

掺氮多孔碳在二氧化碳吸附分离中的应用

陈爱兵, 于奕峰, 臧文伟, 齐国禄, 于运红, 李月彤

(河北科技大学 化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

摘要: CO₂ 作为温室气体, 其捕集和存储有着重要的现实意义。多孔碳材料掺杂 N 原子后可以极大地改变材料的表面化学性质, 增强表面碱性, 在 CO₂ 吸附领域具有广泛的应用。基于 N 掺杂最新研究进展, 本文系统地介绍了原位、后处理等掺 N 方法和不同孔道结构对 CO₂ 吸附分离或扩散传质的影响, 总结归纳了材料的物理结构参数、表面化学性质与 CO₂ 吸附分离性能的关系, 指出了各种制备方法存在的问题及解决的方法, 为高性能的 CO₂ 吸附剂的定向设计、制备以及工业化提供了理论参考。

关键词: 多孔碳; 氮掺杂; CO₂ 吸附; 综述

中图分类号: O613 文献标识码: A

Nitrogen-doped Porous Carbon for CO₂ Adsorption

CHEN Ai-Bing, YU Yi-Feng, ZANG Wen-Wei, QI Guo-Lu, YU Yun-Hong, LI Yue-Tong

(College of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: CO₂ is regarded as a greenhouse gas. Its capture and storage has important practical significance. Porous carbon materials doped with N atoms can greatly change the surface chemical properties, strengthen basic surface, which have wide application in the field of CO₂ adsorption. In this paper, based on the latest research progresses of N-doped carbon materials, the direct synthesis, post treatment strategies, *etc.* and pore structure of N-doped porous carbon for adsorption, separation or diffusion of CO₂ were introduced in detail. The relationships between the physical structure parameters, surface chemistry of N-doped carbon materials and CO₂ adsorption separation performance were systematically summarized. It was also pointed out the existing problems and the solutions of various treatment methods. Preparation and industrialization of high performance CO₂ adsorbents provide theoretical support for the directional design.

Key words: porous carbon; N-doping; CO₂ adsorption; review

CO₂ 是造成全球变暖的温室气体之一, 过度排放会导致一系列环境与生态的问题, 因此捕集和存储 CO₂ 具有极其重要的意义^[1]。吸附法由于具有吸附容量大、选择性高、能耗低及易分离等优点而受到广泛关注, 成为环境与能源领域的研究热点之一^[2]。吸附分离性能优异的材料, 通常需要满足一些条件, 如:

吸附容量大、吸脱附速率快、选择性高和再生性能好等。多孔碳材料以其大比表面积和孔容、高机械稳定性、良好的导电性及表面化学惰性, 在吸附、催化、储氢、电化学和燃料电池等领域显示出巨大的应用前景^[2-6]。多孔碳材料也广泛应用于 CO₂ 的吸附分离, 但 CO₂ 在纯碳材料上吸附属于物理吸附,

收稿日期: 2014-04-08; 收到修改稿日期: 2014-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (20906019); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN20131069, ZD20131032)

National Natural Science Foundation of China (20906019); Science and Technology Research Projects in Hebei Universities (QN20131069, ZD20131032)

作者简介: 陈爱兵(1978-), 男, 博士, 副教授. E-mail: chen_ab@163.com

通讯作者: 于奕峰, 教授. E-mail: kdyf@163.com

因此 CO_2 吸附量和选择性都较差。在 25°C , 商业活性碳的 CO_2 吸附量只有 0.89 mmol/g , 介孔 CMK-3 的 CO_2 吸附量也只有 1.7 mmol/g , 远远小于液相吸收体系对 CO_2 气体的吸收^[7]。在多孔碳材料中引入杂原子, 如 B、N、P 或 O 等可以显著地改善其机械、导电或电化学性能。特别是 N 元素可部分取代碳元素, 极大地改变材料的表面性质, 调变其孔道结构, 增强其亲水性, 并影响材料表面的酸碱性, 提供大量化学活性位, 因而常被用于 CO_2 吸附研究。

在掺 N 碳材料中, N 原子种类决定吸附 CO_2 能力的高低^[8]。通常, 掺 N 碳材料中 N 可分成两类: 化学氮和结构氮。化学氮以表面官能团的形式存在, 如胺、亚硝基等; 而结构氮则与碳材料中的碳骨架直接相连, 如吡啶型氮、吡咯型氮、四配位氮、氧化石墨氮^[9], 如图 1 所示。另外, 影响 CO_2 吸附性能的因素还有比表面积和孔道结构。比表面积、微孔孔容越大, 碱性官能团越多越有利于 CO_2 吸附。

1 掺氮方法对 CO_2 吸附性能的影响

1.1 原位法

原位法是指在原料中加入不易分解的含 N 化合物, 经过高温碳化从而制备掺 N 多孔碳^[10-13]。常用的方法可分成硬模板和软模板两种。

硬模板主要采用富含 N 的前驱体, 如三聚氰胺树脂、脲醛树脂、聚丙烯腈、聚苯胺或聚吡咯等。经过高温碳化, 除去硬模板后(通常为介孔硅), 即得到高 N 含量的碳材料。硬模板法得到碳材料具有孔径可调、形貌可控及 N 含量高的优点, 但是制备周期长, 过程繁琐等。赵东元等^[12]以三维连续孔道的 IBN-9 为硬模板, 对苯二胺和糠醇原位聚合, 通过调节碳氮源的比例和细致控制活化条件, 制备了微孔-介孔碳材料, 该材料具有高的比表面积

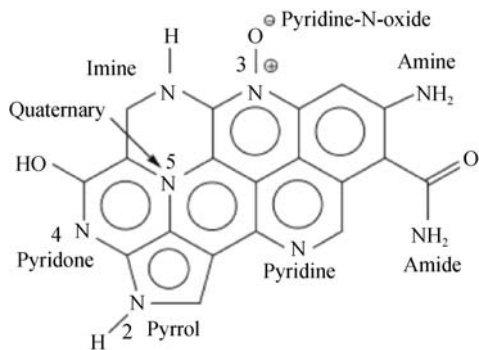


图 1 N 原子在碳材料中的可能存在形式示意图^[9]

Fig. 1 Possible positions of N atom in the carbon materials^[9]
(1-Anmino-N; 2-Pyrrolic; 3-Nitrosyl-N; 4-Pyridone; 5-Quaternary)

($1181 \text{ m}^2/\text{g}$)和高 N 含量($\sim 13\text{wt}\%$)。特别是, 在低压下($2 \times 10^4 \text{ Pa}$), CO_2 吸附量为 1.75 mmol/g , 且 CO_2/N_2 选择性可达 42。

软模板法, 主要是合成的过程中, 引入含 N 碳源, 如尿素、间氨基苯酚、双氰胺等^[14-16], 但引入过量 N 可能扰乱表面活性剂与碳氮源的相互间组装, 影响碳材料孔道结构的有序性, N 含量通常不是很高。赵东元等^[16]在软模板合成过程中, 引入双腈胺原位制备掺 N 的介孔碳(图 2 所示), 碳化后 N 含量高达 $13.1\text{wt}\%$, N 主要以吡咯型和 Ph-NH_2 形式存在($\sim 60.3\text{wt}\%$)。在室温和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 材料展现了良好的 CO_2 吸附和选择性能, 最大吸附量达到 3.2 mmol/g , 明显高于报道的高比表面积活性碳($2000 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$)对 CO_2 的吸附能力($< 2.5 \text{ mmol/g}$)。无模板方法制备 N 掺杂的多孔碳也可用于 CO_2 吸附。Darge 等^[10]直接碳化含 N 碳前驱体脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂, 制备 N 掺杂的碳材料, 在经 K_2CO_3 化学活化后, CO_2 吸附量可达 2.25 mmol/g 。

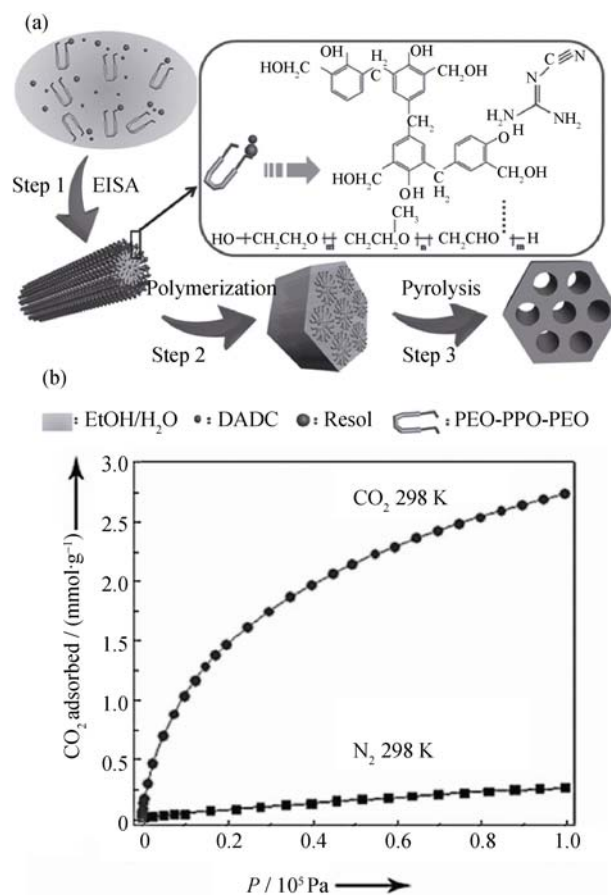


图 2 EISA 法添加双腈胺制备碳材料的合成机理图(a)及 CO_2/N_2 选择性吸附图(b)^[16]

Fig. 2 Formation process of N-doped mesoporous carbon using dicyandiamide as an additive (a); CO_2 and N_2 adsorption isotherms (b)^[16]

近年来, 离子液体作为一种新型的含氮碳源, 也引起了广泛关注。戴胜等^[17]以功能性离子液体为碳源, 改变碳化温度及调节两种交联型阴离子的离子液体的添加比例, 成功制备了具有不同孔道结构和高 CO_2 吸附量的掺 N 碳材料。将 $[\text{BmIm}][\text{C}(\text{CN})_3]$ 和 $[\text{EmIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 按摩尔比为 1:2 进行混合, 并在高温下碳化, 在 $1.013 \times 10^4 \text{ Pa}$ 条件下, 碳化后的材料表现出了很好的选择性吸附能力和再生能力(图 3), 为离子液体制备富含表面功能基团的纳米多孔碳材料开拓了新思路。我们课题组以普通的咪唑类离子液体为碳源, 以规则的纳米硅球或阳极氧化铝为模板, 成功制备了具有介孔结构的掺 N 中空碳球或直径可调的碳纳米纤维^[18-19]。研究发现, 这种掺 N 的碳纳米纤维具有丰富的介孔结构和高达 5.3wt% 掺 N 量, 在室温下, 其 CO_2 吸附量可达 2.0 mmol/g, 且重复性能良好。

1.2 后处理法

后处理是使用含 N 气体(主要是氨气)对碳材料进行高温热处理或通过简单湿法浸渍, 再高温碳化制备的掺 N 碳材料。到目前为止, 热处理方法是制备掺 N 材料最广泛方法之一。多孔碳材料经过高温氮化过程, 孔容明显增加并形成一些表面基团, 如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、吡咯型和石墨型氮。氮的含量和种类与碳化温度密切相关。袁忠勇等^[8]氮化处理有序介孔碳材料, 得到了表面含氮碱性官能团修饰的介孔碳材料。研究发现, 材料的表面化学性能和材料本身的结构特性都会影响 CO_2 的吸附性能。由于合成材料中含有丰富的孔结构, 在引入大量的碱性官能

团后, 将有助于 CO_2 的吸附。采用 NH_3 进行高温热处理多孔碳的方法, N 含量最高可达 10wt%^[9], 但是成本高, 毒性较大, 长时间高温刻蚀碳层, 孔结构会遭到破坏, 从而限制了该方法的广泛应用。

在合成碳材料基础上浸渍含氮前驱体, 再经高温碳化制备高掺 N 的碳材料, 也是一种常用的后处理方法。吴张雄等^[7]在 FDU-15 类型介孔碳中浸渍三聚氰胺, 碳化后即在孔道表面引入了高含氮功能组分。 CO_2 吸附实验显示在整个吸附量范围内, 掺 N 介孔碳材料对 CO_2 的吸附热均高于纯碳材料的吸附热。高吸附热意味着这种材料可在相对较高的温度(75~100℃)下仍具有高 CO_2 吸附量, 这在 CO_2 吸附分离中, 对如何降低过程能耗具有显著意义。

在碳材料嫁接上氨基也可明显提高 CO_2 吸附性能。Plaza 等^[20]研究发现在活性碳表面负载氨基后, 能显著提高 CO_2 的吸附性能。低温下 CO_2 的吸附量很低, 主要由于引入碱性氮官能团堵塞了部分微孔, 降低了活性碳的比表面积和孔容, 减弱了对 CO_2 的物理吸附, 在中温(70~90℃)条件下胺基活性提高, CO_2 的化学吸附占主要优势。

2 孔结构对 CO_2 吸附性能的影响

多孔碳材料根据孔径尺寸可分为三种: 微孔材料($d < 2 \text{ nm}$), 吸附势较高, 利用 CO_2 与吸附剂表面的范德华力对吸附起到主导作用; 介孔材料($2 < d < 50 \text{ nm}$), 是大分子通道, 决定其吸附速率; 大孔材料($d > 50 \text{ nm}$), 用于储存吸附质分子。在不同孔径的碳材料上, 可进行 N 掺杂, 进一步增加与 CO_2 分子之间的化学作用, 来明显提高吸附量。

2.1 微孔碳

2.1.1 掺氮活性炭

活性炭以其巨大的比表面积、发达的孔隙结构及丰富的表面基团, 在较高的压力下, 对 CO_2 有着较高的吸附容量。Song 等^[21]研究采用生物质碳化制备了掺 N 的颗粒状活性炭, 实验证实, 当压力高于 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, CO_2 吸附主要由孔容和孔径分布所控制。当 CO_2 压力降到 10 kPa 时, CO_2 吸附能力与 N 含量密切相关, 与孔容关系不大。Sayari 等^[22]研究发现, 在干燥的吸附条件下, 含氮基团可与 CO_2 以 2:1 结合生成氨基甲酸盐; 而在水蒸气存在下, CO_2 和含氮基团则以 1:1 比例形成碳酸氢盐, 因此, 水蒸气状态下等量含氮基团对 CO_2 的吸附量为干燥条件下的 2 倍。这种掺 N 的活性炭在实际工业应用中可以大大增加 CO_2 分子在吸附剂表面的竞争性吸附,

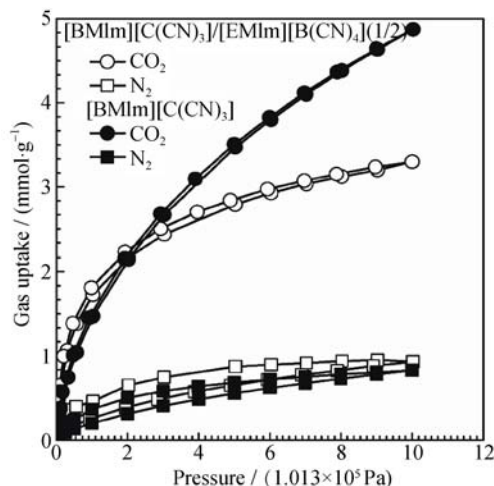


图 3 高压下 $[\text{BmIm}][\text{C}(\text{CN})_3]/[\text{EmIm}][\text{B}(\text{CN})_4]=1:2$ 碳混合样品的 CO_2 、 N_2 吸附-脱附等温曲线^[17]

Fig. 3 CO_2 and N_2 adsorption-desorption isotherms as a function of pressure of the carbons from $[\text{BmIm}][\text{C}(\text{CN})_3]/[\text{EmIm}][\text{B}(\text{CN})_4]=1:2$ ^[17]

增加 CO_2 吸附量。

对掺 N 碳材料进行活化可显著提高材料微孔孔容和比表面积, 例如可采用 KOH 、 ZnCl_2 等化学活化或 CO_2 物理活化。改变制备条件, 如预碳化、活化温度、活化剂的量都可以影响微孔孔容和 N 含量, 进而影响 CO_2 吸附性能。Wang 等^[23]使用对苯二醛和间苯二胺一步法共聚, 采用 KOH 活化成功制备了微孔掺 N 碳材料, 研究发现材料比表面积显著增加, 但 N 降低到~0.8wt%。高温碳化(700~750℃)的材料具有小的微孔孔径(0.7~0.8 nm), 有利于吸附剂和吸附质的接触, 对 CO_2 吸附量可达 4.92 mmol/g, CO_2/N_2 的分离系数高达 47。值得注意的是, KOH 对碳材料进行碳化-活化易导致孔径分布不够均一, 并且活化过程会使 N 元素大量流失, 材料中 N 含量也会降低。

最近, Zhang 等^[24]采用活化法合成了一系列微孔孔径分布的掺 N 碳材料。研究认为在不同温度(0、25 和 75℃)和 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下制备的材料, 只有当其微孔的孔径小于对应温度下的孔径临界值(0.80、0.70 和 0.54 nm)才对吸附 CO_2 分子起到决定性作用。 CO_2 吸附容量主要取决于微孔孔径分布。而总比表面积、总孔容及表面 N 含量对 CO_2 吸附性能的影响小于微孔孔径对其的影响。因此, 对于给定的微孔孔容的吸附剂, 可以预测其 CO_2 吸附量。

2.1.2 分子筛为模板合成的掺氮微孔碳

CO_2 分子的动力学直径为 0.33 nm, 根据蒙特卡罗分布模型, 孔道尺寸在 CO_2 分子大小的两倍左右对吸附最有利。在众多碳材料中, 分子筛为模板合成的碳材料引起了广泛关注, 孔径集中在 0.5~1.0 nm, 对 CO_2 气体存储非常有利。Zhou 等^[25]使用 Y 型沸石为模板, 糠醇在微孔孔道聚合, 得到了聚合物/沸石复合物。采用乙腈蒸汽化学气相沉积法, 经过 500、600 和 800℃ 不同温度碳化后, 去除模板得到含 N 微孔碳 YTC5、YTC6 和 YTC8。实验结果证实, 在 500~600℃ 时, 碳材料 N 元素主要以 $-\text{NH}_2$ /吡咯型和吡啶型氮存在, 认为在低温碳化条件下表面化学对 CO_2 吸附起决定作用, 掺 N 微孔碳的 CO_2 吸附热为 40 kJ/mol, 明显高于掺 N 的介孔碳或氨热处理的活性碳等。

Wang 等^[26]采用不同分子筛为模板合成出一系列的微孔碳, 并用于 CO_2 吸附的研究。通过研究比表面和 N 掺杂等因素对 CO_2 吸附性能的影响, 发现碳吸附与比表面积存在线性关系(图 4 所示)。对于一个给定比表面积的材料, 掺 N 明显比不掺 N 的斜率高接近一倍。掺 N 碳材料的 CO_2 吸附量是不掺 N

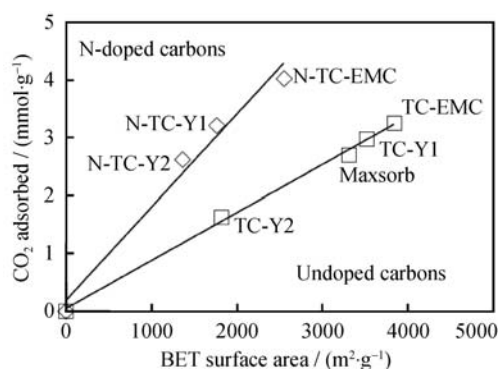


图 4 CO_2 吸附量与氮掺杂和未氮掺杂的碳材料比表面积关系($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 298 K), 氮含量在 6wt%~7wt%^[26]

Fig. 4 Relationships between the CO_2 adsorption capacities (at 298 K and $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) and the BET surface area of nitrogen-doped and undoped carbons. The N-doped carbons contain 6wt%~7wt% N^[26]

材料的 2.2 倍。采用最优合成条件获得的 N 掺杂的微孔碳, 具有高比表面积($2559 \text{ m}^2/\text{g}$), CO_2 吸附量高达 4.0 mmol/g。该研究表明材料的表面化学性质和材料比表面积都会影响 CO_2 吸附性能。

2.1.3 掺氮活性碳纤维材料

活性碳纤维具有稳定的化学性质, 耐腐蚀, 耐温度变化, 具有大量微孔和少量介孔结构。Economy 等^[27]用 NH_3 活化方法制备了表面富含碱性胺基的活性碳纤维。微孔孔径随着活化温度和时间增加而增大。在高温氨处理下, 氨会分解成 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ 、N 和 H, 这些自由基攻击碳表面形成含氮碱性基团, 可使 CO_2 吸附性能显著提高。Shen 等^[28]采用聚丙烯腈预氧化及化学活化, 合成了分级多孔活性碳纤维。材料显示出高比表面积($2231 \text{ m}^2/\text{g}$)、大孔容($1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$)和高氮含量(> 8.1wt%)。这种纤维结构和强碱性位要比具有类似结构的纯碳材料有更快的吸附速率和更大的吸附容量。在相同条件下, 材料对 CO_2 的吸附量要比对 N_2 吸附量高 3.3 倍, 且最初的吸附速率是沸石 13X 的 15 倍。

2.1.4 掺氮石墨型碳材料

石墨烯具有丰富的开放性外表面及优异的机械强度, 但材料微孔量少且吸附势低, 束缚 CO_2 分子能力弱。Hao 等^[29]借助氧化石墨烯的二维薄层特点, 将酚醛胺经过快速高效的原位缩聚反应并控制碳化过程, 得到一系列具有单层石墨烯结构导向的含 N 微孔片层整体式碳材料。小尺度的片层结构有助于 CO_2 扩散传质, 增强了与 CO_2 的亲附力。 CO_2 吸附性能显示, 在 $\sim 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 25℃ 下, 吸附量为 2.1~3.0 mmol/g。吸附性能测试表明, 材料结构单元缩小, 孔隙利用率提高, 可实现低浓度混合气下

CO₂(<4vol%)的动态分离, 具有良好再生循环性能, 可应用于封闭空间内低浓度的 CO₂ 的分离净化。Kim 等^[30]在氧化石墨中用过硫酸铵引发吡咯聚合, 经肼还原后, 制得聚吡咯功能化的石墨烯, 再用 KOH 溶液活化聚吡咯/石墨烯复合物, 得到掺 N 多孔碳, 在 25℃下, 对 CO₂ 吸附量达到 4.3 mmol/g, CO₂/N₂ 吸附的选择性为 15.9。

2.1.5 掺氮金属有机框架为模板合成掺氮碳材料

金属-有机骨架材料(MOFs), 孔道规则且结构可设计, 具有高的比表面积和孔容量, 去除模板简单无污染, 因此可作为模板合成碳材料, 并被广泛应用于 CO₂ 的吸附分离中, 表现出比沸石和部分活性碳更加优异的吸附性能。Bai 等^[31]首次报道直接碳化金属有机骨架材料[C₆(HTTG)(H₂O)₂]_n, 制备了掺 N 的碳纳米管。材料具有高的比表面积和窄的孔径分布等特点。吸附模拟数据证明随着多壁碳管中 N 含量的增加, CO₂/CH₄ 的选择性也逐渐增强。

最近, Zhao 等^[32]合成了 Cu-BTC MOF 和尿素改性的氧化石墨复合材料, 在动态吸附条件下, 显示出很高的 CO₂ 吸附量(4.23 mmol/g)。将掺 N 后的氧化石墨嵌入 MOF 中, 改变了模板 MOF 的表面化学性质和微孔结构, 对 CO₂ 分子吸附起到了协同作用。吸附位主要集中在小的微孔、开放的 Cu 活性位和笼型窗口处。

2.2 掺氮介孔碳

介孔碳材料的孔径集中在 2~50 nm 左右, 有利于 CO₂ 分子的传递扩散, 可广泛应用于 CO₂ 吸附。分子模拟实验证实掺 N 的介孔碳与不掺 N 介孔碳相比, 可显著增加 CO₂ 吸附性能, 除了介孔的影响, 还可归因于 CO₂ 分子与吡啶氮的化学作用^[33]。Yu 等^[34]采用环保的六次甲基四胺水解创造碱性条件, 催化三聚氰胺酚醛树脂合成高效的 CO₂ 吸附剂。研究发现, 提高碳化温度, 碳材料 N 含量明显下降, 但孔容和比表面积不断增加, 同时 CO₂ 吸附量在一定温度范围呈增加趋势(3.0~4.6 mmol/g)。但三聚氰胺树脂高温分解较严重, 氮残率通常<4wt%。

Fu 等^[35]采用软/硬双模板的方法, P123 作为碳源和结构导向剂, 成功制备出介孔碳泡沫(如图 5 所示)。这种碳泡沫具有高的比表面积, 大的孔容, 孔径主要集中在 10~30 nm 左右。将聚乙烯亚胺(PEI)浸渍到碳泡沫的孔道内, 得到掺 N 介孔碳, 用于动态 CO₂ 吸附。结果证实, 在实验开始 10 min 后, 即可达到吸附平衡, 吸附量高达 4.5 mmol/g, 是目前报道胺浸渍介孔碳最高的碳材料。

近年来, 一些新颖的含氮碳源, 如虾壳素、壳聚

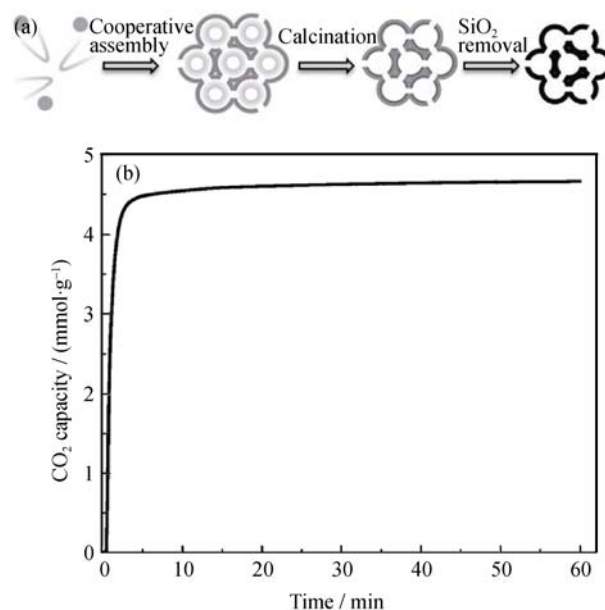


图 5 介孔碳泡沫的合成示意图(a)和 75℃下 PEI 浸渍介孔碳泡沫的 CO₂ 吸附动力学曲线(b)^[35]

Fig. 5 Schematic illustration of the synthesis method of mesoporous carbon foams(a) and CO₂ adsorption kinetics of the PEI-impregnated mesoporous carbon sorbent at 75℃(b)^[35]

糖、明胶、海藻、多巴胺等^[36-39]也广泛用来合成掺 N 的介孔碳材料。相比传统合成步骤繁琐, 能耗高的掺 N 介孔碳制备, 生物质碳化环保可再生, 简便易控。但制备的掺 N 碳材料孔径分布较宽, 限制了其实际应用。与此同时, 介孔金属氧化物, 如介孔 Al₂O₃ 等^[40]为硬模板合成掺 N 介孔碳, 在气体吸附和分离也具有广泛前景。

Yang 等^[41]报道了一种新型制备 N 掺杂介孔碳材料的方法, 无需加入硬模板及高温碳化。在丙烯酸和非离子表面活性剂 Brij72 的存在下, 添加葡萄糖水热处理, 得到表面富含丙烯酸的碳材料, 随后嫁接有机胺, 制备出的掺 N 介孔碳对 CO₂ 的吸附量为~3.2 mmol/g, CO₂/N₂ 的分离系数可达 46。CO₂ 吸附性能可达 171 mg/g。

2.3 掺氮分级多孔碳

以活性炭、分子筛或 MOF 合成的微孔结构的多孔碳, 尽管具有高 CO₂ 吸附量等, 但是制备过程复杂, 孔径分布主要在微孔, 扩散阻力大。因此探索制备具有分级的微孔-介孔-大孔材料用于 CO₂ 吸附显得尤为重要。李强等^[42]使用介孔硅泡沫球作为硬模板, 四氯化碳和乙二胺聚合作为碳氮源, 成功地制备了三维微孔-介孔-大孔碳球, 孔径集中在 4.0 和 43 nm。材料主要以吡啶型氮存在, 增加了材料与 CO₂ 分子作用力。在 25 和 75℃下, 掺 N 的多孔碳材料的 CO₂ 吸附量分别为 2.9 和 0.97 mmol/g。结果

证实, 由于毛细管冷凝作用, 大量微孔和小的介孔对 CO_2 的捕获起到决定性作用, 而三维分级介孔促进了 CO_2 在孔道的扩散, 有利于 CO_2 的捕获。Wilke 等^[43]在三聚氰胺树脂引入 SiO_2 纳米粒子, 得到了具有分级海绵状的掺 N 整体碳材料。多孔碳材料孔隙高达 61%, 比表面积为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, CO_2/N_2 的选择性高达~23。

上述大量碳材料, 特别是模板碳, 均为粉体材料。在实际吸附 CO_2 中易造成床层压力变大, 循环性能差。因此制备整体块状的掺 N 分级多孔碳成为研究重点。Gutierrez 等^[44]用低温共溶熔剂(DESs)作为碳源和结构导向剂, 直接合成了掺 N 量为 8wt%~12wt%的微孔-介孔整体大块碳材料。在室温和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 在 800°C 碳化后得到的样品 CO_2 吸附量为 3.3 mmol/g 。Hao 等^[45]通过在水相中添加赖氨酸作为催化剂和氮源, 快速简便地合成整体介孔掺 N 碳材料。通过考察不同碳化温度, 证实 500°C 下碳化得到的碳材料具有高 N 含量且比表面最大, CO_2 吸附量高达 3.13 mmol/g 。随后该课题组^[46]又通过添加小分子有机胺来引入含氮官能团, 制备的样品具有大孔和介孔相互连接的三维六方的孔道结构、较高的机械强度和高 CO_2 吸附性能(图 6 所示)。在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 0°C 下, CO_2 吸附量达 $3.3\sim 4.6 \text{ mmol/g}$, 25°C 时为 $2.6\sim 3.3 \text{ mmol/g}$ 。室温下 CO_2/N_2 混合气体的选择性达 13~28, 且再生性能良好, 但合成过程较复杂, 且对环境有一定危害。

最近, Zhu 等^[47]采用丙烯腈和丙烯酰胺共聚合

成了一种毫米尺度的放射状碳球, 该材料具有微孔-介孔-大孔结构和高吡啶氮含量, 不仅显示高的 CO_2 吸附性能, 同时满足燃烧后动态 CO_2 捕获的工业需求。这些整体大块的碳材料合成简便, 制备过程经济适用, 吸附效果明显强于液相胺吸附和其他固体粉末吸附, 是以后大规模生产固体吸附剂的研究热点。表 1 总结了一些近年来报道不同掺氮碳材料的 CO_2 吸附量。

3 结束语

综上所述, 本文详细探讨了掺 N 碳材料的合成方法及孔道结构对 CO_2 吸附性能的影响。N 元素的引入不仅改变了碳材料的表面化学性质, 也对碳材料的结构产生了一定的影响, 从而对 CO_2 吸附具有高选择性和高吸附量。直接模板法合成碳材料具有高 N 含量、高比表面积及丰富的孔道结构, 对提高 CO_2 吸附性能都是十分必要的。采用热处理、浸渍或嫁接氮源等后处理方法可以产生大量碱性位, 但是相比直接法, 可能会对多孔碳孔道产生堵塞, 导致比表面积下降。在制备过程中还有可能使用有毒高刺激性的气体或高压操作, 不太适合工业生产。在今后的研究中, 采用来源广泛、具有相对高的氮含量生物质材料(明胶、藻类、木质素等)和高碳氮残率作为 N 前驱体, 可有效克服当前掺 N 碳材料制备方法繁琐的缺点。N 的类型和含量对 CO_2 吸附性能影响较大, 特别是吡啶和吡咯型 N 可以显著

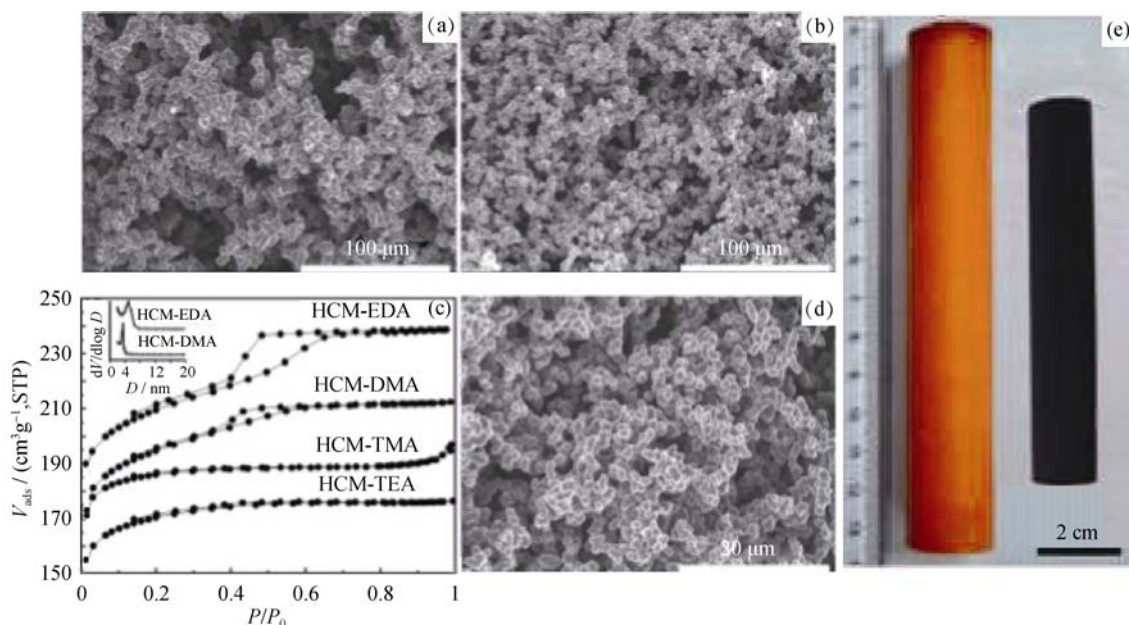


图 6 分级整块碳材料的 SEM 照片、 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图(a~d)和(e)光学照片^[46]

Fig. 6 SEM images of hierarchical porous carbon and N_2 adsorption-desorption and PSD (a~d) and optical images (e)^[46]

表 1 不同掺氮碳材料对 CO₂ 的吸附能力比较
Table 1 Different nitrogen doped carbon materials for CO₂ adsorption capacity

Samples	Nitrogen source	Nitrogen content/wt%	Functionalities	Surface area / (m ² · g ⁻¹)	CO ₂ capacity / (mmol · g ⁻¹)
N-doped microporous carbon ^[48]	Imine-linked polymer	5.58–8.74	Pyridinic, quaternary	263–366	1.95
N-doped mesoporous carbon ^[49]	Melamine resin	–8.00	Pyridinic, pyrrolic, quaternary	–750	1.80
KOH activated porous carbon ^[13]	Polypyrrole	–10.14	Pyridinic, quaternary	1700	3.10
Organic amine grafting carbon ^[50]	Glucose	NA	Amide, tertiary amines, primary amines	<10	4.10
Macro-micro hollow carbon spheres ^[51]	Melamine	14.80	NA	767	2.67
Sustainable biomass ^[38]	Glgae	1.1–4.7	Pyridinic, pyrrolic, quaternary	1300–2400	7.40
Template carbon ^[52]	HNO ₃	6.73	Pyridinic, pyrrolic, quaternary	1979	4.30
N-doped activated carbon monoliths ^[11]	Polyacrylonitrile	1.80	NA	2501	5.14

NA: not available

增加 CO₂ 的选择性吸附, 因此要不断探索高温碳化后能够产生此种类型 N 的前驱体。目前, 掺 N 碳材料多为粉体, 且孔径分布较为单一, 在实际动态变温或变压 CO₂ 吸附中, 粉化严重, 循环性能较差。而整体分级多孔掺 N 碳材料由于具有多级孔道分布, 孔道通透良好, 且机械稳定性好及形貌可控等特点, 同时高度分散的含氮基团修饰的孔道表面与发达的孔道结构协同作用, 使其在 CO₂ 吸附上明显强于单一孔材料, 成为研究 CO₂ 吸附剂的重点和热点之一。

参考文献:

- [1] ROCHELLE G T. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science*, 2009, **325**(5948): 1652–1654.
- [2] CHOMAA J, JEDYNAB K, JARONIECC M, *et al.* Microporosity development in phenolic resin-based mesoporous carbons for enhancing CO₂ adsorption at ambient conditions. *Applied Surface Science*, 2014, **289**(2): 592–600.
- [3] LUO J, PENG F, ZHENG W X, *et al.* Aerobic liquid-phase oxidation of ethyl benzene to acetophenone catalyzed by carbon nanotubes. *ChemCatChem*, 2013, **5**(6): 1578–1586.
- [4] ALAM N, MOKAYA R. Evolution of optimal porosity for improved hydrogen storage in template zeolite-like carbons. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**(11): 1773–1781.
- [5] WANG J X, XUE C F, LV Y Y, *et al.* Kilogram-scale synthesis of ordered mesoporous carbons and their electrochemical performance. *Carbon*, 2011, **49**(13): 4580–4588.
- [6] CHANG H, JOO S H, PAK C. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(30): 3078–3088.
- [7] WU Z X, PAUL A, ZHAO D Y, *et al.* Post-enrichment of nitrogen in soft-templated ordered mesoporous carbon materials for highly efficient phenol removal and CO₂ capture. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(22): 11379–11389.
- [8] LIU L, DENG Q F, YUAN Z Y, *et al.* Ordered mesoporous carbons: citric acid-catalyzed synthesis, nitrogen doping and CO₂ capture. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(40): 16001–16009.
- [9] WANG X Q, LIU C G, DAI S, *et al.* Nitrogen-enriched ordered mesoporous carbons through direct pyrolysis in ammonia with enhanced capacitive performance. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(27): 7920–7926.
- [10] DARGE T C, ARENILLA S A, SNAPE C E. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel*, 2007, **86**(1/2): 22–31.
- [11] NANDI M, OKADA K, UYAMA D H. Unprecedented CO₂ uptake over highly porous N-doped activated carbon monoliths prepared by physical activation. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(83): 10283–10285.
- [12] ZHAO Y F, ZHAO L, HAN Y, *et al.* Novel porous carbon materials with ultrahigh nitrogen contents for selective CO₂ capture. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(37): 19726–19731.
- [13] SEVILLA M, VIGÓN P V, FUERTES A B. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(14): 2781–2787.
- [14] YU J Y, GUO M Y, ZHU G S, *et al.* One-pot synthesis of highly ordered nitrogen-containing mesoporous carbon with resorcinol-urea-formaldehyde resin for CO₂ capture. *Carbon*, 2014, **69**(4): 502–514.
- [15] FENG C M, LI H X, WAN Y. Fabrication of N-doped highly ordered mesoporous polymers and carbons. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009, **9**(2): 1558–1563.
- [16] WEI J, ZHOU D D, ZHAO D Y, *et al.* A Controllable synthesis of rich nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for CO₂ capture and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**(18): 2322–2328.
- [17] FULVIO P F, LEE J S, DAI S, *et al.* Boron and nitrogen-rich carbons from ionic liquid precursors with tailorable surface properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(30): 13486–13491.
- [18] CHEN A B, YU Y F, LV H J, *et al.* Thin-walled, mesoporous and nitrogen-doped hollow carbon spheres using ionic liquids as precursors. *J. Mater. Chem.*, 2013, **14**(4): 1045–1047.
- [19] CHEN A B, LIU C, YU Y F, *et al.* A co-confined carbonization approach to aligned nitrogen-doped mesoporous carbon nanofibers and its application as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 2014,

- 276(13):** 192–199.
- [20] PLAZA M G, PEVIDA C, ARENILLAS A, *et al.* CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*, 2007, **86(14)**: 2204–2212.
- [21] SONG J, SHEN W Z, WANG J G, *et al.* Superior carbon-based CO₂ adsorbents prepared from poplar anthers. *Carbon*, 2014, **69(4)**: 255–263.
- [22] SAYARI A, BELMABKHOUT Y. Stabilization of amine-containing CO₂ adsorbents: dramatic effect of water vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(18)**: 6312–6314.
- [23] WANG J C, LIU Q. An efficient one-step condensation and activation strategy to synthesize porous carbons with optimal micropore sizes for highly selective CO₂ adsorption. *Nanoscale*, 2014, **6(8)**: 4148–4156.
- [24] ZHANG Z. S, ZHOU J, QIAO S Z, *et al.* Critical role of small micropores in high CO₂ uptake. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15(7)**: 2523–2529.
- [25] ZHOU J, LI W, ZHUO S P, *et al.* Carbon dioxide adsorption performance of N-doped zeolite Y template carbons. *RSC Adv.*, 2012, **2(1)**: 161–167.
- [26] WANG L, YANG R T. Significantly increased CO₂ adsorption performance of nanostructured templated carbon by tuning surface area and nitrogen doping. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116(1)**: 1099–1106.
- [27] MANGUN C L, BENAK K R, ECONOMY J, *et al.* Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*, 2001, **39(12)**: 1809–1820.
- [28] SHEN W Z, ZHANG S C, FAN W B, *et al.* Hierarchical porous polyacrylonitrile-based activated carbon fibers for CO₂ capture. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(36)**: 14036–14040.
- [29] HAO G P, JIN Z Y, LU A H. Porous carbon nanosheets with precisely tunable thickness and selective CO₂ adsorption properties. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6(12)**: 3740–3747.
- [30] CHANDRA V, YU S U, KIM K S, *et al.* Highly selective CO₂ capture on N-doped carbon produced by chemical activation of polypyrrole functionalized graphene sheets. *Chem. Commun.*, 2012, **48(5)**: 735–737.
- [31] SHEN Y M, BAI J F. A new kind CO₂/CH₄ separation material: open ended nitrogen doped carbon nanotubes formed by direct pyrolysis of metal organic frameworks. *Chem. Commun.*, 2010, **46(8)**: 1308–1310.
- [32] ZHAO Y X, SEREDYCH M, BANDOSZ T J. Superior performance of copper based MOF and aminated graphite oxide composites as CO₂ adsorbents at room temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(11)**: 4951–4959.
- [33] BABARAO R, DAI S, JIANG D E. Nitrogen-doped mesoporous carbon for carbon capture—a molecular simulation study. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116(12)**: 7106–7110.
- [34] YU J Y, GUO M Y, ZHU G S, *et al.* Simple fabrication of an ordered nitrogen-doped mesoporous carbon with resorcinol-melamine-formaldehyde resin. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **190(8)**: 117–127.
- [35] FU L L, QI G G, GIANNELIS E P, *et al.* Facile synthesis and application of a carbon foam with large mesopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15(44)**: 19134–19137.
- [36] WHITE R J, ANTONIETTI M, TITIRICI M M, *et al.* Naturally inspired nitrogen doped porous carbon. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19(45)**: 8645–8650.
- [37] OLEJNICZAK A, LEZANSKA M, LUKASZEWICZ J P, *et al.* Novel nitrogen-containing mesoporous carbons prepared from chitosan. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(31)**: 8961–8967.
- [38] SEVILLA M, FALCO C, FUERTES A B, *et al.* High-performance CO₂ adsorbents from algae. *RSC Adv.*, 2012, **2(33)**: 12792–12797.
- [39] WOOD K N, HAYREA R O, PYLYPENKO S. Recent progress on nitrogen-carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**: 1212–1249.
- [40] WANG J C, LIU Q. An ordered mesoporous aluminosilicate oxynitride template to prepare N-incorporated ordered mesoporous carbon. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(20)**: 7266–7272.
- [41] YANG H W, YUAN Y Z, EDMAN TSANG S C. Nitrogen-enriched carbonaceous materials with hierarchical micro-mesopore structures for efficient CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **185–186(5)**: 374–379.
- [42] LI Q, YANG J P, ZHAO D Y, *et al.* Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture. *Nano Res.*, 2010, **3(9)**: 632–642.
- [43] WILKE A, WEBER J. Hierarchical nanoporous melamine resin sponges with tunable porosity—porosity analysis and CO₂ adsorption properties. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(14)**: 5226–5229.
- [44] GUTIERREZ M C, CARRIAZO D, MONTE F D, *et al.* Deep eutectic solvents as both precursors and structure directing agents in the synthesis of nitrogen doped hierarchical carbons highly suitable for CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4(11)**: 3535–3544.
- [45] HAO G P, LI W C, LU A H. Lysine-assisted rapid synthesis of crack-free hierarchical carbon monoliths with a hexagonal array of mesopores. *Carbon*, 2011, **49(12)**: 3762–3772.
- [46] HAO G P, LI W C, LU A H. Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO₂ capture sorbents. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133(29)**: 11378–11388.
- [47] ZHU B J, LI K X, GUO Z X, *et al.* Nitrogen-enriched and hierarchically porous carbon macro-spheres—ideal for large-scale CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(15)**: 5481–5489.
- [48] WANG J C, SENKOVSKA I, KASKEL S, *et al.* Imine-linked polymer-derived nitrogen-doped microporous carbons with excellent CO₂ capture properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(8)**: 3160–3167.
- [49] CHEN H C, SUN F G, LONG D H, *et al.* Nitrogen doping effects on the physical and chemical properties of mesoporous carbon. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(16)**: 8318–8328.
- [50] TITIRICI M M, WHITE R J, ZHAO L. Nitrogen-doped hydrothermal carbons. *Green*, 2012, **2(1)**: 25–40.
- [51] FENG S S, LI W, ZHAO D Y, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped hollow carbon nanospheres for CO₂ capture. *Chem. Commun.*, 2014, **50(3)**: 329–331.
- [52] MA X Y, CAO M H, HU C W, *et al.* Bifunctional HNO₃ catalytic synthesis of N-doped porous carbons for CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(3)**: 913–918.