

# 中空碳纳米球与 UiO-66 复合材料的制备及其 VOCs 吸附性能

王 涵<sup>1</sup>, 清 江<sup>2</sup>, 黄红花<sup>3</sup>, 王红宁<sup>1</sup>, 姚 超<sup>1</sup>, 陈若愚<sup>1</sup>

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

**摘 要:** 挥发性有机化合物(VOCs)对环境可持续性 with 公共健康构成显著威胁。然而, 现有吸附剂常难以兼顾高容量与稳定性。本文以正硅酸四丙酯为硅源, 在碱性条件下合成中空碳纳米球(HCNS), 并通过改变碱溶液浓度、活化温度来调节 HCNS 的表面羟基含量, 得到一系列 HCNS-*x*; 再将 HCNS-*x* 与比表面积大、热稳定性良好的 UiO-66 进行复合, 制得 HCNS-*x*/UiO-66 复合材料。通过各种表征测试研究其表面性质和结构, 结果表明, 在 3 mol/L NaOH、60 °C 的活化条件下, HCNS-2 的表面羟基含量最高, 并且, HCNS-2/UiO-66 复合材料具有最佳的孔结构参数(比表面积为 3694 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 孔体积为 2.53 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径为 6.9 nm)。HCNS-2/UiO-66 的静态甲苯吸附容量为 2.305 g·g<sup>-1</sup>, 是 UiO-66 (0.220 g·g<sup>-1</sup>) 的 10.5 倍, HCNS (1.436 g·g<sup>-1</sup>) 的 1.6 倍; 动态甲苯吸附结果表明 HCNS-2/UiO-66 具有最优异的甲苯吸附性能, 平衡吸附容量为 2.140 g·g<sup>-1</sup>, 这与其较大的比表面积和优化的孔结构有关。此外, 循环实验表明, HCNS-2/UiO-66 在多次动态吸附-脱附循环后仍保持性能稳定, 其饱和吸附容量始终维持在约 2.15 g·g<sup>-1</sup>。本研究通过对 HCNS 的表面改性, 优化其与 UiO-66 的界面结合, 从而构建了兼具高吸附容量和稳定性的 VOCs 吸附材料。

**关 键 词:** 中空碳纳米球; 复合材料; 挥发性有机化合物; 吸附; 表面改性

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号:

## Hollow Carbon Nanospheres/UiO-66 Composites: Fabrication and VOCs Adsorption Performance

WANG Han<sup>1</sup>, QING Jiang<sup>2</sup>, HUANG Honghua<sup>3</sup>, WANG Hongning<sup>1</sup>, YAO Chao<sup>1</sup>, CHEN Ruoyu<sup>1</sup>

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

**Abstract:** Volatile organic compounds (VOCs) significantly threaten both environmental sustainability and public health. However, it remains challenging to combine high capacity and stability in most existing adsorbents. In this work, hollow carbon nanospheres (HCNS) were synthesized under alkaline conditions using tetrapropyl orthosilicate as the silicon source, followed by modulation of their surface hydroxyl content through variations in alkali concentration or temperature to yield a series of HCNS-*x*. These HCNS-*x* were then composited with UiO-66, which possesses a high specific surface area and excellent thermal stability, to prepare HCNS-*x*/UiO-66 composites. Their surface properties and structures were investigated through various characterization techniques. The results indicated that HCNS-2, activated with 3 mol/L NaOH at 60 °C, exhibited the highest surface hydroxyl content. Furthermore, its corresponding composite, HCNS-2/UiO-66, demonstrated the most optimal pore structure parameters (a specific

收稿日期: 2025-11-03; 收到修改稿日期: 2026-01-17; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

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: 王 涵(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: wh15651297162@163.com

WANG Han (2000-), female, Master candidate. E-mail: wh15651297162@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

surface area as high as  $3694 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , a total pore volume of  $2.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , and an average pore size of  $6.9 \text{ nm}$ ). Static toluene adsorption tests revealed that the toluene adsorption capacity of HCNS-2/UiO-66 was  $2.305 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , which was 10.5 times that of pure UiO-66 ( $0.220 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and 1.6 times that of pristine that of HCNS ( $1.436 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Dynamic toluene adsorption breakthrough curves analysis confirmed that HCNS-2/UiO-66 possessed the most excellent toluene adsorption performance with an equilibrium adsorption capacity of  $2.140 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , which was attributed to its large specific surface area and optimized pore structure. Additionally, cycling tests demonstrated that HCNS-2/UiO-66 maintained stable performance over multiple dynamic adsorption-desorption cycles, demonstrating that its saturated adsorption capacity consistently remained around  $2.15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ . This study constructed a VOCs adsorbent with high adsorption capacity and stability by modifying the HCNS surface to optimize its interfacial integration with UiO-66.

**Key words:** hollow carbon nanosphere; composite; volatile organic compound; adsorption; surface modification

由于 VOCs 所带来的严重危害, 其污染问题已引起广泛关注<sup>[1-3]</sup>。一般认为, VOCs 排放主要来源于工业过程, 包括燃料燃烧、油漆和涂料使用、农药施用以及石油开采等。甲苯作为一种典型的致癌性 VOCs, 亟待有效治理<sup>[4]</sup>。目前, 常用的甲苯去除技术包括光催化<sup>[5-6]</sup>、光热催化<sup>[7]</sup>、吸附<sup>[8]</sup>以及催化氧化<sup>[9]</sup>等。其中, 吸附法因成本低、操作简便, 被认为是最具前景的甲苯减排策略之一<sup>[10]</sup>, 因此开发合适的甲苯吸附材料显得尤为关键。

金属有机骨架(MOFs)材料是一类由过渡金属离子或簇与含氮、氧的多齿有机配体, 通过溶剂热反应自组装形成的三维网状多孔晶体<sup>[11]</sup>。该材料在结构、组成以及孔径尺寸方面表现出高度可调性, 被广泛应用于催化<sup>[12, 13]</sup>、热氧化<sup>[14]</sup>、气体吸附分离<sup>[8]</sup>和储能<sup>[15]</sup>等领域。由于具备优异的吸附特性、易于再生、高稳定性、大比表面积与高孔隙率等优点, MOFs 材料在 VOCs 吸附方面显示出突出潜力, 尤其对甲苯具有优异的吸附性能<sup>[8, 10]</sup>。其中, UiO-66 因其良好的热稳定性和较大的比表面积, 被认为是一种极具前景的气态甲苯吸附剂<sup>[16]</sup>。该材料由  $\text{Zr}^{4+}$  与对苯二甲酸配位构建而成, 形成高度稳定的立方晶格结构, 其稳定性源于锆氧簇与有机连接体之间强大的配位相互作用<sup>[17, 18]</sup>。此外, UiO-66 具有的较大比表面积和适宜的孔隙尺寸, 共同赋予了其卓越的吸附能力<sup>[19, 20]</sup>, 因此在 VOCs 脱除方面表现出显著潜力。然而, 传统 UiO-66 材料主要以微孔为主, 这在一定程度上限制了 VOCs 分子在其内部的扩散与传质效率。为突破这一局限, 研究者提出构建核壳微球结构, 以改善其孔道通达性与吸附动力学<sup>[21]</sup>。其中, 碳材料本身具有低毒、耐热和耐腐蚀等优点。因此, 将 MOFs 与碳材料复合已成为发展新型纳米吸附剂的重要趋势<sup>[22]</sup>。HCNS 具有独特的空心结构和丰富的表面羟基官能团, 使其能够通过配位作用有效锚定具有强配位倾向的 UiO-66 表面金属簇<sup>[23]</sup>,

从而为构建稳固的化学复合界面奠定了基础。然而, HCNS 的高温煅烧制备过程会导致表面羟基损失, 从而影响其最终性能。为提升复合材料的综合性能, 对 HCNS 进行羟基功能化修复显得尤为重要。目前, 已有多碳材料羟基功能化方法被报道<sup>[24]</sup>, 如热硝酸活化<sup>[25]</sup>, 碱溶液活化<sup>[26]</sup>以及使用  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$  等试剂进行活化<sup>[27]</sup>。其中, 碱溶液活化法会引起材料比表面积和孔径结构的变化, 其活化温度与溶液浓度是决定改性效果的关键参数。基于此, 本研究系统调节碱溶液活化的温度、浓度, 旨在探究其对 HCNS 表面羟基数量的影响, 并进一步分析羟基数量对 HCNS 与 UiO-66 复合材料结构与吸附性能的影响。

本研究通过调整 NaOH 溶液的活化温度、浓度, 再通过水热法制备一系列 HCNS-*x*/UiO-66 复合材料, 研究活化条件对复合材料的影响。通过多种表征手段系统研究了材料的表面性质与结构, 并结合热重分析评估了其热稳定性; 通过静、动态吸附测试考察了其对于甲苯的吸附性能。

## 1 实验方法

(1) HCNS 的制备。首先将  $10.4 \text{ mL}$  TPOS、 $30 \text{ mL}$  去离子水、 $210 \text{ mL}$  无水乙醇与  $9 \text{ mL}$  氨水(质量分数 25%) 在  $25^\circ\text{C}$  条件下混合搅拌  $20 \text{ min}$ , 随后将  $1.20 \text{ g}$  间苯二酚与  $1.68 \text{ mL}$  甲醛加入到上述混合物中, 持续搅拌  $24 \text{ h}$ , 离心分离, 用乙醇、去离子水洗涤三次, 在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥  $12 \text{ h}$ , 得到间苯二酚甲醛树脂(RF)@ $\text{SiO}_2$ 。将 RF@ $\text{SiO}_2$  置于管式炉中, 在氮气气氛下以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率程序升温至  $700^\circ\text{C}$ , 恒温保持  $5 \text{ h}$ , 自然冷却至室温后, 再将产物浸入 HF 溶液(质量分数 10%) 中, 在  $25^\circ\text{C}$  条件下持续搅拌  $24 \text{ h}$ 。经离心处理后, 依次用乙醇和去离子水交替洗涤三次, 最后在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥  $12 \text{ h}$ , 得到 HCNS。

(2) HCNS 活化。首先将 2 g HCNS 加入到 53 mL NaOH 溶液(1 mol/L)中, 然后在 60 °C 油浴中搅拌 12 h, 抽滤, 并用去离子水洗涤至中性, 最后将滤饼在 60 °C 条件下干燥 12 h, 所得样品命名为 HCNS-1。在保持其他条件不变的前提下, 增大 NaOH 溶液浓度至 3 mol/L 进行活化, 所得样品命名为 HCNS-2。在保持其他条件不变的前提下, 将活化温度调整为 30 °C, NaOH 溶液浓度调整为 3 mol/L 进行活化, 所得样品命名为 HCNS-3。

(3) HCNS与UiO-66的复合。分别取0.6 g HCNS- $x$ ( $x=1, 2, 3$ )、2.44 g H<sub>2</sub>BDC和0.1678 g ZrCl<sub>4</sub>, 加入到36 mL DMF中, 得到的混合物在室温下以500 r/min的转速搅拌30 min。然后, 将混合溶液密封于高压反应釜中, 并在120 °C烘箱中水热加热24 h, 自然冷却至室温后, 用DMF离心洗涤三次, 最后在80 °C条件下真空干燥12 h, 所得命名为HCNS- $x$ /UiO-66( $x=1, 2, 3$ )。未活化直接复合的样品命名为HCNS/UiO-66; HCNS与UiO-66等质量机械混合的样品命名为HCNS+UiO-66。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相结构

图1是不同样品的XRD图谱。如图1(a)所示, 所有样品在 $2\theta=23.0^\circ$ 附近均出现较宽的衍射峰, 对应于石墨碳的(002)晶面<sup>[28]</sup>, 表明HCNS为无定形结构。此外, 与未活化的HCNS相比, 不同条件活化后的HCNS- $x$ 在 $2\theta=23.0^\circ$ 处的衍射峰强度均有所降低, 这是因为NaOH溶液处理会使HCNS变薄<sup>[29]</sup>。如图1(b)所示,  $2\theta=7.3^\circ$ 、 $8.4^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 和 $26.0^\circ$ 处的衍射峰分别属于UiO-66和复合样品的(111)、(002)、(113)、(004)、(115)和(224)晶面<sup>[30]</sup>, 表明成功合成UiO-66。复合材料的衍射峰与UiO-66的衍射峰保持一致, 未观察到明显的HCNS特征峰, 说明引入HCNS未改变UiO-66的晶体结构, 表明UiO-66在复合材料中仍保持较高的纯度和结晶完整性。并且, 在 $2\theta=8.4^\circ$ 和 $26.0^\circ$ 处, 复合材料的特征衍射峰强于UiO-66, 表明活化后的HCNS对负载UiO-66具有促进作用。

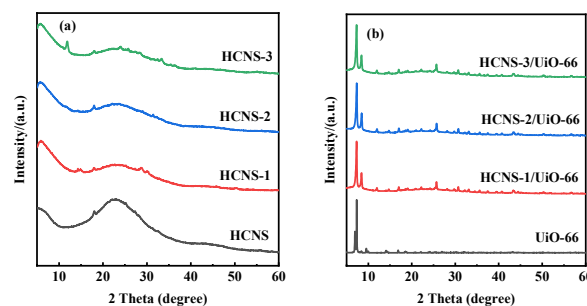


图1 样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

### 2.2 化学官能团

HCNS和HCNS- $x$ 的FT-IR光谱如图2(a)所示。1230  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰由C-H键的面内变形振动所致; 1621  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰对应芳香族碳骨架(C=C)的振动; 3500  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰由O-H键的伸缩振动引起。经NaOH溶液刻蚀活化后, HCNS- $x$ 表面暴露大量缺陷位点, 表面羟基数量增加<sup>[31]</sup>, 因此与HCNS相比, HCNS- $x$ 在该处的吸收峰明显增强, 其中, HCNS-2的羟基峰最强, HCNS-1次之, HCNS-3相对最低, 表明在温度为60 °C、NaOH溶液浓度为3 mol/L条件下, 羟基活化效果最为显著。复合材料HCNS- $x$ /UiO-66的FT-IR光谱如图2(b)所示。1590与1400  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰对应羧酸根( $-\text{COO}^-$ )的伸缩振动<sup>[32]</sup>。与纯HCNS相比, 所有复合样品均在660与770  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现新的特征吸收峰, 分别对应Zr-O键的振动<sup>[33, 34]</sup>, 表明UiO-66已成功负载于HCNS表面。

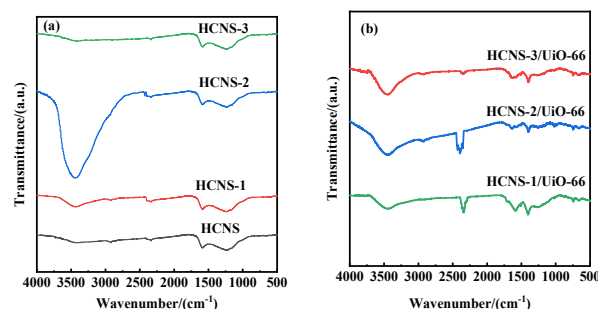


图2 样品的FT-IR光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the samples

### 2.3 水静态吸附

不同样品的静态水吸附容量如图3(a)所示, 通过Boehm滴定法测试每克样品的表面羟基数量, 相关数据列于表S1。原始HCNS的表面羟基数量为 $2.85 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$ , 静态水吸附容量为 $0.8850 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。HCNS-1的表面羟基数量与静态水吸附容量分别增



至 $3.03 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$ 与 $0.9615 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 和原始HCNS相比分别提升了6.3%和8.6%。HCNS-2表面羟基数量为 $3.54 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$ , 相较于原始HCNS提升了24.2%; 其静态水吸附容量为 $1.1020 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 相较于原始HCNS提升了24.5%。HCNS-3的表面羟基数量( $2.91 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$ )与静态水吸附容量( $0.9056 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ )均略低于HCNS-1。结果表明, 在 $3 \text{ mol/L NaOH}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 条件下活化得到的HCNS-2样品的羟基数量最多。由图S1可以看出, 不同样品的静态水吸附容量随着其表面羟基数量的增加而线性增加。此外, 样品的表面羟基数量的变化趋势与FT-IR表征的羟基特征峰强度变化趋势一致, 即样品的表面羟基数量越多, 其对应的静态水吸附容量越高, 羟基特征峰越强, 从而越有利于HCNS和UiO-66的复合。5次水静态吸附-解吸结果显示, 所有样品的解吸效率均高于99%, 表明其再生性能良好(图S2)。

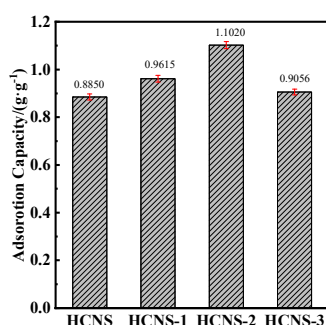


图3 不同活化条件下样品的静态水吸附容量

Fig. 3 Static water adsorption capacities of samples under different activation conditions

## 2.4 形貌和孔结构参数

图4是不同样品的SEM照片。由图可知, UiO-66呈八面体结构(图4(a)), HCNS的平均粒径约为 $300 \text{ nm}$ (图4(b)), 并且活化后HCNS的粒径无明显变化(图4(c, e, g))。图4(d, f, h)是HCNS- $x$ /UiO-66的SEM照片, 其中, HCNS-2/UiO-66复合材料呈现最均匀、致密的UiO-66负载结构。这归因于HCNS-2载体具有最多的表面羟基数量, 可为金属节点提供丰富的孤对电子, 从而在合成过程中有效促进配位反应, 诱导UiO-66晶体密集且均匀地成核与生长。相比之下, 由于HCNS-1的表面羟基数量较少, 其提供的配位位点相对有限, 导致HCNS-1/UiO-66中的UiO-66负载量较少且分布不均。而HCNS-3的表面羟基数量在三者中最少, 因此其复合材料HCNS-3/UiO-66表面的UiO-66负载量也最少。这

种形貌差异与FT-IR光谱显示的羟基特征峰的强度变化一致, 进一步证实HCNS-2表面羟基数量多, 有利于UiO-66的合成。

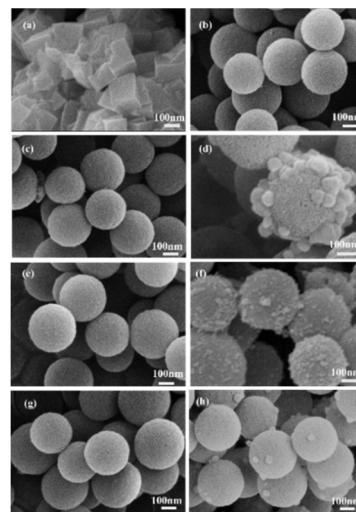


图4 样品的SEM照片

Fig. 4 SEM images of the samples

(a) UiO-66; (b) HCNS; (c) HCNS-1; (d) HCNS-1/UiO-66; (e) HCNS-2; (f) HCNS-2/UiO-66; (g) HCNS-3; (h) HCNS-3/UiO-66

图5是不同样品的TEM照片。从图中可以看出, 原始HCNS的平均粒径与壁厚分别约为 $300 \text{ nm}$ 和 $51 \text{ nm}$ (图5(a)); UiO-66呈八面体结构, 由于UiO-66聚集, 其结构边界模糊(图5(b))。在加热条件下,  $\text{NaOH}$ 溶液作为刻蚀剂, 与HCNS中的碳原子发生氧化还原反应, 使HCNS- $x$ 样品的壁厚均出现明显减薄(图5(c, e, g))<sup>[35]</sup>。复合实验结果表明, 只有在经 $\text{NaOH}$ 活化后, HCNS才能与UiO-66成功复合(对比图S3(a, b)与图5(d, f, h))。其中, HCNS-2/UiO-66复合材料负载的UiO-66最多, 负载厚度约为 $25 \text{ nm}$ ; 而HCNS-1/UiO-66与HCNS-3/UiO-66的UiO-66负载量则相对较少。HCNS-2表面生成的羟基数量最多, 从而实现了UiO-66的最佳负载, 该结论与SEM结果吻合。

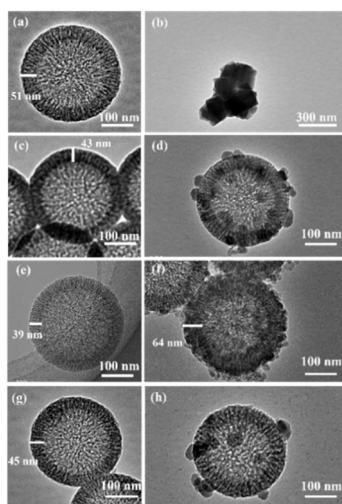


图5 样品的TEM照片

Fig. 5 TEM images of the samples

(a) HCNS; (b) UiO-66; (c) HCNS-1; (d) HCNS-1/UiO-66; (e) HCNS-2; (f) HCNS-2/UiO-66; (g) HCNS-3; (h) HCNS-3/UiO-66

此外, TGA 结果表明(图 S4), 所有 HCNS-*x*/UiO-66 复合材料在 300~650 °C 之间的失重量均低于单一 HCNS, 证明热稳定性极高的 UiO-66 已成功负载在 HCNS 表面, 并有效提升了复合材料的整体热稳定性。

图 6 是样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线及孔径分布图, 相应的孔结构参数见表 S2。吸附等温线显示典型的 H4 型滞后环特征, 表明材料具有发达的介孔结构。样品的孔径分布图显示各个样品都在 2~7 nm 区间有一个尖锐峰, 说明所有样品都是孔径比较均一的介孔材料。原始材料 UiO-66 的比表面积(*S*<sub>BET</sub>)为 236 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 孔体积(*V*<sub>t</sub>)为 0.16 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径为 2.7 nm; 原始材料 HCNS 的 *S*<sub>BET</sub> 为 968 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, *V*<sub>t</sub> 为 1.25 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径为 5.2 nm。经 NaOH 活化刻蚀后, HCNS 的致密结构被打破, 不仅有新孔生成, 还使原有的孔合并, 形成了更大的孔结构<sup>[36]</sup>, 因此 HCNS-1 (1069 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 1.60 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 6.0 nm)、HCNS-2 (1514 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 2.23 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 6.0 nm) 和 HCNS-3 (1055 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 1.13 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 5.9 nm) 的 *S*<sub>BET</sub>、*V*<sub>t</sub> 和平均孔径均有所增加, 其中, HCNS-2 的 *S*<sub>BET</sub> 和孔结构参数最佳, 而 HCNS-1 和 HCNS-3 结果相近, 且 HCNS-3 略低于 HCNS-1。HCNS-*x* 与 UiO-66 复合后, 复合材料的 *S*<sub>BET</sub> 与孔结构参数进一步提高, 这主要归因于 UiO-66 分散度的有效改善及两相界面处新孔隙的协同生成<sup>[20, 37-38]</sup>。其中, HCNS-2/UiO-66 增加最为突出, 其 *S*<sub>BET</sub>(3694 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)、*V*<sub>t</sub>(2.53 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) 及平均孔径(6.9 nm) 均显著高于结果相近的 HCNS-

1/UiO-66(1504 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 2.47 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 6.6 nm) 和 HCNS-3/UiO-66(1470 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 2.41 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 6.6 nm)。结果表明, 通过 NaOH 溶液来调节 HCNS 表面羟基数量, 这不仅有利于 HCNS 和 UiO-66 的复合, 还可有效调控复合材料孔结构。

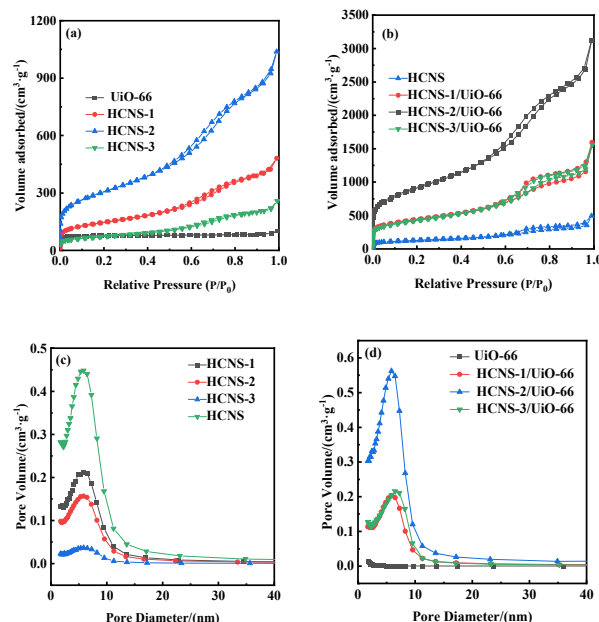


图6 样品的氮气吸附-脱附等温线(a, b)和孔径分布曲线(c, d)

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a, b) and pore size distribution curves (c, d) of the samples

## 2.5 静态吸附性能

图7为样品的静态甲苯吸附结果。UiO-66和HCNS的甲苯吸附容量分别为0.220和1.436 g·g<sup>-1</sup>, 二者直接等质量混合样品(HCNS+UiO-66)的吸附容量为0.508 g·g<sup>-1</sup>, 二者直接复合样品(HCNS/UiO-66)的吸附容量为0.856 g·g<sup>-1</sup>。经NaOH溶液活化后, HCNS-1、HCNS-2与HCNS-3的静态甲苯吸附容量分别提高至1.731、1.966和1.509 g·g<sup>-1</sup>。其中, HCNS-2的吸附性能最优, HCNS-1次之, HCNS-3最低, 但三者均优于原始HCNS。HCNS-*x*/UiO-66复合材料的吸附容量均显著高于相应HCNS-*x*及原始UiO-66。HCNS-2/UiO-66的吸附容量最高, 为2.305 g·g<sup>-1</sup>, HCNS-1/UiO-66为1.743 g·g<sup>-1</sup>, 而HCNS-3/UiO-66为1.536 g·g<sup>-1</sup>。上述结果说明, 在3 mol/L NaOH、60 °C条件下对HCNS进行活化的效果最佳, 该结论与N<sub>2</sub>吸附分析结果一致, 表明HCNS-2/UiO-66样品具有的优异甲苯吸附性能主要归因于其大比表面积和优化的孔结构, 这些特性共同提供了丰富的吸附位点, 并有效降低了传质阻力。

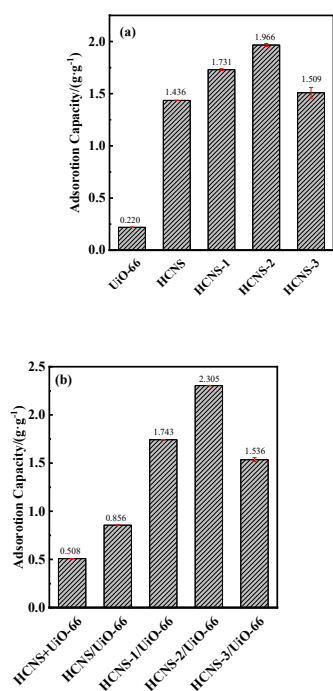


图7 样品的静态甲苯吸附容量

Fig. 7 Static toluene adsorption capacities of the samples

本研究还对二甲苯、乙酸乙酯和 92#汽油进行了静态饱和吸附测试(图 S5(a)), 结果表明, HCNS-2/UiO-66 复合材料凭借其大比表面积和优化的孔结构, 对结构各异的单一 VOCs(对二甲苯、乙酸乙酯)以及复杂混合 VOCs(92#汽油)均展现出较高的吸附容量, 且均显著高于对应的单一组分材料, 这一趋势与静态甲苯吸附结果一致, 证明该材料的孔道结构和表面化学键能有效适配多种 VOCs 分子, 具备处理复杂成分废气的潜力。HCNS-2/UiO-66 复合材料对甲苯、对二甲苯、乙酸乙酯和 92#汽油的静态吸附容量之间存在差异, 分别为 2.305、1.580、2.665 和 1.478  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明 HCNS-2/UiO-66 的吸附行为会因吸附质的极性、分子尺寸等物化性质不同而呈现选择性吸附。

由图 S5(b)和图 S6(a, b)可知, 所有样品经过 5 次静态循环吸附后, 解吸效率都在 95%以上。这说明吸附剂吸附的 VOCs 可有效脱附, 吸附剂具有良好的再生性和稳定性, 这一特性有助于延长吸附剂的使用寿命<sup>[39]</sup>, 从而减少其在工业应用中的更换频率与维护成本。

## 2.6 动态吸附性能

图8为不同样品的甲苯穿透曲线。当出口浓度达到进口浓度的10%时( $C_A/C_0=0.1$ ), 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90%时( $C_A/C_0=0.9$ ), 对应的时间称为平衡时间( $t_e$ ), 对应的

吸附量为平衡吸附容量( $q_e$ )。由表S3可知, UiO-66的 $t_b$ 为16 min,  $q_e$ 为0.198  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; HCNS-1/UiO-66、HCNS-2/UiO-66和HCNS-3/UiO-66的 $t_b$ 与 $q_e$ 分别为68 min与1.586  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、90 min与2.140  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、60 min与1.382  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 相较于UiO-66均有显著提升。其中, HCNS-2/UiO-66的提升最为显著, HCNS-1/UiO-66次之, HCNS-3/UiO-66相对最低, 该趋势与静态吸附实验结果高度一致。动态吸附实验表明, HCNS-2/UiO-66复合材料展现出远优于单一UiO-66的吸附性能, 这主要得益于其大比表面积和优化的孔道结构, 从而显著提升了甲苯捕获效率。同时, 该材料表现出优异的再生稳定性。在5次吸附-脱附循环中, 其 $t_b$ 维持在90 min左右,  $q_e$ 始终稳定在约2.15  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且5次解吸效均大于98%, 证明HCNS-2/UiO-66复合材料具备可靠的结构稳定性与循环耐久性。

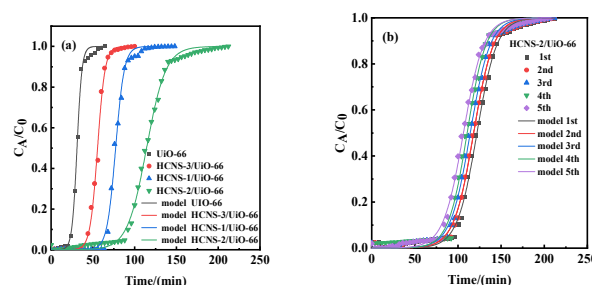


图8 不同样品的动态甲苯吸附穿透(拟合)曲线

Fig. 8 Dynamic toluene adsorption breakthrough (fitting) curves of different samples

用 Yoon-Nelson 模型对穿透曲线进行拟合(图 8 实线), 表 S4 为相关拟合参数。在所有的甲苯动态穿透曲线参数中, 相关系数  $R^2$  均大于 0.99, 表明 Yoon-Nelson 模型能很好地拟合穿透曲线, 符合理论模型。

将 HCNS-2/UiO-66 与文献报道的典型 VOCs 吸附剂进行对比, 结果如表 S5 所示。可以看出, 该复合材料对甲苯的  $q_e$  高达 2.14  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 分别是商用活性炭(AC, 0.48  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )、经典沸石 ZSM-5(0.12  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )、经典金属有机骨架材料 MIL-101(0.55  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )及复合参照材料 C/Si(0.11  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )的约 4.5 倍、17.8 倍、3.9 倍与 19.5 倍<sup>[40-43]</sup>。这种显著的性能优势主要归因于 HCNS 的表面改性有效提升了 UiO-66 的分散性, 并在两相界面协同构筑了丰富的新生孔隙, 产生了较大的比表面积。

## 2.7 温度对甲苯动态吸附性能的影响

在 25、60、80  $^{\circ}\text{C}$  下 HCNS-2/UiO-66 的动态甲苯吸附穿透曲线如图 9 所示, 当温度从 25  $^{\circ}\text{C}$  提高到 80  $^{\circ}\text{C}$  时, HCNS-2/UiO-66 的  $t_b$  从 90 min 缩短到 20 min,



$t_e$  从 210 min 缩短到 64 min,  $q_e$  从  $2.140 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  降低到  $0.639 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (相关参数列于表 S6), 这表明吸附过程以物理吸附为主<sup>[42]</sup>, 为吸附剂的再生奠定了良好的基础<sup>[44]</sup>。鉴于材料的脱附温度仅为  $100^\circ\text{C}$ , 在同等高温条件下进行动态吸附时, 吸附与脱附过程将同时发生, 形成一个动态平衡。这种竞争性过程导致材料表面有效的活性位点数量减少, 因此复合材料在高温下的动态吸附容量显著降低。

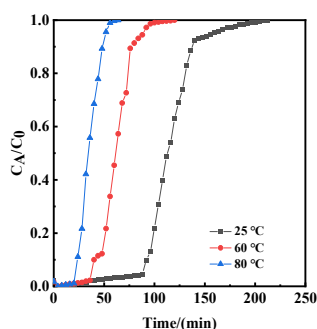


图 9 不同温度下 HCNS-2/UiO-66 的动态甲苯吸附穿透曲线

Fig. 9 Dynamic toluene adsorption breakthrough curves of HCNS-2/UiO-66 at different temperatures

### 3 结论

本研究采用水热法成功制备了中空碳纳米球/金属有机骨架(HCNS- $x$ /UiO-66)复合材料。XRD、FT-IR、SEM 等表征结果表明, NaOH 溶液浓度和活化温度对 HCNS 表面羟基有影响, 当 NaOH 溶液浓度为  $3 \text{ mol/L}$ 、活化温度为  $60^\circ\text{C}$  时 HCNS-2 表面羟基含量达到最大。HCNS-2/UiO-66 复合材料展现出最优的形貌与结构特性: UiO-66 负载量高且分布均匀,  $S_{\text{BET}}$  高达  $3694 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_t$  为  $2.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径为  $6.9 \text{ nm}$ 。TGA 结果显示负载的 UiO-66 提升了复合材料的整体热稳定性。该复合材料的静态甲苯吸附容量为  $2.305 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 动态吸附的  $t_b$  为  $90 \text{ min}$ ,  $q_e$  为  $2.140 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 显著优于单一 HCNS 与 UiO-66, 且具备良好的循环稳定性。综上所述, HCNS-2/UiO-66 在 VOCs 气体吸附领域展现出良好的应用前景。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250445> 查看。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] WANG Y T, WANG C, ZENG K, *et al.* Revealing the strong interaction effect of  $\text{MnO}_x$  nanoparticles and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  supports with variable morphologies on catalytic propane oxidation. *Applied Surface Science*, 2022, **576**: 151797.
- [3] WANG Y L, BI R S, GE J J, *et al.* VOCs absorption using ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 2025, **363**: 132265.
- [4] XIAO M L, YANG X Q, PENG Y, *et al.* Confining shell-sandwiched Ag clusters in  $\text{MnO}_2$ - $\text{CeO}_2$  hollow spheres to boost activity and stability of toluene combustion. *Nano Research*, 2022, **15**(8): 7042.
- [5] ZHANG X D, ZHU Z Q, RAO R Z, *et al.* Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of gaseous toluene by rutile-anatase  $\text{TiO}_2$ @MIL-101 composite with two heterojunctions. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **134**: 21.
- [6] CHEN J F, YANG Y, ZHAO S H, *et al.* Stable black phosphorus encapsulation in porous mesh-like UiO-66 promoted charge transfer for photocatalytic oxidation of toluene and *o*-dichlorobenzene: performance, degradation pathway, and mechanism. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(13): 8069.
- [7] YANG Y, ZHAO S H, BI F K, *et al.* Highly efficient photothermal catalysis of toluene over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  p-n heterojunction: the crucial roles of interface defects and band structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **315**: 121550.
- [8] ZHANG X D, SHI X Y, ZHAO Q Y, *et al.* Defects controlled by acid-modulators and water molecules enabled UiO-67 for exceptional toluene uptakes: an experimental and theoretical study. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**: 131573.
- [9] XIAO M L, YU X L, GUO Y C, *et al.* Boosting toluene combustion by tuning electronic metal-support interactions in *in situ* grown  $\text{Pt}@\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(2): 1376.
- [10] ZHAO Q Y, DU Q X, YANG Y, *et al.* Effects of regulator ratio and guest molecule diffusion on VOCs adsorption by defective UiO-67: experimental and theoretical insights. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **433**: 134510.
- [11] ZHANG X D, YUE K, RAO R Z, *et al.* Synthesis of acidic MIL-125 from plastic waste: significant contribution of N orbital for efficient photocatalytic degradation of chlorobenzene and toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **310**: 121300.
- [12] ZHANG X D, BI F K, ZHAO Z Y, *et al.* Boosting toluene oxidation by the regulation of Pd species on UiO-66: synergistic effect of Pd species. *Journal of Catalysis*, 2022, **413**: 59.
- [13] ZHANG X D, XIANG S, DU Q X, *et al.* Effect of calcination temperature on the structure and performance of rod-like  $\text{MnCeO}_x$

derived from MOFs catalysts. *Molecular Catalysis*, 2022, **522**: 112226.

[14] JIANG S T, ZHAO Z Y, CHEN J F, *et al.* Recent research progress and challenges of MIL-88(Fe) from synthesis to advanced oxidation process. *Surfaces and Interfaces*, 2022, **30**: 101843.

[15] HUANG C F, JI Q Q, ZHANG H L, *et al.* Ru-incorporated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from self-sacrificial ZIF-67 template as efficient bifunctional electrocatalysts for rechargeable metal-air battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **606**: 654.

[16] ZHANG X D, YANG Y, SONG L, *et al.* Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **365**: 597.

[17] LIU X L, DEMIR N K, WU Z T, *et al.* Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(22): 6999.

[18] VORNHOLT S M, CHEN Z, HOFMANN J, *et al.* Node distortions in UiO-66 inform negative thermal expansion mechanisms: kinetic effects, frustration, and lattice hysteresis. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146**(25): 16977.

[19] LI J X, CHANG G G, TIAN G, *et al.* Near-linear controllable synthesis of mesoporosity in hierarchical UiO-66 by template-free nucleation-competition. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(30): 2102868.

[20] YANG Y X, WANG C, ZHANG H, *et al.* Preparation of functionalized Zr-based MOFs and MOFs/GO for efficient removal of 1,3-butadiene from cigarette smoke. *Materials*, 2023, **16**(2): 684.

[21] TSAI C Y, CHEN Y H, LEE S, *et al.* Uniform core-shell microspheres of SiO<sub>2</sub>@MOF for CO<sub>2</sub> cycloaddition reactions. *Inorganic Chemistry*, 2022, **61**(6): 2724.

[22] SZCZĘŚNIAK B, CHOMA J, JARONIEC M. Ultrahigh benzene adsorption capacity of graphene-MOF composite fabricated via MOF crystallization in 3D mesoporous graphene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **279**: 387.

[23] ZENG Z D, SORESCU D C, WHITE D L, *et al.* Heterogeneous growth of UiO-66-NH<sub>2</sub> on oxidized single-walled carbon nanotubes to form beads-on-a-string composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(13): 15482.

[24] CHEN L F, XIE H Q, LI Y, *et al.* Carbon nanotubes with hydrophilic surfaces produced by a wet-mechanochemical reaction with potassium hydroxide using ethanol as solvent. *Materials Letters*, 2009, **63**(1): 45.

[25] CAO N, YANG Z G, YANG B, *et al.* Construction of a bone-like surface layer on hydroxyl-modified carbon/carbon composite implants via biomimetic mineralization and *in vivo* tests. *RSC Advances*, 2016, **6**(11): 9370.

[26] LIANG X, FAN J M, LIANG D, *et al.* Surface hydroxyl groups functionalized graphite carbon nitride for high efficient removal of diquat dibromide from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **582**: 70.

[27] LING X L, WEI Y Z, ZOU L M, *et al.* Preparation and characterization of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **421**: 9.

[28] XIONG W F, LI H F, CAO R. Nitrogen and sulfur dual-doped hollow mesoporous carbon spheres as efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, **114**: 107848.

[29] DAI S X, XIAO L, LI Q L, *et al.* 0D/1D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantum dots/surface hydroxylated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanofibers heterojunction with enhanced photocatalytic removal of pharmaceuticals and personal care products. *Separation and Purification Technology*, 2022, **297**: 121481.

[30] LI W X, WANG W L, SUN J, *et al.* Hydrophobic modification of UiO-66 by naphthyl ligand substitution for efficient toluene adsorption in a humid environment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **326**: 111357.

[31] SUN Y B, YANG S B, CHEN Y, *et al.* Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(7): 4255.

[32] ALI ELHUSSEIN E A, SELIN Ş, BAYAZIT Ş S. Removal of carbamazepine using UiO-66 and UiO-66/graphene nanoplatelet composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(4): 103898.

[33] 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.

[34] ZENG W Y, XU L, WANG Q L, *et al.* Adsorption of indium(III) ions from an acidic solution by using UiO-66. *Metals*, 2022, **12**(4): 579.

[35] RAYMUNDO-PIÑERO E, AZAÍS P, CACCIAGUERRA T, *et al.* KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*, 2005, **43**(4): 786.

[36] ZHANG X J, ZHANG L, LI A M. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. *Journal of Environmental Management*, 2018, **206**: 989.

[37] PETIT C, BANDOSZ T J. Engineering the surface of a new class of adsorbents: metal-organic framework/graphite oxide composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **447**: 139.

[38] VASILIOUDOU I A, IOANNIDOU T, ANAGNOSTOPOULOU M, *et al.* Adsorption of methyl orange on a novel palygorskite/UiO-66 nanocomposite. *Applied Sciences*, 2022, **12**(15): 7468.

[39] CAO E P, ZHENG Y H, ZHANG H, *et al.* In-situ regenerable Cu/Zelite adsorbent with excellent H<sub>2</sub>S adsorption capacity for blast furnace gas. *Separation and Purification Technology*, 2024, **336**: 126305.

[40] 王红宁, 黄丽, 宋夫交, 等. 中空碳纳米球的制备及 VOCs 吸附性能. *高等学校化学学报*, 2021, **42**(6): 1704.



- [41] LI R N, XUE T S, LI Z, *et al.* Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 124861.
- [42] JIANG Z Y, HUANG H H, QING J, *et al.* Aluminum ion doped MIL-101(Cr): preparation and VOCs adsorption performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(7)**: 747.
- [43] KE Q L, XIONG Y D, LU M, *et al.* Enhanced toluene adsorption over carbon-silica composite with promoted microporosity and moisture resistance. *Separation and Purification Technology*, 2024, **344**: 127268.
- [44] 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.

补充材料

# 中空碳纳米球与 UiO-66 复合材料的制备及其 VOCs 吸附性能

王 涵<sup>1</sup>, 清 江<sup>2</sup>, 黄红花<sup>3</sup>, 王红宁<sup>1</sup>, 姚 超<sup>1</sup>, 陈若愚<sup>1</sup>

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

## S1 试剂与仪器

间苯二酚、甲醛、氢氟酸(HF)、甲苯、氨水, 分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 正硅酸四丙酯(TPOS)、氢氧化钠、四氯化锆( $\text{ZrCl}_4$ )、对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ ), 分析纯, 购自 Aladdin 化学试剂有限公司;  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)、邻苯二甲酸氢钾( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ), 分析纯, 购自上海凌峰化学试剂有限公司; 去离子水, 实验室自制。

采用 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared, FT-IR, 美国赛默飞世尔公司)分析样品官能团信息; 采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope TEM, 日本电子株式会社)和 ULTRA-55 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, 德国蔡司公司)分析样品形貌; 在液氮温度( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ )下, 采用 Trstar II 3020 型全自动比表面积和孔隙分析仪(美国麦克仪器公司), 以确定材料的结构参数; 采用 smartlab9 advance 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ , 日本)表征样品在  $2\theta=3.0^\circ\sim 50.0^\circ$  范围内的物相结构; 采用 Labsys Evo 型热重/差热联用分析仪(Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis, TGA/DTA, 英国 Hiden 公司)测试样品热稳定性; 采用岛津 GC-2014 型气相色谱仪(Gas Chromatograph, GC)测试样品动态吸附性能。

## S2 表面羟基数量测定

采用 Boehm 滴定法测定表面羟基数量。将  $2.0\text{ g}$  复合吸附材料精准称重后, 转移至装有  $100\text{ mL}$  无水乙醇(质量分数 98%)与氯化钠(质量分数 20%)混合溶剂的锥形瓶中, 在磁力搅拌器作用下充分混匀。随后使用  $0.1\text{ mol/L}$  HCl 或 NaOH 标准溶液进行 pH 预调节, 采用数显 pH 计精确控制溶液 pH 至 4.0。待体系稳定后, 以  $0.1\text{ mol/L}$  NaOH 标准溶液进行滴定, 当溶液 pH 上升至 9.0 并持续稳定 30 s 时停止滴定。

$$D = \frac{CVN_A \times 10^{-3}}{W} \quad (\text{S1})$$

式中:  $D$  为每克样品的羟基数量,  $\times 10^{20}\text{ g}^{-1}$ ;  $C$  为 NaOH 标准溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ , 通过邻苯二甲酸氢钾( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ )进行标定;  $V$  为滴定过程中 pH 由 4.0 跃迁至 9.0 所消耗的 NaOH 溶液体积,  $\text{mL}$ ;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数;  $W$  为复合吸附材料的称重质量,  $\text{g}$ 。

## S3 静/动态吸附实验

将装有一定质量吸附质(甲苯和水)的保干器放在恒温水浴槽中静置 48 h, 以确保吸附质充分挥发。吸附剂样品(约  $0.2\text{ g}$ )在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下经真空预处理 2 h 后, 被转移至上述保干器中, 于  $25\text{ }^\circ\text{C}$  恒温下进行 24 h 的吸附平衡。最后, 将吸附饱和后的样品在  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、真空条件下脱附 75 min, 以评估其再生性能。由式(2, 3)计算吸附剂的静态吸附容量  $X(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$  和解吸效率  $Y$ 。

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (\text{S2})$$

$$Y = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (\text{S3})$$

式中:  $m_1$  为吸附剂吸附前的质量, g;  $m_2$  为吸附剂吸附后质量, g;  $m_3$  为吸附剂脱附前质量, g;  $m_4$  为吸附剂脱附后质量, g。

采用内径 14 mm 的石英管反应器评估动态吸附性能。称取 0.5 g 样品, 由石英棉支撑, 在总流量 130 mL·min<sup>-1</sup> (载气为 N<sub>2</sub>, 平衡气为空气, 流量比为 4 : 1) 的甲苯/空气混合气流中进行测试。该气流持续通过吸附床, 并利用 GC 每 4 min 监测一次出口甲苯浓度, 直至甲苯浓度达到吸附饱和点, 以此评估材料的穿透吸附性能。由式(4)计算动态平衡吸附容量  $q_e$ 。

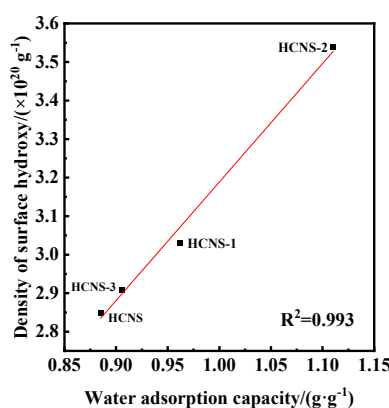
$$q_e = \frac{F_A \int \left(1 - \frac{C_A}{C_0}\right) dt}{m} \quad (S4)$$

式中:  $C_0$  为气体的入口质量浓度, g/L;  $C_A$  为气体的出口质量浓度, g/L;  $F_A$  为甲苯和空气混合气体的流量, mL/min;  $m$  为吸附剂的质量, g;  $t$  为吸附时间, min。

采用 Yoon-Nelson 模型对穿透曲线进行拟合(式(5)):

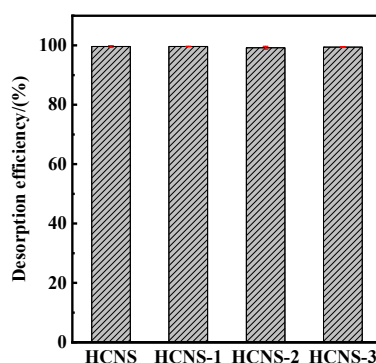
$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[(k'(\tau_0 - t))]} \quad (S5)$$

式中:  $C_0$  为气体的入口质量浓度, g/L;  $C_A$  为气体的出口质量浓度, g/L;  $\tau_0$  为穿透 10% 所需的时间 ( $C_A=0.1C_0$  对应的时间);  $t$  为吸附时间, min;  $k'$  为吸附速率常数, 取决于传质区的扩散特性。



图S1 静态水吸附容量和表面羟基含量的线性关系

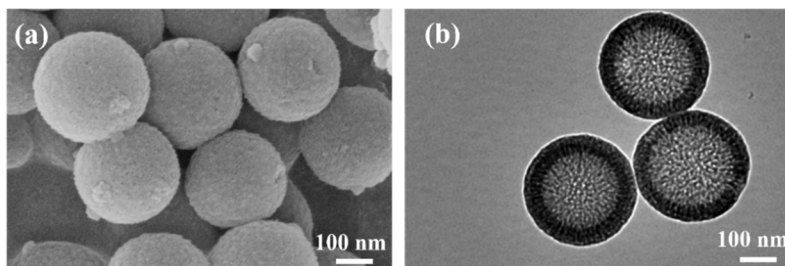
Fig. S1 Linear relationship between static water adsorption capacity and density of surface hydroxy



图S2 不同活化条件下样品的静态水解吸效率

Fig. S2 Static water desorption efficiency of samples under different activation conditions

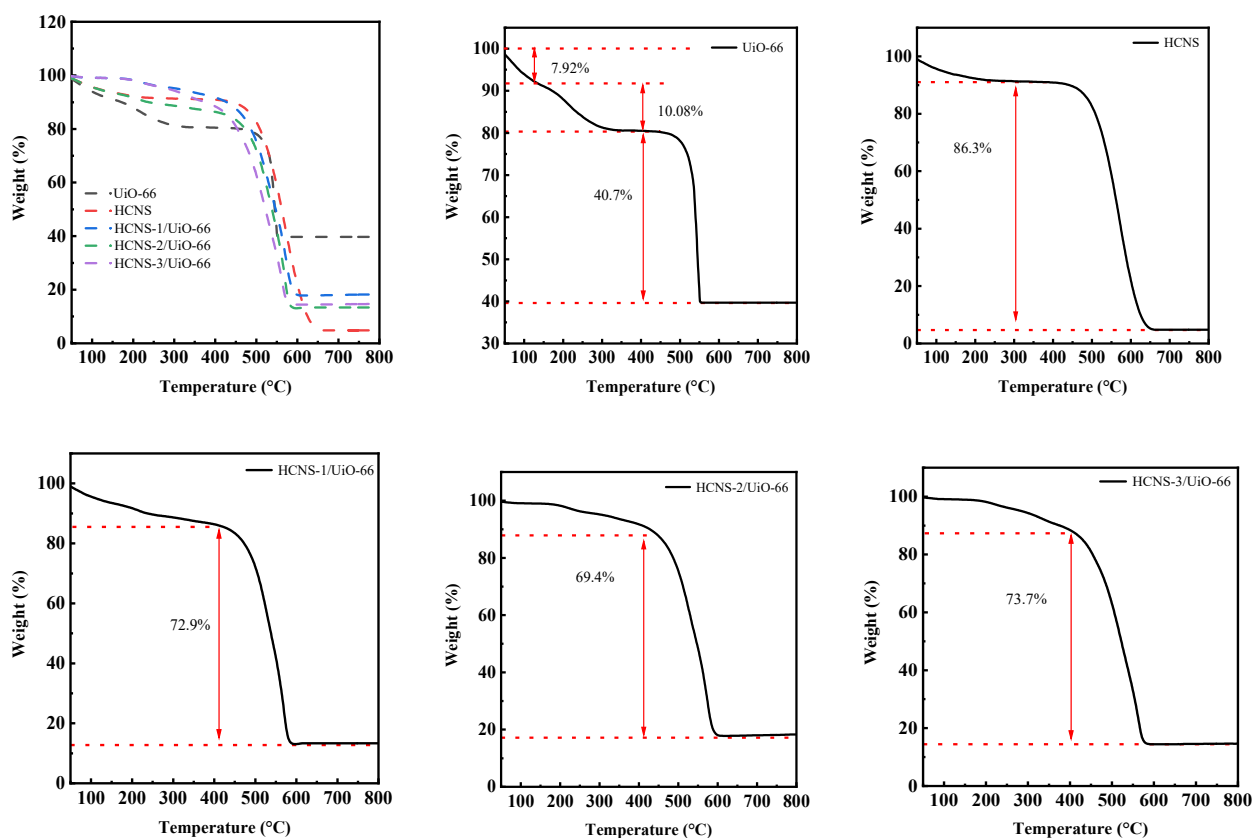




图S3 HCNS/UiO-66的SEM照片(a)和TEM照片(b)

Fig. S3 SEM image (a) and TEM image (b) of HCNS/UiO-66

图S4是不同样品的TGA曲线。图中, UiO-66的TGA曲线有三个明显的失重过程, 第一次失重出现在130 °C以下, 失重7.92%, 是吸附在UiO-66表面水的脱除和蒸发; 第二次失重发生在130~400 °C, 失重10.1%, 与MOFs孔中捕获的未反应有机配体和DMF分子的丢失有关; 第三次失重发生在400~550 °C, 与UiO-66降解为CO<sub>2</sub>、CO和ZrO<sub>2</sub>有关, 失重40.7%。HCNS在300~650 °C之间有一个主要质量损失, 失重86.3%, 归因于碳结构的完全分解。复合材料在300~650 °C均有一个主要的失重, HCNS-1/UiO-66失重72.9%, HCNS-2/UiO-66失重69.4%, HCNS-3/UiO-66失重73.7%。根据以上分析可知, 复合材料在300~650 °C之间的失重量均低于单一HCNS, 证明热稳定性极高的UiO-66晶体已成功负载在HCNS表面, 从而提升了复合材料的整体热稳定性, 有利于其实际应用。

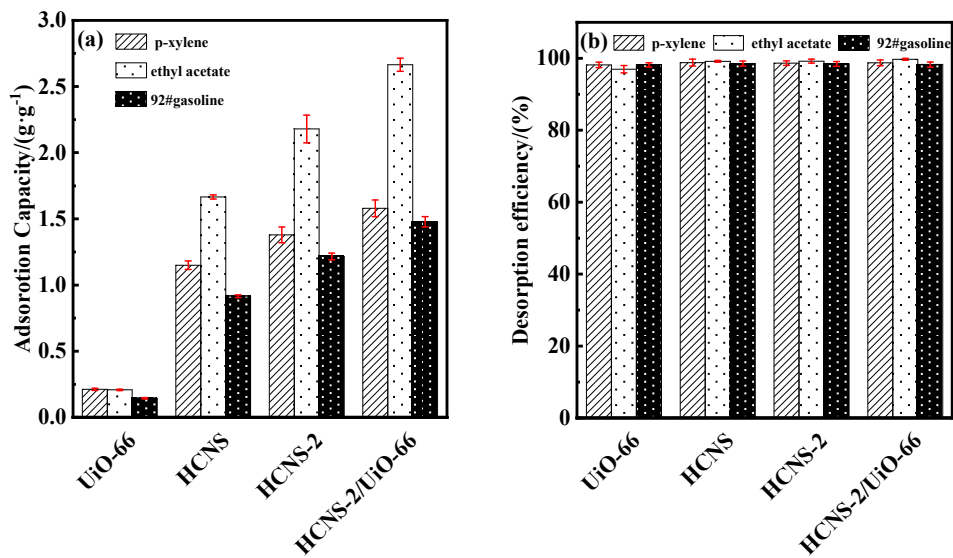


图S4 样品的TGA曲线

Fig. S4 TGA curves of the samples

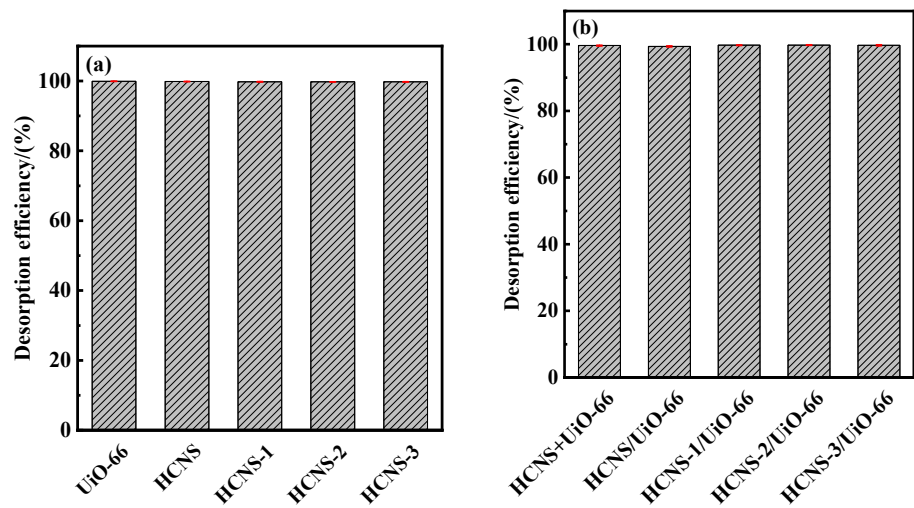
图 S5 中, UiO-66 对对二甲苯、乙酸乙酯和 92#汽油的静态吸附容量分别为 0.2125、0.2078 和 0.1440 g·g<sup>-1</sup>; HCNS 对对二甲苯、乙酸乙酯和 92#汽油的静态吸附容量分别为 1.1497、1.6661 和 0.9156 g·g<sup>-1</sup>; HCNS-2 对对二甲苯、乙酸乙酯和 92#汽油的静态吸附容量分别为 1.3791、

2.1795 和 1.2161 g·g<sup>-1</sup>; HCNS-2/UiO-66 对对二甲苯、乙酸乙酯和 92#汽油的静态吸附容量分别为 1.5802、2.6651 和 1.4784 g·g<sup>-1</sup>。



图S5 样品的静态吸附容量(a)和解吸效率(b)

Fig. S5 Static adsorption capacities (a) and desorption efficiencies (b) of the samples



图S6 样品的静态甲苯解吸效率

Fig. S6 Static toluene desorption efficiencies of the samples

表S1 不同样品的静态水吸附容量、解吸效率和表面羟基含量

Table S1 Static water adsorption capacities, desorption efficiencies and density of surface hydroxy of different samples

| Sample | Adsorption capacity/(g·g <sup>-1</sup> ) | Desorption efficiency/% | D/(×10 <sup>20</sup> , g <sup>-1</sup> ) |
|--------|------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------|
| HCNS   | 0.8850                                   | 99.62                   | 2.85                                     |

|        |        |       |      |
|--------|--------|-------|------|
| HCNS-1 | 0.9615 | 99.64 | 3.03 |
| HCNS-2 | 1.1020 | 99.20 | 3.54 |
| HCNS-3 | 0.9056 | 99.44 | 2.91 |

表S2 样品的孔结构参数

Table S2 Pore structure parameters of the samples

| Sample        | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore volume, $V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Micropore volume, $V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore diameter, $D/\text{nm}$ |
|---------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|
| HCNS          | 968                                               | 1.25                                                 | 0.10                                                      | 5.2                          |
| HCNS-1        | 1069                                              | 1.60                                                 | 0.12                                                      | 6.0                          |
| HCNS-2        | 1514                                              | 2.23                                                 | 0.62                                                      | 6.0                          |
| HCNS-3        | 1055                                              | 1.13                                                 | 0.18                                                      | 5.9                          |
| UiO-66        | 236                                               | 0.16                                                 | 0.10                                                      | 2.7                          |
| HCNS-1/UiO-66 | 1504                                              | 2.47                                                 | 0.19                                                      | 6.6                          |
| HCNS-2/UiO-66 | 3694                                              | 2.53                                                 | 0.44                                                      | 6.9                          |
| HCNS-2/UiO-66 | 1470                                              | 2.41                                                 | 0.14                                                      | 6.6                          |

表S3 不同样品的动态甲苯吸附参数

Tableb S3 Dynamic toluene adsorption parameters of different samples

| Sample            | $t_b/\text{min}$ | $t_e/\text{min}$ | $q_e/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | Desorption efficiency/% |
|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| UiO-66            | 16               | 68               | 0.198                                | 99.5                    |
| HCNS-1/UiO-66     | 68               | 148              | 1.586                                | 99.6                    |
| HCNS-2/UiO-66-1st | 90               | 210              | 2.140                                | 98.7                    |
| HCNS-2/UiO-66-2nd | 90               | 214              | 2.150                                | 99.3                    |
| HCNS-2/UiO-66-3rd | 98               | 206              | 2.200                                | 99.7                    |
| HCNS-2/UiO-66-4th | 94               | 214              | 2.230                                | 99.6                    |
| HCNS-2/UiO-66-5th | 90               | 212              | 2.130                                | 99.3                    |
| HCNS-3/UiO-66     | 60               | 128              | 1.382                                | 98.9                    |

表S4 不同样品的动态甲苯吸附拟合参数

Tableb S4    Dynamic toluene adsorption fitting parameters of different samples

| Sample            | $\tau_0/\text{min}$ | $k'/\text{min}^{-1}$ | $R^2$ |
|-------------------|---------------------|----------------------|-------|
| UiO-66            | 30.9                | 0.337                | 0.997 |
| HCNS-1/UiO-66     | 55.3                | 0.224                | 0.997 |
| HCNS-2/UiO-66-1st | 122                 | 0.087                | 0.998 |
| HCNS-2/UiO-66-2nd | 118                 | 0.087                | 0.998 |
| HCNS-2/UiO-66-3rd | 114                 | 0.087                | 0.998 |
| HCNS-2/UiO-66-4th | 110                 | 0.092                | 0.995 |
| HCNS-2/UiO-66-5th | 112                 | 0.094                | 0.995 |
| HCNS-3/UiO-66     | 77.1                | 0.194                | 0.997 |

表S5    不同类别VOCs吸附剂的性能对比

Tableb S5    Performance comparison of different categories of VOCs adsorbents

| Category                | Sample        | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $q_e/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | Reference |
|-------------------------|---------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Porous carbon materials | AC            | 1654                                              | 0.48                                 | [40]      |
| Porous carbon materials | HCNS          | 968                                               | 1.436                                | This work |
| Zeolites                | ZSM-5         | 418                                               | 0.12                                 | [41]      |
| MOFs                    | MIL-101       | 2907                                              | 0.55                                 | [42]      |
| MOFs                    | UiO-66        | 236                                               | 0.220                                | This work |
| Composite materials     | C/Si          | 431                                               | 0.11                                 | [43]      |
| Composite materials     | HCNS-2/UiO-66 | 3694                                              | 2.140                                | This work |

表S6    不同温度下样品的动态甲苯吸附拟合参数

Tableb S6    Dynamic toluene adsorption fitting parameters of the samples at different temperatures

| Sample              | $t_b/\text{min}$ | $t_e/\text{min}$ | $q_e/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | Desorption efficiency/% |
|---------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| HCNS-2/UiO-66-25 °C | 90               | 210              | 2.140                                | 98.7                    |
| HCNS-2/UiO-66-60 °C | 40               | 120              | 1.304                                | 99.2                    |
| HCNS-2/UiO-66-80 °C | 20               | 64               | 0.639                                | 99.4                    |