

二氧化碳固体吸附剂材料改性研究进展

刘智勇^{1,2}, 周枫然^{1,2}, 张体强^{1,2}, 王德发^{*1,2}, 宋小平^{*1}

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 2. 国家气体产品质量检验检测中心, 北京 100029)

摘要: 碳捕集、利用与封存 (Carbon capture, utilization and storage, CCUS) 是实现“双碳”目标的有效途径, 捕集二氧化碳并将其转化为更具经济价值的产品是当前研究热点。二氧化碳捕集的效率、成本对后续大规模工业化利用影响巨大, 而二氧化碳捕集效率和成本主要受限于吸附材料的吸附性能。二氧化碳固体吸附技术高效简单、综合成本相对液体吸收技术较低, 具有更大的应用潜能研究较为广泛, 但还存在吸附剂吸附效率有待提升、吸附性能受环境温度湿度影响较大等问题。因此调研了近几年胺类固体吸附剂、金属有机框架固体吸附剂、碱金属固体吸附剂、沸石类吸附剂等新型吸附剂最新的改性研究现状并对其改性途径进行分类总结, 为二氧化碳固体吸附剂相关工作提供参考, 进而促进二氧化碳捕集技术的发展。

关键词: CCUS; 二氧化碳捕集; 固体吸附剂; 吸附性能; 改性

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)03-0013-11

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0492

Research Progress on Modification of Solid Adsorbents for Carbon Dioxide LIU Zhi-yong^{1,2}, ZHOU Feng-ran^{1,2}, ZHANG Ti-qiang^{1,2}, WANG De-fa^{*1,2}, SONG Xiao-ping^{*1} (1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China; 2. National Quality Inspection and Testing Center for Gas Products, Beijing 100029, China)

Abstract: Carbon capture, utilization and storage (CCUS), which is an effective way to achieve the “dual carbon” goals, and capturing carbon dioxide and converting it into more economically valuable products, is one of the hot research topics currently. The efficiency and cost of carbon dioxide capture have a significant impact on the subsequent large-scale industrial utilization, and are mainly limited by the adsorption performance of the adsorbent materials. The solid adsorption technology of carbon dioxide is efficient, simple, and cost-effective compared to liquid absorption technology, with greater potential for application. However, there are still problems such as it still to improve the adsorption efficiency and environmental temperature and humidity have significant influence on adsorption performance. Therefore, the latest modification research status of new adsorbents such as amine solid adsorbents, metal organic framework solid adsorbents, alkali metal solid adsorbents and zeolite-based adsorbent was investigated, and their modification pathways were classified and summarized, in order to provide references for the related work of carbon dioxide solid adsorbents to promote the development of carbon dioxide capture technology.

Key words: CCUS; carbon dioxide capture; solid adsorbent; adsorption performance; modification

二氧化碳过度排放导致全球温室效应增强, 引起极端天气频发, 对人类的社会造成极大的影响^[1]。为了控制碳排放, 我国提出了“碳达峰”和“碳中和”的目标, CCUS 对顺利实现“双碳”目标具有重要意义^[2]。当前的研究热点是捕集二氧化碳并转化为甲醇等具有较高环境经济价值的产品^[3]。而二氧化碳捕集效率和成本很大程度上受限于吸附材料的吸附性能和使用环境的温度湿度。如何提高吸附性能的同时降低能耗支出仍是当前行业的技术难题^[4]。

二氧化碳捕集从源头上主要分为直接空气捕集 (Direct air capture, DAC) 和工业源捕集, DAC 技术更符合绿色经济要求, 且获得的二氧化碳纯度更高更有利于后续工业生产。DAC 技术主要

有液体捕集和固体吸附剂捕集两种。固体吸附剂捕集二氧化碳具有装置耐腐蚀、稳定性较好、综合成本相对较低等优势, 研究较为广泛^[5]。

固体吸附剂吸附二氧化碳的机理因吸附材料不同而异, 主要有化学吸附和物理吸附两种。目前研究较多的固体吸附剂为胺类吸附剂、碱金属吸附剂、金属有机框架吸附剂 (Metal organic

收稿日期: 2024-12-23; 修回日期: 2025-02-12

基金项目: 京津冀环境综合治理国家科技重大专项项目 (2024ZD1200105); 气体成分光谱响应研究项目 (AKYZZ2441)。

作者简介: 刘智勇 (1979-), 女, 吉林长春人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为气体分析与计量。

通讯作者: 王德发, E-mail: wangdf@nim.ac.cn; 宋小平, E-mail: songxp@nim.ac.cn。

framework, MOFs) 等常规吸附剂^[6]以及沸石、活性炭等新型吸附剂。可用于工业大规模生产的吸附剂应满足吸附效率高、环境稳定性好且能耗支出较少的特点。上述吸附剂目前均难以满足兼顾吸附性能的同时降低成本能耗,因此通常需要进行改性研究。为促进二氧化碳固体吸附剂的发展,调研总结了国内外最新的固体吸附剂的改性研究现状为我国二氧化碳捕集相关工作提供参考。

1 吸附性能的研究方法

吸附性能主要受固体吸附剂的结构性质、负载与载体和二氧化碳分子间相互作用影响较大^[7]。因此,改性通常是调整吸附剂的结构性质或加入对 CO_2 选择性和分子间作用较强的分子或官能团进而提高对 CO_2 的吸附性能^[8]。目前常用浸渍法、接枝法、原位聚合法等方法对胺类固体吸附剂进行改性,使用溶剂热法改变制备条件等对 MOFs 类材料进行改性^[9],将提高吸附性能的官能团负载到各种载体材料或调整其结构性质。浸渍法是通过固体载体浸渍在富含胺分子的溶液中,将可吸附 CO_2 的胺分子通过浸渍方法直接负载到载体上。接枝法是通过聚合反应将胺基通过共价键与载体结合,原位聚合法是将聚合胺基以共价键与载体固定。研究中主要从吸附量、选择性、温度/湿度对吸附量的影响、循环吸附解吸稳定性、成本能耗等对吸附剂的性能进行评价。

吸附量的测量方法有容积法和重量法。研究中常使用容积法,在固定容积中保持其他条件相同,利用 CO_2 穿透实验测试吸附前后的容积内气体压力的变化计算 CO_2 吸附量^[10]。选择性主要是研究材料对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和 CO_2/N_2 的特异吸附。控制温度/湿度条件,测量吸附量,则是为了寻找吸附性能最佳的温度/湿度条件,判断吸附性能随不同环境条件变化的规律。在解吸环节研究脱附量与温度的关系,找出脱附最适温度,借此推断计算解吸所需能耗。成本主要从材料成本、二氧化碳脱附吸附剂再生所需能耗及设备装置的资本支出进行评价。研究中常利用 N_2 吸附等温线分析吸附剂材料的孔体积、孔径和 BET 表面积,通过傅里叶变换红外光谱技术 (FT-IR)、程序升温脱附 (Temperature programmed desorption, TPD)、差示扫描量热法 (Differential scanning calorimetry, DSC)、密度泛函理论 (Density functional theory,

DFT) 等技术研究结构性质推断反应机理,进而分析其对吸附性能的影响。本文着重从提高吸附效率、改善湿度对吸附剂性能的影响、探寻降低成本能耗方法进行调研总结。

2 胺类吸附剂

固体胺吸附剂是将胺基官能团负载到固体载体上,胺基与 CO_2 反应生成氨基甲酸酯、氨基甲酸等化合物实现捕集^[11]。固体胺吸附剂具有选择性好、吸附量大、结构可控等优点,但吸附剂再生能耗较高^[12]。

浸渍法制备的固体胺吸附剂胺类分子直接负载在载体上,制备简单、吸附量大,但稳定性相对

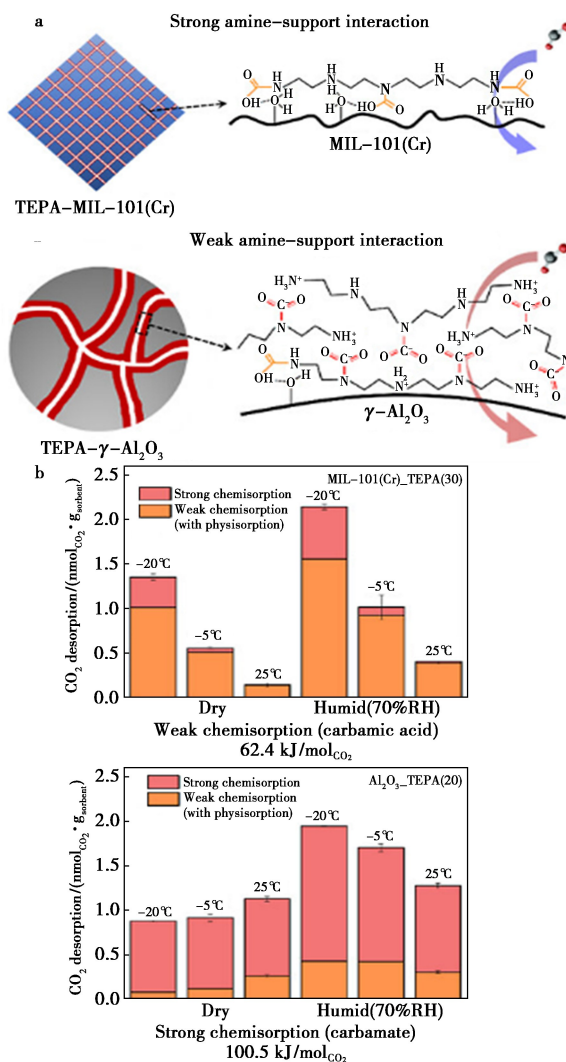


图 1 TEPA 与载体相互作用 (a); 温度和湿度对 CO_2 吸附性能影响 (b)^[13]

Fig.1 Interaction between TEPA and carrier (a); Influence of temperature and humidity on CO_2 adsorption performance (b)^[13]

较低。为了研究负载与载体的相互作用对二氧化碳吸附性能的影响, Guanhe 等^[13] 选择商用载体, 使用浸渍法制备了 γ - Al_2O_3 和 MIL-101(Cr) 两种载体的四乙烯五胺 (TEPA) 吸附剂, 对其结构性质进行表征, 并在 $400 \mu\text{mol/mol}$ CO_2 的条件下测试温度和湿度对 CO_2 吸附性能的影响。研究结果如图 1 所示, MIL-101(Cr) 负载 TEPA 主要为弱化学吸附, 而 γ - Al_2O_3 则主要为强化学吸附, 湿度为 70%、温度为 -20°C 时, 两种负载吸附剂的吸附量较高, MIL-101(Cr) (TEPA 30%) 为 1.87 mol/kg , γ - Al_2O_3 (TEPA 20%) 为 1.98 mol/kg 。研究中利用 TPD 曲线以 25°C 的解吸温度区分强弱吸附, 利用原位 FT-IR 技术推断产生强弱吸附的分子进而推断机理。最后利用 TPD 曲线和 DSC 技术研

究 CO_2 吸附解吸性能如图 2 所示, 依据不同温度下 CO_2 脱附浓度选择最适解吸温度, 据此判断能耗。此项研究表明, 可以通过调节胺与固体载体相互作用的程度来控制浸渍胺的 CO_2 捕获机制, 进而获得较好的稳定性。

接枝法是将胺基通过共价键与载体结合, 提高了吸附剂的稳定性, 但吸附剂的氧化稳定性有所降低。Yoo 等^[14] 通过接枝法将氨基硅烷负载于介孔二氧化硅载体上合成一系列氨基硅烷吸附剂, 并研究其支链或直链结构对 CO_2 吸附量、热稳定性、氧化稳定性的影响。实验中制备了含有多种胺的直链硅烷吸附剂 ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, L-乙基 ($n=2$), L-丙基 ($n=3$) 和支链硅烷吸附剂 ($((\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n)_2\text{N}(\text{CH})_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, B-乙基 ($n=2$), B-丙基 ($n=3$)。在干燥 25°C 条件下, 使用 $400 \mu\text{mol/mol}$ 的 CO_2 测量吸附剂的 CO_2 吸附量, 结果显示含有支链硅烷吸附剂的胺效率高干直链推断是因为伯胺 CO_2 吸附能力高于仲胺, 但由于空间位阻导致当硅烷负载量高于 1.7 mmol/g 时, 直链硅烷接枝吸附剂上的 CO_2 吸附量更大 (L-乙基和 L-丙基分别为 0.45 和 0.55 mmol/g)。在热稳定性测试中, 所有制备的吸附剂均表现出良好的稳定性。在氧化稳定性测试中, 存在 L-丙基 > B-丙基 > B-乙基 > L-乙基的稳定性趋势。此项研究显示, 可以通过调控固体吸附剂结构和胺分子种类提高吸附剂的氧化稳定性。

原位聚合法同样是通过共价键结合, 使用聚合胺分子进一步提高 CO_2 吸附量和稳定性。Akam 等^[15] 使用浸渍法、接枝法和原位聚合法将吸附剂负载于大孔 AIMCM-41 (LPAlSi) 和介孔二氧化硅泡沫 (MSF) 两种载体上, 研究热降解、水热处理、长期循环操作和延长老化对胺负载吸附剂的影响及其对 20°C 下 CO_2 吸附量的影响。结果显示: (1) LPAlSi 载体在热处理和水热处理下表现出更优的稳定性。 (2) 浸渍法合成的吸附剂的稳定性最低, 在所有处理过程中都有明显的胺损失, 且在循环稳定性测试中, CO_2 吸附量下降了 6% 左右。 (3) 接枝法和原位聚合法合成的吸附剂由于更强的化学键在各种测试中显示出更好的稳定性, 在 50 个循环 CO_2 吸附量仅下降 0.3%。 (4) 原位聚合胺类吸附剂在二氧化碳吸附方面具有良好的稳定性 (研究中采用保存约 3 年的样品进行对比, 吸附量变化较小)。此项研究表明, 原

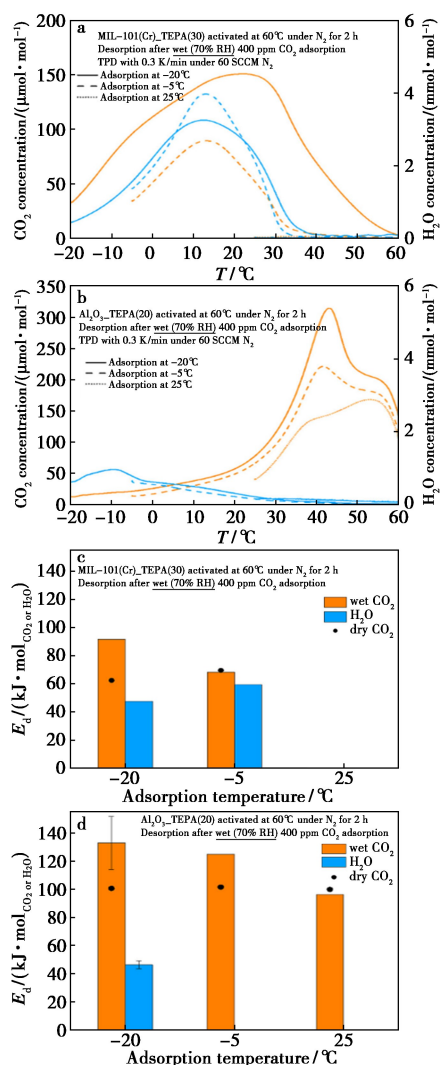


图 2 a、b. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ TPD 曲线;

c、d. CO_2 和 H_2O 解吸能量^[13]

Fig.2 a, b. TPD curves of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$;

c, d. desorption energies of CO_2 and H_2O ^[13]

位聚合法合成的 LPAISi 在 DAC 中具有较好的应用前景。Liu 等^[16]通过胺官能化三维(3D)互连大孔二氧化硅(MPS)与 L-丙氨酸的 N-羧酸酐(NCA)原位聚合,合成了新型共价连接的高胺负载量的 CO₂ 吸附剂。研究显示,MPS-LA-120 在 50 ℃ 的吸附温度、干燥条件下,模拟烟气中 CO₂ 吸附量高达 3.86 mmol/g,模拟环境空气 CO₂ 的吸附量达到 2.65 mmol/g,在多达 120 次的吸附-解吸循环中具有较好的稳定性。MPS 的大孔结构为 CO₂ 的吸附脱附提供了便捷,使得吸附剂具有较高的 CO₂ 吸附量及稳定性,具有较大的应用潜能。

此外,为了促进二氧化碳在胺类固体吸附剂上的解吸降低二氧化碳解吸和吸附剂再生的能耗,Wang 等^[17]开发了一种原位蒸气促进解吸(VPD)技术,可以有效再生吸附剂最大程度降低成本和能耗。研究中利用具有强吸附水能力的 A 型硅胶和强二氧化碳吸附能力的伯胺接枝树脂进行测试,通过构建太阳能 DAC 原型来演示这种原位 VPD 过程,其中阳光是吸附剂再生的唯一能源。在 100 ℃ 左右的浓水蒸气存在下,CO₂ 的解吸大大增强,同时在不使用真空泵和蒸汽锅炉的情况下产生 97.7% 纯度的 CO₂ 和淡水。且已经证明实际工作中 DAC 原型也可以由阳光供电,回收 98% 的吸附二氧化碳,能源需求减少 20%,具有较大的应用潜能。

胺类吸附剂的主要问题在于长期稳定性较低、成本过高。可以利用接枝法或原位聚合法不同的制备技术调控胺类活性分子与负载之间的相互作用,增强其相互作用和稳定性。可以通过选择二氧化硅等成本较低的负载进行改性研究或利用太阳能等可再生资源,为解吸环节提供能量,降低成本。

3 MOFs 类固体吸附剂

MOFs 具有高比表面积和可调的孔隙结构,二氧化碳吸附量较大,在 DAC 技术中具有巨大的应用潜力^[18]。但此类吸附剂在 H₂O 和 N₂ 存在时对 CO₂ 的选择性较低,吸附性能受湿度影响较大,为了提高其吸附性能可以改变框架结构及金属位点或者添加官能团进行改性研究,提高 MOFs 材料的吸附量和选择性^[19]。

为了提高吸附剂的二氧化碳吸附能力、CO₂/N₂ 选择性和快速吸附/解吸性能,Peng 等^[20]将

Mg-MOF-74 负载在海藻酸钠(SA)片材上,定向冷冻干燥后制备出具有分级多孔结构 Mg-MOF-74/SA 复合气凝胶,此结构有利于与 CO₂ 活性中心的扩散和接触。其中微孔/中孔促进了 CO₂ 与微孔中吸附剂之间的强相互作用,以及 CO₂ 通过中孔向吸附剂的传递速度。实验数据表明,MSA-6 在 25 ℃ 下 CO₂ 吸附量最高可达 2.461 mmol/g,且对 CO₂ 选择性较高,选择性吸附比为 $n(\text{CO}_2):n(\text{N}_2)=35.108:1$ 。用金属-有机框架(MOF)后羧化装饰的木质基材在二氧化碳捕获方面引起了广泛关注。Zhang 等^[21]将木材纤维素 C2 和 C3 上的羟基氧化为醛基,从而产生双醛海绵(DWS)。随后,通过螯合作用在海绵木的 3D 框架中原位生长 Cu-BTC-MOF(HKUST-1)。结构研究显示,制备的吸附剂 MOF 和木材衍生骨架之间亲和力较强,具有较高的 MOF 负载和较高的微孔表面积(402 m²/g)。在 0 ℃ 下吸附性能测试中,HKUST-1/DWS 的 CO₂ 吸附量高达 2.34 mmol/g,远超 HKUST-1/TWS(2,2,6,6-四甲基哌啶氧羧基化海绵),表现出较高的 CO₂/N₂ 吸附选择性(47.95)。此项研究表明,利用构建 MOF/木质二氧化碳吸附剂的方法进行化学改性可促进高效可持续的二氧化碳捕获,具有较大的应用潜能。

为了改善 MOFs 类吸附剂在潮湿条件下的吸附性能,He 等^[22]提出了一种基于锆(Zr)的 UiO-MOF 材料的核-壳金属-有机框架(MOF)设计策略,其中核 MOF 为选择性吸附 CO₂ 设计,壳 MOF 则用于阻止 H₂O 扩散到核中,经过验证添加具有高 CO₂ 选择性的壳可以显著降低水对 CO₂ 吸附的影响。Oscar 等^[23]开发了两个系列的胺官能化锆(Zr)金属有机框架-808(MOF-808),使氨基酸与 Zr 离子配位(MOF-808-AA)或多胺共价结合在氯官能化结构(MOF-809-PA)上。在干燥条件下 MOF-808-Lys 和 MOF-808-APA 吸附量分别为 0.612 和 0.498 mmol/g,在相对湿度为 50% 下 MOF-808-Lys 和 MOF-808-APA 吸附量分别为 1.205 和 0.872 mmol/g,分别比干燥吸附量增加了 97% 和 75%。¹³C 固态 NMR 和程序升温解吸测量结果表明,由于碳酸氢盐物种的形成,每个胺位点的化学计量比达到 1:1,因此吸附剂具备较好的二氧化碳吸附性能。Hu 等^[24]利用甲基官能团对铝基 MOFs 吸附剂改性,提高其在潮湿环境下对 CO₂ 的选择性以提高吸附性能。ZJU-620(Al)的比表面积高达 1347 m²/g,适合 CO₂ 吸附

且易回收,有利于降低成本。在 25 °C 下对二氧化碳的吸附量为 4.25 mmol/g, 高于大多数报道的多孔材料。研究结果如图 3 所示,巨正则系综蒙特卡罗模拟分析出 ZJU-620(Al) 具有两种类型的 CO₂ 吸附位点,易于 CO₂ 吸附,具有优异的二氧化碳分离性及防潮性能(80% RH)。

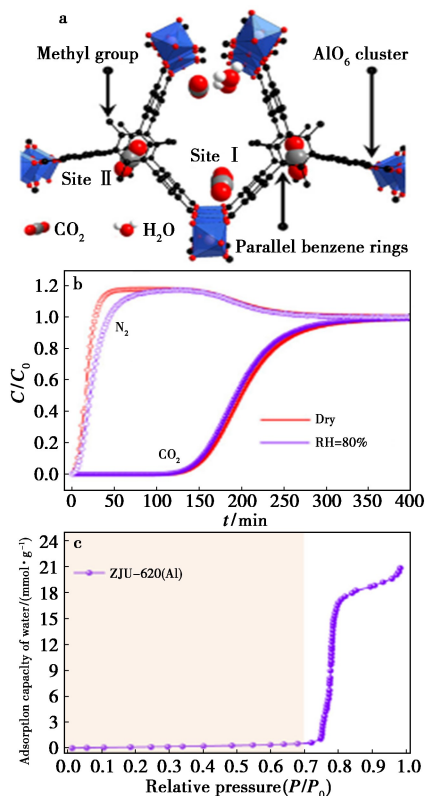


图 3 a.CO₂ 吸附位点;b.CO₂/N₂ 分离性能;
c.防潮性能图示^[24]

Fig.3 a.Diagram of CO₂ adsorption sites;
b.Diagram of CO₂/N₂ separation performance;
c.Diagram of moisture resistance performance^[24]

研究发现金属-有机框架中的氢化锌位点能够快速捕获 CO₂, 为了提高吸附剂吸附二氧化碳吸附速率及循环吸附稳定性, Rachel 等^[25] 制备了一种具有末端锌氢化物位点的多孔金属-有机框架(ZnH-MFU-4l), 首次实现了在高于 200 °C 的温度下可逆地捕获 CO₂。数据显示, ZnH-MFU-4l 的 CO₂ 整体容量随着温度的升高增加。在 150 °C 时, 吸附量最高达到了 3.27 mol/kg, 接近于每个锌氢化物位点结合一个 CO₂ 分子的预测容量。此外, ZnH-MFU-4l 在这些高温下能够完全脱附 CO₂, 且具有卓越的稳定性。表明 ZnH-MFU-4l 在高温下直接空气捕集 CO₂ 具有较大的应用潜能。

对 MOFs 类材料改性可以通过将其负载到特

定结构的载体上合成更有利于 CO₂ 快速吸附脱附的结构, 增强其吸附性能。除了增加甲基类官能团提高其在潮湿环境下对 CO₂ 的选择性, 还可进行胺改性利用潮湿环境促进 CO₂ 的吸附, 进而提高吸附性能。此外还可通过与其他金属复合提高 CO₂ 循环吸附稳定性。

4 碱金属类吸附剂

碱金属类吸附剂的机理主要为金属氧化物捕获二氧化碳形成碳酸盐, 然后将其热分解以获得足够纯的 CO₂。碱金属氧化物等固体吸附剂材料热稳定性较好, 但存在吸附温度和脱附温度(>200 °C) 过高导致能耗高、易烧结等问题^[26]。Matthew 等^[27] 较为全面地综述探讨了 2021 年前基于在中高温下运行的碱金属和碱土金属氧化物的固体二氧化碳吸附剂的结构、化学成分和形态对吸附性能的影响, 总结提高此类吸附剂的改性方向和途径。此项探究对提高碱金属类吸附剂的吸附性能具有较好的参考性。

Seyed 等^[28] 为了补救钙循环过程中 CaO 吸附剂的烧结, 制备了具有高塔曼温度的固体金属氧化物作为稳定剂, 研究了 7 种金属助催化剂(Mg、Y、Ce、Nd、Zr、La 和 Al), 以评估它们对循环碳酸化和煅烧实验中使用的 CaO 吸附剂的稳定作用。实验中, 对所有吸附剂进行扫描电子显微镜/能量色散 X 射线分析元素映射, 以确保稳定剂在吸附剂中均匀分散。在温和(675 °C) 或恶劣(950 °C) 条件下测试各种吸附剂的 CO₂ 吸附量和稳定性, 结果表明, 镁稳定的吸附剂在循环中稳定吸附能力最为有效, 如图 4 所示, 研究推断是因为 MgO 稳定剂的塔曼温度较高, 促进 CaO 颗粒的有效分离, 抑制了烧结和结块, 并且具有较好的循环使用稳定性。

为了提高吸附量和稳定性, 张欣颖等^[29] 利用氯化镁和溶剂挥发自组合法对制得的纳米多孔球形四方相 ZrO₂ 进行改性, 研究中对产物的结构性质进行表征并测试其 CO₂ 吸附性能。研究显示, 当 $n(\text{Mg}) : n(\text{Zr}) = 0.5$ 时 CO₂ 吸附量最高可达 3.01 mmol/g。此外, 对 MgO/ZrO₂ 复合吸附剂进行胺改性, 当 TEPA 的质量分数为 50% 时, CO₂ 吸附量最高可达 4.07 mmol/g。为了提高碱金属吸附剂的稳定性并降低材料成本, 祝小艳等^[30] 以亚铁氰化钾(K₄Fe(CN)₆·3H₂O)、氯化锆[ZrOCl₂·8H₂O] 为原料合成了 Fe-Zr 双金属材料,

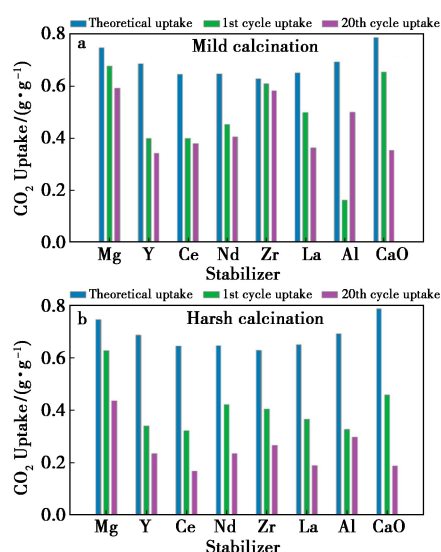


图 4 不同金属在温和(a)及恶劣(b)煅烧条件下 ($n(\text{金属}):n(\text{Ca})=1:14$),第1次和第20次循环中负载型吸附剂的理论和实验吸附能力的比较^[28]

Fig.4 Compares the theoretical and experimental absorption capacities of loaded adsorbents for different metals under (a) temperature and (b) harsh calcination conditions ($n(\text{metal}):n(\text{Ca})=1:14$) in the first and 20th cycles^[28]

添加三乙烯四胺(TETA)进行胺改性后,廉价易得的氧化石墨(GO)材料复合,制备了Fe-Zr(TETA)/GO(n),并研究气体流速、吸附时间、吸附温度、氧化石墨含量等对CO₂吸附性能的影响。研究发现,当吸附温度为30℃,气体流速为20 cm³/min;氧化石墨含量为9%时,吸附剂的CO₂吸附量最大,为211 mg/g,并且具有较好的稳定性。

为了提高CO₂吸附量,降低吸附剂再生能耗,Jiao等^[31]采用共沉淀法合成了不同物质的量比(0、0.25、0.5、0.75、1)的介孔Mg-Zr固溶体,并在固定床反应器中研究了不同条件下CO₂的吸附/解吸性能。在 $n(\text{Mg}):n(\text{Zr})=0.5$ 时形成了最多数量的新Mg-O-Zr碱性位点,CO₂程序升温脱附结果表明,碱性位点的基本强度为Zr-O-Zr(120~200℃)<Mg-O-Zr(280℃)<Mg-O-Mg(140~350℃),Mg-O-Zr的相对较弱的基本强度既有利于CO₂的吸附又有利于吸附剂的再生。测量数据显示,高表面积(269 m²/g)和孔体积(0.63 m³/g)以及适当的Mg-O-Zr碱性位点使Mg-Zr固体吸附剂对CO₂的吸附能力比纯MgO提高了5倍以上,且具备较好的循环稳定性。此

外,适当的水蒸气可增加吸附剂的CO₂吸附量,在30℃无水蒸气时,CO₂吸附量为1.28 mmol/g,在60℃下湿度为10%时,CO₂吸附量为1.56 mmol/g。

针对碱金属类吸附易烧结的问题,可通过加入金属催化剂进行改性。提高吸附量的主要思路也为改变吸附剂的结构性质及加入胺类分子进行改性。加入胺类分子改性可大大降低吸附脱附温度,进而降低能耗,此外也可通过适当加入水蒸气促进CO₂的吸附。

5 沸石类吸附剂

沸石因其制备简单、形貌可控和高CO₂吸附性能备受关注^[32]。市售沸石如3A、4A、5A和13X的CO₂适用于DAC技术,但低硅沸石对水的吸附性较高导致吸附剂再生成本很高,适于干燥环境使用^[33],通常需要改性提高二氧化碳的吸附性能。

研究中常用加入金属离子及卤素等对沸石类吸附剂进行改性。Fu等^[34]研制了具有快速动力学、低吸附热和高CO₂容量的丝光沸石(MOR)型骨架拓扑结构的合成沸石。分别通过体积法和重量法测量,MOR型沸石在30℃下从400 μmol/mol CO₂吸附的CO₂容量可达1.15和1.05 mmol/g。结构性能研究表明,位于MOR型骨架侧袋中的O33位点中的Na⁺是低浓度CO₂吸附的主要位点。N₂和O₂的存在对MOR型沸石中CO₂吸附的影响可以忽略不计,且具有较好的稳定性。Zhong等^[35]研制了具有层状结构的叶状咪唑沸石骨架(ZIF-L),当 $n(2\text{-甲基咪唑}):n(\text{Zn}^{2+})=4:1$ 时,产物具有纳米片形态的几乎纯的ZIF-L晶相,具有良好的CO₂吸附性能。在常温常压下,ZIF-Zn-4吸附量最高位为1.42 mol/g。Yuel等^[36]通过直接混合(De novo)和溶剂辅助配体交换(SALE)法制备了具有不同—NO₂和—Br/—Cl混合比的ML-ZIF,并对产物的二氧化碳能吸附性能进行对比。研究发现,De novo产物具有方钠石(SOD)拓扑结构,当 $n(-\text{NO}_2):n(-\text{Br}/-\text{Cl})=60:40$ 时,产物ML-ZIF具有较好的热稳定性和较高的二氧化碳吸附量,其中ML-ZIF-7Cl二氧化碳吸附量为90 cm³/g。进一步研究发现SALE导致ML-ZIF晶粒变小,—Br/—Cl官能化的咪唑盐连接体仅掺入约10%,活化过程中发生相变,而直接混合获得的ML-ZIF具有较高的孔隙率。

同时还通过加入胺类分子进行改性,魏精莹^[37]利用胺对沸石吸附剂进行改性,研究先对市售沸石分子筛 H-ZSM5 脱铝,再通过浸渍法对其进行胺改性,制备了一系列混合比的胺功能化脱铝沸石基复合吸附剂,对其进行表征及对 CO₂ 的吸附性能测试。结果表明 H-ZSM5 在 0.8 mol/L 盐酸脱铝后形貌最佳,TEPA 质量分数为 40%、PEI 质量分数为 10% 时,CO₂ 吸附量最高可达 4.152 5 mmol/g,具有较好的循环稳定性。

沸石类吸附剂目前主要通过加入金属离子或卤素等官能团对其形貌进行调控增加二氧化碳吸附位点,或加入胺类官能团进行改性进而提高沸石类吸附剂的二氧化碳吸附性能。

6 其他吸附剂

活性炭具有发达的孔隙结构、较高的比表面积、良好的耐酸碱性和较好的疏水性^[38],适用于制备二氧化碳的吸附材料,但对二氧化碳的选择性吸附相对较弱,更多用于烟气二氧化碳吸附^[39],通常需要添加胺类等官能团或特殊改性以应用到 DAC 技术中。胡经纬等^[40]以球形结构的固废离子交换树脂为原料,经活化酸化处理得到具有较高比表面积和较大中孔孔径的树脂基球形活性炭(HRSAC),并负载聚乙烯亚胺(PEI)改性制得 PEI-HRSAC。系统考察了 PEI 负载量和吸附温度对 CO₂ 吸附性能的影响,数据显示,当 PEI 负载量为 65%、吸附温度为 75 °C 时,CO₂ 的吸附量最高可达 4.09 mmol/g。Li 等^[41]通过级联反应制备掺杂多孔碳(NPC),在 500 °C 下制备出具有较大比表面积(1319 m²/g)和较高 N 含量(质量分数 11.84%)的 NPC,CO₂ 最高吸附量可达 4.46 mmol/g,并且具有较高的循环稳定性。陈艺兰等^[42]采用超临界氨水在不同的温度下对活性炭进行改性(AC)。研究显示,改性温度为 150 °C 时,AC 的 CO₂ 吸附量最高,在吸附温度为 25 °C 时,吸附量最高达 1.291 mmol/g,增加了约 30%。

除了 MOFs,共价有机框架(Coalent organic frameworks,COFs)比表面大、密度小、结晶度好、结构设计简单,也可用于二氧化碳吸附^[43]。Hao 等^[44]首次将反应性脂肪胺物种共价掺入共价有机框架(COF)中。亚胺连接的 COF(COF-609-Im)的结晶后,通过氮杂 Diels-Alder 环加成将其亚胺键转化为碱稳定的四氢喹啉键,最后将三(3-

氨基丙基)胺共价掺入骨架中。与原始骨架相比,获得的 COF-609 的二氧化碳吸附能力提高了 1360 倍,在湿度下进一步提高了 29%,在 25 °C、50% 的相对湿度下,吸附量为 0.393 mmol/g,推断 COF-609 中低浓度二氧化碳化学吸附的主要产物是氨基甲酸酯,其中水的存在大大促进了其形成进而增强了吸附。Zhou 等^[45]设计并合成了一种新的多孔结晶共价有机框架(COF)材料 COF-999,通过在孔道内引入聚胺官能团,COF-999 能够在空气中有效捕获和富集二氧化碳,表现出优异的稳定性和耐湿性。在干燥空气条件下,CO₂ 吸附量为 0.96 mmol/g 的 CO₂,在相对湿度 50% 时,CO₂ 吸附量提升至 2.05 mmol/g。COF-999 具有低再生温度,加热至 60 °C 即可释放已捕获的 CO₂。此 COF 不仅具有优异的化学和热稳定性,在 100 次循环后容量几乎无损,能够直接从空气中捕获 CO₂,具有较大的应用潜能。Omar 等^[46]设计并合成了一种聚乙烯亚胺(PEI)功能化的共价有机框架 COF-709。通过在 COF 孔壁上进行芳香亲核取代(SNAr),硫醇改性的支链聚乙烯亚胺(SH-bPEI)通过化学稳定的 C—S 共价键成功安装在 COF-709 的孔内。在 25 °C、75% 的相对湿度下,在含有 400 μmol/mol CO₂ 的模拟空气中,二氧化碳吸附量为 1.24 mmol/g。多胺和框架之间的强共价键以及吸附剂的疏水性使 COF-709 具有较好的循环稳定性。

除了常规吸附材料的研究,二氧化碳在陆地生态系统的碳循环中存在土壤呼吸。因此,土壤矿物逐渐被研究用于二氧化碳吸附和封存,但目前还存在于实验阶段。左晓遥^[47]使用分子模拟方法利用 MaterialsStudio 模拟软件进行粘土矿物的 CO₂ 吸附性能研究。实验中构建优化了 4 种结构模型分别为粘土矿物-高岭石、蒙脱石、伊利石以及 *n*(伊利石):*n*(蒙脱石)=1:1 的伊蒙混层,并构建了 4 种粘土矿物孔径为 2、4、6 nm 的孔隙结构,运用蒙特卡罗、分子力学以及分子动力学等模拟方法进行孔径孔隙结构、吸附剂与 CO₂ 相互作用对吸附性能进行研究。模拟结果显示:(1)二氧化碳的吸附量随着孔径的增大而逐渐增大,吸附热随孔径的增大而逐渐减小,受粘土孔隙结构的影响不大。(2)4 种粘土矿物孔隙构型对二氧化碳的吸附都为物理吸附分子作用,均为范德华力,同一条件下四面体氧对二氧化碳的吸附作用大于四面体硅。二氧化碳与蒙脱石孔隙结构

中四面体氧和四面体硅的吸附作用最大,相同条件下蒙脱石的 CO_2 吸附量最大(实验模拟吸附量为 $51.48 \sim 82.87 \text{ mmol/g}$)。利用分子模拟技术及 MaterialsStudio 模拟软件经济又快速,极大降低了研究成本。

电化学 CO_2 捕集是一种新兴的 CO_2 捕获技术,其中超级电容器因其低成本、长循环寿命和高能效而备受关注^[48]。Xu 等^[49] 研究开发了不同充电条件下超级电容器电极的结构-属性-性能关系。研究发现,具有大表面积和低氧官能化的电

极通常表现最佳 CO_2 吸附能力,其中具有较多中孔和微孔的 YP80F 活性炭电极显示出最佳的二氧化碳捕获性能,在 30°C 下二氧化碳捕集速率高达 $350 \text{ mmol}_{\text{CO}_2} \cdot (\text{kg/h})$,在 150 mA/g 下可循环使用超过 12 000 次,并且在氮气和氧气存在下对二氧化碳有较好的选择性。若系统在氧气浓度为 15% 下充电运行库仑效率超过 99.8%,具有优异的电化学可逆性和超过 1 000 次循环的循环稳定性。并且在氮气和氧气存在下具有优异的二氧化碳选择性。此项研究证明了超级电容器低成本

表 1 不同固体吸附剂的吸附性能、特点

Tab.1 Adsorption performance and characteristics of different solid adsorbents

吸附剂种类	吸附温度($^\circ\text{C}$)/ 脱附温度($^\circ\text{C}$) ^[27]	湿度/%	吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	优点	不足
胺类	25~80/ 50~200	0~70 ^[13]	0.45 ^[14] 3.86 ^[16]	吸附量大,选择性强,结构易控	吸附剂成本过高,能耗较高,稳定性相对较弱
MOFs 类	-70~60/ 25~120	0~80 ^[24]	0.498 ^[23] 4.25 ^[24]	比表面积大,孔隙易调控,吸附量大	选择性较低,吸附性能受湿度影响较大
碱金属类	200/ >200	0~10 ^[31]	1.28 ^[31] 4.07 ^[29]	吸附量大、稳定性高	易烧结、能耗大
沸石	0~130/ 25~150	干燥	1.05 ^[34] 4.15 ^[37]	制备简单,结构易控,成本较低	受温度湿度影响较大,选择性较低,吸附性较弱
改性活性炭	0~80/ 30~100	0~100 ^[38]	1.29 ^[42] 4.46 ^[41]	比表面积和孔隙较大便于吸附、成本低	普通活性炭吸附剂对二氧化碳选择性低,吸附较弱,多用于烟气吸附,通常需要改性用于 DAC
共价有机框架	25~50/ 60~100	0~75 ^[46]	0.393 ^[44] 2.05 ^[45]	比表面大,结构设计简单	选择性较低
电化学电容器	30	干燥	0.2 ^[50]	成本低、长期稳定性较好	

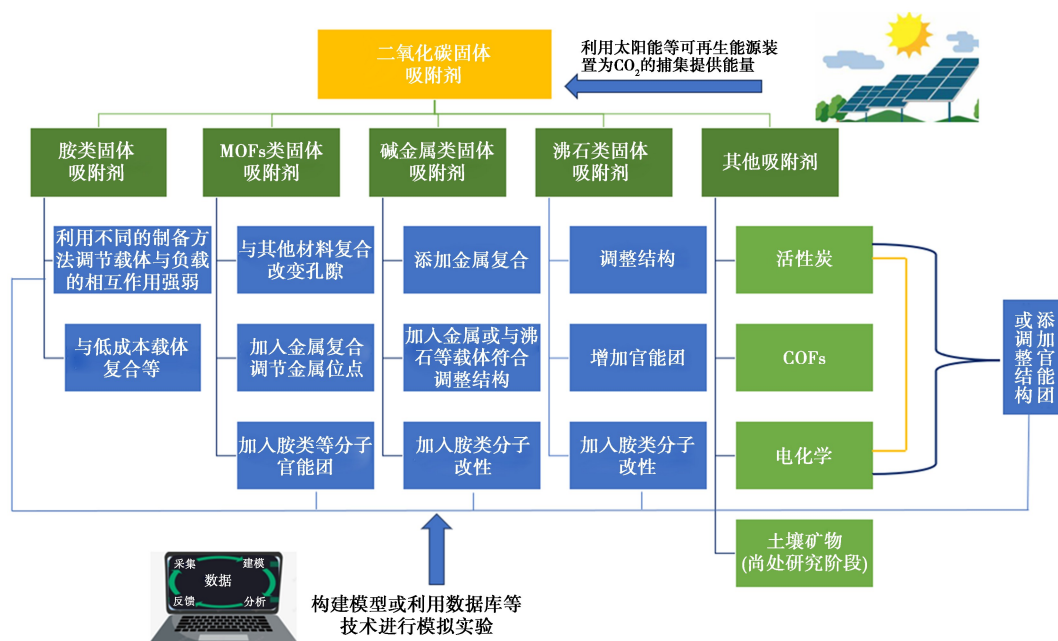


图 5 各类吸附剂的改性途径

Fig.5 Modification pathways of various adsorbents

捕获 CO_2 具有较大的应用潜能。Li 等^[50] 创造性地利用电化学对活性炭进行改性,研发了一类新型“带电吸附剂”吸附剂材料。该材料通过一种类似于电池的充电过程制得,该过程可在低成本活性炭的孔隙中积累离子,然后将嵌入的离子作为二氧化碳的吸附位点。利用充电过程在碳电极孔隙中积聚活性氢氧根离子,由此产生的吸附材料可以通过(双)碳酸盐的形成迅速捕获环境空气中的二氧化碳。与传统的块状碳酸盐不同(吸附剂脱附再生温度通常高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$),带电吸附剂可在低温($90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$)下实现再生,而且吸附剂的导电性允许其利用可再生电力直接进行焦耳加热再生。此吸附剂材料成本较低,在 DAC 中测试二氧化碳吸附量约为 0.2 mmol/g ,具有高度可调的化学结构和较好的氧化稳定性,可利用可再生电力作为唯一能量输入,具有较好的应用前景。

基于以上的研究,分类整理了各种固体吸附剂的吸附性能、特点及改性优化途径如表 1 所示。为了更直观表述各种吸附剂的改性途径,将各类改性整理成为导图如图 5 所示。

7 结论

基于二氧化碳固体吸附剂效率较低,吸附性能易受环境温度湿度的影响,以及固体吸附剂捕集二氧化碳的成本较高等问题,对固体吸附剂吸附的改性优化途径进行了调研,重点介绍了胺类固体吸附剂、MOFs 类固体吸附剂、碱金属类固体吸附剂及其他吸附剂最新的改性研究现状,分类整理了几类吸附剂的吸附性能及特点,并将其改性优化途径进行总结。除了常规的改性研究,活性炭的电化学改性让我们看到了利用电化学捕集二氧化碳降低成本的巨大潜能,可进行深入研究。

在对吸附剂进行改性的研究中,利用数学模型或数据库等进行模拟分析在一定程度上可有效降低成本。此外,在多种吸附剂的研究改性中均有使用太阳能等可再生能源发电为吸附剂再生提供能量,从而降低能耗的尝试。利用可再生能源为二氧化碳脱附吸附剂再生提供能量,在降低成本能耗发展、可持续经济方面具有巨大的应用潜能,应该成为未来重点研究的方向之一。

参考文献:

[1] Zhou F R, Shu H, Yang Y Z F, Wang D F, Zhang T Q,

Han Z J, Xie C H, Wang N F. *Meas. Sci. Technol.*, 2023, **67**(9):15-24.

周枫然,舒慧,杨扬仲夫,王德发,张体强,韩中杰,谢聪慧,王宁飞. *计量科学与技术*, 2023, **67**(9):15-24.

[2] Mo X Y, Bi Z, Fan X H, Cai D L, Wei Q Y, Wang H H, Zhao X R. *Meas. Sci. Technol.*, 2023, **67**(9):3-14.

磨昕玥,毕哲,范晓辉,蔡冬绿,韦秋叶,王红红,赵鑫蕊. *计量科学与技术*, 2023, **67**(9):3-14.

[3] Li J, Miao M, Feng J, Pan H Z. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(9):23-31.

李佳,苗萌,冯婧,潘洪志. *化学试剂*, 2024, **46**(9):23-31.

[4] Xiang Y D S, Johnathan J C L, Wu W Y, Tao L G, Wang C, Zhu Q, Bu J. *J. CO₂ Util.*, 2024, **81**:102 727.

[5] Jiang T, Wei X J, Wang S P, Ma X B. *Clean Coal Technol.*, 2022, **28**(1):42-57.

江涛,魏小娟,王胜平,马新宾. *洁净煤技术*, 2022, **28**(1):42-57.

[6] Ruan B Y. *Green Pet. Petrochem.*, 2021, **6**(5):75-76.

阮并元. *石油石化绿色低碳*, 2021, **6**(5):75-76.

[7] Mobin S K, Amirhossein A A, Mohammad R, Farid M, Elahe G, Armin R, Ali B, Ehsan S, Hadi S, Hadi M. *Today Sustainability*, 2024, **27**:100 900.

[8] Wang J Y, Fu K, Wen S K, Mohamed H H, Mohamed A S, Xu B B, Zeinhom M E, Huang M N, Guo Z H, Huang L, Wang Q. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2022, **5**:2 721-2 759.

[9] An Y, Jiang W Y, Lv X L, Wang L L, Pang H. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(8):1-7.

安阳,姜为易,吕新玲,王玲玲,庞欢. *化学试剂*, 2023, **45**(8):1-7.

[10] Wang Z Q. Study on The Performance of Modified Activated Alumina about Carbon Dioxide Adsorption. JiNan: Shandong Jianzhu University, 2023.

王志强. 改性活性氧化铝的二氧化碳吸附性能研究. 济南: 山东建筑大学, 2023.

[11] Yuan H, Chen Y, Hao L J, Hu H. *Energy Environ. Prot.*, DOI:10.20078/j.eep.20240709.

袁浩,陈仪,郝林杰,胡准. *能源环境保护*, DOI:10.20078/j.eep.20240709.

[12] Du J. Study On CO₂ Adsorption Performance Of Mixed Amine functionalized Soud Adsorbent. QingDao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.

杜瑾. 复合胺功能化固体吸附剂对 CO₂ 吸附性能的研究. 青岛: 青岛科技大学, 2021.

[13] Guanhe R, Pranjali P, Song M Y, Wang Y X, Andrew B, Matthew J R, Ryan P L, Christopher W J. *J. Am. Chem.*

- Soc., 2023, **145**(13): 7 190-7 204.
- [14] Yoo C J, Park S J, Jones C W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**(15): 7 061-7 071.
- [15] Akam A, Albsiane M, Bennenernader M. *Ener. Fuel.*, 2024, **38**(10): 8 938-8 950.
- [16] Liu F Q, Wang L, Huang Z G, Li C Q, Li W, Li R X, Li W H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(6): 4 371-4 381.
- [17] Wang Y Q, Qu L B, Ding H, Pual W, Gang K L. *Nat. Commun.*, 2024, **15**: 9 745.
- [18] Lu X, Hu Y L, Qu Z Y, Shen L Y, Dong J H, Xie J, Peng T. *Meas. Sci. Technol.*, 2023, **67**(4): 37-45; 10. 路欣, 胡亚琳, 屈子裕, 沈丽悦, 董嘉晖, 谢洁, 彭涛. 计量科学与技术, 2023, **67**(4): 37-45; 10.
- [19] Yan X, Liu Y S, Yang J. *Nat. Gas Chem. Ind.*, 2016, **41**(1): 68-74. 颜星, 刘永生, 杨杰. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2016, **41**(1): 68-74.
- [20] Peng X Q, Zhang J, Sun J Q, Liu X C, Zhao X F, Yu S M, Yuan Z P, Liu S J, Yi X B. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, **6**(18): 16 694-16 701.
- [21] Zhang X P, Xu Z P, Li K Q, Li X H, Deng S D, Liu Y, Zhu G. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2024, **7**(12): 14 213-14 222.
- [22] He Y W, Pual B, Austin R L, Tong Z, Prasenjit D, Katherine M H, Christopher E W, Nathanie L R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**(19): 23 337-23 342.
- [23] Oscar I C, Liu C H, Wang K, Emilio B M, Li H Z, Ali H A, Jorge A R N, Omar M Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**(4): 2 835-2 844.
- [24] Hu L G, Wu W H, Jiang L, Hu L G, Wu W H, Jiang L, Hu M, Zhu H X, Gong L, Yang J H, Lin D H, Yang K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**(37): 43 925-43 932.
- [25] Rachel C, Rohde K M, Carsch M N D, Henry Z H J, Alexandra R M, Ryan A K. *Science*, 2024, **386**(6 723): 814-819.
- [26] Ding W W, Liu R, Wu S. *Sino-Global Energy*, 2024, **29**(7): 87-95. 丁巍巍, 刘瑞, 吴爽. 中外能源, 2024, **29**(7): 87-95.
- [27] Matthew T D, Felix D, Alexander H B, Clare P G, Christop R M. *Chem. Rev.*, 2021, **121**(20): 12 681-12 745.
- [28] Seyed M H, Mohammed M, Mohammad H S, Nader M. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10**(30): 9 760-9 769.
- [29] Zhang X Y. Preparation of Zirconia-Based Adsorbents and Their Application for Carbon Dioxide Adsorption. TaiYuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2023. 张欣颖. 氧化锆基吸附剂的制备及其二氧化碳吸附性能研究. 太原: 太原科技大学, 2023.
- [30] Zhu X Y, Deng P F, Tang J W, Yang F M. *J. Hunan City Univ. Nat. Sci.*, 2024, **33**(3): 74-78. 祝小艳, 邓鹏飞, 唐佳伟, 杨泛明. 湖南城市学院学报 (自然科学版), 2024, **33**(3): 74-78.
- [31] Jiao X, Li L, Zhao N, Xiao F K, Wei W. *Enegr. Fuel.*, 2013, **27**(9): 5 407-5 415.
- [32] Gu J X, He J T. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(12): 62-69. 谷建霞, 贺敬婷. 化学试剂, 2023, **45**(12): 62-69.
- [33] Song M Y, Guanhe R, Kong F H, Pranjali P, Cornelia R, Ryan P L, Christopher W J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, **61**(36): 13 624-13 634.
- [34] Fu D L, Youngkyu P, Mark E D. *Pans*, 2022, **119**(39): e2 211 544 119.
- [35] Zhong J J, Wang H, Liu Y P, Qian L X, Yao L, Xing X Q, Mo G, Chen Z J, Wu Z H. *Cryst. Growth Des.*, 2023, **23**(4): 2 561-2 567.
- [36] Yuel W A, Francois J F J, Alice B, Ernst H G L. *Inorg. Organomet Polym.*, 2023, **33**: 2 058-2 074.
- [37] Wei J X. Preparation of Amine-Functionalized Silicon-Based Nanoporous Composite Adsorbent and its Performance in Adsorbing and Capturing Carbon Dioxide. ZhengZhou: Henan University, 2024. 魏精萱. 胺基功能化硅基纳米多孔材料复合吸附剂的制备及其吸附捕集二氧化碳的性能研究. 郑州: 河南大学, 2024.
- [38] Ammar A A, Mohd R O, Jinsoo K. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**: 43 329-43 364.
- [39] Li J L. Preparation of Activated Carbon from Cotton Straw and Analysis of CO₂ Adsorption Properties. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2023. 李家乐. 棉花秸秆活性炭的制备及其 CO₂ 吸附性能分析. 武汉: 武汉轻工大学, 2023.
- [40] Hu J W, Su J W, Liu S T, Li S Q, Chen J Y, Zhan L. *J. East China Univ. Sci. Technol.*, 2024, **50**(2): 192-198. 胡经纬, 苏静雯, 刘思彤, 李诗琪, 陈纪莹, 詹亮. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2024, **50**(2): 192-198.
- [41] Li H, Niu J B, Gang T, Tan M Q, Hong Y L. *Adv. Funct. Mater.*, 2024: 2 415 441.
- [42] Chen Y L, Zhong Q H, Zeng W P, Liu Y M, Liu M Y, Lin X Y. *Environ. Prot. Chem. Ind.*, 2021, **41**(5): 642-646. 陈艺兰, 钟琴华, 曾炜鹏, 刘亚敏, 刘敏毅, 林小英. 化工环保, 2021, **41**(5): 642-646.

- [43] Qiu H T, Yang J R, Meng S. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(12):13-21.
邱蕙婷, 杨杰瑞, 孟爽. 化学试剂, 2024, **46**(12):13-21.
- [44] Hao L, Li H Z, Nikita H, Saumil C, Li H Z, Wang K Y, Sebastian E, Raynald G, Li C S, Ali H A, Marwan M A, Majed O A, Laura G, Joachim S, Omar M Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**(28):12 989-12 995.
- [45] Zhou Z H, Ma T Q, Zhang H Y, Saumil C, Li H Z, Wang K Y, Sebastian E, Raynald G, Li C S, Ali H A, Marwan M A, Majed O A, Laura G, Joachim S, Omar M Y. *Nature*, 2024, **635**:96-101.
- [46] Li H Z, Zhou Z H, Ma T Q, Wang K Y, Zhang H Y, Ali H A, Omar M Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**(41):35 486-35 492.
- [47] Zuo X Y. Molecular Simulation of Adsorption of Carbon Dioxide in the Pore Structure and Diffusion of Clay Minerals. TaiYuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
左骁遥. 粘土矿物对二氧化碳吸附及扩散的分子模拟. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [48] Sharifian R, Wagterveld R M, Digdady I A, Xiang C, Vermass D A. *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**(781):781-814.
- [49] Xu Z, Grace M, Zeke C, Wang M N, Tristan L S, Liu X Y, Davide M, Alexander C F. *Nat. Commun.*, 2024, **15**:7 851.
- [50] Li H G, Mary E Z, Teedhat T, Matteo S, Liu X Y, Helen E, Shivani S, Tristan L S, Jack T, Jamie W G, Gavan F, Valentina C, Philip J M, Alexander C F. *Nature*, 2024, **630**:654-659.