

综述文章

CO₂ 直接空气捕集固体吸附材料研究进展郑健飞^{1,2}, 陈晓平^{1,2,*}, 马吉亮^{1,2}¹ 能源与环境学院, 东南大学, 南京市 210096, 江苏省, 中国² 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 东南大学, 南京市 210096, 江苏省, 中国

* 通讯作者: 陈晓平, xpchen@seu.edu.cn

摘要: 直接空气捕集 CO₂ 技术是一种不受时间和地域限制的负碳排放技术, 可为“双碳”目标实现贡献力量。本文综述了 CO₂ 直接空气捕集方法的发展现状, 着重介绍了固体吸附空气捕集 (direct air capture, DAC) 技术中金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料、固体胺材料、碱金属基吸附剂和变湿材料四种主流固体吸附 DAC 技术, 分析了它们在能耗、循环稳定性和吸附量等方面的优势和劣势; 此外, 文章分析了固体吸附材料工程应用, 展示这些技术在实际应用中的潜力; 最后, 总结了现有 DAC 吸附材料面临的挑战并提出了未来发展方向。

关键词: 直接空气捕集 CO₂; 吸附剂; 溶液吸收; 固体吸附; 经济性

1. 引言

全球变暖导致的气候变化问题日益严重, “温室效应”一词于 1901 年首次被瑞典气象学家提出^[1]。政府间气候变化专门委员会 (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) 指出, 温室气体主要包括: 二氧化碳 (CO₂)、臭氧 (O₃)、甲烷 (CH₄)、氧化亚氮 (N₂O) 以及氢氟碳化物 (hydrofluorocarbons, HFCs)^[2], 报告中强调大气中 CO₂、CH₄ 和 CO 等温室气体浓度的上升是全球暖化现象的主要原因^[3], 而 CO₂ 以外的其他温室气体在大气中的浓度比 CO₂ 小得多, CO₂ 是导致温室效应的最主要气体^[4], 大气中 CO₂ 浓度的增加被认为和全球变暖的关系最为密切。

大气中 CO₂ 的浓度从 1750 年工业时代开始的约 277 ppm 增加到 2020 年的约 412 ppm, 增长幅度巨大。世界气象组织 (World Meteorological Organization, WMO) 发布的《2021 年全球气候状况》中指出^[5], 只有发明出从大气中清除碳的方法, 才能抑制海平面上升、海洋变暖和酸化。碳捕集利用与封存 (Carbon capture, utilization and storage, CCUS) 技术是碳减排的关键技术, 而直接空气捕集 (direct air capture, DAC) 作为一种负碳排放技术 (通过增加自然碳汇或利用化工方案从大气中去除 CO₂ 的技术^[6]) 和实现“双碳”目标的托底技术, 愈发受到学术界和产业界关注。DAC 技术专注于从大气和交通工具等分布源排放的 CO₂ 进行捕集回收, 通过从空气中直接去除 CO₂, 并永久转化和封存, 可有效降低大气中 CO₂ 浓度。大规模的空气捕获可以产生净负排放, 减少储存在大气、海洋和陆地生物中的 CO₂^[7]。相较于传统的烟气捕集, 空气捕集 CO₂ 有其鲜明而独特的优势, 它不仅不受时间和地域的限制, 还可灵活的和一些低浓度 CO₂ 利用方式相结合, 如农林作物增产、CO₂ 养护混凝土等^[8]。

本文旨在对当前 DAC 技术研究介绍的基础上, 论述主流固体吸附材料 DAC 技术的研究现状, 分析各类技术的优势及遇到的挑战, 阐明不同路线 DAC 技术的发展前景, 探讨 DAC 技术未来的发展方向和需要关注的重要问题。

收稿日期: 2023-11-02

录用日期: 2023-12-06

发表日期: 2023-12-12

版权 © 2023 作者。《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本文是一篇开放获取文章, 使用知识共享署名-非商业性使用 4.0 国际许可协议 (Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>), 允许第三方用户进行自由共享 (即用任何媒介以任何形式复制、发行原文)、演绎 (即修改、转换或以原文为基础进行创作), 但必须适当引用原文。

English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/95>

2. DAC 技术概况

建立一个碳中和的世界需要去除大气中过量的 CO_2 ，美国亚利桑那大学的 Lackner 于 1999 年为缓解气候变化而提出 DAC 的概念^[9]，是指通过吸收剂直接从 CO_2 气体分压为 40 Pa 的空气中捕集 CO_2 的技术。由于空气中 CO_2 浓度过低，科研人员对 DAC 是否能减轻温室效应产生了质疑^[10]。随着 DAC 技术的发展，如今其已被视为一种可行的 CO_2 减排技术。DAC 系统技术流程如图 1 所示^[11]，空气中的 CO_2 通过吸收剂被化学或物理结合， CO_2 分压降低后的空气返回大气中。吸收剂通过加热、加压或改变湿度再生，释放出纯净的 CO_2 ，并可重复循环使用。DAC 系统输出的纯 CO_2 可以储存在地下，或用于合成化学品或燃料等。

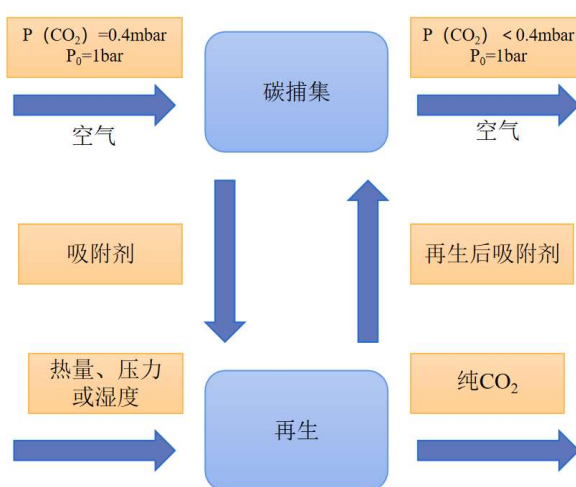


图 1. DAC 系统流程^[11]。
Figure 1. DAC system process^[11].

Lackner^[12]于 2009 年正式将 DAC 描述为以空气为 CO_2 的输送媒介，从 40 Pa 分压下分离的技术。从气体混合物中分离 1 mol CO_2 所需的自由能如式 (1) 所示。

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

上式中通用气体常数 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ， T 为气体的温度 (K)， P 为 CO_2 在分离器出口处的分压 (Pa)， P_0 为大气压力。在 $T = 300 \text{ K}$ ， $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ 时，按空气中 CO_2 分压 40 Pa 计算，吸收 CO_2 的自由能至少为 $|\Delta G| = 20 \text{ kJ/mol}$ 。在火电厂烟气的 CO_2 捕集中，捕集前后 CO_2 分压差别很大，吸附剂须在烟气捕集后的低分压下工作 ($< 10^4 \text{ Pa}$)，最小为 1000 Pa 左右，而多数情况下烟道气温度一般高于周围空气，若 $T = 350 \text{ K}$ ，则结合能最小为 13 kJ/mol。且实际吸附剂的结合能往往比自由能变化大几倍 ($> 50 \text{ kJ/mol}$)。因此，烟气捕集中许多吸附剂的强度足以用于空气中的 CO_2 捕集。

DAC 可对小型化石燃料燃烧装置以及交通工具等“分散式”排放源进行捕集，同时有效地维持并降低大气中的 CO_2 浓度^[13]。相比于传统的碳捕集技术， CO_2 空气捕集有其独特的优势：首先，由于捕集源来自于空气，并且 CO_2 在空气中均匀分布，几乎不受任何时间和地域的限制，对任意碳源排放的 CO_2 的捕集难度相同，DAC 工厂可以安置在任何经济性高的地点（例如靠近碳封存地点），以最大限度地减少运输成本；其次，运输环节是传统减排中耗费成本较高的环节，而空气捕集

以其可就地碳捕集的特性能有效弥补这方面的不足^[12]；空气捕集还可以处理 CCS 运输和储存阶段的逃逸排放，从而降低地质储存过程中 CO₂ 泄漏的风险^[14]。

目前 DAC 技术发展的挑战主要在于设备及运行成本高^[15]，研究表明^[16]，减少用于捕集装置的碳电和塑料包装材料可节省一定捕集成本，预估从\$610/t CO₂ 减少到\$309/t CO₂。将捕集到的 CO₂ 用于植物种植、材料养护、化工合成等领域，已成为当前备受瞩目的热门话题。结合 CO₂ 空气捕集技术的独特优势，不再需要通过管道和液压系统将固定源捕集的 CO₂ 运输到指定地点，使 DAC 技术能够应用于更广泛的地区，有望推动碳资源化利用，实现可持续发展。

溶液吸收 DAC 技术中，Keith^[10]提出使用 NaOH 和 CaO 吸收 CO₂，在 NaOH 溶液中吸收 CO₂，沉淀为 CaCO₃。Zeman 进行了优化，提出的钠/钙空气捕获过程如图 2 所示^[17]，捕集工艺使用 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合溶液进行苛化处理并分别用固定浓度的 NaOH 和 Na₂CO₃ 进行部分苛化处理。采用的真空过滤技术生产出的滤饼含水率低于 30%，低于 Keith 等^[10]和 Baciocchi 等^[18]使用的 50%含水率的滤饼，并且苛化发生在环境温度下，消除了加热吸附剂所需的热负荷。但在这些实验中，蒸发损失水量平均为 90 g H₂O/g CO₂，水损失依然较大。

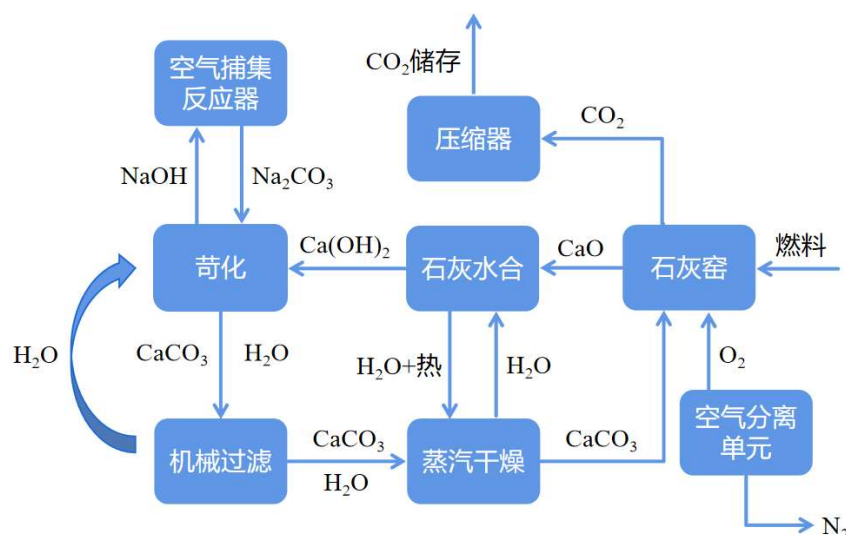


图 2. Na/Ca 空气捕集工艺。
Figure 2. Na/Ca air capture process.

因为水的蒸发需要大量的燃料消耗，所产生的沉淀需要在煅烧前从溶液中去掉并干燥，Zeman^[19]继续设计的 DAC 系统在方解石煅烧前脱水，将系统总体耗能降为 442 kJ/mol CO₂，比 Keith^[10]提出的系统耗能低 237 kJ/mol CO₂。Baciocchi 等提出^[18]的两种工艺方案实际能源需求分别约为 17 和 12 GJ/t CO₂，能源需求介于煤燃烧和甲烷燃烧释放的热量之间。即便如此，CaCO₃ 过高的煅烧温度依然会带来极大的系统能耗。

Stolaroff 等^[20]使用 NaOH 喷雾捕捉 CO₂（不包括溶液回收和分离 CO₂），捕获成本约为\$96/t CO₂，平均滴径为 50 μm 的喷雾成本最低。在吸附剂转型方面，Mahmoudkhani 等^[21]提出使用 Na₂O·3TiO₂ 代替 NaOH，使得脱附 CO₂ 阶段所需的温度降低 50 K 以上，研究发现，TiO₂ 直接苛化过程中主要的脱碳反应是 Na₂CO₃ 与 Na₂O·3TiO₂ 的反应，即反应 (2) 和 (4)，此种方法的能耗约为传统苛化法的一半，即 90 kJ/mol CO₂。形成 4Na₂O·5TiO₂ 后在 100 °C 水解，即式 (5)，生成的 Na₂O·3TiO₂ 继续苛化。反应 (2) – (4) 与 (5) 的反应温度相差高于 700 °C，对传热效率要求较高。

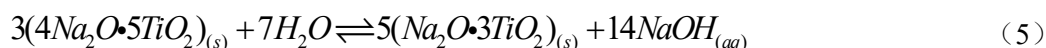
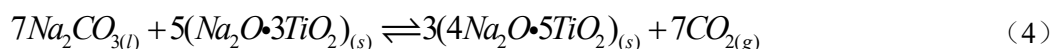
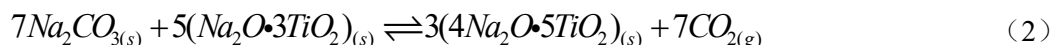


图 3^[22]为 Na_2CO_3 碱性水溶液中回收 NaOH 技术示意图, 苛化过程中, NaOH 被再生, CO_2 被释放后压缩。此种钛酸盐循环可以大幅度降低直接捕集空气的总成本, 并且浓缩 NaOH 的再生大幅减少了反应器的失水率。

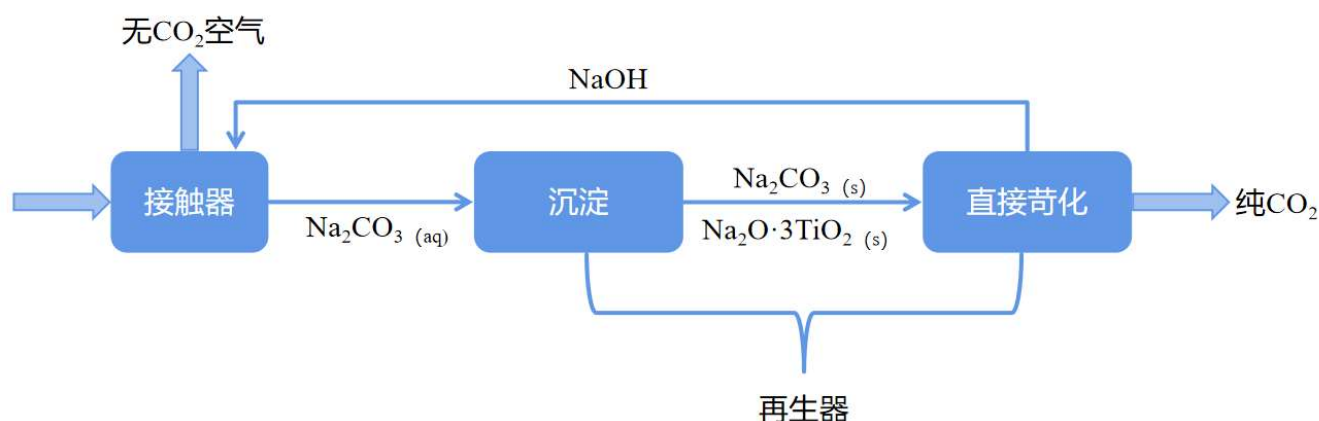


图 3. 空气捕捉中钛酸盐化学回收。

Figure 3. Chemical recovery of titanate from air capture.

碱洗工艺中^[23], CO_2 被捕获在一个专用的空气接触器单元中, 以 K_2CO_3 的形式吸收在 KOH 的水溶液中。 K_2CO_3 溶液通过生成碳酸钙再生, 然后将碳酸钙送入煅烧炉, 分解成 CaO 和 CO_2 。类似的, 碳工程公司 (carbon engineering, CE)^[24]构建了以 KOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为核心吸收溶液的工艺, 并在加拿大进行了中试。该工艺主要流程为使用 KOH 溶液吸收大气中的 CO_2 并转化为 K_2CO_3 溶液; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 K_2CO_3 反应后生成 CaCO_3 固体和 KOH 溶液; CaCO_3 固体煅烧分解为 CO_2 和 CaO 固体, 分解出的 CO_2 经压缩后储存, 同时 CaO 固体与 H_2O 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 继续循环反应, 吸收器中的 K^+ 和 OH^- 以喷雾状损失^[25], 每个过程也都有蒸发损失。Brethomé 等^[26]使用氨基酸水溶液 (甘氨酸/肌氨酸) 从空气中提取 CO_2 , 产生相应的碳酸氢盐。并通过碳酸盐阴离子与双亚氨基胍固体的结晶回收氨基酸。碳酸盐晶体在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下分解释放出高纯的 CO_2 。虽然与碱洗工艺相比, 溶剂再生所需的温度较低, 但和 Custelcean 等^[27]提出的工艺若持续运行则对能源的需求都较高。氨基酸溶剂有着良好的吸收动力学, 但循环容量较低。

溶液吸收 DAC 技术原料成本低, 但 DAC 气体处理量高, 使得溶液吸收水损失较大、胺液挥发严重, 又因为再生温度较高, 所以捕集成本高昂。基于碱性溶液吸收和固体吸附剂吸收的 DAC 技术每吨 CO_2 捕获能耗分别在 $2118\text{--}2790\text{ kWh}$ 及 $1400\text{--}2777\text{ kWh}$ 之间, 每吨 CO_2 捕获成本分别在 $\$200\text{--}600$ 和 $\$100\text{--}400$ 之间^[28]。总体而言, 基于固体吸附剂的 DAC 技术在经济效益、捕获成本以及应用潜力方面表现出色。需要进一步降低 DAC 技术成本, 为碳达峰与碳中和提供重要技术支撑, 应对气候变化挑战。

3. 固体吸附 DAC 技术

3.1. 分子筛与金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs)

分子筛是一种多孔结晶的铝硅酸盐, 由 SiO_4 和 AlO_4 四面体通过共享氧原子连接而成。其吸附特性取决于孔隙结构中阳离子的尺寸、电荷密度和阳离子在多孔结构中的分布。尽管沸石在从气体混合物中分离 CO_2 方面很有前景, 并且有可能用于变压吸附 (pressure swing adsorption, PSA), 但它相比于 N_2 、 CH_4 、 H_2O 等气体, 对 CO_2 的选择性仍然较低, 超过 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 后其吸附能力迅速下降, 达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后几乎没有吸附能力^[29]。5A 沸石分子筛在极低的 CO_2 分压下结构稳定、循环稳定性高、吸附能力强, 可被应用到吸附床中捕获低浓度 CO_2 ^[30]。Stuckert 和 Yang^[31]将新型高微孔率分子筛 Li-LSX 和 K-LSX 与低胺含量的 NaX 分子筛进行了比较, 发现 Li-LSX 在干空气下吸附容量为 0.82 mmol/g , 明显高于的 K-LSX 和 NaX。而湿空气下三者几乎没有吸附量, 说明低硅 X 型 (low-silicon X, LSX) 适合在干燥条件下使用。Wilson 和 Tezel^[32]研究了四步 TVSA 循环 (加压、吸附、放气和解吸), 研究表明低硅铝比八面沸石直接捕集 CO_2 前需要除水, 可以通过在低湿度环境中捕获 CO_2 并且利用废热和捕集过程中的热回收减少能耗。

MOFs 具有坚固性、高热稳定性、化学稳定性、高内表面积、高孔隙体积和高比表面积的特点, 可以与疏水性聚合物紧密结合, 阻止水渗透, 并通过物理吸附从空气中捕获 CO_2 ^[33]。由于某些 MOFs 具有恒定的孔隙度和合理的稳定性, MOFs 的潜在应用领域与沸石的应用相似^[34], 特别是通过合成前设计和合成后修饰, 可以对 MOFs 的物理化学性质进行合理设计和系统调控^[35]。Saha 等^[36]发现 CO_2 在 MOF5 和 MOF-177 上的扩散率随压力的增加而下降, 而在 5A 沸石上扩散率随压力的增加而增加。这是因为吸附剂孔隙在较高的吸附负荷和较高的压力范围内部分饱和和堵塞, 导致动力学变慢。而 CO_2 在 5A 沸石上吸附负载较高时会导致更大的表面浓度, 分子在表面上滑移, 出现表面扩散, 并且随着压力的增加, 这种表面扩散增强了整体的晶内扩散率。

Oschatz 和 Antonietti^[37]对多孔吸附剂 CO_2 捕集的选择性进行了研究, 温度 298 K 、 CO_2 分压 1 bar 时具有周期性排列并有高度选择性的六氟硅酸盐 (hexafluorosilicate, SIFSIX) 中 SIFSIX-2-Cu 吸附量为 1.84 mmol/g ; SIFSIX-3-Zn 吸附量为 2.54 mmol/g 。在 CO_2 气体混合物的存在下, 水的吸附亲和性会降低, 尤其是对于 SIFSIX-3-Zn^[38]。Shekhah 等^[39]用无溶剂合成方法制备了耐 H_2S 的 MOF—SIFSIX-3-Ni, CO_2 吸附等温线表明 SIFSIX-3-Ni 相互作用强于 Zn 弱于 Cu, 吸附热比 Zn 类高 7% 、比 Cu 低 8% 。 400 ppm 和 298 K 的条件下, SIFSIX-3-Cu 的 CO_2 吸附量为 1.24 mmol/g , 孔径较小; SIFSIX-3-Zn 的 CO_2 吸附量为 0.13 mmol/g , 孔径较大^[40]。Ding 等^[41]研究发现柔性 MOF 材料在 195 K 的 CO_2 等温吸附试验中的吸附量明显高于 273 K 和 298 K 下的吸附量; 微孔 MOF 材料在 195 K 与 273 K 的 CO_2 等温吸附试验中的吸附量大幅高于 298 K 下的吸附量, 低温下 MOF 材料表现出较大的优势, 适用地区更加广泛。Kumar 等^[42]和 Madden 等^[43]发现 HKUST-1、Mg-MOF-74 等 MOF 物理吸附剂能够从富 CO_2 气体混合物中捕获碳, 但与大气水分的竞争和反应显著降低了吸附剂对 CO_2 的选择性, 从而降低了空气捕集中的吸附量。如果物理吸附剂要在水蒸气存在的情况与化学吸附剂竞争, 必须进一步研发对空气中 CO_2 有着高吸附选择性的吸附剂, 解决如何控制孔隙大小、孔隙化学特性以及静电来改善吸附性能和吸附稳定性的问题。Prestipino 等^[44]通过 XRD、Raman 等表征手段对铜基 MOFs 材料 HKUST-1 脱水过程中的作用进行了研究, 发现去除化学上与 Cu(II) 位点结合的配位水分子不改变铜的氧化态并且物料的结晶性质得以保存。

为了解决多孔材料的容量、选择性和稳定性的问题（尤其在潮湿条件下），应该探索利用官能团或在吸附剂上构建活性位点分布均匀的特殊孔结构来提高吸附剂上的 CO_2 结合能。目前 MOFs 有三种提高 CO_2 结合能的方法，分别为调整活性位点分布、调整孔径以设计超微孔 MOFs 和将 MOFs 胺功能化^[45]。

McDonald 等^[46]使用配体扩展，以 N,N'-二甲基乙二胺（N,N'-dimethylethylenediamine, mmen）功能化配位不饱和 Mg^{2+} 离子，该化合物可在低压下吸附 CO_2 ，在 0.39 mbar 和 25 °C（近似空气）时吸附量为 2.0 mmol/g，在 0.15 bar 和 40 °C（近似烟气）时吸附量为 3.14 mmol/g。在 25 °C 下暴露于流动的 390 ppm CO_2 的模拟空气中 1 h 后，循环吸附量为 1.05 mmol/g，10 次变温循环后吸附量没有明显下降，使用寿命较长。胺基修饰后的 $\text{M}_2(\text{dobdc})$ 的 BET 比表面积从 3270 m^2/g 剧烈降低至 70 m^2/g ，平均孔径减小。Zhang 等^[47]研制出超微孔 ZU-16-Co，在 0.01 bar（10,000 ppm）处表现出最高的 CO_2 吸收量（2.63 mmol/g），优化后的孔隙化学结构和尺寸的协同作用使 ZU-16-Co 具有良好的微量碳捕集能力。Lee 等^[48]用乙二胺对 $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ 进行胺基修饰， CO_2 容量在 0.39 mbar 时吸附量为 2.83 mmol/g，5 次变温循环后吸附量有小幅下降，循环稳定性较差。Bhatt 等^[49]构建的具有水解稳定的氟化金属有机框架—NbOFFIVE-1-Ni，在 400 ppm CO_2 和 298 K 的环境中 CO_2 吸附量约为 1.3 mmol/g，并且干燥和潮湿气流中吸附量守恒，水蒸气被保留。

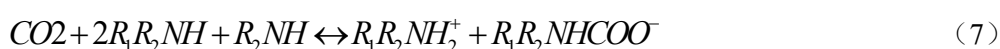
尽管将 MOFs 用于 DAC 是减少大气 CO_2 对全球气候影响的有效手段，但其技术应用仍然非常具有挑战性，需要进一步的研究。首先，对 CO_2 的选择性和吸附能力必须显著，才能保证大气中 CO_2 气体浓度的显著降低；其次，材料必须稳定，可在理论上不损失任何性能的情况下无限吸附/解吸循环，解吸 CO_2 分子的能量尽可能低，总体而言配体扩展 MOFs 材料的循环稳定性优于小分子嫁接；最后，实际的 CO_2 吸附发生在潮湿条件下，必须提高 MOF 的水稳定性和 CO_2 亲和力。开发 MOFs 材料的方向为：通过表面改性使 MOFs 表面疏水或开发新型 MOFs 材料，以提高吸附剂在水分子存在下的稳定性、对 CO_2 亲和力及选择性；以及通过扩展过程制造出易于成型和生产的材料^[50]。

除分子筛与金属有机框架外，物理吸附材料还有活性炭与纳米材料等。活性炭是一种广泛使用的物理吸附剂，成本低，热稳定性好。低 CO_2 分压下，活性炭的吸附能力和选择性低于沸石^[51]；高 CO_2 分压下活性炭吸附能力较强，适用于变压吸附，便于再生，且吸附过程可逆。Sethia 和 Sayari^[52]制备了含氮量、比表面积和孔体积都较大的微孔活性炭材料，在 25 °C 和 1 bar 的条件下 CO_2 吸收量超过 5 mmol/g，说明氮含量和超微孔对 CO_2 吸附均有重要影响，且以超微孔吸附为主。Coromina 等^[53]以聚君草和山茶花为原料制备了一系列活性炭材料，室温下在 0.15 bar 时 CO_2 吸附量达到 1.5 mmol/g，在 1 bar 时 CO_2 吸附量为 5.0 mmol/g。而纳米材料表现出的特性一般不同于物体在整体状态时表现出的性质，正在被研究人员积极探索。Sun 等^[54]通过调整氮化硼纳米材料的电荷控制 CO_2 的捕集与解吸。 CO_2 分子与不带电氮化硼纳米材料形成弱相互作用，当纳米材料中带负电荷时， CO_2 分子就会被紧密地结合，除去电子后 CO_2 分子自发解吸。带负电荷的氮化硼纳米吸附剂在存在 CH_4 或 H_2 的气氛中对 CO_2 有较高选择性，纳米材料在 CO_2 直接空气捕集领域具有一定的应用潜力。Lu 等^[55]用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷（aminopropyltriethoxysilane, APTS）、改性碳纳米管（carbon nanotubes, CNTs）、颗粒活性炭（granular activated carbon, GAC）和沸石，在相同条件下，改性后对 CO_2 的吸附能力由大到小为 CNTs，沸石，GAC。改性后，这些吸附剂的表面性质发生了变化， CO_2 分子与吸附剂表面的亲和力增加，碱度和胺基增加，使这些吸附剂能够吸附更多的 CO_2 气体，物理吸附使得 CO_2 有可能在较低温度下再生。总体而言在水蒸气和 CO_2 同时存在的条件下，物理吸附对 CO_2 的选择

性不高，导致吸附能力较弱，达不到直接空气捕集的要求。未来可通过在晶体内控制孔隙大小和结构改善吸附能力，进一步探索对空气中 CO_2 吸附选择性较高的物理吸附材料。

3.2. 固体胺材料

液体胺吸收过程存在许多缺点，例如腐蚀、高能耗以及由于粘度和起泡问题导致水相中胺浓度降低。直接使用胺溶液分离 CO_2 时，吸附剂再生时溶液蒸发导致热量损失严重。而固体胺材料特别适用于从空气中的超稀气体混合物中提取 CO_2 。作为独特的低温化学吸附剂，固体胺材料可以从环境空气中自发地吸收 CO_2 ，同时在温和条件下通过加热或加热与真空的结合进行再生。固体胺吸收 CO_2 的原理在于其中的氨基与 CO_2 反应生成氨基甲酸盐离子。无水条件下， CO_2 与胺反应需要 1 个 CO_2 分子和 2 个伯胺基团（反应式 6）或仲胺基团（反应式 7）才能得到氨基甲酸铵^[13]。



当有水分存在时， CO_2 与胺反应产生碳酸铵或碳酸氢盐（取决于 pH 值），即反应式（8），在湿润条件下化学反应可获得的最大 CO_2/N 比为 1:1，是相应无水条件下的两倍^[13,56]。



Didas 等^[57]在介孔二氧化硅载体上通过原位聚合法制备了氮杂胺，合成了超支化氨基二氧化硅材料（hyperbranched aminosilica, HAS），可以通过合成中使用的反应化学计量学来控制胺负载，制备了一系列仅以伯胺（3-氨基丙基硅酰）、仲胺（N-甲基-3-氨基丙基硅酰）和叔胺（N,N-二甲基-3-氨基丙基硅酰）接枝的介孔硅材料，并对其进行了表征，在干燥条件下，伯胺 CO_2 捕获潜力最大，仲胺吸附容量低很多，叔胺几乎无活性，含有伯胺和仲胺的材料等温吸附热分别为 112 和 84 kJ/mol。伯胺与 CO_2 的反应焓比仲胺高，氧化稳定。在无水的条件下，捕获 1 mol CO_2 需要 2 mol 胺，而在有水的情况下，捕获 1 mol CO_2 只需要 1 mol 胺。因此，水提高了碳捕集的胺效率^[58]，图 4 为固体胺类吸附剂空气捕集示意图。

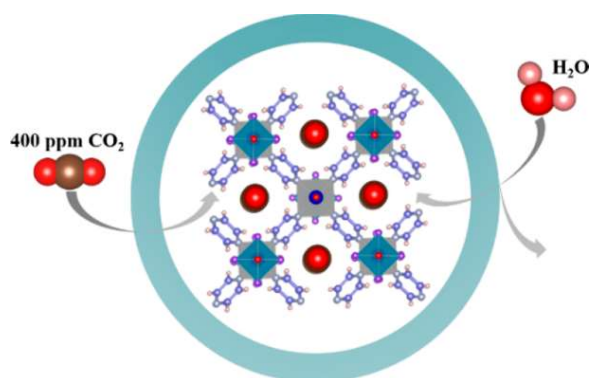


图 4. 固体胺类吸附剂空气捕集示意图^[59]。

Figure 4. Schematic diagram of solid amine adsorbent air capture^[59].

如图 5 所示，固体胺类吸附剂根据有机胺和载体的结合方式分为三类，第 1 类将胺物理浸渍到载体的孔隙中制备，第 2 类将胺通过共价键嫁接于载体，如有机硅烷，可以形成共价键到二氧化硅载体；第 3 类将胺单体通过原位聚合方式与载体共价束缚^[13,57,58]。

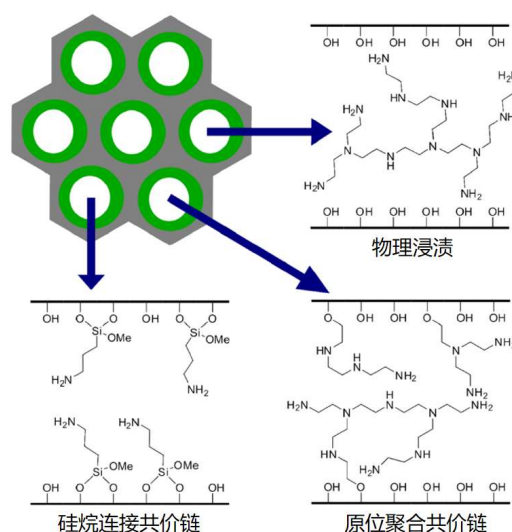


图 5.3 类固体胺类吸附剂示意图^[13]。

Figure 5. Schematic diagram of three types of solid amine adsorbents^[13].

Xu 等^[60]通过第 1 类固体胺制备方法, 将支链聚合物聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, PEI) 固定在介孔分子筛的孔道中, 制备了 PEI 改性的 MCM-41 型介孔分子筛 (MCM-41-PEI), 改性使 MCM-41 的吸附能力显著提高。MCM-41-PEI 对 CO₂ 的解吸速率比纯 PEI 快, 在相对较高的温度下循环稳定。Guo 等^[59]制备了金属-有机骨架 (metal organic frameworks, MOF) 和聚丙烯酸酯 (polyacrylate, PA) 的新型复合材料: NbOFFIVE-1-Ni@PA, 在 400 ppm 和 298 K 条件下, NbOFFIVE-1-Ni@PA 复合材料的 CO₂ 吸收率 (1.44 mmol/g) 高于原始 NbOFFIVE-1-Ni (1.30 mmol/g), 并且在流化床中实现一个完整的吸附/解吸循环的时间成本缩短到 25 min, 具有良好的热稳定性和耐水性。Zhao 等^[61]以大孔甲基丙烯酸酯吸附树脂为载体, PEI 为有机胺, 采用液相浸渍法制备出固态胺吸附剂, 并研究了其在室温下对低浓度 CO₂ 的吸附行为。结果表明, 大孔树脂负载 50% PEI (质量分数) 时吸附性能最佳, 对纯 CO₂ 的最大吸附量为 175 mg/g (3.97 mmol/g); CO₂ 的吸附行为由扩散动力学与吸附热力学共同决定, 低温有利于提高吸附容量, 吸附剂对 400 ppm-15% 浓度的 CO₂ 都具有优异的动态吸附性能。Chaikittisilp 等^[62]制备了介孔 γ 氧化铝负载的聚乙烯亚胺复合材料, 发现在 25 °C 下, 其对 400 ppm CO₂ 的饱和吸附量为 1.33 mmol/g, 并用 105 °C 的蒸汽对吸附剂进行解吸, 负载在介孔 γ 氧化铝上的吸附剂对 CO₂ 的吸收能力比初始下降了 25%, 说明此负载胺类吸附剂的吸附容量与循环稳定性都较高; I 型固体胺吸附剂对温湿度变化较为敏感, 虽然物理吸附量较高, 但 PEI 负载量较高时 CO₂ 与 H₂O 存在竞争吸附, 且稳定性有待提升, 经吸附-解吸循环数次后吸附能力明显下降。PEI 孔隙载荷的增加会增加 PEI 的迁移率, 过量的 PEI 扩散性升高且易聚集, 在 Al₂O₃、SiO₂ 等载体内的分散是研究的重点^[63]。

第2类固体胺吸附剂在载体表面化学接枝胺官能团,在再生过程中比1类吸附剂更稳定。可通过多种方法制备:1)硅烷化学反应:含胺硅烷的硅氧烷基团首先水解(或醇化),然后与活性羟基结合,它们的多孔材料的表面凝聚,产生单层胺基。2)与偶联剂结合:偶联剂是一种既能与多孔材料结合,又能与含胺化合物结合的化学物质。首先将偶联剂接枝到多孔材料表面,然后将含胺化合物与其结合^[51]。Belmabkhout等^[64]采用重量法研究了胺接枝的多孔膨胀介孔二氧化硅(TRIPE-MCM-41)对CO₂、N₂等气体的吸附。该材料在整个压力范围内对CO₂表现出较高的亲和力。柱穿动态测量表明,CO₂浓度在5%~50%范围内,吸附剂对CO₂的选择性高于N₂、O₂、CH₄和H₂O。在使数百次

变温变压吸附-解吸循环中，TRIPE-MCM-41 具有很高的稳定性。Brilman 等^[65]将四乙烯五胺负载到硅胶上制备了固态胺吸附剂，考察了其在低 CO₂ 分压（200–1600 ppm）下的吸附性能及解吸能耗。

第 3 类胺吸附剂的负载量与稳定性都相对较高，胺单体与载体原位聚合的方式使其再生性出色。Drese 等^[66]在介孔二氧化硅 SBA-15 载体存在下，通过氮丙啶开环聚合制备了超支化氨基二氧化硅（hyperbranched aminosilica, HAS）吸附剂，HAS 的合成通过与表面 OH 基团开环聚合形成 Si-O-C 键，将有机功能结合到 SiO₂ 表面。Choi 等^[67]通过氮杂环丙烷的原位开环聚合制备了固态胺吸附剂，在胺含量较高时（10 mmol/g，以 N 计），其对 400 ppm CO₂ 的吸附量为 1.72 mmol/g；部分胺类吸附剂及其吸附容量见表 1。

表 1. 部分胺类吸附剂在 298 K 下的 CO₂ 吸附容量。
Table 1. CO₂ adsorption capacity of some amine adsorbents at 298 K.

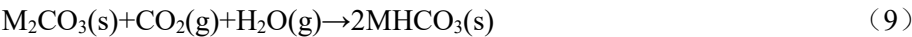
吸附剂	CO ₂ 浓度/ppm	最大吸附量/（mmol/g）	参考文献
NbOFFIVE-1-Ni@PA	400	1.44	[59]
NbOFFIVE-1-Ni	400	1.3	[59]
SIFSIX-3-Zn	400	0.13	[40]
SIFSIX-Cu	400	1.24	[40]
SIFSIX-3-Ni	400	0.18	[51]
SynA40	400	1.33	[62]
HAS6	400	1.72	[67]
FS-PEI	420	1.71	[68]

Goeppert 等^[69]对空气中 CO₂ 的捕集技术进行了总结，并指出固态胺吸附剂具有 CO₂ 吸附量高、再生能耗低和耐水性好等优点。固态胺吸附剂对 CO₂ 的选择性高于 O₂、N₂ 和 H₂O 等空气中其他气体，具有良好的循环稳定性。然而，固态胺吸附剂用于空气中 CO₂ 的捕集研究仍处于起步阶段，对于低浓度 CO₂ 的捕集，由于 CO₂ 动力学扩散的限制，吸附性能及胺利用率仍较低，并且载体制备工艺复杂，导致捕集过程成本较高，难以大规模应用。

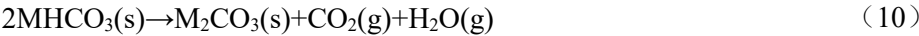
3.3. 碱金属基吸附剂

碱金属基吸附剂干法脱碳技术最早兴起于上个世纪 90 年代。碱金属的碳酸盐附着于高比表面积、高孔隙率、良好吸附性能等优点的载体材料上制备而成，吸附剂的碳酸化反应温度在 60–80 °C 之间，再生反应温度在 100–200 °C 之间，吸附剂不易失活且能够在多次循环后依然保持较高的转化率。碱金属基固体吸附剂脱碳技术拥有化学吸收法和物理吸附法两种工艺的的优点，不仅吸附剂能够快速高效的与 CO₂ 发生反应，而且避免了由于湿法操作而引起的设备腐蚀和再生能耗问题。化学反应式如（9）、（10）所示，如图 6 所示为碱金属基吸附剂空气捕集原理示意。

碳酸化反应：



再生反应（M 为 Na 或 K）：



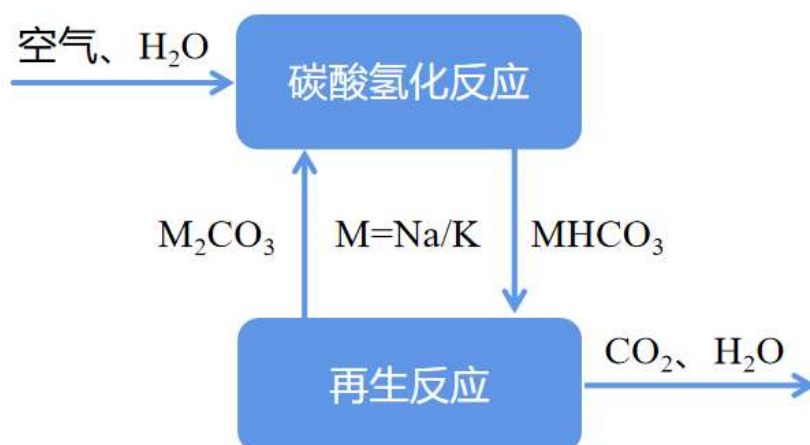


图 6. 碱金属基吸附剂空气捕集示意图。

Figure 6. Schematic diagram of alkali metal-based adsorbent air capture.

Zeman^[70]提出利用碱土金属将 CO_2 溶解到溶液中沉淀出碳酸盐。 CO_2 通过碳酸盐的热分解或煅烧再生，压缩储存。这一过程可结合和修改现有的工业过程，以提高能源效率。钢渣或混凝土废料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 可溶于水并与环境空气中的 CO_2 反应，以稳定的碳酸盐矿物 (CaCO_3) 的形式安全且永久地捕获和储存碳。Stolaroff 等^[71]发现大多数可用 Ca 在 10 小时内溶解，在工业过程中足够快。Przepiórski 等^[72]将苯二甲酸乙二醇酯和天然白云石的混合物热解制备了 MgO/CaO 负载碳材料。 MgO 和 CaO 都是碱性氧化物，易从杂化材料中被洗出，从而可以得到富含微孔和中孔的新型高孔碳，反应接触面积增大使碳酸化速率增加。Hu 等^[73]合成了 Ni 支撑的 CaO 微球作为双功能材料，并用多孔 CeO_2 作为活性促进剂。均匀混合的 CeO_2 作为活性促进剂，增强了 CaO 的 CO_2 亲和力和 Ni 的低温活性，在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有更高的 CO_2 捕获和转化能力，提高了 CaO 的耐烧结性和 Ni 的分散性。

Nikulshina 等^[74]通过热重法实验研究了 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 通过两个碳化反应从空气中捕获 CO_2 的过程，这两种碳化反应的速率都随着温度的升高而增加。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳酸化反应在水的催化下受到扩散的阻碍较小。接着此团队试着在常温下捕集 CO_2 ，对三个 Na 基热化学循环的空气捕集进行了研究^[75]，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中使用 500 ppm CO_2 ， NaOH 的碳化程度在 4 h 后达到 9%；使用水饱和空气的 Na_2CO_3 的碳化程度在 2 h 后达到 3.5%。三个循环中 NaHCO_3 的热分解在 $90\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。碳酸化步骤的反应速度非常慢，因此需要相对较大的质量流量，若放大反应器过程会变得十分复杂，阻碍空气捕集 CO_2 中钠基吸附剂的应用。之后此团队为了进一步减小能耗，提出了一种利用集中太阳能作为高温过程热源的捕集方法^[76]，通过连续的 CaO 碳化和 CaCO_3 煅烧步骤，连续去除环境空气中的 CO_2 ，在碳酸化过程中引入水蒸气以增强其动力学。水蒸气的存在显著增强了 OH 基团在固体表面吸附 CO_2 的表面动力学，但在 3%–17% 范围内的水浓度变化对 CO_2 吸收的影响很小^[77]。

研究者们尝试增大反应接触面积，用多孔载体负载碱金属碳酸盐来提高吸附剂在超低 CO_2 分压下的吸附性能。Shigemoto 等^[78]以活性炭为载体，将 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等物质负载于活性炭制成不同的碱金属基吸附剂，并在水蒸气存在的条件下，在反应温度为 $40\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内依次吸收 CO_2 ，发现除负载 Na_2CO_3 以外的其他吸附剂均具备较好的 CO_2 吸附性能且制得的吸附剂便于再生，循环效果良好。韩国庆北大学 (Kyungpook National University, KNU)^[79]将 K_2CO_3 负载于 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 AC 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CaO 等载体上制成了不同的钾基吸附剂，结果表明 K_2CO_3 负载于 AC 、 TiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 五种载体上时吸附剂的碳酸化反应效率高；其中 AC 、 ZrO_2 和

TiO₂ 负载下吸附剂的碳酸化反应产物 KHCO₃ 在 150 °C 左右可完全再生, 循环稳定性高, 此外, KNU 还针对水蒸气、温度和负载量对钾基吸附剂碳酸化反应的影响进行了研究^[80]。

Wang 等^[81]为获得不同载体钾基吸附剂对 CO₂ 的吸附机理, 将 K₂CO₃ 负载于 3 种载体上 (循环流化床锅炉飞灰、活性炭和氧化铝) 并在 70 °C 的反应温度下进行实验研究, 结果表明 K₂CO₃/AC 吸附剂的 CO₂ 吸附性能最优, 而 K₂CO₃/Al₂O₃ 吸附剂吸附性能最差; 吸附剂的碳酸化反应过程中比表面积作用重要; 随着反应温度的升高, 内扩散阻力显著增强。Lee 等^[82]在 60 °C 的固定床反应器中对钾基 TiO₂ 吸附剂的 CO₂ 吸附性能进行了研究, 吸附剂的结构受煅烧气氛和煅烧温度的影响, TiO₂ 的金红石结构阻止了 K₂Ti₂O₅ 和 K₂Ti₆O₁₃ 等新结构的形成。为了获得高 CO₂ 捕获能力, 需要在吸附剂制备过程中控制新结构的形成来保证活性组分的作用。

Zhao 等^[83]选用活性炭 (active carbon, AC)、Al₂O₃、5A 沸石、13X 沸石和硅气凝胶 (silica aerogels, SG) 作为载体, 以 K₂CO₃ 作为活性组分, 在环境温度和 CO₂ 浓度为 5000 ppm 条件下对吸附剂的 CO₂ 吸附性能进行了实验验证, 发现 K₂CO₃/Al₂O₃ 的 CO₂ 吸附能力最高, 而 K₂CO₃/AC 的碳酸化转化率最高, H₂O 含量提升有助于 CO₂ 吸附量提高。在环境温度下, K₂CO₃/AC 吸附剂去除密闭空间里的 CO₂ 更有效。同一团队^[84]用热重分析仪在 20–60 °C 的低反应温度和 0%–4% 的低 CO₂ 浓度的条件下研究了 K₂CO₃/AC 的碳化行为。发现 K₂CO₃/AC 的反应路径由两个步骤组成, 即首先发生水合反应以形成 K₂CO₃ · 1.5 H₂O 和 K₄H₂(CO₃)₃ · 1.5 H₂O, 然后快速生成 KHCO₃, CO₂ 浓度对 K₂CO₃/AC 的碳酸化反应路径的影响不显著; 相对湿度 (relative humidity, RH) 在此过程中起着重要作用。并且在温度保持恒定和忽略系统传热的情况下, 基于缩核模型建立了 K₂CO₃ 颗粒吸附 CO₂ 的动力学模型^[85], 发现 K₂CO₃ 吸附 CO₂ 的过程主要由表面化学反应和扩散反应过程组成; 活化能分别为 33.4 kJ/mol 和 99.1 kJ/mol。

Dong^[86]研究了 K₂CO₃/Al₂O₃ 掺杂 TiO₂ 时的吸附脱附特性, 发现负载 1%–3% 质量分数的 TiO₂ 于 K₂CO₃/Al₂O₃ 可以提高吸附剂的 CO₂ 吸附速率, 但超过 5% 过量的掺杂会堵塞载体的微孔使得吸附容量和速率均有所降低。Masoud 等^[87]通过调整 K₂CO₃ 负载量来制备不同尺寸的碳负载 K₂CO₃ 颗粒, 研究发现粒径最小的 K₂CO₃ 吸附速度最快, CO₂ 解吸所需的温度最低。因此, 粒径直接影响过程的动力学以及所需的能量输入。基于负载的 K₂CO₃ 的理想吸附剂必须具有较高的 K₂CO₃ 负载量和较小的粒径。

Derevschikov 等^[88]使用 K₂CO₃/Y₂O₃ 复合吸附剂进行空气捕集 CO₂, 再生温度从 150–250 °C 升高到 300–350 °C, CO₂ 吸收量从 0.64 mmol/g 下降到 0.23 mmol/g, 吸附剂层的渗透性也有所恶化。含钾物质与氧化铝高温表面相互作用生成某种结晶相。此团队继续^[89]合成了一种 K₂CO₃/γ-Al₂O₃ 复合吸附剂, 通过将活性组分置于多孔载体中来克服碳酸化率低的问题。进行了 CO₂ 从空气中吸收和解吸实验, 再生温度为 250–300 °C 的情况下, 循环使用可获得稳定的 CO₂ 吸收量 0.64–0.7 mmol/g。此团队 2021 年接着以介孔氧化锆气凝胶为基础^[90], 采用不同摩尔浓度的 K₂CO₃ 浸渍溶液合成了 K₂CO₃/ZrO₂ 复合材料。在温度 25 °C 和相对湿度 25% 条件下进行吸附反应, 200 °C 条件下进行热再生反应, 14 次吸附-解吸循环试验后 CO₂ 吸附量下降幅度很低, 吸附剂具有良好的循环稳定性, 并且再生温度的降低有利于减小反应能耗。加载到氧化锆介孔中的一部分 K₂CO₃ 形成了不积极参与 CO₂ 吸收和解吸过程的表面物质。K₂CO₃ 负载量为 23% 时的 K₂CO₃/ZrO₂ 复合材料, CO₂ 吸收能力高于在相同条件下研究的 K₂CO₃/γ-Al₂O₃ 复合材料。相对于胺类吸附剂而言, 如果有足够的热量来应对吸附剂循环过程需要的温度波动, 钾氧化铝吸附剂在空气捕集中前景广阔^[91]。部分碱金属吸附剂对 CO₂ 的吸附容量如表 2 所示。

表 2. 部分碱金属吸附剂对 CO₂ 的吸附容量。
Table 2. Adsorption capacity of some alkali metal adsorbents for CO₂.

吸附剂	吸附和再生温度/K	相对湿度/%	最大吸附量/ (mmol/g)	参考文献
K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	298/523–573	25	0.74	[90]
Ru+Na ₂ O/Al ₂ O ₃	298/573	90	1.3	[92]
CaO/CaCO ₃	673/1043	100	0.06	[76]
AlK10	298/523	0	0.7	[91]
K ₂ CO ₃ /Y ₂ O ₃	298/423–523	-	0.64	[88]
K ₂ CO ₃ /Y ₂ O ₃	298/573–623	-	0.23	[88]
K ₂ CO ₃ /AC	293/673	63	0.037	[83]
K ₂ CO ₃ /5A	293/673	63	0.09	[83]

再生温度过高是碱金属基固体吸附剂实际应用能耗高的主要原因，相对于物理吸附，H₂O 通常是吸附反应所需的组分，所以 H₂O 的存在一般不会影响吸附剂对 CO₂ 的选择性。碱金属基固体吸附剂中钾基吸附剂具备比钠基吸附剂更高的碳酸化反应活性，对钾基吸附剂进行深入开发更加有利于碱金属脱碳技术的工业化使用，纯碱金属碳酸盐的反应活性相对较低、反应所需时间较长，因此要想提高吸附剂活性，就必须寻找合适的载体材料，研制高活性负载吸附剂。

3.4. 变湿材料

为探索如何进一步降低能耗，Lackner 等^[12]让 CO₂ 饱和树脂，在树脂表面每摩尔的正电荷上加上 1 mol 的 CO₂。因此，吸收产生的化合物与 NaHCO₃ 具有相同的 CO₂ 电荷比，每两个电荷对应一个 CO₂。基本反应是在树脂上直接形成碳酸氢盐，如反应式（11）–（13）所示。吸收一直持续至材料完全转变为碳酸氢盐状态，吸收速率与 1 mol NaOH 溶液转化为 NaHCO₃ 溶液的吸收率相当，即在 10–80 μmol/m²/s 之间。变湿吸附的原理如图 7 所示。变湿吸附主要有三个步骤：一是干燥环境下，吸附剂表面的碱性基团吸附空气中的 CO₂；二是湿度较高时 CO₂ 从吸附剂解吸；三是将解吸后的 CO₂ 封存或再利用。

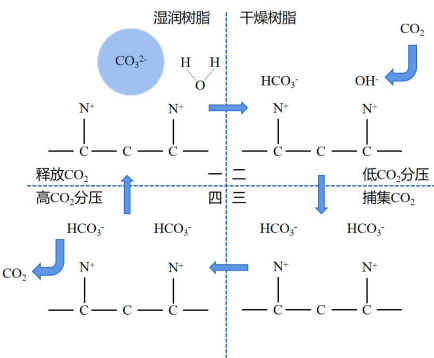


图 7. 变湿吸附原理示意图。
Figure 7. Schematic diagram of the principle of humidity swing adsorption.

季铵 (quaternary ammonium, QA) 吸附剂通过官能团接枝到载体上, Wang 等^[93]以碱性形式制备的一种胺基阴离子交换树脂从空气中捕获 CO_2 。该树脂在干燥时吸收 CO_2 , 在潮湿时释放 CO_2 。此变湿吸附过程可以实现循环 CO_2 直接空气捕集。在空气中潮湿的树脂会自动变干, 然后吸收 CO_2 , 构成了一个由水分引起的循环。在给定的负载状态下, 树脂上的 CO_2 平衡分压可以通过润湿树脂再生增加 2 个数量级。同一团队^[94]通过将 QA 官能团接枝到具有高比表面积 of 介孔聚合物上, 开发了一种具有变湿吸附 (moisture swing adsorption, MSA) 能力和超高动力学的 DAC 吸附剂。该吸附剂在大气环境下的半吸附时间为 2.9 min, 达到了超高动力学值, MSA 循环吸附量为 0.26 mmol/g。吸附热力学研究表明, 具有均匀圆柱孔结构的吸附剂具有较高的官能团效率和 CO_2 吸附容量。孔隙结构也可以通过介孔内水的毛细管冷凝来调节吸附剂的 MSA 能力。此团队^[95]以季铵盐阳离子和碳酸盐阴离子模型化合物为研究对象, 通过理论计算揭示了变湿 CO_2 吸附的机理。结果表明, 负离子在化学上比正离子更有利于 CO_2 的吸附; 水可以通过降低质子转移能垒来促进 CO_2 吸附。吸附/解吸平衡会通过加水向解吸转变, CO_2 的吸附削弱了吸附剂的亲水性, 导致水的释放。在一定湿度范围, CO_2 的吸收是吸附剂同时脱水的吸热过程。 CO_2 吸收过程中, 当流动阴离子由 CO_3^{2-} 向 HCO_3^- 转变时, 聚合物离子液体 (polymer ionic liquid, PIL) 的亲水性降低, 水从 PIL 中脱附带走热量, 和 CO_2 与 H_2O 的竞争吸附完全不同, Wang 等^[96]用分子模拟阐明其机理。图 8 为变温吸附与变湿吸附的比较。

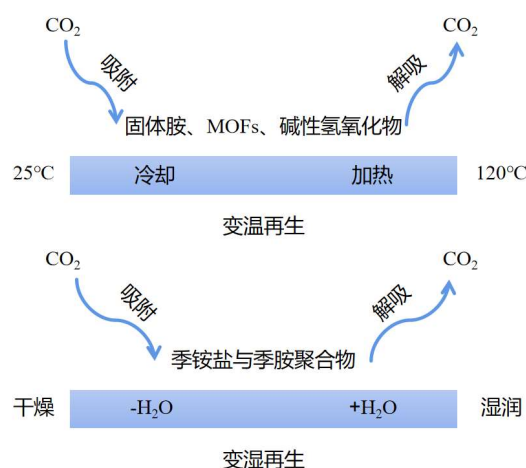


图 8. 变温吸附与变湿吸附。

Figure 8. Temperature swing adsorption and humidity swing adsorption.

关于 QA 材料的特性, Xu 等^[97]发现随环境温度升高, 不同温度下床层整体温升下降, 最高温升仅为 7–8 °C, 温升几乎不影响总吸附容量, 减小多孔颗粒的粒径可减小床层最高温升; 并且在 20% RH 与 40% RH 下均可观察到吸附后期固相温度长期略低于初始温度, 证实了季铵材料有自冷却的吸附特性。

不同的载体支架对 CO_2 吸附影响显著, He 等^[98]使用炭黑接枝的聚合物、有序胶体晶体模板和高内相乳液合成了三种用于可逆 CO_2 捕获的高分子变湿吸附材料, 高内相乳液解吸速率最高, 为 0.033 mmol/g/min; 与具有相似官能团的商用材料相比, 多孔聚合物在吸附和解吸动力学过程中表现出了一个量级的改善, 物理尺寸有一定缩小。为了获得更好的 CO_2 捕获性能, 应该在表面积、孔径和结构之间寻求平衡, 重视多孔结构的质量。Armstrong 等^[99]发现多孔纤维支架中 90% 的颗粒可用于 CO_2 的吸附, 而致密纤维支架中只有 50% 的颗粒可用于 CO_2 的吸附。嵌入于多孔静电纺纤维中的离子交换树脂循环容量最大, 吸附速率为 1.4 mol CO_2 /g/h, 纤维形态比薄膜形态的树脂颗粒有效面积增加,

从各个方向接触粒子从而减少流体必须通过粒子扩散的有效距离。Song 等^[100]使用了低成本的季铵基壳聚糖/聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 混合气凝胶和氢氧化物离子, 通过湿度变化捕获环境空气中的 CO₂。气凝胶的 CO₂ 循环捕获能力约为 0.18 mmol/g, 温度的升高提高了峰值吸附速率并缩短了达到峰值吸附速率的时间。

MSA 材料也可应用于工业过程中, Sun 等^[101]利用变湿过程捕获工业过程中的 CO₂, 并将天然气中的 CO₂ 去除进行示范。与从空气中捕获 CO₂ 相比, 由于气体混合物中的 CO₂ 浓度高得多 (1%–20%), 因此吸附能力得到显著提升, 获得了约 1.0 mmol/g 的稳定循环容量, 通过载有 CO₃²⁻ 离子的离子交换膜吸附剂从天然气中去除 CO₂。CO₂ 吸附/解吸循环由 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 在室温和常压下的可逆转化驱动。此外开发了一种基于变湿法的天然气脱 CO₂ 工艺流程, 并与工业上使用的胺洗技术即 MDEA 法进行了变湿脱碳法的能耗分析。结果发现, 变湿脱碳过程的能耗不到 MDEA 的一半 (分别为 187.38 kJ/Sm³ 和 954–1304 kJ/Sm³)。

变湿吸附通过改变环境中的水汽分压可实现 CO₂ 的吸附-脱附循环, 全程在常温环境下进行, 利用水的蒸发自由能为 CO₂ 再生供能, 降低了 DAC 能耗, 对 CO₂ 具有较高的结合能。但空气中 CO₂ 的超低分压和再生过程中大量的水分需求使吸附容量与再生速率的提升有较高的挑战性。

4. DAC 固体吸附材料工程应用分析

CO₂ 去除成本将随着时间的推移显著下降, 但仍然较昂贵 (至 2050 年约为 \$200/t CO₂)。研究者们对哪种 DAC 技术会更加流行的共识度很低, 能源使用和政策的支持是推动这些技术未来增长的关键因素^[102]。将其他先进技术与 DAC 技术相耦合并进行全生命周期评价是一个有前景的发展方向。Xing 等^[103]介绍了 DAC 吸附剂降低成本的方法与 DAC 系统耦合化学系统的方法, 随着碳交易市场与碳关税逐渐形成, DAC 技术将会发展更加迅速。而 DAC 技术的可行性始终受高能耗及其伴生环境影响的质疑, Wang 等^[104]对 DAC 生命周期评价研究现状进行分析和评述, 表明溶液吸收和固体吸附技术均能够实现空气捕集, 但 DAC 系统的生命周期碳移除效率区间为 10%–95%, 大多取决于系统的能耗及能量来源。Bao 等^[105]提出了耦合 DAC 技术的综合能源系统配置-运行联合优化方法, 并将 DAC 设备捕获的 CO₂ 与电解水制得的氢气用于甲醇合成, DAC 系统由可再生能源驱动, 实现系统稳定无污染运行, 在环境和经济上产生了一定收益。Gutknecht 等^[106]创造出了一种永久去除 CO₂ 的综合和安全的解决方案, DAC 技术将 CO₂ 注入玄武岩中, 通过将注入的碳矿化进行永久储存, 最早在 2030 年开始部署 10 亿吨规模的 CO₂ 去除工作, 扩大规模和优化操作十分重要。

世界上最大的外观类似于集装箱的 DAC 装置于 2021 年 9 月 8 日开始运行^[107]。装置在满负荷运行时对空气的捕集量为 4000 t CO₂/年, 相当于 870 辆汽车的排放量。捕集装置如图 9 所示, 该装置用风扇将空气吸入一个装有过滤材料的收集器, 过滤材料充满 CO₂ 后收集器关闭, 过滤材料通过变温释放出高浓度 CO₂ 后收集, 之后将 CO₂ 与水混合注入玄武岩, 乐观者认为此技术可以成为应对气候变化的一个主要工具, 但也有人认为该技术仍然费用过高, 规模化运行可能需几十年。



图 9. 冰岛 DAC 大型装置。
Figure 9. Large-scale installation of DAC in Iceland.

Sillman 等^[108]通过可再生能源和 CO₂ 的直接空气捕集产生用于食物和饲料的细菌蛋白质，在一个封闭的、不受气候影响的系统中，利用氧化 H₂O 的细菌和可再生电力，空气直接捕集的 CO₂ 生产出富含蛋白质的生物质。这种技术可使每块土地的蛋白质产量提高数倍并且用水量约为大豆生产的十分之一。生产 1 kg 细菌生物量所需的物质和能量流如图 10 所示。

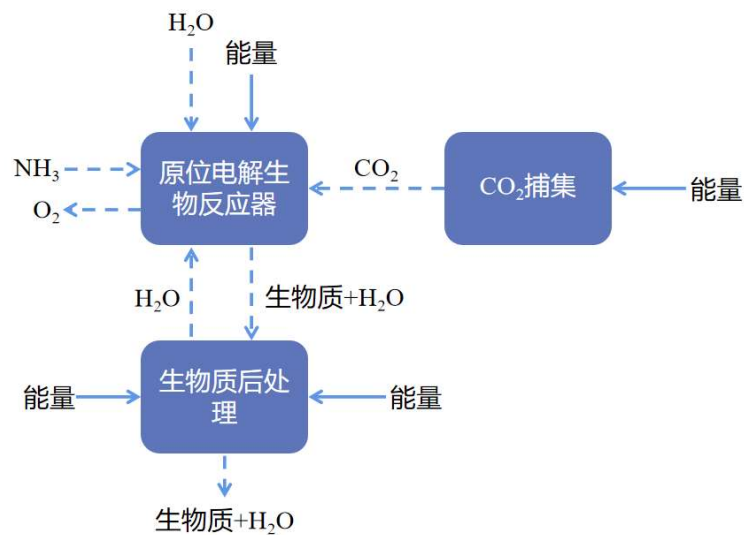


图 10. 生产细菌生物量所需的主要物质和能量流。
Figure 10. Main material and energy flows required to produce bacterial biomass.

Airthena 公司^[109]设计了一款使用 MOFs 材料的移动式空气捕集装置，如图 11 所示，单个模块由风机、吸附室和真空泵组成。常压吸附大大降低了原料压缩的能源和成本。节能鼓风机产生高达 50 m³/h 的流量，背压小于 100 Pa，而不会降低性能。MOF-聚合物纳米复合材料被薄层包裹在长电阻加热片上，缠绕成螺旋形，安装在每个吸附室中。再生阶段采用了一种低能耗的高效的电阻加热技术。真空泵在吸附步骤之后，从模块内除去多余的空气；在解吸阶段达到目标再生温度后，将 CO₂ 从吸附室中排出。

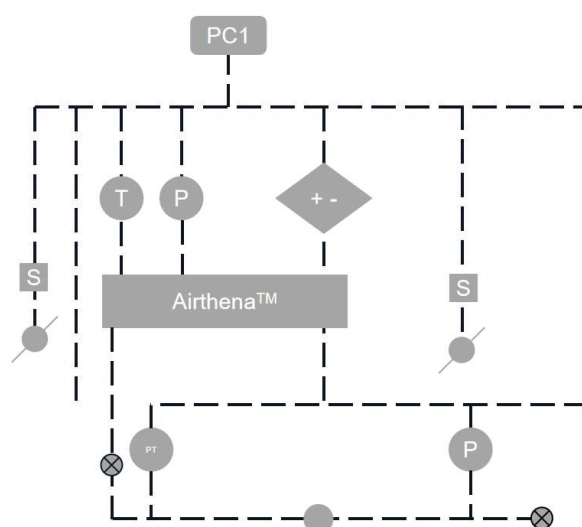


图 11. 单个 DAC 模块。
Figure 11. Single DAC module.

综上所述，DAC 技术依然有很大的发展空间，在与其他技术相结合并进行商业化前，需要对吸附材料的寿命和循环稳定性做出详细的技术经济评估和环境评估，并对工艺流程进行全生命周期评价，确保人员、生态与食品安全；对小试装置和中试装置放大规模后可能产生的新问题进行合理预防从而获得更高的生产效率。DAC 技术发展虽然较快，但我们依然需要直面气候变化问题，不能因为有了 DAC 技术就减少建设低碳能源系统的投资，DAC 技术不仅要捕获空气中的 CO_2 ，还包括储存和利用捕集的 CO_2 ，需要提升再生 CO_2 的纯度，如何控制好整个捕集过程的成本也至关重要^[110]。

5. 结语

鉴于全球气候挑战的严重性和双碳目标顺利实施的紧迫性，直接空气捕集 CO_2 技术不受时间和地域的限制并可灵活的和一些低浓度 CO_2 利用方式相结合，有着鲜明的优势。空气捕集技术与现有工业基础设施的耦合程度不高，生产大规模设施的调整成本较小。关于直接空气捕集技术的各种材料、部件和工艺还有大量的研发工作需要开展，未来 DAC 技术方法的发展需要关注以下几个方面：

1) 溶液吸收 DAC 技术需要制备出低再生温度、低设备腐蚀性且结构稳定的吸收材料来降低 DAC 的成本；碱金属基固体吸附剂必须寻找合适的载体材料并进行合理改性，降低反应能垒，以期实现低温捕集和较低的再生能耗，研制高活性负载型吸附剂，必要时可使用多种载体和活性组分组合制备；固体胺吸附剂对于低浓度 CO_2 的捕集受限于 CO_2 动力学扩散，吸附性能及胺利用率仍较低，并且载体制备工艺复杂，需要在提高循环稳定性的基础上探索先进的再生方式，以期大规模应用；MOFs 类吸附剂材料的研究还不够深入，需要提高其对 CO_2 的选择性以及水稳定性，通过表面改性使 MOFs 表面疏水或开发新型产品，制造出易于成型和生产的材料；变湿吸附材料在空气 CO_2 的超低分压和大量水分需求的情况下，提升吸附容量有较高的挑战性，需要探索官能团嫁接以及孔道的形态对于反应的影响。

2) 一套成熟的 DAC 技术落地生产前需要对吸附材料的寿命和循环稳定性做出详细的技术经济评估和环境评估，并结合全生命周期评价对工艺流程进行分析，确保人员、生态安全；对小试装置和中试装置放大规模后会产生产生的新问题进行合理预防从而获得更高的生产效率。通过使用可再生能

源驱动等方法降低成本,提升 DAC 技术与能源行业其他技术耦合的经济性,可以通过使用可再生能源来推动 DAC 设施或与其他能源系统集成来实现。

3) CCUS 技术除了捕集,还包括了储存和利用 CO₂ 的部分,在 DAC 技术商业化、规模化之前需要综合考虑整个空气碳捕集流程需要的成本,对完整的流程做规范性的技术经济评估,并且不能对气候变化问题放松警惕,重视清洁能源的研发;政府和国际组织应制定激励政策,以支持 DAC 技术的发展和运用,例如碳定价机制、减税激励政策、充足的研发资金以及加强国际合作和技术共享等,并加强对公众的教育普及,使他们了解 DAC 技术的潜力,并鼓励他们支持和采用这一技术。

作者贡献

方法,陈晓平、马吉亮;调查,郑健飞;资源,郑健飞;数据整理,郑健飞;写作—原稿准备,郑健飞;写作—审阅和编辑,陈晓平、马吉亮;资金获取,陈晓平、马吉亮。所有作者已阅读并同意手稿的出版版本。

资金

本研究由江苏省双碳-前沿基础项目“基于固体吸收剂/催化剂的多源 CO₂ 低能耗捕集与高效转化利用基础研究”资助,项目号: BK20220001。

致谢

基金资助: 江苏省碳达峰碳中和专项项目 (BK20220001)。

利益冲突

作者声明无利益冲突。

参考文献

1. Ekholm N. On the variations of the climate of the geological and historical past and their causes. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 1901; 27(117): 1–62. doi: 10.1002/qj.49702711702
2. Mackay A. Climate change 2007: Impacts, adaptation and vulnerability. contribution of working group ii to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *Journal of Environmental Quality* 2008; 37(6): 2407. doi: 10.2134/jeq2008.0015br
3. Field CB, Barros VR, Dokken DJ, et al. *Climate Change 2014 Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects*. Cambridge University Press; 2014.
4. Kiehl JT, Trenberth KE. Earth's annual global mean energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society* 1997; 78(2): 197–208. doi: 10.1175/1520-0477(1997)078<0197:EAGMEB>2.0.CO;2
5. China Meteorological Administration. The World Meteorological Organization releases “State of the Global Climate 2021”—Four key indicators: Greenhouse gas concentration, sea level rise, ocean heat, and ocean acidification hit records (Chinese). Available online: https://www.cma.gov.cn/2011xwzx/2011xqxxw/2011xqxyw/202205/t20220523_4846229.html (accessed on 27 November 2023).
6. Minx JC, Lamb WF, Callaghan MW, et al. Negative emissions— Part 1: Research landscape and synthesis. *Environmental Research Letters* 2018; 13(6): 063001. doi: 10.1088/1748-9326/aabf9b
7. Xinhua News Agency. “Opinions of the Central Committee of the Communist Party of China and the State Council on Completely, Accurately and Comprehensively Implementing the New Development Concept and Doing a Good Job in Carbon Peaking and Carbon Neutralization” was released (Chinese). *Resources and Habitat Environment* 2021; 2021(11): 6.
8. Huang J. *Coupled Research on CO₂ Air Capture and Conversion Utilization* (Chinese) [Master's thesis]. Zhejiang University; 2016.

9. Lackner K, Ziock HJ, Grimes P. Carbon dioxide extraction from air: Is it an option? In: Proceedings of the 24th Annual Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems; 8–11 March 1999; Clearwater, FL, US. pp. 885–896.
10. Keith DW, Ha-Duong M, Stolaroff JK. Climate strategy with CO₂ capture from the air. *Climatic Change* 2006; 74(1–3): 17–45. doi: 10.1007/s10584-005-9026-x
11. Sutherland BR. Pricing CO₂ direct air capture. *Joule* 2019; 3(7): 1571–1573. doi: 10.1016/j.joule.2019.06.025
12. Lackner KS. Capture of carbon dioxide from ambient air. *The European Physical Journal Special Topics* 2009; 176: 93–106. doi: 10.1140/epjst/e2009-01150-3
13. Sanz-Pérez ES, Murdock CR, Didas SA, et al. Direct capture of CO₂ from ambient air. *Chemical Reviews* 2016; 116(19): 11840–11876. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00173
14. Lackner KS, Brennan S, Matter JM, et al. The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2012; 109(33): 13156–13162. doi: 10.1073/pnas.1108765109
15. Eden J. IEA: Carbon capture crucial to limit global warming. *Oil Daily* 2020; 2020: 5–6.
16. Zeman F. Reducing the cost of Ca-based direct air capture of CO₂. *Environmental Science & Technology* 2014; 48(19): 11730–11735. doi: 10.1021/es502887y
17. Zeman F. Experimental results for capturing CO₂ from the atmosphere. *AIChE Journal* 2008; 54(5): 1396–1399. doi: 10.1002/aic.11452
18. Baciocchi R, Storti G, Mazzotti M. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2006; 45(12): 1047–1058. doi: 10.1016/j.cep.2006.03.015
19. Zeman F. Energy and material balance of CO₂ capture from ambient air. *Environmental Science & Technology* 2007; 41(21): 7558–7563. doi: 10.1021/es070874m
20. Stolaroff JK, Keith DW, Lowry GV. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. *Environmental Science & Technology* 2008; 42(8): 2728–2735. doi: 10.1021/es702607w
21. Mahmoudkhani M, Heidel KR, Ferreira JC, et al. Low energy packed tower and caustic recovery for direct capture of CO₂ from air. *Energy Procedia* 2009; 1(1): 1535–1542. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.201
22. Mahmoudkhani M, Keith DW. Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air—Thermodynamic analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009; 3(4): 376–384. doi: 10.1016/j.ijggc.2009.02.003
23. Sabatino F, Grimm A, Gallucci F, et al. A comparative energy and costs assessment and optimization for direct air capture technologies. *Joule* 2021; 5(8): 2047–2076. doi: 10.1016/j.joule.2021.05.023
24. Keith DW, Holmes G, Angelo DS, Heidel K. A process for capturing CO₂ from the atmosphere. *Joule* 2018; 2(8): 1573–1594. doi: 10.1016/j.joule.2018.05.006
25. Holmes G, Nold K, Walsh T, et al. Outdoor prototype results for direct atmospheric capture of carbon dioxide. *Energy Procedia* 2013; 37: 6079–6095. doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.537
26. Brethomé FM, Williams NJ, Seipp CA, et al. Direct air capture of CO₂ via aqueous-phase absorption and crystalline-phase release using concentrated solar power. *Nature Energy* 2018; 3(7): 553–559. doi: 10.1038/s41560-018-0150-z
27. Custelcean R, Williams NJ, Garrabrant KA, et al. Direct air capture of CO₂ with aqueous amino acids and solid bis-iminoguanidines (BIGs). *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019; 58(51): 23338–23346. doi: 10.1021/acs.iecr.9b04800
28. Wang D, Zhang J, Yang B, Wu Z. Research progress of typical process analysis and techno-economic research on direct air capture of carbon dioxide. *Coal Science and Technology* 2023; 51(S1): 215–221. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0236
29. Wang Q, Luo J, Zhong Z, Borgna A. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy & Environmental Science* 2011; 4(1): 42–55. doi: 10.1039/C0EE00064G
30. Wang H, Qu ZG, Bai JQ, Qiu YS. Combined grand canonical Monte Carlo and finite volume method simulation method for investigation of direct air capture of low concentration CO₂ by 5A zeolite adsorbent bed. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2018; 126: 1219–1235. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.06.052
31. Stuckert AN, Yang RT. CO₂ capture from the atmosphere and simultaneous concentration using zeolites and amine-grafted SBA-15. *Environmental Science & Technology* 2011; 45(23): 10257–10264. doi: 10.1021/es202647a
32. Wilson SMW, Tezel FH. Direct dry air capture of CO₂ using vtasa with faujasite zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020; 59(18): 8783–8794. doi: 10.1021/acs.iecr.9b04803
33. D'Alessandro D, Smit B, Long J. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2010; 49(35): 6058–6082. doi: 10.1002/anie.201000431
34. Rangnekar N, Mittal N, Elyassi B, et al. Zeolite membranes—A review and comparison with MOFs. *Chemical Society Reviews* 2015; 44(20): 7128–7154. doi: 10.1039/C5CS00292C

35. Yu J, Xie LH, Li JR, et al. CO₂ capture and separations using MOFs: Computational and experimental studies. *Chemical Reviews* 2017; 117(14): 9674–9754. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00626
36. Saha D, Bao ZB, Jia F, Deng S. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A. *Environmental Science & Technology* 2010; 44(5): 1820–1826. doi: 10.1021/es9032309
37. Oschatz M, Antonietti M. A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents. *Energy & Environmental Science* 2018; 11(1): 57–70. doi: 10.1039/C7EE02110K
38. Nugent P, Belmabkhout Y, Burd SD, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature* 2013; 495(7439): 80–84. doi: 10.1038/nature11893
39. Shekhah O, Belmabkhout Y, Adil K, et al. A facile solvent-free synthesis route for the assembly of a highly CO₂ selective and H₂S tolerant NiSIFSIX metal-organic framework. *Chemical Communications* 2015; 51(71): 13595–13598. doi: 10.1039/C5CC04487A
40. Shekhah O, Belmabkhout Y, Chen Z, et al. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nature Communications* 2014; 5: 4228. doi: 10.1038/ncomms5228
41. Ding M, Flaig RW, Jiang HL, Yaghi OM. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. *Chemical Society Reviews* 2019; 48(10): 2783–2828. doi: 10.1039/C8CS00829A
42. Kumar A, Madden DG, Lusi M, et al. Direct air capture of CO₂ by physisorbent materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2015; 54(48): 14372–14377. doi: 10.1002/anie.201506952
43. Madden DG, Scott HS, Kumar A, et al. Flue-gas and direct-air capture of CO₂ by porous metal-organic materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A—Mathematical Physical And Engineering Sciences* 2017; 375(2084): 20160025. doi: 10.1098/rsta.2016.0025
44. Prestipino C, Regli L, Vitillo JG, et al. Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. *Chemistry of Materials* 2006; 18(5): 1337–1346. doi: 10.1021/cm052191g
45. Liu J, Wei Y, Zhao Y. Trace carbon dioxide capture by metal-organic frameworks. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019; 7(1): 82–93. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05590
46. McDonald TM, Lee WR, Mason JA, et al. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg-2(dobpdc). *Journal of The American Chemical Society* 2012; 134(16): 7056–7065. doi: 10.1021/ja300034j
47. Zhang Z, Ding Q, Cui J, et al. High and selective capture of low-concentration CO₂ with an anion-functionalized ultramicroporous metal-organic framework. *Science China-Materials* 2021; 64(3): 691–697. doi: 10.1007/s40843-020-1471-0
48. Lee WR, Hwang SY, Ryu DW, et al. Diamine-functionalized metal-organic framework: Exceptionally high CO₂ capacities from ambient air and flue gas, ultrafast CO₂ uptake rate, and adsorption mechanism. *Energy & Environmental Science* 2014; 7(2): 744–751. doi: 10.1039/C3EE42328J
49. Bhatt PM, Belmabkhout Y, Cadiau A, et al. A fine-tuned fluorinated MOF addresses the needs for trace CO₂ removal and air capture using physisorption. *Journal of The American Chemical Society* 2016; 138(29): 9301–9307. doi: 10.1021/jacs.6b05345
50. Piscopo CG, Loebbecke S. Strategies to enhance carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *ChemPlusChem* 2020; 85(3): 538–547. doi: 10.1002/cplu.202000072
51. Shi X, Xiao H, Azarabadi H, et al. Sorbents for the direct capture of CO₂ from ambient air. *Angewandte Chemie International Edition* 2020; 59(18): 6984–7006. doi: 10.1002/anie.201906756
52. Sethia G, Sayari A. Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. *Carbon* 2015; 93: 68–80. doi: 10.1016/j.carbon.2015.05.017
53. Coromina HM, Walsh DA, Mokaya R. Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO₂ uptake for both pre and post combustion capture applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2016; 4(1): 280–289. doi: 10.1039/C5TA09202G
54. Sun Q, Li Z, Searles DJ, et al. Charge-controlled switchable CO₂ capture on boron nitride nanomaterials. *Journal of The American Chemical Society* 2013; 135(22): 8246–8253. doi: 10.1021/ja400243r
55. Lu C, Bai H, Wu B, et al. Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites. *Energy & Fuels* 2008; 22(5): 3050–3056. doi: 10.1021/ef8000086
56. Danckwerts PV. The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chemical Engineering Science* 1979; 34(4): 443–446. doi: 10.1016/0009-2509(79)85087-3
57. Didas SA, Choi S, Chaikittisilp W, Jones CW. Amine-oxide hybrid materials for CO₂ capture from ambient air. *Accounts of Chemical Research* 2015; 48(10): 2680–2687. doi: 10.1021/acs.accounts.5b00284
58. Bollini P, Didas SA, Jones CW. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations. *Journal of Materials Chemistry* 2011; 21(39): 15100–15120. doi: 10.1039/C1JM12522B
59. Guo M, Wu H, Lv L, et al. A highly efficient and stable composite of polyacrylate and metal-organic framework prepared by interface engineering for direct air capture. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021; 13(18): 21775–21785. doi: 10.1021/acsami.1c03661

60. Xu X, Song C, Andresen JM, et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. *Energy & Fuels* 2002; 16(6): 1463–1469. doi: 10.1021/ef020058u
61. Zhao B, Wang J, Wng M, et al. Study on the adsorption performance of resin-based solid amine adsorbent for low concentration CO₂ at room temperature (Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae* 2014; 34(11): 2892–2898.
62. Chaikittisilp W, Kim HJ, Jones CW. Mesoporous alumina-supported amines as potential steam-stable adsorbents for capturing CO₂ from simulated flue gas and ambient air. *Energy & Fuels* 2011; 25(11): 5528–5537. doi: 10.1021/ef201224v
63. Holewinski A, Sakwa-Novak MA, Carrillo JMY, et al. Aminopolymer mobility and support interactions in silica-PEI composites for CO₂ capture applications: A quasielastic neutron scattering study. *The Journal of Physical Chemistry B* 2017; 121(27): 6721–6731. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04106
64. Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R, Sayari A. Adsorption of CO₂-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: Application for CO₂ separation. *Adsorption* 2011; 17(2): 395–401. doi: 10.1007/s10450-011-9348-0
65. Brilman DWF, Veneman R. Capturing atmospheric CO₂ using supported amine sorbents. *Energy Procedia* 2013; 37: 6070–6078. doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.536
66. Drese JH, Choi S, Lively RP, et al. Synthesis-structure-property relationships for hyperbranched aminosilica CO₂ adsorbents. *Advanced Functional Materials* 2009; 19(23): 3821–3832. doi: 10.1002/adfm.200901461
67. Choi S, Drese JH, Eisenberger PM, Jones CW. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air. *Environmental Science & Technology* 2011; 45(6): 2420–2427. doi: 10.1021/es102797w
68. Goeppert A, Czaun M, May RB, et al. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent. *Journal of The American Chemical Society* 2011; 133(50): 20164–20167. doi: 10.1021/ja2100005
69. Goeppert A, Czaun M, May RB, et al. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent. *Journal of the American Chemical Society* 2011; 133(50): 20164–20167. doi: 10.1021/ja2100005
70. Zeman FS. *Air Etraction: The Feasibility of Absorbing Carbon Dioxide Directly from the Atmosphere* [PhD thesis]. Columbia University; 2006.
71. Stolaroff JK, Lowry GV, Keith DW. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management* 2005; 46(5): 687–699. doi: 10.1016/j.enconman.2004.05.009
72. Przepiórski J, Czyżewski A, Pietrzak R, Morawski AW. MgO/CaO-loaded activated carbon for carbon dioxide capture: Practical aspects of use. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013; 52(20): 6669–6677. doi: 10.1021/ie302848r
73. Hu J, Hongmanorom P, Chirawatkul P, Kawi S. Efficient integration of CO₂ capture and conversion over a Ni supported CeO₂-modified CaO microsphere at moderate temperature. *Chemical Engineering Journal* 2021; 426: 130864. doi: 10.1016/j.cej.2021.130864
74. Nikulshina V, Gálvez ME, Steinfeld A. Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle. *Chemical Engineering Journal* 2007; 129(1–3): 75–83. doi: 10.1016/j.cej.2006.11.003
75. Nikulshina V, Ayesa N, Galvez ME, Steinfeld A. Feasibility of Na-based thermochemical cycles for the capture of CO₂ from air—Thermodynamic and thermogravimetric analyses. *Chemical Engineering Journal* 2008; 140(1–3): 62–70. doi: 10.1016/j.cej.2007.09.007
76. Nikulshina V, Gebald C, Steinfeld A. CO₂ capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO₃-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chemical Engineering Journal* 2009; 146(2): 244–248. doi: 10.1016/j.cej.2008.06.005
77. Nikulshina V, Steinfeld A. CO₂ capture from air via CaO-carbonation using a solar-driven fluidized bed reactor—Effect of temperature and water vapor concentration. *Chemical Engineering Journal* 2009; 155(3): 867–873. doi: 10.1016/j.cej.2009.10.004
78. Shigemoto N, Yanagihara T, Sugiyama S, Hayashi H. Bench-scale CO₂ recovery from moist flue gases by various alkali carbonates supported on activated carbon. *Journal of Chemical Engineering Of Japan* 2005; 38(9): 711–717. doi: 10.1252/jcej.38.711
79. Lee SC, Choi BY, Lee SJ, et al. CO₂ absorption and regeneration using Na and K based sorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2004; 153: 527–530. doi: 10.1016/S0167-2991(04)80307-0
80. Lee SC, Chae HJ, Kwon YM, et al. Characteristics of new potassium-based sorbents prepared with nano-titanium oxide for carbon dioxide capture. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2010; 5(2): 212–217. doi: 10.1166/jno.2010.1096
81. Wang Y, Jia L, Mei X, et al. CO₂ adsorption mechanism and failure characteristics of supported potassium-based adsorbent (Chinese). *Environmental Science & Technology* 2019; 42(11): 98–104.
82. Lee SC, Kwon YM, Park YH, et al. Structure effects of potassium-based TiO₂ sorbents on the CO₂ capture capacity. *Topics in Catalysis* 2010; 53(7–10): 641–647. doi: 10.1007/s11244-010-9499-3

83. Zhao C, Guo Y, Li C, Lu S. Removal of low concentration CO₂ at ambient temperature using several potassium-based sorbents. *Applied Energy* 2014; 124: 241–247. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.02.054
84. Zhao C, Guo Y, Li C, Lu S. Carbonation behavior of K₂CO₃/AC in low reaction temperature and CO₂ concentration. *Chemical Engineering Journal* 2014; 254: 524–530. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.062
85. Zhao CW, Chen X, Zhao C. Carbonation reaction characteristics of potassium-based CO₂ absorbent (Chinese). *CIESC Journal* 2008; 9: 2328–2333.
86. Dong W. *Research on Decarbonization/Regeneration Characteristics and Modification Mechanism of Sodium-Based Solid CO₂ Absorbent* (Chinese) [PhD thesis]. Southeast University; 2015.
87. Masoud N, Clement V, van Haasterecht T, et al. Shedding light on solid sorbents: Evaluation of supported potassium carbonate particle size and its effect on CO₂ capture from air. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2022; 61(38): 14211–14221. doi: 10.1021/acs.iecr.2c01508
88. Derevschikov VS, Veselovskaya JV, Kardash TY, et al. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Y₂O₃ composite sorbent. *Fuel* 2014; 127: 212–218. doi: 10.1016/j.fuel.2013.09.060
89. Veselovskaya JV, Derevschikov VS, Kardash TY, et al. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013; 17: 332–340. doi: 10.1016/j.ijggc.2013.05.006
90. Veselovskaya JV, Derevschikov VS, Shalygin AS, Yatsenko DA. K₂CO₃-containing composite sorbents based on a ZrO₂ aerogel for reversible CO₂ capture from ambient air. *Microporous and Mesoporous Materials* 2021; 310: 11064. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110624
91. Bali S, Sakwa-Novak MA, Jones CW. Potassium incorporated alumina based CO₂ capture sorbents: Comparison with supported amine sorbents under ultra-dilute capture conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2015; 486: 78–85. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.09.020
92. Jeong-Potter C, Abdallah M, Sanderson C, et al. Dual function materials (Ru+Na₂O/Al₂O₃) for direct air capture of CO₂ and in situ catalytic methanation: The impact of realistic ambient conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022; 307: 120990. doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120990
93. Wang T, Lackner S, Wright A. Moisture swing sorbent for carbon dioxide capture from ambient air. *Environmental Science & Technology* 2011; 45(15): 6670–6675. doi: 10.1021/es201180v
94. Wang T, Wang X, Hou C, Liu J. Quaternary functionalized mesoporous adsorbents for ultra-high kinetics of CO₂ capture from air. *Scientific Reports* 2020; 10(1): 21429. doi: 10.1038/s41598-020-77477-1
95. Wang T, Ge K, Chen K, et al. Theoretical studies on CO₂ capture behavior of quaternary ammonium-based polymeric ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016; 18(18): 13084–13091. doi: 10.1039/C5CP07229H
96. Wang T, Hou C, Ge K, et al. Spontaneous cooling absorption of CO₂ by a polymeric ionic liquid for direct air capture. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2017; 8(17): 3986–3990. doi: 10.1021/acs.jpclett.7b01726
97. Xu S, Hou C, Wang T. Research on CO₂ adsorption heat transfer of quaternary ammonium type humidified regenerated materials (Chinese). *Energy Engineering* 2021; 1: 54–62, 88. doi: 10.16189/j.cnki.nyg.2021.01.009
98. He H, Li W, Zhong M, et al. Reversible CO₂ capture with porous polymers using the humidity swing. *Energy & Environmental Science* 2013; 6(2): 488–493. doi: 10.1039/C2EE24139K
99. Armstrong M, Shi X, Shan B, et al. Rapid CO₂ capture from ambient air by sorbent-containing porous electrospun fibers made with the solvothermal polymer additive removal technique. *AIChE Journal* 2019; 65(1): 214–220. doi: 10.1002/aic.16418
100. Song J, Liu J, Zhao W, et al. Quaternized chitosan/PVA aerogels for reversible CO₂ capture from ambient air. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018; 57(14): 4941–4948. doi: 10.1021/acs.iecr.8b00064
101. Sun X, Zhu L, Wang P, et al. CO₂ removal from natural gas by moisture swing adsorption. *Chemical Engineering Research and Design* 2021; 176: 162–168. doi: 10.1016/j.cherd.2021.09.033
102. Shayegh S, Bosetti V, Tavoni M. Future prospects of direct air capture technologies: Insights from an expert elicitation survey. *Frontiers in Climate* 2021; 3: 630893. doi: 10.3389/fclim.2021.630893
103. Xing W, Xu R, Gao H, Duan L. Analysis on the development of technology for direct CO₂ capture in the air from a patent perspective (Chinese). *Clean Coal Technology* 2023; 29(4): 86–97.
104. Wang J, He S, Yan J, et al. Research progress and challenges on life cycle assessment of direct air carbon capture technology (Chinese). *Journal of China Coal Society* 2023; 48(7): 2748–2759.
105. Bao H, Lin Z, Mao H, et al. Research on configuration optimization of direct air carbon capture and utilization system driven by renewable energy (Chinese). *Power System Engineering* 2023; 39(3): 1–6.
106. Gutknecht V, Snæbjörnsdóttir SÓ, Sigfússon B, et al. Creating a carbon dioxide removal solution by combining rapid mineralization of CO₂ with direct air capture. *Energy Procedia* 2018; 146: 129–134. doi: 10.1016/j.egypro.2018.07.017
107. Energy Daily. World's largest device to capture carbon dioxide from air launches in Iceland (Chinese). *Sino-Global Energy* 2021; 26(12): 88.

-
108. Sillman J, Nygren L, Kahiluoto H, et al. Bacterial protein for food and feed generated via renewable energy and direct air capture of CO₂: Can it reduce land and water use? *Global Food Security* 2019; 22: 25–32. doi: 10.1016/j.gfs.2019.09.007
 109. Sadiq MM, Batten MP, Mulet X, et al. A pilot-scale demonstration of mobile direct air capture using metal-organic frameworks. *Advanced Sustainable Systems* 2020; 4(12): 2000101. doi: 10.1002/adsu.202000101
 110. Ranjan M, Herzog HJ. Feasibility of air capture. *Energy Procedia* 2011; 4: 2869–2876. doi: 10.1016/j.egypro.2011.02.193

Review Article**Advances in solid adsorbent materials for direct air capture of CO₂****Jianfei Zheng^{1,2}, Xiaoping Chen^{1,2,*}, Jiliang Ma^{1,2}**¹ *School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China*² *Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China**** Corresponding author:** Xiaoping Chen, xpchen@seu.edu.cn

Abstract: Direct air capture (DAC) of CO₂ is a carbon-negative technology that is not limited by time and geography, and can contribute to the realization of the “dual-carbon” goal. This paper reviews the current development of direct air capture of CO₂, focuses on four mainstream solid adsorption DAC technologies, namely, MOFs, solid amine materials, alkali metal-based adsorbents, and moisture-altering materials, and analyzes their advantages and disadvantages in terms of energy consumption, cyclic stability, and adsorption capacity; in addition, the paper analyzes the engineering applications of solid adsorbent materials and demonstrates the potential of these technologies in practical applications; finally, it summarizes the challenges faced by the existing DAC adsorbent materials and puts forward the future development direction.

Keywords: direct air capture of CO₂; adsorbent; solution absorption; solid adsorption; economical efficiency
