源自密胺基多孔聚合物的富氮微孔炭及选择性吸附 CO₂

胡敬秀 张 静 邹建锋 肖 强* 钟依均* 朱伟东

(浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料省部共建教育部重点实验室, 浙江 金华 321004)

摘要: 以间苯二甲醛和三聚氰胺为原料, 通过 Schiff 碱缩合反应合成了密胺基多孔聚合物(POP), 经高温炭化后得到富氮微孔炭(NMC). 利用 N₂ 吸脱附和傅里叶变换红外(FTIR)光谱表征了 POP 和炭化后产物 NMC 的结构和组成, 与 POP 相比, NMC 的官能团数量减少, 比表面积和微孔孔容大幅增加. 元素分析表明 NMC 含氮量高达 12.5% (w). 采用体积法测定了 CO₂、CH₄ 和 N₂ 在 NMC 上的单组分吸附平衡等温线, NMC 展示出良好的 CO₂ 吸附性能, 298 K、100 kPa 下 CO₂ 平衡吸附量可达 2.34 mmol·g⁻¹. 双位 Langmuir (DSL) 模型和单位 Langmuir (SSL) 模型分别较好地描述了 CO₂、CH₄ 和 N₂ 在 NMC 上的吸附平衡数据, 在此基础上, 应用理想吸附溶液理论(IAST)预测了双组分混合气在 NMC 上的吸附等温线, 结果表明 NMC 对 CO₂-N₂ 和 CO₂-CH₄ 有非常高的 CO₂ 吸附选择性, 分别为 144.9 和 12.8.

关键词: 微孔炭; CO₂ 吸附; Langmuir 模型; 理想吸附溶液理论; 选择性

中图分类号: O647

Nitrogen-Rich Microporous Carbon Derived from Melamine-Based Porous Polymer for Selective CO₂ Adsorption

HU Jing-Xiu ZHANG Jing ZOU Jian-Feng XIAO Qiang*
ZHONG Yi-Jun* ZHU Wei-Dong

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry,
Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: Nitrogen-rich microporous carbon (NMC) was prepared by the carbonization of a melamine-based porous polymer (POP), which was synthesized via a Schiff base condensation using isophthalaldehyde and melamine as starting materials. N₂ adsorption-desorption and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were used to characterize the structural properties of POP and the derived NMC. NMC contains less functional groups and has a higher specific surface area and microporous volume compared to POP. NMC has a N content of up to 12.5% (w), as determined by elemental analysis. Single-component adsorption equilibrium isotherms of CO₂, CH₄, and N₂ on NMC were obtained using a volumetric method. NMC has a good CO₂ capture property and its CO₂ adsorption capacity was 2.34 mmol·g⁻¹ at 298 K and 100 kPa. Dual-site Langmuir (DSL) or single-site Langmuir (SSL) models appropriately describe the adsorption equilibrium behavior of CO₂, CH₄, and N₂ on NMC. Based on the combined fitting parameters, binary adsorption isotherms were predicted by ideal adsorbed solution theory (IAST). Very high adsorption selectivities of CO₂ over N₂ and CH₄ were obtained and the values were 144.9 and 12.8, respectively.

Key Words: Microporous carbon; CO₂ adsorption; Langmuir model; IAST; Selectivity

Received: February 19, 2014; Revised: April 21, 2014; Published on Web: April 22, 2014.

*Corresponding authors. XIAO Qiang, Email: xiaoq@zjnu.cn; Tel: +86-579-82283457. ZHONG Yi-Jun, Email: jyzhong@zjnu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21101139, 21371152).

国家自然科学基金(21101139, 21371152)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

随着温室效应的日益加剧,控制温室气体的排放已经深入到人类政治经济生活中。 CO_2 是最大的温室气体,但同时也是一种珍贵的碳资源,¹ CO_2 捕集和封存(CCS)无论对于环境保护还是碳资源的综合利用都有重要意义。²

利用液态胺基溶液(如甲醇胺等)变温吸收方法是 CO_2 捕集回收的传统方法,但该方法存在胺基溶液易腐蚀吸收设备,吸收剂再生过程中溶剂易挥发及再生过程能耗大等问题。³ 采用固体吸附剂对 CO_2 进行捕集和分离可克服设备腐蚀问题,并大大降低能耗,是气体分离的常用方法。近年来,一些多孔材料^{4,5}如多孔炭、^{6,7} 分子筛、⁸ 介孔 SiO_2 、⁹ 胺基功能化介孔材料(AFMS)、¹⁰⁻¹² 金属有机骨架材料(MOFs)¹³⁻¹⁵及多孔有机聚合物(POPs)¹⁶⁻²⁰等常被用作 CO_2 吸附剂。与上述多孔材料相比,炭材料具有高化学惰性、高憎水性、低成本及高的热稳定性等优点,可以在较宽的范围内实现 CO_2 捕集。

最近的研究表明,微孔吸附($<1.5\text{ nm}$)和引入碱性含氮基团是提高炭材料 CO_2 吸附性能的两个有效途径。^{21,22} Lu课题组^{23,24}采用间苯二酚和甲醛在含氮的赖氨酸的催化作用下合成了酚醛树脂,炭化后得到含氮微孔炭,展示了良好的 CO_2 吸附性能。Yuan课题组²⁵采用六亚甲基四胺(HMT)代替有毒的甲醛,HMT同时作为碳源和氮源与间苯二酚缩合后炭化合成了含氮微孔炭。需要指出的是,在合成的聚合物含氮量不高的情况下,炭化后得到的微孔炭中含氮量也有限,从而影响其 CO_2 吸附性能。

本文采用高含氮量的三聚氰胺与间苯二甲醛通过Schiff碱缩合反应,制备了密胺基多孔有机聚合物(POP),²⁶ 炭化后得到了高含氮量的微孔炭(NMC)。并选用合适的吸附模型对 CO_2 、 N_2 和 CH_4 在NMC上的单组分吸附平衡等温线进行联合拟合,计算其在NMC上的等量吸附热,并用理想吸附溶液理论(IAST)预测了双组分混合气(CO_2 - N_2 和 CO_2 - CH_4)在NMC上吸附行为。

2 实验部分

2.1 多孔聚合物的制备

在100 mL聚四氟乙烯内衬中加入1.01 g三聚氰胺及1.62 g间苯二甲醛及50 mL二甲基亚砜(上海晶纯生化科技股份有限公司,分析纯),搅拌溶解;内衬上方加入适量5A分子筛(上海晶纯生化科技股

份有限公司,干燥剂用),放入100 mL的不锈钢高压反应釜中。上述操作均在 N_2 手套箱中进行。反应釜于453 K下反应72 h。反应物冷却到室温后,抽滤得到沉淀物,用大量丙酮、四氢呋喃和二氯甲烷洗涤,产物在353 K真空烘箱中烘干得到密胺基多孔聚合物,记为POP,产率约为51%。

2.2 富氮微孔炭的制备

将以上制得的POP转移至石英槽内,置于管式炉中,氮气气氛中从室温以 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到973 K,保持1 h,冷却到室温即得到富氮微孔炭,记为NMC,产率约为30%。

2.3 吸附剂的表征及吸附性能评价

样品的基本化学结构表征在NicoletNEXUS670型红外光谱仪上通过特定的振动峰加以确定,室温下采用KBr压片制样,记录范围为 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$;元素分析在德国Elementar公司生产的Elemental Vario ELIII型元素分析仪上进行; N_2 吸脱附分析在美国Quantachrome公司生产的NOVA 4000e物理吸附仪上进行,分析前,323 K真空脱气8 h,比表面积由BET(Brunauer-Emmett-Teller)法计算得到,微孔孔容是用 t -plot模型在吸附分支上获得,以相对压力 $p/p_0=0.97$ 时的吸附量计算得到总孔容; CO_2 、 N_2 及 CH_4 的吸附等温线在美国Micromeritics生产的ASAP 2020物理吸附仪上获得,压力范围0–120 kPa,温度为298–323 K。

3 结果与讨论

3.1 孔结构分析

图1为多孔有机聚合物炭化前后的 N_2 吸脱附等温线与密度泛函理论(DFT)孔径分布曲线,其相应的孔结构参数见表1。POP在低分压下吸附量较低,比表面积较低($167\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),微孔含量较少,而在高分压区 $p/p_0=0.8\text{--}1.0$, N_2 吸附量有明显突跃,表明材料中存在一定量介孔。炭化后材料NMC的比表面积有大幅提高($584\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),吸附等温线在低分压下表现出明显的微孔填充,NMC中微孔含量有大幅增加,微孔孔容达到 $0.20\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$;在高分压下,吸附量仍有明显吸附突跃,表明炭化后材料中仍保持大量介孔。从对应的DFT孔径分布图(图1(b)),可以明显看出POP没有明显微孔分布,而炭化后微孔含量显著增加,且孔分布范围较窄。POP炭化后微孔容及微孔比表面积大幅增加,可能的原因是POP炭化后分解释放出微孔中的小分子,产生较多的空隙,从

图1 POP和NMC的N₂吸脱附等温线(a)和DFT孔径分布曲线(b)

Fig.1 N₂ sorption isotherms (a) and corresponding DFT pore size distributions (b) of POP and NMC

D: pore diameter; DFT: density functional theory

而大幅提高了多孔性。²⁵ 从表1中看出炭化后产生的主要是微孔, DFT法计算的最可几孔径为0.7 nm。

3.2 红外分析

图2是POP炭化前后的傅里叶变换红外(FTIR)光谱图。图中3421和814 cm⁻¹处分别是N—H的伸缩振动峰和变形振动峰, 1546和1477 cm⁻¹处对应的是三聚氰胺中三嗪的C=N伸缩振动峰, 2950 cm⁻¹处是苯环中不饱和氢的伸缩振动峰, 1685 cm⁻¹归属于醛基的C=O伸缩振动峰。炭化后产物NMC的红外吸收峰数目明显减少, 说明一些官能团在炭化过程中消失。但仍在3421和1288 cm⁻¹处有对应于N—H伸缩振动和C—N伸缩振动峰, 说明炭化后NMC中仍含有大量的N元素。元素分析结果表明, 虽然

图2 POP和NMC的FTIR光谱图
Fig.2 FTIR spectra of POP and NMC

POP炭化后, 氮含量有所降低, 但产物NMC中氮含量仍高达12.5% (w) (表1)。

3.3 吸附等温线

不同温度下, CO₂在NMC上的吸附平衡等温线如图3所示。由图看出, 制备的NMC具有较高的CO₂吸附量, 在298 K, 118 kPa时, CO₂吸附量达2.48 mmol·g⁻¹, 随吸附温度的升高, 吸附量有所下降, 但在348 K下吸附量仍可达1.37 mmol·g⁻¹。吸附等温线随压力升高出现明显拐点, NMC中可能存在两类CO₂吸附位: 氮路易斯碱位i和微孔吸附位ii, 选用双位Langmuir (DSL)模型固定各温度下的饱和吸附量对CO₂吸附平衡等温线进行联合拟合:²⁷

$$q = q_{i,\text{sat}} b_i p / (1 + b_i p) + q_{ii,\text{sat}} b_{ii} p / (1 + b_{ii} p) \quad (1)$$

其中, $q_{i,\text{sat}}$ 和 $q_{ii,\text{sat}}$ 分别为吸附位i和ii的饱和吸附量, b_i 和 b_{ii} 分别为吸附位i和ii处的吸附平衡常数。

拟合曲线能够较好地描述CO₂在NMC上的吸附行为(图3a)。拟合得到的参数如表2所示, 吸附平衡常数 b 随温度升高而降低, 氮路易斯碱位i的吸附平衡常数大于微孔吸附位ii, 说明前者对CO₂的吸附作用力强于后者。而 $q_{i,\text{sat}} < q_{ii,\text{sat}}$, 表明微孔吸附位对CO₂吸附量的贡献大于氮路易斯碱位。NMC中二吸附位分别对总吸附量的贡献如图3(b)所示。在低压(<20 kPa)下氮路易斯碱位i吸附占主导, 随压力上升快速达到饱和; 而在考察的压力范围内, 微孔吸附位ii的吸附量随吸附压力升高一直呈增加趋势,

表1 多孔有机聚合物及对应富氮微孔炭的化学组成和孔结构数据

Table 1 Chemical compositions and pore structure data of porous organic polymer and corresponding nitrogen rich microporous carbon

	w _C /%	w _H /%	w _O /%	w _N /%	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{DFT}/nm
POP	46.4	4.6	26.9	22.1	167	1.25	0.001	1.4
NMC	60.5	2.8	24.2	12.5	584	1.59	0.20	0.7

S_{BET} : the surface area calculated using the BET method, $p/p_0=0.05-0.35$; V_{total} : total pore volume, $p/p_0=0.97$; V_{micro} : determined by the t -plot method; D_{DFT} : maximum pore size distribution determined by the DFT method

在压力高于 20 kPa 后, 微孔吸附占主导.

不同温度下, N_2 和 CH_4 在 NMC 上的吸附等温线如图 4 所示, N_2 和 CH_4 在 NMC 上的吸附量均较低. 吸附等温线随压力升高大体呈线性增加, 采用单位 Langmuir (SSL) 模型即能较好地描述 N_2 和 CH_4 在 NMC 上的吸附行为.²⁷ 拟合得到的参数如表 3 所示, N_2 和 CH_4 在 NMC 上的饱和吸附量及吸附平衡常数均小于 CO_2 .

图 3 (a) 不同温度下 CO_2 在 NMC 上的吸附等温线, (b) 298 K 时 DSL 预测的氮路易斯碱位 i 和微孔吸附位 ii 上 CO_2 吸附等温线

Fig.3 (a) CO_2 adsorption isotherms on NMC at different temperatures, (b) CO_2 adsorption isotherms on nitric Lewis base site i and micropore adsorption site ii predicted by DSL at 298 K

Points are the experimental data and lines are the combined dual-site Langmuir (DSL) fit model correlations.

表 2 CO_2 在 NMC 上吸附的 DSL 模型联合拟合参数 ($R^2=0.9999$)

T/K	Site i		Site ii	
	$q_{i,sat}/(mmol \cdot g^{-1})$	$10^{-3}b_i/kPa^{-1}$	$q_{ii,sat}/(mmol \cdot g^{-1})$	$10^{-3}b_{ii}/kPa^{-1}$
298	0.70	254	2.99	12.6
323	0.70	89.8	2.99	5.64
348	0.70	32.1	2.99	3.15

$q_{i,sat}$, $q_{ii,sat}$ are the saturated adsorption amount for sites i and ii, respectively. b_i , b_{ii} are the adsorption equilibrium constants for sites i and ii, respectively.

3.4 等量吸附热

等量吸附热 (Q_{st}) 是描述吸附质分子与吸附剂表面作用力强弱大小的物理量, 用 Clausius-Clapeyron 方程计算 CO_2 、 N_2 和 CH_4 在 NMC 上的等量吸附热, 数据如图 5 所示. 低覆盖度时, CO_2 等量吸附热为 $32.5 kJ \cdot mol^{-1}$, 随着吸附量的增加略有降低, 而在吸附量为 $1.5 mmol \cdot g^{-1}$ 时, Q_{st} 下降趋缓维持在约 $25.0 kJ \cdot mol^{-1}$. 这也进一步说明 NMC 中存在两种 CO_2 吸附位. N_2 和 CH_4 在 NMC 中的 Q_{st} 随吸附量升高几乎不变, Q_{st} 分别约为 21.0 和 $23.0 kJ \cdot mol^{-1}$, NMC 对两者的吸附均是基于色散力作用的非选择性吸附.²⁸

3.5 NMC 对双组分混合气 (CO_2-N_2 和 CO_2-CH_4) 的吸附选择性

图 4 不同温度下 N_2 (a) 和 CH_4 (b) 在 NMC 上的吸附等温线
Fig.4 N_2 (a) and CH_4 (b) adsorption isotherms on NMC at different temperatures

Points are the experimental data and lines are the combined Langmuir fit model correlations.

表 3 N_2 和 CH_4 在 NMC 上吸附的 SSL 模型联合拟合参数 ($R^2=0.999$)

T/K	N_2		CH_4	
	$q_{i,sat}/(mmol \cdot g^{-1})$	$10^{-3}b/kPa^{-1}$	$q_{i,sat}/(mmol \cdot g^{-1})$	$10^{-3}b/kPa^{-1}$
298	0.75	3.53	1.61	9.24
323	0.75	1.67	1.61	4.94
348	0.75	1.05	1.61	2.43

图5 CO₂、N₂和CH₄在NMC上的等量吸附热(Q_{st})随吸附量(q)的变化曲线

Fig.5 Isothermic heats (Q_{st}) of adsorption for CO₂, N₂, and CH₄ on NMC as a function of the amount adsorbed (q)

在单组分平衡吸附等温线拟合的基础上, 采用IAST²⁹预测不同温度下双组分CO₂-N₂(体积比15:85)和CO₂-CH₄(体积比15:85)混合气在NMC上的吸附行为, 得到图6所示的吸附平衡等温线. 不同温度下NMC对CO₂、N₂和CH₄的吸附量均随着压力的升高而增大; NMC具有较高的氮含量, 显示出良好的选择性吸附CO₂的能力. 对于CO₂-N₂的双组分吸附, CO₂吸附选择性随压力的升高而增加, 而在较高温度时, 选择性随压力增加趋势放缓. 对于CO₂-CH₄的双组分吸附, CO₂选择性则随着压力的升高而略有下降, 348 K下, CO₂吸附选择性基本保持恒定.

总压为100 kPa, 温度为298 K时, NMC对CO₂-N₂(15:85)和CO₂-CH₄(15:85)混合气的CO₂吸附选

图6 不同温度下IAST预测的CO₂/N₂和CO₂/CH₄混合气在NMC上的等温线以及CO₂选择性

Fig.6 Mixture isotherms and selectivity of CO₂ over N₂ and CH₄ on NMC predicted by IAST at different temperatures

p : total pressure

择性分别达 144.9 和 12.8. 与 Patel 等³⁰ 最新报道的 azo-COPs 相比, 高于 azo-COP-2 在同等条件下 CO₂ 对 N₂ 的最高选择性 130.6, 且该条件下 azo-COP-2 对 CO₂ 的吸附量只有 1.53 mmol·g⁻¹, 大大低于同等条件下 NMC 对 CO₂ 的吸附量(2.34 mmol·g⁻¹). 总压为 100 kPa 下, 随温度升高 CO₂ 对 N₂ 的选择性从 144.9 下降到 47.3, CO₂ 对 CH₄ 吸附选择性从 12.8 下降到 8.1. CO₂ 分子本身具有较强的四极矩, NMC 对 CO₂ 吸附主要来源于氮路易斯碱性吸附位和微孔吸附位, 随着温度的升高, 无论氮路易斯碱和微孔吸附作用均降低, 导致温度升高, NMC 吸附 CO₂ 选择性降低.

4 结 论

通过三聚氰胺和间苯二甲醛的 Schiff 碱缩合反应制备了多孔有机聚合物, 并炭化后得到氮含量高达 12.5% (w) 的微孔炭(NMC). 制备的 NMC 表现出较高的 CO₂ 吸附量(2.34 mmol·g⁻¹, 298 K, 100 kPa); 采用双位 Langmuir (DSL) 模型很好地描述了 CO₂ 在 NMC 上的吸附行为, CO₂ 在 NMC 上的等量吸附热为 32.5–24.5 kJ·mol⁻¹ 之间; 应用 IAST 预测了双组分气体在 NMC 上的吸附行为, NMC 显示了很好的 CO₂ 吸附选择性, 100 kPa, 298 K 下 NMC 对双组分混合气[CO₂-N₂ (体积比 15:85) 和 CO₂-CH₄ (体积比 15:85)] 中吸附 CO₂ 的理想选择性分别为 144.9 和 12.8, 制备的 NMC 有望用于 CO₂ 的捕集与分离.

References

- (1) Tang, Z. Y.; Sun, Y. H.; Jiang, M. H. *Scientia Sinica Chimica* **2013**, *43* (1), 116. [唐志永, 孙予罕, 江绵恒. 中国科学: 化学, **2013**, *43* (1), 116.] doi: 10.1360/032012-402
- (2) Song, C. *Catal. Today* **2006**, *115* (1–4), 2.
- (3) Rochelle, G. T. *Science* **2009**, *325* (5948), 1652. doi: 10.1126/science.1176731
- (4) Bae, J. S.; Bhatia, S. K. *Energy Fuels* **2006**, *20* (6), 2599. doi: 10.1021/ef060318y
- (5) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2009**, *2* (9), 796. doi: 10.1002/cssc.200900036
- (6) Ma, T. Y.; Liu, L.; Yuan, Z. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 3977. doi: 10.1039/c2cs35301f
- (7) Bae, Y. S.; Snurr, R. Q. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50* (49), 11586. doi: 10.1002/anie.201101891
- (8) Harlick, P. J. E.; Tezel, F. H. *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, *76* (1–3), 71.
- (9) He, Y. F.; Seaton, N. A. *Langmuir* **2006**, *22* (3), 1150. doi: 10.1021/la052237k
- (10) Wang, D.; Ma, X.; Sentorun-Shalaby, C.; Song, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (7), 3048. doi: 10.1021/ie2022543
- (11) Zhao, H. L.; Hu, J.; Wang, J. J.; Zhou, L. H.; Liu, H. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23* (6), 801. [赵会玲, 胡军, 汪建军, 周丽绘, 刘洪来. 物理化学学报, **2007**, *23* (6), 801.] doi: 10.1016/S1872-1508(07)60046-1
- (12) Hao, S. Y.; Xiao, Q.; Zhong, Y. J.; Zhu, W. D.; Yang, H. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26* (1), 982. [郝仕油, 肖强, 钟依均, 朱伟东, 杨辉. 无机化学学报, **2010**, *26* (1), 982.]
- (13) Herm, Z. R.; Swisher, J. A.; Smit, B.; Krishna, R.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5664. doi: 10.1021/ja111411q
- (14) Li, J. R.; Kuppel, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1477. doi: 10.1039/b802426j
- (15) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (51), 17998. doi: 10.1021/ja0570032
- (16) Ding, S. Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (2), 548. doi: 10.1039/c2cs35072f
- (17) Xiang, Z.; Cao, D. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (8), 2691. doi: 10.1039/c2ta00063f
- (18) Ben, T.; Pei, C.; Zhang, D.; Xu, J.; Deng, F.; Jing, X.; Qiu, S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 3991. doi: 10.1039/c1ee01222c
- (19) Liu, L.; Li, P.; Zhu, L.; Zou, R.; Zhao, Y. *Polymer* **2013**, *54* (2), 596. doi: 10.1016/j.polymer.2012.12.015
- (20) Pei, C.; Ben, T.; Guo, H.; Xu, J.; Deng, F.; Xiang, Z.; Cao, D.; Qiu, S. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, *371* No. 2000. doi: 10.1098/rsta.2012.0312
- (21) Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. *Langmuir* **1999**, *15* (25), 8736. doi: 10.1021/la990726c
- (22) Plaza, M. G.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Pevida, C. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (22), 6843. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.099
- (23) Hao, G. P.; Li, W. C.; Qian, D.; Lu, A. H. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (7), 853. doi: 10.1002/adma.200903765
- (24) Hao, G. P.; Li, W. C.; Qian, D.; Wang, G. H.; Zhang, W. P.; Zhang, T.; Wang, A. Q.; Schueth, F.; Bongard, H. J.; Lu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (29), 11378. doi: 10.1021/ja203857g
- (25) Liu, L.; Deng, Q. F.; Hou, X. X.; Yuan, Z. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (31), 15540. doi: 10.1039/c2jm31441j
- (26) Schwab, M. G.; Fassbender, B.; Spiess, H. W.; Thomas, A.; Feng, X.; Mullen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (21), 7216. doi: 10.1021/ja902116f
- (27) Lu, W. G.; Sculley, J. P.; Yuan, D. Q.; Krishna, R.; Zhou, H. C. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (30), 4057.
- (28) Cao, D. V.; Mohr, R. J.; Rao, M. B.; Sircar, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (45), 10498.
- (29) Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. *AIChE. J.* **1965**, *11* (1), 121. doi: 10.1002/aic.690110125
- (30) Patel, H. A.; Je, S. H.; Park, J.; Chen, D. P.; Jung, Y.; Yavuz, C. T.; Coskun, A. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1357. doi: 10.1038/ncomms2359