

层层自组装复合膜的制备及性能研究

许士健, 王玉鸣, 王继乾, 徐海*

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:为获得具有高阻隔性能和机械性能的复合膜材料,利用诱导蒸发法将蒙脱土(MMT)、羧甲基壳聚糖(CMCS)和氧化石墨烯(GO)通过层层自组装技术制备二元及三元复合膜。利用DLS、FT-IR、AFM、SEM对其进行表征。结果表明,无机片层MMT、GO与聚合物CMCS之间通过静电、氢键作用等作为驱动力,最终形成类似珍珠层“水泥-砖块”的致密层状结构。阻隔性能实验表明,复合膜材料对水的滤失量小于20 mL。力学性能测试结果表明,在复合膜料 $m(\text{MMT}):m(\text{CMCS})=1:1$ 的基础上加入质量分数为2%的GO时,横向拉伸杨氏模量和纵向杨氏模量分别可达到23.35 GPa和82.73 GPa。

关键词:层层自组装;蒙脱土;羧甲基壳聚糖;氧化石墨烯;杨氏模量

中图分类号:O64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0137-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.026

Preparation of layer-by-layer self-assembled composite films and properties

XU Shi-jian, WANG Yu-ming, WANG Ji-qian, XU Hai*

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract:In order to obtain composite film materials with high barrier properties and strong mechanical properties, binary and ternary composite membranes are prepared by layer-by-layer self-assembly of montmorillonite (MMT), carboxymethyl chitosan (CMCS) and graphene oxide (GO) through an induced evaporation method. The membrane samples are characterized by means of DLS, FT-IR, AFM and SEM. The results show that the inorganic lamellar MMT, GO and polymer CMCS are driven by electrostatic interaction and hydrogen bond, and finally form a dense layer structure similar to pearl layer-like “cement-brick”. It is shown through barrier performance experiment that the water loss by the composite membranes is less than 20 mL. It is indicated through mechanical properties that the transverse and longitudinal Young's modulus can reach 23.35 GPa and 82.73 GPa, respectively when the composition of the composite membranes is $m(\text{MMT}):m(\text{CMCS})=1:1$ and the dosage of GO is 2%.

Key words: layer-by-layer self-assembly; montmorillonite; carboxymethyl chitosan; graphene oxide; Young's modulus

复合膜作为一种常见的复合材料^[1],广泛应用于如高强度轻质力学材料^[2]、气阻材料^[3]、阻燃材料^[4]、生物材料^[5]、涂层材料^[6]等领域。传统制备复合膜的方法如浸渍提拉法^[7]、旋涂法^[8]、喷涂法^[9]等步骤繁琐、费时费力。层压法、浸涂法、等离子气相沉积法等大多需要外界压力或能量输入,有的甚至条件苛刻。层层自组装作为一种制备复合膜的方法^[10-12],依靠静电作用或氢键作为驱动力^[13-14],其中的一步法采用溶液共混诱导蒸发^[15],不需要外界压力或能量输入,操作简单且快速高效,利于大规模的推广。

天然珍珠层由95%的无机霰石和5%的生物大分子组成^[16],内部为“水泥-砖块”结构,具有高拉

伸强度、刚度和韧性,是天然纳米复合材料的典型代表。科学家将该模式引入复合膜的制备过程中取得突破进展。Kotov等^[1]利用蒙脱土(MMT)和聚乙烯醇(PVA)制备了纳米复合膜材料,拉伸强度和杨氏模量达到150 MPa和13 GPa,分别是纯PVA薄膜的4倍和10倍。Paramita等^[17]模拟天然珍珠霰石片层/几丁质纳米纤维/蛋白质的结构制备羧甲基纤维素钠(CMC)/纳米粘土(MMT)/氧化石墨烯(GO)的三元仿生纳米复合材料。MMT和GO的协同增韧作用以及有效的界面应力传递,使三元共聚物表现出高强度和柔韧性以及形状持久、防火和自熄的特性。俞书宏课题组^[18]利用磷酸钙、海藻酸钠和壳聚糖,结合蒸发诱导自组装与层压技术,制备了可大

收稿日期:2022-01-14;修回日期:2022-10-04

基金项目:中石化省部级重点项目子课题(170495)

作者简介:许士健(1995-),男,硕士研究生,研究方向为纳米复合膜材料制备及应用、钻井液降滤失稳定井壁研究,1570788858@qq.com;徐海(1971-),男,博士,教授,研究方向为多肽自组装、生物材料及应用,通讯联系人,xuh@upc.edu.cn。

规模生产的大尺寸、三维块状仿珍珠层材料,具有优异的力学性能。

笔者将无机片层 MMT 和 GO 作“砖块”、羧甲基壳聚糖(CMCS)作“水泥”,层层自组装模拟珍珠层的“水泥-砖块”结构。复合膜材料的各组分之间相互作用形成致密的层状结构,使体系具有优越的阻隔性能,而且能显著提高复合膜的机械性能和耐用性。利用纳米粒度分析仪(DLS)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)等对复合膜的形成过程、结构和形貌进行表征。

1 材料与仪器

1.1 实验材料

蒙脱土,毕克助剂有限公司生产;羧甲基壳聚糖,青岛宏海有限公司生产;氧化石墨烯,苏州碳丰科技有限公司生产;盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,西陇化工股份有限公司生产。

1.2 实验仪器

GG542-2A 高温高压滤失仪,青岛海通达专用仪器有限公司生产;CJ-3S 高速搅拌机,青岛海通达专用仪器有限公司生产;Multi Mode 8.0 原子力显微镜,Bruker 公司生产;Nano ZS 纳米粒度分析仪,Malvern 公司生产;Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪,Thermo Fisher 公司生产;S-4800 扫描电镜,Hitachi 公司生产;WOW-500N 微机控制电子万能试验机,温州韦度电子有限公司生产。

2 实验方法

2.1 复合膜的制备

配制 $w(\text{MMT})$ 为 1% 溶液,以 6 000 r/min 的转速搅拌 1 h,静置 24 h 备用。配制 $w(\text{CMCS})$ 为 0.25%、1% 和 4% 的溶液,均将 pH 调至 10。分别量取 30 mL 的 MMT 溶液和 30 mL 不同质量分数的 CMCS 溶液,等体积混合于 100 mL 的烧杯中,在 1 000 r/min 的转速下搅拌 6 h,将混合溶液倒入 90 mm×12 mm 培养皿中,待其自然蒸发晾干,得到 MMT 和 CMCS 质量比为 4:1、1:1 和 1:4 的复合膜,同时量取 60 mL 的 $w(\text{MMT})=1\%$ 和 $w(\text{CMCS})=1\%$ 的溶液,制备纯 MTM、CMC 膜。在 $m(\text{MMT}):m(\text{CMCS})=1:1$ 基础上添加 GO,得到 GO 质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20%、50% 的三元复合膜。

2.2 粒度(DLS)分析

将制备复合膜的 MMT、CMCS、GO 溶液以及混合溶液稀释 10 倍至质量分数为 0.1%,利用纳米粒度分析仪测定粒径和 Zeta 电位,每个样品测定 3 次取平均值。

2.3 红外光谱(FT-IR)分析

利用傅里叶变换红外光谱仪检测物质的红外特征峰。对于 MMT、CMCS 和 GO 用压片法测定,将 1 mg 样品与 200 mg 纯 KBr 研磨均匀并进行压片测定,扫描次数为 64 次。对于制备出的复合膜用 ATR 附件进行扫描。

2.4 原子力显微镜(AFM)分析

选用 ScanAsyst Model 模式对稀释 10 倍的 MMT、CMCS、GO 溶液和混合液进行扫描。同时,采用 AFM 峰值力定量纳米压痕技术(PeakForce QNM)测定复合膜的机械性能。

2.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

利用 S-4800 场发射扫描电子显微镜及二次电子成像对复合膜断面形貌进行观察。将待测样品于液氮中脆断,得到有效断面后用导电胶固定在样品台上,并进行喷金处理,调节不同的放大倍数下得到复合膜断面的形貌。

2.6 滤失性能实验

在 $w(\text{MMT})$ 为 4% 的分散液基础上,加入不同质量分数的 CMCS 和 GO,在 8 000 r/min 的转速下搅拌 1 h,调节 pH 为 10,将混合液置于滤失仪中,在记录温度为 120℃、上压力为 4.10 MPa、下压力为 0.69 MPa 的情况下,30 min 内通过 45.20 cm² 的专用滤纸的体积即滤失量,以此表征体系对水的阻隔性能及各组分之间相互作用力的大小。

2.7 机械性能实验

利用微机控制电子万能试验机测定复合膜的机械性能及各组分之间的相互作用力。实验中将复合膜剪成长 5.0 cm、宽 1.0 cm 的长条,两端固定在样品台上,调节拉伸速度为 20.0 mm/min,记录应力与应变的关系,计算得到横向拉伸杨氏模量。

3 结果与分析

3.1 复合膜结构和形貌表征

3.1.1 复合膜形成过程研究

利用纳米粒度分析仪对 MMT、CMCS、GO 溶液及混合液进行动态光散射粒度分析和 Zeta 电位测定,结果如表 1 所示。

表 1 不同组分溶液的平均粒径和 Zeta 电位

组分	平均粒径/nm	Zeta 电位/mV
MTM	438	-36
CMCS	245	-23
GO	1278	-38
MMT/CMCS	1005	-44
GO/CMCS	1645	-27
MMT/CMCS/GO	1862	-40

从表 1 中可以看出, MMT 的平均粒径为 438 nm, 存在多个 MMT 片层发生堆叠的情况; CMCS 同样存在聚合物分子之间相互吸附堆积的情况; 二元的 MMT/CMCS、GO/CMCS 溶液平均粒径分别达到 1 005 nm 和 1 645 nm; 由于 MMT、GO 吸附上聚合物 CMCS 及氢键等相互作用的存在, 使体系各组分之间形成聚集体, 导致平均粒径增大; 对于三元的混合溶液, MMT/CMCS/GO 聚集体的粒径进一步增大。正是因为单个组分之间相互作用聚集和堆积, 最终形成了复合膜。Zeta 电位也说明经过相互作用后, 体系更趋于稳定。

用原子力显微镜对 MMT、CMCS、GO 和混合液进行扫描, 并对复合膜形成过程进行追踪, 结果如图 1 所示。

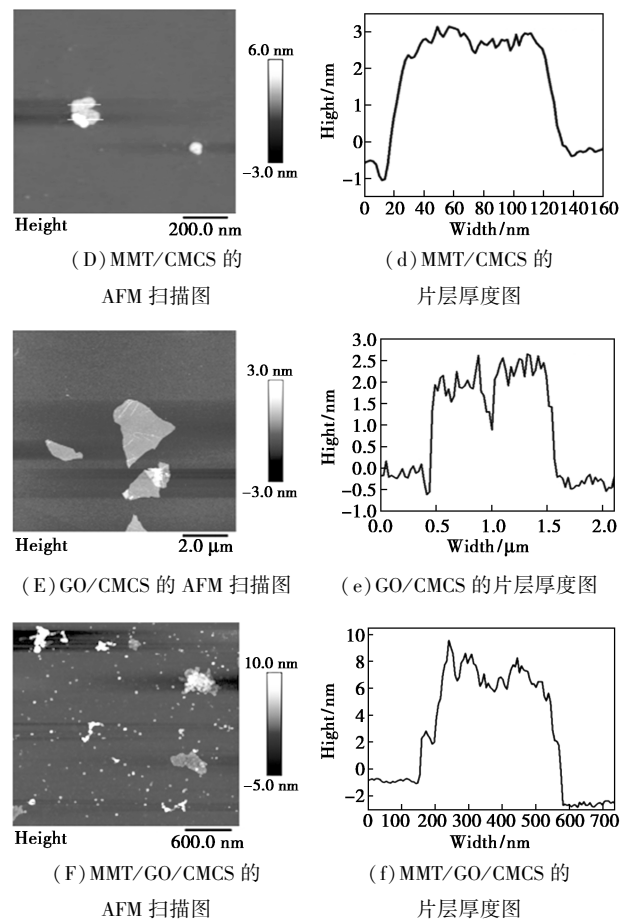
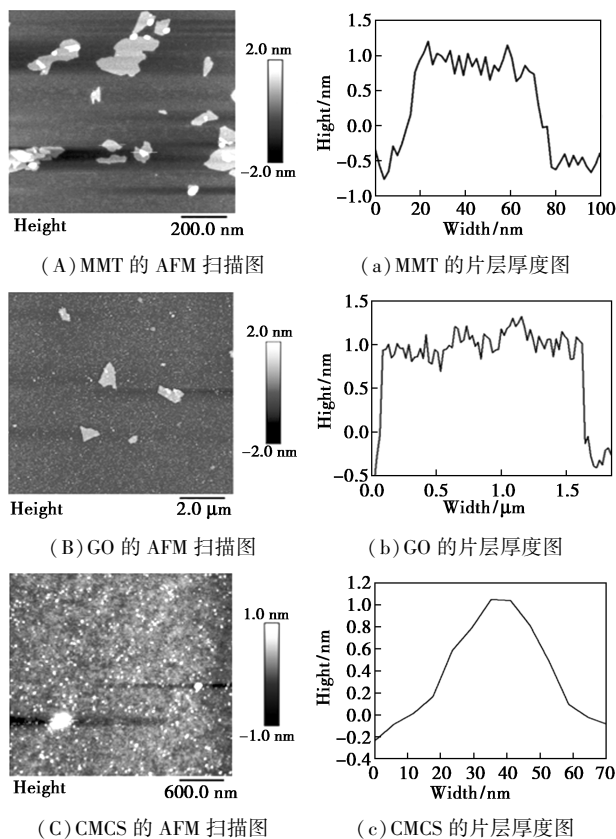
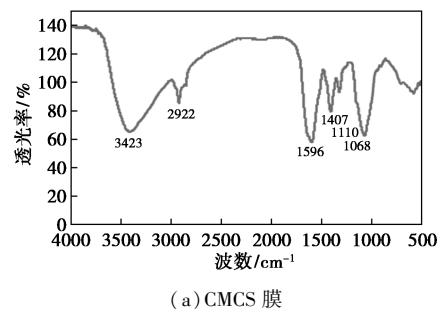


图 1 MMT、CMCS、GO 和混合液的 AFM 扫描图和厚度图

由图 1 中可以看出, MMT 的平面尺寸并不均一, 为 80 nm 左右, 厚度为 1 nm 左右; GO 尺寸为 1 μm 左右, 高度约为 1 nm; MMT 和 GO 在吸附了聚合物 CMCS 后, 厚度增加到 2~3 nm, 而三元 MMT/CMCS/GO 混合液各组分之间由于静电和氢键作用, 相互吸附和聚集, 厚度达到 4~10 nm, 大量的聚集体进一步相互吸附并逐层堆积, 最终形成复合膜。

3.1.2 复合膜的红外光谱分析

利用傅里叶红外变换光谱仪对 MMT、CMCS、GO 和复合膜进行结构和相互作用表征, 结果如图 2 所示。



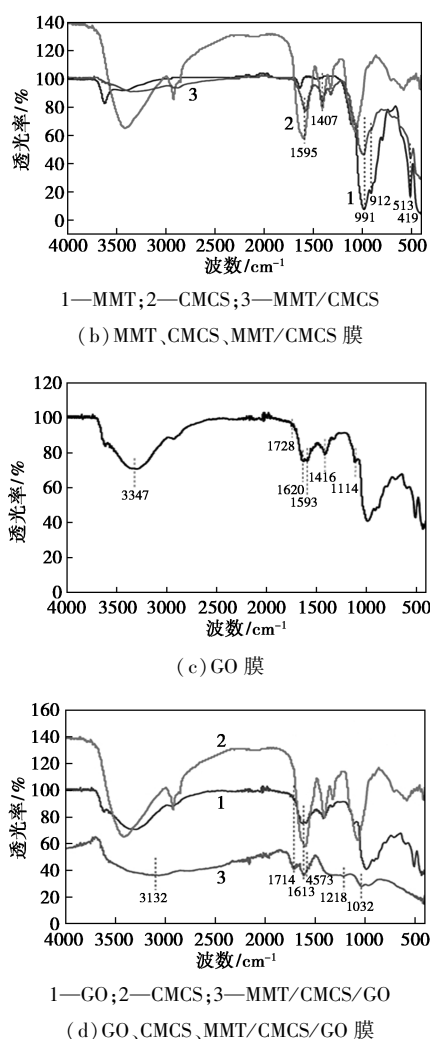


图 2 MMT、CMCS、GO 和复合膜的红外光谱图

由图 2 中可以看出,复合膜 MMT/CMCS 在 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 407\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{COOH}$ 的反对称和对称伸缩振动峰, $991\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 MMT 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称伸缩振动, $912\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Al}-\text{OH}$ 的弯曲振动, $513\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Al}-\text{O}, \text{Si}-\text{O}$ (耦合)。 $419\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动, 可以确认结构组分为 MMT 和 CMCS。复合膜 MMT/CMCS/GO 的红外光谱图中, $1\ 714\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 613\ \text{cm}^{-1}$ 处是由于 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动所产生的特征峰, $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{COOH}$ 伸缩振动峰, $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的结构伸缩振动峰, 均发生了红移, 证明三元材料发生了复合。

3.1.3 复合膜的形貌

MMT、CMCS、GO 纯膜, MMT/CMCS、GO/CMCS 二元复合膜和 MMT/CMCS/GO 三元复合膜具有不同的透明度, 复合膜均可进行折卷, 说明其具有良好的柔韧性。

利用 SEM 对 MMT、CMCS、GO 膜和复合膜断面进行扫描, 其微观形貌如图 3 所示。

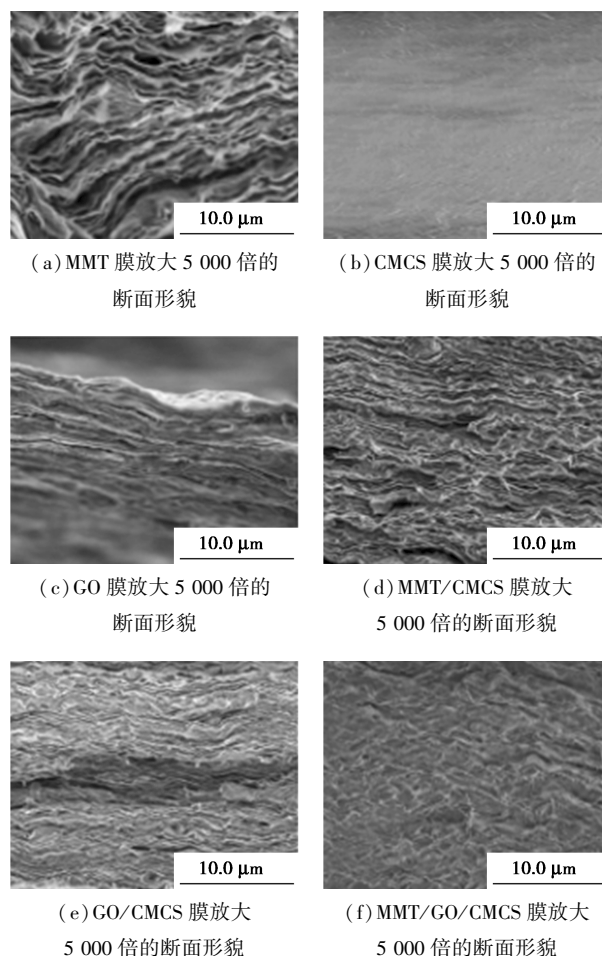


图 3 MMT、CMCS、GO 和复合膜的 SEM 扫描图

由图 3 中可以看出, MMT、CMCS、GO 膜的厚度在 $30\ \mu\text{m}$ 左右, MMT 和 GO 膜片层之间相互堆积成层状结构, 中间存在间隙。 MMT 膜在水平方向上呈弯曲的状态, 并未完全伸展, 排列比较松散。 GO 片层之间相互堆积成层状结构, 片层尺寸较大, 没有与 MMT 膜类似的卷曲结构, 总体较为平整。 CMCS 膜并非层状结构, 而是形成内部结构比较紧密的整体。

二元复合膜厚度有所增加, 同样形成了“水泥-砖块”的层状结构。相比纯 MMT、GO 膜, 由于加入了 CMCS, 变得较为平整, 层片层之间的间隙有所减小。三元复合膜的厚度在 $40\ \mu\text{m}$ 左右, 可以观察到复合膜的内部层状结构更加整齐有序, 片层均为水平的状态, 片层之间几乎没有缝隙, GO 的高比表面积和大量含氧官能团提供氢键, 各组分之间相互作用力更强, 整体更加紧密。在一定程度上, GO 的存在对 MMT/CMCS 具有协同增韧作用。

3.2 阻隔性能分析

在 $w(\text{MMT})$ 为 4% 的基础上添加不同质量分数的 CMCS, 添加质量分数为 0.1% 的 GO, 用滤失仪测定混合液的滤失量, 结果如表 2 所示。

表 2 CMCS 质量分数和 GO 对混合液滤失性能的影响

组分	滤失量/mL
0.1% CMCS	40
0.1% CMCS+0.1% GO	34
0.2% CMCS	36
0.2% CMCS+0.1% GO	26
0.3% CMCS	32
0.3% CMCS+0.1% GO	24
0.4% CMCS	30
0.4% CMCS+0.1% GO	21
0.5% CMCS	28
0.5% CMCS+0.1% GO	18

由表 2 中可以看出, 随着聚合物 CMCS 质量分数的增加, 滤失量不断减小; 加入 GO 后, 降滤失效果更加明显, 说明体系的阻隔性能变得更好, 进一步表明各组分之间的氢键等作用力增强。在 $w(\text{CMCS})$ 为 0.5% 的基础上加入 GO 后, 滤失量已经小于 20 mL, 达到了比较好的降滤失效果。在加入 $w(\text{CMCS})$ 为 0.2% 基础上加入 $w(\text{GO})$ 为 0.1% 后, 滤失量小于 $w(\text{CMCS})$ 为 0.5% 时的滤失量, 说明 GO 对降低滤失量、增强阻隔性能具有更明显的作用, 主要是因为 GO 的高比表面积和大量含氧官能团的存在, 增强了与 MMT 和 CMCS 的相互作用力, 使得体系结构更加致密、阻隔性能更好。

3.3 机械性能分析

利用电子万能试验机对不同组分复合膜进行横向拉伸试验, 利用 AFM 峰值力纳米压痕法测定复合膜的纵向杨氏模量, 结果分别如表 3、表 4 所示。

表 3 不同组分二元复合膜机械性能

组分	横向拉伸杨氏模量/纵向杨氏模量/	
	GPa	GPa
MTM	2.62	6.19
$m(\text{MTM}) : m(\text{CMCS}) = 4 : 1$	4.90	21.19
$m(\text{MTM}) : m(\text{CMCS}) = 1 : 1$	10.33	82.73
$m(\text{MTM}) : m(\text{CMCS}) = 1 : 4$	7.03	51.64
CMCS	4.86	3.95

表 4 GO 的含量对三元复合膜机械性能的影响

组分	横向拉伸杨氏模量/GPa	纵向杨氏模量/GPa
0% GO	14.22	47.77
0.1% GO	14.79	54.92
0.2% GO	18.97	73.44
0.5% GO	19.79	84.49
1% GO	17.82	105.58
2% GO	23.35	118.93
5% GO	14.67	84.97
10% GO	16.94	65.39
20% GO	14.68	48.92
50% GO	11.55	25.58

从表 3 中可以看出, MMT 膜和 CMCS 膜的机械强度均较差。对于复合膜, 随聚合物质量分数的增加, 杨氏模量先增大后减小, 在 $m(\text{MTM}) : m(\text{CMCS}) = 1 : 1$ 时, 抗拉强度和横向杨氏模量均达到最大, 为 135.82 MPa 和 10.33 GPa, 纵向杨氏模量为 82.73 GPa, 说明材料具有较强的刚度和硬度。主要是因为 MMT 膜硬度大、柔韧性差、易破裂, 片层提供硬度; CMCS 膜硬度小、柔韧性好, 贡献韧性, 二者结合, 增大材料杨氏模量, 即抵抗形变能力强。

在 $m(\text{MTM}) : m(\text{CMCS}) = 1 : 1$ 的基础上添加 GO, 使复合膜中 GO 的最终质量分数为 0.1% ~ 50%, 由表 4 中可以看出, 三元复合膜杨氏模量远大于二元复合膜, 且随着 GO 质量分数的增加, 呈现先增大后减小的趋势。在 GO 的质量分数为 2% 时, 抗拉强度和杨氏模量达到峰值, 为 107.09 MPa 和 23.35 GPa, 纵向杨氏模量也达到最大值, 为 118.93 GPa。这是由于 GO 的高比表面积和大量含氧官能团提供氢键, 合适的 GO 质量分数有利于改进复合膜的机械性能, 使其达到最好。

4 结论

利用层层自组装技术, 通过诱导蒸发法制备了不同组分的基于聚合物/纳米粘土/氧化石墨烯的溶液和纳米复合膜材料, 探索体系的阻隔性能和机械性能。通过对各物质结构、形貌和相互作用的表征, 考察了浓度、配比、pH 等对体系性能的影响, 得出以下结论。

(1) DLS、FT-IR、AFM、SEM 分析结果表明, 无机片层与聚合物之间通过静电作用、氢键等作驱动力, 相互堆积成聚集体, 最终形成类似珍珠层“水

泥-砖块”的致密层状结构。尤其在引入 GO 后,作用更加明显。

(2)体系对水的滤失量小于 20 mL 以下,具有良好的阻隔性能。在 pH 为 10、复合膜 $m(\text{MMT}) : m(\text{CMCS}) = 1:1$ 的基础上加入 2% 的 GO 时,抗拉强度和横向拉伸杨氏模量分别可达到 107.09 MPa 和 23.35 GPa。用 AFM 测定其硬度,平均杨氏模量达到 82.73 GPa,GO 的高比表面积和大量含氧官能团提供氢键,进一步增强了复合膜的机械性能。

(3)该纳米复合膜材料制备方法简单、原料低价环保、性能优异,可用于耐磨、包装、涂层材料等领域。同时这种层层自组装的方法对钻井液降低滤失量稳定井壁也具有参考价值。

参考文献

- [1] Srivastava S, Kotov N A. Composite layer-by-layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires [J]. *Account of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1831-1841.
- [2] Shao L, Chang X, Zhang Y, et al. Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 989-992.
- [3] 赵丽丽. 氧化石墨烯/聚乙烯亚胺层层自组装复合薄膜的制备及氢气阻隔性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015: 97-105.
- [4] 杨永芳, 刘敏江, 田立斌. 聚乙烯/石墨阻燃复合材料的研究[J]. *中国塑料*, 2003, (2): 45-47.
- [5] Li Y Q, Yu T, Yang T Y, et al. Bio-inspired nacre-like composite films based on graphene with superior mechanical, electrical, and biocompatible properties [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3426-3431.
- [6] 刘琨, 黄焯荣, 范方方. 膨润土/PVA 膜对芒果常温贮藏品质的影响[J]. *食品科技*, 2014, (6): 56-62.
- [7] 南昌希, 权伍荣, 张敬爱. 浸渍提拉法制备 TiO₂ 薄膜及其光催化性能的研究[J]. *太阳能学报*, 21(4): 457-460.
- [8] 胡金艳, 吕喆, 陈孔发. 浆料旋涂法制备 YSZ 薄膜燃料电池研究[J]. *电源技术*, 2007, (11): 867-868.
- [9] Schlenoff J B, Dubas S T, Farhat T. Sprayed polyelectrolyte multilayers [J]. *Langmuir*, 2000, 16(26): 9968-9969.
- [10] 张仲达, 杨文芳. 层层自组装技术的研究进展及应用情况[J]. *材料导报*, 2017, 31(3): 40-45.
- [11] 张帅, 黄燕萍. 基于层层自组装技术的复合聚电解质及其应用研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(12): 12-23.
- [12] 张学彬, 时雅滨, 许晓娟. 层层自组装技术制备新型功能高分子材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(9): 11-13.
- [13] Iler R K. Multilayers of colloidal particles [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1966, 21(6): 569-594.
- [14] Richardson J J, Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms [J]. *Science*, 2015, 348(6233): aaa2491.
- [15] Walther A, Bjurhager I, Malho J M, et al. Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2742-2748.
- [16] Wang R Z, Suo Z, Evans A G, et al. Deformation mechanisms in nacre [J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(9): 2485-2493.
- [17] Paramita Das, Van Cuong Mai. Flexible bioinspired ternary nanocomposites based on carboxymethyl cellulose/nanoclay/graphene oxide [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 1505-1513.
- [18] Yu Shuhong, Gao Huailing, et al. Mass production of bulk artificial nacre with excellent mechanical properties [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 287-295. ■
- [19] FCC 汽油氧化脱硫的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(4): 484-492.
- [14] González-García O, Cedeo-Caero L. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1-2): 42-48.
- [15] 唐晓东, 崔盈贤, 何柏, 等. 柴油气-液-固催化氧化脱硫研究 [J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2007, 29(1): 95-97.
- [16] Shafiq I, Shafique S, Akhter P, et al. Efficient catalyst development for deep aerobic photocatalytic oxidative desulfurization: Recent advances, confines, and outlooks [J]. *Catalysis Reviews*, 2021, (3): 1-46.
- [17] 刘静, 刘东, 杜辉, 等. 钼基改性催化剂的制备及其催化氧化脱硫性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47(3): 42-47.
- [18] Burrell J W, Gadipelli S, Ford J, et al. Graphene oxide framework materials: Theoretical predictions and experimental results [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122(47): 8902-8904.
- [19] Zang Y, Li L K, Zang S Q. Recent development on the alkaline earth MOFs (AEMOFs) [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 440: 213955. ■

(上接第 136 页)

- [7] 楚庆岩, 陈静, 侯文华, 等. 超声吸附制备均匀分散在 SBA-15 的 S₂O₈²⁻-Fe₂O₃ 纳米粒子: 增强 S₂O₈²⁻-Fe₂O₃ 本体催化活性 (英文) [J]. *催化学报*, 2018, 39(5): 955-963.
- [8] Wei Yue, Li Gang, Yi Yanhui, et al. An octane mediated strategy towards Ti-containing HMS-type mesoporous materials incorporated with methylforhigh-efficiency oxidative desulfurization [J]. *Fuel*, 2020, 280: 118660-118719.
- [9] Yang Peng, Zhou Shiyu, Du Yue, et al. Synthesis of ordered meso/macroporous H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 53860-53866.
- [10] 颜学敏. 杂多酸/介孔氧化硅纳米复合材料的制备、改性及其催化氧化脱硫性能 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [11] 张娇静, 王国建, 柳艳修, 等. SO₄²⁻/ZrO₂ 催化氧化油品脱硫研究 [J]. *化学工程*, 2015, 43(2): 10-15.
- [12] 邱江华. 磷钼杂多化合物的制备及其催化柴油深度脱硫的研究 [D]. 武汉: 武科技大学, 2010.
- [13] 李昊, 闫锋, 杨少斌. 改性固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-CoO 用于