

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230829001

文章编号: 1672-9331(2023)05-0041-08

引用格式: 李方贤, 王亚松, 任蒙蒙, 等. 基于冰模板法的多孔地聚合物微结构及其对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5): 41-48.

Citation: LI Fangxian, WANG Yasong, REN Mengmeng, et al. Microstructures and CO<sub>2</sub> adsorption performance of porous geopolymer prepared by ice templating method[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(5): 41-48.

# 基于冰模板法的多孔地聚合物微结构 及其对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能

李方贤<sup>1</sup>, 王亚松<sup>1</sup>, 任蒙蒙<sup>2</sup>, 张志博<sup>1</sup>, 韦江雄<sup>1</sup>, 余其俊<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641; 2. 珠江水利委员会珠江水利科学研究院, 广东 广州 510145)

**摘要:**【目的】研究冰模板法制备的多孔地聚合物对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 从而提供一种制备 CO<sub>2</sub> 吸附剂的新方法, 进一步拓宽地聚合物的应用范围。【方法】以水玻璃、矿渣为基本原材料, 利用冰模板法制备多孔地聚合物, 通过压汞法和 N<sub>2</sub> 吸附/脱附法表征其孔结构, 采用热分析仪研究其对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能。【结果】冰模板法制备的多孔地聚合物孔径呈三峰型分布, 尺寸能从纳米到几微米再到几百微米变化, 介孔结构呈现层状结构; 多孔地聚合物对 CO<sub>2</sub> 的吸附量达到 4.07 mmol/g, 吸附过程符合准二级动力学模型, 其中物理吸附量和化学吸附量分别占总吸附量的 7.28% 和 92.72%。【结论】与其他 CO<sub>2</sub> 吸附剂相比, 用冰模板法制备的多孔地聚合物具有较高的 CO<sub>2</sub> 吸附量, 其结合地聚合物本身耐高温和化学稳定性好的特性, 可以实现在特定环境条件下的应用, 是一种非常有潜力的 CO<sub>2</sub> 吸附材料。

**关键词:** 多孔地聚合物; 冰模板法; CO<sub>2</sub> 吸附剂; 孔结构; 吸附性能

**中图分类号:** TQ177; TQ424.29 **文献标志码:** A

## 0 引言

温室气体过量排放造成的全球性气候问题, 在全球范围内引发普遍关注, 各国出台了一系列低碳减排的政策规划。在技术层面, 碳捕集和碳封存(carbon capture and storage, CCS)技术是减少人为碳排放最有前途的方法<sup>[1]</sup>。由于吸附剂易获得、易再生处理且成本效益好, 吸附技术成为了大规模应用中最为常规的工业化碳捕集技术<sup>[2-3]</sup>。

活性炭、活性炭纤维、碳纳米管、石墨烯和石墨烯基材料、有机聚合物、分子筛、沸石、金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)、微孔配位聚合物和沸石咪唑盐框架等多种材料<sup>[4]</sup>被研究用于选择性吸附 CO<sub>2</sub>。然而, 这些材料自身的局限性阻碍了它们的大规模应用, 例如, 碳材料的 CO<sub>2</sub> 吸

附容量在低温下显著降低; 肖欢等<sup>[5]</sup>在不同条件下制备的活性炭在 273 K 时的 CO<sub>2</sub> 吸附量均低于在 298 K 时的。此外, 沸石在吸附过程中若气流中含有水分和杂质很难选择性吸附 CO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>; MOFs 的成本高昂<sup>[7]</sup>等。目前, 一般采取表面改性的方式提高材料的 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 但该方法增加了制备成本。因此, 研发一种工艺简单、选择性高、成本低、耐受性强且再生性能好的多孔吸附材料是亟待解决的问题, 也是极具发展前景的研究方向<sup>[8]</sup>。

地聚合物是一种由硅氧四面体和铝氧四面体构成的具有三维网络结构的无机绿色胶凝材料, 具有原料来源广泛、低碳节能、早强快硬、热稳定性好、耐化学腐蚀等显著优势, 在低碳、可持续发展的背景下备受关注<sup>[9-11]</sup>。CO<sub>2</sub> 能与地聚合物中的碱性物质反应生成碳酸盐, 致使地聚合物碳化<sup>[12]</sup>, 这从侧面证明了地聚合物具有作为 CO<sub>2</sub> 吸附剂的

收稿日期: 2023-08-29; 修回日期: 2023-10-12; 接受日期: 2023-10-12

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2021A1515010719); 国家自然科学基金资助项目(52372025)

通信作者: 李方贤(1979—)(ORCID: 0000-0001-7199-3431), 男, 副教授, 主要从事建筑功能材料方面的研究。

E-mail: msfxli@scut.edu.cn

潜力。从吸附机理来看,首先是类似于沸石的物理吸附,该吸附主要受 $\text{CO}_2$ 分子与电荷补偿阳离子(碱金属离子和碱土金属离子)产生的电场相互作用的影响<sup>[13]</sup>。其次,地聚合物的制备引入了碱激发剂,增加了对 $\text{CO}_2$ 的亲合力,若将地聚合物制成多孔结构,则在物理和化学层面吸附 $\text{CO}_2$ 均可行。冰模板法(又称冷冻浇筑法)是一种制备多孔材料的有效方法,在陶瓷<sup>[14]</sup>、金属<sup>[15]</sup>、高分子<sup>[16]</sup>、碳材料<sup>[17]</sup>、凝胶材料<sup>[18]</sup>、水泥基材料<sup>[17]</sup>等体系中被广泛应用。冰模板法的核心是溶剂的“液-固-气”相转变,在低温冷冻过程中,溶剂由液态变为固态而发生相分离后成为模板,去除固态溶剂后即可获得具有特定结构的多孔材料<sup>[20]</sup>。

采用冰模板法制备多孔地聚合物,能够有效地调控材料的孔结构,从而优化其 $\text{CO}_2$ 吸附性能。

表1 矿渣的化学组成及其质量分数

Table 1 Chemical composition and mass fraction of GBFS

%

$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{其他})$
31.40	39.75	13.84	0.52	2.66	9.44	0.57	0.41	1.32

注:矿渣的烧失量(loss on ignition, LOI)占0.09%。

激发剂采用蚌埠市精诚化工有限责任公司生产的钠系水玻璃,如图1(b)所示。其中 $\text{SiO}_2$ 的质量分数为26.28%, $\text{Na}_2\text{O}$ 的质量分数为8.37%。水玻璃模数为3.24,试验中通过添加 $\text{NaOH}$ 将其调整为1.50。

## 1.2 冰模板法制备多孔地聚合物的工艺过程

图2为多孔地聚合物的制备流程,主要包括5个步骤:搅拌、浇注、冷冻、升华和养护。首先,称取已确定质量的矿渣、水玻璃和水(水固比为1.0,水玻璃掺量为8%,其为水玻璃中固体质量与GBFS质量的百分比),倒入净浆搅拌锅中,搅拌5 min;然后将搅拌好的浆体倒入20 mm×20 mm×20 mm的模具中,该模具由聚四氟乙烯制成,如图1(c)所示;再将模具放入自制的装置中冷冻24 h;接着将冷冻后的样品放入冷冻干燥机(ALPHA 2-4 LD plus)

此外,冰模板法制备工艺简单,地聚合物的制备原料可采用工业废料,这使得多孔地聚合物在大规模应用和环保方面具有极大优势<sup>[21-22]</sup>。本研究为地聚合物的功能化应用和 $\text{CO}_2$ 吸附提供了新的思路和方法。

## 1 材料与试验

### 1.1 原材料

试验所用矿渣为S95级粒化高炉矿渣粉(granulated blast furnace slag, GBFS),如图1(a)所示。该矿渣由山东盈润智能新材料有限公司提供,其比表面积为 $550 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,粒径分布为2~15  $\mu\text{m}$ 。该矿渣的化学组成及其质量分数见表1。

中冷冻24 h,使冰晶完全升华;最后将完全干燥后的样品进行蒸气养护。

### 1.3 样品测试与表征

本试验采用德国ZEISS公司生产的EVO18型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对样品进行微观形貌的观测。在对样品进行观测前,将其冷冻干燥3 d并进行镀金处理,测试电压为10 kV。热分析所用仪器为NETZSCH公司生产的STA 449 F5型同步热分析仪,测试条件为 $\text{N}_2$ 气氛,升温速率为10 K/min,当温度由30  $^\circ\text{C}$ 升至1 000  $^\circ\text{C}$ 时,得到热失重(thermogravimmetry, TG)曲线。孔径分布使用AutoPore IV 9500型高性能全自动压汞仪(mercury intrusion porosimeter, MIP)测试,其中2~50 nm范围内的孔,使用MICROMERITICS公司生产的ASAP 2460型全自动比表面及孔隙度分析仪进行测量。

### 1.4 $\text{CO}_2$ 吸附测试

1) 将用于 $\text{CO}_2$ 吸附的多孔地聚合物置于同步热分析仪中,温度设置为30  $^\circ\text{C}$ 的恒定温度,通入 $\text{CO}_2$ 气体,测试其随时间的质量变化,对比样品则通入 $\text{N}_2$ 气体,测试其随时间的质量变化。通入 $\text{CO}_2$ 气体后样品的质量变化是水蒸气的蒸发和 $\text{CO}_2$ 气体吸附的综合结果;通入 $\text{N}_2$ 后样品的质量变

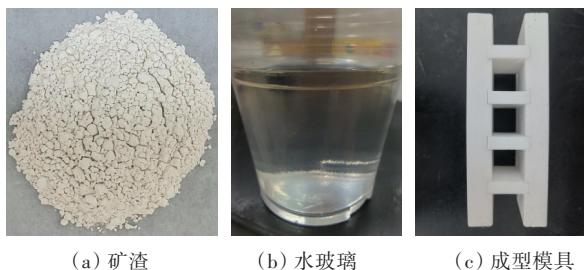


图1 矿渣、水玻璃和成型模具的实物图

Fig. 1 Images of GBFS, water glass and mold

化则完全是由水蒸气蒸发引起的,样品对CO<sub>2</sub>吸附量计算如式(1)所示。

$$Q_T = \frac{a_2 - a_1}{(1 - a_2)M_c} \quad (1)$$

式中: $Q_T$ 为样品对CO<sub>2</sub>的吸附量,mmol/g; $a_1$ 为样品在通入CO<sub>2</sub>后的质量损失率,%; $a_2$ 为样品通入N<sub>2</sub>后的质量损失率,%; $M_c$ 为CO<sub>2</sub>的摩尔质量,0.044 g/mmol。

2) 由于多孔地聚合物吸附CO<sub>2</sub>后其产物为碳酸盐,碳酸盐的主要分解温度为450~800℃,其分

解生成CaO、CO<sub>2</sub>,化学式如下:



通过热分析仪测试吸附后的多孔地聚合物样品在450~800℃时的质量损失率,可以计算得出CO<sub>2</sub>的化学吸附量,如式(3)所示。

$$Q_c = \frac{a_3}{(1 - a_3)M_c} \quad (3)$$

式中: $Q_c$ 为CO<sub>2</sub>的化学吸附量,mmol/g; $a_3$ 为样品因碳酸盐分解的质量损失率,即CO<sub>2</sub>吸附率,%。

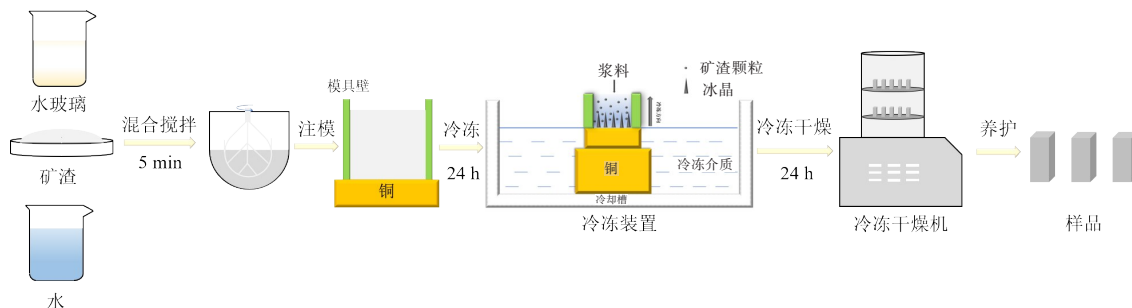


图2 多孔地聚合物制备流程

Fig. 2 Preparation process of porous geopolymer samples

## 2 试验结果

### 2.1 多孔地聚合物的孔结构特征

通过荧光显微镜和扫描电镜可以观察冰模板法制备的多孔地聚合物的孔形貌,如图3所示,其中左侧为荧光显微镜图,右侧为SEM图。从图3可以看到,靠近冷冻端,首先出现微米尺度的蜂窝孔,然后随着距离的增加出现平行状大孔。这种典型的孔隙结构可以用冰晶的形成和生长机制以及靠近冷冻端颗粒的行为来解释。靠近冷冻端,

过冷度大有利于冰晶的成核,但抑制了冰晶的生长,同时从颗粒行为来讲,由于冷冻端的颗粒移动速度过快,颗粒来不及被排开,因此,样品底部形成了蜂窝状的细微孔,如图3(a)所示;随着离样品底部距离的增加,过冷度减小,冷冻端颗粒的移动速度减小,导致沿冷冻方向的冰晶和其他方向的冰晶增大,如图3(b)所示;随着离底面垂直距离的进一步增大,此时的温度有利于冰晶的生长,但不利于冰晶的成核,冰晶沿着温度梯度方向平行生长,此外,由于温度梯度明显,颗粒很容易被排开,因此冰晶升华后形成对齐的平行层状孔隙,如图3(c)所示。

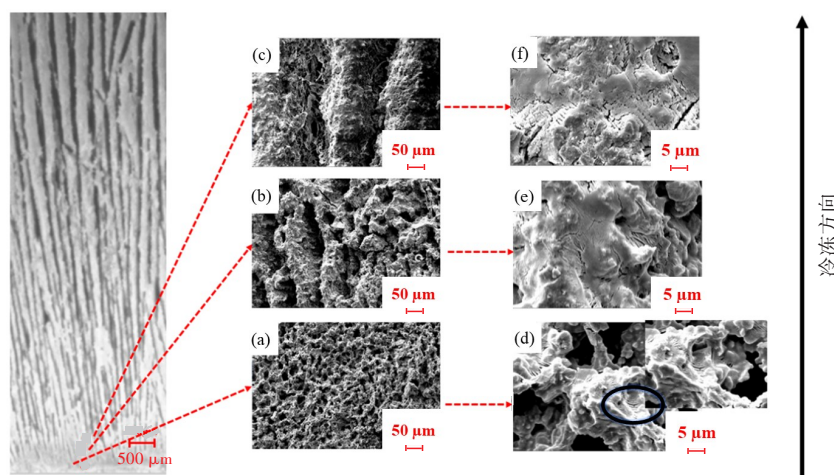


图3 冰模板法制备所得样品形貌

Fig. 3 Morphology of samples prepared by ice-templating method



图4分别为通过 $N_2$ 吸附/脱附和MIP测得的孔径分布,其中 $N_2$ 吸附/脱附测试结果通过Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法计算。从图4可以看出,样品的孔径呈三峰型分布,分别为 $[0.002, 0.500) \mu\text{m}$ 、 $[0.500, 5.000) \mu\text{m}$ 和 $[5.000, 300.000) \mu\text{m}$ ,形成了整个样品的多层级孔结构。孔径为 $[0.002, 0.500) \mu\text{m}$ 的孔是由地聚合反应形成的,因为水在整个地聚合反应中只是反应介质,并没有进入地聚合物骨架,在凝结硬化过程中被去除后,这部分水作为一种成孔剂形成了孔径为 $[0.002, 0.500) \mu\text{m}$ 的孔<sup>[23]</sup>;孔径为 $[0.500 \sim 5.000) \mu\text{m}$ 的孔对应地聚合产物层间的孔隙及样品底部所形成的蜂窝状细微孔,如图3(d)所示;孔径为 $[5.000, 300.000) \mu\text{m}$ 的孔为冰晶升华形成的大孔隙。沿冷冻方向,基体的微观形貌变得逐渐疏松,而在接近冷冻端位置,可以明显看到凝胶。

$N_2$ 吸附/脱附等温线如图5所示。通过对吸附等温线的形状和滞后环形状及宽度进行分析,可以得到吸附剂孔结构的主要信息。从 $N_2$ 吸附/脱附曲线可以看出,该等温线属于国际纯粹与应用化学联合会规定分类的IV型、H3型滞后环。这说

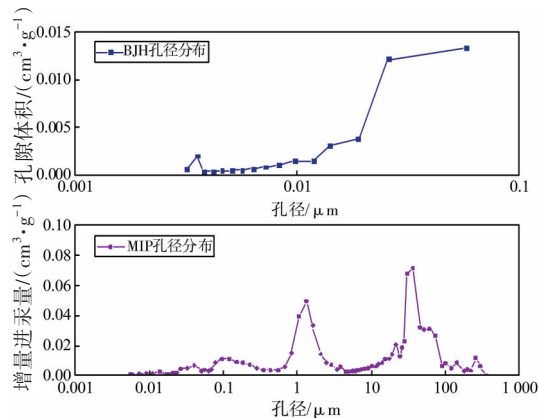


图4 样品的孔径分布(MIP和BJH法)

Fig. 4 Pore size distributions (MIP and BJH) for samples

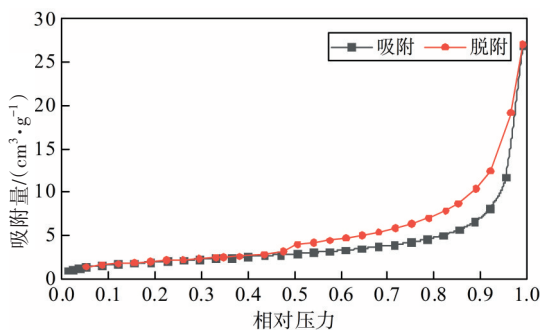


图5 样品的 $N_2$ 吸附/脱附曲线

Fig. 5  $N_2$  adsorption/desorption curve for sample

明该材料中含有相当数量的介孔,滞后环的形状表明介孔结构是层状结构,在此样品中该层状结构可能是水滑石层。通过MIP和 $N_2$ 吸附/脱附测得的孔结构参数见表2,从表2中可以看到该样品的孔隙率为64.31%,比表面积为 $7.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

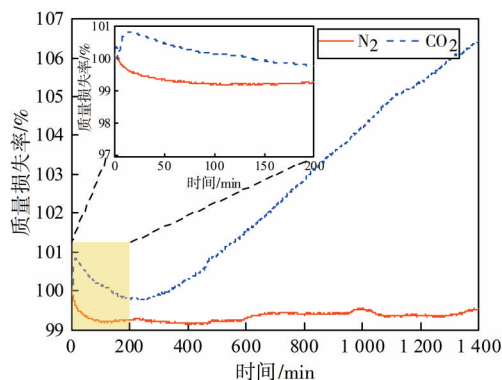
表2 孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters

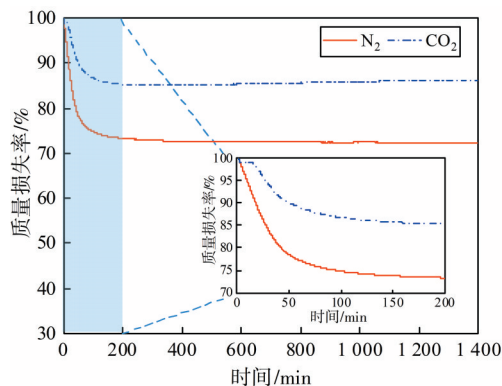
表观密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	孔隙率/ %	总孔隙体积/ ( $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中间孔径/ $\mu\text{m}$	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
0.82	64.31	783.90	21.09	7.14

## 2.2 多孔地聚合物对 $\text{CO}_2$ 的吸附性能

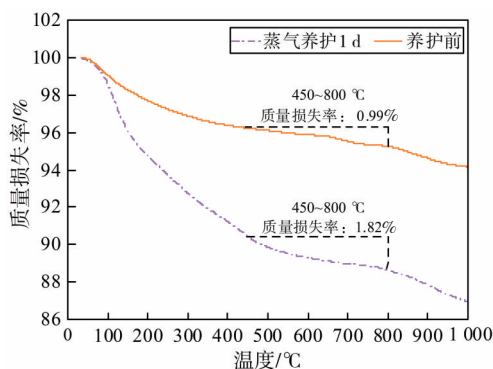
多孔地聚合物对 $\text{CO}_2$ 的物理吸附和化学吸附结果如图6所示。图6(a)为对冷冻干燥后的样品直接进行测试的结果图;图6(b)为对冷冻干燥后蒸气养护1 d后的样品测试结果图。由图6(a)可以看出,在 $\text{CO}_2$ 气氛下,样品在前几分钟表现出快速的吸附,在200 min之前出现的失重峰,可能是表面对 $\text{CO}_2$ 吸附达到了饱和,此时对 $\text{CO}_2$ 的吸附速率明显减小,而且由于在操作过程中样品吸附了空气中的水蒸气,水的蒸发速率大于对 $\text{CO}_2$ 的吸附速率,所以产生了失重。前文 $N_2$ 气氛下样品的质量损失也证实了在操作过程中地聚合物吸附了空气中的水分。从图6(a)也可以看到,由于水分的



(a) 养护前吸附量



(b) 养护后吸附量



(c) 养护前后吸附量

图6 样品吸附量测试结果

Fig. 6 The adsorption capacity results of samples

缺失,样品对CO<sub>2</sub>的吸附缓慢,24 h内的吸附增量仅为6.65%,而后续吸附还在进行。因此,测试前对样品蒸气养护1 d使样品获得一定的水分,可以加速吸附过程,测试结果如图6(b)所示。由图6(b)可以看出,由于地聚合物在蒸气养护1 d后具有一定的水分,其对CO<sub>2</sub>的吸附速率明显增加,在200 min之前其质量就几乎达到了稳定,吸附达到了饱和。样品在N<sub>2</sub>气氛下的质量变化为27.49%,即由于水分蒸发导致的质量损失率为27.49%;在CO<sub>2</sub>气氛下的质量损失率为14.50%,两者差值为12.99%,经式(1)计算得到样品的吸附量为4.07 mmol/g。由于在蒸气养护过程中也会吸附一部分CO<sub>2</sub>,所以此测试值较实际值偏小。通过对比图6(c)中养护前后样品在450~800 °C的质量损失率(二者差值为因碳酸盐分解的质量损失率),由式(3)可进一步计算得到样品对CO<sub>2</sub>的化学吸附量。在蒸气养护过程中CO<sub>2</sub>的化学吸附量为0.19

mmol/g,相比于4.07 mmol/g,仅为4.7%,由于化学吸附速度远大于物理吸附速度,因此本文对于蒸气养护期间所产生的微量物理吸附不予考虑,并且通过计算得出物理吸附量和化学吸附量分别占总吸附量的7.28%和92.72%。

### 2.3 多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附机理

为了进一步研究多孔地聚合物的吸附机理,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>吸附的动力学过程。

准一级动力学模型公式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_f}{2.303} t \quad (4)$$

准二级动力学模型公式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式(4)~(5)中: $q_e$ 为多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的平衡吸附量,mmol/g; $q_t$ 为不同吸附时间多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的平衡吸附量,mmol/g; $t$ 为多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附时间,min; $k_f$ 为准一级动力学模型常数, $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ; $k_s$ 为准二级动力学模型常数, $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表3所示为拟合计算所得的模拟参数。从拟合结果可以看出,准一级动力学模型的线性拟合判定系数 $R^2$ 只有0.869,而准二级动力学模型的线性拟合判定系数 $R^2$ 高达0.999,所以多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附过程更符合准二级动力学模型,且通过准二级动力学模型计算得到的吸附量更接近试验值,可以判断多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附主要为化学吸附。这一结果与上述化学吸附量占总吸附量的92.72%的结果是一致的。

表3 动力学模型模拟参数

Table 3 Simulation parameters of dynamics model

试验值	准一级动力学模型计算值			准二级动力学模型计算值		
平衡吸附量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	平衡吸附量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$k_f/(10^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	平衡吸附量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$k_s/(10^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
4.07	1.38	2.81	0.869	4.57	5.04	0.999

### 2.4 与其他CO<sub>2</sub>吸附材料的对比

表4为多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附量与其他CO<sub>2</sub>吸附材料的对比表。由表4可知,与常见的吸附剂,如活性炭、地聚合物/Na13X合成沸石复合材料、改性多孔炭的吸附量相比,本研究所用多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附量更大;此外,虽然多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附量与MOFs(IRMOF-11)的还有一定的差距,但是由于本研究中的多孔地聚合物对

CO<sub>2</sub>的吸附主要为化学吸附,受温度和气压影响较小,而常用的未经改性的MOFs对CO<sub>2</sub>的吸附主要为物理吸附,该吸附对温度和气压极度敏感,因此在高温和低压的情况下,使用多孔地聚合物可能更为合适。此外,多孔地聚合物具有较好的化学稳定性及耐高温性能,既可以通过改性或其他高效吸附剂复合使用提高吸附量,也可以用于特定的环境条件,是一种非常具有潜力的CO<sub>2</sub>吸附材料。

表4 主要CO<sub>2</sub>吸附剂对比Table 4 Comparison of major CO<sub>2</sub> adsorbents

吸附剂类型	吸附条件	吸附量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	参考文献
地聚合物/Na13X合成沸石复合材料	35 °C, 101.325 kPa	3.50	[24]
活性炭	30 °C, 101.325 kPa	0.95	[25]
改性多孔炭	25 °C, 101.325 kPa	3.46	[26]
MOFs(IRMOF-11)	25 °C, 3039.750 kPa	14.70	[27]
地聚合物G10	35 °C, 101.325 kPa	0.62	[28]
多孔地聚合物	30 °C, 101.325 kPa	4.07	本文

### 3 讨论

本文以矿渣、水和水玻璃为主要原料,采用冰模板法制备了矿渣基多孔地聚合物,并初步研究了多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附性能。研究结果表明,本研究所制备的多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附量较高,但本文对CO<sub>2</sub>吸附的测试仅基于实验室条件,后续研究还须对真实应用场景作进一步探究,另外,还需要对多孔地聚合物的CO<sub>2</sub>吸附性能作进一步的吸附/脱附循环性能研究。

### 4 结论

1) 冰模板法制备的矿渣基多孔地聚合物孔径呈三峰型分布,分别为[0.002, 0.500) μm、[0.500, 5.000) μm和[5.000, 300.000) μm,形成了多层级孔结构,其中介孔呈层状结构,孔隙率为64.31%,比表面积为7.14 m<sup>2</sup>/g。

2) 多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附量达到了4.07 mmol/g,其中物理吸附量和化学吸附量分别占总吸附量的7.28%和92.72%。通过准二级动力学模型计算得到的吸附量更接近试验值,判断多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附主要为化学吸附,吸附过程符合准二级动力学模型。

3) 与活性炭、改性多孔炭等吸附剂的吸附量相比,本研究采用冰模板法制备的多孔地聚合物对CO<sub>2</sub>的吸附量更大,并且地聚合物本身耐高温且具有较好的化学稳定性,因而应用前景广阔。

### [参考文献]

- [1] AHMED R, LIU G J, YOUSAF B, et al. Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 242: 118409. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118409.
- [2] ADELODUN A A, KIM K H, NGILA J C, et al. A review on the effect of amination pretreatment for the selective separation of CO<sub>2</sub>[J]. Applied Energy, 2015, 158: 631–642. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.107.
- [3] PATEL H A, BYUN J, YAVUZ C T. Carbon dioxide capture adsorbents: chemistry and methods [J]. ChemSusChem, 2017, 10 (7) : 1303–1317. DOI: 10.1002/cssc.201601545.
- [4] PETROVIC B, GORBOUNOV M, MASOUDI SOLTANI S. Influence of surface modification on selective CO<sub>2</sub> adsorption: a technical review on mechanisms and methods [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 312: 110751. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110751.
- [5] 肖欢, 石贵滨, 冯梦梦, 等. 稻壳基活性炭的制备及其CO<sub>2</sub>吸附性能[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40 (2) : 205–210. DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2022.02.004.
- XIAO Huan, SHI Guibin, FENG Mengmeng, et al. Preparation of rice husk-based activated carbon and its CO<sub>2</sub> adsorption performance [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2022, 40 (2) : 205–210. DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2022.02.004.
- [6] BONENFANT D, KHAROUNE M, NIQUETTE P, et al. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2008, 9 (1) : 013007. DOI: 10.1088/1468-6996/9/1/013007.
- [7] WICKRAMARATNE N P, JARONIEC M. Activated carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (5) : 1849–1855. DOI: 10.1021/am400112m.
- [8] 赵泽敏, 高慧敏, 屈婷, 等. 多孔材料捕集烟道气中二氧化碳研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48 (4) : 1715–1726. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.1372.
- ZHAO Zemin, GAO Huimin, QU Ting, et al. Research progress on porous materials for capturing carbon dioxide from flue gas [J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48 (4) : 1715–1726. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.1372.
- [9] ZHAO J H, TONG L Y, LI B E, et al. Eco-friendly geopolymer materials: a review of performance improvement, potential application and sustainability assessment [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 307: 127085. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127085.

- [10] 陈珊玲, 章本本, 贺敏, 等. 硫酸盐侵蚀作用下碱激发矿渣-粉煤灰固化软土的耐久性研究[J]. 湖南交通科技, 2022, 48(3): 8-11, 124. DOI: 10.3969/j.issn.1008-844X.2022.03.002.
- CHEN Shanling, ZHANG Benben, HE Min, et al. Research on durability of alkali-activated slag-fly ash solidified soft soil under sulfate attack [J]. Hunan Communication Science and Technology, 2022, 48(3): 8-11, 124. DOI: 10.3969/j.issn.1008-844X.2022.03.002.
- [11] 郭志坚, 李文凯. 碱激发矿渣/粉煤灰复合混凝土性能研究[J]. 中外公路, 2022, 42(5): 216-220. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2022.05.039.
- GUO Zhijian, LI Wenkai. Study on properties of alkali activated slag/fly ash composite concrete [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2022, 42(5): 216-220. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2022.05.039.
- [12] SHAHBAZI M A, GHALKHANI M, MALEKI H. Directional freeze-casting: a bioinspired method to assemble multifunctional aligned porous structures for advanced applications [J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(7): 2000033. DOI: 10.1002/adem.202000033.
- [13] WALTON K S, ABNEY M B, DOUGLAS LEVAN M. CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91(1-3): 78-84. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.11.023.
- [14] WHITE M A, CONRAD J, ELLIS S N, et al. Investigations of ice-structuring agents in ice-templated ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(11): 5066-5074. DOI: 10.1111/jace.15060.
- [15] WU S W, LI L H, XUE H, et al. Size controllable, transparent, and flexible 2D silver meshes using recrystallized ice crystals as templates [J]. ACS Nano, 2017, 11(10): 9898-9905. DOI: 10.1021/acsnano.7b03821.
- [16] YU Z L, YANG N, ZHOU L C, et al. Bioinspired polymeric woods [J]. Science Advances, 2018, 4(8): eaat7223. DOI: 10.1126/sciadv.aat7223.
- [17] YANG M A, ZHAO N F, CUI Y, et al. Biomimetic architected graphene aerogel with exceptional strength and resilience [J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 6817-6824. DOI: 10.1021/acsnano.7b01815.
- [18] HUA M T, WU S W, MA Y F, et al. Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out [J]. Nature, 2021, 590(7847): 594-599. DOI: 10.1038/s41586-021-03212-z.
- [19] CHEN Y, ZHENG Y, ZHOU Y, et al. Multi-layered cement-hydrogel composite with high toughness, low thermal conductivity, and self-healing capability [J]. Nature Communications, 2023, 14: 3438. DOI: 10.1038/s41467-023-39235-5.
- [20] NAVIROJ M, VOORHEES P W, FABER K T. Suspension- and solution-based freeze casting for porous ceramics [J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(17): 3372-3382. DOI: 10.1557/jmr.2017.133.
- [21] 郭洁, 彭晖. 矿渣-偏高岭土地聚物抗压强度影响因素研究[J]. 交通科学与工程, 2022, 38(3): 33-39. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.03.007.
- GUO Jie, PENG Hui. Study on the influence factors of compressive strength of slag-metakaolin-based geopolymer [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2022, 38(3): 33-39. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.03.007.
- [22] 陈宇亮, 曾辉, 李婷玉, 等. 偏高岭土、粉煤灰和矿渣地聚合物注浆材料研制与应用[J]. 公路工程, 2021, 46(6): 142-147. DOI: 10.19782/j.cnki.1674-0610.2021.06.022.
- CHEN Yuliang, ZENG Hui, LI Tingyu, et al. Development and application of metakaolin, fly ash and slag geopolymer grouting material [J]. Highway Engineering, 2021, 46(6): 142-147. DOI: 10.19782/j.cnki.1674-0610.2021.06.022.
- [23] OKADA K, OYAMA A, ISOBE T, et al. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(10): 1917-1923. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.006.
- [24] MINELLI M, PAPA E, MEDRI V, et al. Characterization of novel geopolymer-zeolite composites as solid adsorbents for CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 505-515. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.050.
- [25] MERCEDES MAROTO-VALER M, LU Z, ZHANG Y Z, et al. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from high carbon fly ashes [J]. Waste Management, 2008, 28(11): 2320-2328. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.10.012.
- [26] WANG J, KRISHNA R, YANG J F, et al. Hydroquinone and quinone-grafted porous carbons for highly selective CO<sub>2</sub> capture from flue gases and natural gas upgrading [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(15): 9364-9373. DOI: 10.1021/acs.est.5b01652.
- [27] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(51): 17998-17999. DOI: 10.1021/ja0570032.
- [28] MINELLI M, MEDRI V, PAPA E, et al. Geopolymers



as solid adsorbent for CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 148: 267-274. DOI: 10.1016/j.ces.2016.04.013.

## Microstructures and CO<sub>2</sub> adsorption performance of porous geopolymer prepared by ice templating method

LI Fangxian<sup>1</sup>, WANG Yasong<sup>1</sup>, REN Mengmeng<sup>2</sup>, ZHANG Zhibo<sup>1</sup>, WEI Jiangxiong<sup>1</sup>, YU Qijun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. The Pearl River Hydraulic Research Institute, Guangzhou 510145, China)

**Abstract:** [Purposes] This study investigates the CO<sub>2</sub> adsorption performance of porous geopolymers prepared using the ice templating method, aiming to provide a novel approach for the preparation of CO<sub>2</sub> adsorbents and further broaden the application scope of geopolymers. [Methods] Using water glass and slag as fundamental raw materials, porous geopolymers were synthesized through the ice templating technique. The pore structure was characterized using mercury porosimetry and N<sub>2</sub> adsorption/desorption analysis. The CO<sub>2</sub> adsorption performance was investigated employing thermal analysis instrumentation. [Findings] Porous geopolymers prepared using the ice templating method exhibit a trimodal distribution of pore sizes, ranging from nanometers to a few micrometers, and up to several hundred micrometers. The mesoporous structure demonstrates a layered arrangement. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the porous geopolymers reaches 4.07 mmol/g. The adsorption process follows a pseudo-second-order kinetic model, with physical and chemical accounted for 7.28% and 92.72% of the total adsorption respectively. [Conclusions] Compared to other CO<sub>2</sub> adsorbents, the porous geopolymers produced through the ice templating method exhibit a higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity. Considering the inherent high-temperature resistance and excellent chemical stability of geopolymers, these materials hold the potential for applications in specific environmental conditions. They represent a highly promising CO<sub>2</sub> adsorption material with notable prospects.

**Key words:** porous geopolymer; ice templating method; CO<sub>2</sub> adsorbent; pore structure; adsorption performance

**Manuscript received:** 2023-08-29; **revised:** 2023-10-12; **accepted:** 2023-10-12

**Foundation item:** Project (2021A1515010719) supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province; Project (52372025) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Corresponding author:** LI Fangxian (1979—) (ORCID: 0000-0001-7199-3431), male, associate professor, research interest: functional construction materials. E-mail: msfxli@scut.edu.cn

(责任编辑:刘平;校对:石月珍;英文编辑:陈璐)