

超临界二氧化碳活化提升多孔有机聚合物的比表面积和气体吸附性能的研究

贾子彦,袁大强*

(中国科学院福建物质结构研究所,结构化学国家重点实验室,福州 350002)

摘要:以多孔有机聚合物 PPN-1(Porous polymer networks)为研究对象,分别采用两种不同的活化方式,即传统的溶剂交换-真空热处理活化和超临界二氧化碳活化,得到了两种多孔有机聚合物 CON-PPN-1(Conventional method activated PPN-1)和 SC-PPN-1(Supercritical carbon dioxide activated PPN-1)。与 CON-PPN-1 相比,SC-PPN-1 更为蓬松,而且颜色更浅。通过红外、固体核磁、扫描电镜以及气体吸附等手段,表征了 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的孔道结构和吸附性能。结果表明,SC-PPN-1 的比表面积高达 $2052\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,比 CON-PPN-1 的比表面积($1744\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)增长了近 18%。此外,SC-PPN-1 对氢气和二氧化碳的吸附容量都有明显的提高。

关键词:多孔有机聚合物;活化;超临界二氧化碳;比表面积;气体吸附

在过去十年里,多孔有机聚合物因其具有较低的骨架密度、超高的理化稳定性以及孔径可调等特点,得到了研究人员的广泛关注。这类材料通常具有较高的比表面积,这使得它们在碳捕获、储氢及催化等众多领域都有极大的潜在应用价值^[1~5]。比表面积的大小从侧面反映了多孔材料孔道的大小,很大程度上影响它们的实际应用效果。对于同一种多孔材料而言,活化越彻底,并且活化对多孔材料骨架产生的破坏越小,其比表面积就越大,所以活化过程对多孔材料的孔结构和比表面积有着十分重要的影响。

活化过程是指多孔材料孔道中溶剂分子的去除过程。完全的活化提供了尽可能多的与外来客体分子接触的内表面,从而产生更强的相互作用,因此完全的活化是多孔材料进行后续的吸附、分离和催化应用的前提。一般来说,PPNs 的活化处理可借鉴金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)的活化方式。现已报道的 MOFs 的活化方式有^[6]热处理法^[7]、化学处理法^[8]、溶剂交换法^[9]、苯冷冻升华法^[10]以及超临界二氧化碳活化法^[11~14]。在这些活化过程中,超临界二氧化碳活化法以显著的消除溶剂蒸发过程中溶剂分子与骨架之间的表面张力,使多孔材料的骨架得以维持,从而高效得到具有高比表面积的多孔材料。除了应用于 MOFs 的活化,超临界二氧化碳活化法也被应用到其它多孔材料的活化中,比如气凝胶^[15]、海绵^[16]以及多孔有机聚合物^[17]等。

由于 PPNs 具有良好的稳定性,研究人员多采用溶剂交换和真空热处理来活化样品,即把新鲜制备的样品浸泡在沸点较低的溶剂中进行交换,然后进行真空热处理。然而,这种活化方式仍然不可避免地使部分溶剂分子残留在孔道中,造成孔道的堵塞,同时溶剂去除过程中产生的表面张力也会使骨架结构部分坍塌^[18],从而影响 PPNs 的比表面积。本文中,我们分别采用了传统的溶剂交换-真空热处理法以及超临界二氧化碳活化法,对得到的 PPN-1 样品进行活化处理,并对分别得到的 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 进行了形貌及吸附性能研究。与 CON-PPN-1 相比,SC-PPN-1 结构更蓬松,比表面积提高至 $2052\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其对各种气体的吸附效果也有不同程度的提高。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.007

收稿:2018-01-29;修回:2018-03-22;

基金项目:国家自然科学基金(21271172,21131006);

作者简介:袁大强(1976—),中国科学院福建物质结构研究所研究员,博士生导师,主要从事金属有机骨架和有机多孔网络的气体吸附性能研究;

* 通讯联系人,E-mail: ydq@fjirsm.ac.cn.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验过程中使用的所有药品和试剂都来源于商业供应,并未进一步纯化。四(4-乙炔基苯基)甲烷(TEPM,98%,上海梯希爱化成工业发展有限公司);一水醋酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,AR,国药集团化学试剂有限公司);吡啶(Py,AR,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(MeOH ,AR,国药集团化学试剂有限公司);浓盐酸(HCl ,35%,国药集团化学试剂有限公司)。

红外光谱仪(VERTEX70,Bruker);固体核磁共振谱仪(AVANCE III HD,Bruker-BioSpin);元素分析仪(Vario EL-Cube,Elementar);场发射扫描电镜(JSM6700-F,日本电子);气体吸附仪(ASAP 2020,Micromeritics);临界点干燥仪(Samdri-PVT-3D,美国 Tousimis)。

1.2 实验步骤

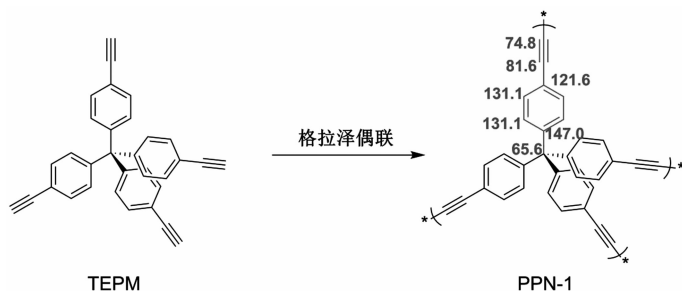
样品 PPN-1 的合成参考之前的文献报道^[1]。将 TEPM(200mg)的吡啶溶液(10mL)逐滴加入到 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (560mg)的吡啶和甲醇的混合溶液(20mL,3/1)中,搅拌并回流 6h。冷却至室温后,使用砂芯漏斗将粗产品过滤,分别使用吡啶(20mL×3)、甲醇(20mL×3)、稀盐酸(20mL×3)和水(20mL×3)冲洗。使用滤纸包裹样品并浸泡在甲醇溶剂中待用。

传统方式活化:取一半样品浸泡在装有甲醇溶剂(20mL)的小瓶中,每隔 8h 更换新鲜的甲醇溶剂,重复交换三天,收集固体,在真空干燥箱中 120℃ 下烘 8h,得到深褐色的粉末,即 CON-PPN-1。

超临界二氧化碳活化:预热临界点干燥仪 5min,将剩下一半样品置于样品室内,滴加适量无水乙醇浸泡样品至不外溢,盖上盖板。打开二氧化碳气瓶,转动“COOL”旋钮降温至 10℃ 以下。转动“PURGE”旋钮设定时间 30min,转动“FILL”旋钮,排除腔室的乙醇。反复操作 8h 后,运行“HEAT”程序,温度压强达到临界点并不再变化,维持在临界点 30min,转动“BLEED”旋钮,缓慢排出二氧化碳气体。待气压降至 0,打开腔室,得到黄色蓬松状粉末,即 SC-PPN-1。PPN-1($\text{C}_{33}\text{H}_{16}$)理论元素分析(%):C, 96.09、H, 3.91;CON-PPN-1 实验元素分析(%):C, 82.91、H, 4.09;SC-PPN-1 实验元素分析(%):C, 86.43、H, 4.31。

2 结果与讨论

通过炔之间的格拉泽偶联反应得到 PPN-1,如方案 1 所示,然后通过两种不同的活化方式,得到 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1,如图 1 所示。经过真空热处理的 CON-PPN-1 呈深褐色粉末状;同时,经过超临界二氧化碳活化的 SC-PPN-1 呈现黄色蓬松粉末状。



方案 1 TEPM 和 PPN-1 的结构组成

Scheme 1 Structures of TEPM and PPN-1

为确定两种样品的组成是否一致,我们对样品进行了固体核磁以及傅里叶红外光谱测试。如图 2 所示,CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的固体核磁图谱显示了高度的一致性,表明两种样品中的碳原子化学环境

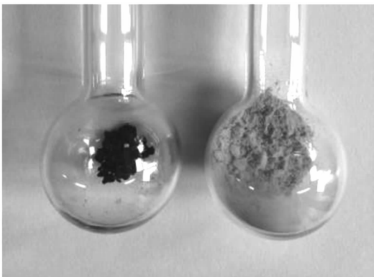


图 1 大致等量的 CON-PPN-1(左)和 SC-PPN-1(右)样品照片

Figure 1 The images of CON-PPN-1(left) and SC-PPN-1 (right) with approximately equal weight

基本相同,活化方式并没有改变 PPN-1 的结构组成。以 CON-PPN-1 为例,131.1ppm 处的强峰可归属为未被取代的苯环碳原子,而 65.6ppm 处的峰代表了四面体骨架中心的碳原子。147.0ppm 和 121.6ppm 的峰分别代表与四面体中心以及与三键相连的苯环碳原子。81.6ppm 和 74.8ppm 峰分别对应与苯环相连以及发生格拉泽偶联反应的三键碳原子。CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的傅立叶红外光谱图如图 3 所示,2186cm⁻¹的峰对应了碳碳三键的伸缩振动,在 3300cm⁻¹处的峰对应聚合物骨架中残留端炔的碳氢伸缩振动。信号越弱,说明聚合物转化越完全,聚合度越高。在 1700~1800cm⁻¹以及 1300cm⁻¹等处,两者的红外光谱显示了一定的差异。原因在于传统活化过程中,客体分子消除过程产生的表面张力对样品结构造成了一定的破坏,而超临界二氧化碳活化最大程度地保留了样品的形态结构。此外,还通过扫描电镜观察了两种样品的形貌,如图 4 所示。两者都是无序的不定型结构,CON-PPN-1 呈现一种非常致密的结构;而 SC-PPN-1 则呈现一种多孔蓬松的结构。

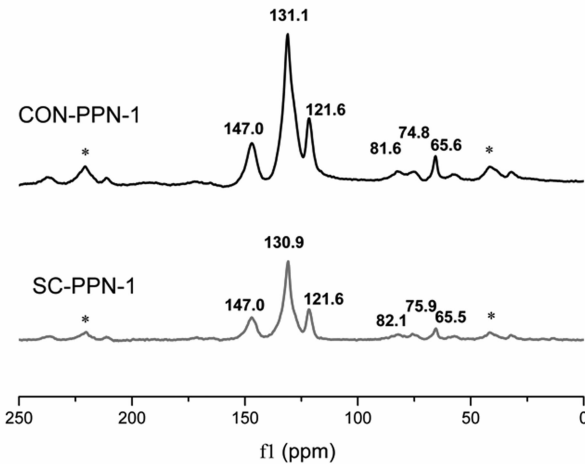


图 2 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的固体核磁图谱(星号代表旋转边带)

Figure 2 ¹³C CP-MAS NMR spectra for CON-PPN-1 and SC-PPN-1 (Asterisks denote spinning sidebands)

为了更好地理解超临界二氧化碳活化对孔道带来的影响,我们测试了两种样品在 77K 下的氮气吸附等温线。如图 5(a)所示,CON-PPN-1 表现出经典的 I 类吸附曲线,在相对较低的压力下吸附量迅速增长,其 BET 比表面积可达 1744m²·g⁻¹,这比之前文献报道的 PPN-1 的 BET 比表面积(1249m²·g⁻¹)高很多^[1]。其中一个可能的原因就是,CON-PPN-1 在溶剂交换之后进行热处理,比文献报道的直接进行热处理要温和一些。不经过溶剂交换直接真空热处理,会导致骨架的部分坍塌与孔道的收缩,从而降低了材料的比表面积。采用条件更为温和的超临界二氧化碳活化得到的 SC-PPN-1,比表面积高达 2052m²·g⁻¹,接近文献报道值的两倍。图 5(b)是 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的孔径分布曲线图。结合表 1 中孔结构数据可以看出,经过超临界二氧化碳活化后,PPN-1 的微孔部分减小,介孔部分增大,总孔体积达到

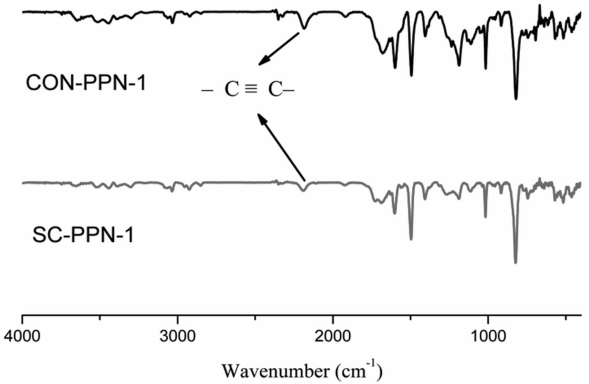


图 3 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的红外光谱
Figure 3 FT-IR spectra of CON-PPN-1 and SC-PPN-1

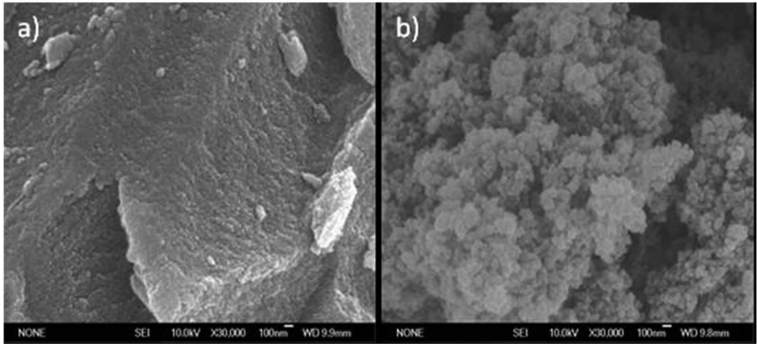


图 4 CON-PPN-1(a)和 SC-PPN-1(b)的扫描电镜图
Figure 4 Scanning electron microscopy (SEM) images of CON-PPN-1 (a) and SC-PPN-1 (b)

$1.71\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,达到了通过传统活化方式得到的总孔体积 $0.83\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 的两倍。这是因为二氧化碳在超临界状态下气液界面消失,消除了液体的表面张力,从而样品在干燥过程中产生的伸缩降至最小,样品骨架伸展形成大量的介孔。以上结果表明,利用超临界二氧化碳法活化有机多孔聚合物可以改善样品的孔结构,从而大幅度地提高样品的比表面积。

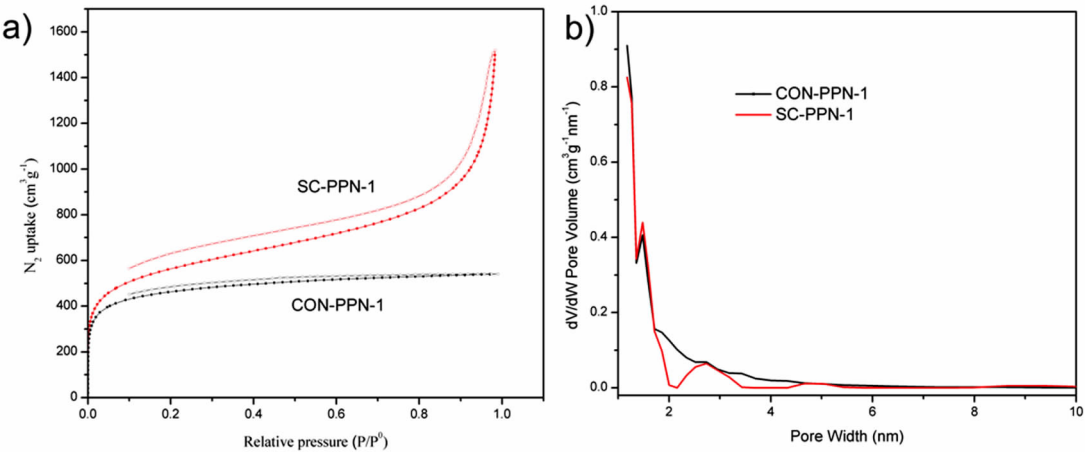


图 5 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的 N_2 吸附曲线(a)和孔径分布曲线(b)
Figure 5 N_2 sorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of CON-PPN-1 and SC-PPN-1 measured at 77 K

表 1 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的孔结构及气体吸附性能
Table 1 Porosity data and gas uptake of CON-PPN-1 and SC-PPN-1

聚合物	比表面积 $SA_{BET} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积 ^a $V_{Micro} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积 ^b $V_{Total} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔占比 V_{Micro} / V_{Total}	氢气吸附容量 ^c ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	二氧化碳吸附容量 ^d ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CON-PPN-1	1744	0.45	0.83	0.54	167.3	66.8
SC-PPN-1	2052	0.36	1.71	0.21	192.2	73.6

^a 微孔体积由 t-plot 方法计算得到;^b 总孔体积由 77K 下相对压力为 0.95 时的氮气吸附曲线计算得到;^c 材料在 77K 和 100kPa 对氢气的吸附量;^d 材料在 273K 和 100kPa 对二氧化碳的吸附量。

样品的孔结构的改善必然对其气体吸附性能产生影响。为了进一步评估 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 的气体吸附性能,我们测试了它们在 77K 下的 H₂ 吸附以及 273K 下的 CO₂ 吸附等温线,测试结果如图 6 所示。CON-PPN-1 在 77K 和 100kPa 的条件下对氢气的吸附量为 167.3cm³·g⁻¹,而 SC-PPN-1 对氢气的吸附量可达 192.2cm³·g⁻¹,增长了 14.9%。在压力达到 100kPa 后,SC-PPN-1 对氢气的吸附容量并未达到饱和,说明了它在高压储氢领域可能有良好的潜在应用前景。与氢气吸附类似,经由超临界二氧化碳活化的 SC-PPN-1 样品在 273K 下的二氧化碳吸附量也得到了提升,PPN-1 对二氧化碳的吸附量从 66.8cm³·g⁻¹ 提高到 73.6cm³·g⁻¹。以上结果进一步证实了超临界二氧化碳活化显著地强化了有机多孔聚合物的气体性能。

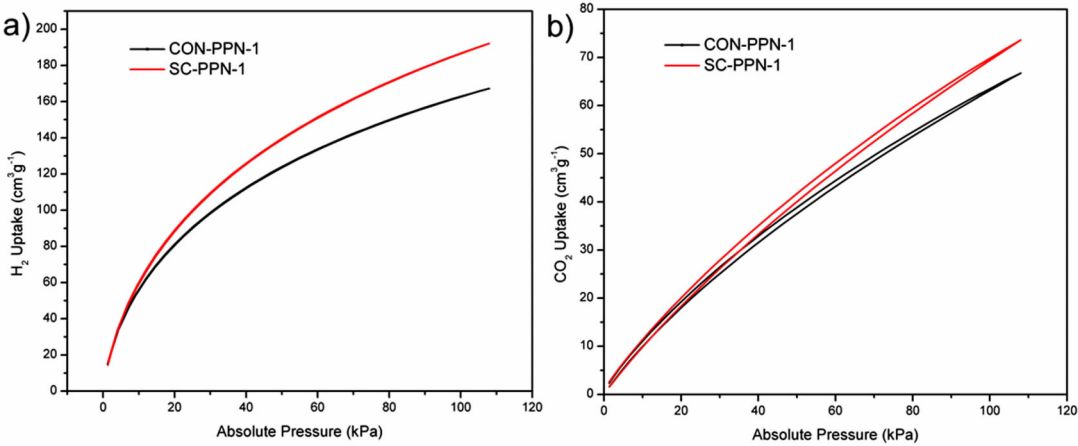


图 6 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 在 77K 下的 H₂ 吸附曲线(a)和 273K 下的 CO₂ 吸附曲线(b)

Figure 6 H₂ sorption isotherms (a) at 77K and CO₂ sorption isotherms (b) at 273K of CON-PPN-1 and SC-PPN-1

3 结论

总之,利用传统的溶剂交换-真空热处理活化法和超临界二氧化碳活化法对 PPN-1 进行了不同的处理,得到的 CON-PPN-1 和 SC-PPN-1 从形貌到吸附性能上都有很大的不同。经过条件温和的超临界二氧化碳活化后,SC-PPN-1 的比表面积高达 2052m²·g⁻¹。比表面积的提高,使得它在气体吸附性能方面有着良好的表现,对氢气的吸附量高达 192.2cm³·g⁻¹。本研究显示,超临界二氧化碳活化是一种有效的活化多孔有机聚合物的方法,这为其它有机多孔聚合物的活化提供了借鉴意义,有望在诸多领域中发挥更广阔的效用。

参考文献:

[1] Lu W, Yuan D, Zhao D, Schilling CI, Plietzsch O, Muller T, Braäse S, Guenther J, Bluümel J, Krishna R, Li Z, Zhou H. Chem Mater, 2010,22(21):5964~5972.

- [2] Lu W, Yuan D, Sculley J, Zhao D, Krishna R, Zhou H. J Am Chem Soc, 2011, 133(45): 18126~18129.
- [3] Zhang P, Weng Z, Guo J, Wang C. Chem Mater, 2011, 23(23): 5243~5249.
- [4] Lu W, Sculley J P, Yuan D, Krishna R, Wei Z, Zhou H. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(30): 7480~7484.
- [5] Yuan D, Lu W, Zhao D, Zhou H. Adv Mater, 2011, 23(32): 3723~3725.
- [6] Mondloch J E, Karagiari O, Farha O K, Hupp J T. CrystEngComm, 2013, 15(45): 9258.
- [7] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud K P. J Am Chem Soc, 2008, 130(42): 13850~13851.
- [8] Feng D, Gu Z, Li J, Jiang H, Wei Z, Zhou H. Angew Chem Int Ed, 2012, 124(41): 10307~10310.
- [9] Yaghi O M, Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M. Nature, 1999, 402(6759): 276~279.
- [10] Ma L, Jin A, Xie Z, Lin W. Angew Chem Int Ed, 2009, 121(52): 10089~10092.
- [11] Nelson A P, Farha O K, Mulfort K L, Hupp J T. J Am Chem Soc, 2009, 131(2): 458~460.
- [12] Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, Hauser B G, Wilmer C E, Sarjeant A A, Snurr R Q, Nguyen S T, Yazaydin A O, Hupp J T. J Am Chem Soc, 2009, 131(2): 458~460.
- [13] Koh K, Van Oosterhout J D, Roy S, Wong A G, Matzger A J. Chem Sci, 2012, 3(8): 2429.
- [14] Han D, Jiang F, Wu M, Chen L, Chen Q, Hong M. Chem Commun, 2011, 47(35): 9861.
- [15] Sarno M, Baldino L, Scudieri C, Cardea S, Ciambelli P, Reverchon E. Nanotechnology, 2017, 28(20): 204001.
- [16] Ding J, Ma W, Song F, Zhong Q. J Appl Polym Sci, 2013, 130(4): 2877~2885.
- [17] Xie L, Suh M P. Chem Eur J, 2013, 19(35): 11590~11597.
- [18] Yaghi O M, Li H, Davis C, Richardson D, Groy T L. Acc Chem Res, 1998, 31(8): 474~484.

Enhanced Surface Area and Gas Uptake in Porous Polymer Networks Activated by Supercritical Carbon Dioxide Exchange

JIA Zi-yan, YUAN Da-qiang*

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, CAS, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Two different activation methods, conventional solvent exchange-vacuum heat treatment and supercritical carbon dioxide exchange, were used to activate PPN-1 to get the corresponding samples, CON-PPN-1 and SC-PPN-1. Compared with CON-PPN-1, color and morphology of SC-PPN-1 changed much. Porosity and adsorption property of the two samples were further characterized by FT-IR, ^{13}C -NMR, SEM and N_2 sorption. Gas sorption experiments revealed that SC-PPN-1 has a higher surface area up to $2052\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, about 18% rise than $1744\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ of CON-PPN-1. In addition, there is an obvious increase of adsorption capacity of hydrogen and carbon dioxide in SC-PPN-1.

Key words: Porous polymer networks; Traditional activation; Supercritical carbon dioxide; Surface area; Gas uptake