

多孔碳结构调控及其在二氧化碳吸附领域的应用

王 秀, 郝 健, 郭庆杰

(省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘 要: CO₂ 大量排放引发的温室效应已成为当今世界面临的重要环境问题。燃煤发电厂是 CO₂ 的集中排放源, 其排放量约占总排放量的 42%, 因此, 燃煤发电厂烟道气中 CO₂ 的高效捕集迫在眉睫。吸附技术操作简便、能耗低, 易于实际应用, 被认为是最具前景的烟道气 CO₂ 捕集技术。近年来, 多孔碳吸附剂因原料来源广、理化特性可控性强以及目标吸附质适应性高等优点, 成为当前 CO₂ 捕集技术的研究热点。综述了近年来多孔碳的制备方法, 物理活化法、化学活化法、炭气凝胶法和模板法等, 以及制备方法对孔径结构、杂元素掺杂缺陷和多孔碳表面性能的调控; 并阐述了孔径结构、元素掺杂和表面官能团改性对 CO₂ 吸附量、循环稳定性、烟道气中 CO₂ 吸附选择性的影响, 归纳了多孔碳吸附在实际应用中亟需解决的问题和关键技术。可进一步深入研究机理, 协同制备出更高效且适用于 CO₂ 吸附的多孔碳。

关键词: 多孔碳; CO₂ 吸附; 孔结构; 表面官能团

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)01-0135-09

Porous carbon structure control and its application in the field of carbon dioxide adsorption

WANG Xiu, HAO Jian, GUO Qingjie

(State Key Laboratory of Coal High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The greenhouse effect caused by the massive emission of CO₂ has become a significant environmental problem in the world today. Coal-fired power plant is a centralized source of CO₂ emissions, which accounts for about 42% of the total emissions. Therefore, efficient capture of CO₂ in the flue gas of coal-fired power plants is imminent. The adsorption technology is considered as the most promising CO₂ capture technology for flue gas, due to simple operation, low energy consumption, easy practical application. In recent years, porous carbon adsorbents have become the current research hotspot of CO₂ capture technology due to the advantages of a wide range of raw materials, strong controllability of physical and chemical properties, and high adaptability of target adsorbates. In this paper, the preparation methods of porous carbons such as physical activation, chemical activation, carbon aerogel and template methods in recent years were reviewed. The effects of preparation methods on pore structure, element doping defects and surface properties of porous carbon were investigated. Besides, the effects of different pore structure, element doping and surface functional group modification on CO₂ adsorption capacity, cycle stability, and CO₂ adsorption selectivity in the flue gas were also described. The problems and critical technologies of porous carbon adsorption in practical application were summarized. The mechanism can be further studied in the future to prepare more efficient porous carbon for CO₂ adsorption.

Key words: porous carbon; CO₂ adsorption; pore structure; surface functional groups

0 引 言

近年来, CO₂ 的排放量增加, 造成如海平面上

升、海洋风暴、全球变暖、气候反常、土地沙漠化等^[1]。2020 年全球空气中 CO₂ 浓度达 410×10⁻⁶^[2]。

我国 CO₂ 排放量中, 42% 来源于电力行业燃煤。燃

收稿日期: 2020-11-16; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.A20111601

基金项目: 宁夏自然科学基金资助项目(2018AAC03022)

作者简介: 王 秀(1996—), 女, 宁夏银川人, 硕士研究生, 研究方向为能源化学工程。E-mail: m16609500452@163.com。通

讯作者: 郝健, 副教授, 主要从事能源环保领域新材料研究。E-mail: haojian@nxu.edu.cn

引用格式: 王秀, 郝健, 郭庆杰. 多孔碳结构调控及其在二氧化碳吸附领域的应用[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 135-143.

WANG xiu, HAO jian, GUO Qingjie. Porous carbon structure control and its application in the field of carbon dioxide adsorption[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 135-143.



移动阅读

煤在我国未来几十年占主导地位,因此 CO₂持续排放将是严峻的挑战。目前调节 CO₂排放最可行的方案是 CO₂捕集与储存技术,燃煤电厂烟道气中 CO₂捕集常用方式有吸附法、膜分离法、吸收法和低温液化分离法^[3]。吸附法因具有操作简便、能耗低、易于实际应用等优势而受到广泛关注。

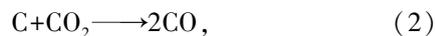
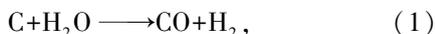
目前,沸石、金属有机骨架化合物和炭基吸附材料是常见的 CO₂吸附材料^[4]。其中多孔碳作为吸附材料广泛应用于空气净化、冰箱异味去除、色素吸附等领域。近年来,多孔碳因其原料种类多且廉价、制备工艺简单、吸附能力强、化学性稳定和循环稳定性高等优点^[5]受到科研人员的广泛关注^[6-7]。使用多孔碳作为吸附剂,CO₂吸附主要分为物理吸附和化学吸附,物理吸附可通过调控多孔碳孔隙结构和丰富比表面积来增加吸附位点;化学吸附可改变表面化学性质使表面基团与 CO₂发生化学反应。在选择制备方法时,可选择物理和化学方法同时进行来增加 CO₂的物理吸附位点和化学吸附位点,从而提升 CO₂吸附性能(CO₂吸附量、循环稳定性和选择性)。

本文从多孔碳制备方法、孔径结构调控及表面化学性质改性等方面综述了多孔碳制备工艺对材料吸附性能的影响。介绍了多孔碳的制备方法以及孔容、孔径、比表面积等对多孔碳 CO₂吸附性能的影响。围绕改变材料表面性质对 CO₂吸附性能的影响,综述了单原子掺杂(N、S、B 单原子掺杂)以及多原子共掺杂和表面官能团改性(胺改性和表面酸碱改性)对多孔碳 CO₂吸附性能的影响。重点讨论了较适用于传统烟道气 CO₂捕集的含氮官能团多孔碳的制备,表面化学性质调控对多孔碳 CO₂吸附性能的影响,归纳了多孔碳吸附在实际应用中亟需解决的问题及其发展趋势。

1 孔径结构调控方法对 CO₂吸附性能影响

1.1 物理活化法

物理活化法将前驱体炭化后,在 973~1 273 °C 下用氧化气体(水蒸气、O₂、CO₂等)进行活化。CO₂和氧气活化的反应为



反应过程中,碳材料活性位点上的碳原子被刻蚀,形成大量孔隙结构,采用物理活化法可提高比表面积和孔容。活化温度和活化时间是影响材料孔结

构的主要因素,活化温度过高或活化时间过长使部分微孔坍塌,造成微孔孔体积和总比表面积下降,不利于 CO₂吸附。Ello 等^[8]采用了 CO₂活化椰子壳制备多孔碳,比表面积和微孔体积相对于未活化时提高 1 倍,比表面积从 686 m²/g 增至 1 327 m²/g,微孔体积提高 0.31 cm³/g。同时研究发现可通过调节 CO₂活化时间调控微孔体积大小(图 1),未活化的多孔碳吸附量较低,在活化 3.5 h 时比表面积和孔体积达到最大,此时 CO₂吸附量在 0 °C 和 25 °C 时可达 5.6 mmol/g 和 3.9 mmol/g,活化 4.5 h 后 CO₂吸附量由于吸附位点减少而下降。

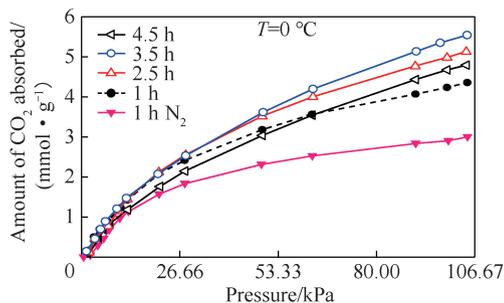


图 1 0 °C 时基于椰子壳制备的多孔碳 CO₂吸附量^[8]

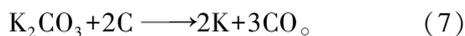
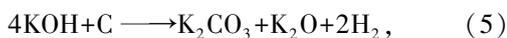
Fig.1 CO₂ adsorption of porous carbon prepared from coconut shell at 0 °C

采用物理活化法制备的多孔碳比表面积和微孔孔容明显提高,CO₂吸附容量由于吸附位点的增加而增多,且物理活化过程中只涉及到蒸汽、CO₂、空气等活化气体,无化学试剂的使用,后续不需进行残留化学试剂的处理,绿色环保。但活化过程需在高温下长时间加热,部分碳原子反应生成 CO 和 CO₂,得到的多孔碳产率低,吸附能力小,所需水蒸气多。

1.2 化学活化法

化学活化法是使用化学试剂(KOH、ZnCl₂、H₃PO₄、H₂SO₄)为活化剂对前驱体直接进行活化,活化剂的加入方式、活化剂与原料的比例、活化温度和活化时间对活性炭孔结构皆有影响,可使用一种活化剂通过活化条件调控材料结构,也可使用多种活化剂协同调控材料孔隙结构。

2020 年,Zhang 等^[9]采用 ZnCl₂和 FeCl₃两种活化剂,水热碳化预处理制备多孔碳。2011 年,Sevilla 等^[10]采用 KOH 活化法,制备了 CO₂吸附容量高达 3.97 mmol/g 的多孔碳,其微孔孔径小于 1 nm。2013 年,Wickramaratne 等^[11]使用 KOH 活化法制备了微孔径 0.8 nm 的多孔碳球。以 KOH 为活化剂进行活化时,前驱体中部分碳与 KOH 反应被刻蚀,后经多次酸洗,洗掉生成的盐和剩余的 KOH 可得到孔隙发达的活性炭。发生的主要反应为



2017年,魏建文^[12]以蔗渣为原料,以 ZnCl_2 为活化剂制备活性炭AC,以KOH为活化剂进行二次活化制备活性炭KAC,二次活化后的多孔碳 CO_2 吸附量可达 3.45 mmol/g ,吸附量远高于使用化学活化法一次活化所制备的多孔碳,且二次活化后的多孔碳经过5次吸附-脱附后,吸附量无明显变化,材料具有良好的循环稳定性。2019年,Sreńscek-Nazzal等^[13]以KOH和 K_2CO_3 为改性剂,改性用于水处理的3种商业活性炭FPV、WG-12、CWZ-22,研究表明, CO_2 吸附量与小于 0.8 nm 的亚微孔孔径密切相关。使用KOH改性的FPV活性炭在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa 时 CO_2 吸附量为 3.67 mmol/g , 3.5 MPa 时 CO_2 吸附量为 16.29 mmol/g ,主要是 $0.3\sim 0.8 \text{ nm}$ 孔径的微孔起重要作用。2020年,郝健等^[14]以宁夏羊肠湾煤为原料,采用KOH活化法制备多孔碳PC,其比表面积高达 $3\,253 \text{ m}^2/\text{g}$,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa 下 CO_2 吸附量为 2.4 mmol/g 。

使用化学试剂为活化剂进行活化时,可制备出相较于物理活化法更高的比表面积和微孔率的多孔

碳,相对物理活化法,化学活化法操作简单,只需一步活化即可制备活性炭,活性炭比表面积高达 $3\,000 \text{ m}^2/\text{g}$,但需使用强酸或强碱,造成污染。

1.3 炭气凝胶法

前驱体经过炭化得到水凝胶后,用超临界干燥法或冷冻干燥法得到气凝胶。炭气凝胶以中孔炭居多,具有三维网状结构,密度低,孔隙率高,比表面积达 $400\sim 1\,100 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[15]。前驱体和催化剂的选择以及摩尔比均影响孔结构。由高温炭化得到的炭气凝胶热稳定性高,因此可在 $2\,200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的惰性气体或真空条件下使用,也可在强酸强碱的环境中使用^[16]。

叶莎^[17]采用浸渍法制备炭凝胶,发现中大孔炭凝胶的 CO_2 吸附量较大,约在 45 mg/g ,而大孔炭凝胶的 CO_2 吸附量相对较小,为 18 mg/g 。Hao等^[18]等采用溶胶-凝胶法,利用聚乙烯亚胺(PEI)交联纤维素凝胶制备多孔气凝胶,其经10次吸附-解吸吸附量可维持在93%。Wang等^[19]采用溶胶-凝胶法,制备了聚乙烯亚胺交联纤维素气凝胶吸附剂,流程如图2所示。氮含量为17.4%时,多孔气凝胶的比表面积未因PEI的负载而堵塞。该气凝胶在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对 CO_2 的吸附能力达 2.31 mmol/g ,10次吸附-脱附后仍具有较高活性。

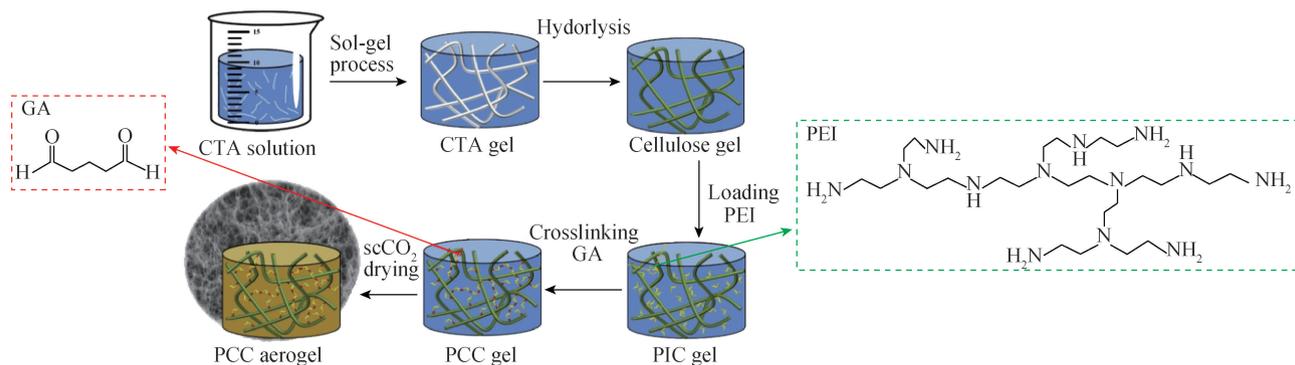


图2 多孔PCC气凝胶的合成示意^[19]

Fig.2 Schematic illustration of the synthesis of porous PCC aerogels^[19]

炭凝胶法获得的多孔碳孔隙发达,热稳定性好,可在高温或强酸碱条件下使用,但使用炭气凝胶法制备多孔碳时需干燥,干燥过程中凝胶易老化、破裂和变形,制备工艺条件较为严格。

1.4 模板法

模板法根据内部空间限制可分为硬模板法和软模板法。硬模板法合成多孔碳,制作有形貌的模板后,将有机碳源填入模板中充分混合,最后使用溶剂将模板溶解。软模板法选择可煅烧的物质作为模板,首先将碳源和活性剂溶于有机溶剂,其次将碳源和活性剂自组装在软模板上,最后采用煅烧方法将

模板分离。

软模板法和硬模板制备的模板碳含有大量 $2\sim 10 \text{ nm}$ 的介孔,在 H_2 储存和 CO_2 吸附等分子应用中存在明显劣势。使用后化学活化法可丰富微孔,提高 CO_2 吸附性能。Marta Sevilla等^[20]对采用KOH后活化对CMK-3和CMK-8两种模板碳活化,CMK-8模板碳孔结构中不存在微孔,在使用KOH活化后有大量微孔形成,且随着KOH占比增大而增多,微孔的比表面积高达 $2\,220 \text{ m}^2/\text{g}$ 。模板碳活化后的孔结构主要由本身的介孔和KOH活化形成的微孔组成。碱碳比为 $2:1$ 时, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 碳化制备的模

板碳提高了微孔数量, CO_2 吸附量增加, 且 CO_2/N_2 吸附选择性为 6.5, 吸附脱附循环 6 次后吸附性能仍保持良好。金振宇^[21]以氮聚合物席夫碱为碳源, 硬模板为中孔氧化硅, 通过纳米铸型法制备得富氮多级孔材料, 发现 CO_2 的饱和吸附量为 2.86 mmol/g, CO_2/N_2 分离比为 7.0。

模板法具有试验装置简单、操作容易、形态可控、适用面广等优点, 但模板法局限于需大量溶剂将模板溶解, 成本高, 工艺复杂。

1.5 聚合物共混法

聚合物共混法需选择 2 种热稳性不同的聚合物, 作为炭前驱体的聚合物(酚醛树脂、糠醇树脂、聚丙烯腈等)有较大的收率, 而作为造孔剂的聚合物(聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛等)在高温下易分解。进行热处理时, 热稳性较弱的聚合物以气态形式全部逸出, 热稳性较强的聚合物上会形成大量孔结构。聚合物的选择和聚合物混合方式对孔结构均有影响。聚合物的混合包括不相溶混合、部分混合和可混合 3 种^[22]。2 种聚合物应具有较好的相容性, 其相容性可通过后处理改善。通常使用物理混合法、化学混合法和物理化学混合法进行后处理, 物理混合法难以混合均匀, 无法进行孔结构调控, 通常使用化学混合法和物理化学混合法。

孔隙结构是影响多孔碳 CO_2 物理吸附的主要因素。由于 CO_2 动态直径为 0.33 nm, 微孔可提供更多物理吸附位点, 更有利于 CO_2 吸附。研究发现小于 1 nm, 尤其是孔径集中在 0.3~0.8 nm 的微孔, 在 CO_2 吸附时贡献更大。但 CO_2 的吸附容量与材料的比表面积非线性关系。微孔过多会阻碍 CO_2 扩散, 降低微孔活性位点的利用率。此外, 孔间的连通性也会影响 CO_2 的扩散及吸附。介孔和大孔可在吸附过程中提供传输通道, 一定数量介孔的存在更利于吸附。因此, 制备具有大孔-介孔-微孔的分级孔结构碳材料可提升多孔碳的吸附性能。目前通过调节物理活化法和化学活化法的活化温度和时间可实现材料比表面积、微孔体积增大, 但目前未实现多孔碳孔径结构的精准调控。炭气凝胶法和模板法对于调控微孔的效果优于物理活化法和化学活化法, 但制备过程复杂, 需使用有毒化学试剂, 不适于大规模生产。同时, 由于目前对多孔碳微孔、中孔孔结构的配比与 CO_2 吸附性能间关系研究仍不够深入, 开发高效的以物理吸附为主的 CO_2 多孔碳吸附剂仍面临很多挑战。探究 CO_2 在多孔碳中的扩散性质, 并结合多种方法制备分级孔结构的碳材料对实现高效 CO_2 吸附剂的开发与制备具有重要作用。

2 材料表面性质对 CO_2 吸附性能的影响

使用不同方法可调控多孔碳比表面积、微孔体积和孔径分布, 其中比表面积和孔容的大小是影响 CO_2 物理吸附的主要因素。而通过原子掺杂、胺改性和酸碱改性可实现多孔碳表面化学性质的调控, 进而增加化学吸附位点, 提高 CO_2 吸附性能。

2.1 掺杂及其对 CO_2 吸附性能的影响

2.1.1 单原子掺杂及其对 CO_2 吸附性能的影响

碳材料在合成过程中无法保持石墨结构的完整性, 造成其自身存在缺陷位, 包括拓扑缺陷位和结构缺陷位^[23]。制备多孔碳时, 部分孔结构被烧掉, 孔结构中会存在缺陷, 可采用杂原子掺杂修饰改性, 使原子与碳材料表面或碳骨架相互作用^[24], 目前常采用 N、B、S 等原子进行原子掺杂。

N 掺杂主要包括原位合成法和后处理掺氮法。原位合成法是通过热解法、模板法、化学气相沉积法(CVD)和水热法等直接在材料中掺入 N 元素, 孔的形成和 N 的掺杂同时进行。Geng 等^[25]以玉米芯为 C 源, NH_3 为活化剂和 N 源制备多孔碳, 采用原位合成法将 N 原子引入碳结构中, 掺杂方式如图 3 所示^[25]。

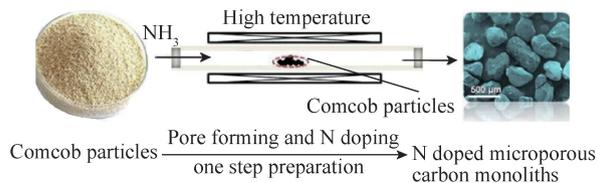


图3 一步法合成源自生物质玉米芯的氮掺杂微孔碳材料示意

Fig.3 Schematic illustration about one-step synthesis of nitrogen doped microporous carbon monoliths derived from biomass corn cob

后处理法是以胺类前驱物为 N 源, 通过氨氧化或浸渍处理, 在碳材料表面引入含氮基团。Li 等^[26]以无烟煤为原料, KOH 活化法制备多孔碳, 以尿素为 N 源浸渍处理煤基多孔碳, 该方法采用后处理掺氮法将 N 原子掺杂在碳结构中, 制备流程如图 4 所示。

原位合成法引入的主要是化学氮, 含氮量易控制, 但合成步骤复杂且时间长; 后处理法过程简单, 但结构不稳定, 高温时易分解, 且要使用氨气。Meng 等^[27]以聚吡咯为前驱体制备了氮掺杂活性炭, 活化温度为 600 °C 时, 氮含量为 7.05%, CO_2 吸附量为 177 mg/g, 认为 CO_2 吸附量由微孔结构和含氮碱性基团决定。Wang 等^[28]以酪蛋白为前驱体, K_2CO_3 为活化剂, 制备 N 掺杂活性炭材料。 K_2CO_3

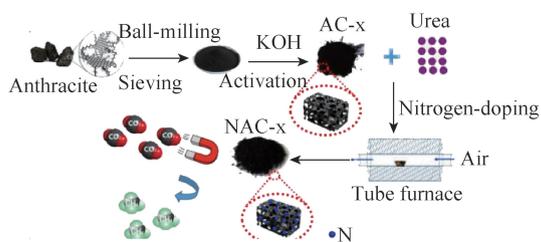
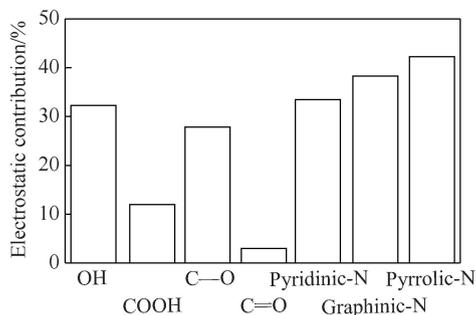
图4 合成路线和应用示意^[26]

Fig.4 Schematic illustration of synthetic route and application.

与酪蛋白的质量比为 3 : 1、活化温度为 600 °C 时,材料表现出最好的 CO₂ 吸附性能,吸附量可达 5.78 mmol/g。陆安慧等^[29]以酚醛树脂为 C 源,赖氨酸为催化剂和 N 源制备活性炭,吸附 CO₂ 时,孔结构和氮掺杂的影响分别为 60% 和 40%。Zhu 等^[30]等采用模板法制备含氮多孔碳,采用 XPS 表征,其中含有吡啶氮、吡咯氮和少量氧化氮,吡咯氮在 CO₂ 吸附中贡献最大,含氮量在 30% 左右,CO₂ 吸附容量达 4.39 mmol/g,5 次吸附脱附后,吸附容量变化较小,循环稳定性较好。Ma 等^[31]以葡萄糖为 C 源、乙二胺为 N 源、KOH 为活化剂制备多孔碳,未掺杂 N 元素的碳材料 CO₂ 吸附量为 4.19 mmol/g,掺杂 N 元素后 CO₂ 吸附量达 5.01 mmol/g, N 元素含量为 8.02%。研究发现,由于静电相互作用 CO₂ 吸附量提高了 31.9%,其中吡咯氮贡献最大,如图 5 所示,该多孔碳还表现出良好的选择性。

图5 孔径为 0.6 nm 的 O 掺杂 GSMS 和 N 掺杂 OSGM-OH 对 CO₂ 吸附的静电贡献^[31]Fig.5 Electrostatic contribution of O-doped GSMS and N-doped OSGM-OH with pore size of 0.6 nm on CO₂ adsorption

马荣^[32]以棕榈壳为 C 源,尿素为 N 源制备了分级多孔碳,N 源/C 源为 3 : 1 时,表现出优异的 CO₂ 吸附性能,CO₂ 吸附量达 5.29 mmol/g,循环 20 次后稳定性良好,且与未掺杂 N 源的多孔碳相比选择性明显提高,且吡咯氮(N-5)含量高更有利于 CO₂ 的捕获。

CO₂ 吸附量与结构表面含 N 总量与无关,与特定 N 官能团含量密切相关。N 原子的掺杂可形成含有吡啶氮、吡咯氮和石墨氮碱性位点的多孔碳,由

于这些碱性位点的形成,可使 CO₂ 的吸附性能提高。

S 掺杂主要包括原位合成法和后处理掺硫法。原位合成法是用含硫的碳前驱体直接炭化得到含 S 原子的碳材料;后处理法可通过热解或浸渍含硫化学试剂,将硫原子连接到碳表面。后处理掺硫法会堵塞孔道,破坏孔结构,造成比表面积减小,导致碳材料吸附能力减弱。目前选择噻吩和噻吩基化合物作为前驱体合成硫掺杂多孔碳。Kiciński 等^[33]以间苯二酚和 2-噻吩甲醛作为前驱体,在 800 °C 下炭化制备硫含量高达 10% 的多孔碳干凝胶,其 CO₂ 吸附量达 5.37 mmol/g,具有良好的吸附性能。

硼原子比碳原子少 1 个电子,尺度接近,硼原子掺杂改变了碳材料的电子结构,增强了碳材料的石墨化程度和抗氧化能力。原位合成法将硼元素在合成过程中直接掺杂,通常是以含硼化合物为前驱体,模板剂、硼源和碳源相互作用,最后使含硼化合物转变为所需产物。后处理掺硼法采用化学方法将硼原子引入制备好的碳材料中。史超等^[34]以间苯二酚-甲醛树脂为碳前驱体,硼酸为硼源,采用水热合成法制备不同硼掺杂量的介孔碳材料,发现碳材料中硼对 CO₂ 的吸附能力明显改善。硼碳比为 0.05 时,CO₂ 的吸附效果好且循环稳定性强。30 °C 时,CO₂ 的平衡吸附量达 81.17 mg/g。Liu 等^[35]制备了 O 掺杂多孔碳,指出 CO₂/N₂ 选择性取决于碳材料中超微孔数量和含氧量。

2.1.2 多原子共掺杂及其对 CO₂ 吸附性能的影响

N、S、P、B 原子掺杂在碳结构中,表面化学结构改变,可引入适于 CO₂ 吸附的官能团,如含氮官能团、含硫官能团、含氧官能团。由于 P、S 元素直径大于 C 元素,掺杂到晶格中较困难,因此原子掺杂围绕 N 元素进行掺杂,N/O、N/S、N/Mg、N/P 等共掺杂的研究较多。

Jin 等^[36]采用原位掺杂方法制备 S/N 共掺杂的多孔碳,由于吡啶氮、吡咯氮和氧化 S 的存在使 CO₂ 吸附性能和 CO₂/N₂ 选择性提高,CO₂ 吸附容量在 0 °C 达 4.5 mmol/g。Singh 等^[37]以牛乳中酪蛋白为 N、O、C 源自掺杂制备 N/O 共掺杂的多孔碳,其表面存在环己烷、苯、吡啶、吡咯氮等官能团,且 CO₂ 吸附量达 3.5 mmol/g。Lu 等^[38]制备了 N/Mg 共掺杂的多孔碳,其表面存在吡啶氮、吡咯氮和石墨氮,吡啶氮和石墨氮是碱性位点,有利于 CO₂ 的吸附。Mg 掺杂后多孔碳的 CO₂ 吸附能力较未掺杂 Mg 的提高了 70.4%。2020 年,文献[14]采用离子液体为氮、氧源改性了 KOH 活化法制备多孔碳,改性后和碳纳米管复合,N、O 含量分别为 8% 和 3% 时,复合材料

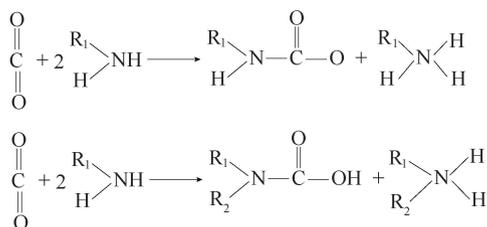
CO₂吸附量达 5.7 mmol/g,且循环稳定性很好。Wang 等^[39]制备了 N、S、O、P 掺杂的多孔碳,也表现出很好的 CO₂吸附性能。

2.2 表面官能团及其对 CO₂吸附性能的影响

材料表面表面化学性质和极性程度影响吸附性能。吸附质极性较强,可增加酸性含氧官能团的数量,极性弱以及非极性吸附质可增加碱性含氧官能团或含氮官能团数量。可根据吸附质的极性强弱,确定改性方法,增加官能团种类和数量。CO₂既是非极性物质又是酸性物质,且其极性大于 N₂,极性的多孔碳表面更有利于 CO₂/N₂的分离,因此可增加多孔碳表面碱性基团数量,提高 CO₂吸附性能。改变表面化学性质也可使用胺改性多孔碳或酸碱改性多孔碳。

2.2.1 胺改性及其对 CO₂吸附性能的影响

胺类化合物可很好地捕获 CO₂气体^[40],烟气中 CO₂的分离可采用洗涤液胺法,但该方法对机械造成一定腐蚀,能耗大,成本高,有毒,产生有害副产品,可使用胺改性吸附剂,提高 CO₂吸附性能。胺类在多孔碳上的负载方法有化学接枝和物理浸渍^[41]。常用的胺改性吸附剂如 TETA、EDA、TEPA 等可改变吸附效果,胺改性吸附剂会在表面形成伯胺、仲胺、叔胺,吸附 CO₂时,CO₂分子和伯胺、仲胺会发生化学反应形成氨基甲酸酯类物质,促进 CO₂吸附。叔胺不直接与 CO₂反应,但少量叔胺的存在会提高 CO₂吸附性能。伯胺、仲胺和 CO₂分子反应如下:



王霞^[42]采用 TEPA 改性 MCM-41,TEPA 含量为 30%时,CO₂吸附量达 3.01 mmol/g,且 15 次循环吸附脱附后仍有良好的稳定性。王燕霞^[43]采用 40%的 TEPA 改性商业活性炭,得到含氧官能团的材料,该材料 CO₂吸附量达 2.45 mmol/g,且经 10 次循环后吸附量仍保持在 92.24%。王燕霞^[44]以宁夏羊肠湾煤为原料,尿素为氮源,空气为氧源制备多孔碳材料,研究发现,引入含氧官能团预氧化后会有更多含氧官能团活性位点暴露,使 N 元素在碳结构表面更易形成含氮官能团,与未引入含氧官能团的多孔碳相比,引入含氧官能团后的多孔碳在 0 °C 的 CO₂吸附量提高了 1.55 mmol/g,且循环 10 次脱附-吸附后仍可重复使用。Zhang 等^[45]使用乙二胺

(EDA)、二乙基四胺(DETA)、三乙基四胺(TETA)、四乙基四胺(TEPA)对煤气化细渣进行胺改性,发现 TEPA 改性后 CO₂吸附量最高,负载量为 20%,且 10 次吸附-脱附后吸附量无明显下降。Wang 等^[46]以 5 种生物质灰为原料,选择 TEPA、MEA、DEA、PEI、DETA 进行改性,发现 TEPA 改性后的多孔碳 CO₂吸附性能最好,且 10 次循环后稳定性良好,负载量在 45%左右。

2.2.2 酸碱改性及其对 CO₂吸附性能的影响

多孔碳表面改性后可能出现酸性、碱性、中性官能团,影响多孔碳吸附性的主要是含氧官能团(羟基、羧基、羰基等)和含氮官能团(氨基和酰氨基等)。可采用酸碱改性法改变多孔碳表面化学性质,以提高 CO₂吸附性能。表面酸碱改性,指使用酸碱处理多孔碳,如 HCl、NaOH、HNO₃、氨水等。

Chen 等^[47]使用 HCl、HNO₃、NaOH 改性多孔碳,HNO₃的加入会形成一定数量的羰基和羧基,NaOH 改性后的多孔碳表面会存在羟基,HCl 的加入增加了单键含氧官能团数量。经低浓度硝酸改性后,比表面积和孔容增加,而高浓度硝酸会导致多孔碳孔结构坍塌,比表面积和孔容减少。

吕迪^[48]通过 HCl 和 NaOH 对煤质活性炭和木质活性炭进行改性,HCl 改性和 NaOH 改性对活性炭的比表面积影响很小,且改性后的活性炭均表现出较好的吸附能力,HCl 改性活性炭吸附能力强于 NaOH 改性活性炭。

Alhassan 等^[49]以甘蔗渣为原料、ZnCl₂为活化剂制备多孔碳,选择 H₃PO₄、NaOH 改性多孔碳,发现经 H₃PO₄和 NaOH 改性后的多孔碳 CO₂吸附能力强于未经改性的多孔碳,且经 NaOH 改性后的多孔碳 CO₂吸附能力最强。

Guo 等^[50]等以甘蔗渣为原料、NaOH 为活化剂制备的多孔碳在 25 °C 时 CO₂吸附量达 4.28 mmol/g,是由于 NaOH 不仅能促进孔隙发展,利于 CO₂的扩散和吸附,还会丰富吸附剂表面碱度而提高 CO₂的吸附性能。

杂原子掺杂、胺改性等手段可改变材料表面化学性质,氮原子的掺杂可引入碱性位点,与酸性分子 CO₂发生化学反应,提高了 CO₂吸附性能。碳结构表面含 N 总量与 CO₂吸附量无关,与特定 N 官能团(吡啶氮、吡咯氮、石墨氮等)含量密切相关。表面化学性质改变的同时也可提高烟道气中对 CO₂气体的选择性,但表面化学性质的改变存在挑战。

对于掺杂改性,杂元素的引入会破坏碳的骨架结构,引入过多杂原子会造成孔结构的坍塌,降低比

表面积,物理吸附位点减少,降低 CO₂ 吸附性能。物理吸附位点和化学吸附位点之间存在协同调控问题。对于氮元素掺杂,氮的掺杂类型对材料吸附容量及选择性的影响较明显,目前普遍认为吡咯氮对 CO₂ 吸附性能的影响较大,但各类氮掺杂形态与 CO₂ 吸附性能的影响作用仍有待研究。此外,急需开发可调控掺杂原子类型与含量的制备方法。

对于胺改性,目前存在胺浸出与胺失活问题,且不同种类的胺分子大小不同,相适应的吸附剂微孔和介孔比例不同,对多孔碳载体的孔调控技术提出了更高要求。同时解决胺分子的均匀分散也是制备胺基碳吸附剂的关键问题。在多孔碳吸附剂实际循环使用过程中,外界因素(其他气体、温度、压力、湿度等)均会影响 CO₂ 的吸附,因此探究 CO₂ 与其他常见气体间的竞争吸附作用具有重要意义。

3 结语与展望

目前以生物质^[12,46]、煤^[14,44]、聚合物^[17,19]、煤沥青^[51-52]等为原料已制备出多种高比表面积多孔碳材料。物理活化法和化学活化法已被广泛应用于多孔碳的规模化制备中。模板法在调控材料孔结构方面展现出明显优势。多孔碳的孔隙结构是影响 CO₂ 物理吸附重要因素,0.3~0.8 nm 微孔是 CO₂ 物理吸附的活性位点。同时材料的表面化学性质是影响多孔碳化学吸附吸附及吸附选择性的主要因素。针对氮掺杂,吡咯氮对 CO₂ 吸附性能的影响较大。基于 CO₂ 酸性气体的本质特性,固体胺吸附剂在 CO₂ 捕集中有明显优势,固体胺吸附剂兼具物理吸附和化学吸附特性,更适用于烟道气(60~70 ℃)中 CO₂ 的吸附。但多孔碳材料在制备及应用中仍存在以下不足:

1) 物理活化法和化学活化法很难实现材料结构的精准调控,制备出具有大孔-介孔-微孔结构多孔碳材料。

2) 材料中大孔-介孔-微孔结构的配比与 CO₂ 扩散和吸附的关系仍需深入研究。

3) 杂元素掺杂型多孔碳的吸附活性位点作用机制仍不明晰,杂元素间的协同作用机制需探讨。

4) 现有掺杂方法无法准确调控杂原子的掺杂形态。

5) 胺改性吸附剂存在胺分散、浸出和失活等问题。

6) 掺杂和改性会破坏材料的孔隙结构,物理吸附位点和化学吸附位点间存在的协同调控问题。

7) 环境因素对吸附剂性能的影响。

因此,研究 CO₂ 在多孔碳材料中的扩散性质,探究 CO₂ 与其他常见气体间的竞争吸附作用,开展多方法联用制备孔隙结构和表面性质可调的多孔碳材料,对制备高效的 CO₂ 吸附材料至关重要。

参考文献(References):

- [1] 朱益飞. 温室效应的危害及治理对策措施[J]. 变频器世界, 2016(3):106-109.
ZHU Yifei. The harm of greenhouse effect and countermeasures [J]. Inverter World, 2016(3):106-109.
- [2] Earth System Research Laboratories. Global monthly mean CO₂ [EB/OL]. (2016-03-15). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- [3] 张中正. 二氧化碳的吸附分离[D]. 天津:天津大学,2012.
ZHANG Zhongzheng. Adsorption and separation of carbon dioxide [D]. Tianjin:Tianjin University, 2012.
- [4] LEE S Y, PARK S J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 23:1-11.
- [5] 赵亮,周宏方,尹艳山,等. 活性炭吸附 CO₂ 的研究进展[J]. 炭素技术, 2019(5):11-15.
ZHAO Liang, ZHOU Hongfang, YIN Yanshan, et al. Research progress of CO₂ adsorption by activated carbon [J]. Carbon Technology, 2019(5):11-15.
- [6] ALABADI A, RAZZAQUE S, YANG Y, et al. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281:606-612.
- [7] ZHAO R, DENG S, WANG S, et al. Thermodynamic research of adsorbent materials on energy efficiency of vacuum-pressure swing adsorption cycle for CO₂ capture [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 128:818-829.
- [8] ELLO A S, DE SOUZA L K C, TROKOURAY A, et al. Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 180:280-283.
- [9] ZHANG S, ZHU S, ZHANG H, et al. Synthesis and characterization of rice husk-based magnetic porous carbon by pyrolysis of pretreated rice husk with FeCl₃ and ZnCl₂ [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 147:104806.
- [10] SEVILLA M, FUERTES A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4:151-160.
- [11] NILANTHA, P, WICKRAMARATNE. Importance of small micropores in CO₂ capture by phenolic resin-based activated carbon spheres [J]. Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability, 2013, 1(1):112-116.
- [12] 魏建文,林志峰,何泽瑜,等. 蔗渣活性炭二次活化制备及其吸附 CO₂ 性能研究 [J]. 无机材料学报, 2017, 32(1):18-24.
WEI Jianwen, LIN Zhifeng, HE Zeyu, et al. Preparation of bagasse activated carbon by secondary activation and its CO₂ adsorption performance [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(1):18-24.

- [13] SRENSCEK-NAZZAL J, KIELBASA K. Advances in modification of commercial activated carbon for enhancement of CO₂ capture[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 137–151.
- [14] HAO J, WANG X, WANG Y, et al. Hierarchical structure N, O-co-doped porous carbon/carbon nanotube composite derived from coal for supercapacitors and CO₂ capture[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(2): 878–887.
- [15] WORSLEY M A, PAUZAUSKIE P J, OLSON T Y, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(40): 14067–14069.
- [16] ZHAO Nan, FENG Jian, JIANG Yonggang, et al. Preparation and characterization of Si-C-O Aerogel composites for thermal insulation[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(10): 1474–1477.
- [17] 叶莎. 聚乙烯亚胺/炭凝胶 CO₂ 吸附材料的孔结构和吸脱附性能关系[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
YE Sha. The relationship between the pore structure and adsorption and desorption performance of polyethyleneimine/carbon gel CO₂ adsorption materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [18] HAO P, SINGH S, LIU X, et al. Flexible CO₂ capture in China[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 101: 103140.
- [19] WANG C, OKUBAYASHI S. Polyethyleneimine-crosslinked cellulose aerogel for combustion CO₂ capture[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 225: 115248.
- [20] MARTA SEVILLA A B F. CO₂ adsorption by activated templated carbons[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 366(1): 147–154.
- [21] 金振宇. 纳米多孔炭的化学合成及其 CO₂ 吸附分离性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
JIN Zhenyu. Chemical synthesis of nanoporous carbon and its CO₂ adsorption and separation performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [22] MAZINANI S, RAMEZANI R, DARVISHMANESH S, et al. A ground breaking polymer blend for CO₂/N₂ separation[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 27: 536–546.
- [23] XIAO Y, LU X, NG S P, et al. Trivacancy and stone-wales defected silicene for adsorption of small gas molecules[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 154: 276–283.
- [24] MAITI U N, LEE W J, LEE J M, et al. Chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 40–67.
- [25] GENG Z, XIAO Q, LYU H, et al. One-step synthesis of microporous carbon monoliths derived from biomass with high nitrogen doping content for highly selective CO₂ capture[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 30049.
- [26] LI Y, LIU N, ZHANG T, et al. Highly microporous nitrogen-doped carbons from anthracite for effective CO₂ capture and CO₂/CH₄ separation[J]. *Energy*, 2020, 211: 118561.
- [27] MENG L Y, PARK S J. One-pot synthetic method to prepare highly N-doped nanoporous carbons for CO₂ adsorption[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 143(3): 1158–1163.
- [28] WANG M, FAN X, ZHANG L, et al. Probing the role of O-containing groups in CO₂ adsorption of N-doped porous activated carbon[J]. *Carbon Dioxide*, 2017, 9: 17593–17600.
- [29] HAO G P, LI W C, QIAN D, et al. Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO₂ capture[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 853–857.
- [30] ZHU X, HILLESHEIM P C, MAHURIN S M, et al. Efficient CO₂ Capture by porous, nitrogen-doped carbonaceous adsorbents derived from task-specific ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(10): 1912–1917.
- [31] 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.
- [32] MA R, HAO J, CHANG G, et al. Nitrogen-doping microporous adsorbents prepared from palm kernel with excellent CO₂ capture property[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 98(2): 503–512.
- [33] WOJCIECH, KICIŃSKI, ALEKSANDRA, et al. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes; Sulfur-doped carbon xerogels[J]. *Carbon*, 2014, 52: 73–85.
- [34] 史超. 硼掺杂介孔碳材料的制备, 表征及其 CO₂ 吸附性能[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2019.
SHI Chao. Preparation, characterization and CO₂ adsorption properties of boron-doped mesoporous carbon materials[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2019.
- [35] LIU Mingqiang, SHAO Lishu, HUANG Jianhan, et al. O-containing hyper-cross-linked polymers and porous carbons for CO₂ capture[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2018, 264: 104–111.
- [36] JIN Z, WANG J, ZHAO R, et al. Synthesis of S, N co-doped porous carbons from polybenzoxazine for CO₂ capture[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(5): 392–401.
- [37] SINGH G, RAMADASS K, LEE J M, et al. Convenient design of porous and heteroatom self-doped carbons for CO₂ capture[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 287: 1–8.
- [38] LU J, JIAO C, MAJEED Z, et al. Magnesium and nitrogen co-doped mesoporous carbon with enhanced microporosity for CO₂ adsorption[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(5): 275.
- [39] WANG Y, WANG M, WANG Z, et al. Tunable-quaternary(N, S, O, P)-doped porous carbon microspheres with ultramicropores for CO₂ capture[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145130.
- [40] VERMA A, THAKUR S, GOEL G, et al. Bio-based sustainable aerogels: New sensation in CO₂ capture[J]. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 3: 100027.
- [41] PANG S H, LEE L C, SAKWA-NOVAK M A, et al. Design of aminopolymer structure to enhance performance and stability of CO₂ sorbents: Poly(propyleneimine) vs poly(ethyleneimine)[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139: 3627–3630.
- [42] WANG X, GUO Q J, ZHAO J, et al. Mixed amine-modified MCM-41 sorbents for CO₂ capture[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 37: 90–98.
- [43] 王燕霞, 胡修德, 郝健, 等. TEPA 负载复合氧化活性炭吸附烟

- 气中的 CO₂ 性能[J]. 化工学报,2020,71(5):2333-2343.
- WANG Yanxia,HU Xiude,HAO Jian,et al. Adsorption of CO₂ in flue gas by TEPA-loaded composite oxidation activated carbon [J]. CIESC Journal,2020,71(5):2333-2343.
- [44] WANG Y,HU X,HAO J,et al. Nitrogen and oxygen codoped porous carbon with superior CO₂ adsorption performance:A combined experimental and DFT calculation study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2019,58(29):13390-13400.
- [45] ZHANG J,ZUO J,AI W,et al. Preparation of mesoporous coal-gasification fine slag adsorbent via amine modification and applications in CO₂ capture [J]. Applied Surface Science, 2021, 537:147938.
- [46] WANG P, GUO Y, ZHAO C, et al. Biomass derived wood ash with amine modification for post-combustion CO₂ capture[J]. Applied Energy,2017,201:34-44.
- [47] CHEN J P, WU S. Acid/Base-treated activated carbons; Characterization of functional groups and metal adsorptive properties[J]. Langmuir,2004,20(6):2233-2242.
- [48] 吕迪.改性活性炭吸附水中内分泌干扰物双酚 A 的研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2016.
- LYU Di. Study on the adsorption of endocrine disruptor bisphenol: A in water by modified activated carbon[D]. Hangzhou:Zhejiang University of Technology,2016.
- [49] ALHASSAN M, ANDREW I, AUTA M, et al. Comparative studies of CO₂ capture using acid and base modified activated carbon from sugarcane bagasse [J]. Biofuels (London), 2018, 9 (6): 719-728.
- [50] GUO Y, TAN C, SUN J, et al. Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO₂ adsorption [J]. Chemical Engineering Journal,2020,381:122736.
- [51] WANG Y, CHEN X, DING M, et al. Oxidation of coal pitch by H₂ O₂ under mild conditions [J]. Energy & Fuels, 2018, 32 (1): 796-800.
- [52] YU D, HU J, ZHOU L, et al. Nitrogen-doped coal tar pitch based microporous carbons with superior CO₂ capture performance[J]. Energy & Fuels,2018,32(3):3726-3732.