论文

TEPA 功能化 SBA-15 的 CO₂ 吸附性能郝仕油^{①*}, 邓黄秀^②

① 浙江师范大学行知学院, 金华 321004

② 浙江师范大学生化学院, 金华 321004

*通讯作者, E-mail: sky54@zjnu.cn

收稿日期: 2015-06-25; 接受日期: 2015-07-22; 网络版发表日期: 2015-09-21

浙江省自然科学基金(编号: LY14B070006, Y4110289)资助项目

摘要 以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, PI23 为模板剂, 通过加入适量 HAc 及调整反应体系 pH 方式, 采用水热及萃取法合成表面羟基含量较高的介孔 SBA-15 材料. 以不同含量四乙烯五胺(TEPA)对 SBA-15 进行功能化, 获得氨基功能化介孔 SBA-15 材料. 利用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸-脱附、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、元素分析等手段对材料结构性能进行表征. 以不同含量 TEPA 功能化介孔 SBA-15 为吸附剂, 对 CO₂ 进行吸附, 考察了吸附温度、CO₂ 浓度、水等对吸附效率的影响. 实验结果表明, 常温、常压下 30% TEPA 功能化介孔 SBA-15 的 CO₂ 吸附量最高, 且重复使用性能良好.

关键词 SBA-15, 合成, 羟基, 氨基功能化, CO₂ 吸附

1 引言

化石燃料是当今世界的主要能源, 但燃烧后会释放大量 CO₂. 随着现代工业发展不断推进, 所需化石燃料量迅速增加, 大气中 CO₂ 浓度不断上升, 导致温室效应增强. 但另一方面, CO₂ 作为重要碳源可合成有机燃料, 如甲烷、乙醇、乙烷等. 因此, 采用合适方法对大气中 CO₂ 进行捕获, 加以回收利用, 对降低温室效应和解决能源危机意义重大.

目前, 捕获 CO₂ 的主要方法有液氨吸收法^[1,2]、膜分离法^[3,4]、吸附法^[5,6]等. 虽然液氨吸收技术较成熟, 但液氨溶液再生时能耗大、设备易腐蚀、且易被氧气降解^[7,8], 因此在实际应用中受到极大限制. 膜分离法虽然分离效率较高, 但存在成本高及不易大

规模操作等问题^[9]. 研究表明, 吸附法在 CO₂ 捕获与分离方面具有不可替代的优势, 因为低温时吸附剂可吸附 CO₂, 而在较高温度时则可释放 CO₂, 所以吸附剂可重复使用, 因而成本较低; 此外, 吸附步骤简单、易操作. 活性炭和沸石分子筛是常用的两类吸附剂, 然而, 它们在高温时吸附容量较低, 且在有水的情况下, 对 CO₂ 的选择性吸附效果较差^[10,11]. 因此, 寻求可高效捕获与分离 CO₂ 的吸附剂十分关键.

氨基功能化介孔氧化硅(如 SBA-15)由于孔径大、比表面积高、可与 CO₂ 通过酸碱作用方式增强结合力, 因而对 CO₂ 具有较高的吸附容量; 此外, 吸附 CO₂ 后形成的氨基甲酸盐在较低温度下(一般低于 120℃)可分解释放 CO₂, 利于吸附剂重复使用. 因此, 该吸附剂在 CO₂ 分离与捕获方面具有潜在的应用价值. 研

引用格式: 郝仕油, 邓黄秀. TEPA 功能化 SBA-15 的 CO₂ 吸附性能. 中国科学: 化学, 2016, 46: 365–372

Hao SY, Deng HX. CO₂ adsorption of SBA-15 functionalized by TEPA. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 365–372, doi: 10.1360/N032015-00106

研究表明, 嫁接法是获得氨基功能化介孔氧化硅的重要方法之一. Vilarrasa-García 等^[12]利用胺丙基三乙氧基硅烷(APTES)嫁接 SBA-15, 获得了氨基功能化介孔氧化硅材料, 该材料对 CO₂ 具有较高的吸附能力. 为了提高表面氨基含量, 经常使用多元氨基硅烷为功能化物质对介孔材料表面进行嫁接. Li 等^[13]分别利用一元、二元、三元氨基硅烷嫁接 SBA-15, 获得氨基含量不同的吸附材料, 研究结果表明, CO₂ 吸附容量与表面氨基密度及其物理化学性能有关. 为了进一步提高氨基功能化 SBA-15 的 CO₂ 吸附容量, Zhou 等^[14]利用大孔径、短孔道 SBA-15 为基体, 通过嫁接一元、二元、三元氨基硅烷, 获得了较好的吸附效果. 最近, 研究者利用多元氨基产物如四乙烯五胺(TEPA)对 SBA-15 进行功能化, 获得了氨基含量较高的 CO₂ 吸附剂^[15,16]. 然而, 该吸附剂在多次循环使用后, CO₂ 吸附容量明显降低^[16]. 出现该问题的可能原因如下: 基体 SBA-15 是通过高温煅烧合成, 导致介孔材料表面羟基大量流失, 因此 TEPA 与基体结合力较弱(主要通过范德华力结合), 所以高温(110℃)脱附 CO₂ 后, TEPA 易从基体脱落.

为了提高表面氨基含量及氨基与基体表面的结合力, 从而提高 CO₂ 吸附量及吸附剂重复使用的效率, 基体表面羟基含量至关重要(式(1)和(2)). 本研究通过对传统 SBA-15 合成工艺进行改进, 在 HCl 中添加一定量的 HAc, 通过调整反应条件(如晶化温度、反应体系 pH), 在低温水热条件下合成表面羟基高密度化的 SBA-15 前驱物, 采用萃取方法去除模板剂, 保留羟基. 利用浸渍方式填充 TEPA, 获得高氨基含量 SBA-15 功能材料, 该材料不但对 CO₂ 具有较高的吸附容量, 且稳定性极高, 多次重复使用后, CO₂ 吸附量基本不变.

2 实验部分

2.1 材料合成

在 90 mL, 2 mol L⁻¹ 的 HCl 中加入适量 HAc (物质的量是 P123 的 100 倍)形成混合溶液, 然后于混合溶液中加入 3 g P123 (化学纯, Sigma-Aldrich 公司, 美国), 40℃ 下磁力搅拌溶解, 再加入 6.24 g 正硅酸乙酯

(TEOS, 98%, Acros 试剂集团, 美国)继续搅拌 24 h, 经过滤、烘干后获得白色样品; 利用 2 mol L⁻¹ HCl 溶液调节白色样品水溶液的 pH 至 1.43 左右, 在 100℃ 反应釜中晶化 24 h 后获得白色预产物; 采用乙醇胺(化学纯, 上海国药化学试剂集团, 中国)和乙醇(化学纯, 上海国药化学试剂集团, 中国)混合液对预产物进行萃取, 经 90℃ 回流 12 h 后, 再重复萃取一次, 即得 SBA-15 样品. 为了对照, 本研究还合成了其他两种 SBA-15 介孔材料: 一种是在合成过程中不加入 HAc, 通过萃取去除模板剂; 另一种是通过煅烧方式去除模板剂, 其他步骤与加入 HAc 合成时相同.

TEPA (95%, Acros 试剂集团, 美国)填充至 SBA-15 的步骤: 首先用 10 mL 无水乙醇(化学纯, 上海国药化学试剂集团, 中国)与 0.5 g SBA-15 充分混合, 然后滴加 0.05~0.3 g 的 TEPA (为 SBA-15 质量的 10%~60%)至乙醇混合溶液中, 充分搅拌 1 h, 经 80℃ 水浴蒸干乙醇后, 即得氨基功能化介孔氧化硅材料.

2.2 材料表征

采用 PW3040/60 型 X 射线衍射仪(XRD; Philips, 美国)测试材料小角度 X 射线衍射光谱. 通过 ASAP 2020 型气体吸附仪(Micromeritics, 美国)获得 N₂ 吸附-脱附等温线及相关数据. 分别利用 JEM-1230 型(JEOL, 日本)透射电子显微镜(TEM)和 S-4800 型(Hitachi, 日本)场发射扫描电镜(SEM)对材料的形貌进行表征. 采用 Nicolet NEXUS670 型(美国)傅里叶变换红外光谱仪, 通过 MCT 检测器检测样品经预处理除去表面吸附水及其他不纯物质后的原位红外光谱信号; 利用 KBr 压片法获得常规红外光谱图. 采用 Vario EL III 型元素分析仪(Elmer, 德国)对材料 N 含量进行测定.

2.3 CO₂ 吸附

在 ASAP 2020 型吸附仪上, 采用静态吸附法对纯 CO₂ 及 5% CO₂ 进行吸附, 获得吸附等温线. 吸附之前, 样品经 120℃ 真空处理 12 h 以除去表面吸附水及不纯物质, 湿样品无需进行上述预处理.

采用 Balzer Oministar 200 型在线质谱仪(德国)对 CO₂ 重复吸附性能进行检测. 实验过程如下: 首先以 2℃ min⁻¹ 的升温速率对样品加热至 110℃, 恒温 2 h, 同时用 He 气吹扫, 除去不纯物质, 当样品温度降至室温后进行 CO₂ 吸附, 持续 0.5 h 后用 He 吹扫 1 h 以除去未被吸附的 CO₂; 然后再以 2℃ min⁻¹ 的升温

速率对吸附剂加热至 110℃, 恒温 1 h, 采用 MS 检测器检测 CO₂ 的脱附信号. 湿 CO₂ 吸附实验步骤同上.

3 结果与讨论

3.1 材料结构性能分析

不同实验条件下合成的 SBA-15 样品的 XRD 如图 1 所示. 据图 1 可知, 本研究所合成的样品与标准介孔 SBA-15 材料结构相似. 为了考察 HAc 加入量及晶化时 pH 对样品结构的影响, 本研究分别调整相关实验条件, 合成了不同的样品, 图 1 给出了其中一种代表产物的 XRD 图(最下面曲线). 对比分析不同条件下不同产物的 XRD 可知, 在 $n_{\text{HAc}}/n_{\text{P123}}=100$ 和 pH 1.43 条件下合成材料的结构优于在 $n_{\text{HAc}}/n_{\text{P123}}=150$ 和 pH 1.65 条件下合成的材料, 因为相应晶面, 特别是 (100) 晶面衍射强度较高. 出现上述现象的可能原因如下: (1) 加入 Ac⁻ 后, 可在一定程度上抑制硅羟基 (-Si-OH) 与其他物种反应, 易使羟基与 P123 结合, 导致产物结构有序性提高; (2) 当 Ac⁻ 含量过高时, 对硅羟基缩聚反应有阻碍作用, 实验表明, 当 $n_{\text{HAc}}/n_{\text{P123}}=100$ 时, 样品结构性能较好; (3) 当 H⁺ 浓度提高后, (S⁰H⁺)(X⁻T⁺) 结构体系更易形成^[17], 促使 SBA-15 结构性能更加完善.

为了研究 Ac⁻ 加入后对合成 SBA-15 表面羟基含量的影响情况, 本研究采用原位红外技术对样品进行测试, 结果如图 2 所示. 据图 2 可知, 不同的样品在 2600~4000 cm⁻¹ 范围内出现不同强度的红外吸收: 经萃取获得样品的峰强度均高于由煅烧获得的样品, 而在反应过程中引入适量 HAc 可极大程度提高该波

段红外峰的吸收强度. 据文献可知, 在 2600~4000 cm⁻¹ 范围内的红外峰是由于水和硅羟基的伸缩振动所致^[18], 而样品经预处理已去除吸附水, 所以该波段内出现的峰可归因于 SBA-15 表面硅羟基振动. 因此, 通过引入适量 HAc 可合成表面羟基含量较高的介孔氧化硅材料, 该材料可与更多有机氨(如 TEPA)结合, 提高材料表面氨基含量, 利于 CO₂ 吸附.

TEPA 对 SBA-15 功能化后的 XRD 如图 3 所示. 据图可知, 当 TEPA 填充量较低(如 10%、30%)时, 氨基功能化 SBA-15 的有序度较高, 因为高度有序晶面 (110) 和 (200) 清晰可见; 当 TEPA 填充量较高(如 50%)时, 氨基功能化 SBA-15 的有序度降低, 因为高度有序峰 ((110) 和 (200)) 基本消失; 当 TEPA 填充量提高至 60% 时, 样品的 XRD 衍射峰强度很小. 据图 3 可知, 高含量 TEPA 功能化 SBA-15 的 (100) 晶面衍射峰向右有轻微移动, 出现此现象的可能原因是: 高含量

图2 不同方法合成 SBA-15 的原位红外光谱

图1 不同实验条件合成 SBA-15 的 XRD 图

图3 TEPA 功能化后 SBA-15 的 XRD 图

TEPA 导致 SBA-15 孔径不断降低,从而使晶面间距缩小.

图 4 是-196℃时不同含量 TEPA 功能化 SBA-15 的 N₂吸-脱附等温线和 BJH 孔径分布图. 经分析可知,图 4(a)中所有曲线均为 IV 型,且都具有滞后环,证明材料为典型的介孔结构,与 XRD 结果一致. 当以 10%和 30%的 TEPA 填充 SBA-15 时,等温线在 $p/p_0=0.54$ 处形成滞后环,而当以 50%和 60%的 TEPA 填充 SBA-15 时,所合成材料的 N₂吸-脱附等温线在相对较低的压力点($p/p_0=0.49$)形成滞后环,说明材料孔径变小. 不同数量 TEPA 功能化 SBA-15 的孔径分布情况见图 4(b). 据图 4(b)可知,当 TEPA 填充量较低时,材料孔径较大,且孔径分布范围较窄;随着 TEPA 填充量增加,材料孔径变小,详见表 1.

为了进一步验证 TEPA 已成功负载于 SBA-15 表面,本研究还利用红外技术对 30% TEPA 功能化前后的 SBA-15 进行了检测,结果如图 5 所示. 据图可知,与纯样品相比,TEPA 功能化后 SBA-15 在 2932 和

2852 cm⁻¹附近具有较强的吸收峰,此峰归属于 TEPA 中亚甲基的非对称和对称伸缩振动^[19]; C-N 伸缩振动位于 1103 cm⁻¹附近^[20]; 而 Si-O-Si 键振动峰位于 792 和 470 cm⁻¹附近^[21]. 其他含量 TEPA 功能化 SBA-15 的红外结果与 30% TEPA 相似. 以上结果证明,TEPA 能较好地负载在载体 SBA-15 表面,与上述相关推论一致.

图 6 分别为 10%和 60% TEPA 功能化后 SBA-15 的 SEM 和 TEM 图. 据 SEM 图 (图 6(a, b))可知,所合成的样品基本都由大小均匀的圆柱状颗粒组成,与经典 SBA-15 材料的形貌相似^[22],说明 TEPA 功能化后 SBA-15 外观形貌没有发生改变. 图 6(c, d)是 TEPA 功能化后 SBA-15 材料的 TEM 图,由图可知,低含量 TEPA 对材料孔道不产生明显影响,而高含量 TEPA 会导致 TEM 图像模糊,可能与 TEPA 大量负载有关. 30% TEPA 功能化 SBA-15 的 TEM 与图 6(c)相似;而 50% TEPA 功能化 SBA-15 的 TEM 与图 6(d)相似.

3.2 CO₂ 的吸附性能

图 7 为 TEPA 功能化后 SBA-15 的 CO₂ 吸附等温线. 据图可知,在 25℃、101 kPa 时,10% TEPA 功能化 SBA-15 对 CO₂ 的吸附量为 1.73 mmol g⁻¹, 30% TEPA 功能化 SBA-15 对 CO₂ 的吸附量为 2.41 mmol g⁻¹ (高于 PE-SBA-TEPA (30)在 45℃时对 CO₂ 的吸附值 2.15 mmol g⁻¹ [15]), 说明氨基含量提高有利于 CO₂ 吸附;当 TEPA 含量超过 30%时,CO₂ 吸附量反而降低,如 50%和 60% TEPA 功能化 SBA-15 对 CO₂ 的吸附量分别为 2.12 和 1.81 mmol g⁻¹. 据表 1 可知,当使用

图 4 TEPA 功能化后 SBA-15 的 N₂吸-脱附等温线(a)和 BJH 孔径分布图(b)

图 5 30% TEPA 功能化前后 SBA-15 的红外光谱图

表 1 TEPA 功能化后 SBA-15 的结构性能

Ratio of TEPA/SBA-15 (%)	N content (mmol g ⁻¹)		BET (m ² g ⁻¹)	Average pore size (nm)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)
	Elemental analysis	Theoretical value			
0	0	0	538	7.54	0.98
10	2.04	2.05	299	6.58	0.51
30	5.19	5.21	289	6.49	0.49
50	7.49	7.53	137	6.29	0.25
60	8.44	8.47	98	6.20	0.19

图 6 TEPA 功能化后 SBA-15 的 SEM (a, b) 和 TEM (c, d) 图. (a, c) 10%; (b, d) 60%

图 7 25 °C 时 TEPA 功能化后 SBA-15 对 CO₂ 的吸附等温线

10%和30%的 TEPA 对 SBA 进行功能化后, 二者的比表面积、孔容、孔径相关数据相近, 但后者(亚)氨基

含量明显增加, 导致 CO₂ 吸附量显著提高; 而使用 50%和 60%的 TEPA 对 SBA-15 进行功能化后, 虽然氨基含量增加, 但比表面积和孔容明显降低(可能是氨基硅烷在孔道中相互缠绕所致), 因此, CO₂ 不易充分与相应(亚)氨基接触, 导致化学吸附作用降低, 同时物理吸附作用也降低^[23], 所以 CO₂ 吸附量降低.

温度是影响 CO₂ 吸附剂(特别是氨基功能化材料)吸附效率的重要因素, 因此, 研究温度对 TEPA 功能化介孔 SBA-15 的 CO₂ 吸附效率的影响十分重要. 图 8 分别为 10%和 60% TEPA 功能化 SBA-15 在 25、50 和 75 °C 的 CO₂ 吸附等温线. 据图 8(a)可知, 高温下 CO₂ 吸附量相应较低, 可能原因是温度提高导致氨基与 CO₂ 间作用力减弱, 从而降低 CO₂ 的吸附量. 据图 8(b)可知, 随着温度不断上升, 氨基功能化 SBA-15 对 CO₂ 的吸附量大幅度提高, 出现此现象的原因可

图 8 TEPA 功能化 SBA-15 在 25、50 和 75℃ 下的 CO₂ 吸附等温线. (a) 10%; (b) 60%

能是当 TEPA 含量较高时, TEPA 以较紧密的方式负载在吸附剂孔道中, 导致(亚)氨基间空隙较小, 不利于 CO₂ 与之接触, 所以低温下 CO₂ 吸附量较低; 当温度提高后, SBA-15 孔道中(亚)氨基、亚甲基振动加强, 彼此间距增大, 利于 CO₂ 进入内层与(亚)氨基接触, 因此高温下 CO₂ 吸附量急剧增加^[23]. 据 CO₂ 吸附等温线可推知: 低压区(3~20 kPa) CO₂ 吸附量的提高主要归因于化学吸附作用, 而高压区 CO₂ 吸附主要归因于物理吸附. 据图 8(b)可知, 75℃ 时低压区 CO₂ 吸附量提升速率较 25 和 50℃ 时大, 因为相应吸附曲线斜率迅速增大, 进一步证明上述推论, 即高温利于 CO₂ 与内层(亚)氨基接触. 实验证明, 当以 30% 的 TEPA 功能化 SBA-15 时, CO₂ 吸附量随吸附温度升高(25、50、75℃)而基本保持不变, 可能是一方面温度升高削弱了氨基与 CO₂ 的作用力; 而另一方面高温增大了(亚)氨基间的空隙, 利于 CO₂ 与(亚)氨基接触.

在实际应用中, CO₂ 浓度及样品水含量是影响 CO₂ 吸附效率的重要因素. 图 9 是在不同条件下 30% TEPA 功能化 SBA-15 的 CO₂ 吸附等温线. 据图可知, 当浓度极低(5% CO₂+95% N₂)时, 相同条件下样品对 CO₂ 的吸附效率与纯 CO₂ 基本相同. 据表 1 可知, 该样品比表面积、孔径和孔容值均较高, 利于 CO₂ 在样品孔道中扩散; 此外, 样品氨基含量高, 利于 CO₂ 与吸附剂结合(以化学作用为主). 因此, 该样品在 CO₂ 浓度极低情况下也具有极高的吸附效率, 吸附效果明显高于同类吸附剂^[24]. 据图 9 可知, 当吸附剂中含有一定水分时, CO₂ 吸附效率降低: 如 25℃ 和 100 kPa 时, 湿样品的吸附量为 1.56 mmol g⁻¹, 而干样品的吸附量为 2.41 mmol g⁻¹. 此现象与 TEPA 的吸湿性有关, 当水进入吸附剂与 TEPA 作用后, TEPA 中氨基相互

图 9 25℃ 时不同条件下 30% TEPA 功能化后 SBA-15 的 CO₂ 吸附等温线

缠绕, 因而 CO₂ 与吸附位(氨基)接触机会降低, 所以 CO₂ 吸附量降低. 为了进一步研究水对 CO₂ 吸附效率的影响, 本研究还用干样品对湿 CO₂ (使 CO₂ 通入蒸馏水获得)进行吸附, 结果发现 CO₂ 吸附量也降低, 但降幅较低. 究其原因可知, 水除了能使 TEPA 中氨基相互缠绕, 还可提高氨基吸附 CO₂ 的效率^[25], 详见式(3)和(4):

吸附剂循环使用性能是衡量吸附剂好坏的重要标准. 图 10 所示是采用不同方法合成的 SBA-15 经 30% TEPA 功能化后的 CO₂ 循环吸附图. 据图可知, 采用萃取方法去除模板剂合成材料的重复使用性能高于采用煅烧法合成材料的, 而在合成 SBA-15 过程中添加一定量 HAc 有利于提高吸附剂的重复使用性能. 据图 2 可知, 采用萃取方法合成材料的表面羟基

图10 30% TEPA 功能化后不同 SBA-15 的 6 次 CO₂ 吸附实验. (a) 萃取, $n_{\text{HAc}}/n_{\text{P123}}=100$; (b) 萃取, $n_{\text{HAc}}/n_{\text{P123}}=0$; (c) 煅烧, $n_{\text{HAc}}/n_{\text{P123}}=0$

含量高于采用煅烧法合成的材料, 而羟基有利于提高载体与氨基的结合力, 因此吸附剂重复使用效率提高; 当在 SBA-15 合成体系中加入适量 HAc 时, 有利于材料表面羟基进一步提高, 从而再次提高氨基

功能化介孔 SBA-15 的重复使用效率. 而通过煅烧方式获得的样品表面羟基基本流失, 导致 TEPA 仅通过范德华力与 SBA-15 表面结合, 作用力较低. 因此, 在多次重复使用后 TEPA 易从表面脱落, 导致吸附剂表面氨基含量不断降低, 所以 CO₂ 吸附量不断降低.

4 结论

通过改变 SBA-15 的合成工艺, 在合成过程中加入适量 HAc 及调节 pH, 可提高 SBA-15 表面羟基含量, 从而提高 SBA-15 表面与氨基的作用力, 在 CO₂ 吸附实验中, 使氨基功能化介孔 SBA-15 材料的循环使用效率大大提高. 研究表明, CO₂ 浓度对吸附剂的吸附容量影响较小, 而水特别是固有水(样品自身水)会较大程度降低吸附剂对 CO₂ 的吸附容量. 此外, 提高吸附温度会降低低含量 TEPA 功能化 SBA-15 的 CO₂ 吸附量, 而相应增加高含量 TEPA 功能化 SBA-15 的 CO₂ 吸附量.

参考文献

- Conway W, Bruggink S, Beyad Y, Luo W, Melión-Cabrera I, Puxty G, Feron P. *Chem Eng Sci*, 2015, 126: 446–454
- Bougie F, Iliuta I, Iliuta MC. *Sep Purif Technol*, 2014, 138: 84–91
- Ma J, Ying Y, Yang Q, Ban Y, Huang H, Guo X, Xiao Y, Liu D, Li Y, Yang W. *Chem Commun*, 2015, 51: 4249–4251
- Li XQ, Ma L, Zhang HY, Wang SF, Jiang ZY, Guo RL, Wu H, Cao XZ, Yang J, Wang BY. *J Membr Sci*, 2015, 479: 1–10
- Ling JH, Ntiemoah A, Xiao P, Webley PA, Zhai YC. *Chem Eng J*, 2015, 265: 47–57
- Zhang SY, Zhang X, Li H, Niu Z, Shi W, Cheng P. *Inorg Chem*, 2015, 54: 2310–2314
- Veawab A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 4771–4777
- Lawal O, Bello A, Idem R. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 1874–1896
- Bhide BD, Voskericyan A, Stern SA. *J Membr Sci*, 1998, 140: 27–49
- Himeno S, Komatsu T, Fujita S. *J Chem Eng Data*, 2005, 50: 369–376
- Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE. *J Chem Eng Data*, 2004, 49: 1095–1101
- Vilarrasa-García E, Cecilia JA, Santos SML, Cavalcante Jr CL, Jiménez-Jiménez J, Azevedo DCS, Rodríguez-Castellón E. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 187: 125–134
- Li Y, Sun N, Li L, Zhao N, Xiao F, Wei W, Sun Y, Huang W. *Mater*, 2013, 6: 981–999
- Zhou L, Fan J, Cui G, Shang X, Tang Q, Wang J, Fan M. *Green Chem*, 2014, 16: 4009–4016
- Sanz R, Calleja G, Arencibia A, Sanz-Pérez ES. *Energy Fuels*, 2013, 27: 7637–7644
- Olea A, Sanz-Pérez ES, Arencibia A, Sanz R, Calleja G. *Adsorption*, 2013, 19: 589–600
- Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6024–6036
- Pan D, Yuan P, Zhao L, Liu N, Zhou L, Wei G, Zhang J, Ling Y, Fan Y, Wei B, Liu H, Yu C. *Chem Mater*, 2009, 21: 5413–5425
- Zheng H, Gao C, Che SA. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 116: 299–307
- Khatri RA, Chuang SSC, Soong Y, Gray M. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 3702–3708
- Chong ASM, Zhao XS. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12650–12657
- Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD. *Science*, 1998, 279: 548–552
- 郝仕油. 氨基功能化多孔氧化硅材料合成及其 CO₂ 吸附性能研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学研究生院, 2010. 70–72

- 24 Sanz-Pérez ES, Olivares-Marín M, Arencibia A, Sanz R, Calleja G, Maroto-Valer MM. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 366–375
25 Hao S, Hong Chang, Xiao Q, Zhong Y, Zhu W. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 12873–12882

CO₂ adsorption of SBA-15 functionalized by TEPA

Shiyou Hao^{1*}, Huangxiu Deng²

¹ Xingzhi College, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

² College of Chemistry and Life, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

*Corresponding author (email: sky54@zjnu.cn)

Abstract: Using Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and P123 as silicon source and template, mesoporous SBA-15 with high content of surface hydroxyl were prepared by hydrothermal and extraction method via adding HAc and adjusting pH of the reaction system. Amino-functionalized materials were obtained by immersing TEPA onto the surface of SBA-15. The materials were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, FT-IR, SEM, TEM and element analysis. CO₂ adsorption experiments were carried out on the SBA-15 adsorbents functionalized by different TEPA, and the factors such as adsorption temperature, CO₂ concentration, and water, affecting CO₂ adsorption efficiency were investigated. The experimental results show that CO₂ capacity of 30% TEPA functionalized SBA-15 adsorbent is higher than all other samples and possesses a good reusability.

Keywords: SBA-15, synthesis, hydroxyl, amino-functionalization, CO₂ adsorption

doi: 10.1360/N032015-00106