



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108623814 A

(43)申请公布日 2018.10.09

(21)申请号 201710177366.X

(22)申请日 2017.03.23

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司大连石
油化工研究院

(72)发明人 赵亮 王刚 方向晨

(51)Int.Cl.

C08G 83/00(2006.01)

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种铜基多孔配位聚合物储氢材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种铜基多孔配位聚合物储氢材料,其分子式为 $Cu_3C_{32}H_{17}O_{16}S_6$,分子量为1041g/mol,晶体形貌为淡蓝色八面体,晶体结构属于立方晶系,空间群为 $Pn-3$,晶胞参数 $a=24.225\text{\AA}$, $b=24.225\text{\AA}$, $c=24.225\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 。本发明还公开了上述铜基多孔配位聚合物储氢材料的制备方法。本发明制备的铜基多孔配位聚合物储氢材料表面极性和电负性得以增强,特别适用于偶极矩作用力小的 H_2 、 CH_4 等气体的吸附存储,而且水稳定性好,具有良好的应用前景。

1. 一种铜基多孔配位聚合物储氢材料,其特征在于:其分子式为 $Cu_3C_{32}H_{17}O_{16}S_6$,分子量为1041g/mol,晶体形貌为淡蓝色八面体,晶体结构属于立方晶系,空间群为 $Pn-3$,晶胞参数 $a=24.225\text{\AA}$, $b=24.225\text{\AA}$, $c=24.225\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$;在这个多孔配位聚合物中,六个铜原子与2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体上的8个 μ_3-O 和十二个2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体上的12个羧基相连,构成了一个六核的十二连接二级结构单元 $[Cu_6O_4(OH)_4]$,这个二级结构单元再通过2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体同相邻12个六核的十二连接二级结构单元相连,构成了一个三维骨架结构的铜基多孔配位聚合物。

2. 根据权利要求1所述的储氢材料,其特征在于:在这个多孔配位聚合物中,同时存在两种笼结构,一种是四个相邻的二级结构单元围成的四面体笼,另一种是六个相邻的二级结构单元围成的八面体笼。

3. 根据权利要求2所述的储氢材料,其特征在于:八面体笼和四面体笼的孔口尺寸分别是1.06nm和0.59nm。

4. 权利要求1所述铜基多孔配位聚合物储氢材料的制备方法,其特征在于:采用溶剂热合成方法:(1)称取一定量的水合硝酸铜盐、苯基羧酸和N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),超声处理一定时间;(2)再向反应物中加入一定量2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸,继续超声处理一定时间;(3)将溶液转移至高硼硅管反应器中,升温处理一定时间;(4)降温后产物经过滤、有机溶剂冲洗后,经无氧动态真空干燥得到铜基多孔配位聚合物储氢材料。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸由2,2'-联二-5,5'-3-甲基噻吩羧基化反应制得。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸采用如下方法:将6~10mmol 2,2'-联二-5,5'-3-甲基噻吩和80~120mL无水四氢呋喃在氮气保护下均匀混合,在150~200K下加入浓度1~2mol/L正丁基锂30~60mL,待反应体系温度升高至273K后继续降温至200K;向反应体系中加入1~5g干冰,持续搅拌10~15h,再加入浓度1~1.5mol/L的盐酸60~90mL,酸化反应3~6h,对反应产物抽滤、洗涤,70~90℃真空干燥8~12h得到所需有机配体。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述水合硝酸铜盐、苯基羧酸和N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)的摩尔比为1:(40~80):(350~900),优选为1:(60~75):(500~700)。

8. 根据权利要求4或7所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述水合硝酸铜盐选自三水硝酸铜、六水硝酸铜和九水硝酸铜等中的一种或几种,优选三水硝酸铜。

9. 根据权利要求4或7所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述苯基羧酸选自苯甲酸、苯乙酸、1-苯基环己烷羧酸和1-苯基环戊烷羧酸等中的一种或几种,优选苯乙酸。

10. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述超声处理温度为25℃~80℃,超声处理时间为5min~50min。

11. 根据权利要求4或6所述的方法,其特征在于:步骤(2)所述的有机配体2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸与水合硝酸铜盐的摩尔比为(0.1~1):1。

12. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(2)继续超声处理温度为15℃~50℃,超声处理时间为5min~50min。

13. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(3)转移至高硼硅管反应器后,反应

温度为75℃~150℃,反应时间为40h~150h。

14. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(4)所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、氯仿、二氯甲烷、DMF和去离子水等中的一种或几种。

15. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(4)所述无氧动态真空干燥控制设备真空度在450Pa~850Pa,干燥温度10℃~50℃,干燥时间10h~60h。

16. 权利要求1所述铜基多孔配位聚合物储氢材料的应用,其特征在于:用于吸附存储H₂、CH₄等偶极矩作用力小的小分子气体。

17. 根据权利要求16所述的应用,其特征在于:吸附条件为吸附压力1bar~5bar,吸附温度为200K~233K。

一种铜基多孔配位聚合物储氢材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于多孔配位聚合物领域,具体涉及一种铜基多孔配位聚合物储氢材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着环境污染和能源危机的加剧,人们迫切需要发展一种新的可再生清洁能源来代替传统的化石燃料。氢气具有来源丰富、燃烧产物无污染、燃烧热大等优点,成为新型能源中的研究热点;而储氢材料的发展仍然是氢能源应用中的瓶颈。

[0003] 金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)也称作多孔配位聚合物,是由金属离子通过刚性有机配体配位连接,形成具有超分子微孔网络结构的类沸石材料。研究表明,该材料在氢气吸附存储技术领域具有较好的应用前景。铜基多孔配位聚合物是多孔配位聚合物系列材料中的主要品种,如HKUST-1(也称作 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)是目前少数实现商业化开发的多孔配位聚合物材料之一。HKUST-1型多孔配位聚合物材料具有合适的孔径尺寸和较大的比表面积、孔容积,在能源气体吸附存储过程中表现出较好的性能。但是,该材料水热稳定性有待提高,特别是遇水容易变质;另外, HKUST-1中不饱和金属 Cu^{2+} 点位与带 π 电子的吸附质如 CO_2 、 C_2H_2 和 C_2H_4 间存在较强的静电相互作用,而对于偶极矩作用力小的 H_2 、 CH_4 等气体分子吸附作用力较低。因此,有必要改进现有铜基多孔配位聚合物材料的配位结构,增加氢气分子的吸附效果。

[0004] Nadeen Al-Janabi等(Chemical Engineering Journal, 281(2015):669-677)公开了一种Cu-BTC(即HKUST-1)多孔配位聚合物材料的制备方法,称取2mmol均苯三甲酸,溶解于24mL乙醇水溶液中,搅拌10min后加入3.62mmol的三水合硝酸铜,继续搅拌10min,将蓝色溶液置于50mL四氟内衬的不锈钢反应釜中,100℃下结晶合成。合成完成后,将生成物降至室温,对溶液抽滤处理,并采用60mL乙醇水溶液冲洗结晶产物,将得到的蓝色晶体放入真空干燥箱,120℃下干燥16h,得到HKUST-1型多孔配位聚合物材料。该材料具有较好的BET比表面积和孔容积,但是水汽环境下容易潮解,即耐水稳定性较差,不利于工业化气体吸附存储应用。

[0005] CN104138746A公开了一种铜基-金属有机骨架材料多孔材料的制备方法及应用。将醋酸铜和均苯三甲酸混合均匀后球磨,用乙醇水溶液洗涤2~3次,浸泡、离心、干燥,制得铜基-金属有机骨架材料多孔材料。该材料具有较大的比表面积和高孔隙率,同等条件下,气体吸附量高于活性炭、沸石等传统吸附剂,约为水热合成HKUST-1型金属有机骨架材料吸附量的2倍。但是,该材料主要依靠 Cu^{2+} 点位以及材料骨架中的苯环结构实现气体吸附,对于诸如氢气等偶极矩作用力小的气体分子吸附效果不佳。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种铜基多孔配位聚合物储氢材料及其制备方法。本发明制备的铜基多孔配位聚合物储氢材料表面极性和电负性得以增强,特别适用

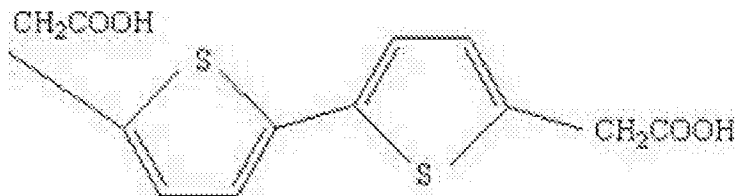
于偶极矩作用力小的 H_2 、 CH_4 等气体的吸附存储,而且水稳定性好,具有良好的应用前景。

[0007] 本发明提供的铜基多孔配位聚合物储氢材料,其分子式为 $Cu_3C_{32}H_{17}O_{16}S_6$,分子量为1041g/mol,晶体形貌为淡蓝色八面体,晶体结构属于立方晶系,空间群为 $Pn-3$,晶胞参数 $a=24.225\text{\AA}$, $b=24.225\text{\AA}$, $c=24.225\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$;在这个多孔配位聚合物中,六个铜原子与2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体上的8个 μ_3-O 和十二个2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体上的12个羧基相连,构成了一个六核的十二连接二级结构单元 $[Cu_6O_4(OH)_4]$,这个二级结构单元再通过2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体同相邻12个六核的十二连接二级结构单元相连,构成了一个三维骨架结构的铜基多孔配位聚合物。

[0008] 从骨架连接构筑的角度,六个铜原子形成一个六核的簇,每相邻的三个铜原子通过一个 μ_3-O 相连,每两个相邻的铜原子再和一个2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体上的羧基上的两个氧原子相连。在这个多孔配位聚合物中,由于2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体的非线性结构,造成多孔配位聚合物呈现小幅度弯曲结构,同时存在两种笼结构,一种是四个相邻的二级结构单元围成的四面体笼,另一种是六个相邻的二级结构单元围成的八面体笼。在八面体笼中,六个二级结构单元占据八面体的六个顶点,每相邻的三个二级结构单元围成了一个三角形的面;同时这个三角形的面也是一个四面体笼的底,再和另外一个二级结构单元相连就构成了一个四面体笼。由于每个八面体中存在八个三角形的面,因此,一个八面体笼和八个四面体笼通过三角形的面连接,构筑成了三维骨架结构。其中,八面体笼和四面体笼的孔口尺寸分别是1.06nm和0.59nm。

[0009] 本发明上述铜基多孔配位聚合物储氢材料的制备方法采用溶剂热合成方法:(1)称取一定量的水合硝酸铜盐、苯基羧酸和 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF),超声处理一定时间;(2)再向反应物中加入一定量2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸,继续超声处理一定时间;(3)将溶液转移至高硼硅管反应器中,升温处理一定时间;(4)降温后产物经过滤、有机溶剂冲洗后,经无氧动态真空干燥得到铜基多孔配位聚合物储氢材料。

[0010] 所述的2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸的化学结构式为:



所述2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸由2,2'-联二-5,5'-3-甲基噻吩羧基化反应制得。如可以采用如下方法:将6~10mmol 2,2'-联二-5,5'-3-甲基噻吩和80~120mL无水四氢呋喃在氮气保护下均匀混合,在150~200K下加入浓度1~2mol/L正丁基锂30~60mL,待反应体系温度升高至273K后继续降温至200K;向反应体系中加入1~5g干冰,持续搅拌10~15h,再加入浓度1~1.5mol/L的盐酸60~90mL,酸化反应3~6h,对反应产物抽滤、洗涤,70~90℃真空干燥8~12h得到所需有机配体。

[0011] 步骤(1)所述的水合硝酸铜盐、苯基羧酸和 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)的摩尔比为1:(40~80):(350~900),优选为1:(60~75):(500~700)。

[0012] 步骤(1)所述的水合硝酸铜盐选自三水硝酸铜、六水硝酸铜和九水硝酸铜等中的一种或几种,优选三水硝酸铜。苯基羧酸选自苯甲酸、苯乙酸、1-苯基环己烷羧酸和1-苯基环戊烷羧酸等中的一种或几种,优选苯乙酸。超声处理温度为25℃~80℃,优选40℃~60

℃;超声处理时间为5min~50min,优选20min~40min。

[0013] 步骤(2)所述的有机配体2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸与水合硝酸铜盐的摩尔比为(0.1~1):1,优选为(0.3~0.7):1。继续超声处理温度为15℃~50℃,优选20℃~30℃;超声处理时间为5min~50min,优选20min~40min。

[0014] 步骤(3)转移至高硼硅管反应器后,反应温度为75℃~150℃,优选100℃~130℃;反应时间为40h~150h,优选90h~120h。

[0015] 步骤(4)所述的有机溶剂选自甲醇、乙醇、氯仿、二氯甲烷、DMF和去离子水等中的一种或几种。优选采用DMF和二氯甲烷,更优选冲洗次序是先DMF,再二氯甲烷。

[0016] 步骤(4)所述的无氧动态真空干燥不同于常规真空干燥,即不简单以提高真空度作为提升处理手段。在压强低的状况下,利用物料自身残留水分为热量传递介质达到热量的对流与传到,解决压强低时物料难以获得热量的难题,实现低温高效无氧动态干燥。从操作工艺上讲,也并非简单的抽真空实现无氧。其真空系统由常规水环真空泵和罗茨真空泵组成。对其控制采用PLC技术,无氧动态真空干燥由于对压强、温度、时间工艺参数的控制比较频繁,人工操作难免出错,采用PLC技术可以按不同物料进行压强、温度、时间工艺参数的设置,并进行干燥处理。控制设备真空度在450Pa~850Pa,优选550Pa~630Pa;干燥温度10℃~50℃,优选20℃~30℃;干燥时间10h~60h,优选20h~35h。

[0017] 本发明还提供了上述铜基多孔配位聚合物储氢材料的应用,用于吸附存储H₂、CH₄等偶极矩作用力小的小分子气体。在温和条件下,吸附效果好,水稳定性好。吸附条件为:吸附压力1bar~5bar,吸附温度一般为室温,通常为200K~233K。

[0018] 本发明的铜基多孔配位聚合物储氢材料及其制备方法,具有如下优点:

(1)选择2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸作为有机配体,一方面借助有机配体的非线性结构和微小扭曲形貌,克服常规铜基多孔配位聚合物材料(如HKUST-1)遇水容易变质的问题;另一方面,配体中含有S杂原子,有利于增强多孔配位聚合物材料表面极性和电负性,提高材料对于偶极矩作用力小的H₂、CH₄等气体分子的吸附作用。

[0019] (2)由于2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体的非线性结构,造成多孔配位聚合物呈现小幅度弯曲结构,与同类铜基多孔配位聚合物比较,其有效孔径适度窄化,有利于H₂吸附。

[0020] (3)有别于将S原子简单负载于材料表面,本发明铜基多孔配位聚合物材料的S原子深入笼形孔道结构中,可以显著改善材料表面极性,增强材料对于偶极矩作用力小的H₂、CH₄等气体分子的吸附作用。

[0021] (4)采用无氧动态真空干燥处理技术,有效避免常规干燥过程中因为含氧造成的骨架组分中易氧化物质变质以及晶形超标,影响产品质量稳定性等问题。

附图说明

[0022] 图1为实施例1的铜基多孔配位聚合物材料四面体笼的结构示意图;

图2为实施例1的铜基多孔配位聚合物材料八面体笼的结构示意图;

图3为实施例1的铜基多孔配位聚合物材料三维结构示意图;

图4为实施例1、实施例2、对比例1和对比例2多孔配位聚合物材料对于氢气吸附焓曲线。

具体实施方式

[0023] 下面通过实施例来进一步说明本发明铜基多孔配位聚合物储氢材料及其制备方法和应用,但不应因此认为本发明仅局限于以下实施例中。

[0024] 实施例1

(1) 首先合成有机配体2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将8mmol 2,2'-联二-5,5'-3-甲基噻吩和100mL无水四氢呋喃在氮气保护下均匀混合于250mL圆底烧瓶中,在200K下加入浓度是1.5mol/L正丁基锂50mL,待反应体系温度升高至273K后继续降温至200K;向反应体系中加入2g干冰,持续搅拌12h,再加入浓度是1mol/L的盐酸80mL,酸化反应5h,对反应产物抽滤处理,分别以乙酸乙酯、去离子水和二乙醚冲洗,75℃真空干燥10h得到所需有机配体。

[0025] (2) 称取0.242g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和8.97g苯乙酸,溶解于47.4g DMF溶剂中,50℃条件下超声处理溶液30min。再加入0.17g有机配体2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸,25℃继续超声处理溶液30min。将溶液转移至1mL高硼硅管反应器中,升温至120℃合成100h。待产物降至室温后,抽滤,分别以DMF和二氯甲烷冲洗,所得物质在真空度为610Pa和25℃下,经过无氧动态真空干燥处理25h,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料A。

[0026] 图1和图2分别给出了实施例1的铜基多孔配位聚合物材料四面体笼和八面体笼的结构示意图以及铜基多孔配位聚合物材料三维结构示意图。从图中可见,该铜基多孔配位聚合物材料具有完整的空间配位体系和可用于氢气等小分子气体吸附存储的空间位点。

[0027] 实施例2

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将0.24g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 更换为0.30g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料B。

[0028] 实施例3

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将0.24g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 更换为0.35g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料C。

[0029] 实施例4

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将8.97g苯乙酸更换为8.05g苯甲酸,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料D。

[0030] 实施例5

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将8.97g苯乙酸更换为13.4g 1-苯基环己烷羧酸,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料E。

[0031] 实施例6

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将8.97g苯乙酸更换为12.54g 1-苯基环戊烷羧酸,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料F。

[0032] 实施例7

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将苯乙酸质量减少至

5.43g,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料G。

[0033] 实施例8

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将DMF质量减少至25.55g,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料H。

[0034] 实施例9

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。首次超声处理温度升高到80℃,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料I。

[0035] 实施例10

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。首次超声处理时间延长至50min,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料J。

[0036] 实施例11

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸加入量减少至0.030g,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料K。

[0037] 实施例12

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。继续超声处理温度升高至50℃,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料L。

[0038] 实施例13

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。继续超声处理时间缩短到5min,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料M。

[0039] 实施例14

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将溶液转移至1mL高硼硅管反应器中,升温至80℃,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料N。

[0040] 实施例15

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将溶液转移至1mL高硼硅管反应器中,升温至120℃合成50h,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料O。

[0041] 实施例16

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。待产物降至室温后,抽滤,仅以DMF冲洗,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料P。

[0042] 实施例17

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。待产物降至室温后,抽滤,按照先二氯甲烷再DMF的顺序冲洗,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料Q。

[0043] 实施例18

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将无氧动态真空干燥的真空度提高到800Pa,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料R。

[0044] 实施例19

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将无氧动态真空干燥的温度提高到50℃,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料S。

[0045] 实施例20

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将无氧动态真空干燥的时间缩短至10h,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料T。

[0046] 比较例1

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。将无氧动态真空干燥替换为普通真空干燥,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料U。

[0047] 比较例2

在实施例1中,按照同样方法制备2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸。超声处理过程中,始终保持处理温度为50℃,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料V。

[0048] 比较例3

制备过程和条件同实施例1,不同在于有机配体采用相同摩尔数的对苯二甲酸,其它反应条件和物料组成不变,得到铜基多孔配位聚合物储氢材料W。

[0049] 比较例4

按照Nadeen Al-Janabi等(Chemical Engineering Journal, 281(2015)669-677)描述的方法,称取2mmol均苯三甲酸,溶解于24mL乙醇水溶液中,搅拌10min后加入3.62mmol的三水合硝酸铜,继续搅拌10min,将蓝色溶液置于50mL四氟内衬的不锈钢反应釜中,100℃下结晶合成。合成完成后,将生成物降至室温,对溶液抽滤处理,并采用60mL乙醇水溶液冲洗结晶产物,将得到的蓝色晶体放入真空干燥箱,120℃下干燥16h,得到HKUST-1型多孔配位聚合物材料X。

[0050] 比较例5

按照CN104138746A描述的方法,称取2.416g醋酸铜和1.620g均苯三甲酸,置于80mL的不锈钢球磨罐中,加入四颗Φ10mm的不锈钢球磨珠,放入QM-3C高速振动球磨机中,然后将球磨机的转速设置为1100rpm(44.73Hz),球磨30min得到蓝色固体粉末;将蓝色固体粉末用乙醇水溶液洗涤3次,在乙醇中浸泡三次,5000rpm转速下离心分离6min,将下层产物在150℃下真空干燥6h,得到蓝紫色粉末Y。

[0051] 测试例1

测定实施例1-20和比较例1-5铜基多孔配位聚合物储氢材料的氢气吸附量的吸附条件分别为1bar、77K和1bar、233K,测试结果见表1。氢气吸附使用Micromeritics HPVA-100型吸附仪,样品测试前,先在吸附仪上473K下抽真空12h,抽真空压力小于10μmHg,而后在程序升压处理模块指导下,到达指定压力,并获得相应质量储气量。所有样品的BET比表面积和孔容积测试采用美国Micromeritics ASAP2020型物理吸附仪进行,先将样品在473K下抽真空(约为2.0Pa)脱气12h,然后在77K下测量N₂吸脱附等温线,得到具体结果。

[0052] 由表1可见,采用2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸作为有机配体,按照本发明制备方法制得的铜基多孔配位聚合物储氢材料具有较高的BET比表面积和孔容积,而且其在低压

(1bar)和接近室温(233K)条件下获得较高的质量储氢量,实施例1样品达到2.17wt%,这是以往铜基多孔配位聚合物储氢材料没有达到的。主要是由于在配体结构中引入S杂原子,有利于增强多孔配位聚合物材料表面极性和电负性,提高材料对于偶极矩作用力小的H₂的吸附作用。

[0053] 表1 实施例和比较例制备产品的效果比较

样品	BET比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	BET孔容积 (cm ³ ·g ⁻¹)	77K,1bar储氢量 wt%	233K,1bar储氢量 wt%
A	2207	0.75	3.55	2.17
B	2053	0.70	3.16	2.01
C	2009	0.68	3.00	1.93
D	2139	0.72	3.28	2.10
E	2056	0.70	3.07	2.02
F	2013	0.67	3.00	1.95
G	2131	0.72	3.25	2.07
H	2133	0.72	3.26	2.07
I	2079	0.70	3.12	2.09
J	2035	0.70	3.10	2.00
K	2107	0.71	3.15	2.10
L	2039	0.70	3.12	2.01
M	2025	0.70	3.10	2.00
N	2015	0.69	3.05	1.98
O	2007	0.67	3.01	1.91
P	2135	0.73	3.20	2.11
Q	2139	0.73	3.20	2.12
R	2175	0.74	3.31	2.15
S	2095	0.72	3.17	2.08
T	2125	0.73	3.19	2.08
U	1856	0.47	2.03	1.08
V	1576	0.41	1.85	0.75
W	975	0.32	0.85	0.16
X	1375	0.41	1.25	0.87
Y	1095	0.37	0.98	0.21

测试例2

测定实施例1的铜基多孔配位聚合物储氢材料A对不同气体的吸附效果,吸附条件分别为1bar、77K和1bar、233K,测试结果见表2。气体吸附量使用Micromeritics HPVA-100型吸附仪,样品测试前,先在吸附仪上473K下抽真空12h,抽真空压力小于10 μ mHg,而后在程序升压处理模块指导下,到达指定压力,并获得相应的质量储气量(wt%)。

[0054] 表2 实施例1制备产品的质量储气量效果比较

样品	77K, 1bar 气体吸附量/wt%	233K, 1bar 气体吸附量/wt%
H ₂	3.55	2.17
CH ₄	1.76	1.07
CO ₂	0.95	0.36
C ₂ H ₂	1.09	0.88
C ₂ H ₄	0.93	0.72

由表2数据可见,本发明制备的铜基多孔配位聚合物储氢材料具有较高的质量储氢量,而在同样的吸附条件下,该材料对于CH₄的吸附效果一般,而对于乙烯、CO₂、乙炔气体的吸附量却并不高,在233K和1bar下,CO₂的吸附量仅为0.36wt%。主要是由于2,2'-联二噻吩-5,5'-二乙酸配体的非线性结构,造成多孔配位聚合物呈现小幅度弯曲结构,与同类铜基多孔配位聚合物比较,其有效孔径适度窄化,有利于H₂吸附,而不利于分子直径较大的气体分子吸附进入所致。

[0055] 测试例1

测定实施例1、实施例2、对比例4和对比例5多孔配位聚合物材料对于氢气吸附焓曲线通过Materials Studio分子模拟计算软件,依据双站点朗格缪尔模型计算得到,选择氢分子零覆盖时数值记录,得到曲线如图3所示。结合图3可以看出,根据Materials Studio分子模拟计算软件计算而得的氢气吸附焓曲线进一步说明本发明制备的样品在储氢过程中,具有较高的等量吸附热,有利于偶极矩作用力小的H₂、CH₄气体分子的吸附作用。采用无氧动态真空干燥处理技术,有效避免常规干燥过程中因为含氧造成的骨架组分中易氧化物变质以及晶形超标,影响产品质量稳定性等问题。

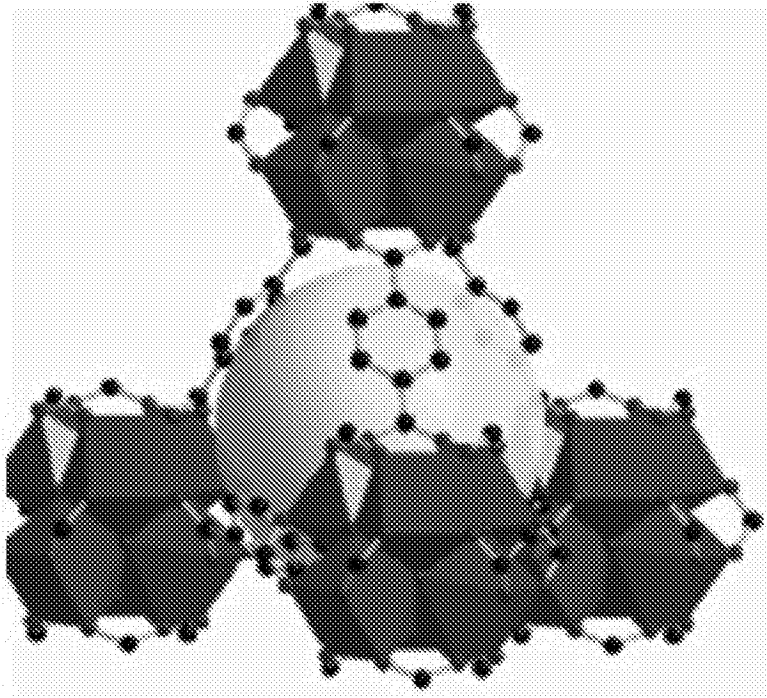


图1

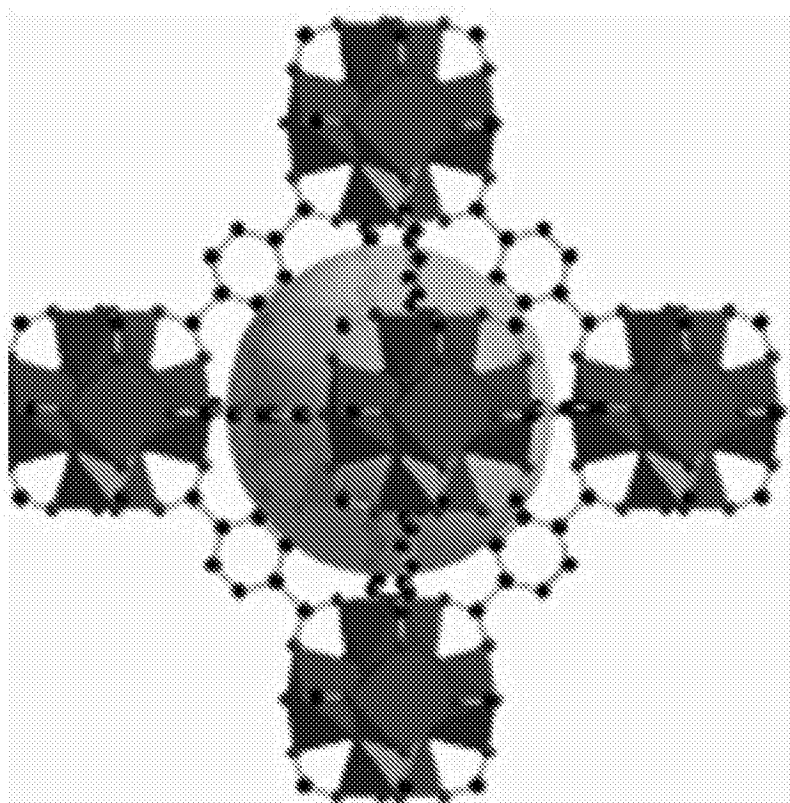


图2

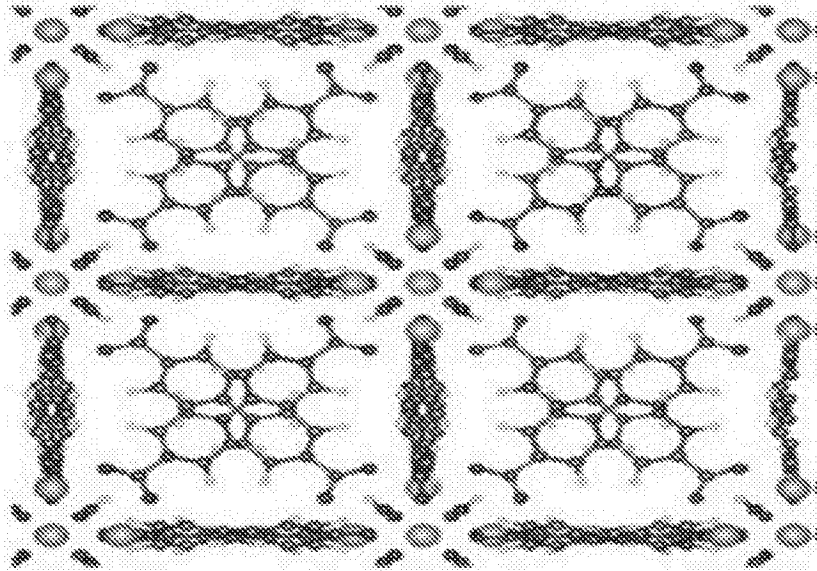


图3

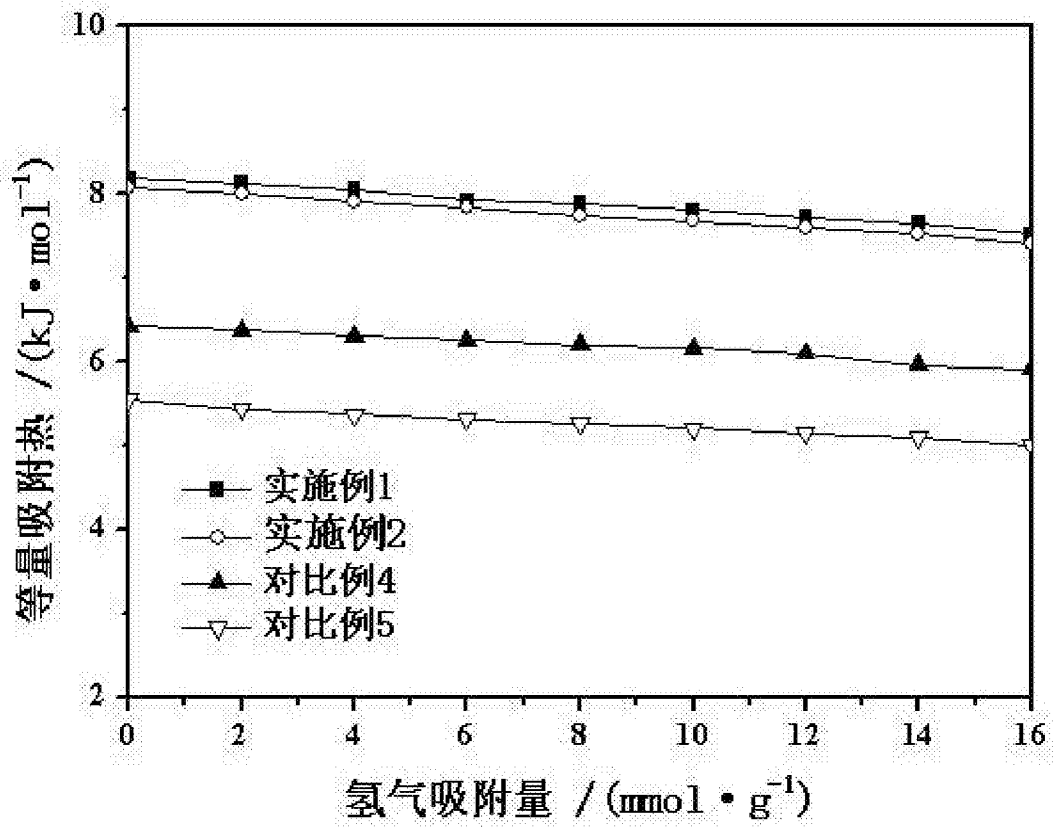


图4