

文章编号: 1000-5013(2011)04-0361-03

多孔聚合物储氢材料研究进展

宁乐, 刘嘉川, 鹿瑞敏, 李桃桃, 熊兴泉, 程琳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 综述多孔聚合物储氢材料自具微孔聚合物、共轭微孔聚合物、超交联聚合物的合成方法及储氢性质的研究进展. 分析影响储氢材料的储氢性能因素, 并与其他多孔储氢材料的储氢性能进行比较.

关键词: 多孔聚合物; 自具微孔聚合物; 共轭微孔聚合物; 超交联聚合物; 储氢材料

中图分类号: TB 383; TK 91

文献标志码: A

低温下, 多孔聚合物材料因其物理吸附而具有很好的储氢性能, 成为储氢材料研究的热点之一. 多孔材料具有分子或纳米尺寸级别的开放孔道和很大的比表面积, 在储氢领域有重要的应用价值^[1]. 文献[2-4]的研究表明, 当尺寸小于 20 nm 时, 材料的放氢温度会显著降低, 动力学性能和可逆性均得到不同程度的改善. 由此可见, 实现材料的纳米尺度化是提高其储氢性能的有效途径之一. 有机聚合物大分子链构象具有较强的灵活性, 分子链可以紧密堆积和有效组装形成超分子凝聚态结构, 因此有机聚合物一般不会类似分子筛和活性炭具有较高表面积和多孔的结构, 导致长期以来多孔材料领域的研究尚未涉及合成有机聚合物. 本文探讨目前研究最多的且最具应用前景的多孔聚合物——自具微孔聚合物(PIMs)、超交联聚合物(HCPs)和共轭微孔聚合物(CMPs)等的合成路线和储氢性质.

1 自具微孔聚合物

Budd 等^[5]通过单体分子设计首次合成自具微孔聚合物(PIMs). 文献[6]提出了自具微孔聚合物-1(PIM-1)、自具微孔聚合物-7(PIM-7)的结构、合成路线及合成条件. 从 PIM-1 和 PIM-7 的结构可以看出, 其特殊的性质是由它坚硬的不定型分子结构所决定的. 它们分子主链上没有可旋转的单键, 但在分子主链之间有一个螺环中心, 使聚合物分子有韧性且具有无定型结构, 也使聚合物微孔(孔径小于 2 nm)的 BET(Brunauer, Emmett 和 Teller)比表面积在 $700 \sim 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内^[5]. McKeown 等^[7]研究表明, 在 1 MPa, 77 K 时, PIMs 的储氢量为 1.5%~1.7%. Budd 等^[8]在对各种气体渗透性的性能研究时发现, PIM-1, PIM-7 作为气体分离膜对氢气的溶解系数明显地比其他已报道的聚合物的溶解系数高. 同时, 文献[8]还进一步研究了微孔聚合物在低温下(77 K)吸附氢气的性质.

三蝶烯具有独特的较大的分子空穴(自由体积)和三维对称的刚性星球状的空间立体芳香结构^[6]. 基于此, 美国麻省理工学院的 Swager 首次合成出具有三蝶烯结构的聚合物, 并解释了基于三蝶烯结构材料的一些性能^[7-8]. 基于三蝶烯结构的自具微孔聚合物(Trip-PIM)具有很大的 BET 比表面积($1\ 065 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 比其他自具微孔聚合物的 BET 比表面积都要大^[9]. 在低压下, 由 Horvath-Kawazoe 方法^[10]测得的氮气吸附数据可得到 Trip-PIM 的孔径分布. 在 0.1 MPa, 77 K 下, 以三蝶烯为骨架结构单元的 PIM 储氢量为 1.65%, 而在 1.0 MPa, 77 K 时, PIM 储氢量为 2.71%.

由基于三蝶烯结构的自具微孔聚合物的合成路线及合成条件^[11]可知, 合成 Trip-PIM 的三蝶烯单体的 9, 10 位是乙基取代基. 乙基的空间体积较大, 可能使得 Trip-PIM 微孔的比表面积减少. 由此可以用甲基、氢原子来代替乙基, 观察 Trip-PIM 微孔的比表面积是否增大, 这也为研究提供了方向.

收稿日期: 2010-11-09

通信作者: 程琳(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能与功能高分子材料的研究. E-mail: cheng@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673031, 50973036); 福建省自然科学基金资助项目(2010J01041)

2 超交联聚合物

目前,主要研究的超交联聚合物是 Davankov-Type 树脂^[12-13]. 文献[14]提出了超交联聚合物的合成路线. 在 1.5 MPa, 77 K 下,超交联聚合物(HCPs)的储氢量为 3.04%,其 BET 比表面积为 $(1\ 466 \pm 11) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[15]. 在压力大于 0.5 MPa,温度为 77 K 时,超交联聚合物的储氢量比自具微孔聚合物(PIMs)材料大. 如在 1.0 MPa,77 K 时,超交联聚合物的储氢量是 2.75%,而自具微孔聚合物的储氢量只有 1.70%^[16];然而,在 0.1 MPa,77 K 时,超交联聚合物的储氢量只有 1.28%,而自具微孔聚合物的储氢量则有 1.04%~1.43%^[17]. 此时,超交联聚合物的储氢量要小.

有研究表明,在 77 K 时,超交联聚合物和具有相当 BET 比表面积的金属有机网络聚合物材料吸收的氢气质量相似,即具有相似的单位 BET 比表面积储氢能力;而且,通过合成路线设计来调整超交联聚合物的表面积和孔径,能使其和金属有机网络聚合物有类似的储氢密度^[12]. 与能溶解的自具微孔聚合物不同,超交联聚合物具有永久性多孔的原因是由于聚合物大量的交联反应促成的,而交联反应阻止了聚合物高分子链溶解成稠密的无孔状态.

3 共轭微孔聚合物

共轭微孔聚合物(CMPs)具有光电效应及稳定的、很大的比表面积等性质,在有机器件的应用上起到增效的作用^[18]. 多孔共轭微孔聚合物具有很大的比表面积,这让它在储氢材料方面有很广泛的应用,如用 Pd(0)/Cu(I)做催化剂能合成比表面积为 $500 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的无定型共轭聚合物^[19].

芝加哥大学俞陆平等基于分子设计合成了纳米多孔聚合物,并研究了其储氢行为. 其中:PS4AC2 的 BET 比表面积为 $1\ 043 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 6 MPa,77 K 时,PS4AC2 的储氢量为 3.7%,而在 6 MPa,298 K 时,PS4AC2 的储氢量只有 0.43%^[20]. 文献[21]提出了合成共轭微孔聚合物 P1-P3 的路线.

4 结束语

如何通过分子设计合成出多孔聚合物以提高多孔聚合物储氢性能,达到美国能源部(DOE)的目标,是今后的研究方向. 在常温常压下研究储氢与脱氢问题,以及使氢气的利用率最大化等问题,是加速多孔聚合物储氢材料的实际应用,对解决能源问题具有非常重要的意义.

参考文献:

- [1] THOMAS K M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials[J]. Catalysis Today, 2007, 120(3/4): 389-398.
- [2] YANG J, CIUREANU M, ROBERGE R. Hydrogen storage properties of nano-composites of Mg and Zr-Ni-Cr alloys[J]. Mater Lett, 2000, 43(5/6): 234-239.
- [3] FICHTNER M. Nanotechnological aspects in materials for hydrogen storage[J]. Adv Eng Mater, 2005, 7(6): 443-455.
- [4] CHEN Ping, ZHU Ming. Recent progress in hydrogen storage[J]. Mater Today, 2008, 11(12): 36-43.
- [5] BUDD P M, MCKEOWN B N, GHANEM B S, et al. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1[J]. J Membr Sci, 2008, 325(2): 851-860.
- [7] MCKEOWN B N, GHANEM B, MSAYIB K J, et al. Towards polymer-based hydrogen storage materials: Engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45(11): 1084-1087.
- [8] BUDD P M, MSAYIB K J, TATTERSHALL C E, et al. Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity[J]. J Membr Sci, 2005, 251(1/2): 263-269.
- [6] TSUI N T, PARASKOS A J, TORUN L, et al. Minimization of internal molecular free volume: A mechanism for the simultaneous enhancement of polymer stiffness, strength, and ductility[J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3350-3358.
- [7] RIFAI S, BREEN C A, SOLIS D J, et al. Facile in situ silver nanoparticle formation in insulating porous polymer ma-

- trices[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(1):21-25.
- [8] CHEN Zhi-hua, AMARA J P, THOMAS S W, et al. Synthesis of a novel poly(iptycene) ladder polymer[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(9):3202-3209.
- [9] LONG T M, SWAGER T M. Molecular design of free volume as a route to low- κ dielectric materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(46):14113-14119.
- [10] MCKEOWN N B, HANIF S, MSAYIB K, et al. Porphyrin-based nanoporous network polymers[J]. *Chem Commun*, 2002, 38(23):2782-2783.
- [11] HORVATH G, KAWAZOE K. Method for the calculation of effective pore size distribution molecular sieve carbon[J]. *J Chem Eng Jpn*, 1983, 16(6):470-475.
- [12] DAVANKOV V A, ROGOZHIN S V, TSYURUPA M P. Method for separating electrolytes: US, 3729457[P], 1973-04-24.
- [13] DAVANKOV V A, TSYURUPA M P. Separation of small molecules on organic polymer monoliths[J]. *React Polym*, 1990, 13(1/2):27-42.
- [14] AHN J H, JANG J E, OH C G, et al. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in davankov-type hyper-cross-linked resins[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(2):627-632.
- [15] GHANEM B S, KADHUM J M, MCKEOWN N B, et al. A triptycene-based polymer of intrinsic microporosity that displays enhanced surface area and hydrogen adsorption[J]. *Chem Commun*, 2007, 43(1):67-69.
- [16] LEE J Y, WOOD C D, BRADSHAW D, et al. Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers[J]. *Chem Commun*, 2006, 42(25):2670-2672.
- [17] MCKEOWN N B, GHANEM B, MSAYIB K J, et al. Towards polymer-based hydrogen storage materials: Engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(11):1804-1807.
- [18] COOPER A I. Conjugated microporous polymers[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(12):1291-1295.
- [19] JIANG Jia-xing, SU Fa-bing, TREWIN A, et al. Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(45):8574-8578.
- [20] YUAN S, KIRKLIN S, DORNEY B, et al. Nanoporous polymers containing stereocontorted cores for hydrogen storage[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(5):1554-1559.
- [21] WEBER J, THOMAS A. Toward stable interfaces in conjugated polymers: Microporous poly(p-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20):6334-6335.

Recent Progresses in Porous Polymers as Hydrogen Storage Materials

NING Le, LIU Jia-chuan, LU Rui-min,
LI Tao-tao, XIONG Xing-quan, CHENG Lin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The progress of the synthesis and hydrogen storage the properties of intrinsic microporosity (PIMs), conjugated microporous polymers (CMPs), hypercrosslinked polymers (HCPs) are reviewed. The hydrogen storage influence factors of the hydrogen storage materials are analysed and then compared the hydrogen storage of microporous polymers with other microporous materials.

Keywords: microporous polymers; polymers of intrinsic microporosity; conjugated microporous polymers; hypercrosslinked polymers; hydrogen storage materials