全组分木质活性炭球的制备及其乙烯吸附性能研究

赵敏敏¹,刘鑫¹,黄煜琪²,马晓军^{1*},于丽丽¹,孙彬青¹,李冬娜¹ (1.天津科技大学 轻工科学与工程学院,天津 300457;2.浙江大胜达包装股份有限公司,杭州 311215)

摘要:目的 制备全组分木质活性炭球,应用于乙烯吸附,筛选出乙烯吸附效果最好的活性炭球制备工 艺。方法 以木材液化物为原料,探究不同的固化时间对制备的全组分木质活性炭球微观形貌的影响, 利用场发射扫描电子显微镜观察其微观结构,通过氮气吸附-解析等温线计算样品孔径分布及其比表面 积;使用气相色谱仪,结合乙烯吸附标准曲线,分析时间及吸附剂用量对4种活性炭球吸附乙烯性能的 影响。结果 随着固化时间的增加,碳球表面趋于光滑、内部结构越来越致密,石墨化程度逐渐提高,比 表面积和孔容逐渐减小。当固化时间为0.5h时,比表面积高达2073 m²/g,乙烯吸附量高达197.99 mg/g, 约3h达到吸附平衡。结论 全组分木质活性炭球能有效吸附乙烯气体,固化时间太长,活性炭球内部 孔隙减少,不利于吸附乙烯气体。活性炭球孔容越大,乙烯吸附效果越好。 关键词:活性炭球;乙烯气体;木材;多孔结构

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)17-0096-08 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.17.012

Preparation and Ethylene Adsorption Performance of Full-component Wood-based Activated Carbon Spheres

ZHAO Min-min¹, LIU Xin¹, HUANG Yu-qi², MA Xiao-jun^{1*}, YU Li-Li¹, SUN Bin-qing¹, LI Dong-na¹

 College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Zhejiang Great Shengda Packaging Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare full-component wood-based activated carbon spheres (FWACs), apply them to ethylene adsorption and select an activated carbon sphere preparation process with the best ethylene adsorption effect. With liquefied wood as raw materials, the effect of different curing time on the full-component wood-based activated carbon spheres was explored. Its microstructure was observed with a field emission scanning electron microscope, and the pore size distribution and specific surface area of the sample were calculated according to the nitrogen adsorption-desorption isotherm. The effects of time and adsorbent dosage on the ethylene adsorption performance of four kinds of activated carbon spheres were analyzed with a gas chromatograph in combination with ethylene adsorption standard curves. The results indicated that the carbon sphere surface became smooth, the internal structure became dense and the degree of graphitization increased with the increase of curing time; while the specific surface area and pore volume decreased. When the curing time was 0.5 h, the specific surface area was up to 2 073 m²/g, and the adsorption effect of ethylene was 197.99 mg/g. It took 3 hours to reach adsorption equilibrium. All-component wood-based activated carbon spheres are reduced, which is not conducive to the adsorption of ethylene gas. The larger the pore volume of activated carbon spheres, the better the ethylene adsorption effect.

KEY WORDS: activated carbon spheres; ethylene gas; wood; porous structure

乙烯是控制果蔬成熟的关键植物激素,但对采后 果蔬而言,运输和贮藏环境中极低的乙烯浓度就会导 致果蔬变质、腐烂, 缩短其货架期, 降低果蔬的商品 价值^[1-3];因此果蔬保鲜具有重要的现实意义。目前, 乙烯清除剂广泛应用于果蔬保鲜,且效果显著。曹森 等^[4]以红桃为实验原料,探究了乙烯吸附剂、1-甲基 环丙烯、氯化钙对红桃贮藏期间生理品质变化的影 响,最终发现乙烯吸附剂对红桃处理的贮藏效果最 好。物理吸附剂是乙烯清除剂的一种,它具有清除乙 烯速度快、操作方便、安全无害、受温度影响小等优 点。物理吸附剂的工作原理主要是物理吸附,就是利 用吸附剂与乙烯分子之间的范德华力进行吸附,从而 降低果蔬包装中乙烯的浓度。目前,常用的物理吸附 剂主要包括活性炭^[5-7]、沸石^[8-9]、有机金属框架^[1,10]、 分子筛[11-12]、黏土矿物等。活性炭具有可调的多孔结 构,比表面积大,吸附剂与吸附质的接触面积大,具 有更强的吸附能力;另外活性炭成本低且具有较高的 稳定性,是一种理想的吸附剂候选材料。

随着对绿色化学的需求不断增加,这里将选用 价格低廉、绿色环保的生物质原料制备活性炭球。 目前,生物质原材料多种多样,例如木材边角料、 农作物秸秆、坚果壳、果蔬残渣等。Gao等^[5]以竹笋 壳为原料,采用热解自活化法制备了活性炭,没有 使用任何外部活化剂,不但绿色环保,而且降低了 活性炭的生产成本。同样地,Chen等^[6]使用布迪椰 子果实残渣制备活性炭,用于吸附水生态环境中的 残留药物,既实现了废物再利用又保护了环境。对 木材的利用,大多数需经过进一步加工分离出单一 成分(如:纤维素、木质素)使用,上述方式操作 复杂,且对原料利用不完全。

本文选用杉木的边角料作为原料,通过生物质液 化技术将固体木材全部转化为易于利用的木材液化 物,缓解能源危机及环境污染问题的同时实现了木材 资源的高值化利用。以木材液化物为原料,经过乳液 聚合、固化、碳化、活化制备全组分木质活性炭球 (Full-component Wood-based Activated Carbon Spheres, FWACs),探究固化时间对炭球微观形貌及乙烯吸附 效果的影响,以期为果蔬包装中乙烯清除剂提供新的 选择。

1 实验

1.1 材料和试剂

主要材料: 杉木木粉(0.2 mm<d_p<0.8 mm), 购自天津当地木材加工厂; 苯酚、磷酸,分析纯, 购自天津市江天化工技术股份有限公司; 六次甲 基四胺,分析纯,购自天津大学科威公司; 无水 乙醇、甲醛、盐酸,分析纯,购自天津市风船化 学试剂科技有限公司;聚乙烯醇,分析纯,购自 北京益利精细化学品有限公司;氮气(纯度为 99.999%)、乙烯(200 mL/L),购自天津百思达气 体有限公司。

主要仪器: FEI Apreo 型场发射扫描电子显微镜, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D/max-2500 型 X 射线衍射,日本理学公司; ESCALAB 250 XI型 X 射 线光电子能谱,美国 Thermo Fisher Scientific 公司; ASAP-2020 型自动吸附装置,美国 Micromeritics Instrument 公司。

1.2 方法

1.2.1 材料制备

1.2.1.1 全组分木质微球的制备

首先,将杉木木粉、苯酚、磷酸按一定比例加 入 500 mL 的三口烧瓶中,在 160 ℃条件下油浴加热 2 h 得到木材液化物。取 10 g 木材液化物、1.5 g 六 次甲基四胺(Hexamethylamine, HMTA)和 7.7 g 无 水乙醇于室温下混合,搅拌 1 h 得到均质溶液。然后, 将所得混合溶液滴加至 65 ℃的聚乙烯醇水溶液中, 在 130 ℃下搅拌 1.5 h。冷却至室温后,用去离子水 将产物反复洗涤、过滤,然后置于真空干燥箱(温 度为 50 ℃、真空度为 0.1 MPa)干燥 12 h。最后, 浸泡在体积分数为 18.95%的盐酸和甲醛混合溶液 中分别固化 0.5、1.5、2、3 h,制得 4 种不同固化 时 间 下 的 全 组 分 木 质 微 球 (Full-component Wood-based Microspheres, FWMs)。

1.2.1.2 全组分木质活性炭球的制备

将 FWMs 置于管式炉中,在氮气气氛(流速为 100 mL/min)下以5 ℃/min 的速率升温至 800 ℃热 解 1 h。自然冷却后,将热解后的木质微球与研磨至 粉末状的氢氧化钾固体以 1:3 的质量比混合均匀后 置于管式炉内,在 N₂气氛下(N₂流量为 100 mL/min) 以 3 ℃/min 的速率升温至 350 ℃进行 20 min 预活 化,再以 5 ℃/min 的速率升温至 800 ℃活化 1 h。 冷却至室温后,将产物用盐酸和去离子水反复洗涤 至中性,过滤、干燥后即得全组分木质基活性炭球 (Full-component Wood-based Activated Carbon Spheres, FWACs),根据固化时间的不同,将其命 名为 FWACs-T_x,其中 x 取 0.5、1.5、2、3,分别 表示固化时间为 0.5、1.5、2、3 h。

1.2.2 FWACs 的表征

采用 FEI Apreo 型场发射扫描电子显微镜(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)于2kV的电压下观察 样品的形貌;采用 D/max-2500型X射线衍射(日本 理学公司)对样品的晶体结构进行表征;采用 ESCALAB 250 XI型X射线光电子能谱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)确定样品的化学组成;采用 ASAP-2020 型自动吸附装置(美国 Micromeritics Instrument 公司)将样品于 300 ℃下脱气 6 h,并在液氮 (77 K)下进行吸附,得到氮气吸附-解吸等温线,并 通过 t-plot 计算得到样品的孔径分布及其比表面积。

1.2.3 乙烯浓度标准曲线绘制

以氮气作稀释气体将乙烯标样质量浓度由 200 mg/L 分别稀释至 160、120、80 和 40 mg/L。采用 GCMS-QP2010 型气相色谱仪测定各个浓度下的峰面积,每个浓度测试 4 次后取其平均值,得到乙烯浓度 标准曲线。

1.2.4 乙烯吸附量的计算

称取一定质量的 FWACs (120 ℃下干燥 12 h) 置于无纺布包装袋内, 经热压机封口后形成小包装吸 附剂。向顶空瓶内通入 250 mL 一定浓度的乙烯气体, 并立即放入吸附剂。间隔一定时间抽取 1 mL 气体, 利用气相色谱仪测定此时乙烯浓度对应的峰面积, 通 过乙烯浓度标准曲线得出此时乙烯浓度, 再通过式 (1) 计算得到此时 FWACs 乙烯吸附量。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

式中: Q_t 为 t 时刻全组分木质活性炭球对乙烯的 吸附量, mg/g; C_0 为初始吸附浓度, mg/L; C_t 为 t时刻的乙烯吸附浓度, mg/L; m 为全组分木质活性炭 球的质量, g; V为乙烯气体的体积, L。

2 结果与分析

2.1 微观形貌与晶体结构分析

为分析活性炭球微观结构对吸附乙烯的影响,这 里对比分析了固化时间分别为 3、0.5 h 时的扫描电镜 图。如图1所示,当固化时间为3h时(图la),活 性炭球表面相对光滑,结构较为致密,炭球上孔隙 较少;固化时间缩减为 0.5 h 时(图 1b),活性炭球 表面出现大小不一的凸起, 微观结构稀疏, 形成了 垂直于炭球表面的海绵孔。这表明固化时间过长, 会导致炭球内部结构过于致密,不利于活化过程中 孔隙的形成。为进一步分析造成这一结果的原因, 对炭球的晶体结构进行了分析,如图 1c 所示。由该 XRD 图谱可知, FWACs 在 2θ =43°附近出现弥散的 (100)衍射峰,且其峰形较宽,这是由于微晶结构 的尺寸较小所致,说明氢氧化钾活化处理后的主要 产物为无定形碳。随着固化时间的增加,(100)衍 射峰的峰位向高角度移动,且衍射峰宽度变窄,强 度也相应增强,表明微晶结构随固化时间的改变而 改变。固化时间的增加, 使得 FWACs 的结构趋于有 序化,石墨微晶含量提高^[13-15],在相同的活化时间 下,有序化程度越高其成孔越困难,这与电镜图微 观形貌的分析结果一致。

2.2 孔隙及比表面积分析

对于活性炭球,良好的孔隙结构和大的比表面积 有利于提高其对乙烯的吸附性能。为了更好地了解 FWACs 的多孔结构,如图 2 所示,进行了 N₂吸附解 析和孔径分布分析。由图 2a 可知,在相对压力 *p*/*p*₀ 为 0~0.1 时,N₂吸附量迅速上升,吸附曲线偏*y*轴, 表明 FWACs 与氮气有较强的作用力,材料中存在较 多的微孔;达到一定压力后吸附趋于平缓,并达到饱 和值。根据 IUPAC 方法分类,这属于典型的I型等温 线^[16-17]。与 FWACs-T_{0.5}和 FWACs-T_{1.5}有所不同的是, 在较高压力下 FWACs-T₂和 FWACs-T₃的吸附曲线出 现拖尾上扬现象,这是因为吸附过程中存在多层吸附 和毛细冷凝现象,表明 FWACs-T₂和 FWACs-T₃中存



图 1 FWACs 的扫描电镜图及 XRD 图谱 Fig.1 SEM images and XRD pattern of FWACs

在少量的介孔或者大孔^[18],而固化时间较短的 FWACs-T_{0.5}和 FWACs-T_{1.5}主要以微孔为主,几乎不 存在大孔。结合 FWACs 的孔径分布(图 2c—f),可 以得出相同的结论,即 FWACs 主要以微孔为主,存 在少量的介孔;其中 FWACs-T_{0.5}的孔径较小,主要 分布在 0.6~2.8 nm,以微孔为主,存在部分介孔, 这种孔隙结构有利于乙烯气体的吸附。

表 1 给出了由氮气吸附法测得 FWACs 的比表面积、总孔容、微孔孔容等。由表 1 可知,固化时间由 0.5 h 增加至 3 h 时, FWACs 的比表面积和总孔容均呈现 下降的趋势,比表面积由 2 073 m²/g 减小至 1 299 m²/g,总孔容由 0.951 6 cm³/g 下降至 0.692 5 cm³/g。由此可 知最佳固化时间为 0.5 h。另外,由图 2b 可知,微孔

率随固化时间的延长先增加后降低,这是因为在一定的固化时间内,虽然炭球逐渐密实,氢氧化钾活化过程中产生的总孔容减少,但孔隙还是以微孔为主,所以在2h以内,微孔率逐渐提高。但当固化时间继续增加,FWACs内部交联更紧密,导致其碳化过程中石墨化程度更高,含碳量更高,KOH的作用更充分,产生的气体更多,形成了更多的介孔,导致微孔率下降,介孔率上升。如表 1 所示,FWACs-T₃的介孔孔容增大,相应的介孔率增大。其中 FWACs 的成孔原理^[16]如下,孔隙的生成是由气体释放产生:

 $\begin{array}{ccc} \text{KOH+2C} &\longrightarrow & 2\text{K+3H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 \\ \text{KOH+C} &\longrightarrow & 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \end{array}$



Fig.2 BET data analysis

表 1	FWACs 的比表	面积、孔容等	参数
Tab.1 Specific surfa	ace area and por	re volume para	meters of FWACs

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{ m mic}/(m m^2 \cdot m g^{-1})$	$V_{\rm tot}/({\rm cm}^3\cdot{\rm g}^{-1})$	$V_{\rm mic}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$	$V_{\rm mes}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$	$R_{\rm mic}$ /%
FWACs-T _{0.5}	2 073	1 902	0.951 6	0.827 7	0.104 7	86.98
FWACs-T _{1.5}	1 499	1 402	0.786 3	0.710 5	0.071 2	90.36
FWACs-T ₂	1 446	1 356	0.710 4	0.660 7	0.060 2	93.00
FWACs-T ₃	1 299	1 207	0.692 5	0.613 2	0.073 8	88.55

注: SBET 为比表面积; Smic 为微孔面积; Vtot 为总孔容; Vmic 为微孔孔容; Vmes 为介孔孔容; Rmic 为微孔比率。

2.3 XPS 分析

FWACs 的 XPS 全谱扫描图显示, 50~800 eV 的 结合能范围内含有 C 1s、O 1s、N 1s 等谱峰,表明存

在 C、N、O、P 等 4 种元素。由图 3a 插图中各元素 所占百分比可知,随着固化时间的延长,FWACs 的 C 元素含量逐渐增加,而 O 元素含量相应下降。这是 因为固化时间的增加使 FWACs 内部交联程度提高,





网状固化层更加致密,经炭化活化后,石墨化程度大 大提高,C元素含量得以提高。为了研究 FWACs 表 面官能团的变化,分别对 C、O 2 种元素进行了分峰 拟合。在C 1s高分辨率图谱(图 3b)中,所有样品 均呈现3个独立的峰,且表现为不对称的形态,向高 结合能位置呈拖尾状并不断增宽,说明其表面存在着 不同类型的含氧官能团。C 1s的结合能在 284.8、 285.49和 289.3 eV时分别对应石墨结构形式的 C—C、 与氧原子以单键形式连接的 C—OH 以及与氧原子以 双键形式连接的 C=OOH。由图 3c 柱状图中可发现, 随着固化时间的增加,C—C 官能团的含量逐渐增加, 而 C—OH 的含量随之减少,这是因为固化时间的增加 对提高 FWACs 的石墨化程度具有较大的促进作用。

图 3d 所示的 O 1s 精细谱图评估了氧元素的结合 能状态。结果表明,4 个样品在结合能为 531 eV 和 533.2 eV 处均有 2 个不同的峰,对应的官能团分别为 羧基和羟基。由图 3e 可看出,固化处理时间的提高 使得羟基的含量明显下降,这与 C 1s 的分峰拟合一 致,这是因为酚羟基在固化过程中发生了交联反应, 从而导致羟基的含量相对下降。

2.4 吸附乙烯性能分析

为探究 FWACs 吸附剂的乙烯吸附性能,取一定 质量的 FWACs 置于无纺布包装袋内,经热压封口机 封口后形成小包装吸附剂;置于充满乙烯气体的顶空 瓶内(如图 4 插图),分析不同固化时间以及不同质 量的样品对乙烯吸附效果的影响。

实验步骤如下: 首先称取 0.5 g 经 120 ℃干燥 12 h 且不同固化时间下的 FWACs 样品置于无纺布袋中, 然后放入盛有 250 mL 一定浓度乙烯气体的顶空瓶 中,每隔 0.5 h 抽取 1 mL 乙烯气体,利用气相色谱仪 进行峰面积的测定,根据标准曲线计算此刻乙烯气体 的浓度,再根据式(1)计算得到乙烯的吸附量。首 先,探究了吸附时间对 FWACs 吸附性能的影响,如 图 4a 所示,所有样品对乙烯的吸附均呈现先迅速增 加后趋于平缓的趋势,一般在 2~3 h 基本达到吸附饱 和;此时继续吸附,曲线出现略微下降的现象,这是 因为物理吸附过程中由于吸附剂与吸附质之间的作用 力有限,会出现解吸现象;但是这种解吸现象在该实验 中并不太明显。不同固化时间的 FWACs 样品,对乙烯 的吸附量有较大的差异。总的来说,随着固化时间的增 加, FWACs 对乙烯的最大吸附量逐渐减小, 由 FWACs-T_{0.5}的197.99 mg/g降至FWACs-T₃的84.1 mg/g。 固化时间越长,样品达到吸附饱和的时间越早, FWACs-T_{0.5}和 FWACs-T_{1.5}达到饱和的时间在 3 h 左 右,而 FWACs-T₂和 FWACs-T₃在 2.5 h 甚至更早就达 到了吸附饱和值。由此可以得到,当固化时间为 0.5 h 时,FWACs 对乙烯的吸附效果最好。结合前面的分 析,证实微孔含量越多、比表面积越大,越有利于吸

附。表2整理了不同文献中制备的活性炭以及部分商 用活性炭比表面积的数值,通过对比可以发现,本实 验制备的活性炭球拥有较大的比表面积,有利于将其 应用于吸附领域。

此外, 探究了 FWACs 的用量对该炭球乙烯吸附 性能的影响,分别称取了不同质量(0.1、0.2、0.5g) 的 FWACs-T_{0.5}, 于 120 ℃下干燥 12 h 后置于无纺布 袋中,其余操作步骤同上,吸附结果如图 4b 所示。



图 4 FWACs 的乙烯吸附性能测试 Fig.4 Ethylene adsorption properties test of FWACs

表 2 不同活性炭比表面积大小对比 Tab.2 Comparison of specific surface area of different activated carbons

Samples	$\frac{S_{\text{BET}}}{(\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{g}^{-1})}$	$V_{\rm mic}/$ (cm ³ ·g ⁻¹)	References
AC-1000-4	1 855	0.312	[5]
Activated Carbon	820	—	[6]
CSC-887	1 370	0.608	[7]
ACS4	1 806	0.78	[19]
AC-N	2 293.2	0.90	[20]
AC	1 274.5	0.278 3	[21]
FWACs-T _{0.5}	2 073	0.827 7	本文

不同质量的 FWACs-T_{0.5} 对乙烯的吸附量均随着时间 的增加而逐渐增加,但随着吸附剂用量的增加,达 到吸附平衡时的最大乙烯吸附量显著增加。当吸附 剂用量为 0.5 g 时,最大吸附量为 197.99 mg/g。这是 因为随着 FWACs-T_{0.5} 用量的增加,其与乙烯气体的 接触面积增加,吸附位点增加,所以乙烯吸附量得 到显著提高。但并不是吸附剂用量越多越好,吸附 剂用量过多时,其吸附效率会下降,造成吸附剂的 浪费。

3 结语

以杉木木粉为原料,通过液化技术和乳液聚合法 结合炭化、活化等工艺制备 FWACs。经系列表征分 析发现,FWACs 具有微孔、介孔孔隙结构,孔径主 要分布在 0.6~2.8 nm。固化时间对炭球的微观结构具 有显著影响,本实验最佳固化时间为 0.5 h,该固化 时间下的 FWACs 表面疏松、孔隙发达,其比表面积 为 2 073 m²/g,表现出最佳的乙烯吸附效果,乙烯吸 附量高达 197.99 mg/g。将活性炭球应用于果蔬包装, 除探究其单一的乙烯吸附效果外,还应考察其循环使 用能力,这也将成为未来研究的重点。

参考文献:

- LI S, HU X, CHEN S, et al. Synthesis of γ-Cyclodextrin Metal-Organic Framework as Ethylene Absorber for Improving Postharvest Quality of Kiwi Fruit[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 136: 108294.
- [2] ZHANG Jun-hua, CHENG Dong, WANG Bao-bin, et al. Ethylene Control Technologies in Extending Postharvest Shelf Life of Climacteric Fruit[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(34): 7308-7319.
- [3] 隋思瑶, 王毓宁, 马佳佳, 等. 活性包装技术在果蔬
 保鲜上的应用研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(9):
 1-6.

SUI Si-yao, WANG Yu-ning, MA Jia-jia, et al. Research Advances of Application of Active Packaging Technology in Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 1-6.

- [4] 曹森,张鹏,李江阔,等.不同保鲜剂对红桃贮藏品 质的影响[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 14-19.
 CAO Sen, ZHANG Peng, LI Jiang-kuo, et al. Effect of Different Preservatives on the Storage Quality of Red Peach[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(17): 14-19.
- [5] GAO Q, FENG Z, HE Y, et al. Pyrolysis

Self-Activation: An Environmentally Friendly Method to Transform Biowaste into Activated Carbon for Arsenic Removal[J]. Bioresource Technology, 2023, 368: 128353.

- [6] CHEN Y A, SROUR Z, ALI J, et al. Adsorption of Paracetamol and Ketoprofenon Activated Charcoal Prepared from the Residue of the Fruit of Butiacapitate: Experiments and Theoretical Interpretations[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 139943.
- [7] LI Da-wei, WANG Yu, ZHANG Xiao-xiao, et al. Effects of Compacting Activated Carbons on Their Volumetric CO₂ Adsorption Performance[J]. Fuel, 2019, 262(41): 116540.
- [8] TZENG J H, WENG C H, HUANG J W, et al. Application of Palladium-Modified Zeolite for Prolonging Post-Harvest Shelf Life of Banana[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(7): 3467-3474.
- [9] SUE-AOK N, SRITHANRATANA T, RANGSRIWATANANON K, et al. Study of Ethylene Adsorption on Zeolite NaY Modified with Group I Metal Ions[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(12): 3997-4002.
- [10] CHOPRA S, DHUMAL S, ABELI P, et al. Metal-Organic Frameworks Have Utility in Adsorption and Release of Ethylene and 1-Methylcyclopropene in Fresh Produce Packaging[J]. Postharvest Biology and Technology, 2017, 130(1): 48-55.
- [11] CHEN F, HUANG X, YANG L, et al. Boosting Xenon Adsorption with Record Capacity in Microporous Carbon Molecular Sieves[J]. Science China Chemistry, 2022, 66: 601-610.
- [12] XU R, XU X, WANG Y, et al. MOF-Derived Nanocomposites Functionalized Carbon Molecular Sieve Membrane for Enhanced Ethylene/Ethane Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 661: 120890.
- [13] ZHAI Zuo-zhao, REN Bin, XU Yue-long, et al. Nitrogen Self-Doped Carbon Aerogels from Chitin for Supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2021, 481: 228976.
- [14] ZHU L, WANG Y, WANG Y, et al. An Environmentally Friendly Carbon Aerogels Derived from Waste Pomelo Peels for the Removal of Organic Pollutants/Oils[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 241: 285-292.

- [15] 武明月. 木质中空纤维吸附功能包装材料的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
 WU Ming-yue. Study on Packaging Material with Adsorption Function of Wood Hollow Fiber[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2016.
- [16] ZHOU Jie, BAO Li, WU Sheng-ji, et al. Chitin Based Heteroatom-Doped Porous Carbon as Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173: 321-329.
- [17] XIA H, WU J, SRINIVASAKANNAN C, et al. Effect of Activating Agent on the Preparation of Bamboo-Based High Surface Area Activated Carbon by Microwave Heating[J]. High Temperature Materials and Processes, 2016, 35(6): 535-541.
- [18] QI Ling-ling, TANG Xu, WANG Zhao-feng, et al. Pore Characterization of Different Types of Coal from Coal and Gas Outburst Disaster Sites Using Low Temperature Nitrogen Adsorption Approach[J]. International Journal

of Mining Science and Technology, 2017, 27(2): 371-377.

- [19] 宋雯,张金凤,孙梦娟,等. 烷基酚醛树脂基球形活 性炭的制备及其零价汞吸附性能[J]. 山西化工, 2018, 38(2): 1-3.
 SONG Wen, ZHANG Jin-feng, SUN Meng-juan, et al. Preparation of Alkyl Phenolic Resin Based Spherical Activated Carbon and Its Adsorption Ability of Hg₀[J]. Shanxi Chemical Industry, 2018, 38(2): 1-3.
- [20] SU Chang-qing, GUO Yang, CHEN Hong-yu, et al. VOCs Adsorption of Resin-Based Activated Carbon and Bamboo Char: Porous Characterization and Nitrogen-Doped Effect[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601: 124983.
- [21] YE Peng-cheng, FANG Zhao-hua, SU Bao-gen, et al. Adsorption of Propylene and Ethylene on 15 Activated Carbons[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(12): 5669-5672.

责任编辑:曾钰婵