文章编号:1674-2869(2026)03-0270-09

固体多孔CO_2吸附材料研究进展

唐 航[1],杨文平[2],杨明科[3],沈 陟[*1],纪匀峰[1],宋 浩[1],马 骏[1],沈喜洲[1]
1.武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205;
2.湖北省化学工业研究设计院,湖北 武汉 430070;
3.中石化石油化工科学研究有限公司,北京 100083

摘 要:CO_2的捕集、封存和利用(CCUS)技术被认为是实现“碳达峰”和“碳中和”的有效手段之一。CO_2的捕集技术主要有胺吸收法、固体吸附法和膜分离法3种途径。固体吸附法由于具有低成本、无腐蚀、低再生能耗等优点而被认为是目前较有前景的一种CO_2捕获方法。综述了固体吸附法吸附材料的研究进展:多孔无机材料来源广泛、稳定性好,但吸附选择性低;无机-有机杂化材料结构可调、吸附容量高,但水热稳定性差;多孔有机材料(COFs)比表面积大、结构规则、吸附性能可调、选择性高,但合成复杂、成本较高。此外还展望了固体吸附材料在CO_2捕集的应用前景,旨在为固体多孔CO_2吸附材料的开发提供助力。

关键词:多孔无机材料;无机-有机杂化材料;多孔有机材料;CO_2吸附
中图分类号:TQ424 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202410021

Research progress on solid porous materials for CO_2 adsorption

TANG Hang[1], *YANG Wenping*[2], *YANG Mingke*[3], *SHEN Zhi*[*1], *SONG Hao*[1], *MA Jun*[1], *JI Yunfeng*[1], *SHEN Xizhou*[1]
1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China;
2. Hubei Research and Design Institute of Chemical Industry, Wuhan 430070, China;
3. Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China

Abstract: Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology is considered one of the effective approaches to achieving carbon peak and carbon neutrality. The main methods for CO_2 capture include amine absorption, solid adsorption, and membrane separation. Solid adsorption is currently considered as one of the most promising CO_2 capture techniques due to its advantages such as low cost, non-corrosiveness and low regeneration energy consumption. In this study, we reviewed the research progress of solid adsorbent materials for CO_2 capture, with a focus on three categories: porous inorganic materials, inorganic-organic hybrid materials, and porous organic materials. Porous inorganic materials are inexpensive, readily available, and exhibit good stability, but suffer from low adsorption selectivity. Inorganic-organic hybrid materials possess tunable structures and high CO_2 adsorption capacity, yet their hydrothermal stability remains a limitation. Porous organic materials feature large specific surface areas, well-defined structures, tunable adsorption performance, and high selectivity; however, their synthesis is complex and the associated costs are high. The prospects for the application of solid adsorbent materials in CO_2 capture were also discussed, aiming to provide insights and support for the development of advanced porous CO_2 adsorbents.

Keywords: porous inorganic material; inorganic-organic hybrid material; porous organic material; CO_2 adsorption

收稿日期:2024-10-28
基金项目:湖北省自然科学基金(2025AFCIII)
作者简介:唐 航,硕士研究生。Email: tanghang2062@163.com
***通信作者**:沈 陟,博士,副教授。Email:shenzhi20121111@163.com
引文格式:唐航,杨文平,沈陟,等. 固体多孔CO_2吸附材料研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2026,48(3):270-278.

随着工业迅速发展，人口快速增长和化石燃料的大量使用[1]，二氧化碳，甲烷和一氧化二氮等温室气体被大量排放到环境中，造成全球气候快速变暖，海水加速酸化，地表碳元素循环改变等一系列环境问题，同时对经济的可持续发展造成严重的负面影响[2]。2019年全球人类活动排放的二氧化碳为390×10^8 t。同时在世界范围内，化石能源消费相关CO_2排放量在CO_2全部排放量中的比例从1990年的70%上升至2020年的75%左右，CO_2排放所引起的温室效应已成为一个全球性环境问题[3]。《京都议定书》和《巴黎协定》确定了参与国减少二氧化碳排放的责任并在21世纪将温度升高限制在2 ℃以下的目标[4]。2020年9月，我国也在联合国大会上向世界提出2030年前实现“碳达峰”，2060年前实现“碳中和”的目标[5-6]。CO_2的捕集、封存和利用技术因被认为是实现“碳达峰”和“碳中和”的有效手段之一而受到广泛关注[7-8]。其中CO_2的捕集又是实现碳封存和碳利用的前提，目前CO_2捕集技术主要有胺吸收法[9-10]、固体吸附法[11-12]和膜分离法[13-15]3种途径。胺吸收法是目前最成熟和商业化的CO_2捕集和分离技术，但胺吸收法捕集CO_2过程中存在胺不稳定[16]、再生能耗高[17]和设备腐蚀[18-19]等问题。膜分离法是利用各组分在压力条件下通过分离膜的速率不同实现CO_2捕集，因此膜分离具有无相变、简单高效、能耗小等优点，但由于受到膜选择性的限制，存在CO_2捕集效果差、设备投资费用大、膜易老化和纯度难保证等问题，同时膜分离法的耐高温性弱，且高效膜分离材料品种缺乏等问题也极大限制其应用[20]。固体吸附法因具有能耗低、操作条件温和、性能稳定、吸附速率快、再生性能强等优势，成为目前极有望实现工业烟气捕集的一种方法[21]。而用于固体吸附CO_2的多孔吸附材料主要分为3类：无机多孔材料[22]、有机-无机杂化多孔材料[23]和有机多孔材料。本文主要分别综述无机多孔材料、有机–无机杂化多孔材料和有机多孔材料的最新吸附研究进展，以及此三类材料在CO_2吸附过程中所面临的问题，以期为固体多孔吸附材料吸附CO_2的发展提供新思路。

1　固体多孔材料吸附CO_2的机理

固体吸附方法主要依靠具有高比表面积的多孔材料进行CO_2吸附，在CO_2捕获领域得到广泛研究和应用。吸附过程通常经历3个步骤[24]：(1)气体分子通过扩散作用到达固体吸附剂外表面，(2)气体分子通过吸附剂中的孔道向吸附剂内部孔隙移动，(3)气体分子通过物理吸附作用或者化学吸附作用吸附在孔隙的内表面，如图1所示。

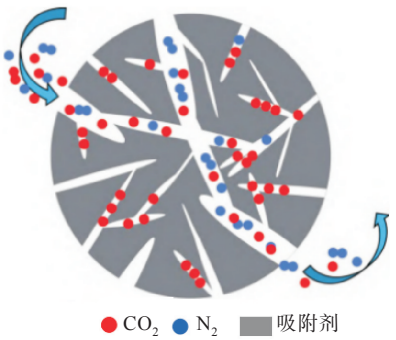

图1　固体吸附剂吸附CO_2流程

Fig. 1　CO_2 adsorption process using solid adsorbents

其中物理吸附是范德华力作用的结果，吸附质在吸附剂表面形成单分子层或多分子层，具有吸附热小且吸附速率快，吸附选择性低，受温度和压力的影响较大等特点。化学吸附是形成化学键，吸附剂表面的特定化学基团与吸附质之间发生化学反应，具有吸附热较大、吸附速率慢、选择吸附性好等特点[25]。

表1　物理吸附和化学吸附作用力的比较[26]

Table 1　Comparison of interaction forces in physical and chemical adsorption[26]

作用性状	物理吸附	化学吸附
吸附速率	快	慢
吸附选择性	弱	强
再生能力	强	弱
吸附温度	低	高
吸附作用力	分子间作用力	化学键
吸附热 /（kJ/mol）	8~25	40~200

1.1　多孔无机材料

多孔无机材料由于具有低密度、低热导率、高孔隙率和大比表面积等特点，已被广泛应用于各种工业领域，如宇宙飞船中用于CO_2及水的吸附材料就是一种多孔无机材料[27-29]，无机多孔材料目前主要以多孔碳基材料、沸石分子筛和介孔硅为代表。

1.1.1　生物质多孔碳基材料　在各种高性能吸附材料中，多孔碳基材料占据很大比例，在催化、吸附、存储等领域有较为广泛的应用[30]。碳基材料具有化学和机械稳定性好、原料来源广泛、制作成本低廉、表面结构可控、高温稳定性好、易于回收等优点，已被广泛应用于CO_2等气体的吸附研究[31]。但高温碳化制备出的碳化物存在孔隙结构

无序、活性位点密度低等问题[32]。因此,需通过活化和改性方式调控内部空隙结构,增加活性位点提高选择吸附性[33]。目前生物质碳材料主要改性方法有碱改性和原子掺杂[34]。Shen等[35]以玉米秸秆为原材料,通过KOH高温活化改性的方式制备多孔生物质碳材料。在0 ℃,0.1 MPa条件下测试CO_2吸附量为7.14 mmol/g,远高于未活化改性前的CO_2吸附量2.78 mmol/g(0 ℃,0.1 MPa)。Bai等[36]以高硫石油焦为原材料,KOH高温活化的方法制备S掺杂多孔碳。在0 ℃、0.1 MPa条件下的最大CO_2吸附量为5.57 mmol/g。Bai等[37]以夏威夷果壳为碳前驱体、以三聚氰胺为N源,制备N掺杂多孔碳,在0.1 MPa,0 ℃时其CO_2吸附量为6.61 mmol/g。上述研究结论证明通过碱改性和原子掺杂等方式可以有效提高多孔碳基材料的CO_2吸附容量和吸附选择性。为了更直观地对比改性方法对生物质碳材料CO_2吸附容量的影响,本文对不同方法改性后生物质碳材料的CO_2吸附容量结进行了汇总,如表2所示。通过碱改性或者原子掺杂都能显著提升多孔碳材料对于CO_2的吸附容量和选择性,其中原子掺杂后的碳材料吸附选择性能优于碱改性碳材料。

表2 不同改性活化碳基吸附材料的CO_2吸附容量

Table 2 CO_2 adsorption capacity of various modified activated carbon-based adsorbents

材料	吸附温度 / ℃	吸附压力 / MPa	吸附容量 /(mmol/g)	选择性	参考文献
N掺杂核桃壳碳材料	0	0.1	6.22	24.3	[38]
N掺杂整体式层状碳材料	0	0.1	5.75	20.0	[39]
N掺杂夏威夷果壳碳材料	0	0.1	6.61	–	[40]
玉米秸秆碱改性碳材料	0	0.1	7.14	15.5	[35]
亚马逊果壳碱改性碳材料	0	0.1	7.81	–	[41]
N掺杂椰壳碳材料	0	0.1	7.85	15.9	[42]
废弃烟梗碱改性碳材料	0	0.1	8.00	14.6	[43]
巴西莓果核碱改性碳材料	0	0.1	6.10	–	[44]

1.1.2 *沸石分子筛* 沸石分子筛具有大的比表面积和不同的孔道,以及大小可调等优点,因此被广泛用作CO_2固体吸附剂的基质材料[45]。由于沸石分子筛对于CO_2的吸附属于物理吸附,因此CO_2吸附容量会受温度和压力的强烈影响。同时由于沸石分子筛具有较强的吸水性和较低的气体选择性,极大地限制了沸石类吸附剂的应用场景[40]。Miyamoto等[46]研究发现内核高CO_2吸附容量、外壳高疏水性的核壳结构沸石材料在湿条件下CO_2吸附过程中表现出优良的疏水性和较高的CO_2吸附容量,一定程度上能突破沸石结构材料不适合应用于湿条件下CO_2吸附的局限。Boer等[47]以树脂微珠为硬模板合成具有多级孔隙率的无黏结剂ZSM-5微珠,在煅烧的ZSM-5微球的外表面合成了一层疏水性Silicalite-1壳,得到Sil-ZSM-A核壳微球。Boer等在0.1 MPa和25 ℃的条件下用该材料吸附相对湿度为20%~40%的CO_2气体,其CO_2的吸附容量仍达到1.94 mmol/g(略低于ZSM-5的2.13 mmol/g),这也表明壳微珠呈现内核ZSM-5高CO_2吸附能力和外壳Silicalite-1具有疏水性的理想组合[48]。另一方面,也有一些研究者通过对沸石分子进行过渡金属离子改性来提高CO_2吸附容量和吸附选择性。Sun等[49]分别使用Co(II)、Ni(II)、Zn(II)、Cu(II)、La(III)和Ce(III)来对SSZ-13的沸石材料进行改性,在0 ℃和0.1 MPa的条件下测试改性后材料的CO_2吸附容量和吸附选择性。发现相比于改性前CO_2吸附容量有了显著提高,选择性虽然也有所提高,但不同金属离子差异较大。如表3所示,改性后Co-SSZ-13吸附选择性达到了52.55,而Ce-SSZ-13只有38.28。

1.1.3 *无机介孔硅吸附材料* 介孔二氧化硅材料不但具有大孔径、高比表面积的特点,还易于改性,这对提高其吸附性能极为有利[50]。一方面,介孔硅表面存在大量的Si—OH等基团,使其易被能与Si—OH作用的有机试剂改性[51-52];另一方面,其骨架中某些Si原子可以被其他杂原子取代,从而实现介孔二氧化硅材料的改性。Ravutsov等[53]分别使用吗啉(M)和1-甲基哌嗪(P)来对SBA-15和MCM-48两种硅材料进行改性,分别获得SBA-15-M、SBA-15-P、MCM-48-M和MCM-48-P 4种改性介孔硅材料。在0 ℃和动态CO_2吸附状态下测量CO_2的吸附容量,SBA-15-M、SBA-15-P、MCM-48-M和MCM-48-P材料的CO_2最大吸附容量为2.8、3.2、3.4、4.2 mmol/g。相比于未改性前SBA-15和MCM-48两种沸石材料的CO_2吸附性能和吸附选择性都有较大提升(如表4所示),同时

表3　不同离子改性沸石材料CO_2吸附容量

Table 3　CO_2 adsorption capacity of zeolite materials modified with different ions

材料	吸附温度 / ℃	吸附压力 / MPa	[1]吸附容量 /（mmol/g）	选择性	参考文献
SSZ-13	0	0.1	3.05	19.06	［33］
Co-SSZ-13	0	0.1	4.49	52.55	［49］
Ni-SSZ-13	0	0.1	4.45	42.61	
Zn-SSZ-13	0	0.1	4.26	36.88	
Cu-SSZ-13	0	0.1	4.29	42.03	
La-SSZ-13	0	0.1	4.39	33.75	
Ce-SSZ-13	0	0.1	4.43	38.28	

注：[1]干燥气体条件。

Ravutsov等发现在体积分数1%的水蒸气存在下，改性材料的吸附能力得到增强。Ravutsov等[53]认为由于介孔硅材料上的吗啉和1-甲基哌嗪（P）等富电子集团增加对CO_2的化学吸附，不但增大了改性后介孔硅材料的CO_2吸附容量，还显著提高改性材料对CO_2选择性。

改性方法对介孔硅材料的CO_2吸附容量有较大影响。为了更直观地对比改性方法对介孔硅材料的CO_2吸附容量的影响，对不同方法改性后介孔硅材料的CO_2吸附容量结进行了汇总，如表5所示。

1.2　**多孔有机-无机杂化材料。**

1.2.1　金属有机框架材料　金属-有机框架材料（metal-organic frameworks，MOFs）是一类由金属或金属团簇通过有机配体连接而成的晶体微-介孔杂化材料[57-58]。为提高MOFs对于CO_2的吸附容量和吸附选择性，一般会通过孔径和功能控制，引入极性官能团，接枝烷基胺等途径对MOFs材料进行结构修饰和调控[59]。Nugent等[60]分别对孔径不同的两种MOFs材料SIFSIX-2-Cu和SIFSIX-2-Cu-i在0.1 MPa，25 ℃条件下进行CO_2吸附研究。研究发现孔径更小的SIFSIX-2-Cu-i对CO_2吸附容量更高（5.41 mmol/g），是SIFSIX-2-Cu的2.94倍。在CO_2/N_2（10%/90%）气体混合物中，SIFSIX-2-Cu-i同样对于CO_2有更高的选择性（140.0），是SIFSIX-2-Cu的10.2倍，Nugent等认为这可能是由于SIFSIX-2-Cu-i具有相对较窄的孔隙，因此孔隙的壁上能重叠更多的吸引势场，促使SIFSIX-2-

表4　SBA-15-M、SBA-15-P、MCM-48-M和MCM-48-P改性前后CO_2吸附容量

Table 4　CO_2 adsorption capacity of SBA-15-M，SBA-15-P，MCM-48-M，and MCM-48-P before and after modification

样品	CO_2吸附容量[1] /（mmol/g）	吸附选择性[2]	CO_2吸附容量[3] /（mmol/g）
SBA-15	1.5	56	1.4
MCM-48	2.3	44	2.1
SBA-15-M	2.8	146	2.9
SBA-15-P	3.2	171	3.6
MCM-48-M	3.4	158	3.5
MCM-48-P	4.2	184	4.4

注：[1]干燥气体条件；[2]CO_2对N_2的选择性为=15∶85；[3]体积分数水蒸气。

表5　不同介孔二氧化硅材料CO_2吸附容量对比

Table 5　Comparison of CO_2 adsorption capacity of different mesoporous silica materials

材料	吸附温度 / ℃	吸附压力 / MPa	吸附容量 /（mmol/g）	参考文献
PMO-Ethane Np_1 py_2	25	0.1	0.92	［54］
PMO-Ethane Np_1 Etbipy[3]	25	0.1	0.95	
PMO-Ethane Np_1 iPripy[3]	25	0.1	1.04	
MCM41-10PAPS[4]	25	0.1	0.54	［55］
MCM41-10MAPS[5]	25	0.1	0.65	
MCM41-10APS[6]	25	0.1	0.67	
SBA-15/DAPTES[7]	0	0.1	3.9	［56］
SBA-15-M[8]	0	0.1	2.13	［53］
SBA-15-P[9]	0	0.1	2.23	

注：[1]纳米粒子；[2]三烷氧基硅氨基吡啶缩合法；[3]三烷氧基硅基联吡啶共缩合法；[4]3-（苯基氨基）丙基三甲氧基硅氧烷；[5]3-（甲基氨基）丙基三甲氧基硅氧烷；[6]3-氨基丙基三甲氧基硅氧烷（APS）；[7]富电子稠合芳族结构的有机分子；[8]吗啉；[9]1-甲基哌嗪。

Cu-i对于CO_2的选择性更高。这也表明通过修饰和调控MOFs材料的结构可以显著改善其对CO_2的吸附容量和选择性。对不同MOFs的CO_2吸附容量结进行了汇总，如表6所示。通过在MOFs材料表面引入不同官能团，金属位点都能提升MOFs材料对于CO_2的吸附容量和吸附选择性。

表6 修饰后MOF材料在不同温度、压力下CO_2吸附容量对比

Table 6 Comparison of CO_2 adsorption capacity of modified MOF materials under different temperatures and pressures

材料	吸附温度 / ℃	吸附压力 / MPa	吸附容量[1] /（mmol/g）	吸附选择性[2]	参考文献
SIFSIX-3-Zn	25	0.1	2.55	–	[60]
SIFSIX-2-Cu-i	25	0.1	5.41	140.0	
PEI-MIL-101-125	25	0.1	4.35	770.0	[61]
PEI-MIL-101-100	25	0.1	5.00	600.0	
Mg-MOF-74	25	0.1	6.26	148.2	[62]
MIL-101（Cr,Mg）	25	0.1	3.30	–	[63]
Bio-MOF-11	25	0.1	4.10	75	[64]
NH_2-MIL-125（Ti）	25	0.1	4.96	–	[65]
HKUST-1	25	0.1	6.65	–	

注：[1]干燥气体条件下；[2]CO_2对N_2的选择性15∶85。

Mason等[62]研究发现Mg-MOF-74在干燥的烟气中具有较高的CO_2吸附容量（6.26 mmol/g）。Zhang等[66]研究发现MOFs对水蒸气和杂质非常敏感，在潮湿条件下存在化学和水热稳定性差等问题。因此许多团队做了大量研究来提高MOFs的水热稳定性。目前通过提高MOFs材料外表面疏水性阻止水分子进入材料的内部孔隙的研究较为热门。Qian等[65]报道了将NH2-MIL-125（Ti），ZIF-67和HKUST-1三种不同MOFs材料浸泡在疏水溶液，以使溶液中疏水性成分沉积在MOFs材料表面形成疏水性涂层的研究。然后分别将浸泡后的3种MOFs材料在0.1 MPa，25 ℃进行CO_2吸附实验，研究结果表明浸泡后的MOFs材料在潮湿条件下，CO_2吸附容量为5.72 mmol/g，相比于未浸泡MOFs材料在干燥气体中吸附容量6.65 mmol/g略减少。而未浸泡MOFs在湿条件下CO_2吸附容量只有1.06 mmol/g。结果也证明了MOFs外表面疏水涂层可以显著提高MOFs的水热稳定性。

1.3 多孔有机材料

与有机-无机杂化多孔材料和无机多孔材料相比，有机多孔材料可以通过改变构体分子的官能团和链长来调节气体的吸附性能。根据不同的制备和结构特点，多孔有机框架材料可分为本征微孔聚合物、超交联聚合物和共价有机框架（covalent organic frameworks，COFs）等[67]，其中COFs因比表面积大、孔隙率均匀、结构规则等优点在气体吸附领域应用较为广泛[68]。

1.3.2 COFs COFs是一类由轻质元素通过共价键结合生成具有二维（2D）或三维（3D）结构的新型多孔材料[69]。与传统的多孔材料（碳、沸石、二氧化硅负载盐等）相比，COFs具有密度低、比表面积大、孔隙率均匀、结构规则和功能多样等优点，被广泛应用于CO_2等气体吸附捕集领域的研究[70]。在气体吸附过程中，COFs材料的内部孔结构和表面化学特性是影响吸附效率的重要因素，通过一定方法对COFs结构进行修饰和调整可以增加其CO_2吸附容量和吸附选择性[71]。Zeng等[72]研究发现孔壁上带有极性基团的COFs较无极性基团的COFs具有更高的CO_2捕获能力，这可能归因于极性基团与CO_2分子之间强的相互作用。Chen等[73]通过离子交换等改性方法分别将—NH_2、—SO_3H、—SO_3Li官能团掺入多孔共价有机框架材料P-$PhPh_3$的结构中，得到的P-$PhPh_3$-NH_2、P-$PhPh_3$-SO_3H、P-$PhPh_3$-SO_3Li改性材料。在15 kPa、0 ℃的条件下的CO_2吸附容量为1.49、1.18、1.39 mmol/g，均高于未改性前P-$PhPh_3$的CO_2吸附容量1.14 mmol/g。Chen等[73]认为由于—NH_2与CO_2具有偶极-偶极相互作用，以及Li^+与CO_2具有静电相互作用，因此改性后吸附容量呈现P-$PhPh_3$-NH_2 > P-$PhPh_3$-SO_3Li > P-$PhPh_3$-SO_3H的趋势。3种材料CO_2吸附容量和吸附选择性如表7所示。

为了更直观对比不同种类COFs材料对于CO_2吸附性能的差异，表8列举几种不同种类COFs的CO_2吸附容量以及对应的吸附选择性[74-75]。由表8可知即使是同一种COFs基材，通过不同方法改性修饰后对于CO_2的吸附容量和选择性也表现出明显差别。

表7　P-$PhPh_3$、P-$PhPh_3$-NH_2、P-$PhPh_3$-SO_3H、P-$PhPh_3$-SO_3Li改性前后CO_2吸附容量

Table 7　CO_2 adsorption capacity of P-$PhPh_3$, P-$PhPh_3$-NH_2, P-$PhPh_3$-SO_3H, and P-$PhPh_3$-SO_3Li before and after modification

材料	吸附温度 / ℃	吸附压力 / MPa	吸附容量[1] /（mmol/g）	吸附选择性[2]
P-$PhPh_3$	0	0.015	1.14	113
P-$PhPh_3$-NH_2	0	0.015	1.49	129
P-$PhPh_3$-SO_3H	0	0.015	1.18	178
P-$PhPh_3$-SO_3Li	0	0.015	1.39	418

注：[1]干燥气体条件下；[2]CO_2对N_2的选择性15∶85。

表8　不同COFs材料CO_2吸附容量与选择性对比

Table 8　Comparison of CO_2 adsorption capacity and selectivity of different COF materials

材料	吸附温度 / ℃	吸附压力 / MPa	吸附容量[1] /（mmol/g）	吸附选择性[2]	参考文献
ACOF	0	0.1	4.02	40	
COFJLU-2	0	0.1	4.93	77	
CTF-1	0	0.1	2.45	18	
CTF-1-600	0	0.1	3.82	21	
FCTF-1	0	0.1	4.66	77	［74］
FCTF-1-600	0	0.1	5.52	152	
$[HO]_{100\%}$-H_2PCOF I	0	0.1	1.43	8	
$[H_2OC]_{100\%}$-H_2P-COF	0	0.1	3.96	77	
COF-TpAzo	0	0.1	2.55	127	
azo-COPs-1	0	0.1	2.45	63.7	
azo-COPs-2	0	0.1	2.55	109.6	［75］
azo-COPs-3	0	0.1	1.93	78.6	

注：[1]干燥气体条件下，[2]CO_2对N_2的选择性为15∶85。

2　结论与展望

CO_2的捕集、封存和利用技术被认为是实现“碳达峰”和“碳中和”的有效手段之一。而固体吸附材料吸附CO_2的方法因具有低成本、无腐蚀、低再生能耗等优点而被广泛关注和研究。

（1）多孔碳基材料、沸石具有吸附材料和介孔硅等无机多孔材料虽然制作成本低廉、表面结构可控和易于回收等优点，但由于无机多孔材料与CO_2之间的吸附属于物理吸附（范德华力、氢键等），所以未改性无机多孔材料存在CO_2的吸附选择性较低等问题。通过不同改性方法对无机多孔材料进行改性能显著提高无机多孔材料的吸附容量和吸附选择性：①碱改性、原子掺杂等能显著提高多孔碳材料的吸附容量和选择性；②过渡金属离子改性能显著提高沸石吸附材料的吸附容量和吸附选择性，同时构建核壳框架沸石吸附材料（核为高CO_2吸附容量材料；壳为疏水性材料）能显著降低其吸湿性；③通过在介孔硅材料表面接枝富电子基团能提高其CO_2吸附性能和选择性。

（2）经修饰和调控后的无机-有机杂化材料和有机多孔框架材料都具有较好的吸附容量和CO_2吸附选择性。但是较差的化学和水热稳定性在一定程度上限制其应用，通过文献发现：①通过对MOFs材料的孔径和功能调控，利用开放金属位点，引入极性官能团，接枝烷基胺能显著提高其吸附容量和吸附选择性；②通过在疏水性溶液中浸渍的简单工艺在材料表面形成疏水性涂层能提高无机-有机杂化材料和有机多孔框架材料的吸附容量和CO_2吸附选择性，同时增加材料的水热稳定性。

因此，固体吸附材料吸附CO_2的研究应从以下几个方面展开：（1）增加在实际工业烟气条件下的CO_2吸附实验的研究；（2）提高无机多孔材料的常压甚至是低压条件下的CO_2吸附容量和其吸附选择性；（3）增加无机-有机杂化材料的化学和水热稳定性，提高有机框架结构的稳定性；（4）筛选已经存在的大量固体多孔吸附材料，广泛挖掘其性能，推进其工业化应用进程。

参考文献

［1］ PARKINSON B, BALCOMBE P, SPRIRS J F, et al. Levelized cost of CO_2 mitigation from hydrogen

production routes [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1): 19-40.
[2] OLIVIER J, JANSSENS-MAENHOUT G, MUNTEAN M, et al. Trends in Global CO_2 emissions: 2015 report [R]. The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2015.
[3] 高慧, 杨艳, 刘知鑫. 二氧化碳大规模脱除与利用技术综述[J]. 世界石油工业, 2021, 28(6): 42-52.
[4] RHODES C J. The 2015 Paris climate change conference: COP 21 [J]. Science Progress, 2016, 99(1): 97-104.
[5] WILBERFORCE T, BAROUTAJI A, SOUDAN B, et al. Outlook of carbon capture technology and challenges [J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 56-72.
[6] OCHEDI F O, LIU Y X, ADEWUYI Y G. State-of-the-art review on capture of CO_2 using adsorbents prepared from waste materials [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 139: 1-25.
[7] BOYD P G, CHIDAMBARAM A, GARCIA-DIEZ E, et al. Data-driven design of metal-organic frameworks for wet flue gas CO_2 capture [J]. Nature, 2019, 576(7786): 253-256.
[8] OZKAN M, AKHAVI A A, COLEY W C, et al. Progress in carbon dioxide capture materials for deep decarbonization [J]. Chem, 2022, 8(1): 141-173.
[9] YAMADA H. Comparison of solvation effects on CO_2 capture with aqueous amine solutions and amine-functionalized ionic liquids [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(40): 10563-10568.
[10] XU X G, WOOD C D. A Highly Tunable approach to enhance CO_2 capture with liquid alkali/amines [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(18): 10874-10882.
[11] HU X Y, LIU L B, LUO X, et al. A review of N-functionalized solid adsorbents for post-combustion CO_2 capture [J]. Applied Energy, 2020, 260: 114244.
[12] KRISHNA R, van BATEN J M. A comparison of the CO_2 capture characteristics of zeolites and metal-organic frameworks [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 87: 120-126.
[13] HAN Y, WINSTON HO W S. Polymeric membranes for CO_2 separation and capture [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 628: 119244.
[14] GEYER F, SCHONECKER C, BUTT H J, et al. Enhancing CO_2 capture using robust superomniphobic membranes [J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1603524.
[15] WANG Y H, ZHOU Y, ZHANG X R, et al. SPEEK membranes by incorporation of NaY zeolite for CO_2/N_2 separation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119189.
[16] OLUKUNLE O I, LEHMAN D C, SALAMOVA A, et al. Temporal trends of dechlorane plus in air and precipitation around the north american great lakes [J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 537-542.
[17] EL HADRI N, QUANG D V, GOETHEER E L V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO_2 capture process [J]. Applied Energy, 2017, 185(2): 1433-1449.
[18] GUO M Z, LIANG S K, LIU J T, et al. Epoxide-functionalization of grafted tetraethylenepentamine on the framework of an acrylate copolymer as a CO_2 sorbent with long cycle stability [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(9): 3853-3864.
[19] WU S F, YAN T, KUAI Z H, et al. Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: a review [J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 251-295.
[20] 樊瑞军. 多孔炭的制备、改性及其在CO_2吸附中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
[21] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frame-works for separations [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 869-932.
[22] 王斓懿, 于学华, 赵震. 无机多孔材料的合成及其在环境催化领域的应用[J]. 物理化学学报, 2017, 33(12): 2359-2376.
[23] 周冬兰, 廖丹, 张文展, 等. 金属-有机骨架材料改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(12): 27-30, 38.
[24] 崔永君. 煤对CH_4, N_2, CO_2及多组分气体吸附的研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院, 2003.
[25] 刘大中, 王锦. 物理吸附与化学吸附[J]. 山东轻工业学院学报(自然科学版), 1999(2): 24-27.
[26] 高赫. 煤和生物质制备活性焦及CO_2吸附性能探究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
[27] RAO C N R, NATARAJAN S, VAIDHYANATHAN R. Metal carboxylates with open architectures [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(12): 1466-1496.
[28] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. Nature, 1994, 370(6488): 354-357.
[29] TANEV P T, PINNAVAIA T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves [J]. Science, 1995, 267(5199): 865-867.
[30] ZHENG H Q, GAO F F, VALTCHEV V. Nanosized inorganic porous materials: fabrication,

modification and application [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(43): 16756-16770.

[31] MASHHADIMOSLEM H, GHAEMI A, MALEKI A, et al. Enhancement of oxygen adsorption using biomass-based oxidized porous carbon [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109300.

[32] WANG Q, LI Y R, YU Z C, et al. Highly porous carbon derived from hydrothermal-pyrolysis synergistic carbonization of biomass for enhanced CO_2 capture [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 673: 131787.

[33] ISMAIL I S, SINGH G, SMITH P, et al. Oxygen functionalized porous activated biocarbons with high surface area derived from grape marc for enhanced capture of CO_2 at elevated-pressure [J]. Carbon, 2020, 160: 113-124.

[34] CHE H X, WEI G T, FAN Z D, et al. Super facile one-step synthesis of sugarcane bagasse derived N-doped porous biochar for adsorption of ciprofloxacin [J]. Journal of Environmental Management, 2023, 335: 117566.

[35] SHEN F, WANG Y, LI L Y, et al. Porous carbonaceous materials from hydrothermal carbonization and KOH activation of corn stover for highly efficient CO_2 capture [J]. Chemical Engineering Communications, 2018, 205(4): 423-431.

[36] BAI J L, HUANG J M, YU Q Y, et al. One-pot synthesis of self S-doped porous carbon for efficient CO_2 adsorption [J]. Fuel Processing Technology, 2023, 244: 107700.

[37] BAI J L, HUANG J M, YU Q Y, et al. N-doped porous carbon derived from macadamia nut shell for CO_2 adsorption [J]. Fuel Processing Technology, 2023, 249: 107854.

[38] LI W T, HUANG T, HUANG W Z, et al. Preparation of nitrogen-doped activated carbon from bio-oil residue for efficient CO_2 adsorption [J]. Industrial Crops and Products, 2024, 210: 118097.

[39] LI Z L, ZHOU Y L, YAN W, et al. Cost-effective monolithic hierarchical carbon cryogels with ntrogen doping and high-performance mechanical properties for CO_2 capture [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(19): 21748-21760.

[40] MEHRA P, PAUL A. Decoding carbon-based materials, properties for high CO_2 capture and selectivity [J]. ACS Omega, 2022, 7(38): 34538-34546.

[41] SERAFIN J, OUZZINE M, CRUZ O F, et al. Conversion of fruit waste-derived biomass to highly microporous activated carbon for enhanced CO_2 capture [J]. Waste Management, 2021, 136: 273-282.

[42] GUO T X, ZHANG Y H, GENG Y H, et al. Surface oxidation modification of nitrogen doping biochar for enhancing CO_2 adsorption [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 206: 117582.

[43] MA X C, YANG Y H, WU Q D, et al. Underlying mechanism of CO_2 uptake onto biomass-based porous carbons: do adsorbents capture CO_2 chiefly through narrow micropores[J]. Fuel, 2020, 282: 118727.

[44] de SOUZA L K C, GONCALVES A A S, QUEIROZ L S, et al. Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO_2 capture [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2020, 25: 00168.

[45] JADHAV P D, CHATTI R V, BINIWALE R B, et al. Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO_2 adsorption at different temperatures [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3555-3559.

[46] MIYAMOTO M, ONO S, KUSUKAMI K, et al. High water tolerance of a core-shell-structured zeolite for CO_2 adsorptive separation under wet conditions [J]. ChemSusChem, 2018, 11(11): 1756-1760.

[47] BOER D G, ASGAR POUR Z, POLI S, et al. ZSM-5/Silicalite-1 core-shell beads as CO_2 adsorbents with increased hydrophobicity [J]. Materials Today Chemistry, 2023, 32: 101621.

[48] TEMEREV V L, VEDYAGIN A A, AFONASENKO T N, et al. Effect of Ag loading onthe adsorption/desorption properties of ZSM-5 towards toluene [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2016, 119(2): 629-640.

[49] SUN M Z, GU Q F, HANIF A, et al. Transition metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites for CO_2 capture and separation from N_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1450-1458.

[50] 乐垚. 二氧化硅的形貌调控及其吸附性能研究[D]. 武汉：武汉理工大学, 2013.

[51] TANEV P T, PINNAVAIA T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies [J]. Science, 1996, 271(5253): 1267-1269.

[52] RYOO R, JUN S. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(3): 317-320.

[53] RAVUTSOV M, MITREV Y, SHESTAKOVA P, et al. CO_2 adsorption on modified mesoporous silicas: the role of the adsorption sites [J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 2831.

[54] THOMMES M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report) [J]. Chemistry International, 2016, 38(1): 25.

[55] ZELENAK V, SKRINSKA M, SIPERSTEIN F R, et al. Phase evolution during one-pot synthesis of amine modified mesoporous silica materials: preparation, properties, carbon dioxide adsorption [J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 886-896.

[56] TUMURBAATAR O, POPOVA M, MITOVA, et al. Engineering of silica mesoporous materials for CO_2 adsorption [J]. Materials, 2023, 16(11): 4179.

[57] CORMA A, GARCIA H, LLABRES I, et al Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(8): 4606-4655.

[58] MEEK S T, GREATHOUSE J A, ALLENDORF M D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials [J]. Advanced Materials, 2011, 23(2): 249-267.

[59] FRACAROLI A M, FURUKAWA H, SUZUKI M, et al. Metal-organic frameworks with precisely designed interior for carbon dioxide capture in the presence of water [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(25): 8863-8866.

[60] NUGENT P, BELMABKHOUT Y, BURD S D, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO_2 separation [J]. Nature, 2013, 495(7439): 80-84.

[61] LIN Y C, YAN Q J, KONG C L, et al. Polyethylenei-mine incorporated metal-organic frameworks adsorbent for highly selective CO_2 capture [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1859.

[62] MASON J A, SUMIDA K, HERM Z R, et al. Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(8): 3030-3040.

[63] SI X L, ZHANG J, LI F, et al. Adjustable structure transition and improved gases (H_2, CO_2) adsorption property of metal-organic framework MIL-53 by encapsulation of BNH_x [J]. Dalton Transactions, 2012, 41(11): 3119-3122.

[64] BOURRELLY S, LLEWELLYN P L, SERRE C, et al. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(39): 13519-13521.

[65] QIAN X K, SUN F X, SUN J, et al. Imparting surface hydrophobicity to metal-organic frameworks using a facile solution-immersion process to enhance water stability for CO_2 capture [J]. Nanoscale, 2017, 9(5): 2003-2008.

[66] ZHANG W, HU Y L, GE J, et al. A facile and general coating approach to moisture/water-resistant metal-organic frameworks with intact porosity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(49): 16978-16981.

[67] 马亚娟. 纳米TiO_2表面微孔设计促进CO_2吸附与光催化还原[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.

[68] 聂莉娟. 基于聚乙烯亚胺改性和接枝的多孔材料制备及其对CO_2吸附性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

[69] BAGHERI A R, ARAMESH N, SHER F, et al. Covalent organic frameworks as robust materials for mitigation of environmental pollutants [J]. Chemosphere, 2021, 270: 129523.

[70] DONG J Q, HAN X, LIU Y, et al. Metal-covalent organic frameworks (MCOFs): a bridge between metal-organic frameworks and covalent organic frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(33): 13722-13733.

[71] 赵尚. 共价有机材料的合成、表征及CO_2吸附应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.

[72] ZENG Y F, ZOU R Q, ZHAO Y L. Covalent organic frameworks for CO_2 capture [J]. Advanced Materials, 2016, 28(15): 2855-2873.

[73] CHEN J, LI H, ZHONG M M, et al. Tuning the surface polarity of microporous organic polymers for CO_2 capture [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2017, 12(17): 2291-2298.

[74] OZDEMIR J, MOSLEH I, ABOLHASSANI M, et al. Covalent organic frameworks for the capture, fixation, or reduction of CO_2 [J]. Frontiers in Energy Research, 2019, 7: 77.

[75] PATEL H A, HYUN J S, PARK J, et al. Unprecedented high-temperature CO_2 selectivity in N_2-phobic nanoporous covalent organic polymers [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1357.

本文编辑:张 瑞