

Study on the Adsorption of Low Concentration CO₂ by Modified Mesoporous Silica @ Graphene Sandwich-Like Structure Composites with Aminosilane

Li Liu, Benqun Yang, Guojun Zou, Xu Luo, Shan Xu*

State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu
Email: xushan@licp.cas.cn

Received: Jul. 20th, 2018; accepted: Aug. 2nd, 2018; published: Aug. 9th, 2018

Abstract

Mesoporous silica @ graphene (mSiO₂@GNs) sandwich-like structure composites prepared by sol-gel method and modified with 3-aminopropyl trimethoxysilane (APES). The structural and physical properties of the samples were characterized by N₂ gas absorption-desorption isotherms, Transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential scanning calorimetry (DSC). In this paper, the effects of APES grafting amount, adsorption temperature and moisture on the adsorption properties of adsorbent for low concentration CO₂ and the regeneration performance of adsorbents were studied. The experimental results show that the maximum adsorption capacity of CO₂ at 0°C for 30% APES-mSiO₂@GNs under one atmospheric pressure is 69.5 mg·g⁻¹, and the adsorption selectivity of CO₂/N₂ is as high as 97.8%. The adsorption capacity of CO₂ increased by 19.6% in the presence of water at the adsorption temperature of 25°C. The CO₂ adsorption ability of 30% APES-mSiO₂@GNs remains at 86.6% after 20 adsorption-desorption cycles under dry conditions, showing that it has good cyclic stability.

Keywords

3-Aminopropyl Trimethoxysilane, Mesoporous Silica @ Graphene, CO₂ Adsorption

氨基硅烷修饰介孔二氧化硅@石墨烯三明治结构复合材料用于低浓度CO₂吸附的研究

刘莉, 杨本群, 邹国军, 雒旭, 许珊*

*通讯作者。

文章引用: 刘莉, 杨本群, 邹国军, 雒旭, 许珊. 氨基硅烷修饰介孔二氧化硅@石墨烯三明治结构复合材料用于低浓度CO₂吸附的研究[J]. 化学工程与技术, 2018, 8(5): 265-275. DOI: 10.12677/hjct.2018.85033

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择性氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州
Email: xushan@licp.cas.cn

收稿日期: 2018年7月20日; 录用日期: 2018年8月2日; 发布日期: 2018年8月9日

摘要

3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APES)修饰溶胶-凝胶法制备的介孔二氧化硅@石墨烯(mSiO₂@GNs)三明治结构复合材料。采用N₂气吸-脱附等温线、透射电镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)以及差示扫描量热法(DSC)对制备的样品进行了结构和物理性质的表征。本文研究了APES接枝量、吸附温度、水分对吸附剂低浓度CO₂吸附性能的影响以及吸附剂的再生性能。实验结果表明: 一个大气压力下, 30%APES-mSiO₂@GNs在0℃时最大的CO₂吸附量为69.5 mg·g⁻¹, CO₂/N₂的吸附选择性高达97.8%。在25℃的吸附温度下, 水分存在时, CO₂的吸附量增加了19.6%。在干燥条件下经过20次吸-脱附循环后, 30%APES-mSiO₂@GNs的CO₂吸附能力仍保持在86.6%, 具有较好的循环稳定性。

关键词

3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 介孔二氧化硅@石墨烯, CO₂吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤炭、石油、天然气等化石燃料的燃烧, 使大气中 CO₂ 浓度日趋增加, 引起了全球气温升高、冰川融化以及海平面上升等一系列威胁人类生存和发展的不可逆生态问题[1], 因此, CO₂ 排放量的控制备受世界各国关注。而对于低浓度 CO₂ 捕获或吸附的研究是为保障在密闭空间中工作人员的健康与安全, 控制 CO₂ 浓度稳定在一个安全范围内的一项非常重要的任务[2]。

传统用于密闭空间中低浓度 CO₂ 捕集的技术有: 醇胺溶液吸收法、金属化合物吸收法、分子筛吸附法等, 目前受关注的新技术有固态胺吸附法、膜分离法以及生物法等[3], 其中固态胺吸附剂因其具有弱腐蚀性和较低的能耗而备受研究者关注。固态胺吸附剂是向多孔固态基底上引入碱性活性位点(氨基), 使其兼具物理吸附和化学吸收作用[4], 相比于传统物理吸附剂, 如硅胶、分子筛、氧化铝等, 固态胺吸附剂对低浓度 CO₂ 的吸附具有更高的选择性和吸附性能。王林芳等在 CO₂ 分压为 0.005 MPa 的条件下, 测得 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(ATES)表面修饰的介孔 SBA-15 的 CO₂ 吸附量为 34.2 mg·g⁻¹ [5]。Xu 等人将聚乙烯亚胺引入 MCM-41 中, 大大提高了氨基的利用率, 但是由于受到扩散的限制, 吸附剂室温下吸附量很低, 只有在 70℃ 以上才具有吸附优势[6] [7]。这是由于固态胺吸附剂常采用浸渍法对固体多孔材料进行氨基改性, 但浸渍法易使有机胺粘附到多孔材料的孔道口以及外表面, 堵塞孔道结构, 使得 CO₂ 分子向内部活性位点扩散阻力增大, 低温吸附量降低, 因此需要设计且制备结构合理的固体多孔载体, 以及优化氨基改性的方法。

本文首先以氧化石墨烯(GO)为基底, 正硅酸乙酯(TEOS)在 GO 上下表面发生水解, 生长介孔二氧化

硅, 形成三明治结构, 该结构具有微孔、介孔乃至大孔的多级孔道, 有利于氨基的接枝以及 CO_2 的传输与扩散; 然后采用自组装单分子层改性(SAMMS)技术[8], 以共价键的形式在介孔二氧化硅的表面或孔壁上, 高密度引入 $-\text{NH}_2$, 降低了有机胺的堆叠, 大大提高了氨基的有效利用率。采用两步法制备的氨基硅烷修饰介孔二氧化硅@石墨烯三明治结构复合材料对低浓度 CO_2 的吸附具有较高的吸附容量、选择性以及良好的循环稳定性。

2. 实验

2.1. 实验药品

天然石墨(99.99% 325 目, 青岛华泰科技有限公司); 正硅酸乙酯(TEOS, 西陇化工股份有限公司); 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, 上海实验试剂厂); 氢氧化钠(NaOH, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司); 硝酸铵(NH_4NO_3 , 烟台双双化学有限公司); 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司); 氢碘酸(HI, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司); 甲苯(利安隆博华(天津)医药化学有限公司); 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APES, 北京百灵威科技有限公司)。

2.2. 吸附剂的制备

2.2.1. $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料的制备

首先, 根据文献报道, 通过 Hummers 方法制备了 GO [9]。然后, 通过溶胶-凝胶法制备 $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料[10], 具体过程如下: 30 mg 的 GO 粉末分散到 100 mL 的 NaOH 溶液($C_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$)中, 形成均匀稳定的分散液, 在分散液中加入 1.9 g 的 CTAC, 接着将 1.6 g 的 TEOS 滴加到上述混合液中, 搅拌 24 h, 使 TEOS 在 GO 表面水解, 得到二氧化硅; 抽滤得到的沉淀, 依次用 0.6 wt% 的 NH_4NO_3 溶液去除表面活性剂 CTAC, HI 溶液还原 GO, 最终通过洗涤、过滤、干燥, 得到 $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料。

2.2.2. 氨基硅烷修饰 $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料的制备

SAMMS 技术接枝氨基: 将 4 份 $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料分别分散到无水甲苯中, 将 0.2、0.3、0.4 以及 0.5 mL 的 APES 分别加入到上述 4 组分散液中, 得到的混合液转移至 85°C 的油浴中, 搅拌回流 6 h。反应结束, 自然冷却至室温, 样品经洗涤, 抽滤收集, 干燥得到氨基硅烷修饰的 $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料, 命名为 xAPES- $\text{mSiO}_2@\text{GNs}$, x 代表加入的 APES 在复合材料中的质量百分数。

2.3. 吸附剂的表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2010)对吸附剂进行了形貌表征, 加速电压为 200 kV; 采用 X-射线光电子谱(XPS, ESCALAB 250Xi)对吸附剂的化学成分进行了表征; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Perkin-Elmer 782)对吸附剂表面官能团进行分析; 热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)分析在 Netzsch 热分析系统(STA 449C)上进行, 实验气氛为空气, 升温速率为 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 。 N_2 气吸-脱附等温线采用 ASAP 2020 静态容量分析仪进行测定, 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算了比表面积, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算了样品的孔体积和孔径分布。

2.4. CO_2 吸附性能测试

本文采用固定床反应器-气相色谱组合装置进行 CO_2 吸附实验, 实验装置如图 1 所示。首先称取 50 mg 的吸附剂, 填充于固定床反应器中, 以 He 气为保护气, 程序升温至 150°C 对吸附剂进行预处理 3 h, 去除物理吸附的水和 CO_2 。然后冷却温度至吸附温度 25°C (或 0°C), 向固定床中引入 2% $\text{CO}_2/98\% \text{ N}_2$ 的混

合吸附气, 控制进气流量为 15 mL min^{-1} , 进行 1 h 的充分吸附后, 进样气体切换为 He 气, 控制 He 流量 30 mL min^{-1} , 进行吹扫 1 h, 之后程序升温至 150°C 进行脱附。N₂ 和 CO₂ 的脱附信号由带有 Porapak Q 柱的气相色谱仪(上海天美, GC 7890 II)输出, 根据脱附峰信号面积定量计算吸附剂的 N₂ 和 CO₂ 吸附量, 以及 CO₂/N₂ 的选择性。吸附剂脱附结束后降温至吸附温度, 并引入混合气再次进行吸附, 重复上述步骤进行多次 CO₂ 吸-脱附循环实验。

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形貌表征

本文首先采用 N₂ 气吸-脱附等温线和孔径分布曲线表征了吸附剂的结构特征。如图 2(a) 为制备样品的 N₂ 气吸-脱附等温线, 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对吸脱附等温线的分类, 所有样品的吸-脱附等温线结合了 I 和 IV 型的特征[11]。在低压区表现为 I 型等温线特征, 气体吸附量有一个快速增长, 属于微孔填充过程, 说明该类材料具有一定的微孔度。mSiO₂@GNs 复合材料在 $0.4 < P/P_0 < 0.99$ 的压力范围内存在明显的吸-脱附滞后环, 这是由于 N₂ 的毛细冷凝作用产生的, 说明 mSiO₂@GNs 复合材料中存在介孔。滞后环发生的压力范围较宽, 说明该材料的介孔孔径分布范围宽, 这有利于接枝 APES 时容纳-NH₂, 尽可能降低 APES 因聚集而对孔道的堵塞。从表 1 的数据中看出, mSiO₂@GNs 复合材料具有较高的比表面积和孔体积, 分别为 $722.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $0.712 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。随着 APES 接枝量增加, APES-mSiO₂@GNs 复合材料的比表面积和孔体积均下降, 当 APES 的接枝量为 50% 时, 50% APES-mSiO₂@GN 复合材料的比表面积和孔体积分别降至 $193.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $0.214 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。

图 2(b) 为孔径分布曲线, 从曲线上可以看出, mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料主要以 2.7 nm 的介孔为主, 除此之外还有部分 $>4 \text{ nm}$ 的介孔存在, 接枝不同量的 APES 后, 部分较大介孔容纳 APES 形成 1.5 nm 的微孔以及 2.1 nm 的小介孔, 除此之外, 仍有少量 $>8 \text{ nm}$ 的较大介孔存在。另外, 得到的三明

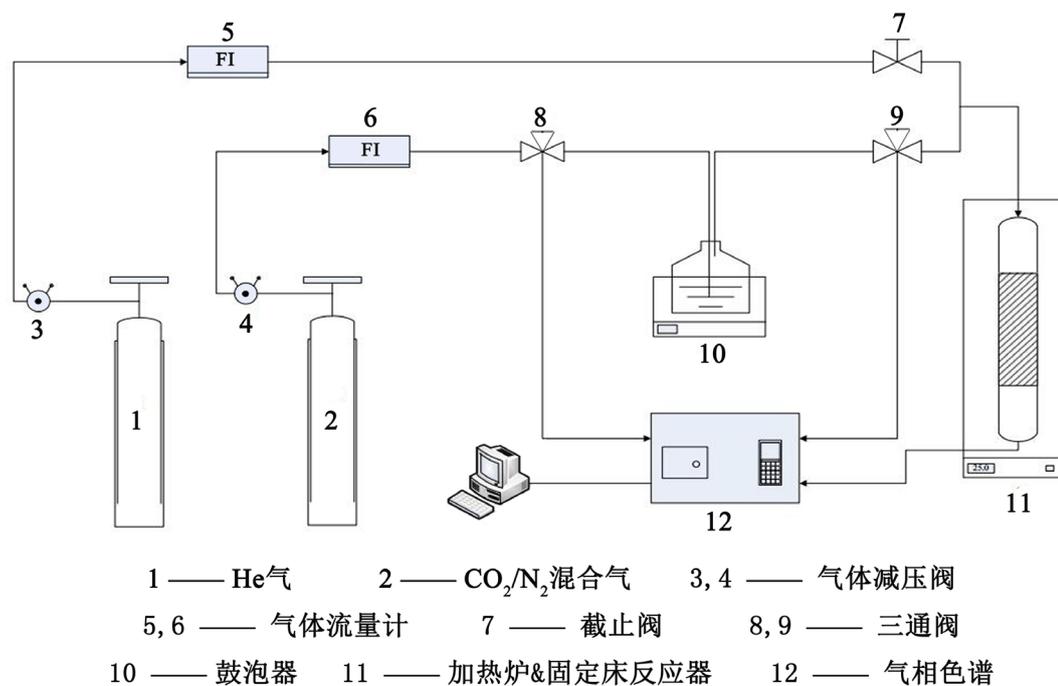


Figure 1. The schematic diagram of CO₂ temperature swing adsorption

图 1. CO₂ 变温吸附装置示意图

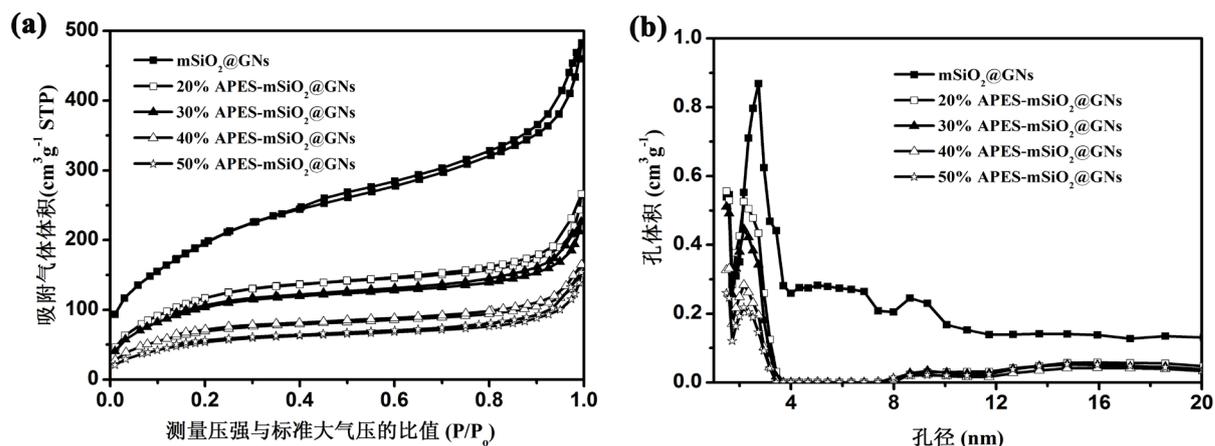


Figure 2. The (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) the corresponding pore size distribution curves of as-samples
图 2. 样品的(a) N₂ 气吸 - 脱附等温线和(b)孔径分布曲线

Table 1. Pore structural parameters of mSiO₂@GNs-based sandwich-like structure composites with different APES grafting
表 1. 不同 APES 接枝量修饰 mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料的孔结构参数

mSiO ₂ @GNs	722.2	0.712	2.7, >4
20% APES-mSiO ₂ @GNs	426.7	0.367	1.5, 2.2, >8
30% APES-mSiO ₂ @GNs	371.7	0.328	1.5, 2.1, >8
40% APES-mSiO ₂ @GNs	245.4	0.233	1.5, 2.1, >8
50% APES-mSiO ₂ @GNs	193.1	0.214	1.5, 2.1, >8

治结构复合材料为片状, 发生堆积形成一些大孔孔隙。因此, 制备的该类三明治结构复合材料具有微孔、介孔以及大孔的多级孔结构, 这些不同尺寸的孔对 CO₂ 的吸附具有以下几点优势: 1) 在常压条件下, 微孔对 CO₂ 的吸附具有较高的动力学选择性[12]。2) 接枝 APES 后, -NH₂ 可分散在不同尺寸的孔中, 介孔不仅可以容纳 -NH₂, 而且缩短了 CO₂ 接触内部 -NH₂ 路径, 提高了 -NH₂ 活性位点的有效利用[13]。3) 大孔的存在能够有效的传质, 可尽可能避免 APES 聚集堵塞 CO₂ 进入吸附剂内部的通道。

接着对接枝 APES 前后的吸附剂的结构进行了 TEM 表征。如图 3(a) 所示, 由于二维结构的 GO 作为基底, 其表面具有大量的、带有负电荷的官能团, 用阳离子表面活性剂 CTAC 进行修饰, CTAC 在 GO 表面形成胶束。加入 TEOS 后, 在碱性溶液中发生水解得到的 SiO₂ 负载在 GO 的上下表面, 形成均匀的片层结构, 对 GO 还原且去除表面活性剂后得到的 mSiO₂@GN 三明治结构材料具有均匀的孔道结构[14]。采用 SMMAS 技术, 向 mSiO₂@GNs 复合材料中接枝 30% 的 APES, 从图 3(b) 可以看出, 孔道因接枝 APES 而减小, 规整性有所降低, 但仍能看出清晰地孔道结构。

3.2. 吸附剂表面成分和官能团的表征

为了了解吸附剂的表面官能团和成分, 证明 -NH₂ 成功接枝到了 mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料中, 我们采用了 XPS 和 FT-IR 进行了表征。如图 4(a) 所示, 谱图中含有 Si, C 和 O 三种元素, 说明成功合成了 mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料, 而不同 APES 接枝到 mSiO₂@GNs 中时, XPS 谱图中可以明显观察到 N 1s 峰的出现, 说明 APES 成功接枝到了 mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料中。

为了进一步证明 APES 与 mSiO₂@GNs 复合材料是以共价键的形式接枝, 我们对材料进行了 FT-IR 表征。如图 5 所示, 所有样品在 798, 1074 和 1227 cm⁻¹ 处的红外吸收峰分别对应于 Si-O-Si 的不对称和

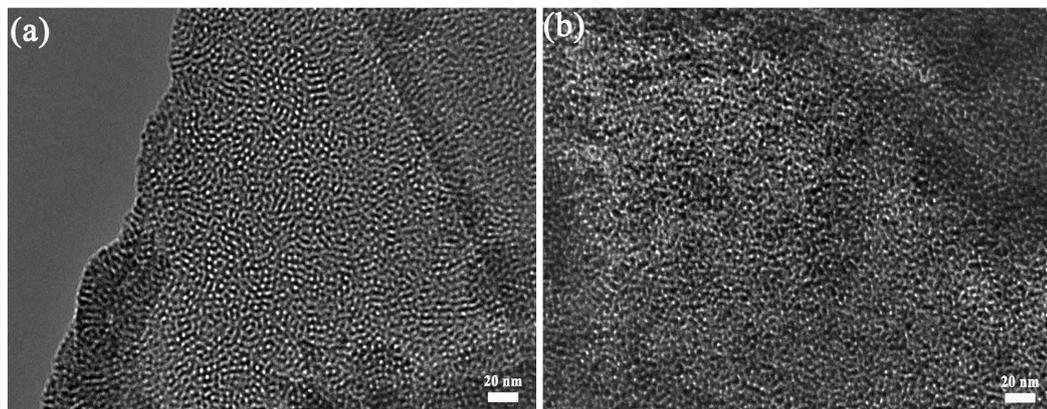


Figure 3. The TEM images of (a) mSiO₂@GNs and (b) 30%APES-mSiO₂@GNs sandwich-like structure composites
图 3. (a) mSiO₂@GNs 和(b) 30%APES-mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料的 TEM 图片

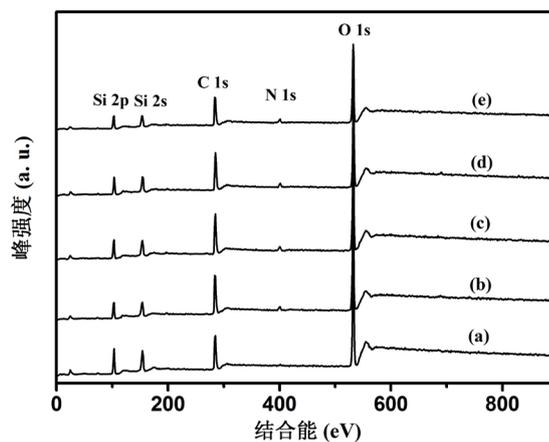


Figure 4. The XPS survey spectra of (a) mSiO₂@GNs, (b) 20% APES-mSiO₂@GNs, (c) 30% APES-mSiO₂@GNs, (d) 40% APES-mSiO₂@GNs and (e) 50% APES-mSiO₂@GNs

图 4. (a) mSiO₂@GNs, (b) 20% APES-mSiO₂@GNs, (c) 30% APES-mSiO₂@GNs, (d) 40% APES-mSiO₂@GNs 和(e) 50% APES-mSiO₂@GNs 的 XPS 谱图

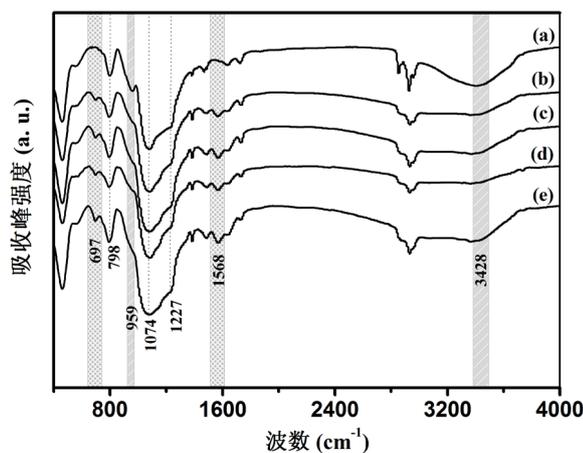


Figure 5. The FT-IR spectra of (a) mSiO₂@GNs, (b) 20% APES-mSiO₂@GNs, (c) 30% APES-mSiO₂@GNs, (d) 40% APES-mSiO₂@GNs and (e) 50% APES-mSiO₂@GNs

图 5. (a) mSiO₂@GNs, (b) 20% APES-mSiO₂@GNs, (c) 30% APES-mSiO₂@GNs, (d) 40% APES-mSiO₂@GNs 和(e) 50% APES-mSiO₂@GNs 的 FT-IR 谱图

对称伸缩振动, 这证明功能化接枝没有破坏 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料的介孔结构[15]。与 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 相比, 接枝 APES 后, 959 和 3428 cm^{-1} 处 Si-OH 振动峰减弱, 伴随着 N-H 键(1568 cm^{-1})和 Si-C 键(697 cm^{-1})吸收峰出现, 说明 APES 与 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 表面 Si-OH 发生反应, 使得 APES 以共价键的形式接枝到 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 复合材料上[16] [17]。

3.3. 吸附剂热稳定性表征

APES- $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料用于变温吸附 CO_2 , 需要考虑再生温度对材料热稳定性的影响。本文采用热重分析测定了 30% APES- $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料的热稳定性, 如图 6 所示, 结合 DSC 曲线中的吸热、放热峰, 主要对应于 TGA 曲线上的 3 个重量损失区域。第一部分失重发生在 150°C 以下, 这是由于样品中吸附的水分的蒸发。第二部分的质量损失发生在 $220^\circ\text{C}\sim 440^\circ\text{C}$ 之间, 这部分失重包括: 结晶水和 SiO_2 表面未成键-OH 的去除、接枝的 APES 中-NH₂ 以及碳链的分解、石墨烯表面少量存在的含氧官能团的分解。第三部分的失重在 $440^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 之间, 是由于石墨烯和 APES 的燃烧分解导致的失重。从图 6 可以看出, 制备的 30% APES- $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料在吸附温度和脱附再生温度(150°C)的范围内, 结构稳定存在[18]。

3.4. CO_2 吸附性能

3.4.1. 不同 APES 负载量的 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 复合材料的 CO_2 吸附性能

介孔载体中引入-NH₂, 可以有效的提高复合材料对 CO_2 的化学吸附, 研究不同质量分数的 APES 接枝到 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料中, 考察接枝量对 CO_2 吸附性能的影响。控制吸附气进气流量为 15 mL min^{-1} , 吸附温度 25°C , 待吸附饱和后, 采用程序升温脱附, 由气相色谱输出的脱附峰进行定量计算, 吸附性能数据如表 2。

如表 2 所示, $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料与 CO_2 分子间只以较弱的范德华力结合, 属于物理吸附, 吸附量较低, 仅为 27.8 mg g^{-1} 。接枝 APES 后, CO_2 的吸附量随着 APES 的增加而先增加后减小, 当 APES 的接枝量为 30%时, 吸附性能最佳可达到 42.3 mg g^{-1} , 相比 $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$, CO_2 的吸附量增加了 52%。接枝 APES 后, 复合材料与 CO_2 的反应机理为酸碱反应, APES 分子中的伯胺在干燥的条件下与 CO_2 生成氨基甲酸盐[19]。接枝 APES 后 CO_2 吸附量先增加, 是由于 APES- $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 中氨基密度的增

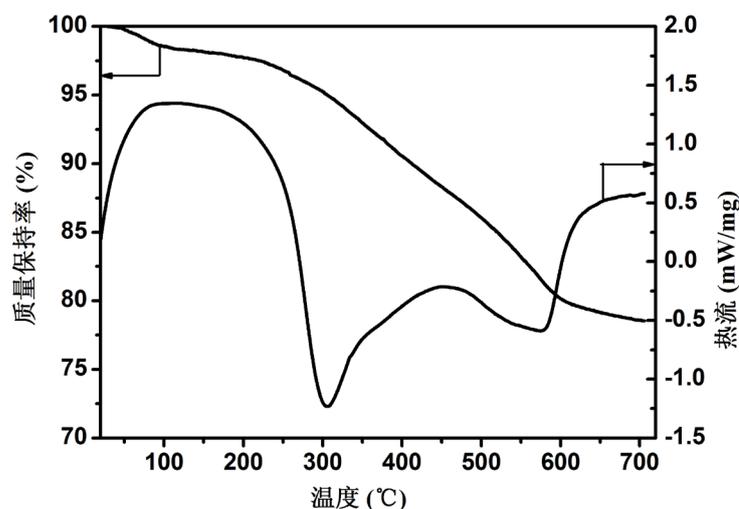


Figure 6. The TGA and DSC curves of 30% APES- $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ sandwich-like structure composites
图 6. 30% APES- $m\text{SiO}_2@\text{GNs}$ 三明治结构复合材料的 TGA 和 DSC 曲线

加而使吸附反应位点增多。随着 APES 的接枝量继续增加,一方面,孔道被逐渐填充或堵塞,CO₂ 进入孔道内部的传质阻力增大,孔道内部的氨基活性位点的利用率降低。另一方面,过多的 APES 也会包覆在 mSiO₂@GNs 外表面,甚至聚集,导致部分氨基活性位点不被利用。因此,在 30% 的 APES 接枝量时,CO₂ 的吸附性能最佳,过多的 APES 接枝,CO₂ 的吸附性能下降。

吸附气为 2% CO₂/98% N₂ 的混合气,制备的吸附材料对 CO₂/N₂ 的吸附选择性也是评价吸附剂性能的关键,从表 2 可以看出,30% APES-mSiO₂@GNs 的吸附剂在 25℃ 的吸附温度下,对 CO₂ 的选择性高达 96.7%,说明该材料能够在低 CO₂ 浓度的情况下,高选择性的吸附 CO₂,这对于大气环境中 CO₂ 的去除有一定的研究意义。

3.4.2. 温度对 APES-mSiO₂@GNs 复合材料的 CO₂ 吸附性能影响

以 30% APES-mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料为研究对象,考察了吸附温度对 CO₂ 吸附性能的影响。如图 7 所示,为 30%APES-mSiO₂@GNs 在 25 和 0℃ 温度下完成吸附后的程序升温脱附曲线。由图 7 定量计算,在 0℃ 时,30% APES-mSiO₂@GNs 对 CO₂ 的吸附量可以达到 69.5 mg g⁻¹,CO₂/N₂ 的选择性为 97.8%,均高于 30% APES-mSiO₂@GNs 在 25℃ 时的吸附量(42.3 mg g⁻¹)和选择性(96.7%)。其原因在于吸附温度为 0℃ 时,CO₂ 分子的运动速率较慢,可与吸附剂表面的氨基活性位点充分反应吸附。而吸附温度

Table 2. The adsorption performance of mSiO₂@GNs-based sandwich-like structure composites with different APES grafting

表 2. 不同 APES 接枝量修饰 mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料的吸附性能

样品	吸附温度(℃)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹)	CO ₂ /N ₂ 选择性(%)
mSiO ₂ @GNs	25	27.8	94.3
20% APES-mSiO ₂ @GNs	25	32.4	95.5
30% APES-mSiO ₂ @GNs	25	42.3	96.7
40% APES-mSiO ₂ @GNs	25	37.1	84.7
50% APES-mSiO ₂ @GNs	25	25.7	77.2

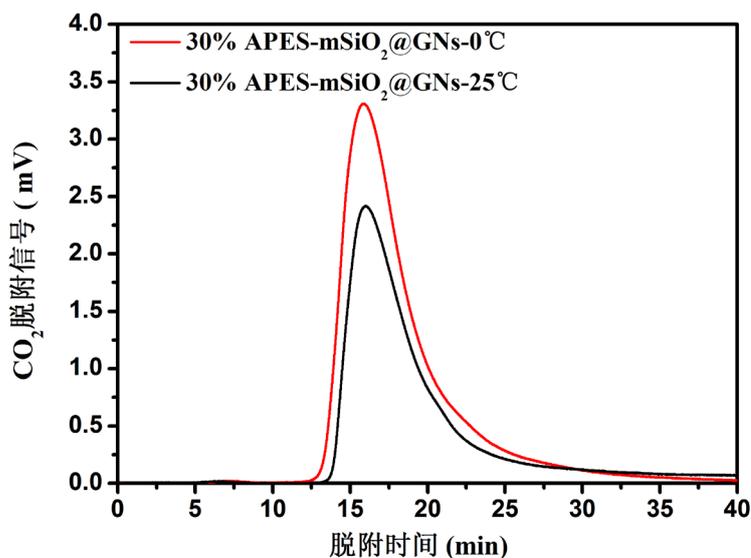


Figure 7. Effect of temperature on CO₂ adsorption properties of 30% APES-mSiO₂@GNs sandwich-like structure composites
图 7. 温度对 30% APES-mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料的 CO₂ 吸附性能的影响

25℃时,低浓度的CO₂分子运动速率较快,受CO₂分子与氨基活性位点的有效接触率和接触时间的影响,吸附性能略有降低。

3.4.3. 水分对 APES-mSiO₂@GNs 复合材料的 CO₂ 吸附性能影响

如图 8 所示,以 30% APES-mSiO₂@GNs 为研究对象,考察了水分的存在对 CO₂ 吸附性能的影响。通过鼓泡的方式向混合气体中引入 0.05% 的 H₂O 时,在 25℃ 的吸附温度下,30% APES-mSiO₂@GNs 对 CO₂ 的吸附量可以达到 50.6 mg g⁻¹,比同样吸附温度,干燥条件下 CO₂ 的吸附量(42.3 mg g⁻¹)高 19.6%。可见水分的存在对 CO₂ 的吸附有促进作用,这归因于在干、湿条件下 CO₂ 与胺的化学反应不同[20] [21]。如方程式(1)所示,在干燥条件下,2 mol 的-NH₂ 与 1 mol 的 CO₂ 作用,主要生成氨基甲酸盐。而水分存在的条件下,如方程式(2)所示,1 mol 的-NH₂ 与 1 mol 的 CO₂ 作用,生成碳酸氢盐。



3.4.4. APES-mSiO₂@GNs 复合材料的 CO₂ 吸附循环稳定性

实际应用中,除了吸附容量,吸附剂的循环稳定性也是一项重要指标。在吸附温度 25℃,脱附温度 150℃ 的条件下,考察了 30% APES-mSiO₂@GNs 样品经过 20 次吸-脱附循环后的吸附性能。如图 9 所示,30% APES-mSiO₂@GNs 样品在 20 次吸-脱附循环过程中吸附量上下有所波动,但 20 次循环后吸附量仍有 36.4 mg g⁻¹,为初始吸附量的 86.6%,说明该吸附剂具有良好的循环稳定性。吸附量的下降可能是由于随着循环次数的增加,三明治复合结构中的 APES 分子分解逸出的缘故[22]。

4. 结论

采用 SAMMS 技术将 APES 以共价键的形式接枝到制备的 mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料中,当 APES 的接枝量为 30% 时,吸附剂从 2% CO₂/98% N₂ 的混合气中高选择性吸附 CO₂,其吸附量为 42.3 mg g⁻¹(吸附温度 25℃)和 69.5 mg g⁻¹(吸附温度 0℃),且 30% APES-mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料具有良好的循环吸-脱附性能,20 次循环后,吸附量保留初始吸附量的 86.6%,另外,少量水分的存在可促进

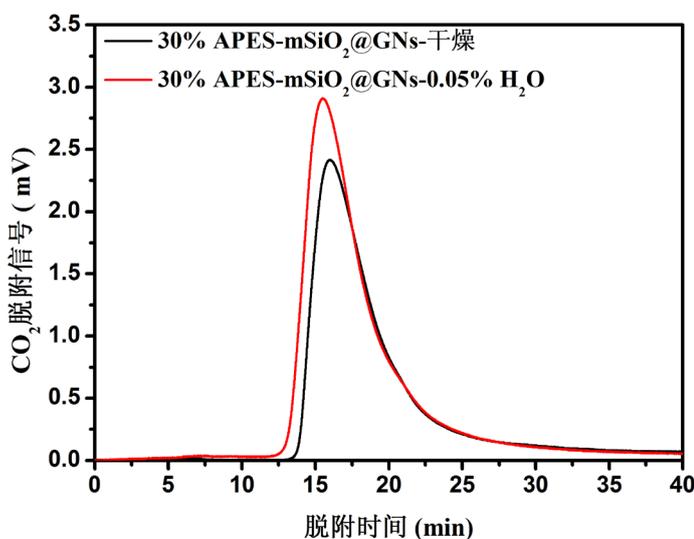


Figure 8. Effect of water content on CO₂ adsorption properties of 30% APES-mSiO₂@GNs sandwich-like structure composites

图 8. 水分对 30% APES-mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料的 CO₂ 吸附性能的影响

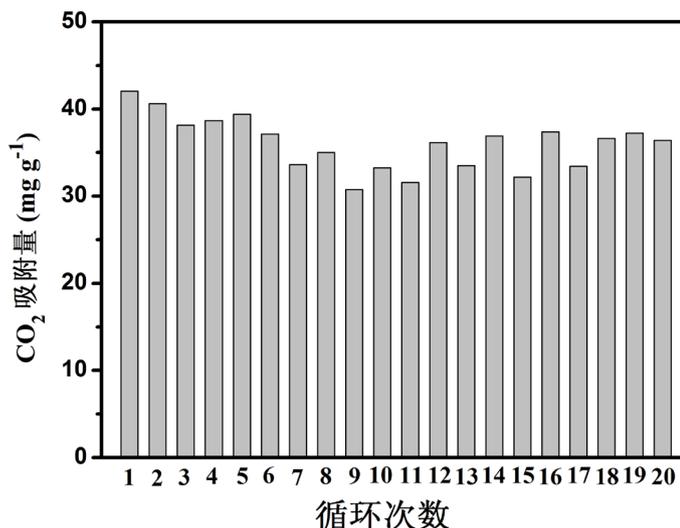


Figure 9. Cyclic stability of CO₂ adsorption capacity for 30% APES-mSiO₂@GNs sandwich-like structure composites
图 9. 30% APES-mSiO₂@GNs 三明治结构复合材料的 CO₂ 吸附容量循环稳定性

CO₂ 的吸附。所以该固态胺材料是适用于密闭空间中低浓度 CO₂ 去除的优良的吸附剂材料。

基金项目

该项工作由中国科学院创新基金支持(No. CXJJ-16M257)。

参考文献

- [1] Solomon, S., Plattner, G.K., Knutti, R., *et al.* (2009) Irreversible Climate Change Due to Carbon Dioxide Emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 1704-1709. <https://doi.org/10.1073/pnas.0812721106>
- [2] 戚发轫, 朱仁璋, 李颐黎. 载人航天技术[M]. 第二版, 北京: 国防工业出版社, 2004: 139.
- [3] 费维扬, 艾宁, 陈健. 温室气体 CO₂ 的捕集和分离——分离技术面临的挑战与机遇[J]. 化工进展, 2005, 24(1): 1-3.
- [4] Zhao, C.W., Chen, X.P., Anthony, E.J., *et al.* (2013) Capturing CO₂ in Flue Gas from Fossil Fuel-Fired Power Plants Using Dry Regenerable Alkali Metal-Based Sorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*, **39**, 515-534. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.05.001>
- [5] 王林芳, 马磊, 王爱琴, 等. 氨基硅烷修饰的 SBA-15 用于 CO₂ 的吸附[J]. 催化学报, 2007, 28(9): 805-810.
- [6] Xu, X.C., Song, C.S., Andresen, J.M., *et al.* (2002) Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture. *Energy Fuels*, **16**, 1463-1469. <https://doi.org/10.1021/ef020058u>
- [7] Xu, X.C., Song, C.S., Andresen, J.M., *et al.* (2003) Preparation and Characterization of Novel CO₂ “Molecular Basket” Adsorbents Based on Polymer-Modified Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Materials*, **62**, 29-45. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00388-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00388-3)
- [8] Liu, Y., Li, W., Shen, D., *et al.* (2015) Synthesis of Mesoporous Silica/Reduced Graphene Oxide Sandwich-Like Sheets with Enlarged and “Funneling” Mesochannels. *Chemistry Materials*, **27**, 5577-5586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01812>
- [9] Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [10] Wang, Z.M., Yoshizawa, N., Kosuge, K., *et al.* (2014) Quiescent Hydrothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Periodic Mesoporous Silica Sandwich Nanocomposites with Perpendicular Mesochannel Alignments. *Adsorption*, **20**, 267-274. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9584-6>
- [11] Rouquerol, J., Avnir, D., Sholl, D.S., *et al.* (1994) Recommendations for the Characterization of Porous Solid. *Pure and Applied Chemistry*, **66**, 1739-1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- [12] Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., *et al.* (2011) CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status

- and New Trends. *Energy & Environmental Science*, **4**, 42-55. <https://doi.org/10.1039/C0EE00064G>
- [13] Liu, F.Q., Wang, L.L., Li, G.H., *et al.* (2017) Hierarchically Structured Graphene Coupled Microporous Organic Polymers for Superior CO₂ Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 33997-34004. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11492>
- [14] Wang, Z.M., Wang, W.D., Coombs, N., *et al.* (2010) Graphene Oxide-Periodic Mesoporous Silica Sandwich Nanocomposites with Vertically Oriented Channels. *ACS Nano*, **4**, 7437-7450. <https://doi.org/10.1021/nn102618n>
- [15] Jiao, J., Lv, P., Wang, L., *et al.* (2014) CO₂ Capture of Amino Functionalized Three-Dimensional Worm-Hole Mesoporous MSU-J Silica. *Journal of Porous Materials*, **21**, 775-781. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9824-5>
- [16] Yan, X., Zhang, L., Zhang, Y., *et al.* (2011) Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 3220-3226. <https://doi.org/10.1021/ie101240d>
- [17] Chang, F.Y., Chao, K.J., Cheng, H.H., *et al.* (2009) Adsorption of CO₂ onto Amine-Grafted Mesoporous Silicas. *Separation and Purification Technology*, **70**, 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.08.016>
- [18] 陈琳琳, 王霞, 郭庆杰. 四乙烯五胺修饰介孔硅胶吸附 CO₂ 性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(1): 108-115.
- [19] Didas, S.A., Kulkarni, A.R., Sholl, D.S., *et al.* (2012) Role of Amine Structure on Carbon Dioxide Adsorption from Ultradilute Gas Streams Such as Ambient Air. *ChemSusChem*, **5**, 2058-2064. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200196>
- [20] 蒋晓萍, 周钰, 许琦. 氨基功能化硅胶的制备及其对 CO₂ 的吸附性能[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(2): 301-305.
- [21] Guo, L.P., Yang, J., Hu, G.S., *et al.* (2016) CO₂ Removal from Flue Gas with Amine-Impregnated Titanate Nanotubes. *Nano Energy*, **25**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.038>
- [22] 张重杰, 贾占虹, 杨三莉, 等. 有机胺改性中孔炭吸附二氧化碳研究[J]. 炭素技术, 2014, 33(4): 35-39.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjcet@hanspub.org