

MIL-101/石墨烯吸附剂的制备及其苯吸附性能研究

潘婷婷, 刘芳, 王斌宇, 王建成, 鲍卫仁, 胡江亮*

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,
煤科学与技术教育部重点实验室, 山西太原 030024)

摘要:通过添加羧基化石墨烯(GOC)、羟基化石墨烯(GOH)两种功能碳材料,改善 MIL-101 的吸附性能。对复合材料进行 XRD、N₂ 吸附脱附、FTIR、SEM 等表征及静态、动态吸附性能测试。结果表明,GOC、GOH 的添加可以改善 MIL-101 的比表面积、孔容,提高对苯的吸附量,同时抑制对水的吸附,其中 MIL-101-GOH₁₀ 表现出最高的苯吸附量,可达 1 336.09 mg/g。对低压条件下的测试结果进行动力学拟合,准二级动力学更能反映苯在复合材料上的吸附过程,说明吸附过程以化学吸附为主。石墨烯的复合可极大提升 MIL-101 的低浓度苯捕获能力,提升程度与添加量密切相关。

关键词: MIL-101; 石墨烯; 吸附; 结构调控; 苯

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0174-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.035

Preparation of MIL-101/graphene adsorbents and study on their adsorption performance for benzene

PAN Ting-ting, LIU Fang, WANG Bin-yu, WANG Jian-cheng, BAO Wei-ren, HU Jiang-liang*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education, State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The adsorption properties of MIL-101 are improved by adding two different functional carbon materials, such as graphene carboxylate (GOC) and graphene hydroxylate (GOH). The prepared composite materials are characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, FT-IR, SEM, and their static and dynamic adsorption properties are tested. It is shown from results that the addition of GOC or GOH increases the specific surface area and pore volume of MIL-101, which improves its adsorption capacity to benzene and inhibits its adsorption capacity to water. MIL-101-GOH₁₀ exhibits the highest adsorption capacity to benzene, as high as 1 336.09 mg·g⁻¹. It is found that the pseudo-second order kinetics can better reflect the adsorption process of the composites to benzene through fitting the test results under low pressure, indicating that the adsorption principle mainly bases on chemical adsorption. The combination of graphene can greatly improve the capture ability of MIL-101 to low concentration benzene, and the degree of improvement is closely related to the addition amount of graphene.

Key words: MIL-101; graphene; adsorption; structural modification; benzene

挥发性有机物(VOCs)是PM_{2.5}、臭氧的重要前驱物,且大多数具有较强的毒性和刺激性,会对生态环境和人体健康造成极大的危害^[1-3]。为此,针对VOCs排放,国家陆续出台了一系列法律法规,各地也相继发布了VOCs排放与控制的相关要求,VOCs已成为协同治理大气污染的关键污染物之一^[4]。

我国是焦炭生产大国,2021年全国焦炭产量为4.64亿t,由于生产过程“跑冒滴漏”严重,VOCs废气大量排放,对全国尤其是京津冀和“汾渭”平原地

区造成的产业生态环保压力巨大,因此VOCs治理势在必行^[5]。与石化和其他工业VOCs源相比,焦化行业VOCs废气具有排污环节多、污染物种类杂、毒性大(含有多环芳烃及苯并芘类等致癌物质)等特点。焦化VOCs废气来源主要为装煤出焦、化产单元、焦炉烟气及焦化废水,各个工段的废气特点差异较大,但均含有一定量的苯系物^[5-6]。因此,处理毒性大、臭氧潜势更高的苯系物尤为重要^[7]。不同工艺流程VOCs废气的排放方式及处理技术也不

收稿日期:2022-02-07;修回日期:2022-04-08

基金项目:山西省应用基础研究计划重点自然科学基金项目[201901D111003(ZD)];山西省重点研发计划社会发展项目(201903D311005)

作者简介:潘婷婷(1997-),女,硕士生,研究方向为气体吸附分离,ptt2649220600@163.com;胡江亮(1984-),男,博士,讲师,研究方向为多孔吸附材料的开发与应用,通讯联系人,hujiangliang@tyut.edu.cn。

同,其中吸附技术因经济高效且易与其他技术耦合形成组合工艺,成为治理 VOCs 的重点技术^[5,8]。吸附剂是吸附技术的核心,适宜吸附剂的缺乏成为制约其应用的一个主要因素。目前主流吸附剂为活性炭和分子筛。活性炭具有较好的广谱适用性,但其吸附量低且存在易燃等安全隐患;沸石分子筛阻燃性好,经表面改性或提高硅铝比能改善其在高湿环境中的吸附性能,但其适用性较差,且调控能力有限。因此高效新型吸附剂的开发是亟待解决的行业性难题之一。

与传统多孔材料相比,金属有机骨架材料(MOFs)具有结构有序可调、高孔隙度以及大比表面积等优点^[9-10],在 VOCs 吸附方面具有极大的应用潜力。MIL-101(Cr)是由 Cr^{3+} 和对苯二甲酸相互桥联而形成的刚性笼状结构,具有较大的比表面积、孔体积和良好的水热稳定性^[11]。MIL-101 对苯的饱和吸附量可达 16.7 mmol/g,远远超过 SBA-15 和活性炭^[12]。然而在高湿环境条件下,水与 MIL-101 具有更强的相互作用,会极大抑制 MIL-101 对苯的吸附^[13]。石墨烯是一种二维材料,碳原子以 sp^2 方式杂化,具有尺寸小、机械强度和化学稳定性好的特点,同时其前驱体氧化石墨烯(GO)具有丰富的官能团,能够提供较多的活性位点,因此被认为是负载 MOFs 颗粒的理想材料^[14]。夏启斌等^[15]采用纳米石墨片担载或嵌入 MOFs 孔道内,改善了孔结构和开孔空间里的原子排列密度,使其对有机分子的物理吸附作用增强。同时,纳米功能碳材料具有不同表面缺陷和官能团可与 MOFs 中的金属节点作用,形成层-层堆叠、夹心或表面包覆的结构,从而调控孔结构和表面性质^[16]。为了改善 MIL-101 对苯的吸附性能,本文通过在 MIL-101 前驱体溶液中加入羟基化石墨烯(GOH)、羧基化石墨烯(GOC)两种功能化石墨烯,制备了两种复合材料 MIL-101-GOC_x、MIL-101-GOH_x,研究不同极性官能团与 Cr^{3+} 的相互作用对 MOFs 自组装过程的影响,从而达到调控其表面性质和孔道结构的目的,提高 MIL-101 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

九水合硝酸铬 [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 购自麦克林试剂公司;对苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)购自阿拉丁试剂公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、无水乙酸钠(CH_3COONa)

购自国药公司;去离子水为实验室自制。上述试剂均为分析纯,直接用于实验,未进行进一步纯化。石墨烯从中国科学院成都有机化学有限公司购买,纯度均大于 98%(质量分数)。

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 MIL-101 的制备

分别称取 5 mmol 九水合硝酸铬和 5 mmol 对苯二甲酸加入烧杯中,加入 25 mL 0.05 mmol/L 的乙酸钠溶液,搅拌形成均匀悬浊液后转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,拧紧放入程序升温烘箱中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 由室温程序升温至 190°C ,恒温反应 16 h,反应结束后自然冷却至室温,抽滤、乙醇洗涤, 100°C 干燥 12 h 后,转移至另一聚四氟乙烯内衬反应釜中,加入 60 mL 无水乙醇,拧紧放入烘箱中, 100°C 下反应 20 h,反应结束后自然冷却至室温,抽滤、乙醇洗涤,在烘箱中 100°C 干燥 12 h,得到 MIL-101 晶体粉末。测试前,将制备的 MIL-101 晶体放入真空烘箱抽真空, 150°C 下真空活化 12 h。

1.2.2 MIL-101@石墨烯的原位制备

分别称取一定量的 GOC 或 GOH 加入到 MIL-101 前驱体溶液中,其余与 MIL-101 合成步骤一致,制得 MIL-101-GOC_x、MIL-101-GOH_x 两种复合材料, $x=5,10,15$,分别代表 GOC、GOH 与九水合硝酸铬的质量比为 1:400、2:400、3:400。

1.3 评价方法

1.3.1 静态吸附性能测试

采用贝士德 3H-2000PW 多站重量法蒸汽吸附分析仪测量吸附剂对苯和水的静态吸附容量。该吸附仪的吸附质仅为单一组分,通过微量天平称量吸附剂在各分压下吸附前后的质量来测定材料的吸附量,从而得到材料的吸附等温线。相对压力 p/p_0 高于 0.9 时,吸附质可能会在吸附剂和盛装样品的坩埚上发生冷凝,影响测试精度,因此饱和吸附量取 $p/p_0=0.9$ 时的数据。

1.3.2 动态吸附性能测试

吸附剂的动态吸附性能测试在实验室自制的固定床吸附设备中进行。将样品压片粉碎过筛(40~60目),压片所用压力为 4 MPa,然后将筛选过的颗粒装填到内径为 4 mm 的不锈钢管内, 150°C N_2 吹扫 3 h 活化,切换至流量为 70 mL/min 的苯和 N_2 原料气(测试时苯浓度均调至 $8.93 \text{ mmol}/\text{m}^3$)进行吸附测试。出口苯浓度采用气相色谱检测,间隔一定时间记录一次。

1.4 吸附剂表征

1.4.1 N₂ 吸脱附

采用 ASAP2460 对材料进行 N₂ 吸脱附测试,分析材料的比表面积及孔结构。吸附剂在 150℃ 下真空脱气 6 h 后,在 77 K 下进行 N₂ 吸脱附测试,得到 N₂ 吸脱附等温线,通过 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 和 Langmuir 方法计算比表面积,根据 Density - Functional - Theory (DFT) 理论计算孔径分布。

1.4.2 固体粉末 X 射线衍射

采用 Rigaku Mini Flex 600 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品的晶体结构, Cu 靶 K_α 射线 (λ = 0.154 056 nm), 扫描步长 0.02°, 扫描速度 5(°)/min, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 15 mA。

1.4.3 热重分析

采用 STA 449F3 对样品进行热重 (TG) 分析, 分析样品的热稳定性。测试时采用 Ar 气氛, 气体流速为 100 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 测试范围: 室温到 700℃。

1.4.4 傅里叶变换红外吸收光谱

利用德国布鲁克公司 Bruker Vertex 70 型傅里叶红外光谱对样品进行分析。将 KBr 与样品混合研磨压片 (样品与 KBr 的质量比为 1:100), 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.4.5 扫描电子显微镜

采用日本电子 JSM-7900F 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征吸附剂形貌特征。取少量的样品均匀涂抹在导电胶上, 进行喷金处理后放入测试腔中进行测试

2 结果与讨论

2.1 MIL-101 及其复合材料比表面积及孔结构分析

图 1 为 MIL-101 及其复合材料的 N₂ 吸脱附等温线和 DFT 孔径分布图, 表 1 为各样品的比表面

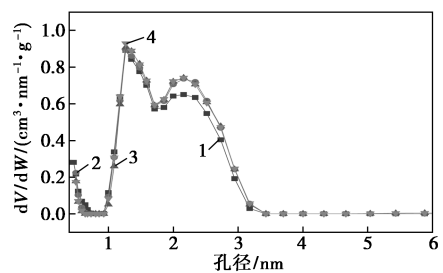
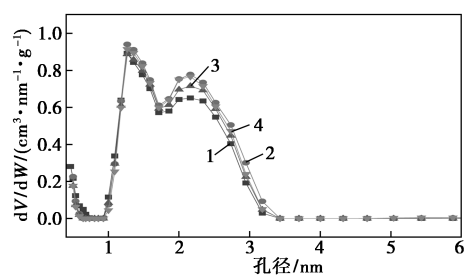
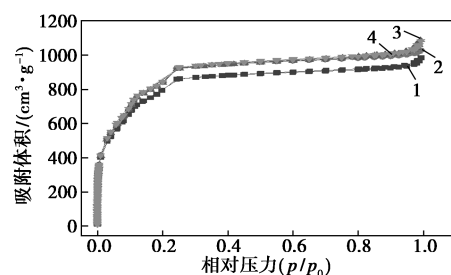
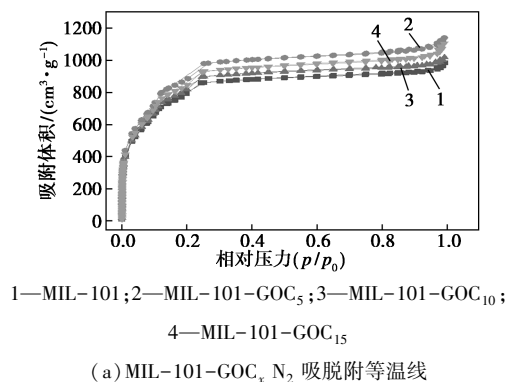


图 1 77 K 下 N₂ 吸脱附等温线及孔径分布图

积、微孔体积以及总孔体积分析。根据图 1 可以看出, MIL-101 及其复合材料的吸附等温线均属于 I 型吸附等温线, 在低压下, N₂ 吸附量迅速增加, 说明

表 1 吸附剂的物理结构性质

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)		孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	
	BET	Langmuir	总孔	微孔
MIL-101	2543.3	2577.2	1.52	1.18
MIL-101-GOC ₅	3186.0	2819.1	1.76	1.34
MIL-101-GOC ₁₀	3098.7	2651.9	1.58	1.22
MIL-101-GOC ₁₅	3211.5	2716.1	1.71	1.25
MIL-101-GOH ₅	3198.9	2688.3	1.59	1.26
MIL-101-GOH ₁₀	2740.9	3179.7	1.68	1.24
MIL-101-GOH ₁₅	2793.2	3192.2	1.67	1.25

有大量微孔存在,随着压力的持续升高,毛细管冷凝现象出现使得吸附曲线在高压区变得陡峭,这种变化结合孔径分布图说明材料存在微孔以及介孔。两种石墨烯的添加都可以提高材料的比表面积和孔体积,介孔体积相较于微孔有明显的增加,原因是石墨烯片层与 MIL-101 之间产生了新的孔隙^[17]。当 GOC 质量比为 3:400 时,吸附剂的比表面积最大,其 BET 比表面积为 $3\,211.5\text{ m}^2/\text{g}$,与 MIL-101 相比提高了 26%。石墨烯的添加不宜过多,添加量过多时,石墨烯片层不宜分散,并不能提高 MOFs 的比表面积、孔体积,可能还会影响 MOFs 晶体的生长,导致其比表面积和孔体积下降^[18-19],而实验中 GOC、GOH 的添加量较小,所以复合材料的比表面积和孔体积与 MIL-101 相比并未下降。

2.2 MIL-101 及其复合材料的 XRD 分析

样品 XRD 衍射图谱如图 2 所示。由图 2 可知,所合成样品晶型结构良好,且石墨烯复合材料的 XRD 谱图与 MIL-101 的基本一致,表明两种石墨烯的少量添加并未改变 MIL-101 的晶型结构。但随着石墨烯的添加量增大,XRD 的特征峰半峰宽有一定程度的宽化,当 GOC、GOH 的添加占比为 3:400 时,峰强度出现明显的减弱,这主要归因于石墨烯的存在会影响 MIL-101 的晶体形成和生长过程,使其晶体结晶度和形貌发生了一定的改变^[17,19]。

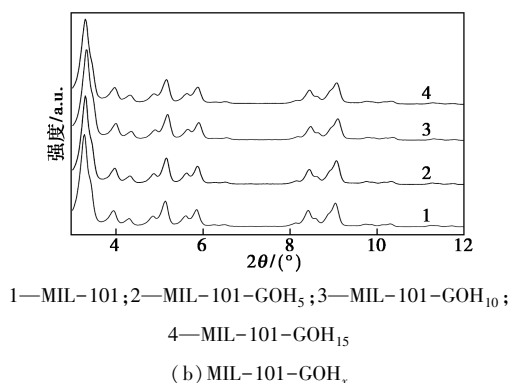
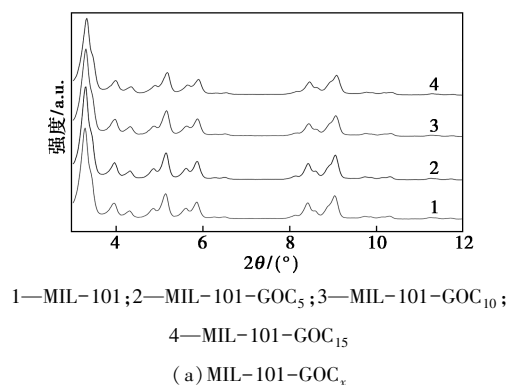


图 2 吸附剂的 XRD 谱图

2.3 MIL-101 及其复合材料的 SEM 分析

图 3 为样品的 SEM 形貌图。可以看出 MIL-101 的晶型主要为八面体结构,颗粒粒径分布基本均匀,约为 250~350 nm。随着石墨烯添加量的增加,晶体颗粒的八面体结构不再规整,表明石墨烯的添加明显影响了 MIL-101 晶体的生长。且 MIL-101-GOC₁₅、MIL-101-GOH₁₅ 的粒径与 MIL-101 相比均有明显的减小, MIL-101-GOC₁₅ 的粒径在 200 nm 左右,而 MIL-101-GOH₁₅ 的粒径基本不超过 150 nm,与类似报道结果基本一致^[20-21],说明采用不同性质的石墨烯和不同添加量可以实现对 MOFs 晶体形貌的微观调控。

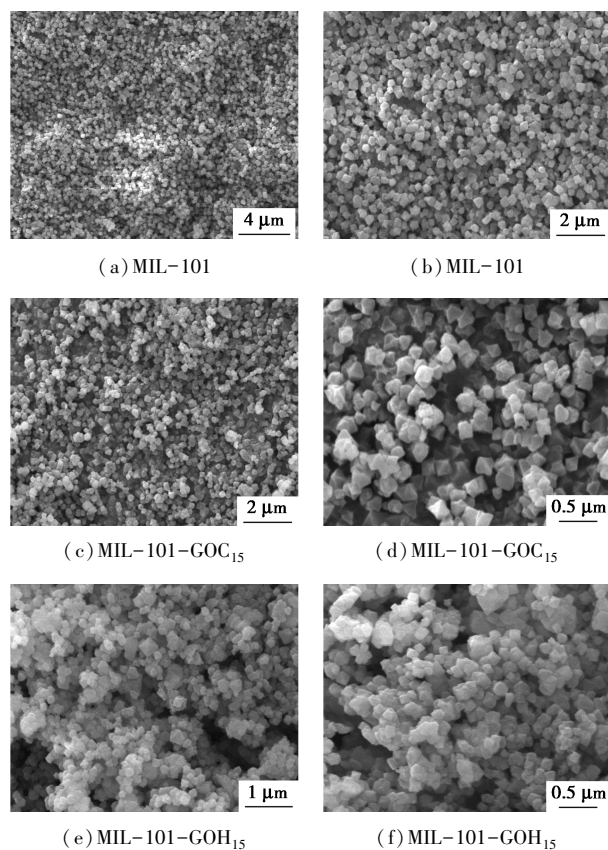


图 3 吸附剂的 SEM 图

2.4 MIL-101 及其复合材料的 TG 分析

图 4 为材料的 TG 曲线。结果显示样品的失重曲线主要有 3 个阶段:第一个失重阶段为室温到 120℃ 左右,失重率大约为 5%,主要是吸附的溶剂分子从骨架结构中脱除造成的;第二个失重阶段主要发生在 120~330℃ 左右,是与金属离子中心作用的溶剂分子脱除造成的,此时质量损失约为 17%;第三阶段从 330℃ 左右开始,此时骨架中的羟基脱除,MOFs 骨架发生坍塌,温度到达 550℃ 左右时,质量损失超过 50%^[11,22]。复合后材料的失重趋势与

MIL-101 基本一致,但失重量发生一定的变化,尤其是 MIL-101-GOC₁₅、MIL-101-GOH₁₅ 在第三阶段失重明显增加,说明石墨烯成功负载到 MOFs 上,但并未对材料的热稳定性造成较大影响。

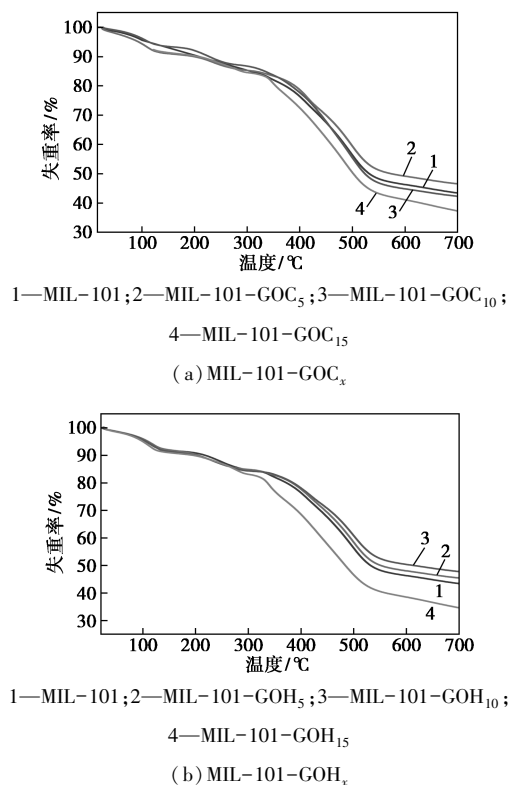


图 4 吸附剂的 TG 曲线

2.5 MIL-101 及其复合材料的 FTIR 分析

对样品进行红外测试,以研究其具有的化学键及官能团,结果如图 5 所示。通过对比发现,复合材料与 MIL-101 的峰一致。图中在 749、1 020 cm⁻¹ 左右的振动峰是由于苯环的 δ(COO—)、γ(COO—) 振动所导致的^[23]。1 505、1 506 cm⁻¹ 为两种材料的 C=C 的振动峰,1 610、1 612 cm⁻¹ 为苯环的振动峰。对苯二甲酸内羧基的不对称伸缩峰 ν_{as}(COO—)、对称伸缩峰 ν_s(COO—) 原本位于 1 681 和 1 285 cm⁻¹。通过计算羧基的对称和反对称峰两者的差值可以判断金属和羧酸盐的配位类型^[24],差值 > 200 cm⁻¹,被认为是羧酸以单齿形式与金属盐配位;差值 < 110 cm⁻¹ 时,被认为是双齿配位;差值在 138 ~ 200 cm⁻¹ 范围内,被认为是桥联配位^[17,25]。在合成过程中,由于羧基振动频率发生变化,两个峰的位置发生了移动,分别为 1 583 和 1 402 cm⁻¹,差值为 181 cm⁻¹,表明 MIL-101 复合物的配位方式与 MIL-101 均为桥联配位,石墨烯的加入并未影响 MIL-101 的配位方式,只是简单的物理负载。

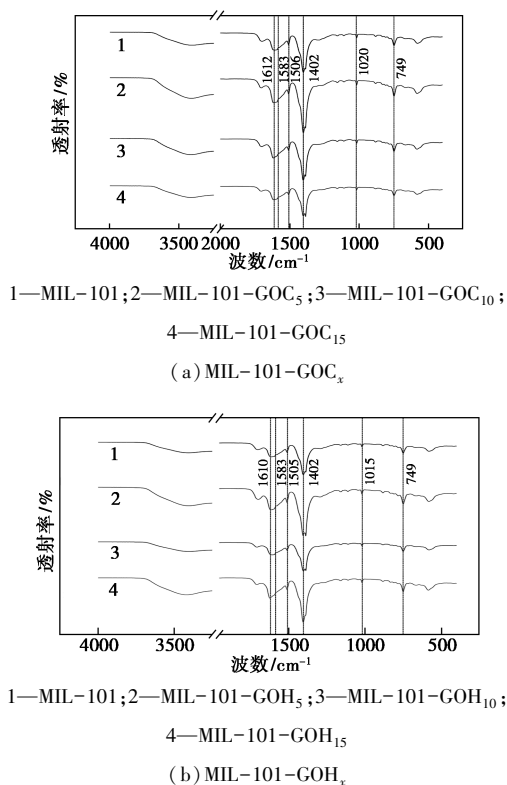
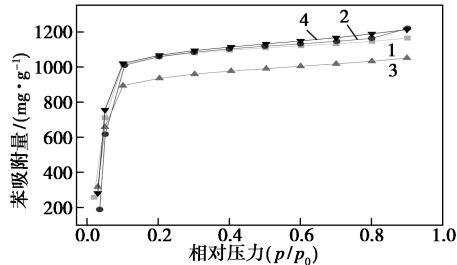


图 5 吸附剂的 FTIR 谱图

2.6 MIL-101 及其复合材料的静态吸附性能测试

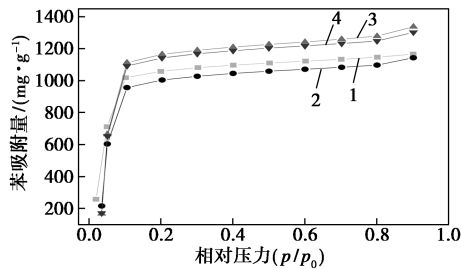
为了评估和预测几种样品的吸附性能,在 25℃ 条件下对样品进行苯、水的单组分静态吸附测试,结果如图 6 所示。图 6(a)、6(b) 为吸附剂的苯吸附等温线,均为 I 型等温线,在低压下材料的吸附量陡然上升,随后趋于平缓,说明材料对苯的吸附主要为微孔吸附。图 6(c)、6(d) 为吸附剂的水吸附等温线,为 V 型等温线,在低压条件下仅吸附少量的水,在中等压力下吸水量增加,在高压条件下具有高吸水量,呈 S 型^[26]。如表 2 所示,实验测得 MIL-101 的苯饱和吸附量为 1 165.14 mg/g,而 GOC 的添加提高了 MIL-101 对苯的饱和吸附量,当 GOC 添加量占比为 1:400 时,苯吸附量为 1 220.10 mg/g,比 MIL-101 提高了 5%。GOH 的添加也提高了 MIL-101 对苯的吸附量,当其添加量占比等于 2:400 时,对苯的饱和吸附量是所有材料中最大的,为 1 336.09 mg/g,与 MIL-101 相比提高了 15%。MIL-101 在 25℃ 时测得的水的饱和吸附量为 1 480.07 mg/g,当 GOC 添加量占比为 2:400 时,复合材料的水饱和吸附量为 1 256.16 mg/g,下降最为明显,与 MIL-101 相比降低了 15%。当 GOH 添加量占比为 1:400 时,其水的饱和吸附量为 1 289.69 mg/g,与 MIL-101 相比降低了 13%。上述结果表明,材料的比表面积与孔

体积的增加在一定程度上能够提高苯的饱和吸附量,在制备过程中,含氧官能团发生还原,两种石墨烯还原后具备疏水性,使得金属位点周围的环境更为疏水,减小了水与金属位点发生作用的可能,因此对水的吸附性能有所下降^[27-28]。



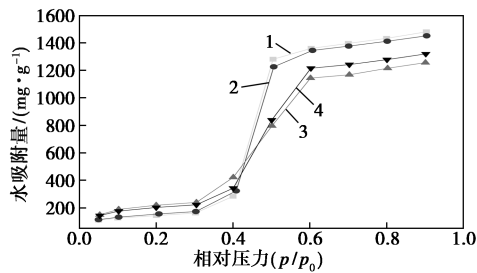
1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅

(a) MIL-101-GOC_x 苯吸附等温线



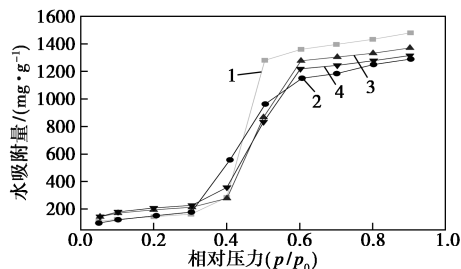
1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅

(b) MIL-101-GOH_x 苯吸附等温线



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅

(c) MIL-101-GOC_x 水吸附等温线



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅

(d) MIL-101-GOH_x 水吸附等温线

图 6 25℃下吸附剂的吸附等温线

表 2 $p/p_0=0.9$ 时吸附剂的苯、水吸附量

样品	苯的饱和吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	水的饱和吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
MIL-101	1165.14	1480.07
MIL-101-GOC ₅	1220.10	1451.39
MIL-101-GOC ₁₀	1051.18	1256.16
MIL-101-GOC ₁₅	1213.00	1319.79
MIL-101-GOH ₅	1141.96	1289.69
MIL-101-GOH ₁₀	1336.09	1370.68
MIL-101-GOH ₁₅	1301.16	1315.50

2.7 MIL-101 及其复合材料的吸附等温线模型拟合

为了研究苯在 MIL-101 及其复合材料上的吸附行为,进行静态吸附测试时在低压范围内设置了多个分压点测量材料对苯的吸附量,从而对材料进行 3 种吸附等温线模型的拟合,以确定用于描述该体系吸附行为的适当模型。

(1) Langmuir 等温线模型

Langmuir 吸附等温线方程主要基于以下 4 个假设:属于单分子层吸附;属于定位吸附;固体表面是均匀的;吸附质分子间的相互作用可以忽略。如式(1):

$$Q = Q_m [bp / (1 + bp)] \quad (1)$$

式中: Q 为吸附量, mg/g ; Q_m 为最大吸附量, mg/g ; p 为吸附压力, Pa ; b 为 Langmuir 常数, Pa^{-1} 。

(2) Toth 等温线模型

Toth 模型是 Langmuir 模型变形后的经验方程,对吸附等温线在低压和高压条件下均有校正,如式(2):

$$Q = Q_m bp / [1 + (bp)^n]^{1/n} \quad (2)$$

其中: b 为 Toth 常数, Pa^{-1} ; n 为与吸附剂不均匀性相关的参数,当 $n=1$ 时,Toth 模型可化简为 Langmuir 模型。

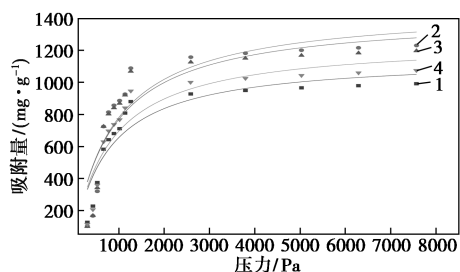
(3) Langmuir-Freundlich 等温线模型

将 Freundlich 方程指数引入 Langmuir 模型,以修正 Langmuir 方程描述气体吸附平衡的局限性,从而得到 Langmuir-Freundlich 方程,如式(3):

$$Q = (Q_m K p^{1/n}) / (1 + K p^{1/n}) \quad (3)$$

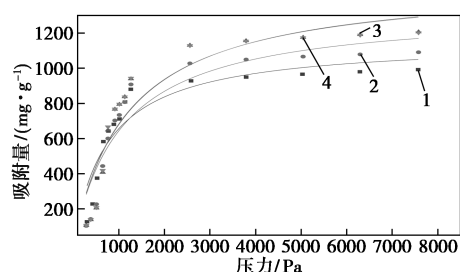
式中: K 为 Langmuir-Freundlich 模型的经验常数, $\text{Pa}^{-1/n}$; p 为吸附压力, Pa ; n 是一个代表吸附质不均匀的性质参数,如果吸附质表面是理想的, n 为 1,此时方程为 Langmuir 方程。

通过拟合发现(图 7~9,表 3~5),对吸附剂的苯吸附曲线采用 Langmuir 模型拟合得到的拟合系数最大为 0.88,采用 Toth 模型拟合得到的系数最大为 0.97,而采用 Langmuir-Freundlich 模型拟合得到



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅

(a) MIL-101-GOC_x



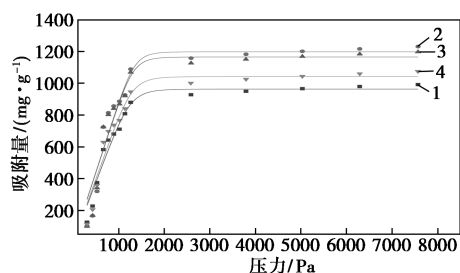
1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅

(b) MIL-101-GOH_x

图 7 Langmuir 模型拟合曲线(实线为拟合曲线)

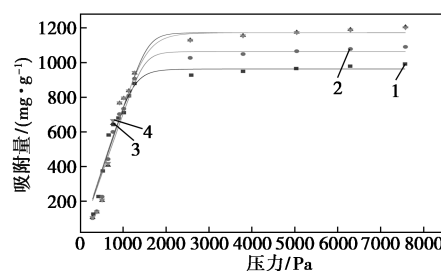
表 3 吸附剂的 Langmuir 模型拟合参数

样品	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b / Pa^{-1}	R^2
MIL-101	1155.73	0.0013	0.8630
MIL-101-GOC ₅	1467.36	0.0011	0.8219
MIL-101-GOC ₁₀	1421.28	0.0012	0.8182
MIL-101-GOC ₁₅	1261.04	0.0012	0.8511
MIL-101-GOH ₅	1335.77	9.28×10^{-4}	0.8769
MIL-101-GOH ₁₀	1499.30	8.26×10^{-4}	0.8815
MIL-101-GOH ₁₅	1490.67	8.45×10^{-4}	0.8798



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅

(a) MIL-101-GOC_x



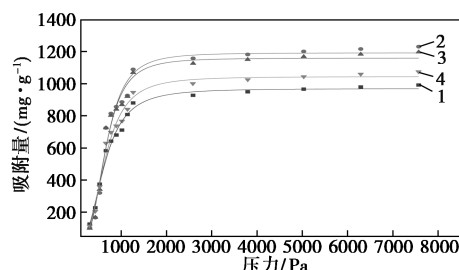
1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅

(b) MIL-101-GOH_x

图 8 Toth 模型拟合曲线(实线为拟合曲线)

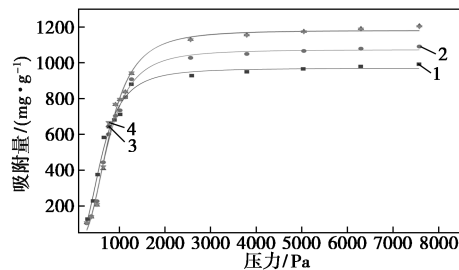
表 4 吸附剂的 Toth 模型拟合参数

样品	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b / Pa^{-1}	n	R^2
MIL-101	963.31	7.82×10^{-4}	6.9908	0.9667
MIL-101-GOC ₅	1197.48	7.36×10^{-4}	8.9766	0.9282
MIL-101-GOC ₁₀	1165.13	7.52×10^{-4}	8.5477	0.9285
MIL-101-GOC ₁₅	1041.54	7.62×10^{-4}	7.3986	0.9538
MIL-101-GOH ₅	1063.42	6.63×10^{-4}	9.7723	0.9667
MIL-101-GOH ₁₀	1172.34	6.27×10^{-4}	9.7378	0.9586
MIL-101-GOH ₁₅	1172.48	6.36×10^{-4}	6.7564	0.9574



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅

(a) MIL-101-GOC_x



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅

(b) MIL-101-GOH_x

图 9 Langmuir-Freundlich 模型拟合曲线
(实线为拟合曲线)

表 5 吸附剂的 Langmuir-Freundlich 模型拟合参数

样品	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K / \text{Pa}^{-1/n}$	n	R^2
MIL-101	969.55	2.91×10^{-8}	0.3707	0.9900
MIL-101-GOC ₅	1191.77	7.00×10^{-10}	0.3080	0.9770
MIL-101-GOC ₁₀	1159.36	7.00×10^{-10}	0.3071	0.9776
MIL-101-GOC ₁₅	1044.22	8.91×10^{-9}	0.3486	0.9864
MIL-101-GOH ₅	1073.06	6.56×10^{-9}	0.3508	0.9952
MIL-101-GOH ₁₀	1182.13	4.67×10^{-9}	0.3473	0.9919
MIL-101-GOH ₁₅	1179.25	5.13×10^{-9}	0.3484	0.9910

的拟合系数均大于 0.97, 大于其余两个模型的拟合系数, 因此 MIL-101 及其复合材料对苯并不是简单的单层吸附, 吸附行为更符合 Langmuir-Freundlich 模型。从表 5 中可以看出系数 n 小于 1, 说明制备的吸附剂表面不是均匀的。

2.8 MIL-101 及其复合材料的吸附动力学分析

吸附动力学是研究吸附剂吸附行为的重要途径。吸附动力学模型可以对吸附过程和机理进行数学描述, 用准一级和准二级动力学能够描述物理吸附和复杂的物理化学吸附, 方程如下:

准一级动力学模型:

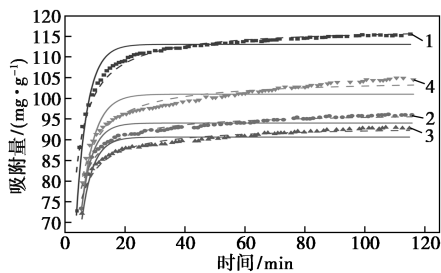
$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

准二级动力学模型:

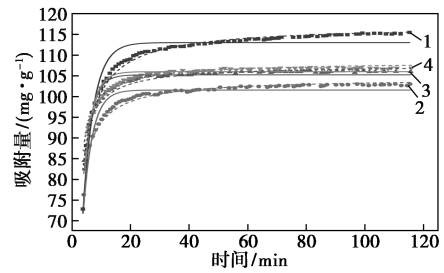
$$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 q_e t) \quad (5)$$

式中: $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 [\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$ 为吸附速率常数; q_e 和 q_t 分别表示在吸附平衡和反应 $t (\text{min})$ 时刻的吸附量, mg/g 。

采取第一个分压点 ($p/p_0 = 0.02$) 时的吸附量进行准一级和准二级动力学拟合, 其结果如图 10 和表 6 所示。由表 6 可知, 两种模型拟合的相关性为准二级动力学 > 准一级动力学, 且材料的准二级动力学拟合的相关性均达到 0.95 以上, 说明吸附过程以化学吸附为主, 吸附行为较为复杂^[29]。



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅
(a) MIL-101-GOC_x



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅
(b) MIL-101-GOH_x

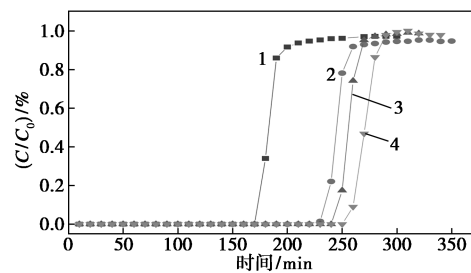
图 10 吸附动力学拟合曲线(实线为准一级动力学拟合曲线;虚线为准二级动力学拟合曲线)

表 6 动力学模型拟合参数

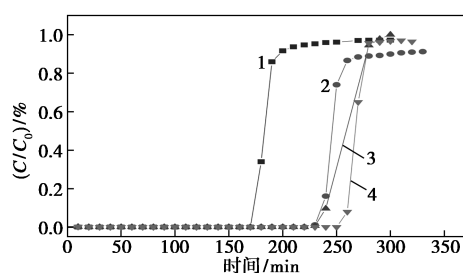
样品	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / [(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2
MIL-101	113.04	0.2668	0.9043	117.17	0.0053	0.9658
MIL-101-GOC ₅	94.04	0.2747	0.8160	96.59	0.0081	0.9513
MIL-101-GOC ₁₀	90.65	0.2695	0.7793	93.30	0.0083	0.9577
MIL-101-GOC ₁₅	101.01	0.2338	0.6996	104.73	0.0056	0.9556
MIL-101-GOH ₅	101.58	0.3156	0.8961	104.46	0.0083	0.9684
MIL-101-GOH ₁₀	105.25	0.3523	0.9035	107.61	0.0104	0.9549
MIL-101-GOH ₁₅	106.01	0.3429	0.8761	108.40	0.0102	0.9684

2.9 MIL-101 及其复合材料的动态吸附性能测试

采用动态吸附实验进一步讨论各样品结构对其低浓度苯捕获性能的影响规律, 动态穿透曲线结果见图 11, 穿透时间见表 7。可以发现, GOC、GOH 的添加明显增强了吸附剂对低浓度苯的捕获能力, 穿透时间都有不同程度的提升, 最大可提高 46%。同时, 两类复合材料的穿透时间均随石墨烯添加量的增加而增加, 表现出相同的趋势, 这主要归因于强化



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOC₅; 3—MIL-101-GOC₁₀;
4—MIL-101-GOC₁₅
(a) MIL-101-GOC_x



1—MIL-101; 2—MIL-101-GOH₅; 3—MIL-101-GOH₁₀;
4—MIL-101-GOH₁₅
(b) MIL-101-GOH_x

图 11 吸附剂的动态穿透曲线

表 7 吸附剂的穿透时间

样品	穿透时间/ min	样品	穿透时间/ min
MIL-101	175	MIL-101-GOH ₅	225
MIL-101-GOC ₅	225	MIL-101-GOH ₁₀	230
MIL-101-GOC ₁₀	245	MIL-101-GOH ₁₅	255
MIL-101-GOC ₁₅	255		

低浓度苯捕获能力的主要因素是石墨烯的碳环 π 作用。因此, 担载或嵌入原子密度大、电场分布均匀的材料从而提高 MOFs 的色散力是制备优良苯系物吸附剂的有效途径^[30]。

3 结论

本文通过在 MIL-101 制备过程中添加 GOH、GOC 调控 MIL-101 的孔道结构和表面性质, 提高其吸附性能。实验结果表明, GOC、GOH 的添加不会对 MOFs 的晶型结构产生较大的影响, 但会对晶体的生长过程产生一定影响, 具有调控晶体形貌的作用; 苯在吸附剂上的吸附等温线为 I 型等温线, 主要为微孔吸附, 水的吸附等温线为 V 型等温线; GOH/GOC 的添加能够提高吸附剂的比表面积和孔体积, 增大吸附剂对苯的饱和吸附量, 其中 MIL-101-GOH₁₀ 的苯吸附量最大, 为 1 336.09 mg/g, 与 MIL-101 相比, 提高了 15%; 对吸附剂的苯吸附等温线进行拟合, 其吸附行为符合 Langmuir-Freundlich 吸附等温线, 动力学拟合发现吸附剂对苯的吸附过程更符合准二级动力学模型, 以化学吸附为主; 动态吸附测试表明石墨烯的复合能极大提升材料对低浓度苯的捕获能力, 强化吸附能力的主要因素为石墨烯的碳环 π 作用。

参考文献

[1] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and ob-

servation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6203-6218.

- [2] Wei W, Wang S, Chatani S, *et al.* Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(20): 4976-4988.
- [3] 卢娟丽. VOCs 废气来源、危害及处理技术研究 [J]. *环境与发展*, 2018, 30(3): 97, 116.
- [4] 司雷霆, 王浩, 李瑞云, 等. 我国 VOCs 污染治理政策及现状分析 [J]. *北方环境*, 2019, 31(8): 71-72, 74.
- [5] 胡江亮, 赵永, 王建成, 等. 焦化行业 VOCs 排放特征与控制技术研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(6): 24-31.
- [6] 高志凤, 张晓红, 赵文娟, 等. 典型焦化厂大气挥发性有机物排放表征分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(9): 1540-1545.
- [7] Hu Z, Beuret M, Khan H, *et al.* Development of a recyclable remediation system for gaseous BTEX: Combination of iron oxides nanoparticles adsorbents and electrochemistry [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(12): 2739-2747.
- [8] 王志伟, 裴多斐, 于丽平. VOCs 控制与处理技术综述 [J]. *环境与发展*, 2017, 29(1): 1-4.
- [9] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 869-932.
- [10] Seoane B, Castellanos S, Dikhtiarenko A, *et al.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 147-187.
- [11] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [12] Jhung S H, Lee J H, Yoon J W, *et al.* Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(1): 121-124.
- [13] Xian S, Yu Y, Xiao J, *et al.* Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101 (Cr) in humid atmosphere [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(3): 1827-1834.
- [14] Zhang X, Liang Q, Han Q, *et al.* Metal-organic frameworks @ graphene hybrid aerogels for solid-phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs and selective enrichment of proteins [J]. *Analyst*, 2016, 141(13): 4219-4226.
- [15] 夏启斌, 李忠, 奚红霞. 金属有机骨架-氧化石墨烯纳米复合吸附材料及其制备方法: CN2011102600529 [P]. 2012-02-01.
- [16] Liu X W, Sun T J, Hu J L, *et al.* Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: Preparations, functionalities and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3584-3616.
- [17] Sun X, Xia Q, Zhao Z, *et al.* Synthesis and adsorption performance of MIL-101(Cr)/graphite oxide composites with high capacities of *n*-hexane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239: 226-232.
- [18] Taheri A, Babakhani E G, Towfighi D J. A MIL-101 (Cr) and graphene oxide composite for methane-rich stream treatment [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8): 8792-8802.

(下转第 190 页)

- 其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(4): 145-150.
- [20] Cheung C, Porter J, McKay G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char[J]. Water Research, 2001, 35(3): 605-612.
- [21] He Y, Lin X, Yan T, et al. Selective adsorption of uranium from salt lake-simulated solution by phenolic-functionalized hollow sponge-like adsorbent [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(2): 455-467.
- [22] Radhakrishnan A, Nahi J, Beena B. Synthesis and characterization of multi-carboxyl functionalized nanocellulose/graphene oxide-zinc oxide composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions; Kinetic and equilibrium profiles [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 41: 557-563.
- [23] Guo X, Hu G, Fan X, et al. Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and a two-dimensional correlation spectroscopic study [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 190: 110118.
- [24] Liu G, Zhu Z, Yang Y, et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater [J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 26-33.
- [25] Ahn S, Werner D, Karapanagioti H K, et al. Phenanthrene and pyrene sorption and intraparticle diffusion in polyoxymethylene, coke, and activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6516-6526.
- [26] Al-Othman Z A, Naushad M. Adsorption thermodynamics of trichloroacetic acid herbicide on polypyrrole Th(IV) phosphate composite cation-exchanger [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1-3): 38-42.
- [27] 陈守益, 郭学涛, 庞敬文. 微塑料对泰乐菌素的吸附动力学与热力学 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(5): 1905-1912.
- [28] Lin J, Zhan Y, Zhu Z, et al. Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 102-111.
- [29] Ali R M, Hamad H A, Hussein M M, et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis [J]. Ecological Engineering, 2016, 91: 317-332.
- [30] Wang Y, Li Y, Zhang Y, et al. Nanocellulose aerogel for highly efficient adsorption of uranium(VI) from aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118233.
- [31] Feng Q, Zhang Z, Chen Y, et al. Adsorption and desorption characteristics of arsenic on soils: Kinetics, equilibrium, and effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid, H_2SiO_3 colloid and phosphate [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 26-36.
- [32] Yu S, Yin L, Pang H, et al. Constructing sphere-like cobalt-molybdenum-nickel ternary hydroxide and calcined ternary oxide nanocomposites for efficient removal of $\text{U}(\text{VI})$ from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 360-370.
- [33] Tang S, Lin L, Wang X, et al. Interfacial interactions between collected nylon microplastics and three divalent metal ions [Cu(II), Ni(II), Zn(II)] in aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123548.
- [34] Ye S, Cheng M, Zeng G, et al. Insights into catalytic removal and separation of attached metals from natural-aged microplastics by magnetic biochar activating oxidation process [J]. Water Research, 2020, 179: 115876. ■
-
- (上接第 182 页)
- [19] Elsayed E, Wang H, Anderson P A, et al. Development of MIL-101(Cr)/GrO composites for adsorption heat pump applications [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 244: 180-191.
- [20] Cao Y, Zhang H, Song F, et al. UiO-66- NH_2 /GO composite: Synthesis, characterization and CO_2 adsorption performance [J]. Materials, 2018, 11(4): 1-15.
- [21] Han B, Zhang E, Cheng G. Facile preparation of graphene oxide-MIL-101(Fe) composite for the efficient capture of uranium [J]. Applied Sciences, 2018, 8(11): 1-5.
- [22] Vo T K, Trinh T P, Nguyen V C, et al. Facile synthesis of graphite oxide/MIL-101(Cr) hybrid composites for enhanced adsorption performance towards industrial toxic dyes [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 95: 224-234.
- [23] Maksimchuk N V, Timofeeva M N, Melgunov M S, et al. Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates [J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(2): 315-323.
- [24] Zhao Y, Zhang J, Han B, et al. Metal-organic framework nanospheres with well-ordered mesopores synthesized in an ionic liquid/ CO_2 /surfactant system [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(3): 636-639.
- [25] Soderlind F, Pedersen H, Petoral R M, et al. Synthesis and characterisation of Gd_2O_3 nanocrystals functionalised by organic acids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(1): 140-148.
- [26] Ng E P, Mintova S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1/2/3): 1-26.
- [27] Zu D D, Lu L, Liu X Q, et al. Improving hydrothermal stability and catalytic activity of metal-organic frameworks by graphite oxide incorporation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(34): 19910-19917.
- [28] Mao J, Ge M, Huang J, et al. Constructing multifunctional MOF@rGO hydro-aerogels by the self-assembly process for customized water remediation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(23): 11873-11881.
- [29] Ma X, Wang W, Sun C, et al. Adsorption performance and kinetic study of hierarchical porous Fe-based MOFs for toluene removal [J]. Science of The Total Environment, 2021, 793: 148622.
- [30] Petit C, Bandoz T J. Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal-organic framework/graphite oxide composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 447: 139-151. ■