

吲哚基多孔有机聚合物对碘蒸气的吸附性能

于静文^{1,2,3}, 李忠^{1,2}, 武蒙蒙^{1,2}, 冯宇^{1,2}, 米杰^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 潞安化工集团有限公司, 山西 长治 046204)

摘要: 研发高效放射性碘吸附材料对核废料处理及核能安全利用具有重要意义。分别以 2-苯基吲哚(2-PhIn)和 1-甲基-2-苯基吲哚(1-Me-2-PhIn)为构筑单元, 甲缩醛(FDA)为外交联剂, 在无水 FeCl₃ 催化作用下通过 Friedel-Crafts 烷基化反应合成了两种多孔有机聚合物, 研究了聚合物的碘蒸气吸附性能及构效关系。结果表明, 甲基空间位阻效应对聚合过程产生了不利影响, 导致聚合物孔结构较差。聚合物碘吸附性能受吸附位点和孔结构双重影响。1-Me-2-PhIn-P 碘吸附量更高(2.99 g/g), 优于商业活性炭。在首次碘蒸气吸附过程中, 主要以化学吸附作用为主, I₂ 与富 π 电子聚合物骨架通过路易斯酸/碱相互作用转变为聚碘阴离子(I₃⁻和 I₅⁻), 且较大的平均孔径有助于客体碘物种富集。此外, 吸附碘蒸气后的 1-Me-2-PhIn-P 可在 125 °C 下再生, 经 5 次循环后碘吸附量和吸附效率仍可分别保持在 1.81 g/g 和 60.5%, 物理吸附在多次循环实验中发挥主导作用。本研究可为气态放射性碘吸附材料开发提供新借鉴。

关键词: 吲哚; 多孔有机聚合物; 碘蒸气; 吸附性能

中图分类号: TQ424.3; X591

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2025)04-090-08

Iodine vapor adsorption performance of indole-based porous organic polymers

YU Jingwen^{1,2,3}, LI Zhong^{1,2}, WU Mengmeng^{1,2}, FENG Yu^{1,2}, MI Jie^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 3. Lu'an Chemical Group Co., Ltd., Changzhi 046204, Shanxi, China)

Abstract: The development of highly efficient radioactive iodine adsorption materials is of great significance for the disposal of nuclear waste and the safe utilization of nuclear energy. Two kinds of porous organic polymers were synthesized via Friedel-Crafts alkylation reaction using 2-phenylindole (2-PhIn) and 1-methyl-2-phenylindole (1-Me-2-PhIn) as the building units, formaldehyde dimethyl acetal (FDA) as the external cross-linker and anhydrous FeCl₃ as the catalyst. The iodine vapor adsorption properties and structure-activity relationships of the polymers were investigated. It is found that the steric hindrance effect of methyl group has a negative impact on the polymerization process, resulting in polymers with poor pore texture. The iodine adsorption properties of polymers are influenced by both the adsorption sites and the pore structures. 1-Me-2-PhIn-P exhibits a higher iodine adsorption capacity (2.99 g/g), which is superior to commercial activated carbon. During the initial iodine vapor adsorption process, chemisorption plays a dominant role, where I₂ interacts with the π-electron-rich polymer framework through Lewis acid/base interactions to form polyiodide anions (I₃⁻ and I₅⁻). Furthermore, the larger average pore size facilitates the enrichment of guest iodine species. Additionally, 1-Me-2-PhIn-P adsorbed with iodine vapor can be regenerated at 125 °C. After 5 cycles, the iodine adsorption capacity and adsorption efficiency can still be maintained at 1.81 g/g and 60.5%, respectively. Physisorption plays a major role in the cycling experiments. This research can offer new references for the development of gaseous radioactive iodine adsorption materials.

Keywords: indole; porous organic polymer; iodine vapor; adsorption performance

收稿日期: 2024-07-29; 修回日期: 2024-08-23。

基金项目: 国家自然科学基金(21978188)。

第一作者: 于静文(1988—), 博士研究生, 研究方向为有机聚合物的合成与应用, E-mail: 469165514@qq.com。

通信作者: 李忠(1965—), 博士, 教授, 研究方向为多相催化, E-mail: lizhong@tyut.edu.cn;

米杰(1963—), 博士, 教授, 研究方向为气体净化, E-mail: mijie111@163.com。

核能是一种能量密度高、温室气体排放少的清洁能源,在缓解能源短缺和控制环境污染方面具有较大优势^[1]。然而,随着核能开发与利用,在核燃料元件破损、核燃料后处理工艺以及核事故处理过程中,将不可避免地产生并向环境中释放放射性核素,对生态环境以及人类社会安全造成重大威胁。核燃料中放射性同位素²³⁵U在裂变过程中会产生份额较大的放射性碘核素(¹²⁹I和¹³¹I),其主要以气态I₂形式进入大气,流动性强且半衰期长(¹²⁹I半衰期为 15.7×10^6 a;¹³¹I半衰期为8.04 d),生物体一旦摄入便存在致畸、致癌风险^[2-3]。如何有效地处理气态放射性碘已成为亟待解决的重要问题。固体吸附法是现今去除气态放射性碘主要方法,与干法除尘和液体吸收等方法相比,具有工艺简洁、可循环使用和环保友好等特点,具有较大发展潜力^[4],而多孔固体吸附剂研发是固体吸附法推广的关键^[5-6]。当前报道的气态碘吸附剂,如铋基材料^[3]、活性炭^[7]、层状双金属氧化物^[8]和金属有机骨架^[6,9-10]等常出现吸附量低、稳定性差等缺点,限制了其工业应用。而近年兴起的多孔有机聚合物大多具有碘吸附性能优异、稳定性好等优势,展示出良好的应用前景,是目前研究热点领域。研究发现,将含有孤对电子杂原子(N、O和S)或富 π 电子芳烃作为聚合物构筑单元,可以增强客体I₂与吸附剂亲和力。孤对电子或 π 电子通过路易斯酸/碱相互作用向I₂反键轨道(σ^*)提供电子,形成电子转移络合物,主要依靠化学吸附作用达到理想碘吸附量^[1-2,4-5,7,10]。

吡啶是一种广泛存在于天然花油以及煤焦油洗油中的芳香化合物,具有丰富的 π 电子结构,可作为强电子给予体^[11]。针对核电工业可持续发展中放射性碘安全有效处理问题,结合吡啶资源化利用背景,于静文等^[12]通过吡啶与甲缩醛(FDA)在无水FeCl₃催化下发生Friedel-Crafts烷基化反应制备了一种多级孔有机聚合物In-HCP,系统研究了其对水相中I₂吸附作用。值得注意的是,I₂在气相与水相中主要存在形态不同,吸附环境差异对吸附机理影响较大:I₃是I₂在水溶液中主要存在形式,同时水相中还存在大量平衡离子(如H⁺、K⁺等),富 π 电子有机骨架在水相中起初接触大量离子,主要依靠阳离子- π 电子有机骨架与静电力协同作用对I₃进行吸附;而I₂在气相中仍以分子形式存在,有机骨架首先接触大量I₂,然后直接对其进行极化。

目前研究主要集中在提高有机聚合物吸附位点对碘蒸气的亲和力上,而孔结构对吸附性能的影响

尚未得到充分认知,仍需深入研究。本文以2-苯基吡啶(2-PhIn)和1-甲基-2-苯基吡啶(1-Me-2-PhIn)为构筑单元,分别制备两种有机聚合物(2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P)。首先解析单体结构对聚合物孔结构的影响,之后与In-HCP及商用活性炭(AC)进行碘蒸气吸附性能对比,结合载碘材料表征结果阐明吸附位点、孔结构与吸附性能构效关系,最后对性能最优材料进行再生循环测试,以期为高效碘蒸气吸附剂理性设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

椰壳活性炭(200目),自制;2-PhIn、1-Me-2-PhIn、FDA、无水FeCl₃、1,2-二氯乙烷(DCE)、氢化钙(CaH₂)、碘单质(颗粒)和甲醇,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;其中DCE使用CaH₂进行干燥处理。

1.2 样品制备

In-HCP制备:按照文献^[12]中操作步骤,制备In-HCP。

聚合物制备:在N₂保护下,将193.2 mg 2-PhIn(207.3 mg 1-Me-2-PhIn)、324.4 mg无水FeCl₃、15 mL DCE和0.18 mL FDA依次加入25 mL干燥圆底烧瓶中,室温搅拌10 min。混合物在45 °C下搅拌5 h,之后在80 °C下继续搅拌19 h。反应结束后将混合物转入50 mL甲醇中搅拌过夜,然后抽滤,滤饼用甲醇反复洗至滤液澄清透明为止,粗产物继续甲醇索氏提取24 h,最后在90 °C真空中干燥24 h得到170.0 mg、产率为78%的深棕色粉末2-PhIn-P(173.5 mg、产率为75%的黑色粉末1-Me-2-PhIn-P)。聚合物合成示意图见图1,聚合物产率计算见式(1)。

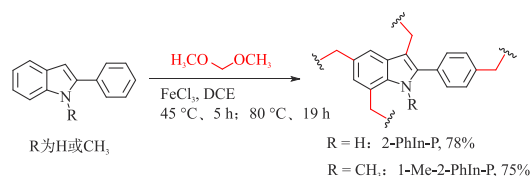


图1 聚合物合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of polymers

$$Y_j = \frac{m_j}{m_i + m_{\text{FDA}} - m_{\text{CH}_3\text{OH}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, Y_j 为聚合物产率,%; m_j 为聚合物 j 质量,mg; j 代表2-PhIn-P或1-Me-2-PhIn-P; m_i 为单体质量,mg; i 代表2-PhIn或1-Me-2-PhIn; m_{FDA} 为FDA质量,mg; $m_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为CH₃OH理论生成质量,mg。

1.3 样品表征

采用 Nicolet iS50R 型傅里叶红外光谱仪(美国

Thermo Scientific 公司)对样品进行 FT-IR 表征。实验前用无水乙醇分别洗净检测探头和窗口,先测定背景图谱,之后将少量固体粉末平铺于金刚石表面,旋转探头压实样品开始采集数据。波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 JEOL JSM-7900F 型场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社)对样品进行 SEM 表征。将少量样品粘于导电胶上,喷金处理后进行测试。

采用 JEOL JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(日本电子株式会社)对样品进行 TEM 表征。将研细样品超声分散于无水乙醇中,再用胶头滴管将少量分散液转移至铜网上,干燥后进行测试。

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(日本岛津公司)对样品进行 PXRD 表征。以 $\text{Cu K}\alpha$ 为衍射源,大角度衍射扫描,扫描范围为 $10^\circ\sim 35^\circ$,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ 。

采用 JW-BK 122W 型比表面积及孔径分析仪(北京精微高博科学技术有限公司)对样品进行 N_2 等温吸附表征。样品在 120°C 下脱气活化 12 h 后置于液氮环境中,用高纯 N_2 进行测试。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法得出样品比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法得出样品孔径分布曲线。

采用 inVia Reflex 型显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)对样品进行 Raman 表征。在激光器波长 514 nm 下对默认 3 个点进行测试。

1.4 样品碘蒸气吸附性能评价

采用碘蒸气吸附实验模拟典型核燃料处理条件,使用当前该领域通用方法:将吸附剂置于 75°C 饱和碘蒸气密闭环境中进行静态吸附,直至达到吸附平衡^[11,13-18]。碘蒸气吸附实验容器见图 2。扁形带盖称量皿规格:直径 70 mm ,不加盖高度 35 mm ;大玻璃培养皿规格:直径 40 mm ,高度 15 mm ;小玻璃培养皿规格:直径 35 mm ,高度 15 mm 。

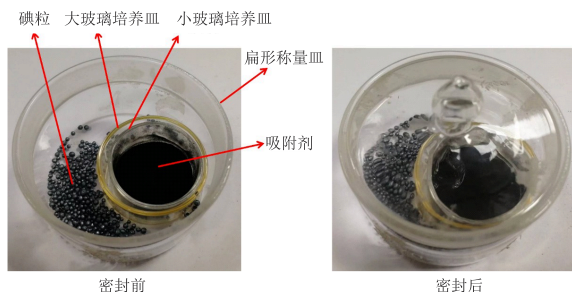


图 2 碘蒸气吸附实验容器

Fig. 2 Containers for iodine vapor adsorption experiments

实验前吸附剂首先在 150°C 真空条件下活化 3 h。向扁形称量皿中加入过量碘粒和大玻璃培养皿,将盛有约 50 mg 吸附剂的小玻璃培养皿置于大玻璃培养皿内,扁形称量皿密封后置于 75°C 、环境压力下恒温烘箱中,进行碘蒸气吸附。一段时间后取出小玻璃培养皿,冷却后称重,直至吸附平衡。碘吸附量计算公式见式(2)。

$$q_t = \frac{m_t - m_1}{m_1 - m_0} \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附剂的碘吸附量, g/g ; m_t 为碘吸附后 t 时刻吸附剂和小玻璃培养皿总质量, g ; m_1 为吸附剂和小玻璃培养皿总质量, g ; m_0 为小玻璃培养皿质量, g 。

1.5 样品吸附/脱附循环实验

基于固体碘单质易升华的性质,采用高温加热法使吸附剂再生^[19-20]。将载碘样品平铺于敞口玻璃培养皿内,置于 125°C 、环境压力下恒温烘箱中加热至恒重,然后直接用于后续实验,循环 5 次。碘吸附效率计算公式见式(3)。

$$E = \frac{q}{q_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, E 为碘吸附效率, %; q 为再生吸附剂饱和和碘吸附量, g/g ; q_0 为原始吸附剂饱和和碘吸附量, g/g 。

2 结果与讨论

2.1 官能团分析

单体及聚合物的 FT-IR 谱图见图 3, 聚合物特征峰分析见表 1。

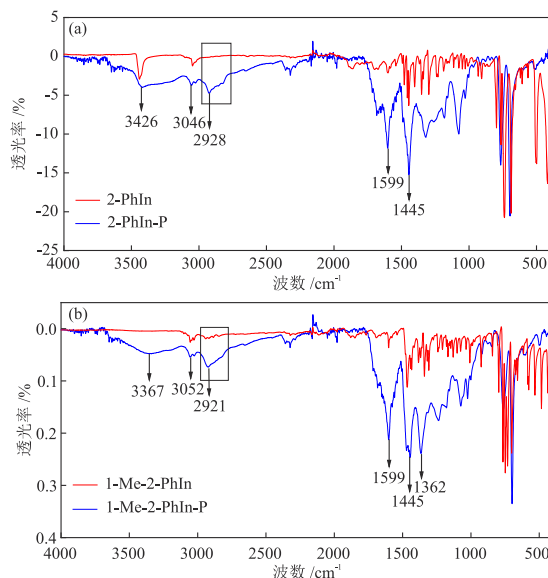


图 3 单体和聚合物的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of monomers and polymers

表1 聚合物特征峰分析结果

聚合物	波数 / cm^{-1}	特征基团振动形式
2-PhIn-P	3426	咪唑环N—H伸缩振动/水分子O—H伸缩振动(测试环境中少量水分)
	3046	芳香环(咪唑环和苯环)C—H伸缩振动
	2928	亚甲基C—H伸缩振动
	1599	芳香环(咪唑环和苯环)骨架振动
	1445	芳香环骨架振动/亚甲基C—H弯曲振动
	3367	水分子O—H伸缩振动(测试环境中少量水分)
1-Me-2-PhIn-P	3052	芳香环(咪唑环和苯环)C—H伸缩振动
	2921	亚甲基C—H伸缩振动
	1599	芳香环(咪唑环和苯环)骨架振动
	1445	芳香环骨架振动/亚甲基C—H弯曲振动
	1362	甲基C—H弯曲振动

结合图3、表1可知,单体2-PhIn和1-Me-2-PhIn在 3050 cm^{-1} 附近均出现了芳香环(咪唑环和苯环)C—H伸缩振动峰。2-PhIn在 3400 cm^{-1} 处出现了咪唑环N—H伸缩振动峰,而1-Me-2-PhIn的甲基C—H伸缩振动峰(2960 cm^{-1} 、 2870 cm^{-1} 附近)较弱。单体经聚合后,FT-IR谱图中, 2928 cm^{-1} 、 2921 cm^{-1} 两处均出现了亚甲基C—H伸缩振动峰,同时 1599 cm^{-1} 、 1445 cm^{-1} 两处芳香骨架振动峰增强,说明成功通过Friedel-Crafts烷基化反应得到了目标聚合物2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P。

2.2 形貌与晶体结构分析

聚合物的SEM和TEM照片见图4,PXRD谱图见图5。由图4可知,2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P均呈现无定形形貌。由图5可知,2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P中均无明显衍射峰,而是出现了较宽包峰,说明两种聚合物均为无序非晶态结构,不具备长程有序性,这与图4分析结果一致。

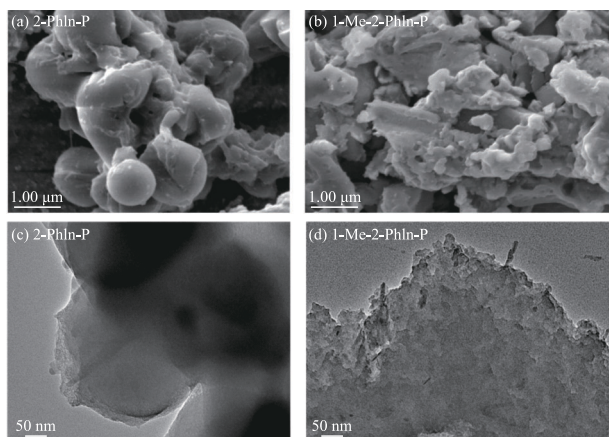


图4 聚合物的SEM和TEM照片

Fig. 4 SEM and TEM images of polymers

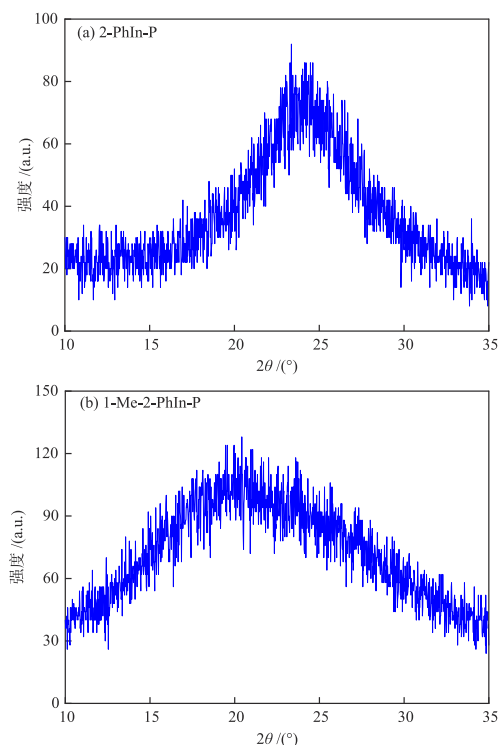


图5 聚合物的PXRD谱图

Fig. 5 PXRD patterns of polymers

2.3 结构性性质分析

AC、2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布曲线见图6,In-HCP、AC、2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的结构性性质见表2。由图6(a)、图6(d)可知,根据国际纯粹与应用化学联合会对物理吸附等温线分类标准,AC的 N_2 吸附等温线包含了相对低压下I型和相对高压下II型等温线特点,当相对压力低于0.1时, N_2 吸附十分迅速,说明AC中存在大量微孔(孔径小于2 nm)结构;当相对压力高于0.4时,由于毛细凝聚现象,吸附曲线和脱附曲线之间出现了H4型滞后环,表明AC也存在一定数量介孔(孔径为2~50 nm);当相对压力高于0.9时,吸附量仍呈上升趋势,说明存在少量大孔(孔径大于50 nm)。整体而言,AC具有多级孔结构。由图6(b)、图6(c)可知,2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的 N_2 吸/脱附等温线分别属于II型和III型等温线,表明两种聚合物均存在大孔结构。此外,由于毛细凝聚现象,吸附曲线和脱附曲线之间出现了滞后环,表明两种聚合物也存在介孔结构。由图6(e)、图6(f)可知,2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P均以介孔和大孔为主,均与 N_2 吸/脱附等温线分析结果一致。其中,2-PhIn-P介孔主要集中在2.2 nm、2.9 nm、3.5 nm和5.0 nm附近,而1-Me-2-PhIn-P介孔连续分布于2.0~20.9 nm。结合表2可知,单体结构对聚合物结构性性质影响

显著,1-Me-2-PhIn在聚合过程中可能由于甲基空间位阻效应,不能有效地与FDA进行反应,导致

1-Me-2-PhIn-P比表面积和总孔体积较小,平均孔径较大。

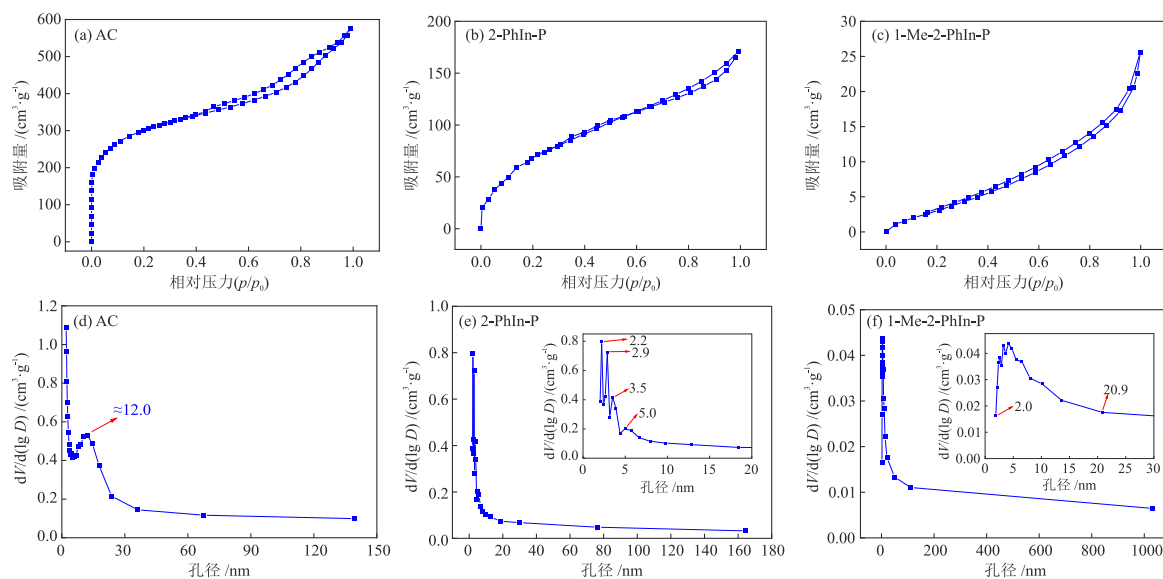


图6 AC、2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 6 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves of AC, 2-PhIn-P and 1-Me-2-PhIn-P

表2 In-HCP、AC、2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的结构性质

Table 2 Textural properties of In-HCP, AC, 2-PhIn-P and 1-Me-2-PhIn-P

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
In-HCP ^[12]	585	0.547	3.738
AC	1115	0.892	3.200
2-PhIn-P	237	0.264	4.460
1-Me-2-PhIn-P	10	0.040	16.146

2.4 碘蒸气吸附性能分析

In-HCP、AC、2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P碘蒸气吸附性能见图7。由图7可知,当吸附剂暴露在75℃碘蒸气氛围中,吸附量在前6h迅速增大,之后缓慢增大,36h后吸附量变化不大,可认为达到吸附平衡。材料碘吸附性能受吸附位点及孔结构双重影响。AC是含有芳香骨架的三维结构,但其不含杂原子且芳香组分 π 电子云密度低于吡啶环,导致吸附位点对 I_2 极化作用不强。AC具有较发达孔隙及大比表面积,主要依靠物理吸附达到较好的吸附效果。实验所得AC饱和碘吸附量(2.46 g/g)与文献^[21]报道数值(2.42 g/g)接近。2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P饱和碘吸附量分别为2.60 g/g和2.99 g/g,均高于In-HCP(2.29 g/g)^[12]和AC。特别是1-Me-2-PhIn-P,即使其比表面积和总孔体积明显偏小,但饱和碘吸附量仍为最高。这说明材料碘吸附性能受平均孔径影响显著,较大平均孔径有利于提高聚合物碘吸

附量,同时验证了1-Me-2-PhIn-P具有吸附脱除气态碘的潜力。

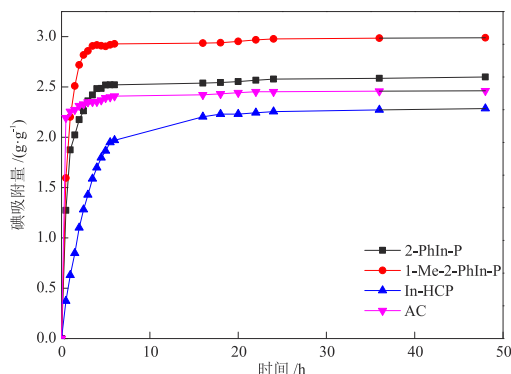


图7 In-HCP、AC、2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的碘蒸气吸附性能
Fig. 7 Iodine vapor adsorption performances of In-HCP, AC, 2-PhIn-P and 1-Me-2-PhIn-P

不同功能化材料在75℃和环境压力下碘蒸气吸附量对比见表3。由表3可知,1-Me-2-PhIn-P碘吸附量低于倍半硅氧烷-亚胺骨架(PSIF-1a)^[13]和噻吩基超交联聚合物(S-HCP)^[14]。PSIF-1a制备需经历苛刻的 CO_2 超临界干燥,S-HCP制备需在150℃高温下完成,而1-Me-2-PhIn-P制备工艺则相对温和。此外,1-Me-2-PhIn-P碘吸附量与三聚氰胺功能化富羰基聚合物(TPA-TPC-6MA)相当^[15],并且高于带电芳香骨架^[16]、BODIPY基^[17]和金刚烷基^[18]有机聚合物,展现出了一定的碘蒸气吸附潜力,可为气态放射性碘吸附材料开发提供新借鉴。

表3 不同功能化材料在75 °C和环境压力下碘蒸气吸附量对比
Table 3 Comparison of iodine vapor adsorption capacities of different functionalized materials at 75 °C and ambient pressure

功能化材料	碘吸附量 / (g·g ⁻¹)	参考 文献
倍半硅氧烷-亚胺骨架	PSIF-1a	4.85 [13]
噻吩基超交联聚合物	S-HCP	3.60 [14]
三聚氰胺功能化富羰基聚合物	TPA-TPC-6MA	2.92 [15]
	PAF-23	2.71
带电芳香骨架	PAF-24	2.76 [16]
	PAF-25	2.60
BODIPY基有机聚合物	BDP-CPP-1	2.83 [17]
	BDP-CPP-2	2.23
金刚烷基有机聚合物	NOP-54	2.02 [18]
		2.42 [21]
活性炭	AC	2.46 本文
	In-HCP	2.29 [12]
咪唑基有机聚合物	2-PhIn-P	2.60 本文
	1-Me-2-PhIn-P	2.99 本文

2.5 碘蒸气吸附机理分析

聚合物吸附碘蒸气后的 Raman 谱图见图 8。吸附碘蒸气后的 2-PhIn-P 和 1-Me-2-PhIn-P 分别记为 I₂@2-PhIn-P 和 I₂@1-Me-2-PhIn-P。

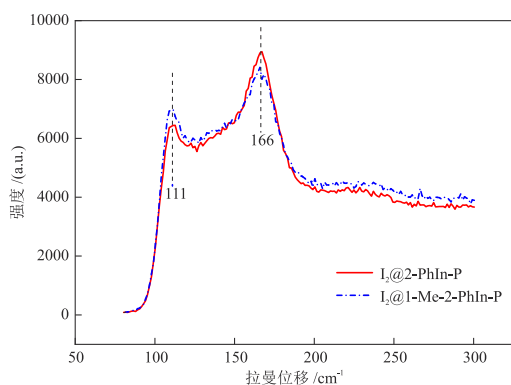


图8 吸附碘蒸气后聚合物的 Raman 谱图

Fig. 8 Raman spectra of polymers after adsorption of iodine vapor

由图 8 可知, 111 cm⁻¹ 和 166 cm⁻¹ 两处峰分别对应 I₃ 和 I₅ 伸缩振动^[22-23], 表明 I₂ 与聚合物骨架之间发生了电子转移作用, 以聚碘阴离子 (I₃ 和 I₅) 形式存在于孔道中。同时需注意, 由于 I₂ 消光系数小, 且拉曼散射活性约为 I₅ 的 1/140。虽然谱图中未观察到 I₂ 特征峰 (180 cm⁻¹), 但并不意味着聚合物孔道中不存在 I₂^[24-25]。研究发现, 均三甲苯比苯更易与 I₂ 结合^[26], 这是因为甲基为供电子基团, 可通过 σ-π 超共轭效应增大苯环电子云密度, 使其路易斯碱性增强。类似地, 2-PhIn-P 和 1-Me-2-PhIn-P 骨架中亚甲

基同样为供电子基团, 也可通过 σ-π 超共轭效应增大单体 π 电子云密度, 从而提高骨架对 I₂ 的亲性和。

聚合物碘蒸气吸附机理示意图见图 9。由图 9 可知, 在 75 °C 下, 气态 I₂ 快速扩散, 与聚合物骨架接触, 大量富 π 电子芳香环 (路易斯碱, 电子供体^[27]) 通过电子转移与 I₂ (路易斯酸, 电子受体^[27-28]) 作用诱导 I₂ 极化, 产生 I⁻ (路易斯碱); I⁻ 接着与 I₂ 形成 I₃⁻^[24,28], 实现对气态 I₂ 初步捕获。对于 2-PhIn-P, 因其咪唑 N 上 H 未被取代, 还可通过氢键作用 (如 N—H...I—I—I⁻^[24, 29-30] 和 N—H...I⁻^[31-32]) 实现对碘物种捕获。I₂ 与 I⁻ 或 I₃⁻ 之间相互作用是碘吸附的主要驱动力^[33], 2-PhIn-P 和 1-Me-2-PhIn-P 孔道内 I⁻、I₃⁻ 作为路易斯碱继续与 I₂ 作用, 分别形成 I₃⁻ 两种可能的形态 (“V”型 [(I⁻)·2I₂] 或 “L”型 [(I₃⁻)·I₂]^[24]) 实现对气态 I₂ 进一步富集。此外, 多碘阴离子 I—I 键比正常 I—I 共价键更长^[24], 且多碘阴离子之间通过弱 I...I 卤键 (如 [I₃...I₃]^[24, 29, 34]、[I₃...I₅]⁻ 和 [I₅...I₅]⁻^[24]) 相互连接, 形成聚集态。由上文可知, 孔径大小是限制这些多碘阴离子聚集体进入内部孔道的关键因素。与 1-Me-2-PhIn-P 相比, 2-PhIn-P 平均孔径较小且介孔分布不连续, 客体碘物种难以进入 2-PhIn-P 内部孔隙, 易提前造成孔隙堵塞, 导致 2-PhIn-P 较大孔体积得不到充分利用; 而 1-Me-2-PhIn-P 平均孔径较大且介孔分布连续, 较宽孔道可以有效减小碘蒸气扩散阻力, 使其与聚合物骨架界面相互作用时间大幅缩短, 客体碘物种能更有效进入内部孔隙。另外, 1-Me-2-PhIn-P 较大的平均孔径有利于碘链延长, 也可为更多客体碘物种发生相互作用、富集提供空间, 从而有效提高碘吸附量。

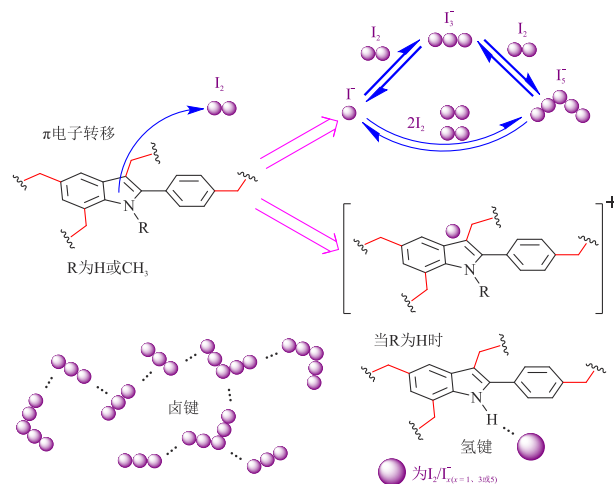


图9 聚合物碘蒸气吸附机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of iodine vapor adsorption mechanism of polymers

由以上分析可知,因吸附过程中发生了电子转移作用且生成了新物质(I_3^- 和 I_5^-),说明存在化学吸附,且首次吸附以化学吸附为主;同时,客体碘物种通过弱氢键、卤键^[35]等作用被捕获和富集,说明也存在物理吸附。

2.6 吸附/脱附循环性能分析

聚合物碘蒸气吸附循环测试结果见图10,循环测试数据见表4。由图10、表4可知,5次循环后1-Me-2-PhIn-P碘吸附量和碘吸附效率分别保持在1.81 g/g和60.5%。化学吸附作用主要发生在首次

吸附实验中,聚合物极性骨架与一部分 I_2 通过电子转移作用形成稳定络合物,这部分客体碘物种永久性地滞留在聚合物骨架中,占据了大部分吸附位点和一定孔体积,导致首次再生后样品吸附性能急剧下降。随着循环次数增加,更多吸附位点被占据以及较难脱附络合部分不断积累,2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P碘吸附量和碘吸附效率均持续下降,最终维持在一个相对稳定的水平。物理吸附在多次循环实验中发挥主要作用,较大平均孔径同样有利于提升材料的再生循环性能。

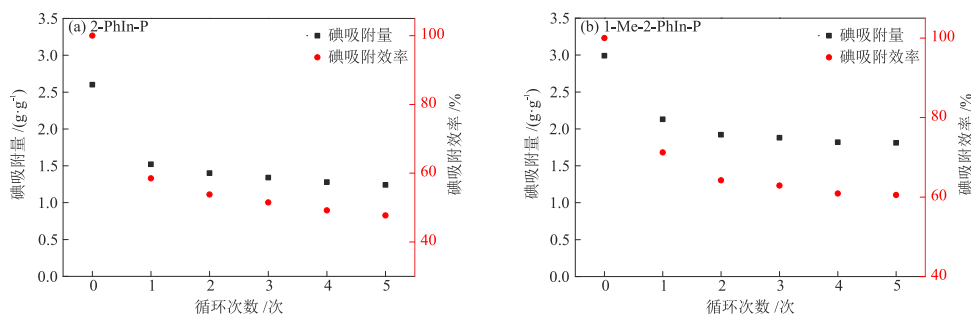


图10 聚合物碘蒸气吸附循环测试结果

Fig. 10 Results of iodine vapor adsorption recycling tests of polymers

表4 聚合物碘蒸气吸附循环测试数据

Table 4 Iodine vapor adsorption recycling tests data of polymers

聚合物	循环情况	聚合物质量 /mg	吸附结束后增大质量 /mg	碘吸附量 / (g·g ⁻¹)	碘吸附效率 /%
2-PhIn-P	首次吸附	49.6	129.0	2.60	100.0
	第一次再生后	68.9	104.7	1.52	58.5
	第二次再生后	70.7	99.0	1.40	53.8
	第三次再生后	71.9	96.3	1.34	51.5
	第四次再生后	72.4	92.7	1.28	49.2
	第五次再生后	72.7	90.1	1.24	47.7
1-Me-2-PhIn-P	首次吸附	49.7	148.6	2.99	100.0
	第一次再生后	68.3	145.8	2.13	71.2
	第二次再生后	71.1	136.5	1.92	64.2
	第三次再生后	72.9	137.1	1.88	62.9
	第四次再生后	73.8	134.3	1.82	60.9
	第五次再生后	74.2	134.3	1.81	60.5

3 结论

本文以2-PhIn、1-Me-2-PhIn及FDA为原料,通过Friedel-Crafts烷基化反应合成了两种多孔有机聚合物(2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P),对其进行了表征和碘蒸气吸附性能测试,探究了2-PhIn-P和1-Me-2-PhIn-P的吸附机理,得出如下主要结论。

(1)单体取代基对聚合物孔结构影响较大,1-Me-2-PhIn受甲基空间位阻影响,不能有效地与

FDA进行交联聚合,所得1-Me-2-PhIn-P比表面积(10 m²/g)和总孔体积(0.040 cm³/g)均较小,但其平均孔径较大(16.146 nm)。

(2)气态 I_2 有扩散快、易被极化和易聚集性质,1-Me-2-PhIn-P富 π 电子芳香骨架对 I_2 具有较好亲和力,通过路易斯酸/碱作用诱导 I_2 转化为多碘阴离子(I_3^- 和 I_5^-);此外,较大平均孔径有利于客体碘物种传质和富集。这些特征赋予了1-Me-2-PhIn-P更高的饱和碘吸附量(2.99 g/g)。

(3)1-Me-2-PhIn-P 展示出良好可重复使用性, 5 次循环后碘吸附量和碘吸附效率分别保持在 1.81 g/g 和 60.5%。其中, 化学吸附在首次吸附实验中发挥主要作用, 物理吸附在多次循环实验中发挥主要作用, 为高附加值吡啶资源化利用提供了新途径。

综上所述, 以吡啶基多孔有机聚合物吸附剂高效吸附气态放射性碘的研究工作可为高性能多孔有机材料设计提供一定的指导。

参考文献

- [1] YU J W, SONG L N, WANG Y S, et al. Three novel indole-based porous organic polymers for efficient iodine capture in water [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, 332: 4271-4290.
- [2] KURISINGAL J F, YUN H, HONG C S. Porous organic materials for iodine adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131835.
- [3] HAO Y X, TIAN Z J, LIU C Y, et al. Recent advances in the removal of radioactive iodine by bismuth-based materials [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1122484.
- [4] 万欢爱, 邵礼书, 刘娜, 等. 氮修饰木质素基超交联聚合物的制备及其放射性碘捕获[J]. *化工进展*, 2022, 41(10): 5599-5611.
WAN H A, SHAO L S, LIU N, et al. Preparation of nitrogen modified lignin-based hyper-cross-linked polymers and their radioactive iodine capture [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(10): 5599-5611.
- [5] PAN T T, YANG K J, DONG X L, et al. Adsorption-based capture of iodine and organic iodides: Status and challenges [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(11): 5460-5475.
- [6] SHETA S M, HAMOUDA M A, ALI O I, et al. Recent progress in high-performance environmental impacts of the removal of radionuclides from wastewater based on metal-organic frameworks: A review [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(36): 25182-25208.
- [7] 林益军, 朱云龙, 旷桂超, 等. 用于放射性碘吸附的多孔有机聚合物[J]. *化学进展*, 2017, 29(7): 766-775.
LIN Y J, ZHU Y L, KUANG G C, et al. Application of porous organic polymers in the radioactive iodine adsorption [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(7): 766-775.
- [8] THEISS F L, AYOKO G A, FROST R L. Iodide removal using LDH technology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296: 300-309.
- [9] ZHANG X R, MADDOCK J, NENOFF T M, et al. Adsorption of iodine in metal-organic framework materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(8): 3243-3262.
- [10] XIE W, CUI D, ZHANG S R, et al. Iodine capture in porous organic polymers and metal-organic frameworks materials [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(8): 1571-1595.
- [11] YU J W, SONG L N, WANG Y S, et al. Three novel indole-bearing porous organic polymers for efficient iodine capture from both vapor and organic phases [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(38): 18070-18085.
- [12] 于静文, 宋璐娜, 刘昶超, 等. 一种吡啶基超交联聚合物 In-HCP 对水中碘的吸附作用[J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3674-3683.
YU J W, SONG L N, LIU Y C, et al. An indole-bearing hypercrosslinked polymer In-HCP for iodine adsorption from water [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3674-3683.
- [13] JANETA M, BURY W, SZAFERT S. Porous silsesquioxane-imine frameworks as highly efficient adsorbents for cooperative iodine capture [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19964-19973.
- [14] LI X M, CHEN G, XU H, et al. Task-specific synthesis of cost-effective electron-rich thiophene-based hypercrosslinked polymer with perylene for efficient iodine capture [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115739.
- [15] ZHANG D, CHEN Y P, WANG J J, et al. Melamine-functionalization of the carbonyl-rich polymers for iodine vapor and Hg²⁺ capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141669.
- [16] YAN Z J, YUAN Y, TIAN Y Y, et al. Highly efficient enrichment of volatile iodine by charged porous aromatic frameworks with three sorption sites [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(43): 12733-12737.
- [17] ZHU Y L, JI Y J, WANG D G, et al. BODIPY-based conjugated porous polymers for highly efficient volatile iodine capture [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6622-6629.
- [18] CHEN D Y, FU Y, YU W G, 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.
- [19] SHANG Z K, ZHAO B, WU Z Q, et al. Synthesis of conjugated mesoporous hyper-cross-linked polymers for efficient capture of dibenzothiophene and iodine [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 56454-56461.
- [20] HUGHES J T, SAVA D F, NENOFF T M, et al. Thermochemical evidence for strong iodine chemisorption by ZIF-8 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44): 16256-16259.
- [21] SUN H X, LA P Q, ZHU Z Q, et al. Capture and reversible storage of volatile iodine by porous carbon with high capacity [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(22): 7326-7332.
- [22] YAN X, YANG Y X, LI G R, et al. Thiophene-based covalent organic frameworks for highly efficient iodine capture [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(1): 107201.
- [23] YANG Y L, LAI Z Q. Ferrocene-based porous organic polymer for photodegradation of methylene blue and high iodine capture [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 316: 110929.
- [24] SVENSSON P H, KLOO L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(5): 1649-1684. (下转第 106 页)