

# 超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备多孔碳材料对 VOCs 吸附的构效关系研究

田聪聪

沧州中铁装备制造材料有限公司 河北沧州

**【摘要】**超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备技术因其独特的流体性质和温和的操作条件，在多孔碳材料的结构调控中展现出显著优势。本研究以挥发性有机化合物（VOCs）吸附性能为核心，探讨多孔碳材料的孔径分布、比表面积、表面化学官能团与吸附效果之间的构效关系。通过调节超临界 CO<sub>2</sub>处理压力、温度和时间，实现孔结构的可控构筑，并结合 BET 比表面积分析、孔径分布测试及傅里叶变换红外光谱（FTIR）表征材料表面化学特性。实验结果表明，适宜的中孔/微孔比例和表面含氧官能团可显著提升 VOCs 的吸附容量与选择性。该研究不仅揭示了超临界 CO<sub>2</sub>在多孔碳材料制备中的结构调控机制，也为高效吸附剂的绿色合成提供了可行路径，对 VOCs 污染治理具有重要的应用价值。

**【关键词】**超临界 CO<sub>2</sub>；多孔碳材料；VOCs 吸附；构效关系；绿色合成

**【收稿日期】**2025 年 8 月 14 日   **【出刊日期】**2025 年 9 月 18 日   **【DOI】**10.12208/j.jccr.20250050

## Study on the structure-activity relationship of porous carbon materials prepared with supercritical CO<sub>2</sub> assistance in VOCs adsorption

Congcong Tian

Cangzhou China Railway Equipment Manufacturing Materials Co., Ltd., Cangzhou, Hebei

**【Abstract】** Due to its unique fluid properties and mild operating conditions, the supercritical CO<sub>2</sub>-assisted preparation technology shows significant advantages in the structural regulation of porous carbon materials. Focusing on the adsorption performance of volatile organic compounds (VOCs), this study explores the structure-activity relationship between the pore size distribution, specific surface area, surface chemical functional groups of porous carbon materials and their adsorption effects. By adjusting the pressure, temperature, and time of supercritical CO<sub>2</sub> treatment, the controllable construction of pore structures is achieved. Meanwhile, the surface chemical properties of the materials are characterized using BET specific surface area analysis, pore size distribution testing, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The experimental results indicate that an appropriate ratio of mesopores to micropores and surface oxygen-containing functional groups can significantly enhance the adsorption capacity and selectivity of VOCs. This research not only reveals the mechanism of structural regulation of supercritical CO<sub>2</sub> in the preparation of porous carbon materials but also provides a feasible path for the green synthesis of high-efficiency adsorbents, which has important application value for VOCs pollution control.

**【Keywords】** Supercritical CO<sub>2</sub>; Porous carbon materials; VOCs adsorption; Structure-activity relationship; Green synthesis

### 引言

挥发性有机化合物（VOCs）排放引发的环境与健康问题日益严峻，开发高效、环保的吸附材料成为控制 VOCs 的重要途径。多孔碳材料因其比表面积大、化学稳定性好及可调控的孔结构而备受关注。然而，传统制备方法存在能耗高、环境负担重等不足。超临界 CO<sub>2</sub>技

术具有低毒性、无残留及可调节溶解能力的优势，在多孔材料结构调控方面展现出独特潜力。本研究聚焦超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备多孔碳材料，旨在揭示其孔结构与 VOCs 吸附性能的构效关系，为吸附剂的设计优化提供理论依据。通过调控工艺参数，实现孔径分布、比表面积及表面化学性质的精准调节，从而提升材料的吸附

容量与选择性。这一研究不仅有助于推动 VOCs 治理技术的绿色化发展，也为功能碳材料的制备开辟新的路径。

### 1 超临界 CO<sub>2</sub>辅助多孔碳材料制备机理分析

超临界 CO<sub>2</sub>在多孔碳材料制备中的独特作用，源于其兼具气体与液体的双重性质。处于超临界状态的 CO<sub>2</sub>具有低黏度、高扩散性和可调节的溶解能力，这种特性使其在材料的孔隙生成过程中能够快速渗透至前驱体内部，并在压力和温度变化下触发溶剂的萃取或相分离行为。由于其临界温度仅为 31.1℃、临界压力为 7.38MPa，这种温和条件避免了材料骨架的热降解，有助于保留有机前驱物中的功能基团<sup>[1]</sup>。在制备过程中，通过调节超临界 CO<sub>2</sub>的密度，可以改变其溶解能力与传质效率，从而精确控制孔径分布与比表面积。这种机理不同于传统物理活化或化学活化方式，能够在绿色、低能耗的条件下完成结构调控，并减少化学试剂带来的环境负担。

在实际制备中，超临界 CO<sub>2</sub>往往与致孔剂或改性试剂配合使用，以实现多级孔结构的构筑。将超临界 CO<sub>2</sub>与乙醇等共溶剂结合，可增强对有机小分子的溶解与携带作用，从而在释放阶段形成大量微孔与中孔。此过程依赖超临界 CO<sub>2</sub>的溶胀效应，使聚合物链段间距增大，并在快速减压阶段促使孔隙定型。压力释放速率也是关键因素，缓慢释放有助于形成均匀孔结构，而快速释放则倾向于生成较大孔径。通过对温度、压力、共溶剂比例等参数的精确调节，可以实现多孔碳材料孔结构的可控构筑，并确保其在后续 VOCs 吸附中的性能稳定性。

该制备机理还涉及到超临界 CO<sub>2</sub>在材料表面化学特性上的影响。部分研究表明，超临界 CO<sub>2</sub>与前驱体中的极性官能团存在一定的相互作用，能够诱导官能团的重排或暴露，进而提升材料的表面活性。这种作用在碳化及活化步骤中会进一步放大，使得制备所得多孔碳材料兼具优化的孔径结构和有利于吸附反应的表面化学环境。与高温化学活化相比，该方法在保持高比表面积的同时减少了表面缺陷的不可控生成，为高性能吸附剂的绿色制备提供了可靠的技术路径。

### 2 孔结构调控对 VOCs 吸附性能的影响规律

多孔碳材料在 VOCs 吸附中的核心性能，取决于其孔径分布、比表面积及孔容特性。微孔提供了大量高比表面积的吸附位点，对分子尺寸接近或略小于孔径的 VOCs 分子具有显著的物理吸附能力。中孔则为 VOCs 分子在材料内部的扩散提供通道，减少传质阻力，从而提升整体吸附速率。宏孔虽然对吸附容量贡献有限，但在气体快速传输及吸附饱和后的再生过程中发挥着重要作用。多孔碳材料的理想孔结构应呈现微孔为主体、中孔为辅助、宏孔为通道的多级分布，这种结构能够在容量与动力学性能之间取得平衡。超临界 CO<sub>2</sub>制备方法恰好可以在较温和的条件下构建这种多级孔道，保证材料在处理不同极性和分子尺寸的 VOCs 时均具备较高的适应性。

在调控孔结构过程中，超临界 CO<sub>2</sub>的压力与温度参数变化直接影响微孔与中孔的比例。在较高压力下，超临界 CO<sub>2</sub>的密度增加，溶解能力增强，更容易从前驱体中携带出小分子，从而生成更多微孔结构。而在较高温度条件下，体系的扩散速率提升，有利于形成中孔与宏孔。通过将这两种条件合理组合，可获得具有特定孔径分布的材料，以适配不同类型的 VOCs 吸附需求<sup>[2]</sup>。实验数据表明，当微孔孔径集中在 0.5 – 1.5nm 区间，中孔比例适中时，材料对苯、甲苯等芳香族 VOCs 的吸附容量明显优于单一微孔或中孔结构的材料。

孔结构的稳定性同样是影响吸附性能的重要因素。在吸附一解吸循环过程中，孔壁的坍塌或孔径变化会降低比表面积并影响传质效率。超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备的多孔碳材料，由于形成过程温和且孔壁结构均匀，表现出较高的孔隙稳定性。这一特性不仅延长了材料的使用寿命，还提高了在高湿度和复杂混合气环境中的抗干扰能力。由此可见，孔结构调控在提升 VOCs 吸附容量、速率与稳定性方面具有系统性作用，而超临界 CO<sub>2</sub>技术在这一过程中能够提供高度可控且环境友好的制备手段。

### 3 表面化学性质与吸附选择性的关联分析

VOCs 分子在多孔碳材料上的吸附不仅取决于孔结构，还受到表面化学性质的显著影响。材料表面存在的含氧、含氮及其他极性官能团能够与 VOCs 分子产生氢键作用、π - π 相互作用或偶极-偶极作用，从而增强吸附选择性。羟基、羧基等官能团对于醛类、酮类等极性 VOCs 具有更高的亲和力，而芳香环结构则有利于吸附芳香族 VOCs。这些官能团不仅影响吸附容量，还决定了材料在多组分气体环境中的选择性分离能力。超临界 CO<sub>2</sub>在制备过程中可以引入或保留特定官能团，从而为定向吸附提供分子识别能力。

在超临界 CO<sub>2</sub>辅助工艺中，通过调节共溶剂类型与反应条件，可以实现表面化学性质的精确调控。选用乙醇、甲醇等极性共溶剂，可促进羟基类官能团在表面的富集，而添加胺类化合物则可能引入氨基功能，提高

对酸性 VOCs 的吸附能力。超临界 CO<sub>2</sub>与某些有机小分子反应生成碳酸酯类中间物，这类物种在高温碳化后可转化为稳定的含氧结构，从而增加表面的极性位点密度。这种方法相比传统化学改性步骤更加温和且可控，避免了强酸强碱处理带来的表面损伤与孔隙塌陷。

在多组分 VOCs 吸附实验中，表面化学性质对吸附动力学与热力学参数均产生显著影响。含氧官能团提高了吸附等温线中的低压段容量，使材料在低浓度 VOCs 治理中表现优越；而芳香结构及石墨化程度较高的区域则在高浓度条件下展现更强的  $\pi-\pi$  相互作用<sup>[3-7]</sup>。这种差异化吸附特性为复合孔结构与功能化表面相结合的材料设计提供了思路。在工业应用中，可通过针对性表面改性使吸附剂在处理特定类型 VOCs 时实现最佳性能，提升能源利用效率与再生周期稳定性，从而降低运行成本并提升整体治理效果。

#### 4 构效关系驱动的吸附材料优化设计策略

构效关系研究的核心是揭示材料结构特征与功能表现之间的定量关联，并以此为依据指导新型吸附材料的设计。对于 VOCs 吸附而言，孔结构的多级分布与表面官能团的类型和密度共同决定了吸附容量与选择性。超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备方法能够同时在微观孔道构建与表面化学调控上实现精准控制，这为基于构效关系的优化设计提供了技术支撑。在设计过程中，应结合分子模拟与实验验证，建立孔径分布、比表面积、表面极性与目标 VOCs 分子吸附能之间的定量模型，从而实现定向制备与性能预测。

在具体策略中，可通过工艺参数的分区优化实现结构与性能的双重匹配。在保证较高微孔比例的适度引入中孔以优化扩散路径，兼顾高容量与快速吸附动力学。对于表面化学性质的调控，可优先考虑引入与目标 VOCs 分子极性互补的官能团，从分子层面提升相互作用能。通过选择不同的碳前驱体与共溶剂组合，可以在保留原有骨架稳定性的基础上实现功能化修饰，从而提升材料在复杂环境中的耐久性与可再生性。这种多参数协同优化的设计思路，能够有效提升吸附剂在工业 VOCs 治理中的适配性与经济性。

在应用转化层面，构效关系的深入研究还有助于推动标准化制备与性能评价体系的建立。通过将超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备技术与连续化生产工艺结合，可以在保证材料性能一致性的同时实现规模化制造。在评价环节，引入多组分气体、湿度干扰和循环再生测试等条

件，确保材料在真实工况下的稳定表现<sup>[8]</sup>。未来，结合人工智能算法对实验数据进行分析，可进一步加快材料筛选与优化的效率，实现吸附性能与环境友好性的双赢。这一策略不仅为 VOCs 污染治理提供了高性能吸附剂，也为多孔碳材料在能源存储、气体分离等领域的应用拓展奠定了坚实基础。

#### 5 结语

本研究围绕超临界 CO<sub>2</sub>辅助制备多孔碳材料与 VOCs 吸附性能的构效关系展开系统探讨，阐明了孔结构调控与表面化学特性在提升吸附容量和选择性中的协同作用机制。结果表明，该方法可在温和、绿色的条件下实现材料的精准结构设计，并具备优良的循环稳定性与环境适应性。基于构效关系的优化策略为高效 VOCs 吸附剂的开发提供了理论支撑与技术路径，对环境污染治理与绿色材料制备具有重要的应用价值。

#### 参考文献

- [1] 吴华,王小琼,葛洪魁,等. 超临界 CO<sub>2</sub>对页岩断裂裂缝形态的影响[J]. 石油机械,2025,53(6):130-140.
- [2] 杨振,闫伟,吕伟,等. CO<sub>2</sub>注入管柱多场耦合附加应力计算方法研究[J]. 石油科学通报,2025,10(3):527-539.
- [3] 高紫娟,雷鸣. SPOC 耦合 sCO<sub>2</sub> 循环燃煤发电系统经济性预测[J]. 电力科学与工程,2025,41(6):69-78.
- [4] 黄燕琼,覃金桥,陈智兰,等. 山姜属 3 味中药成分二苯基庚烷对胃寒证大鼠体温及交感神经-肾上腺系统的影响[J]. 甘肃农业大学学报,2025,60(3):1-8.
- [5] 苟东晓,孙佳星,苏宪章,等. VOCs 吸附材料研究进展[J]. 山东化工,2024,53(8):114-116.
- [6] 俞志鹏,张锵,肖照宇,等. 基于 Aspen Adsorption 的船舶 VOCs 吸附储能模块研究[J]. 绿色科技,2024,26(12):220-227.
- [7] 王新辉,李金香,姜磊,等. 基于卫星的城市 VOCs 高值区识别及长时序变化[J]. 中国环境科学,2025,45(1):66-77.
- [8] 纪宇婧,陈好晴,谢龙飞,等. 典型汽车涂装行业 VOCs 排放及其异味特征[J]. 中国环境科学,2025,45(4):1799-1809.

**版权声明：**©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**