

综述

应用于烟气中 CO₂ 捕集的固体吸附材料研究进展

慕佳琪¹, 方震华¹, 朱弘宝¹, 谢冬雷², 刘晓华^{1*}

(1. 大连理工大学 能源与动力学院 海洋能源与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中国联合工程有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘要: 固体吸附法捕集二氧化碳技术具有吸附-脱附性能优良、设备轻便灵活、环保和低成本的优势, 被认为是实现电厂烟气中碳捕集最具前景的技术之一。国内外学者对于可应用于电厂烟气中二氧化碳捕集的固体吸附材料开展了大量的研究并取得一定进展。该文综述了近些年沸石分子筛、金属有机框架材料(MOFs)、活性炭(ACs)等物理吸附材料, 以及化学吸附材料和复合型固体吸附材料的研究现状; 归纳并分析了各类吸附材料的应用优势和在工程应用中存在的问题; 总结了各类材料吸附性能的主要影响因素和吸附机理等。最后, 展望了固体吸附材料的发展方向。

关键词: 烟气; 二氧化碳; 多孔材料; 改性; 吸附性能

中图分类号: TK09; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-1857-10



Research progress on solid adsorption materials for CO₂ capture in flue gas

MU Jiaqi¹, FANG Zhenhua¹, ZHU Hongbao¹, XIE Donglei², LIU Xiaohua^{1*}

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. China United Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310000, Zhejiang, China)

Abstract: Solid adsorption technology for capturing carbon dioxide is one of the most promising technologies for carbon dioxide capture in the flue gas of power plants due to the advantages of excellent adsorption and desorption performance, portable and flexible equipment, environmental protection, and low cost. Therefore, a lot of research has been conducted home and abroad with progress achieved. In this review, the recent research status of physical adsorption materials such as zeolite molecular sieve, metal organic framework (MOFs) and activated carbon (ACs), as well as chemical adsorption materials and composite solid adsorption materials in recent years was introduced, while the advantages and existing problems of various adsorption materials in engineering application were summarized and analyzed. Furthermore, the main influencing factors on the adsorption properties of various materials as well as adsorption mechanism were discussed. Finally, the future development direction of solid adsorption materials was prospected.

Key words: flue gas; carbon dioxide; porous materials; modification; adsorption performance

据 BP 能源统计^[1], 2021 年, 中国全年二氧化碳排放量约 105.2 亿 t, 其中电力和热力行业的碳排放量约占 40% 以上, 是碳排放主要来源之一。二氧化碳是导致气候变暖的重要“元凶”, 其大量排放将对生态系统造成严重的威胁。在“碳中和、碳达峰”大背景下, 传统电厂作为排碳“大户”, 减碳任务迫在眉睫。据国际能源机构和经济合作与发展组织

(OECD) 预测, 二氧化碳捕集和储存 (CCS) 技术可以解决大约 14% 的潜在二氧化碳排放问题^[2]。因此, CCS 技术被认为是当前和未来工业领域中大规模减少二氧化碳排放、延缓全球变暖步伐的最佳解决方案。在该技术中, 碳捕集环节的成本占据该技术的 70%~80%^[3], 因而, 优化碳捕集环节对于推广 CCS 技术的应用至关重要。

收稿日期: 2022-12-21; 定用日期: 2023-03-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221166

作者简介: 慕佳琪 (1998—), 女, 硕士生。联系人: 刘晓华 (1970—), 女, 教授, E-mail: lxh723@dlut.edu.cn。

二氧化碳捕集技术按捕集阶段分为燃烧前捕集技术、富氧燃烧技术和燃烧后捕集技术。燃烧前捕集技术主要是指在化石燃料燃烧之前，通过高温反应将燃料进行汽化和催化重整，得到 CO₂ 和 H₂ 的混合气，从混合气中分离二氧化碳的技术^[2]。富氧燃烧技术是指用高纯氧取代空气作为助燃气体进行燃烧，捕集燃烧后烟气中二氧化碳的技术。燃烧后捕集技术主要是从发电厂等工业排放的烟气中直接捕集二氧化碳。在碳捕集之前，需要预先对烟气中硫化物和氮氧化物等杂质进行处理，避免影响捕集效

果。中国电厂大部分是传统式燃煤电厂，综合考虑表 1 中 3 种碳捕集技术应用场景及优劣势，中国电厂更适合采用燃烧后捕集技术。该技术较成熟，可直接在电厂中进行大规模安装使用。目前，国内正在运行的大型碳捕集示范工程主要采用燃烧后捕集技术，燃烧前捕集技术和富氧燃烧技术仍处于技术探索阶段。

燃烧后 CO₂ 捕集技术主要包括溶液吸收法（物理吸收法和化学吸收法）、膜分离法和固体吸附法（物理吸附法和化学吸附法），主要技术指标对比如表 2 所示。

表 1 3 种碳捕集技术应用场景及优劣势对比^[2,4]

Table 1 Application scenarios and advantages and disadvantages of three capture technologies^[2,4]

捕集技术名称	应用场景	优势	劣势
燃烧前捕集技术	整体煤气化联合循环发电系统（IGCC）（燃料汽化、重整后的混合气中分离二氧化碳）	混合气体中二氧化碳的浓度和压力较高，更易于分离	投资费用大；设备要求高
富氧燃烧技术	采用富氧技术燃烧后的烟气	烟气中氮氧化物等杂质气体少，二氧化碳浓度高，更容易分离出二氧化碳	经济性差；技术不成熟，处于小规模示范阶段
燃烧后捕集技术	工业生产直接排放的烟气（有时需要对烟气进行脱硫脱硝等预处理操作）	技术较成熟，可进行传统电厂的大规模安装使用；对排放源适用性强	烟气中二氧化碳浓度和压力偏低，增加捕集系统的规模和捕集难度

表 2 燃烧后二氧化碳捕集技术常用方法对比

Table 2 Comparison of common methods for carbon dioxide capture after combustion

捕集方法	气源中 CO ₂ 体积分数/%	再生能耗	成本/(元/t CO ₂)	毒性	回收后 CO ₂ 体积分数/%	参考文献
溶液吸收法	化学吸收法	较高	较高	无	较低	[5-7]
	物理吸收法	3~20	3~6 MJ/kg	300~400	有	>95
膜分离法	>20	0.5~6 MJ/kg	较高	无	70~95	[9]
固体吸附法	化学吸附法	>40	40~200 kJ/mol	较低	>85	[7-8,10]
	物理吸附法	<20	8~25 kJ/mol	无		[10-11]

气源中不同体积分数的二氧化碳对应不同的适用场景，碳捕集方法的选择需要综合考虑碳捕集过程的再生能耗、毒性、回收后二氧化碳的纯度和成本等因素，恰当的碳捕集方法对捕集效果的发挥尤为关键^[12]。电厂中经过脱硫脱硝处理后的烟气成分主要包括氮气、二氧化碳和水蒸气。通常，上述混合气体处于低温（<373 K）、常压条件下^[13]，较低体积分数（<15%）的二氧化碳将增加烟气中碳捕集的难度。结合表 2 来看，溶液吸收法中的化学吸收法、膜分离法和固体吸附法均可实现电厂烟气条件下的二氧化碳捕集，但相较于化学吸收法和膜分离法，固体吸附法具有节能环保、设备轻便灵活的优势^[5]。因而，固体吸附法被认为是电厂烟气碳捕集技术中最有前景的方法之一。固体吸附法实现电厂烟气中碳捕集技术示意图如图 1 所示。

本文介绍了沸石分子筛、金属有机框架材料（MOFs）和活性炭（ACs）等固体吸附材料的研究现状；归纳并分析了各类吸附材料的应用优势和在

工程应用中存在的问题；总结了各类材料吸附性能的主要影响因素和吸附机理等。最后，展望了固体吸附材料的发展方向，指出未来的固体吸附材料应向环保、低成本和高吸附性能的方向发展。

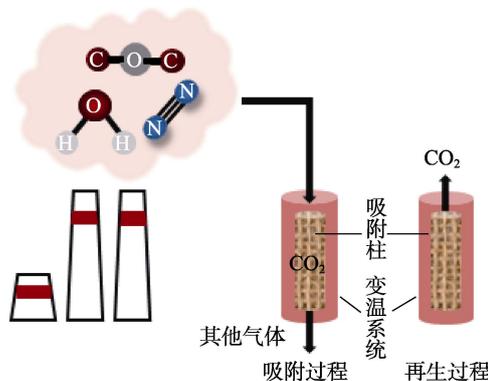


图 1 电厂烟气中固体吸附法捕集二氧化碳技术示意图
Fig. 1 Schematic diagram of carbon dioxide capture technology by solid adsorption in flue gas of power plants

1 固体吸附材料

固体吸附材料按照发挥吸附作用的原理不同, 可分为物理吸附材料和化学吸附材料。综合评价吸附材料的二氧化碳吸附性能的指标有吸附容量、吸附速率、CO₂ 分离选择性 (CO₂ 选择性吸附能力) 耐水性、再生性以及能耗。物理吸附材料主要依靠范德华力进行吸附, 化学吸附材料则主要依靠吸附材料与二氧化碳之间形成稳定的化学键来实现对二氧化碳的吸附。相较于物理吸附材料的吸附热 (8~25 kJ/mol), 化学吸附材料的吸附热 (40~200 kJ/mol) 较大, 能耗较高。在吸附速率和再生性方面, 物理吸附材料的性能均优于化学吸附材料, 但化学吸附材料的 CO₂ 分离选择性高于物理吸附材料^[11]。在吸附容量和耐水性方面, 物理吸附和化学吸附材料的表现良莠不齐, 文献中未给出明确的对比结果。

在气体吸附领域, 常用的物理吸附材料有沸石分子筛、MOFs 和 ACs 等, 化学吸附材料有金属氧化物等^[14]。本章化学吸附材料以金属氧化物为代表进行介绍。

1.1 物理吸附材料

1.1.1 沸石分子筛

沸石分子筛主要成分为结晶硅铝酸盐, 它们具有 0.5~1.2 nm 的均匀孔径, 内部具有用于捕获气体分子的互连通道和笼网。其凭借比表面积大、孔径可调且含有大量微孔的结构特点被应用于气体吸附的固体材料研究^[15-16]。沸石分子筛主要通过位阻作用和静电吸附作用实现对二氧化碳的选择性吸附^[17]。根据硅铝比和晶体类型的不同, 沸石分子筛分为 A、X、Y 型等, A 型沸石分子筛具有正立方体晶格结构, X、Y 型沸石分子筛均为六方晶系, 它们的结构示意图如图 2 所示。

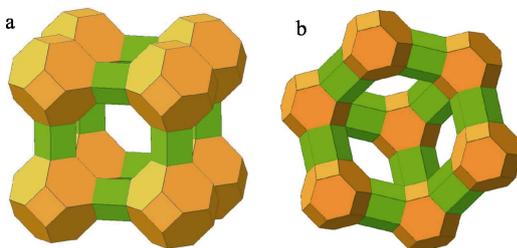


图 2 沸石分子筛 A 型 (a) 和 X、Y 型 (b) 结构示意图
Fig. 2 Structural diagram of zeolite molecular sieve type A (a), X and Y (b)

低压条件下, 沸石分子筛的吸附容量较低; 水蒸气存在条件下, 其耐水性较差; 再生过程中能耗较高^[2,8], 以上问题制约了沸石分子筛在电厂烟气中的应用。为优化沸石分子筛的吸附性能, 研究人员对其进行功能化处理, 主要方法有阳离子交换和负

载有机胺等^[18]。

1.1.2 活性炭 (ACs)

活性炭通常是由含碳量较高的碳前驱体材料通过高温炭化和活化两个阶段得到的孔隙结构发达、比表面积较大且物理化学性质稳定的多孔炭材料。它的吸附机理主要依靠丰富孔隙结构内部的范德华力作用。

ACs 具有以下几个优点: 再生能力和耐化学性强、耐水性和热稳定性好、易于制备和调控结构、成本和再生所需的能耗较低^[2]。部分活性炭制备过程对炭化温度要求过高, 导致制备过程能耗偏大^[19]。来源广泛的生物质材料作为活性炭的前驱体材料, 不仅能够降低吸附材料制备的能耗和成本, 还可以很好地实现废物资源化, 符合碳捕集技术对于更加经济和环保的吸附材料的需求。生物质活性炭 (BACs) 凭借来源广、成本低和天然疏水性等特点引起了广大科研工作者的研究兴趣。

1.1.3 金属-有机框架材料 (MOFs)

MOFs 是一类通过强配位键由有机配体与金属离子或金属簇自组装而形成的一种新型多孔材料, 其合成步骤示意图如图 3 所示。MOFs 最大特点是结构可调控、易修饰, 具有超大的比表面积、超高的孔隙率以及有序的孔道结构^[20-21]。MOFs 对气体的吸附主要靠两点, 自身丰富的微孔结构产生的吸附势作用和二氧化碳与 MOFs 表面通过特殊化学键形成的静电作用。MOFs 具有多种结构, 如 MIL-系列、CID-系列、Amino-MIL 系列、ZIF-系列、M-MOF-系列、Bio-MOF-系列和 CAU-系列等^[22]。其中, M-MOF-74 (M 为 Mg、Zn、Co、Ni 等) 凭借不饱和的金属位点易被修饰的特点而被广泛研究。

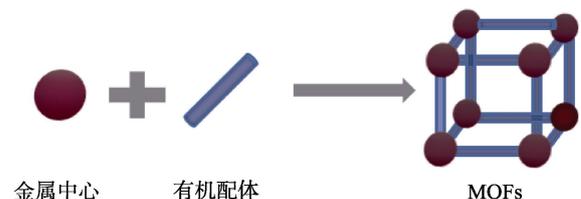


图 3 MOFs 材料合成步骤示意图
Fig. 3 Schematic diagram of MOFs material synthesis steps

表 4 列出了沸石分子筛、ACs 和 MOFs 的吸附容量对比。可以看出, MOFs 作为固体吸附领域新兴的吸附材料, 在高压条件下的吸附性能优于沸石分子筛和活性炭等材料, 但其在低压条件下的吸附表现一般。除此之外, 合成工艺复杂, 成本高以及对水蒸气较为敏感的劣势导致其应用受到一定的限制^[23]。为拓宽 MOFs 的应用范围, 提升其在低压条件下的吸附性能, 常采用引入特殊金属离子和胺基功能化两种途径对其改性。

表 4 未改性吸附材料吸附容量对比

Table 4 Comparison of adsorption capacity of unmodified adsorption materials

材料种类	吸附条件	吸附容量/ (mmol/g)	参考 文献
13X 沸石	40 °C, 0.1 MPa	4.14	[24]
NaY 沸石分子筛	50 °C, 0.1 MPa	2.74	[25]
BAC-1	25 °C, 0.1 MPa	4.8	[26]
BAC-2	25 °C, 0.1 MPa	4.5	[24]
MOF-5	55 °C, 5 MPa	14.5	[27]
Mg-MOF-74	45 °C, 0.1 MPa	7.5	[28]

注: BAC-1 为以木屑为碳源制备的生物活性炭; BAC-2 为以竹子为碳源制备的生物活性炭。

1.2 化学吸附材料

金属氧化物类吸附材料主要包括碱金属氧化物和碱土金属氧化物, 这类材料主要以化学吸附为主。通常金属离子的电荷与离子半径比越小, 金属离子越易电离, 二氧化碳分子更容易被吸附在金属氧化物的强碱性位点上。这类金属氧化物易与二氧化碳结合并形成碳酸盐, 它们通常在高温 (>473 K) 条件下具有较高的吸附容量和良好的二氧化碳选择性吸附能力。通过加热释放二氧化碳以实现吸附材料的再生^[29], 再生过程如图 4 所示。

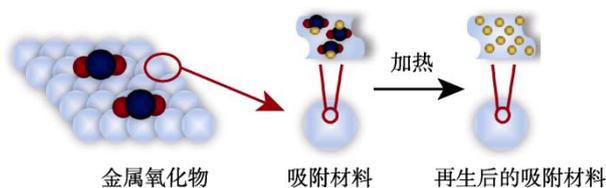


图 4 金属氧化物吸附/再生过程示意图

Fig. 4 Structural diagram of metal oxide adsorption and regeneration process

金属氧化物的原料来源广泛, 制备工艺简单且成型产物机械强度高。但是部分金属氧化物 (如 CaO) 在高温 (>473 K) 下会产生表面烧结的现象, 堵塞孔隙^[23], 从而降低了其对二氧化碳的吸附能力。此外, 再生过程的高能耗和高成本也是制约金属氧化物推广使用的原因^[2]。

1.3 复合型吸附材料

电厂中理想的固体吸附材料应当具有较高的吸附容量和吸附速率, 较强的选择性吸附能力、耐水性和再生能力以及低能耗和低成本的优势。现有技术条件下, 理想吸附材料并不存在。在近些年的研究中, 尽管某种吸附材料在吸附容量或者选择性吸附能力等方面表现优异, 但是没有一种材料能够具备理想吸附材料的全部性能指标优势, 它们在综合吸附性能提升方面仍有优化的空间, 复合型吸附材

料成为提升二氧化碳吸附性能的一种有效途径。复合型吸附材料是指通过特殊的处理手段, 将两种或多种同类型或不同类型的吸附材料耦合在一起, 将多种材料的性能指标优势在复合型材料上集成。如复合型 MOF-MOF、沸石-MOF、MOF-BAC 等。

在固体吸附材料的研究过程中, 研究人员发现, ACs 的成本低、再生能力强且耐水性好, 具有孔隙结构丰富和碳骨架牢固稳定的优势, 因此, 常将 ACs 用作复合材料的载体。沸石分子筛对混合气体中特定气体选择性吸附能力强; MOFs 在高压条件下的吸附容量大且选择性吸附能力强; 大部分金属氧化物在高温 (>473 K) 条件下能够保持良好的吸附性能。按照不同应用场景的需求, 通过原位合成法或异位合成法等手段将上述材料与 ACs 进行复合研究, 可以得到性能优化的复合型 AC-沸石、AC-MOF、AC-金属氧化物等^[30]。以复合型 AC-MOF 吸附二氧化碳为例, 其吸附二氧化碳过程的示意图如图 5 所示。MOFs 和 ACs 在吸附过程中发挥优势互补作用, MOFs 可以提升复合型吸附材料的吸附容量, ACs 可以降低复合型材料的再生能耗和成本。此外, 两者之间的静电力等相互作用力可以增加复合型材料对于二氧化碳的亲合力, 提升复合型材料整体的吸附性能。

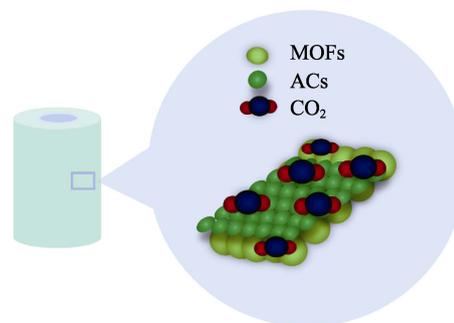


图 5 复合型 AC-MOF 材料吸附二氧化碳的原理图

Fig. 5 Schematic diagram of carbon dioxide adsorption by composite AC-MOF material

2 固体吸附材料吸附性能影响因素

本节主要针对沸石分子筛、MOFs 和 ACs 吸附性能研究中的主要影响因素进行总结, 归纳不同条件下吸附材料性能的变化规律, 为工程应用提供指导意见。

2.1 温度和压力

固体吸附材料对二氧化碳的吸附性能与吸附过程中的温度和压力有关^[31-32]。随着温度升高, 沸石分子筛的吸附容量和吸附速率呈下降趋势; 随着压力的增加, 吸附容量随之增加, 而 CO₂/N₂ 的选择性

呈现下降趋势。相较于压力的影响, 温度对其选择性的影响较小^[31]。为探究压力对沸石分子筛吸附性能的影响, 刘文倩等^[33]通过高压吸附仪对 4 种分子筛材料(硅胶、MCM-41、13X 和 SBA15)进行吸附性能测试, 结果表明: 增大压力有助于材料吸附容量的增加, 沸石分子筛 13X 的吸附容量受温度的影响比其他 3 种吸附材料更小。沸石分子筛 13X 受温度影响的规律对于高温条件下工业应用中选取固体吸附材料具有一定参考价值。

为探究压力对 MOFs 吸附性能的影响, YAGHI 课题组^[34]对多种 MOFs 在 298 K、不同压力条件下对二氧化碳的吸附性能进行测试。结果表明, MOFs 的吸附容量均随压力的提升而增加。其中, MOF-177 材料在 4.5 MPa 下对二氧化碳的吸附容量达到 33.5 mmol/g。张林建等^[35]通过对 16 种不同结构的 MOFs 进行吸附性能研究, 同样得到 MOFs 吸附容量随压力的提升而增加的规律。值得关注的是, 在 0.001 MPa 的低压条件下, 大多数 MOFs 对二氧化碳的吸附容量小于 1 mmol/g, 与 ACs 等吸附材料相比并无太大提升。

为探究温度对 MOFs 吸附性能的影响, JUNG 等^[27]和 BAO 等^[28]对 MOF-5 和 Mg-MOF-74 在相同压力条件下进行变温测试。结果发现, MOFs 对二氧化碳的吸附容量随温度升高而降低。从上述研究中可以看出, 高压、低温条件下更有利于 MOFs 发挥吸附作用, 而实现低压、高温条件下 MOFs 吸附性能的提升是研究人员需要继续攻克的难题。

为探究不同种类多孔材料(ACs、MOFs、沸石分子筛)受温度和压力的影响规律, 佟思琦等^[36]测试了不同压力和温度条件下 ACs 的二氧化碳吸附性能, 并将测试结果与文献中 MOFs 和沸石分子筛的吸附性能规律进行对比。结果表明, 以物理吸附为主的多孔材料(ACs、MOFs 和沸石分子筛)的吸附性能对温度和压力的响应规律相同, 均与压力呈正相关, 与温度呈负相关。

综上所述, 同种固体吸附材料在相同温度下进行二氧化碳吸附时, 适当增大压力有利于吸附容量的提升。这归因于二氧化碳在材料表面的扩散速度与压力呈正相关, 低压条件下吸附材料与二氧化碳分子间相互作用力较小。因此, 提高压力能够推动二氧化碳向微孔中快速扩散, 加快吸附速率, 提高吸附容量^[36]。

同种固体吸附材料在相同压力条件下, 温度升高会降低吸附材料对二氧化碳的吸附容量。这归因于材料的吸附过程主要为放出热量的物理吸附。温度较低(低于 303 K)时, 吸附材料对二氧化碳的吸附速率大于脱附速率, 二氧化碳被吸附到微孔中;

温度升高会加速二氧化碳分子的热运动, 抑制吸附的放热过程。微孔结构中已吸附的二氧化碳分子在热运动的影响下从微孔中脱离, 此时脱附速率大于吸附速率, 增加了二氧化碳向材料孔隙内扩散的难度^[36]。

明确各类材料的吸附性能对于温度和压力的影响规律, 有利于在特定温度和压力工况下筛选出最优的吸附材料。此外, 还可以根据温度和压力对吸附性能影响的规律来指导吸附材料的实际应用。

2.2 水蒸气含量

耐水性是评价吸附材料的重要指标之一, 研究水分子对固体材料吸附性能的影响也至关重要。在捕集湿法脱硫处理后烟气中的二氧化碳过程中, 沸石分子筛的吸附能力较差。因为烟气中的水蒸气会与二氧化碳发生竞争吸附, 从而降低沸石分子筛对二氧化碳的吸附容量。此外, 水蒸气还会破坏沸石骨架的稳定性, 造成沸石分子筛使用寿命显著下降^[2,8,37]。这些问题限制了沸石分子筛在工业烟气捕集二氧化碳领域的推广应用。

王明雪^[38]通过溶剂热法制备了 MOF-5, 其吸附性能测试结果表明, 在 MOF-5 的晶体结构合成过程中, 水分子会对其晶体结构产生影响; 在晶体结构形成后, 将 MOF-5 放置在含有水分子的环境中, 也会导致 MOF-5 的晶体结构遭到破坏。此外, MOFs 在吸附过程中存在二氧化碳与水蒸气的竞争吸附行为, 这会降低材料对二氧化碳的吸附容量。MOFs 的水热稳定性与金属节点的种类与配体的成键能力密切相关, 金属有机配体的成键作用力越强, MOFs 的骨架越难水解, 其水热稳定性也越高, 因此, 配体的选择对耐水性尤为重要。此外, 对合成后的 MOFs 进行功能化修饰也是提高 MOFs 耐水性的方法之一^[39]。YING 等^[40]采用聚二甲氧硅烷(PDMS)化学涂覆 MOFs 的方法, 在保证 MOFs 结构不被破坏的同时, 还能表现出超强的疏水性。在当前和未来一段时间内, 提高吸附材料耐水性是 MOFs 的重点研究方向之一。

与沸石分子筛和 MOFs 相比, 大部分 BACs 凭借其天然的疏水性而具有优异的耐水能力。学者认为, BACs 的疏水特性一方面归因于极性, 另一方面归因于材料本身的元素构成和芳香官能团^[41-42]。BACs 会优先吸附极性较弱的气体分子, 而水分子的极性较强, 从而在吸附过程中表现出疏水特性。此外, BACs 中较低的 H/C 元素物质的量之比和 O/C 元素物质的量之比以及较高的芳香度使得 BACs 具有较强的化学稳定性^[19]。

2.3 孔隙结构

多孔材料按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类可划分为极微孔(孔径<0.5 nm)、

超微孔 ($0.5 \text{ nm} < \text{孔径} < 2 \text{ nm}$)、中孔 ($2 < \text{孔径} < 50 \text{ nm}$) 和大孔 ($\text{孔径} > 50 \text{ nm}$)，按照材料内部孔的结构可分为有序孔和无序孔。有序孔材料通常存在于晶体内部，其孔直径和结构是确定的，如沸石分子筛等；无序孔材料主要以 ACs 为代表。在吸附过程中，通常需要微孔、中孔和大孔协同合作。微孔相当于核心“吸附器”，中孔相当于通往“吸附器”的基本通道，大孔起到粗大传输通道的作用。

研究报道，固体吸附材料的孔隙结构是影响二氧化碳吸附性能的主要因素之一^[43]。SIRIWARDANE 等^[44]通过对 4A 型沸石分子筛和 13X 沸石分子筛进行吸附机理研究发现，相对于 CO_2 分子动力学直径（孔径约为 0.33 nm ）而言，沸石分子筛的孔径越大，吸附能力越高。这是因为，吸附材料的孔径 ($< 0.33 \text{ nm}$) 小，与二氧化碳分子之间的阻力较大，会阻碍吸附过程的进行。高俊炜等^[45]通过模拟二氧化碳在 FAU 分子筛上的吸附行为证实了上述结论并且发现，在低分压下，二氧化碳的吸附主要发生在微孔内部；随着压力的提高，二氧化碳的吸附容量迅速上升。

LIU 等^[46]阐述了在吸附温度为 273 K 条件下 ACs 的吸附机理。从动力学角度来讲，当 ACs 内部的孔径 $\approx 0.33 \text{ nm}$ （一个二氧化碳分子直径）时，ACs 对二氧化碳的吸附机理是微孔填充，主要是范德华力主导的物理吸附过程。在 ACs 表面附近存在一个位势场，邻近的二氧化碳分子在位势场的作用下发生吸附行为。吸附场的作用力较强，足以在 ACs 表面形成许多吸附层，用来提升二氧化碳吸附能力。当其孔径 $> 0.33 \text{ nm}$ 后，吸附机理为表面覆盖，通过吸附材料表面的活性位点来吸附二氧化碳。

研究发现，微孔在二氧化碳吸附过程中发挥重要作用。压力越低，发挥主要吸附作用的微孔孔径越小^[47-49]，这是因为微孔数量增多会使吸附力场产生叠加效应，使得孔内吸附势明显增加，从而提升对二氧化碳的吸附能力。研究人员普遍认可吸附材料的吸附性能与孔径密切相关，但比表面积和孔体积对吸附性能的影响则存在争议^[49]。在二氧化碳的选择性吸附能力研究方面，OSCHATZ 等^[50]认为，极小的孔隙有助于实现二氧化碳气体的选择性分离。这归因于 ACs 内部极小的孔隙扮演二氧化碳“分子筛”的角色。JIN 等^[51]强调了高极化孔隙表面有利于选择性捕获二氧化碳。综上所述，吸附材料的孔隙结构是影响二氧化碳吸附性能的关键因素。

以物理吸附为主的吸附材料主要依靠材料的内部孔隙结构来实现吸附行为。学者们总结的孔隙结构对于吸附性能的影响规律有利于实现新型材料结构的精准设计和调控，指导新型高效、低成本的吸附材料的研发制备，该领域的研究具有重大意义。

学者们普遍认为，微孔对于实现低压条件下的二氧化碳吸附尤为关键，但是微孔比表面积和孔容积对选择性吸附的影响则存在争议。制备材料的元素组成和表面官能团均可能对实验结果产生干扰，其他阐释的角度有待学者们后期进一步探究。

3 固体吸附材料的表面修饰

传统的物理吸附材料普遍存在低压、高温条件下吸附性能较差的问题。为提升此类材料对二氧化碳的吸附能力，研究人员通常采用杂原子掺杂或负载有机胺等方法进行吸附材料表面修饰，使其表面或内部具有亲二氧化碳的吸附点或官能团结构^[22]。改性后固体吸附材料的吸附原理由单一的物理吸附或以物理吸附为主转变为物理吸附和化学吸附共同发挥作用。表面修饰一方面能够提升材料在低压、高温条件下对于二氧化碳的吸附能力，另一方面可以提高材料的耐水性，进而提高材料的综合吸附能力^[52]。

3.1 杂原子掺杂

杂原子掺杂提升二氧化碳吸附性能，一方面是利用杂原子具有与材料骨架不同的电负性，可以改变材料骨架周围的电子云密度，从而调节二氧化碳分子与材料表面的相互作用。另一方面是通过引入碱金属离子等来增加碱基数量，使得二氧化碳的优先吸附位点数量增加。以氮原子掺杂多孔炭材料为例，研究人员可以从路易斯酸碱作用、氢键作用和静电作用等不同的角度来阐述二氧化碳吸附机理^[53]。杂原子掺杂多孔炭材料的示意图如图 6 所示，常用的掺杂原子有 N、P、S 等。

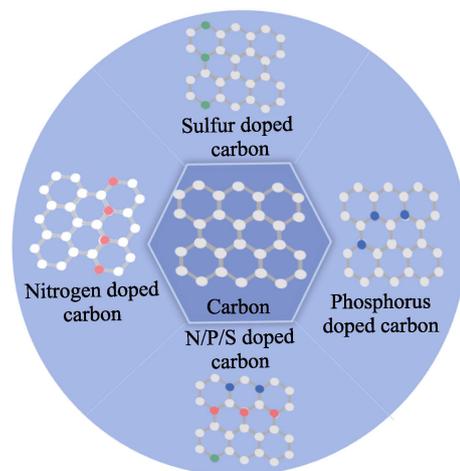


图 6 杂原子掺杂多孔炭示意图

Fig. 6 Schematic diagram of heteroatom doped porous carbon

魏永栋等^[54]基于位阻效应机理，采用离子交换法处理 4A 沸石分子筛，制备了不同 K^+ 交换率的沸

石分子筛并对 CO₂-N₂ 体系进行吸附平衡和吸附动力学测试。结果发现: K⁺含量的增加会显著提升沸石分子筛对二氧化碳的吸附容量, 并使得分子筛具有择形吸附的能力。其中, 交换率 14.7%的改性分子筛具有较高的二氧化碳选择性吸附能力以及较快的吸附速率。LI 等^[55]采用密度泛函理论(DFT)研究了采用不同阳离子交换制备的沸石分子筛(Y型、ZSM-5、CHA和A型)对二氧化碳吸附性能的影响。结果表明, 一价金属阳离子(Li⁺、Na⁺、K⁺和Cu⁺)对沸石分子筛吸附效果的影响按照吸附容量大小排序为Li⁺>Na⁺>K⁺>Cu⁺。二价金属阳离子(Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和Zn²⁺)对Y型沸石分子筛吸附效果的影响按照吸附性能大小排序为Mg²⁺>Ca²⁺>Be²⁺>Zn²⁺。其中, Na⁺和K⁺交换制备的ZSM-5分子筛的吸附热均低于其他材料。因此, Cu⁺和Zn²⁺交换制备的沸石分子筛对于二氧化碳的吸附性能较差, 不适合作为二氧化碳的吸附材料, 采用Na⁺或K⁺交换制备分子筛是降低沸石分子筛吸附热的有效途径之一。上述结论将为低能耗、高吸附性能的沸石分子筛的制备流程提供指导。

BAO 等^[28]通过对引入 Mg²⁺制备的 Mg-MOF-74 进行二氧化碳吸附性能测试发现, 该材料在 298 K、0.1 MPa 条件下具有 8.61 mmol/g 的吸附容量。与未处理的 MOF 相比, Mg²⁺的引入将该材料对二氧化碳的吸附容量提升近 3 倍^[36]。CASKEY 等^[56]猜测, Mg-MOF-74 对二氧化碳的高吸附容量归因于二氧化碳的氧孤对轨道与配位不饱和金属阳离子之间的相互作用。BAE 等^[57]对引入 Li⁺的 MOF(1C)材料进行二氧化碳吸附性能测试。结果发现, 在 298 K、0.1 MPa 条件下, Li-MOF(1C)的吸附容量较 MOF(1C)提升了近 1.7 倍, CO₂/CH₄ 选择性提升近 2 倍。引入 Li⁺促进了连接框架的有效位移和孔体积减小, 增强了二氧化碳和吸附材料的相互作用, 从而提高该材料的 CO₂/CH₄ 选择性。而 Li-MOF(1M)材料的吸附容量较 MOF(1M)略有下降, 因此, 杂原子的掺杂对二氧化碳吸附性能的影响需要根据不同的材料进行具体分析。BABARAO 等^[58]认为, 二氧化碳较大的电四极矩使其与 Li-MOF 具有较强的色散作用, 从而导致 Li-MOF 的 CO₂/N₂ 选择性得以提高。从上述研究可以看出, 引入金属离子可以有效地提升 MOFs 对二氧化碳的吸附容量以及对二氧化碳的选择性吸附能力。

MA 等^[59]采用水热法, 以葡萄糖为原料, KOH 为活化材料制备出一系列多孔炭吸附材料(PC)和氮掺杂多孔炭吸附材料(NPC)。结果表明, 在 0.1 MPa, 298 K 条件下, NPC 较 PC 对二氧化碳的吸附容量提升了近 20%, 其 CO₂/N₂ 选择性提升约

50%。由此可见, 氮掺杂有助于提升吸附容量和 CO₂/N₂ 选择性。郭宁宁等^[60]制备的掺杂硫原子的多孔炭(S-PC)和 PENG 等^[61]制备的氮掺杂多孔炭在相同工况下进行吸附性能对比发现, 在常压条件下, 氮掺杂材料较硫掺杂材料在 273 和 298 K 下的吸附容量分别提升 61%和 56%, CO₂/N₂ 选择性相差不大, 证明氮掺杂对吸附容量提升具有明显效果。然而, 多孔炭在表面性质处理过程中存在氮原子利用率低的问题。为解决上述问题, 研究人员尝试向多孔炭中掺入碱性金属离子, 通过增加碱性中心位点的方式来提升多孔炭对二氧化碳的吸附能力^[62]。王静等^[63]采用水热处理和温和 KOH 活化的方式制备了含碱性金属离子(K⁺、Li⁺)的活性炭。上述活性炭的二氧化碳吸附性能测试与官能团分析结果表明, 碱金属离子有助于增加氨基和碱性基团的数量, 从而提升材料对于二氧化碳的吸附能力。

3.2 胺基功能化

胺基功能化是指通过某些胺基化学试剂将胺基官能团负载到固体吸附材料中, 使固体吸附材料含有能够进行二氧化碳化学吸附的官能团(伯胺和仲胺), 其吸附机理如式(1)~(3)所示。



目前, 常用的胺基功能化方法主要有浸渍法、嫁接法和直接合成法。浸渍法是将有机胺分散在溶剂中, 之后加入固体吸附材料。待溶剂挥发后, 胺基材料会通过物理吸附负载于固体吸附材料的孔隙结构表面。该法操作相对简单, 胺基材料的载体的适用性较广, 负载胺量大且成本较低, 但该法易造成微孔堵塞。嫁接法是利用固体吸附材料中存在的特定官能团与有机胺溶液进行反应来制备胺基固体吸附材料。由于嫁接法依靠化学键将胺基和固体吸附材料连接, 因此, 该法的化学稳定性比浸渍法更好。但由于固体吸附材料的孔径通常较小, 可反应的官能团有限, 该法负载的胺含量较低。直接合成法则是在固体吸附材料制备过程中, 将胺基官能团引入到固体吸附材料孔隙表面。该法同样依靠化学键相连接, 较嫁接法和浸渍法而言, 其操作过程简化, 制备材料中氨基分散均匀, 但目前该法技术不够成熟, 难以在各类固体吸附材料中推广使用。

四乙烯五胺(TEPA)和聚乙烯亚胺(PEI)是最常用胺基功能化试剂^[8]。WANG 等^[64]制备了具有中孔结构的 ZSM-5 型沸石, 然后用湿浸渍法将其与 TEPA 进行胺基功能化, 得到一系列负载不同质量分数 TEPA(胺负载量)的吸附材料 ZTx。在 313~373 K

下其对二氧化碳的吸附性能测试发现: ZT7 (沸石的胺负载量为 7%) 在 373 K 时的吸附容量最大, 为 1.8 mmol/g。KARKA 等^[65]合成了负载不同质量分数 PEI 的沸石 13X 并测试了在 348 K、0.1 MPa 条件下 PEI 负载量对沸石 13X 吸附性能的影响。结果表明: PEI 负载量为 60% 时, 沸石 13X 表现出最高的吸附容量, 为 1.22 mmol/g。PEI 改性沸石 13X 的二氧化碳吸附容量是未改性 13X 的 2.3 倍。

KHAN 等^[66]通过在 Co 基 MOFs 上嫁接有机胺, 制备得到 Co-MOF-11。在 273 K、0.1 MPa 条件下, 该材料对二氧化碳的饱和和吸附容量达 8.15 mmol/g, CO₂/N₂ 的选择性达到 75%。针对无开放位点引入碱性官能团的问题, JUN 等^[67]提出了用 TEPA 合成和修饰 MOF-808 的方案, 如图 7 所示。该方案解决了没有开放的金属位点来引入胺基的难题。吸附性能测试结果表明, 适量 TEPA 进行胺基功能化后的 MOF-808-TEPA 对二氧化碳的理想吸附溶液理论选择性为 256, 约为 MOF-808 的 7 倍; 在 0.15 MPa 条件下 MOF-808-TEPA 的二氧化碳吸附容量约为原始 MOF-808 的 2.5 倍。

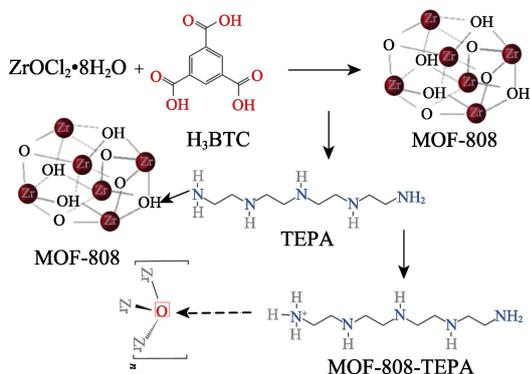


图 7 TEPA 合成和修饰 MOF-808 的方案^[67]

Fig. 7 Scheme for TEPA synthesis and modification of MOF-808^[67]

为探究胺基功能化对 BACs 二氧化碳吸附性能的影响, 采用不同生物质作为前驱体制备了不同的 BACs 并测试其对二氧化碳吸附性能。WAN 等^[68]制备了椰壳生物炭和胺基功能化椰壳生物炭, 在 303 K 下, 原始椰壳生物炭的吸附容量远低于胺基功能化椰壳生物炭 (0.8 mmol/g)。由此可见, 胺基功能化是提高 BACs 吸附能力的方法之一。但与其研究结果不同的是, MADZAKI 等^[69]以锯末和木屑为碳源制备生物炭, 并用单乙醇胺 (MEA) 对其进行胺基功能化改性。结果表明, 胺基功能化生物炭的二氧化碳吸附容量较未改性生物炭降低约 10%; 随着 MEA 浓度的增加, 胺基功能化的生物炭对二氧化碳的吸附容量随之降低。胺基功能化前后生物

炭的 SEM 表征结果如图 8 所示, 未改性生物炭的比表面积大于胺基功能化生物炭。未改性生物炭内部呈现丰富的多孔结构, 而胺基功能化生物炭内部发生毛孔堵塞现象。这是由于材料表面引入了含氮官能团, 导致胺膜堵塞孔隙, 从而抑制微孔对二氧化碳的吸附效果。在活性炭材料制备过程中, 不同的前驱体种类, 选配胺基功能化试剂的种类以及浓度均会对材料吸附性能产生较大影响。最优的胺基功能化选配方案以及负载胺浓度的最优值需要根据不同的研究条件来确定。

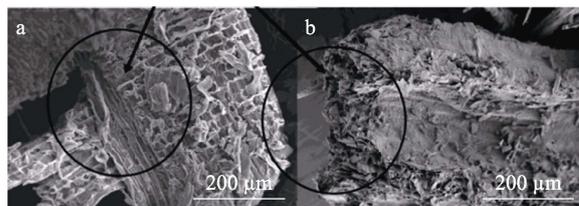


图 8 723 K 下炭化后原始材料(a)和胺基功能化材料(b)的 SEM 图^[69]

Fig. 8 SEM images of raw materials (a) and amine functionalized materials (b) after 723 K carbonization^[69]

尽管杂原子掺杂和胺基功能化两种改性方法能有效地提升吸附材料对二氧化碳的吸附能力, 但也出现一些不同的文献报道。如: 杂原子掺杂和胺基功能化后的吸附材料出现吸附性能下降的现象等^[57,69]。因此, 吸附材料制备过程中掺杂原子的种类和质量以及负载有机胺试剂的种类和浓度对于吸附材料吸附性能的影响规律有待根据特定工况深入研究。

4 结束语与展望

现阶段, 中国二氧化碳捕集技术的成熟程度差异较大。化学吸收法处于工程应用示范阶段, 但在实验中发现, 化学吸收法存在能耗高、对设备腐蚀性强等劣势, 制约了其在碳捕集领域的进一步推广。采用固体吸附法实现电厂烟气中碳捕集的技术是化学吸收法的最佳替代方案, 但目前该技术不够成熟, 尚处于实验室研发阶段。通过加速研发低成本、高吸附性能的吸附材料来突破固体吸附法从实验室转向示范工程的瓶颈。

尽管科研工作者通过理论分析、实验对沸石分子筛、MOFs 和 ACs 等材料的吸附能力展开了大量研究并取得了一定成果, 但依然存在许多问题有待解决。以下总结了部分共性问题并针对共性问题给出适当的建议, 并展望了固体吸附法实现电厂烟气中碳捕集技术在未来的发展方向。

(1) 合成工艺复杂和技术难题是制约固体吸附

法在工业化领域推广使用的主要障碍。吸附材料的耐水性和低压条件下吸附性能的提升是未来仍然需要攻克的难题。复合型材料集优的思路和材料表面修饰(杂原子掺杂和胺基功能化)是解决上述问题的较为可行的方案。

(2) 提高导热速率和低浓度二氧化碳条件下材料的吸附速率也是提升材料吸附性能的重要方向。应开发出兼备热力学和动力学优势的固体吸附材料, 在提升低压条件下材料吸附容量的同时强化材料内部的传热传质过程。

(3) 现研究吸附材料多为粉末状, 难以大量应用于实际工程。应着眼工业应用实际, 开发出适合大规模生产的成型吸附材料, 如颗粒状或柱状等, 增大吸附材料与二氧化碳的单位接触面积。

(4) 现有文献对于吸附材料的长期稳定性测试数据较少。后续研究应加强长期稳定性测试, 用实验数据为工程实际提供指导。

(5) 再生过程的驱动能量来源尤为关键。可考虑充分利用电厂中的余热等热量与固体吸附法捕集二氧化碳技术相结合, 降低再生过程的能耗, 提高能源的利用率。

(6) 新型吸附材料的结构和吸附性能的构效关系研究正处于初始阶段, 结构特征与动力学特性和热力学性质之间的影响机制也有待进一步探究。

随着社会发展的不断进步, 人们越来越认识到环保和可持续发展的重要性。越来越多的研究人员致力于研发兼顾性能、环境效益和经济效益的吸附产品, 未来固体吸附法捕集二氧化碳的重点应集中于环保、高效、低成本的吸附材料的开发和推广以及低能耗再生方式的创新。在明确材料吸附性能的影响因素以及结构与吸附性能之间的构效关系基础上, 可以通过调节吸附材料制备过程的参数和改性方法来实现结构和表面性质的“定向”改变。性能集优的复合型材料将是提升二氧化碳吸附性能的有效手段, 这会促进环保、高效、低成本吸附材料的开发和推广使用, 助力中国早日实现“碳中和、碳达峰”目标愿景。

参考文献:

- [1] Company B P. BP statistical review of world energy[EB/OL]. London: British Petroleum Company, 2022. www.bp.com.
- [2] LEE S, PARK S. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 23: 1-11.
- [3] LEUNG D, CARAMANNA G, MAROTO-VALER M M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Review*, 2014, 39: 426-443.
- [4] ZHAO R L (赵然磊), MA W T (马文涛), XU X (徐晓), *et al.* Research progress of carbon dioxide capture chemical adsorbents[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 1-9.
- [5] MA Y T (马宇彤), CONG S G (丛树阁), HU Y F (胡云峰), *et al.* Research progress in adsorption and separation of carbon dioxide from natural gas by adsorption materials[J]. *Energy Chemical Industry (能源化工)*, 2017, 38(6): 34-37.
- [6] XU Z K (许志康). Study on preparation, modification and molding of sodium based CO₂ solid adsorbent[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2019.
- [7] WANG P (王芑), HU Y F (胡云峰). Research progress of CO₂ separation methods[J]. *Science & Technology in Chemical Industry (化工科技)*, 2019, 27(2): 62-65.
- [8] HUI W W (惠武卫), JI C M (姬存民), ZHAO H N (赵合楠), *et al.* Research progress of low concentration CO₂ capture technology[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工-C1 化学与化工)*, 2022, 47(4): 19-25.
- [9] ZHOU Z Y (周忠昫). Study on modification of high temperature lithium based adsorbent and Its adsorption performance for low concentration carbon dioxide[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2018.
- [10] GARCIA J A, VILLEN M V, RODRIGUEZ J M, *et al.* Technical analysis of CO₂ capture pathways and technologies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108470.
- [11] JIN Y R (金彦任), HUANG Z X (黄振兴). Adsorption and pore size distribution[M]. Beijing: National Defense Industry Press (国防工业出版社), 2015.
- [12] WEN H (温嵩), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.* Progress in post combustion carbon dioxide capture technology and application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1596.
- [13] TAN W Z (谭文泽), SONG Q F (宋琼芳), CHEN X Q (陈学琴), *et al.* Research progress of carbon dioxide solid adsorbent materials [J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物)*, 2020, 38(2): 90-94.
- [14] JIANG X N (姜孝男), XU G (徐刚), CHEN W X (陈卫祥). Synthesis and electrochemical lithium storage performance of Z-CoS₂-MoS₂/rGO[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science) (浙江大学学报: 工程版)*, 2022, 56(1): 152-160.
- [15] SEABRA R, RIBEIRO A M, GLEICHMANN K, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of carbon dioxide, methane and nitrogen on binderless zeolite 4A adsorbents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 105-114.
- [16] ZHENG X X (郑修新), ZHANG X Y (张晓云), YU Q N (余青霓), *et al.* Research progress of CO₂ absorbing materials[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2012, 31(2): 360-366.
- [17] CHEN J (陈健). Adsorption and separation process and engineering [M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2022.
- [18] SPINNER N S, VEGA J A, MUSTAIN W E. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 19-28.
- [19] PAVANI D D, SIMING Y, AVANTHI D I, *et al.* Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109582.
- [20] MARTI A M, VENNA S R, ROTH E A, *et al.* Simple fabrication method for mixed matrix membranes with *in situ* MOF growth for gas separation[J/OL]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018. DOI: 10.1021/acsami.8b06592.
- [21] LIU G P, CADIAU A, LIU Y, *et al.* Enabling fluorinated MOF-based membranes for simultaneous removal of H₂S and CO₂ from natural gas[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 45: 08991.
- [22] HAO L X (郝兰霞), ZHANG G J (张国杰), JIA Y (贾永), *et al.* Research progress on CO₂ adsorption of solid porous materials[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2016, (7): 29-33.
- [23] HE L M (何利梅), JIANG W L (姜伟丽), LI J C (李继聪). Research progress of CO₂ adsorption materials[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2022, 51(1): 83-91.
- [24] MULGUNDMATH V P, TEZEL F H, SAATCIOGLU T, *et al.* Adsorption and separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by 13X zeolite [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2012, 90(3): 1-9.

- 730-738.
- [25] LI T (李涛). Study on synthesis and application of NaY molecular sieve[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (河北科技大学), 2013.
- [26] SEVILLA M, FUERTES A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1765-1771.
- [27] JUNG J Y, KARADAS F, ZULFIQAR S, *et al.* Limitations and high pressure behavior of MOF-5 for CO₂ capture[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(34): 14319-14327.
- [28] BAO Z B, YU L A, REN Q L, *et al.* Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(2): 549-556.
- [29] CHANG C W, KAO Y H, SHEN P H, *et al.* Nanoconfinement of metal oxide MgO and ZnO in zeolitic imidazolate framework ZIF-8 for CO₂ adsorption and regeneration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122974.
- [30] PU Q Y (浦秋云). Preparation of biomass based activated carbon composite and its CO₂ adsorption performance[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2021.
- [31] HANG Y P (杭咏平), LI J H (李金昊), DAI G (代刚), *et al.* Study on CO₂ adsorption performance of porous solid adsorbent[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2020, 49(11): 2877-2881.
- [32] KODASMA R, FERMOSE J, SANNA A, *et al.* Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1351-1362.
- [33] LIU W Q (刘文倩), ZHANG L L (张立麟), LI X S (李小珊), *et al.* Study on the adsorption performance of solid adsorbent for CO₂ under high pressure[J]. *Journal of Engineering Thermophysics (工程热物理学报)*, 2018, 39(3): 655-661.
- [34] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [35] ZHANG L J (张林建), LI F Q (李芳芹), REN J X (任建兴), *et al.* Synthesis and modification of metal organic framework materials and their application in adsorption and separation of CO₂[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power (上海电力大学学报)*, 2019, 35(3): 267-271.
- [36] TONG S Q (佟思琦), JIAN W W (建伟伟), HAI Q Y (海秋岩), *et al.* Research progress in adsorption of CO₂ on porous solid materials[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2022, 42(2): 30-37.
- [37] JAMES H C, LUKAS G, FILIP U, *et al.* Zeolite (In) stability under aqueous or steaming conditions[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44): 2003264.
- [38] WANG M X (王明雪). Synthesis and water resistance of metal organic framework compound MOF-5[D]. Changsha: Central South University (中南大学), 2014.
- [39] SUN Z Z (孙增智), XUE C (薛程), SONG L F (宋莉芳), *et al.* Research progress on carbon dioxide adsorption of organometallic skeleton compounds[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(3): 541-549.
- [40] YING Y P, XIAO Y L, MA J, *et al.* Recovery of acetone from aqueous solution by ZIF-7/PDMS mixed matrix membranes[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 28394-28400.
- [41] YOU S, OK Y S, CHEN S S, *et al.* A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 242-253.
- [42] SHEN Y, LINVILLE J L, LEON I D, *et al.* Towards a sustainable paradigm of waste-to-energy process: Enhanced anaerobic digestion of sludge with woody biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 135: 1054-1064.
- [43] CASCO M E, SCANDELL M M, ALBERO S J, *et al.* Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure[J]. *Carbon*, 2014, 67: 230-235.
- [44] SIRIWARDANE R V, SHEN M S, FISHER E P. Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 279-284.
- [45] GAO J W (高俊伟), CHEN Z Q (陈振乾). Effect of molecular sieve pore structure on CO₂ adsorption[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2016, (6): 661-665.
- [46] LIU S, LIU L T, SUN L X, *et al.* Improved CO₂ capture and separation performances of a Cr-based metal-organic framework induced by post-synthesis modification of amine groups[J]. *Polyhedron*, 2018, 156: 195-199.
- [47] ADHIKARI A K, LIN K S. Improving CO₂ adsorption capacities and CO₂/N₂ separation efficiencies of MOF-74(Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284(10): 1348-1360.
- [48] ZHANG L D (张丽丹), WANG X N (王晓宁), HAN C Y (韩春英), *et al.* Study on carbon dioxide adsorption performance of activated carbon[J]. *Journal of Beijing University of Technology (北京工业大学学报)*, 2007, (1): 76-80.
- [49] ZHANG X, ZHANG S, YANG H, *et al.* Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂ ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 20-27.
- [50] OSCHATZ M, ANTONIETTI. A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents[J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2018, 11(1): 57-70.
- [51] JIN X Q, GE J L, ZHU L L, *et al.* Design of hierarchical porous carbon with three-dimensional network through solvent-free nanocasting method for CO₂ capture[J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, 30(8): 839-847.
- [52] XU Y H (徐永辉), XIAO B H (肖宝华), FENG Y Y (冯艳艳), *et al.* Research progress of carbon dioxide capture materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1513-1521.
- [53] ZHANG Y H (张宇航), LI W (李伟), MA C H (马春慧), *et al.* Research progress in adsorption of CO₂ by porous carbon materials [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2021, 41(1): 107-122.
- [54] WEI Y D (魏永栋), LIU Y (刘隽), CHU X Z (储效中), *et al.* Preparation and evaluation of highly selective CO₂ adsorbent[J]. *Journal of Advances in Physical Chemistry (物理化学进展)*, 2019, 8(2): 40-46.
- [55] LI X, SHEN W L, SUN H, *et al.* Theoretical studies on carbon dioxide adsorption in cation-exchanged molecular sieves[J]. *RSC Advances*, 2020, 53(10): 32241-32248.
- [56] CASKEY S R, WONG-FOY A G, MATZGER A J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake *via* metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(33): 10870-10871.
- [57] BAE Y, HAUSER B G, FARHA O K, *et al.* Enhancement of CO₂/CH₄ selectivity in metal-organic frameworks containing lithium cations[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 141(1/2/3): 231-235.
- [58] BABARAO R, JIANG J W. Cation characterization and CO₂ capture in Li⁺-exchanged metal-organic frameworks: From first-principles modeling to molecular simulation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(1): 62-68.
- [59] MA X, LI L, ZENG Z, *et al.* Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of O-doping and N-doping in porous carbons for CO₂ capture[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 1139-1147.
- [60] GUO N N (郭宁宁), WANG Y (王宇), WANG R W (王润伟), *et al.* Synthesis of sulfur doped microporous carbon and its adsorption properties for carbon dioxide at room temperature[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2017, 33(11): 2147-2152.
- [61] PENG A Z, QI S C, LIU X, *et al.* N-doped porous carbons derived from a polymer precursor with a record-high N content: Efficient adsorbents for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 656-664.