

石墨烯基多孔碳材料对 CO₂ 的捕集分离研究进展

廖宏斌 杨志远* 刘娇萍

(西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054)

摘 要 日益严重的温室效应引起人们对 CO₂ 捕集分离技术的关注。石墨烯基多孔碳材料以其优异的导热性、热稳定性、多孔性和高机械强度等优点,在 CO₂ 捕集分离等方面展现出广阔的应用前景。对石墨烯基多孔碳材料在 CO₂ 捕集分离方面的研究进展进行了综述,分析了二维石墨烯、三维石墨烯以及石墨烯复合多孔材料在 CO₂ 捕集分离的研究进展。总结了提高石墨烯基多孔材料性能的方法,简述了石墨烯基多孔材料在 CO₂ 捕集分离中的不足以及未来的研究方向。

关键词 石墨烯基多孔材料, CO₂ 捕集分离, 比表面积, 吸附容量

Review on the capture and separation of CO₂ from the graphene based porous carbon material

Liao Hongbin Yang Zhiyuan Liu Jiaoping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract The increasing greenhouse effect caused the concern of CO₂ separation and capture technology. Graphene based porous carbon materials with excellent thermal conductivity, thermal stability, porosity and high mechanical strength, show a broad application prospect in the adsorption of CO₂. The progress in the study on the adsorption of graphene based porous carbon materials on CO₂ was summarized, and analyzed the progress of the two-dimensional graphene, the three-dimensional graphene and graphene composite porous materials on CO₂ adsorption. The methods to improve the performance of graphene based porous materials were summarized and pointed out the limitations and future research direction of graphene based porous materials on CO₂ separation and capture.

Key words graphene based porous material, CO₂ separation and capture, specific surface area, adsorption capacity

CO₂ 的有效捕获成为全球性研究热点。在众多技术中,使用吸附剂对燃烧后 CO₂ 进行有效吸附,具有能源消耗少、操作简单、易再生、低成本、可以在较宽的温度、压力范围内进行吸附及解吸等优点,是目前主要的研究方向。目前,用于 CO₂ 捕集分离的多孔吸附材料主要有沸石、活性炭^[1-6]、活性炭纤维^[7-9]、石墨烯基多孔碳、金属有机骨架化合物(MOFs)等。其中石墨烯基多孔碳材料因为具有优异的特性,在 CO₂ 捕集分离方面获得极大关注。概述了目前石墨烯基多孔碳材料在 CO₂ 捕集分离方面的研究进展。

1 石墨烯基二维多孔碳材料

石墨烯作为单原子厚度二维结晶碳质材料,其理论比表面积高达 2630 m²/g,理论厚度为 0.335 nm,具有很强的吸附能力^[10]。与传统的分离过程相比,膜分离具有成本低和机械复杂度小的特点。理想的分离膜应具有较高的分子渗透性、良好的选择性、良好的机械性能和化学稳定性^[11]。石墨烯的原子厚度、高机械强度、化学惰性等^[12-17]特点使其成为研发选择性膜的优质前驱体。

为提高材料对目标分子的有效捕集和分离,一

基金项目:国家自然科学基金(41772166);陕西省重点研发计划(2017ZDCXL-GY-10-01-02);国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室重点项目(ZKF2016-1)

作者简介:廖宏斌(1991-),男,硕士研究生,从事新型吸附材料的研究。

联系人:杨志远(1968-),男,教授,博士研究生导师,从事气体分离工程及煤炭资源清洁高效利用研究。

方面可通过化学改性、杂原子掺杂等方法对其吸附位点进行修饰,另一方面还可通过不同方法对材料的孔隙结构进行调整。

1.1 化学改性

石墨烯通过化学改性可以得到氧化石墨烯(GO)、还原 GO 等。与石墨烯相比,GO 层片结构中二维平面内和边缘分布着丰富的含氧极性基团,以羟基、环氧基、羧基为主^[18]。Wood 等^[19]利用密度泛函理论研究表明,极性基团通过强化吸附以及活化暴露边缘引入额外的结合位点可提高 CO₂ 的吸附容量。因此,GO 层片具有构筑 CO₂ 捕集多孔材料的潜力。

通过石墨烯基多孔材料的杂原子掺杂改性,即通过极性基团的引入,可以改变材料表面的电子分布,进而改变材料对 CO₂ 的吸附性能。Seema 等^[20]利用 GO/聚噻吩材料通过化学活化合成了掺硫微孔碳材料,该材料的比表面积达 1567m²/g,在 25℃、1bar 下对 CO₂ 的吸附容量达 4.5mmol/g。Seema 等认为材料的微孔结构和表面氧化修饰是决定材料对 CO₂ 吸附特性的主要因素。Haque 等^[21]合成了氮含量为 7.67%~4.33%(atm,原子质量分数)的氮掺杂石墨烯材料,其比表面积达 278m²/g,在 25℃、1bar 条件下对 CO₂ 的吸附量高达 4.43mmol/g,优于报道过的 MCM-41、多孔炭、沸石及 MOFs 等材料。Haque 等认为通过掺杂产生的含氮官能团是导致高效 CO₂ 吸附的原因。

孙成珍等^[22]通过分子动力学模拟,研究了不同气体分子在石墨烯气体分离膜中的穿透过程,指出分子的渗透不仅与分子直径等动力学参数有关,而且还与气体分子在石墨烯表面的吸附有关。Sun 等^[23]指出具有适当孔径和几何结构的多孔石墨烯膜可以实现对 CO₂ 的高渗透性和高选择性捕集分离。温伯尧等^[24]通过分子动力学方法模拟了 CO₂/CH₄ 在功能化修饰后的多孔石墨烯膜中的分离过程。结果表明,纳米孔的功能化修饰不仅减小了纳米孔的可渗透面积,还通过影响纳米孔边缘原子的电荷分布提高了气体分子的吸附强度,进而影响了混合气体分子在多孔石墨烯分离膜中的渗透性和选择性,使得 CO₂ 分子在多孔石墨烯中的渗透率能达到 10⁶ GPU [1GPU = 3.35 × 10⁻¹⁰ mol/(m² · s · Pa)],远高于传统的聚合物分离膜。刘晓强等^[25]通过密度泛函理论系统研究了 CO₂ 等在非金属原子(H、O、N、S、P、Si、F、Cl)修饰石墨烯上的吸附作用。结果表明,CO₂ 在该修饰的石墨烯上的吸附为物理

吸附,其中 N、O、F、Cl 对 CO₂ 的作用较强。

1.2 孔道结构调整

影响吸附材料性能的因素除了其表面化学性质外,还有孔结构、孔径分布等,这些因素决定了吸附容量及吸脱速率。大部分多孔块状碳质材料需要很长时间才能实现对分子的吸附,容易导致内部孔不能有效吸附目标物质。利用二维多孔石墨烯材料的选择性及其层间距构筑出的纳米级长度的气体分子传输通道,可以减少吸附阻率,提高吸附速率并且提高整体表面和孔的利用率。它已经成为突破目前气体分离膜选择性和渗透性难以兼具缺陷的研究新方向。

石墨烯层片内部可以通过物理化学活化的方法进行造孔,以增加比表面积、活性位点,进而增强对 CO₂ 的捕集分离能力。KOH 是常用的碳材料化学活化试剂。用它作为活化剂制备微孔碳材料时,具有活化温度较低、活化时间较短等特点。经 KOH 活化的多孔碳材料的比表面积可达 3000m²/g^[26]。Srinivas 等^[27]通过热剥离 GO,然后用 KOH 活化的方法制备出高孔隙度为 1.65cm³/g 比表面积为 1900m²/g 的石墨烯基吸附剂。该吸附剂在 20bar、27℃下对 CO₂ 的吸附量达 16.38mmol/g。Ganesan 等^[28]通过热处理氧化石墨得到热还原氧化石墨烯(TEGO),接着用 KOH 对 TEGO 进行化学活化,得到比表面积为 3240m²/g 的多孔石墨烯衍生物(a-GDC)。a-GDC 具有高度互联的网状微介孔结构,总孔容达到 2.23cm³/g,其在 25℃、20bar 下对 CO₂ 的最大吸附容量达 21mmol/g,明显优于其他高比表面积多孔碳。

化学活化在大规模生产石墨烯多孔材料过程中,具有成本高、环境影响大、腐蚀设备严重等缺点。相比之下,在适合的氧化性气体存在下进行物理活化,以其操作简单、环境友好、成本低成为制备多孔石墨烯材料更为有效便捷的方法。

Xia 等^[29]通过 CO₂ 活化氧化石墨制备出石墨烯基多孔碳(HPGCs)。HPGCs 具有微介孔孔结构,比表面积达 532m²/g,表现出高效的 CO₂ 吸附能力,其中 850℃活化 2h 得到的 HPGCs-850,在 0℃、1bar 下对 CO₂ 的吸附容量达 1.76mmol/g。Sui 等^[30]通过蒸汽活化制备的石墨烯基多孔碳材料的比表面积达 1230m²/g,其具有发达的网状孔隙结构,孔径分布集中在 2.5nm,在 0℃、1bar 下对 CO₂ 的吸附容量达 2.45mmol/g。

Lee 等^[31]研究发现,由于石墨烯的单原子厚

度,与碳纳米管相比提供了更高的选择性和更为快速的气体分子运输性,因而它能有效地从 CO_2/O_2 、 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 混合气体中分离出 CO_2 。

Casco 等^[32]通过研究 CO_2 在不同类型石墨烯结构上的吸附,评价了弯曲位、边缘缺陷等因素对吸附的影响。研究表明,缺损部位和弯曲的区域对 CO_2 有较强的吸附作用。

Wang 等^[33]通过在片状 GO 表面选择性受限共生金属有机骨架化合物 ZIF-8 晶体,实现对 GO 气体分离膜非选择性孔道的定向修补。修补之后的气体分离膜虽然对气体的渗透量有所下降,但是对等摩尔 H_2/CO_2 、 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 混合气的分离选择性却有所提高。

Saha 等^[34]研究了 CO_2 、 N_2 、 CH_4 在微介孔石墨烯中的吸附。通过变压吸附,计算得出 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 的分离系数分别为 55 和 8.2。通过与活性炭比较,发现该微介孔石墨烯对 CO_2/N_2 的选择性高于现有碳材料。

Kwac 等^[35]利用热力学连续模型结合电子结构的计算,研究发现 CO_2 在石墨材料上吸附增强及同 N_2 选择性分离的临界孔径为 8 Å。

2 三维石墨烯基多孔材料对 CO_2 的吸附研究

石墨烯基材料由于片层间很强的相互作用和范德瓦尔斯力使其易发生堆叠和团聚,很难获得高产量的单层石墨烯,也较难获得以二维石墨烯为基底的高负载量复合材料,这将影响其性能和应用。因此,三维石墨烯逐渐引起人们关注,它不仅在很大程度上保留了单个石墨烯层片的独特性能而且可对杂原子、功能高分子聚合物及无机纳米结构等复合材料起支撑作用,以满足不同需求。

Sudeep 等^[36]通过二维 GO 的交联制备出三维堆叠氧化石墨烯 (poly-GO)。poly-GO 在 25℃、20 bar 下对 CO_2 吸附能力为 2.7 mmol/g,优于其他碳基材料。其原因得益于微结构中三维网络状为 CO_2 吸附提供有效的活性位点。此外该碳纳米材料具有高度发达孔隙结构及便于表面功能化,相对容易再生,在吸附-解吸多循环后表现出优于 MOFs 材料的稳定性。

Yun 等^[37]通过自组装和蒸汽活化工艺合成超轻多孔还原 GO 宏观体,其比表面积大于 1600 m²/g,孔隙率大于 98%,在 25℃、10 bar 下对 CO_2 的吸附容量达 6.31 mmol/g,在吸附-解吸多循环后表现出优良的稳定性。

Sui 等^[38]在不同温度下通过水热处理 GO 得到其分散体,进而制备出大量水热还原氧化石墨烯 (HRGO)。HRGO 不仅具有三维多孔结构,而且还具有较高的比表面积和大的孔容积,在 100℃ 下制备的 HRGO 表现出较高的 CO_2 吸附能力,在 0℃、1 bar 情况下对 CO_2 的吸附容量达 2.4 mmol/g。

3 石墨烯基复合多孔材料

3.1 聚合物与石墨烯基材料制备复合分离膜

聚合物膜的高温耐受性差、渗透率和选择性难以兼具,即高渗透率的聚合物膜一般具有较低的气体选择性,反之亦然^[39]。由有机聚合物和无机颗粒构成的混合基质膜 (MMMs) 结合了聚合物膜的易加工性和无机膜优异的渗透性和选择性,有效解决了这种平衡问题^[40]。在 GO 基复合膜材料中,GO 纳米片的高宽比形成长曲路径,限制较大分子的扩散,小分子具有较小的阻力,有利于其扩散,从而提高了气体的扩散率和扩散选择性^[41-42]。

Li 等^[43]将 GO 作为制备混合气体分离复合膜的一种填料,制备出多选择性混合基质膜 (MP-MMMs)。该 MMMs 具有优异的渗透性和 CO_2 选择性。这是因为高纵横比的 GO 纳米片在聚合物物质中增加了气体扩散的曲折路径的长度,产生了聚合物基体和填料之间的僵化接口,进而增强了气体的扩散选择性。

3.2 金属与石墨基材料制备新型负载吸附剂

层状双氢氧化物 (LDH) 又称类水滑石,具有独特层状结构、比表面积大和表面富含碱性吸附位点等特点,广泛用于 CO_2 捕集及资源转化等领域^[44]。

目前,利用石墨烯基材料作为轻质二维电荷互补材料对 LDH 的稳定性和吸附容量进行改善。Garcia-gallastegui 等^[45]研究表明,向 LDH 中仅添加 7% (wt, 质量分数,下同) 的 GO,其对 CO_2 的吸附量增加了 62%。Iruetagoiena 等^[46]通过在 GO 上负载层状氧化物 (LDO) 并浸渍碱金属 (钾、钠、铯),研究其对 CO_2 的吸附能力。与未负载于 GO 的 LDH 相比,其对 CO_2 的吸附量提高了 40%,这是因为碱金属离子提高了吸附位点的密度分布,进而提高了对 CO_2 的吸附容量。由于钾较强的碱性和均匀分布在吸附剂表面,故对提高 CO_2 吸附能力的效果最为显著。

Chowdhury 等^[47]利用共混法制备了不同 GO 含量的介孔 TiO_2/GO 纳米复合材料,系统评价了其作为吸附剂对燃烧后 CO_2 的捕获情况。结果表

明,TiO₂/GO的CO₂吸附等温线符合Toth模型。TiO₂/GO的CO₂吸附容量在25℃达1.88mmol/g,优于许多常用吸附剂。TiO₂/GO表现出良好的CO₂吸附动力学性能并且具有较高的吸附选择性。

Rad等^[48]和Li等^[49]分别进行了石墨烯纳米结构掺铝及基于ZnO的氮掺杂还原氧化石墨烯(N-rGO-ZnO)的研究,它们均在不同程度上改善了材料对CO₂的吸附性能。

3.3 MOFs材料与石墨基材料制备复合吸附剂

MOFs材料较传统吸附材料以其结构可控、孔径孔型可调的特性成为目前吸附及储能多孔材料的研究热点。MOFs掺入MMMs中可提高其他纳米填料的分散性能^[50]。其与石墨烯材料复合后表现出优异的吸附分离特性,成为研究制备具有优良吸附分离性能多孔材料的一大热点^[51-53]。

Kumar等^[54]研究了GO与金属有机骨架材料ZIF-8的复合材料对CO₂的吸附性能,结果表现出良好的CO₂吸附能力,在-78℃、1bar下,对CO₂的吸附量随着GO含量的增加而增加。值得注意的是,未掺杂GO样品的CO₂吸附量为27.2%(wt,质量分数,下同),单一GO的CO₂吸附量为33%。掺杂4%GO的复合材料的CO₂吸附量为49%,掺杂20%GO的复合材料的CO₂吸附量增加到72%。这种变化归因于ZIF-8的累积效应和GO为吸附提供相互作用位点。

Xu等^[55]在室温下合成了GO与金属有机骨架材料HKUST-1的复合材料GO@HKUST-1。测试表明,添加2%GO的GO@HKUST-1对CO₂的吸附容量达9.02mmol/g,与原始HKUST-1相比,吸附容量提高了32%,CO₂对GO@HKUST-1的吸附热略大于原始HKUST-1,表明CO₂与GO@HKUST-1有较强的相互作用。GO@HKUST-1的吸附选择性由原始HKUST-1的103提高到186。

4 结语与展望

石墨烯作为一种具有较高比表面积的二维材料,在CO₂捕集分离上的应用前景广阔。通过选择适当的前驱体,通过活化、化学改性以及杂原子掺杂等手段可有效改善石墨烯基多孔材料对CO₂的捕集分离性能。比表面积并不是唯一影响其对CO₂捕集分离的关键参数,孔径、孔型也极为重要,但目前还是没有详细的理论和定量分析关于后者的影响。在无法简便高效调控孔隙结构和解决石墨烯层

片堆积团聚问题的现状下,大量制备多孔石墨烯仍是难点,但是,将石墨烯基材料作为改性剂研制复合多孔吸附剂将成为新的思路。在GO的复合分离膜的研究中,如何提高材料稳定性以及经济高效制备的问题成为研究重点。石墨烯基多孔碳材料的易于功能化使其相对于传统碳吸附剂更具吸引力,其优异的机械性能和导电导热性能对其后期的变压变温变电吸附分离的工程化应用可能具有更为积极的意义。

参考文献

- [1] Labus K, Gryglewicz S, Machnikowski J. Granular KOH-activated carbons from coal-based cokes and their CO₂ adsorption capacity[J]. *Fuel*, 2014, 118: 9-15.
- [2] Araminiya A, Rufford T E, Zhu Z. Nitrogen-doped carbon foams synthesized from banana peel and zinc complex template for adsorption of CO₂, CH₄, and N₂[J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(9): 7298-7309.
- [3] Arami Niya A, Rufford T E, Zhu Z. Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂[J]. *Carbon*, 2016, 103: 115-124.
- [4] Chai S, Liu Z M, Huang K, et al. Amine functionalization of micro-sized and nano-sized mesoporous carbons for carbon dioxide capture[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(27): 7355-7361.
- [5] Ge C, Song J, Qin Z, et al. Polyurethane foam-based ultramicro-porous carbons for CO₂ capture[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(29): 18849-18859.
- [6] Adeniran B, Masika E, Mokaya R. A family of microporous carbons prepared via a simple metal salt carbonization route with high selectivity for exceptional gravimetric and volumetric post-combustion CO₂ capture[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(35): 14696-14710.
- [7] Diez N, Álvarez P, Granda M, et al. CO₂ adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 704-712.
- [8] Choma J, Osuchowski L, Marszewski M, et al. Developing microporosity in Kevlar1-derived carbon fibers by CO₂ activation for CO₂ adsorption[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 16: 17-22.
- [9] Lee S Y, Park S J. Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 389(1): 230-235.
- [10] 汤艳萍, 徐庆, 唐睿智, 等. 二维碳质材料的制备和应用[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(3): 213-231.
- [11] Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous grapheme[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 728-732.

- [12] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. *Nature*, 2007, 446 (7131): 60-63.
- [13] Lee C, Wei X, J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [14] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Graphene: a perfect nanoballoon[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(19): 183-186.
- [15] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. *Nano Lett*, 2008, 8 (8), 2458-2462.
- [16] Chen S, Brown L, Levendordf M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy[J]. *Nano*, 2011, 5 (2), 1321-1327.
- [17] Huang L, Zhang M, Li C, et al. Graphene-based membranes for molecular separation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6 (14): 2806-2815.
- [18] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1): 228-240.
- [19] Wood B C, Bhide S Y, Dutta D, et al. Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: a comparative DFT study[J]. *J Chem Phys*, 2012, 137(5): 573-586.
- [20] Seema H, Kemp K C, Le N H, et al. Highly selective CO₂ capture by S-doped microporous carbon materials[J]. *Carbon*, 2014, 66: 320-326.
- [21] Haque E, Sarkar S, Hassan M, et al. Tuning graphene for energy and environmental applications: oxygen reduction reaction and greenhouse gas mitigation[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 472-481.
- [22] 孙成珍, 张锋, 柳海, 等. 多孔石墨烯气体分离膜分子渗透机理[J]. *化工学报*, 2014, 65(8): 3026-3031.
- [23] Sun C, Wen B, Bai B. Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: molecular simulations of CH₄/CO₂, CH₄/H₂S and CH₄/N₂ separation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138: 616-621.
- [24] 温伯尧, 孙成珍, 白博峰. 多孔石墨烯分离 CH₄/CO₂ 的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(2): 261-267.
- [25] 刘晓强, 田之悦, 储伟, 等. CH₄, CO₂ 和 H₂O 在非金属原子修饰石墨烯表面的吸附[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(2): 251-256.
- [26] Souza L K C D, Wickramaratne N P, Ello A S, et al. Enhancement of CO₂ adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation[J]. *Carbon*, 2013, 65: 334-340.
- [27] Srinivas G, Burrell J, Yildirim T, et al. Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(4): 6453-6459.
- [28] Ganesan A, Shaijumon M M. Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 220(1): 21-27.
- [29] Xia K, Tian X, Fei S, et al. Hierarchical porous graphene-based carbons prepared by carbon dioxide activation and their gas adsorption properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(21): 11047-11054.
- [30] Sui Z Y, Meng Q H, Li J T, et al. High surface area porous carbons produced by steam activation of graphene aerogels[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(25): 9891-9898.
- [31] Lee J, Aluru N R. Water-solubility-driven separation of gases using graphene membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428(2): 546-553.
- [32] Casco M E, Morelos-Gómez A, Vega-Díaz S M, et al. CO₂ adsorption on crystalline graphitic nanostructures[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2014(5): 60-65.
- [33] Wang X, Chi C, Tao J, et al. Improving the hydrogen selectivity of graphene oxide membranes by reducing non-selective pores with intergrown ZIF-8 crystals[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(52): 8087-8090.
- [34] Saha D, Nelson K, Chen J, et al. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in micro-mesoporous nanographene: a comparative study[J]. *J Chem Eng Data*, 2015, 60(9): 2636-2645.
- [35] Kwac K, Ji H L, Choi J W, et al. Computational analysis of pressure-dependent optimal pore size for CO₂ capture with graphitic surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(7): 3978-3985.
- [36] Sudeep P M, Narayanan T N, Ganesan A, et al. Covalently interconnected three dimensional graphene oxide solids[J]. *Nano*, 2013, 7(8): 7034-7040.
- [37] Yun S, Lee H, Lee W E, et al. Multiscale textured, ultralight graphene monoliths for enhanced CO₂ and SO₂ adsorption capacity[J]. *Fuel*, 2016, 174: 36-42.
- [38] Sui Z Y, Han B H. Effect of surface chemistry and textural properties on carbon dioxide uptake in hydrothermally reduced graphene oxide[J]. *Carbon*, 2015, 82: 590-598.
- [39] Dong L, Zhang C, Bai Y, et al. High performance PEBA2533-functional MMT mixed matrix membrane containing high-speed facilitated transport channels for CO₂/N₂ separation[J]. *Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(6): 3486-3496.
- [40] Lin R, Ge L, Liu S, et al. Mixed-matrix membranes with metal-organic framework decorated CNT fillers for efficient CO₂ separation[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(27): 14750-14757.
- [41] Smith Z P, Freeman B D. Graphene oxide: a new platform for high-performance gas and liquid separation membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(39): 10286-10288.
- [42] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 752-754.
- [43] Li X, Cheng Y, Zhang H, et al. Efficient CO₂ capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(9): 5528-5537.
- [44] Wang J, Stevens L A, Drage T C, Drage, et al. Preparation and CO₂ adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 68(1): 424-431.