C,反应时间为24 h,经无水乙醇洗涤后制得HDTMS/UiO-66@PDA/SSM。根据HDTMS的体积分别为0.8 mL、0.6 mL、0.4 mL和0.2 mL,将最终产物依次命名为SSM8、SSM6、SSM4和SSM2。制备流程如图1所示。

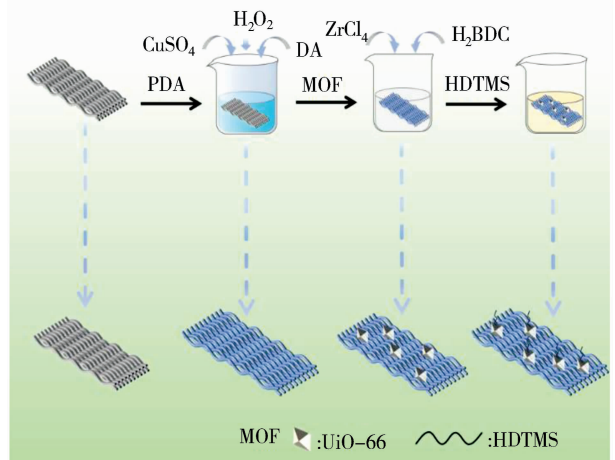


图1 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM的制备流程

Fig.1 Preparation process of HDTMS/UiO-66@PDA/SSM

1.3 测试与表征

采用扫描电镜(SEM)(JSM-7500F, JEOL, 日本)对原始SSM、HDTMS/UiO-66@PDA/SSM网格进行表征。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)

(Bruker INVENIO, 德国) 对不同网格的化学成分进行分析。采用 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Panalytical Empyrean, 荷兰) 测量了薄膜的晶体结构和相态。采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪 (Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 分析膜的化学成分之间的相互作用。采用接触角分析仪 (dataphysics OCA25, 德国) 通过对 2 μL 水滴或油滴在常温下的润湿性分析, 进行了水接触角和油接触角测试。通过对膜材料不同区域的三次测量, 得到接触角的平均值。

1.4 油水分离测试

将制备的功能性网状物 (HDTMS/UiO-66@PDA/SSM) 用油预湿, 固定在由两个玻璃管组成的分离装置之间, 用夹子夹紧。以四氯化碳、二氯甲烷、正己烷、甲苯、变压器油为原料, 用苏丹红 III 进行染色, 将去离子水用亚甲基蓝染色。按照油水比 1:1, 制得混合液 20 mL。在分离过程中, 将油-水混合物倒入分离装置中, 在重力作用下, 油相的有机溶剂顺利流入锥形瓶中, 水相则被拦截在上方。计算分离效率的公式为:

$$\eta = (M_1 / M_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_1 和 M_2 分别是滤液和原始的油水混合溶液的质量, g; η 是膜材料从水中分离出油的分离效率, %。

使用式 (2) 来计算油通量 [J , $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] [21]:

$$J = \frac{\Delta V}{AT} \quad (2)$$

式中: ΔV 是通过膜的油的体积, L; T 是记录的渗透时间, h; A 是通过网孔的油的分离有效面积, m^2 。经过三次平行实验, 得到了平均油通量。

1.5 膜的稳定性和可重复性测试

将制备的功能网状物 (HDTMS/UiO-66@PDA/SSM) 分别置于不同 pH 值 (1~13) 的溶液 (分别由不同浓度的盐酸和氢氧化钠溶液配置而成) 中浸泡 24 h, 测试膜材料的水接触角 (WCA), 以此衡量 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 材料的稳定性。进一步地, 将 SSM4 样品分别浸泡于 pH=1 (HCl)、pH=13 (NaOH) 的溶液中 7 d, 对材料进行 XRD 和 FTIR 测试, 从微观角度对材料的稳定性进行分析。同时, 将膜分别置于正己烷/水混合物和二氯甲烷/水混合物中, 进行分离效率和循环使用实验, 以此测试 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 材料的可重复使用性能。其中, 膜性能的循环使用方式为用乙醇洗涤, 并在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h。

2 结果与讨论

2.1 超疏水膜的制备原理

不锈钢网具有成本低、化学稳定性高、强度高、易于制备和改性等特点, 被认为是油水分离领域理想的工业分离基材 [22]。因此选择不锈钢网作为基础材料来制造超疏水膜, 从而实现连续的油水分离。首先将 SSM 放入盐酸多巴胺的混合溶液中, 通过多巴胺的自聚, 获得均匀的聚多巴胺层。UiO-66 MOF 纳米颗粒在 PDA 的帮助下牢固地结合在 SSM 上, 而引进 HDTMS 为材料增添了疏水基团, 有效地防止了水分子的攻击, 同时获得低表面能的改性网状材料。

2.2 组成成分分析

利用 X 射线衍射对所制备的不同浓度的 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 膜材料进行表征, 通过分析 XRD 图谱判断是否有 UiO-66 晶体生成, 同时检测 UiO-66 是否生长在不锈钢网上。测试结果如图 2 所示。

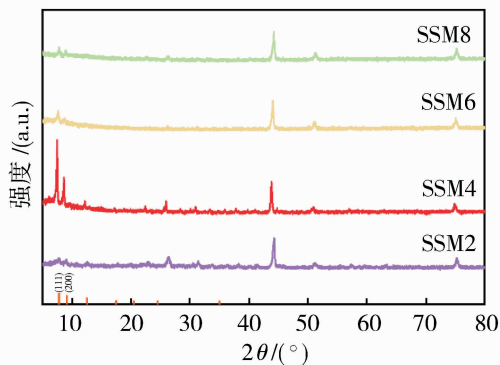


图 2 不同浓度 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 的 XRD
Fig. 2 XRD spectra of HDTMS/UiO-66@PDA/SSM with different concentrations

HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 复合材料的 XRD 图谱证实 HDTMS-UiO-66 在不锈钢网表面结晶。HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 的折射率分别位于 7.51°、8.60°、25.86° 处, 其中 $2\theta = 7.51^{\circ}$ 和 $2\theta = 8.60^{\circ}$ 处的特征衍射峰分别对应于 (111) 和 (200) 晶面 [23]。此外, HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 材料的特征衍射峰与原始 UiO-66 和 SSM 的特征衍射峰非常匹配, 表明 HDTMS-UiO-66 成功复合在 SSM 上。

UiO-66 和不同浓度的 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 的红外特征衍射峰如图 3 所示。其中

UiO-66 在 $1\ 381\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 571\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 652\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰是由有机配体中羧基的不对称和对称拉伸振动产生的^[24]，而在 $550\ \text{cm}^{-1}$ 处产生的特征峰则是 Zr-O 键振动产生的，是合成 UiO-66 最有力的证明。在图 3 中，添加不同浓度的 HDTMS 的材料与 UiO-66 相比，在 $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 874\ \text{cm}^{-1}$ 处出现两个明显特征峰，这是由 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 键伸缩振动引起^[25]，在 $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 076\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分别对应于 Si-C 和 Si-O-Si 键的振动，这都表明 HDTMS 的长链疏水烷基已成功接枝到 UiO-66@PDA/SSM 表面，成功制备了疏水性膜材料。

XPS 测量光谱如图 4 所示，其显示了 SSM 和 SSM4 样品的表面元素组成和化学状态，结果表明 SSM4 表面上具有 C、O、Si、Zr，与原始的 SSM 比较，这四种元素的强度明显增强。图 4(b) 是 SSM4 材料的锆谱， $182.1\ \text{eV}$ 和 $184.5\ \text{eV}$ 处的两个峰分别归属于 SSM4 中的 Zr $3d_{3/2}$ 和 Zr $3d_{5/2}$ 基团，这是属于 UiO-66 中金属中心离子 Zr^{4+} 的能量峰^[26]。为了进一步分析 HDTMS 是否修饰成功，使用

XPSPEAK 软件对 XPS 数据进行高斯-洛伦兹峰匹配，并进行背景修正。图 4(c) 为 SSM4 的 Si 2p 光谱，Si 2p 的高分辨率 XPS 光谱可以分解为三个部分，包括 $101.0\ \text{eV}$ 、 $101.8\ \text{eV}$ 和 $102.6\ \text{eV}$ 处的峰，分别对应着 Si-C、Si-O-Zr、Si-O-Si。这表明 HDTMS 成功接枝在 UiO-66 上。

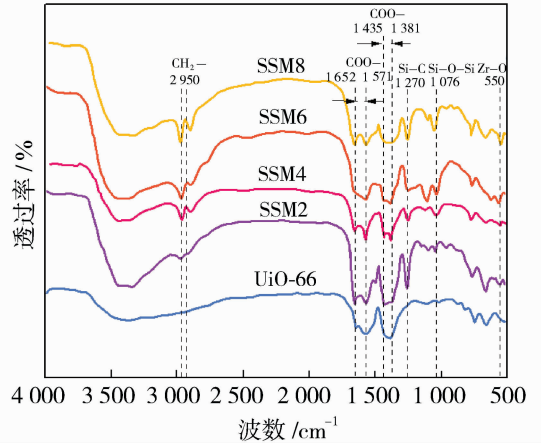


图 3 UiO-66、SSM8、SSM6、SSM4 和 SSM2 的 FTIR 光谱
Fig. 3 FTIR spectra of UiO-66, SSM8, SSM6, SSM4 and SSM2

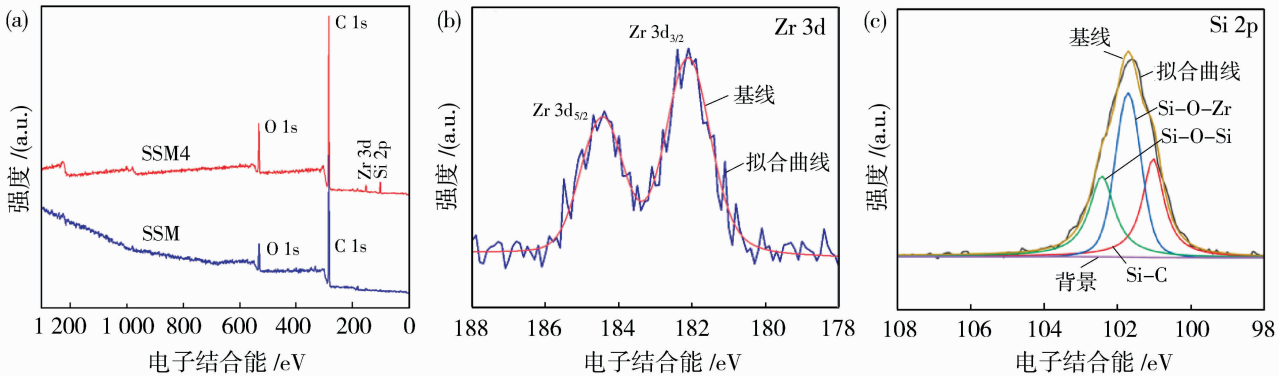


图 4 HDTMS-UiO-66@PDA/SSM 的 XPS 图(a);HDTMS-UiO-66@PDA/SSM4 中 Zr 3d (b)及 Si 2p (c)的 XPS 图
Fig. 4 XPS spectra of HDTMS-UiO66@PDA/SSM4 and SSM (a); XPS Zr 3d spectra (b) and XPS Si 2p spectra (c) of HDTMS-UiO66@PDA/SSM4

2.3 形貌结构分析

SEM 表征结果如图 5 所示，从图 5 可以看出，原本光滑的 SSM 表面在经过 PDA 的包裹及 HDTMS/UiO-66 的修饰后，SSM 的表面变得粗糙、孔径减小，疏水性增强。并且由图中可以看出 SSM 表面有均匀的毛细管状物质，这是生长的聚多巴胺涂层，为后续的 HDTMS/UiO-66 的生长提供了活性位点^[27]。图 5(a3)~(d3) 显示，修饰后

的 SSM 表面覆盖了 PDA 和 UiO-66 晶体，形成明显的纳米微米级粗糙结构，其中 SSM4 的晶体尺寸大于其他浓度下的晶体尺寸。经过分析，这可能是 HDTMS 浓度导致的，浓度低导致形态粗糙和不完整，晶体尺寸过小。而高浓度则会导致晶体生长过多，从而堵塞了金属网的表面，这反而会降低材料的疏水性。这是由于当 HDTMS 浓度过高时，UiO-66 晶体过度生长[如图 5(d3)所示]，导致金

属网孔径被堵塞,表面结构趋于致密化。这种致密结构减少了空气截留的微纳空隙,使得液体与材料表面的实际接触面积增加,从而破坏了超疏

水所需的复合润湿状态。同时,过量的 HDTMS 可能导致烷基链无序堆积,降低疏水基团的取向性,进一步削弱疏水性。

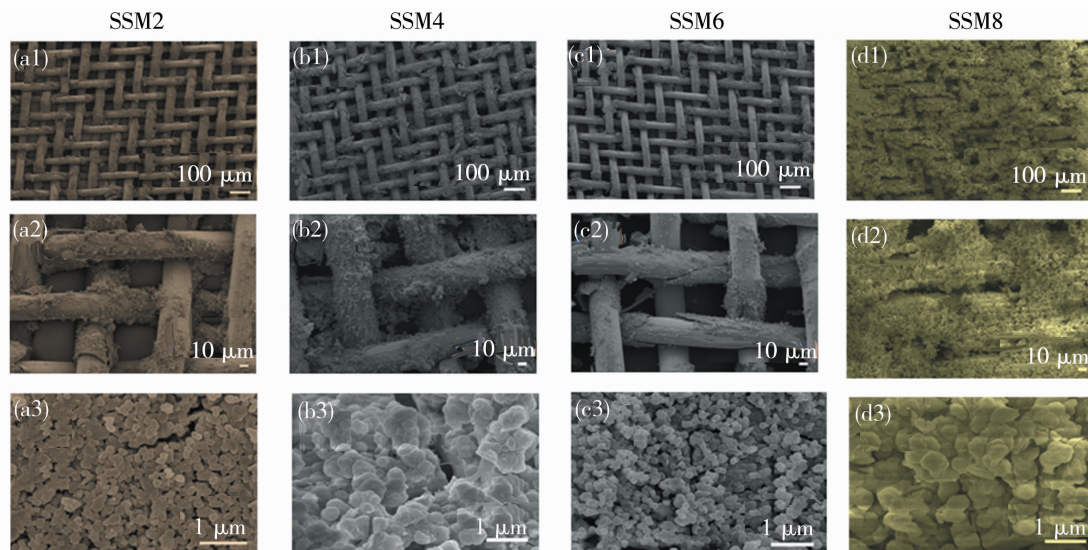


图5 SSM2、SSM4、SSM6、SSM8的SEM图

Fig. 5 SEM images of SSM2, SSM4, SSM6, SSM8

2.4 材料表面润湿性分析

通过测量水接触角(WCA)来评价材料的润湿性,并探讨不同浓度的HDTMS对制备材料的影响。图6(a)描述了SSM和不同浓度的HDTMS-UiO66@PDA/SSM网格的水接触角。对于SSM,通过严格的预处理(丙酮/乙醇超声清洗、烘干)去除了表面污染物和油脂,确保测试的SSM为清洁状态,在未进行修饰前,原始的WCA为 71.4° ,接近文献报道的清洁不锈钢表面接触角($60^\circ \sim 80^\circ$)^[22],表明其网格材料具有一定的亲水特性。在进行修饰后,所有网格材料的WCA均大于 90° ,说明改性后的网格材料均具备疏水性。其中SSM4的WCA达到 150.7° ,达到了超疏水的状态。图6(b)显示,SSM4膜材料的油接触角(OCA)在经过改性后从最初的 12.4° 转变为小于 5° 。图6(c)显示,SSM2、SSM4、SSM6、SSM8的滚动角(SA)均小于 10° ,其中SSM4的滚动角为 5.2° ,符合超疏水超亲油材料的特征。同时,改性后的网格材料具有超低黏度且具有自清洁性能。在图6(d)中,将SSM4网格材料置于轻质油环境下,当水滴接触至材料时,水滴以球型状态至烧杯底部,将材料从杯底取出,观察到没有水的黏附;将SSM4网格材料置于重质油环境中[图6(e)],水滴接触到网格表面时发生了弹射,并且浮在水面上而没有粘在网格上。

2.5 油水分离实验

为了评价不同浓度的改性网状材料的油/水分离性能,使用重力驱动分离装置进行实验[如图7(a)所示]。以油/水混合物为二氯甲烷/水为例,分别利用苏丹红Ⅲ和亚甲基蓝进行染色,其中二氯甲烷作为油相,密度较高,停留在底部。当二氯甲烷/水混合物快速倒入分离装置中时,油相可以在极短时间内穿过水相并透过网格材料,而水则被挡住。如图7(b)所示,在不同浓度条件下制备的改性网格材料的分离效率分布在 $98.5\% \pm 1.0\%$ 的区间内,其中SSM4的分离效率最高。此外,还对SSM4材料测定了一系列油/水混合物的油通量及分离效率,如四氯化碳/水、正己烷/水、甲苯/水和变压器油/水。图7(c)显示了SSM4在不同油/水混合物中分离结果,SSM4对重质油和轻质油/水的分离效率在98%以上,但是在油通量上存在较大的差距。从图中可以得到,二氯甲烷混合物的网格油通量最高[$38\ 216.6\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$],对于轻油甲苯、正己烷混合物通量相对较低,这是由密度差异导致的,过短的过滤时间会导致密度更大的水沉入底部拦截上方的油,形成天然屏障,阻止油接触改性网表面,导致通量降低。而在这些油水混合物中,变压器油的通量是最低的,这是由变压器油具有高黏度导致的。

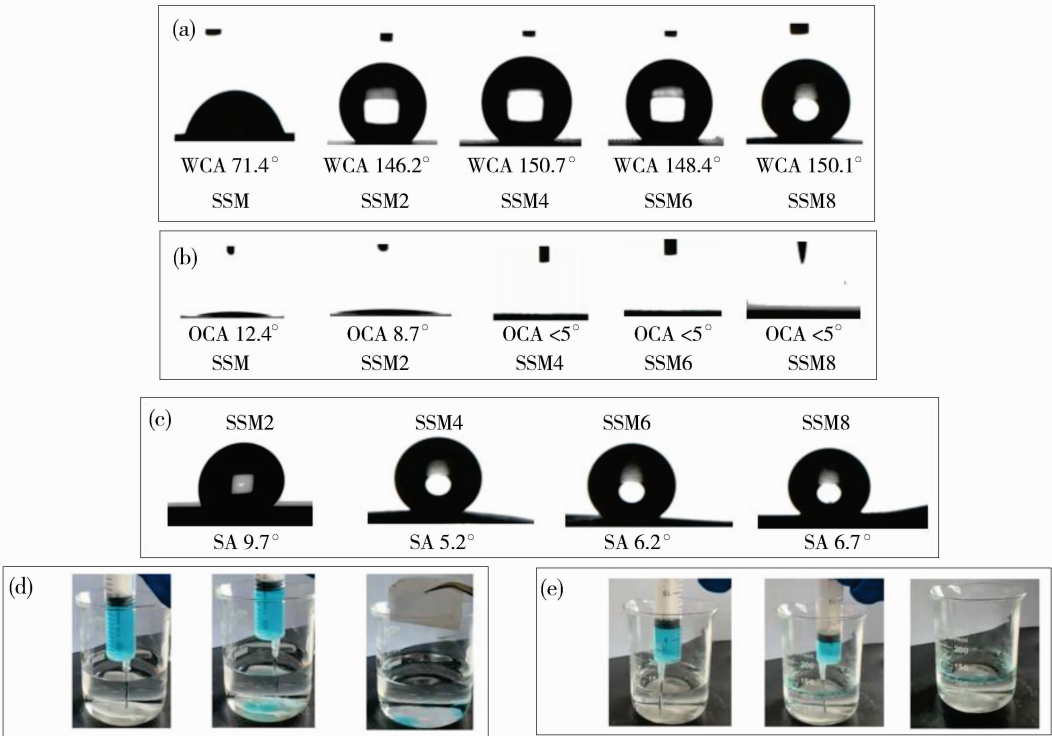


图 6 空气中的水接触角(a);水下的油接触角(b);材料的滚动角(c);材料在轻质油中的自清洁性能(d);材料在重质油中的自清洁性能(e)

Fig. 6 WCA in the air (a);OCA underwater (b) ;the rolling angle of the material (c); the self-cleaning property of meshes in light oil (d); the self-cleaning property of meshes in heavy oil (e)

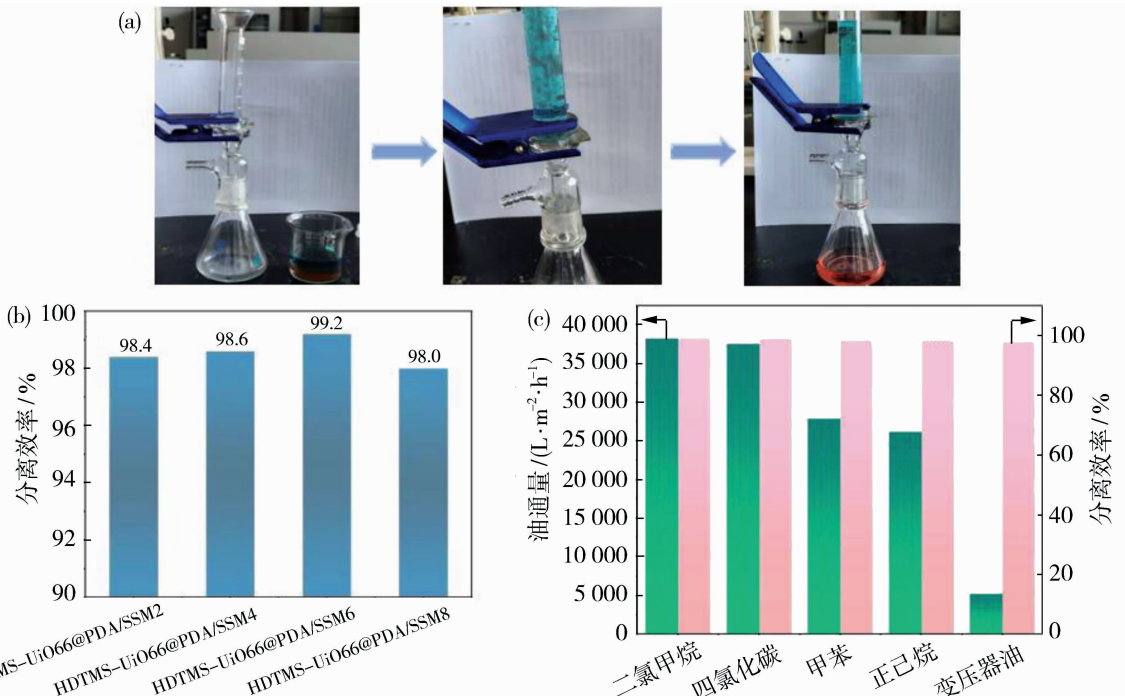


图 7 油水分离装置图(a);不同浓度材料对二氯甲烷/水的分离效率(b);SSM4 分离不同油/水混合物的油流量及分离效率(c)

Fig. 7 The device diagram of oil-water separation (a) ; separation efficiency of dichloromethane/water with different concentrations of materials (b); oil flow rate and separation efficiency of SSM4 for separating different oil/water mixtures (c)

2.6 膜的稳定性和可重复性测试

为了验证 SSM4 网格材料的稳定性,首先对材料进行恶劣环境下的稳定性实验,分别将材料浸泡至不同 pH(1~13)的溶液中,实验结果如图 8(a)所示,WCA 呈现先增大后减小的现象。在中性(pH=7)的条件下,网格材料最为稳定,WCA 达到 150.1°。在碱性(pH=13)条件下,材料的 WCA 最小,由于在聚多巴胺层表面引入了低表面能的长链烷烃 HDTMS,可以有效地保护聚多巴胺层,保证在酸碱条

件下不脱落,但由于 HDTMS 中的 Si-O 键对碱性腐蚀更敏感,所以在 pH=13 条件下,粗糙结构更容易被破坏,这也是其接触角降低最多的主要原因。而后对材料进行可重复性测试,分别使用正己烷/水混合物和二氯甲烷/水混合物进行了分离效率测试与循环实验,如图 8(b)所示,改性网状材料的分离效率随循环次数的增加有所波动。改性网状材料经过 20 次分离循环后,分离效率逐渐下降,但分离效率可维持在 96%以上,表明材料具有较好的稳定性和耐久性。

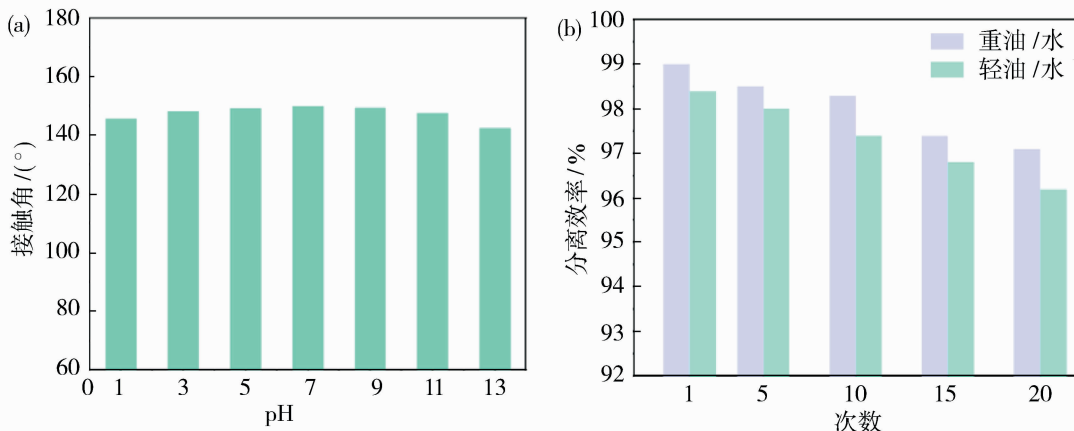


图 8 不同 pH 对 SSM4 的油下水接触角的影响(a);SSM4 循环分离油水混合物次数对分离效率的影响(b)

Fig. 8 The effect of different pH values on the oil-water contact angle of SSM4 (a); the influence of the number of cycles of SSM4 for separating oil-water mixtures on separation efficiency (b)

与此同时,为了进一步验证材料在酸碱条件下的稳定性,将 SSM4 样品浸泡于 pH=1(HCl)、pH=13(NaOH)溶液中,时间延长至 7 天后,对材料进行 XRD 和 FTIR 测试,从微观角度对材料的稳定性进行分析。图 9(a)是材料的 XRD 图,发现材料浸泡 7 天后,UiO-66 的特征峰(7.5°、8.6°)仍清晰可见,表明 MOF 骨架未发生显著降解。图 9(b)为材

料的 FTIR 图,图中可见无论是在 pH=1 还是 pH=13 状态下,Zr-O(550 cm⁻¹)和 COO-(1 575 cm⁻¹、1 680 cm⁻¹)峰强度保持稳定,Si-O-Si(1 085 cm⁻¹)在酸性条件下仍然保持稳定,但在碱性条件下遭到了破坏,其原因在于 OH⁻ 攻击 Si-O-Si 键,导致 HDTMS 层部分水解,但 PDA 层作为缓冲屏障保护了 MOF。

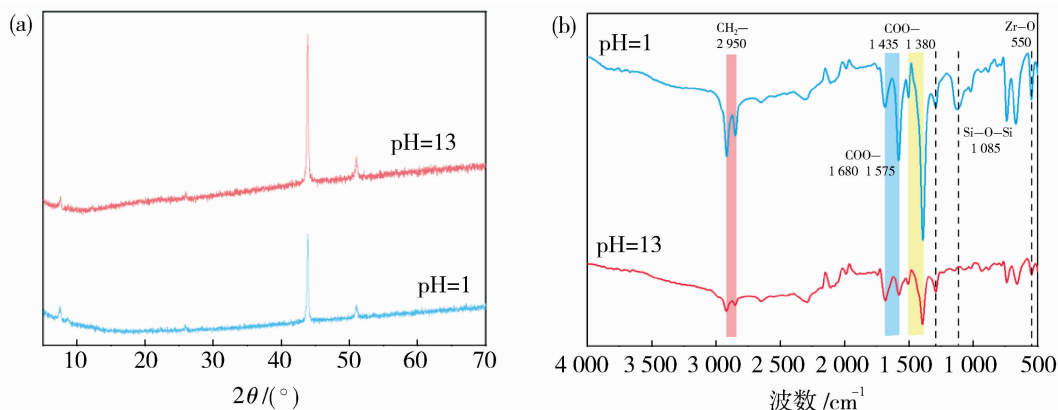


图 9 材料浸泡于 pH=1(HCl)、pH=13(NaOH)溶液后的 XRD 图谱(a)及 FRIT 图谱(b)

Fig. 9 XRD spectra (a) and FTIR spectra (b) of the material after immersion in pH=1 (HCl) and pH=13 (NaOH) solutions

3 结论

本研究提出了一种简单制备超疏水网状材料的方法,即通过盐酸多巴胺的自聚为网状材料 SSM 表面包裹一层 PDA,而后通过一步水热法将疏水性 MOF HDTMS/UiO66 生长在网状材料上。获得的 HDTMS/UiO-66@PDA/SSM 改性材料的水接触角达到 150.7° ,在重力作用下,对油的最高通量和分离效率分别为 $38\ 216.6\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 99% 。更进一步地,改性网状膜材料在恶劣环境下仍具有稳定的疏水界面,且经过 20 次分离循环后,油水分离效率可维持在 96% 以上,表明该材料具有较好的稳定性和耐久性。

参考文献:

- [1] Swathi A C, Chandran M. Facile fabrication of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ coated melamine foam for oil/water separation applications[J]. RSC Advances, 2024, 14 (49): 36132-36141.
- [2] 陈彰旭, 孟凡莉, 张丽丹, 等. 磁性 ZIF-8/石墨烯气凝胶制备及油水分离性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(4): 137-146.
- [3] 卢浩, 刘懿谦, 代品一, 等. 油水强化分离技术[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 4954-4962.
- [4] Yu J, Cao C, Pan Y. Advances of adsorption and filtration techniques in separating highly viscous crude oil/water mixtures[J]. Adv Mater Interfaces, 2021, 8 (16): 2100061.
- [5] Qin H, Zhou H, Guo W, *et al.* Reversal of wettability of carbon cloth by microwave-assisted modification technology for efficient oil-water separation application [J]. Surf Coat Technol, 2021, 419: 127260.
- [6] 蒋亮, 冯绍桐, 王宝, 等. 金属网基油水分离材料的制备与应用[J]. 塑料, 2024, 53(5): 98-102.
- [7] 张少波, 董延茂, 王紫玥, 等. 特殊润湿性膜在油水分离中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2023, 52(4): 8-13.
- [8] 刘云鹏, 杨清海, 石白茹, 等. 仿生超疏水材料在石油化工中的应用进展[J]. 油田化学, 2023, 40(2): 374-379.
- [9] Peng X, Xu T, Ma W, *et al.* A new way to construct multifunctional superhydrophobic coating and applications in anti-corrosion, self-cleaning, membrane distillation and water/oil separation [J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(5): 113782.

- [10] Wei Y B, Xie Z X, Qi H, *et al.* Superhydrophobic-superoleophilic SiC membranes with micro-nano hierarchical structures for high-efficient water-in-oil emulsion separation [J]. J Membr Sci, 2020, 601: 117842.
- [11] Jing L X, Zhang P Y, Chen Y M, *et al.* Preparation of superhydrophobic PDMS/DTMS-SiO₂@PLA membrane for oil-water separation with three-dimensional layered porous structure by simple spraying[J]. Colloids Surf A, 2024, 688: 133601.
- [12] Wang B, Feng S, Wang C, *et al.* Nanostructure-based oil-water separation: Mechanism and status [J]. Separations, 2023, 10(11): 569.
- [13] 刘帅卓, 张骞, 刘宁, 等. 三聚氰胺海绵的一步式协同超疏水改性及在油水分离中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(3): 521-529.
- [14] 梁格, 黄翔峰, 刘婉琪, 等. 超疏水三维多孔材料在乳化液油水分离中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(12): 6557-6572.
- [15] Khosravi M, Azizian S, Boukherroub R. Efficient oil/water separation by superhydrophobic Cu_xS coated on copper mesh[J]. Sep Purif Technol, 2019, 215: 573-581.
- [16] Mashael A M, Joel M M, Gennaro D, *et al.* Modification of polyethylene for oil-water separation in industrial wastewater treatment[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(5): 114067.
- [17] Du J, Zhang C, Pu H, *et al.* HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/superoleophilicity for durable oil/water separation[J]. Colloids Surf A, 2019, 573: 222-229.
- [18] Zhang X, Li K, Li X, *et al.* Facile preparation of durable superhydrophobic DTMS@HKUST-1 wood membrane for continuous oil-water separation in harsh conditions[J]. Surf Interfaces, 2024, 44: 103778.
- [19] He Z, Wu H, Shi Z, *et al.* Mussel-inspired durable superhydrophobic/superoleophilic MOF-PU sponge with high chemical stability, efficient oil/water separation and excellent anti-icing properties [J]. Colloids Surf A, 2022, 648: 129142.
- [20] Lai C, Liu Y, Yang Q, *et al.* Wrinkled microsphere-modified superhydrophobic PTFE fibrous substrate for high-flux oil-water emulsion separation[J]. Sep Purif Technol, 2025, 363: 132006.
- [21] He W, Liu Y, Huang Z, *et al.* Cubic MOF coated stainless steel mesh with underwater superoleophobicity for highly efficient oil/water separation[J].

- Mater Chem Phys, 2023, 297: 127346.
- [22] Zhu M, Liu Y, Chen M, *et al.* Metal mesh-based special wettability materials for oil-water separation: A review of the recent development[J]. J Petrol Sci Eng, 2021, 205: 108889.
- [23] Meng G, Yan J, Wu J, *et al.* Thiol-ene click chemistry construct superhydrophobic cotton fabric for high-efficiency water-in-oil emulsion separation [J]. Fibers Polym, 2020, 21(2): 245-251.
- [24] Huang Y, Jiao Y, Chen T, *et al.* Tuning the wettability of metal-organic frameworks via defect engineering for efficient oil/water separation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(30): 34413-34422.
- [25] Majdoub M, Essamlali Y, Amadine O, *et al.* Octadecylamine as chemical modifier for tuned hydrophobicity of surface modified cellulose: Toward organophilic cellulose nanocrystals [J]. Cellulose, 2021, 28(12): 7717-7734.
- [26] Zhang N, Zhang X, Gan C, *et al.* Heterostructural $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UiO}-66$ composite for highly efficient visible-light photocatalysts with long-term stability [J]. J Photochem Photobiol A, 2019, 376: 305-315.
- [27] Zhang C, Ou Y, Lei W X, *et al.* $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability [J]. Angew Chem, 2016, 128(9).

Preparation of a hydrophobic MOF coated stainless steel mesh and its oil-water separation performance

SHI Rongxue¹, LIU Kecheng¹, ZHANG Lijun¹,
SUN Mojie², ZU Wenxuan²

(1. State Grid Hebei Electric Power Research Institute, Shijiazhuang 050021, China;
2. College of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

Abstract: A simple method for preparing hydrophobic metal-organic frame (MOF) coated stainless steel mesh (SSM) for efficient oil-water separation was proposed in this paper. Firstly, a polydopamine (PDA) layer was formed on the surface of stainless steel mesh by dopamine self-polymerization. Then, the hydrophobic MOF (UiO-66) was grown on the PDA layer by one-step hydrothermal method, and the hydrophobic modification was carried out with hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS). Finally, the HDTMS/UiO-66@PDA/SSM superhydrophobic membrane was obtained. The membrane had a water contact angle of 150.7° , showing excellent hydrophobicity and self-cleaning properties. The oil-water separation experiments showed that the separation efficiency of the membrane was more than 98% and the oil flux was as high as $38\ 216.6\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. In addition, the membrane showed good stability in different pH environments, and the separation efficiency remained above 96% after 20 cycles of use. The results show that the hydrophobic membrane possesses the characteristics of high efficiency, stability and reusability, and has excellent application value in oil-water separation.

Key words: superhydrophobic membrane; separation of oil and water; metal-organic framework