

有机-无机氧化硅空心球的合成及 VOCs 吸附应用

王红宁¹, 黄丽¹, 清江³, 马腾洲³, 黄维秋², 陈若愚¹

(1. 常州大学 精细石油化工江苏省重点实验室, 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室, 常州 213016; 3. 上海海关 工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135)

摘要: 介孔有机-无机复合氧化硅空心球(MOSs)在碱性条件下以反向胶束为模板经过正硅酸乙酯(TEOS)和 1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTSE)共缩合被成功合成, 并通过不同手段对样品的结构和性能进行表征。MOSs 用于去除挥发性有机物(VOCs), 研究其对水蒸气、正己烷、甲苯和 92#汽油的静态吸附性能, 并以商业硅胶(SG)和活性炭(AC)为参考。实验结果发现, 初始 BTSE/(BTSE+TEOS) 摩尔比为 10%时, (MOS-10%)的样品具有均匀的中空介观结构和最大的 VOCs 吸附容量(1.28 g·g⁻¹ 正己烷, 1.25 g·g⁻¹ 甲苯和 1.14 g·g⁻¹ 92#汽油), 静态水蒸气吸附量最小(0.630 g·g⁻¹)。通过穿透曲线评估单一组分 VOC(正己烷或甲苯)在 MOS-10%上的动态吸附行为, 动态正己烷和甲苯吸附结果以及高湿度条件下的正己烷吸附性能表明, 与商业吸附剂相比, MOS-10%具有最佳的穿透时间、吸附能力和疏水性。对于二元组分同时吸附(正己烷和甲苯), MOS-10%的正己烷吸附性能优于甲苯。介孔有机-无机复合氧化硅空心球的动态 VOCs 吸附容量较大归因于有机基团、表面积和孔体积的共同作用。MOSs 的 VOCs 去除能力强和可回收性优良, 显示出巨大的 VOCs 捕获潜力。

关键词: 介孔有机-无机氧化硅空心球; VOCs 吸附; 稳定性; 解吸

中图分类号: O613 文献标志码: A

Mesoporous Organic-inorganic Hybrid Siliceous Hollow Spheres: Synthesis and VOCs Adsorption

WANG Hongning¹, HUANG Li¹, QING Jiang³, MA Tengzhou³,
HUANG Weiqiu², CHEN Ruoyu¹

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transport Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 3. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract: Mesoporous organic-inorganic hybrid siliceous hollow spheres (MOSs) were successfully synthesized by co-condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS) and 1, 2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE) with reverse micelle as template under basic condition. Structure and property of the prepared samples were characterized by different methods. The MOSs was used for VOCs removal with commercial silica gel (SG) and activated carbon (AC) as references. It is found that the sample with initial BTSE/(BTSE+TEOS) molar ratio of 10% (MOS-10%) displays uniform hollow mesostructure with the highest static VOCs adsorption capacities (1.28 g·g⁻¹ n-hexane, 1.25 g·g⁻¹

收稿日期: 2021-10-18; 收到修改稿日期: 2022-02-18; 网络出版日期: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52174058); 海关总署课题(2020HK251)

National Natural Science Foundations of China (52174058); Programme of General Administration of Customs China (2020HK251)

作者简介: 王红宁(1980-), 女, 博士研究生. E-mail: 444873772@qq.com

WANG Hongning (1980-), female, PhD candidate. E-mail: 444873772@qq.com

通信作者: 陈若愚, 教授. E-mail: chry@cczu.edu.cn; 马腾洲, 研究员. E-mail: 13564737997@163.com

CHEN Ruoyu, professor. E-mail: chry@cczu.edu.cn; MA Tengzhou, professor. E-mail: 13564737997@163.com

toluene and $1.14 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 92# gasoline), and the lowest water vapor adsorption capacity of $0.630 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Dynamic single component (n-hexane, toluene adsorption under dry condition or n-hexane adsorption under high humidity condition, 95% RH) adsorption results show that MOS-10% has the best breakthrough times, adsorption capacities, and hydrophobicity. For binary component (n-hexane and toluene) adsorption, MOS-10% preferred to adsorb n-hexane rather than adsorb toluene. The higher dynamic VOCs capacity of MOS is attributed to the cooperation of the introduced organic groups, surface area and pore volume. The MOSs with high VOCs removal capacity and excellent recyclability show great potential for VOCs adsorption.

Key words: mesoporous organic-inorganic hybrid siliceous hollow sphere; VOCs adsorption; stability; desorption

吸附法去除 VOCs 一直受到广泛关注和研究, 用多孔吸附剂吸附 VOCs 是一种经济有效的处理方法。在吸附过程中, 选择吸附容量高、效率高且安全的吸附剂至关重要。常用的吸附剂主要有 AC、SG、沸石和金属-有机框架材料(MOFs)等, 其中 AC 以低成本和良好的吸附能力而用途广泛, 但其存在高温敏感性, 难以再生、孔隙易阻塞、吸湿性以及安全隐患等缺点, 又限制了 AC 的应用^[1]; 氧化硅由于表面存在亲水性 Si-OH, 在潮湿的环境下易吸附 H₂O 导致吸附性能较差; 沸石的合成过程复杂且耗时^[2]; MOFs 存在大量空隙空间以及利于配位和催化的开放金属位点不足而导致的弱分散力, 且制备成本较高^[3], 又阻碍了其广泛应用。因此, 需要开发一种高吸附容量(较大比表面积和孔容)、能重复利用(较大的孔径和均匀性)^[4]且安全性高(热效应小)的吸附剂来克服上述不足。

近年来, 介孔有机-无机复合氧化硅空心球(MOSs)以其较高的表面积、均匀的孔径和大的孔体积等特性而受到广泛关注^[5], 更重要的是, 它还具有优异的热和机械稳定性、可调的表面极性以及 Si-O-Si-骨架中功能性有机基团的均一结合/杂化的良好生物相容性, 使其在去除 VOCs 的领域中具有巨大的潜力^[6]。已有的研究报道中, MCM-41^[7-9], MCM-48^[8, 10], MIL-101^[11], SBA-15^[9, 12-14], KIT-6^[4, 15], 微/介孔 SiO₂^[16], 空心球^[17-18]和大孔有序氧化硅泡沫^[19]都可作为去除 VOCs 的吸附剂。由于水分子与 Si-OH 的相互作用, 在水蒸气存在下, SiO₂ 基介孔材料吸附 VOCs 的能力会降低。因此, 增加材料的疏水性可以有效地提高其吸附 VOCs 能力^[15]。

本工作在碱性条件下, 通过表面活性剂导向共组装的梯度溶胶-凝胶过程, 经过正硅酸乙酯(TEOS)和 1, 2-双(三乙氧基甲硅烷基)(BTSE)的缩合反应合成 MOSs, 在 SiO₂ 空心球孔壁内引入了均匀的有机骨架, 同时研究了不同比例有机硅源量的 MOSs 对 VOCs 的静态吸附性能, 对最佳有机硅源比例的

MOSs 动态吸附 VOCs 的性能进行研究, 并与商用 AC、SG 进行比较, 进而探讨其在 VOCs 吸附领域的应用。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(96%, 质量分数)(BTSE)购自 Aladdin 化学试剂公司; 正硅酸四乙酯(TEOS)、氯化钠、氢氧化钠、盐酸(37.5%, 质量分数)、正己烷、氨水和甲苯购自国药集团化学试剂公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和邻苯二甲酸氢钾购自上海凌峰化学试剂公司; AC 和 SG, 常州第一环环保科技有限公司生产(商业化 AC、SG 的结构参数见表 S1); 92#汽油购自中石化。

1.2 实验过程

将 CTAB(0.32 g)溶解在含有 60 mL 乙醇、150 mL 水和 2.0 mL 浓氨水(25%, 质量分数)的混合溶液中, 在 35 °C 搅拌 1 h 后, 在剧烈搅拌下快速加入混合硅源(0.3 mL BTSE 和 1.7 mL TEOS), 再在 35 °C 继续搅拌 24 h 得到白色产物, 对其进行离心收集并用乙醇洗涤后, 置于真空干燥箱中干燥过夜, 获得 MOSs 空心球。样品命名为 MOS-x, 其中 x 是 BTSE/(BTSE+TEOS)的投料摩尔分数。

1.3 样品表征

利用 JEM-1200EX 透射电子显微镜(TEM)分析材料结构; 利用 Tristar3020 比表面分析仪分析样品的结构参数; 利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析样品结构; 利用 Nicolet-460 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析样品的重要官能团; 利用在 TG/DTA 分析仪(Labsys Evo)检测材料的受热变化过程; 利用 GC-950 型气相色谱仪(SE-54)检测流出气体的浓度。

1.4 静/动态吸附实验

静态吸附实验: 将放有一定质量的吸附质(水、

甲苯、正己烷或 92#汽油)的保干器放在恒温水浴槽中,让吸附质挥发 48 h,取约 0.2 g 吸附剂置于称量瓶内,100 °C 真空预处理 2 h,再将称量瓶放置到保干器隔板上方,25 °C 下保证吸附质与吸附剂充分接触 24 h。之后,吸附剂在 100 °C 真空条件下解吸 85 min。由吸附剂吸附-解吸前后的质量变化,用公式(1)和公式(2)计算吸附剂的静态吸附容量和解吸率。

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

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

式中, X 为吸附剂的吸附容量, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Y 为吸附剂的解吸率, %; m_1 、 m_2 为吸附剂吸附前后的质量, g ; m_3 、 m_4 为吸附剂脱附前后的质量, g 。

动态吸附实验:用一定浓度的正己烷或者甲苯气体,跟空气混合并流过缓冲瓶,通过调节两路气体流量及水浴温度,得到一定质量浓度的正己烷或者甲苯气体,通过吸附柱进行动态吸附实验。气体流速为 0.130 L/min,将气体引入固定床吸附柱中进行 VOCs 吸附,吸附柱填料量为 0.5 g,在吸附测量之前,将样品在 100 °C 真空条件下预处理过夜,以除去物理吸附的水分子和少量有机杂质。空气作为载气,并进行调节,以保证通过配备有火焰离子化检测器的气相色谱仪测量吸附前后的浓度变化来确定被吸附物的吸附容量。吸附剂的动态平衡吸附容量(q_e)由穿透曲线根据公式(3)计算得出。

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

式中, q_e 为吸附剂的动态平衡吸附容量, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; F_A 为吸附质气体流速, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; C_0 和 C_A 分别为入口和出口浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; W 为吸附剂质量, g 。吸附气体以初始浓度 C_0 流入吸附柱,尾气中吸附质的浓度 C_A 迅速增大到初始浓度 C_0 或略小于 C_0 ,一直到达出口端,此时达到吸附平衡。当吸附剂在出口端的气体中浓度达到初始浓度的 10%时,说明出现了穿透现象。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌结构分析

MOSs 的 TEM 形貌如图 1 所示。由图 1(a)可见 MOS-0 呈粒径约为 189 nm 的实心球。引入有机硅源 BTSE 后,样品的形貌变为核壳结构,这是由于 TEOS 和 BTSE 的水解和缩聚速率不同,通过表面活性剂导向共组装的梯度溶胶-凝胶过程形成的^[20-21]。

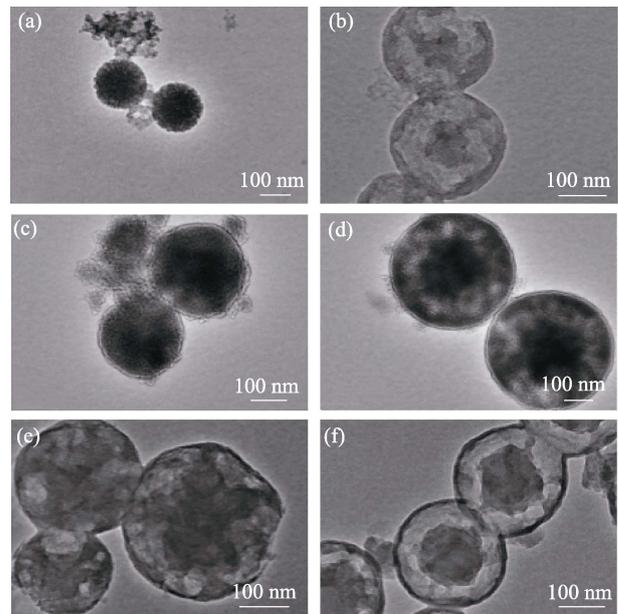


图 1 不同有机硅源量 MOSs 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of MOSs with different initial BTSE/(BTSE+TEOS) molar ratios (a) MOS-0; (b) MOS-5%; (c) MOS-7.5%; (d) MOS-10%; (e) MOS-12.5%; (f) MOS-15%

随着 BTSE/(BTSE+TEOS)摩尔比增大,样品的粒径增大,MOS-10%样品(图 1(d))粒径最大(361 nm),粒径均匀。同时空心球的粒径随着 BTSE/(BTSE+TEOS)的进一步增大而减小,TEM 结果表明,可以获得具有大空腔且均匀分散的 MOSs。

图 2(a, b)分别是 MOSs 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。根据 IUPAC 分类, MOSs 的 N_2 吸附等温线属于典型的 IV 型等温线,具有 H4 型回滞环,表明所有样品均具有介孔结构。值得注意的是,吸附等温线中有两个毛细管冷凝步骤,表明样品具有两级介孔:初级介孔可归因于中空纳米球的墙壁空隙;次级介孔对应于由纳米球堆积形成的颗粒间空隙^[5]。由图 2(b)可以看出,所有样品均具有一个尖峰,表明制备的 MOSs 孔径分布相对较窄,所有样品的平均孔径为 2.4~2.7 nm。由 AC 和 SG 的吸附等温线和孔径分布(图 S1(a, b))可以看出,SG 具有 H2 型回滞环,对应于典型的多孔结构;而 AC 为 H4 型,长而窄的回滞环对应于宽的介孔结构,在相对压力比较小的阶段,曲线变化接近垂直状态,表明 AC 微孔丰富。当相对压力从 0.1 增大到 1.0 时,吸附等温线相对平缓地上升,由于相对压力接近 0.1 时吸附达到了极限容量,吸附等温线也没有趋于水平,因此 AC 的孔径分布较广,存在介孔和大孔。分析结果显示,SG 以 5 nm 左右的介孔为主,而 AC 具有良好的微孔结构和广泛的介孔分布。

MOSs 和 AC、SG 的结构参数分别列于表 1 和

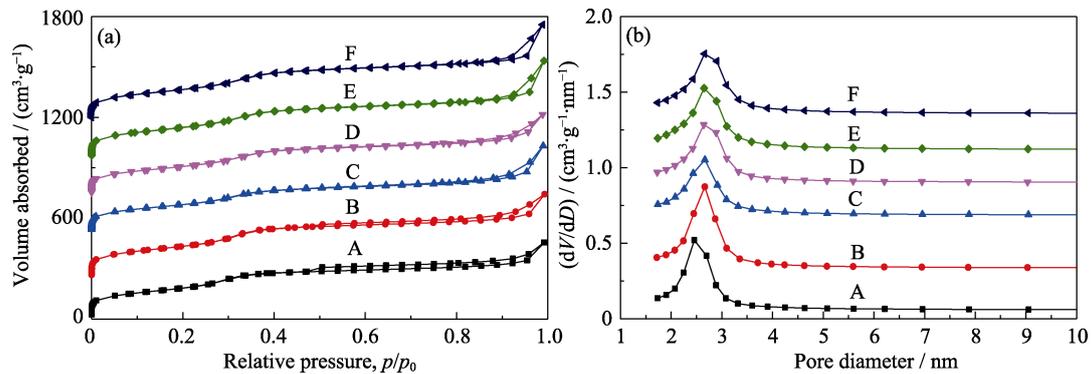


图 2 不同样品的 N₂ 吸附脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 2 N₂ sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of MOSs with different initial BTSE/(BTSE+TEOS) molar ratios (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS-12.5%; (F) MOS-15%. In (a), the Y-axis values of (B-F) are 300, 600, 800, 1000, and 1300 m²·g⁻¹, respectively. In (b), the Y-axis values of (B-F) are 0.1, 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, and 1.4 cm³·g⁻¹, respectively

表 1 不同有机硅源量 MOSs 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of MOSs with different initial BTSE/(BTSE+TEOS) molar ratios

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{m}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{m}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
MOS-0	591	0	0.721	0	2.5
MOS-5%	612	0	0.722	0	2.7
MOS-7.5%	612	0	0.776	0	2.8
MOS-10%	696	0	0.887	0	2.6
MOS-12.5%	655	0	0.873	0	2.7
MOS-15%	648	0	0.857	0	2.7

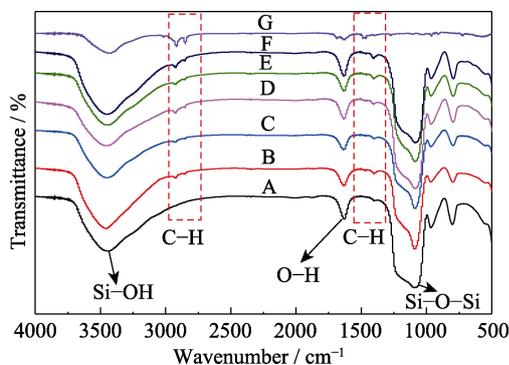


图 3 不同有机硅源量 MOSs 的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of MOSs with different initial BTSE/(BTSE+TEOS) molar ratios (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS-12.5%; (F) MOS-15%; (G) CTAB

表 S1。随着 BTSE 增加, MOSs 的 S_{BET} 和 V_{t} 均先升高后降低, 其中 MOS-0 的 S_{BET} (591 m²·g⁻¹) 和 V_{t} (0.721 cm³·g⁻¹) 最小, 而 MOS-10% 的 S_{BET} (696 m²·g⁻¹) 和 V_{t} (0.887 cm³·g⁻¹) 最大。过多的 BTSE 会导致 BTSE 进入胶束内部的疏水核中, 从而减小材料的 S_{BET} 。AC 的 S_{BET} 和 V_{t} 分别为 1451 m²·g⁻¹ 和 1.03 cm³·g⁻¹, 微孔较多, 平均孔径较大(5.6 nm); SG 的 S_{BET} 和 V_{t} 分别为 430 m²·g⁻¹ 和 0.710 cm³·g⁻¹,

微孔较少, 孔径为 6.9 nm。

图 3 是不同有机硅源量 MOSs 的红外光谱图, 1100 cm⁻¹ 处的强吸收峰归属于 Si-O-Si 键的反对称拉伸振动; 2934、2854 和 1401 cm⁻¹ 处的峰是由末端甲基的 C-H 键拉伸振动产生的, 随着 BTSE 增加, C-H 键的峰强度增加。所有样品的光谱在 3440 cm⁻¹ 左右都有一个峰, 与通过氢键相互作用的 Si-OH 有关, 随着 BTSE 增加, -OH 峰的强度先减小再增加。过多的 BTSE 会减弱 Si-OH 峰的强度和 O-H 弯曲振动, 这意味着吸附的水减少, 其中 MOS-10% 的强度最弱。3750 cm⁻¹ 处没有峰, 归因于大多数分离的末端 -OH 与 BTSE 结合。1633 cm⁻¹ 处的峰归属于 O-H 键的吸收峰, 强度较小, 有助于 VOCs 吸附。随着 BTSE 增加, Si-OH 峰强度和被吸收水的 OH 弯曲振动峰强先降低后略有增加^[17]。CTAB 分子中 -CH₂- 反对称和对称拉伸的振动产生了 2934 和 2854 cm⁻¹ 处的特征峰。图 3 中的 -CH₂- 峰的强度非常弱, 表明通过酸回流可以相对有效地去除 CTAB^[22]。

不同有机硅源量 MOSs 的 XRD 图谱如图 4 所示。所有样品在低衍射角度范围($2\theta=1.6^\circ\sim 1.8^\circ$)都有一个包峰, 表明样品墙壁具有长程有序和短程无序的介孔结构^[23], 孔径为 5.1~5.5 nm。随着 BTSE 增加, 包峰向较小的角度($2\theta=1.8^\circ\sim 1.6^\circ$)略有偏移, 表明墙壁介孔增大。

图 5 为不同有机硅源量 MOSs 的 TGA 曲线, 可以观察到两个区域的重量损失: 区域 I (30~200 °C) 的失重归因于结合水或未附着的分子水的重量 (1.4%~5.3%)^[24] 损失; 区域 II (200~900 °C) 的失重归因于桥联的有机基团的分解和硅羟基分解 (7.6%~20.1%)。MOS-0 只涉及到 Si-OH 分解^[5, 25], 随着 BTSE 增加, BTSE 产生的有机碎片损失先增加后减少, 其中 MOS-10% 的重量损失最多 (20.1%) (表 S2),

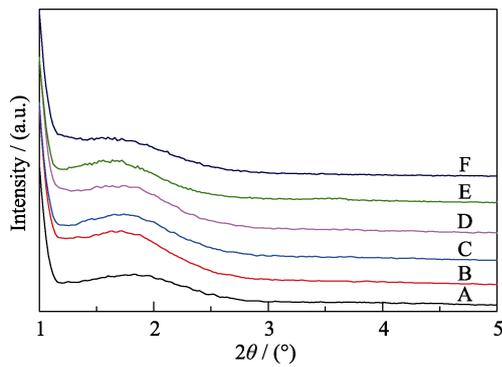


图 4 不同有机硅源量 MOSs 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of MOSs with different initial BTSE/ (BTSE+TEOS) molar ratios (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS-12.5%; (F) MOS-15%

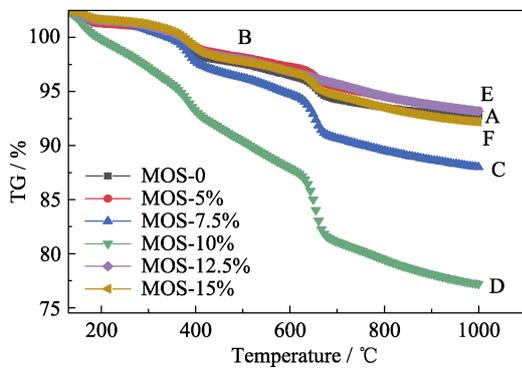


图 5 不同有机硅源量 MOSs 的热重曲线
Fig. 5 TGA curves of MOSs with different initial BTSE/ (BTSE+TEOS) molar ratios (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS-12.5%; (F) MOS-15%

该变化趋势与红外光谱图中 C-H 键的峰强度变化一致。

2.2 样品的静态吸附-脱附性能

2.2.1 VOCs 静态吸附-解吸实验

实验测试了不同有机硅源量的 MOSs 样品的 VOCs 静态(正己烷、甲苯和 92# 汽油)吸附能力(图 6), MOS-0 的正己烷吸附容量为 $1.16 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 6(a)), 随着 BTSE 增加, 正己烷的吸附容量增加, 而 MOS-10%样品具有最大的正己烷吸附容量($1.28 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), 引入更多的 BTSE, 正己烷的吸附容量反而减少, MOS-15%的吸附容量最少($0.751 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$)。这是由于 MOSs 样品中过多的 BTSE 会导致样品形貌不规则, 进而影响孔结构而造成的。MOS-0 的甲苯吸附量最小($0.293 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$)(图 6(c)), 随着 BTSE 增加, 甲苯的吸附容量增加, MOS-10%的甲苯吸附容量达到最大 ($1.25 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$)。随着 BTSE 进一步增加, 甲苯吸附量下降。由图 6(e)可以看出, MOSs-10%样品的汽油吸附能力最高, 为 $1.14 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 MOS-0 的汽油吸附量最小($0.265 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), 这与甲苯吸附容量变化趋势一致。

商业化 SG 对正己烷、甲苯和汽油的吸附容量分别为 0.463 、 0.421 和 $0.436 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且吸附性能稳定(图 6(a, c, e))。AC 在第一个循环中对正己烷、甲苯和汽油的吸附容量分别为 0.497 、 0.443 和 $0.469 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$; 但是在第二个循环中, 对正己烷、甲苯和汽油的吸附容量降低; 第三个循环中刚开始稍有降低, 然后吸附过程趋于平稳, 稳定后对正己烷、甲苯和汽油的吸附容量分别为 0.455 、 0.390 和 $0.421 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。第

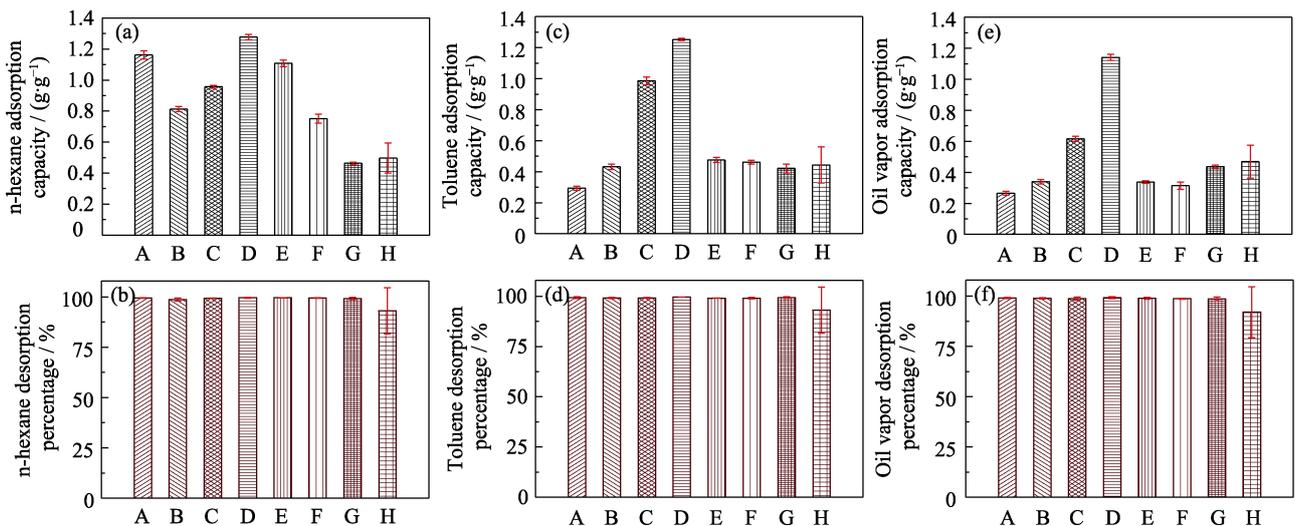


图 6 不同样品对正己烷、甲苯和汽油的静态吸附容量(a, c, e)和解吸效率(b, d, f)
Fig. 6 Histograms of static VOCs (n-hexane, toluene and 92# gasoline) adsorption capacities (a, c, e) and desorption efficiencies (b, d, f) of different samples (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS-12.5%; (F) MOS-15%; (G) SG; (H) AC

一个循环中, SG 对正己烷、甲苯和汽油的吸附容量分别为 MOS-10% 的 36.2%, 33.7% 和 38.2%, AC 对正己烷、甲苯和汽油吸附容量分别为 MOS-10% 的 38.8%, 35.4% 和 41.1%。由图 6(b, d, f) 可以看出, 氧化硅基样品(MOSs 和 SG) 吸附的正己烷、甲苯和汽油几乎被完全解吸出来, 解吸效率接近 100%。而 AC 在第一个脱附过程中解吸效率较低(正己烷、甲苯和汽油的解吸效率分别为 72.6%, 72.6% 和 69.4%), 在随后的解吸过程中解吸效率可以达到近 100%。

正己烷、甲苯、汽油的静态吸附容量与不同样品相应结构参数之间的关系如图 S2 所示。从图中可以看出, 较大的 S_{BET} 和 V_t 会直接导致正己烷、甲苯、汽油的吸附量增加。引入 BTSE, 正己烷的吸附量降低, 随着 BTSE 引入量增加以及样品 S_{BET} 和 V_t 增大, 正己烷吸附容量增加。当 BTSE 的摩尔分数达到 10% 时, 正己烷吸附容量最大, 随着 BTSE 引入量进一步增加, 样品 S_{BET} 和 V_t 减小, 其吸附容量也随之降低。与正己烷的吸附容量变化趋势不同, 甲苯和汽油的吸附容量随着 BTSE 引入量增加而增加, 且增大的幅度大于相应的正己烷的增加幅度, BTSE 的摩尔分数达到 10% 时, 甲苯和汽油的吸附容量也达到最大, 但小于正己烷的吸附容量。随着 BTSE 引入量的进一步增加, 甲苯和汽油的吸附容量开始降低, 其降低的幅度也大于正己烷吸附容量的降低幅度。整体来说, 较大的 S_{BET} 和 V_t 是影响吸附剂吸附性能的主要因素。但必须注意的是, 吸附剂吸附 VOCs 的能力也与其结构组成有关, 因为随着 BTSE 引入量从 0 增大到 15%, 更大的比表面积和孔体积的变化趋势与相应的正己烷、甲苯、汽油吸附能力并不完全一致。

2.2.2 水静态吸附-解吸实验

大量研究表明, 水蒸气可以与 VOCs 竞争吸附, 导致 VOCs 的吸附能力下降。因此, 研究样品水蒸气的吸附-解吸能力非常重要。从红外分析结果可以发现, 随着 BTSE 引入量增加, MOSs 的 Si-O-Si 网络结构中的 -CH₃ 增加, 覆盖了原始的硅羟基。利用 Boehm^[17] 滴定法测量 MOSs 表面羟基密度可以说明引入 BTSE 对硅羟基的影响, 结果见表 S3, 同时与 AC 和 SG 的结果进行了比较。

在不同有机硅源量的 MOSs 样品中, MOS-0 的水蒸气容量最高, 为 0.903 g·g⁻¹, 随着骨架中 BTSE 掺杂量增加, MOSs 样品的静态水蒸气吸附容量会先降低, 直到 MOS-10% 样品的吸水量达到最小 (0.630 g·g⁻¹), 然后随着 BTSE 引入量进一步增大, 水蒸气吸附容量增大(图 7a), 此结果与红外图谱中

Si-OH 峰强度的变化结果是一致的。此外, 不同 MOSs 的水蒸气静态吸附容量均大于 SG(0.433 g·g⁻¹) 和 AC(0.482 g·g⁻¹) 的吸附容量, 这是由于 SG 和 AC 的表面羟基含量相对较少, 分别为 1.72×10^{20} g⁻¹ 和 1.77×10^{20} g⁻¹ (表 S3)。硅基样品的水蒸气解吸效率接近 100%, AC 的水蒸气解吸效率相对较低(图 7(b) 和表 S3), 吸附在 AC 表面的水蒸气不能完全解吸。所有样品的水蒸气吸附容量与相应的表面羟基密度之间的关系呈线性关系, 其中线性拟合系数为 $R^2=0.993$ (图 7(c)), 表明吸附剂吸附水分子的容量与表面羟基的含量有很大的关系。

2.3 MOS-10%对单组分 VOCs 的动态吸附-脱附性能

在 VOCs 的实际吸附过程中, 经常使用填充有吸附剂的固定床来直接吸附, 即穿透测量法, 用于评价动态 VOCs 吸附性能^[8]。根据静态吸附结果, 选择具有高 VOCs 静态吸附能力和稳定性的 MOS-10% 来研究 MOSs 动态吸附性能, 与 AC 和 SG 进行比较, 穿透曲线如图 8 所示, 穿透时间(t_b), 平衡吸附时间(t_e) 和动态平衡吸附容量(q_e) 及解吸效率见表 S4。

与 SG 和 AC 的 t_b (分别为 16 min 和 38 min) 相比, MOS-10% 在第一次动态吸附正己烷的 t_b 最长, 为 50 min; 第一次平衡吸附时间(t_e) MOS-10% (104 min) > SG (72 min) > AC (50 min)。但是, 与其他两个样品相比, SG 对正己烷吸附穿透后曲线随着时间的推移增加较缓慢, 这表明在实验条件下 SG 的传质阻力非常大。相反, 对于 MOS-10% 和 AC, 正己烷浓度增加时穿透后增加更快, 这意味着在吸附过程中吸附剂中的扩散阻力较小, 并且快速传质, 对吸附材料具有有效的附着力^[26]。同时, MOS-10% 的第一次正己烷 q_e 为 1.23 g·g⁻¹, 是 SG (0.361 g·g⁻¹) 和 AC (0.574 g·g⁻¹) 的 3.41 和 2.14 倍。AC 在第二次吸附中的 t_b 和 q_e 显著下降, 直到第 3 次吸附 t_b (28 min) 和 q_e (0.461 g·g⁻¹) 才趋于平稳, 这与静态吸附结果相似。动态吸附结果表明, MOS-10% 样品表现出优异的吸附性能, 其 q_e 比 AC 高, 传质阻力小于 SG。

MOS-10% 和 SG 的第一次循环解吸率分别为 99.8% 和 98.9% (表 S4), 说明吸附在 MOS-10% 和 SG 外表面或开放介孔的正己烷分子容易被脱附出来。而 AC 在第一次循环中的解吸效率仅为 73.5%, 到第 3 个循环才达到 90%。综合考虑 t_b , q_e 和稳定性能, 可以发现与 SG 和 AC 相比, MOS-10% 表现出最佳的动态正己烷吸附性能, 这与 MOS-10% 的结构有关, 引入 BTSE 提高了其比表面积和孔容, 引入有机基团 -CH₂-CH₂- 提高了其疏水性和 VOCs 分子间的亲

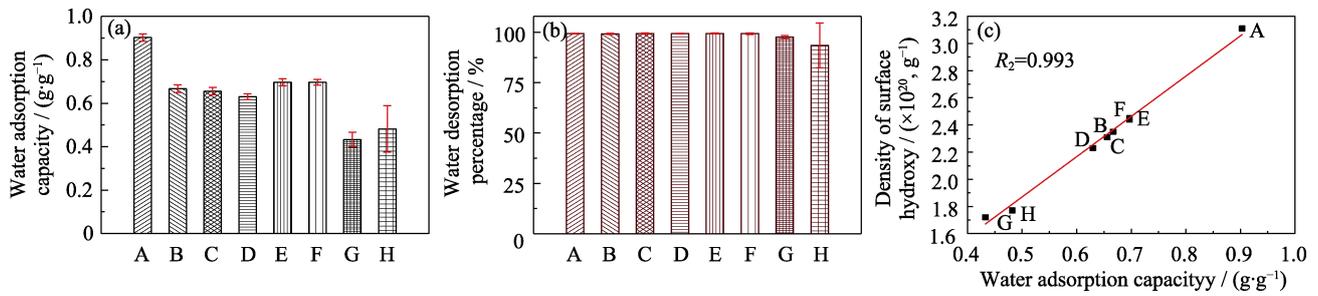


图 7 不同样品的静态水蒸气吸附容量(a)、静态解吸率(b)以及静态水蒸气吸附容量与表面羟基含量之间的关系(c)
 Fig. 7 Histograms of static water vapor adsorption capacities (a), desorption efficiencies (b) and the correlation between water vapor adsorption capacities and the corresponding surface hydroxyl densities (c) of different samples
 (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS-12.5%; (F) MOS-15%; (G) SG; (H) AC

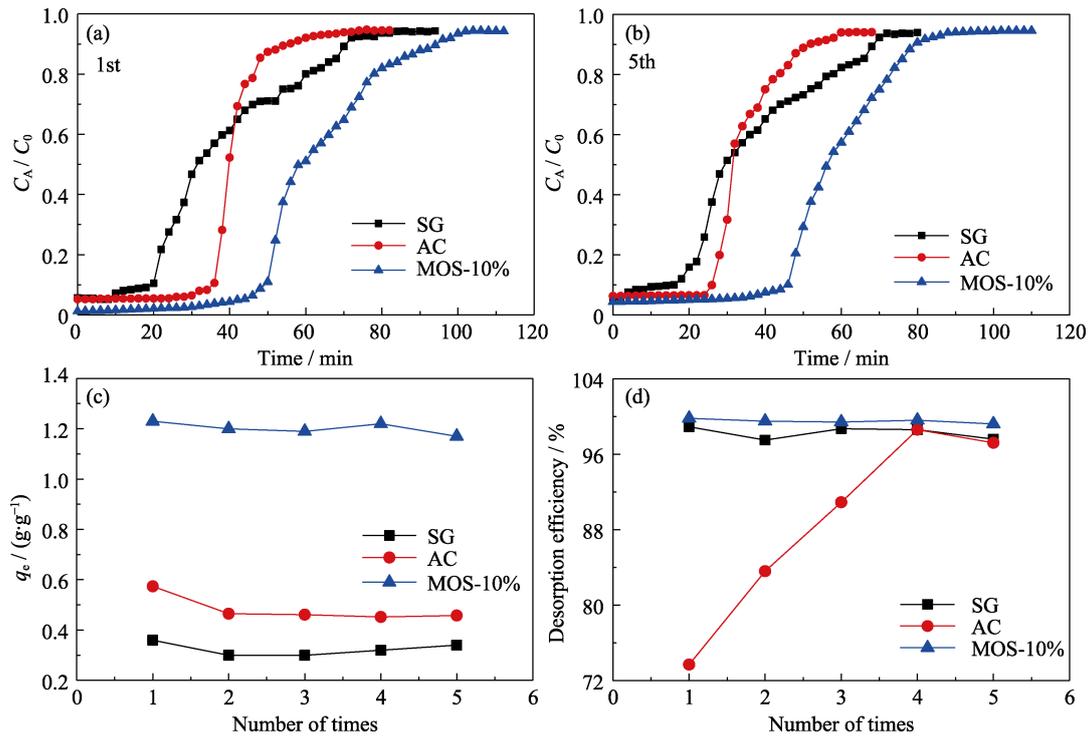


图 8 SG(■), AC(●)和 MOS-10%(▲)的正己烷穿透曲线(第一次(a), 第五次(b)),
 五次的平衡吸附容量的比较(c)和五次解吸效率的比较(d)

Fig. 8 Breakthrough curves for n-hexane of SG (■), AC (●) and MOS-10% (▲) under dry condition for the (a) first time and (b) fifth time and comparison of the q_e (c) and desorption efficiency (d) of 5 times

和力, 另外, 其墙壁均一的介孔孔径又有利于 VOCs 分子的传输, 其独特的空心结构使其所有吸附位点很容易暴露, 有利于 VOCs 传输扩散和聚集, 也利于更好的脱附。

MOS-10%的甲苯动态吸附穿透曲线如图 9 所示, 相应的 MOS-10%吸附参数见表 S5。MOS-10%在第一次动态甲苯吸附 t_b 和 t_e 分别为 48 和 100 min, 均比正己烷的 t_b 和 q_e 略短。MOS-10%第一次 q_e 为 1.21 g·g⁻¹, 略小于正己烷, 平均解吸率为 99.4%。图 S3 显示了 MOS-10%和 AC 吸附前以及五次动态正己烷吸附-解吸后的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布曲线, 结构参数见表 S6。动态吸附后的 MOS-10%的

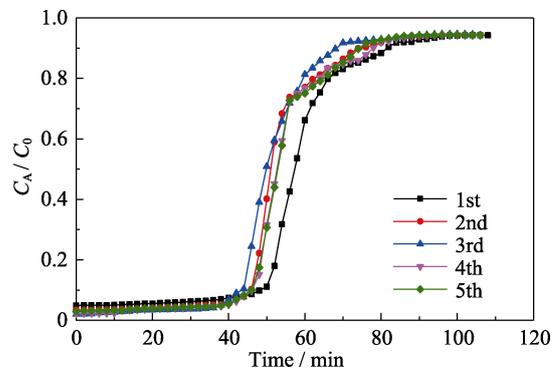


图 9 干燥条件下 MOS-10%的甲苯动态吸附穿透曲线
 Fig. 9 Toluene breakthrough curves on MOS-10% under dry condition

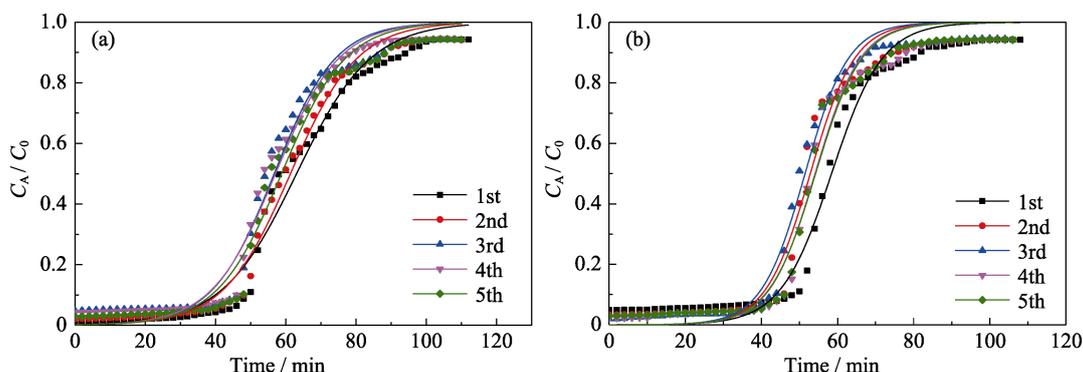


图 10 MOS-10%五次干燥条件下正己烷(a)和甲苯(b)动态吸附的 Yoon and Nelson 模拟

Fig. 10 Yoon and Nelson model fitting for 5 times adsorption of n-hexane (a) and toluene (b) on MOS-10% under dry condition
Colorful figures are available on website

等温线仍是 IV 型等温线, 带 H4 型回滞环。动态吸附后的 MOS-10% 只有一个尖峰, 表明动态吸附后的 MOS-10% 仍具有较窄的孔径分布, 平均孔径与动态吸附前差别不大(图 S3(b))。动态吸附后的 MOS-10% 的 S_{BET} 比吸附前减小了 8.33%, 而动态吸附后 AC 的 S_{BET} 比吸附前减小 20.8%。考虑到性能的稳定性和 AC 相比, MOS-10% 表现出更佳的动力学吸附性能。

利用 Yoon and Nelson^[27] 提出的模型表达式(4) 对 MOS-10% 在干燥条件下的正己烷和甲苯的动态吸附穿透数据进行模拟。

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

其中, C_A 和 C_0 是通过固定床塔的吸附质气体出口和入口浓度。 τ_0 是穿透时间(C_A 为 $0.1C_0$ 的时间), k' 是一个常数, 取决于传质区的扩散特性。

模拟曲线(图 10) 与穿透曲线较吻合, 其中参数 τ_0 , k' 和相对系数 R^2 列在表 S7 中。MOS-10% 吸附正己烷和甲苯的最大 τ_0 值为 63.1 和 58.4 min, τ_0 较大意味着 VOC 吸附能力较大^[15, 26], 这与较高的正己烷 q_e ($1.23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) 一致。MOS-10% 吸附正己烷和甲苯的最低 k' 为 0.150 和 0.0948 min^{-1} , 较大的 k' , 意味传质阻力较小, 这与动态吸附实验结果一致。

MOS-10% 在水饱和载气(95% RH) 条件下的动态正己烷吸附与干燥条件下动态正己烷吸附显示出相似的结果(图 11)。在 95% RH 下 MOS-10% 的 t_b 约为 46 min, 比干燥条件下的 t_b (~50 min) 略短。 t_e 和 $q_{e, \text{hexane}}$ 分别为 ~100 min 和 $1.23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, $q_{e, \text{hexane}}/q_{\text{water}}$ 约为 205(表 S8)。MOS-10% 的平均解吸率为 99.4%。MOS-10% 具有稳定的 t_b 和 q_e , 与水蒸气相比, MOS-10% 对 VOCs 的亲合力更大, 且在高湿度条件下吸附性能稳定。

为进一步研究 VOCs 分子与吸附剂表面羟基之

间的亲和力, 研究了 MOS-10% 在干燥条件下同时吸附正己烷和甲苯的穿透曲线(见图 12(a, b), 相应的动态吸附参数见表 S9)。图 12(a) 表明选择性是动力学驱动的, 即基于分子在孔中扩散速率的差异, 通常针对分子观察到这种选择性具有不同的动力学直径, 但接近材料孔径的分子可观察到这种选择性。因此, 与较小尺寸的分子相比较, 大尺寸的分子倾向于更小的深度扩散, 从而导致更短的 t_b 。在相同条件下, 与单组分 VOCs 的相应结果相比, 正己烷的 t_b 和 t_e (分别为 38 和 64 min) 和甲苯的 t_b 和 t_e (分别为 32 和 56 min) 变短, 相应的双组分 q_e (分别为 0.642 和 $0.569 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) 变小, 这是由于吸附位点有限^[28], 但二者之和与单组分吸附的 q_e 接近。正己烷的 t_b 明显长于甲苯, 相应地, 正己烷的 q_e 也大于甲苯(图 12(c))。这些结果可以用正己烷和甲苯的极性和分子尺寸不同来解释, 正己烷的极性小于甲苯, 而正己烷的成分与有机硅烷相似, 并且正己烷分子尺寸较小, 从而导致较短的 t_b 和较高的 q_e 。由图 12(d) 可以看出, 样品 MOS-10% 5 次同时吸附正己烷和甲苯后的解吸效率均接近 100%。

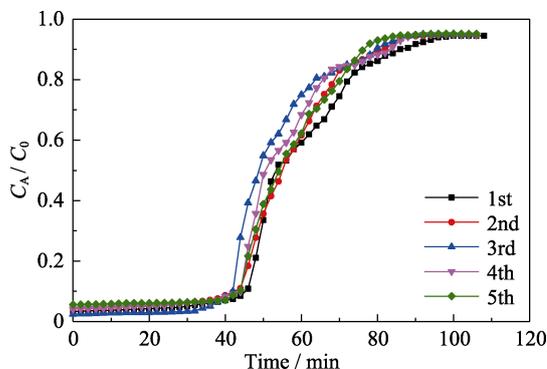


图 11 在 RH 95% 的条件下 MOS-10% 正己烷动态吸附的穿透曲线

Fig. 11 n-hexane breakthrough curves on MOS-10% under 95% RH

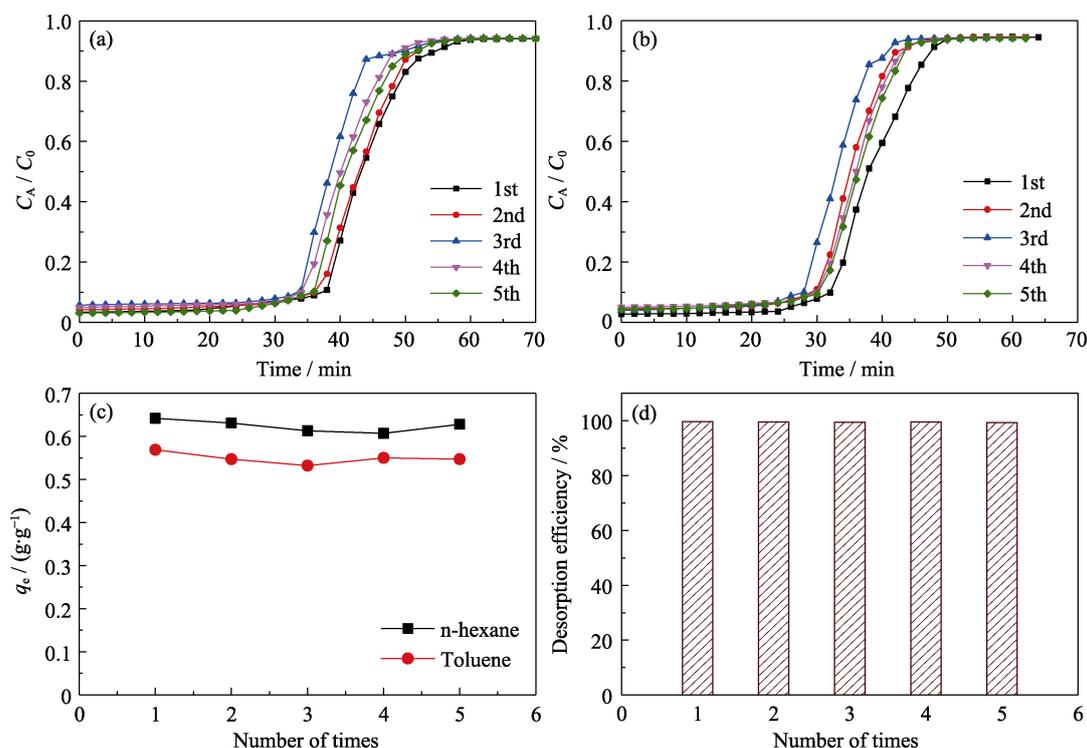


图 12 干燥条件下 MOS-10% 上正己烷与甲苯五次动态同时吸附的穿透曲线正己烷(a)和甲苯(b), 以及五次平衡吸附容量的比较(c)和五次解吸效率的比较(d)

Fig. 12 Simultaneous breakthrough adsorption n-hexane (a) and toluene (b) on MOS-10% under dry condition, comparison of the equilibrium adsorption capacities (c) and desorption efficiency (d) for 5 times, respectively

3 结论

本研究通过 TEOS 和 BTSE 的共缩合合成了介孔有机-无机复合氧化硅空心球, 所得的 MOSs 样品具有均匀的中孔空心球形结构, 研究了 BTSE 引入量对 MOSs 样品结构的影响, 最佳 BTSE/(BTSE+TEOS) 摩尔比为 10%。静态吸附-解吸结果表明, MOSs 复合材料对 VOCs 具有良好 VOCs 吸附能力和良好的稳定性。正己烷、甲苯和 92# 汽油在 MOS-10% 上的静态吸附容量(分别为 1.28 、 1.25 和 $1.14 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)大于 SG(0.447 、 $0.463 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.436 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)和 AC(0.462 、 0.497 和 $0.480 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$); 动态吸附和解吸容量高且稳定(干湿条件下)。MOSs 较大的 VOCs 静态吸附能力可归因于有机基团容量、表面积和孔体积的共同作用。MOSs 具有优异的吸附、解吸性能和稳定性, 使其在 VOCs 排放控制方面具有广阔的前景。

补充材料:

与本文相关的补充材料请登录 <http://doi.org/10.15541/jim20210638> 查阅。

参考文献:

[1] ZHAO X S, MA Q, LU G Q M. VOC removal: comparison of

MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon. *Energ. Fuel*, 1998, **12**(6): 1051–1054.

- [2] ZHANG G, FEIZBAKHSHAN M, ZHENG S, *et al.* Effects of properties of minerals adsorbents for the adsorption and desorption of volatile organic compounds (VOC). *Appl. Clay Sci.*, 2019, **173**: 88–96.
- [3] TRAN THANH T, MANH TRUNG T, FELLER J F, *et al.* Graphene and metal organic frameworks (MOFs) hybridization for tunable chemoresistive sensors for detection of volatile organic compounds (VOCs) biomarkers. *Carbon*, 2020, **162**: 662–662.
- [4] LIU S, PENG Y, YAN T, *et al.* Modified silica adsorbents for toluene adsorption under dry and humid conditions: impacts of pore size and surface chemistry. *Langmuir*, 2019, **35**(27): 8927–8934.
- [5] WANG X, HE Y, LIU C, *et al.* A controllable asymmetrical/symmetrical coating strategy for architectural mesoporous organosilica nanostructures. *Nanoscale*, 2016, **8**(28): 13581–13588.
- [6] SUN Y, CHEN M, WU L. Controllable synthesis of hollow periodic mesoporous organosilica spheres with radial mesochannels and their degradable behavior. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**(26): 12323–12333.
- [7] BATONNEAU-GENER I, YONLI A, TROUVE A, *et al.* Tailoring the hydrophobic character of mesoporous silica by silylation for VOC removal. *Sep. Sci. Technol.*, 2010, **45**(6): 768–775.
- [8] DOU B, HU Q, LI J, *et al.* Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**(2/3): 1615–1624.
- [9] ZHANG W, QU Z, LI X, *et al.* Comparison of dynamic adsorption/desorption characteristics of toluene on different porous materials. *J. Environ. Sci.*, 2012, **24**(3): 520–528.
- [10] HARTMANN M, BISCHOF C. Mechanical stability of mesoporous molecular sieve MCM-48 studied by adsorption of benzene, n-heptane, and cyclohexane. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(30):

- 6230–6235.
- [11] YANG K, SUN Q, XUE F, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **195**: 124–131.
- [12] HU Q, LI J J, HAO Z P, *et al.* Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials. *Chem. Eng. J.*, 2009, **149(1/2/3)**: 281–288.
- [13] KUBO S, KOSUGE K. Salt-induced formation of uniform fiberlike SBA-15 mesoporous silica particles and application to toluene adsorption. *Langmuir*, 2007, **23(23)**: 11761–11768.
- [14] QIN Y, WANG Y, WANG H, *et al.* Effect of morphology and pore structure of SBA-15 on toluene dynamic adsorption/desorption performance. 4th International Symposium on Environmental Science and Technology (ISEST), Dalian, 2013: 366–371.
- [15] LIU S, CHEN J, PENG Y, *et al.* Studies on toluene adsorption performance and hydrophobic property in phenyl functionalized KIT-6. *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**: 191–197.
- [16] DOU B, LI J, HU Q, *et al.* Hydrophobic micro/mesoporous silica spheres assembled from zeolite precursors in acidic media for aromatics adsorption. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, **133(1/2/3)**: 115–123.
- [17] WANG H, TANG M, HAN L, *et al.* Synthesis of hollow organosiliceous spheres for volatile organic compound removal. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(45)**: 19298–19307.
- [18] WANG H, TANG M, ZHANG K, *et al.* Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability. *J. Hazard. Mater.*, 2014, **268**: 115–123.
- [19] WANG H, RONG X, HAN L, *et al.* Controlled synthesis of hexagonal mesostructure silica and macroporous ordered siliceous foams for VOCs adsorption. *RSC Adv.*, 2015, **5(8)**: 5695–5703.
- [20] WANG J, FENG S, SONG Y, *et al.* Synthesis of hierarchically porous carbon spheres with yolk-shell structure for high performance supercapacitors. *Catal. Today*, 2015, **243**: 199–208.
- [21] ZHANG C, WU C, HAN W, *et al.* Controllable synthesis of multi-morphological hollow mesoporous SiO₂ and adsorption reduction of Cu²⁺ by its composites. *Chem. J. Chinese U.*, 2019, **40(11)**: 2412–2418.
- [22] 王小文, 胡芸, 黄晶, 等. 疏水性分子筛对焦化废水生物处理尾水的吸附过程解析. *环境科学学报*, 2012, **3(2)**: 2058–2065.
- [23] LIU W, MA N, LI S, *et al.* A one-step method for pore expansion and enlargement of hollow cavity of hollow periodic mesoporous organosilica spheres. *J. Mater. Sci.*, 2017, **52(5)**: 2868–2878.
- [24] GAO M, HAN S, HU Y, *et al.* A pH-driven molecular shuttle based on rotaxane-bridged periodic mesoporous organosilicas with responsive release of guests. *RSC Adv.*, 2016, **6(33)**: 27922–27932.
- [25] MATYSIAK W, TANSKI T. Analysis of the morphology, structure and optical properties of 1D SiO₂ nanostructures obtained with Sol-Gel and electrospinning methods. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **489**: 34–43.
- [26] CHEN J, SUN C, HUANG Z, *et al.* Fabrication of functionalized porous silica nanocapsules with a hollow structure for high performance of toluene adsorption-desorption. *ACS Omega*, 2020, **5(11)**: 5805–5814.
- [27] YUAN W W, YUAN P, LIU D, *et al.* A hierarchically porous diatomite/silicalite-1 composite for benzene adsorption/desorption fabricated via a facile pre-modification *in situ* synthesis route. *Chem. Eng. J.*, 2016, **294**: 333–342.
- [28] RAJABI H, MOSLEH M H, PRAKOSO T, *et al.* Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*, 2021, **283**: 131288.

补充材料:

有机-无机氧化硅空心球的合成及 VOCs 吸附应用

王红宁¹, 黄丽¹, 清江³, 朱婷¹, 马腾洲³, 黄维秋², 陈若愚¹

(1. 常州大学 精细石油化工江苏省重点实验室, 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室, 常州 213016; 3. 上海海关工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135)

表 S1 商业化 AC、SG 的结构参数

Table S1 Structural parameters of AC and SG

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{m}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{m}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
AC	1451	973	1.03	0.48	5.6
SG	430	15	0.710	0.010	6.9

表 S2 不同有机硅源量 MOSs 在 30-900 °C, 氮气气氛(10 °C/min)下获得的热重结果

Table S2 TGA results of different MOSs under nitrogen atmosphere in the range of 30-900 °C (10 °C/min)

Sample	First event		Second event		Residual mass /%
	$(T_{\text{ons}}-T_{\text{f}})/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	$(T_{\text{ons}}-T_{\text{f}})/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	
MOS-0	30-200	1.7	200-900	8.1	90.2
MOS-5%	30-200	1.7	200-900	7.6	90.7
MOS-7.5%	30-200	1.9	200-900	12.6	85.5
MOS-10%	30-200	5.3	200-900	20.1	74.6
MOS-12.5%	30-200	1.5	200-900	7.9	90.6
MOS-15%	30-200	1.4	200-900	9.0	89.6

表 S3 不同样品的水蒸气吸附容量、解吸百分率和表面羟基含量

Table S3 Water vapor adsorption capacities, desorption efficiencies and the densities of surface hydroxyl groups of different samples

Sample	Adsorption		Desorption		$-\text{OH}/(\times 10^{20}, \text{g}^{-1})$
	Average/ $(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	STDE ^a /%	Average/%	STDE ^a /%	
MOS-0%	0.903	0.0168	99.4	0.205	3.11
MOS-5%	0.667	0.0177	99.3	0.329	2.35
MOS-7.5%	0.656	0.0165	99.4	0.283	2.31
MOS-10%	0.630	0.0137	99.4	0.134	2.23
MOS-12.5%	0.697	0.0156	99.4	0.230	2.44
MOS-15%	0.697	0.0136	99.4	0.365	2.45
SG	0.433	0.0984	97.7	0.867	1.72
AC	0.482	0.0305	93.5	11.1	1.77

Note: a is the standard deviation

表 S4 干燥条件下, 不同样品对正己烷吸附的五次动态吸附参数比较

Table S4 Comparison of dynamic n-hexane adsorption parameters on different samples for 5 times under dry condition

Sample	t_b/min	t_e/min	$q_e/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Desorption efficiency/%
MOS-10%-1st	50	104	1.23	99.8
MOS-10%-2nd	48	102	1.20	99.5
MOS-10%-3rd	46	100	1.19	99.4
MOS-10%-4th	48	102	1.22	99.6
MOS-10%-5th	48	102	1.21	99.2
SG-1st	16	72	0.361	98.9
SG-2nd	14	70	0.321	97.5
SG-3rd	14	70	0.334	98.7
SG-4th	12	72	0.321	98.6
SG-5th	10	72	0.343	97.6
AC-1st	38	50	0.574	73.7
AC-2nd	28	44	0.465	83.6
AC-3rd	28	42	0.461	90.9
AC-4th	26	44	0.452	98.6
AC-5th	24	42	0.458	97.2

表 S5 干燥条件下, MOS-10%的五次甲苯动态吸附参数比较

Table S5 Comparison of dynamic toluene adsorption parameters on MOS-10% for 5 times under dry condition

	t_b/min	t_e/min	$q_e/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Desorption efficiency/%
1st	48	100	1.21	99.7
2nd	46	98	1.18	99.5
3rd	44	96	1.17	99.3
4th	46	98	1.18	99.4
5th	46	98	1.18	99.1

表 S6 在干燥条件下 MOS-10%和 AC 吸附前和五次动态吸附正己烷后的孔结构参数

Table S6 Structural parameters of MOS-10% and AC before and after 5 times dynamic n-hexane adsorption under dry condition

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_m/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_m/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore size/nm
MOS-10%	696	0	0.887	0	2.64
MOS-10%-5th	638	0	0.830	0	2.64
AC	1654	652	1.06	0.48	5.58
AC-5th	1310	395	0.880	0.38	5.51

表 S7 MOS-10%在干燥条件下, 五次单组份正己烷和甲苯动态吸附的拟合参数

Table S7 Simulation parameters of 5 times dynamic n-hexane and toluene adsorption on MOS-10% under dry condition

	n-hexane			Toluene		
	τ_0/min	K'/min^{-1}	R^2	τ_0/min	K'/min^{-1}	R^2
1st	63.1	0.150	0.984	58.4	0.0948	0.979
2nd	61.3	0.172	0.990	52.8	0.105	0.977
3rd	56.7	0.174	0.979	51.5	0.114	0.987
4th	57.1	0.169	0.986	54.1	0.111	0.978
5th	58.9	0.165	0.984	54.2	0.110	0.982

表 S8 在 RH 95% 的条件下 MOS-10% 五次正己烷动态吸附参数

Table S8 Dynamic n-hexane adsorption parameters on MOS-10% for 5 times under 95% RH

	t_b/min	t_e/min	$q_{e,\text{hexane}}/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{e,t}/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ adsorbent})$	$q_{e,\text{water}}/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ adsorbent})$	$q_{e,\text{hexane}}/q_{e,\text{water}}$	Desorption efficiency /%
1st	46	100	1.23	1.23	0.006	205	99.6
2nd	44	98	1.20	1.20	0.003	400	99.7
3rd	42	96	1.19	1.19	0.006	199	99.6
4th	42	96	1.21	1.21	0.003	404	99.4
5th	44	98	1.17	1.20	0.008	147	99.2

表 S9 干燥条件下 MOS-10% 样品正己烷-甲苯五次动态同时吸附参数

Table S9 Comparison of simultaneous adsorption n-hexane and toluene parameters on MOS-10% for 5 times under dry condition

	Dynamic adsorption capacity, $q_e/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
	Single component		Bi-component		
	n-hexane	Toluene	n-hexane	Toluene	Total VOCs
1st	1.23	1.21	0.642	0.569	1.21
2nd	1.20	1.18	0.631	0.547	1.18
3rd	1.19	1.17	0.613	0.532	1.15
4th	1.22	1.18	0.607	0.550	1.16
5th	1.21	1.18	0.628	0.547	1.18

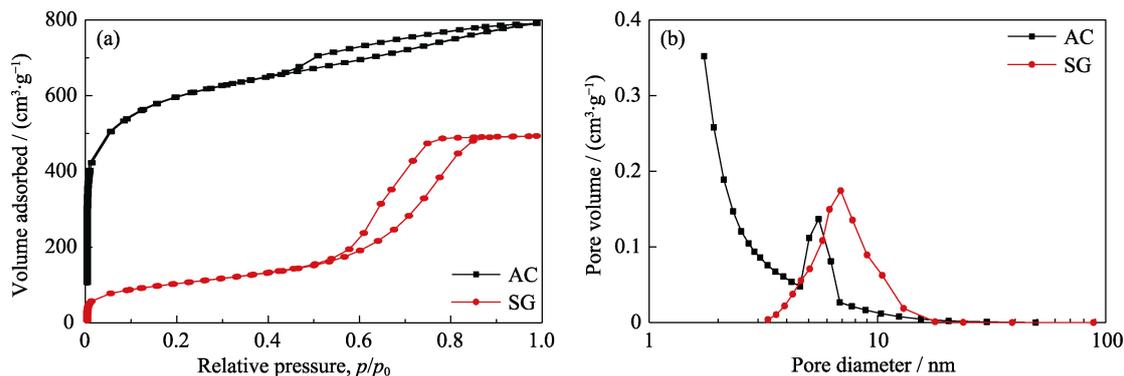


图 S1 AC 和 SG 的 N₂ 吸附脱附等温线(a)和孔径分布图(b)
Fig. S1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of AC and SG

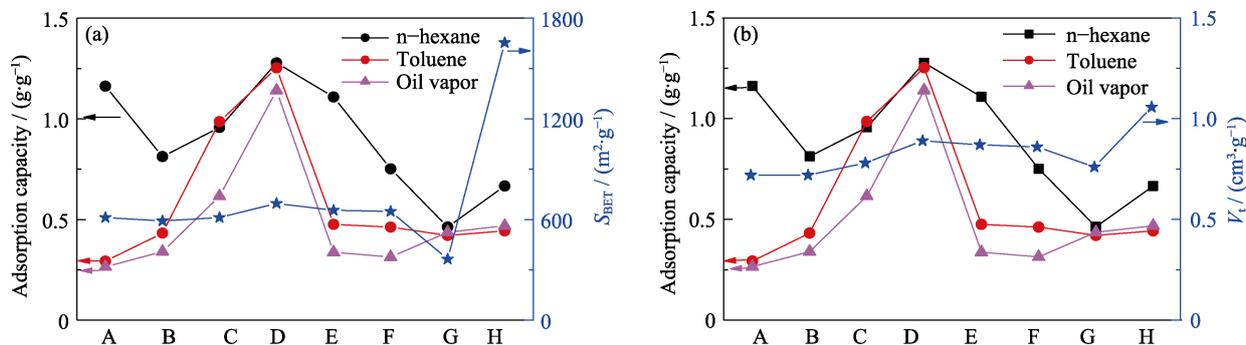


图 S2 不同样品的正己烷、甲苯、汽油静态吸附容量与其结构参数的关系图
Fig. S2 Relationship between VOCs adsorption capacities and structure parameters of different samples (A) MOS-0; (B) MOS-5%; (C) MOS-7.5%; (D) MOS-10%; (E) MOS- 12.5%; (F) MOS-15%; (G) SG; (H) AC

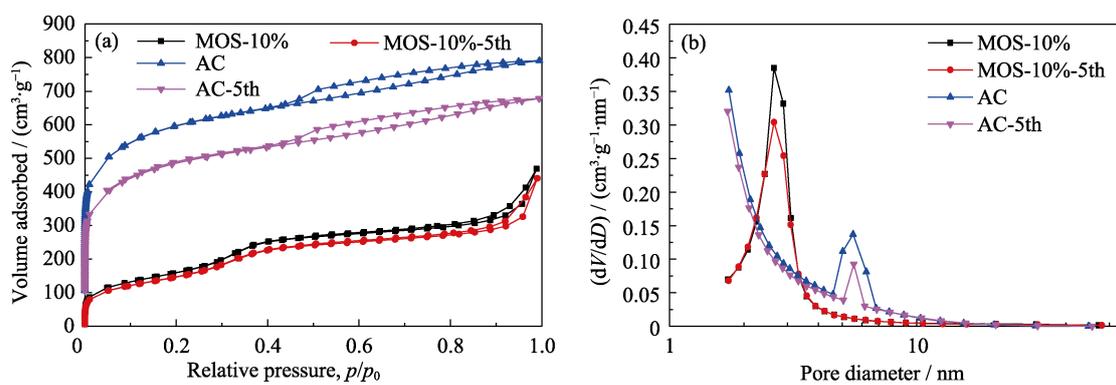


图 S3 MOS-10%和 AC 以及五次动态吸附正己烷后 MOS-10%和 AC 的 N₂ 吸附-解吸等温线(a)和孔径分布图(b)
Fig. S3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of MOS-10% and AC, respectively