

功能材料

绿色纤维素基水凝胶膜的制备及油水分离性能

曹妍¹, 高军凯¹, 夏孟胜¹, 徐彭涛¹, 韩志^{2*}, 陈妍^{1*}

(1. 浙江海洋大学 船舶与海运学院, 浙江 舟山 316022; 2. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212000)

摘要: 以杨木粉 (PF) 中提取的纤维素木浆 (PF-NA) 为基底, 通过冷冻盐析技术, 利用聚乙烯醇 (PVA) 将 LiCl 颗粒包裹在纤维素骨架上制备了纤维素基 (CLH) 水凝胶膜。采用 FTIR、SEM、XRD、XPS 对 CLH 水凝胶膜进行了表征, 对其机械、高温、耐酸碱和耐盐稳定性、自清洁和耐污性进行了测试。结果表明, CLH 水凝胶膜具有三维层状结构, PVA 的加入及冷冻盐析技术的利用提高了 CLH 水凝胶膜的力学性能。LiCl 作为吸水单元分布在纤维素骨架周围, 使 CLH 水凝胶膜具有超亲水性, 水下油接触角为 151°; 在重力作用下, CLH 水凝胶膜可以实现对油水混合物和水包油乳液的高效分离, 在高温 (60 °C)、强酸 (pH=3) 和强碱 (pH=13) 条件下具有稳定的分离效率 (≥99.8%); 在循环分离 12 次水包油乳液中, CLH 水凝胶膜保持稳定的分离性能; CLH 水凝胶膜对四氯乙烯油渍具有自清洁和耐污能力。

关键词: 纤维素水凝胶膜; 聚乙烯醇; 冷冻盐析; 废木材回收; 重力驱动; 油水分离; 功能材料
中图分类号: TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-0990-11



Preparation and oil-water separation performance of green cellulose-based hydrogel membrane

CAO Yan¹, GAO Junkai¹, XIA Mengsheng¹, XU Pengtao¹, HAN Zhi^{2*}, CHEN Yan^{1*}

(1. School of Naval Architecture and Maritime, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212000, Jiangsu, China)

Abstract: Cellulose-based (CLH) hydrogel membrane was prepared by encapsulating LiCl particles on the cellulose scaffold, which was cellulose pulp (PF-NA) extracted from poplar wood powder (PF), with polyvinyl alcohol (PVA) via freezing and salting out technique. The CLH hydrogel membrane obtained was then characterized by FTIR, SEM, XRD, and XPS, and evaluated for its mechanical performance, resistance in high-temperature, acid-base as well as salt, self-cleaning, and anti-fouling. The results indicated that CLH hydrogel membrane exhibited three-dimensional layered structures, while the addition of PVA and the utilization of freezing and salting out technique enhanced its mechanical performance. Hydrophilic LiCl, distributed around the cellulose scaffold, made the CLH hydrogel membrane super-hydrophilic with an underwater oil contact angle of 151°. Under the influence of gravity, the CLH hydrogel membrane effectively separated oil/water mixtures and oil-in-water emulsions, maintaining stable separation efficiency (≥99.8%) under harsh conditions of high-temperature (60 °C), strong acid (pH=3), and strong alkali (pH=13). Moreover, the CLH hydrogel membrane exhibited consistent separation performance over 12 cycles of engine oil-in-water emulsion separation and demonstrated self-cleaning and anti-fouling capabilities against tetrachloroethylene oil stains.

Key words: cellulose hydrogel membranes; PVA; freezing and salting out; waste wood recycling; gravity-driven; oil-water separation; functional materials

收稿日期: 2023-06-10; 定用日期: 2023-08-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230468

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51606168); 教指委高等学校能源动力类教学研究与实践项目 (NDJZW2021Z-45); 江苏大学高级人才科研启动基金项目 (21JDG048); 江苏大学高等教育教改研究课题 (2021JGZZ011)

作者简介: 曹妍 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: caoyan0503@163.com。联系人: 韩志 (1983—), 男, 教授, E-mail: hanzhi9999@163.com; 陈妍 (1981—), 女, 副教授, E-mail: chenyan@zjhou.edu.cn。

近年来,水凝胶的研究已成为科研领域的热门之一。水凝胶由水分子和亲水性聚合物网络聚集而成,已在农业、组织工程和油水分离等领域得到广泛应用^[1]。然而,水凝胶在实际应用中受到其机械性能差、稳定性不高和制备过程复杂性的限制^[2]。目前,各种用于油水分离的疏水性、亲水性纤维素基材料已经被开发出来。纤维素基水凝胶作为亲水性纤维素基材料,具有成本低、绿色环保和可降解等优点,同时在油水分离过程中可以有效抵抗油污的污染。LI等^[3]采用浸没法制备的纤维素水凝胶在水中具有优异的抗油性能,且在分离乳化油过程中表现出高膜通量。LIU等^[4]制备了一种新型Ag/AgCl纳米颗粒(NPs)杂化纤维素基水凝胶,将其作为涂层应用于油水分离,具有良好的自清洁性能和可循环使用性。因此,在油水分离领域开发一种具有良好弹性、稳定性和高亲水性的绿色纤维素基水凝胶膜具有重要意义。

冷冻盐析策略是通过调节溶剂性质来诱导水凝胶物理交联的方法。聚乙烯醇(PVA)是一种可溶于水的多羟基聚合物,可以通过物理或化学交联形成水凝胶。添加PVA并结合冷冻盐析策略可以有效改善水凝胶的机械性能^[5]。本文拟采用协同组装策略,将纤维素木浆、氯化锂(LiCl)和PVA结合在一起,使它们发挥协同作用。其中,纤维素主要从废弃的杨木粉中提取,用作水的传输框架;LiCl作为分布在纤维素框架周围的吸水单元,使水凝胶能够达到超亲水和高稳定性的目的^[6-7]。对制备的水凝胶进行结构表征和机械、化学稳定性、耐久性和循环使用稳定性考察,以期能高效分离油水混合物和水包油乳液,为油水分离提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

杨木粉(PF),山东临沂;PVA(1799型,醇解度98%~99%),NaClO₂(质量分数80%)、二水合柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇·2H₂O,质量分数99%,简称柠檬酸钠),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;NaOH、四氯乙烯、环己烷、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),AR,国药集团化学试剂有限公司;无水LiCl(质量分数99%),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;苏丹Ⅲ,AR,上海迈坤化工有限公司;亚甲基蓝(质量分数96%),AR,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;机油、橄榄油、葵花籽油、润滑油和大豆油,市售。

FEG 250型扫描电子显微镜(SEM),美国Quanta公司;EscaLab 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;Vector 22型傅里

叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;HNB-50NPC型万能拉力试验机,厦门森贝科技有限公司;Nano ZS 90纳米粒度及Zeta电位分析仪,英国Malvern仪器有限公司;JY-82型接触角测定仪,河北成都丁盛有限公司;JC-OIL-8型红外测油仪,中国青岛聚创仪器有限公司;Agilent 7850电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国Agilent公司。

1.2 方法

1.2.1 PVA-S水凝胶膜的制备

将5g PVA加入到95g蒸馏水中,并在95℃下以1500 r/min的转速搅拌30 min直到完全溶解,得到质量分数为5%的PVA溶液。然后,取10 mL上述溶液放在培养皿中,置于-50℃的冷冻干燥箱中冷冻4 h。最后,将得到的样品浸泡在含有5.8 g柠檬酸钠的10 mL蒸馏水中24 h,得到PVA-S水凝胶膜。

1.2.2 纤维素木浆的制备

将45 g PF加入到400 mL酸化(pH=4.5)的质量分数为5%的NaClO₂水溶液中在100℃下处理6 h去除木质素;再加入400 mL质量分数为5%的NaOH水溶液在95℃下处理2 h去除半纤维素;再次重复上述两个步骤,在每个步骤之后,将样品过滤并用蒸馏水洗涤3次。洗涤后得到的纤维素木浆标记为CP。最后,将CP放置在60℃的干燥箱中干燥12 h,得到干燥的纤维素木浆PF-NA。

1.2.3 PVA纤维素水凝胶膜的制备

将10 g PF-NA加入到10 mL质量分数为5%的PVA溶液中,并在室温下搅拌30 min,然后将10 mL的混合溶液放入培养皿中,在-50℃的冷冻干燥箱中冷冻4 h。最后,将获得的样品在室温下置于含有5.8 g柠檬酸钠的10 mL蒸馏水浸泡24 h,获得PVA-SC水凝胶膜。

1.2.4 纤维素基水凝胶膜的制备

纤维素基(C LH)水凝胶膜的制备流程示意图如图1所示。

首先,将40 g CP加入到80 g质量分数为5%的LiCl水溶液中,并在室温下搅拌30 min。随后,将上述混合物在60℃的干燥箱中干燥12 h,所得材料标记为PF-NALI;其次,将10 g PF-NALI加入到10 mL质量分数为5% PVA溶液中,并在室温下充分搅拌30 min;然后,将10 mL混合液放入培养皿中,在-50℃的冷冻干燥箱中冷冻4 h。最后,将获得的样品在室温下置于含有5.8 g柠檬酸钠的10 mL蒸馏水中持续浸泡24 h,获得CLH水凝胶膜。

1.3 表征与测试

1.3.1 结构表征

表征前,将PF-NA、PVA-S水凝胶膜和CLH水凝胶膜在-50℃的冷冻干燥箱中冷冻干燥24 h。

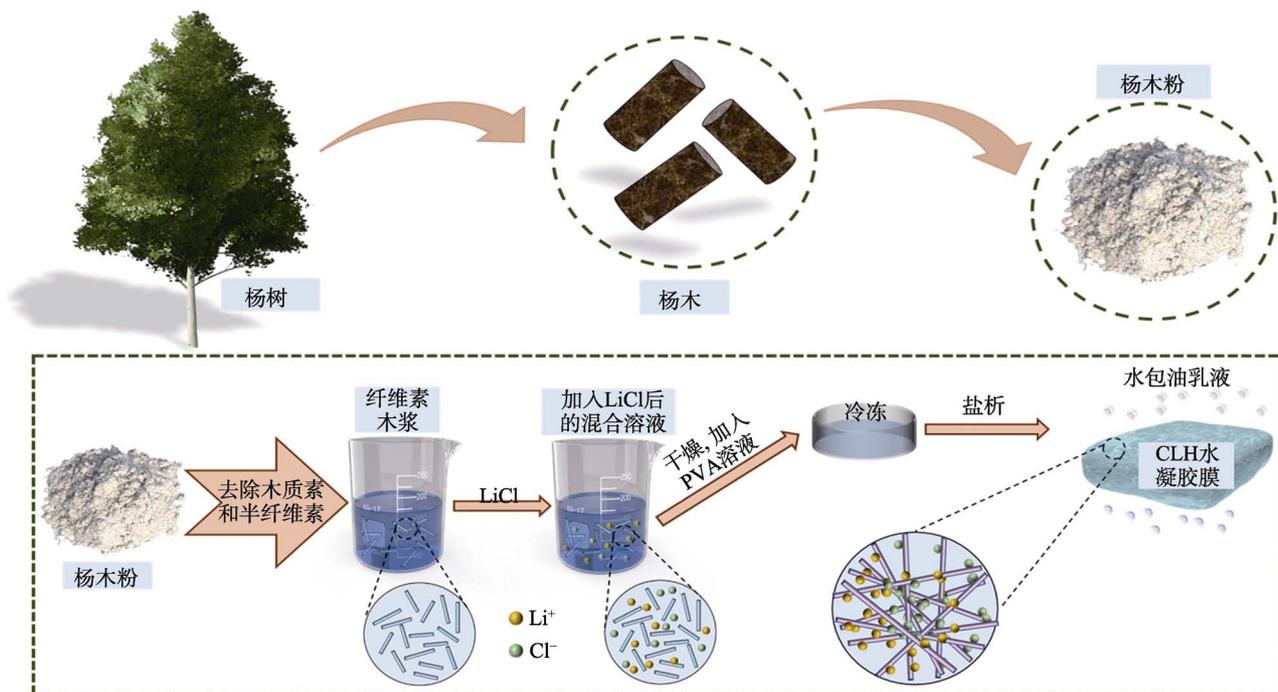


图 1 CLH 水凝胶膜的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of CLH hydrogel membrane

采用 SEM 观察膜的表面形貌。采用 FTIR 测定膜的表面特征官能团, 波数范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用 XPS 测定膜表面的化学成分。采用 XRD 测定膜的结晶度, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用接触角测定仪对膜在空气中与水的接触角 (WCA) 和水下与油的接触角 (OCA) 进行测试。采用万能拉力试验机对水凝胶膜的力学性能进行测试。采用红外测油仪测定分离后溶液的油含量, 分离后溶液中的油相通过四氯乙烯萃取。采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对分离前后的水包油乳液的粒径进行测试。采用电感耦合等离子体质谱仪对水包油乳液分离前后水体中的 Li^+ 浓度进行测试。

1.3.2 CLH 水凝胶膜的性能测试

溶胀度测试: 首先将水凝胶膜在室温下放置 48 h 后称其质量, 记为 M_1 , 然后将水凝胶膜置于蒸馏水中浸泡不同时间 (60、120、180、360、720、900、1440 min) 后再次分别称量水凝胶膜的质量, 记为 M_2 。溶胀度由公式 (1) 计算:

$$S/\% = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: S 是溶胀度, %; M_1 是水凝胶膜初始质量, g; M_2 是浸泡不同时间后水凝胶膜的质量, g。

油水分离性能测试: 采用油水分离装置对 CLH 水凝胶膜的油水分离性能进行测试。油水分离装置包括以下主要组件: 25 和 15 mL 溶剂过滤杯、100 mL 烧杯、不锈钢球形接口夹和一套实验支架。有效分离面积为 1 cm^2 。油水混合物制备: 将油 (葵

花籽油、环己烷、润滑油、大豆油和橄榄油) 与蒸馏水以体积比 1:1 混合制备不同类型油水混合物。水包油乳液制备: 将 0.3 g 油 (大豆油、机油、润滑油、橄榄油、环己烷和葵花籽油) 和 0.015 g 的 CTAB 与 150 mL 蒸馏水混合后, 在 2000 r/min 转速下搅拌 2 h 以上, 制备不同类型的水包油乳液^[8], 其中油相被苏丹 III 染成红色, 水相被亚甲基蓝 (MB) 染成蓝色。油水分离步骤: 将水凝胶膜放置在两个溶剂过滤杯之间, 并使用不锈钢球形接口夹将其固定在溶剂过滤杯之间。随后将油水混合物或水包油乳液倒入位于油水分离装置上方的 25 mL 溶剂过滤杯中, 水会透过水凝胶膜流经油水分离装置下方的 15 mL 溶剂过滤杯流入到底部的烧杯中。每次过滤时间为 6 min。在重力作用下, 分离效率和膜通量分别由公式 (2) 和公式 (3) 计算:

$$R/\% = \left(1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (3)$$

式中: R 是分离效率, %; c_p 是滤液中油的质量浓度, mg/L; c_f 是进料中油的质量浓度, mg/L; J 是膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 是过滤溶液的体积, L; A 是有效分离面积, m^2 ; Δt 是分离时间, h。

耐高温性能测试: 通过使用 CLH 水凝胶膜分离不同温度 (10、20、40、60 和 80 $^\circ\text{C}$) 的水包油乳液来评估其耐高温性。

耐酸碱性能测试: 主要用两种方法来测试 CLH 水

凝胶膜的耐酸碱性能。第1种是通过分离不同pH下的水包油乳液来测试水凝胶膜的分离性能;第2种是将CLH水凝胶膜浸泡在不同pH溶液(通过向蒸馏水中滴加HCl溶液或NaOH溶液来调节)中来观察其状态变化。

自清洁性能测试:将CLH水凝胶膜浸入油中,然后用蒸馏水清洗,以测试其自清洁性能。

抗油污性能测试:使用注射器将油喷射到CLH水凝胶膜的表面,然后观察和拍摄CLH水凝胶膜的表面变化来测试抗油污性能。

耐盐性测试:将CLH水凝胶膜在室温下置于质量分数为3.5%的NaCl水溶液中不同时间(0、6、12、24和48h);然后,用蒸馏水洗涤CLH水凝胶膜;最后测试其膜通量和分离效率,以评估其耐盐性。

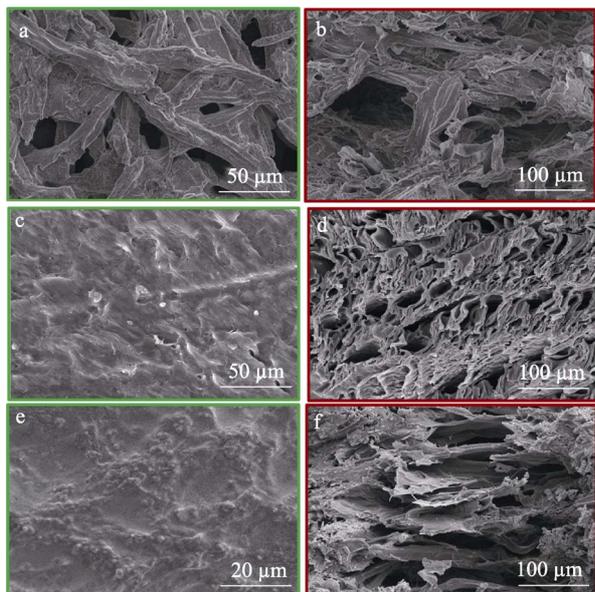
循环使用稳定性测试:使用CLH水凝胶膜重复分离水包机油乳液12次,每次分离6min。在每次分离后通过过滤蒸馏水3min来清洗CLH水凝胶膜,评价CLH水凝胶膜循环使用稳定性。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌和表面特性

2.1.1 SEM分析

图2为PF-NA、PVA-S水凝胶膜和CLH水凝胶膜的SEM图。



a、b—PF-NA; c、d—PVA-S; e、f—CLH

图2 PF-NA、PVA-S水凝胶膜和CLH水凝胶膜的表面SEM图(a、c、e)和截面SEM图(b、d、f)

Fig. 2 Surface SEM images (a, c, e) and section SEM images (b, d, f) of PF-NA, PVA-S and CLH hydrogel membranes

如图2a、b所示,从PF中提取的PF-NA表面

和横截面上显示出松散且不规则的多孔结构,使其不能分离被表面活性剂稳定的水包油乳液^[9]。如图2c、d所示,PVA-S水凝胶膜的表面光滑,横截面显示出规则的三维多孔结构,体现出柠檬酸钠盐析的作用。如图2e、f所示,添加PVA进行冷冻盐析使得CLH水凝胶膜的表面光滑,横截面呈现三维层状结构。分层结构可以有效克服传统水凝胶不可压缩的缺点,同时也是CLH水凝胶膜可能实现油水分离的关键因素。

2.1.2 FTIR分析

图3为PF、PF-NA、PF-NALI和CLH水凝胶膜的FTIR谱图。原始PF谱图中,3340 cm⁻¹处为—OH的伸缩振动吸收峰^[10],CLH水凝胶膜在3340 cm⁻¹处为宽峰,这是因为缩合相中—OH受分子间氢键作用,在3550~3230 cm⁻¹间产生缔合峰^[11]。PF谱图中2910 cm⁻¹处吸收峰归属于C—H的伸缩振动,而1039 cm⁻¹处吸收峰是由纤维素中的C—O—C伸缩振动引起的^[12]。在PF-NALI样品中,可以观察到1643 cm⁻¹处的吸收峰,这归因于C=O的伸缩振动^[13]。与PF-NALI相比,CLH水凝胶膜在1643 cm⁻¹处无吸收峰,这是因为添加了PVA进行冷冻盐析造成的。

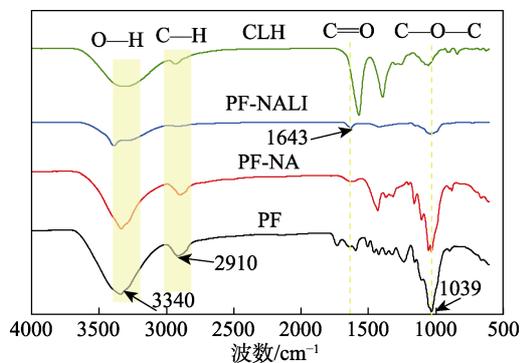


图3 PF、PF-NA、PF-NALI和CLH水凝胶膜的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PF, PF-NA, PF-NALI and CLH hydrogel membrane

2.1.3 XRD分析

图4为PF、PF-NA、PF-NALI和CLH水凝胶的XRD谱图。

如图4所示,PF在 $2\theta=24.73^\circ$ 和 39.15° 处的两个宽衍射峰是由木粉中非晶态成分引起的,这些成分没有周期性的晶体排列,因此在XRD谱图中呈现出宽峰的形式^[14]。PF-NA在 $2\theta=16.00^\circ$ 和 22.00° 处出现两个衍射峰,分别对应于纤维素的(101)和(002)晶面^[11]。而PF-NALI在 $2\theta=36.19^\circ$ 、 52.11° 和 65.09° 处的3个峰是由于添加了LiCl而产生的^[15],分别对应(110)、(200)和(211)晶面。

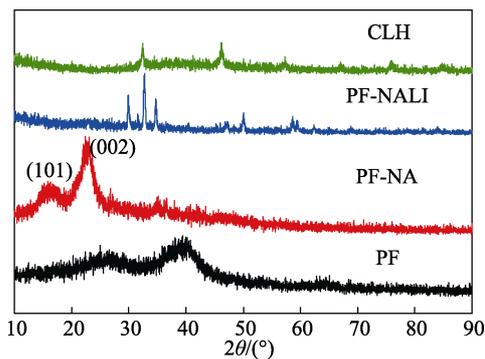


图 4 PF、PF-NA、PF-NALI 和 CLH 水凝胶膜的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of PF, PF-NA, PF-NALI and CLH hydrogel membrane

CLH 水凝胶膜在 $2\theta=32.43^\circ$ 和 46.18° 处出现了两个新的衍射峰, 其中 $2\theta=32.43^\circ$ 处的衍射峰是和 LiCl 有关的峰。而 $2\theta=46.18^\circ$ 处出现的衍射峰是因为添加 PVA 用于冷冻盐析改变了 PF-NALI 的特定结构造成的^[16]。

2.1.4 XPS 分析

图 5 为 PF、PF-NA、PF-NALI 和 CLH 水凝胶膜的 XPS 谱图。如图 5 所示, PF、PF-NA、PF-NALI 和 CLH 水凝胶膜的能谱中均出现了 O 1s 和 C 1s 的峰。Li 1s 的峰只出现在 PF-NALI 和 CLH 水凝胶膜的能谱中。

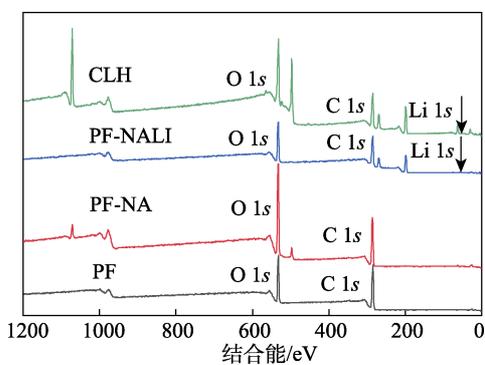


图 5 PF、PF-NA、PF-NALI 和 CLH 水凝胶膜的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of PF, PF-NA, PF-NALI and CLH hydrogel membrane

PF-NALI 的 C 1s 光谱峰拟合结果如图 6a 所示。结合能 284.68 和 286.38 eV 处出现的两个峰分别对应于 C—C 和 C—O 键^[17]。CLH 水凝胶膜的 C 1s 光谱峰拟合结果如图 6b 所示。在结合能 284.93、286.33 和 288.33 eV 处出现的峰分别对应于 C—C、C—O 和 C=O 键^[18], 这说明 CLH 水凝胶膜被成功合成。

2.1.5 表面润湿性分析

表面润湿性在油水分离效果中起着至关重要的作用。如图 7 所示, 干燥的 PVA-SC 水凝胶膜和 CLH 水凝胶膜表面在空气中表现出吸水行为, 同时在水下表现出疏油性, 但是水下疏油角度有所差异。

当水滴被滴在干燥的 PVA-SC 水凝胶膜和 CLH 水凝胶膜表面后 0.4 s 内 (图 7a、b), 水滴均可以被完全吸收, 这归因于两种水凝胶膜表面存在亲水基团。

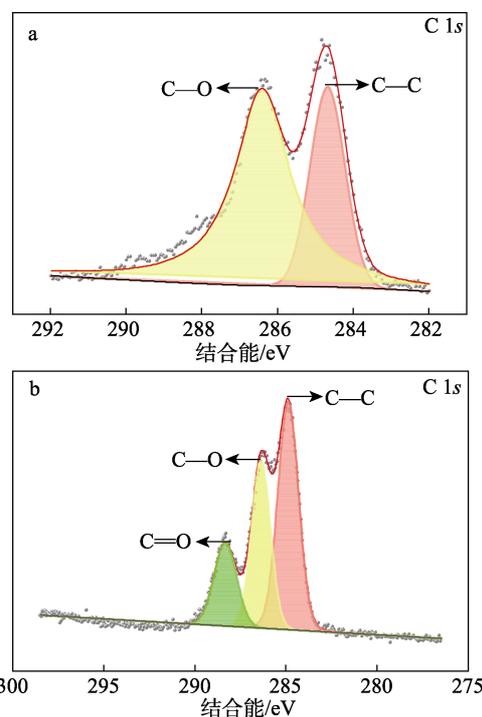
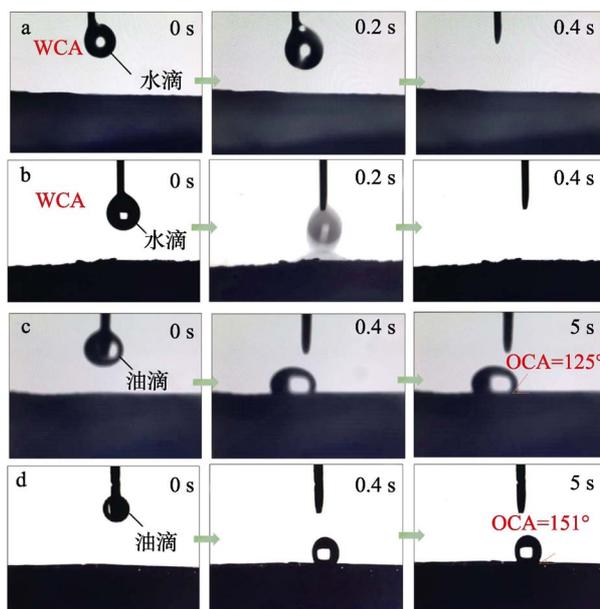


图 6 PF-NALI (a)、CLH 水凝胶膜 (b) 中 C 1s 的高分辨率 XPS 谱图
Fig. 6 High resolution XPS spectra of C 1s in PF-NALI (a) and CLH (b) hydrogel membrane



a、c—PVA-SC 水凝胶膜; b、d—CLH 水凝胶膜
图 7 PVA-SC 水凝胶膜和 CHL 水凝胶膜在空气中的水接触角 (a、b) 和水下油接触角 (c、d) 和水下油接触角 (c、d) of PVA-SC and CLH hydrogel membranes

此外, 滴加四氯乙烯在水下测量两种水凝胶膜

表面的水下疏油角。如图 7c 所示, PVA-SC 水凝胶膜的水下疏油角为 125° , 表现出水下疏油性能, 但是未达到水下超疏油。而 CLH 水凝胶膜表现出高达 151° 的水下疏油角 (图 7d), 表明其在水下具有优异的超疏油性能^[19-20]。造成这种差异的原因是, CLH 水凝胶膜是以亲水性聚合物 (PF-NA、PVA) 作为材料制备的, 同时 LiCl 作为吸水单元发挥作用, 使得 CLH 水凝胶膜对水具有超强亲和力, 在水下快速形成了一个水屏蔽层, 阻碍了油滴的靠近。

2.1.6 溶胀性能分析

CLH 水凝胶膜在蒸馏水中浸泡的溶胀性能如图 8a 所示 (为保证溶胀性能的完整呈现, 横坐标未均匀分割, 下同)。在 0~60 min 内, CLH 水凝胶的溶胀度迅速增加到 47.6%, 在 60~360 min 内, CLH 水凝胶的溶胀度持续增长至 56.5%, 而在 360 min 后, 溶胀度趋于稳定。CLH 水凝胶膜在蒸馏水中浸泡不同时间后的水包机油乳液分离性能如图 8b 所示。在溶胀度持续增长的同时, CLH 水凝胶膜通量大体呈现增长, 分离效率均在 99.9% 以上, 待溶胀度稳定后, 分离性能也趋于稳定。

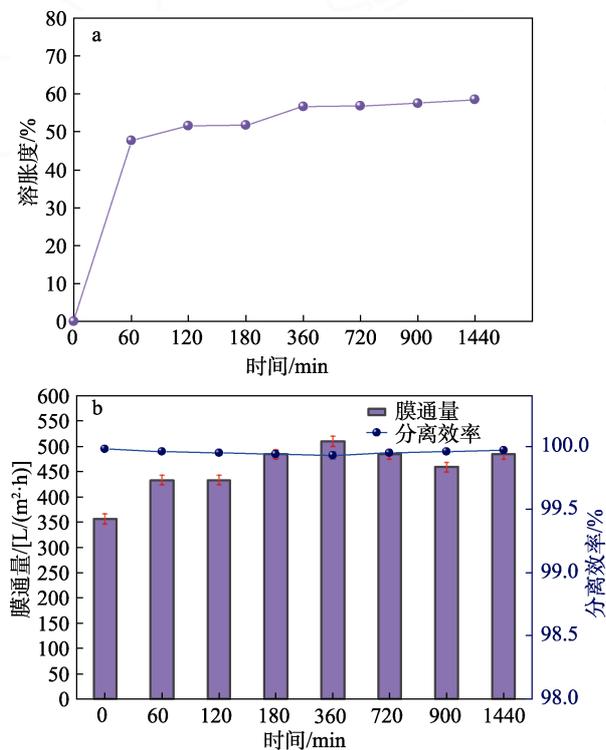


图 8 CLH 水凝胶膜在水中浸泡不同时间的溶胀度 (a) 及其分离水包机油乳液在不同时间的膜通量和分离效率 (b)

Fig. 8 Swelling degree of CLH hydrogel membrane immersed in water for different time (a) and flux and separation efficiency of CLH hydrogel membrane for engine oil-in-water emulsion at different time (b)

2.2 CLH 水凝胶膜油水分离性能研究

2.2.1 油水混合物分离

为了验证 CLH 水凝胶膜在油水分离领域的可行性, 在重力驱动条件下使用 CLH 水凝胶膜对不同油类的水混合物进行了分离实验, 结果见图 9。

如图 9a 所示, 以分离 V(环己烷): V(水)=1:1 为例, 将 CLH 水凝胶膜放置在两个溶剂过滤杯之间, 并使用不锈钢球形接口夹固定。将环己烷/水混合液倾入膜上层的溶剂过滤杯, 在重力的作用下, CLH 水凝胶膜可以将水过滤到烧杯中, 将环己烷留在装置的上部。

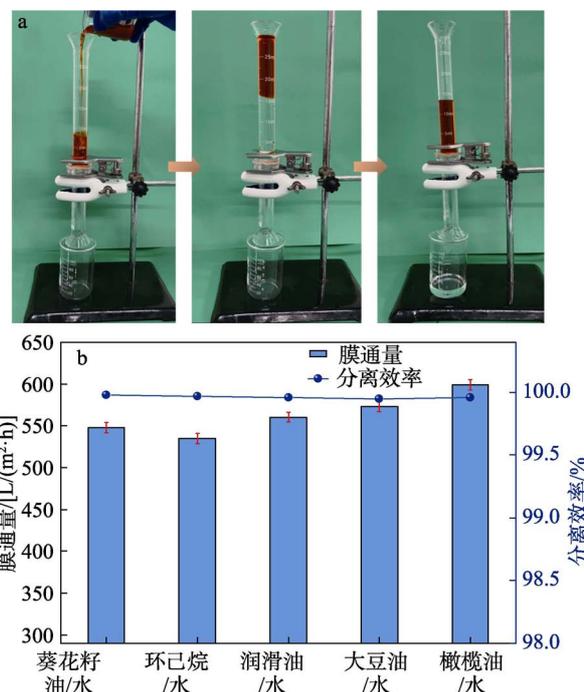


图 9 CLH 水凝胶膜分离油水混合物过程照片 (a); CLH 水凝胶膜分离不同油水混合物的膜通量和分离效率 (b)

Fig. 9 Photos of separation process of oil-water mixture by CLH hydrogel membrane (a); Flux and separation efficiency of CLH hydrogel membrane for different oil-water mixtures (b)

如图 9b 所示, CLH 水凝胶膜对 5 种不同油水混合物进行了分离测试, 最大膜通量 (橄榄油/水) 可以达到 $(598 \pm 6) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 分离效率稳定在 99.9% 以上。可见, CLH 水凝胶膜对油水混合物表现出优异的分性能, 主要原因是添加的吸水单元 LiCl 提高了水凝胶的吸水能力。

2.2.2 水包油乳液分离

CLH 水凝胶膜分离水包机油乳液的实物图如图 10a 所示。将水包机油乳液倒入位于上面的溶剂滤杯中进行重力分离。

从图 10a 可见, 水被过滤到底部烧杯中, 而油

滴则被 CLH 水凝胶膜截留并留在顶部溶剂滤杯中。使用生物显微镜观察到的分离前后水包机油乳液微观形态如图 10b 所示。

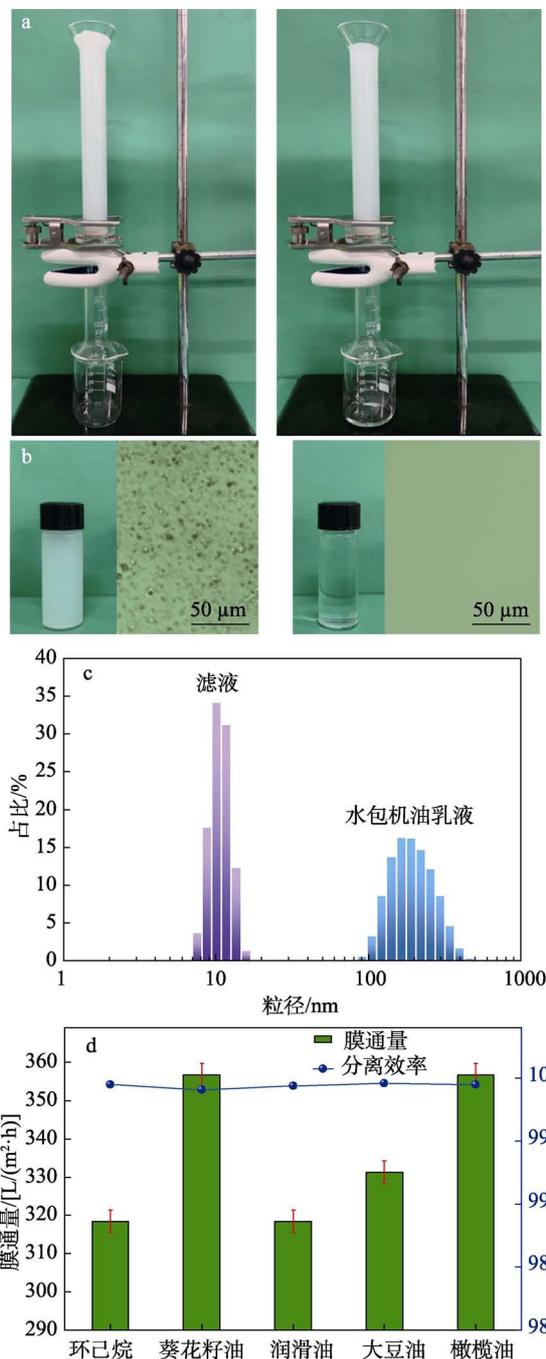


图 10 分离水包机油乳液过程 (a) 及分离前 (左) 后 (右) 乳液 (b) 的照片; 分离前后水包机油乳液的进料和滤液液滴尺寸分布 (c); CLH 水凝胶膜分离不同类型水包油乳液的膜通量和分离效率 (d)

Fig. 10 Photos of process of separating engine oil-in-water emulsion (a) and emulsion before (left) and after (right) separation (b); Droplet size distribution of feed emulsion and filtrate of engine oil-in-water emulsion (c); Flux and separation efficiency of CLH hydrogel membrane for different types of oil-in-water emulsions (d)

水包机油乳液中含有大量油滴, 而滤液中只能观察到水相, 没有可见的油滴^[21], 可知, CLH 水凝胶膜可以成功分离水包机油乳液。使用 DLS 测量了分离前后水包油乳液的液滴尺寸, 尺寸分布如图 10c 所示。在分离之前, 液滴尺寸分布在 91~459 nm 的范围内, 而在分离后, 液滴尺寸主要分布在 7~15 nm 之间。液滴尺寸变化的原因是, 在水包油乳液通过水凝胶时, 较大的油滴受到阻碍, 被水凝胶拦截, 所以滤液中只残留少部分尺寸较小的油滴。

液滴尺寸的变化可以证明, CLH 水凝胶膜具有优异的分性能^[22]。CLH 水凝胶膜用于分离 5 种不同的水包油乳液 (图 10d), 其膜通量在 (318±3)~(356±3) L/(m²·h) 之间, 分离效率均大于 99.9%, 可见, CLH 水凝胶膜对水包油乳液的分性能具有普适性。

2.3 自清洁性能和抗油污性能

膜的自清洁性能和抗油污性能对于处理实际废水处理非常重要。

CLH 水凝胶膜表面对油 (环己烷) 的附着性如图 11a 所示。使用苏丹 III 将环己烷染为红色, 然后将 CLH 水凝胶膜浸泡在环己烷后, 可通过将其浸泡在蒸馏水中将附着在 CLH 水凝胶膜表面的环己烷轻松清洗掉, 不会在其表面留下任何油渍。这种现象的产生是由于 CLH 水凝胶膜表面形成了水合层, 水合层作为一个屏障, 阻止了油滴接近 CLH 水凝胶膜的表面^[23], 水的浸泡就可以使油滴更加远离水凝胶表面而被冲洗掉, 从而达到自清洁的效果。

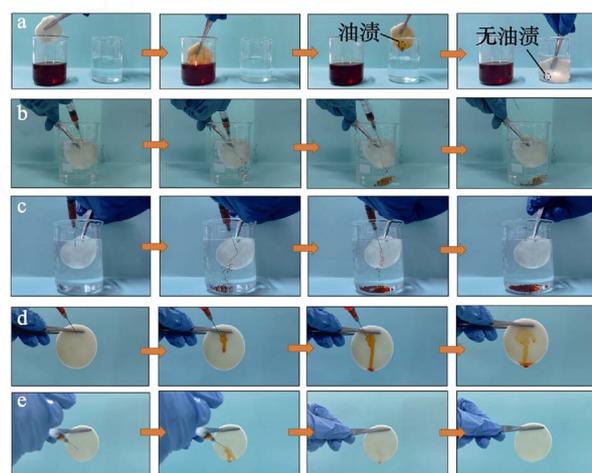


图 11 CLH 水凝胶膜表面对油 (环己烷) 的低附着性 (a); PVA-SC 水凝胶膜在水中 (b)、空气中 (d) 对四氯乙烯的耐油性; CLH 水凝胶膜在水中 (c)、空气中 (e) 对四氯乙烯的耐油性

Fig. 11 Low adhesion of oil (cyclohexane) to CLH hydrogel membrane surface (a); Oil resistance of PVA-SC hydrogel membrane to tetrachloroethylene in water (b) and in air (d); Oil resistance of CLH hydrogel membrane to tetrachloroethylene in water (c) and in air (e)

为了进一步测试 CLH 水凝胶膜的抗油污性能, 将 PVA-SC 水凝胶膜和 CLH 水凝胶膜分别在水下和空气中进行对比测试, 结果见图 11b~d。如图 11b 所示, 使用注射器抽取苏丹 III 染色的四氯乙烯, 喷洒在浸泡于水中的 PVA-SC 表面, PVA-SC 水凝胶膜表面有少量四氯乙烯残留。而在图 11c 中, 同样操作下, CLH 水凝胶膜的表面可以保持不被四氯乙烯污染; 在空气中, 被喷洒在 PVA-SC 水凝胶膜表面的四氯乙烯部分滑落 (图 11d), 而被喷洒在 CLH 水凝胶膜表面的四氯乙烯几乎全部滑落 (图 11e)。上述现象表明, CLH 水凝胶膜比 PVA-SC 水凝胶膜具有更好的抗油污能力, 可见, LiCl 的加入提高了 CLH 水凝胶膜的抗污染性能, 使其在实际油水分离应用中不容易受到油的污染而降低分离性能。

2.4 力学性能分析

PF-NA、PVA-S 水凝胶膜和 CLH 水凝胶膜的力学性能如图 12 所示。PF-NA 在弯曲操作后损坏 (图 12a), 说明 PF-NA 本身的机械性能较差; PVA-S 水凝胶膜在弯曲后不会损坏和破裂 (图 12b), 说明冷冻盐析策略可以提高 PVA 水凝胶膜的机械强度, 这也是 CLH 水凝胶膜在折叠和卷曲操作后也能保持其结构完整性 (图 12c) 的原因。

PVA-S 水凝胶膜和 CLH 水凝胶膜的压缩应力-应变测试结果如图 12d 所示。对于 PVA-S 水凝胶膜, 当压缩应变达到 30% 时, 压缩应力为 256 kPa, CLH 水凝胶膜达到同样的压缩应变时, 其压缩应力为 163 kPa。PVA-S 水凝胶膜和 CLH 水凝胶膜的拉伸应力-应变测试结果如图 12e 所示。PVA-S 水凝胶膜的抗拉伸强度可达 1005 kPa, 而 CLH 水凝胶膜只有 401 kPa。上述实验表明, PVA-S 水凝胶膜的拉伸和压缩性能比 CLH 水凝胶膜优异。产生这种现象的原因是, CLH 水凝胶膜是以纤维素木浆为原材料并且加入了 LiCl 制备的, 纤维素木浆结构比较松散, 会降低水凝胶的机械性能, LiCl 对水凝胶的结构和性能也产生影响。但是, 水凝胶膜较强的机械性能通常伴随着比较致密的孔结构, 这会导致水凝胶膜无法达到较佳的油水分离效果。PVA-S 水凝胶膜优异的机械性能可以帮助加入 PVA 的 CLH 水凝胶膜通过冷冻盐析提高机械性能^[24], 使其在油水分离等实际应用中具有高可用性和机械稳定性。

2.5 化学稳定性分析

为了评估 CLH 水凝胶膜的化学稳定性, 对水包机油乳液和分离后的滤液中 Li^+ 质量浓度进行了测试, 结果如图 13a 所示。可以看出, 水包机油乳液的锂离子质量浓度为 (0.856 ± 0.03) mg/L, 分离后的滤液中锂离子质量浓度为 (0.934 ± 0.04) mg/L。在误差允许的范围内, 分离后的水包机油乳液中的 Li^+

质量浓度略高于分离前。

结果表明, 只有极少量的锂离子脱落到水体中, 这是由于 PVA 的包覆作用使得大部分 Li^+ 被包裹在水凝胶中。

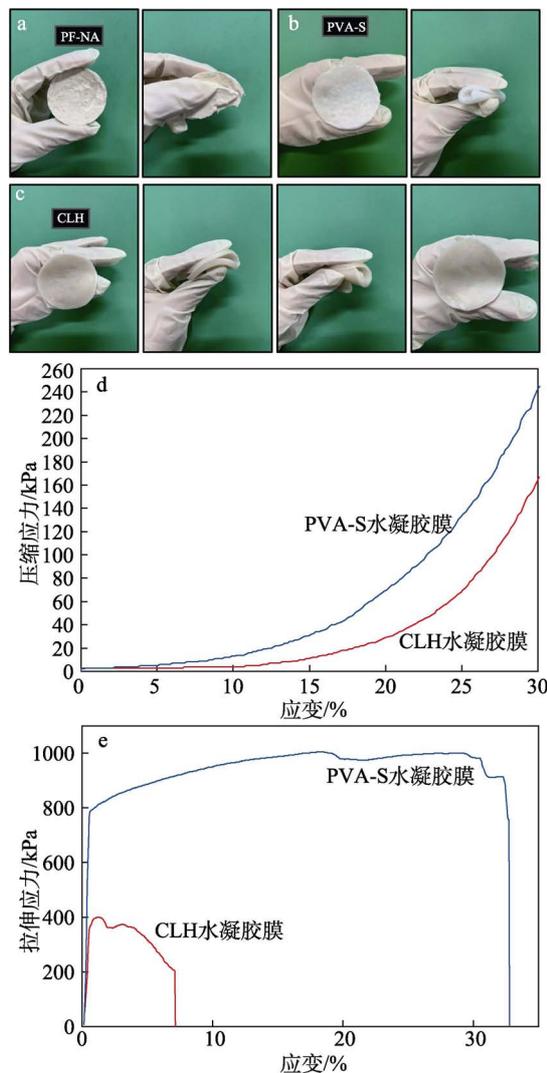
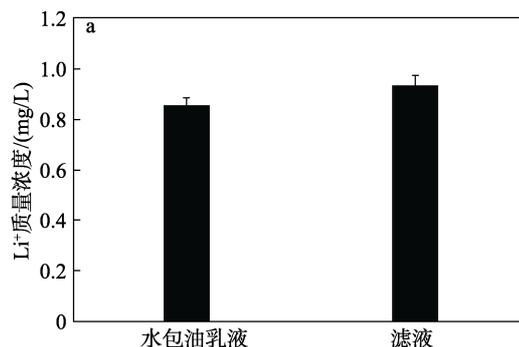


图 12 PF-NA (a)、PVA-S (b) 和 CLH (c) 水凝胶膜在外力作用下的照片; PVA-S 和 CLH 水凝胶膜的压缩应力-应变 (d)、拉伸应力-应变 (e) 曲线

Fig. 12 Photographs of PF-NA (a), PVA-S (b), and CLH hydrogel membranes (c) under large deformation; Compressive stress-strain curves (d) and tensile stress-strain curves (e) of PVA-S and CLH hydrogel membranes



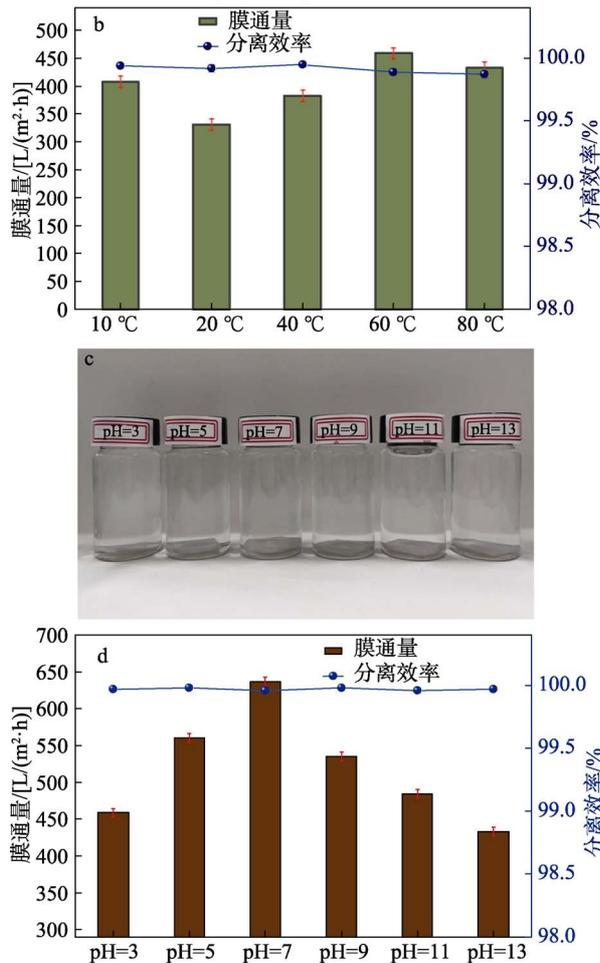


图 13 分离前水包机油乳液和分离后滤液中的 Li^+ 质量浓度 (a); CLH 水凝胶膜分离不同温度的水包机油乳液的膜通量和分离效率 (b); CLH 水凝胶膜浸泡在不同 pH 溶液中 7 d 后的照片 (c); CLH 水凝胶膜分离不同 pH 的环己烷/水混合物的通量和分离效率 (d)

Fig. 13 Mass concentration of Li^+ in oil-in-water emulsion before separation and filtrate after separation (a); Flux and separation efficiency of CLH hydrogel membrane for engine oil-in-water emulsion at different temperatures (b); Photos of CLH hydrogel membrane immersed in solutions with different pH after 7 d (c); Flux and separation efficiency of CLH hydrogel membrane for cyclohexane-water mixtures at different pH (d)

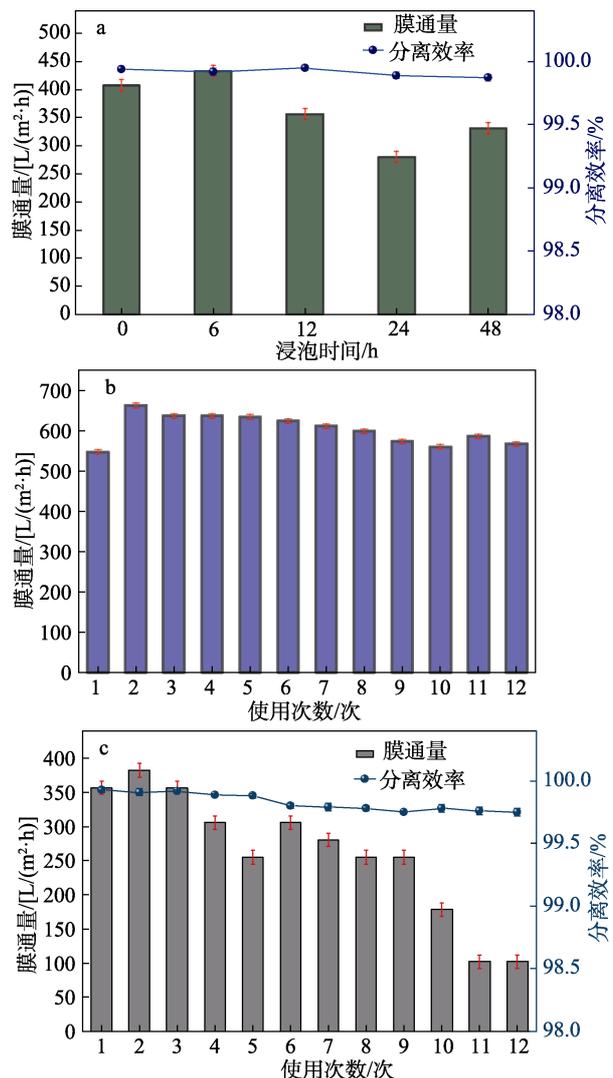
为了进一步测试水凝胶的温度稳定性, 使用 CLH 水凝胶膜分离不同温度 (10、20、40、60 和 80 °C) 的水包机油乳液, 然后通过测量其膜通量和分离效率来评估 CLH 水凝胶膜的性能, 结果如图 13b 所示。可以看出, CLH 水凝胶膜在高温 (60 °C) 下可以成功分离水包机油乳液, 分离效率 $\geq 99.8\%$ 。

此外, 将 CLH 水凝胶膜在 pH 为 3、5、7、9、11 和 13 的溶液中浸泡 7 d, 观察其状态变化^[25], 结果如图 13c 所示。可以看出, CLH 水凝胶膜在酸、碱溶液中可以保持形态稳定。

用 CLH 水凝胶膜来分离不同 pH 的环己烷/水混合物测试其分离性能, 结果见图 13d。结果显示, 环己烷/水混合物的不同 pH 对 CLH 水凝胶膜的分离效率没有影响, 其分离效率均 $\geq 99.9\%$; 但对膜通量的影响呈现以 pH=7 为分界, 酸性或碱性越强, 膜通量越低的趋势。产生这种现象的主要原因是, 在酸性和碱性的条件下, 水凝胶膜的溶胀度变小, 水的渗透较慢。而在中性条件下, 水凝胶膜的溶胀度最大, 水可以快速通过, 以致于 CLH 水凝胶膜在 pH=7 的环境下显示出最高的膜通量^[26]。

2.6 耐盐性和循环使用稳定性

图 14a 为 CLH 水凝胶膜耐盐性测试结果。CLH 水凝胶膜的分离效率并未因在 NaCl 水溶液中浸泡而发生变化, 始终高于 99.9%; 但膜通量呈现波动趋势: 在浸泡 6 h 时, 膜通量从未浸泡时的 (407±6) L/(m²·h) 提高到 (433±4) L/(m²·h), 但随着浸泡时间的延长, 膜通量持续降低为 12 h 的 (356±6) L/(m²·h)、24 h 的 (280±5) L/(m²·h), 然后在 48 h 小幅回升至 (331±3) L/(m²·h)。



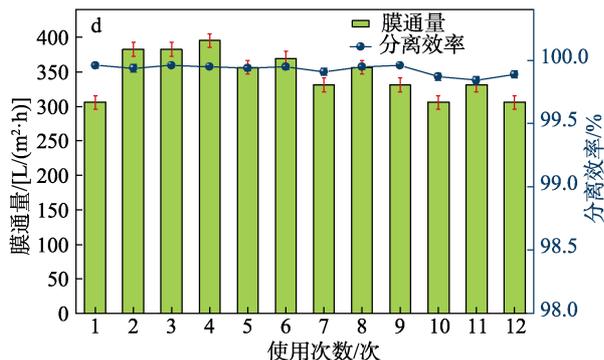


图 14 CLH 水凝胶膜在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的分离性能 (a) 和对纯水的循环分离性能 (b); PVA-SC (c) 及 CLH (d) 水凝胶膜对水包机油乳液的循环分离性能

Fig. 14 Separation performance of CLH hydrogel membrane immersed in mass fraction of 3.5% NaCl solution for different time (a) and cyclic separation of pure water by CLH hydrogel membrane (b); Cyclic separation for engine oil-in-water emulsion by PVA-SC (c) and CLH (d) hydrogel membranes

这是因为随着时间的推移, 盐溶液中的盐浓度可能会在膜两侧达到平衡。这种盐浓度的平衡可能会导致膜通量稳定或略微回升。

图 14b 是 CLH 水凝胶膜在 12 次水过滤循环的膜通量图。由图可见, 其过滤通量没有显著降低的趋势, 最低膜通量出现在第 1 次水过滤实验, 为 (547 ± 6) L/(m²·h), 最大膜通量出现在第 2 次水过滤实验, 达到 (662 ± 6) L/(m²·h), 此后随着水过滤次数的增加, 膜通量逐渐降低, 但始终高于第 1 次的 (547 ± 6) L/(m²·h)。这是因为, 在初始阶段, 水在通过 CLH 水凝胶膜时遇到的阻力较大。原因是 CLH 水凝胶膜的孔隙结构需要时间来逐渐扩张, 以容纳更多的水。这种初期阻力会导致 CLH 水凝胶膜的膜通量较低。

对使用 PVA-SC 水凝胶膜 (图 14c) 与 CLH 水凝胶膜 (图 14d) 同时过滤水包机油乳液进行对比。由对比可见, 与 PVA-SC 水凝胶膜相比, CLH 水凝胶膜表现出更优异的油水分离性能。PVA-SC 水凝胶膜在经历了两次循环之后膜通量和分离效率就明显下降, 直至分离通量小于 200 L/(m²·h), 分离效率低于 99.8%。而 CLH 水凝胶膜分离水包机油乳液的 12 次循环中, 膜通量始终保持在 300~400 L/(m²·h), 分离效率保持在 99.8% 以上。这是因为, CLH 水凝胶膜表面具有的亲水官能团赋予了其优异的亲水性, 同时, LiCl 和纤维素在 CLH 水凝胶膜内的协同作用也提高了其分离性能。

3 结论

以杨木粉作为原材料, 制备用于油水分离的

CLH 水凝胶膜, 通过添加 LiCl 作为吸水单元分布在纤维素骨架周围, 使 CLH 水凝胶膜能够具有超亲水性; 通过加入 PVA 以及利用冷冻盐析技术, 提高了 CLH 水凝胶膜的力学性能。制备的 CLH 水凝胶膜具有三维层状结构, 水下油接触角为 151°, 在耐高温 (60 °C)、耐强酸 (pH=3) 强碱 (pH=13)、耐盐等方面, 都表现出稳定的分离效率 ($\geq 99.8\%$), 同时, CLH 水凝胶膜具有自清洁和耐污性, 在 12 次的水包机油乳液分离测试中, 表现出稳定的分离性能。本文为废弃木材的回收利用和油水分离提供了新的思路。

参考文献:

- [1] SU M J, LIU Y, LI S H, *et al.* A rubber-like, underwater superoleophobic hydrogel for efficient oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 364-372.
- [2] FANG W, SONG T, WANG L S, *et al.* Influence of formic acid esterified cellulose nanofibrils on compressive strength, resilience and thermal stability of polyvinyl alcohol-xylan hydrogel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 308: 120663.
- [3] LI Z Q, WANG M L, LI Y, *et al.* Effect of cellulose nanocrystals on bacterial cellulose hydrogel for oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 301: 122349.
- [4] LIU H Y, SHANG J J, WANG Y F, *et al.* Ag/AgCl nanoparticles reinforced cellulose-based hydrogel coated cotton fabric with self-healing and photo-induced self-cleaning properties for durable oil/water separation[J]. *Polymer*, 2022, 255: 125146.
- [5] HUA M T, WU S W, MA Y F, *et al.* Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out[J]. *Nature*, 2021, 7847: 594-599.
- [6] GE W J, CAO S, YANG Y, *et al.* Nanocellulose/LiCl systems enable conductive and stretchable electrolyte hydrogels with tolerance to dehydration and extreme cold conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127306.
- [7] WANG C, LIU Y, QU X C, *et al.* Ultra-stretchable and fast self-healing ionic hydrogel in cryogenic environments for artificial nerve fiber[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2105416.
- [8] CHEN W W (陈微微), CHEN Y (陈妍), XIA M S (夏孟胜), *et al.* Preparation and oil-water separation performance of superhydrophilic natural polyphenol modified membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 829-837.
- [9] GAO J K, XIA M S, CAO Y, *et al.* Regulable preparation of silk fibroin composite cryogel by dual-directional crosslink for achieving self-cleaning, superelasticity and multifunctional water purification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 453: 131383.
- [10] GAO J K, WANG J Q, XU Q Y, *et al.* Regenerated cellulose strongly adhered by a supramolecular adhesive onto the PVDF membrane for a highly efficient oil/water separation[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 5633-5646.
- [11] CHENG L, FENG J C. Form-stable phase change materials based on delignified wood flour for thermal management of buildings[J]. *Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129: 105690.
- [12] YANG W J, HAN Y M, ZHANG W, *et al.* High-strength and low-cost biobased polyurethane foam composites enhanced by poplar wood powder liquefaction[J]. *Polymers*, 2021, 13: 2999.
- [13] MA Z, HAN Y, XING X Y, *et al.* Highly efficient oil-water separation of superhydrophobic cellulose II aerogel based on dissolution and regeneration of cotton in lithium bromide system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367: 120543.
- [14] NEWMEN R H. Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a mechanism for hornification of bleached Kraft pulp[J]. *Cellulose*, 2004, 11: 45-52.
- [15] CALABRESE L, PALAMARA D, PIPEROPOULOS E, *et al.* Deviceful LiCl salt hydrate confinement into a macroporous silicone

- foam for low-temperature heat storage application[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7(3): 100463.
- [16] CHEN Y, LIU H, XIA M S, *et al.* Green multifunctional PVA composite hydrogel-membrane for the efficient purification of emulsified oil wastewater containing Pb^{2+} ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 856: 159271.
- [17] CARBONE M E, CIRIELLO R, GRANAFEI S, *et al.* Electrosynthesis of conducting poly(*o*-aminophenol) films on Pt substrates: A combined electrochemical and XPS investigation[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 144: 174-185.
- [18] RAJ A, REGO R M, AJEYA K V, *et al.* Underwater oleophobic-super hydrophilic strontium-MOF for efficient oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139757.
- [19] MA W S, LIN L G, YANG J, *et al.* Coral stone-inspired superwetting membranes with anti-fouling and self-cleaning properties for highly efficient oil-water separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 120: 231-243.
- [20] MYEONG J, DESHMUKH, PRASHANT R, *et al.* Facile preparation of superhydrophilic and underwater superoleophobic stainless steel mesh for oil-water separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 120: 398-409.
- [21] SUN H D, LIU Z M, LIU K Y, *et al.* Lignin-based superhydrophobic melamine resin sponges and their application in oil/water separation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170: 113798.
- [22] ZHANG J Y, ZHANG F, FANG W G, *et al.* Membrane wettability manipulation *via* mixed-dimensional heterostructured surface towards highly efficient oil-in-water emulsion separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 672: 121472.
- [23] AO C, HU R, ZHAO J, *et al.* Reusable, salt-tolerant and superhydrophilic cellulose hydrogel-coated mesh for efficient gravity-driven oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 271-277.
- [24] KIM H S, LEE K Y. Stretchable and self-healable hyaluronate-based hydrogels for three-dimensional bioprinting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 295: 119846.
- [25] WSHID F, ZHAO X J, DUAN Y X, *et al.* Designing of bacterial cellulose-based superhydrophilic/underwater superoleophobic membrane for oil/water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 257: 117611.
- [26] SU H D, YAN H X, ZHANG X L, *et al.* Multiphysics-informed deep learning for swelling of pH/temperature sensitive cationic hydrogels and its inverse problem[J]. *Mechanics of Materials*, 2022, 175: 104498.

(上接第 980 页)

- [35] VALVERDE A, TAVAR G I, RIO L N A, *et al.* Designing metal-chelator-like traps by encoding amino acids in zirconium-based metal-organic frameworks[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34: 9666-9684.
- [36] ZHAO J S, LI H W, HAN Y Z, *et al.* Chirality from substitution: Enantiomer separation *via* a modified metal-organic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 12145-12148.
- [37] HU W M (胡文明), MA Q (马倩), HE Y Q (何勇强), *et al.* Structural regulation and electrochemical performance of self-supported nickel-based MOF on Ni foam[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2020, 36(3): 485-493.
- [38] GE Y F, TENG B S, LV L L, *et al.* Homochiral metal-organic frameworks of lead(II) and cadmium(II) constructed by amino acid-functionalized isophthalic acids: Synthesis, structure diversity, and optical properties[J]. *Crystal Growth Design*, 2020, 20(1): 486-497.
- [39] ZHOU B, SILVA N J O, SHI F N, *et al.* Co II/Zn II-(L-Tyrosine) magnetic metal-organic frameworks[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 32: 5259-5268.
- [40] FISCHER E S, BOHM K, LYDEARD J R, *et al.* Structure of the DDB1-CRBN E3 ubiquitin ligase in complex with thalidomide[J]. *Nature*, 2014, 512(7512): 49-53.
- [41] LI M Y, WANG F, GU Z G, *et al.* Synthesis of homochiral zeolitic metal-organic frameworks with amino acid and tetrazolates for chiral recognition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(9): 4872-4875.
- [42] WANG X S, ZHU Y, LIU J, *et al.* Chiral metal-organic framework hollow nanospheres for high-efficiency enantiomer separation[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(12): 1535-1538.
- [43] ZHANG J H, NONG R Y, XIE S M, *et al.* Homochiral metal-organic frameworks based on amino acid ligands for HPLC separation of enantiomers[J]. *Electrophoresis*, 2017, 38(19): 2513-2520.
- [44] YU Y Y, XU N Y, ZHANG J H, *et al.* Chiral metal-organic framework d-His-ZIF-8@SiO₂ core-shell microspheres used for HPLC enantioseparations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16903-16911.
- [45] XIAO M (肖咪), LI H (李环), WEI M J (韦梅峻), *et al.* Photocatalytic degradation of organic dyes over a novel ionic amino acid type metal-organic framework[J]. *Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附)*, 2021, 37(1): 42-50.
- [46] UGALE B, DHANKHAR S S, NAGARAJA C M. Construction of 3D homochiral metal-organic frameworks (MOFs) of Cd(II): Selective CO₂ adsorption and catalytic properties for the Knoevenagel and Henry reaction[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4: 348-359.
- [47] GUANG M (关妙). Construction of artificial enzymes *via* amino acids or amino acid derivatives based metal organic frameworks[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2020.
- [48] LIU S L, WU X L, XIONG J, *et al.* Aspartic acid based metal-organic frameworks with dual function of NADH peroxidase and glycerol dehydrogenase-mimicking activities[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(22): 3391-3401.
- [49] NEWAR R, AKHTAR N, ANTIL N, *et al.* Amino acid-functionalized metal-organic frameworks for asymmetric base-metal catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(19): 10964-10970.
- [50] GONG W M (龚文明), DU X G (杜晓刚), TIAN C Q (田超强), *et al.* An metal organic frameworks for adsorption of dyes based on H₃PMo₁₂O₄₀ modified[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(4): 467-474.
- [51] MON M, SORIA J F, GRANCHI T, *et al.* Selective gold recovery and catalysis in a highly flexible methionine-decorated metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(25): 7864-7867.
- [52] LYU H, CHEN O L, HANIKELI N, *et al.* Carbon dioxide capture chemistry of amino acid functionalized metal-organic frameworks in humid flue gas[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (5): 2387-2396.
- [53] JAHROMI F B, ELHAMBAKHSH A, KESHAVARZ P, *et al.* Insight into the application of amino acid-functionalized MIL-101(Cr) micro fluids for high-efficiency CO₂ absorption: Effect of amine number and surface area[J]. *Fuel*, 2023, 334(43): 126603-126602.
- [54] WANG X W, ZHOU Y P, MEN J F, *et al.* Removal of Co(II) from aqueous solutions with amino acid-modified hydrophilic metal-organic frameworks[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2022, 547(2018): 121337-121348.
- [55] CHEN G S, HUANG S M, KOU X X, *et al.* A convenient and versatile amino-acid-boosted biomimetic strategy for the nondestructive encapsulation of biomacromolecules within metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 58(5): 1463-1467.
- [56] LI Y X, ZOU Q L, YUAN C Q, *et al.* Amino acid coordination driven self-assembly for enhancing both the biological stability and tumor accumulation of curcumin[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(52): 17084-17088.
- [57] LV M, SUN M, WU M C, *et al.* Tryptophan-modulated nanoscale metal-organic framework for coordinated loading of biomolecules for cascade production of reactive oxygen and nitrogen species[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(23): 9621-9629.
- [58] WOJCIECHOWSKA A, GAGOR A, ZIERKIEWICZ W, *et al.* Metal-organic framework in an L-arginine copper(II) ion polymer: Structure, properties, theoretical studies and microbiological activity[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(46): 36295-36306.