高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

有机-无机复合温敏性聚丙烯酰胺凝胶的合成及对低浓度二氧化碳的吸附性能

解洋铭[1], 刘迎雪[1], 杨泽凯[1], 赵一凡[1], 孙　涵[2], 陈海军[1]
(1. 南开大学电子信息与光学工程学院, 天津 300350;
2. 郑州大学化工学院, 郑州 450001)

摘要　温度响应型聚丙烯酰胺凝胶在100 ℃以下的温和温度区间内具有良好的CO_2捕集与释放功能, 但乳液状凝胶的分离与纯化难题制约了其工业化应用. 本文通过在聚合反应体系中引入二氧化硅(SiO_2)纳米粒子, 制备了具有较大尺寸、易于分离纯化的有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶颗粒, 并系统考察了SiO_2纳米粒子的粒径对所合成的有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶颗粒CO_2吸附性能的影响. 本文制备的有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶颗粒对低浓度CO_2气体的吸附量最高可达2.4 mmol/g, 并可在80 ℃下实现有效再生; 同时还具有良好的稳定性, 经10次吸附-脱附循环实验后未观察到明显的性能衰减. 这种碳捕集材料对NO具有较好的抗中毒能力. 尽管SO_2会对其吸附性能产生明显的抑制作用, 但可通过碱洗实现其吸附性能的再生. 此外, 吸附机理研究结果表明, CO_2主要以HCO_3^-根离子的形式被聚丙烯酰胺凝胶所吸附.

关键词　聚丙烯酰胺凝胶; 二氧化硅; 碳捕集; 温敏性
中图分类号　O631　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20260230

Synthesis of Organic-inorganic Composite Thermosensitive Polyacrylamide Gel and Its Adsorption Performance for Low-concentration Carbon Dioxide

XIE Yangming[1], LIU Yingxue[1], YANG Zekai[1], ZHAO Yifan[1], SUN Han[2], CHEN Haijun[1*]
(*1. College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin* 300350, *China*;
2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, *China*)

Abstract　Although thermo-responsive polyacrylamide gels possess excellent CO_2 capture and release capabilities at temperatures below 100 ℃, their industrial application is hindered by the difficulties associated with the separation and purification of emulsion-type gels. In this work, silica nanoparticles were introduced during the polymerization of polyacrylamide gels, and a large sized organic-inorganic composite polyacrylamide gel with improved separability and purification characteristics was successfully prepared. The influence of silica nanoparticles introduced into the polymerization system on the adsorption performance of organic-inorganic composite polyacrylamide gels was also systematically investigated. The prepared organic-inorganic composite polyacrylamide gel exhibited a maximum CO_2 adsorption capacity of 2.4 mmol/g toward low-concentration CO_2 and could be effectively regenerated at 80 ℃. No noticeable decline in adsorption performance was observed after ten adsorption-desorption cycles. The adsorbent also showed strong resistance to NO gas. Although SO_2 nanoparticles significantly suppressed CO_2 adsorption, its

收稿日期: 2026-06-06. 网络首发日期: 2026-09-03.
联系人简介: 陈海军, 男, 博士, 教授, 主要从事多孔材料催化与环境气体吸附分离方面的研究. E-mail: chenhj@nankai.edu.cn
基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2024YFE0206700)资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2024YFE0206700).

adsorption performance could be restored by alkaline washing. Mechanistic analysis indicated that CO_2 was predominantly captured in the form of bicarbonate(HCO_3^-) species within the polyacrylamide gel matrix.

Keywords Polyacrylamide gel; Silica; Carbon capture; Thermo-responsiveness

二氧化碳(CO_2)的大量排放是引发全球气候变化的关键因素，开发高效低能耗捕集技术对实现“双碳”目标十分重要. 当前，基于不同分离原理的碳捕集技术路线已相继被开发，其中胺基溶液化学吸收法可通过化学作用实现对低浓度CO_2的有效捕集，且技术相对成熟，但存在再生能耗高、设备腐蚀及吸收剂挥发等问题[1,2]. 由于烟气中还同时还含有氮氧化物(NO_x)及硫氧化物(SO_x)等杂质，这些杂质气体往往会导致碳捕集材料的CO_2吸附性能大幅下降. 因此，开发可在低温下实现可逆吸-脱附的具有高稳定性的碳捕集材料具有重要研究价值. 鉴于传统胺基吸收法在能耗与稳定性方面的固有局限，研究人员将目光转向了新型固体吸附材料的开发，旨在获得综合性能更优的解决方案[3~5].

通过将有机胺固载于多孔载体表面制备的固体胺吸附剂兼具化学吸收的高选择性与物理吸附的操作便利性[6]. 然而这类固体胺材料通常需要在100 ℃以上的高温条件下才能实现CO_2完全脱附再生，从而导致固体胺材料容易在再生过程中被氧化及吸附性能下降等问题. 近年来，随着聚合物自支撑固体胺材料在结构稳定性和功能可设计性方面的不断发展，研究人员开始将刺激响应理念引入CO_2吸附材料体系. 其中，温度响应型聚合物可随温度变化发生可逆物理状态转变，有望降低传统固体胺吸附材料吸附-脱附过程的能耗. 这类材料通常依托具有低临界溶解温度(LCST)行为的聚合物骨架，如聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)，或通过在聚合物网络中同时引入温敏单元与胺基位点，使吸附剂在不同温度区间呈现出明显差异化的结构与表面性质. 随着温度升高，聚合物链由伸展态向塌缩态转变，导致胺基的暴露程度、孔隙可及性以及CO_2扩散路径均随之发生改变，进而实现对吸附量与解吸温度的有效调控[7].

因此，引入刺激响应特性特别是温度响应性，成为提升这类碳捕集材料性能的新方向. 研究结果表明，将胺功能单体与温敏性聚丙烯酰胺类聚合物结合构建微凝胶体系，可利用材料的体积相变可逆调控胺基微环境，在100 ℃以下温和的温度区间内实现CO_2的高效捕集与释放[8]. Zhang等[9]通过丙烯酰胺、苯乙烯与*N*-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺的共聚，制备了一种胺基含量可调的温敏型吸附剂. 该材料在潮湿条件下表现出较高的CO_2吸附效率，其胺基利用率高达98%，高于多数常见固体胺吸附材料. 当温度升高至80 ℃时，聚合物链因分子内氢键增强而发生收缩，部分胺基位点被包裹，CO_2吸附量明显下降，从而实现了通过温度变化调控CO_2吸附与解吸过程的目的. 类似的温度触发行为也出现在PNIPAM基纳米凝胶体系中. Werz等[10]合成了含位阻仲胺的温敏纳米凝胶颗粒，该材料在升温过程中发生体积相变，并伴随局部pH值下降，有利于CO_2的快速释放. 实验结果表明，该体系中每克聚合物可释放约1.4 mmol CO_2，并在85 ℃条件下保持良好的循环稳定性，体现了温度诱导结构变化在CO_2可逆捕集中的作用. Abdulghani等[11]通过对支化聚乙烯亚胺(PEI)进行丙烯腈(AN)和2-乙基已基丙烯酸酯(2-EHA)等基团的功能化修饰，将CO_2脱附温度有效降低至25~50 ℃. 他们将这一行为归因于功能化后仲胺比例的增加和CO_2吸附机制的改变. 然而，这种温敏性固体胺材料所形成的凝胶颗粒很小，往往需要依赖透析分离与冷冻干燥等复杂的后处理手段才能实现固-液分离与成型，制约其规模化制备与应用. 因此，如何在保留材料碳捕集特性的同时提升其合成与应用的工程可适性，成为当前需要突破的关键问题[12~14].

本文通过在温敏性聚丙烯酰胺类聚合物合成过程中引入二氧化硅(SiO_2)纳米粒子，调节聚丙烯酰胺凝胶粒子的成核与生长过程，从而得到具有较大尺寸的聚丙烯酰胺凝胶颗粒，使其可通过离心或抽滤等手段实现快速分离纯化，为工业化放大合成奠定了基础. 通过傅里叶红外变换光谱、核磁共振波谱及热重分析等手段对所制备的有机-无机复合温敏性聚丙烯酰胺凝胶进行了表征，并将制备的有机-无机复合固态胺碳捕集材料涂敷在无机纤维纸上，考察了其对低浓度CO_2气体的吸-脱附性能以及对NO_x及SO_x等杂质气体的抗中毒能力，并研究了其碱液再生能力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA，纯度98%)和2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(AAPD，纯度97%)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；*N*,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺(BIS，纯度99%)，上海麦克林生化科技有限公司；*N*-叔丁基丙烯酰胺(TBAM，纯度97%)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB，纯度99%)，上海迈瑞尔生化科技有限公司；含不同粒径SiO_2纳米粒子的硅溶胶(SiO_2质量分数40%)，山东百特新材料有限公司.

Zetasizer Nano ZS型动态光散射仪(DLS)，英国Malvern公司；Zetasizer Nano ZS90型*Zeta*电位分析仪，英国Malvern公司；Nicolet iS 20型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国Thermo Scientific公司；MERLIN Compact型扫描电子显微镜(SEM)，德国Zeiss公司；Avance III WB 400型超导核磁共振波谱仪(^{13}C NMR)，德国Bruker公司；Netzsch STA 449C型热重分析仪(TGA)，德国耐驰公司；Agilent 490型气相色谱仪，美国Agilent公司.

1.2 凝胶的制备

1.2.1 聚丙烯酰胺凝胶的制备 将6.98 g DMAPMA溶解于100 mL去离子水中，随后依次加入0.24 g BIS、0.15 g CTAB以及100 mL去离子水，搅拌使其全部溶解；在N_2气保护下，升温至70 ℃，加入由3.52 g TBAM和10 mL甲醇配制的TBAM溶液，并于70 ℃下恒温1 h，得到透明的DMAPA-BIS-TBAM混合溶液；将0.14 g AAPD引发剂溶解于2 mL去离子水中，配制成引发剂溶液，并迅速注入到DMAPA-BIS-TBAM混合溶液中，在70 ℃、氮气保护和持续搅拌条件下继续反应5 h；溶液逐渐由无色透明转变为乳白色，表明体系中开始聚合生成聚丙烯酰胺凝胶纳米颗粒；反应结束后，冷却至室温，将含有聚丙烯酰胺凝胶纳米颗粒的白色悬浊液转移至透析袋(截留分子量：12000~14000)中，在流动去离子水中透析72 h，至少每8 h更换去离子水1次，以去除未反应单体、引发剂分解产物及表面活性剂等小分子杂质；透析完成后于−45 ℃冷冻干燥，得到白色聚丙烯酰胺凝胶(PMA).

1.2.2 有机无-机复合聚丙烯酰胺凝胶的制备 为考察硅溶胶在聚合反应过程中不同引入时机对吸附材料结构及CO_2吸附行为的影响，分别在加入AAPD引发剂前及加入引发剂2和5 h后向体系中加入硅溶胶，制得3组有机-无机复合聚丙烯酰胺(SiO_2@PMA)凝胶. 将6.98 g DMAPMA溶解于100 mL去离子水中，随后依次加入0.24 g BIS、0.15 g CTAB以及100 mL去离子水，搅拌使其全部溶解；在氮气保护下，升温至70 ℃，加入由3.52 g TBAM和10 mL甲醇配制的TBAM溶液，并于70 ℃下恒温1 h，得到透明的DMAPA-BIS-TBAM混合溶液；向DMAPA-BIS-TBAM混合溶液中加入2.50 g硅溶胶，搅拌分散，在氮气保护下升温至70 ℃；迅速注入由0.14 g AAPD和2 mL去离子水配制的引发剂溶液，继续反应5 h；反应结束后，得到含有二氧化硅的聚丙烯酰胺悬浊液；离心分离，所得到的白色颗粒经去离子水反复洗涤后，真空干燥24 h，得到有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶(SiO_2@PMA-0 h). 在DMAPA-BIS-TBAM混合溶液中加入AAPD引发剂反应2和5 h后加入2.50 g硅溶胶，将得到的有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶分别命名为SiO_2@PMA-2 h和SiO_2@PMA-5 h.

1.3 吸附性能测试

称取约3 g聚丙烯酰胺凝胶样品，使用可调式涂膜器将样品均匀涂覆到尺寸为6 cm×9 cm的玻纤纸上，随后将涂敷后的玻纤纸卷好装入石英管中. 如Scheme 1所示，在30 ℃下将5%(体积分数)CO_2/Air气体通过含水鼓泡器通入到装有样品的石英管中进行吸附(2 h)；然后将加热炉在5 ℃/min的升温速率下升温至80 ℃，记录气相色谱仪上的CO_2出峰面积.

通过下式计算CO_2的吸附量(Q_{CO_2}，mol/g)：

$$Q_{CO_2}=\frac{F\times\left[\int_0^t(C_{out}-C_{0,CO_2})\mathrm{d}t\right]}{1000V_m mw} \tag{1}$$

式中：F(mL/min)为CO_2气体流量；C_{out}(%)为CO_2出口浓度；C_{0,CO_2}(%)为CO_2的进口浓度；t(min)为吸附开始至吸附结束的时间；V_m(L/mol)为气体摩尔体积；m(g)为样品质量；w(%)为样品固含量.



Scheme 1　Schematic illustration of the experimental setup for CO_2 adsorption performance measurements

2　结果与讨论

2.1　吸附剂的表征

图1(A)为含有PMA凝胶颗粒的悬浊液的光学照片，可明显观察到PMA凝胶颗粒的粒径很小. 对图1(A)悬浊液中的粒子尺寸进行了动态光散射测量，其结果如图1(B)所示. 由图1(B)可见，25 ℃下，PMA颗粒的粒径分布范围相对较宽，主要集中在500~900 nm之间. 当温度升高至50 ℃后，粒径分布整体向较小尺寸方向明显偏移，证明了聚丙烯酰胺凝胶的温敏性，升温使得聚合物由溶胀态向相对致密态转变. 然而不管何时向聚合反应体系中加入含有SiO_2纳米粒子的硅溶胶，均能得到典型的SiO_2@PMA悬浊液[图1(C)，其中白色凝胶颗粒的尺寸在3~5 mm之间，可以通过常规离心或过滤的手段实现固液分离. 将图1(C)所示的SiO_2@PMA悬浊液离心分离后得到的凝胶颗粒经水洗纯化后，涂敷在如图2(A)所示的玻纤纸上，制得负载SiO_2@PMA凝胶的玻纤纸[图2(B)]，用于CO_2吸附性能的研究.

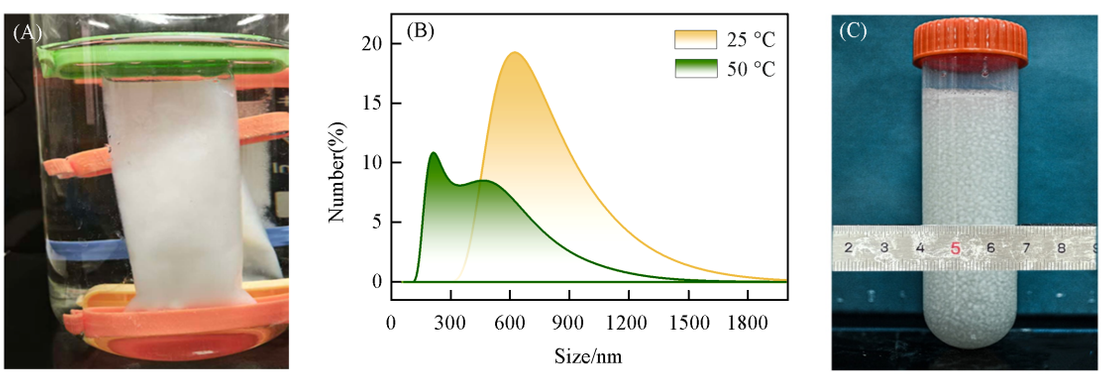


Fig. 1　Optical photos of polyacrylamide latex(PMA)(A), particle size distributions of PMA measured at different temperatures(B) and silica-containing polyacrylamide suspension(SiO_2@PMA-0 h)(C)

图3(A)为SiO_2@PMA-0 h，SiO_2@PMA-2 h和SiO_2@PMA-5 h的红外光谱. 3600~3200 cm^{-1}处的吸收峰可归属为N—H伸缩振动峰，并可能叠加凝胶中所含水的吸收峰[15~17]；在2960~2850 cm^{-1}范围内可以观察到明显的C—H伸缩振动吸收峰；在1650 cm^{-1}附近可观察到中等强度的吸收峰，该峰主要归因于酰胺结构中C═O的伸缩振动(酰胺I带)[18,19]；1530 cm^{-1}附近的吸收峰归属为由N—H弯曲振动与C—N

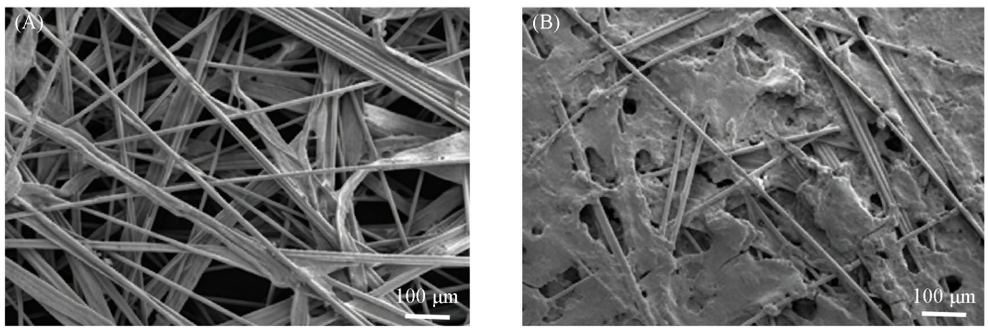


Fig. 2　SEM images of the glass-fiber paper substrate(A) and the glass-fiber paper coated with SiO_2@PMA-0 h organic-inorganic hybrid polyacrylamide gel(B)

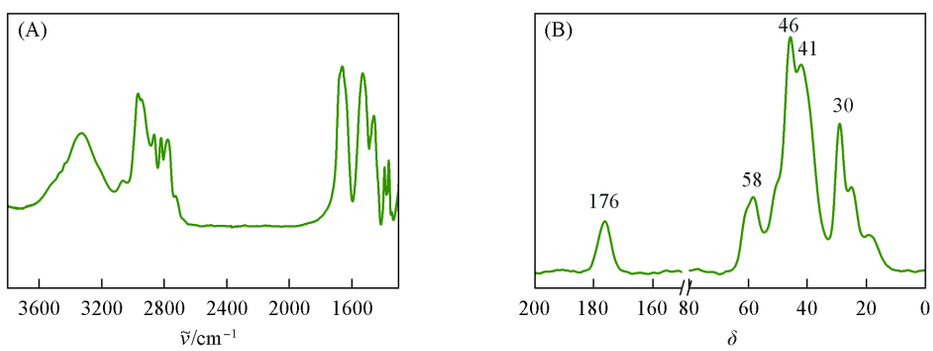


Fig. 3　FTIR spectrum(A) and solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectrum(B) of SiO_2@PMA-0 h sample

伸缩振动耦合产生的特征吸收峰(酰胺Ⅱ带)[15,18]. SiO_2@PMA-0 h样品的固体^{13}C CP/MAS NMR谱图[图3(B)]中在δ 176附近可以明显观察到对应于酰胺羰基碳(N—C═O)的共振峰；而δ 58处的信号可归属于N—CH_3或—N—CH_2基团，在δ 46与41区域出现的强共振峰主要来源于邻近羰基的碳原子；此外，δ 30附近的特征峰可归属于TBAM单体的叔丁基. 图3结果证明了聚丙烯酰胺凝胶的成功合成. 图4示出了SiO_2@PMA-0 h，SiO_2@PMA-2 h和SiO_2@PMA-5 h的热重曲线，热重测试后SiO_2@PMA-0 h样品中残留的SiO_2含量最低，为9.8%；而SiO_2@PMA-5 h样品中残留的SiO_2含量最高，为15.8%. 但不同样品的热分解起始温度和失重速率差异并不大，这一结果表明在不同时机加入二氧化硅纳米粒子不会引起聚丙烯酰胺热分解行为的明显变化.

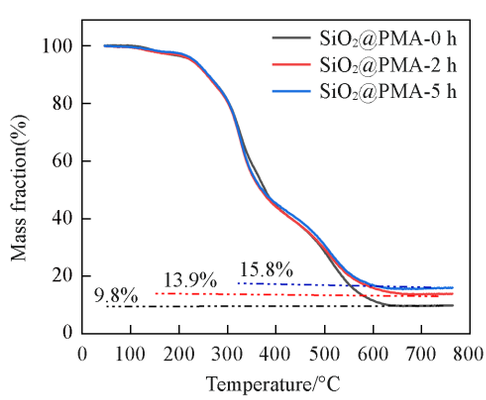


Fig. 4　Thermogravimetric(TGA) curves of SiO_2@PMA-0 h, SiO_2@PMA-2 h and SiO_2@PMA-5 h

2.2　吸附性能评价

为了准确评估聚丙烯酰胺凝胶材料的CO_2吸附量，首先测试了不同脱附温度下SiO_2@PMA-0 h饱和吸附CO_2后的脱附量. 由图5(A)可见，随着脱附温度从60 ℃上升到80 ℃，CO_2脱附量出现明显上升，而将脱附温度提高至90 ℃时，CO_2脱附量的变化并不明显. 此结果表明，80 ℃即可实现SiO_2@PMA-0 h的完全脱附再生. 因此，在此脱附温度下，进一步比较了SiO_2@PMA-0 h在不同吸附温度下的CO_2吸附性能，其结果如图5(B)所示. 由图5(B)可见，在20和30 ℃条件下，其CO_2吸附量的差异不大，吸附容量随温度的变化并未出现明显的波动. 当吸附温度升高至40 ℃时，吸附量则明显下降. 这是由于在较低温度下，聚丙烯酰胺凝胶整体处于相对溶胀状态，聚合物网络较为疏松，胺基官能团与CO_2接触充分，吸附量大. 当吸附温度升高至40 ℃后，聚丙烯酰胺凝胶逐渐开始发生收缩，聚合物结构趋于致

密，同时胺基官能团周围的微环境发生变化．此时，CO_2与胺基之间的相互作用力降低，吸附-解吸平衡更容易向解吸附方向移动，从而导致吸附量下降．上述结果证明了这种有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶材料与聚丙烯酰胺凝胶一样具有温敏性．

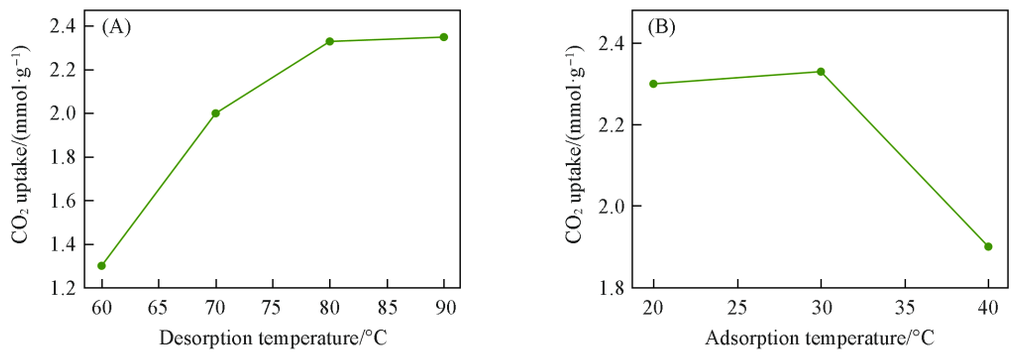


Fig. 5　CO_2 desorption capacities of the SiO_2@PMA-0 h sample measured at different desorption temperatures after saturation adsorption with 5%(volume fracion) CO_2 at 30 ℃(A) and CO_2 adsorption capacities of the SiO_2@PMA-0 h sample toward 5%(volume fraction) CO_2 at different adsorption temperatures with the desorption temperature fixed at 80 ℃(B)

由图6(A)可见，硅溶胶的添加时机对SiO_2@PMA的吸附性能具有重要影响．在聚合前添加硅溶胶时，SiO_2纳米粒子可充分参与聚合物的结构构建，形成更加均匀分散的有机-无机杂化体系；而后期加入则易发生局部聚集或相分离，限制了胺基位点的利用，从而导致吸附性能下降．图6(B)进一步揭示

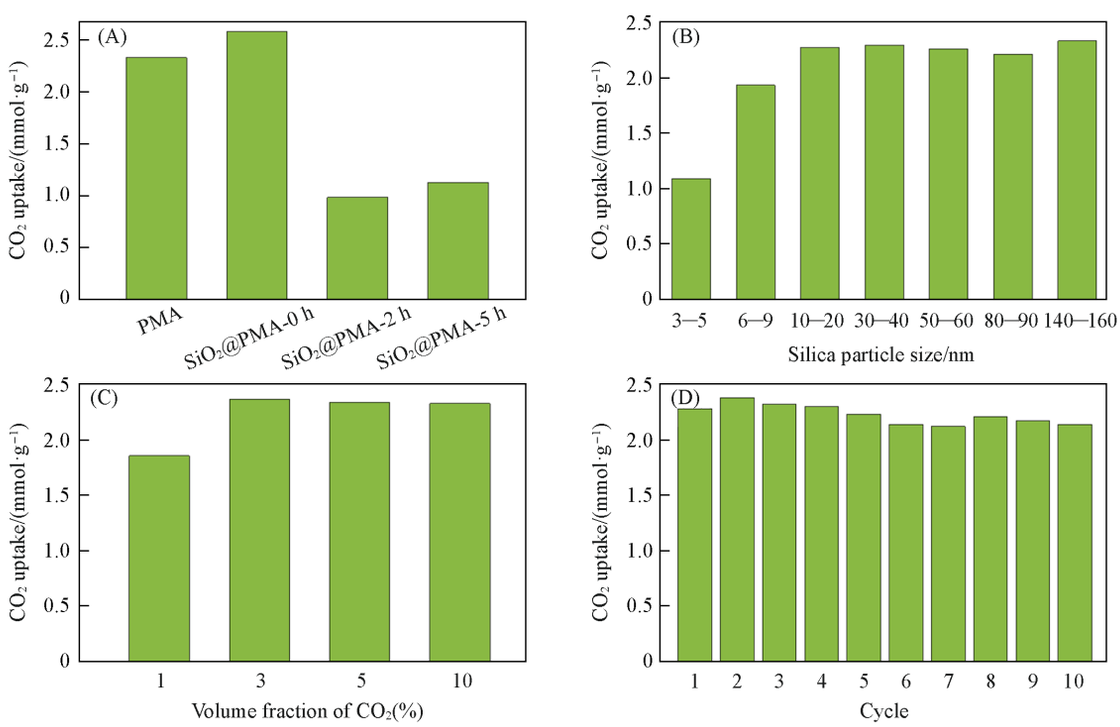


Fig. 6　CO_2 adsorption capacities for PMA and SiO_2@PMA samples(A), CO_2 adsorption capacities of the SiO_2@PMA-0 h samples prepared with silica nanoparticles of different particle sizes(B), effect of inlet CO_2 concentration on the CO_2 adsorption performance of the SiO_2@PMA-0 h sample(C) and cyclic CO_2 adsorption-desorption performance of the SiO_2@PMA-0 h sample under 5%(volume fracion) CO_2, with adsorption at 30 ℃ and desorption at 80 ℃(D)

CO_2 adsorption capacities for SiO_2@PMA-0 h, SiO_2@PMA-2 h, and SiO_2@PMA-5 h were determined as CO_2 uptake amount per gram of PMA present in samples, respectively.

了SiO_2纳米粒子的粒径对SiO_2@PMA附性能的影响. 其结果表明：当硅溶胶中SiO_2纳米粒子的粒径为3~5 nm时，SiO_2@PMA-0 h的CO_2吸附量相对较低；随着SiO_2纳米粒子的粒径增大至10~20 nm，吸附量明显提高；当SiO_2纳米粒子的粒径进一步增大至30~40 nm及以上时，吸附量变化趋于平缓. 图7示出了不同硅溶胶所制备SiO_2@PMA(SiO_2纳米粒子质量分数为10%)的SEM形貌. 掺杂小粒径SiO_2纳米粒子(3~5 nm)硅溶胶的SiO_2@PMA样品在不同尺度下呈现出较为致密且不均一的多孔结构，从形貌上推测其局部区域孔道连通性可能较差. 添加中等粒径二氧化硅纳米粒子(30~40 nm)硅溶胶的SiO_2@PMA体系中，多孔网络结构更加连续，孔道分布相对均匀，有利于气体分子的扩散传质. 对于添加较大粒径SiO_2纳米粒子(140~160 nm)硅溶胶的SiO_2@PMA样品，材料整体仍保持多孔形貌，尽管孔尺度明显放大，但其对CO_2吸附性能的影响有限.

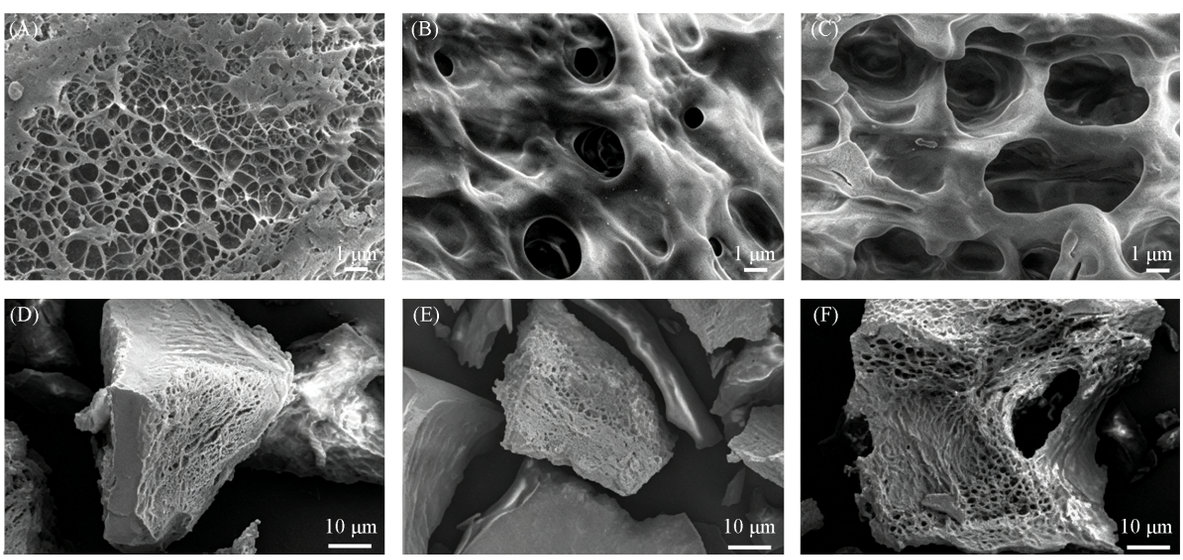


Fig. 7 SEM images of SiO_2@PMA-0 h samples prepared using silica sols with particle sizes of 3—5 nm(A, D), 30—40 nm(B, E) and 140—160 nm(C, F)

进一步研究了有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶SiO_2@PMA-0 h在不同CO_2气体浓度(体积分数)条件下的吸附行为. 由图6(C)可见，当CO_2浓度由1%提高至3%时，吸附量的增加较为明显. 而当CO_2浓度进一步提高至5 %与10 %后，吸附量的变化幅度减小，整体趋于平缓. 图6(D)为10次CO_2吸附-脱附循环的测试结果. SiO_2@PMA-0 h的CO_2吸附量始终保持在2. 2~2. 4 mmol/g之间，整体未呈现明显的下降趋势，说明该材料具有良好的结构稳定性和再生能力.

在实际烟气环境中，CO_2通常与多种杂质气体共存，其中NO，NO_2及SO_2等酸性或反应性气体可能对聚丙烯酰胺凝胶材料的吸附性能产生影响[20,21]. 为评估有机-无机复合聚丙烯酰胺凝胶在复杂气氛条件下的适用性，首先考察了不同杂质气体对其CO_2吸附性能的影响.

分别向CO_2吸附气体中引入NO，NO_2和SO_2等杂质气体，将其浓度分别设置为2. 23，4. 46和8. 92 μmol/L，对SiO_2@PMA-0 h的CO_2吸附量进行比较. 由图8(A)可见，NO气体对SiO_2@PMA-0 h的CO_2吸附量影响较小，即使在较高浓度条件下，吸附性能仍能够保持在较高水平. 而NO_2和SO_2气体对SiO_2@PMA-0 h的CO_2吸附性能影响较大. 尤其是随着SO_2气体浓度的升高，CO_2吸附量明显下降，表明SO_2对胺基吸附位点具有更强的毒化作用. SiO_2@PMA-0 h在17. 84 μmol/L SO_2气体中进行饱和吸附处理12 h后，其对CO_2气体的吸附量已接近于零. 为了考察SiO_2@PMA-0 h的再生能力，用碱液(质量分数为10%的NaOH水溶液)清洗失活后的SiO_2@PMA-0 h，将SO_2中毒失活后的SiO_2@PMA-0 h置于容器中，加入质量分数为10%的NaOH水溶液至完全浸没样品，在室温(约25 ℃)下静置，直至样品完全浸润(因样品干湿程度不同，浸润时间约为5~20 min不等，判据为样品表面无明显干区，即为完全湿润). 然后再用去离子水洗涤以去除残留碱液后，重新用于无SO_2条件下的CO_2吸附性能测试. 如图8(B)所

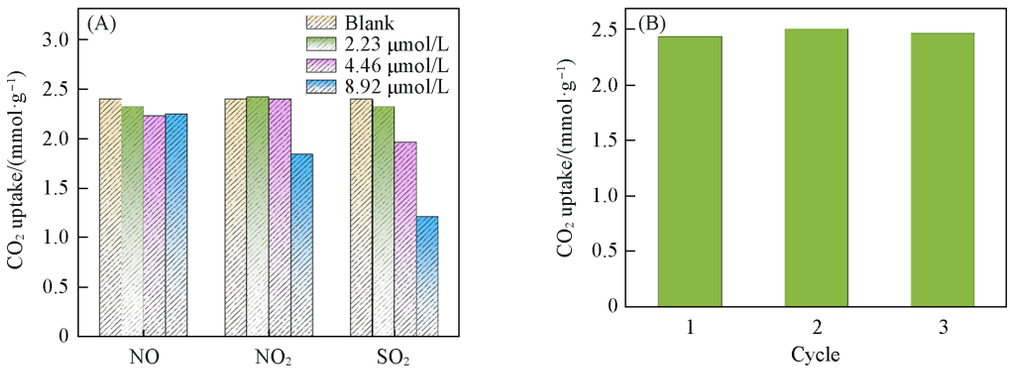


Fig. 8 Influence of NO, NO_2, and SO_2 concentrations on the CO_2 adsorption capacity of SiO_2@PMA-0 h sample(A) and CO_2 adsorption capacities of SiO_2@PMA-0 h sample after the successive SO_2 poisoning and alkaline regeneration cycles(B)

示，经碱液清洗处理后，SiO_2@PMA-0 h样品的CO_2吸附性能明显得到恢复．3次“SO_2饱和吸附-碱液再生”循环测试后，CO_2吸附量仍基本保持不变．这一结果表明SiO_2@PMA-0 h在经历SO_2强酸性气体吸附中毒后仍具有一定的化学再生能力．从机理上看，湿态环境中的SO_2易发生水合及进一步的氧化反应，生成HSO_3^-、SO_3^{2-}、HSO_4^-及SO_4^{2-}等含硫物种[20,22,23]．这些强酸性物质会与胺基发生酸碱反应生成胺盐，从而占据并毒化CO_2的吸附位点．碱液洗涤能有效溶解这些含硫残留物，释放被占据的胺基活性位点，使CO_2吸附性能得以恢复．

2.3 吸附机理

在室温条件下，测试了SiO_2@PMA-0 h吸附CO_2前后的Zeta电位．由图9(A)可见，在未通入CO_2时，其Zeta电位的平均测量值为8.40 mV；当通入CO_2后，Zeta电位显著升高，平均测量值增大至34.2 mV．这可能是由于CO_2在凝胶的水相中发生水合与解离反应[式(2)]，并与聚合物中的叔胺官能团发生质子化反应[式(3)]，从而导致SiO_2@PMA-0 h的Zeta电位显著升高．

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \tag{2}$$

$$R_3N + H^+ \rightleftharpoons R_3NH^+ \tag{3}$$

进一步采用原位红外光谱对SiO_2@PMA-0 h吸附CO_2后的官能团结构进行了表征．由图9(B)可见，SiO_2@PMA-0 h吸附CO_2气体后，在1354与1370 cm^{-1}附近可观察到显著增强的红外吸收峰，这些特征峰可归属于HCO_3^-的对称振动与弯曲振动[24,25]．这一结果表明，CO_2主要以HCO_3^-离子的形式被吸附于凝胶体系中．同时，在1483 cm^{-1}附近可以观察到明显增强的与N—H或铵盐相关的红外吸收峰，说明聚合物中的胺基在CO_2作用下发生了质子化反应．值得注意的是，并未观察到典型氨基甲酸盐(—NHCOO$^-$)

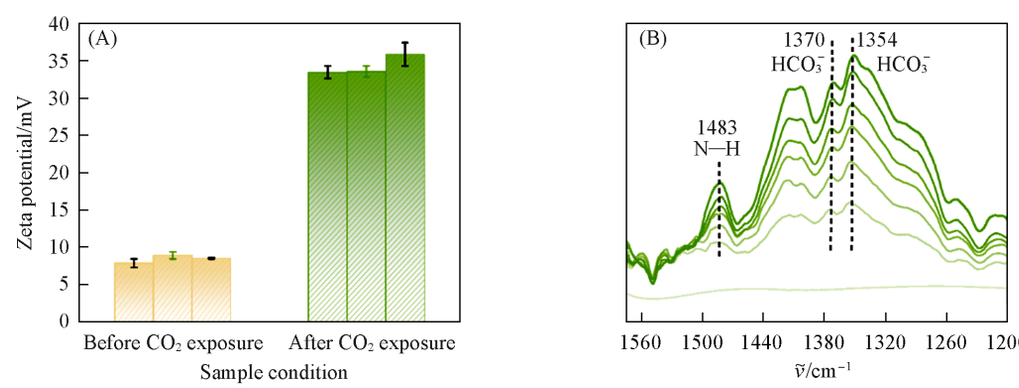
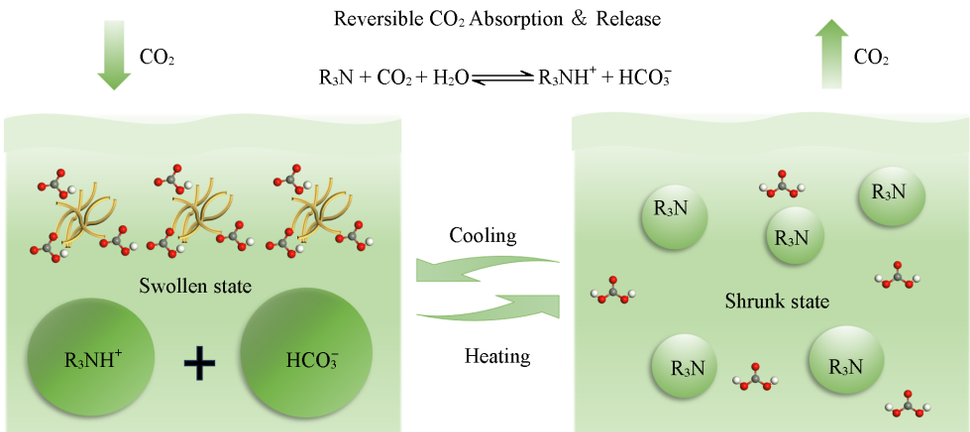


Fig. 9 Zeta potentials(A) of SiO_2@PMA-0 h measured at 298 K before and after CO_2 adsorption for 3 times, respectively, and FTIR spectra(B) of SiO_2@PMA-0 h measured at 298 K after the consecutive CO_2 adsorption

物种的红外特征峰. 上述结果表明, CO_2并未通过与胺基形成共价键的方式被吸附固定, 而是主要经历了水相中的溶解、水合与解离过程, 最后在凝胶体系中生成HCO_3^-, 以与质子化胺基形成离子对的形式存在. 这一结果与SiO_2@PMA-0 h在吸附CO_2后Zeta电位显著升高的现象一致.

基于上述表征结果, 推测SiO_2@PMA-0 h对CO_2的可逆吸脱附机理如Scheme 2所示.



Scheme 2 Schematic illustration of the reversible CO_2 adsorption-desorption mechanism in the polyacrylamide gel system

常温下, 聚合物链段处于溶胀状态, 网络结构相对松散, 水分子能够充分进入聚合物内部, 形成以水相为主的具有高介电常数的微环境. 在这一状态下, 胺基官能团暴露程度高, 且具有较强的表观碱性. CO_2引入体系后, 首先在水相中溶解并发生水合与解离, 生成HCO_3^-和质子. 随后, 生成的质子被胺基捕获形成质子化胺, 从而形成以R_3NH^+-HCO_3^-离子对为特征的吸附态. 随着该过程的进行, “聚合物-水”界面处带电物种明显增加, 界面有效电荷密度随之提高, 表现为*Zeta*电位的明显上升.

升温处理后, 聚合物逐渐发生脱水收缩并伴随一定程度的聚集, 链段构象由松散转为相对致密, 水合程度明显降低. 此时, 胺基所处的微环境由水相逐步转向聚合物内部, 质子化胺的稳定性随之下降. R_3NH^+-HCO_3^-离子对开始解离, 碳酸体系平衡向CO_2释放方向移动, 从而实现CO_2的脱附与释放. 在随后的冷却过程中, 聚合物重新吸水并恢复溶胀, 水合环境再次建立, 胺基的有效暴露度和质子化稳定性提高, 体系重新具备通过R_3NH^+-HCO_3^-作用捕获CO_2的能力, 从而实现CO_2吸附-脱附过程的可逆循环.

3 结　　论

通过向聚合反应体系中引入SiO_2纳米粒子, 制备了颗粒状的SiO_2@PMA, 从而解决常规方法制备的PMA凝胶难以进行分离纯化的难题. 采用这种方法制备的SiO_2@PMA凝胶不仅对低浓度CO_2气体具有良好的吸附性能, 并且具有温敏性, 可在100 ℃以下温和温度区间内实现CO_2的吸附-脱附循环. 涂敷这种聚丙烯酰胺凝胶的玻纤纸不仅表现出良好的吸脱附循环稳定性, 而且可以通过碱液洗涤再生, 表现出抗强酸性气体中毒的性能.

参　考　文　献

[1] Ferrara G., Lanzini A., Leone P., Ho M. T., Wiley D. E., *Energy*, **2017**, *130*, 113—128
[2] Ling Z. W., Fu K. Y., Idem R., Tontiwachwuthikul P., *Chin. J. Chem. Eng.*, **2016**, *24*(2), 278—288
[3] Akhtar F., Kaiser A., *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2024**, *50*, 100966
[4] Zhao M., Huang L., Gao Y. S., Wang Z. l., Liang S. Y., Zhu X. C., Wang Q., He H., O'Hare D., *Nano-Micro Lett.*, **2025**, *17*(1), 170
[5] Qiu Y. Q., Li T. H., Lu G. C., Li H. G., Tu W. G., Zou Z. G., *Energ. Fuel.*, **2025**, *39*(51), 23977—23992
[6] Kwon H. T., Sakwa-Novak M. A., Pang S. H., Sujan A. R., Ping E. W., Jones C. W., *Chem. Mater.*, **2019**, *31(14)*, 5229—5237
[7] Guo J. W, Wang C. F, Lai J. Y., Lu C. H., Chen J. K., *J. Membr. Sci.*, **2021**, *618*, 118732

[8] Hoshino Y., Imamura K., Yue M., Inoue G., Miura Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(44), 18177—18180
[9] Zhang H., Tan P., Wang X. Q, Gao K. L, Sun L. B, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, *13*(3), 1349—1355
[10] Werz P. D. L., Kainz J., Rieger B., *Macromolecules*, **2015**, *48(18)*, 6433—6439
[11] Al Abdulghani A. J., Weisshar F., Hack J., Fajar A. T. N., Lambard G., Maeda N., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, *13*(17), 6325—6332
[12] Sami A., Rabat N. E., Johari K., Shamsuddin M. R., Ghani S. M. M., Ghumman A. S. M., Khan M. S., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2024**, *690*, 133778
[13] Varghese A. M., Karanikolos G. N., *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **2020**, *96*, 103005
[14] Gao J., Hoshino Y., Inoue G., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *383*, 123123
[15] Barth A., *Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg.*, **2007**, *1767*(9), 1073—1101
[16] Guta Y. A., Carneiro J., Li S., Innocenti G., Pang S. H., Sakwa-Novak M. A., Sievers C., Jones C. W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(40), 46790—46802
[17] Yang H. Y., Yang S. N., Kong J. L., Dong A. C., Yu S. N., *Nat. Protoc.*, **2015**, *10*(3), e024
[18] Zhang H. Z., Liu P., Guan S. S., Zhang D. S., Tang N., Li H., Li Z., Gu Y. X., Shan X. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2026**, *18*(1), 2289—2305
[19] Ciarlantini C., Garcia R. B., Lacolla E., Francolini I., Fernández-García M., Nuñez C. M., Bonilla A. M., Piozzi A., *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, **2025**, *11*, 100915
[20] Li K., Jiang J., *SN Appl. Sci.*, **2021**, *3(3)*, 346
[21] Pyo S. W., Manianglung C., Ko Y. S., *Catal. Today*, **2020**, *352*, 198—203
[22] Pyo S. W., Manianglung C., Ko Y. S., *Korean J. Chem. Eng.*, **2025**, *42*(1), 179—193
[23] Beyad Y., Buras R., Puxty G., Maeder M., *Energy Procedia*, **2013**, *37*, 1262—1266
[24] Chang A. C. C., Chuang S. S. C., Gray M., Soong Y., *Energy Fuels*, **2003**, *17*(2), 468—473
[25] Kock M., Kowalewski E., Iltsiou D., Mielby J., Kegnæs S., *ChemCatChem*, **2024**, *16*(4), e202301447

(Ed.: W, K, M)