

分类号： _____
学校代码： 10414

密级： _____
学号： 201840100562



江西师范大学

硕士研究生学位论文

低比表离子型聚合物的制备及其吸附 SO₂ 性能研究

**Synthesis of Ionic Polymer with Low Specific Surface
and Its Adsorption Performance of Sulfur Dioxide**

毛飞凤

院 所： 化学化工学院

导师姓名： 陶端健

学科专业： 物理化学

专业领域： 气体吸附分离

二〇二一年 六 月

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 导师签名：
签字日期： 年 月 日 签字日期： 年 月

摘 要

化石燃料燃烧排放的 SO_2 是造成霾、酸雨的主要原因，对环境以及人体健康产生了巨大威胁。燃煤烟气中 SO_2 的浓度通常小于 1%，同时还含有 CO_2 、 N_2 等竞争性气体分子。传统的多孔材料吸附剂由于其具有的较大比表面积，使得 SO_2/CO_2 和 SO_2/N_2 吸附分离选择性不理想。因此，研究开发新型固体吸附剂，实现高容量和高选择性吸附分离 SO_2/CO_2 和 SO_2/N_2 具有重要意义。为此，本论文合成制备了两类高性能的低比表离子型聚合物吸附剂，开展了 SO_2 吸附性能研究，具体内容如下：

(1) 通过一锅法自由基共聚过程，成功制备了三种低比表离子型聚合物，并用于高选择性吸附分离 SO_2 。实验结果表明，在 298 K，1.0 bar 条件下，胍基离子型聚合物 $\text{P}([\text{Allyl-TMG}]\text{Br-DVB})$ 对 SO_2 吸附容量高达 9.79 mmol/g，对 N_2 和 CO_2 吸附容量仅为 0.01 mmol/g 和 0.07 mmol/g， SO_2/CO_2 和 SO_2/N_2 选择性分别为 452 和 2294。随后， SO_2 穿透曲线结果证实， $\text{P}([\text{Allyl-TMG}]\text{Br-DVB})$ 对低浓度 2000 ppm SO_2 具有很好的吸附分离性能，穿透时间达到了 150 min/g。

(2) 设计制备了三种低比表离子型酚醛聚合物，研究了其对 SO_2/CO_2 和 SO_2/N_2 选择性吸附分离性能。实验结果表明，在 298 K，1.0 bar 条件下，离子型酚醛聚合物 ILG-0.15 对 SO_2 吸附量高达 10.58 mmol/g， SO_2/CO_2 和 SO_2/N_2 选择性分别为 120 和 7271。其次，2000 ppm SO_2 穿透曲线结果进一步证实， $\text{P}([\text{Allyl-TMG}]\text{Br-DVB})$ 对低浓度 SO_2 同样具有很好的吸附分离性能，穿透时间高达 487 min/g。最后，离子型酚醛聚合物 ILG-0.15 还表现出良好的循环使用性能，在循环使用 8 次后，其 SO_2 吸附性能没有明显下降。

关键字： 二氧化硫； 吸附分离； 离子聚合物； 高选择性

Abstract

The emission of SO₂ from the burning of fossil fuels is major contributor to haze and acid rain, which poses a great threat to the environment and human health. The concentration of SO₂ in flue gas is usually less than 1%, and flue gas also contains competitive gas molecules such as CO₂ and N₂. Traditional porous adsorbents have relatively large specific surface areas and result to unsatisfied adsorption selectivity of SO₂/CO₂ and SO₂/N₂. Therefore, it is of great significance to study and develop new solid adsorbents to achieve high capacity and selectivity adsorption of SO₂/CO₂ and SO₂/N₂. In this thesis, two kinds of ionic polymer with low specific surface areas were synthesized and used as the adsorbents for SO₂ adsorption. The contents were as follows:

(1) Three ionic polymers with low specific surface areas were successfully prepared through one-pot free radical copolymerization process. The selective adsorption and separation of SO₂ from CO₂ and N₂ was then studied. The results showed that the SO₂ adsorption capacity by guanidinium-based ionic polymer P([Alyl-TMG]Br-DVB) was up to 9.79 mmol/g, but the N₂ and CO₂ adsorption capacity was only 0.01 and 0.07 mmol/g at 298 K and 1.0 bar, respectively. The selectivity of SO₂/CO₂ and SO₂/N₂ was 452 and 2294, respectively. The breakthrough tests confirmed that P([Alyl-TMG]Br-DVB) had good performance for adsorption and separation of 2000 ppm SO₂, and the breakthrough time was as high as 150 min/g.

(2) Three phenolic based-ionic polymers with low specific surfaces were designed and prepared, and the selective adsorption for SO₂/CO₂ and SO₂/N₂ were then studied. The results showed that the SO₂ adsorption capacity of phenolic-based ionic polymer ILG-0.15 was up to 10.58 mmol/g at 298 K and 1.0 bar, and the SO₂/CO₂ and SO₂/N₂ adsorption selectivity were 120 and 7271, respectively. Moreover, the breakthrough tests confirmed that P([Alyl-TMG]Br-DVB) also had good separation performance of

2000 ppm SO₂, and the breakthrough time was as high as 487 min/g. In addition, the ionic polymer ILG-0.15 also showed good reusability and the SO₂ adsorption capacity did not change obviously after 8 cycles.

Key words: Sulfur dioxide; adsorption separation; ionic polymer; high selectivity

目 录

摘 要.....	III
Abstract.....	IV
目 录.....	VI
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 多孔有机材料简介.....	1
1.3 多孔有机聚合物的分类及合成.....	2
1.3.1 共轭微孔聚合物.....	2
1.3.2 共轭三嗪框架.....	3
1.3.3 多孔芳香框架.....	4
1.3.4 自聚微孔聚合物.....	5
1.3.5 超交联聚合物.....	6
1.3.6 多孔离子型聚合物.....	7
1.4 多孔有机聚合物在气体吸附方面的应用.....	9
1.5 离子凝胶聚合物简介.....	11
1.6 本论文的研究目的、意义和主要内容.....	12
第 2 章 低比表离子型胍基聚合物的制备及其吸附 SO ₂ 研究.....	14
2.1 前言.....	14
2.2 实验部分.....	15
2.2.1 实验试剂与仪器.....	15
2.2.2 低比表离子型胍基聚合物的制备.....	15
2.2.3 低比表离子型胍基聚合物的表征.....	16
2.2.4 低比表离子型胍基聚合物吸附 SO ₂	16
2.2.5 穿透曲线测试.....	18
2.3 实验结果与讨论.....	19
2.3.1 低比表离子型胍基聚合物表征.....	19
2.3.2 低比表离子型胍基聚合物的 SO ₂ 吸附性能.....	23
2.3.3 低比表离子型胍基聚合物和不同材料捕集 SO ₂ /CO ₂ 选择性.....	25
2.3.4 低比表离子型胍基聚合物穿透性能测试.....	27
2.3.5 低比表离子型胍基聚合物循环性能测试.....	28
2.4 本章小结.....	29
第 3 章 低比表离子型酚醛聚合物的制备及其吸附 SO ₂ 研究.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 实验部分.....	31
3.2.1 实验试剂及仪器.....	31

3.2.2 低比表离子型酚醛聚合物的制备	31
3.3 实验结果与讨论	31
3.3.1 低比表离子型酚醛聚合物表征	31
3.3.2 低比表离子型酚醛聚合物的 SO ₂ 吸附性能及分离性能	35
3.3.3 低比表离子型酚醛聚合物的穿透曲线	37
3.3.4 低比表离子型酚醛聚合物的循环性能	37
3.4 本章小结	38
结论与展望	39
参考文献	40
个人简历	54
在读期间公开发表论文及科研情况	55
致 谢	56

第1章 绪论

1.1 引言

SO₂ 是一种有刺激性气味的硫氧化物，是常见的大气污染物之一，其排放会产生硫酸盐气溶胶或酸雾^[1]，与水汽结合后产生酸雨、雾霾^[2,3]等，造成水质污染和土壤酸化，长期生活在此环境中，人体健康也将受到威胁^[4,5]。烟气中的 SO₂ 浓度通常在 500-3000 ppm 的范围内，工业上主要采取烟气脱硫(FGD)的方式，例如氨法、石灰石-石膏法、双碱法等，可以捕获并除去 95% 的 SO₂。但是，这些传统的烟气脱硫技术易对设备造成腐蚀，产生工业废水，对环境造成污染。近年来，一些多孔材料^[6-8]由于本身的高比表面积以及内部孔道的可设计性等特点引起科研者们的广泛关注，并被应用于气体吸附分离。尽管，这些多孔材料对 SO₂ 有一定的吸附，但是由于烟气中同时存在其他竞争气体分子，例如 CO₂，N₂ 等，不可避免得，多孔材料的固有孔道会对竞争气体分子也产生吸附，导致选择性不高。因此，设计开发一种可以高效吸附并选择性分离 SO₂ 的吸附剂是非常有意义的研究课题。

1.2 多孔有机材料简介

作为具有固有孔隙率的新型有机多孔材料^[9,10]，多孔有机材料因其结构可控及孔道可修饰性等特点受到越来越多的关注。多孔有机聚合物以轻质元素(例如 C,H,O,N 等)作为结构单元，通过共价键方式连接，一般具有表面积大，孔隙率高，密度低，稳定性好等优点。而且，多孔有机聚合物的结构可以通过不同的有机合成路线和不同的结构单元来调节。基于以上优点，多孔有机聚合物在光电子学^[11-13]，催化^[14-16]，传感^[17-19]等方面具有极好的应用前景。

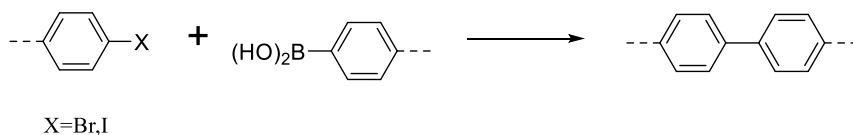
根据是否有晶型可将多孔有机材料分为共价有机框架(Coalent Organic frameworks, COFs)以及多孔有机聚合物(Porous Organic Polymers, POPs)两大类。COFs 内部孔道结构有序性高，合成时反应条件较为严格^[20-23]，POPs 孔道结构无序，合成成本较低，易于大量合成。根据内部结构的不同，POPs 可细分为共轭微孔聚合物(Conjugated Microporous Polymers, CMPs)、共轭三嗪框架(Coalent

Triazine-based Frameworks, CTFs)、多孔芳香框架(Porous Aromatic Frameworks, PAFs)、自聚微孔聚合物(Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs)、多孔离子型聚合物(Porous Ionic Polymers, PIPs)、超交联聚合物(Hyper-Crosslinked Polymers, HCPs)。

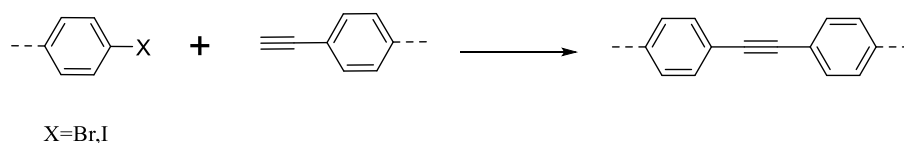
1.3 多孔有机聚合物的分类及合成

1.3.1 共轭微孔聚合物

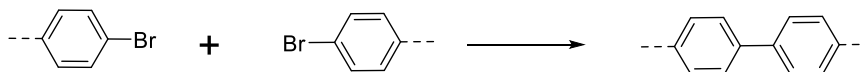
Suzuki Coupling Reaction



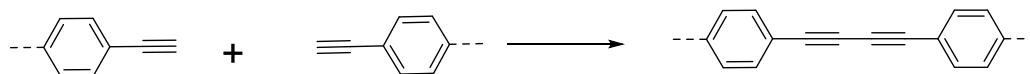
Sonogashira Reaction



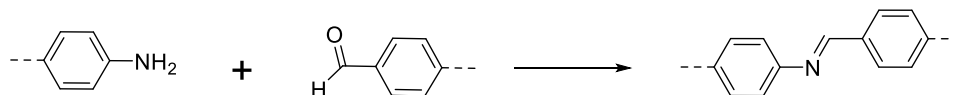
Yamamoto Reaction



Oxidative Coupling Reaction



Schiff-base Reaction



Phenazine Ring Fusion Reaction

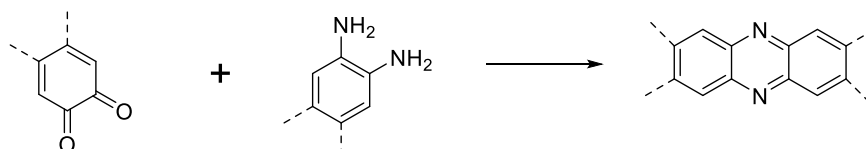


图 1.1 用于合成 CMPs 的反应类型

共轭微孔聚合物(CMPs)是一种独特的缀合聚合物,由含有刚性结构的共轭单体聚合而成。芳烃、苯基、大环分子、杂环芳烃等都可以作为合成 CMPs 的单体, CMPs 通过各种偶联反应(图 1-1 所示),如 Suzuki 交叉偶联反应^[24,25]、Sonogashira-Hagihara 偶联反应^[26,27]、Yamamoto 偶联反应^[28,29]、氧化偶联反应^[30,31]、席夫碱反应^[32,33]、吩嗪环融合反应形成新的共轭键^[34],因此, CMPs 的共轭结构可通过以上反应合理设计调控^[35]。CMPs 具有固有孔隙率和三维(3D)网络结构,在网络骨架的节点和支柱上能够承受多个反应性部位,因此 CMPs 在物质吸附和分离^[36,37],催化^[38-40]和化学传感^[41,42]等领域都有应用。

1.3.2 共轭三嗪框架

共轭三嗪框架(CTFs)是由极强的 C=N 键连接的一类重要的有机聚合物,因此具有优异的稳定性。此外,CTFs 材料还具有易合成,含氮量高,高比表等特点,基于以上,CTFs 孔道可以轻松容纳客体物种,例如化学反应,气体,金属离子,金属纳米粒子等进入框架。金属离子还原后会被固定在 CTFs 的 N 上^[43],因此可以有效避免纳米粒子的聚集。CTFs 内部孔隙率在催化应用中发挥着重要作用,这些广泛存在的微孔结构使得底物更容易运输^[44],所以 CTFs 是理想的异构催化平台。

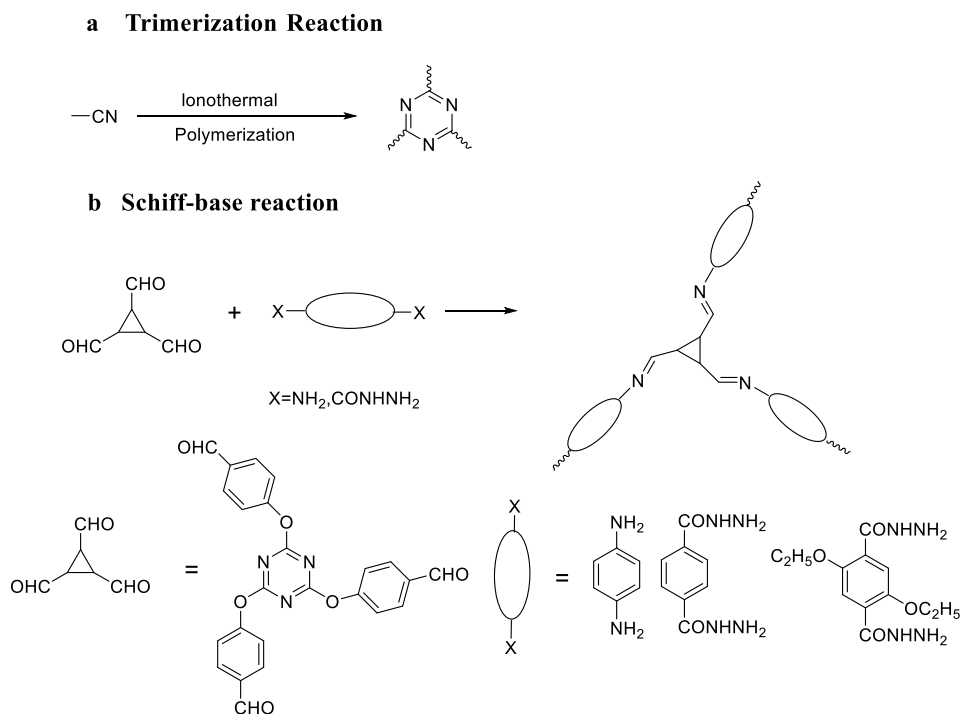


图 1-2 CTFs 的合成

另一方面，CTFs 中众多的 N 原子的存在对于特定的电化学反应具有催化特性，它可以改变 C 原子周围的电荷分布^[45]。除此之外，CTFs 材料在气体吸附分离、光催化、污染物吸附等领域均有应用。

至今，已有多种用于合成 CTFs 的方法被报道。例如，Thomas 等^[46]首次报道了使用熔融 ZnCl_2 中的碳腈基团的离子热量化合成高度稳定的聚合物共价三嗪框架(CTF)，用作溶剂和催化剂。Schiffbase 反应也可用于构建 CTFs，通过含有不同胺的三嗪单元的醛缩合制备了一系列亚胺或脒连接的 CTFs，如图 1-2 所示。Potumani 等通过 1,3,5-三甲基-(4-甲酰基-苯基)三嗪和苯二胺或对苯二甲酸肼的 Schiffbase 反应构建的基于亚胺的 CTFs^[47]可在常见的有机溶剂中稳定，例如二甲基甲酰胺(DMF)，DMSO，丙酮，DCM 和 THF，且在 Chan-Lam 交叉偶联 N-芳基中显示出优异的催化活性。

Ren 等^[48]通过钯催化的 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联来合成基于吸电子的 CTFs，得到的材料比表面积为 $494\sim 995\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，在一系列含水条件下表现出非常高的热稳定性。

1.3.3 多孔芳香框架

多孔芳香骨架(PAFs)是由具有刚性结构的芳香单体通过碳-碳偶联反应而成，具有高比表、可调谐孔隙度、稳定性高等特点。2009 年，Zhu 和 Qiu 等^[49]选择四溴苯基(4-溴苯基)甲烷作为四面体建筑单元，通过镍催化 Yamamoto-Ullmann 交叉偶联反应，制备了高比表面积的 PAFs，如图 1-3 所示，比表面积高达 $5600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，在吸附氢气、二氧化碳、苯和甲苯蒸气上表现出巨大潜力。随后，Yuan 等^[50]在此基础上，用其他四价原子(硅、锆等)取代中心碳原子，采取优化后的 Yamamoto-Ullmann 交叉偶联反应条件，合成了具有更高比表面积 ($6461\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 的多孔材料。

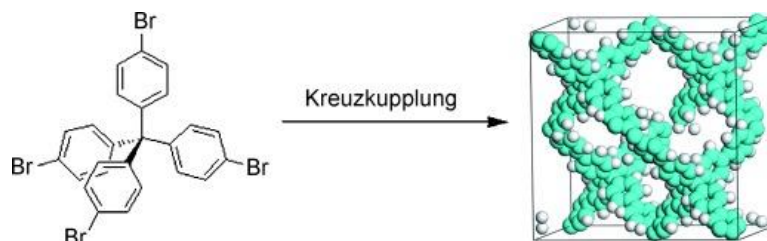


图 1-3 Yamamoto-Ullmann 交叉偶联合成 PAFs

之后科研者们开始关注 PAFs 材料的官能化，使其有更广泛的应用。Yu 等^[51]首先用溶剂热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2$ ，加上对苯二硼酸以及四溴

四苯甲烷，通过 Suzuki 偶联反应，合成了具有型磁性纳米颗粒的 PAFs(Fe₃O₄-PAF)，并用作高效吸附剂，去除水中有机污染物。Fe₃O₄-PAF 显示出良好的可操作性，可以通过磁分离容易地回收，这大大节省了回收成本。Yang 等^[52]使用无水 FeCl₃ 作为催化剂和联苯作为共聚单体和联苯，通过直接的 Friedel-Crafts 烷基化反应合成了两种基于磷酸的 PAF(PAF-95 和 PAF-96)，PAFS 骨架中的磷单元和吡啶基的配位位点，抑制了 NPS 聚集，使其均匀地分散在所得的 AU-PAF 中，所得比表面积分别为 828 m²g⁻¹、628 m²g⁻¹。Au-PAFs 的高表面积和均匀分散的金属纳米粒子，使得其在硝基甲烷的还原上表现出极强的催化活性。

1.3.4 自聚微孔聚合物

自聚微孔聚合物是由刚性致孔单体通过桥接的方式连接^[53]，内部形成固有微孔的一类聚合物。与常规的微孔材料不同，它们是可溶的，部分致孔单体结构如图 1-4 所示，特殊的高度刚性和扭曲的分子结构使得其聚集时不能形成致密结构，相反会形成大量微孔。

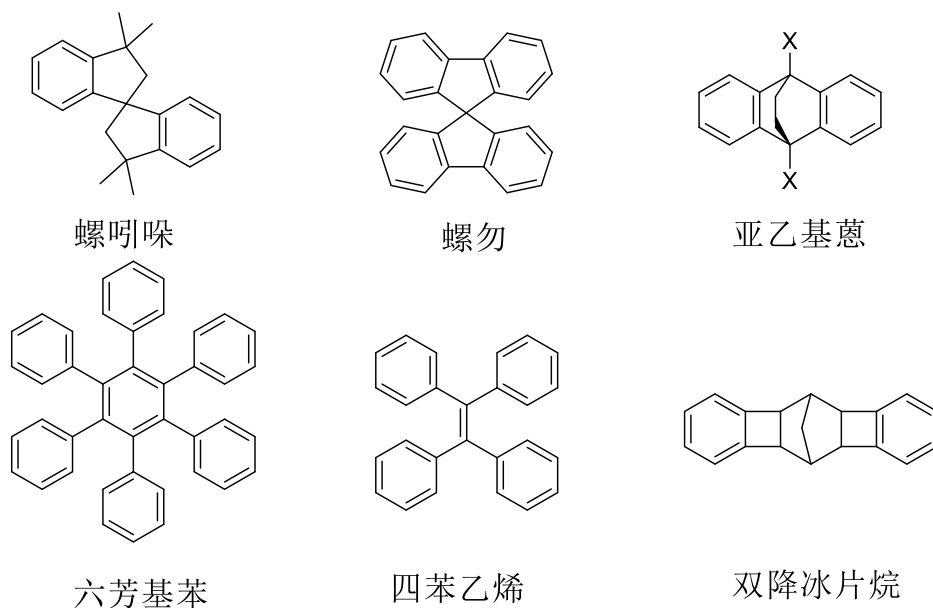


图 1-4 部分 PIM 中常见的刚性致孔单体结构

例如，2004 年，Budd 等^[54]报道了一种通过 2,3,5,6-四-1,4-对苯二氰和 3,3,3',3'-四甲基-螺吡啉-5,5',6,6'-四酚发生亲核反应生成溶解性和稳定性都比较好的 PIM-1(如图 1-5 所示)。

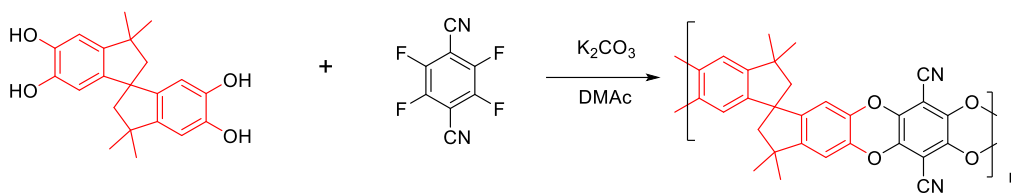


图 1-5 PIM-1 的合成过程

随后，Mckeown 课题组^[55]在 2013 年报道了一种通过含有致孔结构的二胺和二甲氧基甲烷的缩聚反应制备的 PIMs，它是以特勒格碱为桥接，更容易获得高比表面积，得到的 PIM-EA-TB 材料的比表面积首次超过 1000 m²/g。之后，又引入三蝶烯、苯并三蝶烯等^[56,57]，也表现出了极高的比表面积。Swager 等^[58]通过迭代 Diels-Alder 反应产生具有不同链长的低聚物的混合物（通常有 2-9 个重复单元），即以碳碳双键为主链的 PIMs，比表面积达到 700 m²/g，并且具有优异的塑化性能。

1.3.5 超交联聚合物

超交联聚合物是一类内部高度交联的聚合物，一般由傅克烷基化反应合成，制备 HCPs 的三种方法：(i) 功能单体的一步缩聚；(ii) 使用后交联聚合物前体与外部交联剂；(iii) 编织刚性芳族结构单元（如苯，蒽，咪唑，萘和三苯胺）^[59-62]。

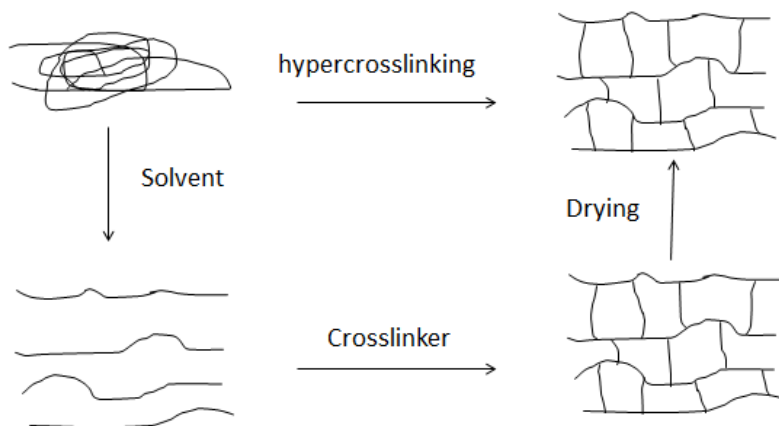


图 1-7 后交联法制备 HCPs 过程示意图

Davankov 等^[63]第一次报道了 HCPs 的合成，过程示意图如图 1-7 所示，乙烯-二乙烯基苯共聚物通过后交联方法交联，形貌得到固定，

形成具有高孔隙率的超交联聚合物。后交联法合成过程较简单，但是普适性不强，仅有少数的单体体系适合这种方法。

为此，Wood 等^[64]人首次提出一种新的方式—自缩聚反应来合成 HCPs。即在 Lewis 酸催化下，单体上的氯甲基和附近苯环发生消除反应，形成较稳定的亚甲基键，可以通过调节单体的比例获得不同比表面积的 HCPs 聚合物。自聚缩合反应中常见的单体如图所示。这种对自身单体所带集团有一定的局限性。2011 年，Tan 等^[65]提出一种外部交联法合成 HCPs，通过路易斯酸催化外交联剂（如二甲氧基甲烷），产生大量碳正离子和甲氧基，随后碳正离子与苯环发生亲电取代，甲氧基在催化作用下转变成亚甲基和临近苯环相连，从而合成 HCPs。Liu 等^[66]以苯和苯胺为单体，以二甲氧基甲烷为交联剂，通过 Friedel-Crafts 反应合成 HCPs，得到的 HCPs 与石墨烯通过浸渍法合成复合材料 GN / HCPC，所得材料比表面积达到 396 m²/g。外交联法拓展了单体的选择性，部分已报道的单体结构如图 1-8 所示。

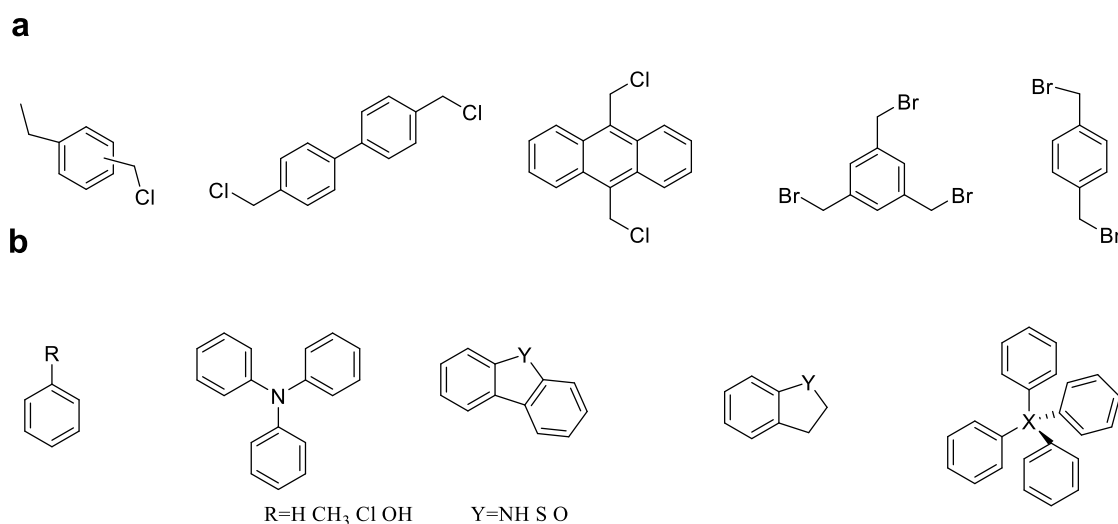


图 1-8 a 自缩聚反应中部分单体结构；b 外交联法中部分单体结构

1.3.6 多孔离子型聚合物

多孔离子型聚合物是指一类基于离子液体的聚合物，里面的结构单元可通过离子键或者共价键进行连接，离子组分赋予 PIPs 独特的性质，例如 PIPs 表面官能团可通过离子交换进行改性。目前，合成 PIPs 的方式趋近成熟，典型的有 Suzuki 偶联反应^[67]、傅克烷基化反应^[68]、Yamamoto 偶联反应^[69]、席夫碱反应^[70]、硼酸的脱水缩合反应^[71]、

Sonogashira-Hagihara 偶联反应^[72]等, Zhang 等^[73]使用 1,3,5-三(溴甲基)苯和 1,2-二(4-吡啶基)乙烯为单体, 通过亲核取代反应合成了 PIPs, 如图 1-6 所示。Hao 等^[74]以 N-甲基咪唑为单体, 以对二氯甲烷为交联剂, 通过无水 FeCl₃ 催化 Friedel-Crafts 烷基化反应, 成功制备了一系列具有高表面积的 PIPs, 通过调控交联剂和单体之间的比例, PIPs 的比表面积分布在 662 m²/g~1057m²/g 之间。另外还有一种可以简单直接合成 PIPs 方法, 即利用离子单体直接进行自由基聚合, 通常在引发剂作用下聚合, 内部具有许多重复单元, 在这些重复单元上可以引入具有功能性的阴阳离子, 对材料进行改性。PIP_s 结合了 IL 和高分子聚合物的优点, 它既拥有离子液体的可忽略的蒸气压, 结构可设计性等特色, 还克服了离子液体的高粘度以及分离问题, 因此在电化学, 萃取、催化等领域也有着很广泛的应用^[75-79]。

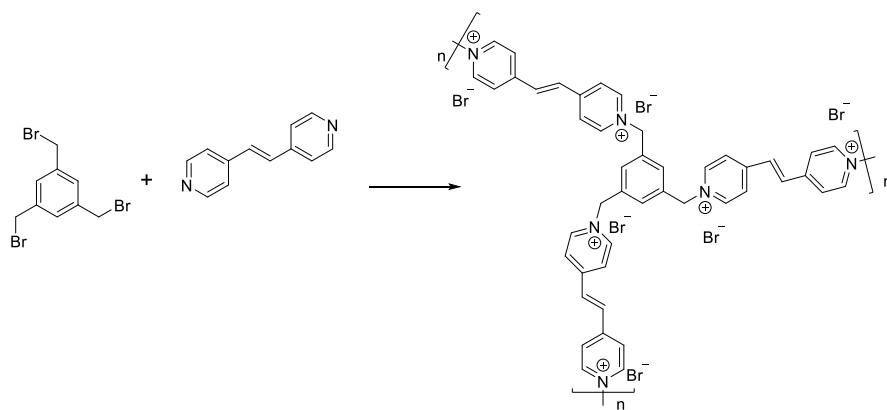


图 1-6 PIPs 的合成过程

例如, Xing 等^[80]合成了一种新的离子型聚合物 P(Ph-4MVIm-Br)。该离子聚合物具有高阴离子位密度和窄分布的超微孔性, 能够以高容量和基准 SO₂/CO₂ 选择性实现对 SO₂ 的深度去除。实验表明, 在 0.002 bar, 298 K 下, P(Ph-4MVIm-Br)对 SO₂ 的吸附量达到 1.55 mmol/g, SO₂/CO₂ 的选择性>5000, 在已报道的吸附剂中具有创纪录的 SO₂/CO₂ 选择性。实验和模型研究表明, 高密度碱性阴离子位点通过静电相互作用实现了高性能的选择性 SO₂/CO₂ 吸附, 并且丰富的超微孔性增强了 SO₂ 的吸附能力。

1.4 多孔有机聚合物在气体吸附方面的应用

气体吸附领域和人类的生活息息相关,例如甲烷氢气等清洁能源的储存以及二氧化碳二氧化硫等酸性气体的吸附分离。多孔有机聚合物在过去十几年内由于其独特的孔道结构及可设计调控性,在气体吸附领域快速兴起^[81-83]。各种研究表明,多孔材料用于吸附二氧化碳关键因素有物理方面的比表面积,孔隙体积以及孔径,化学方面表现在吸附气体与表面官能团之间的相互作用。例如, Kuo 等^[84]使用 Friedel-Crafts 反应合成了两种不同类型的 TPE-CPOP₁ 和 TPE-CPOP₂ 超交联聚合物,通过氮气吸脱附表征测得 TPE-CPOP₁ 和 TPE-CPOP₂ 的 BET 表面积分别为 489 m²g⁻¹ 和 146 m²g⁻¹,这可能是因为 TPE-CPOP₂ 在 Friedel-Crafts 反应过程中三嗪单元附着在 TPE 部分导致的。在 298K, 1 bar 条件下, TPE-CPOP₁ 和 TPE-CPOP₂ 对二氧化碳的吸附能力分别为 0.89 mmol/g、1.15 mmol/g,在 273 K, 1 bar 下,分别为 0.99 mmol/g、1.26 mmol/g,推测由于三嗪单元的存在,使得 TPE-CPOP₂ 对二氧化碳的吸附更高。随后通过碳化和 KOH 活化方法制备 TPE-CPOP₁-800 和 TPE-CPOP₂-800 的微孔碳材料。发现比表面积均有明显提升,分别为 1177 m²g⁻¹ 和 1165 m²g⁻¹,同时,碳化后的材料对二氧化碳的吸附能力也有明显提升,在 298K, 1 bar 条件下, TPE-CPOP₁-800 和 TPE-CPOP₂-800 对二氧化碳的吸附能力提升至 1.74 mmol/g、1.72 mmol/g,在 298 K, 1 bar 条件下,分别达到 3.19 mmol/g、2.93 mmol/g。

Zhou 等^[85]开发了一类四环喹啉二甲烷衍生的导电微孔共价三嗪类骨架 (TCNQ-CTF),如图 1-7 所示,具有高氮含量(> 8%)和较大的比表面积(> 4000 m²/g)。随着焙烧温度的提升,TCNQ-CTF 的比表面积从 1179 m²/g(TCNQ-CTF-400)提升到 4000 m²/g(TCNQ-CTF-900)。经试验测试,在 1 bar, 273 K 下,TCNQ-CTFs 对二氧化碳的吸附能力随着比表面积的增加而增加,其中 TCNQ-CTF-900 最高可达到 5.99 mmol/g,但是在 1 bar, 298 K 下,TCNQ-CTF-900 对二氧化碳的吸附却不如 TCNQ-CTF-700,如图 1-8 所示,说明比表面积不是唯一影响因素。经表征测试发现,TCNQ-CTF-700 的氮含量比 TCNQ-CTF-900 高,分别为 8.54%, 4.56%,这可能导致 TCNQ-CTF-700 与二氧化碳之间更强的吸附作用,但是该 TCNQ-CTFs 存在难以解吸的问题。

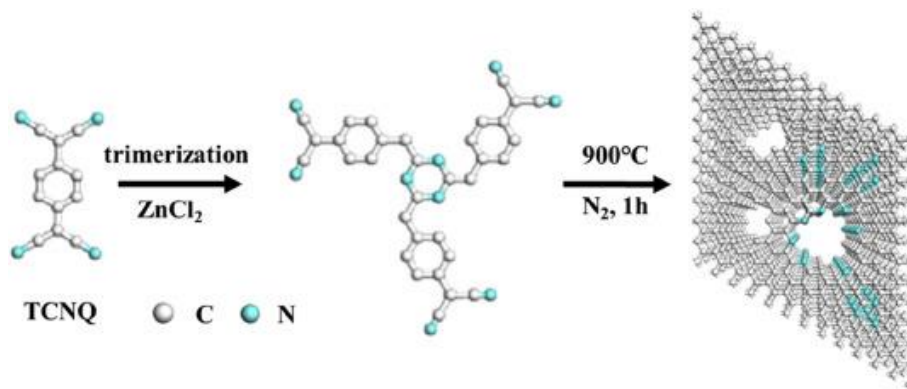


图 1-7 TCNQ-CTF 的制备过程及结构示意图

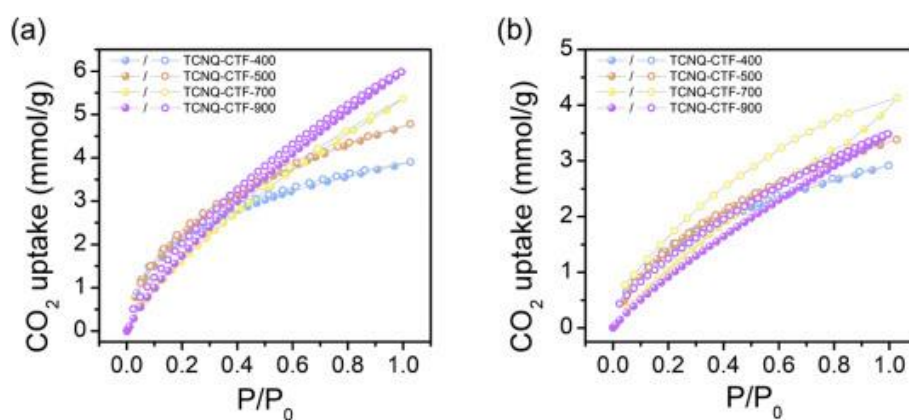


图 1-8 TCNQ-CTF 的二氧化碳吸附实验(a) 273 K (b) 298 K

最近，内在微孔聚合物(PIMs)凭借高比表面积、骨架可修饰性等特点，在气体吸附领域引起了极大关注^[86-88]。Farha 等^[89]制备了 PIM-1 材料，并且，用羧酸和偕胺肟官能团对其进行改性，使得 PIM-1 骨架上的腈基转化为其他官能团，如图 1-9 所示。Farha 等制备了用羧酸和偕胺肟官能团改性的 PIM-1 材料，并研究其作为氨(NH₃)和二氧化硫(SO₂)气体捕获的吸附剂的性能。气体吸附研究表明，羧化 PIM 表现出 Brønsted 酸位点的亲和力，而偕胺肟官能化 PIM 表现出略微碱性官能团的亲和力。具体的实验测试中，对 PIM-1 以及改性的 PIM-1-COOH、PIM-1-AX 进行 NH₃ 和 SO₂ 气体吸附实验，实验条件为 298 K，1.0 bar，结果表明，在第一个循环时，PIM-1-COOH、PIM-1-AX、PIM-1 的 NH₃ 吸附能力分别为 12.2 mmol/g，6.82 mmol/g 和 3.92 mmol/g，在 0.01 bar 时，PIM-1-COOH 对 NH₃ 的吸附能力达到 4.31 mmol/g，比 PIM-1-AX 和 PIM-1 高 4 倍、25 倍，这些结果表明，PIM-1-COOH 是通过羧酸基团的

化学吸附而不是微孔中氨的弱的物理吸收 NH₃。在之后的再生实验后，测试了气体残留情况，发现 PIM-1-COOH 中残留 1.4 mmol/g NH₃，而 PIM-1-AX 和 PIM-1 中没有检测到剩余的氨，印证了 COOH 和氨之间存在强相互作用。在 SO₂ 吸附实验中，PIM-1-AX，PIM-1 和 PIM-1-COOH 对 SO₂ 的吸附容量分别为 7.32 mmol/g、5.89 mmol/g 和 5.53 mmol/g，这表明 PIM-1-AX 通过偕胺肟官能团和 SO₂ 之间的强相互作用发生化学吸附过程。同样的，在第一个循环之后，观察到约 0.88 SO₂ mmol/g 存在于 PIM-1-AX 中，说明了偕胺肟官能团和 SO₂ 之间存在强相互作用。

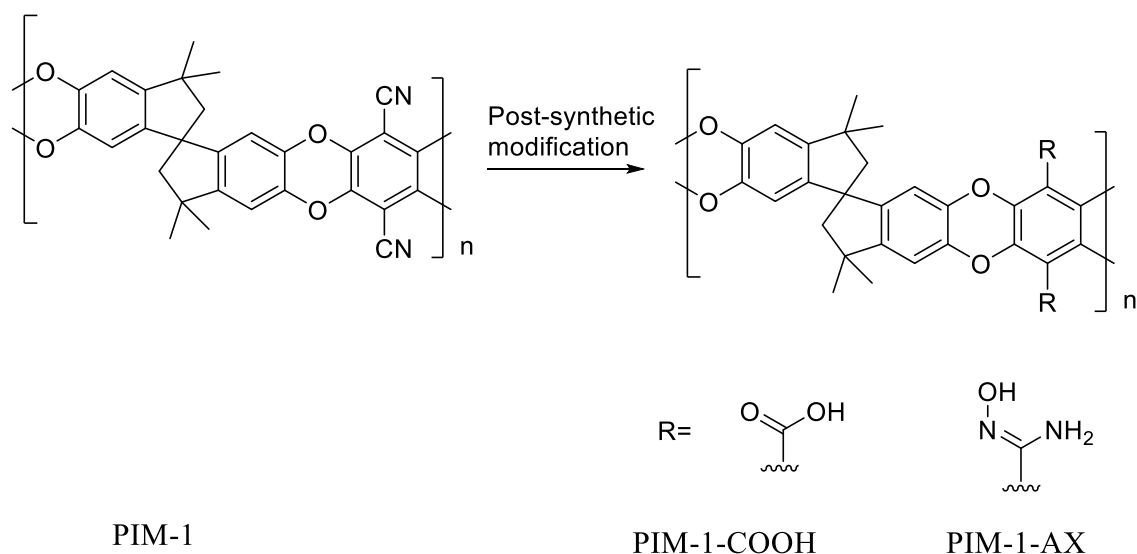


图 1-9 PIM-1 的后合成改性示意图

1.5 离子凝胶聚合物简介

当液相分散在连续的固相中时，物质被描述为凝胶。“凝胶”一词被认为源于明胶这个词的缩略词，它是通常归因于 19 世纪的苏格兰化学家托马斯·格雷厄姆(Thomas Graham)，他是胶体化学的奠基人。^[90]凝胶通常很难分类，因为凝胶可以是软的，固体的或液体的。凝胶可以通过多种方式对凝胶进行分类，最常见的是根据相互作用的性质，物理和机械性质(流变学)，溶剂的性质以及固体的性质进行分类^[91]。

按照相互作用的性质分类，分为物理作用和化学作用。当组件之间的相互作用的性质不是共价时，就会发生物理相互作用，包括氢键， π - π 相互作用或 π 堆积以及范德华等相互作用，这会导致自组装成 3D 网络。化学相互作用涉及共价键以形成结构并导致更永久的 3D 网络。当然，

与所有分类一样，在某些情况下也会有例外。在某些情况下，化学和物理过程共同作用以形成最终结构。

按照溶剂性质分类，当分散相(捕获的液体)为有机溶剂时，凝胶称为有机凝胶；当分散相为油时，称为油凝胶；当分散相为离子液体时，称为离子液体凝胶，当分散相为水相时，它是水凝胶。大多数水凝胶是由聚合物网络和交联的聚合物网络形成的，通常经过表面改性以增强氢键相互作用，从而将水捕获在基质中。离子液体凝胶可提供具有从软固体到固体的可控制材料强度并且具有可变的孔径/形状和表面相互作用。离子液体凝胶材料提供了一种在技术应用中进一步利用离子液体的方法。将凝胶的受控和定向组装与离子液体的各种应用相结合，可以设计出功能强大的定制材料，从而开发出任务专用/功能性离子液体凝胶。这种多样化的材料具有生产绿色和可持续化学，能源，电子，医学，食品，化妆品等功能材料的潜力^[92-94]。离子液体凝胶材料在绿色和可持续化学领域的应用开发的讨论集中在离子液体凝胶在催化和能源领域的应用^[95-97]。

1.6 本论文的研究目的、意义和主要内容

如今，由于燃烧低级化石燃料而排放的 SO_2 对人类健康和环境质量构成了巨大威胁，因此引起了全世界的关注。烟道气中的 SO_2 含量通常在 500~3000 ppm，传统的胺溶液或石灰石浆液可以捕获和去除约 90-98% 的 SO_2 。但是，这些常规的烟道气脱硫(FGD)技术具有许多固有的缺点，例如不仅难以深层去除 SO_2 ，而且易于结垢，对设备造成腐蚀和磨损。因此，亟待开发高效率 and 选择性地收集和分离 SO_2 的材料。

本论文设计合成了两类低比表离子型聚合物用于 SO_2 的选择性吸附，工作一中的 P([Allyl-TMG]Br-DVB)离子型胍基聚合物不仅具有不错的 SO_2 吸附能力，而且表现出良好的 SO_2/CO_2 和 SO_2/N_2 选择性。为了评估低比表离子型聚合物的实际 SO_2/N_2 和 SO_2/CO_2 分离性能，对材料进行模拟真实 2000 ppm 烟气成分穿透性能实验，该模拟烟气成分包含 2000 ppm SO_2 ，15% CO_2 ，84.8% N_2 。测试结果表明，氮气和二氧化碳均在 10 min/g 内迅速洗脱，并以 150 min/g 的突破时间间隔实现了高效的 SO_2 去除，说明了 P([Allyl-TMG]Br-DVB)不错的分离性能。接着，工作二中的 ILG-0.15 低比表离子型酚醛聚合物，该材料在十六烷基三甲基溴化铵的调控作用下，形貌从大小均一的球体变成表面致密的线状，与之

前的离子型胍基聚合物相比，在提高了 SO₂ 的吸附量(10.58 mmol/g)的基础上，还提高了穿透性能(达到 487min/g)，在实际烟气脱硫方面具有应用潜力。

第 2 章 低比表离子型胍基聚合物的制备及其吸附 SO₂ 研究

2.1 前言

如今，由于燃烧低级化石燃料而排放的 SO₂ 对人类健康和环境质量构成了巨大威胁。因此，设计和开发高效率和选择性地收集和分离 SO₂ 的新分离材料非常有必要。到目前为止，已经设计并开发了各种多孔材料，例如多孔碳^[98-101]，多孔有机聚合物^[102-104]，金属-有机骨架 (MOF)^[105-108]，和多孔材料支持的离子液体^[109-112]，以有效吸附各种气体，包括 SO₂，CO₂，CH₄，H₂ 等。然而，应注意的是，SO₂ 通常与各种竞争性气体一起存在^[113]。因此，许多多孔材料对 CO₂ 和 N₂ 表现出中等的吸附能力，从而显著降低了 SO₂/CO₂ 和 SO₂/N₂ 的选择性^[114]。邢华斌课题组研究发现无孔或超微孔吸附剂通过选择性溶胀机理表现出较高的 SO₂ 吸附能力^[115]，这几乎不包括对 CO₂ 和 N₂ 的吸附，从而提高了 SO₂ 的吸附能力和选择性。因此，设计具有高吸附以及高选择性的 SO₂ 捕获技术的无孔材料具有很大的意义和价值。

近年来，由于 IL 具有出色的选择性分子识别能力，IL 被普遍认为是新型有效的气体吸附溶剂^[116-121]。迄今为止，已经报道了许多 IL，它们可用于有效捕获 SO₂ 和 CO₂。受此启发，邢华斌等人^[115]首次制备了一种高度交联的无孔咪唑基聚(离子液体)干凝胶，因此具有较大的 SO₂ 吸附容量(7.78 mmol/g)和较高的 SO₂/CO₂ 选择性(达到 614)。然而，该研究的缺点在于，这种低比表离子型聚合物需要复杂的制备过程，该过程涉及微流技术和光聚合。另外，干凝胶的柱穿透性能不能完全令人满意。因此，考虑到对低比表离子型聚合物的捕获研究不足，合理合成其它低比表离子型聚合物以有效吸附并且具有优异 SO₂ 穿透性能是非常有前途和合理的构想。

本章中，我们通过简便的一锅法设计制备了一种新型的高度交联的低比表离子型胍基聚合物，该过程涉及胍基 IL 的形成，随后胍基 IL 与二乙烯基苯的共聚(如图所示 2-1)。通过氮气吸脱附，SEM 以及 TEM 表征表明，这种离子型胍基聚合物表现出低比表结构的特征。更重要的是，低比表离子型胍基聚合物可以用作高效和选择性吸附 SO₂ 的优良吸附剂。通过在 25 °C 和 1 bar 下使用 SO₂ /N₂/CO₂ 混合物进行穿透实验，进一步证实了其分离 SO₂ 的出色性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂与仪器

实验试剂：四甲基胍(TMG, 99%)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN, 98%)、二乙烯基苯(DVB, 80%)、六亚甲基四胺(HMTA, 99%)、三乙二胺(DABCO, 98%)、3-溴丙烯(98%)购自上海麦克林生化有限公司 CO₂(99.999%)、N₂(99.999%)、SO₂(99.99%)由江西华特特种气体有限公司提供。所有其他的化学品均直接使用，未经进一步的纯化。

实验器材：真空干燥箱(精宏, DZF-6020), 磁力搅拌器(予华仪器有限公司, DF-101), 电子天平(岛津, TX2202L)。

分析表征器材：X 射线衍射仪(Rigaku RINT-2200), 红外光谱仪(NEXUS870), 热重分析仪(PerkinElmer, 氮气氛围, 升温速率为 10 °C/min), 场发射扫描电子显微镜(HITACHI SU8020)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100), 气体吸附仪(Micromeritics Tristar II 3020), X 射线光电子能谱(Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)。

2.2.2 低比表离子型胍基聚合物的制备

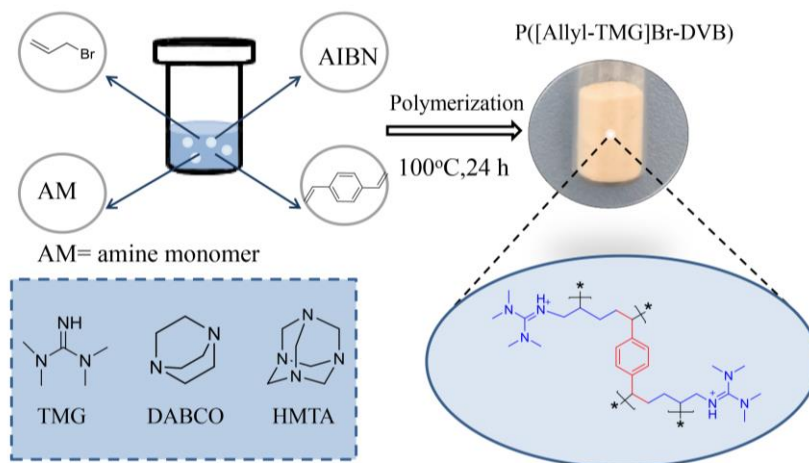


图 2-1 一锅法合成低比表离子型胍基聚合物的步骤

如图 2-1 所示，低比表离子型胍基聚合物通过胍类化合物与二乙烯基苯的自由基共聚反应一锅法制备。以 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 的合成为例，准确称取 3-溴丙烯(1.21 g, 10 mmol)于聚四氟乙烯内衬中，加入 10 ml 乙酸乙酯，搅拌 10 min 后，加入 TMG (1.15 g, 10 mmol)，室温下搅拌 3 h。然后，将 AIBN (0.05 g)，水(2.5 ml)，和 DVB (1.30 g, 10 mmol)

进一步添加到上述混合物中，装入水热釜后，置于真空干燥箱 100 °C 反应 24 h, 所得沉淀物用四氢呋喃和去离子水各清洗 5 次。最后，在 80 °C 真空干燥箱中，烘干 12 h，得到命名为 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 的白色固体粉末。为了方便比较，还制备了另外两种叔胺基低比表离子型胍基聚合物，分别以 HMTA 和 DABCO 取代 TMG，并将这两种聚合物分别命名为 P([Allyl-HMTA]Br-DVB) 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB)。

2.2.3 低比表离子型胍基聚合物的表征

使用 Rigaku RINT-2200X 射线衍射仪(XRD, 40 kV、20 mA Cu K α 辐射)对样品的晶体结构进行了检测。在 NEXUS870 红外光谱仪上采集傅里叶变换红外(FTIR)光谱。热重分析(TGA)在 PerkinElmer 金刚石仪器上进行，在氮气气氛下，以 10 °C/min 的升温速率从室温升到 800 °C。通过场发射扫描电子显微镜(SEM, HITACHI SU8020)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100)分析样品的形貌和尺寸。在 77 K 条件下，在 Micromeritics TriStar II 3020 仪器上记录氮气吸脱附等温线和比表面积，其中介孔面积的数据采取的是 BJH 模型数据，298 K 条件下样品对 N₂ 和 CO₂ 的吸附数据也由 Micromeritics TriStar II 3020 测得。X 射线光电电子能谱(XPS)在 Kratos 轴上与 Al K α 辐射进行了比较，测得样品表面化学组成。穿透曲线测试是在装置(图 2-2)上在 298 K 和 1 bar 条件下测量的模拟烟气(2000 ppm SO₂, 15% CO₂, 84.8% N₂)。

2.2.4 低比表离子型胍基聚合物吸附 SO₂

同之前多数气体吸附工作报道的测试设备和方法一样^[122-125], 本工作采用双腔容积法测定和计算了 SO₂ 的吸附量。

图 2-2 为测定二氧化硫吸附量的装置。整个装置包含两个由 316 L 不锈钢制成的腔体。大的为储气罐(GR, V₁ = 120.5764 cm³), 小的为平衡吸收罐(EC, V₂ = 42.6099 cm³)。两个腔体的温度(T)都是用误差 ± 0.1 °C 的循环恒温水浴(TB)控制的。压力传感器(wideplous -8 传感器, 误差在 $\pm 0.2\%$) 用于记录两腔体内压力, 并与数字仪表(NI)连接, 由专用计算机(PC)以 5 秒的间隔在线记录压力变化。

以测试 SO₂ 吸附为例, 将已知质量(w)的样品放入平衡吸收罐中, 然后将整个装置完全抽空排出空气, 检测到残余压力为 0~0.2 kPa。然后钢瓶中的 SO₂ 放出一部分 SO₂ 储存在储气罐中, 使其平衡一段时间后

气体压力为 P_1 ，平衡吸收罐的压力记为 P_0 。然后打开连接两个腔室的开

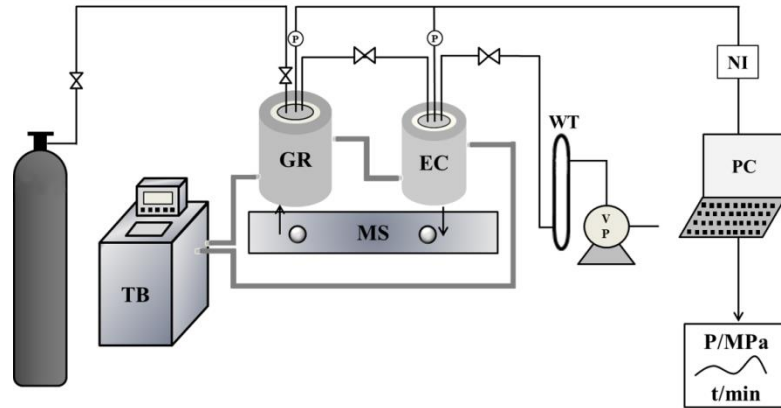


图 2-2 气体吸收装置图

关，将部分 SO₂ 引入平衡吸收罐。当两腔压力保持不变达 2 h 时，可以认为吸收平衡。此时平衡池的平衡压力记为 P_2 ，气藏的平衡压力记为 P'_1 。平衡槽内的气体分压为 $P_s = P_2 - P_0$ 。因此，气体吸收 $n(P_s)$ 可由式 (1) 计算：

$$n(P_s) = \rho_1(P_1, T)V_1 - \rho'_1(P'_1, T)V_1 - \rho_s(P_s, T)(V_2 - V_0) \quad (1)$$

公式中 $\rho_i(P_i, T)$ 表示在压力为 P_i ，温度为 T 时 SO₂ 的密度，单位为 mol/cm³， V_1 和 V_2 分别表示两个腔体的体积，单位为 cm³。 V_0 为吸附剂体积。对每个样品进行三次重复实验，得到 SO₂ 吸附的平均值。在循环试验中，将负载 SO₂ 的低比表离子型聚合物在 0.1 kPa 的真空条件下加热至 80 °C，进行 SO₂ 解吸 2 h，再利用再生的低比表离子型聚合物进行下一次吸附 SO₂。吸附试验完成后，将未完全吸附的废气 SO₂ 引入含 NaOH 水溶液的废气吸收器中，以防止残留的 SO₂ 对环境造成污染。

2.2.5 穿透曲线测试

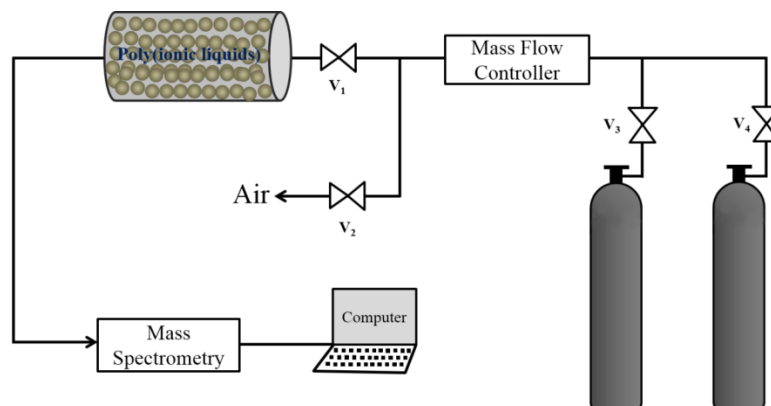


图 2-3 穿透测试装置图

穿透试验是在自制的 25 °C 和 1 bar 下去除 2000 ppm SO₂ 的装置上进行的(图 2-3)。在动态分离实验中, P ([Allyl-TMG] Br-DVB)样品(0.35 g)挤进 $\Phi 6.3 \times 140$ 毫米不锈钢腔体, 腔体在 120 °C 下减压抽真空 2 h。在室温下, 通入 4 h 载气 He($\geq 99.999\%$), 用来清除吸附床中的空气。然后, 以 23.53 mL min⁻¹ 的流速, 通过由 2000 ppm SO₂、84.8% N₂ 和 15% CO 组成的混合气体吸附 SO₂。气体流量由质量流量计控制, 气相色谱(安捷伦 HP7890B)连续监测吸附床排出气体。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 低比表离子型胍基聚合物表征

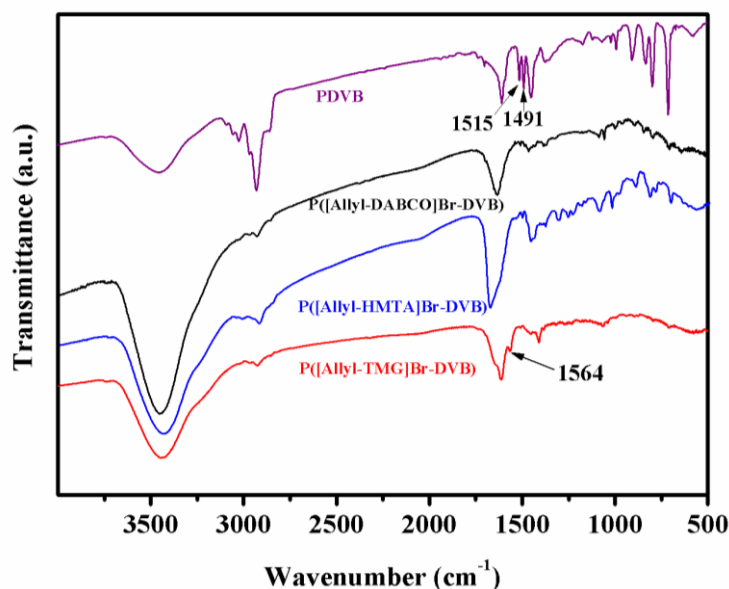


图 2-4 低比表离子型胍基聚合物的 FT-IR 光谱

图 2-4 为三种低比表离子型胍基聚合物的红外光谱，用于识别其化学基团。结果表明，这些低比表离子型胍基聚合物均在 1450~1610 cm^{-1} 附近表现出典型的苯环骨架伸缩振动峰，对应于 DVB 的骨架苯环^[126, 127]。这表明三种离子型胍基聚合物的成功共聚。此外，1564 cm^{-1} 处特征峰对应于低比表离子型胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 的 N-H 基团的弯曲振动^[128]，而其他两种离子型聚合物 P([Allyl-HMTA]Br-DVB) 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB) 则没有。随后，为了了解离子型聚合物的晶体结构，对其进行了 XRD 表征测试。从图 2-5 可以看出，这三种材料均没有发现晶体相，在 22° 左右出现的展宽峰属于这些低比表离子型胍基聚合物中的非晶态碳，这是因为所制备的低比表离子型胍基聚合物是通过自由基共聚得来的，其中的聚合是无序聚合，因此呈现为典型的无定形材料。

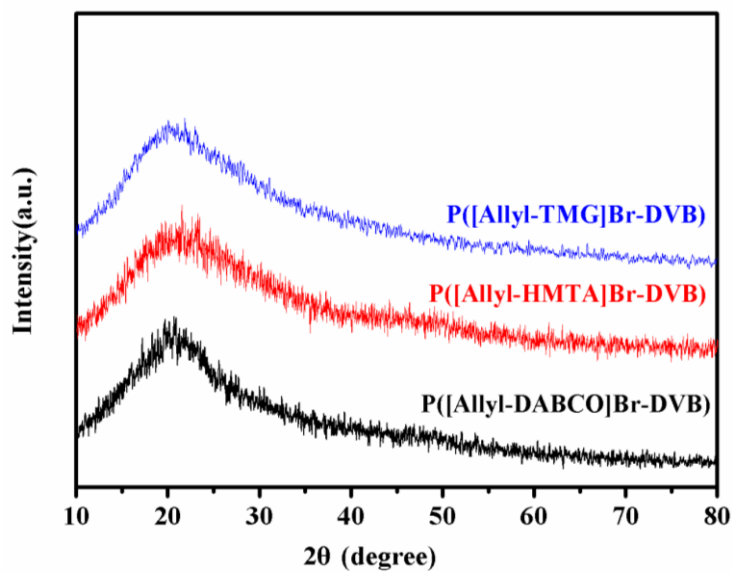


图 2-5 低比表离子型胍基聚合物的 XRD 谱图

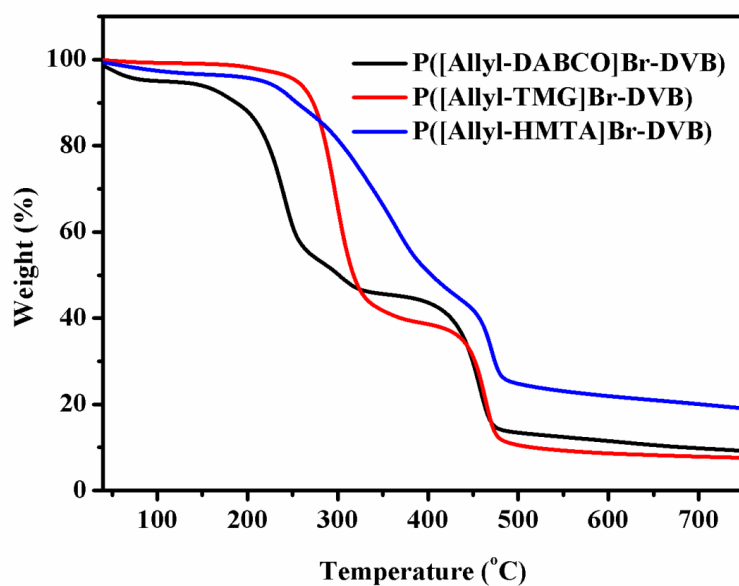


图 2-6 低比表离子型胍基聚合物的热重图.

此外，进一步研究了 P([Allyl-TMG]Br-DVB)，P([Allyl-HMTA]Br-DVB) 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB)聚合物的热稳定性(图 2-6)。由图可以看出，三种样品的分解温度均高于 200 °C，其中 P([Allyl-TMG]Br-DVB)的初始分解温度高达 260 °C，优于其他两种低比表离子型胍基聚合物，表明 P([Allyl-TMG]Br-DVB)具有良好的热稳定性。

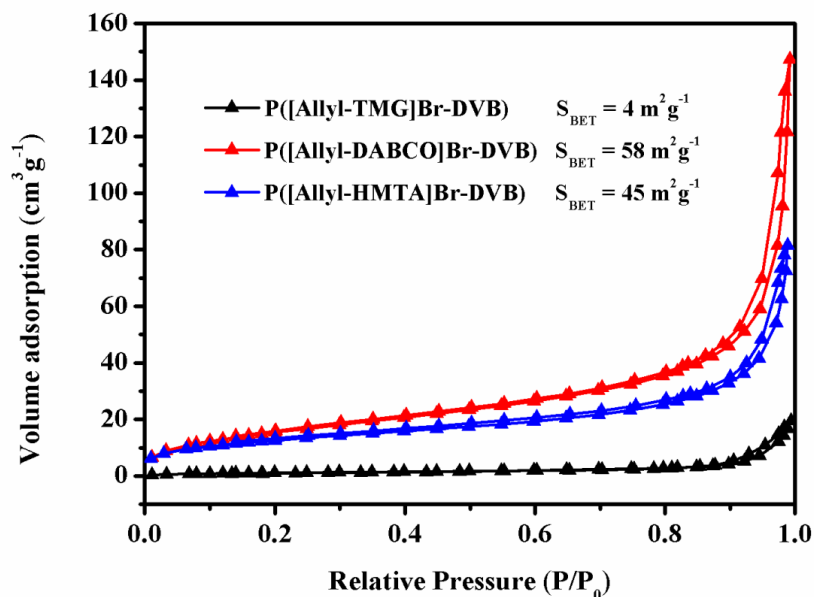
图 2-7 低比表离子型胍基聚合物的 N₂ 吸脱附等温线

图 2-7 为 P([Allyl-TMG]Br-DVB) , P([Allyl-HMTA]Br-DVB) 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB)的吸附-脱附等温线。从图中可以看出, 三种低比表离子型胍基聚合物均具有 H3 型滞后环的 ii 型等温线。N₂吸附主要发生在 0.9~1.0 P/P₀, 说明存在缝状孔隙^[129]。P([Allyl-HMTA]Br-DVB) 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB) 的比表面积分别为 45 m²g⁻¹和 58 m²g⁻¹。相比之下, P([Allyl-TMG]Br-DVB) 样品在等温线上表现出极低的 N₂吸附能力, 其表面积仅为 4 m²g⁻¹。因此, 与 HMTA 和 DABCO 相比, TMG 单体中缺乏环状结构会导致低比表离子型胍基聚合物的形成。

图 2-8 分别为 P([Allyl-TMG]Br-DVB)和 P([Allyl-HMTA]Br-DVB)的 SEM 和 TEM 图像。从图 2-8 可看出, 与 P([Allyl-HMTA]Br-DVB)相比, P([Allyl-TMG]Br-DVB) (图 2-8 a 和 c) 的粒子相互连通, 形成致密的骨架结构, 而, P([Allyl-HMTA]Br-DVB)颗粒没有那么致密的聚集, 结构较为松散。这与氮气吸脱附等温线的结论相印证。为了深入了解离子型聚合物中的碳、氮、氧和溴物种的化学状态, 对样品进一步进行了 XPS 表征分析, 结果如图 2-9 所示。表征证明在这三种低比表离子型胍基聚合物样品的全扫描光谱中检测到碳、氮、氧和溴元素(如图 2-10 所示)。此外, P([Allyl-TMG]Br-DVB 、 P([Allyl-HMTA]Br-DVB 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB)的 N 1s XPS 光谱可以归为两种类型的氮物种, 以 P([Allyl-TMG]Br-DVB 为例, 400.0 eV 及 401.2 eV 分别对应于吡咯氮和季铵氮^[130,131](图 2-9 a)。

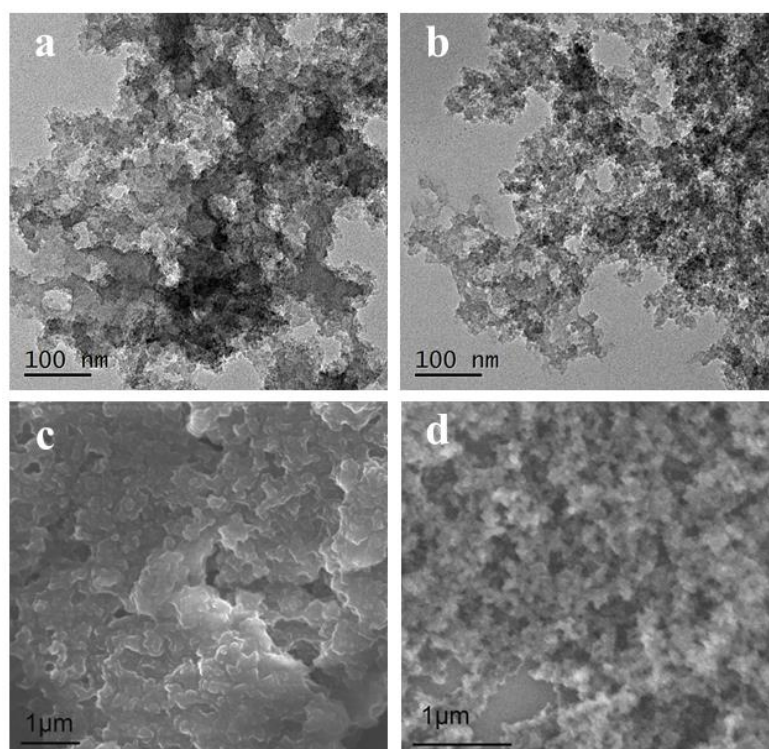


图 2-8 (a) P[Allyl-TMG]Br-DVB, (b) P[Allyl-HMTA]Br-DVB 的透射电镜图, (c)

P[Allyl-TMG]Br-DVB and (d) P[Allyl-HMTA]Br-DVB 的扫描电镜图

此外，在 P([Allyl-DABCO]Br-DVB) 样品的 N 1s XPS 光谱中也观测到 402.4 eV 归属于季铵氮的结合能。这些结果证实了胍盐离子液体和铵离子液体的片段在这三种离子液体中形成并存在。此外，在溴化物区域(如图 2-9 b 所示)，67 eV 和 68 eV 的结合能分别归因于 Br 3d_{5/2} 和 Br 3d_{3/2}^[132]。值得注意的是，发现 P([Allyl-TMG]Br-DVB 中 Br 3d 的结合能略低于 P([Allyl-HMTA]Br-DVB 和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB)。可能是因为 P([Allyl-TMG]Br-DVB 中的单体胍鎓 IL 对溴离子具有给电子效应，从而提高 Br⁻的电子密度，导致 Br 3d 在 P([Allyl-TMG]Br-DVB 中的结合能相对较低。

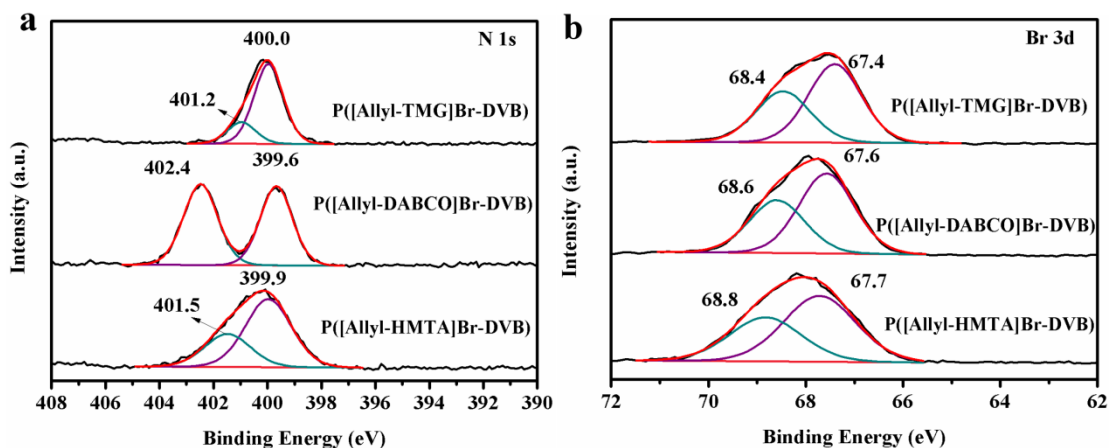


图 2-9 (a) 低比表离子型胍基聚合物的 N 1s XPS 图谱；(b) 低比表离子型胍基聚合物的 Br 3d XPS 图谱

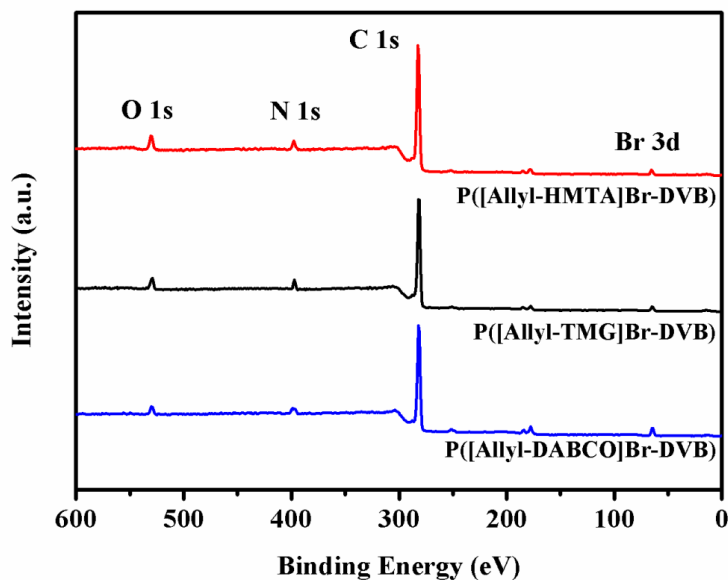


图 2-10 低比表离子型聚合物的 XPS 全谱

2.3.2 低比表离子型胍基聚合物的 SO₂ 吸附性能

为了评估这三种低比表离子型胍基聚合物 SO₂ 吸附能力，在 25 °C，1 bar 的条件下，绘制了 P([Allyl-TMG]Br-DVB)，P([Allyl-HMTA]Br-DVB)和 P([Allyl-DABCO]Br-DVB) 的对 SO₂ 的吸附速率曲线。如图 2-11a 所示，这三种低比表离子型胍基聚合物表现出不同的 SO₂ 吸附能力，其顺序为 P([Allyl-TMG]Br-DVB)> P([Allyl-DABCO]Br-DVB)> P([Allyl-HMTA]Br-DVB)。低比表离子型胍基聚合

物 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 在 25 °C 和 1 bar 条件下的最高 SO₂ 吸附能力为 9.79 mmol/g。这是因为与其他两种胺单体 DABCO 和 HMTA 相比, TMG 具有最强的碱度, 因此 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 比 P([Allyl-DABCO]Br-DVB) 和 P([Allyl-HMTA]Br-DVB) 表现出更强的 SO₂ 亲和力。图 2-11b 显示了吸附温度对 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 性能的影响。这表明, 随着温度的升高, SO₂ 的吸附能力明显降低, 从而导致放热吸附过程。根据 SO₂ 吸附能力与温度之间的关系, 发现等位热为 -55~-45 kJ/mol, SO₂ 在 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 上的吸附(如图 2-12 所示)。

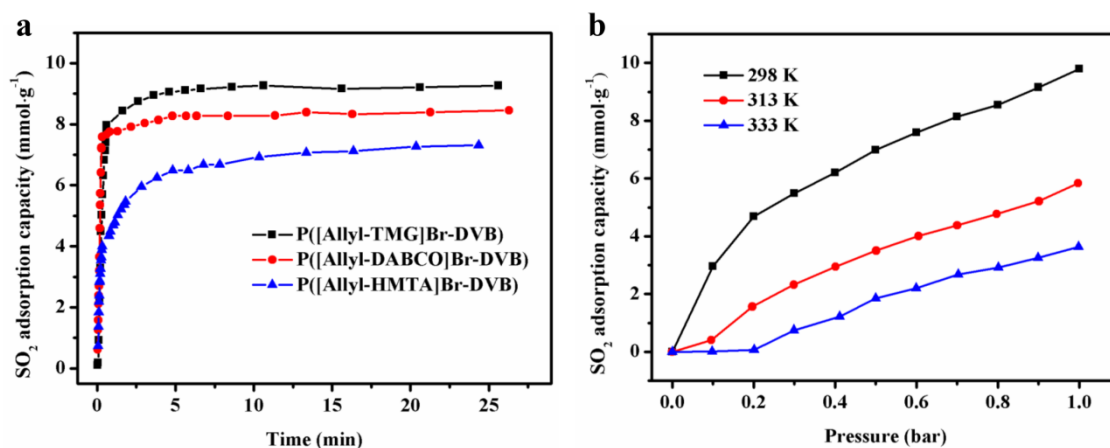


图 2-11 (a) 低比表离子型胍基聚合物在 298 K, 1.0 bar 下的 SO₂ 吸附速率图; (b) P([Allyl-TMG]Br-DVB) 分别在 298 K、313 K、333 K, 1.0 bar 下吸附 SO₂ 等温线

更重要的是, 低比表离子型胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 表现出非常快的 SO₂ 吸附速率, 饱和时间约为 5 min。P([Allyl-TMG]Br-DVB) 在 0.5 min 的时间内即可达到 8 mmol/g 的 SO₂ 吸附能力。这种前所未有的 SO₂ 吸附速率显著优于无孔离子干凝胶和许多多孔材料的性能, 包括沸石^[133,134], 多孔碳^[98-101], 共价有机聚合物^[135,136]和 MOF^[105-108]。对比吸附 SO₂ 前后的 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 样品的红外谱图, NH 基团的拉伸振动峰强度显著降低(如图 2-13 a 所示), 说明 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 中 NH 部分和 SO₂ 之间存在化学相互作用。此外, 从图 2-13 b 中可以看出, 吸附 SO₂ 后样品在 1120 cm⁻¹ 和 1290 cm⁻¹ 处观察到两个新峰, 分别对应于 S = O 的对称和不对称振动^[137-140]。这些结果证实了 SO₂ 和 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 上的 -NH 之间存在化学相互作用。

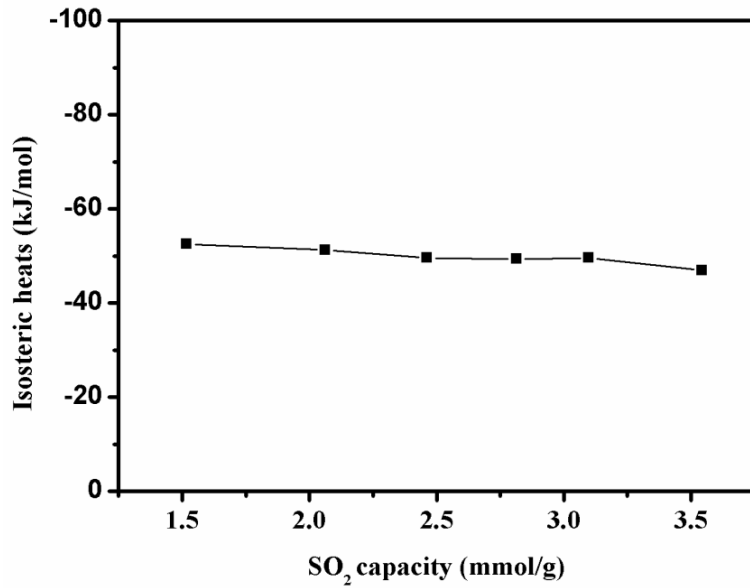


图 2-12 P([Allyl-TMG]Br-DVB)的等位热图

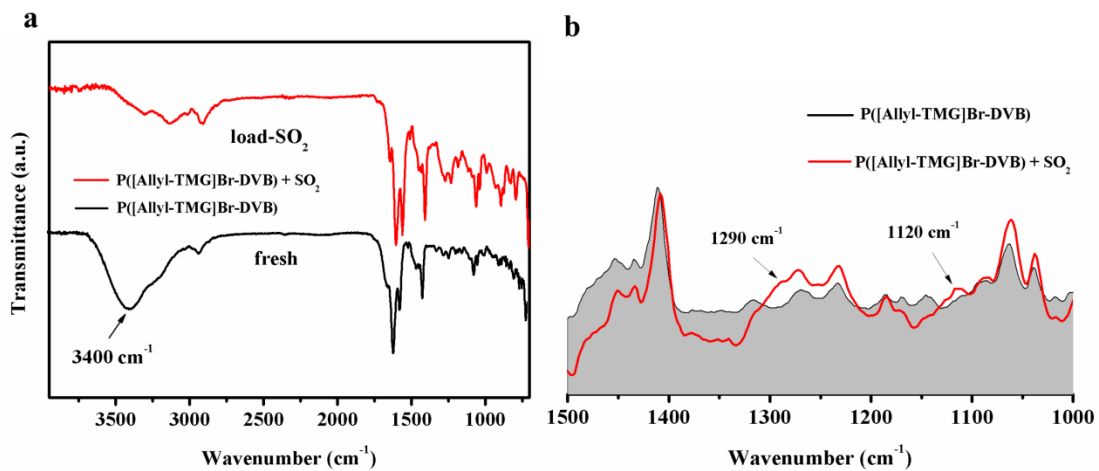


图 2-13 P([Allyl-TMG] Br-DVB)吸附 SO₂ 前后红外谱图

2.3.3 低比表离子型胍基聚合物和不同材料捕集 SO₂/CO₂ 选择性

众所周知，在大多数烟气中，竞争性气体 N₂ 和 CO₂ 通常与 SO₂ 共存^[141]。在烟气脱硫工艺中，高吸附选择性是非常重要的指标。因此，在 25 °C 和 1 bar 下进一步测量低比表离子型胍基聚合物材料 P([Allyl-TMG] Br-DVB)，P([Allyl-HMTA] Br-DVB)和 P([Allyl-DABCO] Br-DVB)对 N₂ 和 CO₂ 的吸附能力，以评估 SO₂/N₂ 和 SO₂/CO₂ 的吸附选择性(如图 2-14 所示)。结果表明，所有这三种低比表离子型胍基聚合物

材料对 N_2 和 CO_2 的吸附能力都很低。例如, $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 的 N_2 和 CO_2 吸附容量低至 0.01 mmol g^{-1} 和 0.07 mmol g^{-1} (表 2-1)。因此, 低的 N_2 和 CO_2 吸附结合高的 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 的 SO_2 吸附可能导致较高的 SO_2/N_2 和 SO_2/CO_2 吸附选择性。随后, 计算了这三种低比表离子型胍基聚合物上 SO_2/N_2 和 SO_2/CO_2 混合物(10/90, v/v)的理想吸附溶液理论(IAST)选择性, 并列于表 2-1。 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 显示出非常高的 SO_2/CO_2 选择性(452)和出色的 SO_2/N_2 选择性(2294), 超过了 $P([Allyl-HMTA]Br-DVB)$ 和 $P([Allyl-DABCO]Br-DVB)$ 的性能。

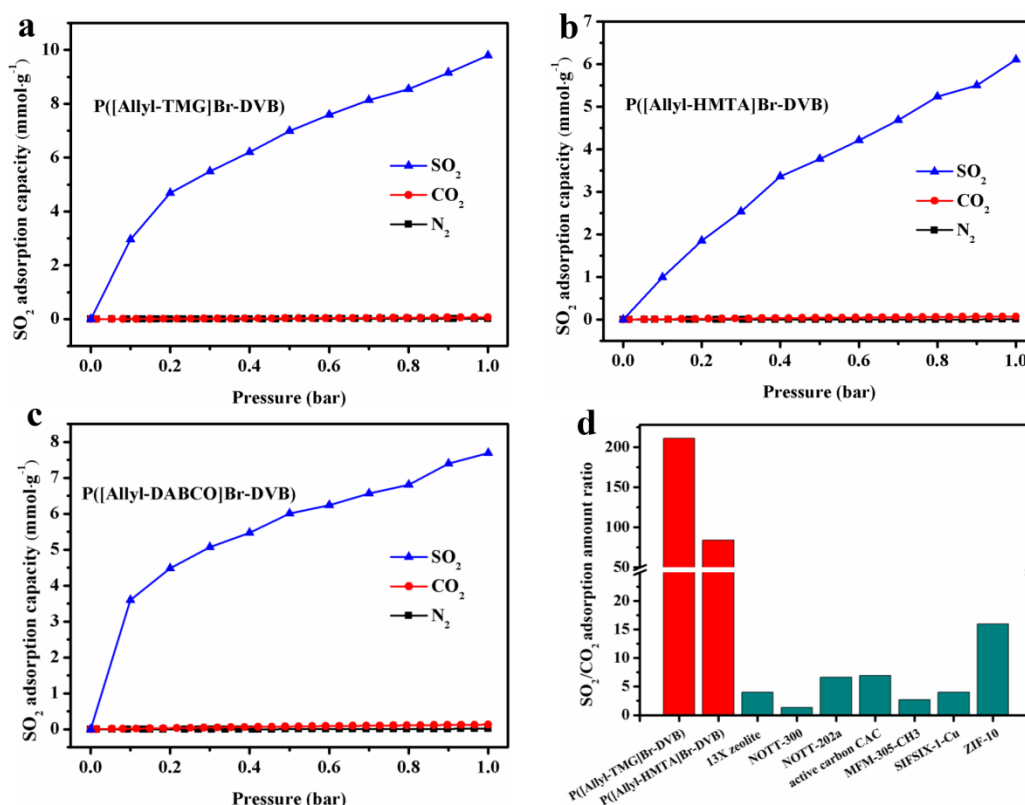


图 2-14 在 25 °C, 1.0 bar 下, (a) $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 的 SO_2 , N_2 , CO_2 吸附等温线; (b) $P([Allyl-HMTA]Br-DVB)$ SO_2 , N_2 , CO_2 吸附等温线; (c) $P([Allyl-DABCO]Br-DVB)$ 的 SO_2 , N_2 , CO_2 吸附等温线; (d) 0.5 bar 的压力下 SO_2 和 CO_2 在不同吸附材料上的吸附量比

如图 2-14 d 所示, 总结了在 0.5 bar 的压力下 SO_2 和 CO_2 在不同吸附剂材料上的吸附量比。显然, $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 表现出最高的 SO_2/CO_2 吸附量比, 远高于 MOF, 沸石, 多孔有机聚合物和活性炭等大多数材料的 SO_2/CO_2 吸附量比^[107,133,142-145]。此外, 我们还在文献中将低比表离子型聚合物对 SO_2 的吸附能力与其他吸附剂进行了比较(表 2-1)。结果表明, $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 的 SO_2 能力与基准 MOF 吸附剂 MFM-3

00(In)^[144], SIFSIX-1-Cu 和 Ni(bdc)(ted)_{0.5}^[145]相当。更重要的是, P([Allyl-TMG]Br-DVB)的对 N₂ 和 CO₂ 的吸附量极低, 比许多报道过的多孔材料低得多。因此, P([Allyl-TMG]Br-DVB)的低比表特性有利于高效, 选择性地吸附 SO₂, 在 FGD 工艺中展示出良好的潜力。

表 2-1 在 298 K, 1.0 bar 下本工作吸附剂与其他吸附剂的分离性能

样品名	SO ₂ (mmol /g)		CO ₂ (mmol/ g)	N ₂ (mmol/ g)	SO ₂ /CO ₂ (10:90)	SO ₂ /N ₂ (10:90)
	0.1bar	1 bar	1 bar	1 bar		
	P([Allyl-TMG]Br-DVB)	2.95	9.79	0.07	0.01	452
P([Allyl-DABCO]Br-DVB)	3.60	7.69	0.13	0.02	272	2062
P([Allyl-HMTA]Br-DVB)	0.99	6.10	0.07	0.01	131	871
MFM-300(In) ^[144]	7.20	8.28	3.61	0.25	50	2700
SIFSIX-1-Cu ^[114]	8.70	11.00	4.94	0.29	71	3146
SIFSIX-3-Zn ^[114]	1.89	2.10	2.65	-	7	507
MFM-305-CH ₃ ^[107]	4.38	5.16	2.39	0.35	17	136
Ni(bdc)(ted) _{0.5} ^[145]	3.50	9.97	2.27	-	-	-
HNIP ^[122]	3.54	7.20	0.37	0.01	91	3186

2.3.4 低比表离子型胍基聚合物穿透性能测试

为了确认在低比表离子型胍基聚合物上的实际 SO₂/CO₂ 和 SO₂/N₂ 分离性能, 对 P([Allyl-TMG]Br-DVB)和 P([Allyl-HMTA]Br-DVB)进行了穿透性能测试, 测试条件为含 2000 ppm SO₂ 的模拟烟道气混合物, 25°C, 1 bar, 流速为 23.53 mL min⁻¹(图 2-15)。发现 SO₂ 在 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 和 P([Allyl-HMTA]Br-DVB)上的穿透时间分别为 150 min g⁻¹ 和 20 min g⁻¹。这意味着通过低比表离子型胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB)洗

脱出干净 N_2 和 CO_2 , 可以高效的脱除 SO_2 , 这与前面提到的在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.1 bar 吸附实验中 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)(2.95\text{ mmol g}^{-1})$, $P([Allyl-HMTA] Br-DVB)(0.99\text{ mmol g}^{-1})$ 表现出的较大的 SO_2 吸附能力相互印证。

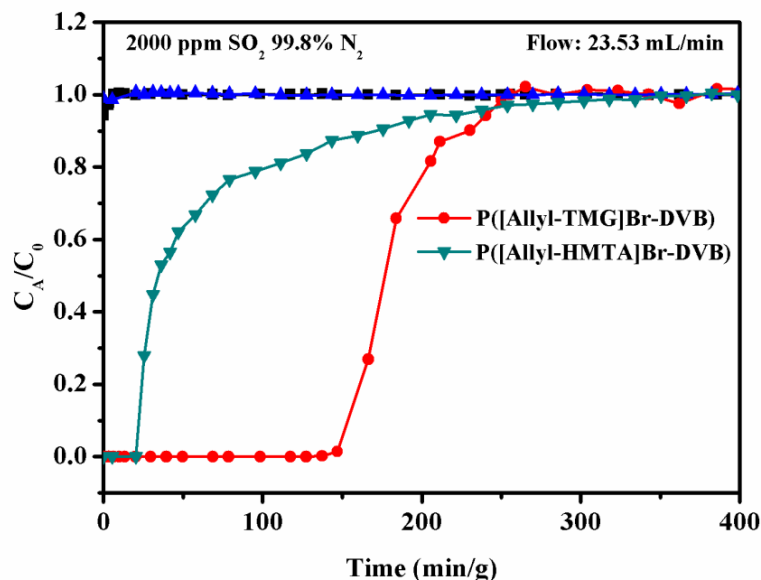


图 2-15 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 和 $P([Allyl-HMTA]Br-DVB)$ 穿透曲线

2.3.5 低比表离子型胍基聚合物循环性能测试

与过程成本相关的回收性能对于未来的应用非常重要。进行六次 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 的 SO_2 吸附和解吸循环(图 2-16 a), 以测试 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 的对 SO_2 可逆捕获能力。如图 2-16 所示, 第 6 次运行后, $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 仍保持了最初的 SO_2 吸附性能。此外, 对循环解析收的 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 进行 FTIR 光谱表征, 与新鲜的 $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 相比, 回收的 $P([Allyl-TMG] Br-DVB)$ 的 FTIR 光谱特征峰无明显变化, 表明 SO_2 的解吸完全。所有这些结果表明, $P([Allyl-TMG]Br-DVB)$ 具有足够好的可逆性, 可以进行 SO_2 吸附和解吸循环。

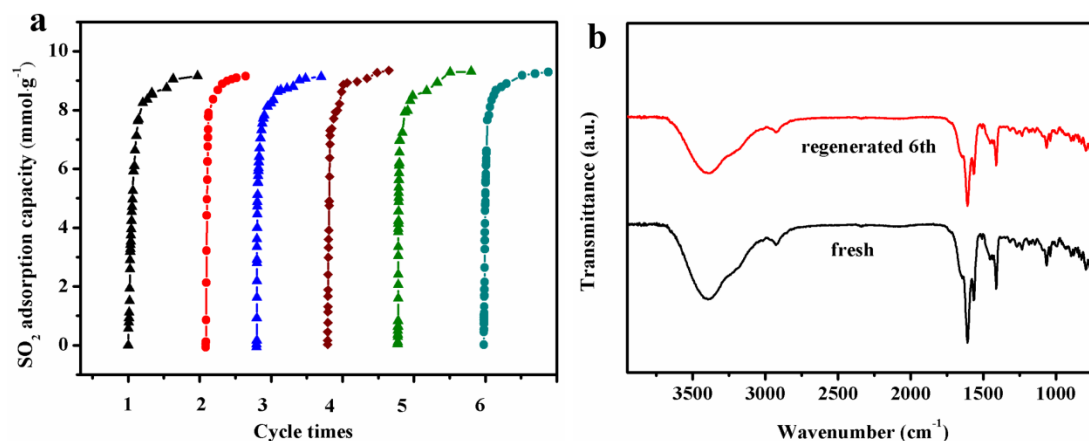


图 2-16 (a) P([Allyl-TMG] Br-DVB)循环性能测试; (b) 新鲜 P([Allyl-TMG] Br-DVB)与循环 6 次后 P([Allyl-TMG] Br-DVB)的红外谱图

2.4 本章小结

综上所述, 本工作制备了一种高度交联的低比表离子型胍基聚合物材料, 用于高效、选择性地吸附 SO₂。由于高度致密的结构和更强的碱性, 低比表离子型胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB)几乎排除了 N₂(0.01 mmol g⁻¹)和 CO₂ 吸附(0.07 mmol g⁻¹),但表现出非常高的 SO₂ 吸附量(9.79 mmol g⁻¹)。SO₂/CO₂ 和 SO₂/N₂ 的最高 IAST 选择性高达 452 和 2294。此外, 通过在 SO₂/CO₂/N₂(0.2/15/84.8)混合物中进行穿透性能测试, 进一步检查并证实 2000 ppm SO₂ 在 P([Allyl-TMG]Br-DVB)上的优异分离性能。此外, P([Allyl-TMG]Br-DVB)在 6 次循环中表现出良好的结构稳定性和可逆性, 足以进行 SO₂ 吸附/解吸。由此可见, 低比表离子型胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB)为实际烟气脱硫过程提供了前景。

第3章 低比表离子型酚醛聚合物的制备及其吸附 SO₂ 研究

3.1 引言

SO₂ 是由石油精炼厂和火力发电厂中的石油或煤炭燃烧产生的，近年来受到了越来越多的关注，因为它对生态环境和人类健康构成了巨大威胁^[4]。在过去的几十年中，已经开发了多种湿法，干法和半干法烟气脱硫方法。尽管通过湿石灰石-石膏工艺^[146-148]除去了约 95% 的 SO₂，但仍产生大量生产低价值的石膏和废水。

上一章节介绍了一种一锅法制备的低比表离子型胍基聚合物，并用于高效吸附 SO₂，此类材料合成过程简单，可以通过调控氮原子的取代基来设计制备不同功能性的低比表离子型聚合物，分离和纯化过程也比较容易，但是合成成本较高，这一点制约了它在工业上的应用。

近年来，离子液体发展迅速，作为一种绿色溶剂的离子液体(ILs)因其特殊的结构和独特的性能而迅速赢得了全世界的赞誉，由于其可忽略的蒸汽压，不易燃性以及可调整的结构特性等优势，离子液体已被用作吸附气体的绿色化学吸附剂，例如 SO₂^[99,119,125,149-151]，CO₂^[152-153]，H₂S^[154,155]，NH₃^[117,118,156]，CO^[157,158]，NO^[159,160]等。此外，不少多孔材料在气体吸附方面也有不错的吸附效果，大多跟暴露出的位点产生的化学吸附作用或者本身的孔结构产生的物理吸附作用相关^[98-108]，但孔结构不具备选择性吸附作用，因此本章节合成了一种低比表离子型酚醛聚合物，也是离子凝胶聚合物的一种，它兼具离子液体和固体材料的优点。在 298 K，1.0 bar 的条件下，对 SO₂ 的吸附量达到 10.58 mmol/g，而且 SO₂/N₂ 的分离性能达到 7000 以上，经过进一步的穿透性能测试，低比表离子型酚醛聚合物 ILG-0.15 的穿透性能良好，达到 487 min/g，相比于上一工作中的 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 的 150 min/g，有很明显的提升，有望于应用于实际脱硫。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂及仪器

实验试剂:3-氨基苯酚(99%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 90%)、六亚甲基四胺(HMTA, 99%) 购自上海麦克林生化有限公司, CO₂ (99.999%)、N₂ (99.999%)、SO₂ (99.99%)由江西华特特种气体有限公司提供。所有其他的化学品均直接使用, 未经进一步的纯化。

实验器材:真空干燥箱(精宏, DZF-6020), 磁力搅拌器(予华仪器有限公司, DF-101S), 电子天平(岛津, TX2202L)。

分析表征器材: X 射线衍射仪(Rigaku RINT-2200), 红外光谱仪(NEXUS870), 热重分析仪(PerkinElmer, 氮气氛围, 升温速率为 10°C/min), 场发射扫描电子显微镜(HITACHI SU8020)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100), 气体吸附仪(Micromeritics Tristar II 3020), X 射线光电子能谱(Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)。

3.2.2 低比表离子型酚醛聚合物的制备

低比表离子型酚醛聚合物的制备过程如下。以 ILG-0.15 的制备过程为例, 准确称取 0.20 g 3-氨基苯酚和 0.51 g HMTA 于圆底烧瓶中, 加入 20 ml 去离子水, 常温搅拌 20 min 后, 加入 0.15 g CTAB, 继续搅拌 15 min 后, 将上述反应转入 85 °C 油浴锅中反应, 关闭搅拌, 反应 24 h, 将得到的低比表离子型酚醛聚合物冻干后得到米黄色蓬松粉末, 之后用去离子水洗涤 10 次, 将未反应完全的反应物除去, 放入 60 °C 真空干燥箱内烘 8 h, 得到的褐色粉末用乙醇索氏萃取 24 h, 然后在 60°C 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到的样品命名为 ILG-0.15。

其他的吸附剂的制备与 ILG-0.15 的制备过程相似, 在添加 CTAB 的步骤时添加量改为 0、0.05、0.1, 分别得到 ILG、ILG-0.05、ILG-0.1。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 低比表离子型酚醛聚合物表征

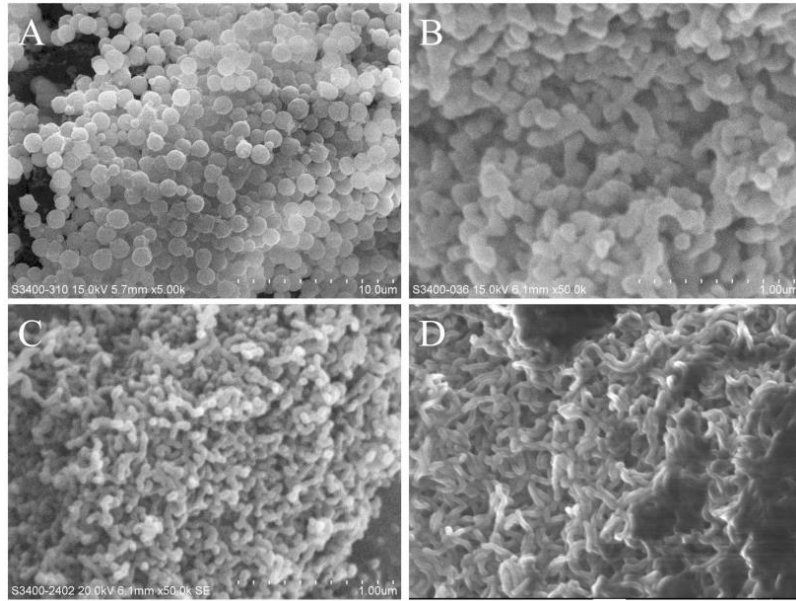


图 3-1 (A) ILG, (B) ILG-0.05 , (C) ILG-0.1, (D) ILG-0.15 SEM 图

四种低比表离子型酚醛聚合物的扫描电镜和透射电镜图如图 3-1 和 3-2 所示。从图中可以看出，低比表离子型酚醛聚合物的形貌发生了比较明显的变化。随着 CTAB 添加量的逐渐增加，聚合物从形状大小比较均一的球体(如图 3-1A 及 3-2A)逐渐转变成致密的线状(如图 3-1D 和 3-2D)。说明 CTAB 在其中起到调控形貌的作用。

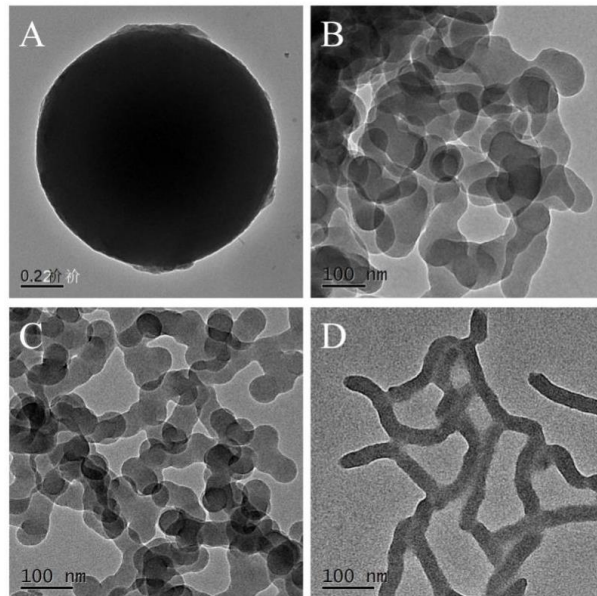


图 3-2 (A) ILG, (B) ILG-0.05, (C) ILG-0.1,(D) ILG-0.15 TEM 图

图 3-3 为低比表离子型酚醛聚合物的氮气吸脱附等温线。从图中可以看出低比表离子型酚醛聚合物具有 H3 型滞后环 ii 型等温线，在 0.9-1.0 P/P₀ 时，氮气吸附量猛增，说明存在缝状孔隙^[129]。ILG、ILG-0.05、ILG-0.10 和 ILG-0.15 的比表面积分别为 9 m² g⁻¹、50 m² g⁻¹、73 m² g⁻¹、84 m² g⁻¹，整体的比表面积数值均较小，这与前面 SEM 和 TEM 观察到的形貌结果一致。

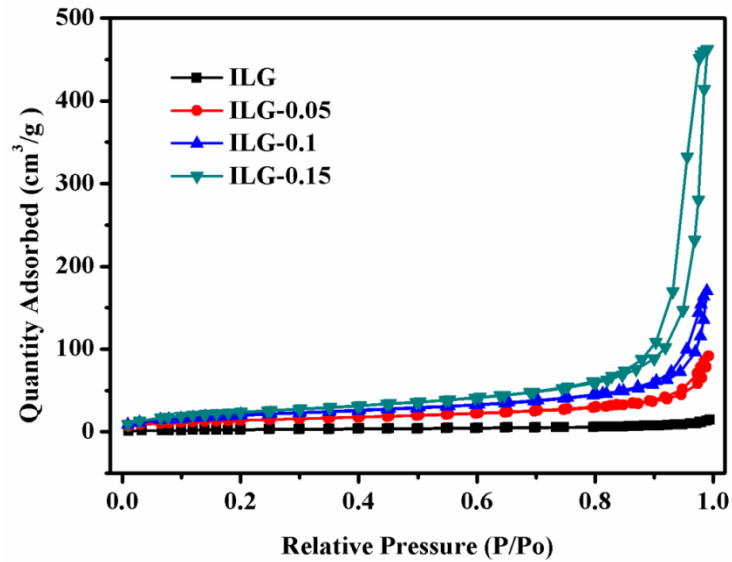


图 3-3 低比表离子型酚醛聚合物的氮气吸脱附等温线

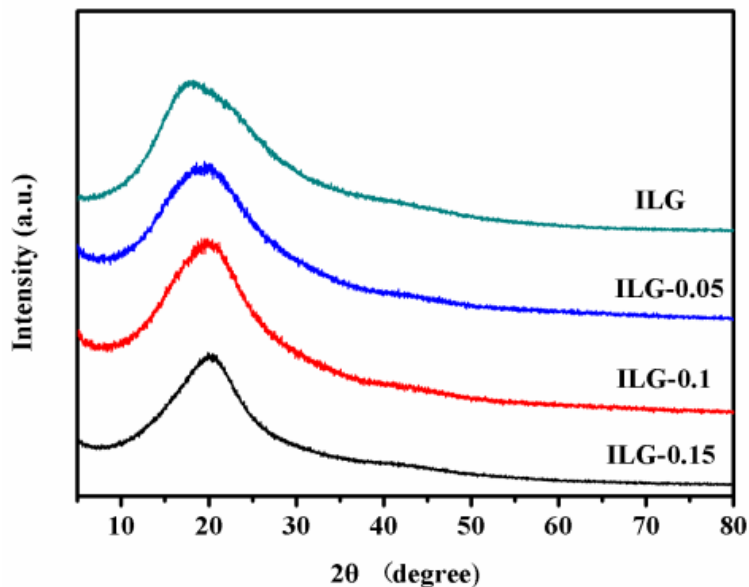


图 3-4 低比表离子型酚醛聚合物的 XRD 图

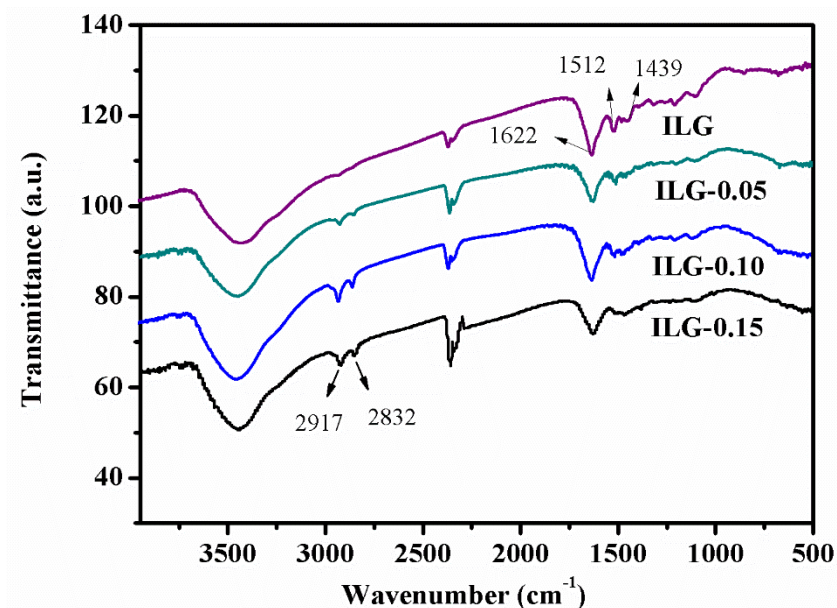


图 3-5 低比表离子型酚醛聚合物的红外谱图

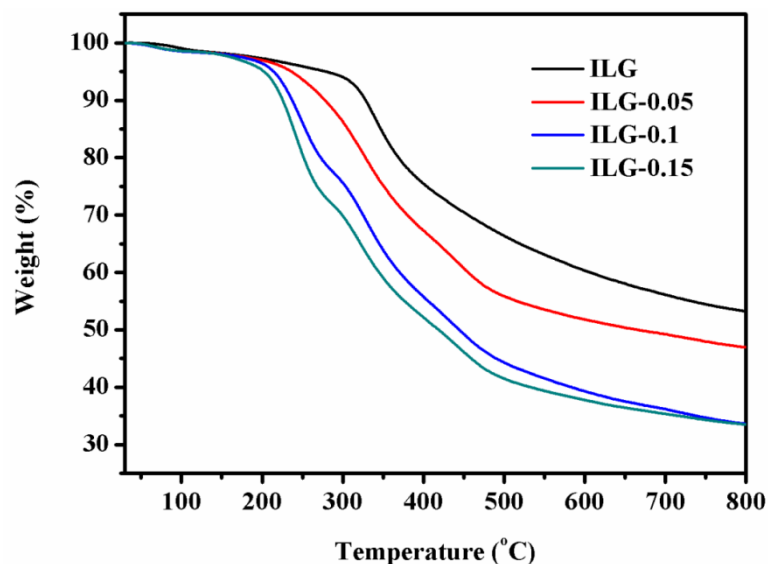


图 3-6 低比表离子型酚醛聚合物的热重图

为了进一步了解 ILG 材料的结构,对材料进行 XRD 表征以及傅里叶红外测试。由图 3-4 所示,四种低比表离子型酚醛聚合物在 20° 位置的宽峰随着 CTAB 添加量的增加,峰型逐渐变尖锐,表现为典型的非晶态碳形态。而由 ILG 材料的红外谱图(如图 3-5 所示)中显示, 2917 cm^{-1} 和 2832 cm^{-1} 可归因于十二烷基三甲基溴化铵的 C-H 拉伸振动^[161], 1622 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} 处特征峰归为苯环的骨架振动^[162-164]。这表明低比表离子型酚醛聚合物成功合成。为了了解低比表离子型酚醛聚合物的热稳定性能,我们对其进行了热重分析测试,结果如图 3-6 所示。从图可以看出,随着 CTAB 添加量的增加,分解温度逐渐减小,

四种低比表离子型酚醛聚合物均在 200 °C 以上才开始分解, 说明合成的聚合物的热稳定性较好。

3.3.2 低比表离子型酚醛聚合物的 SO₂ 吸附性能及分离性能

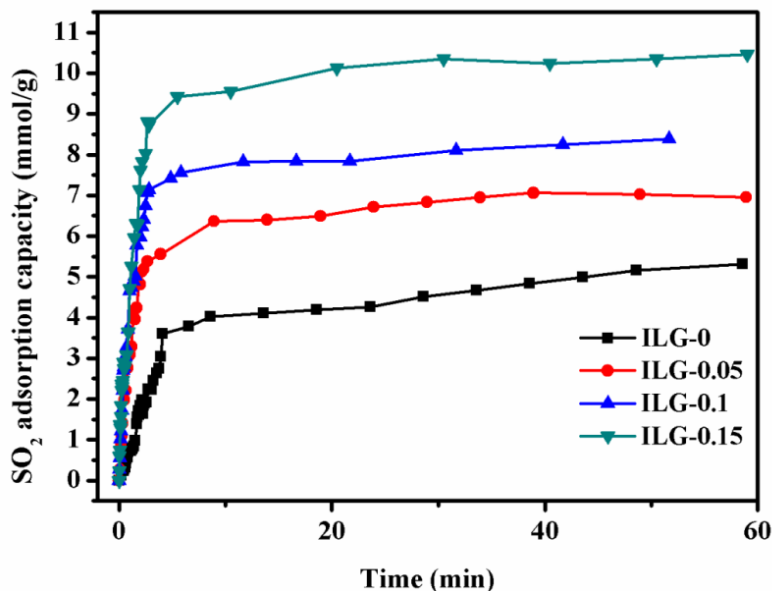
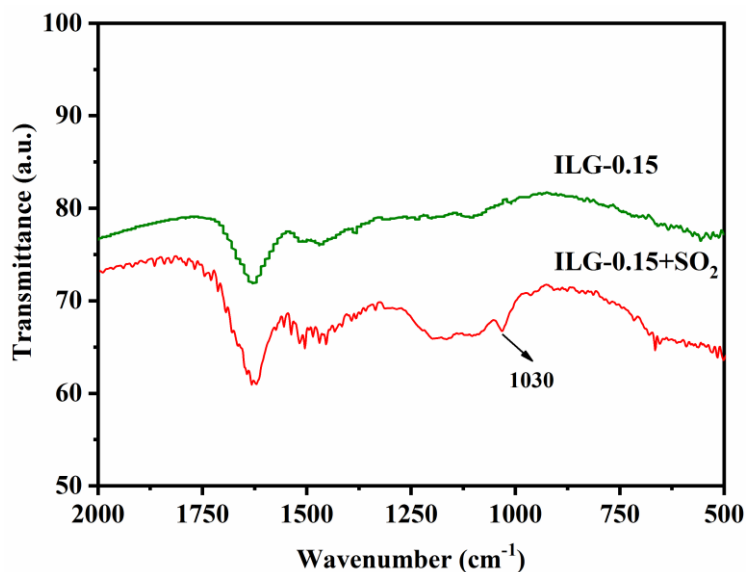
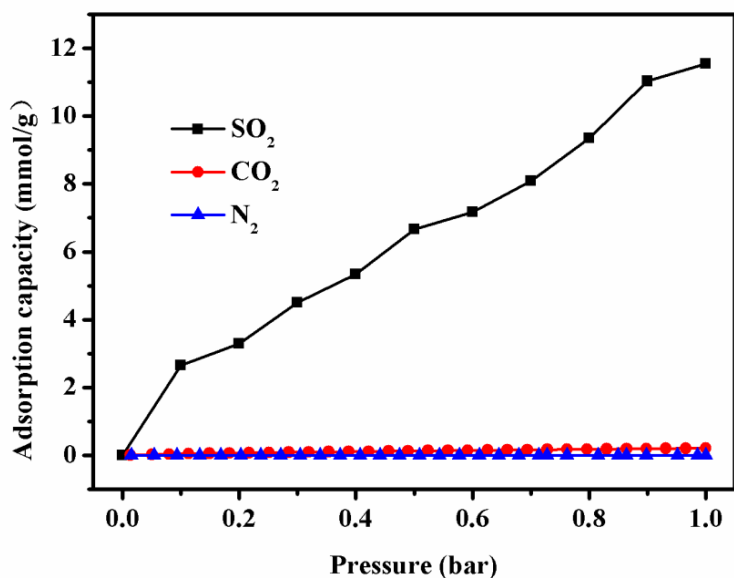


图 3-7 低比表离子型酚醛聚合物的吸附速率图

表 3-1 在 298 K, 1.0 bar 下低比表离子型酚醛聚合物的分离性能

样品名	SO ₂ (mmol g ⁻¹)			CO ₂ (mmol g ⁻¹)	N ₂ (mmol g ⁻¹)	SO ₂ /N ₂ (10:90)	SO ₂ /CO ₂ (10:90)
	0.01 bar	0.1 bar	1 bar	1 bar	1 bar		
ILG-0	0.19	0.55	4.98	0.62	0.032	19	8
ILG-0.05	0.64	2.10	7.41	0.36	0.038	545	56
ILG-0.1	1.35	2.23	8.39	0.33	0.025	866	61
ILG-0.15	1.43	2.65	10.58	0.21	0.003	7271	120

图 3-7 为 298 K, 100 KPa 条件下, 四种低比表离子型酚醛聚合物吸附 SO₂ 速率图。从图中可以直观看出, 这四种低比表离子型酚醛聚合物在 5 min

图 3-8 ILG-0.15 吸附 SO₂ 前后的红外谱图图 3-9 ILG-0.15 在 298 K, 1.0 bar 下的 SO₂, N₂, CO₂ 等温线

达到吸附平衡，并且，随着 CTAB 添加量的增加，低比表离子型酚醛聚合物对 SO₂ 的最大吸附容量呈现增加的趋势，其中 ILG-0.15 对 SO₂ 吸附容量最高，达到 10.58 mmol/g。随后对吸附 SO₂ 前后的 ILG-0.15 样品进行红外表征，由图 3-8 可观察到，吸附了 SO₂ 的 ILG 材料明显多出了 1030 cm⁻¹ 处的特征峰，这可归因于 SO₂ 与苯基之间的 $\pi \cdots S$ 相互作用^[139,145,165]。对于实际的烟气脱硫，SO₂ 对其他气体的选择性是个重要指标，为了测试低比表离子型酚醛聚合物的分离性能，我们测试了在 298 K 下，0.1~1.0 bar 之间 SO₂, CO₂, N₂ 的吸附性能，并由此绘制了等温线，如图 3-9 所示。并由测试结果计算了相应的 IAST 选择性，结果如表 3-1 所示。由表可知，ILG-0.15 材料的 SO₂/CO₂ 分离选择性为 120，SO₂/N₂

的分离选择性高达 7271，说明 ILG-0.15 的分离性能良好。

3.3.3 低比表离子型酚醛聚合物的穿透曲线

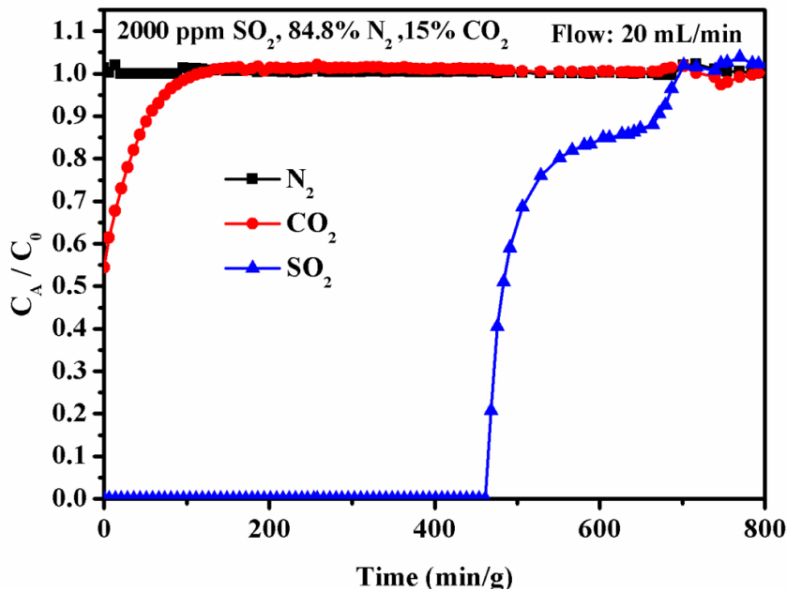


图 3-10 ILG-0.15 的穿透曲线图

为了进一步测试低比表离子型酚醛聚合物的 SO₂/N₂ 以及 SO₂/CO₂ 选择性，对 ILG-0.15 进行了穿透性能测试。实验条件为 298 K，1.0 bar，模拟烟气成分为 2000 ppm SO₂，15% CO₂，84.8% N₂，流速为 20 mL/min。测试结果如图 3-10 所示，从图中可以看出在很短时间内，氮气完全穿透，在 100 min/g 内，二氧化碳也穿透完全，在 487 min/g 时，SO₂ 穿透。这与前面计算的 SO₂/N₂、SO₂/CO₂ 结果相呼应，这一结果说明 ILG-0.15 材料的穿透性能良好，为实际的脱硫应用提供了实验基础。

3.3.4 低比表离子型酚醛聚合物的循环性能

众所周知，循环性能对于材料对于实际应用至关重要。为此，我们首先对 ILG 材料循环吸附 SO₂ 前后进行傅里叶红外光谱测试，如图 3-11 a 所示。此外，还进行了 SO₂ 吸脱附实验，在 298 K，1.0 bar 条件下进行 SO₂ 吸附实验，在 333K，0.1 kPa 条件下进行脱附实验。由图 3-11 b 可知，在进行了 8 次循环后，进行 8 次循环测试的 ILG 材料的 FT-IR 谱图与第一次新鲜 ILG 材料的 FT-IR 谱图相比没有明显变化，由图可以看出 ILG 的 SO₂ 吸附量没有明显下降，说明材料的循环性能良好。

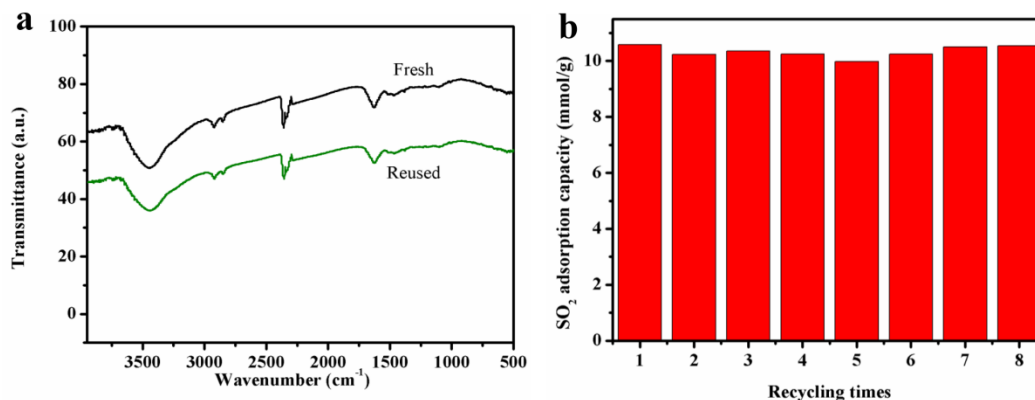


图 3-11 (a) 新制 ILG-0.15 以及循环 8 次之后的 ILG-0.15 的红外谱图； (b) ILG-0.15 在 298 K,1.0 bar 下的循环吸附图

3.4 本章小结

本工作通过调控 CTAB 用量成功制备了一种低比表离子型酚醛聚合物,并用于 SO₂ 的高效吸附及选择性分离。通过红外表征可知材料的成功合成,从 SEM 及 TEM 表征说明,ILG 材料随着 CTAB 用量的增加,形貌发生改变,从球形变成致密的线状。通过测试在 298 K,1.0 bar 的条件下对 SO₂ 的吸附,表明 CTAB 用量的增加,ILG 材料对 SO₂ 的吸附量也逐渐增加,最高可达 10.58 mmol/g。通过对材料的循环性能测试以及穿透性能测试可知,合成的低比表离子型酚醛聚合物的分离性能以及穿透性能良好,具有实际烟气脱硫的前景。

结论与展望

一、结论

(1) 成功制备了低比表离子型胍基聚合物，实现了高容量和高选择性吸附分离 SO₂。在 298 K，1.0 bar 条件下，胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 对 SO₂ 的吸附容量达到了 9.79 mmol/g，SO₂/CO₂ 和 SO₂/N₂ IAST 选择性分别高达 452 和 2294，胍基聚合物 P([Allyl-TMG]Br-DVB) 还具有良好的循环稳定性。

(2) 通过调控 CTAB 的添加量，成功制备了低比表离子型酚醛聚合物，在 298 K，1.0 bar 条件下，酚醛聚合物 ILG-0.15 对 SO₂ 的吸附量达到了 10.58 mmol/g，SO₂/CO₂ 和 SO₂/N₂ IAST 选择性分别为 120 和 7271。其次，P([Allyl-TMG]Br-DVB) 对 2000 ppm 低浓度 SO₂ 具有很好的吸附分离性能，穿透时间高达 487 min/g，对 15% CO₂ 和 84.8% N₂ 几乎不吸附，在循环吸附 8 次后，其 SO₂ 吸附性能没有明显下降，表现出良好的循环使用性能。

二、展望

本文制备了两类 SO₂ 吸附剂材料，研究的不足之处如下：。

- (1) 低比表胍基离子型聚合物能否实现规模化制备合成，有待继续研究；
- (2) 低比表离子型酚醛聚合物的 SO₂/CO₂ 分离选择性不是很理想，如何继续完善提高仍需研究；
- (3) 真实工业烟气的长周期循环吸附稳定性考察，是下一步工作的重点。

参考文献

- [1] 王俊英. 二氧化硫排污权交易市场体系研究[D]. 中国海洋大学, 2007.
- [2] Xiao Z, Li D, Wang F, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ with a new recycling micro-nano bubble oxidation-absorption process based on HA-Na[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116788.
- [3] Wang J, Lu X, Yan Y, et al. Spatiotemporal characteristics of PM_{2.5} concentration in the Yangtze River Delta urban agglomeration, China on the Application of Big Data and Wavelet Analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138134.
- [4] Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(2): 362-367.
- [5] 刘睿劼, 张智慧. 中国工业二氧化硫排放趋势及影响因素研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(10): 100-104.
- [6] Song N, Ma T, Wang T, et al. Microporous polyimides with high surface area and CO₂ selectivity fabricated from cross-linkable linear polyimides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 573: 328-335.
- [7] Zhang Y, Zhang P, Yu W, et al. Highly selective and reversible sulfur dioxide adsorption on a microporous metal-organic framework via polar sites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11): 10680-10688.
- [8] Yang W, Liu F, Xie L, et al. Effect of V₂O₅ additive on the SO₂ resistance of a Fe₂O₃/AC catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2677-2685.
- [9] Slater A G, Cooper A I. Porous materials. Function-led design of new porous materials[J]. *Science (New York, NY)*, 2015, 348(6238): 8075-8075.
- [10] Tan L, Tan B. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3322-3356.
- [11] Sun B, Zhu C H, Liu Y, et al. Oriented covalent organic framework film on graphene for robust ambipolar vertical organic field-effect transistor[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(10): 4367 - 4374.
- [12] Park S, Kim M S, Jang W, et al. Covalent organic nanosheets for effective charge transport layers in planar-type perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(10): 4708 - 4717.
- [13] Chen L, Furukawa K, Gao J, et al. Photoelectric covalent organic frameworks: converting openlattices into ordered donor-acceptor heterojunctions[J]. *Journal of the*

- American Chemical Society, 2014, 136(28): 9806-9809.
- [14] Xu H, Gao J, Jiang D L. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts[J]. *Nature Chemistry*. 2015, 7(11): 905-912.
- [15] Xu H S, Ding S Y, An W K, et al. Constructing crystalline covalent organic frameworks from chiral building blocks[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2016, 138(36): 11489-11492.
- [16] Wang X R, Han X, Zhang J, et al. Homochiral 2D porous covalent organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38): 12332-12335.
- [17] Ding S Y, Dong M, Wang Y W, et al. Thioether-based fluorescent covalent organic framework for selective detection and facile removal of mercury(II)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(9): 3031-3037.
- [18] Dalapati S, Jin E Q, Addicoat M, et al. Highly emissive covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5797-5800.
- [19] Gao Q, Li X, Ning G H, et al. Highly photoluminescent two-dimensional imine-based covalent organic frameworks for chemical sensing[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(19): 2349-2352.
- [20] Huang N, Wang P, Jiang D. Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(10): 1-19.
- [22] Lee G Y, Lee J, Vo H T, et al. Amine-functionalized covalent organic framework for efficient SO₂ capture with high reversibility[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-10.
- [23] Calik M, Sick T, Dogru M, et al. From highly crystalline to outer surface-functionalized covalent organic frameworks a modulation approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(4): 1234-1239.
- [24] Cheng G, Hasell T, Trewin A, et al. Soluble conjugated microporous polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(51): 12727-12731.
- [25] Chen L, Honsho Y, Seki S, et al. Light-harvesting conjugated microporous polymers: rapid and highly efficient flow of light energy with a porous polyphenylene framework as antenna[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(19): 6742-6748.
- [26] Wang X, Han X, Zhang J, et al. Homochiral 2D porous covalent organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38): 12332-12335.
- [27] Lin S, Diercks C S, Zhang Y B, et al. Covalent organic frameworks comprising

- cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water[J]. *Science*, 2015, 349(6253): 1208-1213.
- [28] Jiang J X, Trewin A, Adams D J, et al. Band gap engineering in fluorescent conjugated microporous polymers[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(9): 1777-1781.
- [29] Xu Y, Chen L, Guo Z, et al. Light-emitting conjugated polymers with microporous network architecture: interweaving scaffold promotes electronic conjugation, facilitates exciton migration, and improves luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(44): 17622-17625.
- [30] Li A, Lu R F, Wang Y, et al. Lithium-doped conjugated microporous polymers for reversible hydrogen storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122(19): 3402-3405.
- [31] Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. *Energy&Environmental Science*, 2011, 4(6): 2062-2065.
- [32] Xu C, Hedin N. Synthesis of microporous organic polymers with high CO₂-over-N₂ selectivity and CO₂ adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(10): 3406-3414.
- [33] Rabbani M G, Sekizkardes A K, El-Kadri O M, et al. Pyrene-directed growth of nanoporous benzimidazole-linked nanofibers and their application to selective CO₂ capture and separation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25409-25417.
- [34] Yuan S, Dorney B, White D, et al. Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(25): 4547-4549.
- [35] Xu Y, Jin S, Xu H, et al. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(20): 8012-8031
- [36] He Y, Gehrig D, Zhang F, et al. Highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on 1D ternary doped porous carbons derived from carbon nanotube directed conjugated microporous polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(45): 8255-8265.
- [37] Cui S, Qian M, Liu X, et al. A copper porphyrin-based conjugated mesoporous polymer-derived bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(17): 2365-2373.
- [38] Evans A M, Parent L R, Flanders N C, et al. Seeded growth of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2018, 361(6397): 52-57.

- [39] Kandambeth S, Dey K, Banerjee R. Covalent organic frameworks: chemistry beyond the structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 141(5): 1807-1822.
- [40] Sun Q, Aguila B, Earl L D, et al. Covalent organic frameworks as a decorating platform for utilization and affinity enhancement of chelating sites for radionuclide sequestration[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1705479.
- [41] Li Z, Li H, Xia H, et al. Triarylboron-linked conjugated microporous polymers: sensing and removal of fluoride ions[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(48): 17355-17362.
- [42] Geng T M, Zhu H, Song W, et al. Conjugated microporous polymer-based carbazole derivatives as fluorescence chemosensors for picronic acid[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(8): 4104-4114.
- [43] Chan-Thaw C E, Villa A, Katekomol P, et al. Covalent triazine framework as catalytic support for liquid phase reaction[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 537-541.
- [44] Sun Q, Dai Z, Meng X, et al. Porous polymer catalysts with hierarchical structures[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 6018-6034.
- [45] Liu M, Guo L, Jin S, et al. Covalent triazine frameworks: synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5153-5172.
- [46] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(18): 3450-3453.
- [47] Puthiaraj P, Pitchumani K. Triazine-based mesoporous covalent imine polymers as solid supports for copper-mediated Chan–Lam cross-coupling N-arylation reactions[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(28): 8761-8770.
- [48] Ren S, Dawson R, Laybourn A, et al. Functional conjugated microporous polymers: from 1, 3, 5-benzene to 1, 3, 5-triazine[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(4): 928-934.
- [49] Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(50): 9621-9624.
- [50] Yuan D, Lu W, Zhao D, et al. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(32): 3723-3725.
- [51] Yu W, Li H, Zhang L, et al. Preparation of magnetic porous aromatic framework for rapid and efficient removal organic pollutants from water[J]. *Analytical Sciences*,

2020: 20P013.

[52] Yang Y, Yang Y, Wang T, et al. Highly selective reduction of nitroarenes with gold nano-catalysts immobilized in porous aromatic frameworks[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 306: 110393.

[53] Wang Y, Ma X, Ghanem B S, et al. Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations[J]. *Materials Today Nano*, 2018, 3: 69-95.

[54] Budd P M, Ghanem B S, Makhseed S, et al. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials[J]. *Chemical Communications*, 2004 (2): 230-231.

[55] Carta M, Croad M, Malpass - Evans R, et al. Triptycene induced enhancement of membrane gas selectivity for microporous Tröger's base polymers[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3526-3531.

[56] Rose I, Bezzu C G, Carta M, et al. Polymer ultrapermeability from the inefficient packing of 2D chains[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(9): 932-937.

[57] Williams R, Burt L A, Esposito E, et al. A highly rigid and gas selective methanopentacene-based polymer of intrinsic microporosity derived from Tröger's base polymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 5661-5667.

[58] He Y, Benedetti F M, Lin S, et al. Polymers with side chain porosity for ultrapermeable and plasticization resistant materials for gas separations[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1807871.

[59] Kewley A, Stephenson A, Chen L, et al. Porous organic cages for gas chromatography separations[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(9): 3207-3210.

[60] Slater A G, Cooper A I. Function-led design of new porous materials[J]. *Science*, 2015, 348(6238).

[61] Li B, Gong R, Wang W, et al. A new strategy to microporous polymers: knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2410-2414.

[62] Chen D, Fu Y, Yu W, et al. Versatile adamantane-based porous polymers with enhanced microporosity for efficient CO₂ capture and iodine removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 900-906.

[63] Davankov V A, Rogoshin S V, Tsyurupa M P. Macronet isoporous gels through crosslinking of dissolved polystyrene[C]. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1974, 47(1): 95-101.

- [64] Wood C D, Tan B, Trewin A, et al. Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(8): 2034-2048.
- [65] Li B, Gong R, Wang W, et al. A new strategy to microporous polymers: knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2410-2414.
- [66] Liu Y, Men B, Hu A, et al. Facile synthesis of graphene-based hyper-cross-linked porous carbon composite with superior adsorption capability for chlorophenols[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 90: 395-407.
- [67] Zhang Q, Zhang S, Li S. Novel functional organic network containing quaternary phosphonium and tertiary phosphorus[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(7): 2981-2988.
- [68] Hu X M, Chen Q, Sui Z Y, et al. Triazatriangulenium-based porous organic polymers for carbon dioxide capture[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(109): 90135-90143.
- [69] Fischer S, Schimanowitz A, Dawson R, et al. Cationic microporous polymer networks by polymerisation of weakly coordinating cations with CO₂-storage ability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2(30): 11825-11829.
- [70] Yu S B, Lyu H, Tian J, et al. A polycationic covalent organic framework: a robust adsorbent for anionic dye pollutants[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(20): 3392-3397.
- [71] Yuan Y, Sun F, Li L, et al. Porous aromatic frameworks with anion-templated pore apertures serving as polymeric sieves[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-8.
- [72] Fischer S, Schmidt J, Strauch P, et al. An anionic microporous polymer network prepared by the polymerization of weakly coordinating anions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(46): 12174-12178.
- [73] Zhang P, Qiao Z A, Jiang X, et al. Nanoporous ionic organic networks: stabilizing and supporting gold nanoparticles for catalysis[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 823-828.
- [74] Hao S, Liu Y, Shang C, et al. CO₂ adsorption and catalytic application of imidazole ionic liquid functionalized porous organic polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(11): 1833-1839.
- [75] Lu Y, Hu J, Zeng Y, et al. Electrochemical determination of rutin based on molecularly imprinted poly (ionic liquid) with ionic liquid-graphene as a sensitive element[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 311: 127911.
- [76] Zhang S Y, Zhuang Q, Zhang M, et al. Poly (ionic liquid) composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(6): 1726-1755.

- [77] Zhao B, Wu D, Chu H, et al. Magnetic mesoporous nanoparticles modified with poly (ionic liquids) with multi-functional groups for enrichment and determination of pyrethroid residues in apples[J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42(10): 1896-1904.
- [78] Bacon S L, Ross R J, Daugulis A J, et al. Imidazolium-based polyionic liquid absorbents for bioproduct recovery[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(21): 5203-5213.
- [79] Sadeghi S, Oliaei S. Microextraction of sulfathiazole from milk and honey samples using a polymeric ionic liquid membrane followed by fluorometric determination[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 97: 103774.
- [80] Suo X, Yu Y, Qian S, et al. Tailoring the pore size and chemistry of ionic ultramicroporous polymers for trace sulfur dioxide capture with high capacity and selectivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 133(13): 7062-7067.
- [81] Sun C J, Wang P F, Wang H, et al. All-thiophene-based conjugated porous organic polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(31): 5031-5038.
- [82] Xiang Z, Mercado R, Huck J M, et al. Systematic tuning and multifunctionalization of covalent organic polymers for enhanced carbon capture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(41): 13301-13307.
- [83] Msayib K J, McKeown N B. Inexpensive polyphenylene network polymers with enhanced microporosity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(26): 10110-10113.
- [84] Mohamed M G, Ahmed M M M, Du W T, et al. Meso/microporous carbons from conjugated hyper-crosslinked polymers based on tetraphenylethene for high-performance CO₂ capture and supercapacitor[J]. *Molecules*, 2021, 26(3): 738.
- [85] Deng Q W, Ren G Q, Li Y J, et al. Hydrogen and CO₂ storage in high surface area covalent triazine-based frameworks[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100506.
- [86] Jeon J W, Kim D G, Sohn E, et al. Highly carboxylate-functionalized polymers of intrinsic microporosity for CO₂-selective polymer membranes[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8019-8027.
- [87] Neumann S, Bengtson G, Meis D, et al. Thermal cross linking of novel azide modified polymers of intrinsic microporosity-effect of distribution and the gas separation performance[J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1241.
- [88] Sekizkardes A K, Hammache S, Hoffman J S, et al. Polymers of intrinsic microporosity chemical sorbents utilizing primary amine appendage through acid-base and hydrogen-bonding interactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

2019, 11(34): 30987-30991.

[89] Jung D, Chen Z, Alayoglu S, et al. Postsynthetically modified polymers of intrinsic microporosity (PIMs) for capturing toxic gases[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(8): 10409-10415.

[90] Graham T. X. Liquid diffusion applied to analysis[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1861 (151): 183-224.

[91] Marr P C, Marr A C. Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(1): 105-128.

[92] Ma Y, Liu B, Zhang Y, et al. Ru nanoparticles in ionic liquids confined by silica gel: a high active iongel catalyst for low temperature water-gas shift reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(30): 9147-9154.

[93] Wang Y M, Ulrich V, Donnelly G F, et al. A recyclable acidic ionic liquid gel catalyst for dehydration: comparison with an analogous SILP catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(5): 792-796.

[94] Horowitz A I, Panzer M J. Poly (dimethylsiloxane)-supported ionogels with a high ionic liquid loading[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126(37): 9938-9941.

[95] Nègre L, Daffos B, Turq V, et al. Ionogel-based solid-state supercapacitor operating over a wide range of temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 206: 490-495.

[96] Moon H C, Lodge T P, Frisbie C D. Solution processable, electrochromic ion gels for sub-1 V, flexible displays on plastic[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4): 1420-1425.

[97] Ding L, Li L, You W, et al. Electrocatalytic oxidation of venlafaxine at a multiwall carbon nanotubes-ionic liquid gel modified glassy carbon electrode and its electrochemical determination[J]. *Croatica Chemica Acta*, 2015, 88(1): 81-87.

[98] Rosas J M, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, et al. Kinetic study of SO₂ removal over lignin-based activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 707-721.

[99] Zhang J Y, Zhang J B, Li M, et al. Solvent-free and one-pot synthesis of ultramicroporous carbons with ultrahigh nitrogen contents for sulfur dioxide capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123579.

[100] Wang A, Fan R, Pi X, et al. N-Doped porous carbon derived by direct carbonization of metal-organic complexes crystal materials for SO₂ adsorption[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1973-1984.

- [101] Shi S, Ochedi F O, Cui S, et al. Removal of CO₂ from flue gas using seaweed porous carbons prepared by urea doping and KOH activation[J]. *Energy & Fuels*, 2020.
- [102] Zhang P, Chen D, Chen N, et al. Synthesis of porous sulfonamide polymers by capturing atmospheric sulfur dioxide[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(11): 1751-1755.
- [103] Hou S, Suo X, Chen N, et al. Facile synthesis of a linear porous organic polymer via schiff-base chemistry for propyne/propylene separation[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(27): 4382-4386.
- [104] Sang Y, Cao Y, Wang L, et al. N-rich porous organic polymers based on schiff base reaction for CO₂ capture and mercury (II) adsorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 587: 121-130.
- [105] Chen K J, Scott H S, Madden D G, et al. Benchmark C₂H₂/CO₂ and CO₂/C₂H₂ separation by two closely related hybrid ultramicroporous materials[J]. *Chem*, 2016, 1(5): 753-765.
- [106] Brandt P, Nuhnen A, Lange M, et al. Metal-organic frameworks with potential application for SO₂ separation and flue gas desulfurization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17350-17358.
- [107] Li L, Da Silva I, Kolokolov D I, et al. Post-synthetic modulation of the charge distribution in a metal-organic framework for optimal binding of carbon dioxide and sulfur dioxide[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(5): 1472-1482.
- [108] Brandt P, Nuhnen A, Öztürk S, et al. Comparative evaluation of different MOF and non-MOF porous materials for SO₂ adsorption and separation showing the importance of small pore diameters for low - pressure uptake[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021: 2000285.
- [109] Mirzaei M, Badiei A R, Mokhtarani B, et al. Experimental study on CO₂ sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 232: 462-470.
- [110] Gao S, Zhang P, Wang Z, et al. Ionic Liquid functionalized 3D mesoporous FDU-12 for effective SO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8(1): 586-593.
- [111] Mirzaei M, Mokhtarani B, Badiei A, et al. Improving physical adsorption of CO₂ by ionic liquids-loaded mesoporous silica[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2018, 41(7): 1272-1281.
- [112] Nisar M, Bernard F L, Duarte E, et al. New polysulfone microcapsules containing metal oxides and ([BMIM][NTf₂]) ionic liquid for CO₂ capture[J]. *Journal*

- of Environmental Chemical Engineering, 9(1): 104781.
- [113] Zhang S, Zhang J, Zhang Y, et al. Nanoconfined ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(10): 6755-6833.
- [114] Cui X L, Yang Q, Yang L, et al. Ultrahigh and selective SO₂ uptake in inorganic anion - pillared hybrid porous materials[J]. Advanced Materials, 2017, 29(28): 1606929.
- [115] Xia L, Cui Q, Suo X, et al. Efficient, selective, and reversible SO₂ capture with highly crosslinked ionic microgels via a selective swelling mechanism[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(13): 1704292.
- [116] Suo X, Yu Y, Qian S, et al. Tailoring the pore size and chemistry of ionic ultramicroporous polymers for trace sulfur dioxide capture with high capacity and selectivity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 133(13): 7062-7067.
- [117] Shang D, Zeng S, Zhang X, et al. Highly efficient and reversible absorption of NH₃ by dual functionalised ionic liquids with protic and Lewis acidic sites[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 312: 113411.
- [118] Yuan L, Gao H, Jiang H, et al. Experimental and thermodynamic analysis of NH₃ absorption in dual-functionalized pyridinium-based ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020: 114601.
- [119] Wang L, Zhang Y, Liu Y, et al. SO₂ absorption in pure ionic liquids: solubility and functionalization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122504.
- [120] Zhao W, Chen L, Zhao Q, et al. Liquid-solid phase-change absorption of SO₂ with tertiary diamines in long-chain alkane[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 229: 115814.
- [121] Zhang H, Jiang B, Yang N, et al. Highly efficient and reversible absorption of SO₂ from flue gas using diamino polycarboxylate protic ionic liquid aqueous solutions[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(9): 8937-8945.
- [122] An X C, Li Z M, Zhou Y, et al. Rapid capture and efficient removal of low-concentration SO₂ in simulated flue gas by hypercrosslinked hollow nanotube ionic polymers[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124859.
- [123] Zhong F Y, Peng H L, Tao D J, et al. Phenol-based ternary deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of NH₃[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(3): 3258-3266.
- [124] Huang K, Wu Y T, Hu X B. Effect of alkalinity on absorption capacity and selectivity of SO₂ and H₂S over CO₂: substituted benzoate-based ionic liquids as the study platform[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 297: 265-276.

- [125] Chen F F, Huang K, Fan J P, et al. Chemical solvent in chemical solvent: A class of hybrid materials for effective capture of CO₂[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(2): 632-639.
- [126] Guo Z, Jiang Q, Shi Y, et al. Tethering dual hydroxyls into mesoporous poly(ionic liquid)s for chemical fixation of CO₂ at ambient conditions: a combined experimental and theoretical study[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 6770-6780.
- [127] Fu R Q, Woo J J, Seo S J, et al. Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 309(1-2): 156-164.
- [128] Cota I, Chimentao R, Sueiras J, et al. The DBU-H₂O complex as a new catalyst for aldol condensation reactions[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(11-12): 2090-2094.
- [129] Qiu Y, Xing Z, Guo M, et al. Cadmium sulfide quantum dots/dodecahedral polyoxometalates/oxygen-doped mesoporous graphite carbon nitride with Z-scheme and Type-II as tandem heterojunctions for boosting visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582: 752-763.
- [130] Fang R, Luque R, Li Y. Selective aerobic oxidation of biomass-derived HMF to 2, 5-diformylfuran using a MOF-derived magnetic hollow Fe-Co nanocatalyst[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(10): 3152-3157.
- [131] Liu F, Wang L, Sun Q, et al. Transesterification catalyzed by ionic liquids on superhydrophobic mesoporous polymers: heterogeneous catalysts that are faster than homogeneous catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(41): 16948-16950.
- [132] Hui W, He X M, Xu X Y, et al. Highly efficient cycloaddition of diluted and waste CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by porous ionic copolymers[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 36: 169-176.
- [133] Deng H, Yi H, Tang X, et al. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 188: 77-85.
- [134] Yi H, Deng H, Tang X, et al. Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203: 111-117.
- [135] Fu Y, Wang Z, Li S, et al. Functionalized covalent triazine frameworks for effective CO₂ and SO₂ removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(42): 36002-36009.

- [136] Lee G Y, Lee J, Vo H T, et al. Amine-functionalized covalent organic framework for efficient SO₂ capture with high reversibility[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-10.
- [137] Li X, Zhang L, Zheng Y, et al. Effect of SO₂ on CO₂ absorption in flue gas by ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(34): 8569-8578.
- [138] Yang S, Liu L, Sun J, et al. Irreversible network transformation in a dynamic porous host catalyzed by sulfur dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(13): 4954-4957.
- [139] Cui G K, Lin W, Ding F, et al. Highly efficient SO₂ capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3): 1211-1216.
- [140] Yang Z Z, He L N, Song Q W, et al. Highly efficient SO₂ absorption/activation and subsequent utilization by polyethylene glycol-functionalized lewis basic ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(45): 15832-15839.
- [141] Yi H, Wang Z, Liu H, et al. Adsorption of SO₂, NO, and CO₂ on activated carbons: equilibrium and thermodynamics[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(5): 1556-1563.
- [142] Ding L, Yazaydin A O. The effect of SO₂ on CO₂ capture in zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(28): 11856-11861.
- [143] Yang S, Sun J, Ramirez-Cuesta A J, et al. Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(11): 887-894.
- [144] Savage M, Cheng Y, Easun T L, et al. Selective adsorption of sulfur dioxide in a robust metal-organic framework material[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8705-8711.
- [145] Tan K, Canepa P, Gong Q, et al. Mechanism of preferential adsorption of SO₂ into two microporous paddle wheel frameworks M(bdc)(ted)_{0.5}[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(23): 4653-4662.
- [146] 韩子华. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理研究[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(11): 155-156.
- [147] 王尚元, 班允刚, 刘靖等. 石灰石-石膏法脱硫技术在电解铝烟气净化中的应用[J]. *世界有色金属*, 2020(02): 13-15.
- [148] 朱浩, 黄杰. 燃煤电厂湿法石灰石烟气脱硫技术的分析[J]. *科技风*, 2019(18): 161.

- [149] Cui G K, Zhao N, Li Y, et al. Limited number of active sites strategy for improving SO₂ capture by ionic liquids with fluorinated acetylacetonate anion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 7985-7992.
- [150] Dai C, Lei Z, Chen B. Predictive thermodynamic models for ionic liquid–SO₂ systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(43): 10910-10917.
- [151] Jiang W J, Zhong F Y, Zhou L S, et al. Chemical dual-site capture of NH₃ by unprecedentedly low-viscosity deep eutectic solvents[J]. Chemical Communications, 2020, 56(16): 2399-2402.
- [152] Zeng S, Zhang X, Bai L, et al. Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(14): 9625-9673.
- [153] Huang Y, Cui G, Zhao Y, et al. Reply to the correspondence on “preorganization and cooperation for highly efficient and reversible capture of low - concentration CO₂ by ionic liquids”[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(2): 386-389.
- [154] Huang K, Zhang X M, Zhou L S, et al. Highly efficient and selective absorption of H₂S in phenolic ionic liquids: a cooperative result of anionic strong basicity and cationic hydrogen-bond donation[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 173: 253-263.
- [155] Zhang X, Xiong W, Peng L, et al. Highly selective absorption separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by novelazole-based protic ionic liquids[J]. AIChE Journal, 2020, 66(6): e16936.
- [156] Yuan L, Gao H, Jiang H, et al. Experimental and thermodynamic analysis of NH₃ absorption in dual-functionalized pyridinium-based ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 323: 114601.
- [157] Zeng S, Liu L, Shang D, et al. Efficient and reversible absorption of ammonia by cobalt ionic liquids through Lewis acid–base and cooperative hydrogen bond interactions[J]. Green Chemistry, 2018, 20(9): 2075-2083.
- [158] Tu Z H, Zhang Y Y, Wu Y T, et al. Self-enhancement of CO reversible absorption accompanied by phase transition in protic chlorocuprate ionic liquids for effective CO separation from N₂[J]. Chemical Communications, 2019, 55(23): 3390-3393.
- [159] Sun Y, Ren S, Hou Y, et al. Absorption of nitric oxide in simulated flue gas by a metallic functional ionic liquid[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178: 7-12.
- [160] Chen K, Shi G, Zhou X, et al. Highly efficient nitric oxide capture byazole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. Angewandte Chemie

International Edition, 2016, 128(46): 14576-14580.

[161] Zang X, Chang M, Zheng L, et al. Synthesis and characterization of novel poly (ionic liquid)s and their viscosity-increasing effect[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 298: 112044.

[162] Zhu J H, Chen Q, Sui Z Y, et al. Preparation and adsorption performance of cross-linked porous polycarbazoles[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(38): 16181-16189.

[163] Liu G, Wang Y, Shen C, et al. A facile synthesis of microporous organic polymers for efficient gas storage and separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 3051-3058.

[164] Liu X, Xu C, Yang X, et al. An amine functionalized carbazolic porous organic framework for selective adsorption of CO₂ and C₂H₂ over CH₄[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 275: 95-101.

[165] Wang C, Cui G K, Luo X, et al. Highly efficient and reversible SO₂ capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(31): 11916-11919.

个人简历

毛飞凤，女，汉族，1996年1月出生，江西高安人。2018年6月本科毕业于江西师范大学化学化工学院化学专业，2018年9月就读于江西师范大学化学化工学院物理化学专业，主要从事SO₂吸附分离研究。在读期间发表3篇SCI论文，先后参加第十九届全国催化学术会议和第五届全国离子液体与绿色过程学术会议，荣获江西师范大学研究生学业奖学金和江西省政府奖学金，获得江西师范大学“三好研究生”荣誉。

在读期间公开发表论文及科研情况

- [1] **Fei-Feng Mao**, Duan-Jian Tao, Wen-Guang, Xian-Xiang Liu. Highly efficient Conversion of Renewable Levulinic Acid to n-Butyl Levulinate Catalyzed by Sulfonated Magnetic Titanium Dioxide Nanotubes[J]. **Catalysis Letters**, 2020: 1-7.
- [2] Duan-Jian Tao*, **Fei-Feng Mao**, Jing-Jing Luo. Mesoporous N-doped carbon derived from tea waste for high-performance CO₂ capture and conversion[J]. **Materials Today Communications**, 2020, 22: 100849.
- [3] **Fei-Feng Mao**, Yan Zhou, Wen-Shuai Zhu, Xiao-Yan Sang, Zhang-Min Li, and Duan-Jian Tao*. Synthesis of guanidinium-based poly(ionic liquids) with nonporosity for highly efficient SO₂ capture from flue gas[J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2021, 60, 5984-5991.

致 谢

转眼间，三年的研究生生涯即将结束。春梦秋云，时光总是在我们不经意间匆匆流走。在此毕业论文完成之际，首先我想衷心感谢我的导师陶端健老师对我的谆谆教诲。三年来，陶老师悉心指导，为我指点迷津，帮助我拓宽研究思路，并给予我莫大鼓励。陶老师治学严谨的态度，精益求精的工作作风对我影响深远。同时感谢李章敏老师，在平常的实验指导方面非常细心，耐心帮助我解决了许多问题，在这里向两位老师表示由衷的感谢。

感谢化学化工学院各位老师对我学习上的指导！

感谢化学化工学院分析测试中心的老师们提供的支持，感谢周言老师，宋崇虎老师，李金江老师等提供的指导和帮助！

研究生三年生活中得到了许多人的帮助，在这里我要感谢实验室的小伙伴们，感谢惠伟师兄、曹志军师兄、刘玉梅师姐的帮助，祝愿师兄师姐们硕果累累，一帆风顺！感谢龚文强、朱姝娴师妹、韩颂师弟、高紫藤师弟的帮助，感谢新来的陈文婷师姐，谈晨师妹，陈明师弟，郭铖涌师弟、周雪瑞师弟的帮助，希望他们前程似锦，万事顺遂。还要感谢我已经毕业了的几位小姐妹，曾雯娟、占天琪、丁皓三位大美女，真的非常怀念我们结伴同行的日子，愿我们友谊长存。

最后，向参加本人论文答辩的各位专家教授致以真诚的谢意！

毛飞凤

2020年6月

于江西师范大学瑶湖校区