

综述

碳捕集固体胺吸附剂载体性能优化策略及分析

李亮荣¹, 艾盛^{1,2}, 杨小喆¹, 张亮东¹, 杨青青¹, 温钱钱¹, 饶泽昌^{1*}

(1. 南昌大学抚州医学院, 江西 抚州 344000; 2. 中国药科大学 中药学院, 江苏 南京 210000)

摘要: 碳捕集是“双碳”下推动化石能源低碳应用的有效途径, 固体胺吸附剂是实现碳捕集、利用与封存的重要手段。其中, 载体改性和胺种类优化是固体胺吸附剂的研究热点。该文综述和评论了国内外固体胺吸附剂优化的作用机制、技术难点和碳捕集效果等, 重点阐述并比较了硅基、多孔碳和有机框架载体优化策略在改善 CO₂ 选择性、吸附容量和稳定性等方面的作用, 展望了固体胺吸附剂未来在高效稳定捕集 CO₂、生物质吸附和碳利用与封存等方面的应用前景。

关键词: 碳减排; CO₂ 捕集; 固体胺吸附剂; 多孔载体; 废弃生物质

中图分类号: O641.3; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1414-10

Performance optimization strategy and analysis of carbon capture solid amine adsorbent carriers

LI Liangrong¹, AI Sheng^{1,2}, YANG Xiaozhe¹, ZHANG Liangdong¹,
YANG Qingqing¹, WEN Qianqian¹, RAO Zechang^{1*}

(1. Fuzhou Medical College of Nanchang University, Fuzhou 344000, Jiangxi, China; 2. School of Traditional Chinese Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210000, Jiangsu, China)

Abstract: Carbon capture is an effective way to promote the low-carbon application of fossil energy under "double carbon" goal. Solid amine adsorbent is an important medium for achievement of carbon capture, utilization and storage, with carrier modification and amine type optimization the hot research strategies. Herein, the mechanism, technical difficulties and carbon capture effects of the optimization strategies of solid amine adsorbents at home and abroad were reviewed and commented. The effects of silicon-based, porous carbon and organic framework carrier optimization strategies on improving CO₂ selectivity, adsorption capacity and stability were mainly described. Finally, the future research directions and application prospects of solid amine adsorbents in efficient and stable capture, biomass adsorption and carbon utilization and storage were discussed.

Key words: carbon reduction; CO₂ capture; solid amine adsorbents; porous carriers; waste biomass

随着工业的高度发展, 全球传统化石能源供应日趋紧张, 绿色清洁能源的低碳发展也越来越紧迫, 碳捕集、利用与封存 (CCUS) 是推动传统化石能源清洁高效利用、实现各行业领域深度降碳排放的最佳互联方案之一, 也是助力中国“双碳”目标和全球能源生产消费革命、构建低碳高效能源体系的重要抓手^[1-3], 目前已引起各国的高度重视。中国是能源消费大国, 能源结构正是以高碳排放的煤炭为主,

而石油天然气对外依存度高, 低碳绿色清洁能源大规模并网应用仍存在技术瓶颈, 故较难完全舍弃自身的煤炭资源优势。为保障国家能源安全、经济增长以及在“碳中和”时代下扮演重要角色, 进一步提升全球竞争力, 需在低碳、零碳和固碳技术上有所突破, 为此国家提出了一系列碳排放的相关政策^[4-6]。“双碳”政策并非是无 CO₂ 排放, 而是平衡碳排放与碳去除, 以实现零碳排放, 可通过减少碳排放、尽

收稿日期: 2023-08-23; 定用日期: 2023-09-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230703

基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ220109); 抚州市科技指导项目 (20220906); 南昌大学抚州医学院重点科技项目 (FYKJ-202203)

作者简介: 李亮荣 (1986—), 男, 副教授, E-mail: ncurong@163.com。联系人: 饶泽昌 (1975—), 男, 副教授, E-mail: rzc2005010@163.com。

可能增加碳去除来实现。通过提高能源效率和绿色能源占比等方法,可降低碳排放,但要宏观上达到整体

深度脱碳目标,必须重视高碳排放的煤基能源产业中的碳去除技术研发^[7-9]。

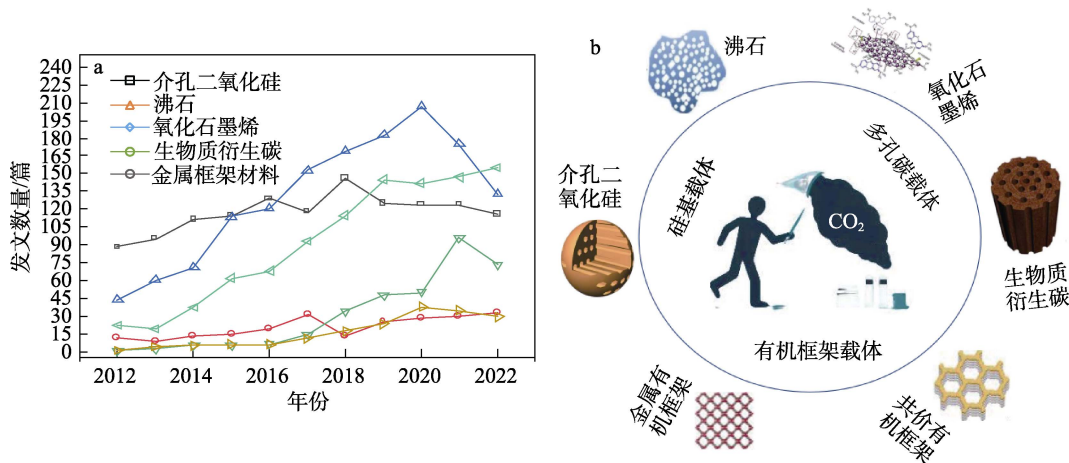


图 1 近年国内外固体胺吸附剂发文趋势 (a); 固体胺吸附剂碳捕集优化策略 (b)

Fig. 1 Trend of solid amine adsorbents at home and abroad in recent years (a); Carbon capture optimization strategy of solid amine adsorbents (b)

CCUS是指将CO₂从工业排放源中捕集分离后,运输到特定地点加以利用、封存以实现碳去除的技术^[10],在众多碳减排技术中,CCUS是当前唯一可大幅降低火电与工业碳排放的技术,理论上甚至可实现煤炭能源零碳排放,是全球“碳中和”道路上的重要选项之一,已成为各国在绿色能源技术领域中竞争的关键^[11-12]。仅在2021年,全球就建立了约100个CCUS项目,若这些项目成功完成,到2030年全球碳捕集能力则可翻两番,每年可处理1.6亿t CO₂^[13]。而中国CCUS技术研发与应用还处于初级阶段,《中国碳捕集利用与封存年度报告(2023)》显示,近年国内已开展了9个纯碳捕集示范项目、12个地质利用与封存项目,其中包含10个全流程示范项目,正在逐步建成符合中国国情的CCUS产业体系^[14-15]。碳捕集作为整个CCUS技术流程的基础和核心部分,其成本占70%~80%,且在多变环境中面临较难突破CO₂高效吸附及分离的技术瓶颈,因此,开发低成本高效碳捕集吸附材料已成为CCUS研究的热点之一^[16-17]。

碳捕集可分为燃烧前、富氧燃烧、燃烧后捕集和空气直捕,中国现阶段用于燃烧后捕集的碳去除技术主要是液体醇胺化学吸收法,其工艺流程较为成熟,但该方法存在腐蚀严重、再生难及成本高等问题^[18-19]。大量研究发现,聚乙烯亚胺(PEI)、四乙烯五胺(TEPA)等有机胺可通过物理浸渍、化学嫁接和原位聚合等方法,对硅基、多孔碳和有机框架载体胺功能化,制备用于碳捕集的固体胺吸附剂^[20-22]。固体胺吸附剂在干燥条件下可将吸附的CO₂转化成

氨基甲酸铵盐($2-\text{NH}_2 + \text{CO}_2 = -\text{NH}_3^+ + -\text{NHCOO}^-$)、在潮湿条件下则转化成碳酸氢铵($-\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = -\text{NH}_3^+ + \text{HCO}_3^-$),这种化学吸附极大地提高了胺吸附剂在烟气条件下的CO₂选择性、吸附容量以及耐水性等^[23-24],但该技术也存在载体孔道易堵塞、稳定性较差和成本较高等问题,可通过载体改性和胺种类筛选来制备新型固体胺吸附剂,以优化其性能^[25-26],近年来,国内外Web of Science引文索引相关固体胺吸附剂发文研究趋势如图1a所示。本文从碳捕集吸附材料性能优化角度出发,以固体胺吸附剂在改善CO₂选择性、吸附容量和稳定性方向为切入点,分析比较常用于胺功能化的硅基、多孔碳和有机框架材料等载体改性的作用机理、技术难点以及碳捕集效果等(图1b),并提出未来“双碳”下碳捕集固体胺吸附剂性能优化策略可深入研究的方向^[27-29]。

1 硅基载体优化

以介孔二氧化硅(MPS)和沸石(ZOL)为代表的硅基材料种类丰富、合成方法多样、结构多孔且规整、比表面积较大,因此被广泛用作固体胺吸附剂载体^[30-31]。MPS介孔结构能容纳较多的胺活性位点,虽然分子孔径一般,但其表面丰富的羟基有利于胺功能化用于吸附CO₂,而ZOL胺功能化效果则相对更有限,分子孔径更小,孔道更易堵塞^[32-34],且ZOL强亲水性容易导致水蒸气和CO₂发生竞争吸附,大大降低其在潮湿烟气CO₂捕集领域的应用^[35]。总之,这些硅基载体存在孔结构单一且孔径小,胺

功能化制备后的固体胺吸附剂孔道极易堵塞等问题, 从而使其 CO₂ 吸附容量提升受到限制, 但可通过改性硅基载体微孔结构、构建载体额外通道、载体离子交换和选用新型层状含硅矿物载体胺功能化等策略进行优化。

1.1 MPS

MPS 比表面积大, 其介孔结构内有大量羟基可协同胺捕集 CO₂, 为负载有机胺进行胺功能化提供了良好的结构基础, 其中 MCM-41、SBA-15 等常被用作胺功能化的硅基载体^[36-37]。但这些传统的 MPS 载体孔道较小且结构单一(孔径为 2~50 nm), 在胺功能化过程中孔道极易堵塞, 破坏了胺的活性位点, 且会增加孔道中 CO₂ 的扩散阻力, CO₂ 吸附容量难以提高, 为此, CHEN 等^[38-39]利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和非离子表面活性剂聚乙二醇共同作为模板剂, 以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源, 在溶胶-凝胶过程中的界面引导作用下, 将模板剂和前驱物自组装成有机-无机有序复合结构, 然后脱除结构中的表面活性剂, 获得孔径和模板剂尺寸相仿、孔道分布有序 MPS 载体 (PS-80-187)。研究发现, 该载体具有中大孔径以及 3D 互连孔结构, 较经典单一模板法制备的 MCM-41 孔体积和孔径分别提高了 0.51 cm³/g 和 19.7 nm, 达到 1.38 cm³/g 和 23.3 nm; 利用该载体浸渍占载体质量 50%、相对分子质量(简称分子量)为 800 的支化聚乙烯亚胺 (BPEI-800) 胺功能化的 50BPEI-800/PS-80-187, 在常压、75 °C 条件下, 其 CO₂ 吸附容量较 MCM-41 载体采用同样方法制得的固体胺吸附剂 50BPEI-800/MCM-41 提高了 2.46 mmol/g, 高达 7.29 mmol/g, 说明该法可调控 MPS 载体孔径和孔种类、优化载体胺功能化, 可显著提高固体胺吸附剂的碳捕集性能。

但上述制备方法需慎重选择可匹配的模板剂, 且该法会增加 MPS 合成过程中的复杂性和不确定性, 为此, FAN 等^[40]尝试将溶胶-凝胶法和环境干燥技术结合, 采用十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC)、尿素和醋酸制备凝胶, 然后在适当温度下将形成的湿凝胶浸入胺前体 [3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES)] 与甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 的溶液中, 胺前体通过共价键、范德华力等接枝到凝胶表面, 通过干燥一步法合成了孔隙率超过 90%, 且具有微孔、中孔和大孔分级多孔结构的胺改性二氧化硅凝胶载体 (AMSA)。该法可通过调整 APTES 与 MTMS 物质的量比来控制氨基含量, APTES 占比越高, 载体的氨含量越多, CO₂ 吸附容量也越大, 碳捕集能力也越强; 但 APTES 摩尔分数超过 50% 后, 胺功能化则需更高的温度和 pH, AMSA 载体的

密度会随之增加, 从而降低了该载体的孔隙率, 导致 CO₂ 吸附容量降低。当 $n(\text{APTES}) : n(\text{MTMS}) = 1 : 4$ 时, 在常压、25 °C 下, 其 CO₂ 吸附容量最高可达 6.45 mmol/g, 且 50 次吸附-解吸循环使用后该吸附剂的稳定性仍然良好。研究表明, 通过优化二氧化硅载体孔结构, 合成具有分级多孔和 3D 互连结构的载体, 导致更多的胺活性位点与 CO₂ 接触, 有效减少胺功能化过程中出现孔堵塞现象, 降低 CO₂ 的扩散阻力, 是改善固体胺吸附剂碳捕集性能效果较好的优化策略之一。

1.2 ZOL

ZOL 是一种硅铝酸盐结晶、硅铝物质的量比(简称硅铝比)较低的沸石, 如 13X 系列、4A 系列等, 较 MPS 具有更高的 CO₂ 吸附容量, 但因孔径比 MPS 更小 (<2 nm), 所以在胺功能化过程中 ZOL 孔道也更易堵塞, 胺负载量有限, CO₂ 吸附容量提升难度比 MPS 大^[41-43]。为此, WANG 等^[44]在以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为模板剂、TEOS 为硅源制得的凝胶中加入粉状异丙醇铝, 陈化 12 h, 最终在 500 °C 空气气流中煅烧 6 h 去除模板剂, 得到 ZSM-5 沸石载体, 然后用质量分数为 70.0% 的 TEPA 浸渍于该载体中, 合成了固体胺吸附剂 ZT7。该沸石载体的孔径为 5.590 nm, 达到了介孔结构水平, 胺功能化能容纳更多的胺分子, CO₂ 吸附性能得到了明显的改善, 也更有利于 CO₂ 扩散, 在常压、100 °C 下, ZT7 对 CO₂ 的吸附容量最高达到 1.80 mmol/g。

为了进一步优化上述 ZSM-5 沸石载体, CHENG 等^[45]用酸进行 H⁺ 交换制得 HZSM-5, 将 HZSM-5 用质量分数为 55% 的胺前体羟乙基乙二胺 (AEEA) 浸渍, 制得了 HZSM-5/AEEA 固体胺吸附剂, 优化后的胺吸附剂比表面积高达 417.633 m²/g, 在常压、20 °C 的条件下, CO₂ 吸附容量达到 4.44 mmol/g, 较 ZT7 对 CO₂ 的吸附容量提高了 2.64 mmol/g。分析认为, HZSM-5 可提供大量的自由 H⁺, 使附着在氨基甲酸盐 N 原子上的金属原子 Al 拉伸了 C—N 键, 可促进氨基甲酸盐的分解, 从而降低了 CO₂ 吸附/解吸活化能(分别降低至 12.59 和 54.27 kJ/mol) 和能耗成本, 吸附/解吸速率大大提高, 该法是大规模工业捕集 CO₂ 高效且成本低、极具潜力的胺固体吸附剂载体的优化策略之一。

此外, 在实际燃烧后 CO₂ 捕集的大部分原料气中都含水蒸气, 而沸石强亲水性易导致水蒸气和 CO₂ 发生竞争吸附, 降低了 CO₂ 的捕集量, 使沸石材料在实际应用中受到了极大的限制^[46]。为此, KWON 等^[47]将苄胺接枝于 β 沸石, 得到改性沸石 NH₂CH₂Ph_{2.5}-f-beta, 其结构中的苯基能增强沸石载体的疏水性, 阻碍水蒸气的竞争吸附, 潮湿烟气碳

捕集的实验数据显示, 改性后沸石的水蒸气吸附量从质量分数为 16.5% 降低至 4.67%; 同时, 改性后沸石分子中存在碱性苜胺结构, 提高了 CO_2 的吸附亲和力和吸附容量, 在 10.5 kPa、20 °C 下, 其 CO_2 吸附容量最高可达 1.28 mmol/g, 较原沸石提升了 48.3%。该研究在提高沸石载体疏水性的同时, 还保证了较高的 CO_2 吸附容量, 若将 ZOL 进行疏水改性并应用在潮湿烟气中高效捕集 CO_2 , 将大大拓宽沸石固体胺吸附剂在复杂工业环境中的应用范围。

1.3 矿物载体

有许多研究探索使用资源丰富、价格低廉且整体结构良好的层状含硅矿物质作载体^[48], 用于胺功能化合成固体胺吸附剂捕集 CO_2 。LI 等^[49]开发了一种简单有效的层间功能化法, 首先将新疆尉犁原生蛭石 (VMT) 热处理膨胀, 使其层间体积快速增加, 得到膨胀蛭石 (EV), 然后 EV 经酸活化及选择性蚀

刻后得到酸活化膨胀蛭石衍生二氧化硅, 成功合成了具有分级多孔层次结构蛭石衍生二氧化硅载体 (AEV), 再浸渍质量分数为 50.0% 的胺前体 PEI, 得到 AEV/PEI 固体胺吸附剂 (见图 2)。分析认为, 经热处理、酸活化及选择性蚀刻后, 载体产生更多层次的多孔结构和路易斯酸位点, 能最大限度地负载更多的胺用于吸附 CO_2 , AEV 的比表面积和孔体积分别为 378.29 m^2/g 和 0.39 m^3/g , 较 EV (49.23 m^2/g 和 0.11 m^3/g) 大, 胺功能化后的 AEV/PEI 在常压、75 °C 下 CO_2 吸附容量高达 2.21 mmol/g, 远高于相同负载量未经酸活化和选择性蚀刻的 EV/PEI (其 CO_2 吸附容量仅为 0.85 mmol/g)。该研究还发现, 层间产生的空间约束效应能有效避免吸附材料再生阶段的胺失活, 增强了吸附剂反复使用的稳定性, 为同时提高胺固体吸附剂吸附 CO_2 的容量和稳定性提供了借鉴, 这种优化策略为胺固体吸附剂在碳捕集领域中大规模应用提供了更大的可能。

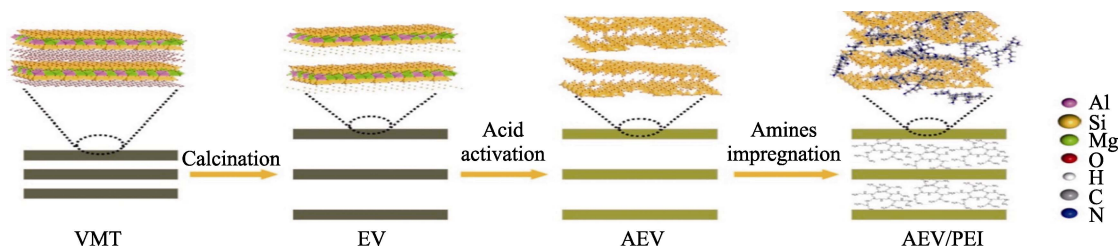


图 2 PEI 浸渍 AEV 的合成过程和结构变化过程示意图^[49]

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis process and structural change of PEI impregnation AEV^[49]

2 多孔碳载体优化

多孔碳材料的理化性质可控、制造成本低且热稳定性高, 常被用作负载载体、废气吸附剂和反应催化剂等^[50-51]。相比于硅基载体, 多孔碳材料作固体胺吸附剂载体的孔隙率更高, 与 CO_2 接触得更加充分, 氨基负载量和 CO_2 吸附容量也会更高; 同时多孔碳载体化学性质稳定且疏水性好, 其吸附 CO_2 过程中的水热稳定性更高, 耐用稳定性也更好, 但也存在载体的孔道易堵塞、吸附容量有限等问题^[52-53]。目前, 研究较为热门的多孔碳载体主要有性能优异的氧化石墨烯 (GO) 和廉价环保的生物质衍生碳 (BCMs)。

2.1 GO

GO 是一种常见的具有较大比表面积的多孔碳材料, 拥有大量的含氧官能团, 胺功能化可负载更多的胺物种, 但 GO 的石墨簇在水中极易聚集, 堵塞孔道, 减少了 CO_2 的吸附活性位点, 并降低了孔隙率, 胺功能化效果一般^[54-55]。为此, LIU 等^[56]用低频超声物理活化法辅助 GO 胺功能化, 制得了

TEPA 质量分数为 62.5% 的 TEPA-GO 固体胺吸附剂。在超声作用下 GO 能均匀地分散在水中, 有效地阻止团聚石墨片的形成, 使石墨烯层可以完全剥离成石墨和氧化石墨簇, 增加了 GO 的比表面积和表面活性, 为后续胺功能化提供了良好的结构基础。在常压、60 °C 下, TEPA-GO 的 CO_2 吸附容量从 0.3 mmol/g 提高到 1.20 mmol/g, 10 次吸附/脱附循环后的 CO_2 吸附容量仅下降了 1%, 捕碳稳定性极好。

如何进一步开发高比表面积、大孔径和大孔容的 GO 材料, 也是多孔碳载体优化领域的研究热点。SHEN 等^[57]将三聚氰胺粉末和大豆油一起研磨, 高温 N_2 气氛下热缩聚形成层状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /碳复合材料, 升高温度直至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 完全分解, 最后形成了三维多孔类石墨烯碳纳米片 (3D-PGCNs) (图 3)。该材料含有大量的连接点、开放结构和超大孔体积 (3.48 cm^3/g), 相比于传统的二维石墨烯材料, 其在提高力学完整性和促进传质方面具有明显的优势, 浸渍质量分数为 40.0% PEI 制备的 3D-PEI-PGCNs 比表面积和总孔体积分别达 190.5 cm^2/g 和 3.48 cm^3/g , 平均孔径为 70~90 nm, 在常压、75 °C

下，其 CO₂ 吸附容量可达 2.44 mmol/g。3D-PGCNs 载体材料成本低、结构丰富且环境友好，具有较优

良的吸附性能，是构建高性能胺固体吸附剂载体的可行方案。

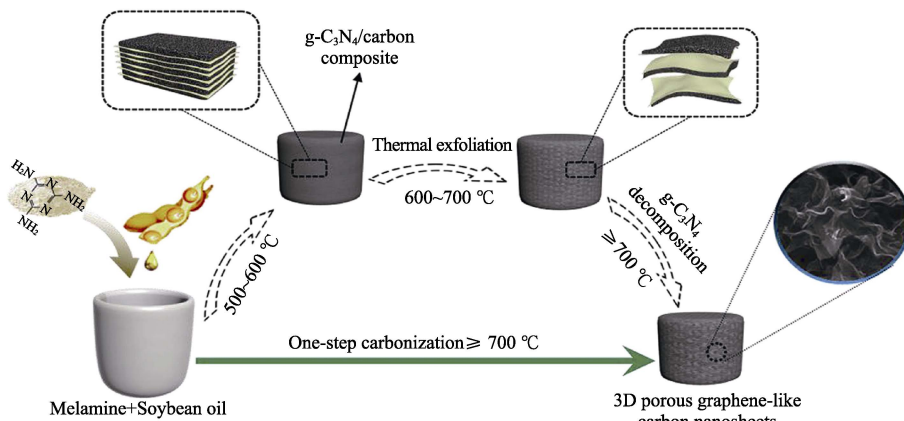


图 3 三维多孔类石墨烯的合成过程示意图^[57]

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis process of 3D porous graphene-like^[57]

2.2 BCMs

生物质是利用光合作用提供能量而形成的一类有机体，其来源广泛、产量巨大且碳闭环可再生，主要包括废弃油脂、农林有机废料等^[58-59]，这些废料若未妥善处理，不仅浪费资源，还会给社会环境带来巨大的危害，不符合国家“双碳”总体战略，如何“变废为宝”成为当今学术和工业领域亟需解决的棘手问题，其中 BCMs 作胺功能化载体用于捕集 CO₂，是节能减排的有效策略之一^[60-62]。BCM 是这些废料通过热解、汽液化等方法提取出来的碳材料，其氧官能团含量多、灰分含量少、结构多孔且廉价环保，其中以农作物秸秆、食物垃圾等生物质废弃物为原料合成低碳环保的生物质衍生碳固体胺吸附剂，已成为该领域的研究热点，但此类吸附剂的孔结构大小不一且不可控，提高 CO₂ 吸附量的难度也进一步增大^[63-64]。

HAN 等^[65]以甘蔗渣为原料，加入原料质量 2 倍的 KOH，升温到 600 °C，对甘蔗渣进行化学活化等处理，制备出具有许多孔径为 1 nm 规整排列微孔的甘蔗渣基活性炭 (AC)，再用经济环保的质量分数为 15.0% 的尿素进行胺功能化，合成了固体胺吸附剂 UC-15-2-600，其 SEM 结果 (图 4a) 显示，这种通过尿素-KOH 法制得的 UC-15-2-600 的表面变得粗糙，形成了许多排列整齐的孔且孔道结构发达，此固体胺吸附剂具有高达 1113 cm²/g 的比表面积和 0.574 cm³/g 的孔体积，在常压、25 °C 下，其 CO₂ 吸附容量最高可达 4.80 mmol/g，且在 5 次吸/脱附循环后捕集碳的性能几乎没有下降，吸附稳定性较好。HALEEM 等^[66]尝试在 500 °C 下热解家禽粪便 1 h 制备 BCMs，其 SEM 结果 (图 4b) 显示，具有发达的孔道结构和明确的孔隙，再利用经静电纺丝法的高效纤维生产工艺制备生物炭基聚乙烯醇纳米

纤维 (PVA)，后将质量分数为 85.0% 二乙醇胺 (DEA) 接枝于 PVA，制成具有互联互通结构的固体胺吸附剂 DEA/PVA，SEM 结果 (图 4c) 显示，固体胺吸附剂 DEA/PVA 具有相互交联的孔结构，这种结构的 DEA/PVA 对 CO₂ 扩散阻力非常小，在常压、20 °C 下，CO₂ 吸附容量较未胺功能化的 PVA (8.875 mmol/g) 提高到 9.63 mmol/g。这些胺固体吸附剂的用料低碳环保、能固碳减排，且可进一步促进废弃生物质的高价值利用和工业大规模 CO₂ 捕集技术的发展，有望成为未来低碳捕集 CO₂ 吸附剂发展的重要方向之一。

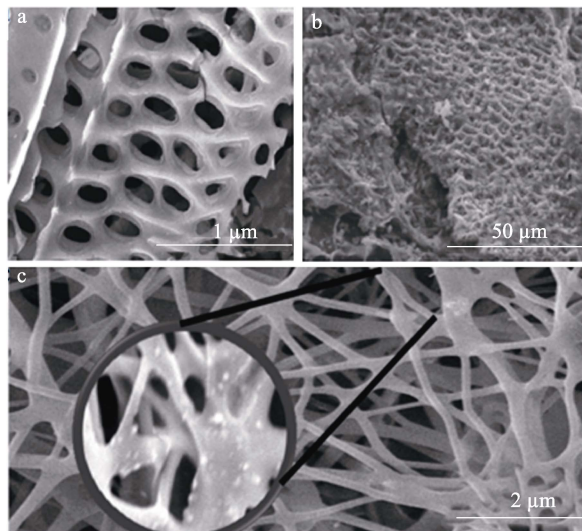


图 4 UC-15-2-600 (a)^[65]、BCM (b)^[66]和 DEA/PVA (c) 的 SEM 图^[66]

Fig. 4 SEM images of UC-15-2-600 (a)^[65], BCM (b)^[66], and DEA/PVA (c)^[66]

3 有机框架载体胺功能化

燃烧后 CO₂ 捕集固体胺吸附载体除了常用的硅

基和多孔碳材料外, 近年基于具有更大比表面积、可控孔径和更高吸附容量的有机框架材料碳捕集技术的开发与利用也越来越引起人们的重视^[67-68]。其中, 金属有机框架材料 (MOFs) 因具有多孔结构、多活性中心和通用化合成等优点, 逐渐成为固体胺吸附剂较为理想的载体材料, 而共价有机框架材料 (COFs) 较 MOFs 具有更优异的稳定性和耐水性, 也是目前极具发展潜力的碳捕集固体胺吸附剂载体材料之一^[60-70]。虽然有机框架载体具有其他材料无法比拟的 CO₂ 吸附特性和多次循环使用稳定性等优点, 但大多数有机配体成本昂贵, 这限制了有机框架载体在碳捕集中的大规模应用^[71]。

3.1 MOFs

MOFs 是由金属离子或团簇与有机配体通过配位键自组装, 形成具有周期性网络结构的多孔新型无机-有机复合材料, 因其比表面积大、拓扑结构永久及孔结构和化学性质可控等独特优势, 被广泛应用于碳捕集研究领域^[72-74]。MUTYALA 等^[75]以对苯二甲酸为配体、铬金属为中心离子, 通过水热法合成了笼状结构的金属有机骨架载体材料 MIL-101 (Cr), 该材料的比表面积和孔体积分别高达 3324 cm²/g 和 1.75 cm³/g, 能容纳更多的活性胺基团, 胺功能化更充分, 且能明显缓解 CO₂ 在金属框架中的扩散阻力;

将其浸渍 PEI, 制得了固体胺吸附剂 70 PEI/MIL-101 (Cr) (PEI 负载量为 70%), 其在常压、75 °C 下的 CO₂ 吸附容量最高达到 3.81 mmol/g, 较未浸渍胺功能化的 MIL-101 (Cr) (0.80 mmol/g) 提高了 3.8 倍。表明这种笼状结构的 MOFs 能为胺功能化提供良好的载体结构, 是混合气中吸附 CO₂ 碳捕集应用中最具前途的 MOFs 之一, 但如何低成本制备 MOFs 胺功能化载体是目前的研究重点。

富马酸制备简便、水稳定性好、比表面积大、成本低廉, 以其为有机配体合成 MOFs 载体, 是降低固体胺吸附剂制备成本的有效策略。LIU 等^[76]以 Al³⁺ 为金属源, 富马酸为有机配体, 制备了 Al-富马酸金属有机骨架 (AlFu), 用 TEPA 浸渍, 构建 60TEPA@AlFu (TEPA 质量分数为 60%) 吸附剂, 其在常压、75 °C 下的 CO₂ 最大吸附容量达到 4.10 mmol/g, 且 10 次吸附-解吸循环后, 其碳捕集性能仅下降 2.81%, 具有优异的吸附稳定性 (图 5)。该固体胺吸附剂表现出较好的 CO₂ 吸附性能和稳定性, 也为降低 MOFs 胺功能化固体吸附剂的碳捕集成本提供了一种可行的途径, 未来可尝试用更多样的低价有机配体和金属离子进行组合配位, 以期开发出综合性能优异, 且可大规模应用于工业捕集 CO₂ 的 MOFs 基固体胺吸附剂。

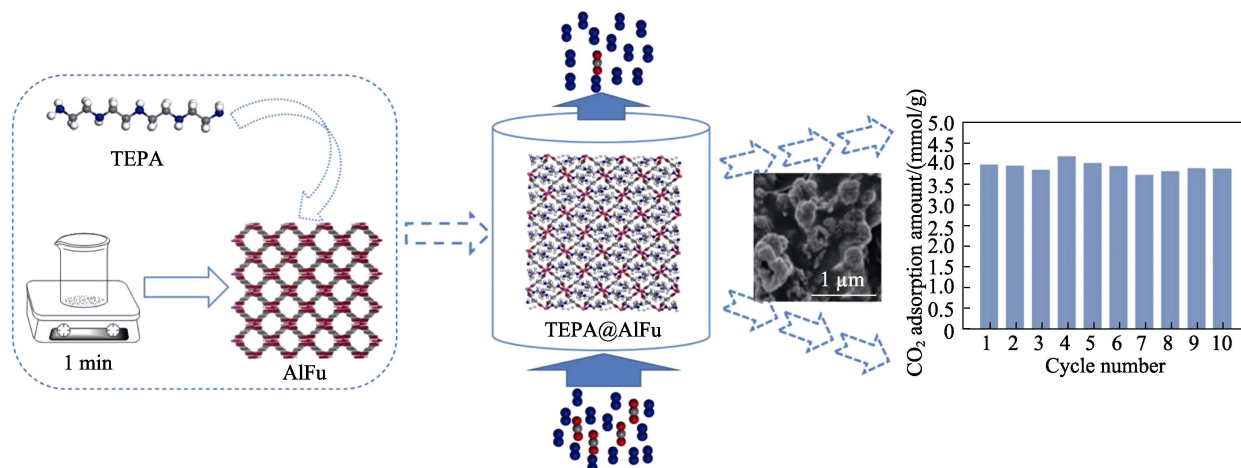


图 5 TEPA@AlFu 的制备过程示意图和吸附性能^[76]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process and adsorption properties of TEPA@AlFu^[76]

3.2 COFs

COFs 是基于一些轻质元素 (H、B、C、N 和 O 等) 组成的有机构建单元, 经不同缩合反应通过共价键互连而形成的一类晶体多孔材料, 较配位键键连的 MOFs, COFs 具有更优异的热稳定性和耐水性^[77-78]。配位键和共价键均具有较大的强度和方向性, 因此, COFs 与 MOFs 在结构设计和功能应用方面具有高度相似性。但 COFs 的合成难以像 MOFs 那样精准可控, MOFs 物化稳定性和回收性不如

COFs, 因而, 突出 2 种有机骨架材料的各自优点、弱化各自缺点以协同碳捕集的研究也越来越多。WANG 等^[79]以氨基对苯二甲酸 (NH₂-BDC) 和 ZrCl₄ 为原料, 得到 MOFs 结晶 NH₂-UiO-66, 而后加入对二溴苯二甲醛 (DPA) 和三对氨苯基吡啶 (TAPP), 在 NH₂-UiO-66 核表面原位生长出 Br-COFs 壳层, 制备了具有核-壳结构的 NH₂-UiO-66@Br-COFs 固体胺吸附剂, 通过控制原料比可有效调节壳层 Br-COFs 的涂覆量 (其制备过程如图 6 所示)。MOFs

和 COFs 核-壳界面协同效应使复合材料在界面层产生了丰富的超微孔，超微孔体积最大可达 0.157 cm³/g，

在常压、0 °C 下其 CO₂ 吸附容量高达 3.45 mmol/g，优于 NH₂-UiO-66 (3.11 mmol/g) 和 Br-COFs (1.04 mmol/g)。

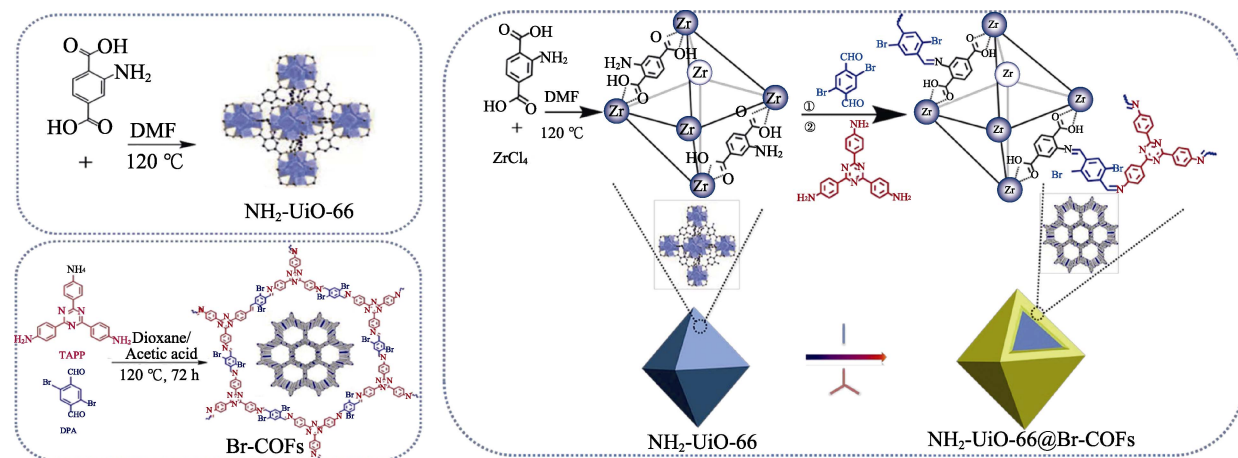


图 6 共价连接核壳复合材料 NH₂-UiO-66@Br-COFs 的制备示意图^[79]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation of covalently bonded core-shell composite NH₂-UiO-66@Br-COFs^[79]

尽管 COFs 固体胺吸附剂的研究起点较高，吸取了 MOFs 丰富的研究经验，避免了大量试错，在实验中表现出优异的 CO₂ 吸附性能，但其合成的精准性较差，合成方式适用范围也较窄，要开发出能大规模应用于碳捕集的固体胺吸附剂 COFs 载体还有较长的路要走，而这项研究使 MOFs 和 COFs 有机框架材料的优缺点得以互补，为有机框架材料在固体胺吸附剂捕集 CO₂ 领域的研究提供了新思路。

这些有机框架材料改性和硅基、多孔碳载体材料的改性一样，都具有较好的碳捕集效果，也是固

体胺吸附剂载体改性研究的热点，但这些固体胺吸附剂在碳捕集中也存在一定的局限性。其中，硅基载体的研究较早，制备技术较完善，但仍存在吸附容量较低和水竞争吸附的问题；多孔碳载体来源广泛，性质稳定，尤其是廉价环保的生物质衍生碳，有望大规模应用于新型固体胺吸附剂的工业生产，实现农业与工业的良性互动，但制备过程耗能较高；近几年新兴的有机框架材料发展迅猛，在碳捕集领域具有应用前景，但成本高和适用性有限的问题亟待解决，具体优缺点等信息如表 1 所示。

表 1 常见固体胺吸附剂的性能

Table 1 Properties of common solid amine adsorbents

载体种类	优点	缺点	固体胺吸附剂	最佳负载量 (质量分数) / %	最大吸附容量 / (mmol/g)	参考文献
MPS	比表面积和孔体积较大、醇羟基丰富	模板剂匹配较复杂且较难除去	50BPEI-800/PS-80-187	50.0	7.29	[38-39]
			AMSA	—	6.45	[40]
ZOL	对 CO ₂ 吸附能力较强	孔径较小、水蒸气竞争吸附	ZT7	70.0	1.80	[44]
			HZSM-5/AEEA	55.0	4.44	[45]
			NH ₂ CH ₂ Ph _{2,5} -f-beta	—	1.28	[47]
矿物载体	资源丰富、成本低且整体结构良好	处理工艺复杂、稳定性一般	AEV/PEI	50.0	2.21	[49]
GO	比表面较大、大量的活性基团	吸附容量较低，能耗较高	TEPA-GO	62.5	1.20	[56]
			3D-PEI-PGCNs	40.0	2.44	[57]
BCMs	工艺成熟、廉价环保	能耗较高	UC-15-2-600	15.0	4.80	[65]
			DEA/PVA	85.0	9.63	[66]
MOFs	比表面积较大、孔径精准可控、拓扑结构永久	成本较高	PEI-70/MIL-101(Cr)	70.0	3.81	[75]
			60TEPA/AlFu	60.0	4.10	[76]
COFs	化学稳定性较高、耐水性较好	精准性较差，合成方式适用范围较窄	NH ₂ -UiO-66@Br-COFs	—	3.45	[79]

4 结束语与展望

“双碳”除了转变能源获取方式,减少对石油、煤炭、天然气等化石能源的依赖,以及植树造林、提高固碳能力等常规手段外,还有一项被称为“碳中和的最后一公里解决方案”的技术——CCUS^[80],而碳捕集技术作为CCUS的核心部分,不仅是整个脱碳工艺流程的基础和关键步骤,决定着该技术路线的减排效率和应用范围,且占据较高的成本比例,对其深入研究和大力发展的意义不言而喻。碳捕集常用的醇胺吸碳技术存在成本高、再生难和腐蚀严重的缺点,而新型固体胺吸附剂的出现较好地弥补了上述不足,但固体胺吸附剂在碳捕集中也有一定的局限性,如吸附容量有待提高、载体稳定性较差、胺物种体系不够完善和部分机理尚不明晰,未来碳捕集固体胺吸附剂性能优化策略可围绕以下4个方面深入研究:

(1) 积极开发结构多样且稳定、成本低的新载体材料,探索其在高效固体胺吸附剂合成中的深入应用,如具有优异孔结构的凝胶材料(二氧化硅气凝胶、炭凝胶等)、碳纳米管、MOFs-COFs杂化材料和多孔氢键有机骨架材料等的应用;此外,也应重点关注和大力发展源于生活、工业和农业废弃物等多孔碳材料,不断拓展固体胺吸附剂载体的来源范围,同时还应完善有机胺种类体系,不断深入研究各种不同胺种类固体胺吸附剂的吸附性能,以期寻找到一种黏性适当、分子量适中、氨基含量高的稳定胺种,进一步筛选开发高效低成本的碳吸附剂。

(2) 深入研究在特定工业条件,如高温烟道气、共存水蒸气及SO_x、NO_x等杂质气体对固体胺吸附剂吸附性能的影响,尝试更多耐高温和疏水材料在固体胺中的应用,进而开发出高热稳定、耐杂质和CO₂选择性优异的固体胺吸附剂;除了研究适用于燃煤厂CO₂捕集的固体胺吸附剂外,将来可进一步扩大其应用范围,研究开发与造纸工业、钢铁厂、生物质转化、热能储存系统和燃料电池等领域CO₂捕集所匹配的新型固体胺吸附剂,以发挥生物碳材料更大的工业价值。

(3) 统筹兼顾碳利用与转化技术运用的宽度和深度,除了传统用于碳酸饮料、消防灭火外,还应积极推动CO₂在合成化工原料的发展。例如:2021年9月,天津工业生物所在实验室中首次实现了从CO₂到淀粉分子的全人工合成,从头设计、构建了11步反应的非自然固碳与淀粉的合成途径^[81];2023年8月,该所成功构建了人工转化CO₂从头精准合成己糖技术,其碳转化率高于传统植物的

光合作用^[82],这些研究使传统农业种植向工业制造转变成为可能,为从CO₂合成复杂分子开辟了新的技术路线。

为引导碳捕集产业的健康有序发展,在CCUS成为助力化石能源大规模低碳利用、实现双碳关键兜底技术的背景之下,国家应高度重视碳政策的支持指引、碳捕集研发的持续投入和示范项目的实际运行,使行业不断向市场化和商业化方向发展,保证政策和商业模式双管齐下、共同推进,具体建议如下^[83-84]:

(1) 政府加强对碳捕集产业的财税和金融支持。例如:划拨财政资金、成立专项基金对碳捕集研究提供资金资助;发行绿色债券、提供贷款担保、进行股权投资等支持碳捕集项目运行;设置相关标准,对符合条件的CCUS参与企业进行税收抵免。

(2) 建立CCUS与碳市场的联动关系。初期可征收碳税并对碳捕集参与企业进行补贴;中期在碳市场交易达到一定活跃度并且碳价提升至相对较高的水平之后,在碳配额和碳信用的交易市场中纳入CCUS因素,允许其核证减排量进行交易;成熟后引进市商和金融机构的参与,逐步形成碳价的市场机制。

(3) 鼓励私人部门和社会资本对碳捕集研究和项目运行进行投资或参与项目运营,鼓励符合市场机制的商业模式的自由运作,推动CCUS产业向集群化方向发展,形成完整产业链,降低项目综合运营成本。

参考文献:

- [1] YANG F, DIAN J. Macro-economic impact of policies for controlling fossil energy consumption in China[J]. *Energies*, 2022, 15(3): 1051.
- [2] ZHAO R L (赵然磊), MA W T (马文涛), XU X (徐晓), *et al.* Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide capture[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 1-9.
- [3] HEPBURN C, QI Y, STERN N, *et al.* Towards carbon neutrality and China's 14th Five-Year Plan: Clean energy transition, sustainable urban development, and investment priorities[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2021, 8: 100130.
- [4] WANG H J (王焕君), JIN G (靳归), LI Y (李野), *et al.* Carbon dioxide capture performance of porous liquids based on ZIF-8 with different particle sizes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 572-583.
- [5] JIA Z J, LIN B Q. How to achieve the first step of the carbon-neutrality 2060 target in China: The coal substitution perspective[J]. *Energy*, 2021, 233: 121179.
- [6] REN L, ZHOU S, PENG T D, *et al.* A review of CO₂ emissions reduction technologies and low-carbon development in the iron and steel industry focusing on China[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143: 110846.
- [7] WEN H (温嵩), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.* Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [8] LIU Z, DENG Z, HE G, *et al.* Challenges and opportunities for carbon neutrality in China[J]. *Earth & Environment*, 2022, 3: 141-

- 155.
- [9] BATAILLE C, ÅHMAN M, NEUHOFF K, *et al.* A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the Paris Agreement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 960-973.
- [10] LU S J (陆诗建), GENG C X (耿春香), LI S X (李世霞), *et al.* Research progress of CO₂ capture two-phase absorption system in coal-fired power plant flue gas[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工-C1 化学与化工)*, 2018, 43(1): 115-120.
- [11] LI Q, CHEN Z A, ZHANG J T, *et al.* Positioning and revision of CCUS technology development in China[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 46: 282-293.
- [12] HONG W Y. A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2022, 3: 100044.
- [13] ZHANG Y, YUAN Z W, MARGNI M, *et al.* Intensive carbon dioxide emission of coal chemical industry in China[J]. *Applied Energy*, 2019, 236: 540-550.
- [14] UNVEREN E E, MONKUL B O, SAROGLAN S, *et al.* Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review[J]. *Petroleum*, 2016, 3(1): 37-50.
- [15] WANG F, CAO J K, ZHANG Y M, *et al.* Safety risk assessment of the large-scale carbon capture, utilization, and storage demonstration project in Dongying, China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 414: 137699.
- [16] ZHANG L Y, SUN N N, WANG M Q, *et al.* The integration of hydrogenation and carbon capture utilisation and storage technology: A potential low-carbon approach to chemical synthesis in China[J]. *Int J Energy Res*, 2021, 45(14): 19789-19818.
- [17] XU Y H (徐永辉), XIAO B H (肖宝华), FENG Y Y (冯艳艳), *et al.* Research progress of carbon dioxide capture materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1513-1521.
- [18] YAUMI A L, BAKAR M Z A, HAMEED B H, *et al.* Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture[J]. *Energy*, 2017, 124: 461-480.
- [19] KONG F H, RIM G H, SONG M Y, *et al.* Research needs targeting direct air capture of carbon dioxide: Material & process performance characteristics under realistic environmental conditions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(1): 1-19.
- [20] MIAO Y H, WANG Y Z, GE B Y, *et al.* Mixed diethanolamine and polyethylenimine with enhanced CO₂ capture capacity from air[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(16): 2207253.
- [21] 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 CO₂ sorbent with long cycle stability[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 8(9): 3853-3864.
- [22] ZHANG W, LI B, DUAN W Y, *et al.* Confined *in situ* polymerization in a nanoscale porphyrinic metal-organic framework for fluorescence imaging-guided synergistic phototherapy[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 670-677.
- [23] FENG D D, GUO D W, ZHANG Y, *et al.* Adsorption-enrichment characterization of CO₂ and dynamic retention of free NH₃ in functionalized biochar with H₂O/NH₃·H₂O activation for promotion of new ammonia-based carbon capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128193.
- [24] BASARAN K, TOPCUBAS B U, DAVRAN-CANDAN T, *et al.* Theoretical investigation of CO₂ adsorption mechanism over amine-functionalized mesoporous silica[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 47: 101492.
- [25] ZHAO P Y, ZHANG G J, YAN H Y, *et al.* The latest development on amine functionalized solid adsorbents for post-combustion CO₂ capture: Analysis review[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 35(7): 17-43.
- [26] ZHOU C G, YU S N, MA K, *et al.* Amine-functionalized mesoporous monolithic adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 413: 127675.
- [27] TAN K W, RUHAIMI A H, HITAM C N C, *et al.* A brief on tetraethylenepentamine (TEPA) functionalized-adsorbents in CO₂ capture application[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2259(1): 012002.
- [28] FAISAL M, PAMUNGKAS A Z, KRISNANDI Y K, *et al.* Study of amine functionalized mesoporous carbon as CO₂ storage materials[J]. *Processes*, 2021, 9(3): 456.
- [29] CHEN Q J, WANG S Y, KUMAR R R, *et al.* Development of polyethylenimine (PEI)-impregnated mesoporous carbon spheres for low-concentration CO₂ capture[J]. *Catalysis Today*, 2021, 369: 69-76.
- [30] SONG T T, ZHAO H Y, HU Y, *et al.* Facile assembly of mesoporous silica nanoparticles with hierarchical pore structure for CO₂ capture[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2347-2350.
- [31] TEJAVATH V, KASARABADA V, GONUGUNTLA S, *et al.* Technoeconomic investigation of amine-grafted zeolites and their kinetics for CO₂ capture[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(9): 6153-6162.
- [32] FU L K, MA J J, LI S X, *et al.* Mixed-amine modified mesocellular siliceous foam: Improving the dispersity of polyethylenimine for CO₂ adsorption[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2021, 269: 115172.
- [33] SHEN Z F, CAI Q, YIN C H, *et al.* Facile synthesis of silica nanosheets with hierarchical pore structure and their amine-functionalized composite for enhanced CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 217: 115528.
- [34] FENG J W, HU Y F, BAO Q, *et al.* Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on alkali metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites[J]. *Micro & Nano Letters*, 2020, 15(8): 529-534.
- [35] MATUSIAK J, PRZEKORA A, FRANUS W. Zeolites and zeolite imidazolate frameworks on a quest to obtain the ideal biomaterial for biomedical applications: A review[J]. *Materials Today*, 2023, 67: 495-517.
- [36] ANUAR S A, ISAHAK W N R W, MASTAR M S, *et al.* N-Doped porous carbon nanoflakes: Excellent adsorbent for low pressure CO₂ capture[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 268(1): 012093.
- [37] MAREZKA K, CIEMIEGAA A, MALINOWSKI J J, *et al.* Effect of support structure and polyamine type on CO₂ capture in hierarchically structured monolithic sorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123275.
- [38] CHEN C, XU H F, JIANG Q B, *et al.* Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO₂ adsorbents[J]. *Energy*, 2021, 214: 119093.
- [39] CHEN C, BHATTACHARJEE S. Trimodal nanoporous silica as a support for amine-based CO₂ adsorbents: Improvement in adsorption capacity and kinetics[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1515-1519.
- [40] FAN H Y, WU Z J, XU Q Q, *et al.* Flexible, amine-modified silica aerogel with enhanced carbon dioxide capture performance[J]. *J Porous Mater*, 2016, 23(1): 131-137.
- [41] LI X Y, LI R H, PENG K, *et al.* Journal Interlayer functionalization of vermiculite derived silica with hierarchical layered porous structure for stable CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering*, 2022, 435: 134875.
- [42] VU Q T, YAMADA H, YOGO K, *et al.* Exploring the role of imidazoles in amine-impregnated mesoporous silica for CO₂ capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(7): 2638-2644.
- [43] JEDLI H, ALMONEEF M M, MBAREK M, *et al.* Adsorption of CO₂ onto zeolite ZSM-5: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124097.
- [44] WANG Y S, DU T, SONG Y L, *et al.* Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Solid State Sciences*, 2017, 73: 27-35.
- [45] CHENG H G, SONG H P, TOAN S, *et al.* Experimental investigation of CO₂ adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 12688.
- [46] MOLLO-VARILLAS V R, LLIUTA F B C. Selective adsorption of water vapor in the presence of carbon dioxide on hydrophilic zeolites

- at high temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 282: 120008.
- [47] KWON D, KIM J C, LEE H, *et al.* Engineering micropore walls of beta zeolites by post-functionalization for CO₂ adsorption performance screening under humid conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 427: 131416.
- [48] MU Y Q, WANG T, ZHANG M, *et al.* CO₂ high-temperature sorbent (Al, Fe, Ti) CO-doped Li₄SiO₄ from fly ash-derived SiO₂ aerogel: *In-situ* synthesis, enhanced capture ability and long cycle stability[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 239: 107533.
- [49] LI X Y, LI R H, PENG K, *et al.* Interlayer functionalization of vermiculite derived silica with hierarchical layered porous structure for stable CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering*, 2022, 435: 134875.
- [50] SHI J, LIN N, LIU D B, *et al.* Preparation of C/SnO₂ composite with rice husk-based porous carbon carrier loading ultrasmall SnO₂ nanoparticles for anode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 857: 113634.
- [51] WANG X, ZENG W L, GUO Q J, *et al.* The further activation and functionalization of semicoke for CO₂ capture from flue gases[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(62): 35521-35527.
- [52] WANG Y S, DU T, SONG Y L, *et al.* Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Solid State Sciences*, 2017, 73: 27-35.
- [53] CHENG H G, SONG H P, TOAN S. Experimental investigation of CO₂ adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126882.
- [54] HOSSEINI Y, NAJAFI M, KHALILI S, *et al.* Assembly of amine-functionalized graphene oxide for efficient and selective adsorption of CO₂[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 270: 124788.
- [55] WANG Y, CAI M J, CHEN T, *et al.* Oxide of porous graphitized carbon as recoverable functional adsorbent that removes toxic metals from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 983-993.
- [56] LIU Y M, SAJJADI B, CHEN W Y, *et al.* Ultrasound-assisted amine functionalized graphene oxide for enhanced CO₂ adsorption[J]. *Fuel*, 2019, 247: 10-18.
- [57] SHEN Z F, LIU C L, YIN C C, *et al.* Facile large-scale synthesis of macroscopic 3D porous graphene-like carbon nanosheets architecture for efficient CO₂ adsorption[J]. *Carbon*, 2019, 145: 751-756.
- [58] OKOLIE J A, NANDA S, DALAI A K, *et al.* A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109546.
- [59] ZHAN Y Y, HAN Q Q, PAN S F, *et al.* Biomass-derived hierarchically porous carbons abundantly decorated with nitrogen sites for efficient CO₂ catalytic utilization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(19): 7980-7988.
- [60] RAWAT S, MISHRA R K, BHASKAR T, *et al.* Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131961.
- [61] QURESHI U A, HAMEED B H, AHMED M. Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101380.
- [62] WANG Y B, WANG J T, MA C, *et al.* Fabrication of hierarchical carbon nanosheet-based networks for physical and chemical adsorption of CO₂[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534(15): 72-80.
- [63] QIAO Y T, ZHANG S M, QUAN C, *et al.* One-pot synthesis of digestate-derived biochar for carbon dioxide capture[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118525.
- [64] SHERA F, IQBAL S Z, ALBAZZAZ S, *et al.* Development of biomass derived highly porous fast adsorbents for post-combustion CO₂ capture[J]. *Fuel*, 2020, 82: 118506.
- [65] HAN J, ZHANG L, ZHAO B, *et al.* The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption[J]. *Crops & Products*, 2019, 128: 290-297.
- [66] HALEEM N, KHATTAK A, JAMAL Y, *et al.* Development of poly vinyl alcohol (PVA) based biochar nanofibers for carbon dioxide (CO₂) adsorption[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 157: 112019.
- [67] LI Y, KARIMI M, GONG Y N, *et al.* Integration of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: Design, synthesis, and applications[J]. *Matter*, 2021, 4(7): 2230-2265.
- [68] LI X R, YANG X C, XUE H G, *et al.* Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(2): 100027.
- [69] SIEGELMAN R L, KIM E J, LONG J R, *et al.* Porous materials for carbon dioxide separations[J]. *Nature Materials*, 2021, 20: 1060-1072.
- [70] GAIKWAD S, KIM Y, GAIKWAD R, *et al.* Enhanced CO₂ capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105523.
- [71] LU X T (鲁雪婷), PU Y F (蒲彦锋), LI L (李磊), *et al.* Preparation of metal-organic frameworks Cu₃(BTC)₂ with amino-functionalization for CO₂ adsorption[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2019, 47(3): 338-343.
- [72] RASHEED T, RIZWAN K, BILAL M, *et al.* Metal-organic framework-based engineered materials-fundamentals and applications[J]. *Molecules*, 2020, 25(7): 1598.
- [73] TAN X H, WANG S, HAN N, *et al.* Metal organic frameworks derived functional materials for energy and environment related sustainable applications[J]. *Chemosphere*, 2022, 313: 317330.
- [74] AL-ROWAILI F N, ZAHID U, ONAIZI S, *et al.* A review for metal-organic frameworks (MOFs) utilization in capture and conversion of carbon dioxide into valuable products[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 53: 101715.
- [75] MUTYALA S, JONNALAGADDA M, MITTA H, *et al.* CO₂ capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101(Cr)[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 119: 109546.
- [76] LIU Q W, DING Y D, LIAO Q, *et al.* Fast synthesis of Al fumarate metal-organic framework as a novel tetraethylenepentamine support for efficient CO₂ capture[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579: 123645.
- [77] FENG L, WANG K Y, DAY G S, *et al.* Solution phase N-doping of C₆₀ and PCBM using tetrabutylammonium fluoride[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2: 303-307.
- [78] WANG M, LUO H B, LIU S X, *et al.* Water assisted high proton conductance in a highly thermal and superior water-stable open-framework cobalt phosphate[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(48): 19466-19472.
- [79] WANG J J, WANG L Z, WANG Y, *et al.* Covalently connected core-shell NH₂-UiO-66@Br-COFs hybrid materials for CO₂ capture and I₂ vapor adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135555.
- [80] OZDEMIR J, MOSLEH I, ABOLHASSANI M, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs) for the capture, fixation, or reduction of CO₂[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2019, 7: 00077.
- [81] CAI T, SUN H B, QIAO J, *et al.* Cell-free chemoenzymatic starch synthesis from carbon dioxide[J]. *Science*, 2021, 373(6562): 1523-1527.
- [82] YANG J G, SONG W, CAI T, *et al.* De novo artificial synthesis of hexoses from carbon dioxide[J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(20): 2370-2381.
- [83] WANG F (王芳). How can policies, regulations and business models enable the long-term development of CCUS?[N]. *Petroleum Business Daily (石油商报)*, 2023-03-30(15).
- [84] Promote energy conservation and emission reduction adhere to green development[EB/OL]. *China Economic Network (中国经济网)*. [2021-04-15]. http://www.ce.cn/cysc/ny/gdxw/202104/15/t20210415_36474278.shtml.