

含胺基骨架多孔聚合物的合成及储氢性能研究

周文雅¹ 刘 瑾^{1,2*} 李 真^{1,2} 蒋荣亮¹ 陈赛赛¹ 王新翠¹ 徐 炯¹

(1.安徽建筑大学材料与化学工程学院,合肥 230022;

2.安徽省先进建筑材料重点实验室,合肥 230022)

摘 要 以三聚氰胺和对苯二甲醛为原料,通过溶剂热法制备出含胺基骨架多孔聚合物(AFPP),利用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、微孔分析仪和储氢分析仪等现代分析手段对其结构和性能进行表征。结果表明:AFPP 的主体骨架链接结构为缩醛胺结构($\text{—N—CR}_1\text{R}_2\text{—N—}$);当三聚氰胺和对苯二甲醛摩尔比为 2:3 时,合成的 AFPP-2 比表面积为 $389.82\text{m}^2/\text{g}$,且具有微孔-中孔-大孔的层次结构;储氢性能分析显示 AFPP-2 在 298K、4.72MPa 条件下,氢气吸附量达到 9.02%(质量分数)。

关键词 多孔聚合物,胺基骨架,储氢性能

Synthesis and hydrogen storage of amine framework porous polymer

Zhou Wenya¹ Liu Jin^{1,2} Li Zhen^{1,2} Jiang Rongliang¹ Chen Saisai¹
Wang Xincui¹ Xu Jiong¹

(1.School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Heifei 230022;

2.Key Laboratory of Advanced Building Materials in Anhui Province, Heifei 230022)

Abstract Amine framework porous polymer (AFPP) were derived from melamine (MA) and terephthalic-aldehyde (TA) by solvothermal reaction. And the structure characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), microporous analyzer, hydrogen storage tester and other analytical methods. The results showed that AFPPs obtained from reaction of melamine and terephthalic-aldehyde to form aldehyde amine ($\text{—N—CR}_1\text{R}_2\text{—N—}$) frameworks structure by solvothermal method. When the monomer molar ratio was 2:3 (amine:terephthalic-aldehyde) named AFPP-2, BET specific surface area was $389.82\text{m}^2/\text{g}$, and the structure of AFPP-2 exhibited “micro-meso-macroporous”. Hydrogen uptake capacity of AFPP-2 was 9.02wt% under the condition of 298K and 4.72MPa.

Key words porous polymer, amine framework, hydrogen storage property

在多孔吸附材料家族中,与无机分子筛、碳纳米管、活性炭、金属有机骨架材料相比,有机多孔聚合物(POPs)材料主要由 C、H、O、N 等轻元素构成,其具有骨架密度轻、构筑单体类型多、合成方法多样、比表面积大及孔结构可设计性等优势和特点,广泛应用于气体储存和分离、负载催化剂、光电等领域^[1-2]。有机多孔材料因储氢安全且储存量高等优势,引起研究者的高度关注,由于其在很大范围内能够通过改变分子的官能团、分子链的长短来改变 POPs 的性能以适应不同的应用要求,相较于其他

多孔吸附材料优势明显^[3-6]。

本研究以三聚氰胺(MA)和对苯二甲醛(TA)为主要单体,合成出一种含胺基骨架多孔聚合物(AFPP),并对其孔结构和储氢性能进行了研究和分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MA(分析纯),天津市博迪化工有限公司;TA(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;二甲基亚砩

基金项目:国家自然科学基金项目(21171004);安徽省科技计划项目(1604a0802113、1704a0802134);安徽省高校科研团队建设项目(皖教秘科 2015-49,功能高分子与化学建材团队)

作者简介:周文雅(1989-),女,硕士研究生,研究方向为功能高分子材料。

联系人:刘瑾(1964-),男,博士,教授,从事功能高分子与化学建材研究工作。

(DMSO, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700 型), 美国 Nicolet Instrument 公司; 热重分析仪 (TG, STA409PC 型), 德国耐驰公司; 比表面积超微孔孔径分析仪 (JW-BK132F 型), 北京精微高博科学技术有限公司; 储氢分析仪 (FineSorb-3110 型), 浙江泛泰仪器有限公司; 核磁共振碳谱仪 (^{13}C -NMR, JES-FA200 型), 日本电子株式会社; 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6700F 型), 日本电子公司; 透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2010 型), 日本电子株式会社。

1.2 AFPP 的制备

AFPP 合成方法如下: 将 MA 与 TA 以一定配比加入容器, 加入适量 DMSO 超声 60min, 完全溶解后将溶液倒入一定容量高压反应釜进行溶剂热反应, 于 180°C 反应 24h, 得到棕色沉淀物, 分别用丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷洗涤沉淀物, 得到白色粉末, 将粉末置于 120°C 真空干燥箱烘干得到产物 AFPP。

1.2.1 不同原料配比合成的 AFPP

在反应温度 180°C 、反应时间 24h 条件下, 将 MA 与 TA 分别按摩尔比 2:1、2:3、3:1、4:1 投料, 通过溶剂热法合成 AFPP, 原料配比对聚合物合成的影响见表 1。

表 1 原料配比对聚合物合成的影响

项目	AFPP-1	AFPP-2	AFPP-3	AFPP-4
$n(\text{MA}):n(\text{TA})$	2:1	2:3	3:1	4:1
反应时间/h	24	24	24	24
温度/ $^\circ\text{C}$	180	180	180	180
BET 比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	223	390	342	170
吸氢量/%	1.92	9.02	4.29	5.05
$w(\text{N})/\%$	41.43	38.13	38.39	44.13

注: 吸氢量为质量分数, 测试条件 298°C 、4.72MPa。

1.2.2 不同反应时间合成的 AFPP

在反应温度 180°C 、MA 与 TA 摩尔比为 4:1 的条件下, 将配制好的溶液倒入反应釜, 将反应釜置于 180°C 烘箱分别反应 12h、24h、36h、48h, 反应时间对聚合物合成的影响见表 2。

表 2 反应时间对聚合物合成的影响

项目	AFPP-5	AFPP-6	AFPP-7	AFPP-8
$n(\text{MA}):n(\text{TA})$	4:1	4:1	4:1	4:1
反应时间/h	12	24	36	48
温度/ $^\circ\text{C}$	180	180	180	180
BET 比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	120	170	111	47

2 结果与讨论

2.1 AFPP 元素组成分析

表 3 为 AFPP 样品元素组成。从表 3 可知: AFPP-1 样品氮含量为 41.43% (wt, 质量分数, 下同); AFPP-2 样品氮、碳、氢含量总和为 91.88%, 其余为氧含量。氢气的吸附一部分靠微孔的物理吸附, 一部分靠缩醛胺结构中的仲胺进行化学吸附, 氮含量高意味着仲胺含量也高, 有利于氢气吸附。

表 3 AFPP 样品的元素组成

样品编号	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$
AFPP-1	41.43	36.68	5.17
AFPP-2	38.13	47.79	5.96
AFPP-3	38.38	34.54	5.17

2.2 AFPP 结构分析

2.2.1 FT-IR 分析

利用傅里叶变换红外光谱仪对合成的聚合物进行表征。测试条件: 扫描次数 32 次, 分辨率 2cm^{-1} , 扫描范围 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。图 1 为 AFPP、MA 和 TA 的 FT-IR 谱图。从 AFPP 谱图曲线可以看出: 1183cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰, 1350cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动峰, 1558cm^{-1} 和 1480cm^{-1} 处为三嗪环中 C=N 振动峰, 3416cm^{-1} 处较明显的波峰为 N—H 伸缩振动峰。 $1610\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 处为 C=N 伸缩振动, 在此范围内未出现因伯胺和醛基反应而形成的 C=N 亚胺结构的特征峰, 而出现了 1350cm^{-1} 处的 C—N 伸缩振动峰, 说明反应生成的聚合物为缩醛胺结构而非亚胺结构。

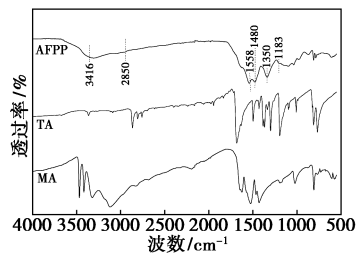


图 1 AFPP、MA 和 TA 的 FT-IR 谱图

2.2.2 ^{13}C -NMR 表征

图 2 为 AFPP-2 样品的 ^{13}C -NMR 谱图。从图可以看出: 化学位移为 165.57 处的波峰, 对应的是 MA 中三嗪环的 C=N 键^[7], 波峰强度很大, 是因为该结构在聚合物中的含量高; 化学位移为 53.06 处的波峰, 对应的是 $-\text{C}-\text{NH}-$ 。C=N 波峰应出现在化学位移 155.92 处, 但图中该处并未出现波峰,

通过 FT-IR 与 ^{13}C -NMR 分析可以确定聚合物为缩醛胺结构而非亚胺结构^[8-10]。

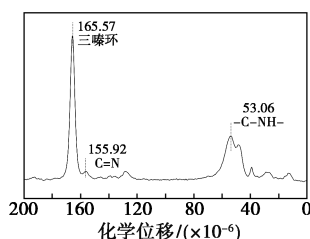


图 2 AFPP-2 样品的 ^{13}C -NMR 谱图

2.2.3 TEM 分析

图 3 为 AFPP-1、AFPP-2 样品 TEM 图。虽然聚合物的原料配比不同但从图中仍可以清晰看出聚合物是由众多团簇粒子堆积而成。由于团簇粒子的形状不规则且均为纳米尺寸,因此团簇粒子堆积时会出现缝隙,而缝隙尺寸以 $10\sim 100\text{nm}$ 居多,这也是大中孔形成的主要原因。

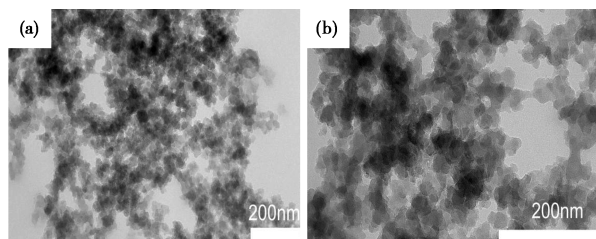


图 3 AFPP-1(a)和 AFPP-2 样品 TEM 图

2.3 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线分析

图 4 为 77K 条件下 AFPP 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线。对照国际纯粹与应用化学联合会提出的 6 种吸附等温线可知,图中所示等温线均符合 IV 型等温线特征,在 N_2 高压区(相对压力 $p/p_0 = 0.8\sim 1.0$)出现迟滞回线,说明样品中存在介孔。在 N_2 低压区(相对压力 $p/p_0 = 10^{-5}\sim 10^{-2}$) N_2 吸附量相对增加,原因是样品中的微孔对 N_2 分子的吸附^[11]。从等温线分析可知合成的聚合物不仅具有微孔结构,而且具有中大孔结构。

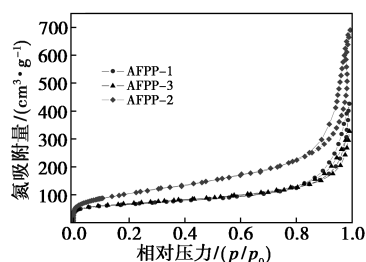


图 4 AFPP 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线图

采用 BJH 法计算孔径分布,得到 AFPP 样品的孔径分布图(见图 5)。AFPP 样品孔容、孔径和比

表面积数据如表 4 所示。由图 5 可知:不同原料配比制备的 AFPP 材料孔径分布具有很大的相似性,所有样品均含微孔及中大孔 3 种孔型;聚合物原料配比为 2:3 的 AFPP-2 样品,BJH 平均孔径为 11.42nm ,平均孔径属于介孔范围。由表 4 可知:孔径为 $2\sim 10\text{nm}$ 、 $10\sim 50\text{nm}$ 、孔径 $>50\text{nm}$ 的 AFPP-2 样品孔径分布分别为 27.43%、26.29%、46.32%;孔径 $>50\text{nm}$ 的 AFPP-2 样品比表面积最大,为 $389.82\text{m}^2/\text{g}$ 。

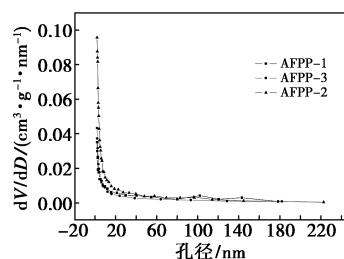


图 5 AFPP 样品的孔径分布图

表 4 AFPP 样品孔径分布数据

样品	BET 比表 面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径范围/nm					
		2~10		10~50		>50	
		孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	百分 比/%	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	百分 比/%	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	百分 比/%
AFPP-1	223.47	0.18	26.43	0.22	31.97	0.29	41.60
AFPP-2	389.82	0.29	27.43	0.28	26.29	0.49	46.32
AFPP-3	341.79	0.14	29.50	0.16	34.15	0.17	36.35

2.4 AFPP 热稳定性能分析

利用热重分析仪测试 AFPP 样品热稳定性能。测试条件:氮气气氛、 $50\sim 800^\circ\text{C}$ 、升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。图 6 为 AFPP 样品的 TG 曲线。从图可以看出:无论 MA 与 TA 摩尔比如何变化,合成的聚合物分解温度都在 423.25°C ,由此可见 AFPP 聚合物热稳定性能很好。从 TG 曲线可以看出:在开始升温阶段曲线斜率有个较大的滑坡,当升到 80°C 左右时曲线趋于稳定,这是由于聚合物中的水和一些残留的溶

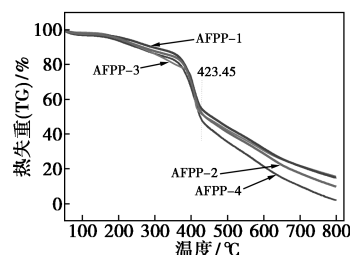


图 6 AFPP 样品的 TG 曲线图

剂在加热的情况下挥发出来;而从 80~400℃ 样品质量一直很稳定,说明 AFPP 聚合物热稳定较好,可使用的温度范围宽;400~412℃ 为 AFPP 快速分解区域,在该区域材料的缩醛胺结构分解,胺基和醛基会变成氨气和甲醛挥发出去,剩下的则多为碳环包括三嗪环和苯环。随着温度的进一步升高,聚合物的质量平稳下降,最后为碳骨架以及其他灰分。同时也可以看出 AFPP-1,和 AFPP-3 表现出更好的热稳定性。

3 储氢性能分析

图 7 为 298K 时不同原料配比制备的 AFPP-1、AFPP-2 及 AFPP-3 样品氢气吸附量。从图可知,随着压力的提高,AFPP 样品氢气吸附量增加;压力为 4.72MPa 时,AFPP-2 样品氢气吸附量最大,为 9.02%(质量分数)。

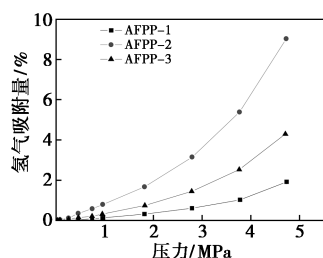


图 7 298K 条件下 AFPP 样品氢气吸附量

4 结论

(1)以 MA 和 TA 为原料,DMSO 为溶剂,基于 Schiff 反应机理,通过溶剂热法制备出新型多孔聚合物 AFPP,并对其结构和性能进行了表征。

(2)FT-IR 分析结果表明,AFPP 主体骨架连接结构为缩醛胺结构($-N-CR_1R_2-N-$)。该结构有利于提高聚合物的支化度,使交联反应更加复杂,可进一步提高聚合物比表面积。

(3) N_2 吸附-脱附曲线分析表明,AFPP 具有大孔-中孔-微孔的层次结构。

(4)从氢气吸附曲线可以得出,原料配比影响聚合物的储氢性能,当 $n(MA):n(TA)$ 为 2:3 时,聚合物的储氢性能最好。

参考文献

- [1] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Nanoporous organic polymer networks[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(4): 530-563.
- [2] 徐叔军, 梁丽芸, 李步怡, 等. 有机微孔聚合物研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(10): 2085-2094.
- [3] 梁丽芸, 李步怡, 陈冰, 等. 多孔聚合物贮氢材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2008, 10: 6-12.
- [4] 包璐璐, 魏慧娟, 孙寒雪, 等. 新型共轭微孔聚合物材料的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 19-21.
- [5] 李袁庆, 刘志远, 杨松恋. 储氢材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(16): 12-15.
- [6] 李本林, 田志高. 三聚氰胺和腰果壳油改性酚醛树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2003, 31(12): 29-30.
- [7] Carl C, Nada Z, Li X, et al. Experimental measurement of effective diffusion coefficient of gas diffusion layer/microporous layer in PEM fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2012, 65(1): 13-21.
- [8] Narae K, Ji P, Jaewon C, et al. Nanoparticulate iron oxide tubes from microporous organic nartotubes as stable anode materials for lithium ion batteries[J]. Angewandte Communication, 2012, 51(27): 6626-6630.
- [9] Soleimani F, Rezvani M. The effects of CO_2 addition on crystallization behavior and pore size in microporous calcium titanium phosphate glass ceramics[J]. Chem Lett, 2012, 47(6): 1362-1367.
- [10] Grant U, Nada Z, Li X. Through-plane thermal conductivity of the microporous layer in a polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Mater Chem Phys, 2012, 37(6): 5161-5169.
- [11] Shi X, Liu J, Li C, et al. Pore-size tunable mesoporous zirconium organophosphonates with chiral 1-proline for enzyme adsorption[J]. Inorg Chem, 2007, 46(19): 7944-7952.

收稿日期: 2017-08-28

修稿日期: 2018-09-27

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82-816。

2019 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年