

# 氨基功能化气凝胶二氧化碳吸附研究进展

孔 勇<sup>1,2</sup>, 江 幸<sup>1,2</sup>, 沈晓冬<sup>1,2</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

(2. 确成硅化学股份有限公司, 江苏 无锡 214196)

**摘 要:** 高性能 CO<sub>2</sub> 吸附剂不仅对控制全球变暖意义重大, 而且在航空航天、国防军工、能源、化工等多个领域有广泛应用。多孔材料的氨基功能化是开发高性能 CO<sub>2</sub> 吸附剂的有效手段, 其中气凝胶具有相互贯通的三维纳米多孔网络结构、大的比表面积和发达的孔隙, 是一种理想的气体吸附材料。探讨了氨基功能化气凝胶材料的 CO<sub>2</sub> 吸附机理和吸附性能测试方法, 总结了浸渍、表面接枝和原位聚合 3 种气凝胶氨基功能化的方法, 介绍了相应的 3 类氨基功能化气凝胶的制备工艺与 CO<sub>2</sub> 吸附性能。总结了 3 类氨基功能化气凝胶制备方法及其相应 CO<sub>2</sub> 吸附剂的优缺点, 展望了氨基功能化气凝胶 CO<sub>2</sub> 吸附剂的应用前景和未来发展方向。

**关键词:** 全球变暖; 二氧化碳捕集; 气凝胶; 氨基功能化; 吸附剂; 纳米材料

**中图分类号:** O647.3; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)05-0352-07

## Recent Advances in Amine Functionalized Aerogels for CO<sub>2</sub> Adsorption

KONG Yong<sup>1,2</sup>, JIANG Xing<sup>1,2</sup>, SHEN Xiaodong<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(2. Quechen Silicon Chemical Co., Ltd., Wuxi 214196, China)

**Abstract:** The high-performance CO<sub>2</sub> adsorbents are not only significant for the global warming control, but also have wide applications in many other aspects, such as aerospace, energy, environment, etc. Amine functionalization of the porous materials is an effective way to develop high-performance CO<sub>2</sub> adsorbents, aerogel of which has interpenetrating nanoporous network, large specific surface area and well-developed porosity, and is an ideal candidate for gas adsorption. In this paper, the CO<sub>2</sub> adsorption mechanisms and characterization methods of the amine functionalized aerogels are introduced. Three methods, including impregnation, grafting and *in-situ* polymerization, to achieve the amine functionalization of the aerogels are summarized. The preparation technologies and CO<sub>2</sub> adsorption performances of these three classes of amine functionalized aerogels are reviewed. Finally, the strengths and weaknesses of the preparation methods and the corresponding CO<sub>2</sub> adsorbents of these three amine functionalized aerogels are discussed, and the application prospects and the future development directions of the amine functionalized aerogels are forecasted.

**Key words:** global warming; CO<sub>2</sub> capture; aerogel; amine functionalization; adsorbents; nanomaterials

## 1 前 言

工业革命以来, 随着经济社会的发展, 温室气体排

放大幅增加, 全球变暖日趋严重, 导致海平面升高、淡水资源减少等严重的生态和气候问题, 对人类的生存和发展带来严重挑战<sup>[1-6]</sup>。为避免对气候系统造成不可逆转的不利影响, 必须采取有效措施减少和控制温室气体的产生和排放。1997 年达成的《京都议定书》明确提出针对二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)、氢氟碳化物(HFCs)、全氟碳化物(PFCs)及六氟化硫(SF<sub>6</sub>)这 6 种温室气体的排放进行削减, 其中 CO<sub>2</sub> 对全球升温的影响最大(~55%), 因此减少 CO<sub>2</sub> 排放是控制全球变暖的有效措施<sup>[6]</sup>。

工业上采用 CO<sub>2</sub> 捕集技术将 CO<sub>2</sub> 从工业或其他排放

收稿日期: 2020-01-13 修回日期: 2020-05-06

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(51602151); 中国博士后基金特别资助项目(2018T110490); 中国博士后基金面上项目(2018M642228); 江苏省自然科学基金项目(BK20161003); 江苏省高校优势学科建设工程项目(PAPD)

**第一作者:** 孔 勇, 男, 1986 年生, 副教授, 硕士生导师,  
Email: ykong@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202001012

源中分离出来以实现  $\text{CO}_2$  与大气的隔离和  $\text{CO}_2$  减排。 $\text{CO}_2$  捕集技术作为应对全球气候变化的关键技术之一,受到世界各国高度重视,是未来减缓  $\text{CO}_2$  排放的重要技术选择<sup>[5-10]</sup>。我国《“十三五”国家科技创新规划》也将发展  $\text{CO}_2$  捕集技术列为重点发展的重大工程。

除了减少碳排放外,  $\text{CO}_2$  捕集技术在航空航天、国防军工、能源、环境、化工、医疗等多个领域有广泛应用。空气冷冻或压缩分离前需要去除  $\text{CO}_2$  以避免其对换热器的损害<sup>[11-14]</sup>, 燃料电池的氢气和氧气中需要去除  $\text{CO}_2$  以避免其对电极材料的损害<sup>[15]</sup>, 载人航天器和潜艇等密闭设备的呼吸系统也需要  $\text{CO}_2$  吸附剂除去有害的  $\text{CO}_2$ <sup>[16, 17]</sup>, 麻醉机中需要高性能可再生  $\text{CO}_2$  吸附剂去除微量的  $\text{CO}_2$ <sup>[18, 19]</sup>, 室内空气质量控制也需要  $\text{CO}_2$  吸附以控制其浓度在不危害人类健康、不影响人类工作和学习的范围<sup>[20]</sup>。

$\text{CO}_2$  捕集技术有溶液吸收法、低温分离法、膜分离法、化学链法和固体吸附剂法等<sup>[21]</sup>。目前工业中主要使用溶液吸收法, 该方法虽然具有处理量大、选择性高、技术成熟等优点, 但是存在能耗高和易腐蚀设备等问题<sup>[22]</sup>。为了克服传统溶剂法的缺点, 研究人员对固体吸附剂进行了大量研究。沸石、活性炭和金属有机骨架(MOF)材料用于  $\text{CO}_2$  物理吸附, 可以克服上述溶液法的缺点, 但在混合气体中  $\text{CO}_2$  吸附选择性差, 且水蒸气会对其吸附量有消极影响<sup>[23-25]</sup>。氨基功能化是解决多孔吸附剂选择性差的有效措施, 而且水蒸气的存在可大大提高氨基功能化吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附量, 因而研究人员以 MOF、介孔二氧化硅、介孔炭、活性炭、多孔聚合物和气凝胶等材料为载体, 开展了大量氨基功能化固体吸附剂的研究<sup>[26-31]</sup>。

在众多载体中, 气凝胶具有相互贯通的三维纳米多孔网络结构, 赋予其高比表面积和高孔隙率的结构特性<sup>[32-36]</sup>。气凝胶独特的结构有利于增强气-固相互作用、气体扩散和氨基负载量, 且其组成和表面化学结构可调, 已经实现大规模工业化生产, 是一种理想的  $\text{CO}_2$  吸附剂。

## 2 氨基功能化气凝胶 $\text{CO}_2$ 吸附机理

与物理吸附不同, 氨基功能化固体吸附剂的  $\text{CO}_2$  吸附基于吸附剂与  $\text{CO}_2$  之间的化学反应,  $\text{CO}_2$  吸附选择性高, 吸附量大。Kong 等采用热重法证明了氨基功能化气凝胶在  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气体中的高吸附选择性, 如图 1 的热重(TG)曲线所示<sup>[37]</sup>: 新鲜的氨基功能化气凝胶在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{N}_2$  气氛中可快速脱除吸附的水蒸气和  $\text{CO}_2$ ; 然后将温度降至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  并保持一段时间(降温-保温过程 $\sim 60\text{ min}$ ), 样品质量仅缓慢小幅增加并在该时间段内趋于吸附饱和;

当把  $\text{N}_2$  切换为  $\text{CO}_2$  后, 样品质量快速大幅增加,  $10\text{ min}$  就接近吸附饱和。从图 1 可以看出, 氨基功能化气凝胶在  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气体中对  $\text{CO}_2$  具有良好的吸附选择性, 而且  $\text{CO}_2$  饱和吸附的氨基功能化气凝胶升温可快速脱附  $\text{CO}_2$ , 降低吸附温度对其  $\text{CO}_2$  吸附性能无明显影响。

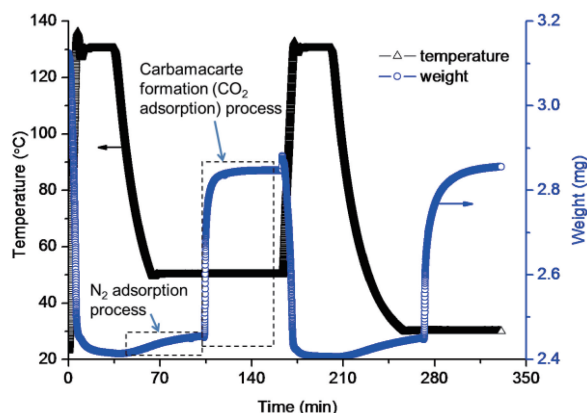


图1 氨基功能化气凝胶在  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  中的热重(TG)曲线<sup>[37]</sup>

Fig. 1 TG curve of amine functionalized aerogel in  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$ <sup>[37]</sup>

虽然氨基基团对氨基功能化气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附性能起到决定性作用, 但并非氨基基团的负载量越高气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附量越大, 而是需要合适的负载量以获得较高的比表面积, 从而使氨基功能化气凝胶表面的一 $\text{NH}_2$ 基团数量最多。也就是说, 氨基功能化气凝胶吸附  $\text{CO}_2$  气体是通过气凝胶骨架表面的一 $\text{NH}_2$ 基团实现的<sup>[38-40]</sup>。

氨基功能化气凝胶  $\text{CO}_2$  吸附反应机理如图 2 所示<sup>[41, 42]</sup>。干燥环境中, 一 $\text{NH}_2$ 与  $\text{CO}_2$  以 2:1 的摩尔比通过反应(a)生成氨基盐(一 $\text{NHCO}_2^- + \text{HN}$ ), 该氨基盐在潮湿环境中可与  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  按反应(d)进一步反应生成碳酸氢铵。潮湿情况下, 根据反应条件和工艺, 氨基功能化气凝胶可以按反应(b)先吸附水形成质子化氨基(一 $\text{NH}_3^+$ )并在固体颗粒表面形成一层水膜, 然后一 $\text{NH}_3^+$ 与  $\text{CO}_2$  以 2:1 的摩尔比通过反应(c)生成碳酸氢铵(一 $\text{NH}_3^+\text{HCO}_3^-$ )。也可以先将  $\text{CO}_2$  气体与水蒸气混合, 然后再与氨基功能化气凝胶反应, 这时  $\text{CO}_2$  分子先与水反应生成  $\text{H}^+$ 和  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ 通过反应(e)使氨基功能化气凝胶表面的一 $\text{NH}_2$ 质子化生成一 $\text{NH}_3^+$ , 一 $\text{NH}_3^+$ 通过反应(f)与  $\text{HCO}_3^-$ 反应生成一 $\text{NH}_3^+\text{HCO}_3^-$ 。

氨基功能化气凝胶中的氨基基团与  $\text{CO}_2$  的反应是放热反应, 因此从热力学的角度而言, 温度越高  $\text{CO}_2$  吸附越低, 但实际情况是  $\text{CO}_2$  吸附量随温度升高先增加后减小<sup>[37, 43, 44]</sup>。这是由于低温下气体的传质速率较低、吸附剂的反应活性也低, 无法在较短时间内达到吸附饱和, 出现温度越低吸附量越低这一  $\text{CO}_2$  吸附量受动力学掌控

的现象。而随着温度升高到一定数值, 吸附反应重新回到热力学的掌控范围。对于氨基功能化气凝胶材料而言, 这一转变点一般出现在 25~75 °C 之间, 在转变点温度下, 气凝胶表现出最大的 CO<sub>2</sub> 吸附量。

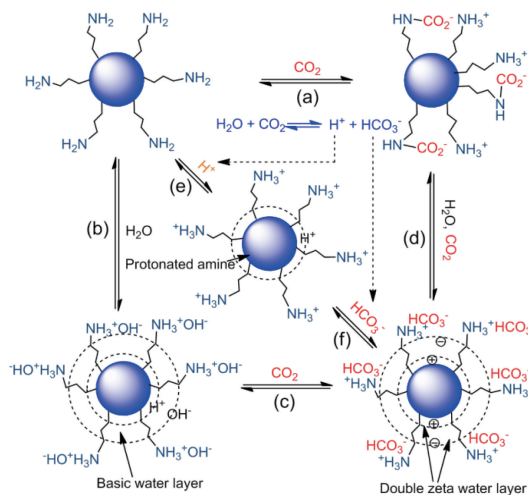


图 2 氨基功能化气凝胶 CO<sub>2</sub> 吸附反应机理<sup>[41, 42]</sup>

Fig. 2 CO<sub>2</sub> sorption mechanisms of amine functionalized aerogels<sup>[41, 42]</sup>

### 3 氨基功能化气凝胶 CO<sub>2</sub> 吸附测试方法

氨基功能化气凝胶的 CO<sub>2</sub> 吸附性能评价一般在固定床吸附装置上进行<sup>[44-48]</sup>。通过记录 CO<sub>2</sub> 气体通过吸附剂固定床的穿透曲线计算 CO<sub>2</sub> 吸附量。氨基功能化气凝胶的 CO<sub>2</sub> 吸附性能还可以在热重仪器上测试, 如图 1 所示, 先用氮气或氩气在高温下将吸附剂脱气, 然后降温至吸附温度, 将氮气或氩气切换为一定浓度的 CO<sub>2</sub> 气体进行吸附性能测试。热重法精度高、误差小、自动化程度高, 可以自动进行多次吸附-脱附循环, 但热重法一般只能测试吸附剂在干燥环境中 CO<sub>2</sub> 吸附性能<sup>[37, 43, 45, 49, 50]</sup>。孔结构分析仪也可以用来测试氨基功能化气凝胶的 CO<sub>2</sub> 吸附量, 将表征孔结构的氮气换为 CO<sub>2</sub>, 在 0 °C 或室温下测得 CO<sub>2</sub> 吸附等温线以评估吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附量<sup>[51-57]</sup>。也可以采用简易的装置, 通过检测 CO<sub>2</sub> 气体在吸附剂样品室的压力变化计算 CO<sub>2</sub> 吸附量<sup>[58]</sup>。

### 4 氨基功能化气凝胶 CO<sub>2</sub> 吸附性能

固体吸附剂的氨基功能化一般通过 3 种方式实现: 通过浸渍法将氨基功能基团负载在固体表面, 得到 I 类吸附剂; 通过表面化学接枝以共价键将氨基基团固定在固体表面, 得到 II 类吸附剂; 通过原位聚合将氨基杂化在吸附剂本体中, 得到 III 类吸附剂<sup>[59]</sup>。

#### 4.1 I 类吸附剂

通过浸渍法和常压干燥将四乙烯五胺(TEPA)负载在

SiO<sub>2</sub> 气凝胶中, 可制备氨基功能化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[43, 50]</sup>。由于浸渍对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔结构的破坏和堵塞, 氨基功能化后亲水和疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的比表面积和孔体积均出现急剧下降, 在 TEPA 负载量达到 50% 以上时孔结构基本消失。但氨基功能化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶仍表现出较高的 CO<sub>2</sub> 吸附量, TEPA 负载量为 80% 时, 氨基功能化亲水和疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶对干燥 100% CO<sub>2</sub> 的吸附量分别为 6.1 和 3.5 mmol/g, 并在 10 个循环内表现出良好的吸附稳定性。亲水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶氨基功能化后 CO<sub>2</sub> 吸附量明显高于疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 这可能是因为 SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面的化学基团对 TEPA 在其表面的分布有明显影响。

弹性倍半硅烷气凝胶由于在溶剂中具有良好的孔结构稳定性, 也被用作载体负载氨基制备用于 CO<sub>2</sub> 吸附的氨基功能化气凝胶<sup>[53]</sup>。负载聚乙烯亚胺(PEI)的弹性倍半硅烷气凝胶对 100% CO<sub>2</sub> 的吸附量可达 3.3 mmol/g。得益于结构稳定性良好的纳米晶网络结构, SiC 气凝胶具有良好的溶剂耐受性, 因而也被用作载体制备氨基功能化气凝胶 CO<sub>2</sub> 吸附剂<sup>[60, 61]</sup>。Kong 等将 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)负载在块状 SiC 气凝胶上制备了在 1% CO<sub>2</sub> 中吸附量达 2.12 mmol/g 的氨基功能化 SiC 气凝胶(amine functionalized monolithic silicon carbide aerogel, AFMSiCA)<sup>[61]</sup>。利用 SiC 气凝胶良好的耐高温性能, 将 SiC 气凝胶载体重复使用可以降低吸附剂成本和废弃的吸附剂处理带来的环境问题。氨基功能化 SiC 气凝胶可以通过煅烧、再次功能化的方式实现 SiC 气凝胶的重复使用, 如图 3 所示<sup>[61]</sup>, 块状 SiC 气凝胶 12 次回收并再次氨基功能化后仍可以保持初始氨基功能化 SiC 气凝胶 74% 的 CO<sub>2</sub> 吸附量, 并且 12 次回收并未对其循环稳定性产生影响, 在 30 个循环内表现出良好的吸附稳定性。

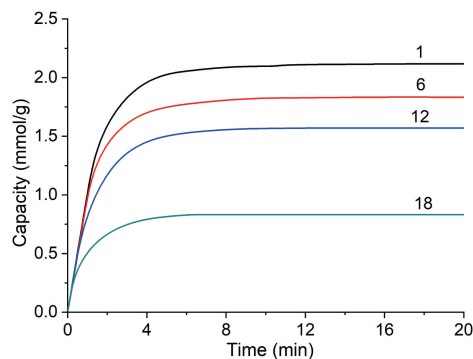


图 3 块状 SiC 气凝胶 1、6、12 和 18 次氨基功能化后 CO<sub>2</sub> 吸附动力学曲线(吸附温度 50 °C; 气体流量 310 mL/min; 吸附剂质量 0.140~0.150 g; CO<sub>2</sub> 浓度 1%)<sup>[61]</sup>

Fig. 3 CO<sub>2</sub> adsorption kinetics of monolithic SiC aerogel with different amine functionalization number of times at 50 °C with 1% CO<sub>2</sub>(gas flow rate of 310 mL/min; weight of adsorbent: 0.140~0.150 g)<sup>[61]</sup>



炭气凝胶也可以用作载体制备氨基功能化气凝胶。Marques 等在 800 °C 氮气气氛中热处理聚合物气凝胶 3 h 得到炭气凝胶, 并通过浸渍法将含氨基基团的胺分子负载在炭气凝胶上, 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇 (AMPD) 功能化炭气凝胶对 100%CO<sub>2</sub> 的吸附量为 1.59 mmol/g<sup>[62]</sup>。

唐游等以氯化 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体 (BMI-MCl) 为纤维素溶剂, 结合冷冻干燥技术制备出纤维素气凝胶, 并利用浸渍法分别将二乙醇胺 (DEA)、二乙烯三胺 (DETA)、多乙烯多胺 (PEPA) 和聚乙烯胺 (PEI) 负载于纤维素气凝胶上制备出氨基功能化纤维素气凝胶<sup>[57]</sup>。DEA 对 CO<sub>2</sub> 吸附量的提升效果最明显, DEA 的加入量为 40% 时, 40.15 °C 和 190 kPa 条件下 CO<sub>2</sub> 吸附量达到 1.99 mmol/g。

#### 4.2 II 类吸附剂

SiO<sub>2</sub> 湿凝胶表面含有大量硅羟基, 这些羟基为 SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面改性提供了条件。通过接枝将氨基负载在 SiO<sub>2</sub> 湿凝胶表面, 可制备氨基改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。Cui 等以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为前驱体, 通过两步溶胶-凝胶法制备出 SiO<sub>2</sub> 湿凝胶, 经 APTES 改性和乙醇超临界干燥后得到氨基改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (AMSA)<sup>[42]</sup>。AMSA 在 10% CO<sub>2</sub> 含量的气体中的 CO<sub>2</sub> 吸附量 (6.97 mmol/g) 明显高于同等条件下纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (2.21 mmol/g), 并且具有较好的循环稳定性。Wörmeyer 等采用类似的方法将 APTES 接枝在 SiO<sub>2</sub> 湿凝胶表面制备了氨基改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 并考查了其对低浓度 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 氨基改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 0.25% CO<sub>2</sub> 中的 CO<sub>2</sub> 吸附量可达 1.6 mmol/g<sup>[63-65]</sup>。为了降低氨基改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的成本, Cui 等以稻壳为原料替代 TEOS 制备了氨基改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 其对 100% CO<sub>2</sub> 吸附量约为 2.3 mmol/g (52.4 cm<sup>3</sup>/g)<sup>[52]</sup>。

纤维素中含有大量羟基基团, 可用于接枝改性<sup>[66]</sup>。Wu 等将 APTES 接枝在纤维素上制备了氨基改性纤维素气凝胶, 其对 100%CO<sub>2</sub> 的吸附量为 1.91 mmol/g (25 °C, 100 kPa)<sup>[54]</sup>。刘双等首先制备出球形纤维素湿凝胶, 然后采用 3-(2-氨基乙氨基) 丙基甲基二甲氧基硅烷 (AE-APMDS) 对球形纤维素湿凝胶进行化学修饰, 质量分数 12% 的 AEAPMDS 改性液 90 °C 改性 10 h 后 N 的质量分数可达 7.233%, 相应的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 1.54 mmol/g (25 °C, 100 kPa)<sup>[55, 58, 67]</sup>。

#### 4.3 III 类吸附剂

Kong 等开发了简单便捷的一步溶胶-凝胶工艺法制备氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (AHSA), 并对其 CO<sub>2</sub> 吸附性能进行了系统研究<sup>[37, 38, 44, 45]</sup>。如图 4 所示, 以 APTES 和 TEOS 为硅源、乙醇和水为溶剂, 不加入任何催化剂, 直接将上述原料混合即可得到氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[44]</sup>。干

燥工艺对氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 CO<sub>2</sub> 吸附性能有明显影响, 如图 5 所示<sup>[37]</sup>, CO<sub>2</sub> 超临界干燥 (supercritical drying, SCD) 得到的氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A-SCD) CO<sub>2</sub> 吸附量远远高于常压干燥 (ambient pressure drying, APD) 得到的样品 (A-APD)。这是由于 CO<sub>2</sub> 超临界干燥对湿凝胶表面基团和孔结构几乎没有破坏, 可最大程度地保持湿凝胶的基团和孔结构, 得到的样品具有更大比表面积和更发达的网络结构, 一方面可以使更多的氨基基团暴露在表面, 另一方面有利于气体在气凝胶网络结构中扩散<sup>[37, 44, 45]</sup>。在 CO<sub>2</sub> 超临界干燥之前一般需要对湿凝胶进行溶剂置换以去除湿凝胶中残留的未反应前驱体和水。由于置换溶剂和 CO<sub>2</sub> 的溶解性差异, 不同置换溶剂得到的氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的孔结构也不同, 在甲醇、乙醇、异丙醇和丙酮 4 种置换溶剂中, 以丙酮为溶剂得到的氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的比表面积最大, 因而暴露在表

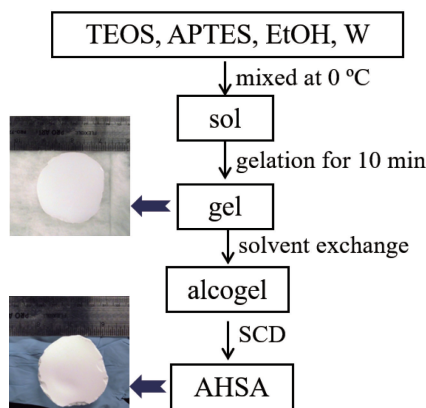


图 4 氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的溶胶-凝胶制备工艺流程<sup>[44]</sup>

Fig. 4 Flowchart of sol-gel process for the synthesis of AHSA<sup>[44]</sup>

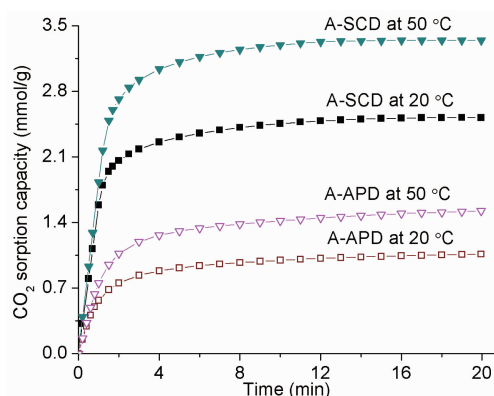


图 5 超临界干燥 (SCD) 和常压干燥 (APD) 得到的氨基杂化 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 20 和 50 °C 潮湿 1% CO<sub>2</sub> 中的吸附量 (吸附剂重量 0.101~0.115 g; 气体流速 300 mL/min)<sup>[37]</sup>

Fig. 5 CO<sub>2</sub> sorption capacities of AHSA with different drying methods (SCD and APD) in humid 1% CO<sub>2</sub> at 20 °C and 50 °C (weights of sorbents: 0.101~0.115 g; flow rate: 300 mL/min)<sup>[37]</sup>

面的氨基基团也最多,具有最高的  $\text{CO}_2$  吸附量,对 1%  $\text{CO}_2$  吸附量高达 5.55 mmol/g<sup>[38]</sup>。氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶同时表现出优异的循环稳定性和高的反应活性,在潮湿的 1%  $\text{CO}_2$  中循环 50 次后其吸附量从 5.55 衰减至 5.50 mmol/g。

在以 APTES 和 TEOS 为前驱体采用溶胶-凝胶法合成氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶的过程中,APTES 和 TEOS 均参与水解聚合反应形成凝胶网络结构,但 TEOS 的反应速率小于 APTES,前期以 APTES 为主形成的含氨基的凝胶骨架会被后期 TEOS 形成的骨架包围,导致部分氨基基团被覆盖,影响氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附性能<sup>[39, 68]</sup>。为了解决这一问题,Kong 等以过渡金属醇盐钛酸四丁酯(TBOT)替代 TEOS,通过自催化一步溶胶-凝胶工艺、乙醇溶剂置换和  $\text{CO}_2$  超临界干燥合成了氨基杂化  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  气凝胶<sup>[39, 68]</sup>。其出发点是:过渡金属醇盐具有高的反应活性,在与 APTES 共同形成凝胶网络结构的过程中水解聚合反应动力学速率更快,不会包围在 APTES 形成的骨架周围,覆盖住氨基基团。氨基杂化  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  气凝胶对干燥 0.04%,1% 和 10%  $\text{CO}_2$  的吸附量分别为 1.64, 4.19 和 6.66 mmol/g,对潮湿 1%  $\text{CO}_2$  的吸附量为 5.04 mmol/g,高于同等条件下氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附量(潮湿 1%  $\text{CO}_2$  中约为 4.5 mmol/g)<sup>[38, 39, 38]</sup>。但是以正丙醇锆(ZNP)替代 TEOS 并未获得预期效果,氨基杂化  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附量低于氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶<sup>[41]</sup>。

Kong 等以间苯二酚(R)、甲醛(F)和 APTES 为反应物,乙醇为溶剂,通过溶剂热辅助溶胶-凝胶工艺制备了氨基杂化  $\text{RF}/\text{SiO}_2$  复合气凝胶(AH-RFSA)<sup>[40, 46]</sup>。氨基杂化  $\text{RF}/\text{SiO}_2$  复合气凝胶的表面氨基含量和  $\text{CO}_2$  吸附量随溶剂热温度的增加而降低,这是由于酚醛(RF)组分形成凝胶网络结构的反应动力学速率较慢,会把反应速率更快的 APTES 形成的网络结构包裹住,使气凝胶表面氨基基团含量减少。但提高溶剂热温度有利于氨基杂化  $\text{RF}/\text{SiO}_2$  复合气凝胶的比表面积,这是由于两方面的原因:一是高温使气凝胶网络结构更加紧密;二是溶剂热温度较高时堵塞孔隙的氨基基团更少。氨基杂化  $\text{RF}/\text{SiO}_2$  复合气凝胶在对 0.045% 和 1%  $\text{CO}_2$  的吸附量分别为 2.57 和 4.43 mmol/g。

Begag 等采用杂化前驱体原位聚合的方法制备了疏水氨基功能化气凝胶(AFA),该气凝胶 2000 次循环后  $\text{CO}_2$  吸附量仅出现轻微衰减,具有优异的循环稳定性,但其对 15%  $\text{CO}_2$  的吸附量为 1.43 mmol/g,吸附量明显低于其它氨基功能化气凝胶材料,而且循环测试是在干燥条件下进行的,其在潮湿环境中的稳定性有待进一步验证<sup>[69]</sup>。Fan 等以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、二甲基二

甲氧基硅烷(DMDMS)和 APTES 为硅源,醋酸和尿素为催化剂,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为表面活性剂,水为溶剂,合成了柔性氨基改性  $\text{SiO}_2$  气凝胶,其对 0.03%  $\text{CO}_2$  的吸附量高达 6.45 mmol/g<sup>[70]</sup>。

壳聚糖中含有氨基基团,可用于  $\text{CO}_2$  吸附,Alhwaige 等考察了氧化石墨烯(GO)掺杂量对壳聚糖/氧化石墨烯复合气凝胶  $\text{CO}_2$  吸附量的影响,GO 掺杂可以明显提高壳聚糖气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附量,一方面是因为 GO 可以增加  $\text{CO}_2$  与壳聚糖气凝胶的相互作用,另一方面因为 GO 表面的有机基团有利于  $\text{CO}_2$  吸附<sup>[51]</sup>。

李红朝等以二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)、APTES 和 GO 为原料,经一锅法溶胶-凝胶工艺和冷冻干燥工艺制备了氨基功能化弹性硅基气凝胶和弹性 GO 掺杂硅基气凝胶,两者在 0 °C 和 3.3 kPa 条件下对  $\text{CO}_2$  吸附量分别约为 0.26 和 0.27 mmol/g<sup>[56]</sup>。

## 5 结 语

氨基改性气凝胶是一种新型高性能  $\text{CO}_2$  吸附剂,具有高  $\text{CO}_2$  吸附量和吸附速率,以及优异的循环稳定性。特别是气凝胶的高比表面积和大孔隙率特性使其对难以分离的低浓度  $\text{CO}_2$  表现出优异的吸附性能,在碳减排、空气净化、石油化工、能源环境、航空航天、国防军工等领域有良好的应用前景。

目前氨基功能化气凝胶材料主要以硅基气凝胶为主,但气凝胶种类繁多,包括炭气凝胶、 $\text{SiC}$  气凝胶、石墨烯气凝胶、纤维素气凝胶、壳聚糖气凝胶等在内的其它各种气凝胶都可以被开发成高性能  $\text{CO}_2$  吸附剂。气凝胶的氨基功能化途径有浸渍、表面接枝和原位聚合 3 种。

浸渍法制备氨基功能化气凝胶优点是工艺简单快捷、对设备要求低、氨基负载量易控制,浸渍法是将含氨基基团的分子通过范德华力或氢键作用力负载在气凝胶颗粒表面或孔隙中,对气凝胶孔结构破坏大。表面接枝是将氨基基团以共价键固定在气凝胶颗粒表面,氨基基团的稳定性更好,对气凝胶孔结构的破坏也较小,但湿凝胶表面可供改性的羟基基团有限,限制了氨基负载量。原位聚合法以含氨基功能基团的前驱体为反应物合成氨基功能化气凝胶,氨基基团稳定,可避免后续氨基负载对气凝胶孔结构的影响,但需要针对不同的前驱体和反应体系开发新的合成方法。

目前气凝胶产品主要是块体和粉体,用于  $\text{CO}_2$  捕集需要将其粉体与填料混合后置于固定床反应器,但无法用于流化床反应器,其大规模工程应用受限,而且气凝胶产品成本相对较高,克服这些问题是研究人员未来工作的重要目标。

## 参考文献 References

- [1] CAI W, WANG G, DEWITTE B, *et al.* Nature[J], 2018, 564(7735): 201–206.
- [2] CHEN X Y, TUNG K K. Nature[J], 2018, 559(7714): 387–391.
- [3] XU Y, RAMANATHAN V, VICTOR D G. Nature[J], 2018, 564(7734): 30–32.
- [4] ZHAO C, CHEN X, ANTHONY E J, *et al.* Progress in Energy and Combustion Science[J], 2013, 39(6): 515–534.
- [5] 彭召静, 赵彦杰, 黄成德, 等. 化工进展[J], 2018, 37(2): 610–620.
- PENG Z J, ZHAO Y J, HUANG C D, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2018, 37(2): 610–620.
- [6] 科学技术部社会发展科技司, 中国21世纪议程管理中心. 碳捕集、利用与封存技术——进展与展望[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- Department of Social Development, the Ministry of Science and Technology of China, The Administrative Centre for China's Agenda 21. Technology Roadmap Study on Carbon Capture, Utilization and Storage in China[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [7] JONES N. Nature[J], 2009, 458(7242): 1094–1097.
- [8] KEITH D W. Science[J], 2009, 325(5948): 1654–1655.
- [9] LACKNER K S. Science[J], 2003, 300(5626): 1677–1678.
- [10] 林海周, 裴爱国, 方梦祥. 化工进展[J], 2018, 37(12): 4874–4886.
- LIN H Z, PEI A G, FANG M X. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2018, 37(12): 4874–4886.
- [11] BELMABKHOUT Y, SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2009, 49(1): 359–365.
- [12] REGE S U, YANG R T, BUZANOWSKI M A. Chemical Engineering Science[J], 2000, 55(21): 4827–4838.
- [13] REGE S U, YANG R T, QIAN K Y, *et al.* Chemical Engineering Science[J], 2001, 56(8): 2745–2759.
- [14] SANTOS J C, MAGALHAES F D, MENDES A. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2008, 47(16): 6197–6203.
- [15] KORDESCH K, HACKER V, GSELLMANN J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2000, 86(1/2): 162–165.
- [16] MATTOX E M, KNOX J C, BARDOT D M. Acta Astronautica[J], 2013, 86: 39–46.
- [17] SATYAPAL S, FILBURN T, TRELA J, *et al.* Energy & Fuels[J], 2001, 15(2): 250–255.
- [18] SHEKHAH O, BELMABKHOUT Y, CHEN Z J, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5: 4228.
- [19] BELMABKHOUT Y, SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Chemical Engineering Science[J], 2010, 65(11): 3695–3698.
- [20] 孔勇, 张嘉月, 沈晓冬. 功能材料[J], 2019, 50(5): 60–69.
- KONG Y, ZHANG J Y, SHEN X D. Journal of Functional Materials[J], 2019, 50(5): 60–69.
- [21] D'ALESSANDRO D M, SMIT B, LONG J R. Angewandte Chemie International Edition[J], 2010, 49(35): 6058–6082.
- [22] LU W, SCULLEY J P, YUAN D, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(30): 7480–7484.
- [23] NUGENT P, BELMABKHOUT Y, BURD S D, *et al.* Nature[J], 2013, 495(7439): 80–84.
- [24] DATTA S J, KHUMNOON C, LEE Z H, *et al.* Science[J], 2015, 350(6258): 302–306.
- [25] FLAIG R W, OSBORN POPP T M, FRACAROLI A M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(35): 12125–12128.
- [26] DUTCHER B, FAN M, RUSSELL A G. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(4): 2137–2148.
- [27] GUO Y, ZHAO C, CHEN X, *et al.* Applied Energy[J], 2015, 137: 26–36.
- [28] GUO Y, ZHAO C, LI C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2015, 260: 596–604.
- [29] ZHAO C, GUO Y, LI W, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2017, 312: 50–58.
- [30] 孔勇, 沈晓冬, 崔升. 中国材料进展[J], 2016, 35(8): 1–8.
- KONG Y, SHEN X D, CUI S. Materials China[J], 2016, 35(8): 1–8.
- [31] HE L, FAN M, DUTCHER B, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2012, 189: 13–23.
- [32] LIU H, AN G, LI H, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(18): 22991–22996.
- [33] LI X F, FENG J Z, JIANG Y G, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(14): 17064–17072.
- [34] ZHANG H M, FENG J Z, LI L J, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(11): 5967–5977.
- [35] CHEN Y, SHAO G, KONG Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2017, 322(Supplement C): 1–9.
- [36] ZHANG Y, WANG J, ZHANG X. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2018, 515: 1–9.
- [37] KONG Y, JIANG G, FAN M, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(82): 43448–43453.
- [38] KONG Y, JIANG G, FAN M, *et al.* Chemical Communications[J], 2014, 50(81): 12158–12161.
- [39] KONG Y, JIANG G D, WU Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2016, 306: 362–368.
- [40] KONG Y, SHEN X D, CUI S, *et al.* Green Chemistry[J], 2015, 17: 3436–3445.
- [41] KONG Y, SHEN X D, CUI S. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2016, 236: 269–276.
- [42] CUI S, CHENG W, SHEN X D, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2011, 4(6): 2070–2074.
- [43] LINNEEN N, PFEFFER R, LIN Y. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2013, 176: 123–131.
- [44] KONG Y, SHEN X D, FAN M H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2016, 283: 1059–1068.
- [45] KONG Y, SHEN X D, CUI S, *et al.* International Journal of Global Warming[J], 2017, 12(2): 228–241.
- [46] KONG Y, SHEN X D, CUI S, *et al.* Applied Energy[J], 2015, 147:

- 308–317.
- [47] GOEPPERT A, CZAUN M, MAY R B, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(50): 20164–20167.
- [48] ZHAO C, GUO Y, LI C, *et al.* Applied Energy[J], 2014, 124: 241–247.
- [49] QI G, WANG Y, ESTEVEZ L, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2011, 4(2): 444–452.
- [50] LINNEEN N N, PFEFFER R, LIN Y. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2013, 52(41): 14671–14679.
- [51] ALHWAIGE A A, AGAG T, ISHIDA H, *et al.* RSC Advances, 2013, 3(36): 16011–16020.
- [52] CUI S, YU S, LIN B, *et al.* Journal of Porous Materials[J], 2017, 24(2): 455–461.
- [53] WANG Z, DAI Z, WU J, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(32): 4494–4497.
- [54] WU Y, ZHANG Y, CHEN N, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2018, 194: 252–259.
- [55] 刘双, 张洋, 张天蒙, 等. 复合材料学报[J], 2018, 35(11): 3180–3188.
- LIU S, ZHANG Y, ZHANG T M, *et al.* Acta Materialiae Compositae Sinica[J], 2018, 35(11): 3180–3188.
- [56] 李红朝, 李延斌, 杜栓丽, 等. 精细化工中间体[J], 2017, 47(5): 55–60.
- LI H C, LI Y B, DU Q L, *et al.* Fine Chemical Intermediates[J], 2017, 47(5): 55–60.
- [57] 唐游, 唐盛伟, 张涛. 天然气化工(C1 化学与化工)[J], 2019, 44(244): 43–50.
- TANG Y, TANG S W, ZHANG T. Natural Gas Chemical Industry[J], 2019, 44(244): 43–50.
- [58] 张天蒙, 张洋, 刘双, 等. 西南林业大学学报(自然科学版)[J], 2018, 38(3): 181–187.
- ZHANG T M, ZHANG Y, LIU S, *et al.* Journal of Southwest Forestry University[J], 2018, 38(3): 181–187.
- [59] LI W, CHOI S, DRESE J H, *et al.* Chemsuschem[J], 2010, 3(8): 899–903.
- [60] KONG Y, SHEN X D, CUI S, *et al.* Ceramics International[J], 2014, 40(6): 8265–8271.
- [61] KONG Y, SHEN X D, CUI S, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(109): 64193–64199.
- [62] MARQUES L M, CARROTT P J M, CARROTT M M L R. Adsorption Science & Technology[J], 2013, 31(2/3): 223–232.
- [63] WÖRMEYER K, ALNAIEF M, SMIRNOVA I. Adsorption[J], 2012, 18(3/4): 163–171.
- [64] W RMEYER K, SMIRNOVA I. Chemical Engineering Journal[J], 2013, 225: 350–357.
- [65] WOERMAYER K, SMIRNOVA I. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2014, 184: 61–69.
- [66] 覃发梅, 邱学青, 孙川, 等. 化工进展[J], 2019, 38(7): 3390–3401.
- QIN F M, QIU X Q, SUN C, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2019, 38(7): 3390–3401.
- [67] WANG X, ZHANG Y, JIANG H, *et al.* Materials Letters[J], 2016, 183: 179–182.
- [68] KONG Y, ZHANG J, SHEN X D. Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 2017, 84: 422–431.
- [69] BEGAG R, KRUTKA H, DONG W, *et al.* Greenhouse Gases: Science and Technology[J], 2013, 3(1): 30–39.
- [70] FAN H, WU Z, XU Q, *et al.* Journal of Porous Materials[J], 2016, 23(1): 131–137.
- (编辑 张雨明)

(上接第 351 页)

循环。沸石基锂空电池成功克服了常规固态电解质的缺点, 在环境空气中显示出高容量和高倍率性能, 并具有长循环寿命, 该电池的柔性和稳定性赋予其实际适用性, 也可扩展到其他储能系统。

麻省理工学院和得克萨斯州农工大学等单位的联合研究团队开发了一款原型固态电池, 他们将钠-钾合金制成半固态金属电极, 类似于牙齿的补漏材料, 在具有牢固特性的同时, 这种新型材料还能够流动和成型, 并且它能在与固态电解质接触时避免形成微小的裂纹和枝晶。该电池借助新型自修复材料, 克服了该领域的一些关键难点, 为其赋予了稳定的高容量存储前景<sup>[5]</sup>。

## 参考文献 References

- [1] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring Inorganic-Polymer Composites for the Mass Production of Solid-State Batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, DOI: 10. 1038/s41578-021-00320-0.
- [2] JUNG S K, GWON H, YOON G, *et al.* Pliable Lithium Superionic Conductor for All-Solid-State Batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6: 2006–2015.
- [3] LIU W Y, YI C J, LI L P, *et al.* Designing Polymer-in-Salt Electrolyte and Fully Infiltrated 3D Electrode for Integrated Solid-State Lithium Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(23): 12931–12940.
- [4] CHI X W, LI M L, DI J C, *et al.* A Highly Stable and Flexible Zeolite Electrolyte Solid-State Li-Air Battery[J]. *Nature*, 2021, 592: 551–557.
- [5] PARK R J Y, ESCHLER C M, FINCHER C D, *et al.* Semi-Solid Alkali Metal Electrodes Enabling High Critical Current Densities in Solid Electrolyte Batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(3): 1–9.

(编译 西北有色金属研究院信息所 朱宏康 刘凡)