

# Conjugated Polycarbazole Network for Gas Storage and Separation

Fei Jiang, Guie Chen, Haifang Mao, Jun Yu, Jing Ye, Zijian Yao, Jianyong Zhang, Wei Deng\*

School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai

Email: \*dengwei@sit.edu.cn

Received: Nov. 10<sup>th</sup>, 2017; accepted: Nov. 23<sup>rd</sup>, 2017; published: Nov. 30<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Two Conjugated Polycarbazole frameworks P-1 (Cz-DTBT-Cz) and P-2 (Cz-TT-Cz) with Z-type DTBT moiety and propeller-type TT bithiophene as the core were synthesized to decrease the emissions of greenhouse gas such as CO<sub>2</sub> and so on. The unique structure of DTBT moiety and propeller-type TT bithiophene moiety is a superior candidate to constructed organic porous materials. The results turn out that the performances of obtained polymers are quite different based on the two strategies. Both the thermogravimetric curve shows that the two compounds are very stable. The BET result shows that P1 with a BET of 752 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> is 1.52 folders of P2 (589) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. CO<sub>2</sub> isotherms show P1 owns the better gas uptake abilities. The results make it clear that the synthetic path and polymerization methods can make great difference on the performance of materials and the path 1 reported here is much better selection to prepare the P-1 (Cz-DTBT-Cz) with ultra-micropores and brilliant ability for gas adsorption.

## Keywords

Conjugated Microporous Polymers, Absorption, Storage, Separation

# 共轭微孔聚合物在CO<sub>2</sub>气体存储和分离方面的应用基础研究

姜 飞, 陈桂娥, 毛海舫, 俞 俊, 叶 静, 姚子健, 张建勇, 邓 维\*

上海应用技术大学, 化学与环境工程学院, 上海

Email: \*dengwei@sit.edu.cn

收稿日期: 2017年11月10日; 录用日期: 2017年11月23日; 发布日期: 2017年11月30日

\*通讯作者。

文章引用: 姜飞, 陈桂娥, 毛海舫, 俞俊, 叶静, 姚子健, 张建勇, 邓维. 共轭微孔聚合物在 CO<sub>2</sub> 气体存储和分离方面的应用基础研究[J]. 化学工程与技术, 2017, 7(6): 315-324. DOI: 10.12677/hjct.2017.76043

## 摘要

本研究以Z型结构的二己基噻吩并苯并噻二唑(DTBT)单体和螺旋桨结构的连噻吩(TT)为中间核,通过改变单体的空间扭曲度,来增加聚合物的比表面积,设计了两类共轭微孔聚合物P-1 (Cz-DTBT-Cz)和P-2 (Cz-TT-Cz)来用于CO<sub>2</sub>气体的吸附、储存及分离。热重分析表明两聚合物的稳定性良好;随后测定了纯气体N<sub>2</sub>的吸附等温线,氮气吸附等温线显示P-1的比表面积(752 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)是P-2 (589 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)的1.52倍,并利用Clausius Clapeyron方程计算出了相关的吸附焓值,测试结果表明,P-1在各个方面的性能都优于P-2,在清洁能源与环境领域具有较大的发展潜力。

## 关键词

共轭微孔, 吸附, 存储, 分离

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着石油等化石原料的不断使用,使得CO<sub>2</sub>等温室气体的排放量不断增加,据统计大气中的CO<sub>2</sub>浓度已经增长到工业革命以前的1.4倍,对人们的生活环境造成了严重的影响[1]。因此寻求高效的CO<sub>2</sub>处理方法,实现CO<sub>2</sub>的有效捕集,是十分必要的;同时随着以H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> [2] [3]为代表的清洁能源[4] [5]不断发展,如何实现燃料气的有效存储与分离是人们关注的另一个热点。而共轭微孔聚合物[6] [7]凭借其稳定的化学性质、较大的比表面积、均匀窄小的孔径分布以及较低的骨架密度等特点,使其在众多的气体吸收及分离[8]等方面有着较好的发展前景。但是由于共轭微孔聚合物的吸收存储性能受到单体空间结构、孔道形貌以及有效的化学基团等多方面的影响,而其中单体的有效结构又是决定微孔聚合物最终吸收性能的决定性因素,因此寻求合适的合成材料,以获得拥有较为良好空间构型的单体,实现CO<sub>2</sub>的高效的捕集以及H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等燃料气的存储分离[9] [10],是研究共轭微孔聚合物的有效途径。

咪唑及其衍生物是一类具有刚性稠环结构的含氮芳杂环化合物,该类化合物具有较高的光热稳定性[11] [12],用其搭建的干态微孔道具有永久性,而且结构中的氮杂环可以对CO<sub>2</sub>等酸性气体起到一定的吸收作用[13],分子中较大的共轭体系和较强的内电荷转移使得咪唑类化合物可以在一定情况下引入某种特定的官能团,而具有一定的可设计性,因此咪唑是合成共轭微孔聚合物的理想材料。而噻吩富电子结构,可以与负电子的CO<sub>2</sub>之间形成较强的作用[14] [15]。此外,由于该类化合物具有π-共轭体系使其通过简单的掺杂或者化学修饰的方法就可以得到不同空间构型的聚合物,也是合成共轭微孔聚合物的理想材料,但噻吩类的聚合物刚性较弱,在干燥过程中会使体系发生坍塌,孔道减少。通过将带有稠环结构的咪唑基团引入材料骨架中,可以增强聚合物的刚性,获得较为理想的孔道结构。同时以噻吩为中间核,设计不同空间构型的连噻吩聚合物,可以在一定程度上增大聚合物的空间扭曲度,进而增大微孔材料的比表面积。本实验以咪唑为基底,以共轭性能较好的DTBT和TT为中间核,合成了两种不同空间构型的微孔材料,通过增大单体的空间扭曲度,以期来增加聚合物的比表面积,从而来获得良好的气体吸附能力。

## 2. 实验材料与设备

### 2.1. 实验材料

① 噻吩, 苯并噻二唑, 咪唑(99%), 硝基苯, 铜粉, N-溴代丁二酰亚胺(NBS) (99%)百灵威科技有限公司; ② 乙腈(AR), 氯仿(AR), DMF(AR), 甲醇(AR), 二氯甲烷(AR), 无水硫酸钠(AR), 无水碳酸钾(AR), 氨水(AR), 西陇化工股份有限公司; ③ 四氢呋喃(THF)(HPLC), 无水三氯化铁(97%), N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, 99.8%)天津赛孚瑞科技有限公司; ④ 硅胶, 200-300 目, 青岛海洋化工试剂公司; ⑤ 石油醚, 工业级, 直接使用; ⑥ 氯仿及其干燥: 氩气保护下, 避光, 在氯仿中加入适量的氢化钙, 40℃搅拌过夜。常压下蒸馏, 收集备用; ⑦ THF 及其纯化: 将色谱纯的 THF 提前用氢氧化钾预干燥, 然后将 THF 转移至加热回流装置中, 氮气保护下, 加入金属钠, 回流 4 小时左右后, 再加入显色剂二苯甲酮, 继续回流, 待溶液变为蓝色或深紫色即可蒸出, 收集使用。

试剂: 所用化学试剂多数为 J&K、Aldrich、Acros 以及阿拉丁试剂公司, 对有特殊要求的反应, 所用试剂及溶剂均需经过常规纯化处理过程。

### 2.2. 实验设备

① 核磁共振仪: Bruker AV 600M 核磁共振仪测试单体的  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR 谱, tetramethylsilane (TMS) 作为内标; ② 红外光谱仪: Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer 测试聚合物的 FT-IR 光谱, 采用 attenuated total reflection (ATR)模式; ③ 扫描电子显微镜: Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜, 测试加速电压 3.0 kV, 样品测试前喷金处理; ④ 热重分析仪: 聚合物的稳定性测试通过 TQ-600 热重分析仪测试, 氮气气氛, 量程 600℃, 升温速率 5℃/min; ⑤ 固体核磁共振仪: 聚合物固体核磁  $^{13}\text{C}$  CP-MAS 由固态交叉极化魔角旋转核磁共振仪 Bruker AVANCE-III 进行测试; ⑥ 气体吸附仪: 美国康塔仪器公司 Autosorb-iQ-MP-VP 体积吸附分析仪。

## 3. 实验方法

### 3.1. 材料的表征与测试条件

测试单体的  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱由 Bruker AV 600 MHz 核磁共振仪得出; 聚合物固体核磁  $^{13}\text{C}$  CP-MAS 由固态交叉极化魔角旋转核磁共振仪 Bruker AVANCE-III 400 MHz 进行测试。测试聚合物的 FT-IR 光谱, 由 Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer 得出; 聚合物的稳定性测试通过 Q-5000IR 热重分析仪测试, 氮气气氛, 量程 20℃~800℃, 升温速率 10℃/min; Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜测试聚合的外观形貌, 测试加速电压 5.0 kV, 样品测试前喷金处理。气体吸附测试: Quantachrome Autosorb-iQ-MP-VP 体积吸附分析仪, 测试前, 样品 120℃脱气处理 600 分钟, 聚合物孔道性质通过 77 K 下 0~1.0 bar 氮气吸附-脱附等温线研究, 其孔径分布由吸附等温线通过淬灭固体密度泛函理论计算得来。CO<sub>2</sub> 吸附等温线在 273 K, 298 K 和 0~1.0 bar 条件下完成。

### 3.2. 材料 PCz-TT-Cz 和 PCz-DTBT-Cz 的合成

以下所有的反应均在氩气氛围下进行, 四氢呋喃, 氯仿在使用前, 通过蒸馏进行提纯。咪唑因含有一定的杂质在使用前我们利用石油醚为洗脱剂进行了硅胶柱层析进行分离提纯, 其他原料以及试剂如无特殊说明均可直接使用。聚合物有机微孔材料 PCz-TT-Cz 和 PCz-DTBT-Cz 的具体合成路线如下图 1 所示, 其中连噻吩(2)、二溴连噻吩(3)、DTBT(6)和二溴 DTBT(7)均参照文献制备[3], 具体实验步骤不再详述。

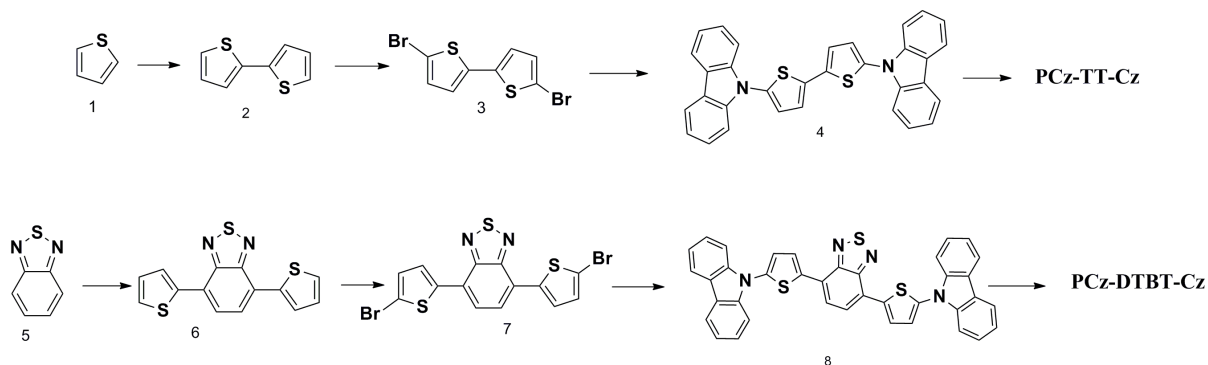


Figure 1. Synthetic pathway towards the materials of PCz-TT-Cz and PCz-DTBT-Cz

图 1. 材料 PCz-TT-Cz 和 PCz-DTBT-Cz 的合成路线

### 3.3. 单体 Cz-TT-Cz(4)的合成

反应开始前首先将 Cu 粉进行活化。称取 Cu 粉(200 mg)放入 200mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 浓 HCl, 100 mL 丙酮, 加入磁子搅拌半小时, 搅拌结束, 将其进行抽滤处理。再次将 Cu 粉加入到丙酮溶液中, 加入三到五粒碘粒继续活化, 搅拌半小时后活化完成的红棕色 Cu 粉抽滤出来作为催化剂进行下一步反应。

氩气保护下, 将化合物 3 (600 mg, 1.85 mmol)加入到 100 mL 装有磁子的干燥梨形反应瓶中, 依次加入咪唑(928 mg, 5.55 mmol), 活化的铜粉 200 mg, 碳酸钾(1.023 g, 7.4 mmol)以及 20 mL 硝基苯。油浴加热到 180℃, 反应 24 小时。因硝基苯沸点较高水泵旋蒸去除不掉, 因此反应结束后将其冷却至室温, 架上蒸馏装置用油泵将硝基苯溶液蒸馏出来, 蒸馏结束后室温加入 30 mL 氨水搅拌 3 小时以除去催化剂。反应结束, 加水加入二氯进行有机相萃取, 有机相用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 旋转蒸发器旋干溶剂, 硅胶粉炒样上样, 硅胶柱进行分离提纯。洗脱剂石油醚: 二氯甲烷为 4:1, 收集黄色色带, 得到最终黄色粉末的单体产物化合物 4 (220 mg, 36.7%)。

### 3.4. 单体 Cz-DTBT-Cz(8)的合成

与单体 Cz-TT-Cz 合成步骤相似, 反应开始前按照之前 Cu 粉活化方法将其进行活化作为催化剂进行下一步反应。氩气保护下, 将化合物 7 (570 mg, 1.24 mmol)加入到 100 mL 装有磁子的干燥梨形反应瓶中, 依次加入咪唑(620 mg, 3.72 mmol), 活化的铜粉 200 mg, 碳酸钾(687 mg, 4.96 mmol)以及 20 mL 硝基苯。使用油泵换气三次。换气结束将反应油浴加热到 180℃, 反应 24 小时。因硝基苯沸点较高水泵旋蒸去除不掉, 因此反应结束后将其冷却至室温, 架上蒸馏装置用油泵将硝基苯溶液蒸馏出来, 蒸馏结束后室温加入 30 mL 氨水搅拌 3 小时以除去催化剂。反应结束, 加水加入二氯进行有机相萃取, 有机相用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 旋转蒸发器旋干溶剂, 硅胶粉炒样上样, 硅胶柱进行分离提纯。洗脱剂石油醚: 二氯甲烷为 4:1, 收集紫红色色带, 得到最终紫色粉末的单体产物化合物 8 (240 mg, 42.0%)。

### 3.5. 聚合物 PCz-TT-Cz 的合成

在含有磁子高温干燥过的 50 mL 高压管中将单体 Cz-TT-Cz (200 mg, 0.40 mmol)溶解在 30 mL 经  $\text{CaH}_2$  干燥后氯仿中, 加入三氯化铁(457.2 mg, 2.82 mmol), 氮气保护。180℃ 高温下避光搅拌 24 小时。反应结束后, 将 100 mL 甲醇加入反应体系终止反应, 室温搅拌 30 分钟, 过滤, 甲醇, 浓盐酸溶液, 去离子水依次冲洗三遍, 将所得粗产品置于索氏提取器中, 甲醇提取 24 小时, 氯仿提取 24 小时, 在用四氢呋喃提取 24 小时。所得聚合物 80℃ 真空干燥 24 小时, 最终得到黑色粉末的聚合物 PCz-TT-Cz。

### 3.6. 聚合物 PCz-DTBT-Cz 的合成

在含有磁子高温干燥过的 50 mL 高压管中将单体 Cz-DTBT-Cz (230 mg, 0.37 mmol) 溶解在 30 mL 经  $\text{CaH}_2$  干燥后氯仿中, 加入三氯化铁(414 mg, 2.55 mmol), 氮气保护。180℃ 高温下避光搅拌 24 小时。反应结束后, 将 100 mL 甲醇加入反应体系终止反应, 室温搅拌 30 分钟, 过滤, 甲醇, 浓盐酸溶液, 去离子水依次冲洗三遍, 将所得粗产品置于索氏提取器中, 甲醇提取 24 小时, 氯仿提取 24 小时, 在用四氢呋喃提取 24 小时。所得聚合物 80℃ 真空干燥 24 小时, 最终得到黑色粉末的聚合物 PCz-DTBT-Cz。

## 4. 实验表征结果与分析

### 4.1. 样品表征

#### 4.1.1. 固体核磁谱图

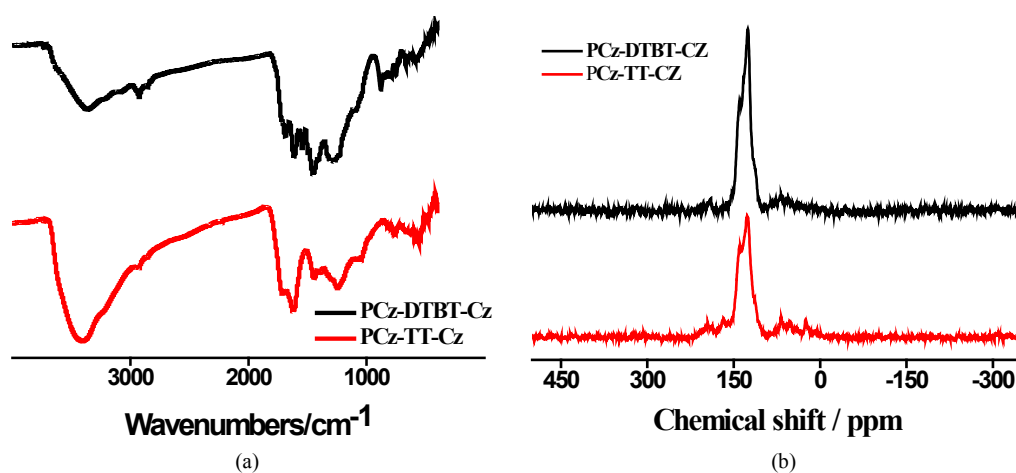
通过 FT-IR 进一步表征所得的聚合物结构, 以材料 PCz-DTBT-Cz 为例分析图谱(图 2), 图中  $722.35\text{ cm}^{-1}$ ,  $878.20\text{ cm}^{-1}$ ,  $1091.20\text{ cm}^{-1}$ ,  $1685.64\text{ cm}^{-1}$ , 为噻吩环上的本征吸收峰,  $749.56\text{ cm}^{-1}$ ,  $1273.77\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452.35\text{ cm}^{-1}$ ,  $1617.14\text{ cm}^{-1}$ , 为咪唑单元的特征吸收峰。N-S-N, C-N, N-S 键的伸缩振动峰在 1200 到 1500 之间也均有表现, 证明了 DTBT 基团的存在。两种聚合物材料都表现出噻吩及咪唑的特征吸收峰。有机微孔聚合物材料 P-2 和 P-1 的固体碳谱见图 2(b), 两个聚合物因为都含有咪唑基团, 所以均在 141 ppm 两聚合物均表现出相似的尖峰, 具有相似的化学位移。这一结果也与其他文献中[16]所报道过的以咪唑为基础的聚合物材料有相似的化学位移。

#### 4.1.2. 扫描电子显微镜图

通过对比可以看到(图 3), 在相同的放大倍数下这两种聚合物具有完全不同的堆积形貌, P-1 为丝状堆积, P-2 为类网状堆积, 两种聚合物均为无定形堆积形貌。通过扫描电子显微镜图片可以发现以咪唑为基础, 中间核体分别引入了共轭性能较好的 P-1 和 P-2 为中间核体, 可以完全改变聚合物的堆积形貌。

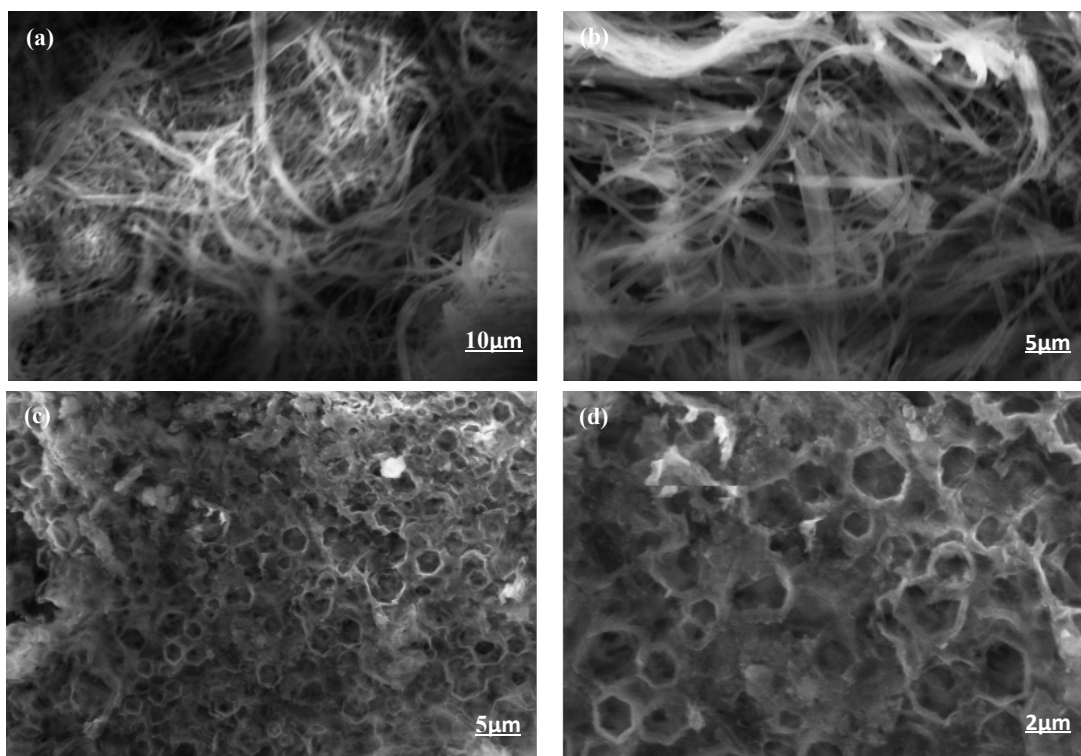
#### 4.1.3. 热重分析

从热重分析图谱(图 4)可以看出, P-1 和 P-2 均表现出优良的热稳定性, 质量损为 5 wt% 时, P-2 的热分解温度为 319℃, P-1 的热分解温度为 352℃。上述数据表明两种聚合物均有较好的热稳定性。

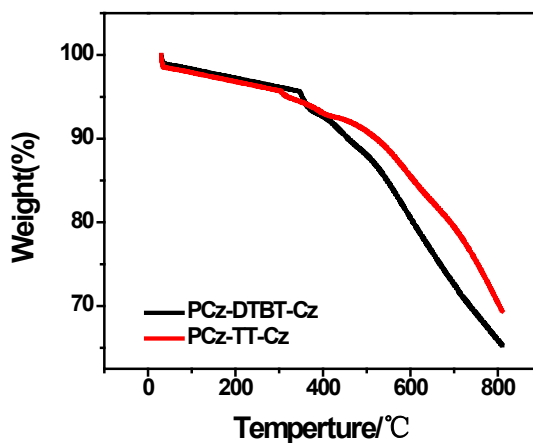


**Figure 2.** (a) FT-IR spectra of PCz-TT-Cz and PCz-DTBT-Cz polymers; (b) Solid state magic angle spinning  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra spectra of PCz-DTBT-Cz and PCz-TT-Cz

**图 2.** (a) 聚合物 PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 的红外光谱图; (b) PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 的固态交叉极化魔角旋转核磁共振谱



**Figure 3.** Field-emission scanning electron microscopy images of (a) (b) PCz-DTBT-Cz and (c) (d) PCz-TT-Cz  
**图 3.** (a)、(b)和(c)、(d)分别为 PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 聚合物的扫描电子显微镜图片



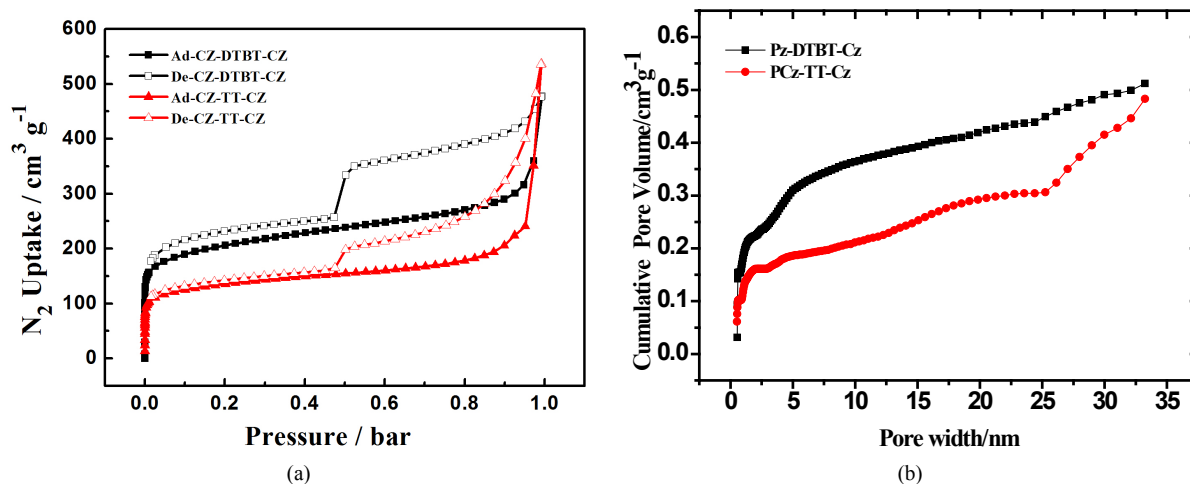
**Figure 4.** Thermal gravimetric analysis (TGA) curves of polymers PCz-DTBT-Cz and PCz-TT-Cz

**图 4.** 聚合物 PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 的热失重分析图

## 4.2. 聚合物气体吸收性能

### 4.2.1. 氮气吸附等温线

图 5 中(a)为 DTBT 和 TT 为中间核的咪唑类微孔聚合物, 在 77 K 条件下的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线, 以氮气为探针分子探测两种聚合物的孔特性。从各吸附等温线的纵坐标  $N_2$  吸附量可以看出, P-1 和 P-2 两种聚合物在相对较小的压力小于 0.02 的低压区, 均与  $N_2$  有较强内吸附作用, 氮气吸附量可观, 属于



**Figure 5.** (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of PCz-DTBT-Cz and PCz-TT-Cz Polymers; (b) Different pore volumes were calculated by application of Brunauer-Emmett-Teller (BET)

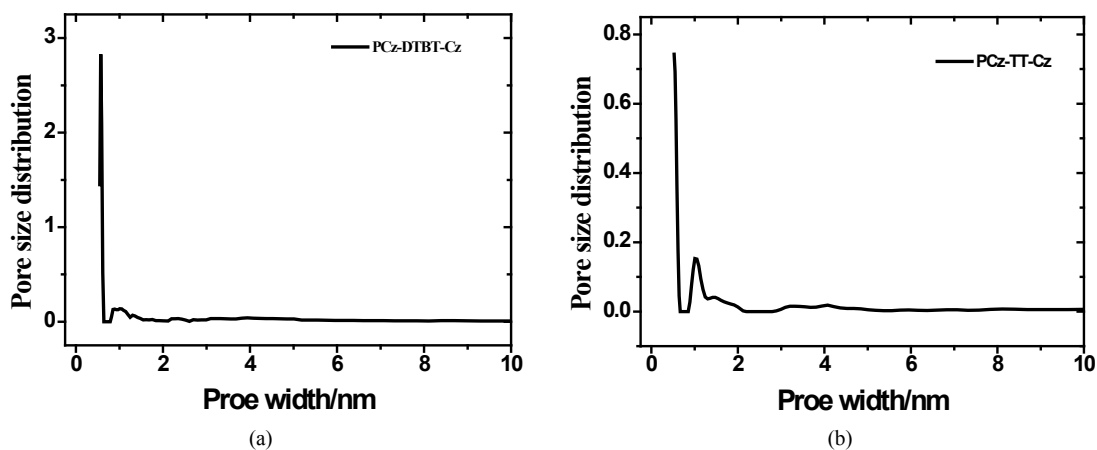
**图 5.** (a) 77 K 条件下聚合物 PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线; (b) 淬火固体密度泛函理论计算的 PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 两种材料的孔容分布

典型的 I 型吸附, 说明两种聚合物均具有较大的微孔分布, 说明在相同的咪唑基础上, P-1 的单体比 P-2 具有个更大空间扭曲度, 进而增大了所得聚合物的比表面积, 且前者所形成的孔道结构较稳定、牢固, 可以在一定程度上增加材料的骨架刚性保证材料在干态状态下尽可能的保留微孔道结构。而继续增大压力直至 0.5 bar 左右, 在此范围内氮气的吸附量随压力的增加而缓慢增加, 表明两种聚合物中含有一定量的介孔分布。在相对较高的压力下, 两聚合物对 N<sub>2</sub> 的吸附量急剧提升, 这是因为在较高压力下, 材料中较为疏松的纳米级微孔部分崩塌, 形成了小型或边界不清的空隙所造成的[17]。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 计算, P-1 和 P-2 的比表面积分别为 752 m<sup>2</sup>/g 和 589 m<sup>2</sup>/g, P-1 的比表面积约是 P-2 的 1.52 倍, 其主要原因可能是前者的中间核在更大程度上改变了单体的空间扭曲度, 使得所形成材料的比表面积增大。而且以连噻吩 DTBT 为中间核所得聚合物的比表面积, 高于同类型聚合物的比表面, 如以单体噻吩为核, 比表面积为 577 m<sup>2</sup>/g [18], 以螺旋结构的芴为核所得比表面积为 450 m<sup>2</sup>/g [19], 以芘为核所得比表面积为 505 m<sup>2</sup>/g [20] [21]。通过对比发现, 在氮气脱附实验中, 两种聚合物在压力为 0.5 bar 左右, 脱附速率下降速度变快, 这一现象主要起源于材料体系内的介孔分布, 属于 H1 滞后环, 两种材料体系中可能均存在少量的柱形孔[22]。图 5 中(b)为两聚合物经由淬火固体密度泛函理论计算得出孔容分布图, 由图中可以看出, P-1 的孔容大于 P-2, 这可能是中间核 DTBT 的引入在更大程度上实现了聚合物的空间切割所造成的。

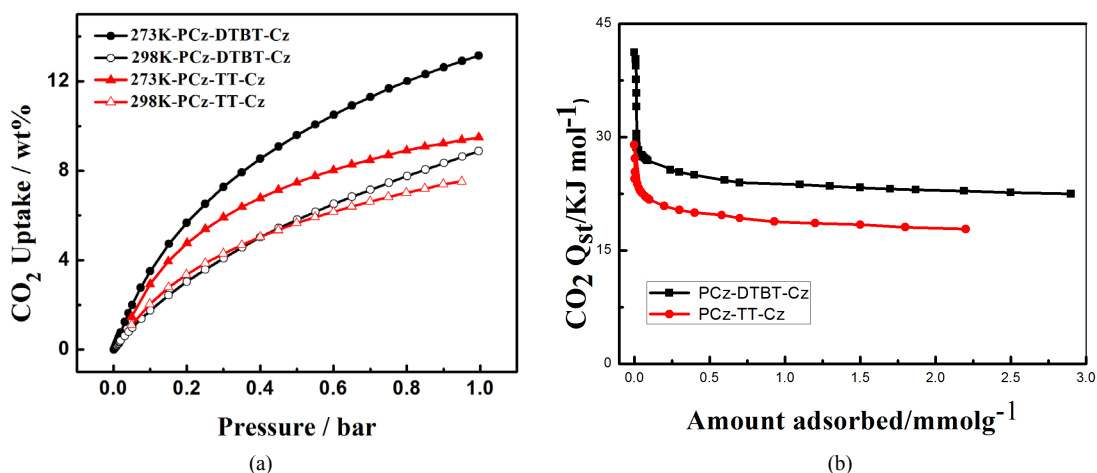
由淬火固体密度泛函理论计算还可得出两种聚噻吩微孔材料的孔径分布曲线, 见图 6, 从图中可以看出聚合物 P-1 的主孔区分布在 0.54 nm 和 1.00 nm, 大于 2 nm 仅有少量的介孔分布, 没有大孔存在; P-2 的主孔分布区在 0.52 nm 和 1.00 nm, 大于 2 nm 有一定量的介孔存在, 与吸附等温线相吻合。从上述结果可以看出, 两种聚合物的孔分布具有一定的均一性, P-1 的孔分布范围比 P-2 更小, 孔的分布更加均一, 这可能是前者的刚性更强导致的, 在一定程度上说明: 相同聚合条件下, 聚合物骨架刚性的增强有利于孔的均一分布。

#### 4.2.2. CO<sub>2</sub> 吸附等温线

上述 N<sub>2</sub> 吸附参数表明, 四种噻吩具有不同的孔结构参数, 为了进一步研究中核刚性强弱, 空间构型等对聚合物的影响, 分别测定了两种聚合物在 273 K 和 298 K 条件下的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线, 从图 7(a)中



**Figure 6.** Different pore size distributions were calculated by application of Brunauer-Emmett-Teller (BET)  
**图 6.** 淬火固体密度泛函理论计算的 PCz-DTBT-Cz (a) 和 PCz-TT-Cz (b) 两种材料的孔径分布



**Figure 7.** (a) CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of PCz-DTBT-Cz and PCz-TT-Cz Polymers at 273 K and 298 K. (b) CO<sub>2</sub> variation of gas isosteric enthalpies with the adsorbed amount  
**图 7.** (a) 在 273 K 和 298 K 条件下聚合物材料 PCz-DTBT-Cz 和 PCz-TT-Cz 的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线；(b) CO<sub>2</sub> 吸附焓的变化

可以看出在 273 K, 1 bar 下 P-1 的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 13.1 wt%。298 K, 1 bar 下 CO<sub>2</sub> 的吸附量为 8.9 wt%。在 273 K, 1 bar 下 P-2 的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 9.5 wt%。298 K, 1 bar 下 CO<sub>2</sub> 的吸附量为 7.7 wt%。从上述结果可以看出, 在 273 K 和 298 K, 1 bar 的条件下两种聚合物均有一定的 CO<sub>2</sub> 吸附量, 但在 273 K、1 bar 下, P-1 的 CO<sub>2</sub> 吸附量是 P-2 的 1.38 倍, 主要的原因可能是两种聚合物的堆积形貌在一定程度上影响了 CO<sub>2</sub> 的吸附量, P-1 丝状的堆积结构更有利于 CO<sub>2</sub> 分子的附着, 此外由于中间核 DTBT 使得聚合物的空间扭曲度变大, 增加了材料的比表面积, 两者的共同作用使得 CO<sub>2</sub> 吸附能力增强。图 7(b) 是两种聚合物吸附焓随吸附量变化曲线。从图中可以看出, P-1 和 P-2 在零表面负载时的表面吸附焓分别为 29.53 KJ/mol 和 25.40 KJ/mol, 两种聚合物的吸附焓随着表面负载量的不断增加, CO<sub>2</sub> 吸附分子与基底聚合物的作用均呈现下降的趋势, 但在整个压力变化范围内, 前者的吸附焓都略高于后者, 这就可以解释左图中 P-1 的吸附等温线高于 P-2 的原因。这可能是在相同的咪唑基础上, 相比于中间核 TT 来说, DTBT 的氮硫键拥有较大的电子云密度, 可以增强与酸性缺电子结构的 CO<sub>2</sub> 之间的相互作用, 进而增加 CO<sub>2</sub> 的吸附量。从上述 CO<sub>2</sub> 的数据结果中可以看出, 通过改变中间核的结构, 可以提高材料的 CO<sub>2</sub> 吸附能力。



## 5. 结论

本实验合成了两种基于咪唑基团的共轭微孔聚合物 P-1 (Cz-DTBT-Cz) 和 P-2 (Cz-TT-Cz), 通过红外光谱和固体核磁证明成功合成了目标产物, 利用扫描电镜分析出了两聚合物的具有完全不同的堆积形貌且均为无定形堆积形貌。热重实验分析: P-1 和 P-2 的质量损为 5 wt% 时, 热分解温度均在 300°C 以上, 具有较好的热稳定性; N<sub>2</sub> 吸附试验显示 P-1 和 P-2 的比表面积分别为 752 m<sup>2</sup>/g 和 589 m<sup>2</sup>/g, 前者是后者的 1.52 倍, 其主要原因可能是前者的中间核在更大程度上改变了单体的空间扭曲度, 使得所形成材料的比表面积增大。N<sub>2</sub> 吸附试验显示在 273 K, 1 bar 下 P-1 的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 13.1 wt%, 298 K, 1 bar 下 CO<sub>2</sub> 的吸附量为 8.9 wt%; 在 273 K, 1 bar 下 P-2 的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 9.5 wt%, 298 K, 1 bar 下 CO<sub>2</sub> 的吸附量为 7.7 wt%, 这一结果与用 Clausius Clapeyron 方程计算出的相关吸附焓值相一致, 且 P-1 的吸附性能较好, 优于报道过的大部分微孔聚合物。综合来看共轭微孔聚合物 P-1 是更为理想的气体吸收及存储材料。

## 基金项目

上海市教委项目 (ZZyyx15010), 上海应用技术大学人才项目 (1011XQ171043, DCX2017130, DCX2017136)。

## 参考文献 (References)

- [1] Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, U. S. Department of Commerce, National Oceanic & Atmospheric Administration.
- [2] Rowsell, J.L.C. and Yaghi, O.M. (2005) Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 4670-4679. <https://doi.org/10.1002/anie.200462786>
- [3] Murray, L.J., Dinca, M. and Long, J.R. (2009) Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1294-1314. <https://doi.org/10.1039/b802256a>
- [4] Dawson, R., Cooper, A.I. and Adams, D.J. (2013) Chemical Functionalization Strategies for Carbon Dioxide Capture in Microporous Organic Polymers. *Polymer International*, **62**, 345-352. <https://doi.org/10.1002/pi.4407>
- [5] Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H. and Long, J.R. (2012) Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 724-781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>
- [6] Jiang, F., Sun, J., Yang, R., Qiao, S., An, Z., Huang, J., Mao, H., Chen, G. and Ren, Y. (2016) A Facile Approach to Prepare a Microporous Polycarbazole P-Tetra(4-(N-Carbazolyl)Phenyl)Silane Network with High CO<sub>2</sub> Storage and Separation Properties. *New Journal of Chemistry*, **40**, 4969-4973. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03215F>
- [7] Jiang, J.X., Su, F., Trewin, A., Wood, C.D., Campbell, N.L., Niu, H., Dickinson, C., Ganin, A.Y., Rosseinsky, M.J., Khimyak, Y.Z. and Cooper, A.I. (2007) Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks. *Angewandte Chemie*, **46**, 8574-8578. <https://doi.org/10.1002/anie.200701595>
- [8] Preis, E., Widling, C., Brunklaus, G., Schmidt, J., Thomas, A. and Scherf, U. (2013) Microporous Polymer Networks (MPNs) Made in Metal-Free Regimes: Systematic Optimization of a Synthetic Protocol toward N-Arylcarbazole-Based MPNs. *ACS Macro Letters*, **2**, 380-383. <https://doi.org/10.1021/mz400126f>
- [9] Vilela, F., Zhang, K. and Antonietti, M. (2012) Conjugated Porous Polymers for Energy Applications. *Energy & Environmental Science*, **5**, 7819-7832. <https://doi.org/10.1039/c2ee22002d>
- [10] Xie, Y., Wang, T.T., Liu, X.H., Zou, K. and Deng, W.Q. (2013) Capture and Conversion of CO<sub>2</sub> at Ambient Conditions by a Conjugated Microporous Polymer. *Nature Communications*, **4**, 1960. <https://doi.org/10.1038/ncomms2960>
- [11] Gu, C., Chen, Y.C., Zhang, Z.B., Xue, S.F., Sun, S.H., Zhang, K., Zhong, C.M., Zhang, H.H., Pan, Y.Y., Lv, Y., Yang, Y.Q., Li, F.H., Zhang, S.B., Huang, F. and Ma, Y.G. (2013) Electrochemical Route to Fabricate Film-Like Conjugated Microporous Polymers and Application for Organic Electronics. *Advanced Materials*, **25**, 3443-3448. <https://doi.org/10.1002/adma.201300839>
- [12] Liu, X., Xu, Y. and Jiang, D. (2012) Conjugated Microporous Polymers as Molecular Sensing Devices: Microporous Architecture Enables Rapid Response and Enhances Sensitivity in Fluorescence-On and Fluorescence-Off Sensing. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 8738-8741. <https://doi.org/10.1021/ja303448r>

- [13] Jiang, F., Wang, J., Li, J., Wang, N., Bao, X., Wang, T., Yang, Y., Lan, Z. and Yang, R. (2013) Supramolecular Assemblies with Symmetrical Octahedral Structures—Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 375-379. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200923>
- [14] Qiao, S., Du, Z., Huang, W. and Yang, R. (2014) Influence of Aggregated Morphology on Carbon Dioxide Uptake of Polythiophene Conjugated Organic Networks. *Journal of Solid State Chemistry*, **212**, 69-72. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.025>
- [15] Chen, X., Qiao, S., Du, Z., Zhou, Y. and Yang, R. (2013) Synthesis and Characterization of Functional Thieryl-Phosphine Microporous Polymers for Carbon Dioxide. *Macromolecular Rapid Communications*, **34**, 1181-1185. <https://doi.org/10.1002/marc.201300328>
- [16] Jiang, F., Wang, N., Du, Z., Wang, J., Lan, Z. and Yang, R. (2012) Thiophene-Coated Functionalized M12L24 Spheres: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties. *Chemistry—An Asian Journal*, **7**, 2230-2234. <https://doi.org/10.1002/asia.201200413>
- [17] Kiskan, B. and Weber, J. (2012) *ACS Macro Letters*, **133**, 19416-19421.
- [18] Schmidt, J., Weber, J., Epping, J.D., Antonietti, M. and Thomas, A. (2009) Microporous Conjugated Poly(thienylene arylene) Networks. *Advanced Materials*, **21**, 702-705. <https://doi.org/10.1002/adma.200802692>
- [19] Weber, J. and Thomas, A. (2008) Toward Stable Interfaces in Conjugated Polymers: Microporous Poly(p-phenylene) and Poly(phenyleneethynylene) Based on a Spirobifluorene Building Block. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 6334-6335. <https://doi.org/10.1021/ja801691x>
- [20] Cheng, G., Hasell, T., Trewin, A., Adams, D.J. and Cooper, A.I. (2012) Soluble Conjugated Microporous Polymers. *Angewandte Chemie*, **51**, 12727-12731. <https://doi.org/10.1002/anie.201205521>
- [21] Jiang, F., Choy, W.C.H., Li, X.C., Zhang, D. and Chen, J.Q. (2015) Post-treatment-Free Solution-Processed Non-stoichiometric NiOx Nanoparticles for Efficient Hole-Transport Layers of Organic Optoelectronic Devices. *Advanced Materials*, **27**, 2930-2937. <https://doi.org/10.1002/adma.201405391>
- [22] Budd, P.M., Ghanem, B.S., Makhseed, S., Mckeown, N.B., Msayib, K.J. and Tattershall, C.E. (2004) Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Robust, Solution-Processable, Organic Nanoporous Materials. *Chemical Communications*, **0**, 230-231. <https://doi.org/10.1039/b311764b>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjcet@hanspub.org](mailto:hjcet@hanspub.org)