Doi:10.14067/j.cnki.1673-923x.2024.10.019
http: //qks.csuft.edu.cn

微介孔颗粒状软木活性炭制备及其对游离甲醛吸附性能

王阳阳，魏新莉，秦滋润，马炜袁，杜　辉
（中南林业科技大学 材料科学与工程学院，湖南 长沙 410004）

摘　要：【目的】活性炭以其孔隙结构发达、比表面积大、吸附性强等优点而在治理空气污染方面备受关注，随着人们对装饰装修材料带来的游离甲醛危害意识的增强，微孔结构发达的颗粒状活性炭得到快速发展，开发一种吸附效率高的微介孔颗粒状活性炭对构建健康的室内环境具有重要的现实意义。【方法】本研究以可重复剥取的栓皮栎软木为原料，通过 KOH 活化法制备适合吸附游离甲醛的颗粒状软木活性炭（CAC），探讨不同预炭化温度、碱炭质量比以及活化温度对 CAC 微孔发育和游离甲醛吸附能力的影响，通过调整制备工艺来优化 CAC 的孔隙结构，提高其比表面积和孔体积，从而增大 CAC 对游离甲醛的吸附能力。【结果】通过 KOH 刻蚀制备的 CAC 具有丰富的微介孔结构和特殊的分层多孔结构，具体表现为孔径集中分布在 3 nm 以内，其中孔径为 0.4 nm 的微孔数量最多；CAC 的分层多孔结构不仅增加了比表面积和孔体积，还为甲醛分子提供了更多的吸附位点。制备 CAC 的最优工艺参数为：预炭化温度 550 ℃，碱炭质量比 5∶1，活化温度 750 ℃。在此条件下，CAC 的比表面积（1 984.08 m^2/g）和总孔体积（1.06 cm^3/g）最大，微孔占比高达 86%，对游离甲醛的吸附量为 0.276 8 mg/g，去除率为 86.8%。【结论】以栓皮栎软木为原料制备具有分层多孔结构的微介孔活性炭，对游离甲醛等气体污染物的吸附具有巨大潜力，其高效的吸附性能为气体污染物的治理提供了新的可能性，也为软木高值化利用乃至栎类天然林综合利用的研究提供新思路及研究基础。

关键词：软木活性炭；微介孔结构；分层多孔结构；游离甲醛；吸附性能
中图分类号：S781.46　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673-923X(2024)10-0196-09

Preparation of micro-mesoporous granular cork activated carbon and its adsorption properties to free formaldehyde

WANG Yangyang, WEI Xinli, QIN Zirun, MA Weiyuan, DU Hui

(College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract:【Objective】Activated carbon has attracted much attention in air pollution control with its well-developed pore structure, largely specific surface area and strong adsorption. With increasing awareness of the harm of massively free formaldehyde caused by decoration materials, granular activated carbon with advanced microporous structure has been developed rapidly, and it is critical to develop a kind of micro-mesoporous with high adsorption property for building a healthy indoor environment. The development of a kind of micromesoporous granular activated carbon with high adsorption efficiency has important practical significance for building a healthy indoor environment.【Method】In this study, cork activated carbon (CAC) suitable for adsorption of free formaldehyde was prepared by KOH activation method by using cork which can be repeatedly peeled as raw materials to discuss its influences of different pre-carbonization temperatures, mass ratios of alkali to carbon and activation temperatures on CAC micropore development and adsorption capacity of free formaldehyde. The influences of different pre-carbonization temperature, mass ratio of alkali to carbon and activation temperature on CAC micropore development and adsorption capacity of free formaldehyde were discussed, and the adsorption capacity of CAC to free formaldehyde was increased by expanding its specific surface area and large pore volume.【Result】CAC prepared by KOH etching technology possesses abundant micro-mesoporous structure and specially layered porous structure, with

收稿日期：2024-03-11
基金项目：湖南省自然科学基金面上项目（2024JJ5636）；湖南省教育厅科学研究重点项目（23A0212）；湖南省研究生科研创新项目（QL20230190）；中南林业科技大学研究生科技创新基金（2023CX02008）。
第一作者：王阳阳（WangYYang0909@163.com），硕士研究生。　　**通信作者：**魏新莉（weixl_3@163.com），副教授，博士。
引文格式：王阳阳 , 魏新莉 , 秦滋润 , 等 . 微介孔颗粒状软木活性炭制备及其对游离甲醛吸附性能 [J]. 中南林业科技大学学报 ,2024, 44(10):196-204.
WANG Y Y, WEI X L, QIN Z R, et al. Preparation of micro-mesoporous granular cork activated carbon and its adsorption properties to free formaldehyde[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology,2024,44(10):196-204.

the pore size concentrating within 3 nm, and the number of micropores with a pore size of 0.4 nm being the largest. The layered porous structure of CAC not only increased the specific surface area and pore volume, but also provided more adsorption sites for formaldehyde molecules. The optimum process parameters for preparing CAC were as follows: pre-carbonization temperature was 550 ℃, mass ratio of alkali to carbon represented 5∶1, activation temperature considered 750 ℃. Under these conditions, the specific surface area (1 984.08 m^2/g) and total pore volume (1.06 cm^3/g) of CAC were the largest, the proportion of micropores was as high as 86%, the adsorption capacity of free formaldehyde was 0.276 8 mg/g, and the removal rate was 86.8%.【Conclusion】The preparation of micro-mesoporous activated carbon with layered porous structure with cork as the raw material has great potential for the adsorption of free formaldehyde and other gas pollutants. Its efficient adsorption provides a new possibility for the treatment of gas pollutants, and inspire deeper and basic research for the studying high value utilization of cork and even comprehensive utilization of natural oak forests.
Keywords: cork activated carbon; micromesoporous structure; layered porous structure; free formaldehyde; adsorption property

脲醛树脂（UF）等醛系胶黏剂大量用于人造板的生产 [1-2]，但在生产和使用过程中会带来游离甲醛等气体污染物的释放 [3-4]。游离甲醛的去除方法主要有物理吸附法 [5]、化学脱除法 [6] 和微生物降解法 [7] 等，其中绿色环保、去除效率高的物理吸附法应用最广泛 [8-9]。活性炭（AC）是一种具有高度孔隙结构的吸附材料，广泛应用于有害气体吸附等领域 [10-11]。Zeng 等 [12] 的研究表明小分子气体（0.375 nm）甲醛适合用微孔进行吸附，活性炭的微孔结构决定了其对游离甲醛的吸附能力，而介孔和大孔因较宽的通道能提高吸附过程中游离甲醛的扩散速率；An 等 [13] 认为活性炭微孔吸附遵循吸附空间的体积填充机制，比表面积高和孔体积大的活性炭能容纳更多的甲醛分子；Zhang 等 [14] 制备的活性炭具有微孔 - 介孔 - 大孔交联的孔隙结构，对游离甲醛的吸附效果显著，主要原因是活性炭的介孔和大孔起到甲醛分子流动通道的作用，微孔为游离甲醛的吸附提供主要的吸附位点。以上研究表明，活性炭的微孔结构有利于对游离甲醛的吸附，但如果缺乏介孔，将会降低活性炭对游离甲醛的传输速率。因此，开发对甲醛分子吸附效率更高的微介孔颗粒活性炭对构建更健康的室内环境具有重要的现实意义。

软木来自于栓皮栎 *Quercus variabilis* BL. 或栓皮槠 *Quercus suber* L. 的木栓薄壁组织，软木细胞形态结构类似，多为棱柱状 14 面体，堆积排列成有序的蜂窝状结构，相似的细胞形态有利于活化剂的统一调控 [15-16]。软木细胞壁是由纤维层、木栓化层和木质化层构成的多层结构，独特的细胞形态和层状结构有望制备出孔隙结构丰富的分层多孔活性炭。Carrott 等 [17] 以氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸盐和磷酸为活化剂，制备软木活性炭，研究了前驱体粒径、预炭化温度、浸渍方式、活化剂与前驱体的质量比等 5 个试验参数对活性炭的影响。Wang 等 [18] 采用 KOH 活化法制备出具有微介孔结构，且以 2 ～ 4 nm 介孔为主的软木活性炭。因此，通过对热解和活化条件的精确控制，可以制备出具有不同孔隙结构特征的软木活性炭。

本研究以栓皮栎软木颗粒为原料，通过预炭化、高温活化等步骤制备软木活性炭（CAC），用于去除空气中的游离甲醛。研究不同预炭化温度、碱炭质量比和活化温度对 CAC 孔隙结构及游离甲醛吸附能力的影响，通过 SEM 和 BET 等表征 CAC 的微观形貌和孔隙结构特征，来评估具有分层多孔结构的微介孔 CAC 去除室内污染气体的应用前景。

1　材料与方法

1.1　试验原料与试剂

栓皮栎软木颗粒由江苏森豪仕软木有限公司提供，筛选出粒径为 40 ～ 60 目的颗粒，在 60 ℃的烘箱中干燥 24 h 后置于干燥器中储存备用。氢氧化钾（分析纯），购自天津市永大化学试剂开发中心；盐酸（分析纯），购自成都市科隆化学品有限公司；无水乙醇（分析纯），购自湖南汇虹试剂有限公司；甲醛溶液（分析纯），购自上海沃凯生物技术有限公司。

1.2　试验仪器与设备

AL204 型电子天平，梅特勒 - 托利多仪器（上海）有限公司；77-1 型磁力搅拌器，天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂；WHL-25A 型台式电热恒温干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司；JQF1200-30 型箱式气氛炉，上海久工电器有限公司；STA2500 型热重分析仪，德国耐驰集团公司；Tescan Mira3 型扫描电子显微镜，捷克 TESCAN 公司；ASAP-2460 型全自动比表面积及孔径分析仪，美国麦克公司；IRAffinity-1 型傅里叶红外光谱仪，日本岛津有限公司；Formaldemeter htV-M 型甲醛检测仪，PPM Technology 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 CAC 的制备

为获得对小分子气体具有优异吸附性能的微介孔 CAC，以 KOH 为活化剂，采用预炭化、高温活化等步骤制备 CAC。

1）预炭化温度对 CAC 孔隙结构的影响

软木细胞壁的外层是纤维素和半纤维素交织成的纤维层，纤维层热解后会产生新的空隙，进而扩大孔体积，合适的预炭化温度对 CAC 孔体积的增大具有积极的作用。首先通过软木的热重试验来分析软木的热解特性，进而确定软木的预炭化温度范围。然后放置一定量干燥的软木颗粒于坩埚，放入箱式气氛炉中，在流速为 500 mL/min 的 N_2 氛围中，以 10 ℃ /min 的升温速率从室温升至预定温度，并保温 1 h，获得 CAC 的前驱体。

2）碱炭质量比和活化温度对 CAC 孔隙结构的影响

为了让软木细胞壁的木栓化层和木质化层获得更充分的孔隙发育，将 KOH 与前驱体混合后再次热解处理。取 KOH 固体和前驱体按不同碱炭质量比（4∶1、5∶1、6∶1）混合，再加入适量溶剂（水∶乙醇为 1∶1）均匀混合并搅拌 1 h 后静置 3 h，放入 105 ℃烘箱中烘干。

将烘干的样品放入箱式气氛炉，在流速为 500 mL/min 的 N_2 氛围中，以 10 ℃ /min 的升温速率从室温升至设定温度（700、750、800 ℃）[19]，并保温 1 h。待活化结束后，将样品用盐酸和去离子水洗至中性，烘干，即获得 CAC，记为 CAC-*x*-*y*，*x* 定义为碱炭质量比，*y* 定义为活化温度，如碱炭质量比为 5∶1，活化温度为 750 ℃制备的 CAC 记为 CAC-5-750。

1.3.2 CAC 对游离甲醛的吸附性能测试

本研究中，CAC 对游离甲醛的吸附试验采用密封箱法 [20-21]，试验吸附装置如图 1 所示。将甲醛检测仪放入 8.5 L 的密封箱内，将单向球阀 1 和单向球阀 2 打开，用进样针将一定量的甲醛溶液滴入培养皿中，关闭单向球阀 2，将一定量 CAC 放入装填管中，关闭单向球阀 1，待甲醛溶液全部挥发后，打开单向球阀 2，CAC 落入密封箱里。记录密封箱内甲醛浓度的变化情况，直至吸附平衡。

CAC 对游离甲醛的吸附量（1）和去除率（2）计算公式如下：

$$q_e = (C_0 - C_e)V / m \text{。} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \text{。} \quad (2)$$

式（1）中：q_e 为吸附平衡时的吸附量，mg/g；C_0 为密封舱内初始甲醛气体质量浓度，mg/m^3；C_e 为达到吸附平衡时的甲醛气体质量浓度，mg/m^3；V 为密封箱体积，m^3；m 为 AC 的质量，g。

式（2）中：R 为去除率，%；C_0 为密封舱内初始甲醛气体质量浓度，mg/m^3；C_e 为达到吸附平衡时的甲醛气体质量浓度，mg/m^3。

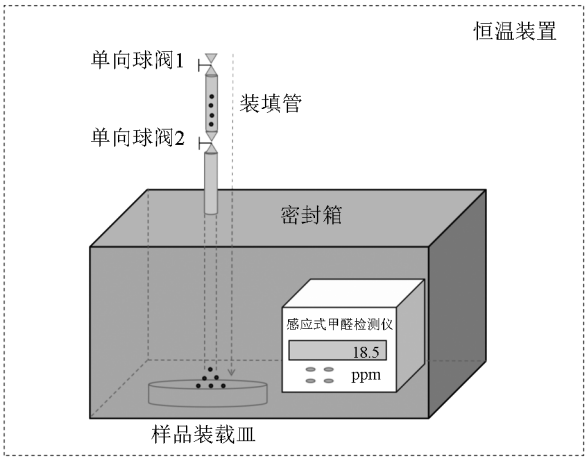


图 1 吸附装置示意
Fig. 1 Adsorption device diagram

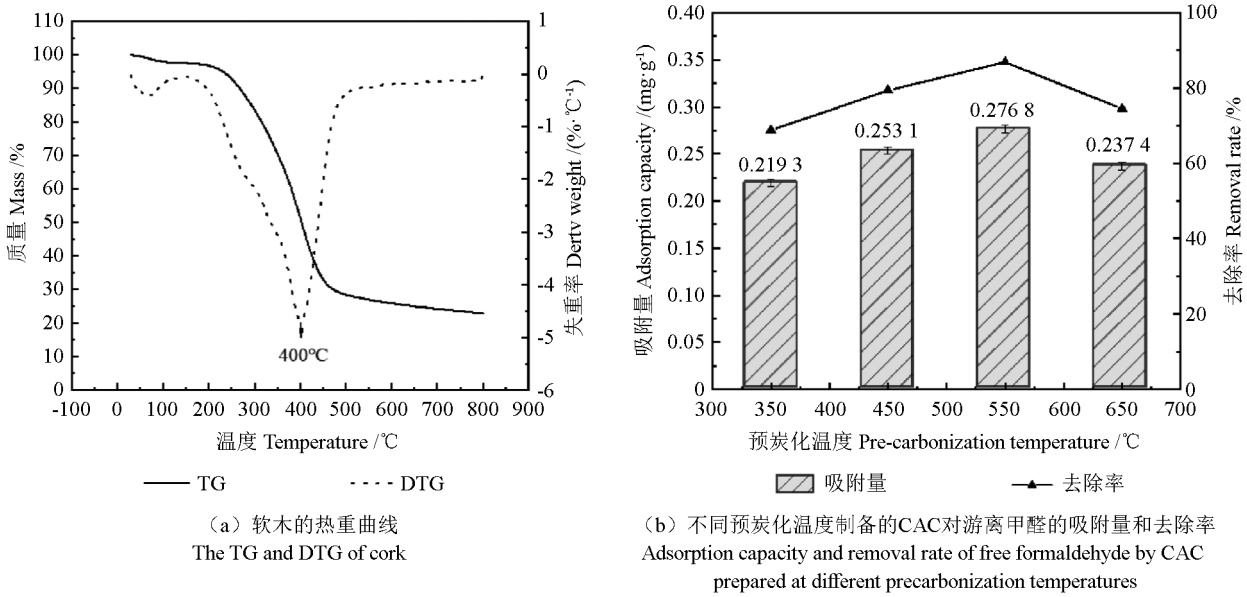
1.3.3 样品的表征

采用同步热分析仪分析软木的热解特性；通过扫描电子显微镜观察 CAC 的微观形貌特征。使用全自动比表面积及孔隙分析仪在 77 K 液氮温度下测定 CAC 的 N_2 吸附 - 脱附等温线，采用 BET 法计算其比表面积，采用 DFT 法分析其孔径分布。

2 结果与分析

2.1 不同预炭化温度对 CAC 吸附性能的影响

不同预炭化温度制备的 CAC 对游离甲醛的吸附能力不同，通过软木的热重曲线探究软木的热解特性，从而确定软木的最佳预炭化温度范围。图 2a 为软木的 TG 和 DTG 曲线，将软木的热解失重分为三个阶段，第一个阶段是 0 ～ 200 ℃，软木在这个区间内缓慢热解，质量损失率为 3.26%，主要是由于软木中残余水分的蒸发；第二个阶段是 200 ～ 500 ℃，在这个区间内软木急剧热降解，质量损失率为 68.31%，这是由于软木中的木质素、纤维素、半纤维素和软木脂的热解分离 [22]；第三阶段从 500 ℃开始，随着热解温度的升高，TG 曲线变平缓，此时软木的热解进入到了一个相对稳定的阶段，得到了碳含量最高的炭。因此确定软木的预炭化温度在 500 ℃左右，进一步探究



（a）软木的热重曲线
The TG and DTG of cork

（b）不同预炭化温度制备的CAC对游离甲醛的吸附量和去除率
Adsorption capacity and removal rate of free formaldehyde by CAC prepared at different precarbonization temperatures

图 2　预炭化温度对 CAC 吸附性能的影响
Fig. 2　Effect of precarbonization temperature on adsorption properties of CAC

不同预炭化温度（350、450、550、650 ℃）制备的 CAC 对游离甲醛的吸附能力，确定最佳预炭化温度。

在碱炭质量比为 5∶1、活化温度为 750 ℃、活化时间为 1 h 的条件下，测试不同预炭化温度（350、450、550、650 ℃）制备的 CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率，结果如图 2b 所示。随着预炭化温度的升高，CAC 对游离甲醛的吸附量呈先升高再降低的趋势。预炭化温度为 350、450 ℃时，游离甲醛吸附量不高，说明软木细胞外侧壁层的纤维层热解不完全，经活化后制备的 CAC 孔隙结构不够发达；预炭化温度为 550 ℃时，纤维层热解完全，CAC 对游离甲醛的吸附量（0.276 8 mg/g）和去除率（86.8%）最高；预炭化温度为 650 ℃时，木栓化层和木质化层开始裂解 [23]，可能出现孔壁烧蚀破碎的情况，导致 CAC 对游离甲醛的吸附量降低。为获得碳含量较高的软木炭和孔隙结构发达的微介孔 CAC，设定 550 ℃为最佳预炭化温度。

2.2　不同碱炭质量比对 CAC 吸附性能的影响

通过 KOH 的刻蚀，CAC 能够发育出更丰富微孔结构，不同碱炭质量比制备的 CAC 具有不同的微孔结构，进而影响其对游离甲醛的吸附能力。在预炭化温度为 550 ℃、活化温度为 750 ℃的条件下，测试不同碱炭质量比（4∶1、5∶1、6∶1）制备的 CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率，结果如图 3 所示。随着碱炭质量比的增大，CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率呈先增后减的趋势，在碱炭质量比为 5∶1 时，CAC 对游离甲醛的吸附量（0.276 8 mg/g）和去除率（86.8%）最大。

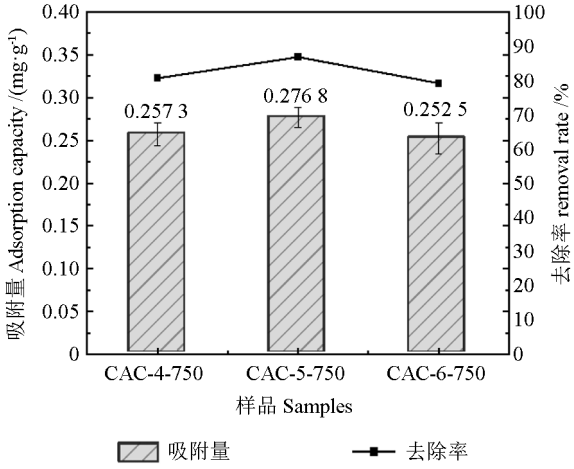
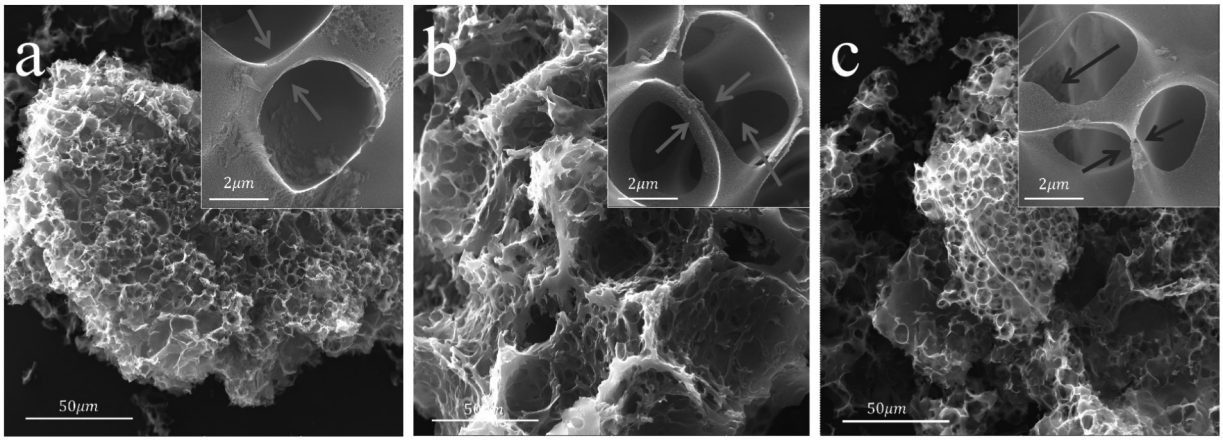


图 3　不同碱炭质量比制备的 CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率
Fig. 3　Adsorption capacity and removal rate of free formaldehyde by CAC prepared with different alkali-carbon mass ratio

不同碱炭质量比制备的 CAC 对游离甲醛的吸附性能受其比表面积和孔隙结构的影响。如图 4a ～ c 所示，从不同碱炭质量比（4∶1、5∶1、6∶1）制备的 CAC 的微观形貌中可以看出，CAC 的孔隙结构因 KOH 的添加量不同呈现出不同的状态。在低碱炭质量比阶段，CAC（图 4a）的孔隙深度较小，孔壁厚度较大，导致 CAC 对游离甲醛的吸附量不高，其主要原因是 KOH 添加量不足，孔隙发育程度不高。随着碱炭质量比的增加，反应更加剧烈，越来越多的 KOH 与前驱体反应向内扩孔，孔隙迅速增加，出现分层多孔结构（图 4b），经测量可

得 CAC 的孔壁被 KOH 腐蚀逐渐变薄。CAC 的薄壁结构有利于缩短甲醛分子的扩散路径，从而能够大大提高吸附速率 [24]。当碱炭质量比过高时，由于 KOH 的过度腐蚀导致 CAC（图 4c）孔壁出现坍塌的情况，微孔向介孔和大孔发展，大孔孔壁破碎，此时不利于对游离甲醛这种小分子气体的吸附，从而导致 CAC 对游离甲醛的吸附量降低。

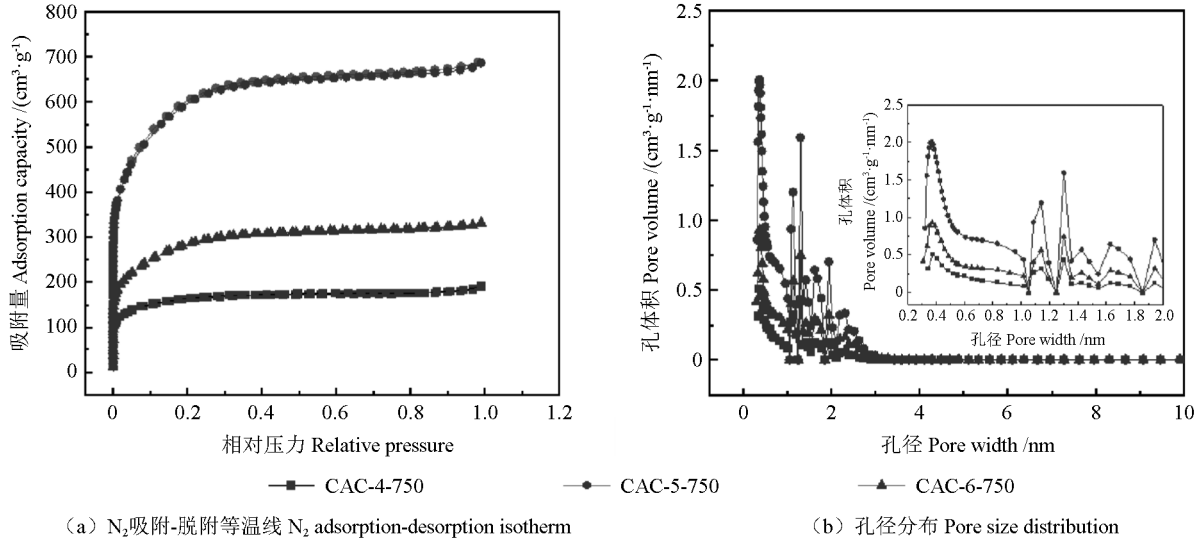


（a）4∶1；（b）5∶1；（c）6∶1

图 4 不同碱炭质量比制备的 CAC 的微观形貌

Fig. 4 The micromorphology of CAC prepared with different alkali-carbon mass ratio

进一步对 CAC 的比表面积与孔径分布进行分析，图 5a 为不同碱炭质量比制备的 CAC 的 N_2 吸附 - 脱附等温线。CAC-4-750、CAC-5-750 和 CAC-6-750 均属于Ⅰ型吸附 - 脱附等温线，CAC 在低相对压力下的 N_2 吸附量急剧上升，发生微孔填充吸附，且 CAC-5-750 的吸附等温线增速明显最大，表明 CAC-5-750 的微孔结构最丰富。因此碱炭质量比为 5∶1 时，CAC 对游离甲醛的吸附量最高。CAC 在 P/P_0=0.08 时吸附曲线出现一个圆滑的拐点，随后进入吸附平衡阶段，吸附与脱附曲线有微小的分离，表明 CAC 除了微孔外还有少量的介孔 [25]。但没有明显的滞回环，为单层可逆吸附，表明 CAC 的孔隙结构主要以微孔为主，证明了以 KOH 为活化剂能够制备出具有丰富微孔结构的活性炭。图 5b 为不同碱炭质量比制备的 CAC 的孔径分布，由图可知，CAC 主要含有微孔（＜ 2 nm）和少量窄介孔（2 ～ 3 nm），孔径集中分布在 3 nm 以内，其中孔径为 0.4 nm 的微孔数量最多。甲醛分子大小为 0.375 nm，说明 CAC 对游离甲醛的吸附理论上需要至少 0.375 nm 的孔径，0.4 nm 的微孔吸附甲醛分子的势能最大，此时的甲醛分子受到了来自多个方向的吸引力，能够被更稳固地吸附。



（a）N_2 吸附-脱附等温线 N_2 adsorption-desorption isotherm （b）孔径分布 Pore size distribution

图 5 不同碱炭质量比制备的 CAC 的孔隙结构特征

Fig. 5 Pore structure characteristics of CAC prepared with different alkali-carbon mass ratio

根据 N_2 吸附 - 脱附等温线计算出 CAC 的比表面积、微孔面积、总孔体积、微孔体积、微孔率和平均孔径，结果如表 1 所示。随着碱炭质量比的增加，CAC 的比表面积和孔体积均呈先增后减的趋势，其主要原因是随着碱炭质量比的增加，越来越多的 KOH 与前驱体反应形成孔洞，出现多层孔结构，使得其比表面积（1 984.08 m^2/g）和总孔体积（1.06 cm^3/g）迅速增大为原来的 4 倍。当碱炭质量比过量时，反应程度增强，过量的 KOH 引起的剧烈腐蚀会破坏孔隙结构，导致孔壁坍塌，微孔发展为介孔和大孔，大孔孔壁破碎，比表面积、总孔体积、微孔面积和微孔体积减小。在碱炭质量比为 5∶1 时，CAC 的比表面积（1 984.08 m^2/g）、微孔面积（851.61 m^2/g）、总孔体积（1.06 cm^3/g）和微孔体积（0.88 cm^3/g）最大，对游离甲醛的吸附量最高。CAC-5-750 的高比表面积和大孔体积为游离甲醛的吸附提供了更广的接触面积和更大的吸附空间，CAC 丰富的微孔结构为游离甲醛提供了更加稳固的吸附位点。

表 1　不同碱炭质量比制备的 CAC 的孔隙结构特征

Table 1　Pore structure characteristics of CAC prepared with different alkali-carbon mass ratio

样品 Sample	BET 比表面积 BET surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔面积 Micropore surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积 Total pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔体积 Micropore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔率 Micropore rate	平均孔径 Average pore diameter /nm
CAC-4-750	585.66	339.88	0.29	0.24	0.83	2.01
CAC-5-750	1 984.08	851.61	1.06	0.88	0.86	2.14
CAC-6-750	1036.15	385.04	0.51	0.42	0.82	1.98

2.3　不同活化温度对 CAC 吸附性能的影响

为了在软木细胞壁的木栓化层和木质化层获得更丰富的孔隙结构，进而获得其对游离甲醛的高吸附能力。在预炭化温度为 550 ℃、碱炭质量比为 5∶1 的条件下，测试不同活化温度（700、750、800 ℃）制备的 CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率，结果如图 6 所示。随着活化温度的升高，CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率呈先增后减的趋势，在活化温度为 750 ℃时，CAC 对游离甲醛的吸附量（0.276 8 mg/g）和去除率（86.8%）最大。

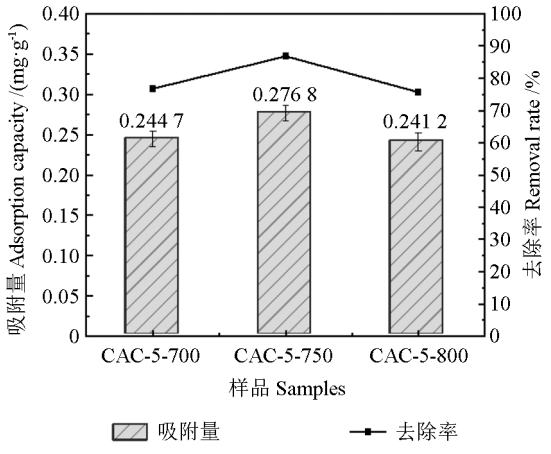


图 6　不同活化温度制备的 CAC 对游离甲醛的吸附量和去除率

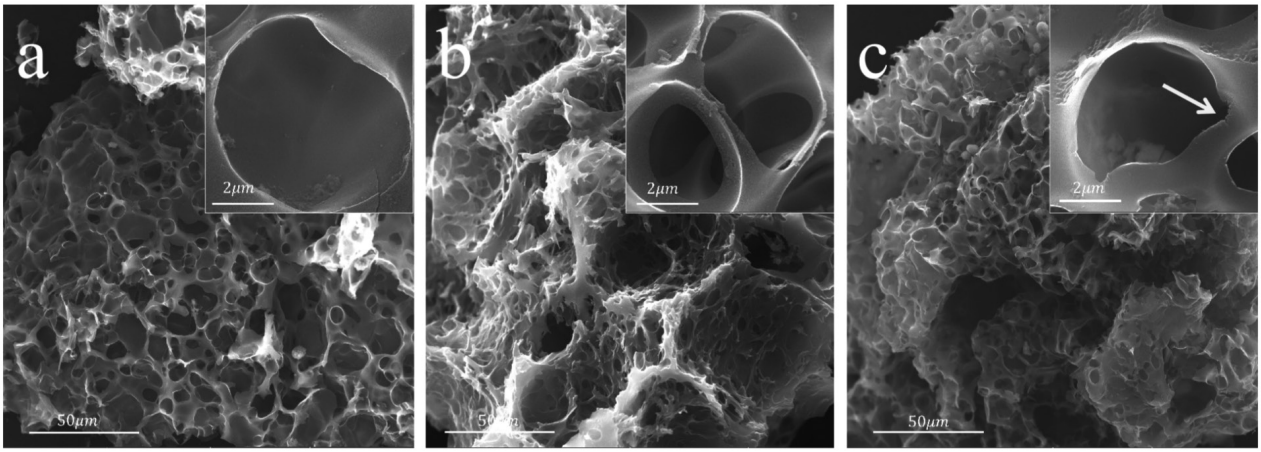
Fig. 6　Adsorption capacity and removal rate of free formaldehyde by CAC prepared at different activation temperatures

图 7 分别为不同活化温度（700、750、800 ℃）制备的 CAC 的微观形貌图。CAC 的孔隙结构因活化温度不同呈现出不同的状态。当活化温度为 700 ℃时，CAC（图 7a）未见分层多孔结构，吸附空间不足，导致 CAC 对游离甲醛的吸附量低。主要原因是温度过低无法为 KOH 与前驱体的反应提供足够的热能，导致反应不完全；当活化温度为 750 ℃时，KOH 与前驱体反应更剧烈，形成的孔隙越来越多，出现分层多孔结构（图 7b）；当活化温度为 800 ℃时，由于热解过于剧烈，导致孔壁破碎（图 7c），孔径变大，不利于对游离甲醛这种小分子气体的吸附，表现为 CAC 对游离甲醛的吸附量降低。

进一步对 CAC 的比表面积与孔径分布进行分析，图 8a 为不同活化温度制备的 CAC 的 N_2 吸附 - 脱附等温线。CAC-5-700、CAC-5-750 和 CAC-5-800 均属于 Ⅰ 型吸附 - 脱附等温线，表明 CAC 的孔隙结构主要以微孔为主，CAC 主要是通过其丰富的微孔结构填充大量的游离甲醛。图 8b 为不同活化温度制备的 CAC 的孔径分布图，由图可知，CAC 主要含有微孔（＜ 2 nm）和少量小介孔（2 ～ 3 nm），孔径集中分布在 3 nm 以内，其中孔径为 0.4 nm 的微孔数量最多。综上，CAC 是一种孔径集中分布在 3 nm 以内的微介孔材料，且当活化温度为 750 ℃时，CAC 的微孔结构最丰富。

根据 N_2 吸附 - 脱附等温线计算 CAC 的比表面积、微孔面积、总孔体积、微孔体积、微孔率和平均孔径，结果如表 2 所示。可以看出，随着活化温度的升高，CAC 的比表面积和总孔体积均呈先增后减的趋势，当活化温度低于 750 ℃时，

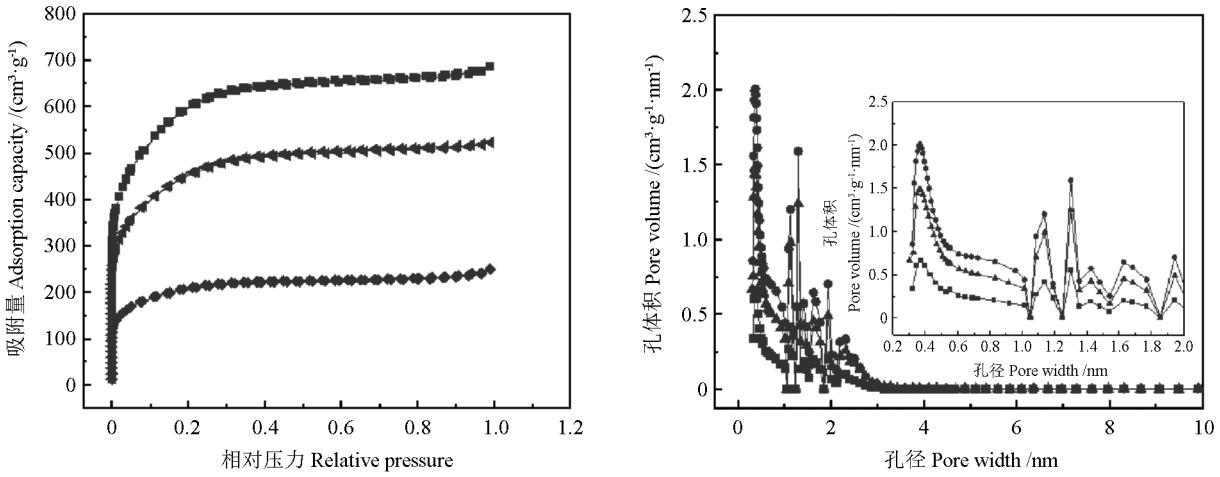
无法为 KOH 和前驱体的反应提供足够的热能，扩孔程度低。随着活化温度的逐步升高，持续提供的热能越来越多，KOH 与前驱体反应更剧烈，形成的孔隙越来越多，使得总孔体积增大，从而扩大了活性炭的比表面积。当活化温度为 750 ℃时，CAC 的比表面积（1 984.08 m^2/g）、微孔面积（851.61 m^2/g）、总孔体积（1.06 cm^3/g）和微孔体积（0.88 cm^3/g）最大，对游离甲醛的吸附性能最优，CAC 的高比表面积和大孔体积为游离甲醛的吸附提供了大量的吸附空间，丰富的微孔结构为游离甲醛提供了大量的吸附位点。



（a）700 ℃；（b）750 ℃；（c）800 ℃

图 7 不同活化温度制备的 CAC 的微观形貌

Fig. 7 Morphology of CAC prepared at different activation temperatures



（a）N_2吸附-脱附等温线 N_2 adsorption-desorption isotherm （b）孔径分布 Pore size distribution

图 8 不同活化温度制备的 CAC 的孔隙结构特征

Fig. 8 Pore structure characteristics of CAC prepared at different activation temperatures

表 2 不同活化温度制备的 CAC 的孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of CAC prepared at different activation temperatures

样品 Samples	BET 比表面积 BET surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔面积 Micropore surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积 Total pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔体积 Micropore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔率 Micropore rate	平均孔径 Average pore /nm
CAC-5-700	718.34	309.60	0.39	0.31	0.79	2.15
CAC-5-750	1 984.08	851.61	1.06	0.88	0.86	2.14
CAC-5-800	1 520.46	501.98	0.81	0.66	0.81	2.13

3　结论与讨论

3.1　讨　论

本研究的目的是探究软木活性炭（CAC）制备工艺与其孔隙结构以及游离甲醛吸附性能之间的复杂关系，通过调整预炭化温度、碱炭质量比和活化温度来优化 CAC 的孔隙结构，提高其比表面积和孔体积，从而增加其对游离甲醛的吸附能力。然而在 CAC 的制备过程中，活化剂的浸渍方式、升温速率和停留时间等因素在一定程度上也会影响 CAC 的孔隙结构和表面性质，进而影响其对游离甲醛的吸附性能。除此之外，吸附环境的温、湿度对 CAC 的吸附性能也有一定的影响，环境温、湿度的变化会影响甲醛分子的扩散速率和 CAC 表面的吸附能力。综上，CAC 对游离甲醛的吸附性能是一个复杂且多元的问题，受诸多因素的影响，这些因素包括但不限于CAC的制备工艺和环境温、湿度等，每一个因素都可能成为影响 CAC 吸附性能的关键，今后还需对这些影响因素进行更加全面和系统的研究。

本研究虽然对 CAC 吸附游离甲醛的基本过程有了初步了解，但对其内部吸附机制的理解还不够深入。进一步探究 CAC 对游离甲醛的吸附机理并优化其性能，能够为后续的改性工作提供有力的理论指导，为 CAC 在游离甲醛治理等领域的应用提供更加坚实的理论基础和实践指导。

3.2　结　论

本研究以栓皮栎软木颗粒为原料，采用 KOH 活化法制备具有分层多孔结构的微介孔软木活性炭（CAC），用于去除室内游离甲醛。通过单因素试验探究不同预炭化温度、碱炭质量比和活化温度对 CAC 的微孔发育和游离甲醛吸附能力的影响，优化 CAC 的孔隙结构，提高其比表面积和孔体积，进而增大其对游离甲醛的吸附能力，得出以下结论：

通过 KOH 刻蚀改性制备的 CAC 表现为丰富的微介孔结构和特殊的分层多孔结构，是一种孔径集中分布在 0.4 nm 附近，3 nm 以内的微介孔材料。CAC 符合 I 型吸附 - 脱附等温线，吸附作用主要来自于孔隙填充作用，CAC 丰富的微孔结构为游离甲醛提供了大量吸附位点；在预炭化温度为 550 ℃、碱炭质量比为 5∶1、活化温度为 750 ℃时，CAC 的比表面积（1 984.08 m^2/g）和总孔体积（1.06 cm^3/g）最大，微孔占比高达 86%，对游离甲醛的吸附量（0.276 8 mg/g）和去除率（86.8%）最高。CAC 展现出对游离甲醛等气体污染物吸附的巨大潜力，其高效的吸附性能为气体污染物的治理提供了新的可能性，也为软木的高值化利用乃至栎类天然林的综合利用等研究提供了新的思路。

参考文献：

[1] 辛思甜 , 聂龙辉 . 室内空气中甲醛脱除技术及其应用进展 [J]. 材料导报 ,2023,37(11):217-229.
XIN S T, NIE L H. A review of indoor formaldehyde removal techniques and their applications[J]. Materials Reports,2023,37(11):217-229.

[2] JIA L L, CHU J, LI J, et al. Formaldehyde and VOC emissions from plywood panels bonded with bio-oil phenolic resins[J]. Environmental Pollution,2020,264:114819.

[3] ZHANG J J, SONG F F, TAO J, et al. Research progress on formaldehyde emission of wood-based panel[J]. International Journal of Polymer Science,2018,9349721.

[4] 熊进辉 , 苏柑锚 , 胡谦 , 等 . 室内甲醛污染物吸附影响因素及其吸附材料研究进展 [J]. 林产工业 ,2022,59(11):37-44.
XIONG J H, SU G M, HU Q, et al. The review on the influencing factors of indoor formaldehyde for adsorption and its adsorbents [J]. China Forest Products Industry,2022,59(11):37-44.

[5] 李世杰 , 黄慧娟 , 尚莉莉 , 等 . 活性炭净化室内甲醛的研究进展 [J]. 材料导报 ,2021,35(增刊 2):75-80.
LI S J, HUANG H J, SHANG L L, et al. Research progress of indoor formaldehyde removal by activated carbon[J]. Materials Reports, 2021,35(Suppl.2):75-80.

[6] 吕志强 , 马燚 , 贾闪闪 , 等 .TiO_2/ 木材复合材料光催化降解甲醛性能 [J]. 中南林业科技大学学报 ,2023,43(4):174-181.
LYU Z Q, MA Y, JIA S S, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde by TiO_2/wood composites[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology,2023,43(4):174-181.

[7] LU N, PEI J J, ZHAO Y X, et al. Performance of a biological degradation method for indoor formaldehyde removal[J]. Building and environment,2012,57:253-258.

[8] 肖康 , 王琼 . 吸附法净化室内甲醛研究进展 [J]. 化工进展 ,2021, 40(10):5747-5771.
XIAO K, WANG Q. Progress in research on adsorption for abatement of indoor formaldehyde[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2021,40(10):5747-5771.

[9] 孙婷 , 刘凤娟 . 室内甲醛污染治理方法研究进展 [J]. 环境生态学 ,2021,3(8):91-95.
SUN T, LIU F J. Research progress of indoor formaldehyde pollution control methods[J]. Environmental Ecology,2021,3(8):

91-95.

[10] 杨晓娜 , 任晓玲 , 严孝清 , 等 . 活性炭对 VOCs 的吸附研究进展 [J]. 材料导报 ,2021,35(17):17111-17124.
YANG X N, REN X L, YAN X Q, et al. A review on VOCs adsorption by activated carbon[J]. Materials Reports,2021,35(17): 17111-17124.

[11] 税永红 . 活性炭吸附法在挥发性有机物治理中的应用研究进展 [J]. 纺织科学与工程学报 ,2020,37(3):125-132,124.
SHUI Y H. Research progress on the application of activated carbon adsorption method in the treatment of volatile organic compounds[J]. Journal of Textile Science and Engineering,2020,37(3): 125-132,124.

[12] ZENG W M, TAN S L, LIU M, et al. New insights into the capture of low-level gaseous pollutants in indoor environment by carbonaceous materials: effects of functional groups, pore size, and presence of moist[J]. Separation and Purification Technology, 2022,298:121652.

[13] AN K B, WANG Z H, YANG X, et al. Reasons of low formaldehyde adsorption capacity on activated carbon: Multi-scale simulation of dynamic interaction between pore size and functional groups[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(6):108723.

[14] ZHANG W C, CHEN L D, XU L H, et al. Advanced nanonetwork-structured carbon materials for high-performance formaldehyde capture[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2019,537: 562-568.

[15] SUN Z K, WANG Z H, YANG X, et al. Synergistic mechanism of formaldehyde adsorption by intrinsic defects and carboxyl groups on the surface of carbon materials[J]. Chemosphere,2023:139351.

[16] 王奇 , 孙婧依 , 刘建锋 , 等 . 栓皮栎软木主要化学成分含量的地理差异 [J]. 北京林业大学学报 ,2023,45(3):145-152.
WANG Q, SUN J Y, LIU J F, et al. Geographical differences in the content of main chemical components in cork of *Quercus variabilis*[J]. Journal of Beijing Forestry University,2023,45(3): 145-152.

[17] CARROTT P J M, CARROTT M M L R, MOURAO P A M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork[J]. Journal of analytical and applied Pyrolysis,2006,75(2):120-127.

[18] WANG Q, LAI Z, LUO C, et al. Honeycomb-like activated carbon with microporous nanosheets structure prepared from waste biomass cork for highly efficient dye wastewater treatment[J]. Journal of hazardous materials,2021,416:125896.

[19] ZHU R, YU Q F, LI M, et al. Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9(5):105905.

[20] 李娜 . 负离子 / 活性炭复合材料的制备及其在甲醛去除中的应用研究 [D]. 广州 : 华南理工大学 ,2020.
LI N. Study on the preparation of anion modified activated carbon composites and their application in formaldehyde removal[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2020.

[21] 刘波 . 植物基活性炭纤维纸的制备及其对甲苯的吸附性能研究 [D]. 广州 : 华南理工大学 ,2021.
LIU B. Preparation of plant-based activated carbon fiber paper and its adsorption performance for toluene[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2021.

[22] WANG Q H, CHU D M, LUO C M, et al. Transformation mechanism from cork into honeycomb-like biochar with rich hierarchical pore structure during slow pyrolysis[J]. Industrial Crops and Products,2022,181:114827.

[23] 臧小榕 , 母军 , 张新宇 , 等 . 国产栓皮栎软木热响应特性研究 [J]. 北京林业大学学报 ,2018,40(9):127-133.
ZANG X R, MU J, ZHANG X Y, et al. Research on thermal response characteristics of domestic *Quercus variabilis* cork[J]. Journal of Beijing Forestry University,2018,40(9):127-133.

[24] SHI G B, HE S, CHEN G Y, et al. Crayfish shell-based micro-mesoporous activated carbon: insight into preparation and gaseous benzene adsorption mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,428:131148.

[25] 赵苏亚 , 朱发龙 , 何春林 , 等 . 修饰改性棉秆介微多孔炭材料对甲醛气体的吸附性能研究 [J]. 化工新型材料 ,2024,52(3): 282-288.
ZHAO S Y, ZHU F L, HE C L, et al. Study on the adsorption capacity of modified cotton stalk mesoporous-microporous carbon materials to formaldehyde gas[J]. New Chemical Materials,2024,52(3): 282-288.

[本文编校：吴　彬]