

固体胺吸附剂在直接空气捕集中的研究进展

袁浩¹, 陈仪², 郝林杰¹, 胡准^{1,*}

(1. 西安交通大学 化学工程与技术学院 工业催化所, 陕西 西安 710049;

2. 西安交通大学 医学部, 陕西 西安 710049)

摘要: 直接空气捕集(Direct Air Capture, DAC)是一项强大的除碳技术,在解决CO₂排放问题方面具有巨大的应用潜力,可作为未来实现碳中和的技术支撑。固体胺吸附剂在DAC应用中具有能耗低、布置灵活等优势,是一种潜力巨大的DAC技术途径。从DAC过程的CO₂吸附机理出发,重点介绍了4种制备方法所获得固体胺吸附剂在常用胺源、捕集能力、胺效率和循环稳定性等方面的特点。最后简要总结了固体胺吸附剂在DAC发展道路上面临的主要挑战和未来发展方向。开发更好的吸附性能、更低的制备成本是固体胺吸附剂应用的关键问题;将固体胺吸附剂捕集与绿色能源、CO₂资源化利用等系统结合,提高装置的商业回报率,有利于推广固体胺吸附剂的规模化应用。未来的固体胺吸附剂研究的重点是开发高效吸附剂和模块化捕集装置。

关键词: 直接空气捕集;除碳技术;固体胺吸附剂;吸附机理;工程应用

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research progress of amine adsorbents for direct air capture

YUAN Hao¹, CHEN Yi², HAO Linjie¹, HU Zhun^{1,*}

(1. *Institute of Industrial Catalysis, School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;* 2. *Health Science Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

Abstract: Direct air capture (DAC) technology is a powerful carbon removal method with tremendous potential in addressing CO₂ emissions and supporting the achievement of future carbon neutrality. Solid amine adsorbents offer advantages in DAC applications due to their low energy consumption and flexible layout, making them a promising technological approach. This review discusses the mechanism of CO₂ adsorption and then introduces the characteristics of four preparation methods for solid amine adsorbents, comparing them in terms of commonly used amine sources, capture capacity, amine efficiency, and cycling stability. Finally, the review summarizes the main challenges and future development directions for solid amine adsorbents in DAC. For broader applications, high adsorption performance and low preparation costs are critical. To achieve this, integrating solid amine adsorbents with green energy, CO₂ resource utilization, and other systems can improve the commercial viability of the technology and promote its large-scale applications. Development of high-efficiency adsorbents and modular capture devices will be the core focus of future studies in this area.

Keywords: Direct air capture; Carbon removal; Solid amine adsorbents; Adsorption mechanism; Engineering application

收稿日期: 2024-05-20

修回日期: 2024-06-25

DOI: 10.20078/j.eep.20240709

基金项目: 国家重点研发计划课题资助项目(2022YFA1604104); 陕西省创新能力支撑计划资助项目(2023-CX-TD-26)

作者简介: 袁浩(2001—), 男, 云南宣威人, 硕士研究生, 主要研究方向为DAC固体胺吸附剂开发。E-mail: 3122316049@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者: 胡准(1985—), 男, 湖北孝感人, 副教授, 主要研究方向为催化化学在可持续发展能源与环境中的作用。E-mail: huzhun@xjtu.edu.cn

0 引言

2015年《巴黎协定》指出人类活动导致的温室气体排放是引起气候变化的最主要原因^[1],因此减少主要的温室气体——CO₂在大气中的含量成为最直接的气候控制方法之一。对于大气中已存在的CO₂,一般采用碳捕集利用与封存(Carbon Capture Utilization and Storage, CCUS)技术进行处理。CCUS技术通过在燃烧前/后或直接从大气中使用化学吸收等技术捕集CO₂,通过罐车、船舶、陆上管道和海底管道等途径运输CO₂,最后将捕集的CO₂用于强化石油开采(CO₂-EOR)、陆上/海

上咸水层封存、枯竭油气田封存等项目^[2]。目前CCUS技术主要包括传统CCUS技术(从化石燃料电厂和工业过程中捕集CO₂)、生物质能碳捕集与封存(Bioenergy with Carbon Capture and Storage, BECCS)技术和直接空气捕集(DAC)技术。如图1所示,DAC技术是在过滤环境空气过程中CO₂与固体或液体吸附剂反应,直接从空气中捕集并获取高浓度CO₂,然后压缩CO₂以储存或利用^[3]。DAC具有占地面积较少(据估计,BECCS和造林吸收CO₂所需的土地面积分别为DAC的160倍和405倍^[4])、全天候工作、设备不受天气条件影响等优点。



图1 固体胺吸附剂捕集流程

Fig. 1 Capture process of solid amine adsorbent

DAC技术目前分为两大类:一种是吸收,即CO₂溶解到液体吸收剂中,另一种是吸附,即CO₂吸附在固体吸收材料的表面。此吸附较吸收具有能耗低、易再生等优势,是目前研究的关键方向。由于大气中CO₂浓度较低,过滤大气捕集CO₂需要吸附效能较强的吸附剂,而吸附剂效能太强会导致解吸步骤耗能较大,大部分CO₂难以从吸附剂中分离,使吸附剂使用寿命变短,因此寻找吸附效能适中、捕集容量大的吸附剂是DAC技术的关键。其中固体胺吸附剂是将胺基官能团负载到固体载体(介孔碳、介孔氧化硅等)上,通过CO₂与负载的胺基反应生成氨基甲酸酯、氨基甲酸等化合物^[5-9]实现捕集。常采用浸渍、化学接枝等手段对多孔材料进行改性,根据合成方法和特点^[10]将固体胺吸附剂分为浸渍型、共价接枝型、原位聚合型三类。固体胺吸附剂凭借吸附选择性好、结构可控、再生能耗低、稳定性好等优势,在DAC领域发展潜力巨大。本文主要整理了固体胺吸附剂的吸附机理、分类及当前实际的应用情况。

1 固体胺吸附剂吸附机理

捕集大气CO₂对吸附剂的吸附能力有一定要

求,因此平衡CO₂吸附与解吸,寻找吸附效能适中的吸附剂是提升DAC技术的关键。研究吸附机理可以筛选适合DAC的吸附路径,有助于设计并筛选高效的DAC吸附剂。

通常认为在捕集过程中,固体胺吸附剂所负载的伯胺和仲胺按图2所示的两性离子机制与CO₂发生反应^[11]。在干燥条件下^[8-9, 12],2个氨基官能团参与CO₂吸附,其中一个胺基作为亲核试剂进攻CO₂产生一个氨基甲酸铵两性离子对,随后另一个胺基则促进氨基甲酸铵两性离子对发生质子迁移生成氨基甲酸酯离子对和氨基甲酸。吸附物种与胺基类型相关^[13-15],在使用同位素标记的原位实验中,伯胺表面的氨基甲酸酯物种有2种,而仲胺只有1种。吸附物种的结构主要取决于胺基和稳定吸附物种基团的自身结构,这种区别可能是伯胺的甲基扰动导致仲胺吸附CO₂的熵因子较差。BACSIK等^[16]提出伯胺生成的氨基甲酸的羰基与材料表面的硅羟基通过氢键结合稳定,而仲胺则通过与另一个氨基甲酸形成二聚体或与仲胺基团通过氢键结合。叔胺表面的吸附路径有所不同,叔胺无法转移质子,导致无法生成氨

基甲酸酯^[17],而是与 CO_2 反应生成碳酸氢铵^[13],但反应速度较慢^[18],因此通常不选择叔胺作为干燥条件下固体胺吸附剂的胺源。然而在有水条件下,叔胺被认为是促进 CO_2 水解的催化剂^[19]。除了依靠未反应的胺基进行质子转移,材料中的硅羟基和水也能参与该过程。CHO 等^[20]利用密度泛函计算发现二氧化硅载体表面的羟基和水分子可以通过快速质子转移机制参与 CO_2 捕集过程,且在羟基和水辅助的情况下,该反应的动力学势垒比分子机制更低。LI 等^[21]研究认为水参与稳定两性离子的去质子化过程所需活化能更低,同时水稳定的两性离子数量更多,进而提高了材料的吸附能力。YU 等^[8]研究发现水吸附在仲胺上可以提高胺效率和氨基甲酸的生成,从而提高材料的吸附容量。水的存在改变了 CO_2 在固体胺吸附剂上的吸附路径,也提高了材料的吸附能力。

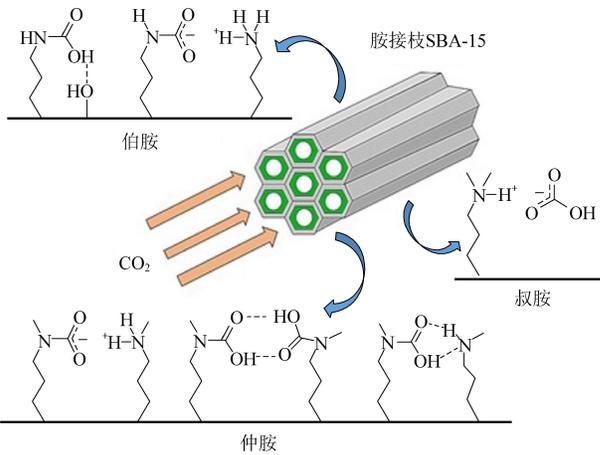


图2 固体胺吸附剂吸附机理示意图^[15]

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption mechanism of solid amine adsorbent^[15]

普遍认为捕集过程中的吸附物种主要是氨基甲酸酯离子对与氨基甲酸,但关于是否生成碳酸氢盐的问题仍没有定论。在使用干燥气体的情况下,材料物理吸附的少量水分同样可以水解 CO_2 ,因此在亲水性更强的伯胺和仲胺中有可能生成少量的碳酸氢盐,但由于浓度较低难以被观测^[8]。虽然 BACSIK 等^[22]报道在有水条件下,固体胺吸附剂捕集过程中检测到碳酸氢铵,但是碳酸氢盐的红外波段与氨基甲酸酯等物种重叠,因此这些结果并不能确定碳酸氢盐的生成。CHEN 等^[23]发现极低温度下可以观察到碳酸氢盐在 ^{13}C 中的共振信号,然而碳酸氢盐的信号对环境敏感同时容易被其他共振信号屏蔽,导致难以利用核磁共振技术对碳酸氢盐吸附物种进行鉴定。吸附机理也

会受到载体性质等因素的影响,RIM 等^[24]在对使用四乙基五胺 (Tetraethylenepentamine, TEPA) 浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MIL-101 (Cr) 制备吸附剂的实验中发现,MIL-101 (Cr) 中 CO_2 主要与氨基反应生成弱化学吸附的氨基甲酸物种,而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则生成强化学吸附的氨基甲酸酯离子对,这表明捕集过程中的吸附物种与胺和载体的相互作用是紧密关联的。此外对捕获机理阐述中仍有诸多问题未被解决,比如氢键在捕集过程中的作用,载体与负载胺之间的相互作用等问题都有待深入研究。

2 固体胺吸附剂主要类型

图3展示了3类主要的DAC吸附剂,第一类吸附剂为利用浸渍法负载的吸附剂,负载胺没有与载体化学键合;第二类吸附剂为利用接枝反应形成共价键,将氨基硅烷连接到 SiO_2 表面的吸附剂;第三类吸附剂为利用原位聚合将聚合胺基以共价键与载体固定的吸附剂。

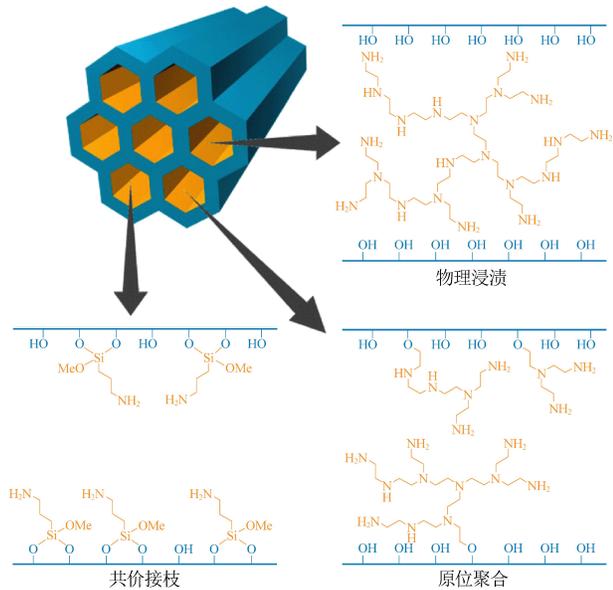


图3 固体胺分类^[10]

Fig. 3 Solid amine classification^[10]

2.1 浸渍胺吸附剂

浸渍胺吸附剂是将可吸附 CO_2 的胺分子通过浸渍方法直接负载到载体上。该方法制备步骤简单、胺负载量大,通常具有较高的 CO_2 捕集容量。然而负载胺与载体间的结合较弱,导致材料在循环使用过程中胺分子易浸出,材料稳定性较差。

浸渍胺的类型与吸附剂的捕集能力直接相关。伯胺在捕集 CO_2 时应具有更高的吸附热(亲和力),通常认为 DAC 捕集过程的材料应该有更

高的伯胺占比^[25]。浸渍中常用的胺源包括聚乙烯亚胺 (Poly-Ethyleneimine, PEI)、聚丙烯亚胺 (Poly-Propyleneimine, PPI)、聚缩水甘油酯胺 (Poly-Glycidyl Amine, PGA) 等。胺源的结构不仅直接影响 CO₂ 吸附性能,同时影响着吸附剂的稳定性, SUJAN 等^[26] 在使用 PGA 和枝链型 PEI (Branched Poly-Ethyleneimine, BPEI) 对 SBA-15 浸渍制备吸附剂时发现, BPEI 吸附剂在经过氧化处理后捕集容量损失达 90%, 而相同条件下 PGA 损失只有 48%, 这是由于 PEI 分子链中的仲胺更容易被氧化。KUMAR 等^[27] 使用乙二胺 (Ethylenediamine, ED) 和丙二胺 (Propylenediamine, PD) 对三溴 (X=3) 或六溴 (X=6) 取代的芳核制备富烷基芳基胺分子 (Ph-X-YY, YY=ED/PD) 对 SBA-15 进行了浸渍制备, 其中 60% 负载量的 Ph-3-ED 材料具有高达 1.9 mmol/g 的吸附容量, 在 25 次循环吸附后仍可保持良好性能, 同时 Ph-3-ED 热稳定性也优于 Ph-3-PD, 这种制备路径为扩展芳基多胺分子浸渍吸附剂的开发提供了新思路。

负载胺在聚合中可以形成线型、支链型等结构, 聚合结构的不同直接影响材料的捕集性能和稳定性。ZHOU 等^[28] 在使用线型 PEI (Linear Poly-Ethyleneimine, LPEI) 和 BPEI 负载至碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNT) 捕集 CO₂ 的研究中发现, CNT-LPEI (1.89 mmol/g) 的捕集能力不及 CNT-BPEI (2.43 mmol/g), 但是 CNT-LPEI 在水汽处理后性能仅下降 9.5%, 而 CNT-BPEI 性能下降达到了 61.7%。此外的胺负载量使得材料具有更高的吸附容量, 但是由于负载载体的空间限制, 高胺负载量时 CO₂ 向吸附部位的输送会受到阻碍, 从而扩散受限, 影响 CO₂ 的吸附动力学导致平衡所需时间变长^[10]。聚合胺的分子量也会直接影响材料的吸附行为, PANG 等^[29] 研究负载线型 PPI (Linear Poly(Propylene Imine), LPPI) 吸附剂时发现低分子量的 LPPI 胺效率为 0.16 mmol CO₂/mmol N 高于高分子量 LPPI 的 0.13 mmol CO₂/mmol N。PARK 等^[30] 在使用低聚合度的聚丙烯脒 (PPG) 和 PEI 浸渍 SBA-15 的实验中发现, 在负载 38% (质量分数) 胺源条件下, CO₂ 体积分数为 10% 的穿透测试过程中 PPG 吸附剂可以在 110 min 内达到吸附平衡, PEI 样品则需要 6 h。这表明高负载情况下, 高分子量的材料有更加明显的传质限制。此外 PEI 吸附剂在 DAC 工况下拥有更高的吸附量, 研究认为这很可能是由于 PPG 的环状

结构, 使得其中亲和力更强的伯胺的占比更少。

多孔载体的孔径等结构性性质对于浸渍过程中胺分散和捕集过程 CO₂ 的扩散有着显著影响^[31-32], 具有二维六方结构的 MCM-41 和 SBA-15 多孔二氧化硅都是浸渍中常采用的载体。SBA-15 材料的孔径范围 4~30 nm^[33] 远高于 MCM-41 的 1~10 nm^[34], 较大的孔道使得 SBA-15 更有利于材料接触并捕获更多的 CO₂, 且当胺负载量较高时也更容易堵塞, 使得其更加适合作为载体制备浸渍胺吸附剂。另有研究^[35] 对比 PEI 分别浸渍介孔 γ -Al₂O₃ 和 SBA-15 制备的 SynA 系列、MS 系列吸附剂的性能, 发现相同负载下 SynA 系列的吸附容量均高于 MS 系列, 其中胺负载量 50% 的 SynA50 拥有最高的 1.74 mmol/g 的吸附容量。此外水汽处理实验后 SynA30 的吸附容量下降率仅不足 MS25 的三分之一, 这是由于介孔 γ -Al₂O₃ 在处理前后孔道结构并未发生明显改变, 而 SBA-15 材料在处理后会变为无孔材料。此外二氧化硅介孔泡沫 (Silica Mesocellular Foam, MCF)、MSU-J 等材料三维的孔结构理论上比二维六方结构的 SBA-15 等材料会更利于 CO₂ 的扩散, 也会提高材料的吸附速率和捕集能力。ZERZE 等^[36] 使用大孔气相 SiO₂ 浸渍制备了 PAA 负载量 70% 的 PAA-70 吸附剂, 吸附容量高达 4.27 mmol/g。CHAIKITISILP 等^[25] 以 MCF 为载体浸渍 BPEI、LPEI 和 PAA 制备吸附剂, 发现通过浸渍手段后材料负载胺的质量分数接近的情况下, BPEI 具有比 LPEI 和 PAA 更高的吸附容量和胺效率, 其中改性后的 BPEI-MCF-46 吸附容量远高于改性前, 在 DAC 工况下的捕集容量高达 1.74 mmol/g。不同胺源表现出的吸附能力差异可能是分子链中的伯胺相隔较近不利于 CO₂ 接近导致的。载体表面酸碱性质也会直接影响材料吸附行为, KUWAHARA 等^[37] 研究发现 SiO₂ 载体中掺杂的 Al、Ti、Zr 等杂原子对负载胺有稳定作用, 杂原子形成一个两性表面使得 PEI 具有更多的吸附位点进而可以提高吸附剂的吸附容量, 其中 Zr_{7.0}-SBA-15 吸附剂拥有最高的 0.85 mmol/g 吸附容量, 在干燥条件的循环吸脱附测试中也表现出较好的稳定性。

制备方法、条件等对材料的吸附性能和稳定性产生影响。GOEPPERT 等^[38] 在制备吸附剂过程中, 使用环氧丙烷 (Propylene Oxide, PO) 或 1,2 环氧丁烷 (α -Butylene Oxide, BO) 对浸渍负载的五乙烯己胺 (Pentaethylenehexamine, PEHA) 和 TEPA

进行改性,测试发现改性后的 TEPA-PO-1-2/50S 材料在循环吸附 45 次后,吸附容量可以保持在 88 mg CO₂/g,并且室温下保存三年后 CO₂ 吸附能力并没有发生显著下降。KWON 等^[39] 在使用 PEI 浸渍 H-SiO₂ 的实验中对比使用旋转蒸发和不同真空度下去除溶剂 2 种方法对吸附剂吸附能力的影响,发现干燥时的真空度不会影响吸附性能,然而旋转蒸发过程中的过低真空度,会使得胺源在孔道中发生移动,进而堵塞材料,导致材料表面胺基分布不均,最终吸附性能下降。当单体需要引发剂时,引发剂的种类和含量会直接决定胺源的聚合情况,进而影响吸附性能。SARAZEN 等^[40] 以 SBA-15 做载体浸渍 PPI,研究了 4 种酸引发剂对材料合成 PPI 和最终吸附性能的影响。发现不同引发剂会改变吸附剂中伯仲叔胺占比,

其中 HClO₄ 制备的吸附剂拥有最高的 8.17 mmol N/g SiO₂ 胺负载量,吸附测试中以第二高的胺效率(0.039 mmol CO₂/mmol N)实现了 0.31 mmol/g 吸附容量。然而稳定性测试发现吸附剂中残留的 ClO₄⁻ 会作为一种强氧化剂加速材料的氧化过程,因此未来在提高吸附材料的活性和稳定性时需要引对引发剂进行筛选。

表 1 中整理总结了相关浸渍胺吸附剂的吸附能力,浸渍胺吸附剂的制备过程虽然较为简单,但是开发高效吸附剂的过程需综合考虑胺源、载体和制备条件等对材料性能、稳定性的影响,在进一步提高吸附性能的同时也需要解决其吸附/解吸过程中稳定性较差这一最大不足,平衡对吸附容量和吸附动力学,在载体性质、负载胺性质等因素中寻找制备材料的最佳条件。

表 1 浸渍胺吸附剂吸附能力对比

Table 1 Comparison of adsorption capacity of impregnated amine adsorbents

载体	胺源	负载量/%	吸附条件	吸附容量/ (mmol · g ⁻¹)	稳定性	参考文献
MCF	PAA	41	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.86	10% CO ₂ , 3 次循环吸脱附测试 中性能稳定	[25]
	BPEI	46		1.74		
SBA-15	BPEI	50	35 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	1.30	氧化处理后性能下降 90%	[26]
	PGA	55	35 °C, 10.00% CO ₂ , 干燥	0.48	氧化处理后性能下降 48%	
SBA-15	Ph-6-PD	60	35 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	1.90	25 次循环吸脱附测试中性能稳定	[27]
CNT	LPEI	40	65 °C, 20.00% CO ₂ , 潮湿	1.89	水汽处理后性能下降 9.5%	[28]
	BPEI			2.43	水汽处理后性能下降 61.7%	
SBA-15	LPPI	50	35 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.76	50 次循环吸脱附测试中性能稳定	[29]
SBA-15	PEI	48	30 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	1.10	10% CO ₂ , 5 次循环吸脱附测试 中性能下降约 13%	[30]
					10% CO ₂ , 5 次循环吸脱附测试 中性能下降约 56%	
	PPG	50		0.63		
介孔 γ-Al ₂ O ₃	PEI	31	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	1.03	水汽处理后性能下降 25.2%	[35]
		50		1.74	未测试	
SBA-15	PEI	24	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.32	水汽处理后性能下降 81.3%	[35]
		40		1.05	未测试	
气相 SiO ₂	PAA	50	25 °C, 0.04% CO ₂ , 潮湿	0.72	未测试	[36]
		70	25 °C, 0.04% CO ₂ , 潮湿, 23 kPa	4.27		
Al _{5.0} -SBA-15		34		0.29	未测试	
Ti _{4.3} -SBA-15		31		0.64	4 次循环吸脱附测试中性能稳定	[37]
Zr _{7.0} -SBA-15	PEI	34	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.85		
Ce _{0.4} -SBA-15		32		0.68	未测试	
SiO ₂	PEHA TEPA	61	25 °C, 0.10% CO ₂ , 干燥	1.61	室温保存三年吸附能力保持稳定	[38]
				2.00		
多孔级 SiO ₂	PEI	262	30 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	2.60	5 次循环吸脱附测试中性能稳定	[39]
SBA-15	PPI	30	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.31	110 °C 处理 12 h, 吸附容量剩余 37%	[40]

2.2 接枝胺吸附剂

接枝胺吸附剂是将胺基通过共价键与载体结合。该类载体常用 MCM-41、SBA-15 等介孔 SiO₂, 利用这些介孔硅表面的硅羟基与氨基硅烷试剂发生硅烷化反应(接枝反应)或是交叉偶联实现负载胺基^[41]。该类吸附材料在循环性能测试等测试基本不会发生浸渍法吸附剂中的胺浸出现象, 提高了材料的稳定性。同时由于接枝型胺基最多在载体负载一层, 其负载量相比浸渍法较少, 导致了其 CO₂ 吸附量较少。

胺源种类是影响 CO₂ 吸附量的主要影响因素。目前接枝过程中常用的 3-氨丙基三甲氧基硅烷(3-Aminopropyl-trimethoxysilane, APS/APT-MS)^[42-43]、*N*-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷((*N*-Methylaminopropyl)-trimethoxysilane, MAPS) 和 (*N,N*-二甲基-3-氨丙基)-三甲氧基硅烷((*N,N*-Dimethylaminopropyl)-trimethoxysilane, DMAPS)^[44]、(3-氨基-3-甲基丁基)-三乙氧基硅烷((3-Amino-3-methylbutyl)-triethoxysilane, AMBS)^[45-47] 等胺源。不同类型的胺与 CO₂ 的亲合力存在较大区别, DIDAS 等^[10, 44] 在对比 APS(伯胺源)、MAPS(仲胺源)、DMAPS(叔胺源)接枝 MCF 的研究, 发现伯胺的等量吸附热比仲胺更大, 这意味着在 CO₂ 极低分压下, 伯胺仍可与 CO₂ 结合。伯胺 DAC 效率为 0.20 mmol CO₂/mmol N, 高出仲胺两倍以上, 叔胺几乎不吸收 CO₂。同时伯胺还可以提高材料的亲水性, 进而在潮湿条件下通过 CO₂、水和胺三者间的协同作用提高捕集容量。ALKHABBAZ 等^[48] 发现伯胺、仲胺和叔胺材料的吸附热都在 86~92 kJ/mol, 吸附量的差异可能是因为伯胺的熵因子使得 CO₂ 捕集效果更好。同时伯胺在低分压下的吸附容量仍然优于仲胺, 因此伯胺是 DAC 捕集最有效的胺类型, 熵变也是设计胺吸附剂关键因素之一。伯胺、仲胺数量(胺密度)直接影响吸附剂的 CO₂ 捕集能力, 因此多胺的硅烷试剂有利于提高 CO₂ 的吸附容量。HORI 等^[32] 使用 APS 和(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺((3-Trimethoxysilylpropyl) diethylentriamine, TA)接枝中发现, CO₂ 吸附容量在一定范围内与载体无关, 只与胺负载量相关。载体孔径较小时相邻或较远的胺基都能形成氨基甲酸酯。因此在一定范围内吸附量随着胺密度增加而增加, 但当胺基密度过高时, 会堵塞孔道使胺效率下降, 进而吸附容量降低。胺种类直接影响吸附剂的热稳定

性, YOO 等^[42] 把氨基硅烷负载在 SBA-15 上, 发现支链型的 B-ethyl 和 B-propyl 比直线型的 L-ethyl 和 L-propyl 吸附剂胺效率更高, 这是由于前者活性伯胺和仲胺数量更多, 在氧化稳定测试中发现胺基的稳定性如下: APS > L-propyl > B-propyl > B-ethyl > L-ethyl。

载体的比表面积和孔径, 能直接影响胺负载量和胺效率, 进而影响 CO₂ 吸附量。HARLICK 等^[49] 采用 3-(2-(2-氨基乙氨基)乙氨基)丙基三甲氧基硅烷(TRI)对 MCM-41 和扩孔 MCM-41(Pore-Expanded MCM-41, PE-MCM-41)进行了接枝, 发现在胺负载量接近的情况下, 孔径 10 nm 的 TRI-PE-MCM-41 的吸附容量比孔径 3.7 nm 的 TRI-MCM-41 高 45%, 而且 TRI-PE-MCM-41 在动态吸附实验中可以在 4.2 min 内就捕获 90% 吸附容量。LASHAKI 等^[50] 将 TRI 接枝在不同孔径的 SBA-15, 发现孔径 10.9 nm 的 TRI-SBA-15-130-0.4 吸附剂具有最高的吸附容量 1.88 mmol/g, 同时在循环吸附 12 次后, 吸附容量仅减少 0.06 mmol/g, 更大孔径和更高孔体积, 不仅可以增加胺负载量, 同时可以提升胺效率和 CO₂ 吸附容量。ANYANWU 等^[47] 使用 TA 在 SBA-15 和扩孔 SBA-15(Pore-Expanded SBA-15, PE-SBA-15)上接枝 *N*¹-(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺(*N*¹-(3-Trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine, DT), 发现 PE-SBA-15 吸附剂的扩散时间常数为 127 D/R²(1×10⁻⁵)(s⁻¹) 高于 SBA-15 吸附剂的 110 D/R²(1×10⁻⁵)(s⁻¹), 表明大孔径载体能有效降低扩散限制, 进而提高胺效率。进一步对比不同空速(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)对吸附能力的影响, 发现较高空速(20 000 h⁻¹)下, 材料的捕集性能比空速为 2 000 h⁻¹下降了 73%, 较低的空速有利于 CO₂ 与吸附剂发生反应。除了使用二氧化硅作为载体, ZHANG 等^[51] 使用 F-127 为造孔剂, 制备了高孔隙聚丙烯腈中空纤维(Polyacrylonitrile, PAN), 将其与 TEPA 接枝得到 TEPA@PAN 吸附剂, 在 CO₂ 浓度为 0.047%~0.500% 的条件下, TEPA@PAN 对 CO₂ 吸附能力为 1.70~3.66 mmol/g, 同时发现湿度增加能提升吸附性能, 在 20 次循环-解吸实验中, 吸附能力也没有明显下降。ANYANWU 等^[52] 利用双层介孔二氧化硅(Hierarchical Bimodal Mesoporous Silica, HBS)的大孔径特点, 在接枝中提高了吸附剂胺分散效果, 同时增强 CO₂ 的扩散与胺位点的可及性, 最终 WG-

HBS-0.6 吸附剂在干燥条件下 DAC 捕集容量高达 1.04 mmol/g。

接枝胺吸附剂是通过胺基与载体表面羟基反应实现负载,因此载体表面硅羟基数量直接影响胺负载量。常规制备过程中,介孔二氧化硅需要煅烧除去模板剂,但是煅烧过程容易导致孔壁硅羟基减少,同时也会产生材料的框架收缩、结构崩溃等问题^[53]。为了避免上述问题,采用溶剂萃取^[54-56]、微波处理^[57-58]、离子液体处理^[59]、臭氧处理、超临界 CO₂ (Supercritical CO₂, SC-CO₂)^[60-61]等方法去除模板剂。TIAN 等^[58]分别使用乙醇萃取、微波消解和煅烧从 SBA-15 中去除模板剂,发现萃取和微波处理后红外谱图中 Si—OH 含量明显升高。²⁹Si 核磁结果表明乙醇萃取(49%)比煅烧(18%)可保留更多硅羟基(原始样品为 62%)。然而萃取后 SBA-15 经元素分析测定含碳量高达 8.7%,相比之下微波消解法更有效。超临界流体具有较高的扩散速率,可以快速渗透到材料孔隙中。适当温度和超高压条件下,SC-CO₂可在去除模板剂时保留更多的表面硅羟基。VAN 等^[60]研究了煅烧、乙醇萃取和 SC-CO₂去除 3 种方法对硅羟基的影响,发现 SC-CO₂方法虽然可以有效保留硅羟基,但存在模板剂残留等问题。离子液体处理也是一种有效的手段,WANG 等^[59]发现,使用煅烧和离子液体处理的 SBA-15 表面硅羟基密度分别为 3.0 OH/nm²和 >5.1 OH/nm²,并且离子液体处理后的孔径由原来煅烧的 6.4 nm 提高至 7.5 nm,离子液体对模板剂的去除率可达 92%以上。

通过将杂原子 (Al、B、Zr 等)引入介孔 SiO₂网络中^[9, 62-63],杂原子取代使得电荷不平衡,为平衡电荷而产生额外的羟基,因此掺杂杂原子是提高表面硅羟基密度的有效办法^[64]。另外对掺杂后的样品进行酸处理^[9, 62, 65-66],能够生成由 4 个硅羟基形成的“硅羟基巢”,进而增加硅羟基密度。WANG^[62]等将硼原子掺杂在 SBA-15 骨架中形成 B-SBA-15(图 4),将 B-SBA-15 进行酸处理得到 B-SBA-15-AT,硅羟基密度从 SBA-15 初始的 2.3 OH/nm²增加到 6.6 OH/nm²。进一步使用 APTMS 对 SBA-15、B-SBA-15、B-SBA-15-AT 胺接枝后,胺负载量分别为 1.47、1.70 和 2.62 mmol/g,最高吸附容量可达 0.55 mmol/g。进一步改变硼掺杂量^[9](X 为制备时设计的 Si/B 摩尔比,X=8、10、20、40),通过对掺杂硼原子的含量进行控制

制备了 BX-SBA-15 系列材料,研究发现硅羟基的含量相对于硼含量呈现火山形曲线,合适的 B 掺杂量能够获得最高的硅羟基含量。并且接枝前硅羟基含量与接枝后胺含量成正比,在孔径接近的情况下胺负载量与材料的吸附能力成正比,其中 NH₂-B10-SBA-15-AT 拥有 0.79 mmol/g 的吸附容量。

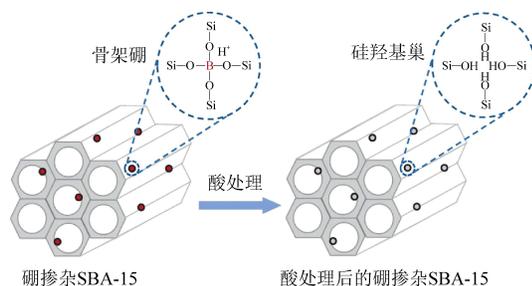


图 4 SBA-15 掺杂硼原子后酸处理形成“硅羟基巢”示意图^[62]

Fig. 4 SBA-15 doping boron atoms after acid treatment to form a "silicon hydroxyl nest" schematic^[62]

制备条件能够显著影响胺接枝效率。ANYANWU 等^[47, 52]在接枝过程中添加水(湿接枝),PE-SBA-15 材料随着制备过程水含量的增加,其胺负载量(质量分数)从 26% 增加到了 50%。传统无水条件的胺接枝(干接枝)只能实现单层负载,而添加水一方面可增加载体表面羟基,另一方面促进已相连的胺基形成 Si—O—Si 键桥羟基,为后续硅烷接枝提供额外的位点^[67],因此湿接枝比干接枝胺负载量更高。溶剂的极性也会影响负载胺的结构,进而影响材料的吸附性能。FEITOSA 等^[68]在使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, APTMS)对 SBA-15 材料接枝中对比了非极性溶剂(甲苯、己烷、环己烷)、偶极非质子溶剂(四氢呋喃和乙腈)和极性质子溶剂(异丙醇、乙醇、正丙醇)的影响,发现在非极性溶剂中硅烷偶联剂形成的硅醇全部参与接枝反应(C/N 摩尔比=2.6),其中非极性的环己烷接枝后胺负载量为 5.21% (质量分数),胺效率达 0.139 mmol CO₂/mmol N,在 DAC 测试中,吸附容量最高可达 0.51 mmol/g。

综上所述,接枝法的稳定性相较浸渍法有大幅度提高(表 2),未来的开发还需要对制备条件、载体与负载胺间的相互作用等方向进行更深入的研究,在胺基类型、载体结构、吸附性能等众多因素中寻找解决吸附能力弱这一主要问题的最优解。

表 2 接枝胺吸附剂吸附能力对比

Table 2 Comparison of adsorption capacity of grafted amine adsorbents

载体	胺源	负载量	吸附条件	吸附容量/ (mmol · g ⁻¹)	稳定性	参考文献
MCM-41	APS	38%	40 °C, 15 kPa CO ₂ , 干燥	0.74	未测试	[32]
	TA	73%		0.93		
SBA-15	APS	21%	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.44	氧化测试后吸附性能未发生明显变化	[43]
	TA	39%		1.49		
SBA-15	APS	1.10 mmol (Si)/g	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥	0.04	氧化测试后吸附性能下降 45%	[43]
	L-ethyl	1.25 mmol (Si)/g		0.16	氧化测试后吸附性能下降 5%	
	L-propyl	1.28 mmol (Si)/g		0.14	氧化测试后吸附性能下降 28%	
	B-ethyl	1.03 mmol (Si)/g		0.18	氧化测试后吸附性能下降 11%	
	B-propyl	1.17 mmol (Si)/g		0.42		
MCM-41	TRI	5.69 mmol(N)/g	40 °C, 5% CO ₂ , 干燥	0.97	未测试	[49]
PE-MCM-41		5.98 mmol(N)/g		1.41		
SBA-15	DT	28%	25 °C, 1 bar CO ₂ , 干燥	1.69	70% CO ₂ 循环测试 11 次后 吸附性能未发生明显变化	[47]
PE-SBA-15		26%	25 °C, 1 bar CO ₂ , 干燥,	1.29		
PE-SBA-15		约 45%	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥, 2 000 GHSV (h ⁻¹)	0.42		
	DT	约 45%	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥, 4 000 GHSV (h ⁻¹)	0.27	未测试	
PE-SBA-15	DT	约 45%	25 °C, 0.04% CO ₂ , 干燥, 20 000 GHSV (h ⁻¹)	0.17	未测试	[47]
		30.1%		1.70		
PAN	TEPA	35.0%	25 °C, 0.30%, 干燥	1.93	未测试	[51]
		38.8%		1.62		
HBS	DT	约 5%	25 °C, 0.041 5%, RH 25%, 3 000 h ⁻¹	1.04	70% CO ₂ 循环测试 10 次 后吸附性能未发生明显变化	[52]
B-SBA-15	APTMS	2.62 mmol/g	25 °C, 0.04%, 干燥	0.55	5% CO ₂ 循环测试 10 次后 吸附性能未发生明显变化	[62]
B8-SBA-15		5.98 a.u.		0.69	未测试	
B10-SBA-15	APTMS	8.63 a.u.	25 °C, 0.04%, 干燥	0.79	循环测试 10 次后吸附性能 未发生明显变化	[9]
B20-SBA-15		6.63 a.u.		0.72	未测试	
B40-SBA-15		6.09 a.u.		0.67	未测试	

注: RH 为相对湿度 (Relative Humidity)

2.3 原位聚合吸附剂

原位聚合法是将聚合胺基以共价键与载体固定,与接枝法相比可进一步提高胺负载量,同时具备更好的吸附性能和稳定性。CHOI 等^[69]通过在多孔载体上进行氮化吡啶原位开环聚合,制备了超支化胺基二氧化硅材料 (Hyperbranched Amino-silica Materials, HAS), 该类材料胺负载量可达 10 mmol/g, 捕集容量高达 1.72 mmol/g, 4 次循环后吸

附容量基本不变,这种优异的稳定性可能是由于部分胺分子与载体发生了键合。合成条件能够显著影响 HAS 材料的吸附性能^[70]。CHOI 等^[71]采用油包水包油的悬浮聚合方法,制备了超支化聚胺基胺材料,在 CO₂ 质量浓度为 9% 条件下,超支化聚胺基胺材料的吸附容量达 104 mg/g (2.36 mmol/g)。LUNN 等^[72]以 SBA-15、MCM-41、KIT-6 为载体,在已经使用 APTMS 接枝的载体表面

通过原位聚合 N_6-Z-L -Lysine 得到刷状胺吸附剂。随后 CHAIKITTISILP 等^[73] 利用在 SBA-15 上原位聚合 $Z-L$ -lysine 的介孔刷状胺吸附剂,该材料在 DAC 过程下,最大 CO_2 吸附能力为 0.60 mmol/g,在胺负载量接近的条件下胺效率和吸附容量优于常规的 PEI-SBA-15 等材料。

2.4 复合胺吸附剂

浸渍胺吸附剂因胺基和载体之间缺乏共价键连接、稳定性较差阻碍了其发展。接枝胺吸附剂和原位聚合吸附剂在稳定性方面优势较大,WILFONG 和 HAMDY 等^[41, 74] 将复合浸渍和接枝手段制备的材料定义为复合胺吸附剂,该类吸附剂中浸渍胺可以通过氢键分散到接枝胺体系中。CHOI 等^[75] 在 PEI 浸渍介孔 SiO_2 过程中使用钛酸四丙酯和 APTMS 等材料进行接枝, CO_2 捕集容量可达 2 mmol/g。与 PEI 浸渍介孔 SiO_2 相比,复合吸附剂具有更高的稳定性。这可能是表面接枝的基团、硅羟基通过氢键相互作用形成了类似“接口”的结构,浸渍胺再通过相关氢键的作用与“接口”结合形成整体交错的网络胺结构。

3 结 语

随着“碳中和”战略推进与实施,DAC 作为一种重要的 CO_2 捕集技术逐渐被重视。固体胺吸附剂由于具有较高的 CO_2 吸附容量和良好的选择性,得到了广泛关注与研究。然而目前只有 Climeworks、Global Thermostat 等极少公司成功实现了该技术商业运营,国内部分项目处于技术研究创新阶段或小规模测试中,未来发展仍面临诸多挑战。从固体胺吸附剂的设计、应用方面总结了未来可能的研究方向。

(1) 开发高容量、易脱附、捕集快的高性能吸附剂是 CO_2 捕集技术发展的关键。在吸附剂设计过程中系统地考虑材料结构、胺类型等因素,采用计算化学和分子模拟技术预测、设计新型吸附剂的结构和性能。制备具有更高比表面积和特定孔径分布的多孔材料,实现高密度胺负载的同时提高胺效率,结合表面改性、添加抗氧化剂或使用耐氧化的胺基团,提高吸附剂在长期运行中的稳定性,使吸附剂兼顾热力学和动力学要求的同时具有良好的使用寿命。开发如粉煤灰等固体废物为原料的廉价载体、胺源,以最大程度降低制备成本也将是研究的重点。简化合成工艺,开发出可规模化生产的纤维、柱状等整体型吸附剂。此外开

发可以吸附多种温室气体或有害气体的多功能吸附剂,在去除 CO_2 的同时净化其他污染物,拓宽吸附剂使用场景。

(2) 发展模块化的捕集装置,将其引入现有工业系统,提高减排经济效益。利用 DAC 捕集灵活布置的优势,实现集捕集、纯化、输送一体的独立单元,并与现有的发电厂、化工厂等生产系统结合,开发电化学再生技术、温度摆动吸附、真空摆动吸附等新型吸附-解吸循环技术,将现有系统的低品位工业余热,绿色清洁能源或 CO_2 制醇、燃料等资源化技术整合,实现降低能耗的同时生产高价值附加产品提高 DAC 商业回报率。此外进一步探索固体胺吸附剂技术在非传统领域的应用,如农业(CO_2 施肥)、室内环境控制(减少室内空气污染)和移动平台(如车辆或船舶上的 CO_2 捕获)等场景。

(3) 未来需要加大政策鼓励与扶持落地一些示范项目,完善 DAC 技术的经济、生态评价体系,探索新型 DAC 发展模式。发展如碳捕获服务提供商模式的商业模式,降低用户减排的技术、财务风险。引入技术生命周期评估(Life Cycle Assessment, LCA)机制,分析吸附剂从生产到废弃的整个生命周期对环境的影响,研究吸附剂的回收和再利用策略,减少废弃物和二次污染。结合长期发展规划建立健全碳排放和碳交易市场相关法律法规,规范、可持续地推动固体胺吸附剂的发展与应用。

参考文献(References):

- [1] 周天军,陈晓龙,张文霞,等. 气候变化与碳中和[J]. 自然杂志, 2024, 46(1): 1-11.
ZHOU Tianjun, CHEN Xiaolong, ZHANG Wenxia, et al. Climate change and carbon neutrality[J]. Chinese Journal of Nature, 2024, 46(1): 1-11.
- [2] 张贤,杨晓亮,鲁玺,等. 中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2023)[R]. 中国 21 世纪议程管理中心,全球碳捕集与封存研究院,清华大学, 2023.
- [3] 王焕君,刘牛,郑棹方,等. 直接空气捕碳材料研究进展[J]. 发电技术, 2022, 43(4): 533-543.
WANG Huanjun, LIU Niu, ZHENG Zhaofang, et al. Research progress of materials for direct capture of CO_2 from ambient air[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(4): 533-543.
- [4] BISOTTI F, HOFF K A, MATHISEN A, et al. Direct air capture (DAC) deployment: National context cannot be neglected. A case study applied to Norway[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 282: 119313.
- [5] DANON A, STAIR P C, WEITZ E. FTIR study of CO_2 adsorp-

- tion on amine-grafted SBA-15: Elucidation of adsorbed species [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(23): 11540–11549.
- [6] KNÖFEL C, MARTIN C, HORNEBECQ V, et al. Study of carbon dioxide adsorption on mesoporous aminopropylsilane-functionalized silica and titania combining microcalorimetry and *in situ* infrared spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(52): 21726–21734.
- [7] CHANG A C C, CHUANG S S C, GRAY M, et al. *In-situ* infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with γ -(aminopropyl)triethoxysilane[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(2): 468–473.
- [8] YU Jie, CHUANGS S C. The structure of adsorbed species on immobilized amines in CO₂ capture: An *in situ* IR study[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(9): 7579–7587.
- [9] YUAN Hao, LI Peng, SUN Xiali, et al. Amine-grafted on boron modified SBA-15 for direct air capture of CO₂[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 341: 126720.
- [10] DIDASS A, CHOI S, CHAIKITTISILP W, et al. Amine-oxide hybrid materials for CO₂ capture from ambient air [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(10): 2680–2687.
- [11] BOLLINI P, DIDAS S A, JONES C W. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(39): 15100–15120.
- [12] WILFONG W C, SRIKANTH C S, CHUANG S S C. *In situ* ATR and DRIFTS studies of the nature of adsorbed CO₂ on tetraethylenepentamine films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 13617–13626.
- [13] LEE J J, CHEN C H, SHIMON D, et al. Effect of humidity on the CO₂ adsorption of tertiary amine grafted SBA-15[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(42): 23480–23487.
- [14] DIDASS A, SAKWA NOVAK M A, FOO G S, et al. Effect of amine surface coverage on the co-adsorption of CO₂ and water: Spectral deconvolution of adsorbed species[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(23): 4194–4200.
- [15] FOOG S, LEE J J, CHEN C H, et al. Elucidation of surface species through *in situ* FTIR spectroscopy of carbon dioxide adsorption on amine-grafted SBA-15 [J]. ChemSusChem, 2017, 10(1): 266–276.
- [16] BACSIK Z, AHLSTEN N, ZIADI A, et al. Mechanisms and kinetics for sorption of CO₂ on bicontinuous mesoporous silica modified with *n*-propylamine[J]. Langmuir, 2011, 27(17): 11118–11128.
- [17] ROBINSON K, MCCLUSKEY A, ATTALLA M I. An FTIR spectroscopic study on the effect of molecular structural variations on the CO₂ absorption characteristics of heterocyclic amines[J]. Chemphyschem, 2011, 12(6): 1088–1099.
- [18] HEO J, CHOI M, CHOI D, et al. Spray-assisted layer-by-layer self-assembly of tertiary-amine-stabilized gold nanoparticles and graphene oxide for efficient CO₂ capture[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601: 117905.
- [19] VAIDYA P D, KENIG E Y. CO₂-alkanolamine reaction kinetics: A review of recent studies[J]. Chemical Engineering & Technology, 2007, 30(11): 1467–1474.
- [20] CHO M, PARK J, YAVUZ C T, et al. A catalytic role of surface silanol groups in CO₂ capture on the amine-anchored silica support [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(17): 12149–12156.
- [21] LI Kuijun, KRESS J D, MEBANE D S. The mechanism of CO₂ adsorption under dry and humid conditions in mesoporous silica-supported amine sorbents[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(41): 23683–23691.
- [22] BACSIK Z, HEDIN N. Effects of carbon dioxide captured from ambient air on the infrared spectra of supported amines[J]. Vibrational Spectroscopy, 2016, 87: 215–221.
- [23] CHEN C H, SHIMON D, LEE J J, et al. The "missing" bicarbonate in CO₂ chemisorption reactions on solid amine sorbents[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(28): 8648–8651.
- [24] RIM G, PRIYADARSHINI P, SONG Mingyu, et al. Support pore structure and composition strongly influence the direct air capture of CO₂ on supported amines[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(13): 7190–7204.
- [25] CHAIKITTISILP W, KHUNSUPAT R, CHEN T T, et al. Poly(allylamine)-mesoporous silica composite materials for CO₂ capture from simulated flue gas or ambient air[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(24): 14203–14210.
- [26] SUJAN A R, KUMAR D R, SAKWA NOVAK M, et al. Poly(glycidyl amine)-loaded SBA-15 sorbents for CO₂ capture from dilute and ultradilute gas mixtures[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(11): 3137–3147.
- [27] KUMAR D R, ROSU C, SUJAN A R, et al. Alkyl-aryl amine-rich molecules for CO₂ removal *via* direct air capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(29): 10971–10982.
- [28] ZHOU Zheng, ANDERSON C M, BUTLER S K, et al. Stability and efficiency of CO₂ capture using linear amine polymer modified carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(21): 10486–10494.
- [29] PANG S H, LIVELY R P, JONES C W. Oxidatively-stable linear poly(propyleneimine)-containing adsorbents for CO₂ capture from ultradilute streams[J]. ChemSusChem, 2018, 11(15): 2628–2637.
- [30] PARK S J, LEE J J, HOYT C B, et al. Silica supported poly(propylene guanidine) as a CO₂ sorbent in simulated flue gas and direct air capture [J]. Adsorption, 2020, 26(1): 89–101.
- [31] BLOCH W M, BABARAO R, HILL M R, et al. Post-synthetic structural processing in a metal-organic framework material as a mechanism for exceptional CO₂/N₂ selectivity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28): 10441–10448.
- [32] HORI K, HIGUCHI T, AOKI Y, et al. Effect of pore size, aminosilane density and aminosilane molecular length on CO₂

- adsorption performance in aminosilane modified mesoporous silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 246: 158–165.
- [33] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548–552.
- [34] YANAGISAWA T, SHIMIZU T, KURODA K, et al. The preparation of alkyltrimethylammonium–kanemite complexes and their conversion to microporous materials[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, 63(4): 988–992.
- [35] CHAIKITTISIL P W, KIM H J, JONES C W. Mesoporous alumina-supported amines as potential steam-stable adsorbents for capturing CO₂ from simulated flue gas and ambient air[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(11): 5528–5537.
- [36] ZERZE H, TIPIRNENI A, MCHUGH A J. Reusable poly(allylamine)-based solid materials for carbon dioxide capture under continuous flow of ambient air[J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(16): 2513–2522.
- [37] KUWAHARA Y, KANG D Y, COPELAND J R, et al. Enhanced CO₂ adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica; Impact of heteroatom type and loading on sorbent structure and adsorption performance[J]. *Chemistry*, 2012, 18(52): 16649–16664.
- [38] GOEPPERT A, ZHANG Hang, SEN R, et al. Oxidation-resistant, cost-effective epoxide-modified polyamine adsorbents for CO₂ capture from various sources including air[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1712–1723.
- [39] KWON H T, SAKWA NOVAK M A, PANG S H, et al. Aminopolymer-impregnated hierarchical silica structures; Unexpected equivalent CO₂ uptake under simulated air capture and flue gas capture conditions[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(14): 5229–5237.
- [40] SARAZEN M L, SAKWA NOVAK M A, PING E W, et al. Effect of different acid initiators on branched poly(propyleneimine) synthesis and CO₂ sorption performance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 7338–7345.
- [41] WILFONG W C, KAIL B W, JONES C W, et al. Spectroscopic investigation of the mechanisms responsible for the superior stability of hybrid class 1/class 2 CO₂ sorbents: A new class 4 category[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(20): 12780–12791.
- [42] YOO C J, PARK S J, JONES C W. CO₂ adsorption and oxidative degradation of silica-supported branched and linear aminosilanes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(15): 7061–7071.
- [43] POTTER M E, CHO K M, LEE J J, et al. Role of alumina basicity in CO₂ uptake in 3-aminopropylsilyl-grafted alumina adsorbents[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(10): 2192–2201.
- [44] DIDAS S A, KULKARNI A R, SHOLL D S, et al. Role of amine structure on carbon dioxide adsorption from ultradilute gas streams such as ambient air[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(10): 2058–2064.
- [45] LEE J, YOOC J, CHEN C H, et al. Silica-supported sterically hindered amines for CO₂ capture[J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12279–12292.
- [46] ANYANWU J T, WANG Yiren, YANG R T. Amine-grafted silica gels for CO₂ capture including direct air capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(15): 7072–7079.
- [47] ANYANWU J T, WANG Yiren, YANG R T. SBA-15 functionalized with amines in the presence of water: Applications to CO₂ capture and natural gas desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(17): 6277–6286.
- [48] ALKHABBAZ M A, BOLLINI P, FOO G S, et al. Important roles of enthalpic and entropic contributions to CO₂ capture from simulated flue gas and ambient air using mesoporous silica grafted amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13170–13173.
- [49] HARLICK P J E, SAYARI A. Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(9): 3248–3255.
- [50] JAHANDA R, 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.
- [51] ZHANG Jianxin, ZHAO Qing, WANG Shidi, et al. Direct capture of low concentration CO₂ using tetraethylenepentamine-grafted polyacrylonitrile hollow fibers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120562.
- [52] ANYANWU J T, WANG Yiren, YANG R T. CO₂ capture (including direct air capture) and natural gas desulfurization of amine-grafted hierarchical bimodal silica[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131561.
- [53] GHAEDI H, ZHAO Ming. Review on template removal techniques for synthesis of mesoporous silica materials[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(5): 2424–2446.
- [54] DEÁVILA S G, SILVA L C C, MATOS J R. Optimisation of SBA-15 properties using soxhlet solvent extraction for template removal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 234: 277–286.
- [55] TONUTTI L G, MAQUIRRIANI M A, QUERINIC A, et al. Synthesis of sulfonic SBA-15 by co-condensation and soxhlet extraction: Optimization by shortening the preparation time [J]. *Journal of Porous Materials*, 2023, 30(1): 33–42.
- [56] ZHANG Zheng, YIN Jie, HEERESH J, et al. Thermal detemplation of SBA-15 mesophases. Effect of the activation protocol on the framework contraction[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 176: 103–111.
- [57] CHEN Lu, JIANG Shang, WANG Runwei, et al. A novel, efficient and facile method for the template removal from mesoporous materials[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(6): 894–899.
- [58] TIAN Bozhi, LIU Xiaoying, YU Chengzhong, et al. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials[J].

- Chemical Communications, 2002(11) : 1186–1187.
- [59] WANG Yiren, YANGR T. Template removal from SBA–15 by ionic liquid for amine grafting: Applications to CO₂ capture and natural gas desulfurization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(22) : 8295–8304.
- [60] VAN GRIEKEN R, CALLEJA G, STUCKY G D, et al. Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA–15 materials and consequences on the porous structure[J]. Langmuir, 2003, 19(9) : 3966–3973.
- [61] HUANG Zhen, XU Li, LI Jinghuan, et al. Organic template removal from hexagonal mesoporous silica by means of methanol–enhanced CO₂ extraction: Effect of temperature, pressure and flow rate[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 77(1) : 112–119.
- [62] WANG Yiren, ANYANWUJ T, HU Zhun, et al. Significantly enhancing CO₂ adsorption on amine–grafted SBA–15 by boron doping and acid treatment for direct air capture[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123030.
- [63] VAN GRIEKEN R, ESCOLA J M, MORENO J, et al. Direct synthesis of mesoporous M–SBA–15 (M=Al, Fe, B, Cr) and application to 1–hexene oligomerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1–2) : 442–450.
- [64] MEDEIROS COSTAI C, DIB E, NESTERENKO N, et al. Silanol defect engineering and healing in zeolites: Opportunities to fine–tune their properties and performances[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(19) : 11156–11179.
- [65] KAWAI T, TSUTSUMI K. A study on the surface silanol groups developed by hydrothermal and acid treatment of faujasite type zeolites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 212(2) : 310–316.
- [66] YAN Zhimin, MA Ding, ZHUANG Jianqin, et al. On the acid–dealumination of USY zeolite: A solid state NMR investigation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 194(1–2) : 153–167.
- [67] FENG X, FRYXELL G E, WANGL Q, et al. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports [J]. Science, 1997, 276(5314) : 923–926.
- [68] FEITOSA L F, POZES B B, SILVA A S, et al. Surface molecular design of organic – inorganic mesoporous hybrid materials for CO₂ capture[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1) : 104951.
- [69] CHOI S, DRESE J H, EISENBERGER P M, et al. Application of amine–tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6) : 2420–2427.
- [70] DRESEJ H, CHOI S, LIVELY R P, et al. Synthesis–structure –property relationships for hyperbranched aminosilica CO₂ adsorbents[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(23) : 3821–3832.
- [71] CHOI H, LEE S, JEONG S, et al. Synthesis and CO₂ capture of porous hydrogel particles consisting of hyperbranched Poly (amidoamine)S[J]. Gels, 2022, 8(8) : 500.
- [72] LUNNJ D, SHANTZ D F. Peptide brush—Ordered mesoporous silica nanocomposite materials [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(15) : 3638–3648.
- [73] CHAIKITTISILP W, LUNN J D, SHANTZ D F, et al. Poly(L–lysine) brush–mesoporous silica hybrid material as a biomolecule–based adsorbent for CO₂ capture from simulated flue gas and air[J]. Chemistry, 2011, 17(38) : 10556–10561.
- [74] HAMDY L B, GOEL C, RUDD J A, et al. The application of amine–based materials for carbon capture and utilisation: An overarching view [J]. Materials Advances, 2021, 2(18) : 5843–5880.
- [75] CHOI S, GRAY M L, JONES C W. Amine–tethered solid adsorbents coupling high adsorption capacity and regenerability for CO₂ capture from ambient air[J]. ChemSusChem, 2011, 4(5) : 628–635.