

基于 UiO-66 骨架的氧化石墨烯改性金属有机框架 凝胶的制备及其对甲苯的高效吸附性能

朱开煌^{1,2}, 杨世杰^{2,3}, 李欣格^{2,3}, 宋贯卿^{2,3}, 史淦升², 王 焱²,
任小孟⁴, 陆 遥¹, 徐新宏⁴, 孙 静²

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110142; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 201899; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国人民解放军海军特色医学中心, 上海 200433)

摘 要: 挥发性有机化合物(VOCs), 尤其是芳香烃类物质如甲苯, 由于其高挥发性和生物毒性, 严重威胁环境与人类健康。传统的金属有机框架(MOFs)材料多以微孔结构为主, 但在吸附容量与分子传质之间存在矛盾, 这促使研究者探索更优的材料体系。本研究以 UiO-66 为主体, 复合氧化石墨烯(GO)进行改性, 构建了 GO 复合的金属有机框架凝胶(MOGs)。GO 的 π 共轭结构增强了与甲苯分子的 π - π 相互作用, 丰富的含氧官能团则促进了与金属节点的配位, 形成更多 Lewis 酸性位点, 协同增强了金属- π 相互作用。实验结果显示, UG-1 样品(GO 与 ZrCl_4 质量比为 1 : 100)在动态穿透实验中的平衡吸附容量达 77.4 mg/g, 静态吸附实验中的饱和吸附容量高达 1245.5 mg/g, 优于 UiO66 MOF 和 UiO66 MOG, 表现出卓越的吸附性能。本工作揭示了 GO 改性对材料孔结构及主-客体相互作用的多重调控机理, 为设计高效可再生 VOCs 吸附剂提供了新的理论基础和实践支撑。

关 键 词: 氧化石墨烯; 金属有机框架; 挥发性有机化合物; 多级孔结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0519-08

Graphene Oxide Modified UiO-66 Based Metal Organic Framework Gel: Preparation and Efficient Toluene Adsorption Performance

ZHU Kaihuang^{1,2}, YANG Shijie^{2,3}, LI Xingge^{2,3}, SONG Guanqing^{2,3}, SHI Gansheng²,
WANG Yan², REN Xiaomeng⁴, LU Yao¹, XU Xinhong⁴, SUN Jing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Navy Medical Centre, Shanghai 200433, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs), particularly aromatic hydrocarbons such as toluene, pose significant threats to the environment and human health due to their high volatility and biological toxicity. Traditional metal-organic frameworks (MOFs) are primarily microporous, and their trade-off between adsorption capacity and molecular transport efficiency has driven development of more advanced material systems. In this work, graphene oxide (GO) doped metal-organic framework gels (MOGs) based on UiO-66 were developed, leveraging the synergistic

收稿日期: 2025-06-23; 收到修改稿日期: 2025-09-04; 网络出版日期: 2025-09-11

作者简介: 朱开煌(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: ZHUkaihuang_11@outlook.com

ZHU Kaihuang (2000-), male, Master candidate. E-mail: ZHUkaihuang_11@outlook.com

通信作者: 孙 静, 研究员. E-mail: jingsun@mail.sic.ac.cn; 徐新宏, 助理研究员. E-mail: xxh2748@163.com

SUN Jing, professor. E-mail: jingsun@mail.sic.ac.cn; XU Xinhong, assistant professor. E-mail: xxh2748@163.com

modification effect of GO. The π -conjugated structure of GO enhanced π - π interactions with toluene molecules, while its abundant oxygen-containing functional groups facilitated competitive coordination with metal nodes, leading to exposure of additional Lewis acid sites and thereby enhancing metal- π interactions. Experimental results demonstrated that UG-1 with a mass ratio of GO to ZrCl_4 at 1 : 100 exhibited a breakthrough adsorption capacity of 77.4 mg/g in dynamic adsorption experiments and a saturated capacity of up to 1245.5 mg/g in static tests, outperforming both UiO66 MOF and UiO66 MOG materials. In conclusion, this study elucidates multiple regulatory mechanisms of GO incorporation in modulating pore structure and host-guest interactions, providing a new theoretical basis and practical guidance for designing efficient and recyclable VOC adsorbents.

Key words: graphene oxide; metal-organic framework; volatile organic compound; hierarchical pore structure

VOCs 是大气污染的重要来源之一,尤其是芳香烃类 VOCs(如甲苯),具有强烈的挥发性和生物毒性,对生态环境和人类健康造成严重威胁^[1-2]。在多种 VOCs 治理技术中,吸附技术具有能耗低、操作简便、无二次污染等优势,是一种行之有效的治理手段,并在实际应用中得到广泛应用^[3-4]。其中,多孔材料作为吸附技术中的关键组成部分,因其大比表面积、可调控的孔道结构及多样化的表面化学特性,在高效去除 VOCs 方面展现出优异性能,成为环境治理领域备受关注的材料之一。

近年来,MOFs 以其高度可调控的孔结构和多样化的功能位点,成为治理 VOCs 的理想候选材料^[5-6]。UiO-66 因具有优异的热稳定性和化学稳定性而受到广泛关注^[7-8]。与此同时,引入 GO 等功能材料,为 MOFs 体系提供了新的改性思路。GO 片层中丰富的 π 电子体系及类苯环结构,能够与芳香族分子(如甲苯)通过 π - π 相互作用显著增强吸附的选择性和亲和力。已有研究表明,Cu-BTC@GO 复合材料中,引入 GO 不仅提高了材料的比表面积和水稳定性,还有效增强了对芳香烃类 VOCs 的吸附能力^[9]。然而,传统 MOFs 通常以微孔结构为主,这限制了分子的扩散与传质,使得难以兼顾吸附容量与吸附速率,成为其在实际应用中面临的重要挑战。

为克服这一限制,金属有机框架凝胶(MOGs)作为 MOFs 材料的一种衍生物,逐渐引起研究者的关注。MOGs 保留了 MOFs 的金属配位特性,同时拥有更大的孔容和更丰富的微-介孔结构,有助于提高吸附剂的传质性能与分子识别选择性^[10-11]。Qin 等^[12]制备的缺陷调控型 UiO-66 MOG 在 298 K 下实现了高达 334 mg/g 的甲苯动态吸附容量,明显优于传统 UiO-66 MOF 材料,展现出良好的可重复性与吸附稳定性;Tian 等^[13]合成的 HKUST-1 干凝胶也表现出优异的 CH_4 吸附性能,几乎可匹配美国能源部提出的高储能目标。尽管已有研究表明 GO 作为改性材料,在 MOFs 中表现出调控孔道结构、增

强表面极性及吸附选择性的优异潜力^[9],但目前将 GO 引入 MOGs 体系的相关研究仍较为匮乏。因此,探索将 GO 与 MOGs 相结合以协同优化芳香族 VOCs 的吸附性能和传质速率,具有重要的研究意义与潜在的应用价值。

本研究以 UiO-66 为主体结构,利用 GO 进行改性,成功制备了 GO 复合的金属有机框架凝胶(UG-*x*)。该体系在保持 UiO-66 框架稳定性的同时,通过引入 GO 有效调控了材料的孔道结构。GO 的 π 共轭结构有助于与甲苯分子形成 π - π 相互作用,还可通过其表面丰富的含氧官能团(如羧基、羟基等)与有机配体竞争结合金属离子,即与金属位点发生配位,在一定程度上取代部分配体,促进更多 Lewis 酸性位点的生成,从而提供更多的活性位点。利用多种分析手段,系统评估复合材料的吸附性能及其结构优势,以期构建高效可再生 VOCs 吸附剂提供新的策略与理论基础。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

四氯化锆(ZrCl_4 , 纯度 99.0%)购自上海阿拉丁有限公司。对苯二甲酸(H_2BDC , 纯度 99.0%)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 99.5%)购自 Adamas 公司。单层氧化石墨烯溶液(GO, 0.96%(质量分数), pH 1~2)购自江苏佳材科技公司。乙醇购自上海凌峰化学试剂有限公司。去离子水(DI, H_2O)产自上海同迪科学仪器有限公司 Milli-Q 系统。

X 射线衍射(XRD)图谱由配备 Cu $K\alpha$ 辐射源($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$)的 Bruker D8 Phaser 型粉末 X 射线衍射仪采集。使用全自动体积吸附设备(Micromeritics ASAP 2460)在 77 K 下测量氮气吸附-脱附等温曲线。使用 Horiba LabRAM HR Evolution 型高分辨率拉曼光谱仪采集样品的拉曼图谱。考虑到红外吸收

强度与分子振动过程中偶极矩变化的幅度密切相关, 材料与甲苯之间更强的 π - π 相互作用可能导致分子间电子云分布重排, 从而增强芳香骨架振动的偶极矩变化幅度, 提升红外活性。通过原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS, Shimadzu IRTracer-100)实时监测甲苯吸附过程中材料表面特征官能团的红外吸收强度变化, 以揭示甲苯分子在吸附剂表面逐步富集的过程, 探究材料的吸附动态行为。

1.2 实验步骤

1.2.1 样品制备

采用溶剂热法合成 UiO66 MOF。首先, 将 1.0 mmol ZrCl_4 溶解于 50 mL DMF, 超声处理 20 min。然后, 加入 1.0 mmol H_2BDC 并搅拌 1 h, 将所得溶液转移至 100 mL 高压反应釜中, 在 120 °C 下加热 24 h。反应结束后, 生成的白色沉淀用乙醇和去离子水各洗涤三次, 并在 85 °C 下真空干燥 12 h, 得到 UiO66 MOF。

采用改进的溶剂热法制备 UiO66 MOG。首先, 将 4 mmol ZrCl_4 溶解于 50 mL DMF 中, 超声处理 20 min。随后, 加入 4 mmol H_2BDC 并搅拌 2 h, 其余步骤, 包括高压反应、洗涤和干燥, 与 UiO66 MOF 的合成过程相同, 最终得到 UiO66 MOG。

将 4 mmol ZrCl_4 溶解于 50 mL DMF, 加入单层 GO 溶液并超声处理 20 min。然后, 加入 4 mmol H_2BDC 并搅拌 2 h, 将所得溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯衬垫高压反应釜中, 在 120 °C 下加热 24 h。反应结束后, 样品冷却至室温, 得到黑色凝胶状产物。用乙醇和去离子水各洗涤产物三次, 并在 85 °C 下真空干燥 12 h。最终合成的样品命名为 UG- x ($x=1$ 、2, 代表 GO 与 ZrCl_4 质量比为 1:100、1:50)。

1.2.2 静态吸附实验

为评估材料对甲苯分子的吸附性能, 采用蒸气吸附仪(BELSORP MAX II)进行甲苯等温吸附-解吸实验。测试前, 称取 80 mg 样品并装填至专用样品管中。随后, 在 393 K 氮气气氛下对样品进行 8 h 的活化处理, 以充分去除孔道内残留的物理吸附分子, 并恢复材料的表面活性位点。活化完成后, 系统自动冷却至测试温度 298 K, 并通过恒温水浴装置维持整个测试过程中温度稳定。在相对压力 $p/p_0=0\sim 1$ 条件下进行吸附测试, 记录甲苯蒸气在不同压力下的吸附量, 得到等温吸附曲线, 揭示材料在静态吸附过程中吸附性能与孔结构之间的相关性。

1.2.3 动态吸附实验

图 1 展示了用于甲苯吸附实验的动态气体吸附装置。该系统通过气体混合单元实现甲苯气体的自动化、连续供给。将 80 mg 样品均匀涂覆于一块尺寸为 15.0 cm $\times$ 7.5 cm 的玻璃板表面, 并置于反应室中央, 反应室上方覆盖石英玻璃板以稳定气流分布。三合一发生器产生的空气与 200 $\mu\text{mol/mol}$ 甲苯经气体混合罐混合后, 以 40 mL/min 恒定流速导入反应室。在吸附过程中, 通过气相色谱仪(GC)实时监测反应室出口的甲苯浓度, 每隔 10 min 记录一次。当检测到甲苯浓度稳定不变时, 认为样品达到吸附平衡状态。由公式(1)^[14]计算甲苯的饱和吸附容量(q , mmol/g)。

$$q = C_0 \times v \times \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \right] \times M^{-1} \quad (1)$$

其中, t 为吸附时间, C_0 为初始甲苯浓度, C 为瞬时甲苯浓度, M 为吸附剂质量, v 为气体混合物的流速。

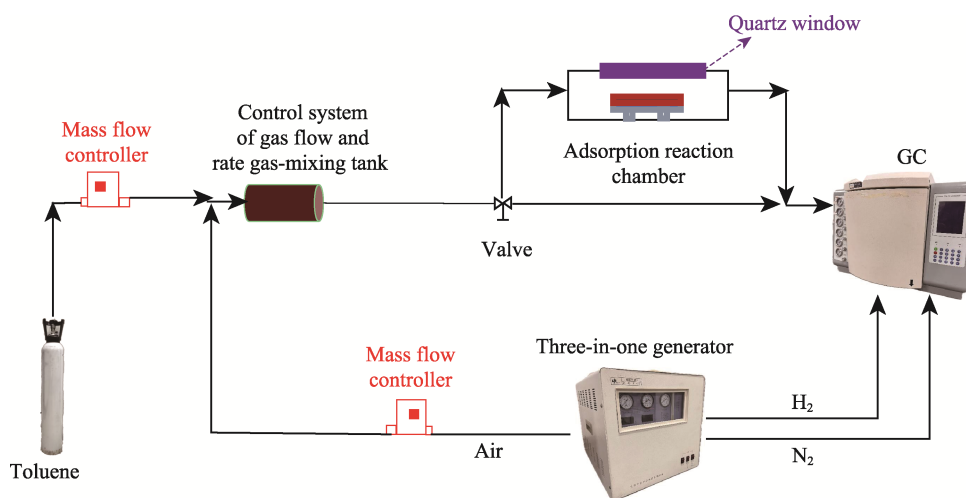


图 1 甲苯动态穿透吸附实验的流程示意图

Fig. 1 Experiment flow diagram of the toluene breakthrough adsorption

2 结果与讨论

2.1 物相结构

样品的 XRD 图谱如图 2(a)所示。UiO66 MOF、UiO66 MOG、UG-1 和 UG-2 均表现出典型的 UiO66 特征衍射峰,说明这些样品在合成过程中保持了 UiO66 框架结构。通常,特征峰强度越高,表明材料具有更好的结晶性。然而,UiO66 MOG 作为凝胶材料,由于其晶体尺寸较小以及典型的介孔结构,其 XRD 特征峰强度相对 UiO66 MOF 略有降低^[14]。值得注意的是,随着 GO 的引入,UG-1 和 UG-2 的特征峰强度进一步减弱。这一现象可能源于 GO 表面富含的含氧官能团在合成过程中与有机配体竞争配位,扰乱了 UiO66 框架的有序性,诱导形成新的结构缺陷。XRD 结果表明,尽管 GO 掺杂略微削弱了结晶性,但材料整体仍保持 UiO66 框架特征。

为了进一步确定复合材料的结构特性,通过拉曼光谱分析了化学键结构和基团特征。如图 2(b)所示,位于 858、1140、1430 和 1611 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于有机配体中的 C-H 伸缩振动、苯环 C-C

骨架振动、羧基 C=O 伸缩振动以及苯环 C=C 伸缩振动^[15]。随着 GO 含量的增加,这些有机配体特征峰强度逐渐减弱。推测可能是由于 GO 表面丰富的含氧官能团在合成过程中与金属节点发生配位,降低了有机配体与金属节点的配位比例,使得材料中有机配体相关特征峰强度逐渐减弱。与此同时,在 UG-1 和 UG-2 的拉曼光谱中出现了典型的 D 带 ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)特征峰^[16],进一步证明成功引入了 GO 片层。这些结构变化不仅影响了材料的化学组成和孔道特性,也可能对其比表面积和孔隙结构产生重要影响。

图 3(a)是样品的 N_2 吸附-脱附等温线。结果表明,UiO66 MOF 表现出典型的 I 型等温线,说明其孔道结构以微孔为主^[17]。相比之下,UiO66 MOG 以及 GO 改性材料 UG-1、UG-2 均表现出明显的 IV 型等温曲线,证实了存在介孔结构^[15]。这种微-介孔多级孔结构将为吸附过程中的分子扩散提供更多的传质通道。通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程分析(表 1)可知,引入 GO 显著增大了材料的比表面积,其中 UG-2 样品的比表面积最大,达到 $1062.4 \text{ m}^2/\text{g}$;而 UG-1 样品则具有最大的介孔比表面积

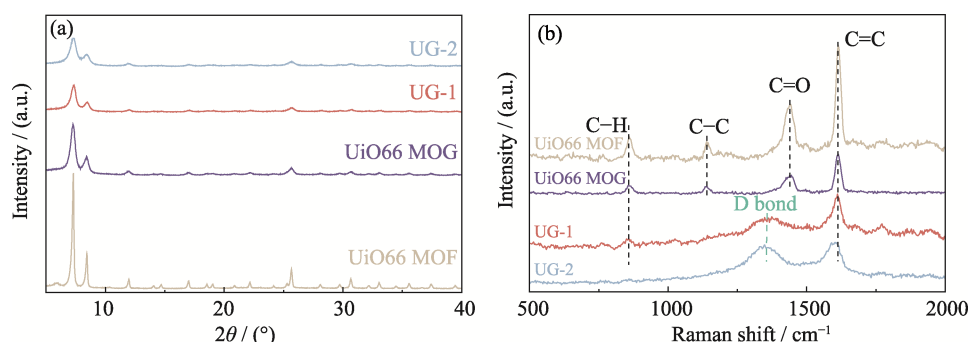


图 2 UiO66 MOF、UiO66 MOG、UG-1 和 UG-2 的(a) XRD 图谱和(b)拉曼光谱
Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of UiO66 MOF, UiO66 MOG, UG-1, and UG-2

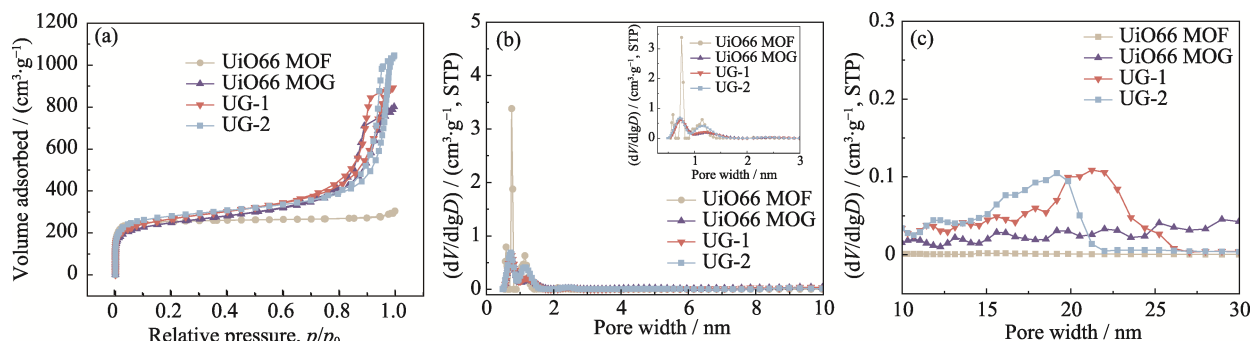


图 3 UiO66 MOF、UiO66 MOG、UG-1 和 UG-2 的(a) N_2 吸-脱附等温曲线、(b) 0~10 nm 的孔径分布图(插图为 0.5~3 nm 的孔径放大图)和(c) 10~30 nm 的孔径分布图

Fig. 3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms, and pore size distribution curves in the ranges of (b) 0–10 nm and (c) 10–30 nm of UiO66 MOF, UiO66 MOG, UG-1, and UG-2 with inset in (b) showing magnified view for the 0.5–3 nm range

表1 UiO66 MOF、UiO66 MOG 和 UG-x 的
比表面积以及孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure
parameters of UiO66 MOF, UiO66 MOG and UG-x

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
UiO66 MOF	1020.9	945.2	75.7
UiO66 MOG	909.8	511.1	398.7
UG-1	973.8	536.8	437.0
UG-2	1062.4	749.5	312.9

(437.0 m^2/g)。这些结果表明, 引入 GO 有效调节了样品的孔结构特征。孔径分布曲线(图 3(b, c))进一步揭示, UG-1、UG-2 及 UiO66 MOG 的微孔结构数量均减少, 并且产生了介孔结构, 这种结构优势有利于客体分子在孔道内的传质与扩散。除此之外, UiO66 MOF 仅表现出单一的微孔分布, 这限制了其吸附容量和分子传质速率。GO 在合成过程中通过与金属节点的配位作用, 破坏了原有部分框架的有序性, 促进了多级孔结构的形成; 在 UG-1 中, 适量的 GO 改性提升了孔道连通性; 在 UG-2 中, 进一步增加 GO 含量则使材料获得了更大的比表面积, 但可能带来部分孔道的阻塞风险。这些结构差异对后续甲苯吸附的吸附容量和速率将产生影响。

2.2 甲苯静态吸附性能

图 4(a)显示了 UiO66 MOF、UiO66 MOG、UG-1 和 UG-2 在 298 K 下的甲苯静态吸附等温线。结果表明, 在低相对压力区间($p/p_0=0\sim0.05$), UG-1 和 UG-2 展现出明显更快的吸附速率, 相较于 UiO66 MOF 和 UiO66 MOG 能更早实现对甲苯的快速捕获, 尤其在 $p/p_0=0.01$ 时, UG-2 表现出最高的吸附容量, 这得益于其优异的微-介孔比例。相比之下, UiO66 MOF 几乎未显示出明显的吸附行为, 表明其在低压条件下对甲苯的吸附较弱。这是由于引入 GO 后, GO 表面的 π 共轭结构能够与甲苯分子之间产生 $\pi-\pi$ 相互作用, 从而显著提高了 UG-x 材料在初始阶段对甲苯的吸附亲和性和速率。随着相对压力的升高, UiO66 MOF 吸附曲线逐渐趋于平稳, 吸附能力趋于饱和。而 UG-1、UG-2 以及 UiO66 MOG 材料的吸附容量仍持续上升, 这与其凝胶结构中的三维介孔网络密切相关, 高压下可用孔容和分子扩散路径有所增加。最终, 在 $p/p_0=1.0$ 条件下(图 4(b)), UG-1 显示出最高的饱和吸附容量, 达 1245.5 mg/g , 分别为 UiO66 MOG 和 UiO66 MOF 吸附容量的 1.4 和 2.9 倍。与已有文献报道的材料相比(表 2)^[2, 18-22], UG-1 同样表现出优异的吸附性能。这得益于 UG-1 中丰富的微-介孔结构, 特别是介孔, 能够在较高的相对压力

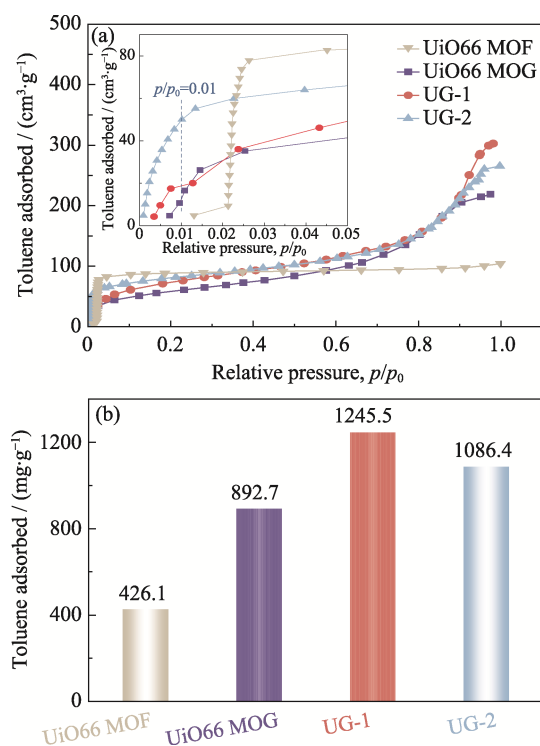


图4 UiO66 MOF、UiO66 MOG、UG-1 和 UG-2 的(a)甲苯静态吸附曲线(插图是吸附剂在低相对压力区间 $p/p_0=0\sim0.05$ 的甲苯静态吸附曲线)和(b)甲苯饱和吸附容量

Fig. 4 (a) Toluene vapor adsorption isotherms and (b) saturated toluene adsorption capacities of UiO66 MOF, UiO66 MOG, UG-1, and UG-2 with inset in (a) showing adsorption isotherms in a low-pressure region $p/p_0=0\sim0.05$

表2 不同吸附剂的甲苯饱和吸附容量^[2, 18-22]

Table 2 Toluene saturation adsorption capacities of
various adsorbents^[2, 18-22]

Adsorbent	p/p_0	Temperature/K	$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
AC ^[18]	1.0	298	530.4
Silica gel ^[18]	1.0	298	437.4
UiO-66-NH ₂ @ABP ^[19]	0.9	298	178.9
MIL-125-NH ₂ ^[2]	0.94	298	293
MIL-100(Fe)-A2 ^[20]	1.0	298	523.3
HKUST-1 ^[21]	0.9	298	516
MSN-100 ^[22]	0.94	298	461
UG-1	1.0	298	1245.5

下为甲苯分子的扩散和传质提供更多可用空间和吸附位点^[23-24]。这些结果表明 UG-1 在吸附容量和结构方面具有明显优势。

2.3 甲苯动态吸附性能

静态吸附通常是在理想平衡状态下测得, 主要反映材料的最大吸附容量。但是在真实应用场景中, 吸附剂面对连续气流中的目标污染物时, 存在接触不充分、接触时间短等问题, 因此需要通过动态吸附实验来模拟吸附剂的真实吸附情况。图 5(a)展示

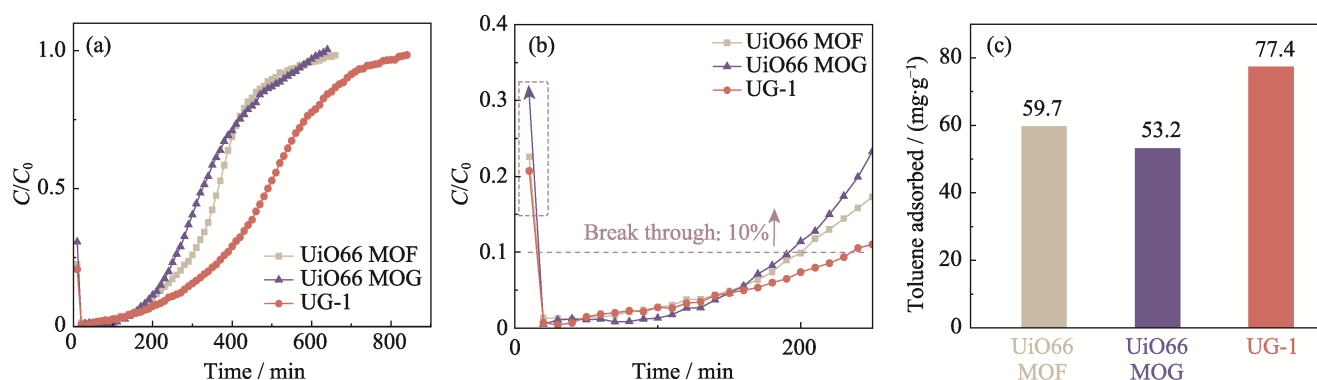


图 5 UiO66 MOF、UiO66 MOG、UG-1 (a) 800 和(b) 250 min 内的甲苯动态穿透曲线和(c)甲苯平衡吸附容量

Fig. 5 Dynamic breakthrough curves for toluene adsorption within (a) 800 and (b) 250 min, and (c) equilibrium toluene adsorption capacities of UiO66 MOF, UiO66 MOG and UG-1

了静态吸附实验中吸附容量最大的 UG-1 及其对照组 UiO66 MOF 和 UiO66 MOG 的动态甲苯吸附曲线。在吸附初始阶段(图 5(b)), UG-1 表现出最快的吸附速率,这可能是掺入 GO 后,增加了甲苯的吸附位点,并增强了 UG-1 与甲苯之间的主-客体相互作用。当 C/C_0 达到 0.10 时,对应的时间为突破时间(t_b);当 C/C_0 达到 0.95 时,对应的时间为平衡时间(t_e)。如表 3 所示,相比于对照组 UiO66 MOF 和 UiO66 MOG, UG-1 有最长的突破时间(240 min)和平衡时间(750 min),表明 UG-1 在动态气流条件下具有更强的甲苯捕获能力。此外,UG-1 在整个穿透过程中的平衡吸附容量(77.4 mg/g)也显著高于其他材料(图 5(c)),进一步验证了掺入 GO 所带来的吸附优势。这种增强效应可能源于以下两个方面:(1) GO 提供了额外的 π 共轭区域,促进了甲苯与材料之间的 π - π 堆积作用;(2)引入 GO 可能在一定程度上部分取代了原有有机配体,使得框架中部分金属节点趋于暴露,从而提供了更多 Lewis 酸性位点。这些暴露的金属位点可与甲苯分子形成瞬时吸附相互作用,有效提高了材料在初始阶段对目标分子的捕获效率^[25]。

2.4 吸附机制

为了深入探究引入 GO 对甲苯吸附性能增强的

表 3 UiO66 MOF、UiO66 MOG 和 UG-1 的突破时间、平衡时间以及平衡吸附量

Table 3 Breakthrough time, equilibrium time and equilibrium adsorption capacities of UiO66 MOF, UiO66 MOG and UG-1

Sample	t_b /min	t_e /min	q /(mg·g ⁻¹)
UiO66 MOF	200	580	59.7
UiO66 MOG	200	590	53.2
UG-1	240	750	77.4

内在机制,通过程序升温脱附(TPD)测试考察了 GO 掺杂对吸附作用力的影响。如图 6 所示,UiO66 MOF、UiO66 MOG 以及 UG-1 的甲苯脱附峰温度分别为 91.7、97.9 和 109.4 °C,UG-1 明显更高,表明 UG-1 中甲苯分子的解吸更为困难,主-客体相互作用更强。该结果亦通过原位 DRIFTS 进一步得到验证。如图 7 所示,1450~1650 cm⁻¹ 范围内的吸收峰归属于芳香 C-C 骨架振动^[26]。相比于 UiO66 MOG,UG-1 在该区域的振动显著增强。考虑到红外吸收强度与振动过程中偶极矩变化密切相关,这可能源于 UG-1 中更强的 π - π 相互作用增强了分子间作用力,从而诱导甲苯分子在吸附构型中芳香环的电子分布发生变化,提升了偶极矩变化幅度并增强了红外活性^[27]。这一现象表明引入 GO 有效增强了材料与甲苯之间的 π - π 相互作用,从而促进了甲苯的吸附过程。

此外,为了验证引入 GO 是否同时促进了金属位点的暴露,通过 NH₃-TPD 测试来探索材料内部不饱和金属位点的变化。结果表明,UG-1 的 NH₃ 脱附

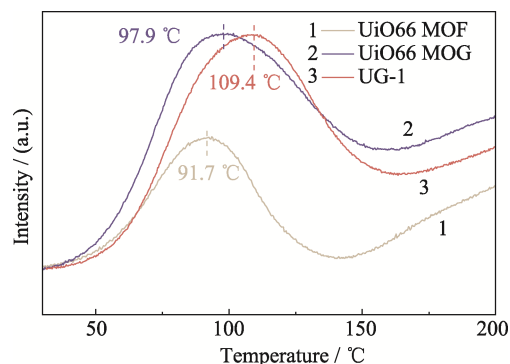


图 6 UiO66 MOF、UiO66 MOG 和 UG-1 的甲苯 TPD 曲线
Fig. 6 TPD curves of toluene for UiO66 MOF, UiO66 MOG and UG-1

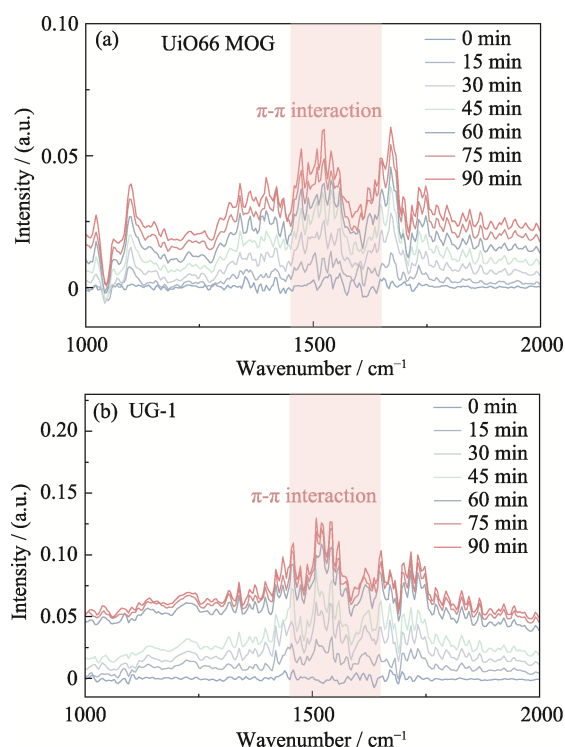


图7 (a) UiO66 MOG 和(b) UG-1 对甲苯吸附的原位 DRIFTS 图谱

Fig. 7 *In-situ* DRIFTS spectra of toluene adsorption for (a) UiO66 MOG and (b) UG-1

Colorful figures are available on website

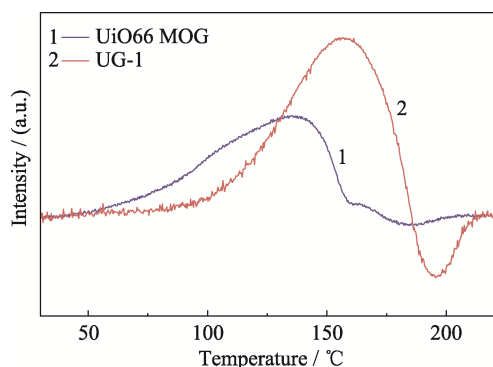


图8 UiO66 MOG 和 UG-1 的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 8 NH_3 -TPD curves of UiO66 MOG and UG-1

峰面积显著大于 UiO66 MOG, 且脱附峰温度更高 (图8)。这一现象说明 UG-1 框架中有更多的 Lewis 酸性金属位点, 可能是 GO 部分取代了原有有机配体引起的。这些暴露的金属位点提供了额外的吸附位点, 与甲苯分子形成更强的金属- π 相互作用力。由此可见, GO 不仅通过自身的芳香结构提供 π - π 作用位点, 还促进了金属- π 作用的形成, 多重吸附机制的协同效应显著增强了 UG-1 对甲苯的吸附。

3 结论

本研究表明, GO 掺杂显著提升了 Zr 基 MOG 对甲苯的吸附性能。UG-1 在动态穿透实验中的平衡吸附容量达到 77.4 mg/g。静态吸附实验中, UG-1 在 $p/p_0=1.0$ 条件下的饱和吸附容量高达 1245.5 mg/g, 充分体现了其优异的吸附能力和结构优势。引入 GO 不仅保持了材料骨架的完整性, 而且部分取代了有机配体, 促使更多金属位点暴露, 从而提供了额外的 Lewis 酸性位点, 增强了金属- π 相互作用。此外, GO 本身丰富的芳香结构和 π 电子体系还促进了与甲苯分子的 π - π 相互作用。这种双重吸附机制的协同作用最终使 UG-1 表现出显著优于对照材料的吸附性能。本研究为 MOF/MOG 吸附剂的结构调控提供了理论支撑, 并为高效 VOCs 去除材料的设计提供了新思路。

参考文献:

- [1] QU F, ZHU L Z, YANG K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(1): 7.
- [2] KIM B, LEE Y R, KIM H Y, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125- NH_2 . *Polyhedron*, 2018, **154**: 343.
- [3] ZHANG X Y, GAO B, CREAMER A E, *et al.* Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 102.
- [4] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, *et al.* Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: a review. *Separation and Purification Technology*, 2020, **235**: 116213.
- [5] YANG S J, WANG X, SONG G Q, *et al.* Ti-O-Mo bond-bridged PMA@MIL-125- NH_2 photocatalyst for gas acetone photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **367**: 125112.
- [6] FU Y, ZHANG P Y, WANG X J. Feasible defect and hydrophobic modification of MIL-100(Cr) for efficient toluene removal from air. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **482**: 149163.
- [7] VALENZANO L, CIVALLERI B, CHAVAN S, *et al.* Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(7): 1700.
- [8] ZHANG X D, LV X T, SHI X Y, *et al.* Enhanced hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) metal-organic framework with high capacity and selectivity for toluene capture from high humid air. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **539**: 152.
- [9] LI Y J, MIAO J P, SUN X J, *et al.* Mechanochemical synthesis of Cu-BTC@GO with enhanced water stability and toluene adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **298**: 191.
- [10] HOU J W, SAPNIK A F, BENNETT T D. Metal-organic framework gels and monoliths. *Chemical Science*, 2019, **11**(2): 310.
- [11] CHEN L, WANG X, SHI G S, *et al.* The regulation of Lewis acid/

- basic sites in NaFe bimetal MOXs for the controllable photocatalytic degradation of electron-rich/deficient VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **334**: 122850.
- [12] QIN H J, SUN J W, YANG X B, *et al.* Defective UiO-66 metal-organic gels for optimizing gaseous toluene capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **655**: 23.
- [13] TIAN T, ZENG Z X, VULPE D, *et al.* A Sol-Gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. *Nature Materials*, 2018, **17**(2): 174.
- [14] YU J J, WANG X, CHEN L, *et al.* Enhanced adsorption and visible-light photocatalytic degradation of toluene by CQDs/UiO-66 MOG with hierarchical pores. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **435**: 135033.
- [15] YOST B T, GIBBONS B, WILSON A, *et al.* Vibrational spectroscopy investigation of defects in Zr- and Hf-UiO-66. *RSC Advances*, 2022, **12**(35): 22440.
- [16] JI W L, LI W W, WANG Y, *et al.* Zr-doped MIL-101(Fe)/graphene oxide nanocomposites: an efficient and water-stable MOF-based adsorbent for As(V) adsorption in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 2024, **339**: 126681.
- [17] CONNOLLY B M, ARAGONES-ANGLADA M, GANDARALOE J, *et al.* Tuning porosity in macroscopic monolithic metal-organic frameworks for exceptional natural gas storage. *Nature Communications*, 2019, **10**: 2345.
- [18] SUI H, LIU H X, AN P, *et al.* Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **74**: 218.
- [19] XIAO Y T, WU Y, SUN C, *et al.* UiO-66-NH₂ incorporated nanofibrous membranes by direct electrospinning/*in-situ* growth for toluene adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, **13**(1): 115198.
- [20] DUAN C X, YU Y, YANG P F, *et al.* Engineering new defects in MIL-100(Fe) via a mixed-ligand approach to effect enhanced volatile organic compound adsorption capacity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**(2): 774.
- [21] XU F, XIAN S K, XIA Q B, *et al.* Effect of textural properties on the adsorption and desorption of toluene on the metal-organic frameworks HKUST-1 and MIL-101. *Adsorption Science & Technology*, 2013, **31**(4): 325.
- [22] HU Q, DOU B J, TIAN H, *et al.* Mesoporous silicalite-1 nanospheres and their properties of adsorption and hydrophobicity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **129**(1/2): 30.
- [23] DU Y K, CHEN H Y, XU X, *et al.* Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **293**: 109831.
- [24] ALIVAND M S, TEHRANI N H M H, ASKARIEH M, *et al.* Defect engineering-induced porosity in graphene quantum dots embedded metal-organic frameworks for enhanced benzene and toluene adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **416**: 125973.
- [25] 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.
- [26] CHEN L, WANG X, RAO Z P, *et al.* One-pot synthesis of the MIL-100 (Fe) MOF/MOX homojunctions with tunable hierarchical pores for the photocatalytic removal of BTXS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **303**: 120885.
- [27] YE L L, CHEN X, CHEN Y, *et al.* Improvement of membrane-forming ability and separation performance of hydroxylated BN membrane by GO via π - π interaction. *Desalination*, 2023, **565**: 116824.