



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102369207 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 200980156879. 6

(22) 申请日 2009. 12. 22

(30) 优先权数据

61/193, 780 2008. 12. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2009/001893 2009. 12. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/072002 EN 2010. 07. 01

(73) 专利权人 温莎大学

地址 加拿大安大略

(72) 发明人 大卫·迈克尔·安东内利

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C07F 11/00 (2006. 01)

B01J 20/26 (2006. 01)

(续)

(56) 对比文件

F. ALBERT COTTON et al.. The Elements of the First Transition Series. 《ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY A Comprehensive Text》. 1980, 第 704, 716, 732 页.

P. D. SMITH et al.. Ethylene Polymerization Catalysts from Supported Organotransition Metal Complexes. II.

Chromium Alkyls. 《Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry》. 1990, 第 28 卷 (第 13 期), 第 3587-3601 页.

Carola Schulzke et al.. The Unusual Stability of Homoleptic Di- and Tetravalent Chromium Alkyls. 《Organometallics》. 2002, 第 3810-3816 页.

S. I. BEILIN et al.. A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ORGANOMETALLIC DERIVATIVES OF THE TRANSITION METALS IN THEIR LOWEST OXIDATION STATES. 《Journal of Organometallic Chemistry》. 1977, 第 142 卷第 145-148 页.

Stanley L. Latesky et al.. Synthetic and Mechanistic Aspects of Intramolecular Aliphatic CH Bond Activation by Ti(IV) and Zr(IV) Metal Centers. 《J. Am. Chem. Soc.》. 1985, 第 107 卷第 5981-5987.

Geoffrey K. Barker et al.. Silylmethyl and Related Complexes. Part 6. Preparation, Properties, and Crystal and Molecular Structure of Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-chromium(iii)

the Chemistry of Related Compounds of Titanium(iii), Vanadium(iii), Zirconium(iv), and Hafnium(iv). 《J. C. S Dalton》. 1978, 第 734-740 页. (续)

审查员 南艳

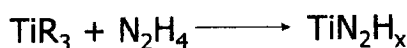
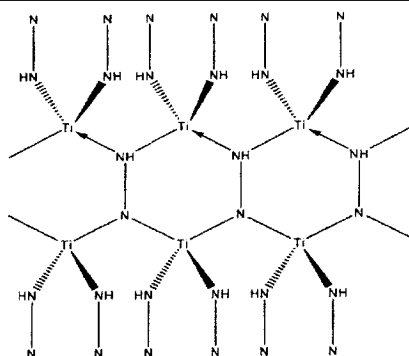
权利要求书3页 说明书17页 附图20页

(54) 发明名称

金属酰肼材料

(57) 摘要

本发明提供用于储氢的如下新的聚合物:(i) 一种包括  $-\text{[MN}_2\text{]}-$  作为重复单元的聚合物, 其中 M 选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo 及其混合物; 和 (ii) 一种包括  $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  作为重复单元的聚合物, 其中 M 选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo 及其混合物。



[ 转续页 ]

[ 接上页 ]

(51) Int. Cl.

*H01M 8/00* (2006.01)

*C06B 43/00* (2006.01)

*C07F 7/28* (2006.01)

*C07F 9/00* (2006.01)

*C08G 79/00* (2006.01)

*F02K 9/08* (2006.01)

*C01B 3/00* (2006.01)

(56) 对比文件

Von W. SEIDEL et al.,

Darstellung und Eigenschaften von

Triarylvanadin-Verbindungen. 《Z. anorg. allg.

Chem》. 1977, 第 146-152 页.

1. 一种包括  $-\text{[MN}_2\text{]}-$  作为重复单元的聚合物, 其中 M 选自 Ti、V、Cr 及其混合物, 和其中所述聚合物还包含一种或多种残留基团。

2. 权利要求 1 的聚合物, 其中 M 选自 Cr。

3. 权利要求 1 或 2 的聚合物, 其中所述一种或多种残留基团的存在量为所述聚合物的 25 重量%或小于所述聚合物的 25 重量%。

4. 权利要求 1 或 2 的聚合物, 其中所述一种或多种残留基团的存在量为所述聚合物的 10 重量%或小于所述聚合物的 10 重量%。

5. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物用于储氢。

6. 权利要求 5 的聚合物, 其中所述聚合物通过将  $\text{H}_2$  与 M 结合来储氢, 其中利用 Kubas 相互作用使  $\text{H}_2$  与 M 结合。

7. 一种包括选自  $-\text{[MN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  和其混合物的重复单元的聚合物, 其中 M 选自 Ti、V、Cr 及其混合物。

8. 权利要求 7 的聚合物, 其中所述重复单元包括  $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$ 。

9. 权利要求 7 或 8 的聚合物, 其中 M 选自 Cr。

10. 权利要求 7 或 8 的聚合物, 其中所述聚合物还包括一种或多种残留基团。

11. 权利要求 10 的聚合物, 其中所述一种或多种残留基团选自残留 R 基团和残留 NH 基团, 其存在量为所述聚合物的 25 重量%或小于 所述聚合物的 25 重量%, 其中 R 基团是有空间需求的基团或保持 M 低配位数的基团。

12. 权利要求 11 所述的聚合物, 其中所述一种或多种残留基团的存在量为所述聚合物的 10 重量%或小于所述聚合物的 10 重量%。

13. 权利要求 7 或 8 中任一项的聚合物, 其中所述聚合物用于储氢。

14. 权利要求 13 的聚合物, 其中所述聚合物通过将  $\text{H}_2$  与 M 结合来储氢, 其中利用 Kubas 相互作用使  $\text{H}_2$  与 M 结合。

15. 一种制备聚合物的方法, 所述方法包括:

(i) 使 M 和 R 反应生成选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物, 其中 M 选自 Ti、V、Cr 及其混合物, 和 R 是有空间需求的基团或保持 M 低配位数的基团; 和

(ii) 使选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物和肼在惰性气氛中反应, 生成包括选自  $-\text{[MN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  及其混合物的重复单元的聚合物, 和其中使选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物和肼反应的步骤是在溶剂的存在下进行的。

16. 权利要求 15 的方法, 其中 M 选自 Cr。

17. 权利要求 15 的方法, 其中所述有空间需求的基团选自烷基、烯基、炔基和氨基。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述烷基包括 1 至 8 个碳原子。

19. 权利要求 17 的方法, 其中所述有空间需求的基团是氨基。

20. 权利要求 15 所述的方法, 其中所述保持 M 低配位数的基团选自芳基、醚基和烯基。

21. 权利要求 15 的方法, 其中所述保持 M 低配位数的基团选自苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、萘基、四氢呋喃、烯丙基和茱基。

22. 权利要求 15 或 21 的方法, 其中 R 选自二(三甲基硅基)甲基和戊二烯。

23. 权利要求 15 的方法, 其中  $\text{MR}_3$  选自三茱基钒、三苄基钛、三[二(三甲基硅基)甲

基] 钛和三戊二烯钛。

24. 权利要求 15 的方法, 其中  $MR_4$  选自  $V(\text{茱基})_3$  四氢呋喃和四苄基钛。

25. 权利要求 15 或 24 的方法, 其中所述惰性气氛是无氧的。

26. 权利要求 15 的方法, 其中所述溶剂是烃溶剂, 所述烃溶剂选自苯、煤油、甲苯和二甲苯。

27. 权利要求 15 的方法, 其中选自  $MR_3$ 、 $MR_4$  及其混合物的化合物与肼反应的步骤在  $0^\circ\text{C}$  至  $300^\circ\text{C}$  的温度下进行。

28. 权利要求 15 的方法, 其中选自  $MR_3$ 、 $MR_4$  及其混合物的化合物与肼反应的步骤在  $50^\circ\text{C}$  至  $200^\circ\text{C}$  的温度下进行。

29. 权利要求 15 的方法, 其中选自  $MR_3$ 、 $MR_4$  及其混合物的化合物与肼反应的步骤在  $100^\circ\text{C}$  至  $200^\circ\text{C}$  的温度下进行。

30. 权利要求 15 的方法, 其中选自  $MR_3$ 、 $MR_4$  及其混合物的化合物与肼反应的步骤在 1atm 至 10atm 的压力下进行。

31. 一种制备聚合物的方法, 所述方法包括:

(i) 使 Cr 和  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  反应生成  $\text{Cr}_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_8$ ; 和

(ii) 使  $\text{Cr}_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_8$  和肼反应生成聚合物, 所述聚合物包括选自  $-\text{[CrN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[Cr}_2\text{N}_3\text{]}-$  及其混合物的重复单元。

32. 一种在系统中储氢的方法, 所述方法包括:

(i) 在系统中提供聚合物, 其中所述聚合物包括选自  $-\text{[MN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  及其混合物的重复单元, 其中 M 选自 Ti、V、Cr 及其混合物;

(ii) 将氢加入到所述系统中; 和

(iii) 使氢和所述聚合物结合。

33. 权利要求 32 的方法, 其中 M 选自 Cr。

34. 权利要求 32 或 33 的方法, 其中氢与 M 结合, 其中利用 Kubas 相互作用使氢与 M 结合。

35. 权利要求 32 的方法, 其中所述系统是无氧的。

36. 权利要求 32 的方法, 将氢加入到系统中的步骤增加了所述系统中的氢压力至 50atm 到 200atm。

37. 权利要求 36 的方法, 所述方法还包括在加入氢的步骤之后, 释放所述系统中的氢压力以从聚合物释放氢的步骤。

38. 一种储氢的系统, 所述系统包括储罐和储罐内的聚合物, 其中所述聚合物包括选自  $-\text{[MN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  及其混合物的重复单元, 其中 M 选自 Ti、V、Cr 及其混合物。

39. 权利要求 38 的系统, 其中 M 选自 Cr。

40. 权利要求 38 的系统, 其中所述储罐包括位于储罐壁上的一个或多个开口, 其中流体可以通过所述一个或多个开口进入或排出所述储罐, 和控制流体通过所述一个或多个开口的一个或多个阀。

41. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物用在传感器中, 和所述传感器探测系统中的氢。

42. 权利要求 7 的聚合物, 其中所述聚合物用在传感器中, 和所述传感器探测系统中的

氢。

## 金属酰肼材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及金属酰肼材料,并且特别涉及用于储氢的金属酰肼聚合物。

### 背景技术

[0002] 氢是熟知的具有当前使用的烃燃料、例如汽油三倍以上的按质量计算的能量密度的替代能源。但是,氢具有难以储存和运输的缺点。使用目前的技术,储氢具有相对于烃燃料较低的按体积计算的储能密度。因此,在所有其它因素相同的条件下,为了储存相同量的能量,氢储存比烃燃料储存需要大得多和重得多的储罐。

[0003] 重量容量是测量每单位质量的储存系统可以储存的氢的量的量度。体积容量是测量每单位体积的储存系统可以储存的氢的量的量度。美国能源部(DOE)设立了2010年和2015年的储氢目标。到2010年为止,DOE目标是储氢达到重量容量约为6wt%和体积容量约为60kg/m<sup>3</sup>。到2015年为止,DOE目标是储氢达到重量容量约为9wt%和体积容量约为80kg/m<sup>3</sup>。

[0004] 压缩技术用来增加气压和提高氢的按体积计算的储能密度。这允许储罐小一些。但是,压缩氢需要大量的能量,通常占所储能量的30%。而且,这样的压缩技术需要大的压力容器。

[0005] 储氢的另一种技术包括将氢气转化为液氢。这种技术需要低温储存,因为氢具有很低的沸点-252.882℃或-423.188°F。氢液化需要大量能量以保持极低的温度。而且,为防止液氢蒸发,液氢的储罐需要复杂且昂贵的隔热层。另外,液氢具有比烃燃料、例如汽油更低的按体积计算的能量密度,大约是其1/4。

[0006] 储氢的另一技术包括使H<sub>2</sub>和另一种化合物反应。金属氢化物,例如LiH和NaAlH<sub>4</sub>,通常用于这种技术中。但是,氢化物具有暴露在潮湿空气中通常易燃的缺点,而且对人类来说是有毒的。

[0007] 当氢和金属氢化物反应时,放出大量的热。放热时,必须采取冷却步骤以防止系统中温度显著上升,并且该冷却步骤构成系统的能量损失。

[0008] 汽车或卡车可以配备一个包含与氢反应的金属氢化物的储罐。但是,将氢充入储罐是一个缓慢的过程,常常需要3分钟以上。同样,使用金属氢化物储氢,需要一个相对于用来储存烃燃料的储罐更大和更重的储罐。

[0009] 为了从所述金属氢化物中释放氢,需要将金属氢化物加热至高达250℃的温度。该加热步骤导致显著的能量损失。

### [0010] 发明概述

[0011] 本发明提供新的聚合物。一方面,本发明提供一种包括-[MN<sub>2</sub>]-作为重复单元的聚合物,其中M选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo及其混合物。另一方面,本发明提供一种包括-[M<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]-作为重复单元的聚合物,其中M选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo及其混合物。

[0012] 另一方面,本发明提供一种包括选自-[MN<sub>2</sub>]-、-[M<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]-及其混合物的重复单元的

聚合物,其中M选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo及其混合物。

[0013] 为了至少部分地克服以前所知的储氢技术的缺点,本发明提供用于储氢的新的聚合物和化合物、制备这种聚合物和化合物的方法、使用这种聚合物和化合物储氢的方法和使用这种聚合物和化合物储氢的系统。

[0014] 本发明的一个目的是提供用于储氢的新材料。

[0015] 本发明的另一个目的是提供可以储存和释放氢的材料,在结合或释放氢的过程中不需要输入大量能量。

[0016] M优选为过渡金属,更优选为前过渡金属。M优选选自Ti、V、Cr及其混合物。M更优选为Ti或V。

[0017] 本发明的聚合物优选为凝胶形式或固态形式。本发明的聚合物优选为结晶形式。

[0018] 本发明的聚合物可以在聚合物结构中包括一种或多种残留基团。优选所述一种或多种残留基团的存在量为聚合物的40重量%或更少、以及更优选为聚合物的25重量%或更少、以及更优选为聚合物的10重量%或更少。优选所述一种或多种残留基团包括一种或多种选自C、N和H的原子。

[0019] 本发明的聚合物优选用于储氢。本发明的聚合物能够结合和储存氢,不需要任何显著的热能输入以促进结合。在室温20℃至25℃和压力75至90atm下,其中M是Ti的本发明的聚合物可以优选储存氢的重量容量为4至9wt%和体积容量为80至180kg/m<sup>3</sup>、以及更优选重量容量为6wt%和体积容量为150kg/m<sup>3</sup>。

[0020] 另一方面,本发明提供一种在系统中储氢的方法,所述方法包括:(i)在系统中提供聚合物,其中所述聚合物包括选自-[MN<sub>2</sub>]-、-[M<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]-及其混合物的重复单元,其中M选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo及其混合物;(ii)将氢加入到系统中;和(iii)允许氢与所述聚合物结合。

[0021] 优选氢与聚合物中的M原子结合。优选通过Kubas相互作用使氢和M结合。

[0022] 优选系统中的聚合物为凝胶形式。优选当氢和聚合物结合时,氢成为所述凝胶的一个成分。

[0023] 优选不加热所述系统而进行在本发明系统中储氢的方法。优选不冷却所述系统而进行在本发明系统中储氢的方法。

[0024] 优选所述系统的温度最高达200℃、更优选-300℃至150℃、更优选-200℃至100℃、更优选0℃至50℃、更优选10℃至30℃、以及甚至更优选20℃至25℃。优选无氧系统以防止聚合物中的金属氧化。

[0025] 在本发明的储氢方法中,将氢加入到系统中的步骤增加了所述系统中的氢压力。氢压力增加允许系统中的聚合物结合和储存更大量的氢。优选系统中的氢压力增加至30atm或更高、更优选30atm至500atm、甚至更优选50atm至200atm、以及甚至更优选75atm至100atm。

[0026] 本发明的储氢方法优选还包括释放所述系统中的氢压力的步骤。所述释放系统中的氢压力导致氢从聚合物中释放。所述释放系统中的氢压力的步骤优选通过允许氢气逸出系统,从而降低氢压力来进行。优选释放氢压力的步骤将系统中的氢压力降低至100atm或更低、更优选50atm或更低、更优选30atm或更低、以及甚至更优选20atm或更低。

[0027] 系统中的氢压力和系统中聚合物的体积容量之间存在线性关系。具体地,当系统

中的氢压力增加时,本发明的聚合物能够储存更大量的氢。当系统充入氢时,优选增加系统中的氢压力,从而允许储存更多氢。优选使用压缩机、优选气体压缩机增加系统中的氢压力,其将氢泵送入系统。

[0028] 需要时,通过降低系统中的氢压力可以从本发明的聚合物释放氢。降低系统压力的步骤可以在室温下进行。而且,不需要将热能加入到系统中以从本发明的聚合物释放氢。优选在使氢气逸出系统时降低氢压力。在室温下,在需要的时候能够从系统释放加入到系统中的几乎 100% 的氢。

[0029] 另一方面,本发明提供一种储氢的系统,所述系统包括储罐和储罐内的聚合物,其中所述聚合物包括选自  $-\text{[MN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  及其混合物的重复单元,其中 M 选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo 及其混合物。

[0030] 优选所述储罐包括一个或多个位于储罐壁上的开口。流体、例如氢气可以优选通过所述一个或多个开口进入或排出储罐。所述储氢的系统还包括一个或多个控制流体从所述一个或多个开口通过的阀。通过打开所述一个或多个阀并且使流体从所述一个或多个开口排出储罐,所述一个或多个阀可以优选用于释放储罐内的压力。优选所述系统还包括将氢加入到储罐的压缩机。优选所述压缩机是气体压缩机,其将氢泵送入储罐,从而增加储罐内的氢压力。

[0031] 优选储罐是封闭式的。优选储罐由金属制成,以及更优选储罐由钢或铝制成。或者,储罐可以由复合材料制成,例如玻璃纤维和芳纶复合物。或者,储罐可以由带衬里的碳纤维制成。所述衬里可以是聚合物衬里,例如热塑性衬里,或金属衬里,例如钢衬里或铝衬里。

[0032] 可将氢加入和储存在系统中,然后将其从系统中释放,可多次进行而不使系统的储氢容量显著降低。系统的储氢容量显著降低是指例如按系统可储存的氢总重量计算降低了 10%。优选系统能够充入氢和然后释放氢至少 1000 次、更优选至少 1500 次、以及甚至更优选至少 2000 次而不使系统的储存容量显著降低。

[0033] 本发明也提供制备本发明的新聚合物的新方法。优选的方法包括:(i) 使 M 和 R 反应生成选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物,其中 M 选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo 及其混合物,以及 R 是有空间需求的基团或保持 M 低配位数的基团;和(ii) 使选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物和胍反应生成包括选自  $-\text{[MN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[M}_2\text{N}_3\text{]}-$  及其混合物的重复单元的聚合物。

[0034] 优选选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物与胍反应的步骤在惰性气氛中进行。所述惰性气氛可以包括例如氮气。优选所述惰性气氛是无氧的。

[0035] 优选选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物与胍反应的步骤在溶剂存在的条件下进行。所述溶剂优选为烃溶剂,例如但不限于苯、煤油、甲苯和二甲苯。

[0036] 无论溶剂存在与否,在选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物与胍反应的步骤中可以输入热能以增大反应速度。

[0037] 优选选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物与胍反应的步骤在 0℃ 至 300℃、更优选 50℃ 至 200℃、以及甚至更优选 100℃ 至 200℃ 的温度下进行。

[0038] 优选选自  $\text{MR}_3$ 、 $\text{MR}_4$  及其混合物的化合物与胍反应的步骤在 1atm 至 10atm、更优选 1atm 至 4atm、以及甚至更优选 1atm 至 2atm 的压力下进行。当压力升高至 1atm 以上时反

应的污染减少。

[0039] 另一方面,本发明提供一种制备聚合物的方法,所述方法包括:(i)使Cr和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ 反应生成 $\text{Cr}_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_8$ ;和(ii)使 $\text{Cr}_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_8$ 和肼反应生成聚合物,其中所述聚合物包括选自 $-\text{[CrN}_2\text{]}-$ 、 $-\text{[Cr}_2\text{N}_3\text{]}-$ 及其混合物的重复单元。在该方法中,新的中间化合物是 $\text{Cr}_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_8$ 。

[0040] 本发明也提供在制备本发明的聚合物的方法中作为中间体的新的化合物。一方面,本发明提供一种化学式为 $\text{MR}_3$ 的化合物,其中M选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo及其混合物,并且R是有空间需求的基团或保持M低配位数的基团。另一方面,本发明提供一种化学式为 $\text{MR}_4$ 的化合物,其中M选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo及其混合物,并且R是有空间需求的基团或保持M低配位数的基团。

[0041] 优选M选自Ti、V、Cr及其混合物。更优选M是Ti或V。

[0042] R可以优选是选自烷基、烯基、炔基和氨基的有空间需求的基团。这些有空间需求的基团可以是取代的或未取代。取代基可以取代任何所述烷基、烯基、炔基或氨基中的一个氢原子。这些有空间需求的基团可以是直链或支化的或环状的等。

[0043] 所述烷基优选包括1至8个碳原子、更优选1至4个碳原子、以及甚至更优选是甲基。

[0044] R可以优选是选自芳基、醚基和烯基的保持M低配位数的基团。

[0045] 所述芳基可以是取代的或未取代的。取代基可以代替所述芳基中的一个氢原子。所述芳基可以优选选自苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基和萘基,以及更优选是苄基。优选的苄基是苄基,其也被称为1,3,5-三甲基苄基。

[0046] 所述醚基基团可以是取代的或未取代的。取代基可以代替所述醚基中的一个氢原子。所述醚基优选为四氢呋喃。所述醚基可以是直链或支化的或环状的等。

[0047] 所述烯基可以是取代的或未取代的。取代基可以代替所述烯基中的一个氢原子。所述烯基优选为烯丙基。所述烯基可以是直链或支化的或环状的等。

[0048] R的优选实施例是二(三甲基硅基)甲基。R的另一优选实施例是戊二烯。

[0049] 新的中间化合物的优选实施例包括但不限于三苄基钒、三苄基钛、三[二(三甲基硅基)甲基]钛和三戊二烯钛。新的中间化合物的其它优选实施例包括但不限于V(苄基)<sub>3</sub>、四氢呋喃和四苄基钛。

[0050] M的配位数是配体连接到M的点的数目,其中所述配体通过单键或多键连接M。“有空间需求的”基团是指与M结合,并且由于有空间需求的基团的尺寸,阻碍其它配体与M结合的基团。这种有空间需求的基团的例子有烷基、烯基、炔基和氨基。阻碍其它配体与M结合保持了M的低配位数。

[0051] “保持M低配位数”的基团是指与M结合,并且阻碍其它配体与M结合的基团。这种基团的例子有芳基和烯基。阻碍其它配体与M结合保持了M的低配位数。利用本专业技术人员所知的方法,例如利用空间效应和/或电子效应,可以使基团阻碍其它配体与M结合。空间效应可以包括但不限于空间阻碍和空间屏蔽。电子效应可以包括但不限于诱导、连接、轨道对称性、静电相互作用和自旋态。

[0052] 本发明的聚合物可用于其它应用,例如推进剂、电池技术、吸附剂和传感器。

[0053] 推进剂是用来移动或推进物体、例如喷气式飞机或火箭的材料。推进剂可以包括燃料和氧化剂。燃料可以是例如汽油、喷气式飞机燃料或火箭燃料。

[0054] 本发明的聚合物优选用于推进剂。优选所述推进剂还包括  $H_2$ ，并且所述  $H_2$  与本发明的聚合物的 M 结合。优选通过 Kubas 相互作用使  $H_2$  与 M 结合。所述  $H_2$  优选为液态形式。

[0055] 优选所述推进剂还包括氧化剂。优选所述氧化剂是液氧。

[0056] 优选所述推进剂用于推进喷气式飞机或火箭。

[0057] 电池包括一个或多个将储存的化学能转化为电能的电化学电池。本发明的聚合物可以优选用于结合和储存电池中的化合物。被储存的化合物可以优选是  $H_2$ 。优选所述电池将储存在  $H_2$  中的能量转化为电能。

[0058] 吸附剂是用于吸附液体或气体的材料。本发明的聚合物可以优选用作吸附液体或气体的吸附剂。优选本发明的聚合物吸附氢。所述氢优选为液态形式或气态形式。

[0059] 传感器用于探测物质或测量物理量。所述传感器给出探测到物质的信号或给出代表物理量测量的信号。可以由观测员或由仪器读出信号。

[0060] 本发明的聚合物可以优选用于传感器中。优选本发明的聚合物探测系统中的氢。优选本发明的聚合物测量系统中存在的氢的量。所述氢优选为液态形式或气态形式。

[0061] 另一方面，本发明提供本发明的聚合物在储氢方面的用途。

#### 附图说明

[0062] 采用如下附图加描述的方式，更多方面和优点将变得更加明显，其中：

[0063] 图 1 说明了本发明的新的中间化合物的优选实施方式。

[0064] 图 2 说明了本发明的新的聚合物的优选实施方式，其中  $H_2$  与所述聚合物的金属中心结合。

[0065] 图 3 说明了本发明的储氢系统的优选实施方式的截面视图。

[0066] 图 4 说明了连接氢燃料池的图 3 中所示系统的优选实施方式。

[0067] 图 5 显示了钒酰肼材料的粉末 X-射线衍射，具体地是 A150、B150、C150 和 D150 样品。

[0068] 图 6 显示了氮吸附-解吸等温线，其中在 77K 下在 ASAP-2010 仪器上测试钒酰肼材料样品。

[0069] 图 7 显示了将具有不同比例的肼的钒酰肼材料加热至 150℃ 时 XPS 光谱的价带区域。

[0070] 图 8 显示了将具有不同比例的肼的钒酰肼材料加热至 150℃ 时 XPS 光谱的钒 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 和氧 1s 区域。

[0071] 图 9 显示了钒酰肼材料 A150 样品的 XPS 光谱中钒 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 发射的峰形拟合。

[0072] 图 10 显示了钒酰肼材料 B150 样品的 XPS 光谱中钒 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2c</sub> 发射的峰形拟合。

[0073] 图 11 显示了钒酰肼材料 C150 样品的 XPS 光谱中钒 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 发射的峰形拟合。

[0074] 图 12 显示了钒酰肼材料 D150 样品的 XPS 光谱中钒 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 发射的峰形拟

合。

[0075] 图 13 显示了将具有不同比例的肼的钒酰肼材料加热至 150℃ 时 XPS 光谱中的 N 1S 区域。

[0076] 图 14 显示了钒酰肼材料 A150 样品的 XPS 光谱的 N 1S 区域的峰形拟合。

[0077] 图 15 显示了钒酰肼材料 B150 样品的 XPS 光谱的 N 1S 区域的峰形拟合。

[0078] 图 16 显示了钒酰肼材料 C150 样品的 XPS 光谱的 N 1S 区域的峰形拟合。

[0079] 图 17 显示了钒酰肼材料 D150 样品的 XPS 光谱的 N 1S 区域的峰形拟合。

[0080] 图 18 显示了采用 4 : 3 的 V : 肼比例合成 A- 系列钒酰肼材料的氢吸附 - 解吸过量储存等温线。

[0081] 图 19 显示了采用 1 : 1 的 V : 肼比例合成 B- 系列钒酰肼材料的氢吸附 - 解吸过量储存等温线。

[0082] 图 20 显示了采用 1 : 1.5 的 V : 肼比例合成 C- 系列钒酰肼材料的氢吸附 - 解吸过量储存等温线。

[0083] 图 21 显示了采用 1 : 2 的 V : 肼比例合成 D- 系列钒酰肼材料的氢吸附 - 解吸过量储存等温线。

[0084] 图 22 显示了在 298K 下 C150 样品的 20 次循环测试中的氢吸附量。

[0085] 图 23 显示了氢吸附于钒酰肼材料和碳 AX-21 的热量。

[0086] 图 24 显示了钒酰肼凝胶 C150 的室温 EPR 光谱 : (a) 暴露于氢气之前, 和 (b) 暴露于氢气之后。

[0087] 图 25 说明了本发明的新聚合物的优选实施方式。

[0088] 图 26 显示了两种优选钛酰肼材料 : (a) 在 100℃ 下干燥 ; 和 (b) 在 150℃ 下干燥的氢吸附 - 解吸等温线。

[0089] 图 27 显示 : (a) 本发明的新中间体钛化合物的优选实施方式 ; 和 (b) 用这种优选中间化合物获得优选钛酰肼材料的氢吸附 - 解吸等温线。

[0090] 图 28 显示了优选钛酰肼材料的氢吸附 - 解吸等温线。

[0091] 图 29 显示了优选铬酰肼材料的氢吸附 - 解吸等温线。

[0092] 遍及所有的附图和发明, 相似部分用相同的参考数字标明。

#### [0093] 优选实施例描述

[0094] 参考图 1 至 4, 其显示了本发明的优选实施方式。

[0095] 依据本发明制备聚合物的优选实施方式的优选方法陈述如下。

[0096] 优选初始材料是过渡金属。过渡金属是指其原子具有未充满的 d 亚层, 或者能够形成具有未充满的 d 亚层的阳离子的元素。过渡金属原子最外层可有 1 至 10 个 d 电子。最外层 d 电子的存在使过渡金属适合于如下描述的 Kubas 相互作用。本发明使用的优选过渡金属是优选具有低价态数和低配位数的前过渡金属。

[0097] 在此处描述的优选方法中将 Ti 用作初始材料。在其它优选方法中, 可以使用 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo 或其混合物。

[0098] 初始材料 Ti 和 R 基团反应。所述 R 基团优选为有空间需求的基团, 例如但不限于烷基、烯基、炔基和氨基。所述 R 基团也可以优选为保持 Ti 低配位数的基团, 例如但不限于芳基、醚基和烯基。所述 R 基团可以是取代的或未取代的。所述 R 基团可以是直链或支化

的或环状的等。

[0099] 在优选方法中,所述 R 基团是烷基。所述烷基可以是,例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基。所述烷基可以是直链或支化的或环状的等。在此处描述的优选方法中,所述烷基是甲基。

[0100] Ti 和甲基反应优选生成如下新的中间化合物:

[0101] (i)  $MR_3$ , 其中 M 是 Ti 和 R 是甲基;和

[0102] (ii)  $MR_4$ , 其中 M 是 Ti 和 R 是甲基。

[0103] 图 1 说明了本发明的新的中间化合物的优选实施方式。具体地,图 1 说明了  $MR_3$  的优选实施方式,其中 M 是 Ti,和 R 是烷基  $CH_3$ 。

[0104] 在优选方法中,然后中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$  与肼  $N_2H_4$  反应。该反应优选在惰性气氛中进行。所述惰性气氛优选包括氮。为了防止 M 氧化优选所述惰性气氛是无氧的。

[0105] 中间化合物和肼的反应优选在溶剂中、更优选在烃溶剂中发生。优选的烃溶剂可以是但不限于苯、煤油、甲苯和二甲苯。

[0106] 中间化合物和肼的反应优选在  $0^\circ C$  至  $300^\circ C$ 、更优选在  $50^\circ C$  至  $200^\circ C$ 、以及甚至更优选在  $100^\circ C$  至  $200^\circ C$  的温度下进行。优选加入热能以增大反应速度。

[0107] 在优选方法中,中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$  与肼反应生成本发明的优选聚合物,其中所述聚合物具有如下重复单元:

[0108] (i)  $-[MN_2]-$  其中 M 是 Ti;和

[0109] (ii)  $-[M_2N_3]-$  其中 M 是 Ti。

[0110] 图 2 说明了本发明的新聚合物的优选实施方式,其中优选实施方式具有重复单元  $-[MN_2]-$ ,其中 M 是 Ti。图 2 也显示了所述聚合物结构内的残留的 R 基团。

[0111] 本发明的聚合物是指本应用中的“金属酰肼聚合物”。在本应用中,术语“金属酰肼”是指金属 M 与肼  $N_2H_4$  反应形成本发明的聚合物。

[0112] 本发明的聚合物可以是无定形的三维聚合物,聚合物结构中没有长程有序的原子位置。所述聚合物可以是凝胶形式或固态形式。这些聚合物也可以是比凝胶形式结构更为有序的结晶形式。

[0113] 本发明的金属酰肼聚合物可以具有存在于聚合物结构中的残留的 R 基团或残留的 NH 基团。残留的 R 基团来自中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$ ,其中在  $MR_3$  和  $MR_4$  与肼的反应中,并非所有  $MR_3$  和  $MR_4$  的 R 基团被 N 取代。残留的 NH 基团来自肼,其中在  $MR_3$  和  $MR_4$  与肼的反应过程中,并非所有肼的 H 基团被 M 取代。

[0114] 优选本发明的金属酰肼聚合物的表面积小于  $50m^2/g$ ,并且优选其为多微孔的,且孔径小于  $10\text{\AA}$ 。

[0115] 本发明的金属酰肼聚合物可以优选用于储氢。优选的储氢系统可以包括一个压力容器。压力容器优选在最高达  $200^\circ C$ 、更优选  $-300^\circ C$  至  $150^\circ C$ 、更优选  $-200^\circ C$  至  $100^\circ C$ 、更优选  $0^\circ C$  至  $50^\circ C$ 、更优选  $10^\circ C$  至  $30^\circ C$ 、以及更优选  $20^\circ C$  至  $25^\circ C$  的温度下保存本发明的金属酰肼聚合物。为防止金属 M 氧化,压力容器内优选没有氧。将氢加入到压力容器中并使用本发明的金属酰肼聚合物储存。当将氢加入到压力容器储存时不需要加热。

[0116] 本发明的金属酰肼聚合物可以优选通过 Kubas 相互作用来储存氢。在 Kubas 相互作用中, $H_2$  以非游离的方式与金属中心 M 结合。 $H_2$  与具有低配位数、例如 3 或 4 的金属中心

结合。

[0117] 本发明的聚合物可以储存的氢的量与压力容器中的压力成比例。在较高压力下，用本发明的聚合物可以储存更多的氢。

[0118] 优选将氢加入到压力容器中来增加压力容器中的压力。当压力增加时，每个金属中心的 Kubas 相互作用的数量增加。当聚合物中 M 是 Ti 时，压力容器中的压力为 75 至 90atm，聚合物的每个金属 Ti 中心优选存在 2 个 Kubas 相互作用。当聚合物中 M 是 Ti 时，理论储存极限是每个金属中心有 5 个 Kubas 相互作用。因此，增加系统中的压力，每个金属中心的 Kubas 相互作用的数量可能增加至 5 或更多，从而允许储存更大量的氢。

[0119] 图 2 说明了本发明的聚合物的优选实施方式，其中  $H_2$  与聚合物的金属中心 Ti 结合。具体地，图 2 说明了具有重复单元  $-[MN_2]-$  的聚合物，其中 M 是 Ti。如图 2 所示，用聚合物储存氢，其中 (H-H) 与聚合物的金属 Ti 中心结合。图 2 所示优选实施方式中，最高达 2 个 (H-H) 可以与每个金属 Ti 中心结合。但是，每个金属中心可以与更多 (H-H) 结合。例如，本发明聚合物中 5 个 (H-H) 可以与一个金属中心结合。

[0120] 在一个实验中，发现在 20℃ 至 25℃ 室温和 75 至 90atm 的压力下，本发明的聚合物，其中 M 是 Ti，能够储氢达到重量容量约为 6wt% 和体积容量约为  $150\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0121] 本发明的金属酰肼聚合物能够储存大量氢，原因是聚合物的金属中心具有低配位数、例如 3 或 4 的事实。低配位数是指金属中心具有低的点数，例如 3 或 4，其中配体在所述点与金属中心连接。具有配体连接低点数的金属中心有自由的 d- 电子。在 Kubas 相互作用中，金属中心的自由的 d- 电子与氢作用。具体地，在 Kubas 相互作用中，其中金属中心具有低的配位数， $H_2$  与金属中心共享其两个电子中的一个，并且金属中心通过其 d 轨道与  $H_2$  的空轨道相重叠回馈电子。

[0122] 当金属中心具有高的配位数、例如 6 时，其很难或不能储存氢。金属中心结合了 6 个配体，这没有留下足够的自由 d 电子与氢作用。相反，本发明的金属酰肼聚合物的金属中心具有仅 3 或 4 的低配位数。因此，金属中心有自由 d 电子通过 Kubas 相互作用与氢作用。

[0123] 在制备本发明聚合物的方法中，优选用肼与中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$  反应来制备本发明具有重复单元  $-[MN_2]-$  和  $-[M_2N_3]-$  的聚合物。在本发明的聚合物中，在金属中心之间存在一个双原子链，具体地为  $-N-N-$ 。发现该聚合物结构提供具有低配位数的金属中心，并且该金属中心可以结合  $H_2$ 。所述双原子链足够大以使金属中心保持分离并阻止其聚集。同时，所述双原子链足够小以将能够降低聚合物体积容量的空隙空间最小化。

[0124] 如果使用  $NH_3$  或  $H_2O$  代替肼与中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$  反应，如此生成聚合物，其中在金属中心之间存在单原子链  $-N-$  或  $-O-$ 。在这些聚合物中，金属中心的配位数为 6。因而，这些聚合物不能储存氢。

[0125] 如果使用过氧化氢代替肼与中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$  反应，如此生成聚合物，其中在金属中心之间存在双原子链，具体地为  $-O-O-$ 。但是，过氧化氢使金属中心氧化。发现这种具有高氧化态的金属中心不能结合氢。

[0126] 如果使用  $CH_2-CH_2$  代替肼与中间化合物  $MR_3$  和  $MR_4$  反应，如此生成聚合物，其中在金属中心之间存在双原子链，具体地为  $-C-C-$ 。但是，当氢加入系统中时，M-C 键容易被  $H_2$  断开。因此，这些聚合物在氢存在的情况下是不稳定的。

[0127] 金属中心之间具有较大链节、例如三原子链节和四原子链节的聚合物是不利的，因为它们很重，从而会降低重量容量。此外，具有较大链节的聚合物趋向于螯合，其中单一配体形成两个或多个具有独立金属中心的单独的键。这种螯合结构导致形成分子单体而不是延伸的聚合物结构。

[0128] 为了从本发明的聚合物中释放氢，要降低压力容器中的压力。从所述聚合物中释放氢不需要加热。优选打开阀使氢气逸出压力容器，从而降低压力容器中的压力。当压力降低时，几乎 100% 的储存氢被释放。

[0129] 可以在遍及系统整个压力梯度的任意点上加入或从系统释放氢，对系统的储存容量没有任何负面影响。能够以任意次数加入或从系统释放氢，对系统的储存容量没有任何负面影响。优选系统可以充入和排空氢至少 1500 次，对系统的储存容量没有任何负面影响。

[0130] 当压力容器用作陆地车辆例如汽车或卡车的燃料罐的时候。燃料罐可以在短时间内充满氢，优选 3 分钟或更短、以及更优选 2 分钟或更短。充满氢的燃料罐优选储存足够的能量以使陆地车辆长途行驶而不需要再次填充，优选 200 英里或更多、更优选 300 英里或更多、以及甚至更优选 400 英里或更多。

[0131] 图 3 和 4 说明了本发明储存氢的系统的优选实施方式。优选系统 10 可以用于，例如，陆地车辆如汽车或卡车。

[0132] 系统 10 包括由不可渗透氢气的材料制成的罐体 12，从而防止不希望的氢气从罐体 12 的泄漏。优选罐体 12 由金属制成，以及更优选罐体 12 由钢或铝制成。或者，罐体 12 可以由复合材料、例如玻璃纤维和芳纶的复合物制成。或者，罐体 12 可以由带衬里的碳纤维制成。所述衬里可以是聚合物衬里，例如热塑性衬里，或金属衬里，例如钢衬里或铝衬里。

[0133] 本发明的聚合物 14 存在于罐体 12 内。在图 3 中，聚合物 14 是凝胶形式。聚合物 14 可以部分填充或完全充满罐体 12。

[0134] 第一通道 16 通向罐体 12 的壁上的第一开口 18。第一个阀 20 控制通过第一开口 18 的氢气流量。

[0135] 第二通道 22 从罐体 12 的壁上的第二开口 24 处延伸。第二个阀 26 控制通过第二开口 24 的氢气流量。

[0136] 第一个阀 20 和第二个阀 26 可以是任意类型的阀，其分别控制通过第一开口 18 和第二开口 24 的氢气流量。例如，第一个阀 20 和第二个阀 26 可以是球阀或闸阀。

[0137] 如下优选将氢加入系统 10。气体压缩机 32 泵送氢气进入第一通道 16。打开第一个阀 20 使氢气流过第一开口 18 并进入罐体 12。

[0138] 通道管 28 与第一开口 18 气体相通并延伸入罐体 12 内部。通道管 28 促进氢气在聚合物 14 中分配。通道管 28 优选由可渗透氢气的材料制成。这允许氢气穿过通道管 28 的壁与聚合物 14 接触。通道管也优选由不可渗透聚合物 14 的材料制成，从而防止聚合物 14 进入通道管 28 内部。通道管 28 优选通向罐体 12 内部。通道管 28 的开口优选防止聚合物 14 进入通道管 28 内部的过滤器 30 覆盖。

[0139] 当压缩机 32 泵送氢气进入罐体 12 时，罐体 12 内的氢压力增加。当罐体内氢压力增加时，聚合物 14 能够结合更大量的氢。优选压力增加导致聚合物 14 中每个金属中心的 Kubas 相互作用的数量增加。

[0140] 需要时,优选如下从系统 10 中释放氢。将第二个阀 26 打开,使氢气经第二开口 24 流出罐体 12。当氢气经第二开口 24 流出罐体时,罐体 12 内压力下降。当罐体 12 内压力下降时,聚合物 14 释放氢。优选压力下降导致聚合物 14 中每个金属中心的 Kubas 相互作用的数量减少。

[0141] 由聚合物 14 释放的氢可以经第二开口 24 流出罐体 12。如图 4 所示,氢流过第二通道 22 到达燃料池 36。燃料池 36 优选使用氢作燃料和氧作氧化剂来产生电。

[0142] 在可选的实施方式中,本发明的系统优选包括具有单一开口的储罐。氢通过这个单一开口既流入又流出储罐。阀用于控制通过开口的氢流量。系统优选是便携式的。这样可以把系统运送到加油站去充氢。充入氢后,可以然后把系统运送到使用氢能源的地点。本系统的应用包括但不限于车辆、飞机、住宅、建筑物和烧烤。

[0143] 实施例 1- 钒酰肼材料

[0144] 钒酰肼样品的制备

[0145] 化学试剂从 Aldrich 购买并照原状使用。

[0146]  $V(Mes)_3$ , THF 的制备 :在 50ml 茱基溴化镁 ( $MesMgBr$ ) (1M, 四氢呋喃 (THF) 溶液) 中加入 33.33ml THF。然后分次加入 6.22g  $VC1_3 \cdot 3THF$  97%。将所得溶液在室温下强烈搅拌 2 小时后获得澄清的蓝色溶液。然后伴随搅拌将 21.66ml 二氧杂环己烷加入所述溶液。2 小时后,停止搅拌并在过滤前将溶液静置。收集滤液并在真空中浓缩直至形成结晶。然后加入 16.67ml 二乙醚以及沉淀析出剩余产物。然后通过过滤收集固体产物并在真空干燥前用 THF 和乙醚溶液 (按体积计算 THF : 乙醚 = 1 : 3) 洗涤数次。

[0147] 无水肼的制备 :从肼的一水合物通过与甲苯共沸蒸馏以除去水并且避免可能的爆炸来制备纯肼。将 100ml 肼的一水合物和 250ml 甲苯加入到 500ml 单口圆底烧瓶中,该烧瓶配有温度计以测量气体温度。连接水冷凝器并且其后连接 2 个用来收集废液和干燥的肼的烧瓶。蒸馏后除去水,将 35g NaOH 加入到肼 - 甲苯的烧瓶中并且在氮气下蒸馏肼。

[0148] A100 和 A150 钒酰肼样品的制备 :A100 样品合成如下 :室温时在 Erlenmeyer™ 烧瓶内将  $V(Mes)_3$ , THF (3g, 6.24mmol) 溶解于 75ml 干燥甲苯。然后伴随着强烈搅拌用注射器加入 0.15ml 肼 (0.15ml, 4.68mmol)。封住溶液并继续搅拌 12 小时。然后伴随着搅拌将溶液加热至 100℃ 保持 3 小时。之后,过滤系统并获得黑色固体。将该固体转移到没有空气的试管里并且在室温下真空中加热 12 小时,然后在 60℃ 时加热 6 小时,以及在 100℃ 时加热另外的 6 小时。在真空下 150℃ 时通过持续加热 A100 6 小时获得 A150 样品。

[0149] B100 和 B150 样品的制备 :遵循与 A100 和 A150 样品相同的步骤,但使用 0.20ml 肼。

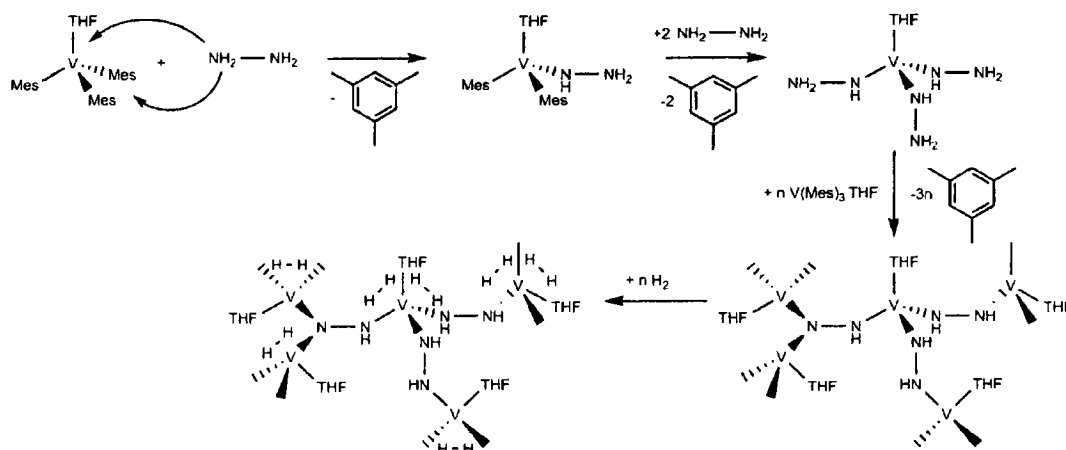
[0150] C100 和 C150 样品的制备 :遵循与 A100 和 A150 样品相同的步骤,但使用 0.30ml 肼。

[0151] D100 和 D150 样品的制备 :遵循与 A100 和 A150 样品相同的步骤,但使用 0.40ml 肼。

[0152] 制备钒酰肼样品的优选反应机理在如下图解 1 中进行了陈述。

[0153] 图解 1 :生成钒酰肼产物的优选质子分解反应机理。

[0154]



[0155] 粉末 X 射线衍射 (XRD) 研究

[0156] 在西门子衍射仪 D-500™ 上用 Cu K $\alpha$  放射 (40KV, 40mA) 源实现粉末 X 射线衍射 (XRD)。步长是 0.02° 以及每一步的计数时间是 0.3s。记录 2 $\theta$  范围在 2.3–52° 时的衍射图。将 XRD 分析样品放入密封的毛细玻璃管内以保护样品在实验过程中不接触空气和湿气。

[0157] 在真空中 150°C 下加热的钒酰肼材料的粉末 X 射线衍射 (XRD) 图如图 5 所示。所有图相似并且对应于  $d_{\text{间隔}}$  为 1.96nm 处呈现单独的宽衍射峰。该反射的位置和宽度表明缺少长程有序的纳米可见周期。在 77K 下记录的氮吸附等温线如图 6 所示。这些等温线确认这些材料是多微孔的, 具有小量的中等孔隙, 正如所反映出来的吸附体积随着压力从 0.1 至 0.8P/P<sub>0</sub> 的增加而增加。随着干燥温度从 100 至 150°C 的增加, 所有材料的比表面积降低。例如, C100 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 524m<sup>2</sup>/g, 但是在真空中加热至 150°C 时, 表面积减小到 348m<sup>2</sup>/g。钒酰肼材料的 C、H、N 和 V 元素分析数据如表 1 所示, 并且反映出在 150°C 时碳浓度随着肼的增加而从 17.41wt% 至 2.8wt% 减小的趋势, 这与肼浓度增加芳烃的消除度更大一致。但是, 由于燃烧形成碳化物和氮化物, 所以碳值有点低, 导致所有存在的元素少于 100%。由红外光谱 (2950–2850cm<sup>-1</sup> 处 C–H 伸展) 监测到加热样品导致芳烃逐渐消除, 推测由热驱使 V(Mes)<sub>3</sub>·THF 和 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 之间的质子迁移反应更加完全。

[0158]

| 样品   | V(Mes) <sub>3</sub> ·THF/N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 比例 | 钒 (%) | 碳 (%) | 氢 (%) | 氮 (%) |
|------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A150 | 4/3                                                       | 37.00 | 13.58 | 2.46  | 10.54 |
| B150 | 1/1                                                       | 33.70 | 4.60  | 2.53  | 12.39 |
| C150 | 2/3                                                       | 52.25 | 4.01  | 1.87  | 16.60 |
| D150 | 1/2                                                       | 44.85 | 3.94  | 1.71  | 12.89 |

[0159] 表 1: 钒酰肼材料的 C、H、N 和 V 浓度。

[0160] X 射线光电子光谱 (XPS) 研究

[0161] 在 Micromeritics ASAP 2010™ 上收集氮吸附和解吸数据。所有 X 射线光电子光谱 (XPS) 峰参考 284.8eV 处的碳 C–(C, H) 峰, 并且使用利用电荷中和作用的 Physical

Electronics PHI-5500<sup>TM</sup> 分光计获得数据。由田纳西州诺克斯维尔市加尔布雷斯实验室完成元素分析。

[0162] 对钒酰肼进行 X 射线光电子光谱 (XPS) 研究并且结果如图 7 所示。不需要电荷中和并且观测到发射处于费米能级, 表明这些材料是金属的。在钒 2p  $1/2, 3/2$  区域内探测到钒的多重氧化态 (图 8 至 12)。与文献值对比, 在 512.8eV 和 520.0eV 处的发射对应于 V(0), 在 513.8eV 和 520.9eV 处的发射可归为 V(I) 物种, 以及在 515.0eV 和 522.3eV 处的发射代表 V(III), 而 516.4eV 和 523.8eV 处的发射对应于 V(IV)。低于和高于 V(III) 初始材料的多重氧化态的出现符合歧化作用, 对于 V 来说是常见的, 因为 V(III) 初始材料没有发生总体氧化或还原。所有材料在 N 1s 区域的 XPS 光谱呈现中心位于 396eV, 在 398.5eV 处有肩峰的宽的发射, 可以模拟为 3 个主峰 (图 13 至 17)。位于 395.6eV 的第一个模拟发射可能符合 NH 氮与 V 直接结合。位于 396.4–396.6eV 的第二个发射可能代表自由末端  $-NH_2$  类, 而 398eV 处的第三个发射可归为季肼类。A150 样品在 398.8eV 处有另一个模拟峰, 可能对应于结合的  $NH_3$ , 其可能是  $N_2H_4$  和  $V(Mes)_3 \cdot THF$  或另一种结合的肼类的氧化还原反应的产物。如中心位于 530.4eV 的高强度发射所显示的, 在 XPS 中氧区域还有结合的 THF 存在的迹象 (图 8 至 12)。对于除去 THF 的困难并不令人吃惊, 因为大量文献证明前过渡金属具有高度的亲氧性。

#### [0163] 氢吸附测量

[0164] 使用宾州匹兹堡市 Advanced Materials Corporation 制造的由计算机控制的商业 Gas Reaction Controller<sup>TM</sup> 获得氢吸附等温线。高纯度氢 (纯度为 99.9995%) 用作吸附剂。对标准 AX-21 样品 (4.5wt%) 进行氢储存测量, 以确保仪器的正确校准和运行。每次测量时也通过检查潜在渗漏点的肥皂泡来进行渗漏试验。为了确保等温线的准确性, 这些测量是必要的。在  $H_2$  吸附-解吸实验中, 观测到所有样品在整个压力范围内的完全可逆性。样品在液氮温度 (77K)、液氩温度 (87K) 和室温 (298K) 时进行实验至 8.5MPa。总是首先在室温下测量等温线然后在 77K 或 87K 时, 并且通过将样品室置于液  $N_2$ 、液 Ar 或水中来保持温度恒定。使用 Quantachrome Ultrapycnometer<sup>TM</sup> 测量骨架密度。当骨架密度用于氢吸收量的测量时, 孔内的压缩氢被视为样品室体积的一部分并因此被减去。所以仅有物理吸附在结构的壁上的氢被 PCI 仪器记录下来作为材料的吸附容量。从等温线读出并记录下重量密度, 而利用从比重瓶获得的骨架密度和重量密度来计算体积密度。结果见表 2 所示。

#### [0165]

| 材料    | BET 表面积(m <sup>2</sup> /g) | 骨架密度(g /cm <sup>3</sup> ) | 重量吸附(wt. %)                     | 体积吸附(kg /m <sup>3</sup> )   | 保持率(%) |
|-------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------|
| A100  | 268                        | 1.9174                    | 2.08(在 77K)<br>0.84(在 298K)     | 40(在 77K)<br>16.1(在 298K)   | 40     |
| A150  | 242                        | 2.3795                    | 1.66(在 77K)<br>0.68(在 298K)     | 39.5(在 77K)<br>18.2(在 298K) | 41     |
| B100  | 378                        | 2.1640                    | 2.22(在 77K)<br>0.70(在 298K)     | 48(在 77K)<br>15.2(在 298K)   | 32     |
| B150  | 329                        | 2.2000                    | 1.50(在 77K)<br>0.43(在 298K)     | 33(在 77K)<br>9.5(在 298K)    | 29     |
| C100  | 524                        | 2.1557                    | 2.88(在 77K)<br>1.07(在 298K)     | 62(在 77K)<br>23.1(在 298K)   | 37     |
| C150  | 348                        | 1.9792                    | 4.04(在 77K)<br>1.17(在 298K)     | 80(在 77K)<br>23.2(在 298K)   | 29     |
| D100  | 307                        | 2.0413                    | 3.87(在 77K)<br>0.84(在 298K)     | 79(在 77K)<br>17.2(在 298K)   | 22     |
| D150  | 256                        | 2.4125                    | 2.48(在 77K)<br>0.70(在 298K)     | 60(在 77K)<br>16.9(在 298K)   | 28     |
| AX-21 | 3225                       | 2.103                     | 4.2(在 77K,65 巴)<br>0.55(在 298K) | 14(在 77K,65 巴)<br>-         | 13     |

[0166] 表 2 :钒酰肼材料和碳 AX-21 的过量储存的结果概述。在 85 巴下取得数据。

[0167] 利用 Claapeyron-Clausius I 方程的变形,采用 77K 和 87K 时的氢吸附数据计算吸附焓。

$$[0168] \quad \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \Delta H_{ads} \cdot \frac{T_2 - T_1}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (1)$$

[0169] 其中 P<sub>n</sub> = 等温线的压力 n, T<sub>n</sub> = 等温线的温度 n, R : 气体常数。

[0170] 通过对每一等温线进行指数拟合确定作为吸附量函数的压力 ; 取等温线最初的 10-11 个点并与指数方程拟合。指数方程给出了压力最高达 1MPa 时具有 0.99 以上拟合度 (R<sup>2</sup>) 的准确拟合。由模拟指数方程可以获得在两个温度下在吸附一定量 H<sub>2</sub> 时对应的 P<sub>1</sub> 和 P<sub>2</sub> 值。将这些数字代入方程 1, 计算出吸附焓。

[0171] A100 和 A150 样品的过量储存等温线如图 18 所示。B100 和 B150 样品的过量储存等温线如图 19 所示。D100 和 D150 样品的过量储存等温线如图 21 所示。

[0172] C100 和 C150 样品的过量储存等温线如图 20 所示。在 77K 下这些等温线显示在低压下有一初始上升,与表面积在 200–500m<sup>2</sup>/g 范围内预期的少量物理吸附一致,然后是线性区域,其在这些样品的 D 系列中仅开始达到饱和。室温下有很少的吸附直到 30 巴,之后出现线性区域。线性行为不是物理吸附的典型并且表明该区域内有一种不同的储氢机理在起作用。C150 样品在 85 巴和 298K 时的重量和体积吸附是 1.17wt. %, 体积密度是 23.2kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>。该值是相同条件下压缩气体的三倍以上。在 77K 下,该样品吸附是 4.04wt. %, 和 80kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>。证明样品 D100 是 3.87wt. %和 79kg/m<sup>3</sup>,这在相同条件下几乎与 C150 的性能一样高。但是在室温时,该样品具有较小的吸附容量,仅 0.84wt. %, 对应于 17.2kg/m<sup>3</sup>。在 77K 下的这些结果超过了最终 DOE 目标 70kg/m<sup>3</sup>,但是在非常低的温度下,室温时接近 DOE 2010 的 28kg/m<sup>3</sup>。该体积性能比在该压力下 77K 时分别为 48.0 和 50.3kg/m<sup>3</sup> 的 MOF-177 和 NOTT-112 高得多。通过对比在 298K 和 77K 下的重量吸附,过量吸附容量的保持率可以计算出来,范围从 41%降至 22%。这比分别为 22.2%和 13.2%的 MOF-5 和碳 AX-21 的过量吸附量高得多,并且也表明不同于简单物理吸附的机理。从这些结果来看,摩尔比 2 : 3 和加热温度 150℃是对于氢吸附性能的最佳合成条件。元素分析结果显示 1 : 1 和 4 : 3 的较低肼比例,不足以通过降低金属中心周围的空间范围以及用肼取代苯来降低系统重量从而除去足够多的烷基以确保高活性,但是 2 : 1 的最高比例导致材料在 80 巴达到饱和。这与过量的肼屏蔽了配位位置一致,否则所述配位位置可被 H<sub>2</sub> 利用。另一趋势是 150℃的较高加热温度导致骨架密度增加以及除 C100 以外的所有样品的重量吸附容量降低。密度增加可能是由于烷基的消除,通过观测红外 C-H 伸展来监测这个过程。加热的另一个积极作用是 0–20 巴压力时吸附 – 解吸滞后减少,该滞后在所有样品加热至 100℃时出现并且在所有样品加热至 150℃时消失。随着 V(Mes)<sub>3</sub>·THF/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 反应比例的减小滞后影响也减少。依据每个样品的重量吸附和钒含量的计算得到每个钒原子的氢分子平均数量(表 3),在 77K 下范围为 1.13–1.96H<sub>2</sub>/V,在 298K 下为 0.32–0.57H<sub>2</sub>/V。这些值低于硅负载的钛和铬类的观测值,但与相同条件下显示为 1.73H<sub>2</sub>/V 的硅负载的 V 碎片相当。此原因可能是酰肼凝胶的不均一性导致用 XPS 探测到与 V(IV) 和 V(V) 中心结合的 H<sub>2</sub> 很少或者许多 V 中心的空间难以接近。

[0173]

| 样品   | 在 77K 下 H <sub>2</sub> 的数量 /V | 在 298K 下 H <sub>2</sub> 的数量 /V |
|------|-------------------------------|--------------------------------|
| A150 | 1.14                          | 0.47                           |
| B150 | 1.13                          | 0.32                           |
| C150 | 1.96                          | 0.57                           |
| D150 | 1.41                          | 0.40                           |

[0174] 表 3 :在 85 巴下每个钒位置上吸附的氢分子的平均数量。

[0175] 在 298K 下,压力最高达 85 巴,对 C150 样品进行 20 次循环操作。结果显示在整个循环过程中过量吸附量没有显著减少(图 22)。通过将 77K 和 87K 下的吸附等温线与 Clapeyron-Clausius 方程拟合,可以计算氢的等量吸附热。在 100℃和 150℃下加热的材

料的数据,以及作为标准物的碳 AX-21 的数据,都在相同的条件下测量(图 23)。所有钒酰肼材料的等量吸附热从约 3-5kJ/mol  $H_2$  最高上升至 36.5kJ/mol  $H_2$ ,与 AX-21 的焓从 6kJ/mol  $H_2$  下降至 3.3kJ/mol  $H_2$  的典型物理吸附的行为形成强烈的对比。钒酰肼的平均值在 20-30kJ/mol  $H_2$  范围内,相信这是适合的室温储氢材料的理想的氢吸附热。从我们组关于在负载的有机金属碎片上储氢的原来的公开中观测到具有表面覆盖的上升的焓。需要更多的超出本文范围的调查和理论研究来阐明这个上升趋势,但是这些吸附热和等温线的线性区域表明了一种可能包括 Kubas 相互作用的不同于物理吸附( $\Delta H = 4-13\text{kJ/mol } H_2$ )和金属氢化物形成( $\Delta H \geq 70\text{kJ/mol } H_2$ )的吸附机理。

[0176] 电子顺磁共振(EPR)光谱研究

[0177] 使用 Bruker EMXplus X-band™( $\sim 9.4\text{GHz}$ )分光计在室温下收集 EPR 光谱。将样品放置在外径为 4mm 的用“O”环针型阀密封的石英管内。样品体积是 $\sim 300\mu\text{L}$ 。为了制备负载氢的样品,在压力为 1 个大气压下,将氢气(等级 6)直接在使用气密的排气阀以确保惰性环境的 EPR 试管内的样品上。

[0178] 为了获得对氢结合的本质更深入的理解,对负载氢前后的 C150 样品进行电子顺磁共振(EPR)光谱测量。加氢之前,室温下的 X-频带(9.4GHz)EPR 光谱显示以 3411G( $g = 1.96$ )为中心的强信号,诊断为 V(IV) 中心(3d1,  $S = 1/2$ ),具有特征性的部分溶解超精细分裂(51V,  $I = 7/2$ , 同位素丰度 = 99.75%) (图 24(a))。还观测到第二个顺磁性物种,显示宽的低场峰(270G),对应于 V(III) 中心(3d2,  $S = 1$ )。这些物种的 EPR 测量报道相对罕见,因为从 V(III) “非 Kramers”整数自旋系统测量光谱很困难。通常,V(III) 络合物的零磁场分裂(zfs)比用于 EPR 实验的微波量子(X-频带 EPR 为 $\sim 0.3\text{cm}^{-1}$ )大得多,因此通常允许的跃迁( $MS = \pm 1$ )不再在标准光谱仪的磁场/频率范围内。但是,在高对称系统中 zfs 相对小,如在此处所述实验中观测到准许通常允许的跃迁,但是这种共振强度常常低于预期。这解释了为什么 XPR 显示 V(III) 的相对比例比 V(IV) 高得多。氢气加入样品后,来自 V(III) 物种的 EPR 信号的强度减小 $\sim 90\%$  (图 24(b))。这个观测结果与氢结合导致 V(III) 中心的对称性降低是一致的(图解 1),氢结合增加了 zfs,导致一种新的“未检测到 EPR”物种。因为在环境压力下氢吸附很少,可能在较低压力下有利于气相的开-关平衡足以扰乱 EPR 时标上的信号。相反,来自 V(IV) 中心的信号在形状和强度上都没有改变,表明优先发生氢与 C150 中 3+ 氧化态钒离子的结合。消除氢导致 V(III) 信号强度恢复。这些观测结果与通过对 V(III) 中心的 Kubas 相互作用的弱的和可逆的化学吸附一致。

[0179] 实施例 2- 钛酰肼材料

[0180] 钛酰肼样品的制备

[0181] 如下步骤用于制备三苺基钛和四苺基钛。此步骤中使用的所有溶剂在使用前在氮气中蒸馏。

[0182] 1. 在 15°C 下用 2 小时以上的时间将庚烷(100ml)中的  $TiCl_4$ (10ml, 91.2mmol) 溶液逐滴加入到  $C_6H_5CH_2MgCl$ (400ml, 1M 在二乙醚中, 4 当量) 溶液中。在 -15°C 下将混合物搅拌 3 小时并用硅藻土™过滤。

[0183] 2. 将固体滤渣用二乙醚(2×50ml)清洗并且在真空中除去混合的滤液和清洗液。

[0184] 3. 将滤渣溶解在庚烷(50ml)中并过滤。然后用庚烷(2×50ml)进一步清洗滤渣。

[0185] 4. 混合滤液和庚烷清洗液并浓缩(大约 70ml),将其冷却至 -30°C 过夜以生成暗红

色的四苄基钛结晶产物。产率为 50% 至 60%。在真空手套箱中蒸发庚烷。

[0186] 5. 在 0℃ 时将乙基锂 (1 当量) 加入到甲苯中的四苄基钛中。将混合物搅拌 2 小时。

[0187] 6. 在 -78℃ 下通过缓慢加入干燥的二氧化碳气体经羧化作用使形成的苄基锂的溶解部分沉淀。

[0188] 7. 过滤后得到相对于初始四苄基钛的 65% 产率的三苄基钛溶液。

[0189] 如下步骤用于使用上述三苄基钛制备钛酰肼样品。该步骤中使用的所有溶剂在使用前在氮气中蒸馏。

[0190] 1. 室温下将肼溶液直接加入到三苄基钛溶液中, 并使其反应过夜。

[0191] 2. 通过抽真空得到钛酰肼样品的固体残余物。

[0192] 通过图 25 中所示步骤获得钛酰肼聚合物的实施例。

[0193] 如下步骤用于使用四苄基钛制备钛酰肼样品。

[0194] 1. 将 3g 四苄基钛溶解在 100ml 甲苯中。

[0195] 2. 在室温下伴随着搅拌将 0.17ml 肼加入到四苄基钛溶液中。使反应进行一整夜。

[0196] 3. 将溶液加热至接近 50℃ 保持 7 小时。

[0197] 4. 过滤溶液获得沉淀产物。沉淀产物是黑色的以及重量是 24.26g。

[0198] 5. 将沉淀产物放置在真空手套箱中。获得钛酰肼样品的凝胶粉末。凝胶粉末的重量是 19.37g。

[0199] 如下步骤用于获得三[二(三甲基硅基)甲基]钛, 然后将其用于获得钛酰肼样品。三[二(三甲基硅基)甲基]钛如图 27(a) 所示。

[0200] 1. 将 2g  $\text{TiCl}_3(\text{Et}_3\text{N})_2$  溶解在 34ml 乙醚溶液中。

[0201] 2. 将 2.8g 二(三甲基硅基)甲基锂溶解在 42ml 乙醚溶液中。

[0202] 3. 在 -60℃ 下将二(三甲基硅基)甲基锂溶液逐滴加入到  $\text{TiCl}_3(\text{Et}_3\text{N})_2$  溶液中。

[0203] 4. 将得到的溶液缓慢回暖至室温保持 2 小时。

[0204] 5. 通过真空除去所有溶剂。

[0205] 6. 加入 30ml 甲苯再次溶解该材料。过滤溶液以除去  $\text{LiCl}$ 。

[0206] 7. 获得产物三[二(三甲基硅基)甲基]钛。

[0207] 8. 将 0.18ml 肼加入到三[二(三甲基硅基)甲基]钛中以获得钛酰肼样品。

[0208] 氢吸附测量

[0209] 使用计算机控制的工业气体反应控制器获得上述钛酰肼样品的氢吸附-解吸等温线。可以从等温线上读出样品的重量吸附。从重量吸附和骨架密度可以计算体积吸附。用比重瓶测量骨架密度。

[0210] 使用上述步骤按 4Ti : 3 肼的比例通过三苄基钛与肼反应制备钛酰肼的第一个样品和第二个样品。

[0211] 钛酰肼的第一个样品在 100℃ 下干燥。用比重瓶测量第一个样品得到骨架密度  $1.03\text{g}/\text{cm}^3$ 。该样品的氢吸附-解吸等温线见图 26(a)。

[0212] 钛酰肼的第二个样品在 150℃ 下干燥。用比重瓶测量第二个样品得到骨架密度  $2.44\text{g}/\text{cm}^3$ 。该样品的氢吸附-解吸等温线见图 26(b)。

[0213] 如图 26(b) 所示, 在 298K 温度下, 钛酰肼的第二个样品的重量吸附约为 5wt%。计算出 298K 下钛酰肼的第二个样品的体积吸附约为  $150\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0214] 观测到第一个样品和第二个样品在压力和重量吸附之间都存在线性关系。压力增加伴随着重量吸附增加。此外,观测到第一个样品和第二个样品在室温下在整个压力范围内氢吸附都完全可逆。

[0215] 使用如上步骤按 1Ti : 1 肼的比例通过三[二(三甲基硅基)甲基]钛与肼反应制备钛酰肼的第三个样品和第四个样品。

[0216] 钛酰肼的第三个样品在 25℃ 下干燥。用比重瓶测量第三个样品得到骨架密度  $2.32\text{g}/\text{cm}^3$ 。该样品的氢吸附-解吸等温线见图 27(b)。

[0217] 第三个样品的重量吸附随压力增加而增加。计算出钛酰肼的第三个样品的体积吸附约为  $35\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0218] 钛酰肼的第四个样品在 150℃ 下干燥。用比重瓶测量第四个样品得到骨架密度  $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。该样品的氢吸附-解吸等温线见图 28。

[0219] 第四个样品的重量吸附随压力增加而增加。计算出钛酰肼的第四个样品的体积吸附约为  $24\text{kg}/\text{m}^3$ 。如果将第四个样品的等温线外推至压力 200atm,第四个样品将具有 3.75wt% 的重量吸附和  $75\text{kg}/\text{m}^3$  的体积吸附。

[0220] 观测到第三个样品和第四个样品在压力和重量吸附之间都存在线性关系。压力增加伴随着重量吸附增加。此外,观测到第三个样品和第四个样品在室温下在整个压力范围内氢吸附都完全可逆。

[0221] 实施例 3- 铬酰肼材料

[0222] 铬酰肼样品的制备

[0223] 如下步骤用于制备铬酰肼样品。

[0224] 1. 将  $\text{Cr}_4[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_8$  和肼按 1Cr : 1.5 肼的比例在甲苯溶液中反应形成铬酰肼聚合物。

[0225] 2. 将铬酰肼聚合物过滤得到固体。

[0226] 3. 将固体铬酰肼聚合物在真空中加热至 100℃。

[0227] 氢吸附测量

[0228] 使用计算机控制的工业气体反应控制器获得上述铬酰肼样品的氢吸附-解吸等温线。从等温线可以读出样品的重量吸附。从重量吸附和骨架密度可以计算体积吸附。用比重瓶测量骨架密度。

[0229] 用比重瓶测量铬酰肼样品得到骨架密度  $1.231\text{g}/\text{cm}^3$ 。该样品的氢吸附-解吸等温线如图 29 所示。

[0230] 如图 29 所示,所述铬酰肼样品在 77K 温度下重量吸附约为 4.2wt%。计算出所述铬酰肼样品的体积吸附在 77K 和 65 巴下约为  $51.7\text{kg}/\text{m}^3$ ,以及在 298K 和 65 巴下约为  $8.98\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0231] 观测到压力和重量吸附之间的线性关系。重量吸附随压力增加而增加。此外,观测到铬酰肼样品在整个压力范围内氢吸附完全可逆。

[0232] 尽管本发明描述和说明了本发明的优选实施方式,应当理解为本发明不限于这些特定的实施方式。更确切地,本发明包括所有具有此处描述和说明的特征的特定实施方式的功能的或机械的等同方式的实施方式。本领域的技术人员将进行很多修改和变更。为了限定本发明,参考如下权利要求。

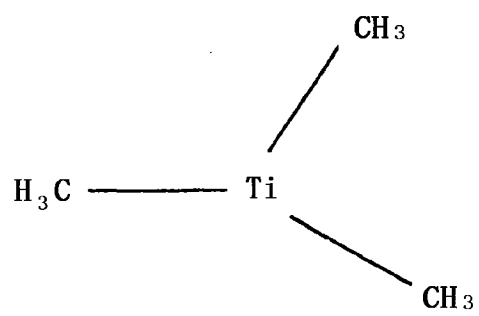


图 1

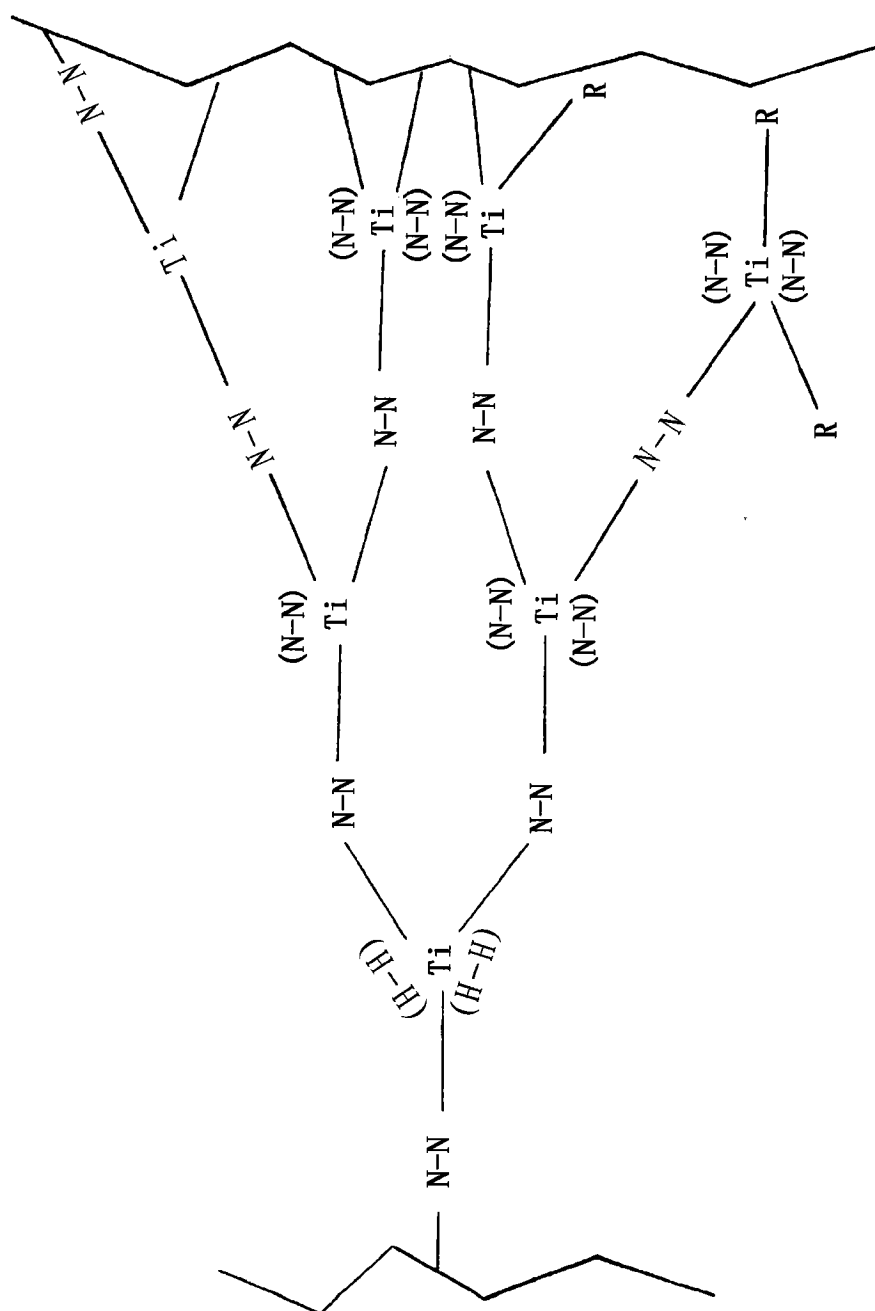


图 2

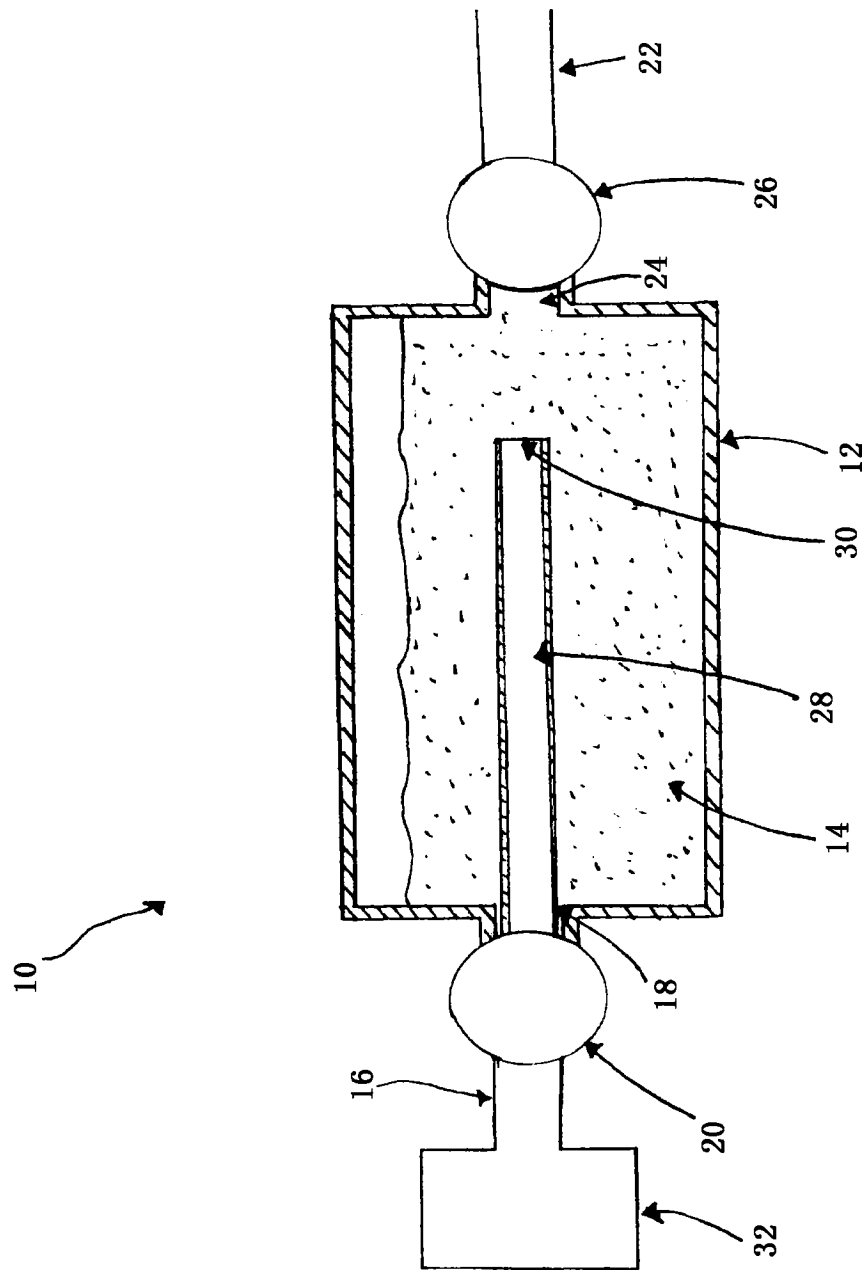


图 3

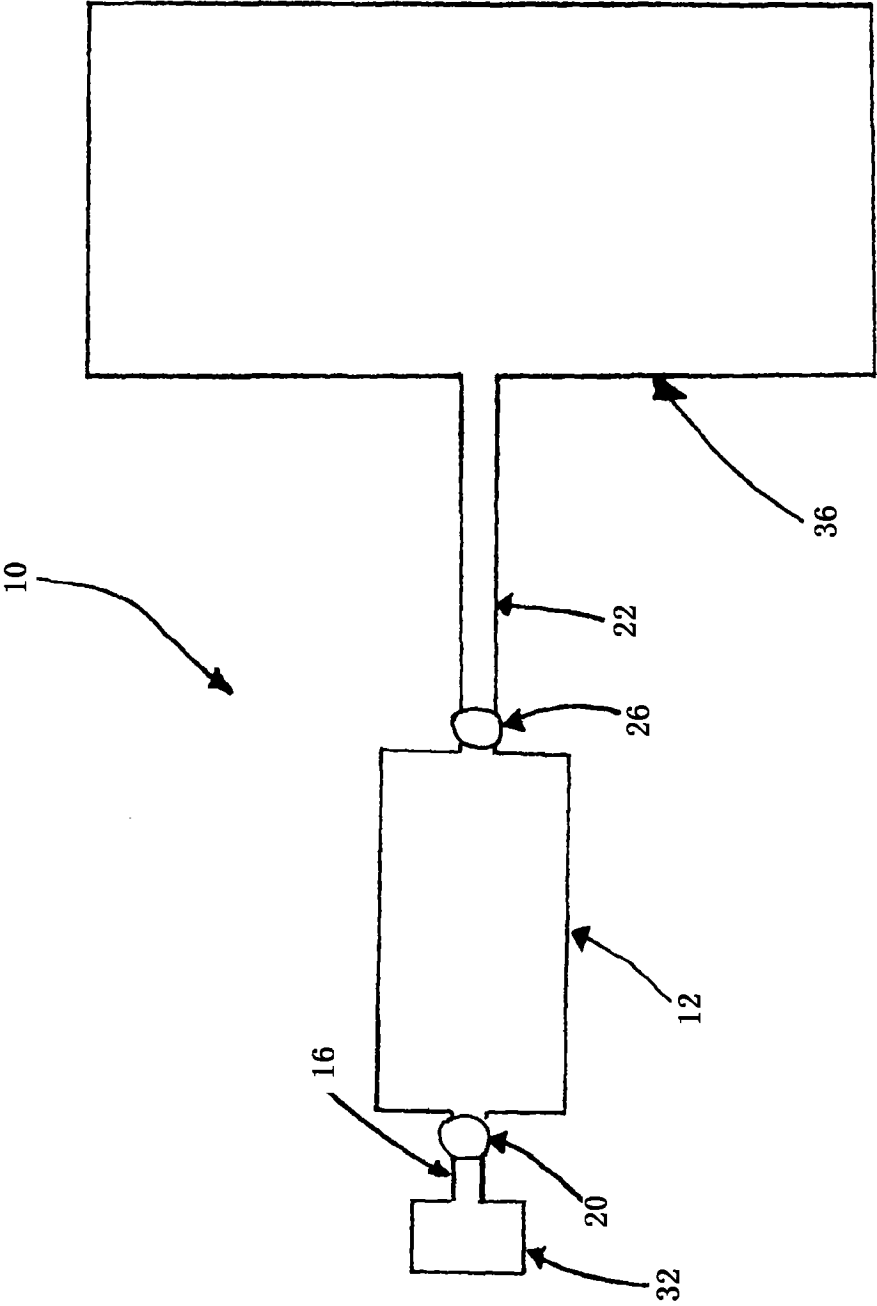


图 4

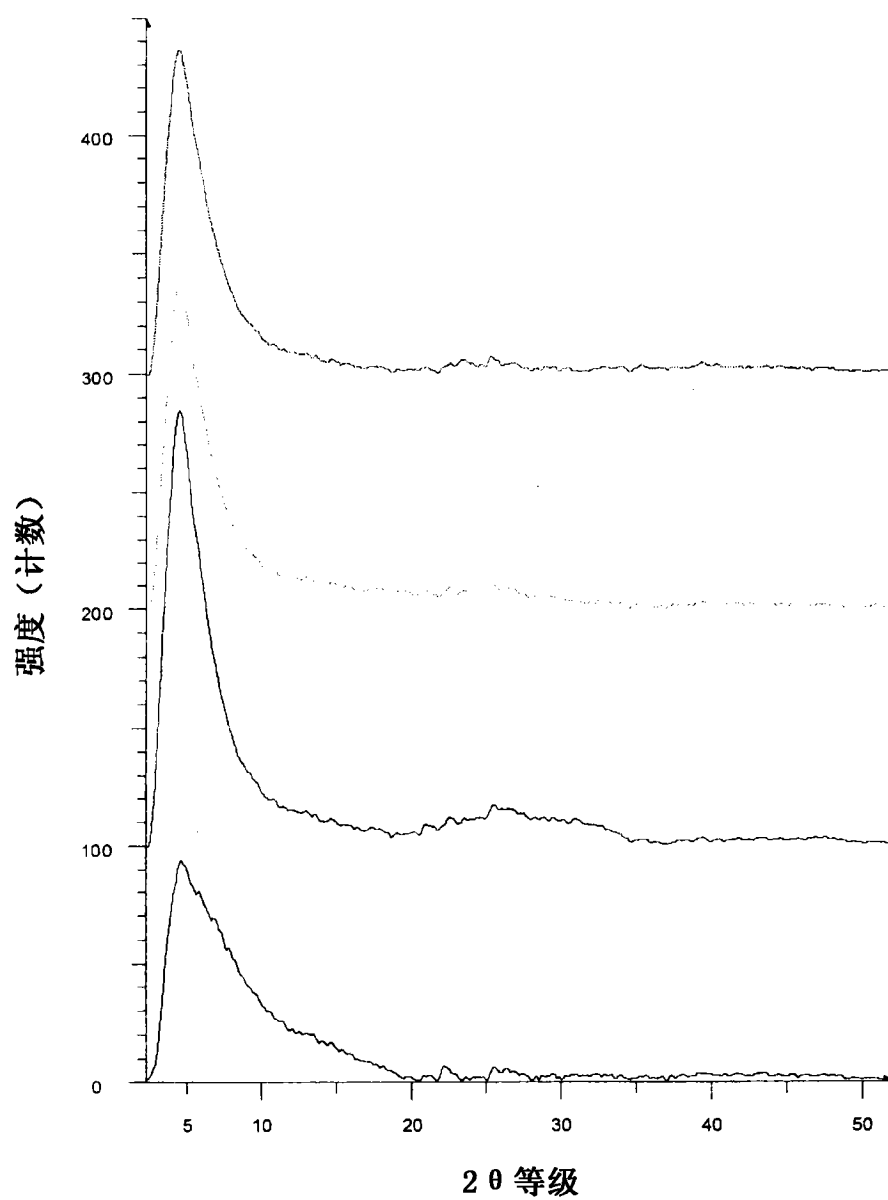


图5：钒酰胍材料的粉末X-射线衍射。从上到下：A150、B150、C150和D150样品。

图 5

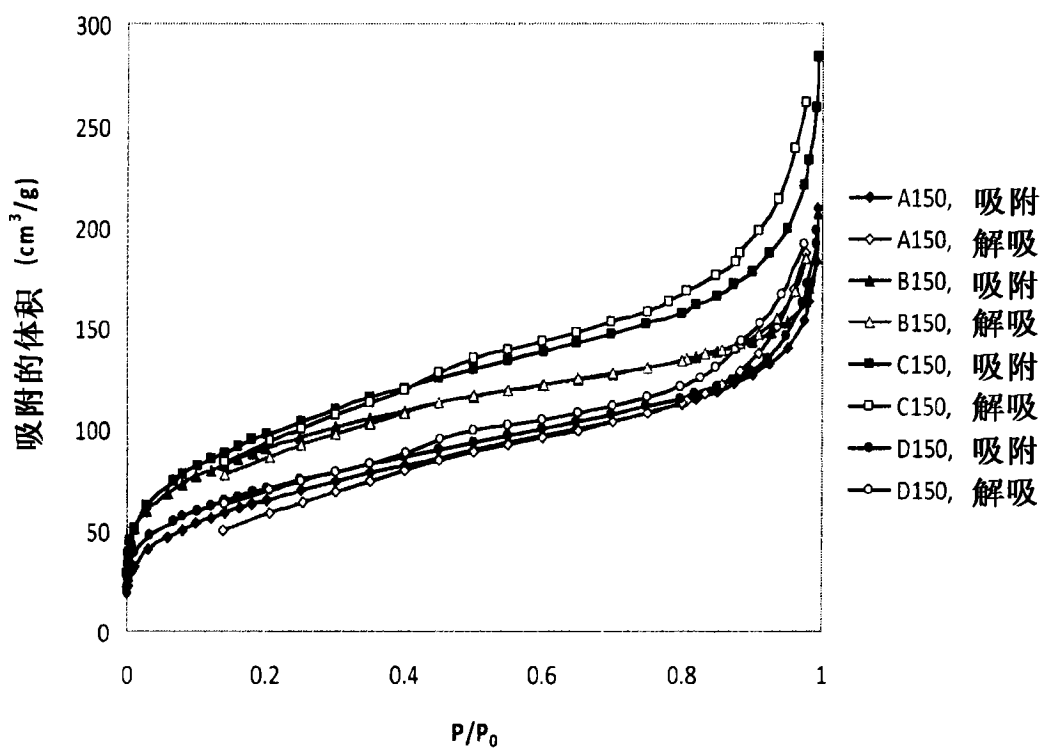


图6: 氮吸附-解吸等温线。在77K下在ASAP-2010仪器上测试样品。

图 6

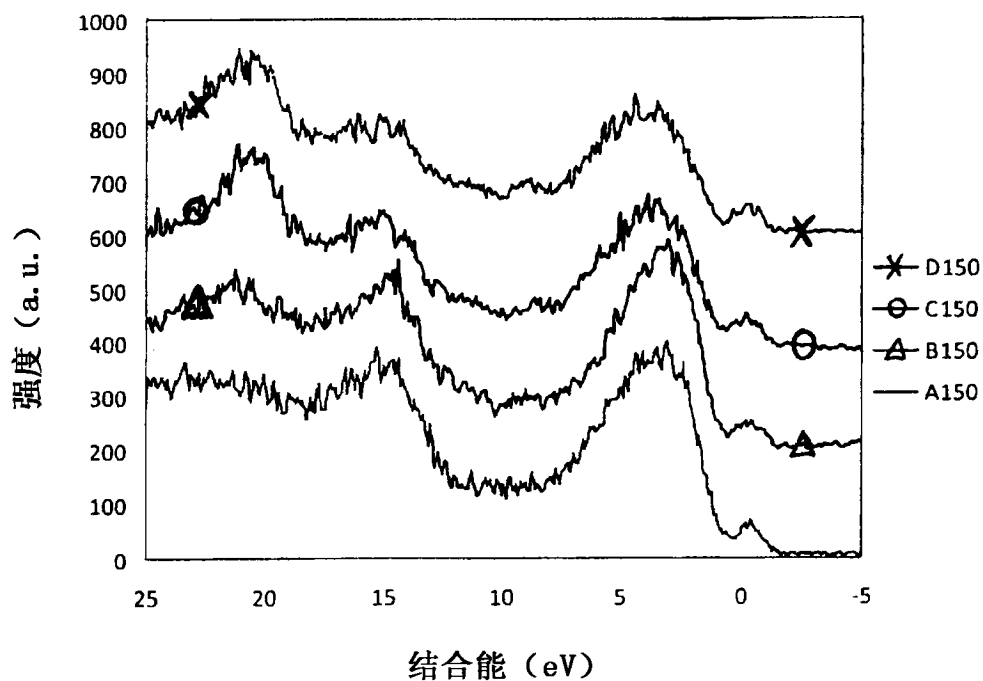


图7：具有不同比例的胍的钒酰胍材料加热至150℃时XPS光谱的价带区域。

图 7

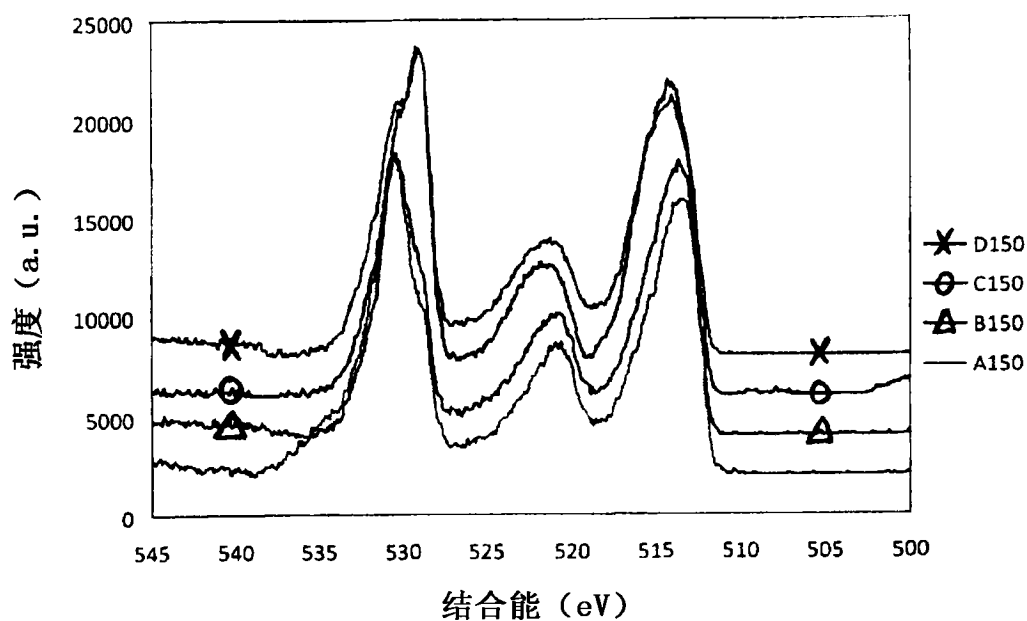


图8：具有不同比例的胍的钒酰胍材料加热至150℃时XPS光谱的钒2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>和氧1s区域。

图 8

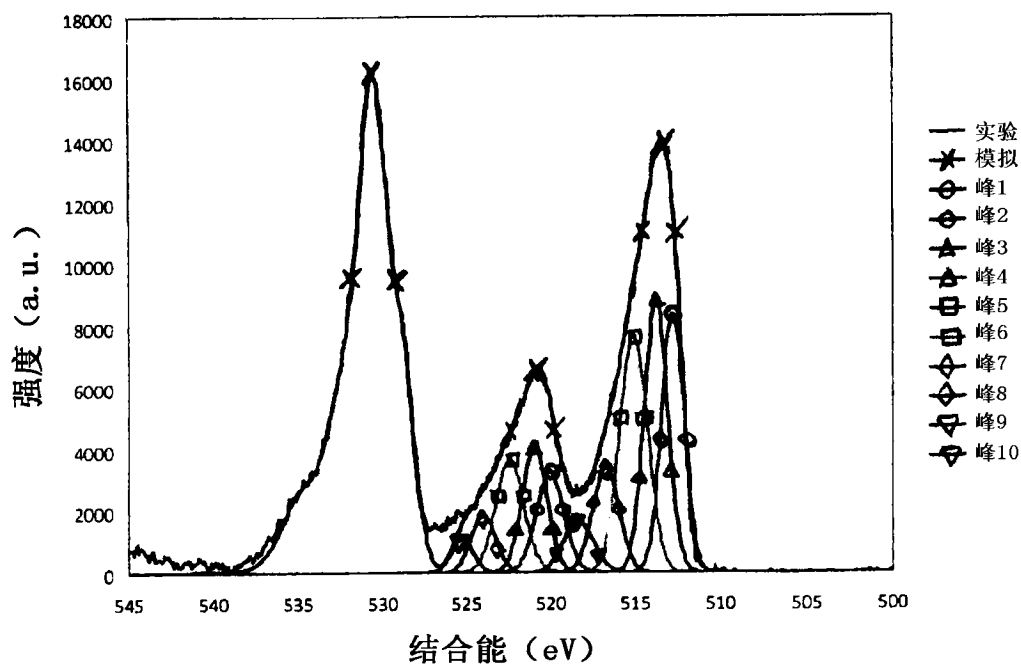


图9：A150样品的XPS光谱中钒2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>发射的峰形拟合。

图 9

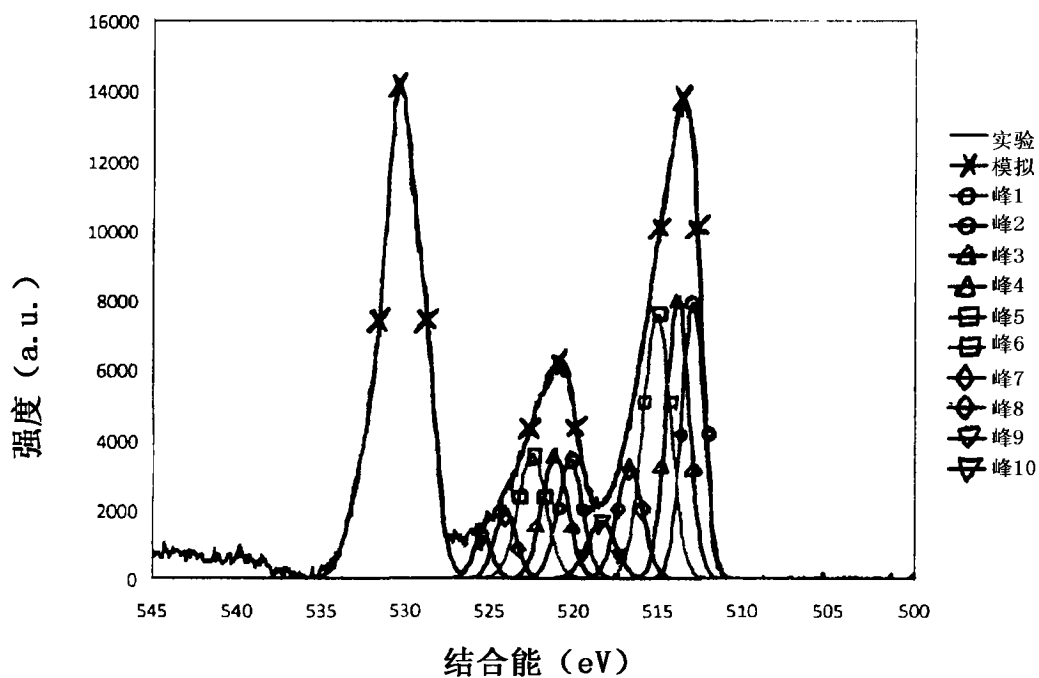


图10：B150样品的XPS光谱中钒2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>发射的峰形拟合。

图 10

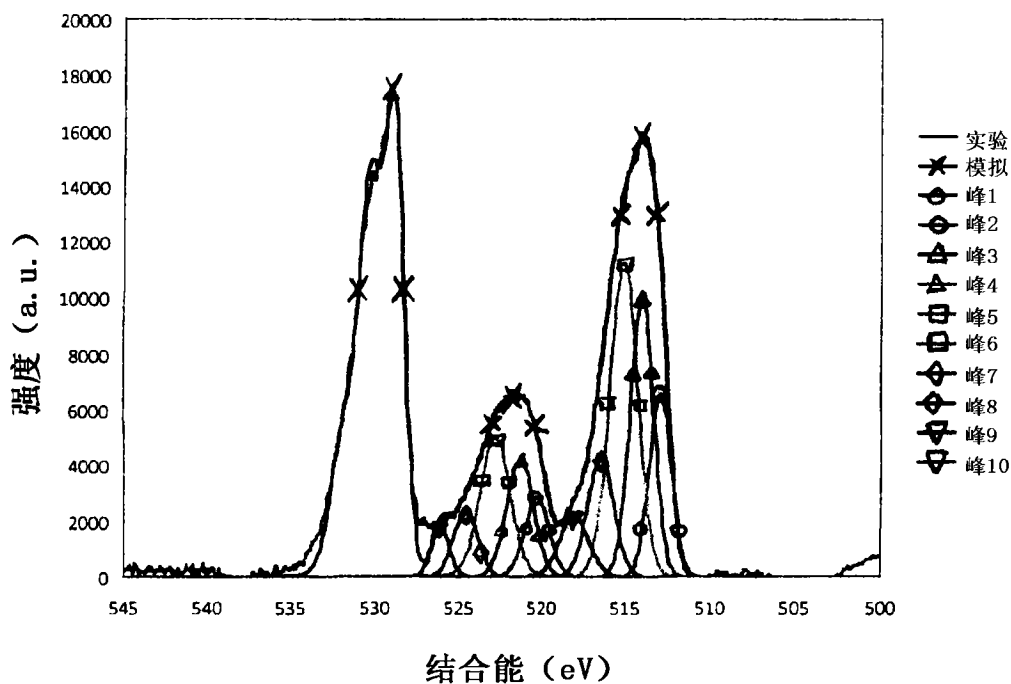


图11: C150样品的XPS光谱中钒2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>发射的峰形拟合。

图 11

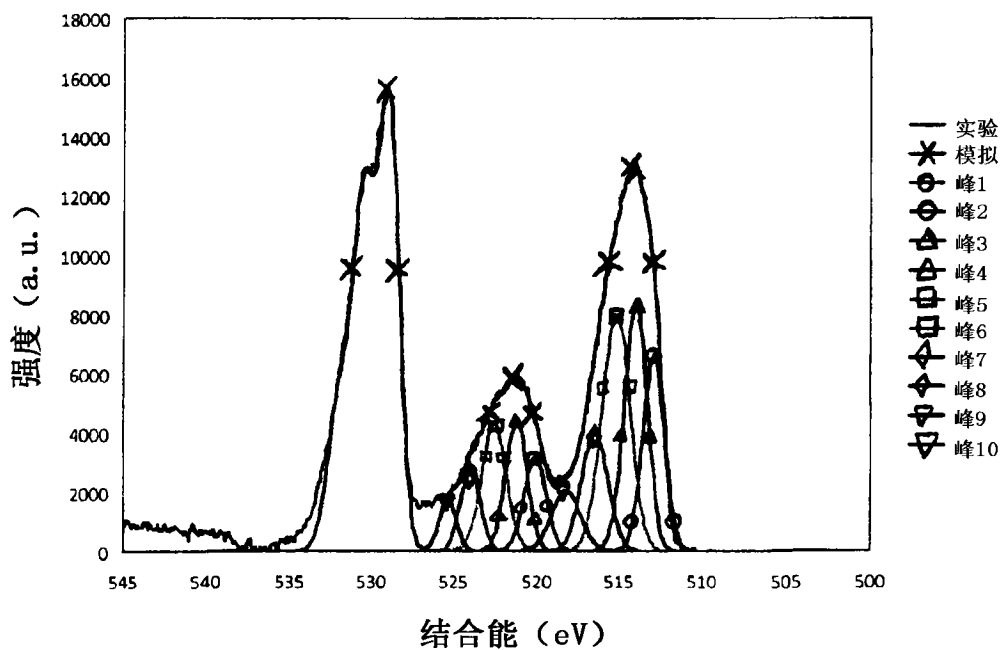


图12: D150样品的XPS光谱中钒2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>发射的峰形拟合。

图 12

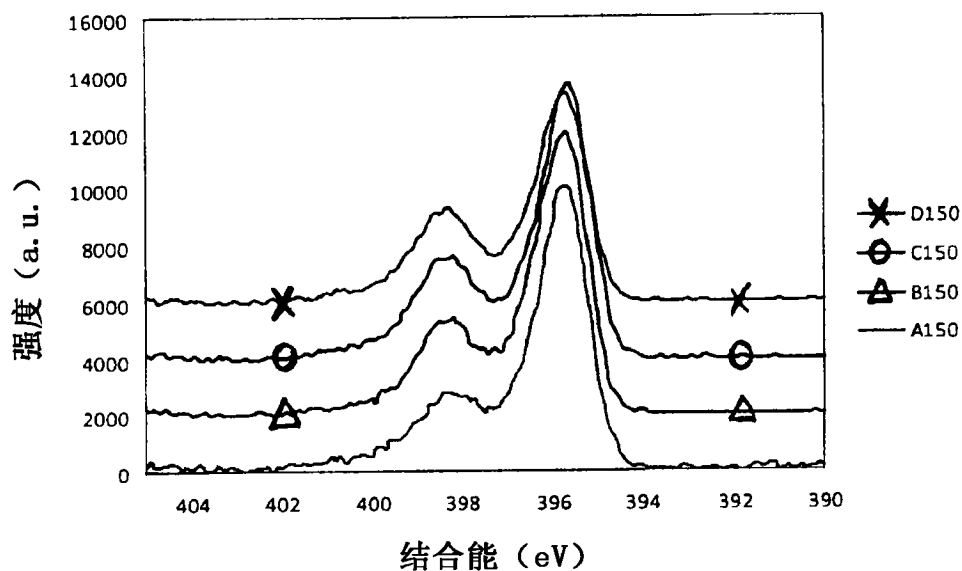


图13：具有不同比例的胍的氰酰胍材料加热至150℃时XPS光谱的N 1S区域。

图 13

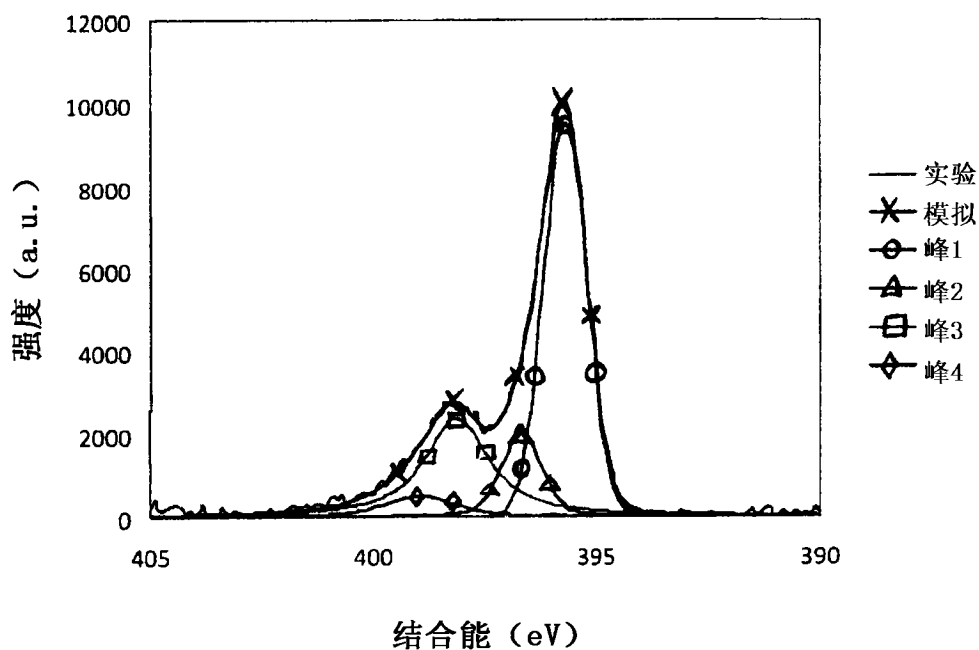


图14：A150样品的XPS光谱的N 1S区域的峰形拟合。

图 14

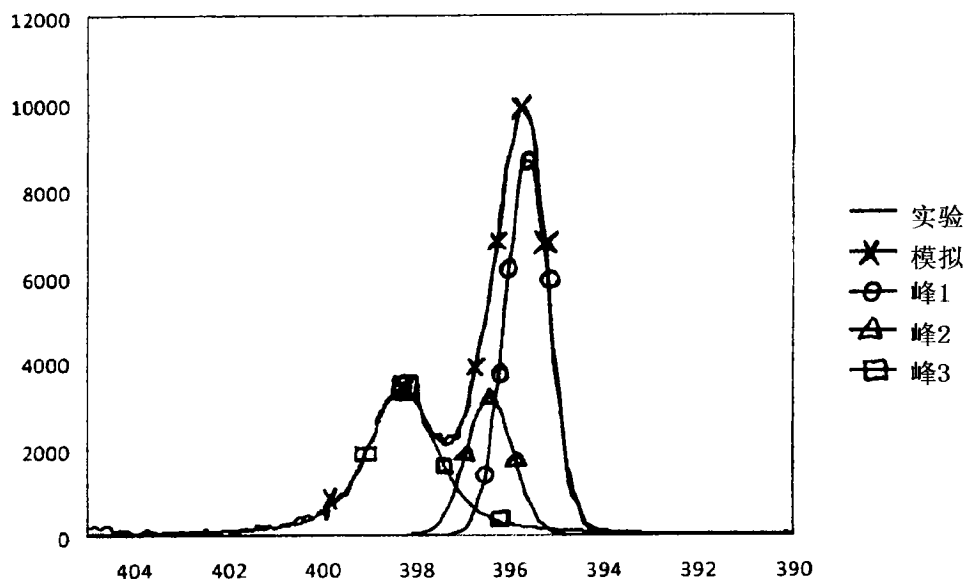


图15: B150样品的XPS光谱的N 1S区域的峰形拟合。

图 15

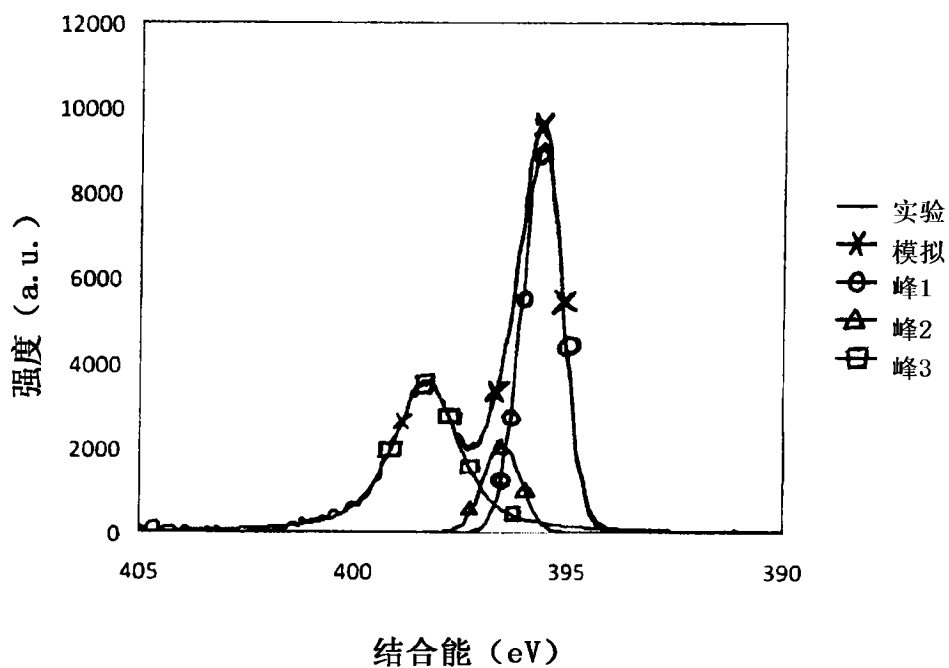


图16: C150样品的XPS光谱的N 1S区域的峰形拟合。

图 16

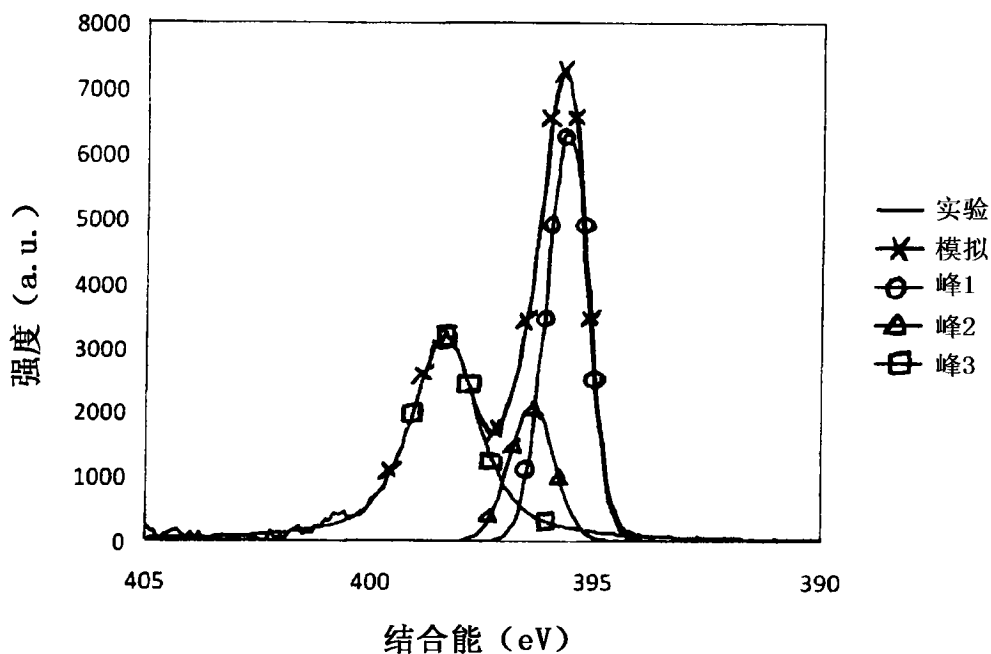


图17: D150样品的XPS光谱的N 1S区域的峰形拟合。

图 17

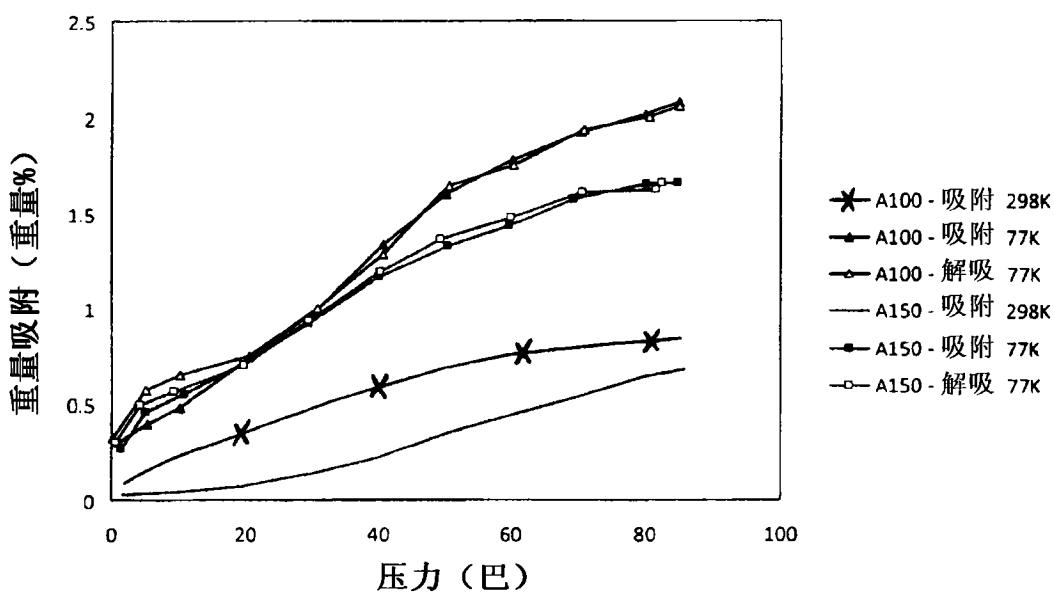


图18: 采用4:3的V:肼比例合成A-系列钒酰肼材料的氢吸附-解吸过量储存等温线。为清楚起见略去了在298K下记录的解吸等温线。

图 18

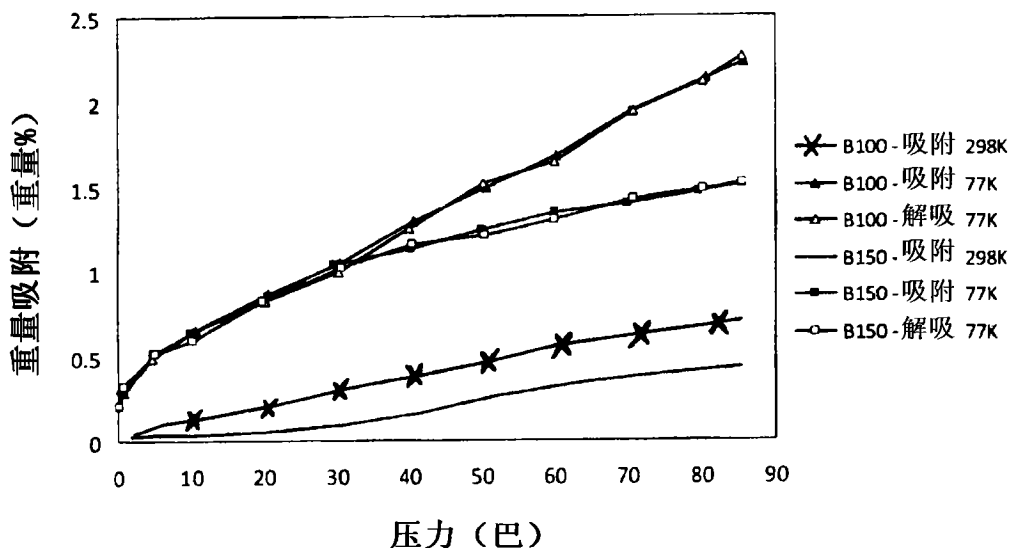


图19: 采用1:1的V:胼比例合成B-系列钒酰胼材料的氢吸附-解吸过量储存等温线。为清楚起见略去了在298K下记录的解吸等温线。

图 19

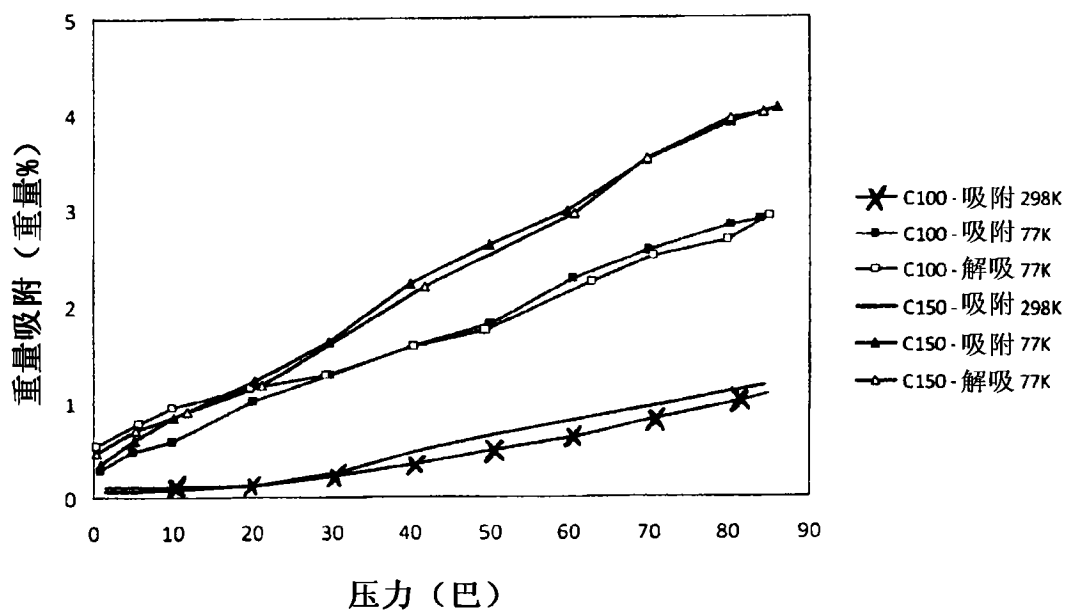


图20: 采用1:1.5的V:胼比例合成C-系列钒酰胼材料的氢吸附-解吸过量储存等温线。为清楚起见略去了在298K下记录的解吸等温线。

图 20

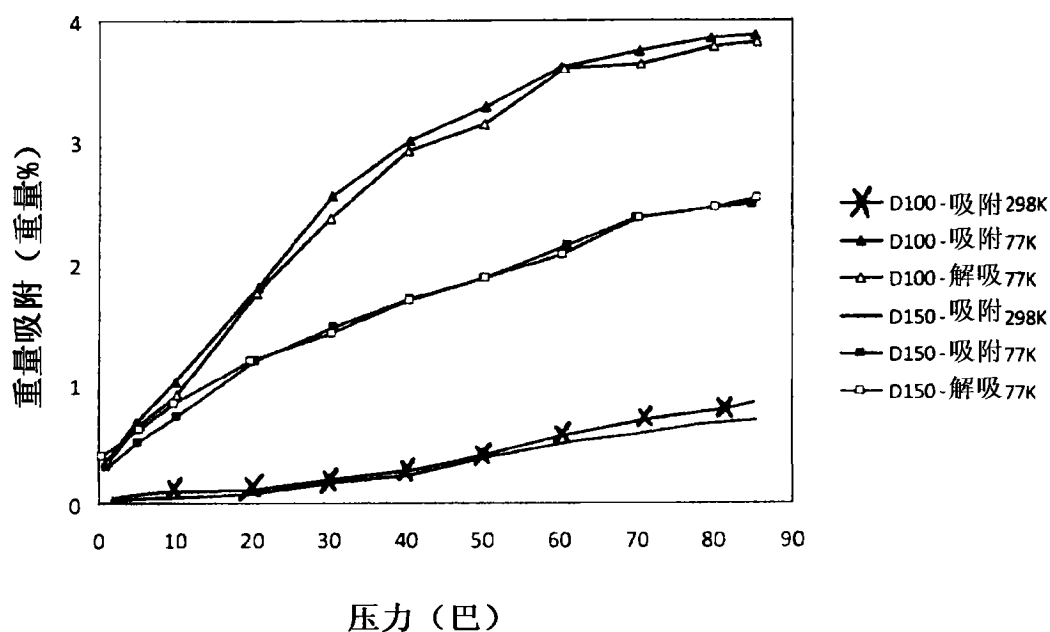


图21: 采用1:2的V:肼比例合成D-系列钒酰肼材料的氢吸附-解吸过量储存等温线。为清楚起见略去了在298K下记录的解吸等温线。

图 21

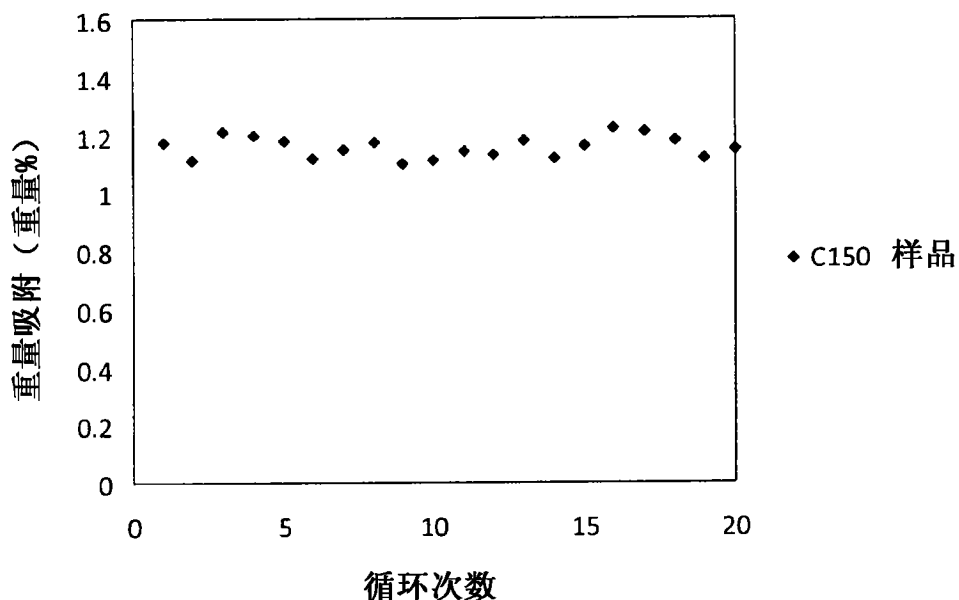


图22: C150样品在298K下的20次循环测试中的氢吸附量。

图 22

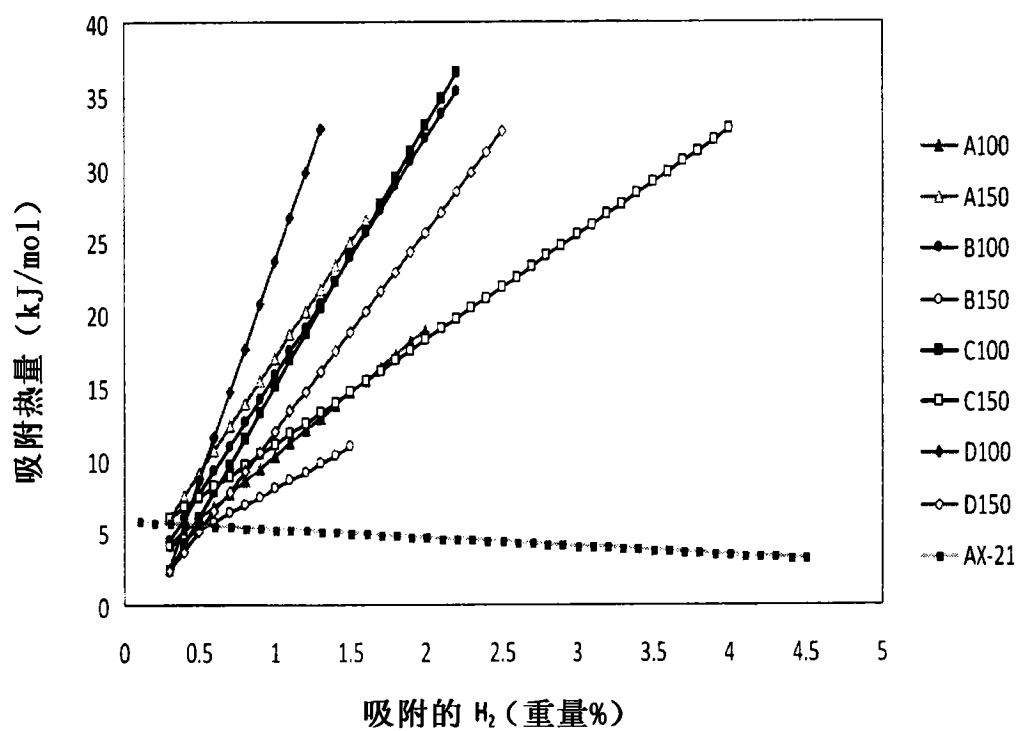


图23：氢吸附于钒酰肼材料和碳AX-21的热量。

图 23

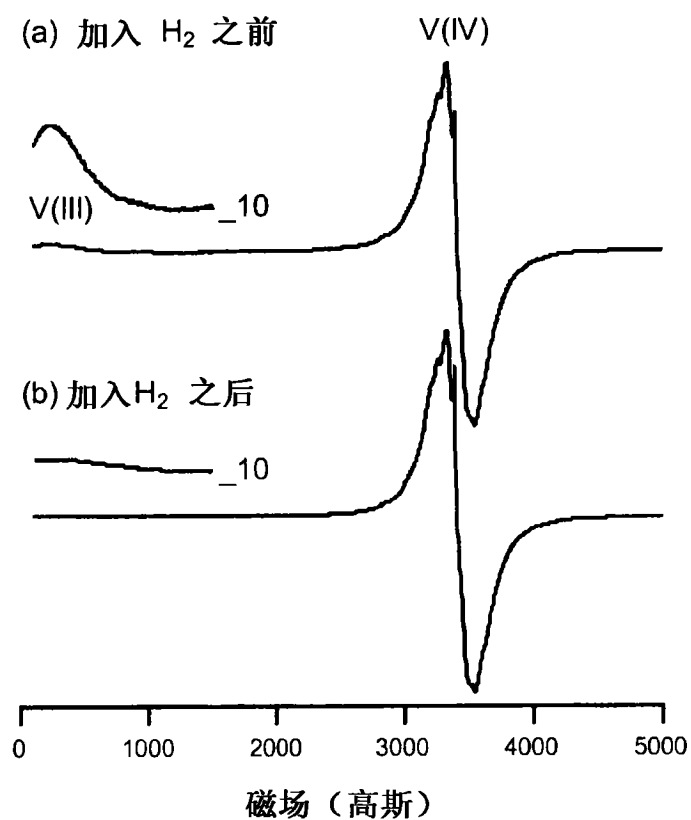


图24：钒酞肼凝胶C150的室温EPR光谱，（a）暴露于氢气之前，和（b）暴露于氢气之后。插图：低场区域放大10倍。实验条件：频率=9.382GHz，微波功率=20mW，时间常数=20.48ms，调制振幅=10G，3次45s扫描的平均值。

图 24

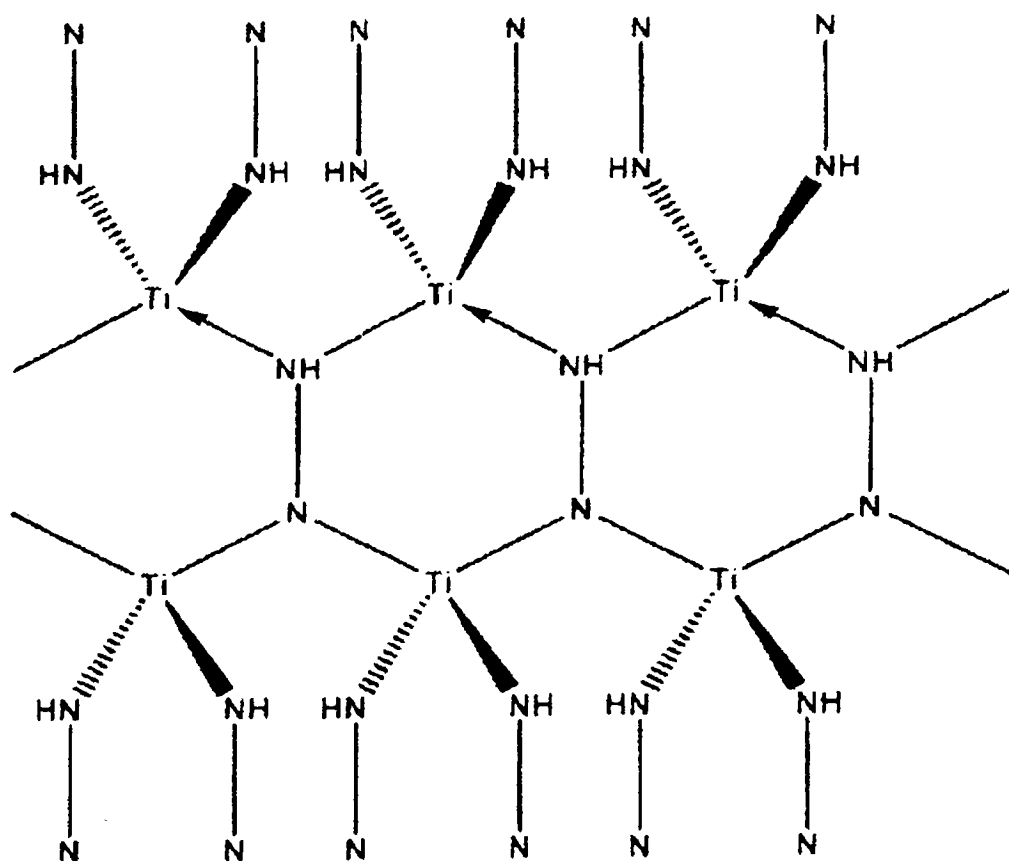
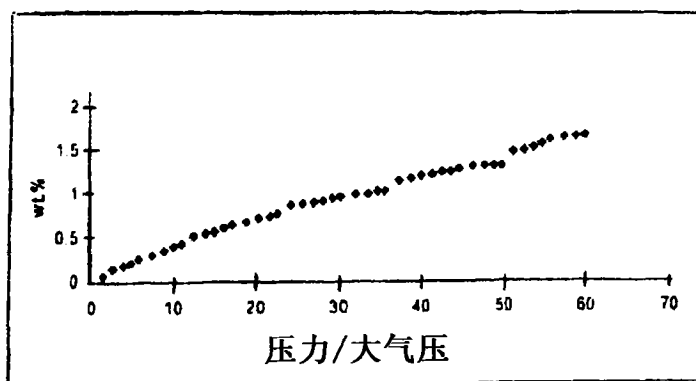
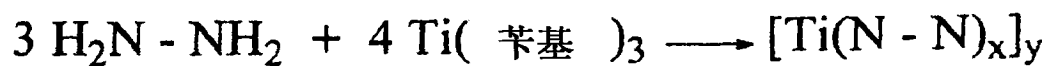
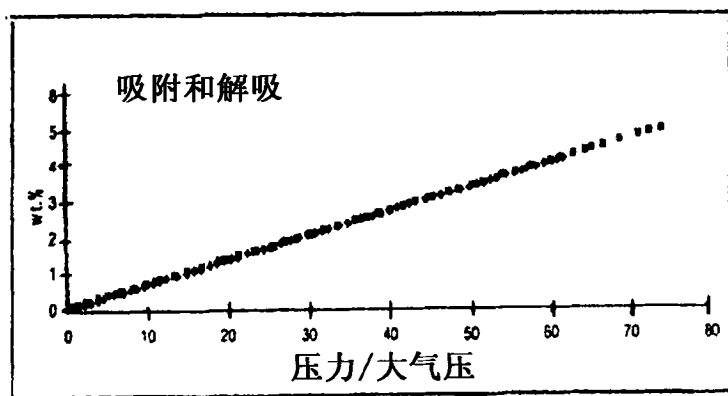


图 25



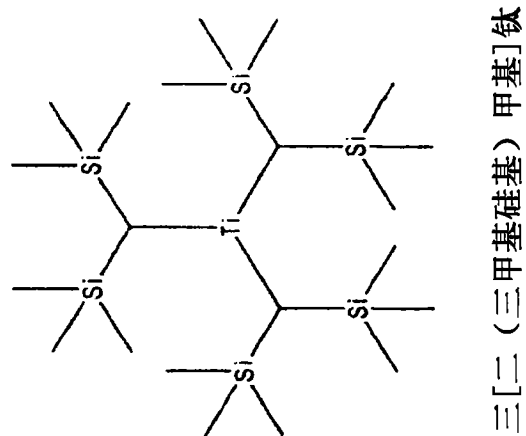
在100℃下干燥  
密度=1.03

图26(a)



在150℃下干燥  
密度=2.44

图26(b)



三[二(三甲基硅基)甲基]钛

1:1

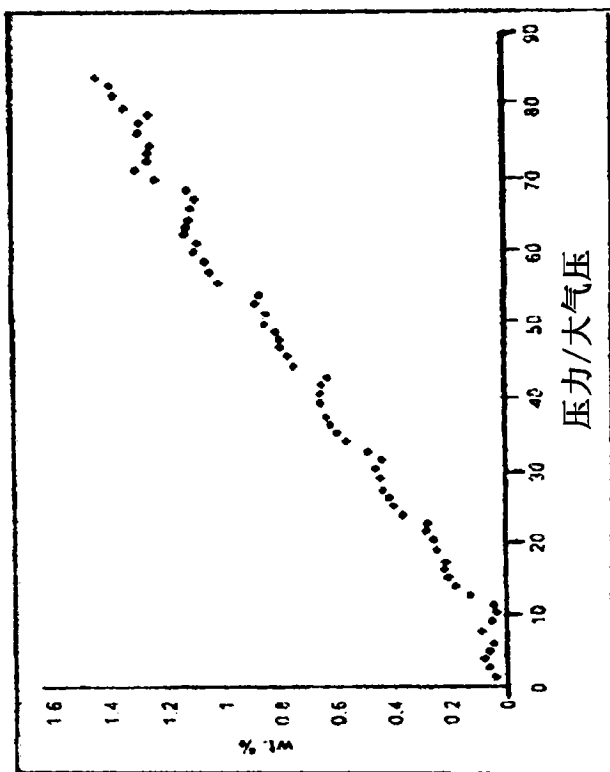


图27(b)

图27(a)

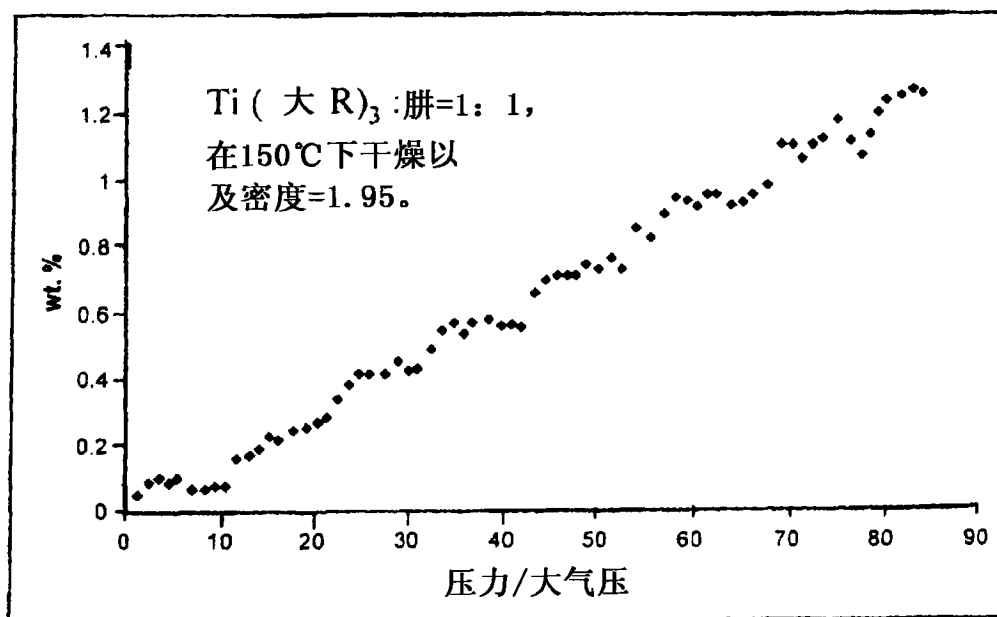


图 28

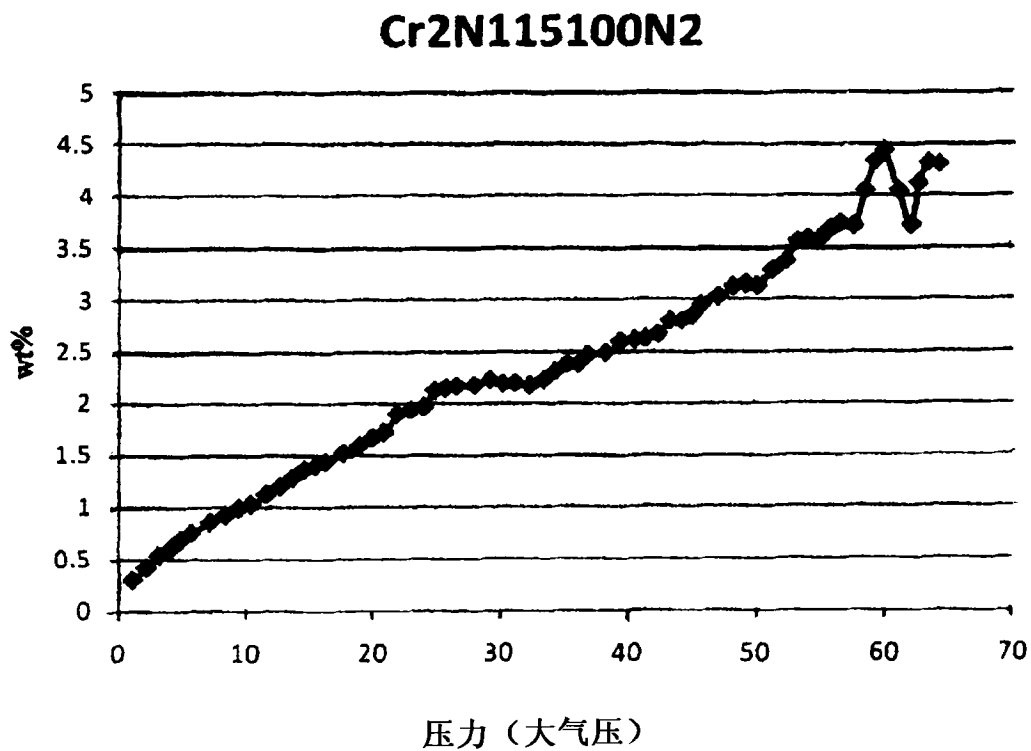


图 29