

室温超快速制备 HKUST-1 及其对甲苯的吸附性能

许 锋, 张文涛, 黄楚雄, 颜 健, 袁文兵, 陈 忻*

(佛山科学技术学院 环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000)

摘要:以硝酸铜和均苯三甲酸为原料,通过水滑石法室温 10 s 快速制备了一种金属有机骨架材料 HKUST-1,对其进行了 XRD、SEM 和 N₂ 吸附表征,测定了甲苯在 HKUST-1 上的吸附等温线、动力学和吸附-脱附循环性能。结果表明,水滑石的添加使 HKUST-1 可在室温 10 s 内快速合成, HKUST-1 的 BET 比表面积达到 2170.7 m²/g,总孔容为 0.97 cm³/g。HKUST-1 在 25 °C 时对甲苯的饱和吸附量达到 6.67 mmol/g,在低相对分压 ($p/p_0 \approx 0.029$) 下, HKUST-1 对甲苯的吸附量高于其他材料约 10 倍。经 5 次吸附-脱附循环后, HKUST-1 的甲苯饱和吸附量几乎不变,具有很好的再生性能。

关键词:水滑石;快速合成;HKUST-1;甲苯;吸附;功能材料

中图分类号: X701; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2021) 06-1135-06

Rapid preparation of HKUST-1 at room temperature and its adsorption performance for toluene

XU Feng, ZHANG Wentao, HUANG Chuxiong, YAN Jian, YUAN Wenbing, CHEN Xin*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: A metal organic framework material HKUST-1 was rapidly prepared using copper nitrate and trimesic acid as raw materials by hydrotalcite method at room temperature within 10 s. The sample was characterized by XRD, SEM and N₂ adsorption. The adsorption isotherms, kinetics and adsorption-desorption cycle performance of toluene on HKUST-1 were measured. The results showed that the addition of hydrotalcite could synthesize rapidly HKUST-1 within 10 s at room temperature. The BET surface area of HKUST-1 was 2170.7 m²/g and total pore volume was 0.97 cm³/g. The saturated adsorption capacity of toluene on HKUST-1 at 25 °C reached 6.67 mmol/g. Under low relative partial pressure ($p/p_0 \approx 0.029$), the adsorption capacity of HKUST-1 for toluene was about 10-fold higher than that of other materials. After five adsorption-desorption cycles, the adsorption capacity of HKUST-1 for toluene was almost unchanged, and HKUST-1 had good regeneration performance.

Key words: hydrotalcite; rapid preparation; HKUST-1; toluene; adsorption; functional materials

挥发性有机化合物 (VOCs) 是常温下沸点在 50~260 °C 的有机物总称,大多具有毒性、致畸致癌作用,此外,其还参与大气环境中二次气溶胶和臭氧的形成,大量 VOCs 的排放直接加剧了 PM_{2.5} 污染和地表臭氧污染^[1]。VOCs 治理技术主要有吸附法^[2]、吸收法^[3]、膜分离法^[4]、催化法^[5],等离子体法^[6]和生物法^[7]等。吸附法因高效、工艺简单、适用范围广常用于 VOCs 的治理,其中吸附剂是关键。

近年来,金属有机骨架材料 (MOFs) ^[8-11] 由于丰富的孔隙结构成为用于 VOCs 吸附极具潜力的材料之一。目前已开展了一系列 MOFs 吸附 VOCs 的相关研究。EDDAOUDI 等^[12]考察了 MOF-5 对 VOCs 的吸附性能,其吸附量是传统材料的 4~10 倍,证明 MOFs 具有非常好的应用前景。目前,MOFs 的制备主要有水热法^[13]、超声法^[14]、电化学法^[15]、微波法^[16]和机械化学法^[17]等。为了将该材料工业化和商业化,

收稿日期: 2020-11-22; 定用日期: 2021-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20201081

基金项目: 国家自然科学基金 (21706031)

作者简介: 许 锋 (1987—), 男, 博士, E-mail: fengxu@fosu.edu.cn。联系人: 陈 忻 (1968—), 女, 教授, E-mail: chenxin@fosu.edu.cn。

已开展了室温快速合成的研究。ZHAO 等^[18]使用层状锌和铜双金属氢氧化物 (HDS) 作为中间体, 实现了 HKUST-1 的室温下 1 min 快速合成, 这种 HDS 具有优异的阴离子交换性能, 极大地促进了 HKUST-1 的快速合成。水滑石是一类具有层状结构的无机功能材料, 具有一定的碱性, 有利于配体去质子化, 层间阴离子可与配体阴离子进行快速交换。然而到目前为止, 使用水滑石用于室温快速合成 MOFs 材料鲜有报道, 且其对甲苯等挥发性有机物的系统性研究也鲜见报道。

基于此, 本文利用水滑石法室温 10 s 快速合成了 HKUST-1, 对其进行了 XRD、SEM 和孔隙结构表征, 系统研究了甲苯在该材料上的吸附和脱附性能, 应用重量法^[19]测定了材料对甲苯的吸附等温线, 测定了甲苯在 HKUST-1 上的动力学, 估算了扩散系数以及测定了甲苯吸附-脱附循环曲线。研究结果为该材料的后续工业应用提供了技术支持和理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水滑石, 分析纯, 呈和科技股份有限公司; 均苯三甲酸 (H_3BTC , 质量分数 98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三水合硝酸铜 (II), 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 无水乙醇、甲醇, 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 去离子水, 实验室自制; N,N -二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 氮气 (体积分数 99.999%), 广东华特气体股份有限公司。

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 Bruker-AXS 公司; FEI-XL30 扫描电子显微镜, 荷兰 Philips 公司; ASAP-2020 全自动快速比表面积及孔隙度分析仪, 美国 Micromeritics 公司; TGA-550 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司。

1.2 合成

首先, 称取 0.1465 g (0.24 mmol) 水滑石加入到 4 mL 去离子水和 8 mL 无水乙醇的混合液中, 超声 10 min 得到纳米浆液; 然后, 称取 0.874 g (3.62 mmol) 三水合硝酸铜溶解于 4 mL 去离子水中得到硝酸铜水溶液; 与此同时, 称取 0.4265 g (2.03 mmol) 均苯三甲酸溶解于 8 mL DMF 中; 室温下 (25 °C) 将硝酸铜水溶液和均苯三甲酸的 DMF 溶液加入到纳米浆液中, 磁力搅拌 10 s 后, 产生大量颗粒, 离心得到最终产物。将得到的产物依次用无水乙醇、DMF、甲醇各洗涤 3 次, 每次洗涤浸泡 12 h, 将洗涤后的材料过滤, 在 150 °C 下真空干燥活化 12 h, 最终得到深蓝色 HKUST-1, 标记为 HKUST-1-b。

其余样品的制备方法同上, 只需改变水滑石的

添加量, 分别为 0.2930 g (0.48 mmol) 和 0.0732 g (0.12 mmol), 将制得的样品标记为 HKUST-1-a 和 HKUST-1-c。

1.3 样品表征

XRD 分析光源采用波长为 0.1546 nm 辐射源, Cu 靶 K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 连续扫描, 扫描速度为 2(°)/min, 测试范围为 5°~50°。SEM 表征对样品进行真空预处理喷金, 调节工作电压 10 kV 和适宜工作距离, 观察和拍摄样品。孔隙结构与比表面积分析的预处理温度为 150 °C, 时间为 6 h。

1.4 甲苯吸附-脱附性能测定

甲苯吸附等温线、吸附动力学、吸附-脱附循环曲线的测定采用重量法, 在改装的热重分析仪上测定, 装置见图 1。通过鼓泡法^[20], 多路调节甲苯蒸气和氮气流量比例, 从而调节甲苯的分压。称取 8 mg 已真空活化的样品, 平铺在样品池, 将样品转移到热重分析仪上, 样品先在氮气氛围和 150 °C 下脱气 30 min, 直至样品的质量基本不发生变化, 自然降温至设定吸附温度, 切换至外接气路 (含甲苯蒸气), 开始测试。吸附等温线的测定从低压开始, 待吸附平衡后, 记录吸附饱和的吸附剂质量和对应的甲苯分压, 改变甲苯分压重复上述实验, 得到不同温度 (25、35、45 °C) 不同分压下 HKUST-1 材料对甲苯的平衡吸附量, 从而得到吸附等温线。

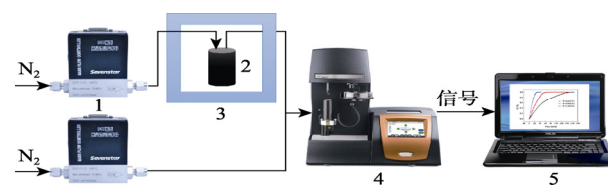


图 1 VOCs 蒸气吸附装置

Fig. 1 VOCs vapor adsorption device

吸附动力学的测定设定甲苯蒸气分压为 1.092 kPa, 切换含甲苯蒸气的外接气路后, 设定温度为 25、35、45 °C, 时刻记录吸附剂的质量, 直至吸附平衡。

吸附-脱附循环曲线是在 1.092 kPa 甲苯分压吸附平衡后, 150 °C 脱气 30 min 直至样品的质量不再发生变化, 自然降温至 25 °C, 重复吸附和脱附 4 次后得到。

甲苯在 HKUST-1 晶体颗粒上的吸附量通过下式计算:

$$Q_e = \frac{1000(W_e - W_i)}{W_i M} \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{1000(W_t - W_i)}{W_i M} \quad (2)$$

式中: M 为甲苯的相对分子质量; W_e 为平衡时材料质量, 单位 g; W_t 为时间 t 时刻材料质量, 单位 g; W_i 为材料初始质量, 单位 g; Q_e 为平衡时甲苯吸附量, 单位 mmol/g; Q_t 为 t 时刻甲苯吸附量, mmol/g。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 2 为 3 种 10 s 快速制备的 HKUST-1 与 HKUST-1 单晶理论拟合的 XRD 谱图。从图 2 可以看出, 样品的主要特征峰与理论模拟的特征峰非常吻合, 此外与文献报道的 XRD 谱图也一致^[18], 说明室温快速成功制备出 HKUST-1, 制备的材料具有很高的结晶度。

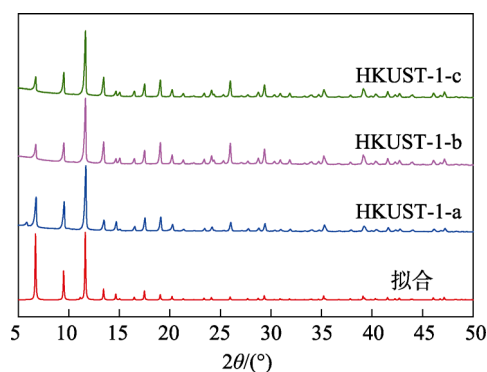
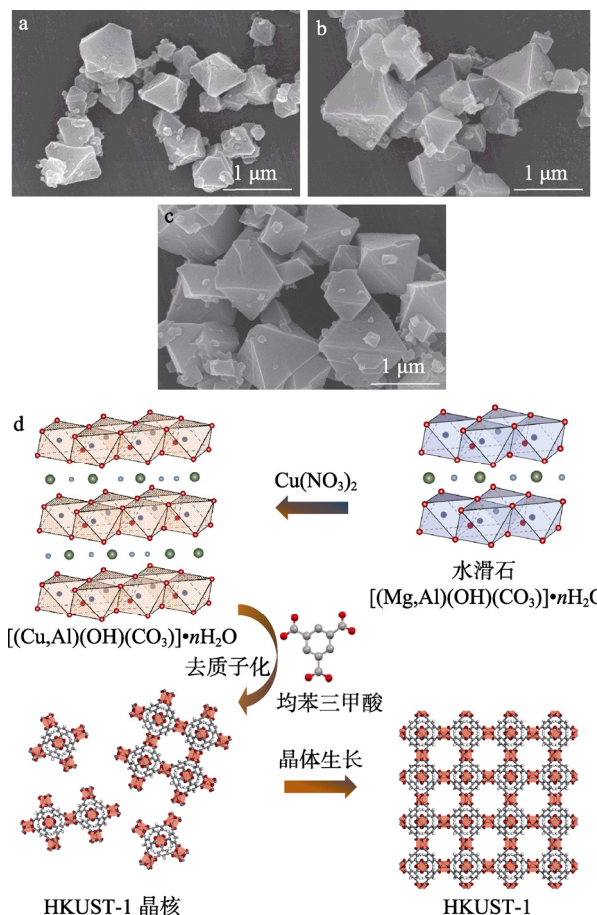


图 2 HKUST-1 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of HKUST-1 samples

2.1.2 形貌及机理分析

图 3a~c 为室温 10 s 快速制备的 HKUST-1 的 SEM 图。由图 3 可看出, HKUST-1 晶体具有典型的正八面体形貌。HKUST-1-a、HKUST-1-b、HKUST-1-c 的颗粒平均尺寸分别为 0.615、0.676、0.872 μm 左右。颗粒大小随水滑石添加量的减少而增大, 这可能是因为大量的水滑石加速了配体的去质子化, 形成了大量的晶核, 晶核越多, 晶体生长越分散, 晶体反而更小, 而添加少量水滑石, 晶核较少, 晶体生长越集中, 因此晶体颗粒越大。图 3d 为使用水滑石 10 s 快速制备 HKUST-1 的机理, 该模型遵循 VLEET 等^[21]和 CÖLFEN 等^[22]提出的经典晶体生长模型。最初镁八面体和铝氧八面体上的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 被 Cu^{2+} 同晶取代, 层间的碳酸根和羟基能有效地使均苯三甲酸配体快速脱除质子, 再加上高效的阴离子交换促使晶体核超快合成。随着晶核的增加及增大, 最终获得了 HKUST-1。



a—HKUST-1-a; b—HKUST-1-b; c—HKUST-1-c; d—水滑石快速合成机理

图 3 HKUST-1 的 SEM 图及合成机理

Fig. 3 SEM images of HKUST-1 and synthesis mechanism

2.1.3 比表面积分析

图 4 为 -196 °C 下, HKUST-1 对氮气的吸附-脱附等温线。从图 4 可以看出, 该吸附等温线属于典型 type-I 吸附等温线, 在氮气分压极小时材料对氮气的吸附量急剧增大, 之后出现平台, 这说明材料存在大量的微孔。

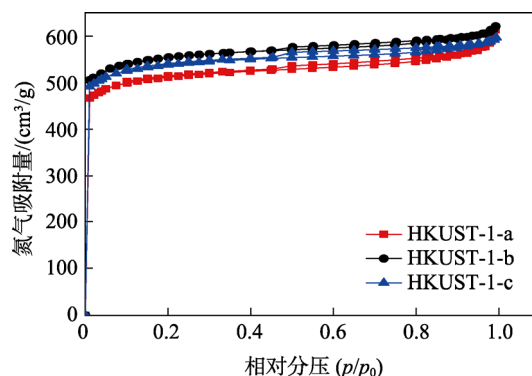


图 4 HKUST-1 的氮气吸附-脱附等温线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherm of HKUST-1

表 1 是室温 10 s 快速制备的 HKUST-1 和已报道的其他方法合成该材料的孔结构参数。由表 1 可

知, 本实验制备的最优材料 (HKUST-1-b) 的 BET 比表面积 (S_{BET}) 和总孔容均大于水热法和机械化学法合成的 HKUST-1 材料。其中, HKUST-1-b 的 BET 比表面积为 $2170.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$, 是本文制得 3 种材料中孔隙最为丰富的, 对应最适宜的水滑石添加量, 其 BET 比表面积接近目前为止该材料报道的最高 BET 比表面积 ($2200 \text{ m}^2/\text{g}$)^[23]。

表 1 HKUST-1 孔结构参数对比

Table 1 Comparison of pore structure parameters of HKUST-1 samples

材料	制备方法	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	总孔容/ (cm^3/g)	微孔容/ (cm^3/g)
HKUST-1-a	室温快速	2019.9	0.89	0.70
HKUST-1-b	室温快速	2170.7	0.97	0.78
HKUST-1-c	室温快速	2139.8	0.93	0.76
HKUST-1 ^[24]	水热法	2159.7	—	—
HKUST-1 ^[25]	机械化学法	1188.3	0.77	0.41

注: —代表原文未提及。

2.2 甲苯吸附等温线

图 5 为 25、35、45 °C 下 HKUST-1-b 对甲苯的吸附等温线。

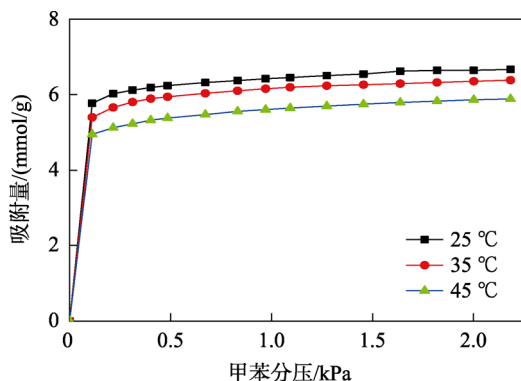


图 5 HKUST-1-b 对甲苯的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of toluene on HKUST-1-b

从图 5 可以看出, 材料对甲苯的吸附等温线属于典型的 type-I 型吸附等温线, 在甲苯分压较低 ($0 \sim 0.11 \text{ kPa}$) 时吸附量迅速增加, 当分压升高到 0.2 kPa 时吸附基本达到饱和, 出现平台, 这证明 HKUST-1 的吸附主要以微孔吸附为主。随着温度的升高, 材料对甲苯的最大饱和吸附量逐渐下降, 这说明物理吸附占据主导地位。由图 5 可以看出, 当温度为 25 °C 时, 材料对甲苯的饱和吸附量已达到了 6.67 mmol/g 。表 2 为室温下甲苯相对分压在 0.03 左右时, 不同 MOFs 材料对甲苯吸附量对比。从表 2 可以看出, 在低相对分压下, 尽管 HKUST-1-b 的 BET 比表面积低于 MOF-177 和 MIL-101 材料, 但其对甲苯的吸附量高于其他材料, 约 10 倍。这可能是

饱和路易斯酸性金属位点所致^[29], 因此大大加强了 HKUST-1-b 和甲苯分子的相互作用。这使得该材料在极低甲苯浓度的治理中拥有非常广阔的应用前景。

表 2 不同 MOFs 在低相对分压 ($p/p_0 \approx 0.029$) 下对甲苯吸附量Table 2 Toluene adsorption capacities on various MOFs at relative pressure ($p/p_0 \approx 0.029$)

材料	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	吸附量/(mmol/g)	p/p_0	温度/°C
HKUST-1-b	2170.7	5.77	0.0290	25
MOF-177 ^[26]	2970	0.46	0.0249	25
MIL-101 ^[27]	3980	0.62	0.0216	25
UIO-66 ^[28]	1335	0.45	0.0250	26

2.3 甲苯吸附动力学

图 6 为相同甲苯分压 (1.092 kPa), 不同温度 (25、35、45 °C) 下 HKUST-1-b 对甲苯的吸附动力学曲线。由图 6 可以看出, 在相同甲苯分压下, 温度越高材料对甲苯的吸附速率越快。温度为 25、35、45 °C 时, 平衡吸附时间分别为 16.6、11.5、5.0 min。

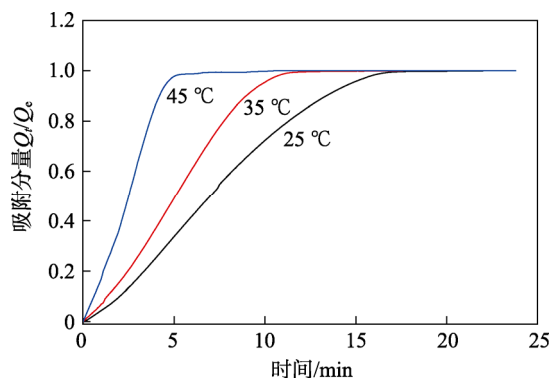


图 6 不同温度下 HKUST-1-b 对甲苯的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics curves of toluene on HKUST-1-b at different temperatures

扩散系数能够反映甲苯分子在材料中的扩散性能。可以通过吸附动力学曲线, 利用以下公式计算出甲苯分子在晶体间的扩散系数^[30]:

$$\frac{Q_t}{Q_e} = \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M t}{\pi}} \quad (3)$$

式中: D_M 为晶体间扩散系数, cm^2/s ; r_c 为粒子半径, cm 。

将 Q_t/Q_e 对 $t^{1/2}$ 作图, 可得到直线并求得斜率, 因此可由该斜率求得扩散时间常数 D_M/r_c^2 和扩散系数 D_M 。

图 7 为相同甲苯分压不同温度下吸附量 Q_t/Q_e 与吸附时间 $t^{1/2}$ 的关系曲线。图中拟合成的直线线性相关系数 R^2 均大于 0.994, 表明甲苯在 HKUST-1-b 中的扩散能够很好地被方程 (3) 描述。

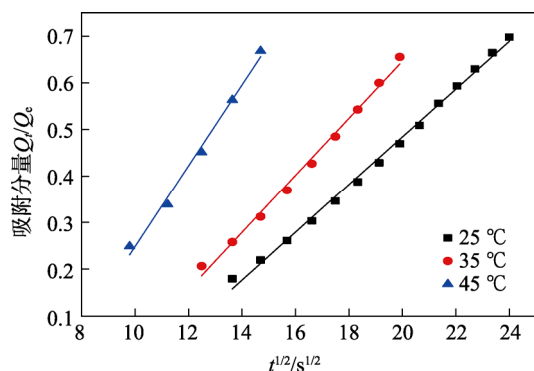
图7 不同温度下 Q_t/Q_e 与 $t^{1/2}$ 的关系Fig. 7 Relationship between Q_t/Q_e and $t^{1/2}$

表3给出了甲苯在材料上的扩散时间常数和扩散系数。由表3可以看出,当甲苯分压为1.092 kPa,温度为25、35和45 °C时,扩散系数分别为 5.6388×10^{-13} 、 8.3312×10^{-13} 、 16.739×10^{-13} cm^2/s ,说明在相同甲苯分压下,温度越高,甲苯分子的平均运动动能越大,甲苯在材料中的扩散系数越大。

表3 甲苯在 HKUST-1-b 上的扩散时间常数和扩散系数
Table 3 Diffusion time constants and diffusion coefficients of toluene on HKUST-1-b

温度/°C	$\frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M}{\pi}} / \text{s}^{-1/2}$	$D_M/r_c^2 / (\times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$	$D_M / (\times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s})$	R^2
25	0.05048	22.2	5.6388	0.99776
35	0.06128	32.8	8.3312	0.99654
45	0.08676	65.9	16.7390	0.99456

2.4 再生循环性能

材料的再生性能是吸附剂性能的重要参数之一,也是材料实现工业化的关键因素。图8是甲苯在 HKUST-1-b 上连续5次吸附-脱附的循环曲线。

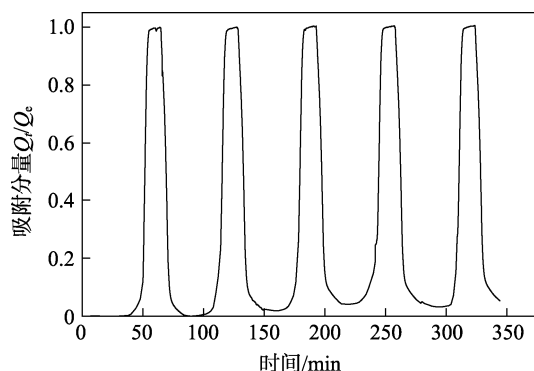


图8 甲苯在 HKUST-1-b 上的吸附-脱附循环曲线

Fig. 8 Adsorption and desorption cycle curves of toluene on HKUST-1-b

从图8可以看出,材料经多次吸附-脱附循环后,吸附性能基本没有改变,吸附达到饱和所需的时间基本不变,吸附量也没有减少。多次脱附后只有

少量甲苯残留在材料中,也就是说高温(150 °C)能有效地将甲苯脱附出来,说明材料具有较好的再生性能。

3 结论

采用水滑石法室温10 s快速制备得到金属有机骨架材料 HKUST-1,其孔隙结构发达,BET比表面积达到2170.7 m^2/g ,孔容为0.97 cm^3/g ,是目前该材料报道的最高值之一。HKUST-1-b在25 °C时对甲苯的饱和吸附量达到6.67 mmol/g,尤其是在低压($p/p_0 \approx 0.029$)下高于其他材料吸附量约10倍。动力学结果表明,甲苯分压为1.092 kPa,温度为25、35和45 °C时的扩散系数分别为 5.6388×10^{-13} 、 8.3312×10^{-13} 、 16.739×10^{-13} cm^2/s ,温度越高,甲苯在材料中的扩散系数越大。甲苯循环吸附-脱附实验表明,甲苯5次吸脱附后材料性能基本不变,说明 HKUST-1 具有很好的再生性能。因此, HKUST-1 在极低 VOCs 浓度的治理及气体储存方面具有很大的应用潜力。此外,室温快速制备也为 MOFs 材料工业化提供了新的思路和策略。

参考文献:

- [1] 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[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116213-116228.
- [2] ZHANG X D, YANG Y, LYU X T, *et al.* Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 140-150.
- [3] MANSOUR E, CURLING S, STEPHAN A, *et al.* Absorption of volatile organic compounds by different wool types[J]. Green Materials, 2016, 4(1): 1-7.
- [4] KUJAWA J, KUJAWSKI W, CYGANIUK A, *et al.* Upgrading of zirconia membrane performance in removal of hazardous VOCs from water by surface functionalization[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 155-169.
- [5] HE C, CHENG J, ZHANG X, *et al.* Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7): 4471-4568.
- [6] JIANG N, QIU C, GUO L J, *et al.* Plasma-catalytic destruction of xylene over Ag-Mn mixed oxides in a pulsed sliding discharge reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 611-620.
- [7] MUDLIAR S, GIRI B, PADOLEY K, *et al.* Bioreactors for treatment of VOCs and odours—A review[J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(5): 1039-1054.
- [8] ZHANG Y P (张延鹏), ZHANG S Z (张胜中), WANG H T (王红涛), *et al.* Research process of adsorption-separation materials for propylene/propane separation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(7): 1327-1333.
- [9] SUN Y X (孙亚昕), ZHANG X L (张秀玲), XI H L (习海玲), *et al.* Research progress of metal-organic frame-based flexible composites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(7): 1334-1342.
- [10] CHEN J B (陈珈冰), LU Y L (鲁猷桀), HUANG L S (黄乐舒), *et al.* Preparation of porous carbon-nanogold electrode by one-step pyrolysis method for the determination of phenols[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(4): 720-726.

- characterization of zirconium-based MOFs and catalytic preparation of biodiesel[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 248-256.
- [12] EDDAOUDI M, LI H L, YAGHI O M H. Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(7): 1391-1397.
- [13] LIU N, HUANG W Y, TANG M Q, *et al.* In-situ fabrication of needle-shaped MIL-53(Fe) with 1T-MoS₂ and study on its enhanced photocatalytic mechanism of ibuprofen[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 48(8): 800-805.
- [14] KHAN N A, JHUNG S H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 285: 11-23.
- [15] CHEN X F (陈晓菲), ZHANG W (张巍), PAN X (潘昕), *et al.* Adsorption properties of MOFs by electrochemical synthesis for oxygenated VOCs[J]. *Environmental Pollution & Control (环境污染与防治)*, 2020, 42(7): 812-819.
- [16] VO T K, LE V N, QUANG D T, *et al.* Rapid defect engineering of UiO-67 (Zr) via microwave-assisted continuous-flow synthesis: Effects of modulator species and concentration on the toluene adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 306: 110405-110415.
- [17] MIAO J P (苗晋朋). Cu-BTC@GO composite materials mechanochemistry and forming and its adsorption performance research[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2015.
- [18] ZHAO J J, NUNN W T, LEMAIRE P C, *et al.* Facile conversion of hydroxy double salts to metal-organic frameworks using metal oxide particles and atomic layer deposition thin-film templates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(43): 13756-13759.
- [19] ZHU M P, ZHOU K B, SUN X D, *et al.* Hydrophobic N-doped porous biocarbon from dopamine for high selective adsorption of *p*-xylene under humid conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 660-672.
- [20] LI J X, ZHANG H B, YING D W, *et al.* In plasma catalytic oxidation of toluene using monolith CuO foam as a catalyst in a wedged high voltage electrode dielectric barrier discharge reactor: Influence of reaction parameters and byproduct control[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(5): 711-725.
- [21] VLEET M J V, WENG T T, LI X Y, *et al.* In situ, time-resolved, and mechanistic studies of metal-organic framework nucleation and growth[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(7): 3681-3721.
- [22] CÖLFEN H, MANN S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(21): 2350-2365.
- [23] YUAN W B, GARAY A L, PICHON A, *et al.* Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu₃(BTC)₂ (BTC=1, 3, 5-benzenetricarboxylate)[J]. *CrystEngComm*, 2010, 12: 4063-4065.
- [24] WANG Z K, GE L, LI M R, *et al.* Orientated growth of copper-based MOF for acetylene storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 320-327.
- [25] 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[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 191-197.
- [26] YANG K, XUE F, SUN Q, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1: 713-718.
- [27] 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]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 124-131.
- [28] 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[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 597-605.
- [29] ZHANG H Y, SHI R H, FAN H L, *et al.* Defect creation by benzoic acid in Cu-based metal-organic frameworks for enhancing sulfur capture[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 298: 110070.
- [30] YANG R T. Adsorbents: Fundamentals and applications[M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2003.

(上接第 1134 页)

- [3] HUANG X, MUTLU H, LIN S J, *et al.* Oxygen-switchable thermoresponsive polymers with unprecedented UCST in water[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 142: 110156-110162.
- [4] BANERJEE P, JANA S, MANDAL T K. Coulomb interaction-driven UCST in poly(ionic liquid) random copolymers[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 133: 109747-109759.
- [5] SUN W H, AN Z S, WU P Y. UCST or LCST? Composition-dependent thermoresponsive behavior of poly(*N*-acryloylglycinamide-co-diacetone acrylamide)[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(5): 2175-2182.
- [6] ZOU Y Q, BROOKS D E, KIZHAKKEDATHU J N. A novel functional polymer with tunable LCST[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(14): 5393-5405.
- [7] SCHIL H G. Poly(*N*-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application[J]. *Progress Polymer in Polymer Science*, 1992, 17: 163-249.
- [8] CARTER S, RIMMER S, RUTKAITE R, *et al.* Highly branched poly(*N*-isopropylacrylamide) for use in protein purification[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1124-1130.
- [9] MEEUSSEN F, NIES E, BERGHMANS H, *et al.* Phase behaviour of poly(*N*-vinyl caprolactam) in water[J]. *Polymer*, 2000, 41(24): 8597-8620.
- [10] PRINCIPI T, GOH C C E, WINNIK F M, *et al.* Solution properties of hydrophobically modified copolymers of *N*-isopropylacrylamide and *N*-glycine acrylamide: A study by microcalorimetry and fluorescence spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (8): 2958-2966.
- [11] LIU H Y, ZHU X X. Lower critical solution temperatures of *N*-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions[J]. *Polymer*, 1999, 40(25): 6985-6990.
- [12] SUZUKI A, TANAKA T. Phase transition in polymer gels induced by visible light[J]. *Letter to Nature*, 1990, 346(26): 345-347.
- [13] WEBER C, HOOGENBOOM R, SCHUBERT U S. Temperature responsive bio-compatible polymers based on poly(ethylene oxide) and poly(2-oxazoline)s[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(5): 686-714.
- [14] ISHIZONE T, SEKI A, HAGIWARA M, *et al.* Anionic polymerizations of oligo(ethylene glycol) alkyl ether methacrylates: Effect of side chain length and ω -alkyl group of side chain on cloud point in water[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2963-2967.
- [15] TAYLOR L D, CERANKOWSKI L D. Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions-A study of lower consolute behavior[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 1975, 13(11): 2551-2570.
- [16] WANG Y, FENG Y J, WANG B Q, *et al.* A novel thermoviscosifying water-soluble polymer: Synthesis and aqueous solution properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(6): 3516-3524.
- [17] GUO Y J (郭拥军), DAI G (代刚), FENG R S (冯茹森), *et al.* Studies on the synthesis and thermal-induced association behaviors of thermosensitive poly(*N,N*-dimethylacrylamide-co-diacetone acrylamide) [J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2016, (7): 871-879.
- [18] HAN D H, TONG X, BOISSERE O, *et al.* General strategy for CO₂-switchable polymer[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 57-61.
- [19] LIN S J, THEATO P. CO₂-responsive polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(14): 1118-1133.
- [20] WANG Y (王毓), ZHAO J (赵君), REN J P (任俊鹏), *et al.* Synthesis and properties of temperature sensitive water-soluble polymer with CO₂ regulated LCST[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2020, 34(72): 1516-1520.