http://pmse.scu.edu.cn

柠檬酸/氯化镍改性多孔有机聚合物用于氨吸附

杨 晨, 傅辉鹏, 胡志涛, 王艺峰
(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 文中旨在开发高效的氨气(NH_3)吸附剂,以解决宠物饲养中的异味问题。采用柠檬酸与氯化镍双试剂共浸渍的方法改性多孔有机聚合物(POPs),提升其 NH_3 吸附性能。通过静态与动态吸附性能测试评估性能,并系统表征其理化性质。结果表明,与未改性 POPs 相比,改性后的 POPs 在常温常压下的 NH_3 吸附容量提升 340%;穿透时间和饱和时间分别延长 9 min 和 33 min,且随存放时间延长,吸附性能仅小幅衰减,仍优于未改性 POPs。改性导致微孔堵塞,比表面积和总孔体积下降,平均孔径增大;羧基为主的表面酸性官能团密度大幅增加,氯化镍在吸附剂表面分散更为均匀,这是吸附性能提升的关键。研究为 POPs 基高性能 NH_3 吸附剂的设计及制备提供了新方法。

关键词: 多孔有机聚合物;吸附;氨气;柠檬酸;氯化镍
中图分类号: TQ424 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)03-0109-07

随着饲养宠物的家庭增多,宠物异味问题日益凸显,若未及时处理,会对人类和宠物的身心健康造成负面影响[1]。研究表明,宠物排泄物富含具有强烈刺激性气味的氨气(NH_3)。当环境中 NH_3 浓度超过 0.0001% 时,会刺激鼻子、眼睛和喉咙;高于 0.0025%时,会导致皮肤和眼睛严重灼伤,并对呼吸系统造成永久性损伤;达到 0.03% 时,可能导致死亡[2]。因此,选择合适的方法处理 NH_3,维持生活环境清新舒适至关重要。

当前主要的 NH_3 处理技术有吸附、吸收、催化转化、生物处理及等离子处理等[3]。吸附因工艺简便、成本低廉而被广泛用于 NH_3 捕集,主要是基于吸附材料与 NH_3 间的表面化学作用和分子间力[4]。常见的吸附材料有活性炭、沸石、金属有机框架及多孔有机聚合物(POPs)等。这些材料因其高比表面积、适宜的孔结构及高吸附能力成为广泛研究的对象。其中,POPs 是由纯有机元素构成,通过强共价键连接构成的新型多孔材料,具有规则或无序的孔道结构、极高的比表面积和优异的物理化学稳定性,受到广泛关注[5]。Kan 等[6]制备了高磺酸(—SO_3H)密度的有序介孔聚合物,其独特的微-介孔串联结构能促进 NH_3 的扩散,且 —SO_3H 与 NH_3 的强亲和力赋予吸附剂高吸附容量。Zhang 等[7]报道了羧基官能化的介孔聚合物,其表现出快速、高效和选择性的 NH_3 吸附及优异的循环可逆性。Jo 等[8]研发了一种硫取代的氟化 POPs,显著提升了低压条件下对 NH_3 的吸附容量。

目前,POPs 用于 NH_3 吸附的研究均从单体设计来制备 POPs,利用改性技术优化已有 POPs 的 NH_3 吸附性能的研究鲜见报道。相较于通过单体设计来调控 POPs 孔结构与官能团,一些改性技术,如溶液浸渍法,在孔结构重构及金属盐负载方面操作更为简单方便。酸溶液可以刻蚀孔结构并引入丰富的酸性官能团[9];金属氯化物能与 NH_3 相互作用形成络合物[10],从而提升 NH_3 吸附性能。本文创新地以柠檬酸(CA)与氯化镍($NiCl_2$)双试剂改性 POPs,为基

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0038
收稿日期: 2025-09-04
基金项目: 桐乡市前沿新材料研究院 2024 年开放基金
通讯联系人: 王艺峰, 主要从事吸附分离功能材料研究, E-mail: yifengwang@whut.edu.cn

于 POPs 的高性能 NH_3 吸附剂的改性、设计及制备提供了新手段，该方法兼具条件温和、操作方便、工艺简单、稳定性好及设备要求低等优点。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

多孔有机聚合物：苯乙烯-二乙烯苯基聚合物，LXQ-10，工业级，西安蓝晓科技新材料股份有限公司；氯化镍：分析纯，阿拉丁试剂有限公司；柠檬酸、氨水（$NH_3·H_2O$）、氢氧化钠（NaOH）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；NH_3：0.02%，武汉纽瑞德特种气体有限公司；水：蒸馏水。

1.2 吸附剂的制备

吸附剂的制备流程如 Fig.1 所示。称取 10 g POPs 置于锥形瓶中。称取 10.507 g CA 和 4.58 g $NiCl_2$ 分别配成 25 mL 溶液，完全溶解后等体积混合，之后迅速转移至含 POPs 的锥形瓶中。将锥形瓶固定于恒温水浴振荡器内，在 25 ℃，150 r/min 下恒温振荡 24 h。振荡结束后立即抽滤，并用蒸馏水反复洗涤至滤液呈中性，所得固体置于鼓风干燥箱中，在 100 ℃干燥至恒量。未改性、柠檬酸改性、氯化镍改性及双试剂改性的 POPs 依次记为 POP，POP-CA，POP-Ni 和 POP-CA/Ni，POP-CA 和 POP-Ni 分别通过 10.507 g CA 配成 50 mL 溶液和 4.58 g $NiCl_2$ 配成 50 mL 溶液改性得到。

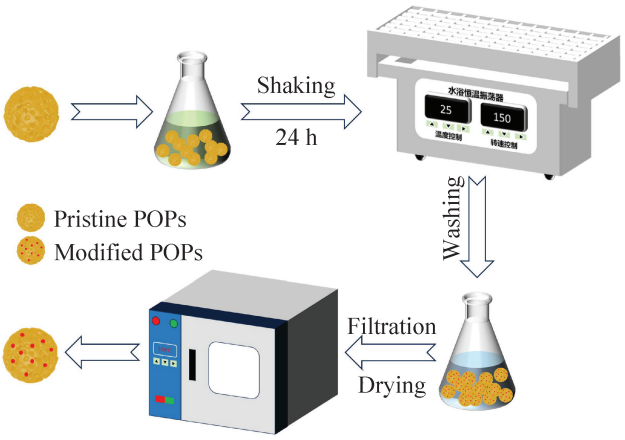


Fig. 1 Preparation process of modified porous organic polymers

1.3 测试与表征

1.3.1 比表面积及孔径分布分析：使用美国麦克仪器公司 ASAP 2020 型全自动比表面及孔隙度分析仪表征吸附剂比表面积和孔径分布。吸附剂经干燥处理后，在 77 K 进行氮气吸脱附测试。

1.3.2 微观形貌分析：使用德国蔡司公司 Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜（SEM）观察吸附剂微观形貌。干燥后的吸附剂通过导电胶黏贴在样品台上，喷金，在 5.0 kV 加速电压下观察。

1.3.3 红外分析：使用美国赛默飞公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）分析吸附剂表面官能团及化学键。干燥的吸附剂粉末与 KBr 粉末以质量比 1∶200 混合，压成薄片测试，扫描范围为 400～4000 cm^{-1}，分辨率为 4.0 cm^{-1}。

1.3.4 元素组成分析：使用美国赛默飞公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪（XPS）分析吸附剂表面元素组成及价态。以 Al Kα X 射线为主要激发源，对干燥后的吸附剂粉末进行扫描。

1.3.5 静态吸附性能测试：将盛有 NaOH 固体颗粒的培养皿置于干燥皿底部，向培养皿中滴加 $NH_3·H_2O$，通过 NaOH 吸水放热促进 NH_3 挥发，使密闭容器内充满干燥 NH_3。称取多个 100 mg 干燥吸附剂置于多孔陶瓷隔板，吸附 24 h 后称量，通过前后质量变化计算吸附容量。

1.3.6 动态吸附性能测试：以 0.02% 标准氨气作为气源，利用流量计控制流速至 500 mL/min，通入内径 6 mm、装有 100 mg 干燥吸附剂的石英柱。采用氨气检测装置（MS-500，深圳逸云天电子有限公司）监测出口 NH_3 浓度变化，并绘制动态穿透曲线。当出口 NH_3 浓度达到入口浓度的（C/C_0）5% 为突破点，95% 为饱和点。

2 结果与分析

本文通过溶液浸渍法制备了不同试剂改性 POPs 的吸附剂，优化其 NH_3 吸附性能，该方法具有反应条件温和、操作简易、工艺简洁等优点。表征结果及数据分析如下。

2.1 比表面积及孔径分布分析

吸附剂的比表面积和孔径分布如 Fig.2 所示。由 Fig.2（a）可得，所有吸附剂的吸附曲线均符合 IUPAC 分类中的Ⅱ型等温线，并具有 H4 型回滞环[11]。Fig.2（b）显示，POP 及 POP-Ni 的孔径主要分

布在 4.00 nm,而 CA 改性后该位置的峰消失,表明 CA 会影响吸附剂的孔结构。吸附剂的 BET 数据如 Tab.1 所示,双试剂改性后,其比表面积和总孔体积大幅下降,比表面积从 807 m^2/g 降至 60 m^2/g,总孔体积从 0.62 cm^3/g 降至 0.11 cm^3/g,而平均孔径从 3.08 nm 升至 7.50 nm。主要归因于高浓度的 CA 会堵塞孔道,致使吸附剂的比表面积和总孔体积下降,与文献所述一致[12]。孔直径的扩大使得 $NiCl_2$ 可以在其孔道内均匀分散和固定,而残留的介孔孔道为 NH_3 提供了快速扩散的途径,有助于吸附性能的提升。

2.2　微观形貌分析

吸附剂的微观形貌如 Fig.3 所示。Fig.3(a)显示,POP 表面粗糙,伴有孔结构且附着颗粒,颗粒可能为残留的造孔剂。如 Fig.3(b)所示,CA 改性后表面颗粒消除,趋于光滑,孔结构更为清晰。$NiCl_2$ 改性后的吸附剂表面可见明显的金属盐晶粒(Fig.3(c, d)),POP-CA/Ni 中的晶粒尺寸更小,且分布更均匀,能有效增大与 NH_3 的接触面积,利于提升其吸附性能。

2.3　红外分析

吸附剂的红外谱图如 Fig.4 所示。3440 cm^{-1} 处的宽峰归属于 —OH 的伸缩振动,1730 cm^{-1} 处为羧基 C═O 的伸缩振动,1420 cm^{-1} 处为 —OH 的面内弯曲,1214 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动[13]。图中 POP 的上述特征峰强度较弱,表明其官能团含量

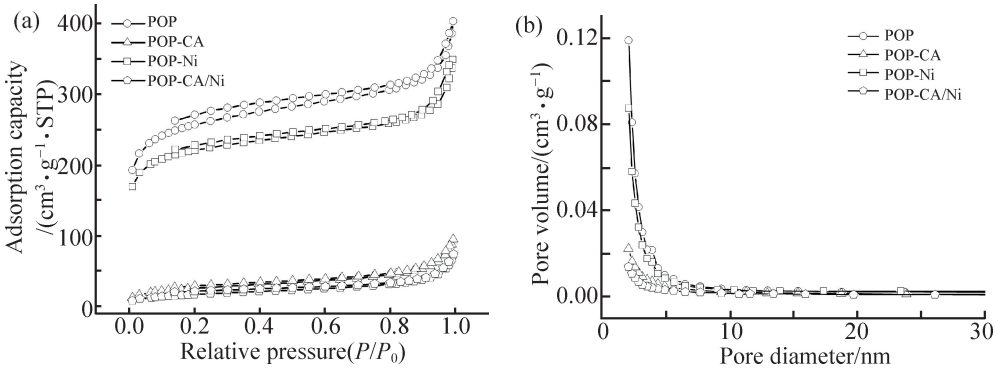


Fig. 2　(a) Nitrogen adsorption and desorption isotherms of adsorbents; (b) pore size distribution of adsorbents

Tab. 1　BET parameters of adsorbents

Adsorbents	Specific surface area /($m^2\cdot g^{-1}$)	Average pore diameter /nm	Total pore volume /($cm^3\cdot g^{-1}$)
POP	807	3.08	0.62
POP-CA	89	6.55	0.15
POP-Ni	688	3.13	0.54
POP-CA/Ni	60	7.50	0.11

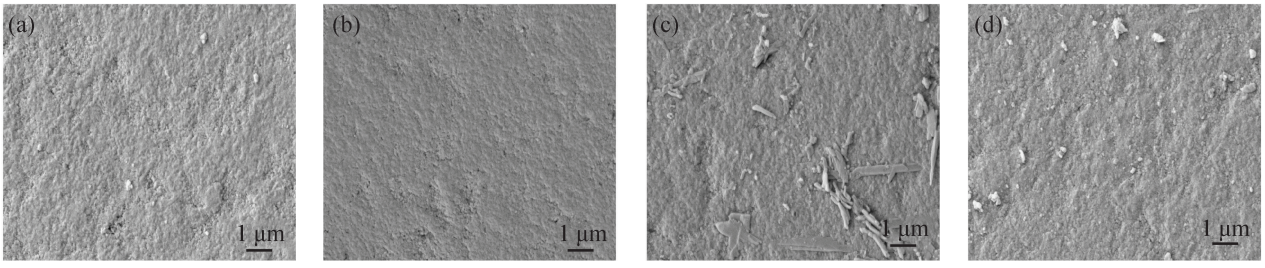


Fig. 3　SEM images of adsorbents: (a) POP; (b) POP-CA; (c) POP-Ni; (d) POP-CA/Ni

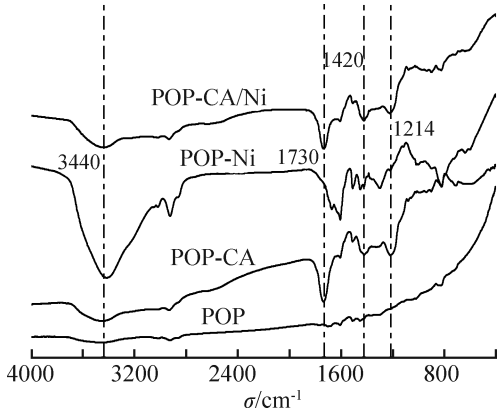


Fig. 4 FT-IR spectra of adsorbents

较低。CA 富含 —OH 和 —COOH 官能团,使 POP-CA 及 POP-CA/Ni 的 —OH 及 C═O 峰强度显著增加;$NiCl_2$ 作为路易斯酸亦能提供酸性官能团,POP-Ni 在 3440 cm^{-1} 处出现显著宽峰。2 种改性剂均提升了吸附剂表面含氧酸性官能团密度,增加了与 NH_3 作用的位点,有利于吸附。

2.4 元素组成分析

吸附剂表面元素组成如 Fig.5 所示。Fig.5(a)显示,改性后吸附剂的 C 1s 峰强度降低,POP-CA 及 POP-CA/Ni 的 O 1s 峰含量显著提升,证实吸附剂表面含氧官能团增多。POP-Ni 及 POP-CA/Ni 均出现 Ni 2p 及 Cl 2p 峰,表明 $NiCl_2$ 成功负载。

Fig.5(b)显示,POP-CA/Ni 在 862 eV 和 880 eV 处出现卫星峰,与文献报道 Ni^{2+} 卫星峰的位置一致[14],表明 $NiCl_2$ 与 CA 一同改性时未改变 Ni 的价态。对比 Fig.5(c)和(d)发现,改性后吸附剂的 C—C (284.8 eV)及 C—O (286 eV)比例有所下降,POP 中存在的 π-π(291 eV)峰完全消失,而 C═O (289 eV)增长至 15.13%[15]。表明改性会对 POP 的结构产生影响,促使表面含氧官能团含量增加,且增加的含氧官能团以羧基为主。

2.5 静态吸附性能分析

吸附剂的 NH_3 静态吸附性能测试结果如 Fig.6 所示。Fig.6(a)显示,POP-CA 对 NH_3 的吸附容量从 31.14 mg/g 增至 111.48 mg/g,因表面羧基、羟基等酸性官能团的含量显著增加;POP-Ni 因酸性官能团的增加及 $NiCl_2$ 与 NH_3 的相互作用,吸附容量提高

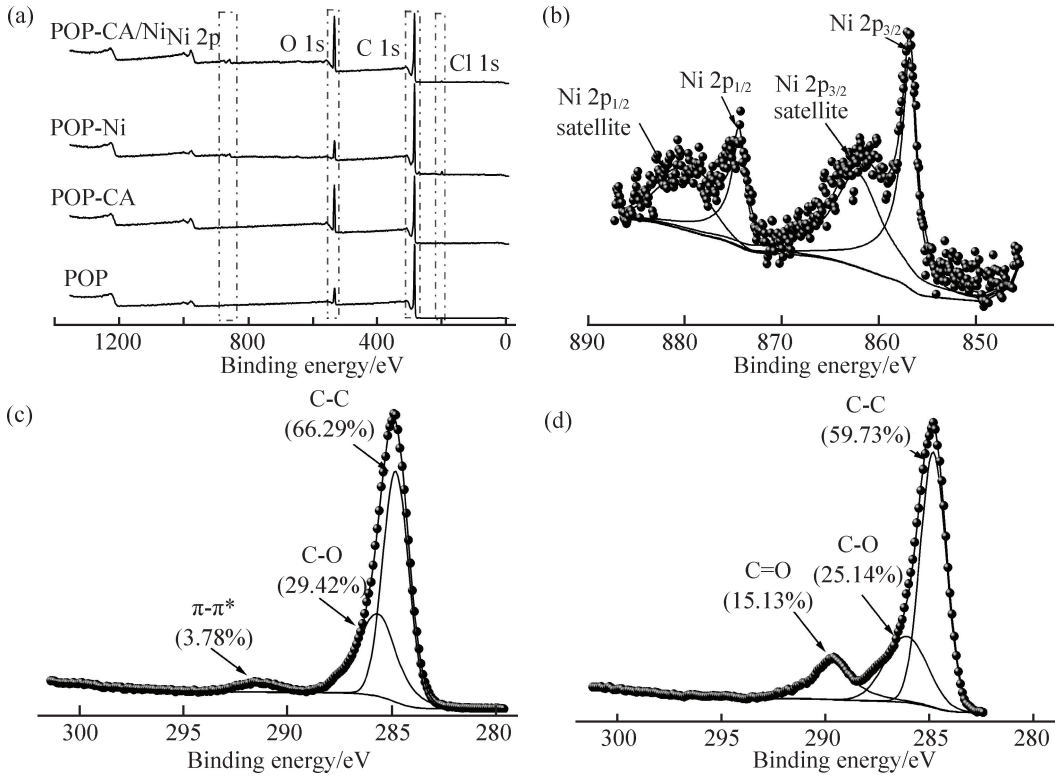


Fig. 5 XPS spectra of adsorbents: (a) full XPS spectra; (b) Ni 2p XPS spectra of POP-CA/Ni; (c) C 1s XPS spectra of POP; (d) C 1s XPS spectra of POP-CA/Ni

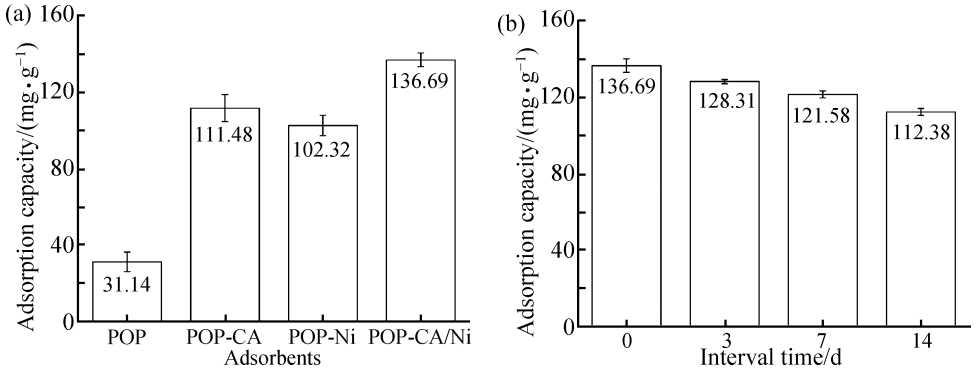


Fig. 6　(a) NH_3 adsorption capacity of adsorbents; (b) NH_3 adsorption capacity of POP-CA/Ni after different interval time

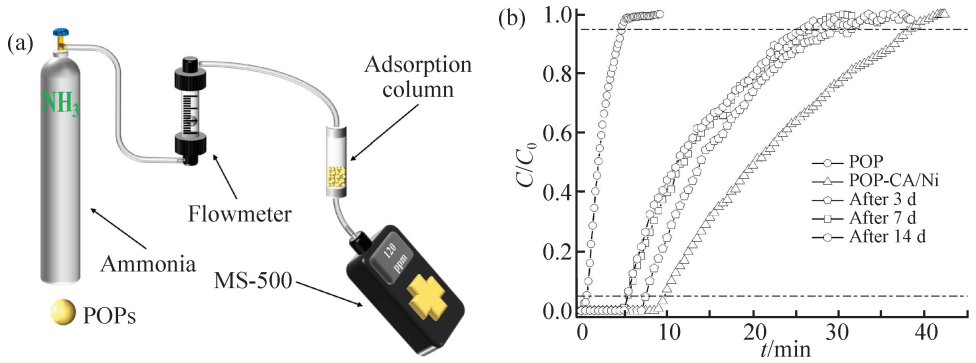


Fig. 7　(a) Schematic diagram of the dynamic adsorption experiment; (b) NH_3 dynamic penetration curve of the adsorbents

至 103.32 mg/g。POP-CA/Ni 中 CA 引入酸性官能团且 $NiCl_2$ 分散均匀,将 NH_3 吸附容量进一步提高至 136.69 mg/g,较 POP 提升 340%。Yuan 等[16]以高锰酸钾活化制备了生物炭,并且原位生长 Zn-MOF-5,所得吸附剂的 NH_3 吸附容量达到 6.88 mmol/g(116.96 mg/g)。在相同实验条件下,本文所制备的吸附剂在 NH_3 吸附容量上优于传统吸附剂。Fig.6(b)表明,POP-CA/Ni 的 NH_3 吸附容量随存放时间下降,存放 14 d 后降至 112.38 mg/g,降幅为 17.78%。这可能是因为储存环境中的气体与表面官能团发生反应,从而导致吸附容量下降,但仍有较高的 NH_3 吸附容量。

2.6　动态吸附性能分析

吸附剂的 NH_3 动态吸附性能测试结果如 Fig.7 所示。Fig.7(a)为动态吸附性能测试的装置流程图。Fig.7(b)显示,POP 于 1 min 内穿透,并于 5 min 内达到饱和,POP 的表面酸性官能团匮乏,NH_3 吸附主要依赖物理吸附,导致整体吸附性能不佳。POP-CA/Ni 因表面丰富的酸性官能团及 $NiCl_2$ 的均匀分散,对 NH_3 的动态吸附性能大大提升,将穿透时间延长至 10 min,饱和时间延长至 38 min。随着存放时间延长,吸附位点减少导致穿透与饱和时间提前。存放 7 d 后性能趋于稳定,穿透与饱和时间分别缩短至 5 min 和 25 min,吸附性能仍优于 POP。

3　结论

BET 数据表明,CA 与 $NiCl_2$ 改性使 POP 的平均孔径增大,由 3.08 nm 增至 7.50 nm;SEM 结果表明,改性使得吸附剂表面更平整,且 $NiCl_2$ 分散变好,与 NH_3 有更大的接触面积;FT-IR 及 XPS 数据表明,羧基等酸性官能团密度提升,这将显著增强吸附性能。吸附数据表明,CA 与 $NiCl_2$ 改性 POP,将 NH_3 吸附容量提高至 136.69 mg/g,较 POP 提升 340%;穿透时间和饱和时间分别由 1 min 和 5 min 延长至 10 min 和 38 min,并且改性 POP 具有良好储存稳定性。本文采用的 POPs 改性方法条件温和、操作简便、易于放大,为基于 POPs 的高性能 NH_3 吸附剂提供了一条低成本、可规模化的制备新途径。

参考文献：

[1] Zhu X N, Liu Y, Wu X L, *et al*. Study of amino-modified resorcinol-formaldehyde aerogels for odorous gas removal[J]. Journal of Porous Materials, 2024, 31: 2127-2138.

[2] Han B, Butterly C, Zhang W, *et al*. Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 283: 124611.

[3] He Y, Guan B, Zhuang Z Q, *et al*. Advances in ammonia (NH_3) adsorption and storage: materials, mechanisms, and applications[J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2025, 31: 48.

[4] Shu Y J, Wang D N, Wang J F, *et al*. Adsorption and photocatalytic degradation of ammonia: status and challenges[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 154925.

[5] Jiang H Y, Wang Z M, Sun X Q, *et al*. Advanced materials for NH_3 capture: interaction sites and transport pathways[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16: 228.

[6] Kan X, Liu Z Q, Liu F J, *et al*. Sulfonated and ordered mesoporous polymers for reversible adsorption of ammonia: elucidation of sequential pore-space diffusion[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139085.

[7] Zhang J Y, Ma Y D, Wu W Q, *et al*. Carboxylic functionalized mesoporous polymers for fast, highly efficient, selective and reversible adsorption of ammonia[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448: 137640.

[8] Jo E, Park Y, Jo S, *et al*. Direct fluorine-and sulfur-targeted postsynthetic modification in a porous organic polymer-based ammonia adsorbent[J]. Crystengcomm, 2024, 26: 6688-6691.

[9] Li C M, Zhao S Y, Li M, *et al*. The effect of the active carbonyl groups and residual acid on the ammonia adsorption over the acid-modified activated carbon[J]. Frontiers in Environmental Science, 2023, 11: 976113.

[10] Shen C, Shen L H. XCl_2/MWCNTs—composites based on multi-walled carbon nanotubes and metal chlorides for NH_3 capture and separation[J]. Energy & Fuels, 2023, 37: 5995-6001.

[11] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al*. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87: 1051-1069.

[12] 郭迎春, 梁晓怿. 柠檬酸改性球形活性炭对氨气吸附性能的影响[J]. 化工进展, 2024, 43(2): 1082-1088.
Guo Y C, Liang X Y. Effect of citric acid modification on the spherical activated carbon's ammonia adsorption performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(2): 1082-1088.

[13] Wang S, Kim G Y, Nam H, *et al*. Ammonia gas adsorption study using copper impregnated on mesoporous activated carbon from seaweed waste for indoor air purification[J]. Building and Environment, 2024, 261: 111737.

[14] Lu M Q, Zhu H M, Liu L, *et al*. Polyaspartic acid-based porous carbon-loaded nickel metal and its application to hydrogen adsorption[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2025, 39: e8005.

[15] Chen X N, Wang X H, Fang D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials[J]. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, 28: 1048-1058.

[16] Yuan Y, Wu G H, Zhang M, *et al*. Zn-MOF-5-modified biochar derived from $KMnO_4$-activated waste corncob for enhanced adsorption of gaseous ammonia[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129242.

Citric Acid/Nickel Chloride-Modified Porous Organic Polymers for Ammonia Adsorption

Chen Yang, Huipeng Fu, Zhitao Hu, Yifeng Wang

(*School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

ABSTRACT: This study aims to develop highly efficient ammonia (NH_3) adsorbents to address odor issues in pet care. Porous organic polymers (POPs) were modified through dual-agent co-impregnation method with citric acid and nickel chloride to enhance their NH_3 adsorption capacity. Performance was evaluated through static and dynamic adsorption tests, with systematic characterization of physicochemical properties. Results indicate that compared to pristine POPs, the modified POPs exhibit a 340% increase in NH_3 adsorption capacity at ambient temperature and pressure. The breakthrough time and saturation time are extended by 9 min and 33 min, respectively. Adsorption performance shows only slight decay over extended storage periods, remaining superior to pristine POPs. The modification caused micropore blockage, reducing the specific surface area and total pore volume while increasing the average pore diameter. The density of surface acidic functional groups, primarily carboxyl groups, significantly increases, and nickel chloride becomes more uniformly dispersed on the adsorbent surface, which is key to the enhanced adsorption performance. This study provides a new approach for designing and preparing high-performance NH_3 adsorbents based on POPs.

Keywords: porous organic polymers; adsorption; ammonia; citric acid; nickel chloride