



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

吴一楠 李风亭 著

具有多层次结构环境功能材料的 制备及性能研究

Fabrication and Performances of Environment
Functional Materials with Hierarchical Structure



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

 同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

吴一楠 李风亭 著

具有多层次结构环境功能材料的 制备及性能研究



Fabrication and Performances of Environment
Functional Materials with Hierarchical Structure



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书设计并制备了具有多层次结构的新型功能材料,详细阐述了各种多层次功能材料的制备方法,并进一步表征了其结构特点、物化性质及功能特性。发展了基于静电纺丝技术平台制备功能性自支撑纤维介孔吸附膜材料和金属有机框架化合物膜材料;基于光子晶体平台制备具有胶体晶体阵列的金属有机框架化合物薄膜,以及具有三维有序大孔结构的金属有机框架化合物薄膜。

本书介绍的具有多层次结构的功能材料有效结合了各层次结构的特性,在吸附分离、催化和传等领域具有巨大的潜在应用价值。本书适合环境科学与工程、高分子新材料等相关专业和领域的读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

具有多层次结构环境功能材料的制备及性能研究/
吴一楠,李风亭著. —上海:同济大学出版社,2017.8
(同济博士论丛/伍江总主编)
ISBN 978-7-5608-6837-0

I. ①具… II. ①吴…②李… III. ①功能材料—研究 IV.
①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 062734 号

具有多层次结构环境功能材料的制备及性能研究

吴一楠 李风亭 著

出品人 华春荣 责任编辑 李杰 熊磊丽

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 10

字 数 200 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6837-0

定 价 80.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何晶晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城 莫天伟 夏四清 顾 明 顾祥林 钱梦騷
徐 政 徐 鉴 徐立鸿 徐亚伟 凌建明 高乃云
郭忠印 唐子来 闾耀保 黄一如 黄宏伟 黄茂松
戚正武 彭正龙 葛耀君 董德存 蒋昌俊 韩传峰
童小华 曾国荪 楼梦麟 路秉杰 蔡永洁 蔡克峰
薛 雷 霍佳震

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姗 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版110余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍江

2017年5月

前言

多孔材料按孔径尺寸可分为三类：微孔材料(孔径小于 2 nm)、介孔材料(孔径在 2~50 nm)和大孔材料(孔径大于 50 nm)。对单一孔材料的研究已有几百年的历史,并广泛应用于科学研究和工业生产各领域中。然而人们发现单一孔材料由于其单一的孔属性,在实际应用中受到极大的限制,因此迫切需要发展综合各种孔结构优点的多层次孔材料。近年来,随着研究的不断深入,多层次孔结构材料因其独特的形貌、尺寸所产生的物理、化学性质,在基础科学研究和实际应用中引起了世界范围内科学家广泛的研究兴趣。自然界中,在多层次尺度上具有孔结构及功能位点的材料普遍存在,然而人工合成手段构建此类材料并赋予一定的功能却是一项极富有挑战性的研究课题。设计和制备具有多重结构和叠加功能的复合体系材料可以避免单一结构的缺陷,同时提供不同尺度的结构,在解决传质问题、提高材料利用效能以及开发新型功能材料等方面具有重要意义。本书致力于设计并制备具有多层次结构的新型功能材料,详细阐述了各种多层次功能材料的制备方法,并进一步表征了其结构特点、物化性质及功能特性。如发展了基于静电纺丝技术平台制备功能性自支撑纤维介孔吸附膜材料和金属有机框架化合物

(MOFs)膜材料;基于光子晶体平台制备具有胶体晶体阵列的金属有机框架化合物薄膜以及具有三维有序大孔结构的金属有机框架化合物薄膜。具体的研究内容包括:

1. 基于静电纺丝技术和表面活性剂诱导造孔技术一步法制备具有多层次结构(大孔-介孔-活性位点)结构的硅基功能吸附膜材料。以非离子表面活性剂 F127 作为结构导向剂,结合 EISA(溶液挥发诱导自组装)技术,借助静电纺丝装置,提取模板剂后得到了自支撑的疏基化介孔二氧化硅纤维膜材料。研究表明,实验条件下,由适合浓度的高分子表面活性剂 F127、硅烷和乙醇溶剂组成的前驱体溶胶在静电高压的作用下可喷射形成直径 $1\ \mu\text{m}$ 左右的规则纤维,经一段时间的收集和去除表面活性剂后可得到大面积疏基化介孔二氧化硅纤维膜。进一步研究表明,由于二级孔(大孔-介孔)结构的存在,材料可以实现在动态高通量 [$560\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] 条件下对 Cu^{2+} 的快速吸附与富集,吸附量可达 $11.48\ \text{mg}/\text{g}$ 。

2. 利用静电纺丝制备的聚合物纤维薄膜作为支撑骨架制备含有功能化介孔 SiO_2 壳层的自支撑膜吸附材料。第一步利用电纺丝技术制备高分子聚合物聚苯乙烯纤维膜;第二步以聚苯乙烯电纺丝纤维膜作为骨架材料,将由高分子表面活性剂 F127、预水解硅源和乙醇溶剂组成的前驱体溶胶渗流浇注于电纺丝纤维表面,通过溶剂挥发诱导自组装方法在去除表面活性剂后形成高度有序并疏基化的介孔壳层。研究表明,通过调整表面活性剂 F127 的浓度,可以得到不同孔隙度和孔容的大孔结构。进一步研究表明,该材料可用于重金属离子 Cu^{2+} 的吸附和分离。由于二级孔(大孔-介孔)结构的存在,材料可以实现在动态高通量条件下 [$1.30 \times 10^4\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$] 对 Cu^{2+} 的快速吸附、富集和再生,吸附量可达 $16.28\ \text{mg}/\text{g}$ 。与前述一步法相比,该方法

操作可控程度更高,材料结构可调性更大,在吸附分离、催化和传感等领域具有潜在的应用前景。

3. 基于静电纺丝技术制备具有二级孔(大孔-微孔)结构的金属有机框架化合物(MOFs)膜材料。采用静电纺丝技术,制备了掺杂 ZIF-8 纳米颗粒的电纺丝膜并作为结构骨架,以纤维表面负载的 ZIF-8 纳米颗粒作为晶种层,在溶剂热条件下进行二次 MOF 晶体生长,得到了表面连续生长而内部致密填充的 ZIF-8 晶体膜。进一步的单组份气体渗透测试和 CO_2/N_2 混合气体渗透分离实验表明该材料可同时实现气体的高渗透率和对 CO_2 的有效选择性吸附和富集。

4. 基于胶体晶体阵列的金属有机框架化合物薄膜的制备。采用直径为 300 nm 左右且表面 $-\text{COOH}$ 功能化的 $\text{P}(\text{St}-\text{MAA})$ 微球组装的胶体晶体作为基体材料,运用金属离子-有机配体层层自组装的方法制备出具有蛋白石结构的 HKUST-1 薄膜。该材料对不同化学溶剂如甲醇、乙醇等醇类以及正己烷、正辛烷等烷烃具有差异性的响应。由于材料结构具有特征光学信号,可用以研究 MOF 结构中的主客体化学作用,具有可设计性强和可反复使用等优点。通过改变胶体晶体的表面功能基团,结合无限可调的 MOF 材料,可设计出一系列更多用途的功能材料,在催化和传感等领域应用前景非常广阔。

5. 利用胶体晶体模板法制备具有二级孔(大孔-微孔)结构的三维有序反蛋白石结构金属有机框架化合物薄膜。采用直径为 300 nm 左右且表面 $-\text{COOH}$ 功能化的 $\text{P}(\text{St}-\text{MAA})$ 微球组装的胶体晶体作为模板,将含有金属离子和有机配体的稳定前驱体溶液填充进胶体晶体模板的孔隙中,经过原位晶化并除去模板后得到具有特征光学信号(Bragg 衍射峰在 629 nm 左右)的三维有序大孔结构的 HKUST-1 光子晶体膜。该材料对不同化学溶剂具有差异性的响应,且响应速度快(30 s),

再生后可反复使用。进一步研究表明,所构建的 HKUST-1 光子晶体膜可用以研究 MOF 结构中的主客体化学作用。与前述基于胶体晶体阵列的金属有机框架化合物复合薄膜相比,该材料具有响应速度更快和适用环境更广等特点。

本书致力于发展简单、高效制备多层次结构功能材料的方法。研究表明制备的这些具有多层次结构的功能材料有效结合了各层次结构的特性,在吸附分离、催化和传感等领域中具有巨大的潜在应用价值。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 引言	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 单一孔材料概述	2
1.2.1 微孔分子筛材料	3
1.2.2 介孔分子筛材料	9
1.2.3 大孔材料	12
1.3 多层次孔材料概述	15
1.3.1 多层次孔材料的合成概述	16
1.3.2 多层次孔材料的应用	23
1.4 研究目标和总体思路	26
1.5 研究采用的表征方法及测试手段	27
第 2 章 基于电纺丝技术的多层次结构 SiO ₂ 纤维膜的制备及性能研究	29
2.1 本章引论	29
2.2 实验部分	31

2.2.1	实验试剂	31
2.2.2	纺丝溶液的制备	31
2.2.3	纤维膜的制备	31
2.2.4	纤维膜对 Cu^{2+} 的动态吸附实验	32
2.3	结果与讨论	33
2.3.1	纤维膜的制备和表征	33
2.3.2	纤维膜的动力学吸附性能	39
2.4	本章小结	41

第3章 电纺丝纤维为支撑骨架的巯基化介孔 SiO_2 膜的制备及性能研究

3.1	本章引论	43
3.2	实验部分	46
3.2.1	实验试剂	46
3.2.2	聚苯乙烯电纺丝纤维膜的制备	46
3.2.3	介孔前驱体溶胶的制备	47
3.2.4	介孔 SiO_2 膜的制备	47
3.2.5	介孔 SiO_2 膜对 Cu^{2+} 的静态吸附实验	47
3.2.6	介孔 SiO_2 膜对 Cu^{2+} 的动态吸附实验	48
3.2.7	再生性能实验	49
3.3	结果与讨论	50
3.3.1	聚苯乙烯电纺丝纤维膜的制备和表征	50
3.3.2	介孔前驱体溶胶的制备和表征	52
3.3.3	介孔 SiO_2 膜的制备和表征	55
3.3.4	介孔 SiO_2 膜对 Cu^{2+} 静态吸附性能的研究	61
3.3.5	介孔 SiO_2 膜对 Cu^{2+} 动态吸附性能的研究	67
3.3.6	再生性能研究	67
3.4	本章小结	69

第 4 章	电纺丝纤维为支撑骨架的金属有机框架化合物膜的制备及性能研究	71
4.1	本章引论	71
4.2	实验部分	77
4.2.1	实验试剂	77
4.2.2	ZIF-8 微/纳米晶体的制备	77
4.2.3	ZIF-8 纳米晶体掺杂的电纺丝纤维膜的制备	77
4.2.4	ZIF-8 膜的制备	78
4.2.5	ZIF-8 膜气体渗透性能表征	78
4.3	结果与讨论	81
4.3.1	ZIF-8 微/纳米晶体的表征	81
4.3.2	ZIF-8 膜的制备和表征	83
4.3.3	ZIF-8 膜的气体渗透性能	86
4.4	本章小结	89
第 5 章	具有光子晶体结构的金属有机框架化合物薄膜的制备及性能研究	91
5.1	本章引论	91
5.2	实验部分	95
5.2.1	实验试剂	95
5.2.2	光子晶体薄膜的制备	96
5.2.3	具有蛋白石结构 MOF 薄膜的制备	97
5.2.4	具有反蛋白石结构 MOF 薄膜的制备	97
5.2.5	响应性能表征	98
5.3	结果与讨论	98
5.3.1	光子晶体薄膜的表征	98
5.3.2	具有蛋白石结构 MOF 薄膜的制备和表征	99
5.3.3	具有蛋白石结构 MOF 薄膜的响应性能测试	102
5.3.4	具有反蛋白石结构 MOF 薄膜的制备和表征	104