



能源环境保护

Energy Environmental Protection

ISSN 1006-8759, CN 33-1264/X

《能源环境保护》网络首发论文

题目：多孔固相吸附材料捕集低浓度CO₂研究进展
作者：潘鹏云，赵博，熊峰，李浙飞，崔国凯，柯权力，卢晗锋
DOI：10.20078/j.eep.20230406
收稿日期：2023-03-13
网络首发日期：2023-04-20
引用格式：潘鹏云，赵博，熊峰，李浙飞，崔国凯，柯权力，卢晗锋. 多孔固相吸附材料捕集低浓度CO₂研究进展[J/OL]. 能源环境保护. <https://doi.org/10.20078/j.eep.20230406>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

多孔固相吸附材料捕集低浓度 CO₂ 研究进展

潘鹏云¹, 赵博², 熊峰¹, 李浙飞², 崔国凯¹, 柯权力¹, 卢晗锋^{1,*}

(1. 浙江工业大学 化学工程学院 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江德创环保科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要:为了缓解日益严重的全球变暖问题,实现碳中和目标,CO₂的捕集利用与封存(CCUS)技术作为其中一个重要突破方向而受到广泛关注。高性能的吸附分离技术是CCUS技术实现的关键。对于目前排放量最大同时也是最难处理的低浓度CO₂(例如空气中的CO₂直接捕获),综合考虑捕集能耗、成本等因素,固相变压吸附捕集相比化学吸收、膜分离等技术更具优势,其中适宜的固相吸附材料选择十分重要。本文综述了现阶段几种主要的CO₂固体多孔吸附材料,包括碳材料、金属有机框架(MOFs)、分子筛、胺改性固体多孔材料、聚离子液体等,阐述其在CO₂捕集过程中的相关研究进展和现阶段尚存在的问题,并对碳捕集后续工业应用进行简单介绍,最后指出目前低浓度CO₂捕集技术面临的吸附剂再生及扩散问题,并对捕集后的CO₂转化再利用过程进行前景展望。

关键词:多孔材料;二氧化碳捕集;温室气体

中图分类号:X701

文献标识码:A

Research progress on low-concentration CO₂ capture by porous solid-phase adsorption materials

PAN Pengyun¹, ZHAO Bo², XIONG Feng¹, LI Zhefei², CUI Guokai¹, KE Quanli¹, LU Hanfeng^{1,*}

(1. Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Zhejiang TUNA Environmental Science & Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: To alleviate the increasingly severe global warming problem and achieve carbon neutrality goals, the carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology has attracted widespread attention as an important breakthrough direction. High-performance adsorption separation technology is the key to the implementation of CCUS technology. For the currently largest and most difficult-to-handle low-concentration CO₂ emission, such as direct capture of CO₂ from air, considering factors such as capture energy consumption and cost, pressure swing adsorption has obvious advantages over chemical absorption, membrane separation, or other technologies. The selection of suitable adsorption materials is crucial. This article reviews several main types of CO₂ solid porous adsorbents at present stage, including carbon materials, metal-organic frameworks (MOFs), molecular sieves, amine-modified solid porous materials, and polyionic liquids, expounds their related research progress and existing problems in CO₂ capture process, and briefly introduces the subsequent industrial applications. The issues for current low concentration CO₂ capture technologies to be addressed are associated with the adsorbent regeneration and diffusion problems and the prospects for the conversion and reuse process of captured CO₂.

收稿日期:2023-03-13

DOI:10.20078/j.eep.20230406

基金项目:国家自然科学基金(22208300);绍兴市科技计划项目—产业关键技术攻关计划(2022B41007);浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划(2023C03127);浙江省自然科学基金(LZ21E080001,LQ23B060007)

作者简介:潘鹏云(1995—),男,浙江绍兴人,硕士研究生,研究方向为分子筛吸附分离二氧化碳。E-mail: 2112001375@zjut.edu.cn

通讯作者:卢晗锋(1977—),男,浙江东阳人,博士,教授,研究方向为大气污染物催化控制及其资源化利用。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

0 引言

二氧化碳是导致温室效应的重要因素之一。自 1965 年以来,二氧化碳在大气中的平均浓度已经从 320 ppm 升高至 2021 年的 414.72 ppm,且在

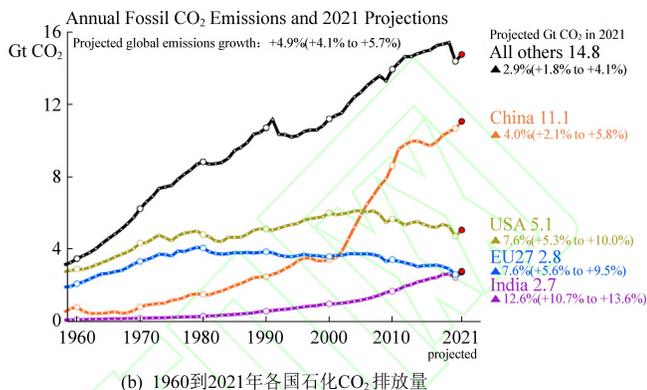
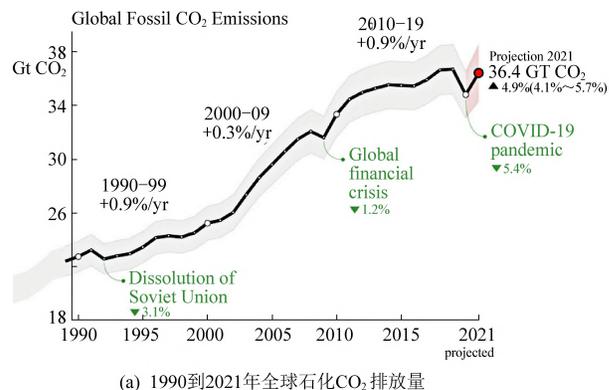


图 1 近几十年全球 CO₂排放量^[1]

Fig. 1 Global CO₂ emissions in recent decades^[1]

另一方面,在 2020 年,人类捕集的二氧化碳仅占总排放量的 0.1%,碳排放形势依然严峻。因此,开发新型的碳捕集技术不仅是缓解气候变化压力的重要途径,也是我国实现产业升级,完成“碳中和”目标的必经之路。目前实现碳中和方向包括以下方面^[2]:能源电力:发展太阳能、风能、生物质能等可再生能源;生态系统:减少农牧业温室气体排放及提高生物圈(森林、海洋)碳固持量;循环经济:将有机废弃物转化为生物炭实现碳封存。然而由于目前 CO₂排放量过大,上述技术实现周期较长,因此快速实现碳中和的关键是 CO₂的捕集利用与封存(CCUS)技术。表 1 中描述了几种主要 CO₂排放源的特征^[3],其中可以发现目前碳捕集技术存在两个主要问题:一是浓度波动大,从烟气(>15%)到空气(420 ppm)捕集过程,CO₂浓度相差近 400 倍,其中空气中 CO₂存量最大,但由于其浓度最低,最难捕获;二是水汽竞争吸附,气体中的水汽存在会严重影响对 CO₂的捕集效果。

高效的 CO₂分离捕集技术是 CCUS 技术的重要前提。目前常用的 CO₂分离捕集技术包括有机胺吸收,膜分离,深冷分离及变压吸附。其中有机胺吸收发展成熟且已被大规模商业应用,但其再生能耗较高,且会腐蚀设备。膜分离技术捕集 CO₂选择性及产物纯度都较高,但其受杂质及温度影响较高,且目前仍处于实验阶段。深冷分离产

2021 年世界石化碳排放达到 364 亿 t,其中中国排放了 111 亿 t(图 1)^[1]。如果不采取任何限制措施,到 2100 年,二氧化碳浓度将达到 950 ppm,这将导致严重的气候问题,对自然环境、人类健康和经济产生严重影响。

表 1 部分 CO₂排放源^[3]

Table 1 Part of carbon dioxide emitting sources ^[3]					
Location	CO ₂ content	Chemistry	Physics		
Air	0.04% CO ₂				
	400 ppm	78% N ₂	1 bar		
	16 Gt yr ⁻¹ excess 3 172 Gt total	20% O ₂ 1% Ar	-60~60 °C (troposphere)		
Power plant fumes	32 Gt yr ⁻¹	12%~15% CO ₂ 70%~75% N ₂ 4%~6% H ₂ O 4% O ₂	1 bar 40~75 °C 0.3~1 kg · kWh ⁻¹		
	Cement factories	2 Gt yr ⁻¹	14%~33% CO ₂ 50%~70% N ₂ 5%~10% H ₂ O 10% O ₂	1 bar 40~75 °C	
		Human respiration	2.6 Gt yr ⁻¹	4%~5% CO ₂ 78% N ₂ 5% H ₂ O	1 bar 30~35 °C
					1 kg (day * person) ⁻¹
			13%~16% O ₂		

物纯度高,可规模化放大且能获得液态 CO₂,然而其运行成本及再生能耗过高且对安全性有要求,在一定程度上限制其应用。变压吸附具有较高的 CO₂选择性和捕集率,且能耗相对较低,同时变压吸附所使用装置可直接与许多 CO₂排放源(如火电厂)

集成而无需额外设计,但目前变压吸附在吸附容量上较其他技术低,仍需进一步研究以提高其吸附容量。因此,对于温和条件下的低浓度 CO₂ 分离捕集,变压吸附是一种较为合适的技术^[4-5]。

固体吸附材料是变压吸附的核心因素。目前,根据温度不同,CO₂ 吸附可分为低温 (<200 °C, 以多孔吸附材料为主^[6])、中温 (200~450 °C, 以氧化镁^[7] 等材料为主) 和高温 (<450 °C, 以氧化钙^[8]、硅酸锂^[9-11]、碱金属钛酸盐类^[12] 为主)。针对温和条件下的低浓度 CO₂ 分离捕集过程,固体多孔材料近年来成为其研究热点。本文综述了碳材料、金属有机框架(MOFs)、分子筛、胺改性固体多孔材料、聚离子液体等多孔材料在低温下针对低浓度 CO₂ 吸附分离过程中的应用情况,分析了它们的优劣,并提出存在问题,展望一些问题的解决方法。

1 碳材料

碳材料,即主要由碳元素组成的一类材料,根据其结构组成上的不同,碳材料可分为诸如活性炭、石墨烯、碳纳米管、富勒烯等(图 2(a))。由于其具有较大的比表面积和孔体积,无毒且价格低廉等优点,一直被大量应用于多种气体的吸附。近年来随着 CCUS 吸附应用领域固体吸附材料研究的兴起,作为传统吸附剂的碳材料在 CO₂ 捕集方面同样有很大发展潜力(图 2(b))^[13-15]。

1.1 活性炭

活性炭作为常见的吸附材料,被广泛研究于 CO₂ 吸附^[16],其吸附性能在一定程度上与其来源

有关^[17],目前活性炭可由各种生物质,煤炭等材料制备,其中一部分利用废弃生物质作为前驱体合成的碳材料不仅具有环境友好、储量丰富等优点,也为废弃生物质资源转变为高附加值产物开辟了一条新的路径。譬如 Ma 等^[18] 通过将烟草茎与 Zn 进行水处理形成锌基复合材料,随后在炭化过程中通过 Zn 挥发形成了丰富的微孔,比表面积高达 998 m²/g,在 298 K 和 1 bar 压力下 CO₂ 吸附量达到 146 mg/g,同时对苯也有很好的吸附效果。针对更低的 CO₂ 浓度,Helena 等^[19] 以巨菌草和山茶为原料制备了具有较高微孔含量的活性炭(84%孔体积来自 5-7Å),在 298 K,0.15 bar 下吸附容量能达到 1.5 mmol/g。Elisa 等^[20] 采用废弃的生物质材料成功合成了在 298 K,0.15 bar 下 CO₂ 吸附量达 1.2 mmol/g 的碳材料。同时由于部分活性炭的非极性导致其对 CO₂ 和 N₂ 的选择性不高,将胺、碱金属等对 CO₂ 具有高 CO₂ 亲和力的物种通过诸如浸渍、聚合等方法引入活性炭中能显著提高其吸附性和选择性。Kim 等^[21] 采用 KOH 活化聚丙烯腈前驱体,加热后用 NaOH 浸渍 N 掺杂的活性炭,制备出高孔的钠氮掺杂碳吸附材料(SNSs),在 298 K,0.15 bar CO₂ 下吸附量达到 1.9 mmol/g,并且能在维持其高吸附量的同时达到较高的 CO₂/N₂ 选择性(68.9)。Ren 等^[22] 以二甲氧基甲烷和吡啶合成了一种较高 N 掺杂量的多孔碳,在 308 K,0.15 bar CO₂ 分压下对 CO₂ 吸附量高达 1.42 mmol/g,同时在 298 K 下对 CO₂ 选择性高达 136。上述结果都认为这些特性与活性炭中超微孔比例及 N 含量相关。

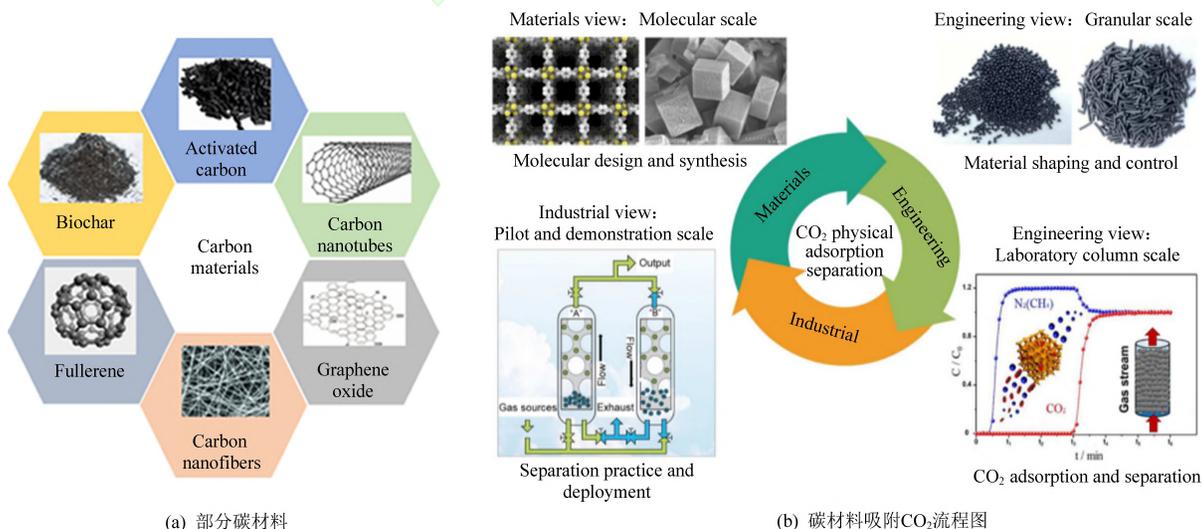


图 2 碳材料在 CO₂ 吸附中的应用^[13]

Fig. 2 Application of carbon materials in CO₂ adsorption^[13]

1.2 石墨烯

石墨烯是一种新兴的碳材料固体吸附剂,由于其优异的比表面积(理论值为 $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$),良好的机械强度及独特的孔径结构,在用作 CO_2 吸附剂方面受到广泛关注。Chowdhury 等^[23] 在 $800\ \text{K}$ 氮气氛围下对石墨烯进行热处理,使其在 $298\ \text{K}$, CO_2 压力 $1\ \text{bar}$ 时吸附量达到 $2.19\ \text{mmol/g}$, 远高于原始石墨烯材料 ($0.81\ \text{mmol/g}$), 因此高温热处理可作为增强石墨烯的 CO_2 吸附效果的手段。Faten 等^[24] 制备了石墨烯、活性炭纳米纤维和聚乙烯亚胺 (PEI) 的复合材料, 该复合材料对 CO_2 具有优异的吸附性能, 但仅适用于较高压力下的 CO_2 ($1\sim 15\ \text{bar}$)。Chowdhury 等^[25] 制备的三维石墨烯材料在 $1\ \text{bar}$ 下对 CO_2 有 $2.11\ \text{mmol/g}$ 的吸附量, 并具有较好的疏水性。Anish Mathai Varghese 等^[26] 通过对氧化石墨烯泡沫进行紫外处理, 使其氧官能团增加, 对 $0.1\ \text{bar}$ 的 CO_2 吸附容量从 $0.07\ \text{mmol/g}$ 提高至 $0.57\ \text{mmol/g}$, 并认为处理前主要为物理吸附, 处理后则主要为化学吸附。

此外, 相关理论研究表明富勒碳^[27-28] 也具有较好的 CO_2 捕集前景。然而需要注意的是, 现阶段碳材料吸附研究有相当一部分集中于 $1\ \text{bar}$ 压力下的 CO_2 捕集, 且在低浓度方面主要针对 $0.1\sim 0.15\ \text{bar}$ 的类烟气 CO_2 条件, 对更低浓度的直接空气捕集 (DAC) 缺乏系统性研究, 且部分碳材料热稳定性较差。因此, 为了针对更低浓度的 CO_2 吸附, 避免由于碳材料的非极性导致的对 CO_2 的选择性不高等问题, 将碳材料和分子筛^[29]、MOFs^[30] 等多孔材料复合是一个颇具前景的研究方向。

2 分子筛

分子筛具有高稳定性、选择性, 较大比表面积, 孔道可调, 吸附动力学快等优点, 是理想 CO_2 吸附剂^[31-32]。同时由于分子筛中 CO_2 吸附的主要机理是物理吸附^[33], 因此其脱附能耗较低。分子筛领域研究的方向是如何提高低浓度下对 CO_2 的吸附容量和选择性, 然而这些气体分子相近的动力学直径和弱极性, 使得该工作仍具有很高挑战性。目前有许多手段用于提高分子筛对 CO_2 的吸附性能, 如离子交换、同晶替换。

2.1 离子交换

针对低浓度下 CO_2 难吸附的问题, 将分子筛进行不同离子交换是常见解决方案^[34-36]。Chen 等^[37] 通过对 13X 分子筛离子交换制备得到 LiPd-

AgX 分子筛, 在 $298\ \text{K}$, CO_2 浓度 20% (体积分数) 时, LiPdAgX 的 CO_2/N_2 选择性是 13X 的两倍, 且交换后的分子筛再生能耗更小。Oda 等^[38] 对硅铝原子比为 1 的 A 型分子筛进行离子交换得到 NaCaA-85 (离子交换能力 85%) 分子筛, 对 $298\ \text{K}$, $400\ \text{ppm}$ 的 CO_2 吸附容量达到了 $1.8\ \text{mmol/g}$, 远高于离子交换改性前的分子筛, 同时在 $400\ \text{K}$ 左右即可完全再生。Davis 等^[39] 对 CHA 用 Zn^{2+} 进行离子交换, 在硅铝原子比为 7 和 2 时对 $303\ \text{K}$, $400\ \text{ppm}$ 的 CO_2 吸附容量分别达到了 $0.51\ \text{mmol/g}$ 和 $0.67\ \text{mmol/g}$, 前者容量是 H^+ 离子交换分子筛的 17 倍。同时他们发现 MOR 构型分子筛^[40] 在 $303\ \text{K}$ 下对 $400\ \text{ppm}$ 的 CO_2 吸附容量达到了 $1.15\ \text{mmol/g}$, 并且研究得出低浓度下 MOR 骨架侧面笼结构中的 Na^+ 是 CO_2 的主要吸附位点。Li 等^[41] 在研究不同骨架外阳离子 (Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Ba) 对商业 FAU 分子筛吸附性能影响时, 发现 Ba 交换的 X 分子筛对在 $298\ \text{K}$ 下对 $1\ 000\ \text{ppm}$ 的 CO_2 吸附量达到了 $0.69\ \text{mmol/g}$ 。

2.2 同晶替换

虽然离子交换能提高分子筛对 CO_2 的吸附性能, 但强极性阳离子同样会增强对水汽的吸附, 实际应用中, 水汽的存在会严重降低分子筛的 CO_2 吸附性能^[42], 虽然可以通过在吸附前加额外的干燥剂床层除去水分^[43], 但会导致成本的上升, 而同晶替换通过将游离金属离子限定在骨架中, 降低了其极性且能改变孔径, 提高了分子筛的耐水性以及对 CO_2 的选择性。Datta 等^[44] 合成了一种新型 Coppersilicate 分子筛, 在模拟的烟气环境中 ($10\%\ \text{CO}_2$, $3\%\ \text{H}_2\text{O}$, $298\ \text{K}$) 表现出优异的耐水性 (干气 $117\ \text{cm}^3/\text{cm}^3$, 湿气 $115\ \text{cm}^3/\text{cm}^3$)。Li 等^[41] 发现 K 交换的 X 分子筛在不同 CO_2 浓度 ($1\ 000\sim 10\ 000\ \text{ppm}$) 和 74% 湿度下均能维持 95% 以上的干气吸附容量。Zhou 等^[45] 采用无模版剂法合成 Fe-MOR 分子筛, 通过掺入 Fe 来改变孔径, 使其对 CO_2 ($3.3\ \text{\AA}$) 和 N_2 ($3.64\ \text{\AA}$) 的动力学直径筛分作用增强 (图 3), 在 $298\ \text{K}$, $0.01\ \text{bar}$ 下, CO_2 吸附量达到 $1.84\ \text{mmol/g}$, 同时在 73% 湿度下对 CO_2/N_2 ($15/85$ 体积比) 的吸附性能和干气条件相同, 表现出优异的抗水性和再生性。Ke 等^[46] 通过将质子作为平衡阳离子调控电场强度, 同时在骨架中掺入杂原子 (Cu , B), 在保持较高 CO_2 吸附容量同时显著提高了分子筛的耐水性。然而上述工作虽然考虑水汽影响, 但多采用牺牲位点, 而不是高选择性吸附 CO_2 , 损失部分吸附位点。

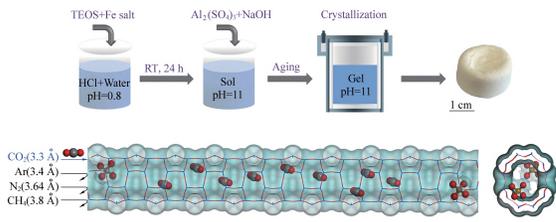


图3 同晶替换调节孔径^[45]

Fig. 3 Adjust the pore size by isomorphous substitution^[45]

2.3 疏水性外壳

针对水汽条件下 CO_2 吸附问题,也可通过给分子筛外层涂覆疏水性外壳来提高耐水性。如 Gao 等^[47] 在 298 K, CO_2 分压 0.15 bar 且 90% 相对湿度下,通过分子筛外层涂覆疏水性外壳的方法(图 4),成功实现了 2.61 mmol/g 的 CO_2 吸附量。类似的, Miyamoto 等^[48] 制备了具有较好循环性的疏水壳 ZSM-5 分子筛,在总压 7.4 kPa,气流组成为 $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{N}_2) = 15/85$,饱和水蒸气条件下 7 次循环后吸附量下降 13%,远高于原始分子筛吸附量(下降 70%以上)。然而,制备疏水性外壳在一定程度上会影响分子筛稳定性,且外壳使用一段时间后仍会积水,需要对其进行再生。因此,制备在湿气条件下本身具有高 CO_2 选择性且维持原有吸附容量的仍然是分子筛合成及吸附应用领域一个重大挑战。

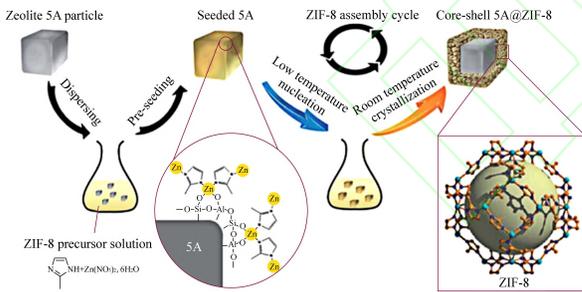


图4 疏水性外壳制备^[48]

Fig. 4 Preparation of hydrophobic shell^[48]

3 MOFs、COFs

金属-有机骨架(MOFs)的概念在 1995 年由 Yaghi 教授正式提出。作为一类新型多孔材料,其由有机配体以共价键连接金属节点形成晶胞单元。通过在其有机配体和开放金属位点上进行反应可以改变其内部孔隙,从而设计出具有较高比表面积及吸附容量、孔径可调的吸附材料,因此 MOFs 材料在 CO_2 捕获上具有很好的应用前景(图 5)^[49]。共价有机骨架(COFs)是由分子有机结构单元通过共价键连接形成的多孔结晶固体,作为

与 MOFs 相似的另一类新型材料,同样具有可调节的孔道,在 CO_2 分离上具有一定的应用前景。

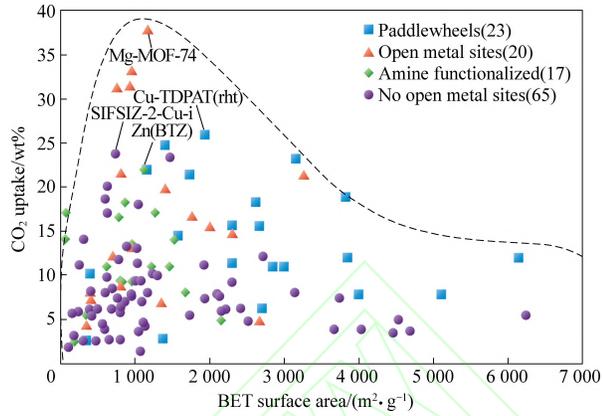


图5 不同 MOFs 对 CO_2 吸附性能 (298 K, 1 bar)^[50]

Fig. 5 Adsorption properties of CO_2 by different MOFs (298 K, 1 bar)^[50]

3.1 MOFs 中不同金属及有机配体

调节金属类型及有机配体是 MOFs 常见的合成手段,目前已有许多不同构型 MOFs 用于 CO_2 吸附研究^[50],如拥有分子筛类似构型的 ZIF,具有较大吸附容量^[51],在 CO_2 捕集中具有很高潜力,又如 Mg-MOF-74,在 298 K, CO_2 压力 1 bar 下具有极高的吸附容量(质量分数 37.9%)。Xue 等^[52] 采用稀土金属($\text{Tb}^{3+}/\text{Y}^{3+}$)构建面心立方 MOFs,通过高浓度局部富电子空金属位点和极性基团的存在,利于与单个 CO_2 分子多位点相互作用,使其对低浓度 CO_2 (<5%) 具有非常好的选择性,在 298 K, 0.01 bar 下对 CO_2 吸附量能分别达到 0.33 mmol/g 和 0.62 mmol/g。Zhang 等^[53] 通过在 MOFs 引入金属卟啉,合成两种金属卟啉 MOFs (Rh-PMOF-1, Ir-PMOF-1),前者在 0.15 bar 和 298 K 条件下对 CO_2 吸附容量达 1.1 mmol/g,并且两种 MOFs 均能在捕集 CO_2 同时对其进行催化转化。Martínez 等^[54] 将氨基浸渍在 ZIF-8 上,使其分布更加均匀从而增强对 CO_2 的物理和化学吸附性能,在 0.15 bar, 318 K 下对 CO_2 吸附量达 67 mg/g。

然而,实际应用中,电厂等燃烧源排放的烟气通常存在一定比例水分,而水分子与 CO_2 在配位不饱和的金属位点之间存在竞争吸附,因此水汽会严重影响 MOFs 的吸附性能。例如, Mg-MOF-74 在 373 K, 9.1% RH 下吸附量下降 47%^[55]。因此耐水性在 MOFs 设计上也是需要考

MIL-101(Cr)-4F(1%) 在较低水汽含量下 (RH < 15%) 对 0.05 bar 的 CO₂ 吸附量有所上升, 认为是少量水的引入使吸附材料表面更加均匀, 从而加

快 CO₂ 的扩散。同时 Yu 等^[59] 发现, 少量水引入可以提高 CO₂ 与水合 HKUST-1 间结合能, 并且能占据 N₂ 吸附位点, 从而提高对 CO₂ 吸附量和选择性。

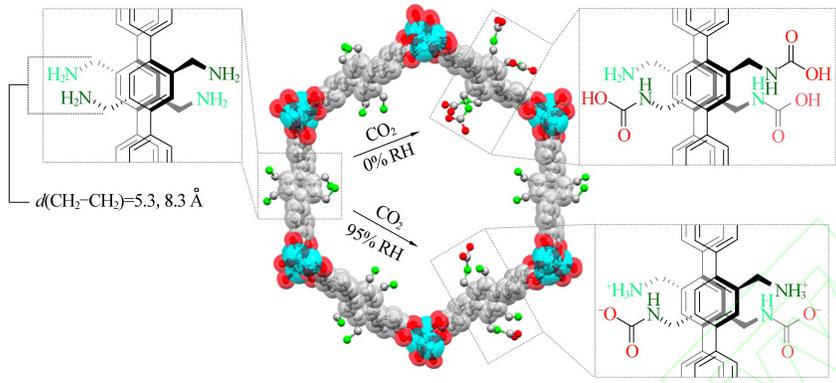


图 6 干湿条件下 CO₂ 在 MOFs 上吸附行为^[57]

Fig. 6 Adsorption behavior of CO₂ on MOFs under wet and dry conditions^[57]

3.2 MOFs 不同材料改性

采用不同材料对 MOFs 进行改性也能提高 CO₂ 吸附性能, 因为复合材料的孔隙率及 CO₂ 吸附量会有所增加^[60]。Kumar 等^[61] 发现在 MOFs 中添加 5% (质量分数) 的石墨烯能显著提高其对低浓度 CO₂ (0.15 bar) 的吸附性能 (图 7)。将胺嫁接到 MOFs 也是另一种提高 CO₂ 吸附量的手段, 但是由于胺体积过大, 导致部分孔道堵塞, 孔隙率降低, 因此 Liao 等^[62] 在 Mg-MOF-74 上覆盖一层体积小但性质与胺相近的胍, 得到 Mg-MOF-74 (N₂H₄), 最终该材料在 298 K, 0.4 mbar 的 CO₂ 分

压下吸附量达到 3.9 mmol/g。

总的来说, 目前已有大量针对 MOFs 吸附 CO₂ 的研究, 然而上述大部分工作对 CO₂ 的吸附集中于烟气条件的捕集, 且捕集过程中 MOFs 吸附 CO₂ 时水汽的竞争吸附问题仍未得到较好的解决, 需要寻找更适宜的配体同时, MOFs 针对 DAC 方向研究较少, 如何解决极低浓度下 CO₂ 的高选择性吸附问题仍是一个挑战。最后, MOFs 类材料在捕集过程中的稳定性问题仍未得到完全解决。因此未来仍需要更多的研究, 使 MOFs 成为具有高稳定性和高容量的吸附材料。

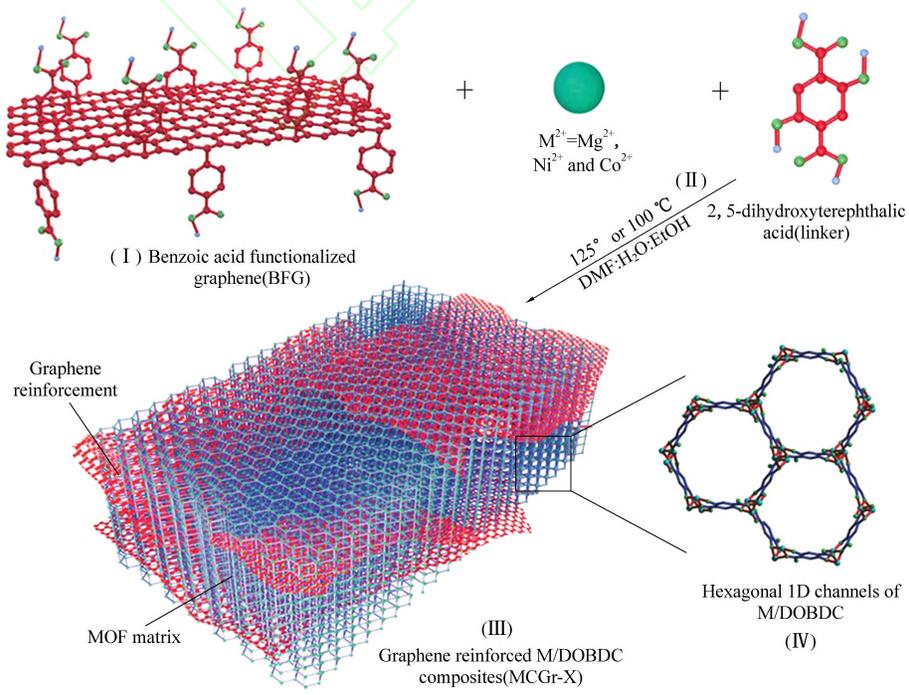


图 7 MOFs 和石墨烯复合^[61]

Fig. 7 Composite of MOFs and graphene^[61]

3.3 COFs

与 MOFs 类似,具有有序孔道,结构多样性的 COFs^[63]在 CO₂吸附分离领域也具有很高的应用前景。如 Guo 等^[64]采用缺陷工程方法,在 COF 上原位生成大量氨基(图 8),以此合成的 COF 膜在 298 K,相对湿度 100%的环境中 对 CO₂/N₂(20/80)的选择性达到了 80。Duan 等^[65]将合成的 COF-5 分散到基质中制备混合基质膜(MMMs),能较好

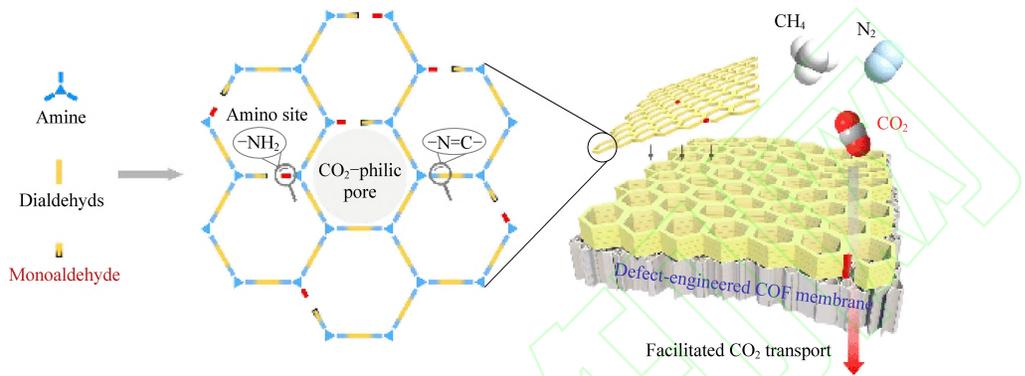


图 8 缺陷工程制备 COF 膜^[64]

Fig. 8 The defect engineering strategy to fabricate COF membranes^[64]

4 胺改性固体多孔材料

胺溶液作为传统的 CO₂吸收剂,价格低廉,发展成熟且被大规模商业应用,与其他 CO₂捕集方法相比,吸收效率高,选择性强,可以再生和重复使用。然而胺溶液吸收法仍存在许多缺点,如使用过程中会腐蚀设备和管路,化学吸附导致其分离再生能耗巨大,产生有害废物,气体浓度较低时扩散阻力大等。对此,胺改性固体材料可以有效克服部分胺溶液缺点^[66]。目前胺改性材料有许多方法,如胺嫁接^[67-68],胺浸渍^[69]。分子筛^[70], MOFs^[71-72],多孔碳^[73]等材料由于其高比表面积,常被研究用作胺改性载体,而改性材料的吸附过程受孔径影响很大,所以这些载体的改变也会影响到改性材料对 CO₂的吸附效果,如 KIT-6 型二氧化硅(6 nm)孔径大于 MCM-41(2.8 nm),导致前者具有更高的吸附容量^[74]。

4.1 浸渍法

与嫁接法相比,浸渍法成本更低,制备方便且获得的材料通常胺载量更高。Chen 等^[75]采用浸渍法将胺负载于介孔碳球(MCS)用以开发低浓度 CO₂捕集材料(PEI/MCS),通过调整 Si/C 比用以改变 MCS 的孔隙结构,同时测试不同的胺负载量,成功制备出 CO₂吸附量为 3.22 mmol/g 的材

应用于 CO₂与 N₂分离领域。然而,目前由于 COF 研究起步较晚(2005 年由 Yaghi 小组首次成功制备),已经制备开发成功的 COFs 种类有限,且相关研究主要集中于 1 bar 下的 CO₂吸附性能探究,并且 COFs 由共价键相连,极性较弱,尤其对低浓度下 CO₂吸附性能较差,因此后续仍需要针对低浓度 CO₂吸附进行材料的进一步改性研究。

料。实验结果表明,在 CO₂压力为 0.05 bar,温度为 348 K 条件下,该材料的吸附量超过了大部分胺改性固体材料。然而该材料 348 K 下循环稳定性很差,在温度降至 323 K 后才几乎无吸附容量损失。Chen 等^[76]将 PEI 浸渍于树脂上(图 9),在 298 K 下对 400 ppmCO₂吸附容量达到 4.43 mmol/g,具有极高的 CO₂容量,同时该材料对 CO₂吸附速率快,在 348 K 时 6 min 内就达到了吸附平衡,这些特性是由于树脂材料 43~68 nm 的孔径导致了 CO₂的快速扩散,从而使 CO₂分子迅速与树脂材料中的胺基发生反应,因此在空气中的 CO₂捕集方面具有广阔的应用前景。

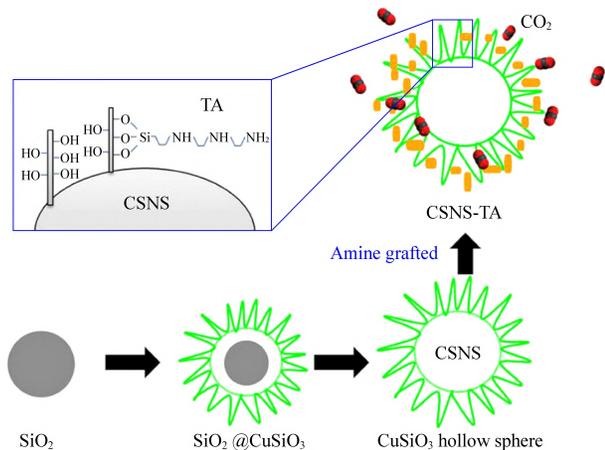


图 9 嫁接法流程图^[77]

Fig. 9 Flow chart of grafting^[77]

4.2 嫁接法

相较于浸渍法,嫁接法虽然 CO_2 吸附容量较低,但由于胺材料结合的化学键更强,热稳定性更高,具有较高的 CO_2 捕集潜力(图 9)^[77]。Nguyen 等^[78] 使用烷基胺对 LTA 分子筛进行嫁接处理,成功提高了其在 CO_2 吸附方面的性能。由于介孔表面嫁接的烷基胺基团及 LTA 活性位点的作用,该材料在 CO_2 压力为 0.15 bar 时,吸附容量可达 2.1 mmol/g,且具有很好的再生性,虽然该材料在潮湿环境中 CO_2 吸收量显著下降,但后续可以通过改变分子筛类型来提高耐水性。Bernini 等^[79] 将实验和模拟相结合,通过前期筛选,把乙二胺嫁接到 CPO-27-Mg 上,成功找到最佳负载比。在 CO_2 压力为 0.15 bar 时,该材料对 CO_2 吸附量达到 3.6 mmol/g。Li 等^[80] 开发了一种通过 B 酸反应将烷基胺掺杂到 MOFs 中的方法,同时系统地优化了实验条件,通过对不同的胺材料进行筛选,找出最容易进入嫁接位点的三亚乙基四胺 (TETA),随后通过不同负载量的实验筛选出最佳负载比。实验结果显示,在 298 K, CO_2 压力为 0.4 mbar 时,产物的 CO_2 吸附量达到 1.12 mmol/g,同时在模拟的

烟气和空气条件下具有较好的再生性能。该方法原材料价格低廉,合成工艺简单,具有很好的应用前景。

总的来说,胺改性固体材料克服了部分有机胺溶液的缺点,但在 CO_2 捕集上还不够成熟,对浸渍或嫁接到固体材料上的胺仍需要进行大量研究,首先在吸收容量上需要进一步提高,且仍旧有潜在的胺流失和部分材料水汽敏感等问题,最后如何提高固体胺材料的循环稳定性还是一个重大挑战。

5 离子液体

由于离子液体独特的分子结构、高热稳定性及高选择性,被用作有机胺溶液的良好替代品^[81],目前有很多工作致力于探究离子液体吸收 CO_2 的应用(图 10)^[82-83]。然而,离子液体在吸附过程中仍存在一些问題,例如溶液粘度的快速增加,需开发低粘度吸附体系^[84]。此外,现阶段离子液体的吸收容量也较低,并且许多研究集中于浓度较高的 CO_2 ^[85-86]。因此,为了克服纯离子液体的部分缺点,将其应用于低浓度 CO_2 的捕集,将离子液体与多孔材料相结合是一个可行的手段。

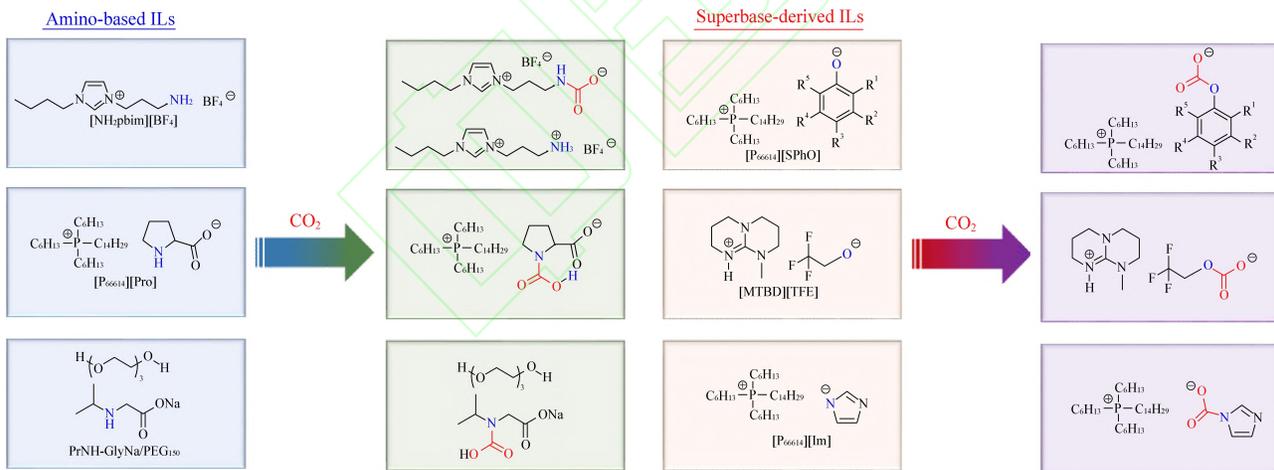


图 10 离子液体吸收机理^[85]

Fig. 10 Adsorption mechanism of ionic liquids^[85]

5.1 多孔材料上的离子液体负载

将离子液体负载于多孔材料上能在一定程度上解决其由于吸附 CO_2 导致高粘度的问题,目前已有许多多孔材料被研究用于离子液体负载。Wang 等^[87] 通过将离子液体负载于纳米多孔小球中,成功克服了离子液体吸收 CO_2 后粘度快速增加的问题,同时该材料表现出快速的吸附动力学。Nkinahamira 等^[88] 将离子液体嫁接到多孔材料 MCM-41 上,在 303 K, CO_2 压力为 5.0 MPa 下 CO_2

吸附量达到 3.9 mmol/g。虽然上述研究克服了部分离子液体缺点,但研究针对的 CO_2 浓度较高,需要对其进一步研究以期应用于更低浓度如烟气体条件下的 CO_2 捕获。在相对较低的压力下,Zhang 等^[89] 将制备的离子液体负载于 SBA-15 上,从而提高该材料的吸附速率,同时吸附结果表明该材料在 333 K 和 CO_2 压力为 0.15 bar 条件下吸附容量达到 2.15 mmol/g,且具有良好的再生性。Xue 等^[90] 将离子液体负载于介孔二氧化硅囊泡 (MSV) 中制

备离子凝胶,在 303 K,CO₂压力为 0.15 bar 条件下吸附量最高达到 1.59 mmol/(g-IL)。虽然负载多孔材料能避免高粘度问题,但同时也会堵塞固体材料的孔道,降低比表面积从而影响对 CO₂ 的吸附。此外,部分负载离子液体多孔材料的循环稳定性问题并未得到完全解决。

5.2 超交联/聚离子液体

超交联聚合物(HCPs)是一种新型微孔材料,在气体吸附分离、多相催化、药物传递等方面具有广泛的实际和潜在应用,因此其在 CO₂ 吸附领域同样具有很高应用潜力。Song 等^[91] 通过将离子液体与 α, α' -二氯对二甲苯(DCX)和甲醛二甲基缩醛(FDA)聚合,通过交联剂的自缩合提供较大表面积,交联剂和离子液体缩合提供活性位点,在 273 K,1 bar CO₂ 压力下吸附量达到 1.47 mmol/g。Sang 等^[92] 通过超交联策略制备了一种苯并咪唑基超交联聚离子液体(HPILs),其具有丰富的孔道和离子活性位点,在 273 K 及 1 bar 压力条件下对 CO₂ 的吸附达到 79~143 mg/g,同时对 CO₂ 具有很好的催化活性(图 11)。另外,Sun 等^[93] 采用超临界发泡技术制备了一种氨基酸功能化聚离子液体,克服了传统聚[1-(对-乙烯基苄基)-3-甲基咪唑甘氨酸]对 CO₂ 吸附量高但比表面积小的缺点,在 298 K 和 CO₂ 压力 1 bar 条件下使吸附容量提高近 60%,达到 165 mg/g,并且经过 12 次吸附-解吸实验后吸附容量仍能保持初始容量的 75%。

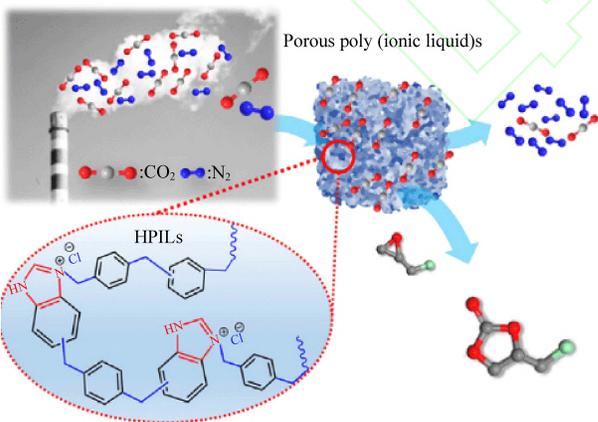


图 11 超交联离子液体吸附 CO₂^[92]

Fig. 11 CO₂ adsorption of HPILs^[92]

上述工作虽然在一定程度上解决了纯离子液体的粘度等问题,但对吸收时 CO₂ 浓度要求仍较高(类烟气条件),且超交联/聚离子液体材料目前对 CO₂ 吸附的研究仍比较缺乏,在更低浓度(DAC)下对 CO₂ 的吸收性能仍需要进一步研究。

6 碳捕集后的应用状况

除了对上述吸附剂材料性能进行研究,碳捕集后的后续应用也是重要一环。近期日本的 NE-DO、RITE 和三菱重工工程有限公司开发了一套基于蒸汽再生法的 DAC 小试装置用以评估 CO₂ 固体吸收材料(图 12),希望通过该装置获取实际数据用以推动 DAC 技术开发。

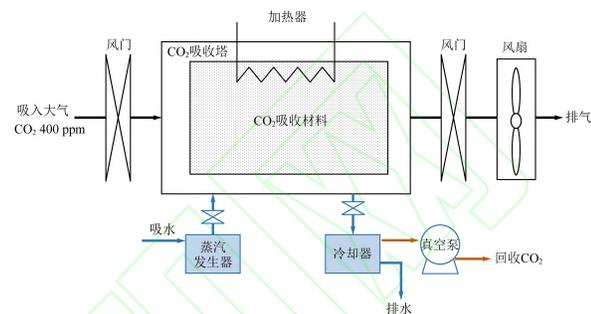


图 12 DAC 小型实验装置流程图

Fig. 12 Flow chart of DAC pilot device

加拿大的 Carbon engineering 基于 KOH 溶液耦合钙腐蚀剂回收 DAC 捕集技术建立了一个 CO₂ 吸收工厂,采用 KOH 液体浸湿的聚氯乙烯(PVC)片来捕集空气中的 CO₂,随后将 CO₂ 转化为碳酸盐,将其进行干燥后煅烧,再回收至冷凝器,压缩到储存器中,每年能从大气中捕获 0.98 万 tCO₂^[94]。瑞士的 Climeworks 公司采用胺负载氧化硅作为吸附剂,设计了一系列 DAC 装置,通过使用风机将空气通入吸附材料捕集气体中的 CO₂,通过重复该步骤使吸附剂充满 CO₂,随后将吸附材料加热至 100 °C 释放出纯度为 99% 的 CO₂。该公司由此建造了两处 DAC 工厂,碳捕集效率达到 93.1% 和 85.4%^[95],并且两处分别使用地热和城市垃圾焚烧产生的废热,成功实现了负排放。

7 总结与展望

CO₂ 作为主要的温室气体之一,近年来受到广泛关注。本文针对现阶段存量最高的低浓度 CO₂ 的捕集,综述了目前几种主要的固体 CO₂ 捕集材料如金属有机框架(MOFs)、分子筛等研究进展,并对其存在问题进行讨论。同时对现阶段 CO₂ 的 DAC 技术后续工业应用情况进行简单介绍。

尽管目前针对低温过程中的 CO₂ 吸附已经有许多研究。但在实际应用过程中,仍有许多问题需要考虑,首先是吸附吸收材料的再生问题,目前有热再生、化学再生、电化学再生、变压吸附、蒸汽

再生等再生方法。其中,热再生能较为完全的脱除 CO₂,且步骤简单,但能耗高。此外,部分材料存在热稳定性问题,热再生会导致其结构破坏,吸附量下降。化学再生具有较高脱除率,且能耗较低,但需要使用额外的化学物质与 CO₂ 反应进行脱除,增加成本且化学物质可能造成材料降解,缩短使用寿命。电化学再生能高效去除 CO₂,且相较于热再生能耗低,但是,同化学再生类似,可能需要添加额外物质,会影响材料吸附性能。变压吸附操作简单,能耗低,但对 CO₂ 浓度有一定要求。蒸汽再生法设备简单,且环境友好,但需加热产生水蒸气导致能耗高,且对设备有腐蚀性。因此选择合适的再生方法,并克服其缺点,仍需要进行研究。

其次是部分材料,如分子筛在工业应用中,扩散性能会显著影响其吸附效率。整体化成型是一

种常见的消除扩散影响方法。目前,整体化方法包括浸渍法^[96]、涂覆法^[97]、挤压成型法^[98]、原位晶化法^[99]等,如何选择适宜的成型方法应用于工业化碳捕集过程也是一个重大挑战。

最后,目前 CO₂ 排放量太大,而捕获的 CO₂ 主要通过二氧化碳捕集、埋存与提高采收率 (CCS-EOR) 工艺在回收油气的同时储存 CO₂,但这个方法对这个地质条件有严格要求,并且储存过程中成本过高,储量有限,因此必须将捕集的 CO₂ 进一步转化成有价值的产物,如 CO₂ 加氢制甲醇^[100-101]、不饱和烃^[102] 及汽油^[103] 等。然而目前由于 H₂ 价格较高,导致其转化价值较低,因此后续如何通过光^[104-105]、电^[106] 等绿色能源高效催化转化捕获的 CO₂,是一个亟待解决的问题。将高效碳捕集技术和新能源发电、电解水、H₂ 储存等技术进行耦合(图 13)将是未来重要的发展方向。

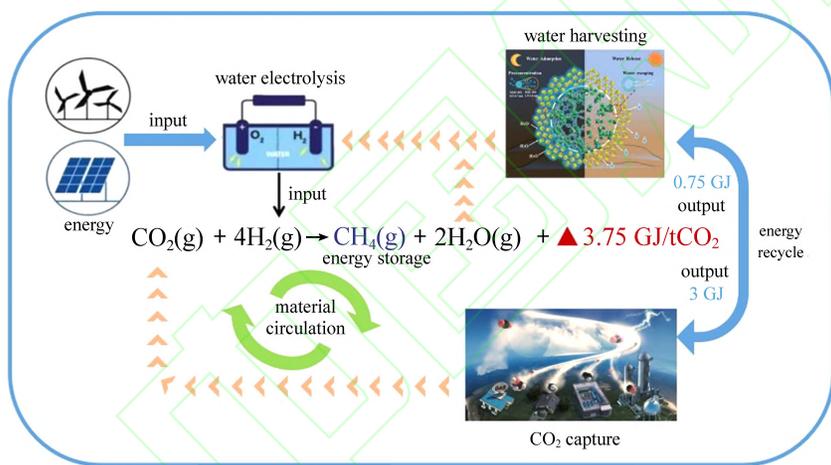


图 13 CO₂/H₂O 空气直接捕集-新能源制绿氢-CO₂ 甲烷化储能三段式循环耦合技术

Fig. 13 CO₂/H₂O air direct capture-new energy production of green hydrogen-CO₂ methanation energy storage three-stage cycle coupling technology

参考文献 (References):

[1] Friedlingstein, Alin, Chini, et al. Global carbon budget 2021 [J]. Earth System Science Data, 2021, 14(4): 1917-2005.

[2] Wang F, Harindintwali J D, Yuan Z, et al. Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality [J]. The Innovation, 2021, 2(4): 1-23.

[3] Patel H A, Byun J, Yavuz C T. Carbon dioxide capture adsorbents: chemistry and methods [J]. ChemSusChem, 2017, 10(7): 1303-1317.

[4] Hauchhum L, Mahanta P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed [J]. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2014, 5(4): 349-356.

[5] Riboldi L, Bolland O. Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO₂ capture technology: State-of-the-art, limits

and potentials [J]. Energy Procedia, 2017, 114(1876): 2390-2400.

[6] Divekar S, Dasgupta S, Gupta A P, et al. Improved CO₂ recovery from flue gas by layered bed vacuum swing adsorption (VSA) [J]. Separation And Purification Technology, 2020, 234: 115594.

[7] Zhao X, Ji G, Liu W, et al. Mesoporous MgO promoted with NaNO₃/NaNO₂ for rapid and high-capacity CO₂ capture at moderate temperatures [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 216-226.

[8] Zhang M, Peng Y, Sun Y, et al. Preparation of CaO-Al₂O₃ sorbent and CO₂ capture performance at high temperature [J]. Fuel, 2013, 111: 636-642.

[9] Izquierdo M T, Gasquet V, Sansom E, et al. Lithium-based sorbents for high temperature CO₂ capture: Effect of precursor materials and synthesis method [J]. Fuel, 2018, 230: 45-51.

- [10] Lara García H A, Sanchez Camacho P, Duan Y, et al. Analysis of the CO₂ chemisorption in Li₅FeO₄, a new high temperature CO₂ captor material. effect of the CO₂ and O₂ partial pressures[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(6): 3455–3462.
- [11] Seggiani M, Puccini M, Vitolo S. Alkali promoted lithium orthosilicate for CO₂ capture at high temperature and low concentration[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 25–31.
- [12] Zheng Q, Huang L, Zhong Z, et al. Development of KNaTiO₃ as a novel high-temperature CO₂ capturing material with fast sorption rate and high reversible sorption capacity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122444.
- [13] Liu R S, Shi X D, Wang C T, et al. Advances in post-combustion CO₂ capture by physical adsorption: From materials innovation to separation practice[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(6): 1428–1471.
- [14] Quan C, Zhou Y, Wang J, et al. Biomass-based carbon materials for CO₂ capture: A review [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 68: 102373.
- [15] Xie W H, Yao X, Li H, et al. Biomass-based N-rich porous carbon materials for CO₂ capture and in-situ conversion[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(18): e202201004.
- [16] Du J, Li W C, Ren Z X, et al. Synthesis of mechanically robust porous carbon monoliths for CO₂ adsorption and separation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 42: 56–61.
- [17] Rashidi N A, Yusup S, Hameed B H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon[J]. *Energy*, 2013, 61: 440–446.
- [18] Ma X, Wu Y, Fang M, et al. In-situ activated ultramicroporous carbon materials derived from waste biomass for CO₂ capture and benzene adsorption[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, 158: 1–10.
- [19] Coromina H M, Walsh D A, Mokaya R. Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO₂ uptake for both pre and post combustion capture applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 4(1): 280–289.
- [20] Calvo Muñoz E M, García Mateos F J, Rosas J M, et al. Biomass waste carbon materials as adsorbents for CO₂ capture under post-combustion conditions[J]. *Frontiers in Materials*, 2016, 3: 1–14.
- [21] Kim Y K, Kim G M, Lee J W. Highly porous N-doped carbons impregnated with sodium for efficient CO₂ capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 10919–10927.
- [22] Ren X, Li H, Chen J, et al. N-doped porous carbons with exceptionally high CO₂ selectivity for CO₂ capture[J]. *Carbon*, 2017, 114: 473–481.
- [23] Chowdhury S, Balasubramanian R. Highly efficient, rapid and selective CO₂ capture by thermally treated graphene nanosheets [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 13: 50–60.
- [24] Che Othman F E, Yusof N, Petri M, et al. Polyethyleneimine-impregnated activated carbon nanofiber composited graphene-derived rice husk char for efficient post-combustion CO₂ capture[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1): 926–944.
- [25] Chowdhury S, Balasubramanian R. Holey graphene frameworks for highly selective post-combustion carbon capture[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1–10.
- [26] Varghese A M, Reddy K S K, Singh S, et al. Performance enhancement of CO₂ capture adsorbents by UV treatment: The case of self-supported graphene oxide foam[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 124022.
- [27] Esrafilii M D, Mousavian P. Sc-functionalized porphyrin-like porous fullerene for CO₂ storage and separation: A first-principles evaluation[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2022, 111: 108112.
- [28] Esrafilii M D, Abolghasemzadeh S. Sc functionalized boron-rich C60 fullerene for efficient storage and separation of CO₂ molecules: A DFT investigation[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2022, 1208: 113557.
- [29] Wu T, Ke Q, Lu M, et al. Recent advances in Carbon-Silica composites: Preparation, properties, and applications [J]. *Catalysts*, 2022, 12(5): 1–28.
- [30] Liu X W, Sun T J, Hu J L, et al. Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: Preparations, functionalities and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3584–3616.
- [31] Montanari T, Busca G. On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: An IR investigation [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 46(1): 45–51.
- [32] Wilson S M W, Tezel F H. Direct dry air capture of CO₂ using VTSA with faujasite zeolites [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(18): 8783–8794.
- [33] Pera Titus M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(2): 1413–1492.
- [34] Kim J, Maiti A, Lin L C, et al. New materials for methane capture from dilute and medium-concentration sources [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1694–1697.
- [35] Pham T D, Liu Q, Lobo R F. Carbon dioxide and nitrogen adsorption on cation-exchanged SSZ-13 zeolites [J]. *Langmuir*, 2013, 29(2): 832–839.
- [36] Shang J, Li G, Singh R, et al. Discriminative separation of gases by a "molecular trapdoor" mechanism in chabazite zeolites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(46): 19246–19253.
- [37] Chen S J, Zhu M, Fu Y, et al. Using 13X, LiX, and LiPd-AgX zeolites for CO₂ capture from post-combustion flue gas [J]. *Applied Energy*, 2017, 191: 87–98.
- [38] Oda A, Hiraki S, Harada E, et al. Unprecedented CO₂ adsorption behaviour by 5A-type zeolite discovered in lower pressure region and at 300 K [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(12): 7531–7545.
- [39] Fu D, Park Y, Davis M E. Zinc containing small-pore zeolites for capture of low concentration carbon dioxide [J]. *Angewandte Chemie – International Edition*, 2022, 61(5): 1

- [40] Fu D, Park Y, Davis M E. Confinement effects facilitate low-concentration carbon dioxide capture with zeolites [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119(39): 1-7.
- [41] Liu S, Chen Y, Yue B, et al. Regulating extra-framework cations in faujasite zeolites for capture of trace carbon dioxide [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2022, 28(50): e202201659.
- [42] Kumar A, Madden D G, Lusi M, et al. Direct air capture of CO₂ by physisorbent materials[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015, 54(48): 14372-14377.
- [43] Cmarik G E, Knox J C. CO₂ removal for the international space station - 4-bed molecular sieve material selection and system design[J]. *49th International Conference on Environmental Systems*, 2019(July): 1-10.
- [44] Ridge O, Magano J, Dunetz J R, et al. CO₂ capture from humid flue gases and humid atmosphere using a microporous copersilicate[J]. *Science*, 2015, 350(6258): 302-306.
- [45] Zhou Y, Zhang J, Wang L, et al. Self-assembled iron-containing mordenite monolith for carbon dioxide sieving [J]. *Science*, 2021, 373(6552): 315-320.
- [46] Ke Q, Sun T, Wei X, et al. Enhanced trace carbon dioxide capture on heteroatom-substituted RHO zeolites under humid conditions[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(21): 4207-4214.
- [47] Gao F, Li Y, Bian Z, et al. Dynamic hydrophobic hindrance effect of zeolite@zeolitic imidazolate framework composites for CO₂ capture in the presence of water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 8091-8097.
- [48] Miyamoto M, Ono S, Kusukami K, et al. High water tolerance of a core-shell-structured zeolite for CO₂ adsorptive separation under wet conditions [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(11): 1756-1760.
- [49] Ding M, Flaig R W, Jiang H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2783-2828.
- [50] Schoedel A, Ji Z, Yaghi O M. The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(4): 1-13.
- [51] Wang B, Côté A P, Furukawa H, et al. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs[J]. *Nature*, 2008, 453(7192): 207-211.
- [52] Xue D X, Cairns A J, Belmabkhout Y, et al. Tunable rare-earth fcu-MOFs: A platform for systematic enhancement of CO₂ adsorption energetics and uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(20): 7660-7667.
- [53] Liu J, Fan Y Z, Li X, et al. Catalytic space engineering of porphyrin metal-organic frameworks for combined CO₂ capture and conversion at a low concentration [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(14): 2340-2347.
- [54] Martínez F, Sanz R, Orcajo G, et al. Amino-impregnated MOF materials for CO₂ capture at post-combustion conditions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142: 55-61.
- [55] Ben Mansour R, Qasem N A A, Antar M A. Carbon dioxide adsorption separation from dry and humid CO₂/N₂ mixture[J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2018, 117: 221-235.
- [56] Peralta R A, Alcántar Vázquez B, Sánchez Serratos M, et al. Carbon dioxide capture in the presence of water vapour in InOF-1[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2015, 2(10): 898-903.
- [57] Flaig R W, Osborn Popp T M, Fracaroli A M, et al. The chemistry of CO₂ capture in an amine-functionalized metal-organic framework under dry and humid conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(35): 12125-12128.
- [58] Súnchez Cavazos P A, Díaz Ramírez M L, Hunter Sellars E, et al. Fluorinated MIL-101 for carbon capture utilisation and storage: Uptake and diffusion studies under relevant industrial conditions [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(22): 13304-13310.
- [59] Yu J, Ma Y, Balbuena P B. Evaluation of the impact of H₂O, O₂, and SO₂ on postcombustion CO₂ capture in metal-organic frameworks[J]. *Langmuir*, 2012, 28(21): 8064-8071.
- [60] Liu S, Sun L, Xu F, et al. Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity[J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6(3): 818-823.
- [61] Kumar R, Raut D, Ramamurty U, et al. Remarkable improvement in the mechanical properties and CO₂ uptake of MOFs brought about by covalent linking to graphene[J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2016, 55(27): 7857-7861.
- [62] Liao P Q, Chen X W, Liu S Y, et al. Putting an ultrahigh concentration of amine groups into a metal-organic framework for CO₂ capture at low pressures[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(10): 6528-6533.
- [63] Waller P J, Gándara F, Yaghi O M. Chemistry of covalent organic frameworks[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(12): 3053-3063.
- [64] Guo Z, Wu H, Chen Y, et al. Missing-linker defects in covalent organic framework membranes for efficient CO₂ separation [J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(41): 1-8.
- [65] Duan K, Wang J, Zhang Y, et al. Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 588-595.
- [66] Park J H, Celedonio J M, Seo H, et al. A study on the effect of the amine structure in CO₂ dry sorbents on CO₂ capture[J]. *Catalysis Today*, 2016, 265: 68-76.
- [67] Hou X, Zhuang L, Ma B, et al. Silanol-rich platelet silica modified with branched amine for efficient CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 181: 315-325.
- [68] Jahandar Lashaki M, Sayari A. CO₂ capture using triamine-grafted SBA-15: The impact of the support pore structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1260-1269.
- [69] Meng Y, Jiang J, Gao Y, et al. Biogas upgrading to methane: Application of a regenerable polyethyleneimine-impregnated

- polymeric resin (NKA-9) via CO₂ sorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 294-303.
- [70] Cui S, Cheng W, Shen X, et al. Mesoporous amine-modified SiO₂ aerogel: A potential CO₂ sorbent[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(6): 2070-2074.
- [71] McDonald T M, Lee W R, Mason J A, et al. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobdc) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(16): 7056-7065.
- [72] Choi S, Watanabe T, Bae T H, et al. Modification of the Mg/DOBDC MOF with amines to enhance CO₂ adsorption from ultradilute gases [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(9): 1136-1141.
- [73] Faisal M, Pamungkas A Z, Krisnandi Y K. Study of amine functionalized mesoporous carbon as CO₂ storage materials[J]. *Processes*, 2021, 9(3): 1-13.
- [74] Ünveren E E, Monkul B Ö, Sarođlan Ş, et al. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review [J]. *Petroleum*, 2017, 3(1): 37-50.
- [75] Chen Q, Wang S, Rout K R, et al. Development of polyethylenimine (PEI)-impregnated mesoporous carbon spheres for low-concentration CO₂ capture[J]. *Catalysis Today*, 2021, 369: 69-76.
- [76] Chen Z, Deng S, Wei H, et al. Polyethylenimine-impregnated resin for high CO₂ adsorption: An efficient adsorbent for CO₂ capture from simulated flue gas and ambient air[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(15): 6937-6945.
- [77] Ren Y, Ding R, Yue H, et al. Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO₂ capture [J]. *Applied Energy*, 2017, 198: 250-260.
- [78] Nguyen T H, Kim S, Yoon M, et al. Hierarchical zeolites with amine-functionalized mesoporous domains for carbon dioxide capture[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(5): 455-461.
- [79] Bernini M C, García Blanco A A, Villarroyel Rocha J, et al. Tuning the target composition of amine-grafted CPO-27-Mg for capture of CO₂ under post-combustion and air filtering conditions: A combined experimental and computational study [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(43): 18970-18982.
- [80] Li H, Wang K, Feng D, et al. Incorporation of alkylamine into metal-organic frameworks through a brønsted acid-base reaction for CO₂ capture [J]. *ChemSusChem*, 2016: 2832-2840.
- [81] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4307-4339.
- [82] Xiong D, Cui G, Wang J, et al. Reversible hydrophobic-hydrophilic transition of ionic liquids driven by carbon dioxide [J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015, 54(25): 7265-7269.
- [83] Xu Y. CO₂ absorption behavior of azole-based protic ionic liquids: Influence of the alkalinity and physicochemical properties[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 1-8.
- [84] Gutowski K E, Maginn E J. Amine-functionalized task-specific ionic liquids: A mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO₂ from molecular simulation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(44): 14690-14704.
- [85] Yang Z, Dai S. Challenges in engineering the structure of ionic liquids towards direct air capture of CO₂[J]. *Green Chemical Engineering*, 2021, 2(4): 342-345.
- [86] Huang Y, Cui G, Wang H, et al. Tuning ionic liquids with imide-based anions for highly efficient CO₂ capture through enhanced cooperations[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 299-305.
- [87] Wang X, Akhmedov N G, Duan Y, et al. Immobilization of amino acid ionic liquids into nanoporous microspheres as robust sorbents for CO₂ capture [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 2978-2982.
- [88] Nkinahamira F, Su T, Xie Y, et al. High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 831-838.
- [89] Zhang W, Gao E, Li Y, et al. CO₂ capture with polyamine-based protic ionic liquid functionalized mesoporous silica[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 606-615.
- [90] Xue C, Feng L, Zhang Q, et al. High and fast carbon dioxide capture of hydroxypyridine-based ionogel depending on pore structure of mesoporous silica vesicle in the simulated flue gas [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 84: 111-120.
- [91] Song H, Wang Y, Liu Y, et al. Conferring poly(ionic liquid)s with high surface areas for enhanced catalytic activity [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2021, 9(5): 2115-2128.
- [92] Sang Y, Huang J. Benzimidazole-based hyper-cross-linked poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ capture and conversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123973.
- [93] Sun L, Gao M, Tang S. Porous amino acid-functionalized poly(ionic liquid) foamed with supercritical CO₂ and its application in CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412(October 2020): 128764.
- [94] Keith D W, Holmes G, St. Angelo D, et al. A process for capturing CO₂ from the atmosphere [J]. *Joule*, 2018, 2(8): 1573-1594.
- [95] Deutz S, Bardow A. Life-cycle assessment of an industrial direct air capture process based on temperature-vacuum swing adsorption[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(2): 203-213.
- [96] Chai Y, Bai M, Chen A, et al. Cr-Mn bimetallic functionalized USY zeolite monolithic catalyst for direct production of 2,5-Furandicarboxylic acid from raw biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132173.
- [97] Bacariza M C, Mendes A N, Ozhan C, et al. Optimizing wash-coating conditions for the preparation of zeolite-based cordierite monoliths for NO_xCH₄-SCR: A required step for

- real application[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(27): 11799–11810.
- [98] Michels N L, Mitchell S, Pérez Ramírez J. Effects of binders on the performance of shaped hierarchical MFI zeolites in methanol-to-hydrocarbons[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2409–2417.
- [99] Zhao Q, Zheng Y, Song C, et al. Novel monolithic catalysts derived from in-situ decoration of Co_3O_4 and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_x$ on Ni foam for VOC oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265:1–44.
- [100] Han Z, Tang C, Sha F, et al. CO_2 hydrogenation to methanol on ZnO-ZrO₂ solid solution catalysts with ordered mesoporous structure[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 396: 242–250.
- [101] Jeong H, Kwon O, Kim B S, et al. Highly durable metal ensemble catalysts with full dispersion for automotive applications beyond single-atom catalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(4): 368–375.
- [102] Li Z, Wu W, Wang M, et al. Ambient-pressure hydrogenation of CO_2 into long-chain olefins[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1–10.
- [103] Wang X, Zeng C Y, Gong N, et al. Effective suppression of CO selectivity for CO_2 hydrogenation to high-quality gasoline[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3): 1528–1547.
- [104] Zhang Y, Zhi X, Harmer J R, et al. Facet-specific active surface regulation of Bi_xMO_y (M = Mo, V, W) nanosheets for boosted photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(50): e202212355.
- [105] Jie He, Csaba Janáky. Recent advances in solar-driven carbon dioxide conversion: Expectations versus reality[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1996–2014.
- [106] Lin L, He X, Zhang X guang, et al. A nanocomposite of bismuth clusters and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sheets for highly efficient electrocatalytic reduction of CO_2 to formate [J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(3): e202214959.