

• 综述 •

多孔有机聚合物在高压甲烷存储中的应用

杨守坤, 谭必恩*

(华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要: 多孔有机聚合物具有孔隙率高、孔结构可调、制备成本低以及结构稳定性好的优点, 在高压甲烷存储领域具有广泛的应用前景。本文从多孔有机聚合物的高容量甲烷存储性能需求出发, 重点介绍了多孔有机聚合物的孔结构设计和合成方面的最新研究进展, 并展望了面临的挑战和未来发展方向。

关键词: 吸附存储天然气; 多孔有机聚合物; 孔结构

Porous Organic Polymers for High-pressure Methane Storage Applications

YANG Shou-kun, TAN Bi-en*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Porous organic polymers have the advantages of high porosity, adjustable pore structure, low cost and excellent structural stability, and have wide application prospects in high-pressure methane storage. Starting from the high capacity methane storage performance requirements of porous organic polymers, this article focuses on the latest research progress in pore structure design and synthesis of porous organic polymers, and forecasted the challenges faced and future development directions.

Keywords: Adsorbed natural gas; Porous organic polymers; Pore structure

天然气(主要成分为甲烷)具有储量丰富、价格低廉和环境污染小的特点, 是一种极具发展潜力的清洁能源^[1]。由于甲烷具有最低的碳氢比和较低的硫、氮含量, 当汽油车改用天然气后, 可减排 86% 的 CO、26% 的 CO₂ 和 77% 的 NO_x^[2]。但受限于天然气的高效存储与可控释放技术, 在常温常压下, 天然气(0.04 MJ·L⁻¹)的体积能量密度远低于汽油(34.2 MJ·L⁻¹), 其在汽车等领域的应用受到严重制约^[3]。目前商用天然气存储方式主要分为液化天然气(LNG)和压缩天然气(CNG)。LNG 的体积能量密度可达汽油的 64%, 适用于天然气的大规模和远距离运输。但 LNG 需降温至 -161.5 °C, 只能存储在昂贵的低温容器中, 无法避免 LNG 的蒸发损失^[4]。CNG 为常温和高压

(25 MPa 下)下保存的超临界流体, 具有操作简单和储量大的优点, 但体积能量密度仅可达汽油的 26%^[2], 同时 CNG 存在储罐自重大、加气站建设成本高以及高压存储带来的安全性等缺点^[5]。因此, 发展具有高能量密度、高安全性和低成本的天然气存储系统成为天然气汽车发展的关键与核心^[6,7]。

作为 CNG 和 LNG 的替代品, 吸附天然气(ANG)技术对于解决这些问题有巨大潜力。通过在 ANG 储罐中填充具有高比表面积和微孔结构(<2 nm)的多孔吸附剂, 可在远低于 CNG 储运压力下(约 3.5~10 MPa)下达到与 CNG 相近的体积能量密度^[8]。ANG 技术具有的高安全性和高能量密度的优点, 可为天然气汽车的大规模应用、

收稿: 2023-05-30; 修回: 2023-07-11

* 通讯联系人: 谭必恩, E-mail: bien.tan@mail.hust.edu.cn
doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.001

天然气调峰以及零散天然气回收提供可行的解决方案。为提升甲烷在未来能源计划中的战略地位,并推动 ANG 吸附剂的开发,2012 年美国国家能源局(U. S. Department of Energy, DOE)更新了甲烷储存的目标^[9]:在标准温度和压力(Standard Temperature and Pressure, STP)下,甲烷的质量容量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,体积容量为 $263 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$,相当于 298 K/250 bar 时 CNG 的甲烷存储容量。

为推动 ANG 技术的商业化,甲烷储存材料的研究主要集中在具有高甲烷储量的吸附剂材料的

开发上。由于甲烷是一种无偶极矩的非极性分子,其在吸附剂孔道表面的吸附行为一般是以物理吸附为主,吸附量主要吸附剂的孔结构决定,如比表面积、孔体积、孔径和所含的功能化基团等^[2,4,8,10]。具有超高比表面积和刚性微孔结构的吸附剂的甲烷存储通常表现为 Langmuir 型或“I”型吸附等温线(图 1a),尽管高压下具有出色的甲烷吸附量,但脱附压力(5 或 5.8 bar, $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa}$)下仍有大量甲烷分子不能释放,导致其工作容量偏低(图 1c)^[11~13]。相比于刚性吸附剂,柔性吸附剂的甲烷吸附曲线一般为“S”型或“V”型

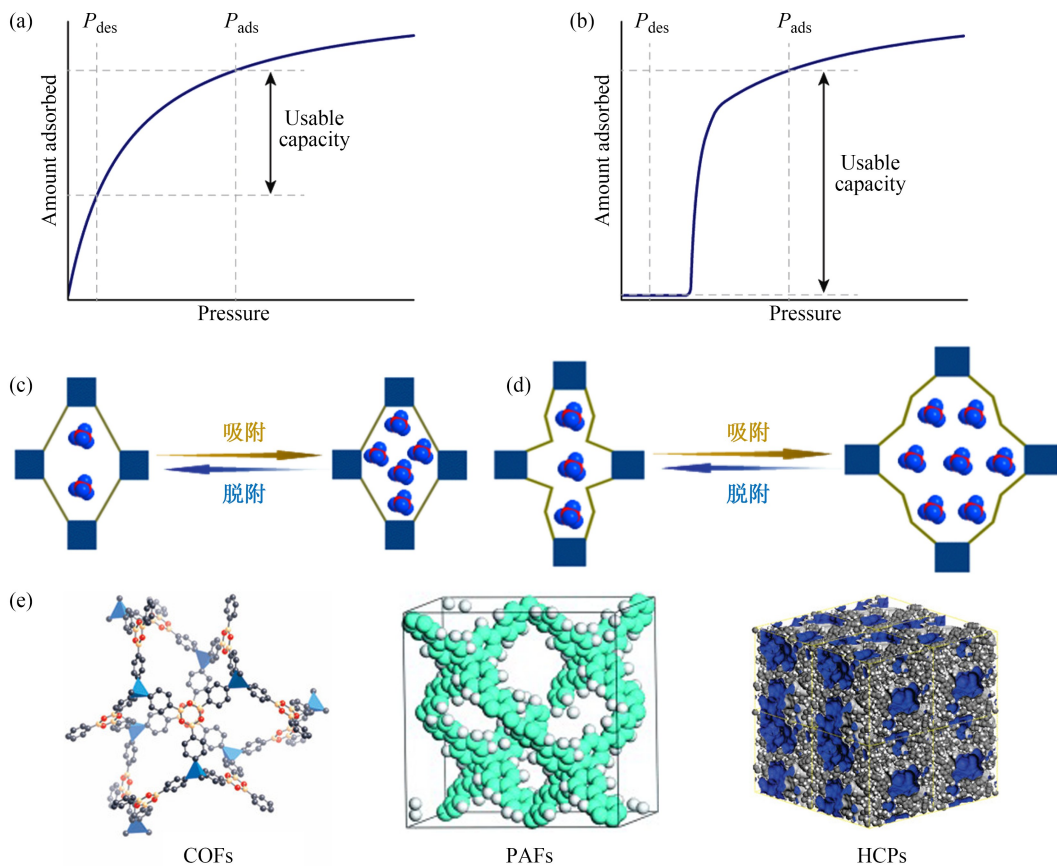


图 1 高压甲烷吸附曲线:(a)经典的 Langmuir 型(或“I”型)吸附等温线和(b)“S”型(阶梯型或“V”型)吸附等温线^[14](2015 American Chemical Society 版权许可);(c)Langmuir 型吸附等温线对应的吸附剂孔结构变化和(d)“S”型吸附等温线对应的吸附剂孔结构变化;(d)典型的 POPs 的结构,包括 COFs^[21](2009 American Chemical Society 版权许可)、PAFs^[22](2009 American Chemical Society 版权许可)和 HCPs^[23](2011 American Chemical Society 版权许可)

Figure 1 High-pressure methane adsorption isotherms: (a) classical Langmuir-type (or type I) adsorption isotherm and ‘S-shaped’ (‘stepped’ or type V) adsorption isotherm (Reprinted with permission from Ref. [14]; Copyright 2015 American Chemical Society); the change of pore structure corresponding to “Langmuir” type adsorption and (d) the change of adsorbent pore structure corresponding to “S” type adsorption; the structure of typical POPs, including COFs (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2009 American Chemical Society), PAFs (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2009 American Chemical Society), and HCPs (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 2011 American Chemical Society)

等温线(图 1b)^[14~18]。在低压下,甲烷分子不足以“撑开”坍塌相,表现出很低的甲烷吸附量;随着压力增加,坍塌的孔道结构逐渐甲烷分子被“撑开”,甲烷吸附量随孔体积增大而急剧上升(即“门控效应”);当“坍塌相”完全变为“膨胀相”时,孔体积达到最大,不再随压力的增大而变化,此时吸附剂的甲烷吸附量达到饱和(图 1d)^[14,19,20]。设计具有柔性孔道结构的吸附剂可明显降低低压下的甲烷吸附量并增加工作容量,这对设计具有高效甲烷吸附/脱附性能的吸附剂有重要的指导意义。

研究表明,目前具有高甲烷储量的吸附剂主要是具有高表面积和丰富微孔结构的多孔材料,如金属-有机框架(MOFs)和多孔有机聚合物(POPs)。MOFs 具有较强的孔道结构设计性和超高比表面积,表现出较佳的甲烷存储性能,如 Al-soc-MOF-1^[24]和 NU-1501-Al^[25]的甲烷质量容量已经超过了 DOE 的目标。然而,大多数高孔

隙率 MOFs 的制备需要价格昂贵和结构复杂的 3D 有机配体,以及复杂的活化步骤来保持其固有的高孔隙率。此外,由可逆配位键构成的 MOFs 通常面临高孔隙率和化学稳定性之间的权衡,使其在强酸或强碱环境中难以稳定其框架结构^[26]。相比而言,POPs 主要包括共价有机网络(COFs)、多孔芳香族骨架(PAFs)和超交联聚合物(HCPs)等,由更为牢固的共价键构成,在强酸或强碱等严苛环境中具有更优异的物理化学稳定性(图 1e)^[22,27,28]。近年来,针对高容量甲烷存储性能要求,POPs 吸附剂的发展也十分迅速(表 1)。

2 多孔有机聚合物在甲烷存储中的应用

2.1 共价有机框架

COFs 是一类通过动态可逆共价键连接而成的有机晶态多孔材料,具有孔隙率高、骨架密度低

表 1 典型 POPs 的 BET 比表面积、孔体积以及甲烷储量

Table 1 BET surface area, pore volume, and methane storage properties for selected promising examples of various porous materials

POPs	材料名称	S_{BET}	V_{p}	甲烷储量		工作容量		温度 (K)	压力 (bar)	参考 文献
		($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)			
DOE	—	—	—	0.5	263	—	—	—	—	[9]
COFs	COF-102	3620	1.55	0.187	114	—	—	298	35	[21]
	COF-103	3530	1.54	0.175	107	—	—	298	35	[21]
	COF-102-Br	—	—	—	175	—	169	298	35	[29]
	COF-102-I	—	—	—	176	—	169	298	35	[29]
	COF-102-Ant	2720	0.75	—	215	—	180	298	35	[30]
	COF-103-Eth-trans	4640	1.20	—	184	—	172	—	—	[30]
	COF-103-Eth-trans	4920	1.36	—	206	—	192	298	35	[30]
PAFs	PPN-2	1764	1.26	0.142	—	0.111	—	298	65	[31]
	PPN-3	2864	1.7	0.186	—	0.150	—	298	65	[31]
	PPN-4	6461	3.04	0.389	155	0.346	138	295	55	[32]
	PPN-13	3420	2.05	0.179	—	0.124	—	298	65	[33]
	PAF-1	4800	2.70	0.46	187	—	—	298	100	[34]
	PORP	1494	1.13	0.200	154	—	—	298	100	[34]
	PAFPORP	2194	2.02	0.317	155	—	—	298	100	[34]
	KPOP-1	5120	2.60	0.450	195	0.406	176	298	80	[35]
	KPOP-2	5730	3.09	0.515	192	0.469	175	298	80	[35]
	KPOP-3	2620	1.66	0.262	160	0.217	133	298	80	[35]
	H-COP-10	3107	2.74	0.345	—	0.296	—	298	65	[36]
	PLAN	1958	—	216	—	0.178	—	298	65	[37]
HCPs	TRIP	1592	1.20	0.214	165	—	—	298	100	[34]
	HCP-TPB-CN-3;1	2017	2.16	0.35	—	—	—	273	80	[38]
	HCP-SBF	2368	1.30	0.384	267	0.296	206	273	100	[39]
	HCP-TPM	37	0.07	0.124	222	0.112	199	273	100	[39]
	HCCP-6	3083	3.98	0.491	—	—	—	298	80	[40]
	COP-150	120	—	0.64	—	0.625	294	273	100	[17]
	COP-148	2.5	—	0.79	90	0.762	81	273	100	[17]

和孔径易调节等优点,对甲烷等气体具有良好的吸附性能^[5,18,30]。Yaghi 等^[21]研究对比了 1D COFs (COF-1 和 COF-6)、2D COFs (COF-5、COF-8 和 COF-10) 和 3D COFs (COF-102 和 COF-103) 的甲烷吸附性能,发现具有较大孔径 (1.1~1.15 nm) 的 3D COFs 具有更高的甲烷吸附量。在 298 K/35 bar 下,COF-102 的甲烷容量达到 $0.187 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}/136 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$,体积容量为同等条件下压缩甲烷体积能量密度的 4 倍。

由于 COFs 具有有序的孔道结构,因此可采用模拟技术来预测 COFs 的孔结构和甲烷存储性能之间的内在联系。Yaghi 等^[41]采用蒙特卡罗模拟手段(GCMC)研究了甲烷在 COFs 孔道中的多层吸附机理和孔道填充机理,预测高容量甲烷存储材料的孔结构应具备以下参数:孔径 $\sim 1.2 \text{ nm}$ 、孔体积 $\sim 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 BET 比表面积 $> 5000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Smit 研究小组^[42]采用 GCMC 模拟了 69840 种 COFs 的孔径、骨架密度和比表面积与甲烷工作容量间的关系,认为实现高体积甲烷容量的最优结构参数为:孔径 $\sim 0.9 \text{ nm}$ 、骨架密度 $\sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和比表面积在 $4000 \sim 6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2)。

除优化孔结构外,增强孔道与甲烷分子之间的相互作用力是提升甲烷存储容量的另一有效策略,主要包括孔道功能化或金属离子修饰等办法。Yan 等^[29]基于 3D COF-102、COF-103 和 COF-

105,合成了卤素、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{CH}_3$ 修饰的 COFs。GCMC 模拟结果表明,极性基团的引入使得 COFs 与甲烷之间的相互作用力增强。在 298 K/35 bar 下,COF-102-Br ($175 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$) 和 COF-102-I ($176 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$) 的甲烷吸附量较 COF-102 ($149 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$) 提高了 17.4% 和 18.1%。Goddard 等^[30]采用 GCMC 模拟了 14 种新设计 COFs 的甲烷吸附性能。与 COF-102 相比,含乙烯基的 COF-102-Eth-trans 在 298 K/(5~35) bar 下的甲烷体积工作容量由 $137 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $172 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$,吸附热由 $10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 提高至 $13.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;而含稠环的 COF-102-Ant 的甲烷体积工作容量和吸附热则分别提高到 $180 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 和 $18.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。研究结果表明,通过增强极化作用可显著提高 COFs 骨架与甲烷分子间的相互作用,从而提升甲烷吸附量;而烯基桥联基团的极化作用较弱,可在维持高压吸附量基本不变、而减小低压下吸附量的方法提高工作容量。Cao 等^[43]模拟了 Li^+ 掺杂 COFs 的甲烷吸附性能,发现 Li^+ 可以显著增强与甲烷分子之间的亲和力。在 298 K/50 bar 下, Li^+ 掺杂的 COF-102 和 COF-103 的甲烷体积容量提高了近 100%,分别达到 327 和 $315 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 。但该模拟仅从理论上预测了 Li^+ 掺杂的可行性,尚未得到实验验证。

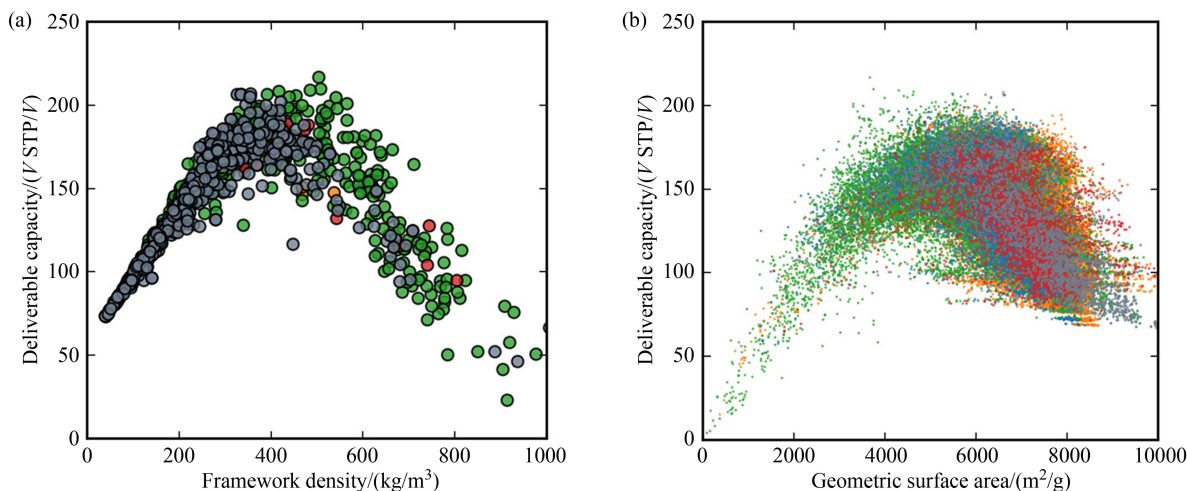


图 2 模拟的 298 K/(5.8~65) bar 下 COFs 的体积甲烷工作容量与骨架密度(a)和比表面积(b)之间的关系^[42] (2018 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 The relationship between the volumetric methane working capacity and skeleton density (a) and specific surface area (b) of COFs simulated at 298 K/(5.8–65) bar (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2018 American Chemical Society)

模拟方法为探索 COFs 孔道结构-甲烷吸附性能之间关系提供了一种简便而准确的工具。但 COFs 的粉末堆积密度难以达到其晶体密度,因而实际甲烷存储性能远低于理论值。同时,孔道功能化或金属离子修饰会导致低压下吸附量增大,从而降低甲烷释放效率。同时 COFs 本身面临着制备成本高和物理化学稳定性差的限制,难以满足实际化应用。

2.2 多孔芳香族骨架

提高材料的比表面积和孔体积是提高甲烷吸附性能的两个重要因素^[10,44]。PAFs 是一类具有较高孔隙率的 POPs,为了使 PAFs 的比表面积最大化,通常采用如下两种措施:(1)高效的聚合反应,如金属镍催化的 Yamamoto 型 Ullmann 偶联反应,可形成高度互穿的刚性骨架结构;(2)选择 3D 空间构型的刚性单体,可形成类金刚石框架拓扑结构,从而在不形成“死空间”的情况下构建众多开放且相互连接的孔道^[4,33]。

基于以上措施,Zhou 研究小组合成了一系列具有超高表面积和富含微孔结构的多孔聚合物网络(PPNs)^[31~33]。其中,四(4-溴-苯基)硅烷聚合得到的 PPN-4 具有高达 $6461 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 BET 表面积,接近于基于非互穿分子模型的理论预测值^[32]。PPN-4 在 295 K/55 bar 下的甲烷吸附量达 $0.389 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对于堆积密度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的多孔材料,需要达到 $0.185 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的甲烷质量容量才能达到 $263 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 的体积容量^[45]。而 PPN-4 的堆积密度仅为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,需要达到

$0.925 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的甲烷重量容量才能达到 $263 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 的体积容量。但是,由于其具有极高的热稳定性和化学稳定性,PPN-4 可以压缩至其一半大小而不会明显降低其孔隙率。因此,通过适当的压缩,甲烷体积容量可以增加数倍。

Sozzani 等^[34]通过 Yamamoto 交叉偶联反应合成了一系列具有高比表面积的 3D 微孔聚合物,如 PAF-1、PORP 和 PAFPORP 等。其中 PAF-1 具有最高的 BET 比表面积($4800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔体积($2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),在 298 K/100 bar 下的甲烷吸附量可达 $0.46 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}/187 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$,超过了 HKUST-1、PCN-14、COF-102 和 AX-21 等高性能吸附剂。

具有 3D 空间构型的构筑单元是制备超高孔隙率 PAFs 的基本结构要求。Eddaoudi 等^[35]基于分子构筑策略,采用具有 6 连接的有机配体(6-c MBBs),合成了具有高比表面积的 3D 多孔有机聚合物(KPOPs)(图 3)。其中 KPOP-2 的 BET 比表面积高达 $5730 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 298 K/80 bar 条件下,甲烷质量容量($0.512 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)超过了 DOE 的目标,质量工作容量达到 $0.469 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但由于 KPOPs 的堆积密度较 MOFs 小很多,其体积容量仅为 $133 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 。

为提高金属镍催化的 Yamamoto 型 Ullmann 偶联反应合成 PAFs 的制备效率和经济性,Chen 等^[36]采用超重力技术,在旋转填充床(RPB)中实现了超高孔隙率共价有机聚合物(COPs)的快速宏量制备(图 4)。H-COP-10 的 BET 比表面积达

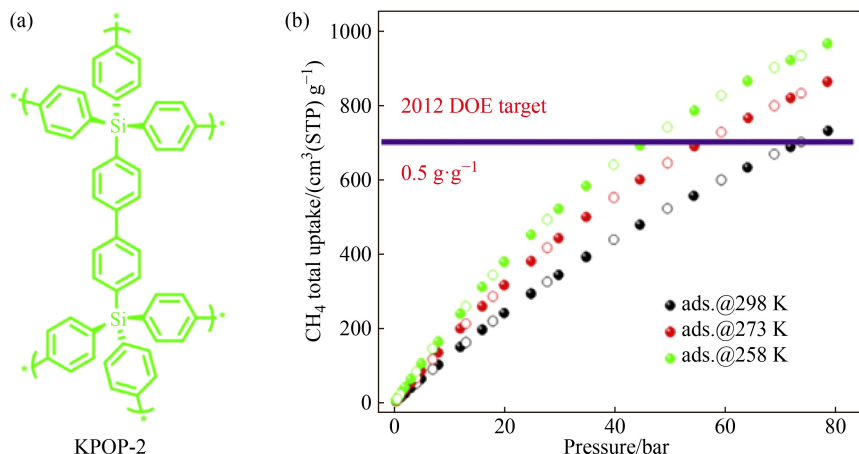


图 3 (a)KPOP-2 的化学结构和(b)KPOP-2 在 258 K、273 K 和 298 K 下的甲烷吸附等温线^[35] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 (a) The chemical structure of KPOP-2, and (b) methane adsorption isotherm of KPOP-2 at 258 K, 273 K and 298 K (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2019 American Chemical Society)

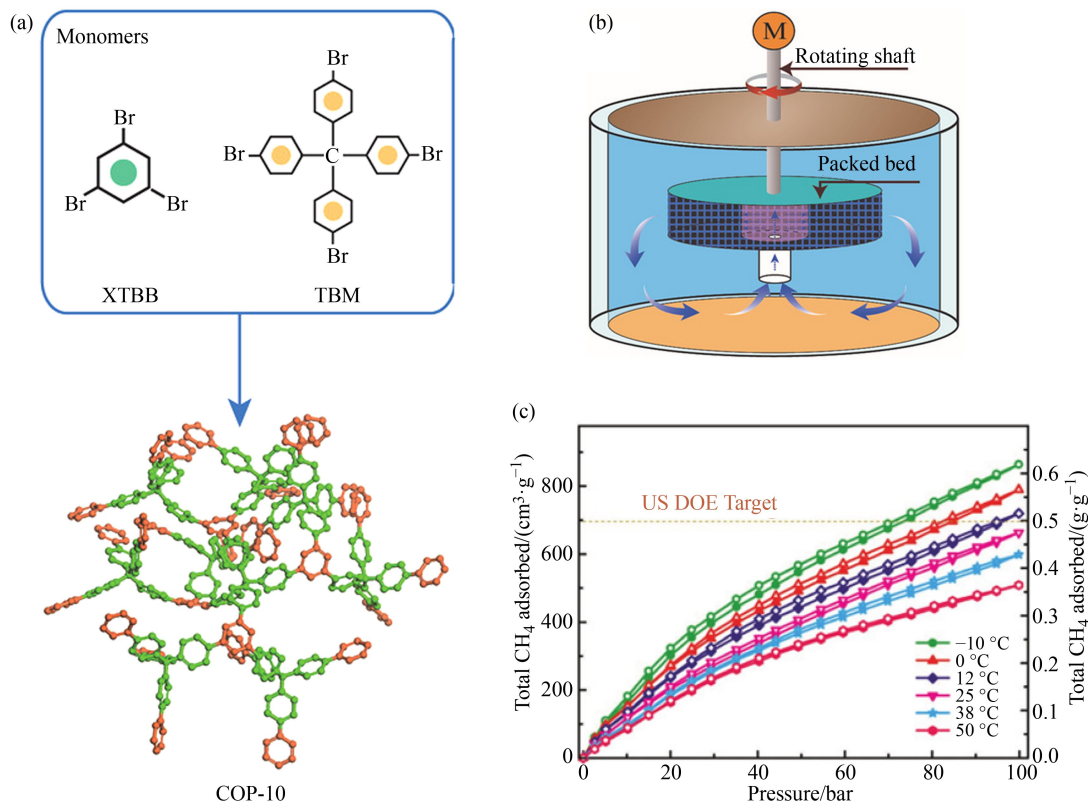


图4 (a)COP-10的化学结构及合成单体,(b)旋转填充床(RPB)的示意图,(c)COP-10在5~100 bar下的甲烷吸附等温线^[36](2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 (a) The chemical structure of COP-10 and synthetic monomers, (b) schematic diagram of the RPB, and methane adsorption isotherm of COP-10 at 5–100 bar (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2020 American Chemical Society)

3107 m²·g⁻¹,并表现出极高的甲烷吸附能力;在285 K/94 bar,273 K/84 bar和263 K/75 bar条件下,H-COP-10的甲烷质量容量均能达到DOE甲烷存储目标(0.5 g·g⁻¹)。

Fang等^[37]利用Suzuki偶联反应和烯烃复分解反应,构建了一种基于三聚茚的全梯状共轭POP(PLAN),并研究了熵变对甲烷吸附过程的影响。相对于非梯状PPN-Ref(1142 m²·g⁻¹),PLAN的比表面积进一步提升达到了1958 m²·g⁻¹,298 K/(5~65) bar甲烷工作容量从0.098 g·g⁻¹提升到0.178 g·g⁻¹。虽然PLAN具有最大的单位比表面积吸附量,但当温度从295 K上升到323 K,其甲烷吸附量的下降值很小。这是由于PLAN的全梯状结构锁住了其骨架构象,使其具有更低熵值的骨架结构,故PLAN在甲烷吸附过程中的起始熵显著小于PPN-Ref,并具有更明显的熵减过程。

与COFs相比,PAFs具有更高的结构稳定性和相当的高比表面积,但制备时需要使用昂贵且

结构复杂的功能化有机小分子、贵金属催化剂和较为苛刻的反应条件,目前还无法实现大规模工业化生产,短期难以满足低成本ANG吸附剂的应用要求。

2.3 超交联聚合物

HCPs是一种基于Friedel-Crafts烷基化反应制备的具有高度交联网络和永久微孔结构的非晶态多孔材料^[23,46]。通过聚合物链或芳香族构筑单元间的不可控交联反应,阻止聚合物链的密堆积,从而构建具有永久刚性孔隙结构的HCPs^[47]。近年来,HCPs的制备方法发展十分迅速,主要包括聚合物前体后交联法、功能化小分子单体自缩聚法、外交联剂编织法和溶剂编织法。HCPs具有许多优点,如多样的合成方法、易功能化、高表面积、低成本试剂以及温和的操作条件等。合理选择单体、合适的交联剂以及优化的反应条件可得到具有可调节性多孔拓扑结构的聚合物骨架,是一种具有巨大应用前景的甲烷存储材料^[48~51]。HCPs用作甲烷存储吸附剂的研究目前较少,提高HCPs

的比表面积或实现柔性孔结构设计是目前研究的重心。

Cooper 等^[52]通过刚性构筑单元二氯甲基单体(DCX 和 BCMBP)的 Friedel-Crafts 烷基化自缩聚反应制备了一系列粉末或块状的 HCPs,并可通过简单且可持续的方式连续生产。这些 HCPs 的平均孔径在 0.7~0.9 nm 之间,BET 比表面积在 963~1904 m²·g⁻¹ 范围内,在 298 K/20 bar 测试条件下表现出 0.056~0.083 g·g⁻¹ 的甲烷吸附量。作者指出 BET 比表面积、微孔体积、孔径分布和吸附热都会影响甲烷吸附效果,而理想的吸附材料需具有高比表面积、窄孔径分布、大的孔体积以及高填充密度。为较少粉末装填的颗粒间空隙,Cooper 等通过改变原料配比得到块状 HCPs,其中基于 BCMBP 制备的块状 HCP-4 在 298 K/100 bar 具有 0.106 g·g⁻¹ 的甲烷吸附量。

Yu 等^[53]采用三蝶烯和螺二芴作为反应单体,二甲氧基甲烷(FDA)为外交联剂,通过外交联编织法制备了具有较高 BET 比表面积的纳米多孔有机聚合物(NOPs),包括 NOP-47 (1246 m²·g⁻¹) 和 NOP-48 (1616 m²·g⁻¹)。且 NOP-47 和 NOP-

48 在 298 K/70 bar 下的甲烷吸附量分别为 5.7 wt% 和 8.0 wt%,较低的孔隙率还不足以使它们达到 DOE 的目标。Sozzani 等^[34]基于 Friedel-Crafts 烷基化反应制备了一系列超交联微孔聚合物,BET 比表面积在 872~1592 m²·g⁻¹ 之间,孔体积在 0.53~1.20 cm³·g⁻¹ 范围内。其中采用三蝶烯为单体、FDA 为外交联剂,在 298 K/100 bar 下编织制备的 TRIP 具有最高的甲烷吸附量,达 0.214 g·g⁻¹/165 cm³(STP) cm⁻³。

制备 BET 比表面积超过 2000 m²·g⁻¹ 的 HCPs 仍然是个挑战,同时这也是实现 HCPs 高容量甲烷存储的一项核心指标。Tan 等^[38]采用溶剂编织策略制备了一系列具有高比表面积的氰基功能 HCPs (图 5)。通过调控刚性单体 TPB 与 2-萘腈的摩尔比,共聚得到了 BET 比表面积在 107~2059 m²·g⁻¹ 之间的 HCPs。其中,HCP-TPB-CN-3:1 的 BET 表面积高达 2017 m²·g⁻¹,在 273 K/80 bar 下为 0.35 g·g⁻¹,与目前报道的多孔聚合物相当。Tan 等^[39]采用溶剂编织策略制备了具有可调孔结构的 HCPs,并研究了构筑单元结构刚性与 HCPs 孔结构及其高压甲烷存储性能之间的构

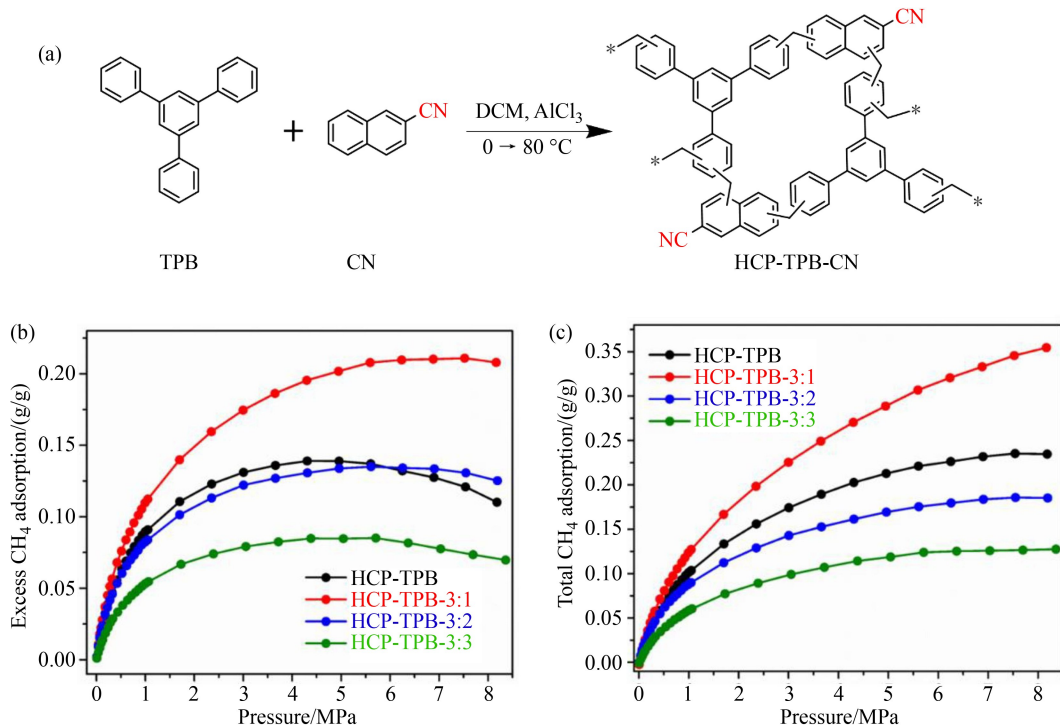


图 5 (a)通过溶剂编织策略制备腈官能化 HCPs 的示意图,(b)在 273 K 下的 HCP-TPB-CN 的甲烷过量吸附量和 (c) 在 273 K 下的 HCP-TPB-CN 的甲烷质量吸附量^[38] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 (a) Schematic illustration of nitrile functionalized HCPs by solvent kitting strategy, (b) excess CH₄ gravimetric adsorption isotherms collected at 273 K and (c) absolute CH₄ gravimetric adsorption isotherms collected at 273 K (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2021 American Chemical Society)

效关系。研究结果表明,通过逐步减少构筑单元中的烷烃链长或增加结构共轭性可实现其结构刚性的增加,且所制备的 HCPs 相应地从低孔隙率的框架逐渐演变成富含微孔的网络结构,实现了 BET 比表面积在 $37\sim 2368\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和孔径 $1.83\sim 7.28\text{ nm}$ 范围内的调控。在 $273\text{ K}/(5\sim 100)\text{ bar}$ 下,相对刚性的 HCP-SBF 和刚性较低的 HCP-TPM,分别表现出 $206\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm}^{-3}$ ($0.296\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 $199\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm}^{-3}$ ($0.112\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) 的甲烷工作能力,具备在 ANG 系统中应用的潜力。该工作有望为 HCPs 孔结构自下而上的定制化设计并在高压甲烷存储领域的应用发挥重要的指导作用。

Zhao 等^[40]提出了一种分子扩展策略,采用 DCX 和 BCMBP 对前驱体 CMPs 进行后交联,制备了一系列具有高孔隙率的超交联共轭聚合物(HCCP)。其中 HCCP-6 的比表面积高达 $3083\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积达到 $3.98\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $298\text{ K}/80\text{ bar}$ 下,HCCP-6 的甲烷质量容量达 $0.491\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时,其在酸碱环境中具有良好的结构稳定性,基本达到 ANG 吸附剂实际应用的要求。

设计具有“门控效应”的柔性 HCPs,是提升 HCPs 高压甲烷吸附性能的新策略。Yavuz 等^[17]采用溶剂编织策略,以苯为反应单体、1,2-二氯乙烷为外交联剂和反应溶剂,在室温合成了柔性多孔有机聚合物 COP-150 和 COP-148(图 6a)。这

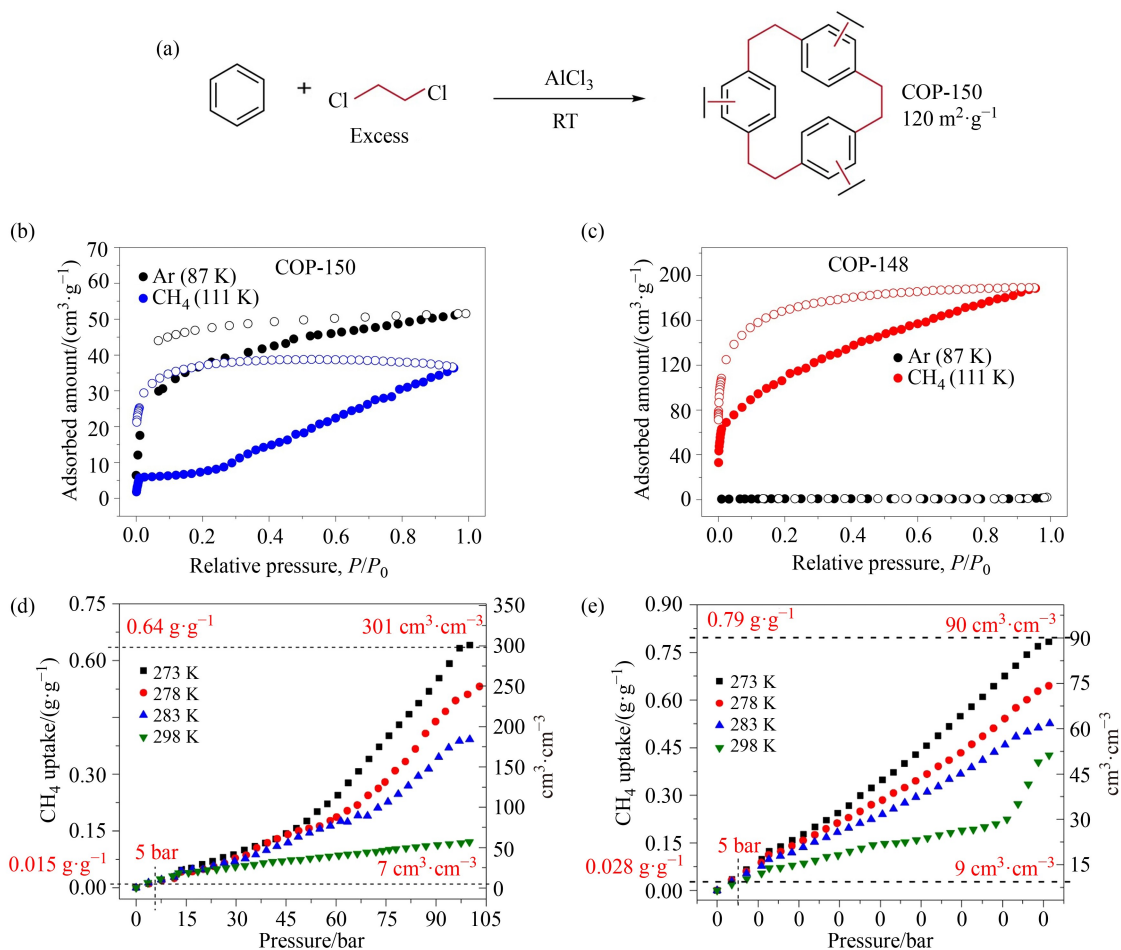


图 6 (a)溶剂编织法制备柔性 COP-150 的合成示意图,(b)COP-150 和(c)COP-148 在 1 bar 下的 Ar (87 K)和甲烷(111 K)吸附等温线,(d)COP-150 和(e)COP-148 甲烷吸附等温线^[17] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic diagram of synthesis of flexible COP-150 prepared by solvent knitting method, Ar (87 K) and methane (111 K) isotherms for COP-150 (b) and COP-148 (c) at 1 bar, and methane adsorption isotherms of COP-150 (d) and COP-148 (e) (Reprinted with permission from Ref. [17]; Copyright 2019 American Chemical Society)

种多孔聚合物的比表面积相当低(COP-150 为 $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, COP-148 仅为 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 聚合物框架结构中具有较高旋转自由度和广角弯曲性能的亚乙基结构, 赋予 COP-150 和 COP-148 同柔性 MOFs 相似的“门控效应”(图 6b 和 6c)。在 $273 \text{ K}/(5 \sim 100) \text{ bar}$ 下, COP-150 的甲烷工作容量达 $0.625 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}/294 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$, 其甲烷工作容量占总容量的比例高达 98%(图 6d); COP-148 的甲烷工作容量更是高达 $0.762 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 但总的体积容量仅为 $90 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$, 这是因为 COP-148 的合成单体四苯基甲烷为立体构型, 较低的交联密度导致其堆积密度仅为 $0.076 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (图 6e)。COP-150 的甲烷存储性能已达到 DOE 的目标, 使得柔性 HCPs 在 ANG 系统中应用成为可能。

3 结论与展望

发展高效甲烷吸附剂是 ANG 技术商业化的关键。POPs 具有比表面积高、孔结构可调、制备成本低和化学结构稳定的优势, 可作为高效吸附剂广泛应用于 ANG 技术中。探索高效且经济的聚合方法, 实现高孔隙率 POPs 的规模化制备并使其甲烷储量达到 DOE 目标是 ANG 底层设计的关键。目前 POPs 吸附剂仍然面临着巨大的挑战, 亟需突破以下问题:

(1) 低成本和高孔隙率 POPs 的快速宏量制备。目前 POPs 的制备大多数需使用特殊 3D 构型的有机原料、大量的金属催化剂和高温高压耗时的制备条件, 突破传统聚合体系的局限性是一大挑战。

(2) 一般来讲, 甲烷存储的质量容量和体积容量难以兼得。这是因为材料的高比表面积虽能带来出色的质量容量, 但由于孔隙率的增加, 其堆积密度也相应降低。较低的堆积密度会导致甲烷体积容量大幅下降。而在空间有限的 ANG 储罐中, 体积容量往往比重量容量更重要。因此, 使高比表面积的多孔材料致密化而不过分降低其重量容量是提高体积容量的关键。

(3) 设计和制备具有独特的门控效应的柔性多孔材料, 可显著降低多孔材料在解吸压力下的甲烷吸附量, 最终提高甲烷工作容量。柔性 MOFs 的发展十分迅速, 但基于共价键连接方式构建甲烷存储用柔性 POPs 的发展还相对滞后, 其结构设计和相变机理研究还存在巨大挑战。

总而言之, 深入研究 POPs 材料结构-性能间关系是推动其作为 ANG 吸附剂的发展的核心与关键。

参考文献:

- [1] Budzianowski, W. M.; Brodacka, M. Biomethane storage; evaluation of technologies, end uses, business models, and sustainability. *Energy Convers. Manag.*, **2017**, 141, 254-273.
- [2] Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem. Sci.*, **2014**, 5(1), 32-51.
- [3] Menon, V. C.; Komarneni, S. Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review. *J. Porous Mater.*, **1998**, 5(1), 43-58.
- [4] Makal, T. A.; Li, J. R.; Lu, W. G.; Zhou, H. C. Methane storage in advanced porous materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(23), 7761-7779.
- [5] Khan, M. I.; Yasmin, T.; Shakoor, A. Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, 51, 785-797.
- [6] Düren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. Design of new materials for methane storage. *Langmuir*, **2004**, 20(7), 2683-2689.
- [7] Celzard, A.; Fierro, V. Preparing a suitable material designed for methane storage: a comprehensive report. *Energy Fuels*, **2005**, 19(2), 573-583.
- [8] He, Y. B.; Zhou, W.; Qian, G. D.; Chen, B. L. Methane storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(16), 5657-5678.
- [9] See DOE MOVE Program at <https://arpa-e-foa.energy.gov/Default.aspx?Search=DE-FOA-0000672> (Accessed Apr 28, 2023).
- [10] Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. Methane storage in metal-organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(32), 11887-11894.
- [11] Tian, T.; Zeng, Z. X.; Vulpe, D.; Casco, M. E.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Silvestre-Albero, J.; Tan, J. C.; Moghadam, P. Z.; Fairen-Jimenez, D. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. *Nat. Mater.*, **2018**, 17(2), 174-179.
- [12] Wen, H. M.; Li, B.; Li, L. B.; Lin, R. B.; Zhou, W.; Qian, G. D.; Chen, B. L. A metal-organic framework with optimized porosity and

- functional sites for high gravimetric and volumetric methane storage working capacities. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(16), 1704792.
- [13] Chen, Z. J.; Mian, M. R.; Lee, S. J.; Chen, H. Y.; Zhang, X.; Kirlikovali, K. O.; Shulda, S.; Melix, P.; Rosen, A. S.; Parilla, P. A.; Gennett, T.; Snurr, R. Q.; Islamoglu, T.; Yildirim, T.; Farha, O. K. Fine-tuning a robust metal-organic framework toward enhanced clean energy gas storage. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(45), 18838-18843.
- [14] Mason, J. A.; Oktawiec, J.; Taylor, M. K.; Hudson, M. R.; Rodriguez, J.; Bachman, J. E.; Gonzalez, M. I.; Cervellino, A.; Guagliardi, A.; Brown, C. M.; Llewellyn, P. L.; Masciocchi, N.; Long, J. R. Methane storage in flexible metal-organic frameworks with intrinsic thermal management. *Nature*, **2015**, 527(7578), 357-361.
- [15] Yang, Q. Y.; Lama, P.; Sen, S. S.; Lusi, M.; Chen, K. J.; Gao, W. Y.; Shivanna, M.; Pham, T.; Hosono, N.; Kusaka, S.; Perry, J. J. I.; Ma, S. Q.; Space, B.; Barbour, L. J.; Kitagawa, S.; Zaworotko, M. J. Reversible switching between highly porous and nonporous phases of an interpenetrated diamondoid coordination network that exhibits gate-opening at methane storage pressures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(20), 5684-5689.
- [16] Connolly, B. M.; Aragonés-Anglada, M.; Gandara-Loe, J.; Danaf, N. A.; Lamb, D. C.; Mehta, J. P.; Vulpe, D.; Wuttke, S.; Silvestre-Albero, J.; Moghadam, P. Z.; Wheatley, A. E. H.; Fairen-Jimenez, D. Tuning porosity in macroscopic monolithic metal-organic frameworks for exceptional natural gas storage. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 2345.
- [17] Rozyyev, V.; Thirion, D.; Ullah, R.; Lee, J.; Jung, M.; Oh, H.; Atilhan, M.; Yavuz, C. T. High-capacity methane storage in flexible alkane-linked porous aromatic network polymers. *Nat. Energy*, **2019**, 4(7), 604-611.
- [18] Connolly, B. M.; Madden, D. G.; Wheatley, A. E. H.; Fairen-Jimenez, D. Shaping the future of fuel: monolithic metal-organic frameworks for high-density gas storage. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(19), 8541-8549.
- [19] Taylor, M. K.; Runčevski, T.; Oktawiec, J.; Gonzalez, M. I.; Siegelman, R. L.; Mason, J. A.; Ye, J. X.; Brown, C. M.; Long, J. R. Tuning the adsorption-induced phase change in the flexible metal-organic framework Co(bdp). *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(45), 15019-15026.
- [20] Wang, S. M.; Shivanna, M.; Lama, P.; Yang, Q. Y.; Barbour, L. J.; Zaworotko, M. J. Metal doping to control gate opening and increase methane working capacity in isostructural flexible diamondoid networks. *ChemSusChem*, **2023**, 16(9), e202300069.
- [21] Furukawa, H.; Yaghi, O. M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(25), 8875-8883.
- [22] Ben, T.; Ren, H.; Ma, S. Q.; Cao, D. P.; Lan, J. H.; Jing, X. F.; Wang, W. C.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J.; Qiu, S. L.; Zhu, G. S. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(50), 9457-9460.
- [23] Li, B. Y.; Gong, R. N.; Wang, W.; Huang, X.; Zhang, W.; Li, H. M.; Hu, C. X.; Tan, B. E. A new strategy to microporous polymers: Knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker. *Macromolecules*, **2011**, 44(8), 2410-2414.
- [24] Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weseliński, Ł. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A. H.; Eddaoudi, M. MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: Aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(41), 13308-13318.
- [25] Chen, Z. J.; Li, P. H.; Anderson, R.; Wang, X. J.; Zhang, X.; Robison, L.; Redfern, L. R.; Moribe, S.; Islamoglu, T.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Yildirim, T.; Stoddart, J. F.; Farha, O. K. Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy. *Science*, **2020**, 368(6488), 297-303.
- [26] Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal-organic frameworks. *Chem. Mater.*, **2017**, 29(1), 26-39.

- [27] Wu, J. L.; Xu, F.; Li, S. M.; Ma, P. W.; Zhang, X. C.; Liu, Q. H.; Fu, R. W.; Wu, D. C. Porous polymers as multifunctional material platforms toward task-specific applications. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(4), 1802922.
- [28] Tian, Y. Y.; Zhu, G. S. Porous aromatic frameworks (PAFs). *Chem. Rev.*, **2020**, 120(16), 8934-8986.
- [29] Zhao, J. F.; Yan, T. Y. Effects of substituent groups on methane adsorption in covalent organic frameworks. *RSC Adv.*, **2014**, 4(30), 15542-15551.
- [30] Mendoza-Cortes, J. L.; Pascal, T. A.; Goddard, W. A. Design of covalent organic frameworks for methane storage. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(47), 13852-13857.
- [31] Lu, W. G.; Yuan, D. Q.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzs, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blümel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H. C. Porous polymer networks: synthesis, porosity, and applications in gas storage/separation. *Chem. Mater.*, **2010**, 22(21), 5964-5972.
- [32] Yuan, D. Q.; Lu, W. G.; Zhao, D.; Zhou, H. C. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities. *Adv. Mater.*, **2011**, 23(32), 3723-3725.
- [33] Lu, W. G.; Wei, Z. W.; Yuan, D. Q.; Tian, J. A.; Fordham, S.; Zhou, H. C. Rational design and synthesis of porous polymer networks: toward high surface area. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(15), 4589-4597.
- [34] Bracco, S.; Piga, D.; Bassanetti, I.; Perego, J.; Comotti, A.; Sozzani, P. Porous 3D polymers for high pressure methane storage and carbon dioxide capture. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(21), 10328-10337.
- [35] Jia, J. T.; Chen, Z. J.; Jiang, H.; Belmabkhout, Y.; Mouchaham, G.; Aggarwal, H.; Adil, K.; Abou-Hamad, E.; Czaban-Jóźwiak, J.; Tchalala, M. R.; Eddaoudi, M. Extremely hydrophobic POPs to access highly porous storage media and capturing agent for organic vapors. *Chem*, **2019**, 5(1), 180-191.
- [36] Zhang, W. C.; Liu, Y. J.; Luo, Y.; Xie, C. P.; Xiang, Z. H.; Chen, J. F. HiGee strategy toward rapid mass production of porous covalent organic polymers with superior methane deliverable capacity. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(11), 1908079.
- [37] Che, S.; Pang, J. D.; Kalin, A. J.; Wang, C. X.; Ji, X. Z.; Lee, J.; Cole, D.; Li, J. L.; Tu, X. M.; Zhang, Q. A.; Zhou, H. C.; Fang, L. Rigid ladder-type porous polymer networks for entropically favorable gas adsorption. *ACS Mater. Lett.*, **2020**, 2(1), 49-54.
- [38] Cheng, Y.; Razzaque, S.; Zhan, Z.; Tan, B. E. Construction and gas uptake performance of cyano-functional hypercrosslinked polymers *via* knitting strategy. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 426, 130731.
- [39] Yang, S. K.; Wang, X. Y.; Tan, B. E. Porosity engineering of hyper-cross-linked polymers based on fine-tuned rigidity in building blocks and high-pressure methane storage applications. *Macromolecules*, **2023**, 56(3), 1213-1222.
- [40] Liu, Y. C.; Wang, S.; Meng, X. Y.; Ye, Y.; Song, X. W.; Liang, Z. Q.; Zhao, Y. L. Molecular expansion for constructing porous organic polymers with high surface areas and well-defined nanopores. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(44), 19487-19493.
- [41] Mendoza-Cortés, J. L.; Han, S. S.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Goddard, W. A. III. Adsorption mechanism and uptake of methane in covalent organic frameworks: theory and experiment. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114(40), 10824-10833.
- [42] Mercado, R.; Fu, R. S.; Yakutovich, A. V.; Talirz, L.; Haranczyk, M.; Smit, B. *In silico* design of 2D and 3D covalent organic frameworks for methane storage applications. *Chem. Mater.*, **2018**, 30(15), 5069-5086.
- [43] Lan, J. H.; Cao, D. P.; Wang, W. C. High uptakes of methane in Li-doped 3D covalent organic frameworks. *Langmuir*, **2010**, 26(1), 220-226.
- [44] Kong, G. Q.; Han, Z. D.; He, Y. B.; Ou, S.; Zhou, W.; Yildirim, T.; Krishna, R.; Zou, C.; Chen, B. L.; Wu, C. D. Expanded organic building units for the construction of highly porous metal-organic frameworks. *Chem. A Eur. J.*, **2013**, 19(44), 14886-14894.
- [45] Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Nanoporous organic polymer networks. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(4), 530-563.
- [46] Wang, S. L.; Zhang, C. X.; Shu, Y.; Jiang, S. L.; Xia, Q.; Chen, L. J.; Jin, S. B.; Hussain, I.; Cooper, A. I.; Tan, B. E. Layered micro-

- porous polymers by solvent knitting method. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(3), e1602610.
- [47] Xu, S. J.; Luo, Y. L.; Tan, B. E. Recent development of hypercrosslinked microporous organic polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34(6), 471-484.
- [48] Gu, Y. L.; Son, S. U.; Li, T.; Tan, B. E. Low-cost hypercrosslinked polymers by direct knitting strategy for catalytic applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(12), 2008265.
- [49] Abid, A.; Razzaque, S.; Hussain, I.; Tan, B. E. Eco-friendly phosphorus and nitrogen-rich inorganic-organic hybrid hypercross-linked porous polymers *via* a low-cost strategy. *Macromolecules*, **2021**, 54(12), 5848-5855.
- [50] Prince, L.; Guggenberger, P.; Santini, E.; Kleitz, F.; Woodward, R. T. Metal-free hyper-cross-linked polymers from benzyl methyl ethers; a route to polymerization catalyst recycling. *Macromolecules*, **2021**, 54(19), 9217-9222.
- [51] Hao, Q.; Tao, Y.; Ding, X. S.; Yang, Y. J.; Feng, J.; Wang, R. L.; Chen, X. M.; Chen, G. L.; Li, X. M.; OuYang, H.; Hu, X. L.; Tian, J.; Han, B. H.; Zhu, G. S.; Wang, W.; Zhang, F.; Tan, B. E.; Li, Z. T.; Wang, D.; Wan, L. J. Porous organic polymers: a progress report in China. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(3), 620-682.
- [52] Wood, C. D.; Tan, B. E.; Trewin, A.; Su, F. B.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. Microporous organic polymers for methane storage. *Adv. Mater.*, **2008**, 20(10), 1916-1921.
- [53] Chen, D. Y.; Gu, S.; Fu, Y.; Fu, X. B.; Zhang, Y. D.; Yu, G. P.; Pan, C. Y. Hypercrosslinked aromatic polymers with improved microporosity for enhanced CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity. *New J. Chem.*, **2017**, 41(14), 6834-6839.