

铝离子掺杂 MIL-101(Cr)的制备及其 VOCs 吸附性能研究

江宗玉¹, 黄红花², 清江³, 王红宁¹, 姚超¹, 陈若愚¹

(1. 常州大学 江苏省精细石化工程重点实验室, 常州 213164; 2. 青岛海关技术中心, 青岛 266002; 3. 上海海关工业产品与原材料检验检测技术中心, 上海 200135)

摘要: 挥发性有机化合物(VOCs)危害环境质量和人体健康。为了提高吸附剂对 VOCs 的吸附性能, 本研究基于金属有机框架(MOFs)中金属位点可以取代的策略, 采用一步溶剂热法在 MIL-101(Cr)合成体系中掺杂丰富、廉价且环保的金属离子 Al^{3+} , 以增加 MIL-101(Cr)表面的不饱和金属位点。通过调节 Al^{3+} 掺杂量, 得到一系列 Al-MIL-101(Cr) 样品。通过不同手段表征 Al-MIL-101(Cr)样品的形貌和结构, 并研究其对甲苯、正己烷、油气和对二甲苯的吸附性能。MIL-101(Cr)的甲苯、正己烷、油气和对二甲苯静态吸附容量分别为 0.676、0.621、0.451 和 0.812 $g \cdot g^{-1}$ 。随着 Al^{3+} 掺杂量增多, Al-MIL-101(Cr)样品的吸附容量先增加后减小; 当 Al^{3+} 掺杂量达到 0.75 mmol 时, Al-0.75-MIL-101(Cr)具有最大的吸附容量(0.911 $g \cdot g^{-1}$ 甲苯, 0.755 $g \cdot g^{-1}$ 正己烷, 0.713 $g \cdot g^{-1}$ 油气, 0.875 $g \cdot g^{-1}$ 对二甲苯)。通过单一组分甲苯穿透曲线评估 Al-MIL-101(Cr)样品的动态吸附行为, 结果表明 Al-MIL-101(Cr)具有良好的 VOCs 去除能力, 这与其较大的比表面积以及不饱和金属位点增多有关。

关键词: 金属有机框架; 挥发性有机化合物; 铝离子掺杂; 动态吸附; 稳定性

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)07-0747-07

Aluminum Ion Doped MIL-101(Cr): Preparation and VOCs Adsorption Performance

JIANG Zongyu¹, HUANG Honghua², QING Jiang³, WANG Hongning¹, YAO Chao¹, CHEN Ruoyu¹

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao 266002, China; 3. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) pose significant risks to environmental quality and human health. To enhance adsorption performance of adsorbents for VOCs, further improvement of the unsaturated metal centers becomes a key factor based on the principle that metal ions can be replaced in metal organic frameworks (MOFs). Here, a one-step solvothermal synthesis system was utilized to dope abundant, cost-effective, and environment friendly Al^{3+} ions into MIL-101(Cr) for preparing Al-MIL-101(Cr). Morphologies and structures of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr) samples, alongside the static adsorption performance for toluene, *n*-hexane, oil and *p*-xylene, were analyzed. Static adsorption capacities of toluene, *n*-hexane, oil, and *p*-xylene of MIL-101(Cr) were 0.676, 0.621, 0.451 and 0.812 $g \cdot g^{-1}$, respectively. When Al^{3+} doping amount reached 0.75 mmol, Al-0.75-MIL-101(Cr)

收稿日期: 2024-11-15; 收到修改稿日期: 2025-02-19; 网络出版日期: 2025-02-25

基金项目: 青岛海关技术中心(266002); 国家重点研发计划(2023YFC3306301)

Technology Center of Qingdao Customs (266002); National Key Research and Development Program of China (2023YFC3306301)

作者简介: 江宗玉(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: 17855227241@163.com

JIANG Zongyu (2000-), female, Master candidate. E-mail: 17855227241@163.com

通信作者: 王红宁, 副教授. E-mail: hnwang@cczu.edu.cn

WANG Hongning, associate professor. E-mail: hnwang@cczu.edu.cn

displayed maximum VOCs adsorption capacities ($0.911 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ for toluene, $0.755 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ for *n*-hexane, $0.713 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ for oil, and $0.875 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ for *p*-xylene). The dynamic toluene adsorption behavior was assessed through single-component breakthrough curves. Both dynamic and static adsorption results demonstrate that Al-MIL-101(Cr) possesses excellent VOCs removal capabilities, which are attributed to the extensive specific surface area and augmented unsaturated metal sites.

Key words: metal organic framework; volatile organic compound; aluminum ion doping; dynamic adsorption; stability

VOCs 是一类具有潜在环境和健康危害的化合物^[1], 广泛存在于工业生产过程、室内装修装饰材料和汽车尾气中^[2-3]。去除 VOCs 对改善空气质量和保护人体健康至关重要。吸附^[4]、冷凝^[5]、膜分离^[6]、催化燃烧^[7]、光催化转化^[8]、生物降解^[9]和等离子体分解等^[10]各种技术旨在减少大气中的 VOCs, 已得到广泛报道, 其中吸附技术因其高效、方便、低能耗和低成本等显著优势, 是首选方案之一^[11-12]。

MIL-101(Cr)是一种 MOFs 材料, 具有结构可调的优点^[13], 但其对 VOCs 吸附能力相对较低, 可通过以下两种途径引入不饱和金属位点来增强其吸附能力^[14]。一是合成 MOFs 材料之后, 通过加热或抽真空的方式, 从金属表面移走弱结合的客体水分子和残余溶剂分子, 形成新的不饱和金属位点。Llewellyn 等^[15]通过去除 MIL-101(Cr)的末端水分子, 在 5 MPa 和 304 K 条件下, 将 MIL-101(Cr)对 CO_2 的吸附容量从 $28.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $40.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。二是通过后合成法将金属元素引入 MOFs 中。Cao 等^[16]采用水热法将 Mg、Ca、Sr 分别掺杂到 MIL-101(Cr)中, 制备了 M@MIL-101(Cr)材料, 其对甲苯的吸附容量达 $0.56 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但这些掺杂金属储量有限, 存在环境污染的隐患, 且价格昂贵。Al 是一种储量丰富、廉价且环保的元素, 可促进气体在材料上吸附。例如, Al 掺杂氮化硼纳米材料显示出对某些气体(如 CO_2)的强吸附性^[17]。Xia 等^[18]研究了 Al^{3+} 掺杂 MIL-101(Cr)在催化苯酚与甲醛的羟基烷基化反应中的应用, 但是在 VOCs 吸附方面并没有进一步研究。

本工作通过水热法将 Al^{3+} 掺入 MIL-101(Cr), 制备一系列 Al-MIL-101(Cr)材料, 通过不同手段表征样品的形貌和结构, 研究其对甲苯、正己烷、油气和对二甲苯的静态吸附性能, 分析样品吸附性能提高的原因, 并用 Yoon-Nelson 模型对单组分甲苯动态吸附数据进行拟合。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99%)、九

水合硝酸铬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99%)、对苯二甲酸(H_2BDC , 纯度 99%)、氢氟酸(HF, 质量分数 40%)、*N,N*-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 纯度 99%)均购自上海阿拉丁生物化学科技有限公司。去离子水为实验室自制。实验使用的其他试剂均为分析纯。

在液氮温度(-196°C)下, 采用 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面与孔径分析仪进行等温吸附和脱附分析, 以确定材料的结构参数。采用 Bruauer-Emmet-Teller(BET)法计算比表面积(S_{BET}), 采用二维非局部密度泛函理论(2D-NLDFT)方法, 根据吸附分支数据分析样品孔径分布。采用蔡司 ULTRA-55 扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行测试。采用 Smartlab9 Advance X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)表征样品在 $2\theta=3.0^\circ\sim 50.0^\circ$ 范围内的物相结构。采用 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光子能谱仪(XPS, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA)分析样品元素状态。采用 Nicolet iS500 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪分析样品官能团信息。采用岛津 GC-2014 气相色谱仪(GC)进行动态吸附测试。

1.2 样品制备

将 10 mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、10 mmol H_2BDC 、0.4 mL HF 和一定物质的量(0.25、0.50、0.75、1.0 mmol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 48 mL 去离子水中, 搅拌 5 min。然后置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 在 220°C 下反应 8 h。待溶液冷却至室温后, 获得绿色固体产物, 并分别用二甲基甲酰胺(DMF)和乙醇(EtOH)洗涤 3 次。随后, 将产物置于 120°C 真空中干燥。根据 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入量, 分别将样品命名为 Al-0.25-MIL-101(Cr)、Al-0.50-MIL-101(Cr)、Al-0.75-MIL-101(Cr)和 Al-1.0-MIL-101(Cr)。

1.3 静/动态吸附实验

将装有一定质量吸附质(甲苯、正己烷或油气等)的保干器放在恒温水浴槽中, 使吸附质挥发 48 h; 取约 0.2 g 吸附剂于称量瓶中, 在 100°C 下真空预处理 2 h; 然后将称量瓶放置于保干器隔板上方, 使吸附质与吸附剂在 25°C 下充分接触 24 h 后, 将该吸附剂在 100°C 真空条件下解吸 75 min。由式(1, 2)

计算吸附剂的静态吸附容量 X 和解吸效率 Y 。

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

$$Y = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_1 和 m_2 分别为吸附剂吸附前后的质量(g); m_3 和 m_4 分别为吸附剂脱附前后的质量(g)。

将 0.2 g 样品放置在石英玻璃管(内径 14 mm)内, 上下填充石英玻璃棉支撑材料。以纯氮气(N_2)作为载气经过鼓泡管吹动甲苯, 空气作为平衡气, 以总流量 130 mL/min 输送甲苯, 空气和 N_2 流量比为 4:1。然后混合气体通过吸附床, 每隔 4 min 用 GC 检测出口气体, 分析吸附后甲苯含量的变化, 直到进出口气体中甲苯含量相同。由式(3)计算动态平衡吸附容量 q_e 。

$$q_e = \frac{F_A \int \left(1 - \frac{C_A}{C_0}\right) dt}{m} \quad (3)$$

式中, C_0 为气体的入口质量浓度($g \cdot L^{-1}$); C_A 为气体的出口质量浓度($g \cdot L^{-1}$); F_A 为甲苯和空气混合气体的流量($mL \cdot min^{-1}$); m 为吸附剂的质量(g); t 为吸附时间(min)。

根据 Yoon 和 Nelson 提出的数学模型^[19]拟合穿透曲线(式(4)):

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k'(\tau_0 - t)]} \quad (4)$$

式中, τ_0 为穿透时间($C_A=0.1C_0$ 对应的时间); k' 为吸附速率常数, 取决于传质区的扩散特性。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 XRD 图谱如图 1 所示。所有样品的特征衍射峰都位于 $2\theta=5.91^\circ$ 、

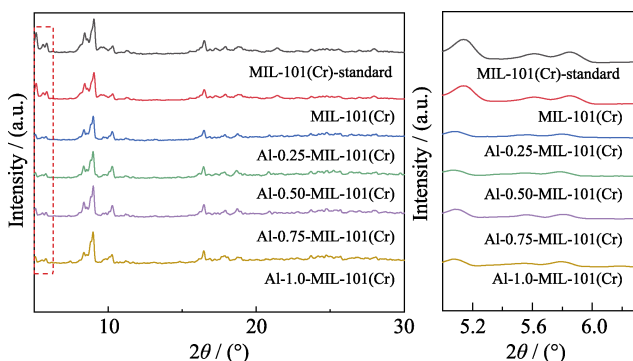


图 1 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr)

8.41° 、 9.15° 、 10.32° 处, 与标准 MIL-101(Cr)样品的特征衍射峰一致, 这表明通过水热法成功制备了 MIL-101(Cr), Al^{3+} 掺杂没有改变 MIL-101(Cr)材料的结构。随着 Al^{3+} 掺杂量增大, MIL-101(Cr)特征峰强度相对减弱, 说明掺杂 Al^{3+} 会影响金属离子 Cr^{3+} 与 BDC 配体的配位, 进而影响 Al-MIL-101(Cr)的结晶度^[14]。

2.2 化学官能团

MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 FT-IR 谱图如图 2 所示。样品的特征峰和 Awadallah-F 等^[20]以及 Wickenheisser 等^[21]报道的 MIL-101(Cr)特征峰相似, 证明掺杂电负性小的 Al^{3+} 没有改变 MIL-101(Cr)的化学官能团, 但是可以调节框架内特定化学键的红外振动峰。在 $1165 \sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ 范围内峰的拉伸振动更加明显, 这可能是形成了 Al-O-Al 基团^[22]。随着 Al^{3+} 掺杂量增大, Al-MIL-101(Cr)的 -COOH 振动峰强度逐渐减弱, 其中 Al-0.75-MIL-101(Cr)的 -COOH 振动峰强度最弱。这一现象可以归因于 Al^{3+} 与 -COOH 之间的配位效应, 导致金属中心与配体之间电子密度的再分配。电负性小的 Al^{3+} 易与电负性大的 O^{2-} 结合, 促进 Al^{3+} 与配体 -COOH 之间的配位, 从而导致振动峰强度减弱^[16]。在 $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 所有样品都有一个宽峰, 这与 O-H 的拉伸振动有关。 1612 、 1508 和 1396 cm^{-1} 附近的强峰是由 O-C-O 基团的拉伸振动产生, 说明样品骨架中存在二羧酸酯连接体^[18]。 1017 cm^{-1} 附近的特征峰与 C-H 拉伸振动有关^[14]。 578 cm^{-1} 附近的特征峰与 Cr-O 的拉伸振动有关^[23]。

2.3 形貌和孔结构

从 SEM 照片(图 3)可以看出, MIL-101(Cr)呈八面体形态, 随着 Al^{3+} 掺杂量增多, Al-MIL-101(Cr)表面逐渐变得粗糙, 出现凹陷。这可能是由于不饱和和金属离子引入过多, 金属离子和配体比例不匹配, 八面体形态被破坏。

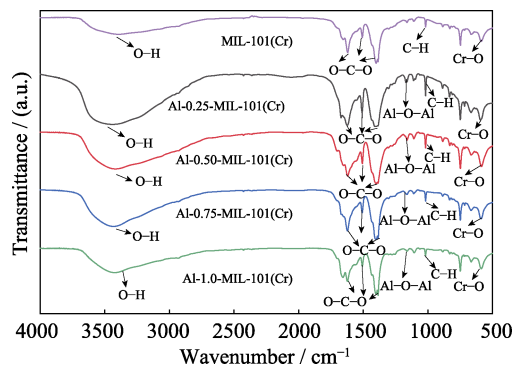


图 2 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 FT-IR 光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr)

MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 XPS 全谱图如图 4 所示。与 MIL-101(Cr)相比, Al-MIL-101(Cr)中同时含有 Al(76.08 eV)和 Cr(579.08 eV)特征峰。对 Al-0.75-MIL-101(Cr)的 Al2p 轨道进行分峰处理,如补充材料图 S1 所示。Al2p 在 76.08 和 80.08 eV 处有两个明显的特征峰,分别对应于 Al2p_{1/2} 和 Al2p_{3/2} 自旋轨道,与 Al2p 结合能相匹配,表明 Al 元素已被有效掺入 MIL-101 框架,进而对 MIL-101(Cr)的形貌有一定的影响。

图 5 是 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 N₂ 吸附-脱附等温线。MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 N₂ 吸附-脱附等温线符合 I 型等温线特征,表明材料中存在微孔结构^[24]。当 $p/p_0 < 0.2$ 时吸附容量急剧增加,这归因于分子表面形成了一层薄层,同时 N₂ 填充微孔^[25]。当 p/p_0 接近 1 时,Al-MIL-101(Cr)出现了

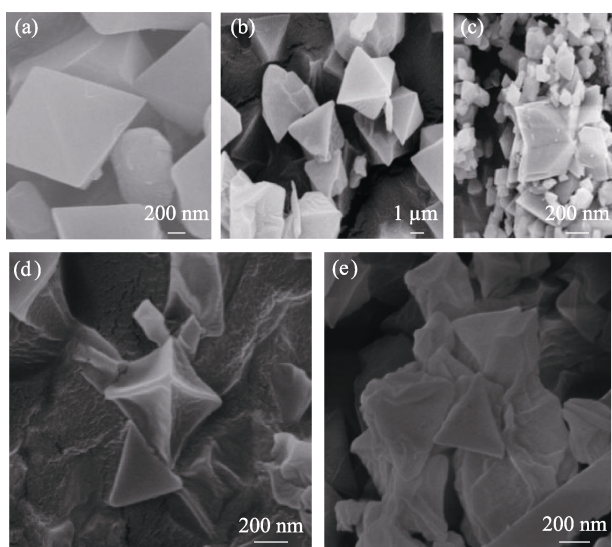


图 3 MIL-101(Cr) (a)、Al-0.25-MIL-101(Cr) (b)、Al-0.50-MIL-101(Cr) (c)、Al-0.75-MIL-101(Cr) (d)和 Al-1.0-MIL-101(Cr) (e)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of MIL-101(Cr) (a), Al-0.25-MIL-101(Cr) (b), Al-0.50-MIL-101(Cr) (c), Al-0.75-MIL-101(Cr) (d), and Al-1.0-MIL-101(Cr) (e)

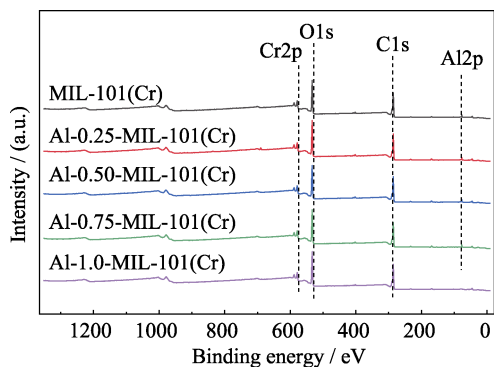


图 4 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS survey spectra of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr)

与 MIL-101(Cr)不同的 H4 回滞环。H4 回滞环是孔隙堆积所致, Al³⁺掺杂后 Al-MIL-101(Cr)的 H4 回滞环降低,表明 Al³⁺掺杂可以促进孔结构的规律性^[26]。孔径分布图(图 S2)表明材料孔径主要分布在微孔区和介孔区。MIL-101(Cr)的 S_{BET} 为 $2907 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 掺杂 Al³⁺后 Al-MIL-101(Cr)的 S_{BET} 降低,同时材料孔径增大到 2.1 nm(表 1)。随着 Al³⁺掺杂量增加, Al-MIL-101(Cr)的 S_{BET} 先略有增加(Al-0.75-MIL-101(Cr)为 $2689 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)然后降低(Al-1.0-MIL-101(Cr)为 $2221 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。这可能是由于适当掺杂可以改善 S_{BET} , 掺杂量过少时会影响 Cr³⁺和苯二甲酸配位,掺杂量过多时会导致材料无法保持完整的八面体形态^[14]。

2.4 静态吸附性能

图 6 为 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的静态吸附结果。MIL-101(Cr)的甲苯吸附容量($0.676 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)最低,随着 Al³⁺掺杂量增加, Al-MIL-101(Cr)的甲苯吸附容量先增大后减小;当掺杂量为 0.75 mmol 时, Al-0.75-MIL-101(Cr)的甲苯吸附容量($0.911 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)达到最大,是 MIL-101(Cr)吸附容量的 1.35 倍。正己烷、油气和对二甲苯的吸附变化与甲苯类似,吸附容量均先升高后降低, MIL-101(Cr)的正己烷、油气

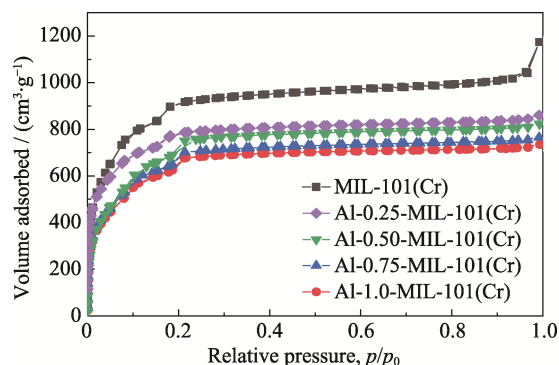


图 5 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的氮气吸附-脱附等温线
Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr)

Value of the vertical axis of Al-0.25-MIL-101(Cr) is shifted upwards by 80 units while that of Al-0.50-MIL-101(Cr) is shifted downwards by 80 units

表 1 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的结构参数
Table 1 Structural parameters of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr)

Sample	$S_{BET}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume, $V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore volume, $V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter, D/nm
MIL-101(Cr)	2907	1.82	0.47	2.0
Al-0.25-MIL-101(Cr)	2229	1.15	0.13	2.1
Al-0.50-MIL-101(Cr)	2246	1.18	0.16	2.1
Al-0.75-MIL-101(Cr)	2689	1.40	0.16	2.1
Al-1.0-MIL-101(Cr)	2221	1.21	0.40	1.8

和对二甲苯吸附容量分别为 0.621 、 0.451 和 $0.812 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 Al^{3+} 掺杂量达到 0.75 mmol 时, Al-0.75-MIL-101(Cr) 的正己烷、油气和对二甲苯吸附容量达到最大, 分别为 0.755 、 0.713 和 $0.875 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 Al-0.75-MIL-101(Cr) 的吸附性能最优异。图 S3 中, 所有吸附剂对甲苯、正己烷、对二甲苯和油气的解吸效率均在 95% 以上。高解吸效率的吸附剂在实际生产中提供了多种经济和环境上的优势, 这有助于延长吸附剂的使用寿命^[27], 减少更换和维护成本。

上述结果证明了 Al^{3+} 的成功掺杂, 并且掺杂适量 Al^{3+} 可以提高样品的 S_{BET} 和 V_t , 从而使样品拥有丰富的吸附位点、更大的吸附容量以及更好的吸附性能。由图 S4 可以看出, Al-MIL-101(Cr) 的 VOCs 吸附容量与其 S_{BET} 和 V_t 正相关, 但不是线性的, 说明 S_{BET} 和 V_t 是吸附容量的影响因素之一。同时通道壁上的电子云会与甲苯分子的偶极矩相互作用^[16], 进一步提高其吸附容量。

2.5 单组分甲苯的动态吸附性能

动态吸附是指吸附剂从气体或液体中吸收特定分子或物质的过程。MIL-101(Cr) 和 Al-MIL-101(Cr) 的甲苯穿透曲线如图 7 所示, 可以观察到三个不同的阶段。初始阶段, 吸附位点丰富, 甲苯分子被吸附剂快速捕获, C_A/C_0 接近于零。第二阶段, 由于甲苯分子的数量开始超过吸附位点的数量, 甲苯分子通

过吸附位点后, C_A/C_0 迅速上升到 0.8 以上。第三阶段, 随着吸附位点逐渐接近饱和, C_A/C_0 缓慢增大。此时, 扩散速率不再是限制因素, 不饱和吸附位点的数量和吸附强度共同决定了吸附速率, 直到吸附和解吸之间达到动态平衡。选择静态吸附能力最优的 Al-0.75-MIL-101(Cr) 进行 5 次动态甲苯吸附-解吸实验。当出口浓度达到进口浓度的 10% 时, 对应的时间称为穿透时间(t_b); 当出口浓度达到进口浓度的 95% 时, 对应的时间称为平衡时间(t_e)。如表 2 所示, 与 MIL-101(Cr) 相比, Al-0.75-MIL-101(Cr) 不仅具有较长的 t_b (56 min) 和 t_e (144 min), 而且具有最大的动态平衡吸附容量($q_e=0.827 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), 和 Sr 掺杂 MIL-101($0.56 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、Cu 掺杂 MIL-101($0.48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比吸附容量进一步提高^[16, 24]。当甲苯分子进入 Al-MIL-101(Cr) 时, 通道壁上的电子云会与甲苯分子的偶极矩相互作用^[16], 从而增强对甲苯的吸附。当 Al^{3+} 掺杂量进一步增加时, Al-1.0-MIL-101(Cr) 的 t_b 和 q_e 均降低, 这是因为过量掺杂会导致材料形貌及结构参数变化。Al-MIL-101(Cr) 样品的解吸效率都在 95% 以上, 说明吸附在 Al-MIL-101(Cr) 外表面或孔隙中的甲苯分子容易发生解吸, 吸附剂具有良好的再生性。Al-0.75-MIL-101(Cr) 的 5 次动态甲苯吸附参数 t_b 、 t_e 、 q_e 及解吸效率见表 S1, 可以看出 Al-0.75-MIL-101(Cr) 表现出较稳定的动态吸附性能。

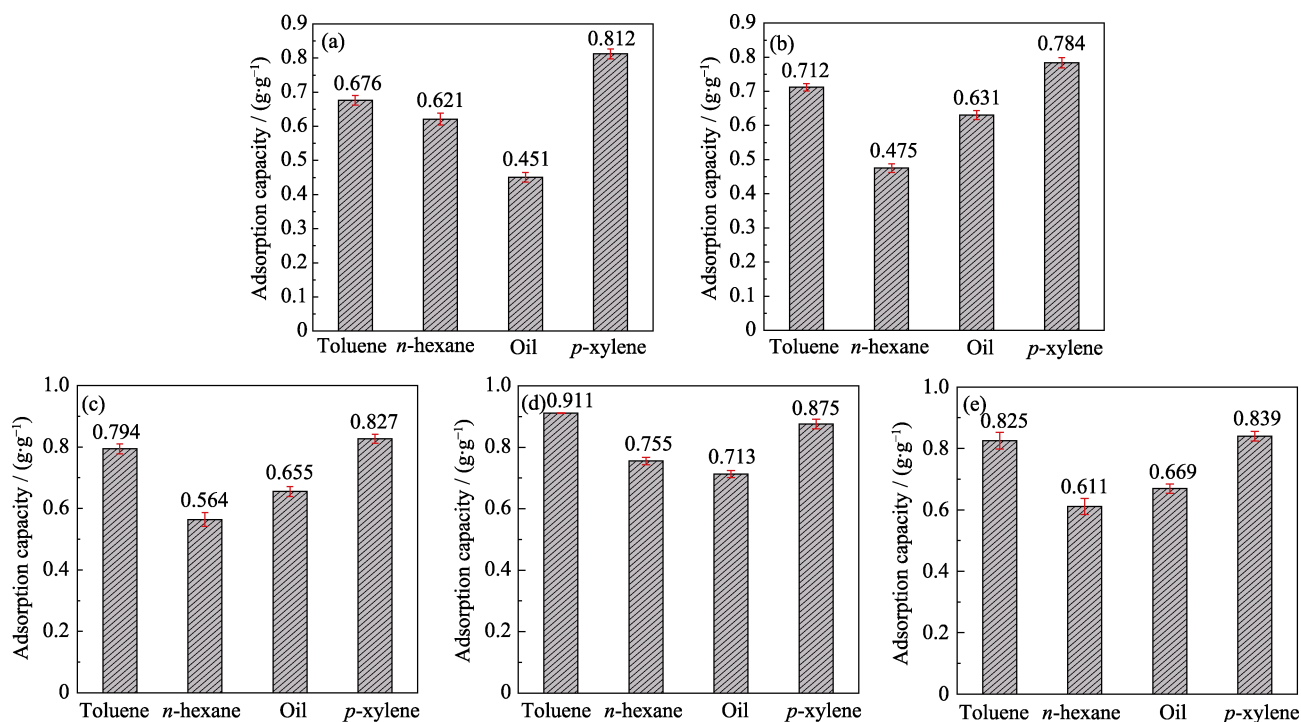


图 6 MIL-101(Cr) (a)、Al-0.25-MIL-101(Cr) (b)、Al-0.50-MIL-101(Cr) (c)、Al-0.75-MIL-101(Cr) (d) 和 Al-1.0-MIL-101(Cr) (e) 的静态吸附容量

Fig. 6 Static adsorption capacities of MIL-101(Cr) (a), Al-0.25-MIL-101(Cr) (b), Al-0.50-MIL-101(Cr) (c), Al-0.75-MIL-101(Cr) (d), and Al-1.0-MIL-101(Cr) (e)

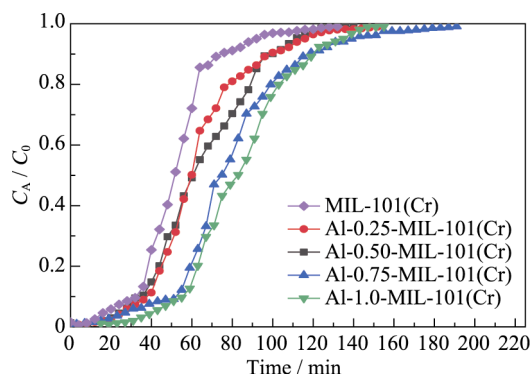


图 7 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的动态甲苯吸附穿透曲线

Fig. 7 Dynamic toluene adsorption breakthrough curves of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr)

表 2 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的动态
甲苯吸附参数

Table 2 Dynamic toluene adsorption parameters of
MIL-101 (Cr) and Al-MIL-101(Cr)

Sample	t_b/min	t_e/min	$q_e/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Desorption efficiency/%
MIL-101(Cr)	32	88	0.554	95.7
Al-0.25-MIL-101(Cr)	36	112	0.632	97.4
Al-0.50-MIL-101(Cr)	40	116	0.746	98.2
Al-0.75-MIL-101(Cr)	56	144	0.827	98.6
Al-1.0-MIL-101(Cr)	44	124	0.775	98.1

采用 Yoon–Nelson 吸附模型拟合了 Al-0.75-MIL-101(Cr)的甲苯吸附穿透曲线(图 8)。当出口浓度达到进口浓度的 10%时,对应的时间为穿透时间(τ_0);当出口浓度达到进口浓度的 95%时,对应的时间为平衡时间(τ_e)。 τ_0 、 τ_e 、吸附速率常数 k' 和相关系数 R^2 列于表 S2。最初,甲苯被 Al-0.75-MIL-101(Cr)完全吸附,吸附柱出口的相对浓度趋于零。随着时间的推移,出口甲苯浓度增加,这是由于甲苯在 Al-0.75-MIL-101(Cr)表面的覆盖率增加,活性位点被占据。通过计算拟合曲线的斜率和截距,确定 k' 和 τ_0 ,并与实验得到的 t_b 比较。曲线斜率越大, k' 越大,表明传质速率越快。Al-0.75-MIL-101(Cr)吸附甲苯的 k' 最小为 0.065 min^{-1} , τ_0 最大为 82 min。Al-0.75-MIL-101(Cr)吸附甲苯的最大 $q_e(0.827 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1})$ 与静态吸附容量($0.911 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)接近。Al-0.75-MIL-101(Cr)的 5 次穿透曲线拟合 $R^2 \geq 0.995$,表明 Al-0.75-MIL-101(Cr)对甲苯动态吸附符合 Yoon–Nelson 吸附模型,样品的吸附性能在室温下高度稳定。

2.6 温度对甲苯动态吸附性能的影响

在动态吸附过程中,温度会影响吸附速率和吸附平衡时间^[28-29]。由图 9 和表 S3 可知,随着温度升

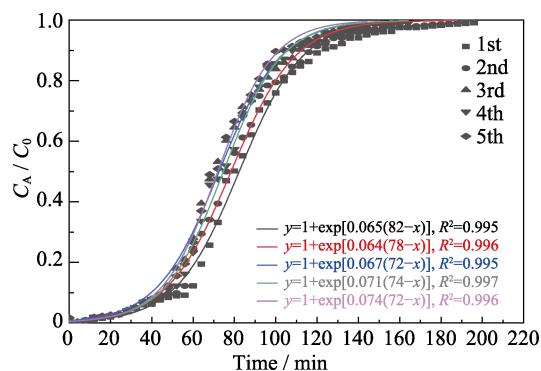


图 8 Al-0.75-MIL-101(Cr)的甲苯吸附穿透拟合曲线

Fig. 8 Toluene adsorption breakthrough fitting curves of Al-0.75-MIL-101(Cr)

Colorful figure is available on website

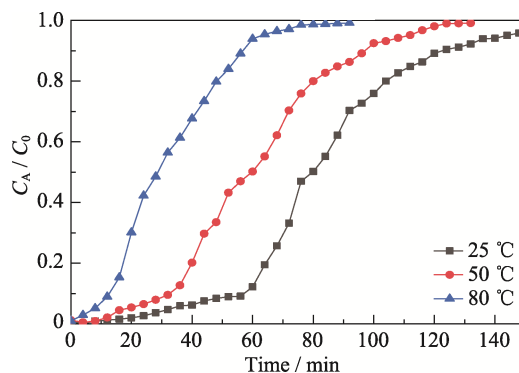


图 9 Al-0.75-MIL-101(Cr)在不同温度下的动态甲苯吸附穿透曲线

Fig. 9 Breakthrough curves of dynamic toluene adsorption of Al-0.75-MIL-101(Cr) at different temperatures

高, Al-0.75-MIL-101(Cr)的 t_b 和 t_e 缩短, 吸附性能明显下降。在室温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 下吸附时, Al-0.75-MIL-101(Cr)的 t_b 为 56 min, t_e 为 144 min。当吸附温度达到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, t_b 和 t_e 分别缩短 16 和 64 min, q_e 大幅降低至 $0.357 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明吸附过程以物理吸附为主^[16]。考虑到样品的解吸温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 推测样品在高温条件下进行动态吸附时, 吸附和解吸同时发生, 原本吸附在吸附位点的甲苯在高温下被解吸。

3 结论

本工作通过水热法将 Al^{3+} 掺杂到 MIL-101(Cr) 中, 得到一系列 Al-MIL-101(Cr) 材料。XPS、FT-IR 等结果表明 Al^{3+} 成功掺杂到 MIL-101(Cr) 结构中。VOCs 吸附结果表明与 MIL-101(Cr) 相比, Al-MIL-101(Cr) 的 VOCs 吸附能力进一步提高, 当 Al^{3+} 掺杂量为 0.75 mmol 时, Al-0.75-MIL-101(Cr) 对甲苯 ($0.911 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、正己烷 ($0.755 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、油气 ($0.713 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) 和对二甲苯 ($0.875 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) 呈现最佳的吸附能力, 这与其较大的比表面积以及不饱和金属位点

增多有关。同时动态吸附实验结果也表明, Al-0.75-MIL-101(Cr)具有最佳的吸附能力, 5次动态吸附-解吸实验后, 解吸效率都高于95%。Al-MIL-101(Cr)的甲苯吸附性能优于 MIL-101(Cr), 这归因于甲苯分子进入 Al-MIL-101(Cr)通道时, 通道壁上的电子云会与甲苯分子的偶极矩相互作用, 从而增强对甲苯的吸附。本工作通过掺杂更丰富、廉价且环保的 Al^{3+} , 不仅为掺杂 MOFs 提供了一种新的选择, 而且进一步提高了 VOCs 吸附容量, 得到的 Al-MIL-101(Cr)材料在去除 VOCs 实际应用中具有广阔的前景。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240486> 查看。

参考文献:

- [1] YE Q Q, CHEN Y Y, LI Y Z, *et al.* Management of typical VOCs in air with adsorbents: status and challenges. *Dalton Transactions*, 2023, **52(35)**: 12169.
- [2] FETISOV V, GONOPOLSKY A M, DAVARDOOST H, *et al.* Regulation and impact of VOC and CO_2 emissions on low-carbon energy systems resilient to climate change: a case study on an environmental issue in the oil and gas industry. *Energy Science & Engineering*, 2023, **11(4)**: 1516.
- [3] HE T, KONG X J, BIAN Z X, *et al.* Trace removal of benzene vapour using double-walled metal-dipyrazolate frameworks. *Nature Materials*, 2022, **21(6)**: 689.
- [4] GAN G Q, FAN S Y, LI X Y, *et al.* Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **123**: 96.
- [5] WANG H C, GUO H, ZHAO Y X, *et al.* Thermodynamic analysis of a petroleum volatile organic compounds (VOCs) condensation recovery system combined with mixed-refrigerant refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 2020, **116**: 23.
- [6] WU X M, ZHANG Q G, SOYEKWO F, *et al.* Pervaporation removal of volatile organic compounds from aqueous solutions using the highly permeable PIM-1 membrane. *AIChE Journal*, 2016, **62(3)**: 842.
- [7] YANG Y, ZHAO S H, CUI L F, *et al.* Recent advancement and future challenges of photothermal catalysis for VOCs elimination: from catalyst design to applications. *Green Energy & Environment*, 2023, **8(3)**: 654.
- [8] QIAN X F, YUE D T, TIAN Z Y, *et al.* Carbon quantum dots decorated Bi_2WO_6 nanocomposite with enhanced photocatalytic oxidation activity for VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **193**: 16.
- [9] QIN L B, XU Z, LIU L, *et al.* In-situ biodegradation of volatile organic compounds in landfill by sewage sludge modified waste-char. *Waste Management*, 2020, **105**: 317.
- [10] SUGIMOTO I, NAGAOKA T, SEYAMA M, *et al.* Classification and characterization of atmospheric VOCs based on sorption/desorption behaviors of plasma polymer films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **124(1)**: 53.
- [11] YANG K, XUE F, SUN Q, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, **1(4)**: 713.
- [12] WANG Y, XIE J, WU Y C, *et al.* A magnetic metal-organic framework as a new sorbent for solid-phase extraction of copper(II), and its determination by electrothermal AAS. *Microchimica Acta*, 2014, **181(9)**: 949.
- [13] XIE L H, LIU X M, HE T, *et al.* Metal-organic frameworks for the capture of trace aromatic volatile organic compounds. *Chem*, 2018, **4(8)**: 1911.
- [14] YE Z C, YAO J C, ZHENG W, *et al.* The preparation and adsorption performance of Co-doped MIL-101(Cr) for low-concentration C_3F_8 . *Chemical Engineering Science*, 2023, **282**: 119302.
- [15] LLEWELLYN P L, BOURRELLY S, SERRE C, *et al.* High uptakes of CO_2 and CH_4 in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir*, 2008, **24(14)**: 7245.
- [16] CAO J W, LI Y X, MA X B, *et al.* Constructing binuclear sites to modulate the charge distribution of MIL-101 for enhanced toluene adsorption performance: experimental and theoretical studies. *Separation and Purification Technology*, 2025, **354**: 129400.
- [17] SHAO P, KUANG X Y, DING L P, *et al.* Can CO_2 molecule adsorb effectively on Al-doped boron nitride single walled nanotube? *Applied Surface Science*, 2013, **285**: 350.
- [18] XIA X N, XU Y Z, CHEN Y, *et al.* Fabrication of MIL-101(Cr/Al) with flower-like morphology and its catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 2018, **559**: 138.
- [19] JAVANBAKHT V, RAFIEE Z. Fibrous polyester sponge modified with carboxymethyl cellulose and zeolitic imidazolate frameworks for methylene blue dye removal in batch and continuous adsorption processes. *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1249**: 131552.
- [20] AWADALLAH-F A, ELKHATAT A M, AL-MUHTASEB S A. Impact of synthesis conditions on meso- and macropore structures of resorcinol-formaldehyde xerogels. *Journal of Materials Science*, 2011, **46(24)**: 7760.
- [21] WICKENHEISSER M, HERBST A, TANNERT R, *et al.* Hierarchical MOF-xerogel monolith composites from embedding MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) in resorcinol-formaldehyde xerogels for water adsorption applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **215**: 143.
- [22] FENG L J, LI J L, OU Y Y, *et al.* Study on the Pb(II) adsorption mechanism on acid-modified ceramsite made from sewage sludge and industrial solid wastes. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, **21(5)**: 3389.
- [23] TIWARI S, SALEEM M, MISHRA A, *et al.* Structural, optical, and dielectric studies on Sr-doped biferroic YCrO_3 . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019, **32(8)**: 2521.
- [24] WANG Y Q, FU X, PAN T T, *et al.* Stable effect on MIL-101(Cr) with Cu^{2+} for the toluene adsorption. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, **316**: 123633.
- [25] ZHENG Y, CHU F C, ZHANG B, *et al.* Ultrahigh adsorption capacities of carbon tetrachloride on MIL-101 and MIL-101/graphene oxide composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **263**: 71.
- [26] ZHANG F F, SHANG H, WANG L, *et al.* Substituent-induced electron-transfer strategy for selective adsorption of N_2 in MIL-101(Cr)-X metal-organic frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(1)**: 2146.
- [27] CAO E P, ZHENG Y H, ZHANG H, *et al.* In-situ regenerable Cu/Zeolite adsorbent with excellent H_2S adsorption capacity for blast furnace gas. *Separation and Purification Technology*, 2024, **336**: 126305.
- [28] WANG H Y, WANG B D, LI J H, *et al.* Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 2019, **209**: 535.
- [29] KONGGIDINATA M I, CHAO B, LIAN Q Y, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of BTEX onto ordered mesoporous carbon (OMC). *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **336**: 249.

补充材料

铝离子掺杂 MIL-101(Cr)的制备及其 VOCs 吸附性能研究

江宗玉¹, 黄红花², 清江³, 王红宁¹, 姚超¹, 陈若愚¹

(1. 常州大学 江苏省精细石化工程重点实验室, 常州 213164; 2. 青岛海关技术中心, 青岛 266002; 3. 上海海关工业产品与原材料检验检测技术中心, 上海 200135)

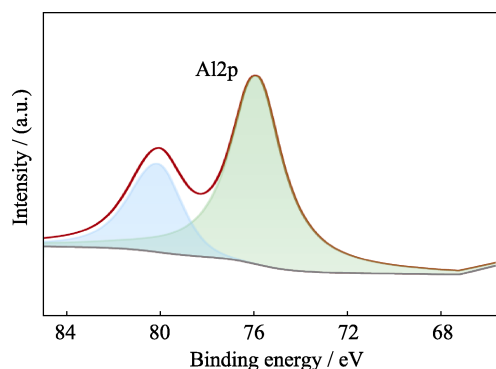


图 S1 Al-0.75-MIL-101(Cr)的 Al2P XPS 谱图
Fig. S1 Al2p XPS spectrum of Al-0.75-MIL-101(Cr)

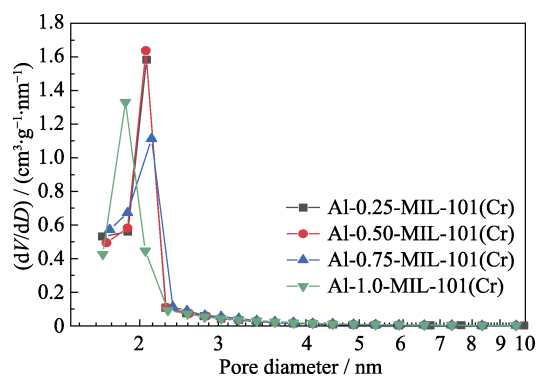


图 S2 Al-MIL-101(Cr)样品的孔径分布曲线
Fig. S2 Pore size distribution curves of Al-MIL-101(Cr)

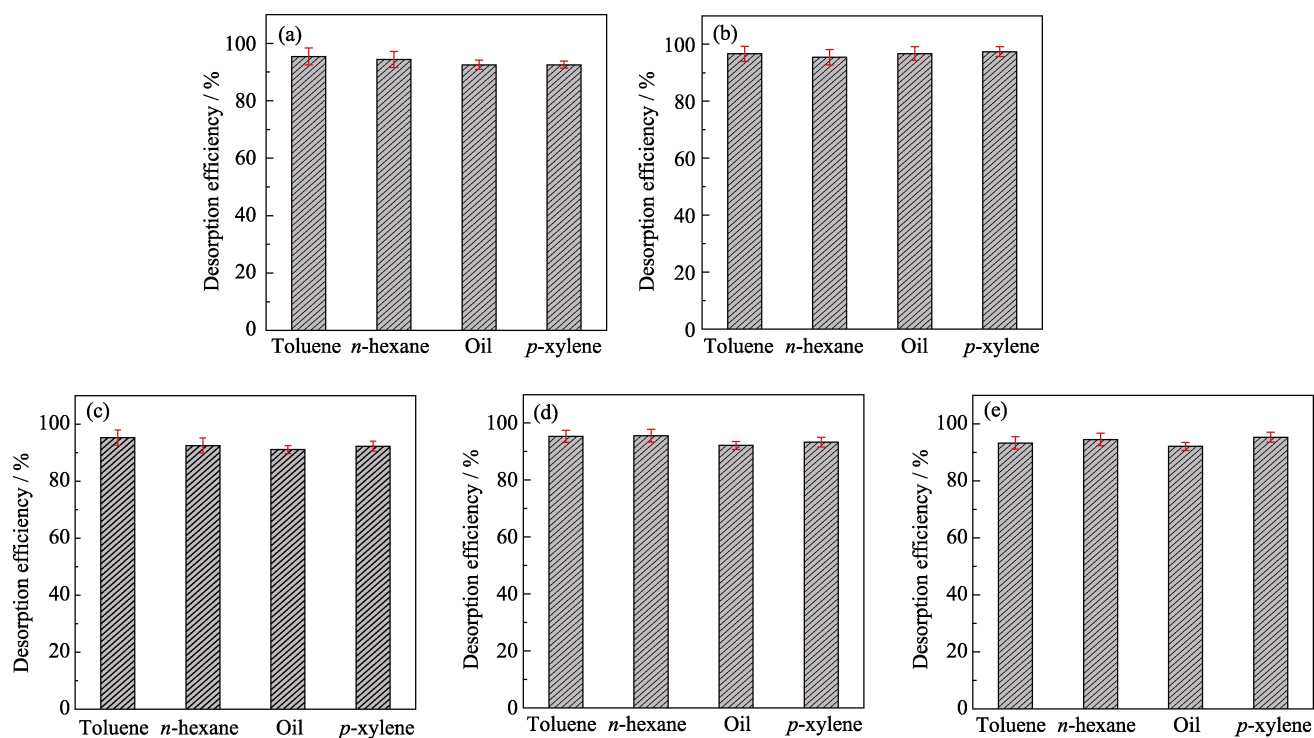


图 S3 MIL-101(Cr) (a)、Al-0.25-MIL-101(Cr) (b)、Al-0.50-MIL-101(Cr) (c)、Al-0.75-MIL-101(Cr) (d)和 Al-1.0-MIL-101(Cr) (e)对甲苯、正己烷、油气和对二甲苯的解吸效率图
Fig. S3 Desorption efficiency diagrams of toluene, *n*-hexane, oil and *p*-xylene of MIL-101(Cr) (a), Al-0.25-MIL-101(Cr) (b), Al-0.50-MIL-101(Cr) (c), Al-0.75-MIL-101(Cr) (d), and Al-1.0-MIL-101(Cr) (e)

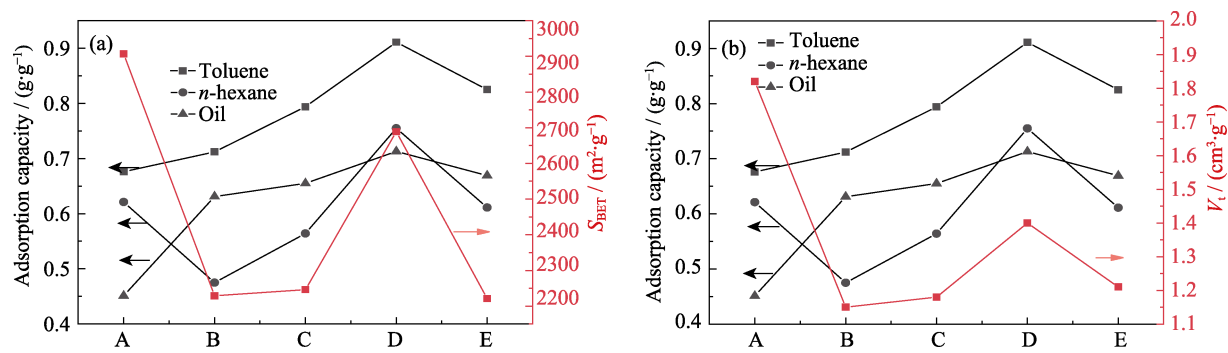


图 S4 MIL-101(Cr)和 Al-MIL-101(Cr)的正己烷、甲苯以及油气的静态吸附容量与 S_{BET} (a)和 V_t (b)的关系图
Fig. S4 Relationships between static adsorption capacities of MIL-101(Cr) and Al-MIL-101(Cr) for n -hexane, toluene, and oil and S_{BET} (a) and V_t (b)
A: MIL-101(Cr); B: Al-0.25-MIL-101(Cr); C: Al-0.50-MIL-101(Cr); D: Al-0.75-MIL-101(Cr); E: Al-1.0-MIL-101(Cr)

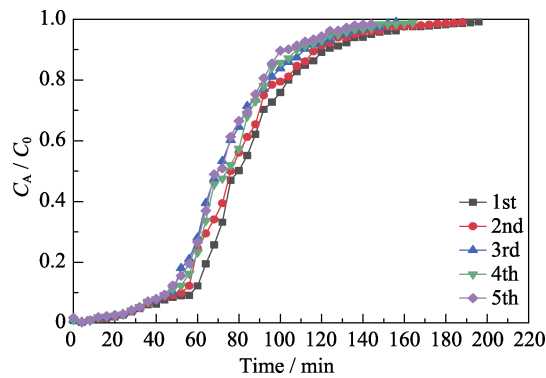


图 S5 Al-0.75-MIL-101(Cr)的 5 次动态甲苯吸附穿透曲线
Fig. S5 Five times dynamic toluene adsorption breakthrough curves of Al-0.75-MIL-101(Cr)

表 S1 Al-0.75-MIL-101(Cr)的 5 次动态甲苯吸附参数比较

Table S1 Comparison of 5 times dynamic toluene adsorption parameters of Al-0.75-MIL-101(Cr)

No.	t_b/min	t_e/min	$q_e/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Desorption efficiency/%
1st	56	144	0.827	98.6
2nd	52	136	0.811	98.1
3rd	48	136	0.803	97.7
4th	48	132	0.792	98.1
5th	48	132	0.789	97.8

表 S2 Al-0.75-MIL-101(Cr)的 5 次动态甲苯吸附 Yoon-Nelson 模型的拟合参数

Table S2 Yoon-Nelson model fitting parameters of 5 times dynamic toluene adsorption for Al-0.75-MIL-101(Cr)

No.	τ_0/min	τ_e/min	k'/min^{-1}	R^2
1st	82	148	0.065	0.995
2nd	78	144	0.065	0.996
3rd	72	146	0.067	0.995
4th	74	136	0.071	0.997
5th	72	142	0.074	0.996

表 S3 Al-0.75-MIL-101(Cr)在不同温度下的动态甲苯吸附参数比较

Table S3 Comparison of dynamic toluene adsorption parameters of Al-0.75-MIL-101(Cr) at different temperatures

Sample	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	t_b/min	t_e/min	$q_e/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Al-0.75-MIL-101(Cr)	25	56	144	0.827
	50	36	112	0.612
	80	16	64	0.357