

# 接枝内酯基活性炭增强苯乙烯吸附性能研究

吴光宇<sup>1,2</sup>, 舒松<sup>1,2</sup>, 张洪伟<sup>1,2</sup>, 李建军<sup>1,3</sup>

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 成都 610000; 2. 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 成都 610000; 3. 四川大学 碳中和未来技术学院, 成都 610000)

**摘 要:** 活性炭以其丰富的孔道结构和高比表面积而在吸附苯乙烯废气上具有巨大的应用潜力, 然而含氧官能团对弱极性苯乙烯的吸附作用机理尚未明晰。本研究通过酸浸渍法制备改性活性炭 AC-S 和 AC-N, 探究改性活性炭孔径结构、比表面积和含氧官能团的演变规律及其对苯乙烯吸附性能的影响。结果表明, 酸改性可以明显提高活性炭对苯乙烯的吸附量。通过吸附动力学、吸附等温拟合发现, 活性炭改性前后均受物理吸附与化学吸附的复合作用影响, 改性后活性炭更倾向于单层吸附。HNO<sub>3</sub> 改性活性炭(AC-N)的孔隙结构在苯乙烯有效吸附孔径范围内没有显著改变, 表面含氧官能团含量增加提高了 AC-N 对苯乙烯的吸附性能。表面含氧官能团分析表明, 内酯基是提高改性活性炭对苯乙烯吸附量的关键因素。密度泛函理论(DFT)计算表明, AC-N 上的内酯基官能团与苯乙烯的乙烯基产生强相互作用, 增强了苯乙烯在改性活性炭上的吸附。

**关 键 词:** 活性炭; 吸附; 苯乙烯; 含氧官能团; 密度泛函理论(DFT)

中图分类号: TQ424 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0390-09

## Enhanced Styrene Adsorption by Grafted Lactone-based Activated Carbon

WU Guangyu<sup>1,2</sup>, SHU Song<sup>1,2</sup>, ZHANG Hongwei<sup>1,2</sup>, LI Jianjun<sup>1,3</sup>

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610000, China; 2. National Engineering Research Center for FGD, Chengdu 610000, China; 3. College of Carbon Neutrality Future Technology, Sichuan University, Chengdu 610000, China)

**Abstract:** Activated carbon's porous nature and high specific surface area make it an effective tool for adsorbing waste gas containing styrene. However, the mechanism by which oxygen-containing functional groups adsorb weak-polar styrene remains unclear. This study described the preparation of the modified activated carbon materials AC-S and AC-N using the acid leaching method. The pore structure and specific surface area of modified activated carbon, the evolution of oxygen-containing functional groups, and their impact on the styrene-adsorbing performance were investigated. The results demonstrated that acid modification significantly improved the styrene-adsorbing capacity of activated carbon. Physical and chemical adsorption impacted both modified and unmodified activated carbon materials, as determined by the adsorption kinetics studies and isotherm fitting analyses. Monolayer adsorption was more likely to occur on modified activated carbon. HNO<sub>3</sub>-modified activated carbon (AC-N) maintained its effective styrene adsorption pore size range. The increasing number of oxygen-containing functional groups on the surface improved the styrene adsorption performance of AC-N. Study of oxygen-containing functional groups on the

收稿日期: 2023-10-13; 收到修改稿日期: 2023-12-04; 网络出版日期: 2023-12-25

基金项目: 四川省重点研发项目(2023YFS0354) Key R&D Projects of Sichuan Province (2023YFS0354)

作者简介: 吴光宇(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1464075183@qq.com

WU Guangyu (1999-), male, Master candidate. E-mail: 1464075183@qq.com

通信作者: 李建军, 教授. E-mail: jjli@scu.edu.cn

LI Jianjun, professor. E-mail: jjli@scu.edu.cn

surface revealed that lactone group was a key factor in improving the modified activated carbon's ability to adsorb styrene. Density functional theory (DFT) calculations showed that lactone group on AC-N strongly interacted with the vinyl group in styrene, thereby enhancing the styrene adsorption performance of modified activated carbon.

**Key words:** activated carbon; adsorption; styrene; oxygen-containing functional group; density functional theory (DFT)

工业、制造业和交通运输业的快速发展,在提高人们生活质量和带来便利的同时会不可避免地造成环境污染问题,如产生挥发性有机物(VOCs),威胁人类生命安全,因此解决 VOCs 类环境污染问题已迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>。常见的 VOCs 有苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等<sup>[3-4]</sup>。苯乙烯作为一类苯系物,常用于合成树脂、橡胶及塑料等<sup>[5]</sup>。含苯乙烯的废气易燃烧爆炸,恶臭味明显,并易损伤人体机能,已被我国纳入恶臭污染物清单并单列了控制指标<sup>[6-8]</sup>。2017年,世界卫生组织将其列入 2B 类致癌清单。目前,研究人员已开发出多种控制及减少苯乙烯污染的终端治理方法,其中“吸附法”以其经济有效性而备受青睐<sup>[9-11]</sup>。吸附材料作为影响苯乙烯去除的关键因素,受到广泛关注。

近年来,有研究学者使用表面活性剂改性的蒙脱石矿物吸附苯乙烯,并得到了较好的吸附效果,但在循环吸附过程中有机蒙脱石发生溶胀现象,这不利于苯乙烯的循环吸附<sup>[12]</sup>。Hou 等<sup>[13]</sup>开发出的大容量苯乙烯吸附剂 C-Cl 接枝硅胶,吸附容量达到  $0.85 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,但该吸附剂不能再生,会造成二次污染。活性炭具有丰富的孔道结构、高比表面积以及可循环使用的特性,是当前的研究热点<sup>[14-15]</sup>。刘俊岭等<sup>[16]</sup>使用活性炭吸附苯乙烯,结果表明,活性炭在一定条件下对苯乙烯的饱和吸附容量达到  $0.82 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且具有良好的循环性能。此外,Yu 等<sup>[17]</sup>指出含氧官能团可以提高碳材料的表面极性,增强对弱极性小分子( $\text{CO}_2$ )的吸附,但对于弱极性有机分子苯乙烯的作用尚未清楚。该研究为利用活性炭吸附材料吸附苯乙烯提供了新的研究思路,探究含氧官能团对活性炭材料理化性能及苯乙烯吸附作用的影响对高效去除苯乙烯废气具有重要意义。

针对上述问题,本研究利用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  对蜂窝状活性炭进行改性,向活性炭表面接枝含氧官能团,并表征活性炭 AC、改性活性炭 AC-S 和 AC-N 的物理结构、孔隙结构、含氧官能团含量以及苯乙烯吸附性能。对活性炭吸附苯乙烯的吸附动力学和吸附等温模型进行拟合,并利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)模拟计算进一步探究活性炭对苯乙烯的吸附作用机理以及含氧官能团

对活性炭吸附苯乙烯性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 改性活性炭的制备

研究采用的蜂窝状活性炭 AC 由江西佳霖炭业科技有限公司生产提供。

采用酸溶液浸渍法制备改性活性炭,具体过程如下:将 AC 切割为  $1 \text{ cm}^3$  左右的小块,洗净烘干后分别置于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{HNO}_3$  溶液中,  $80^\circ\text{C}$  恒温浸渍 12 h。用蒸馏水将浸渍结束的活性炭洗至中性,  $80^\circ\text{C}$  烘干 12 h,即得到改性活性炭材料 AC-S ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 和 AC-N ( $\text{HNO}_3$ ),酸改性前后活性炭材料形态无明显变化。

### 1.2 改性活性炭吸附性能的测试

通过动态吸附和静态吸附来表征改性活性炭对苯乙烯的吸附能力。苯乙烯动态吸附装置如图 S1 所示,该实验装置包括配气系统、固定床系统、分析系统和尾气处理系统。为形成均匀床层,将活性炭制成粉末状,吸附床层厚度为 45 mm,活性炭质量约 2.50 g。苯乙烯浓度通过氮气瓶 2 控制,同时调节氮气瓶 1 来固定每次实验系统的气流量。当入口浓度  $C_0$  和出口浓度  $C_t$  的比值( $C_0/C_t$ )为 0.95 时,吸附床层达到饱和。活性炭动态吸附的饱和吸附量由公式(1)得到:

$$q_e = \frac{Q \cdot C_0}{1000 \cdot m} \left( t - \int_0^t \frac{C_t}{C_0} dt \right) \quad (1)$$

其中,  $q_e$  是动态饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q$  是进气流量,  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $m$  是样品质量, g;  $C_0$  是进口苯乙烯浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $C_t$  是出口苯乙烯浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $t$  是吸附时间, min。

静态吸附法则是将活性炭样品置于盛有苯乙烯的密闭容器中,恒温放置 22 h。活性炭的静态饱和吸附量由公式(2)得到:

$$q_s = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (2)$$

其中,  $q_s$  是静态饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $m_t$  是吸附后样品质量, g;  $m_0$  是未吸附样品质量, g。

### 1.3 改性活性炭物理化学性能的表征

#### 1.3.1 结构表征

对样品进行干燥预处理后,采用 Smartlab9 型 X 射线衍射仪对材料的结晶度进行表征(Cu K $\alpha$  光源 (40 kV, 40 mA)、靶材铜靶,步长 0.02°, 波长 0.15416 nm, 广角衍射范围 5°~85°, 扫描速率 10 (°)/min)。采用美国 Quantachrome Autos orb IQ3 型号的三站式全自动比表面积分析仪,120 °C 脱气 5 h 后,在 -195.8 °C 液氮条件下,对样品进行氮气吸脱附测试。通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算材料的总比表面积、微孔体积、介孔体积、总孔容量。采用扫描电子显微镜(SEM)和 LabRAM HR 型激光拉曼光谱仪(Raman)对材料进行表征。

#### 1.3.2 表面化学官能团的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征材料表面官能团。采用 X 射线光电子能谱技术(XPS)表征材料表面官能团种类及含量。采用 Boehm 滴定法定量测定材料表面含氧官能团的含量,包括羟基(-OH)、内酯基(-COO)和羧基(-COOH)。材料表面含氧官能团的含量用公式(3)计算得到:

$$C = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V_0 - V_1) \times 5}{m} \quad (3)$$

其中,  $C$  是表面含氧官能团的含量, mmol/g;  $C_{\text{HCl}}$  是 HCl 标准溶液的浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $V_0$  是空白消耗 HCl 体积, mL;  $V_1$  是样品消耗 HCl 体积, mL;  $m$  是样品质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性活性炭结构表征分析

#### 2.1.1 XRD、Raman 及 SEM 表征分析

AC、AC-S 和 AC-N 的广角 XRD 谱图如图 1(a) 所示,其中  $2\theta=20^\circ\sim30^\circ$  的衍射峰具有芳香层的索引特征<sup>[18]</sup>,AC-S 的(100)和(010)晶面衍射峰比 AC-N 和 AC 更加明显(PDF#85-1054)。在  $2\theta=30^\circ\sim85^\circ$  范围内,与 AC-N 和 AC 相比,AC-S 出现了明显的 SiO<sub>2</sub> 衍射峰 ( $2\theta=36.6^\circ, 39.5^\circ, 42.5^\circ, 50.2^\circ, 60.1^\circ, 68.5^\circ$ , PDF#85-1054),表明 AC-S 比其他两种活性炭材料结晶度更高。图 1(b)是 AC、AC-S 和 AC-N 的 Raman 谱图,谱图中 D 峰的高度或峰面积与碳材料的无序化程度成正比, G 峰的强度则可用于表征材料的石墨结晶度。 $I_D/I_G$  越大,样品的不规则程度越高<sup>[19-20]</sup>。AC-S、AC-N 的  $I_D/I_G$ (1.09、1.08)高于 AC(1.05),表明酸改性能雕刻碳材料内部结构,增加样品的缺陷程度。此外三种活性炭材料的 SEM 照片如图 S2 所示,活性炭表面的细小碎片由碰撞、摩擦等机械作

用造成,AC、AC-S 表面及断面相对光滑,孔道结构不明显;而 AC-N 断面出现了均匀密集的孔状结构。结合 Raman 结果可知,硫酸和硝酸改性都能增加活性炭的缺陷度,但二者对活性炭材料内部的雕刻作用有所区别。

#### 2.1.2 孔结构表征分析

活性炭的比表面积和孔隙结构是影响其吸附性能的关键因素,且关系着活性炭表面的活性位点。在大多情况下,比表面积越大,孔隙结构越丰富,越有助于提高材料的吸附能力。如图 1(c)所示,在 77.35 K 条件下 AC、AC-S 和 AC-N 的 N<sub>2</sub> 吸附等温线都呈现 I 型与 IV 型组合的吸附分支,且存在标准的 H4 型回滞环。在相对压力极低( $p/p_0<0.01$ )的阶段, N<sub>2</sub> 吸附曲线急速攀升。此后,曲线趋于平缓,并在相对压力中高( $p/p_0>0.4$ )阶段出现了 H4 型回滞环,这可归因于 N<sub>2</sub> 在介孔中的毛细凝聚作用。上述结果表明三种样品都是微-介孔碳材料<sup>[21]</sup>。

实验进一步表征了三种样品的孔径分布情况,如图 1(d)所示,AC-S 的孔径在微孔(<2 nm)及介孔(2~10 nm)的分布比 AC 和 AC-N 更集中,且由表 1 可知 AC-S 的孔径参数最佳,其中为官能团提供吸附位点的最大 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )为 558.10 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,微孔体积( $V_{\text{micro}}$ )为 0.14 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,介孔体积( $V_{\text{meso}}$ )为 0.24 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。究其原因,适度的酸改性环境有助于去除活性炭中的一些杂质成分,打开原本堵塞的微孔。而硝酸改性溶液除具有酸性外还具有氧化性,氧化作用会造成活性炭微-介孔结构坍塌并形成大孔,因此 AC-N 的比表面积和孔容量有所下降<sup>[22]</sup>,这与 AC-N 的 SEM 分析结果吻合。据报道,有效吸附孔径为吸附质分子动力学直径的 1.3~1.8 倍<sup>[23]</sup>。苯乙烯的动力学直径在 6 Å 左右<sup>[24]</sup>,因此孔径大小在 7.8~10.8 Å 范围内的微孔对苯乙烯起主要吸附作用。值得注意的是,在此范围内 AC-N 与 AC 微孔数量基本相当(如图 1(d)所示),即 AC 和 AC-N 对苯乙烯的物理吸附能力基本相同。

#### 2.1.3 表面化学官能团表征分析

采用 Boehm 滴定法定测定 AC、AC-S 和 AC-N 表面含氧官能团的含量,结果如图 2(a)和表 S3 所示。AC 上原有的含氧官能团含量较少,总量仅为 0.13 mmol·g<sup>-1</sup>。经过改性后的 AC-S 和 AC-N 的含氧官能团总量远高于 AC,约为其含量的 10 倍。值得注意的是,与 AC 相比,AC-N 的内酯基含量和羧基含量均有明显增加,分别为 0.63 和 0.37 mmol·g<sup>-1</sup>,推测活性炭表面的内酯基与羧基含量可能是增强苯乙烯化学吸附的关键因素。

FT-IR 也是研究碳材料表面官能团种类的有效

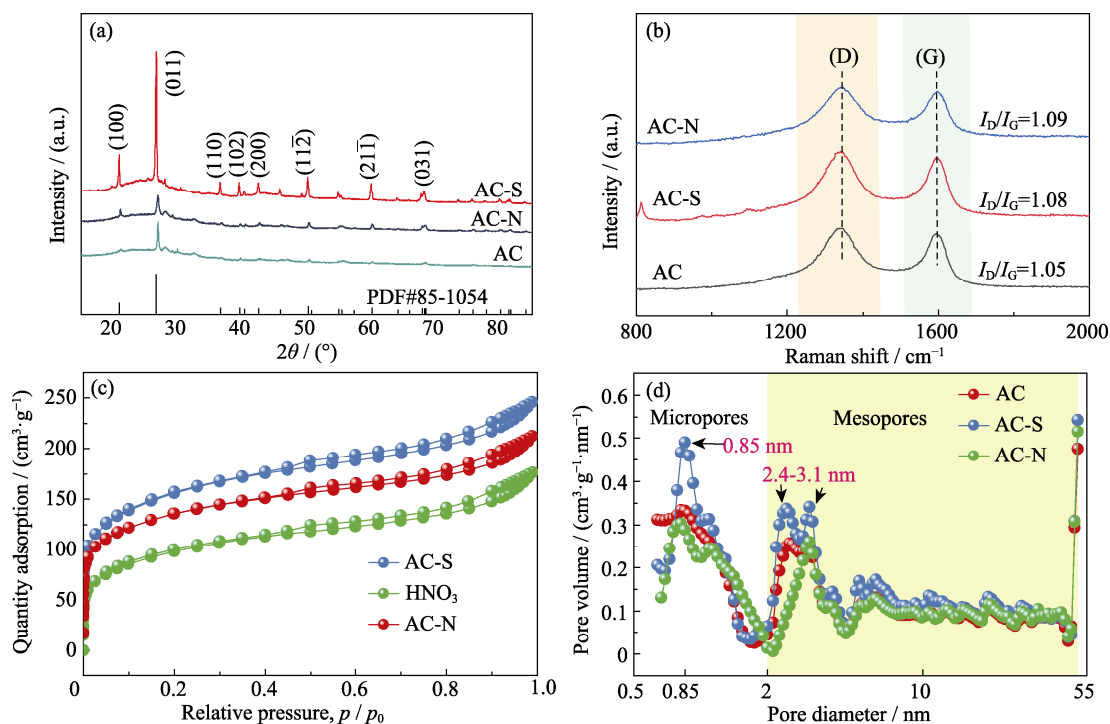


图1 AC、AC-S 和 AC-N 的(a)XRD 谱图, (b)Raman 谱图, (c)N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线和(d)孔径分布图

Fig. 1 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, and (d) pore size distributions of AC, AC-S, and AC-N

Colorful figures are available on website

表1 AC、AC-S 和 AC-N 的孔径结构特征

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
AC	485.51	0.12	0.21	0.33
AC-S	558.10	0.14	0.24	0.38
AC-N	348.88	0.06	0.21	0.27

手段。如图 2(b)所示, AC、AC-S、AC-N 的 FT-IR 谱图走势相似, 但峰强度有所区别。活性炭的红外特征峰主要有位于  $1056 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C-O-C}$  的弯曲振动<sup>[25]</sup>, 位于  $2813 \text{ cm}^{-1}$  处的脂肪族  $\text{C-H}$  的伸缩振动<sup>[26]</sup>, 以及位于  $784 \text{ cm}^{-1}$  处的芳香结构中  $\text{C-H}$  的

弯曲振动。此外, 在  $1570 \text{ cm}^{-1}$  处附近归属于羧基和内酯基的  $\text{C=O}$  发生了微弱的振动<sup>[27-28]</sup>。从图中可以观察到, AC-S、AC-N 在  $1056 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C-O-C}$  的弯曲振动峰强度明显增加, 表明经过酸改性后的活性炭表面氧含量有所增加。1300~4000  $\text{cm}^{-1}$  范围内没有出现其他明显的含氧官能团特征峰, 可归因于高纯度活性炭对红外线的吸收作用<sup>[29]</sup>。FT-IR 谱图结果与 Boehm 滴定测试结果相符, 说明酸改性能够提高活性炭表面的含氧官能团含量。

为了进一步探究 AC、AC-S、AC-N 表面附着的化学基团对苯乙烯的吸附作用, 利用 XPS 对其表面进行分析。如图 S3(a)所示, 检测 AC、AC-S、AC-N 的 C1s 核心区域发现, C1s 谱图可分为四个子峰, 分

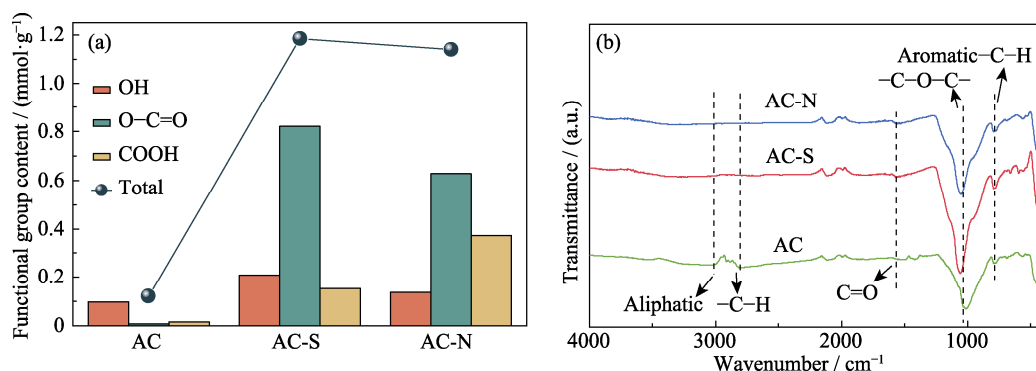


图2 AC、AC-S 和 AC-N 的(a)表面官能团含量和(b)FT-IR 谱图

Fig. 2 (a) Amounts of surface functional groups and (b) FT-IR spectra of AC, AC-S, and AC-N



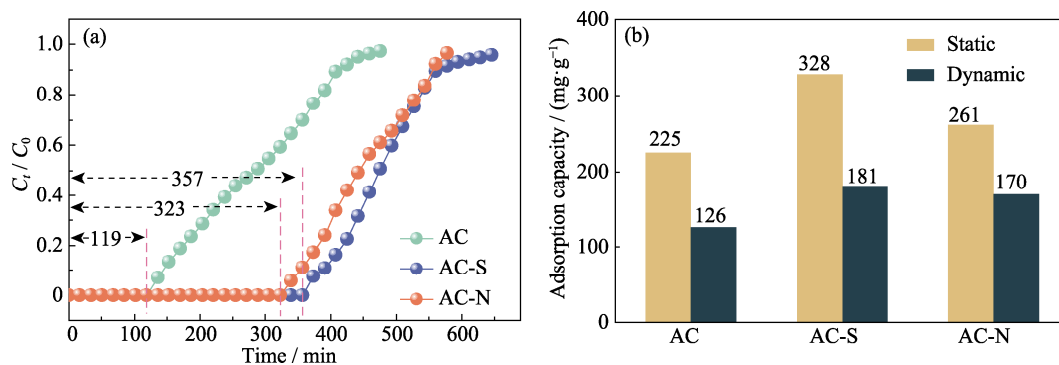


图 3 AC、AC-S 和 AC-N 对苯乙烯的(a)穿透曲线和(b)饱和吸附量

Fig. 3 (a) Breakthrough curves and (b) saturation adsorption capacity for the adsorption of styrene by AC, AC-S, and AC-N  
Colorful figures are available on website

别位于 284.8、286.6、288.1、290.0 eV, 对应 C-C、C-O、C=O/COOH、O-C=O 官能团<sup>[30-31]</sup>。从图 S3(b) 中可以发现, AC-S 与 AC-N 表面分别附着了最大比例的 O-C=O 基团(13%)和 C=O/COOH 基团(15%)。值得注意的是, AC-N 相较于 AC, O-C=O 与 C=O/COOH 含量有所增加, 这与 Boehm 滴定结果的趋势基本一致。各含氧官能团的相对百分含量见表 S4。

## 2.2 改性活性炭吸附性能分析

### 2.2.1 苯乙烯吸附结果分析

未改性活性炭和改性后活性炭材料的穿透曲线如图 3(a)所示, 在  $3.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  苯乙烯浓度下, AC-S 的穿透时间和饱和时间最长, 分别达到 357 和 646 min, AC-N 的吸附时间及饱和时间略短于 AC-S, AC 吸附能力明显弱于 AC-S 和 AC-N, 穿透时间仅有 119 min, 不足 AC-N 的 50%。结果表明, 酸改性后的活性炭材料对苯乙烯的穿透时间和饱和时间显著延长。图 3(b)为样品对苯乙烯的饱和吸附量, AC-S 和 AC-N 的动态饱和吸附量和静态饱和吸附量都明显高于 AC。AC-S 的静态饱和吸附量达到  $328 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 约为 AC 的 1.5 倍, 吸附结果与上述材料表征结果相吻合, 即酸改性有助于提高活性炭对苯乙烯的吸附量。

### 2.2.2 吸附动力学模型

吸附动力学可用于探究活性炭材料对苯乙烯的动态吸附机制。采用准一阶(PFO)和准二阶(PSO)模型对活性炭材料吸附苯乙烯的过程进行动力学分析, 模型分别如式(4)和式(5)所示:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

其中,  $q_t$  是  $t$  时刻吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  是饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  是 PFO 模型的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  是 PSO 模型的速率常数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

PFO 和 PSO 动力学模型拟合结果如图 4(a~c)和

表 S1 所示。分析比较回归系数  $R^2$  以及  $q_e$  来评估拟合的准确性, 结果显示 AC、AC-S 和 AC-N 的 PFO 模型与 PSO 模型的  $R^2$  均达到 0.99, 都很好地描述了苯乙烯在活性炭上的吸附过程。大量研究指出, 若 PFO 模型拟合效果更好, 则代表发生了物理吸附; 若 PSO 模型拟合效果更好, 则代表发生了化学吸附<sup>[32]</sup>。上述拟合结果表明, 苯乙烯在活性炭上的吸附过程同时受物理吸附作用和化学吸附作用的复合影响<sup>[33]</sup>, 这与本实验的表征结论相吻合。

### 2.2.3 吸附等温线模型

为进一步探究活性炭材料对苯乙烯的吸附机理, 采用朗格缪尔(Langmuir)模型(式(6))和弗兰德里希(Freundlich)模型(式(7))对实验数据进行拟合, 两种模型公式如下:

$$q_e = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

其中,  $q_e$  是  $C$  浓度下的平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  是最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  是 Langmuir 吸附等温方程平衡常数,  $\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  是 Freundlich 吸附等温方程平衡常数,  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ;  $n$  是 Freundlich 吸附等温方程平衡常数。

拟合结果如图 4(d)和表 S2 所示, AC 的 Freundlich 模型的  $R^2$  为 0.99, 均方根误差(RMSE)分析结果为 2.73; 而其 Langmuir 模型的  $R^2$  为 0.98, RMSE 分析结果为 3.53。综上可见, Freundlich 模型可以更好地描述 AC 对苯乙烯的吸附过程, 苯乙烯在 AC 上倾向于多层吸附, 模型参数  $n=2.06$ , 证明这是一个易于发生的吸附过程<sup>[34]</sup>。而更高的  $R^2$  和更低的 RMSE 表明, AC-S、AC-N 对苯乙烯的吸附更符合 Langmuir 模型的规律, 说明经过酸改性的活性炭对于苯乙烯的吸附行为表现为表面单层吸附, 且吸附点位相对均匀<sup>[35]</sup>。该现象可能与改性活性炭材

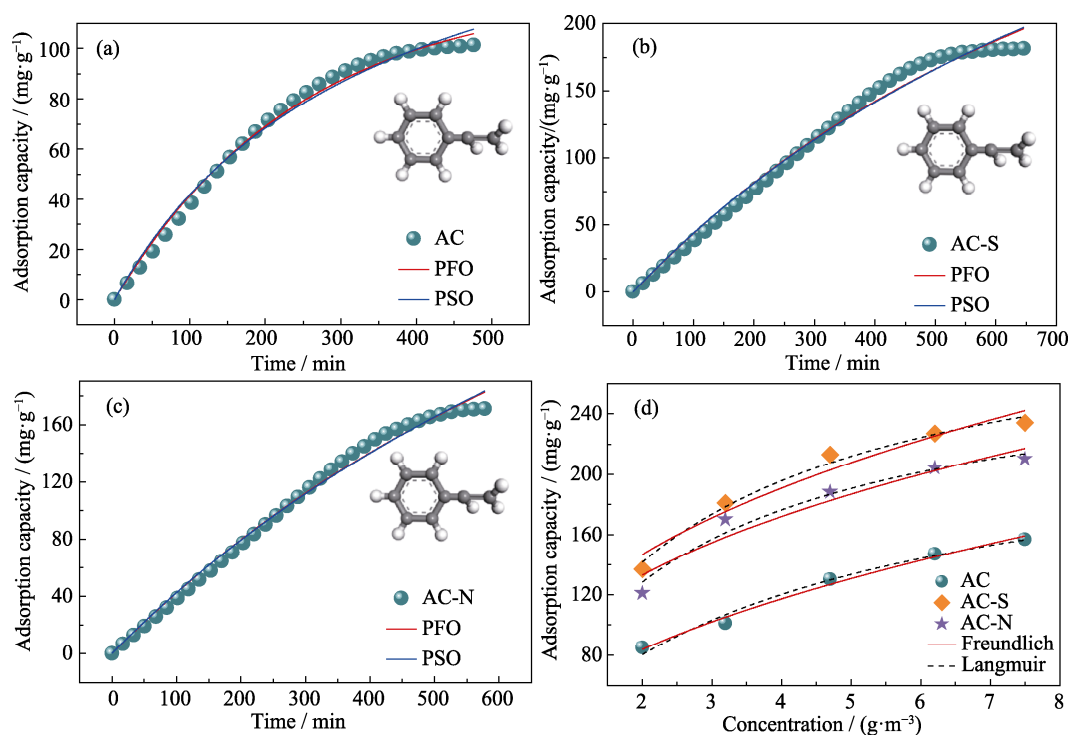


图4 (a)AC, (b)AC-S和(c)AC-N的吸附动力学及其(d)吸附等温线拟合

Fig. 4 Adsorption kinetics of (a) AC, (b) AC-S and (c) AC-N, and (d) corresponding adsorption isotherm fitting  
Colorful figures are available on website

料表面含氧官能团的变化有关。相较于 AC, AC-S、AC-N 材料表面附着的含氧官能团使苯乙烯更倾向于表面吸附行为。

### 2.3 DFT 模拟计算分析

采用第一性原理计算方法, 基于 DFT 进行模拟计算分析。通过 Materials Studio 软件构建苯乙烯分子模型及含不同官能团的石墨烯层以替代活性炭结构<sup>[36]</sup>。使用 Vienna *ab-initio* Simulation Package(VASP)进行模拟计算。通过共轭梯度法(CG)对构建模型进行结构优化, 体系的交换关联能由 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)广义梯度近似描述, 使用  $3 \times 3 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 型 K 点网格为布里渊区的采样<sup>[37-38]</sup>。设置 20 Å 的真空间距防止相邻层出现干扰现象<sup>[39]</sup>。苯乙烯的吸附能由式(8)得到<sup>[40]</sup>。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+styrene}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{styrene}} \quad (8)$$

其中,  $E_{\text{surface+styrene}}$  是苯乙烯稳定吸附在活性炭表面后系统的总能量,  $E_{\text{surface}}$  是基底活性炭的表面能,  $E_{\text{styrene}}$  是苯乙烯分子的表面能。

通过 DFT 模拟计算从微观角度探究苯乙烯在不同活性炭表面的吸附行为, 并计算了不同含氧官能团与不同吸附构型苯乙烯的吸附能。为了全方位了解含氧官能团与苯乙烯之间的作用方式, 将对苯乙烯的主要吸附方式分为垂直吸附和平行吸附, 同时根据苯环与含氧官能团(石墨层)的距离分为 A 构

型与 B 构型。如图 S4 所示, 在不含任何官能团的情况下, 苯乙烯在 AC 上的吸附能为  $9 \sim 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其中, 最大吸附能为  $47.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 远超其余两种垂直吸附构型, 表明苯乙烯更倾向于平行吸附在石墨层表面。有学者提出, 由于  $\pi-\pi$  相互作用, 芳香烃在石墨层上具有很强的吸附作用<sup>[41]</sup>。因此, 平行吸附时苯环与石墨层之间会产生面对面  $\pi-\pi$  堆叠作用<sup>[42]</sup>, 进而加大了活性炭与苯乙烯之间的相互作用力, 增强活性炭对苯乙烯的捕捉。而在垂直吸附时不会产生  $\pi-\pi$  堆叠作用, 仅存在分子之间的范德瓦尔斯力。

如图 5(e)所示, 内酯基与平行吸附的 A 构型苯乙烯之间的吸附能最大, 达到  $63.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 成为能量上最有利的构型。此外, 图 5(a-h)显示, 除最有利的构型外, 其余构型吸附能均小于图 S4(a)所示构型, 这是因为官能团修饰芳香结构, 从而减弱了  $\pi-\pi$  堆叠作用<sup>[43]</sup>。苯乙烯在羟基和内酯基上平行吸附的吸附能普遍大于垂直吸附, 差距达到 2~5 倍。当苯乙烯垂直吸附在羟基或内酯基上时, A 吸附构型与 B 吸附构型的吸附能基本相同, 且与苯乙烯在 AC 上垂直吸附的吸附能相差不大。当苯乙烯平行吸附在羟基和内酯基上时, A 构型的吸附能显著高于 B 构型。通常来说, 苯乙烯的乙烯基比苯环更加活跃, 因此乙烯基可能是发生平行吸附的主要作用位点, 与羟基和内酯基发生特定相互作用, 从而完成吸附过程。

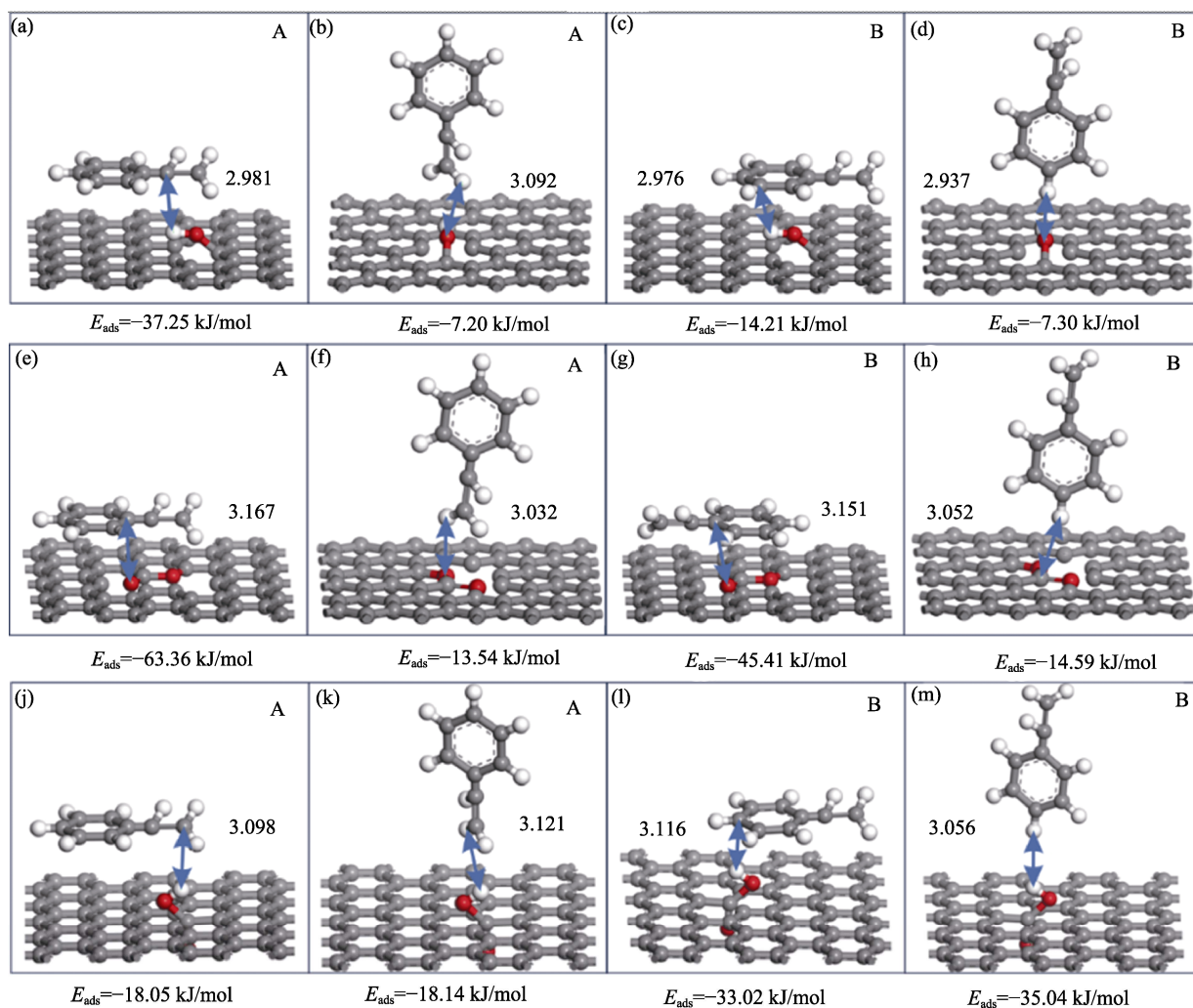


图 5 苯乙烯(a~d)与羟基作用, (e~h)与内酯基作用以及(j~m)与羧基作用的构型

Fig. 5 Configurations of (a-d) styrene interacting with hydroxyl group, (e-h) styrene interacting with lactone group, and (j-m) styrene interacting with the carboxyl group

羧基与苯乙烯的作用方式与羟基、内酯基有很大差别。如图 5(j~m)所示, 其 B 构型的吸附能分别达到 33.02 和 35.04  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而 A 构型的吸附能仅为 18.05 和 18.14  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , B 构型的吸附能明显高于 A 构型, 且基本不受苯乙烯垂直吸附或平行吸附所影响。这可能是由于羧基影响了电子云排布情况, 使

面对面  $\pi-\pi$  堆叠作用也能发生, 且羧基对苯环的亲合性更强。综上, 在构建的模型中, 内酯基平行吸附苯乙烯的 A 构型吸附能最大, 达到 63.36  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 是能量上最有利的构型。其吸附能明显超过物理吸附范围, 表明苯乙烯与内酯基之间发生了化学吸附行为。

图 6(a)为苯乙烯与含内酯基的活性炭构型通过

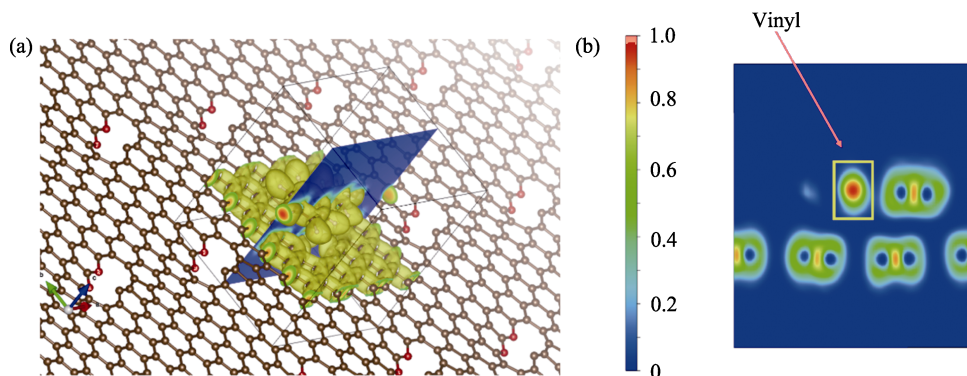


图 6 苯乙烯在内酯基上最佳吸附构型的(a)切面图和(b)ELF

Fig. 6 (a) Section view and (b) ELF of optimal adsorption configuration of styrene on the lactone group



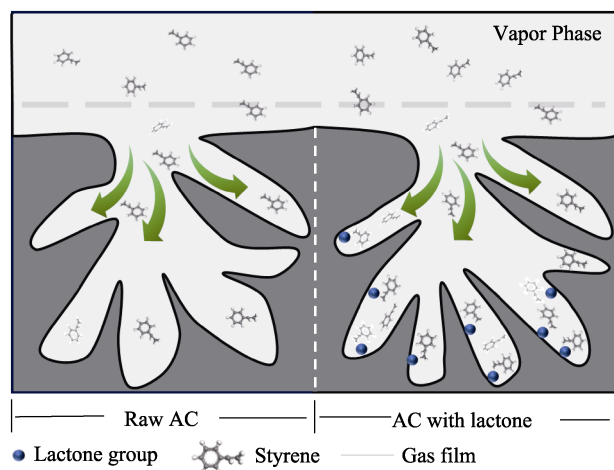


图7 活性炭上内酯基与苯乙烯相互作用的吸附机理

Fig. 7 Adsorption mechanism of interaction between styrene and lactone group on activated carbon

自洽计算得到的 ELFCAR 结果。对该结果进一步分析,可以发现苯乙烯分子中乙烯基的 C 原子和 H 原子之间的电子密度接近 1.0(图 6(b)),表明此处电子高度局域。这可能是电子由石墨烯平面通过 O 原子向乙烯基分子转移形成的。通过这种电荷转移,内酯基为苯乙烯提供了强吸附位点,加强了活性炭对苯乙烯的吸附,同时表明苯乙烯中乙烯基是与内酯基反应的主要部位。

苯乙烯与内酯基相互作用机理如图 7 所示,苯乙烯尽可能以平行方式依靠其乙烯基与活性炭上内酯基间的相互作用而被吸附。

### 3 结论

本研究采用酸浸渍法改性活性炭 AC,制备得到 AC-S 和 AC-N,成功向活性炭表面引入羟基、羧基以及内酯基等含氧官能团,进一步探究了酸改性活性炭的比表面积、孔隙结构及含氧官能团的变化及其对吸附苯乙烯性能的影响。三种活性炭吸附苯乙烯都遵循准一阶动力学模型与准二阶动力学模型拟合,结果显示吸附过程受物理吸附和化学吸附作用的复合影响。酸改性显著提高了活性炭对苯乙烯的吸附能力。 $N_2$  吸脱附等温线结果分析表明,三种活性炭均具有微-介孔结构。AC-N 的各项孔径参数较 AC 都有所下降,但 AC-N 对苯乙烯的吸附能力仍强于 AC,该现象表明除比表面积和孔隙结构的影响外,AC-N 表面增加的含氧官能团对苯乙烯的吸附有积极作用。DFT 计算模拟分析表明苯乙烯最稳定的吸附构型为平行吸附于含内酯基的石墨层,其吸附能为  $63.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。内酯基是影响活性炭对苯

乙烯吸附的主要化学含氧官能团,它为苯乙烯分子的乙烯基提供了强吸附位点,可以显著提高活性炭对苯乙烯的吸附能力。

综上所述,活性炭对苯乙烯的吸附能力受到其比表面积、孔隙结构以及含氧官能团的综合影响。酸改性增加了活性炭表面的含氧官能团含量,并通过内酯基与苯乙烯分子上乙烯基的相互作用增强了活性炭对苯乙烯的化学吸附。本研究阐述了含氧官能团对活性炭吸附苯乙烯的影响,为进一步开发设计用于吸附苯乙烯类 VOCs 的活性炭材料提供了研究方向和理论依据。

#### 补充材料:

与本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230473> 查阅。

#### 参考文献:

- [1] 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. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(7): 4471.
- [2] BHAT A, VENKAT M, CHEN X, *et al.* Chemical surface modification of beaded activated carbon: a strategy to inhibit heel accumulation from VOC. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, **103**: 205.
- [3] ZHU L, SHEN D, LUO K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: species, mechanisms and modification methods. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **389**: 122102.
- [4] ZHU J, LI Y, XU L, *et al.* Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corn cob-based activated carbons as adsorbents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **165**: 115.
- [5] CANDIA-LOMELÍ M, COVARRUBIAS-GARCIA I, AIZPURU A, *et al.* Preparation and physicochemical characterization of deep eutectic solvents and ionic liquids for the potential absorption and biodegradation of styrene vapors. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, **441**: 129835.
- [6] PAN H, HE Z, LIN Q, *et al.* The effect of copper valence on catalytic combustion of styrene over the copper based catalysts in the absence and presence of water vapor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, **24**(4): 468.
- [7] ZHANG Y, ZHANG L, LU J, *et al.* Investigation of defect-rich  $\text{CeO}_2$  catalysts for super low-temperature catalytic oxidation and durable styrene removal. *Chemosphere*, 2022, **303**: 134863.
- [8] WANG Y, DU X, LONG Y, *et al.* Real-time detection of styrene using SAW sensors based on hexafluoroisopropanol group functionalized hydrogen-bond acidic polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **206**: 252.
- [9] LI D, SU R, MA X, *et al.* Porous carbon for oxygenated and aromatic VOCs adsorption by molecular simulation and experimental study: effect pore structure and functional groups. *Applied Surface Science*, 2022, **605**: 154708.
- [10] WANG H, HUANG L, QING J, *et al.* Mesoporous organic-inorganic hybrid siliceous hollow spheres: synthesis and VOCs adsorption. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(9): 991.
- [11] HOU B, ZHAO Y, SUN W, *et al.* Glycine based modification of

- activated carbons for VOCs adsorption. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2021, **7**: 100126.
- [12] MATUSIK J, KOTEJA-KUNECKA A, MAZIARZ P, *et al.* Styrene removal by surfactant-modified smectite group minerals: efficiency and factors affecting adsorption/desorption. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 130848.
- [13] HOU S, HUANG Z H, ZHU T, *et al.* Adsorption removal of styrene on C-Cl grafted silica gel adsorbents. *Chemosphere*, 2023, **315**: 137679.
- [14] LI Z, JIN Y, CHEN T, *et al.* Trimethylchlorosilane modified activated carbon for the adsorption of VOCs at high humidity. *Separation and Purification Technology*, 2021, **272**: 118659.
- [15] DIZBAY-ONAT M, FLOYD E, VAIDYA U K, *et al.* Applicability of industrial sisal fiber waste derived activated carbon for the adsorption of volatile organic compounds (VOCs). *Fibers and Polymers*, 2018, **19**(4): 805.
- [16] 刘俊岭. 用于吸附 VOCs 的碳基材料和 MOFs 研究. 北京: 北京石油化工学院硕士学位论文, 2021.
- [17] YU H, LI T, YANG X, *et al.* Hydrophobic carbon-based coating on metal tube with efficient and stable adsorption-desorption of CO<sub>2</sub> from wet flue gas. *Separation and Purification Technology*, 2023, **307**: 122798.
- [18] YU X, LIU S, LIN G, *et al.* Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption. *RSC Advances*, 2018, **8**(38): 21541.
- [19] BECKER P, GLENK F, KORMANN M, *et al.* Chlorination of titanium carbide for the processing of nanoporous carbon: a kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **159**(1-3): 236.
- [20] LIU T, ZHANG R, ZHANG X, *et al.* One-step room-temperature preparation of expanded graphite. *Carbon*, 2017, **119**: 544.
- [21] THOMMES M, CYCHOSZ K A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 2014, **20**(2/3): 233.
- [22] KAN Y, ZHANG R, XU X, *et al.* Comparative study of raw and HNO<sub>3</sub>-modified porous carbon from waste printed circuit boards for sulfadiazine adsorption: experiment and DFT study. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34**(7): 108272.
- [23] LI L, QUINLIVAN P A, KNAPPE D R U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 2002, **40**(12): 2085.
- [24] ZEYNALI M E. Evaluation of the effect of catalyst pore-size distribution on the effectiveness factor in ethylbenzene dehydrogenation by orthogonal collocation. *Defect and Diffusion Forum*, 2011, **316-317**: 155.
- [25] TANG L, LI L, CHEN R, *et al.* Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(2): 2045.
- [26] EL-HENDAWY A. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. *Carbon*, 2003, **41**(4): 713.
- [27] FU Y, SHEN Y, ZHANG Z, *et al.* Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 1567.
- [28] MA X, LV H, YANG L, *et al.* Removal characteristics of organic pollutants by the adsorbent injection coupled with bag filtering system. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **405**: 124193.
- [29] 杨颖, 李磊, 孙振亚, 等. 活性炭表面官能团的氧化改性及其吸附机理的研究. *科学技术与工程*, 2012, **24**(12): 1671.
- [30] MA X, LI L, CHEN R, *et al.* Porous carbon materials based on biomass for acetone adsorption: effect of surface chemistry and porous structure. *Applied Surface Science*, 2018, **459**: 657.
- [31] WANG X, YAO F, ZHU W, *et al.* Experimental and computational investigation on the organic acid modification of porous carbon for toluene adsorption under humid conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **450**: 138070.
- [32] KUTLUAY S. Excellent adsorptive performance of novel magnetic nano-adsorbent functionalized with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for the removal of volatile organic compounds (BTX) vapors. *Fuel*, 2021, **287**: 119691.
- [33] 梁鑫. 有机酸改性活性炭及其 VOCs 吸附行为研究. 长沙: 中南大学能源科学与工程学院硕士学位论文, 2014.
- [34] LAWAL A A, HASSAN M A, AHMAD FARID M A, *et al.* Adsorption mechanism and effectiveness of phenol and tannic acid removal by biochar produced from oil palm frond using steam pyrolysis. *Environmental Pollution*, 2021, **269**: 116197.
- [35] KOMNITSAS K A, ZAHARAKI D. Morphology of modified biochar and its potential for phenol removal from aqueous solutions. *Frontiers in Environmental Science*, 2016, **4**: 26.
- [36] YIN Q, SI L, WANG R, *et al.* DFT study on the effect of functional groups of carbonaceous surface on ammonium adsorption from water. *Chemosphere*, 2022, **287**: 132294.
- [37] CHEN L, YUAN J, LI T, *et al.* A regenerable N-rich hierarchical porous carbon synthesized from waste biomass for H<sub>2</sub>S removal at room temperature. *Science of the Total Environment*, 2021, **768**: 144452.
- [38] KRASNENKO V, KIKAS J, BRIK M G. Modification of the structural and electronic properties of graphene by the benzene molecule adsorption. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, **407**(23): 4557.
- [39] BHUVANESWARI R, NAGARAJAN V, CHANDIRAMOULI R. First-principles research on adsorption properties of o-xylene and styrene on 5-8 phosphorene sheets. *Chemical Physics Letters*, 2021, **765**: 138244.
- [40] CUI H, ZHANG X, CHEN D, *et al.* Adsorption mechanism of SF<sub>6</sub> decomposed species on pyridine-like PtN<sub>3</sub> embedded CNT: a DFT study. *Applied Surface Science*, 2018, **447**: 594.
- [41] PÉREZ E M, MARTÍN N.  $\pi$ - $\pi$  interactions in carbon nanostructures. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(18): 6425.
- [42] CHOI H J. Assessment of sulfonation in lignocellulosic derived material for adsorption of methylene blue. *Environmental Engineering Research*, 2022, **27**(3): 210034.
- [43] MA X, YANG L, HOU Y, *et al.* Adsorption/desorption characteristics of low-concentration semi-volatile organic compounds in vapor phase on activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 2022, **305**: 114360.

补充材料

接枝内酯基活性炭增强苯乙烯吸附性能研究

吴光宇<sup>1,2</sup>, 舒松<sup>1,2</sup>, 张洪伟<sup>1,2</sup>, 李建军<sup>1,3</sup>

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 成都 610000; 2. 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 成都 610000; 3. 四川大学 碳中和未来技术学院, 成都 610000)

表 S1 AC、AC-S、AC-N 吸附苯乙烯的动力学参数  
Table S1 Kinetic parameters of styrene adsorption by AC, AC-S, and AC-N

Sample	PFO			PSO		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
AC	123	0.0041	0.99	184	$1.59\times 10^{-5}$	0.99
AC-S	319	0.0015	0.99	548	$1.59\times 10^{-6}$	0.99
AC-N	338	0.0014	0.99	595	$1.29\times 10^{-6}$	0.99

表 S2 苯乙烯吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数  
Table S2 Fitting parameters of the Langmuir and Freundlich models for styrene adsorption

Isotherm model	Parameter	AC	AC-S	AC-N
Langmuir	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	239	317	281
	$K_L/(\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1})$	0.25	0.40	0.42
	$R^2$	0.98	0.99	0.97
	RMSE	3.53	3.86	5.39
Freundlich	$K_F/((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n})$	59.82	122.75	102.76
	$n$	2.06	2.63	2.69
	$R^2$	0.99	0.95	0.93
	RMSE	2.73	7.74	8.52

表 S3 AC、AC-S 和 AC-N 的表面官能团含量  
Table S3 Amounts of surface functional groups of AC, AC-S, and AC-N

Sample	Hydroxyl group/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Lactone group/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Carboxyl group/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Total/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
AC	0.10	0.01	0.02	0.13
AC-S	0.21	0.82	0.15	1.18
AC-N	0.14	0.63	0.37	1.14

表 S4 AC、AC-S、AC-N 表面 C1s 的 XPS 分析结果  
Table S4 XPS results of C1s on the surface of AC, AC-S, and AC-N

Sample	Relative content/%			
	C-C	C-O	C=O/COOH	O-C=O
AC	70.67	20.99	2.91	5.43
AC-S	65.14	16.56	4.99	13.32
AC-N	72.94	6.70	14.57	5.79

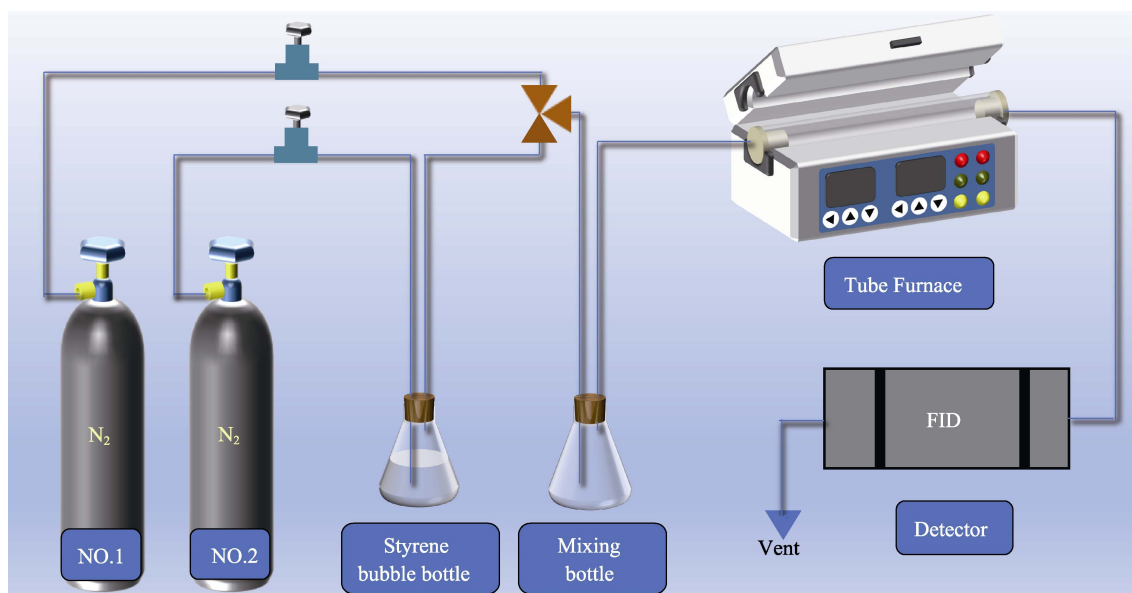


图 S1 苯乙烯动态吸附装置示意图

Fig. S1 Schematic illustration of styrene dynamic adsorption device

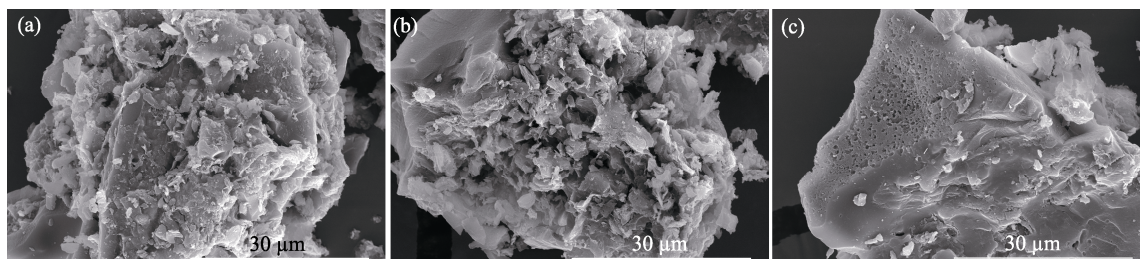


图 S2 活性炭的 SEM 形貌

Fig. S2 SEM morphologies of activated carbon

(a) AC; (b) AC-S; (c) AC-N

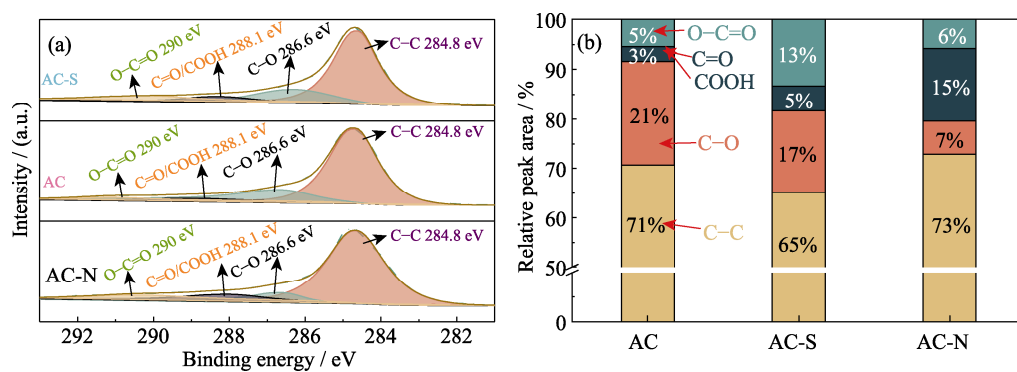


图 S3 AC、AC-S 和 AC-N 的(a)C1s XPS 谱图和(b)含氧官能团的相对含量

Fig. S3 (a) C1s XPS spectra and (b) relative contents of oxygen-containing functional groups for AC, AC-S and AC-N



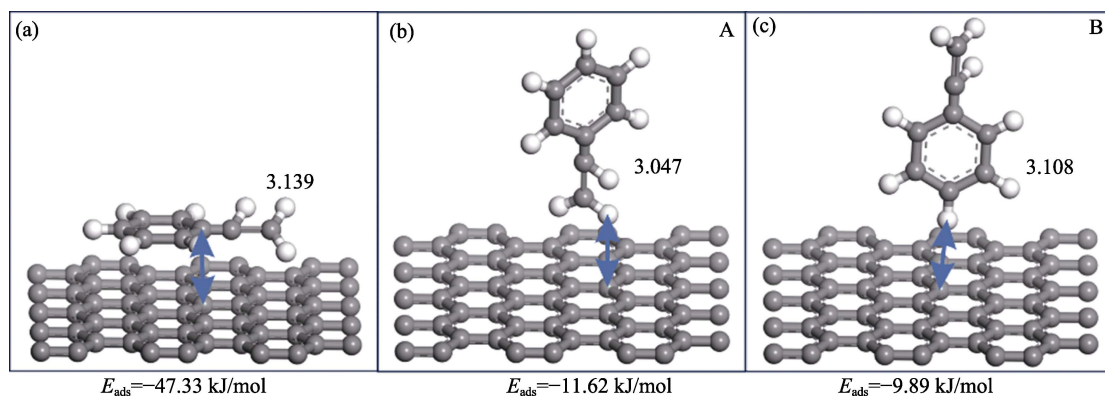


图 S4 苯乙烯与石墨层作用

Fig. S4 Styrene interacting with graphite layer