

共轭微孔聚合物材料的研究进展

史倩, 安进, 王睿, 李安*

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

摘要:共轭微孔聚合物(CMPs)是一类由共价键结合的3D网络结构化合物,由于其热稳定性好,比表面积高以及结构可控等优点,作为一类具有潜在应用前景的多孔材料日益受到重视。重点介绍了CMPs的性质、制备方法和综合应用,并对CMPs在储氢方面存在的不足和未来的研究方向做出了总结和展望。

关键词:共轭聚合物;微孔;储氢;吸附;模拟

中图分类号: O632.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0046-05

Research development of conjugated microporous polymers as hydrogen storage materials

SHI Qian, AN Jin, WANG Rui, LI An*

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Conjugated microporous polymers (CMPs) are a kind of three-dimensional network structure compounds by combination of covalent bonds. Due to their high thermal stability, large surface areas and well-controlled structures, it has been attracted intensive attention as a promising kind of microporous materials for hydrogen storage. The methods for synthesis of CMPs and properties are introduced, and the weakness and outlooks of CMPs in the field of hydrogen storage are summarized.

Key words: conjugated polymers; microporous; hydrogen storage; adsorption; simulation

自1977年导电性的聚乙烯发现以来,大量的共轭聚合物(CPs)被合成且广泛应用^[1]。其中一类共轭聚合物具有特殊的微孔结构,被称为共轭微孔聚合物(CMPs)。2007年Jiang等^[2]报道了微孔聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂(PAE)的合成,其比表面积高达834 m²/g。由于其独特的性能及潜在应用前景,这类微孔材料引起了广泛关注和研究。

与传统 π 键的共轭聚合物相比,对于CMPs的研究,广大研究者更加关注它们的比表面积、微孔性、孔体积以及应用前景。与常见的有机多孔材料相比,CMP具有以下独特性质:①比表面积大,通常接近1 000 m²/g^[3-4];②优异的化学稳定性,不溶于任何酸碱及有机溶剂;③良好的热稳定性,通常分解温度大于300℃;④结构可调性,Cooper^[4]研究证实CMPs的比表面积和微孔大小可通过单体结构变换进行调节。

由于CMPs具有以上多种性质,使得其在吸附^[5]、分离^[5]、催化^[6-7]、气体储存^[8]方面存在着广泛的应用前景,尤其在储氢领域。本文中主要综述CMPs的合成方法、分类和应用。

1 CMPs的制备方法及种类

1.1 制备方法

最理想的合成路线指既操作过程简单又能实现产品高收率。为了达到CMPs的应用最优化,合成过程中需控制其结构和比表面积稳定性,同时也要控制其分子面积。目前,CMPs的制备方法众多,采用最广泛的制备方法是缩聚反应^[9]。该反应被分为非金属催化缩聚反应(如酰胺化反应、亚胺化反应、环硼氧烷形成等)和金属催化缩聚反应(如Friedel-Crafts烷基化反应、Sonogashira-Hagihara耦合反应、Glaser耦合反应、Yamamoto耦合反应、氧化聚合反应、电化学聚合反应、Lewis酸催化环三聚反应、钯(II)/Cu(I)^[3]的催化耦合反应)。相比于三嗪体系中熔融氯化锌和偶联聚合物体系中的路易斯强酸(如氯化铁)这样的苛刻反应条件,金属催化偶联反应可以在相对温和的反应条件下进行。

Jiang等^[2]在2007年首次成功合成出高比表面积的 π 键CMPs,以钯为催化剂,采用Sonogashira-Hagihara耦合反应制备 π 键CMPs,测其比表面积为834 m²/g。

收稿日期:2013-11-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51263012,51262019);甘肃省杰出青年基金项目(1308RJDA012)

作者简介:史倩(1988-),女,硕士生;李安(1973-),男,博士,研究员,主要研究领域为基于合成和高分子的环境友好材料、储氢材料、超疏水材料等,通讯联系人,0931-2973305,lian201311@aliyun.com。

Trewin 等^[10]通过 Yamamoto 耦合反应成功制备 CMPs,其比表面积高达 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 。研究发现,利用 1,3,5-三乙炔苯和 1,4-二乙炔苯的耦合作用,同样可以制得多种结构相似的 CMPs。

Zhang 等^[11]将二苯基磷通过电化学聚合反应合成为偶联聚合物薄膜。尽管这些聚合物是超高偶联的,但由于缺乏聚合物薄膜操作的设备技术,其微孔特性依然无法彻底研究。

虽然合成新型 CMPs 材料的途径很多,并且针对不同的微孔聚合物制备有着相似之处,但是也有着些许问题。比如有些合成出的 CMPs 薄膜的机械稳定性不高;在没有烷基或烷氧基侧链的情况下,大多数共轭聚合物是不可溶的。

1.2 常见 CMPs 的种类

近来,CMPs 已经在众多领域引起了关注,如有机半导体、锂电池、超级电容器等。CMPs 可以分为经典的超级偶联聚合物(HCPs)、固有微孔性聚合物(PIMs)和共价有机骨架化合物(COFs)。从形态方面分类,CMPs 又可被分为非晶型共轭微孔聚合物(如 HCPs、PIMs)和晶型共轭微孔聚合物(如 COFs)。

1.2.1 PAEs

PAEs^[12]兼有 PIMs 易合成、化学稳定性高的优点与 COFs 孔结构的可调性。Cooper 对 PAEs、PIMs 和 COFs 研究发现,PAEs 是完全非晶型聚合物,具有与高晶型 COFs 相似的性质,例如增大 PAEs 结构长度可以减小微孔面积。由钨催化 Sonoqashira-Haqihara 耦联反应(芳基乙炔和芳基卤反应)制备 PAEs,这是第一个制备典型的无晶型微孔有机聚合物例子,同时也首次证明了改变母体结构可以调节平均微孔大小、微孔体积和 BET 比表面积。

过去,合成微孔 PAE 的单体通常是 1,4-PAE 或 1,3,5-PAE 取代物,该类单体理论上可以形成平面结构,但由于炔键的旋转作用得到 3D 体系。近期研究^[13]发现,微孔 PAE 也可以由很多 3D 立体体系的单体通过 Sonoqashira-Haqihara 耦联反应制得,比表面积为 $510\ \text{m}^2/\text{g}$,例如 2,2'-7,7'-四溴-9,9'-螺二芴(TBSBF)^[4],比表面积为 $450\ \text{m}^2/\text{g}$,在有机发光二极管照明(OLED)方面有着广泛的应用。此外,微孔 PAE 对氢气和氮气具有良好的吸附性能,且微孔 PAE(例如 CMP-5)^[3]的吸附热略大于 $9\ \text{kJ}/\text{mol}$ 。

1.2.2 聚间亚苯亚乙烯(PPV)

目前研究最广泛的共轭聚合物当属 PPV 及其

衍生物^[14],由于其良好的光电效应性质使得在半导体领域有着广泛应用。PPV 体系可以由 Gilch 等^[15]耦联制得,如 1,2,4,5-四溴甲苯(TBMB)^[16]。虽然 TBMB 的特性、固态核磁共振和 UV 吸附尚未详细研究,但目前发现^[4]TBMB 是 PPV 的一个分支,核磁共振结果显示在 PPV 体系中有大量端基,如四官能团的缩聚单体。实验发现,在 TBMB 的孔结构中填充有机或无机供体/受体材料,经过特殊的电子反应获得端基,是一项很有意义的研究。

1.2.3 超高交联聚苯胺

超高交联聚苯胺^[17]作为一种全新的纳米微孔材料,具有永久微孔结构且 SABET 高于 $632\ \text{m}^2/\text{g}$ 。其由线型聚苯胺(或其钠盐)与高交联物(二碘代烷或多聚甲醛)在微波条件下反应制得,通过电子显微镜发现其是中孔和微孔的混合孔隙结构。同时,微孔超高交联聚合物还有较高的储氢性能和吸附热性能,对 H_2 吸附量达质量分数 2.2% (77 K, 3.0 MPa 条件下),对 H_2 吸附热值达 $9.3\ \text{kJ}/\text{mol}$ 。超高交联聚苯乙烯和 MOFs 的吸附热处于 $4\sim 7\ \text{kJ}/\text{mol}$ 。

1.2.4 共价三嗪为基础的体系

Thomas 首例报道了共价三嗪骨架材料 CTF^[18],典型的例子是 CTF-1,其 SABET 为 $791\ \text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.4\ \text{cm}^3/\text{g}$,微孔平均直径为 $1.2\ \text{nm}$ 。类似于 COF-1^[19],CTF-1 具有与晶体有机骨架化合物相同的等电子特性,而且纯 CTF-1 与 COF-1 具有相似的晶型峰,但 CTF-1 具有共轭体系。XRD 分析显示,CTF-1 具有规则性的六边形孔状结构。

三嗪体系在气体储存、传感器、催化剂等领域均有广泛应用。在制备晶体共价三嗪聚合物时,熔融氯化锌具有重要作用。第一,睛在金属离子溶液中的溶解度很高。第二, ZnCl_2 作为催化剂可提高 CMPs 的比表面积,且二氯联苯和大量的 ZnCl_2 混合能获得高比表面积,SABET 为 $2\ 475\ \text{m}^2/\text{g}$,其催化路径具有可逆性。由于常温下芳环和杂环睛的化学性质比较稳定,只有温度远高于 $400\ ^\circ\text{C}$ 时开始分解。因此必须加热睛和 ZnCl_2 的混合物合成三嗪体系。

2 CMPs 的应用

2.1 气体吸附

2.1.1 储氢应用的研究

长期以来,人类生活和工业生产所依赖的化石燃料对人类的生存环境和生态系统造成了极大污染,加之其储量日益枯竭,因此寻找新型能源迫在眉睫。氢能源由于来源广泛、无污染、能量密度高等优

势成为 21 世纪的新型绿色能源。CMPs 作为一种微孔材料,所具有的独特性质使其在储氢领域存在广泛的应用前景。

Budd 等^[20]研究发现对于传统孔材料(如有机高聚物孔材料 POPs、金属有机骨架材料 MOFs、活性炭、硅酸盐等),CMPs 的气体吸附性更强,尤其对氢气和甲烷。

Mckeown 等^[21]研究多种微孔有机聚合物在适宜低温和气压下的储氢性能。结果显示,PIMs 的氢气吸附性最佳,最高比表面积达到 $1\ 050\ \text{m}^2/\text{g}$ 。在 77 K、1 MPa 条件下,以三蝶烯为单体合成的 PIMs 对氢气的最大吸附量为质量分数 2.7%。当气压高于 1 MPa 时,HCPs 也具有优异的储氢性能,对氢气的吸附量主要取决于微孔分布,实验发现,当 HCPs 的 2 个微孔界面相距 0.7 nm 时,HCPs 对氢气的吸附量达到最大值。

Hasell 等^[22]通过 Friedel-Crafts 反应合成微孔有机聚合物(MOPs),研究其储氢性能。结果显示,在 77.3 K、1.5 MPa 条件下,MOPs 对氢气的吸附量达到质量分数 3.7%。后续研究 CMPs 的储氢性能,发现 CMPs 在储氢方面与 PIMs 存在相似之处。当 CMPs 最大比表面积($1\ 018\ \text{m}^2/\text{g}$)时,氢气的吸附量达到了质量分数 1.4%。在 293.3 K、0.113 MPa 条件下,随着钡加入,其氢气吸附量由质量分数 0.006% 提高到 0.069%,说明纳米钡颗粒的添加有助于提高其氢气吸附能力。但在实际应用中,常温下 CMPs 的氢气吸附能力偏低。

Li 等^[23]在 77 K、0.1 MPa 时将 Li 加入偶联的 CMPs(如 1,3,5-三乙炔)提高 CMPs 的储氢能力,使得氢气的吸附量由未加 Li 时的质量分数 1.6% 提高到 6.1%。研究发现,CMPs 的储氢机理以物理吸附为主,低温下表现出较好的储氢性能,然而在温和条件下其储氢能力却不理想,因此为了改善其常温下储氢性能,必须提高孔吸附材料与氢气间的结合作用能。常用的改性方法是在孔表面引入电荷离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等金属离子)。

2.1.2 储氢模拟

CMPs 由于多孔性被作为一种新型储氢材料,但是通过试验很难得到其相应的储氢数据,目前常采用计算机模拟与实验结合的方法来实现储氢研究。常用的分子模拟法为蒙特卡罗(Grand canonical Monte carlo, GCMC)模拟,是一种基于 Dreiding FF 模拟力场改进后的模拟法,可以模拟 CMPs 对氢气的吸附等温线,等温线上每个点重复 10^6 次蒙特

卡罗方法,起初 6×10^5 次用于平衡数据,后 4×10^5 次计算总体平均值。

对于 CMPs,模拟的数据显示,在 77 K、0.1 MPa 下 H_2 吸附量模拟估计值是质量分数 1.62%^[23],实验证实,其 H_2 吸附量实验值为质量分数 1.61%,二者非常接近。对于 Li 掺杂的 CMP, H_2 的吸附量模拟值略高于实验值,尤其在 0.01 MPa 和 0.005 MPa 时表现明显,对应的 H_2 吸附量模拟值分别为质量分数 1.88% 和 4.13%,实验值分别为 1.69% 和 3.92%^[23]。另外,模拟预测在 77 K、1.5 MPa 下 H_2 的吸附量约为质量分数 14.1%,具有很好的储氢性能。

2.2 其他气体吸附

CMPs 不仅能够储存氢气,还能吸附其他气体,例如甲烷^[24]、二氧化碳^[7]。

Ma 等^[25]论述了 MOFs 中芳环对甲烷气体的结合作用能。研究发现,芳环有利于提高与甲烷气体间的结合力,增加其对甲烷气体的吸附量和吸附热。高压下 MOFs 对甲烷气体的最大吸附量为 230(体积比),吸附热约为 30 kJ/mol,证明 MOFs 对甲烷气体具有很好的储存性能。

Wood 等^[26]合成出微孔 HCPs。实验表明,在 298 K、2 MPa 下合成的微孔 HCPs 对甲烷吸附量达 5.2 mmol/g,与传统孔材料的甲烷储存性能相比,微孔 HCPs 的吸附性更好。

Ben 等^[27]综述了各种不同孔材料的发展,指出 MOFs 中最大比表面积的材料是 UMCM-2, SABET 为 $5\ 200\ \text{m}^2/\text{g}$,对 N_2 的吸附量为 $1\ 500\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。由于高比表面积的 MOFs 热稳定性和吸附性低,极大限制了其工业应用。如果将 MOFs 中的配位键置换为共价键(如 COFs 或 POPs 中的共价键),其较低的热稳定性可被改善。因此 Ben 等致力于发展更大比表面积的 COFs,随后他们研究了多孔芳香族骨架化合物 PAF-1,在计算机设计辅助下,结果显示其比表面积为 $7\ 100\ \text{m}^2/\text{g}$,有良好的热稳定性和气体吸附性。在 77 K、4.8 MPa 条件下,PAF-1 对氢气的吸附量为质量分数 10.7%;在 298 K、4 MPa 条件下,PAF-1 对 CO_2 的吸附量高达 1 300 mg/g,室温下对苯和甲苯气体的吸附稳定性同样较佳。

Palkovits 等^[28]阐述了具有特殊微孔结构的 CTF 对 N_2 的吸附性能,指出 CTF 的比表面积为 $1\ 061\ \text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.934\ \text{cm}^3/\text{g}$,微孔平均直径为 1.4 nm,其中孔体积和比表面积均比 Kuhn^[18] 先前对此的报道略大。

Dawson 等^[29]研究发现物理稳定性好和比表面积高的微孔有机聚合物(MOPs)对CO₂的吸附性优异。比表面积高的MOPs对CO₂的吸附量达到最大值,比表面积低的MOPs对CO₂的吸附热达到最大值。随后研究了通过增大比表面积、引入化学官能团、调节孔体积等方法提高对CO₂的吸附量,但MOPs在大规模工业化二氧化碳吸附方面仍面临许多挑战。

提高CMPs对气体的吸附能力,除了完善孔材料的设计、增大比表面积或孔体积外,增强微孔聚合物表面对气体分子的吸引力也是合成中的一个重要方面,通过对微孔聚合物引入官能团提高其对气体分子的吸引力^[9]。

传统材料对CO₂吸附需在较高的压力和温度下进行,对CO₂吸收量较低(质量分数为15%~16%)。因此新型材料对CO₂的吸附和储存具有重大意义。Dawson 等^[7]最近研究了一系列CMPs对CO₂的吸附,并对CMPs引入不同官能团。实验发现,在低压(0.1 MPa)、常温下,CMPs对于CO₂的吸附量更多取决于官能团的化学结合能,而不单是比表面积因素。研究还发现,所引入官能团的吸附热由强到弱的顺序为:—COOH > (OH)₂ > NH₂ > H > (CH₃)₂。

2.3 催化剂载体

目前,在催化方面,多孔材料已被广泛应用,如多孔树脂材料作为催化剂载体。CMPs作为一种新型微孔材料,同样在催化方面有着应用。

Goettmann 等^[30]阐明了通过氨脒、双氨脒或三聚氨脒的自聚反应合成介孔氮化碳(mpg-C₃N₄),并不断去除氨气保证反应的进行。制备mpg-C₃N₄的反应须在高温下进行,600℃连续反应至少12 h。多孔硅在制备g-C₃N₄纳米颗粒的反应中被作为模板剂使用,嵌入mpg-C₃N₄纳米颗粒中发挥结构导向作用。随后深入研究了介孔氮化碳在苯和酰基氯的Friedel-Crafts酰基化反应中作为一种非金属催化剂的催化过程。研究发现,随着mpg-C₃N₄比表面积的增大,其催化性能也随之增强。当mpg-C₃N₄比表面积为86 m²/g时,催化反应转化率达到最高值90%。

Wang 等^[31]研究了在氢气生成反应中介孔氮化碳的催化性,在可见光条件下,其光催化性能良好。研究发现,如果将聚合物C₃N₄的介孔比例调到合适程度,可提高1倍的氢气吸收率。在氢气生成反应中,增大其比表面积或将氮化碳制成纳米3D网

络状化合物,介孔氮化碳的催化能力增强。

Palkovits 等^[28]论述了以2,6-二氰基吡啶为单体合成CTF,其催化性能较佳。由于CTF结构中含有大量联吡啶单元,对此三嗪体系负载铂后,其催化能力得到了有效提高,并且在数次循环使用后催化能力仍保持良好。值得一提的是,该类负载后的三嗪在苛刻的反应条件下保持其优异的催化活性,如在250℃含氧硫酸液中,无论甲烷或其他替代催化剂都被氧化,但负载后的三嗪能保持良好的催化性能。

Chen 等^[32]研究与金属卟啉关联的共轭微孔聚合物FeP-CMP的合成及催化性能。通过Suzuki缩聚反应可以合成FeP-CMP,发现其最大比表面积能够达到1 270 m²/g。由于FeP-CMP分子内部的特殊共价键连接方式使得其一直保持多孔结构,在反应中循环数次后仍然保持着高效的催化活性。在常温常压下将硫化物氧化为亚砷的一类反应中,FeP-CMP作为催化剂使得反应选择率达99%,转化率达99%。

3 结语

CMPs是一种新型微孔材料,具有多微孔、高比表面积、化学稳定性、热稳定性和结构可调性等多种优越的性能,使得其在吸附、分离、催化、气体储存,尤其在储氢领域存在着广泛的应用前景。CMPs作为储氢领域一种新兴的刚刚起步的多孔材料,具有优于其他多孔材料的储氢性能,但是目前对于CMPs的研究尚未成熟,并且面临着许多问题,如少量剩余的Pd催化剂会影响CMPs本征性质和生产成本昂贵等。如今,CMPs的合成与应用已经成为研究领域的焦点,其微孔大小、比表面积、共轭程度等在不同的CMPs中变化非常显著,但是合成多种性质结合的CMPs依然是将来新型多孔材料研究领域的一大热点。

参考文献

- [1] Kobayashia N, Kijima M. Microporous materials derived from two- and three-dimensional hyperbranched conjugated polymers by thermal elimination of substituents[J]. J Mater Chem, 2007, 17(1): 4289-4296.
- [2] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(45): 8574-8578.
- [3] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Synthetic control of the pore dimension and surface area in Conjugated Microporous Polymer and-

- copolymer networks[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(24): 7710 - 7720.
- [4] Cooper A I. Conjugated Microporous Polymers[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(12): 1291 - 1295.
- [5] Li A, Sun H X, Tan D Z, *et al.* Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(6): 2062 - 2065.
- [6] Jiang J X, Wang C, Laybourn A, *et al.* Metal-organic Conjugated Microporous Polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(5): 1072 - 1075.
- [7] Dawson R, Adams D J, Cooper A I, *et al.* Chemical tuning of CO₂ sorption in robust nanoporous organic polymers [J]. *Chem Sci*, 2011, 2(6): 1173 - 1177.
- [8] Wood C D, Tan B, Trewin A T, *et al.* Microporous organic polymers for methane storage[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(10): 1916 - 1921.
- [9] Vilela F, Zhang K, Antonietti M. Conjugated porous polymers for energy applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(7): 7819 - 7832.
- [10] Trewin A, Cooper A. Porous organic polymers: Distinction from disorder[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(9): 1533 - 1535.
- [11] Zhang K, Kopetzki D, Seeberger P H, *et al.* Surface area control and photocatalytic activity of Conjugated Microporous Poly(benzothiadiazole) Networks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125(5): 1472 - 1476.
- [12] Weder C. Hole control in Microporous Polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(3): 448 - 450.
- [13] Weber J, Thomas A. Toward stable interfaces in Conjugated Polymers; Microporous Poly(*p*-phenylene) and Poly(phenyleneethynylene) Based on a spirobifluorene building block[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6334 - 6335.
- [14] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347(311): 539 - 541.
- [15] Gilch H G, Wheelwright W L. Polymerization of α -halogenated *p*-xylenes with base[J]. *J Polym Sci*, 1966, 4(6): 1337 - 1349.
- [16] Dawson R, Su F B, Niu H J, *et al.* Mesoporous Poly(phenylenevinylene) networks [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(5): 1591 - 1593.
- [17] Germain J, Frechet J M J, Svec F. Hypercrosslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area; Potential adsorbents for hydrogen storage [J]. *J Mater Chem*, 2007, 17(47): 4989 - 4997.
- [18] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous Covalent Triazine-based frameworks prepared by Ionothermal Synthesis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(18): 3450 - 3453.
- [19] Cote A P, Benin A, Ockwig N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166 - 1170.
- [20] Budd P M, Butler A, Selbie J, *et al.* The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(26): 1802 - 1808.
- [21] Mckeown N B, Budd P M, Book D. Microporous Polymers as potential hydrogen storage materials [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(9): 995 - 1002.
- [22] Hasell T, Wood C D, Clowes R, *et al.* Palladium nanoparticle incorporation in Conjugated Microporous Polymers by supercritical fluid processing[J]. *Chem Mater*, 2009, 22(2): 557 - 564.
- [23] Li A, Lu R F, Wang Y, *et al.* Lithium-doped Conjugated Microporous Polymers for reversible hydrogen storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(19): 3330 - 3333.
- [24] Furukawa H, Yaghi O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(25): 8875 - 8883.
- [25] Ma S, Sun D F, Simmons J M, *et al.* Metal-Organic Framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(3): 1012 - 1016.
- [26] Wood C D, Tan B, Trewin A, *et al.* Microporous Organic Polymers for methane storage[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(10): 1916 - 1921.
- [27] Ben T, Ren H, Ma S, *et al.* Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121(50): 9621 - 9624.
- [28] Palkovits R, Antonietti M, Kuhn P, *et al.* Solid catalysts for the selective low-temperature oxidation of methane to methanol[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(37): 6909 - 6912.
- [29] Dawson R, Cooper A, Adams D J, *et al.* Impact of water coadsorption for carbon dioxide capture in Microporous Polymer sorbents [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(26): 10741 - 10744.
- [30] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, *et al.* Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(27): 4467 - 4471.
- [31] Wang X, Maeda K, Chen X, *et al.* Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: Hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1680 - 1681.
- [32] Chen L, Yang Y, Jiang D. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks; a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(26): 9138 - 9143. ■