**引用格式**：魏晓燕，刘瑾，李真，等．不同结构类型多孔物理储氢材料的制备与性能[J]．材料工程，2026，54(6)：209-220.
WEI Xiaoyan，LIU Jin，LI Zhen，et al.Preparation and properties of porous physical hydrogen storage materials with different structures[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(6)：209-220.

# 不同结构类型多孔物理储氢材料的制备与性能

魏晓燕，刘　瑾*，李　真，汪十五，陈赛赛，徐　炯，周文雅
（安徽建筑大学 材料与化学工程学院，合肥 230022）

**摘要**：多孔材料因其独特的孔结构、高比表面积和丰富的活性位点，在储氢领域展现出巨大潜力。为探索不同结构类型多孔材料的物理储氢性能，本工作系统研究制备了3种不同典型结构类型多孔材料主要为碳复合硅藻土无机骨架材料(HS-inorg-C-1、HS-inorg-C-2)、金属有机骨架材料(HS-MOF-808、HS-UiO-66-1、HS-UiO-66-2)以及含仲胺(—NH—)高交联有机多孔聚合物材料(HS-org-MATA、HS-org-CPP-PEI)，重点研究三类结构多孔材料的储氢性能及其影响因素。结果表明：在298 K、2.0 MPa条件下，制备的3种类型储氢材料的储氢量分数从0.14%到3.64%，表现出不同储氢能力，差异显著，其中由HS-UiO-66-1交联改性制备的HS-UiO-66-2材料的储氢性能最佳，在室温下相比HS-UiO-66-1的储氢量提高了11倍。HS-inorg-C-1在77 K、2.0 MPa条件下经5次循环储氢测试，其储氢量下降10.96%，表现出良好的循环稳定性和可逆性。论文工作将为高效物理储氢材料的制备与应用提供新的思路。

**关键词**：碳复合硅藻土；骨架材料；金属有机骨架；有机多孔聚合物；储氢
**doi**：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000255　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000255
**中图分类号**：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)06-0209-12

# Preparation and properties of porous physical hydrogen storage materials with different structures

WEI Xiaoyan，LIU Jin*，LI Zhen，WANG Shiwu，CHEN Saisai，XU Jiong，ZHOU Wenya
（School of Materials Science and Chemical Engineering，Anhui Jianzhu University，Hefei 230022，China）

**Abstract**：Porous materials show great potential for hydrogen storage due to their unique pore structures，high specific surface areas，and abundant active sites. In this study，three kinds of porous materials with different typical structures were prepared，including carbon composite diatomite inorganic skeleton materials (HS-inorg-C-1，HS-inorg-C-2)，metal-organic frameworks (HS-MOF-808，HS-UiO-66-1，HS-UiO-66-2)，and highly cross-linked organic porous polymer materials containing secondary amine (—NH—)(HS-org-MATA，HS-org-CPP-PEI). The hydrogen storage capacities and influencing factors of these materials are investigated. The results show that under 298 K and 2.0 MPa conditions，the three types of prepared hydrogen storage materials exhibited significantly different hydrogen storage mass fractions，ranging from 0.14% to 3.64%. The crosslinked HS-UiO-66-2，derived from HS-UiO-66-1 modification，demonstrates optimal hydrogen storage performance. At room temperature，the hydrogen storage quality of the HS-UiO-66-2 sample is 11 times higher than that of HS-UiO-66-1. HS-inorg-C-1 demonstrates excellent cycling stability，with a 10.96% capacity loss after five hydrogen adsorption-desorption cycles at 77 K and 2.0 MPa，and it shows good cycle stability and reversibility. The study works provide new design principles for developing high-performance physical hydrogen storage materials.

**Key words**：carbon composite diatomite；skeleton material；metal organic framework；organic porous polymer；hydrogen storage

随着化石能源日益枯竭和环境污染日趋严重，寻找可替代的绿色能源已成为全球研究的热点。氢能因其来源广泛、能量密度高、燃烧产物仅为水，被公认为最具发展前景的清洁能源之一[1-3]。在社会发展进

程中，氢气的安全、高效、低成本储存技术是实现其大规模应用的关键环节。目前，氢储存方式主要包括高压压缩[4]、低温液化[5]和固态储氢[6]，其中固态储氢因其安全性高、能量密度大、便于运输和重复使用等优势而备受关注。多孔材料因其高度可调的孔径结构、超大的比表面积及良好的物理化学稳定性，在气体储存与分离、催化、传感等领域展现出广泛的应用前景，特别是在氢气的物理吸附储存方面表现出优异性能。

无机材料中如硅酸盐和多孔碳材料[7-8]，金属有机骨架材料[9-10]（MOFs）以及多孔有机聚合物[11-14]（POPs）在物理储氢领域不断涌现，为构建高效储氢体系提供了多种选择。利用来源丰富的天然矿物硅藻土为无机骨架制备的多孔碳复合硅藻土多孔材料，是一种实现低成本、高性能储氢材料构建的有效途径[15]。硅藻的遗骸堆积而成的天然硅质沉积岩，主要成分为非晶态二氧化硅[16]，这类复合材料不仅成本低、来源广泛，而且经碳化或增加了 Al/Si 比处理后，其表面化学环境与微孔结构均可调控，有利于提升储氢能力。MOFs 是一类由金属离子/簇与有机配体自组装形成的晶态多孔材料，具有高比表面积和可调结构[17-19]，MOFs 材料工业化应用需克服成本和工艺两大难题，其中锆基原料贵、溶剂热法能耗高，导致成本高，难以规模化生产，由于硅藻土基复合材料有成本低、可规模化生产以及稳定性好的优势，是这几种储氢材料中最具潜力的储氢材料，因而可考虑将高性能的 MOFs 材料与高稳定性的无机材料复合。POPs 是由有机单体通过共价键连接形成的非晶态三维多孔网络，具有结构多样、化学稳定性高的特点[20]，通过引入含氮、含氧等极性基团或特定官能团，可以进一步增强材料对氢分子的吸附能力，从而提升其在常温下的储氢性能[21]。因此，从材料结构设计、合成策略到性能优化，系统研究不同类型多孔材料对氢气的吸附特性，是推动氢能材料技术发展的关键[22-25]。在众多储氢材料的研究中，不同材料往往依赖于不同的吸附机制，如金属催化解离吸附以及极性诱导吸附等。这些机制分别体现了储氢性能提升的多种可能路径，但由于研究对象和评价体系的多样性，目前仍缺乏对这些机制进行横向比较的系统性研究。不同机制是否具有明显的优势以及材料的官能团、极性或金属组分的引入究竟能带来多大的性能差异。这些问题的回答不仅对理解储氢本质机制具有重要意义，也将为新型高效储氢材料的结构设计提供理论基础。同样，材料的孔隙结构以及金属表面吸附催化作用等也是影响氢气吸附行为的关键因素。

基于目前针对不同储氢机制的材料研究相对分散，缺乏系统的对比分析。本研究制备了 3 类典型的储氢材料：多孔碳复合硅酸盐无机材料、MOFs 材料和 POPs 材料。系统研究孔结构对材料储氢性能影响以及储氢机理进行分析。探索不同材料结构和组成对储氢性能的影响，旨在为高效、绿色、合成步骤简单和安全的储氢材料开发提供理论指导与实验依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

硅藻土、高岭土、黏土，均为化学纯，均购自灵寿县德行矿产品有限公司；糠醇（$C_5H_6O_2$）、盐酸（HCl）、乙醇（$C_2H_5OH$）、硫酸（$H_2SO_4$）、氢氧化钾（KOH），均购自麦克林生物化学有限公司；四氯化锆（$ZrCl_4$）、四氯化铪（$HfCl_4$），均购自阿法埃莎（中国）化学有限公司；均苯三甲酸（BTC，$C_9H_6O_6$）、异丙醇（IPA）、2,5-二羟基对苯二甲酸（DHTA），均购自上海麦克林生化科技有限公司；冰醋酸（$CH_3COOH$）、丙酮（$C_3H_6O$）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、对苯二甲醛（TA）、二甲基亚砜（DMSO）、氯化聚丙烯（CPP，$M_n$≈150000）、甲苯（TOL），均购自国药集团化学试剂有限公司；三氯甲烷（$CHCl_3$），购自上海振企化学试剂有限公司；三聚氰胺（MA），购自天津市博迪化工有限公司；聚乙烯亚胺（PEI，$M_n$≈423）、三乙胺（TEA），均为分析纯，购自西格玛奥德里奇公司。

### 1.2 不同结构类型多孔储氢材料的制备

#### 1.2.1 多孔碳复合硅藻土骨架材料制备

（1）HS-inorg-C-1 的制备：将硅藻土（D）与高岭土（K）以质量比为 1∶1 混合并定型，得到复合材料 D-K。在空气气氛中 1023 K 煅烧，使其形成稳定的多孔结构。煅烧后的样品浸泡于糠醇溶液中，加入盐酸与无水乙醇体积比为 3∶17 的 HCl 溶液，搅拌 30 s 左右，沥干水分，取出放入管式炉中，升温速率为 5 K/min，在 1023 K 氮气氛围下进行煅烧碳化，降温速率为 10 K/min。接下来将样品放入 10.0 mol/L KOH 溶液中浸泡 30 min，取出放入烘箱中烘干，升温速率为 5 K/min，在 1023 K 氮气保护下进行煅烧活化 2 h 后，降温速率为 10 K/min 直至室温，在 353 K 的 0.5 mol/L HCl 溶液中浸泡 1 h。洗涤 3 次后，在 353 K 的真空烘箱中干燥 12 h。制备方法按图 1 中配比 A。

（2）HS-inorg-C-2 的制备[26]：将硅藻土（D）与黏土（C）按质量比 2∶3 混合并成型，制得复合材料 D-C。该材料在空气气氛中于 1023 K 煅烧，形成稳定的多孔结构。随后，将煅烧后的样品浸泡于糠醇溶液中，并加

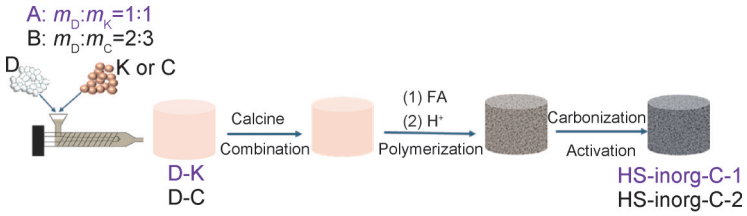



图 1　多孔碳复合硅藻土骨架材料制备

Fig.1　Preparation of carbon composite diatomite skeleton material

入盐酸与无水乙醇体积比为 3∶17 的混合盐酸溶液，快速搅拌约 30 s 后沥干。取出样品置于管式炉中，升温及降温速率与 HS-inorg-C-1 制备流程中的一样。在氮气气氛下于 1023 K 进行煅烧碳化处理之后将样品进行活化处理，将所得样品浸泡于 10.0 mol/L KOH 溶液中 30 min，之后取出并烘干，再次在氮气保护下于 1023 K 进行煅烧活化 2 h 后。待样品冷却至室温后，置于 353 K、0.5 mol/L HCl 溶液中浸泡 1 h。最后，样品经 3 次洗涤后，放入 353 K 的真空烘箱中干燥 12 h。制备方法按图 1 中配比 B。

1.2.2　金属有机骨架材料制备与改性

(1)HS-MOF-808 的制备[27]：称取 1.05 g $ZrCl_4$ 溶于 45 mL $CH_3COOH$，0.31 g BTC 溶于 45 mL DMF 中分别超声 30 min 后将两溶液混合(金属离子与有机配体的摩尔比为 3∶1)；混合后倒入聚四氟乙烯反应釜中，393 K 反应 72 h；冷却至室温后离心，倒出上层清液得到白色固体，再用丙酮离心洗涤 4 次后，于 373 K 下干燥 12 h 得到 MOF-808 样品。称取 0.30 g 干燥后的 MOF-808 加入 30 mL $CHCl_3$ 活化液，在 323～343 K 温度下活化 3 天，每天更换活化液，每 6～8 h 震荡玻璃瓶促进分散，之后于 393 K 真空干燥 24 h，得到活化后的 HS-MOF-808 材料。反应流程如图 2 中反应 C 所示。

(2)HS-UiO-66-1 和 HS-UiO-66-2 的制备[28]：将 0.3203 g $HfCl_4$ 溶于 20 mL DMF 中超声 5 min，加入 0.0396 g DHTA(金属离子与有机配体的摩尔比为 5∶1)，继续超声 5 min 后，加入 3 mL $CH_3COOH$，再超声 15 min，所得反应液转移至 50 mL PVDF 内衬的高压反应釜中，在 393 K 下反应 24 h，自然冷却至室温后取出，倒掉上层液体，固体用丙酮离心洗涤 3 次，所得产物于 393 K 真空干燥 12 h，再加入 $CHCl_3$ 活化液，在 323 K 下活化 3 天，每 12 h 更换 1 次溶剂，之后于 393 K 真空干燥 12 h，得到 HS-UiO-66-1 样品。取约 0.1 g 活化后样品于三颈烧瓶中，加入 0.3 g 0.2 mol/L 盐酸催化的戊二醛，加入 10 mL DMF 作为溶剂，搅拌加热至 343 K 反应 1 h，反应结束后离心，用乙醇离心洗涤 3 次，在 393 K 真空干燥 24 h，得到 HS-UiO-66-2 样品。反应流程如图 2 中反应 D 所示。

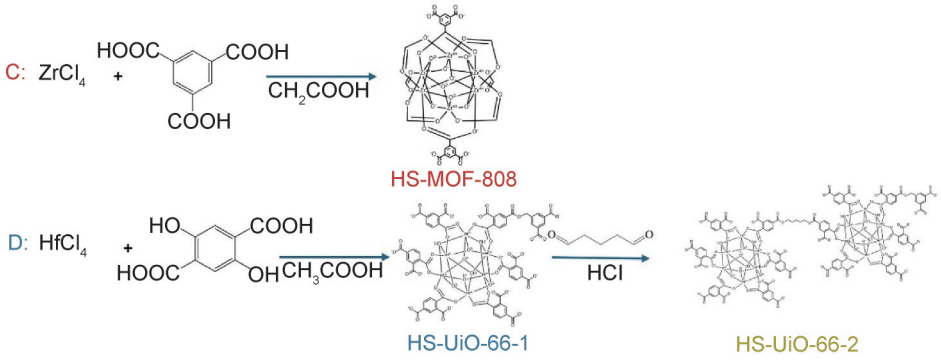



图 2　金属有机骨架材料制备与改性

Fig.2　Preparation and modification of metal organic framework materials

1.2.3　有机多孔聚合物储氢材料

(1)HS-org-MATA 的制备[29]：将 MA 和 TA 以摩尔比为 2∶3 的配比加入烧杯中，称取 0.2520 g MA 和 0.4020 g TA，再加入 25 mL DMSO，超声 60 min 至完全溶解后，将溶液倒入 50 mL 高压反应釜中进行溶剂热反应，453 K 反应 24 h 后得到棕色沉淀物，用丙酮离心洗涤 3 次后得到白色粉末，在 393 K 真空干燥箱中烘干 12 h 即为产物 HS-org-MATA。反应流程如图 3 中反应 E 所示。

(2)HS-org-CPP-PEI 的制备[30]：将 2.0 g CPP 与 6.0 g PEI 混合溶解在 DMSO 溶剂中，置于聚四氟乙烯内衬高压反应釜中，在 413 K 下反应 48 h。通过低温

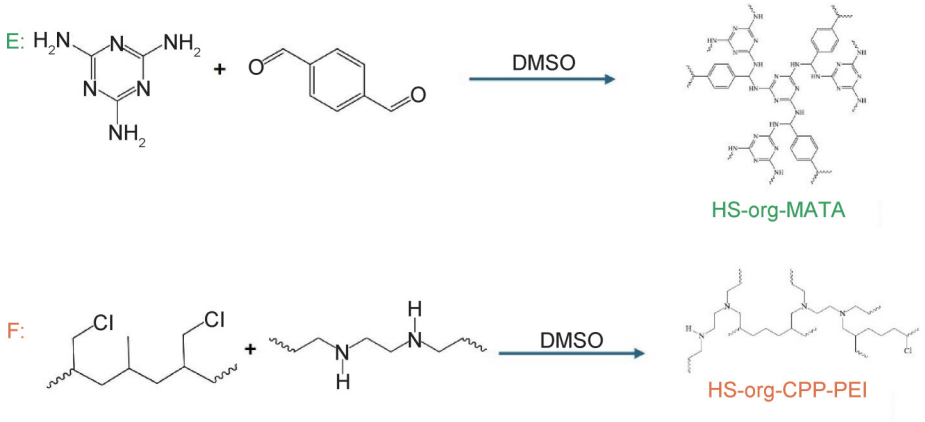



图 3 多孔有机聚合物储氢材料制备

Fig.3 Preparation of porous organic polymer hydrogen storage materials

胺化反应，合成高度交联的脂肪烃多孔聚合物 HS-org-CPP-PEI。反应流程如图 3 中反应 F 所示。

### 1.3 实验仪器

用马弗炉（KSL-1100X-S）对样品进行空气氛围下高温煅烧；管式炉（GSL-1400X）对样品进行氮气氛围下高温煅烧；真空干燥箱（DZK-K）对样品真空干燥；采用红外光谱仪（FT-IR，Nicolet 6700）对样品进行测试分析，分辨率 4 $cm^{-1}$，扫描次数为 32 次，扫描范围 4000～500 $cm^{-1}$；采用核磁共振波谱仪（NMR，DRX-400）完成 HS-UiO-66-2 和 HS-org-MATA 样品的 $C^{13}$-NMR 测试，分别称取约 10 mg 的 HS-UiO-66-2 和 HS-org-MATA 置于核磁管内，以 DMSO-$d_6$ 作为溶剂，进行超声处理使原料充分溶解；用 X 射线衍射仪（XRD，MiniFlex 600）完成 HS-MOF-808、HS-UiO-66-1、HS-UiO-66-2、HS-org-MATA 的样品测试，采用 X 射线衍射仪（XRD，D8 ADVANCE）完成 HS-inorg-C-1、HS-inorg-C-2、HS-org-CPP-PEI 样品的测试，测试条件均设定扫描范围（$2\theta$）为 5°～50°，扫描速度为 8 (°)/min；通过场发射扫描电子显微镜（SEM，JSM-7500F）对样品形貌进行拍摄，加速电压 15 kV，测试前样品均经喷金处理；通过透射电子显微镜（TEM，JEOL-2100Plus）测试 HS-MOF-808 材料，用 JEOL-2010 型号 TEM 测试 HS-org-MATA 材料，加速电压均为 200 kV；对所有样品进行 393 K 真空活化 2 h 后，采用比表面积超微孔孔径分析仪（JW-BK 132F），测量 77 K 下的氮气吸附等温线来确定所有样品的比表面积和孔结构；对所有样品进行 393 K 真空活化 2 h 后采用氢吸附分析仪（FineSorb-3110）测试材料的储氢量，测试压力范围为 0～2.0 MPa，采用超纯氢气（纯度 99.999%）；测试温度为 77、195、298 K，分别由液氮、干冰、空调室温控制。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同结构类型多孔材料制备反应过程分析

不同材料的 FT-IR 光谱如图 4 所示。图 4(a)，(b) 分别是 HS-inorg-C-1 和 HS-inorg-C-2 的 FT-IR 光谱，制备流程图如图 1。HS-inorg-C-1 在 1000 $cm^{-1}$ 处出现 C—C 特征吸收峰，HS-inorg-C-2 在 1050 $cm^{-1}$ 处出现 C—C 振动峰，表明 HS-inorg-C 样品是多孔碳材料。复合材料中引入聚糠醇碳源，经氮气氛围下高温煅烧，进一步提高了碳的石墨化程度，图 4(a)，(b) 中的插图分别为 HS-inorg-C-1 和 HS-inorg-C-2 的 Raman 光谱，根据 Raman 光谱显示其 $I_D/I_G$ 峰的比值小于 1，表明无序程度较高，与高浓度碱处理导致的腐蚀和孔结构损伤有关，也表明无机硅藻土骨架材料成功引入多孔碳形成了碳复合硅藻土骨架多孔材料。

图 4(c) 中 HS-MOF-808 反应流程如图 2 中反应 C 所示，在 1610、1570、1440、1340 $cm^{-1}$ 处出现的特征吸收峰对应于芳环的振动峰，640 $cm^{-1}$ 处有 C—H 弯曲振动峰，750 $cm^{-1}$ 处出现 Zr—O 的特征峰，进一步证明 BTC 中的—COOH 与 Zr 离子发生了配位作用，BTC 中 3088～2530 $cm^{-1}$ 处的—COOH 宽峰消失，表明—COOH 已完全参与配位反应，成功制备出 HS-MOF-808。图 4(d) 中 HS-UiO-66-1 样品经过引入戊二醛改性得到的 HS-UiO-66-2 其 FT-IR 并无明显变化，反应流程如图 2 中的反应 D，3360～2700 $cm^{-1}$ 处宽峰为—COOH 的振动吸收特征峰，1650～1500 $cm^{-1}$ 出现的多处振动峰为苯环的特征振动峰。675 $cm^{-1}$ 处为 Hf—O 键的伸缩振动峰，说明材料中存在 Hf—O 配位键，表明 HS-UiO-66-1 的成功合成。HS-UiO-66-2 在 2930 $cm^{-1}$ 处出现的吸收峰为—$CH_2$—的伸缩振动峰，说明戊二醛与酚羟基发生反应，引入—$CH_2$—结构，表明 HS-UiO-66-2 的成功合成，图 5(a)

中 HS-UiO-66-2 的核磁谱图进一步证明其结构及合成成功。

图 4(e)中 HS-org-MATA 样品在 3300、3350 $cm^{-1}$ 为 N—H 伸缩振动峰，1540 $cm^{-1}$ 为 C═N 伸缩振动峰和 1480 $cm^{-1}$ 为三嗪环 C═N 和 C—N 共振特征峰，1320 $cm^{-1}$ 为 C—N 伸缩振动峰，1090 $cm^{-1}$ 处为 —$NH_2$ 的伸缩振动峰，在 1620～1690 $cm^{-1}$ 区间未检测到伯胺与醛反应生成的亚胺 C═N 强特征峰，而在 1320 $cm^{-1}$ 处出现了 C—N 键的特征吸收峰，表明聚合过程中形成的结构为缩醛胺而非亚胺。图 4(f)中 HS-org-CPP-PEI 样品在 3500～3100 $cm^{-1}$ 处的宽峰为 C—N 及 N—H 的伸缩振动峰，2900 $cm^{-1}$ 处为烷基中 C—H 伸缩振动峰，1430、1370 $cm^{-1}$ 分别为 C—H 和 C—C 键的弯曲振动峰，750 $cm^{-1}$ 处为 C—Cl 的伸缩振动峰，证明了 HS-org-CPP-PEI 的成功合成，反应流程图如图 3 中反应 F 所示。

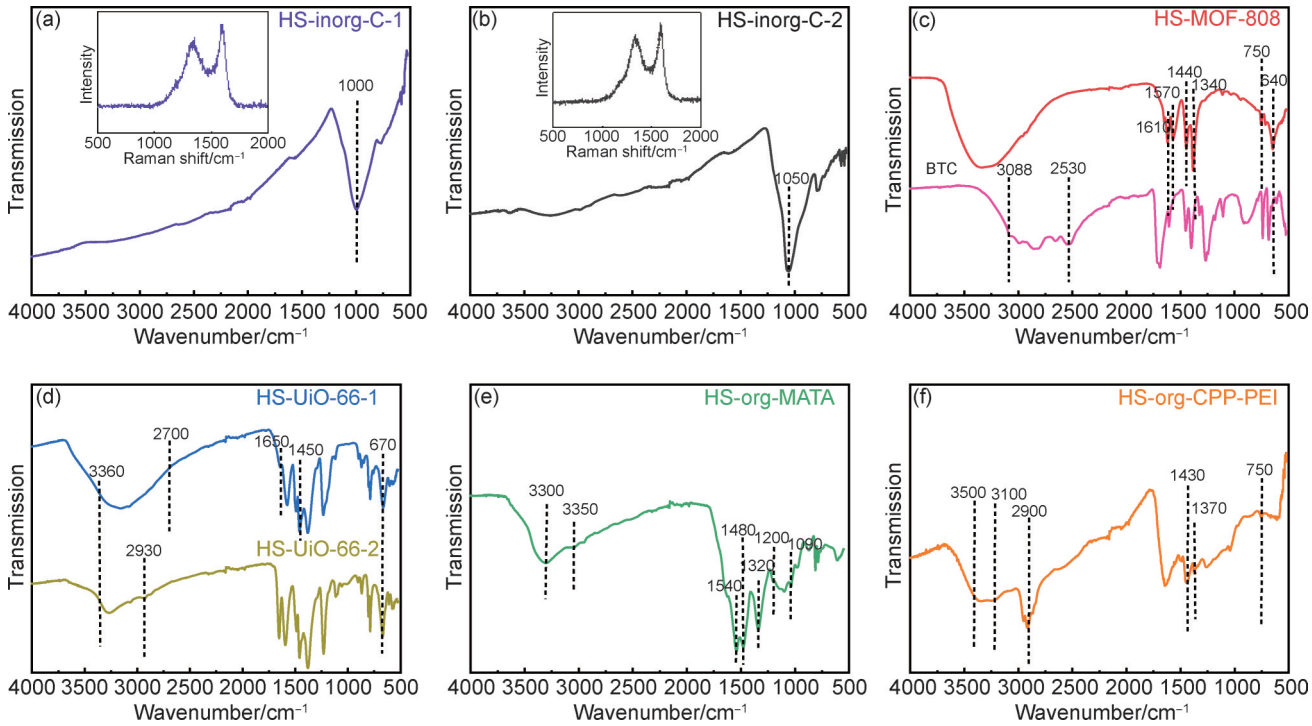



图 4　不同材料的 FT-IR 图，图 4(a)、(b)中的插图是其拉曼图

(a)HS-inorg-C-1；(b)HS-inorg-C-2；(c)HS-MOF-808；(d)HS-UiO-66-1、HS-UiO-66-2；(e)HS-org-MATA；(f)HS-org-CPP-PEI

Fig.4　FT-IR spectra of different materials, the insert graphs in Fig.4(a), (b) are their Raman graph

(a)HS-inorg-C-1; (b)HS-inorg-C-2; (c)HS-MOF-808; (d)HS-UiO-66-1, HS-UiO-66-2; (e)HS-org-MATA; (f)HS-org-CPP-PEI

对相关聚合反应产物进一步用 $C^{13}$NMR 进行了表征，图 5(a)展示了 HS-UiO-66-2 的 $C^{13}$NMR 谱图，该材料是以 0.2 mol/L 盐酸催化对 HS-UiO-66-1 样品进行改性后得到的，图中位于 $\delta$=100～130 的碳原子对应的是芳环上的碳原子，佐证了材料中存在芳环且环上存在未取代的碳原子。$\delta$=130～160 对应的是强取代芳环碳，及为对应的酯基上的碳。$\delta$=159.8 和 130.6 分别对应已形成酯基的戊二醛上 1 号位和 2 号位碳原子。$\delta$=160～180 对应的是—COOH、连接酯基的芳环碳，证明了 HS-UiO-66-2 结构的成功合成。图 5(b)为 HS-org-MATA 样品的 $C^{13}$-NMR 谱图。其中 $\delta$=165.9 的波峰归属于 MA 中三嗪环的 C═N 键，且峰强较大，表明该结构含量较高；原本应在 $\delta$=155.9 处未出现的 C═N 峰，$\delta$=53.6 的信号对应—C—NH—结构。结合 FT-IR 和 NMR 结果分析，推断该聚合物为缩醛胺结构。结合 FT-IR 和 $C^{13}$-NMR 数据，推断该聚合物结构为缩醛胺形式而非亚胺结构，证明 HS-org-MATA 的成功制备，化学反应流程如图 3 中反应 E 所示。

## 2.2　不同结构类型多孔材料的结构分析

图 6 不同材料的 XRD 图。图 6(a)中 HS-inorg-C-1 位于 22.1°(100)和 26.6°(101)晶面上的 2 个衍射峰归属于硅藻土的强特征衍射峰，衍射峰尖锐且狭窄，表明复合材料具有良好的晶型和较高的结晶度。26.2°(111)、35.2°(130)的衍射峰则是高岭土中不同晶面的强衍射峰，可以确定材料中有硅藻土和高岭土。图 6(b)中 HS-inorg-C-2 在 22.1°(100)和 26.6°(101)晶面上的 2 个衍射峰归属于硅藻土的强特征衍射峰，26.5°(006)

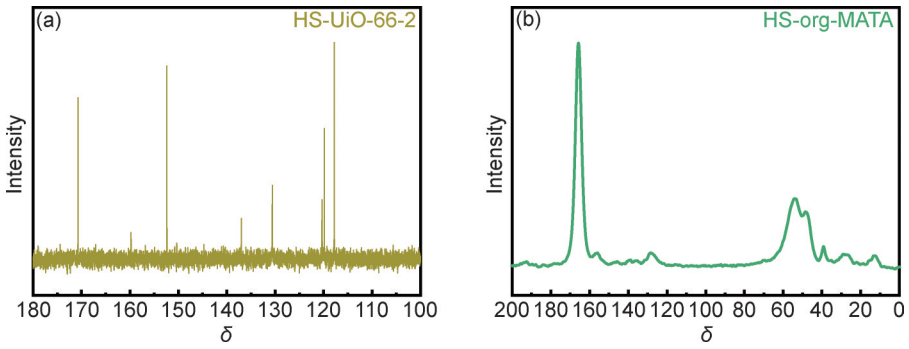



图5 HS-UiO-66-2(a)和HS-org-MATA(b)的$C^{13}$-NMR谱图

Fig.5 $C^{13}$-NMR spectra of HS-UiO-66-2(a) and HS-org-MATA(b)

和27.6°(004)是黏土强特征峰,可以确定材料中有硅藻土和黏土,表明成功制备复合材料。图6(c)中HS-MOF-808结晶性较好,这是因为在金属离子与有机配体比例为3∶1时,碰撞频率增加,配位更充分,从而使得HS-MOF-808具有更好的结晶性,在8.4°(222)、9.6°(400)、10.1°(331)均为HS-MOF-808的特征峰,峰形比较尖锐,表明HS-MOF-808形成得比较好、结晶度高。图6(d)中在7.3°(111)和8.5°(200)两个强峰,12.0°(220)、14.0°(311)的小峰出现,而且峰形尖锐,为UiO-66特征峰,并且具有良好的结晶性,表明HS-UiO-66-1和HS-UiO-66-2改性过程中材料晶型未遭破坏,结构保持良好。图6(e)中HS-org-MATA在22°~27°范围内出现宽衍射峰,图6(f)中HS-org-CPP-PEI在22°~25°范围内同样展现宽峰特征,说明两种材料在常温下主要以非晶态存在,整体结晶度较低。

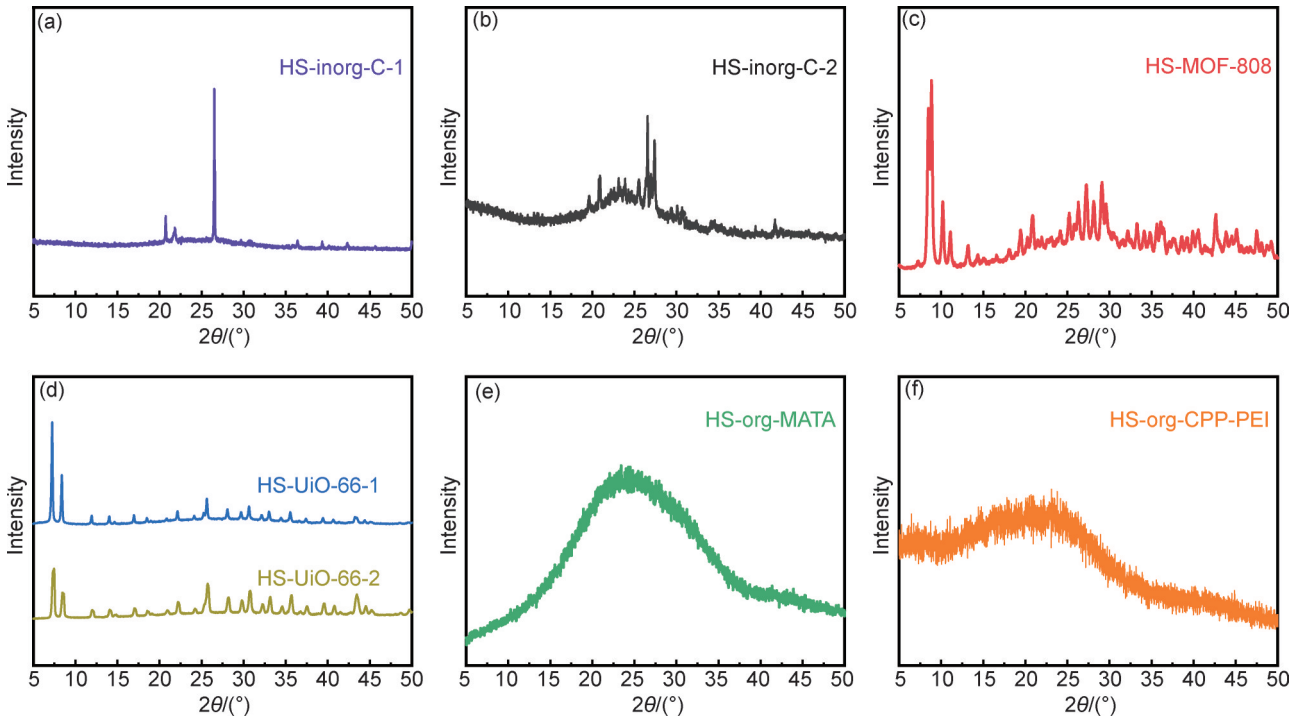



图6 不同材料的XRD图

(a)HS-inorg-C-1;(b)HS-inorg-C-2;(c)HS-MOF-808;(d)HS-UiO-66-1、HS-UiO-66-2;(e)HS-org-MATA;(f)HS-org-CPP-PEI

Fig.6 XRD patterns of different materials

(a)HS-inorg-C-1;(b)HS-inorg-C-2;(c)HS-MOF-808;(d)HS-UiO-66-1,HS-UiO-66-2;(e)HS-org-MATA;(f)HS-org-CPP-PEI

图7展示了不同材料的SEM图像。图7(a)为硅藻土的形貌图,具有典型的多孔结构特征,其微观形貌和孔隙特性直接影响材料的吸附性能;图7(b)为高岭土的SEM图像,呈现出典型的片层状结构;图7(c),(d)分别对应HS-inorg-C-1和HS-inorg-C-2,样品展现出典型的多孔结构,整体呈莲蓬状,结构规

整且孔径分布均匀，这种微孔特性是其作为吸附材料的重要基础；图7(e)中HS-MOF-808呈规则的八面体形貌，虽局部存在粒子团聚现象，但整体结构仍保持较高规整性，插图为其TEM图像；图7(f)，(g)分别为HS-UiO-66-1和HS-UiO-66-2的SEM图像，均展现出规则的正八面体形貌，且交联改性过程未显著影响其结构特征；图7(h)为HS-org-MATA聚合物的形貌图，材料由大量粒子团簇堆积而成，整体呈现不规则形貌，大孔主要由粒子间孔隙形成，插图为其TEM图像；图7(i)为HS-org-CPP-PEI材料的SEM图像，材料展现出独特的蜂窝状多孔结构，结合图8中氮气吸附测试结果分析，该材料具有典型的分级孔道体系。

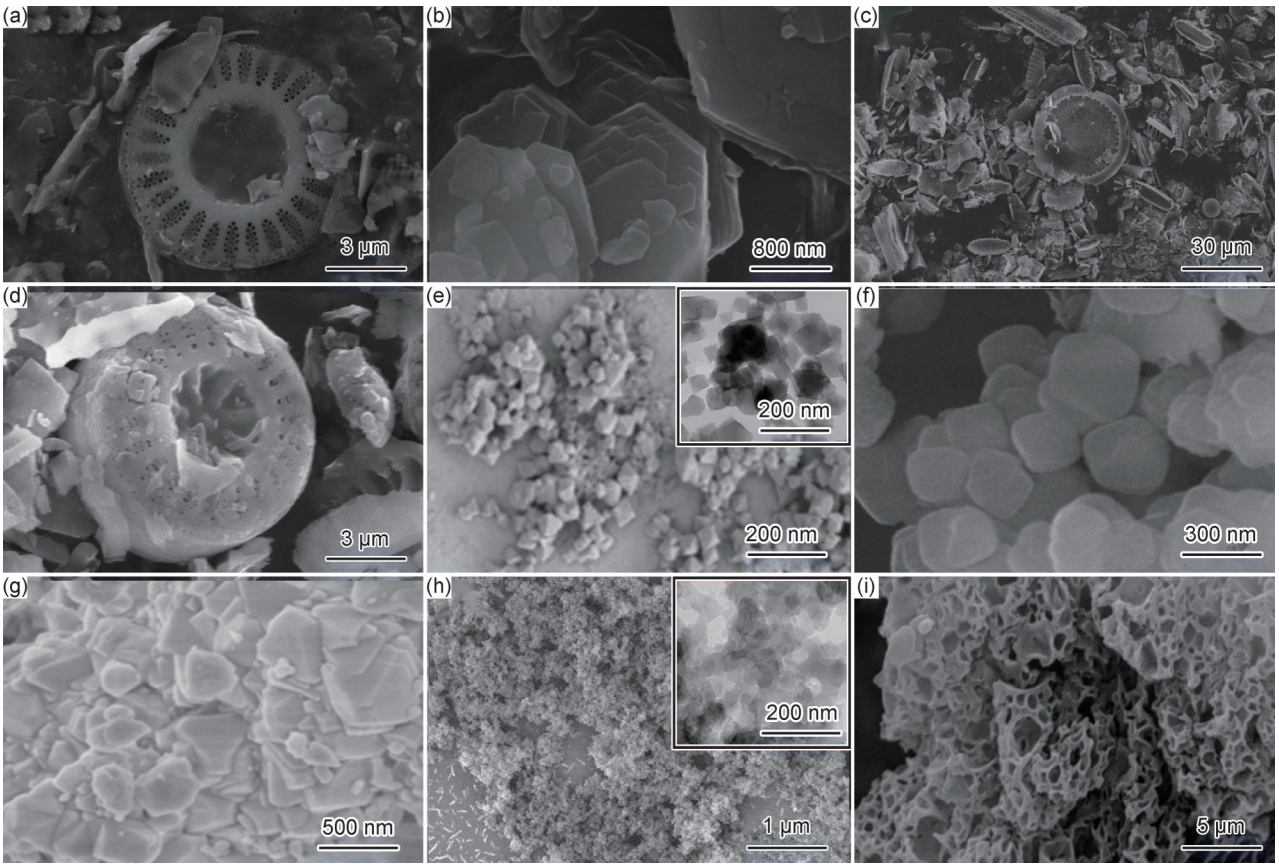



图7　不同材料的SEM照片，插图是其TEM照片

(a)硅藻土；(b)高岭土；(c)HS-inorg-C-1；(d)HS-inorg-C-2；(e)HS-MOF-808；(f)HS-UiO-66-1；(g)HS-UiO-66-2；(h)HS-org-MATA；(i)HS-org-CPP-PEI

Fig.7　SEM photos of different materials, insert graphs are their TEM photos

(a)diatomite; (b)Kaolin; (c)HS-inorg-C-1; (d)HS-inorg-C-2; (e)HS-MOF-808; (f)HS-UiO-66-1; (g)HS-UiO-66-2; (h)HS-org-MATA; (i)HS-org-CPP-PEI

### 2.3　不同类型多孔材料的孔结构分析

图8展示了不同材料的氮气吸附等温线，以揭示其比表面积及孔结构特征，比表面积及孔结构数据列于表1。氮气吸脱附测试表明，材料的孔隙结构对其气体吸附性能具有重要影响。HS-inorg-C-1和HS-inorg-C-2的等温线均表现出典型的Ⅳ型特征，说明两者均具有明显的介孔性质。HS-inorg-C-1的比表面积为124 $m^2/g$，微孔体积为0.050 $cm^3/g$；而HS-inorg-C-2的比表面积则高达429 $m^2/g$，微孔体积为0.17 $cm^3/g$。结合图7中SEM图像，可以看出材料表面分布大量孔隙结构，显示出良好的吸附性能。

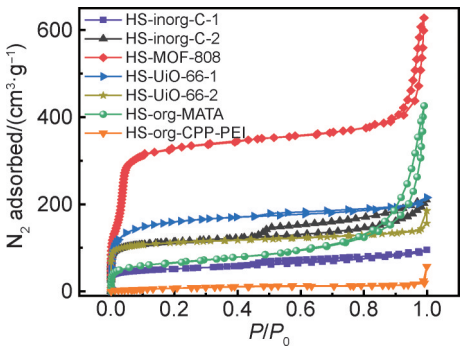



图8　不同储氢材料的氮气吸脱附图

Fig.8　Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different hydrogen storage materials

**表 1 不同材料的比表面积及孔结构数据**

Table 1 Specific surface area and pore structure data of different materials

| Sample | $S_{BET}$/($m^2 \cdot g^{-1}$) | Average pore size/nm | Micropore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| HS-inorg-C-1 | 124 | 4.1 | 0.050 |
| HS-inorg-C-2 | 429 | 3.0 | 0.17 |
| HS-MOF-808 | 1205 | 3.8 | 0.59 |
| HS-UiO-66-1 | 537 | 3.1 | 0.28 |
| HS -UiO-66-2 | 494 | 2.6 | 0.25 |
| HS-org-MATA | 381 | 11.2 | 0.14 |
| HS-org-CPP-PEI | 12 | 4.7 | 0.0033 |

HS-MOF-808 的吸附等温线表现出典型的Ⅰ型特征，说明其以微孔结构为主。该材料比表面积高达 1205 $m^2/g$，微孔总体积为 0.59 $cm^3/g$。低的相对压力下其吸附量迅速上升，表明微孔占据主导地位。此外，该材料还具有一定程度的介孔和大孔结构，形成多级孔道，有利于增强气体扩散和储存能力，为高效储氢提供了良好的孔道基础与较高的比表面积。HS-UiO-66-1 的等温线呈典型Ⅳ型特征，由于接枝了空间位阻较大的 EDTA 分子，其比表面积下降至 537 $m^2/g$，微孔体积为 0.28 $cm^3/g$。在此基础上进一步引入戊二醛交联得到 HS-UiO-66-2，其比表面积进一步降低至 494 $m^2/g$，微孔体积为 0.25 $cm^3/g$，说明交联反应对孔结构有一定封堵作用[31]。

HS-org-MATA 的吸附等温线呈Ⅲ型特征，其比表面积为 381 $m^2/g$，与图 7(h)所示的 SEM 图中观察到大量团簇状粒子堆积，推测其大孔主要源于团聚粒子间的孔隙，从而显著提升了比表面积。HS-org-CPP-PEI 则表现出Ⅰ型等温线，比表面积为 12 $m^2/g$，表明其结构中微孔体积较小，但图 9 中储氢量却相较于其他储氢材料较好，与材料中高度交联形成大量—$NH_2$强活性位点有一定关系。

综上所述，这些材料的吸附性能由其孔结构类型共同决定。微孔提供大量比表面积和活性吸附位点，介孔与大孔则有助于增强传质速率。多级孔道结构的协同作用对于储氢具有重要意义。

### 2.4 储氢性能分析及氢吸附循环测试

图 9 是不同材料在不同温度下 0～2.0 MPa 下的储氢性能测试图。298 K 时，在 2.0 MPa 下，对于碳复合硅藻土多孔骨架储氢材料 HS-inorg-C-1 和 HS-inorg-C-2，其储氢量分别为 0.14%（质量分数，下同）和 0.35%，硅藻骨架主要由 $SiO_2$ 组成，$Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 取代后形成电子缺陷位点，$Al^{3+}$ 的电子缺失在微孔结构中形成了极性电场，从而增强材料对 $H_2$ 分子的吸附能力。HS-MOF-808 的储氢量为 0.37%，其优异的比表面积为储氢提供了重要支撑，但相较于其他储氢材料其储氢量却不是最佳，表明比表面积及微孔体积是影响储氢量的重要影响因素而不是绝对影响因素。HS-UiO-66-2(494 $m^2/g$)比表面积要低于盐酸条件下戊二醛改性的 HS-UiO-66-1(537 $m^2/g$)材料，但 HS-UiO-66-2(3.64%)样品的储氢量为 HS-UiO-66-1(0.33%)材料的 10 倍。HS-org-MATA 和 HS-org-CPP-PEI 表现出较为优异的储氢性能，分别为 1.92% 和 0.82%，压力在 0.25 MPa 之前两者的储氢量差距不明显，随压力增加两者的储氢量差距逐渐增大，表明高压更有利于提高 HS-org-MATA 的储氢性能。表 1 中的氮气吸脱附结果表明 HS-org-CPP-PEI 的比表面积及微孔体积远远小于 HS-org-MATA，根据储氢结果进一步证实了比表面积是影响储氢的关键因素。

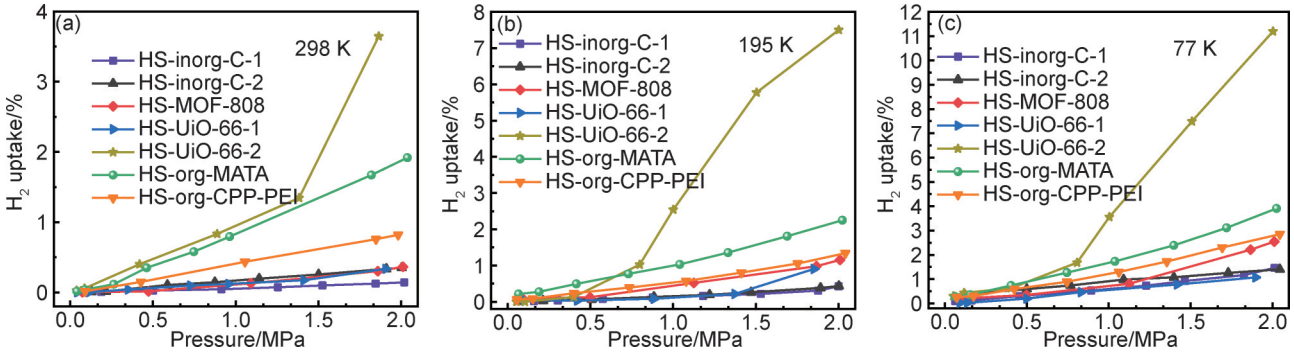



图 9 不同温度的各种材料储氢分析图

(a)298 K；(b)195 K；(c)77 K

Fig.9 Hydrogen storage analysis of various materials at different temperatures

(a)298 K；(b)195 K；(c)77 K

2.0 MPa 时 195 K 和 77 K 下的储氢量规律与 298 K 并无较大区别，对于无机材料而言，硅藻土在自然界存在广泛，硅藻土基多孔碳材料经济技术性较好，可大规模宏量制备。HS-inorg-C-1 随测试温度降低，其

储氢效率增长的比HS-inorg-C-2材料快，298 K时两者的储氢量分别为0.14%（HS-inorg-C-1）、0.35%（HS-inorg-C-2），在195 K时两者具有相同的储氢量（0.43%），在77 K时HS-inorg-C-1（1.46%）的储氢量高于HS-inorg-C-2（1.40%），表明低温有利于Al/Si比较高的材料进行氢气吸附，增加材料表面的Lewis酸性位点，从而增强对氢分子的吸附作用。

MOFs类材料具有高比表面积，且其结构设计与合成过程高度可控。HS-MOF-808和HS-UiO-66-1材料在室温下的储氢量与无机材料相近，但其在低温下表现出较好的储氢量，195 K下分别为1.15%和0.90%，77 K下分别为2.54%和1.07%。HS-UiO-66-2的储氢量在这一系列储氢材料中表现最佳，在不同温度下的储氢量分别为3.64%（298 K、2.0 MPa）、7.50%（195 K、2.0 MPa）、11.20%（77 K、2.0 MPa）。其中MOFs材料高的比表面积、有序可调的孔道结构以及丰富的可修饰吸附位点，这些特性有助于增强氢气的物理吸附能力，尤其在低温高压条件下可显著提高储氢容量。

多孔有机聚合物材料HS-org-MATA的储氢量始终高于HS-org-CPP-PEI，且这一优势随着温度的降低而进一步扩大。在298 K，2.0 MPa条件下，HS-org-MATA和HS-org-CPP-PEI的储氢量分别达到1.92%和0.82%；当温度降至195 K时，两者的储氢量分别提升至2.25%和1.34%；在77 K的低温环境下，HS-org-MATA达到3.90%的储氢量，较HS-org-CPP-PEI的2.85%高出37%。这种温度依赖性的差异表明，虽然两种材料都主要通过物理吸附储氢，但HS-org-MATA可能具有更优的孔隙结构或表面特性，使其在低温下能更高效地吸附氢分子。

不同材料的储氢数据列于表2，表中可见，HS-UiO-66-2、HS-org-MATA、HS-org-CPP-PEI材料的储氢性能明显优于其他储氢材料。

**表2　不同材料的储氢数据**

Table 2　Hydrogen storage data of different materials

| Sample | $S_{BET}$/($m^2 \cdot g^{-1}$) | Maximum hydrogen storage mass fraction at different temperatures under 2.0 MPa/% | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 298 K | 195 K | 77 K |
| HS-inorg-C-1 | 124 | 0.14 | 0.43 | 1.46 |
| HS-inorg-C-2 | 429 | 0.35 | 0.43 | 1.40 |
| HS-MOF-808 | 1205 | 0.37 | 1.15 | 2.54 |
| HS-UiO-66-1 | 537 | 0.33 | 0.90 | 1.07 |
| HS-UiO-66-2 | 494 | 3.64 | 7.50 | 11.20 |
| HS-org-MATA | 381 | 1.92 | 2.25 | 3.90 |
| HS-org-CPP-PEI | 12 | 0.82 | 1.34 | 2.85 |

从材料的组成结构分析可知，上述3种储氢材料结构中均含有—NH—，因官能团的极性作用，成为氢吸附的活性位点，HS-UiO-66-2样品具有高的比表面积及微孔体积，更有利于储氢性能提升。对于HS-org-CPP-PEI材料，虽然比表面积较小但具有较高的储氢量，可能是由于其结构中含有高密度的仲胺（—NH—）官能团的活性位点，对氢分子有强的极化作用，同时组成多孔有机聚合物的元素均为轻元素（C、H、O、N），使其储氢量明显提高。

图10为HS-inorg-C-1样品在77 K、2.0 MPa条件下进行的连续5次吸氢循环测试分析。在前2次循环中，储氢量几乎保持不变，约为1.40%，说明材料在初期循环过程中性能稳定。第3次和第4次循环测试储氢量均为1.35%，第5次循环测试储氢量为1.30%。总体来看，该材料在5次循环后仍保持较高的储氢能力，表现出良好的循环稳定性和可逆性。由于物理储氢材料在吸氢和脱氢过程中无化学反应发生，在储氢循环中结构稳定，所制备的其他类型储氢材料的循环性能基本保持稳定。

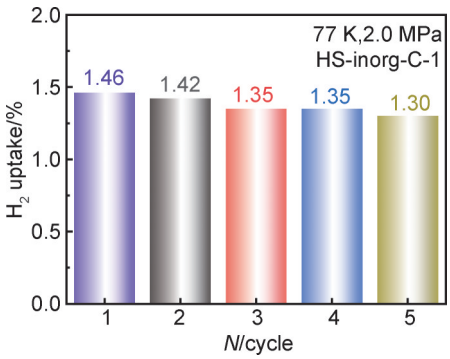



图10　HS-inorg-C-1样品氢吸附循环测试

Fig.10　Hydrogen adsorption cycle test of HS-inorg-C-1 sample

## 2.5　不同结构类型多孔材料的储氢机理分析

图11为不同材料的储氢机理分析图，硅藻土骨架

材料(HS-inorg-C-1 与 HS-inorg-C-2)因其丰富的微孔结构以及 $Al^{3+}$引入而表现出优异的储氢性能。硅藻土本身为天然的硅酸盐,材料中的 $Si^{4+}$具有饱和的电子结构,当加入高岭土后,材料中部分的 $Si^{4+}$被 $Al^{3+}$置换,从而使得材料中金属位点变为缺电子的不饱和结构,形成 Lewis 酸。随着 $Al^{3+}$含量的增加,材料的碱性显著增强,可提供更多氧负离子活性位点。$Al^{3+}$的缺电子特性在材料内部形成局部电场,该电场作用于氢分子时,使氢分子间的键合电子发生偏移,诱导其产生极性。极性氢分子进一步增强了对氢气分子中共用电子对的吸附能力,从而协同提升了材料的整体储氢性能[32]。此外,硅藻土骨架中不同的 Al/Si 比例、比表面积及微孔尺寸也对储氢容量产生了重要影响。HS-MOF-808 材料凭借其高度发达的孔结构、高比表面积、丰富的 $Zr^{4+}$位点以及可调控的缺陷或功能基团,为氢分子提供了大量吸附位点,从而显著提升了储氢性能。其储氢机理主要以物理吸附为主,辅以偶极相互作用及功能基团诱导吸附。DTPA 分子中富含的—COOH 和—NH—等极性基团可作为氢分子的吸附位点,增强了氢分子与材料之间的范德瓦耳斯力和偶极-诱导偶极作用。同时,DTPA 交联还能够增强骨架之间的连接性,提高材料在储氢操作过程中的结构稳定性。尽管 UiO-66 本身具有优异的孔隙结构,但由于缺乏足够的极性官能团,其氢气吸附能力受到一定限制。通过引入 DTPA 交联制备的 HS-UiO-66-1 材料,部分孔隙尺寸得以减小,更适合氢分子的吸附,显著提高了储氢密度。HS-UiO-66-2 材料虽然比表面积较小,但其优化的孔道结构、戊二醛改性引入的强吸附位点,以及可能存在的超微孔协同作用。在此基础上,戊二醛改性得到的 HS-UiO-66-2 材料,引入极性—CHO 和使得交联结构增加,氧原子增加,增加材料有效吸附位点,显著提升材料表面极性以及使得 HS-UiO-66-2 稳定性增强,从而提升对氢气的吸附能力。HS-org-MATA 材料的储氢性能主要源于多位点的弱吸附协同作用,以物理吸附为主,同时依靠极性诱导吸附机理。含氮基团增强了偶极-诱导偶极相互作用,而共轭结构中的 π 电子能够与氢分子产生附加的相互作用,从而促进氢气吸附。HS-org-CPP-PEI 材料则依托其富氮极性骨架,通过高密度—$NH_2$诱导氢分子形成偶极,增强了材料与氢气分子之间的吸附作用,从而表现出优异的储氢能力。

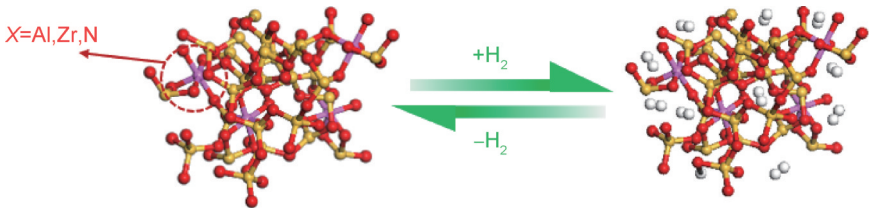



图 11 不同材料的储氢机理分析图

Fig.11 Hydrogen storage mechanism analysis diagram of different materials

### 2.6 与其他物理储氢材料对比

表 3[21,33-37]列举了多种储氢材料在不同条件下的储氢性能,反映出比表面积、材料结构及测试温度对储氢容量具有显著影响。MOF 类材料如 MFU-4l-Li 在 77 K、10.0 MPa 下实现了 9.40% 的储氢量,本工作研究的材料 HS-UiO-66-2 在 77 K、2.0 MPa 的低压下,储氢量已达到 11.20%,表现出优异性能,是较高性能的储氢材料。从 BET 数据分析,MFU-4l-Li 的比表面积达到了 4070 $m^2/g$,而 HS-UiO-66-2 的比表面积为 494 $m^2/g$。后续可通过控制不同的条件优化材料的孔结构,增大材料的比表面积,也可考虑引入不同的金属对材料进行改性,增强材料的储氢能力。硅酸盐材料 0.05Ni-CHA 在 77 K 下储氢量达到 1.08%,显示碳材料在储氢中的应用前景。多孔有机聚合物 PS-VBC 在低温下实现 5.00% 的储氢量,展现出其孔隙调控优势。总体而言,低温促进氢气物理吸附,比表面积、孔结构及官能团的协同优化是提升储氢性能的关键方向。

## 3 结论

(1)通过无机共混、烧结、原位引入碳源,经碳化活化制备碳复合无机硅藻土骨架材料(HS-inorg-C-1、HS-inorg-C-2);采用溶剂热法分别制备出 MOFs 材料(HS-MOF-808、HS-UiO-66-1、HS-UiO-66-2)以及 POPs 材料(HS-org-MATA、HS-org-CPP-PEI)。制备的上述 3 种不同类型的储氢材料表现出不同的孔结构特征和氢吸附性能。相较于溶剂热法制备的多孔材料,碳复合无机硅藻土骨架材料的原料来源丰富,可实现宏量制备,具有较好的技术经济性。

**表 3　物理储氢材料性能对比**

Table 3　Property comparison for physical hydrogen storage materials

| Hydrogen storage material | Temperature/K | Pressure/MPa | $S_{BET}$/($m^2 \cdot g^{-1}$) | Hydrogen storage mass fraction/% | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|
| UiO-66 | 77 | 10.0 | 1413 | 4.60 | [33] |
| MFU-4l-Li(MOF) | 77 | 10.0 | 4070 | 9.40 | [21] |
| MFM-132(MOF) | 77 | 6.0 | 2466 | 5.20 | [34] |
| COF-8 | 77 | 5.0 | 1350 | 3.50 | [35] |
| 0.05Ni-CHA | 77 | 0.1 | 439 | 1.08 | [36] |
| PS-VBC(POP) | 77 | 8.0 | 2000 | 5.00 | [37] |

(2)在 298 K、2.0 MPa 条件下,3 种类型储氢材料的储氢量分别为 0.33%～3.64%(MOFs),0.82%～1.92%(POPs),0.14%～0.35%(碳复合硅藻土骨架材料),储氢性能呈现显著差异。HS-inorg-C-1 材料在 77 K、2.0 MPa 条件下经 5 次循环储氢测试,其储氢量下降 10.96%,表现出良好的循环稳定性和可逆性。

(3)HS-UiO-66 通过引入活性基团改性后,其比表面积有所降低但储氢性能有显著提升达到 3.64%(HS-UiO-66-2),其在 195 K 和 77 K 条件下的储氢量分别为 7.50% 和 11.20%,均具有高的储氢能力。表明储氢能力不仅取决于多孔材料的孔结构,还受到吸附位点及骨架稳定性等多重因素的协同调控。要实现 HS-UiO-66-2 材料的工业应用,由于使用溶剂热法制备方法难以规模化和材料改性工艺严格,拟探索与硅藻土骨架材料进行复合,进一步实现储氢性能与规模化制备的平衡。

## 参考文献


[1] JACOBSON M Z, COLELLA W G, GOLDEN D M. Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles[J]. Science, 2005, 308(5730): 1901-1905.

[2] ZHANG F, ZHAO P, NIU M, et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(33): 14535-14552.

[3] ZENG L, SANDER R, CHEN Y, et al. Hydrogen storage performance during underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs: a review[J]. Engineering, 2024, 40: 211-225.

[4] SUN B G, ZHANG D S, LIU F S. Analysis of the cost-effectiveness of pressure for vehicular high-pressure gaseous hydrogen storage vessel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 13088-13091.

[5] FU X, LI G, CHEN S, et al. Study on liquid hydrogen leakage and diffusion behavior in a hydrogen production station[J]. Fire, 2024, 7(7): 217.

[6] KUMAR A, MUTHUKUMAR P, SHARMA P, et al. Absorption based solid state hydrogen storage system: a review[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 52: 102204.

[7] SAM D K, CAO Y. Porous carbon materials for adsorption: a mini-review[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2024, 32(8): 721-732.

[8] LEE S Y, PARK S J. Synthesis of zeolite-casted microporous carbons and their hydrogen storage capacity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 384(1): 116-120.

[9] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 329(5990): 424-428.

[10] FURUKAWA H, MILLER M A, YAGHI O M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal - organic frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(30): 3197.

[11] YUAN Y, YANG Y, ZHU G. Multifunctional porous aromatic frameworks: state of the art and opportunities[J]. EnergyChem, 2020, 2(5): 100037.

[12] ZHANG Z, ZHENG Y, DOU Z, et al. Multivariate porous aromatic frameworks with high porosity and hierarchical structures for enzyme immobilization[J]. ACS Central Science, 2023, 9(3): 488-493.

[13] BAZHENOVA M A, KULIKOV L A, BOLNYKH Y S, et al. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: tuning the activity and selectivity by introducing functional groups[J]. Catalysis Communications, 2022, 170: 106486.

[14] CHEN J, JIANG L, WANG W, et al. Facile construction of highly porous carbon materials derived from porous aromatic frameworks for greenhouse gas adsorption and separation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 326: 111385.

[15] JIN J, ZHENG C, YANG H. Natural diatomite modified as novel hydrogen storage material[J]. Functional Materials Letters, 2014, 7(3): 1450027.

[16] XUE B, YI T, LI D, et al. The effect of alkali treatment and organic modification of diatomite on the properties of diatomite composite separators[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(48): 23268-23275.

[17] GUO J H, LI S J, SU Y, et al. Theoretical study of hydrogen storage by spillover on porous carbon materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(48): 25900-25911.

[18] GUPTA A, BARON G V, PERREAULT P, et al. Hydrogen clathrates: next generation hydrogen storage materials[J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 69-107.

[19] HALDER A, GHOSHAL D. Strategies for the improvement of

hydrogen physisorption in metal-organic frameworks and advantages of flexibility for the enhancement[J]. Journal of Molecular and Engineering Materials, 2022, 10(1/2): 2240003.

[20] KIM D W, CHEN Y, KIM H, et al. High hydrogen storage in trigonal prismatic monomer-based highly porous aromatic frameworks[J]. Advanced Materials, 2024, 36(26): 2401739.

[21] CHEN Z, MIAN M R, LEE S J, et al. Fine-tuning a robust metal-organic framework toward enhanced clean energy gas storage[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(45): 18838-18843.

[22] ABDULKADIR B A, MOHD ZAKI R S R, ABD WAHAB A T, et al. A concise review on surface and structural modification of porous zeolite scaffold for enhanced hydrogen storage[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 70: 33-53.

[23] AHMED A, SETH S, PUREWAL J, et al. Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1568.

[24] BECK R, PREWITZ M. Experimental investigation of tensile properties of glass capillary hybridized carbon fiber reinforced plastic (GCRP) for structurally integrated hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 62: 321-330.

[25] GANGU K K, MADDILA S, MUKKAMALA S B, et al. Characteristics of MOF, MWCNT and graphene containing materials for hydrogen storage: a review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 30: 132-144.

[26] WANG S, LIU J, LI Z, et al. Preparation and properties of hydrogen storage materials of porous carbon composite diatom skeleton[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 64: 773-780.

[27] XU J, LIU J, LI Z, et al. Synthesis, structure and properties of Pd@MOF-808[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(19): 12911-12924.

[28] CHEN S, LIU J, XU Y, et al. Hydrogen storage properties of the novel crosslinked UiO-66-$(OH)_2$[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(32): 15370-15377.

[29] 周文雅, 刘瑾, 李真, 等. 含胺基骨架多孔聚合物的合成及储氢性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 120-123.
ZHOU W Y, LIU J, LI Z, et al. Synthesis and hydrogen storage of amine framework porous polymer[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(1): 120-123.

[30] CHEN S, LIU J, LI Z, et al. Hydrogen storage properties of highly cross-linked polymers derived from chlorinated polypropylene and polyethylenimine[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(36): 23028-23034.

[31] MONDOL M M H, PARK J M, JHUNG S H. A remarkable adsorbent for denitrogenation of liquid fuel: ethylenediaminetetraacetic acid-grafted metal-organic framework, MOF-808[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 284: 120248.

[32] JHUNG S, YOON J, LEE J, et al. Low-temperature adsorption/storage of hydrogen on FAU, MFI, and MOR zeolites with various Si/Al ratios: effect of electrostatic fields and pore structures[J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13(22): 6502-6507.

[33] BAMBALAZA S E, LANGMI H W, MOKAYA R, et al. Experimental demonstration of dynamic temperature-dependent behavior of UiO-66 metal-organic framework: compaction of hydroxylated and dehydroxylated forms of UiO-66 for high-pressure hydrogen storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(22): 24883-24894.

[34] YAN Y, DA SILVA I, BLAKE A J, et al. High volumetric hydrogen adsorption in a porous anthracene-decorated metal-organic framework [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(19): 12050-12055.

[35] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(25): 8875-8883.

[36] ERDOĞAN B, ERGÜRHAN O. Hydrogen adsorption on $Ag^{+}$, $Ca^{2+}$ and $Ni^{2+}$ exchanged chabazite: influence of ammonium nitrate pretreatment and calcination[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 92: 801-809.

[37] GERMAIN J, FRÉCHET J M J, SVEC F. Nanoporous polymers for hydrogen storage[J]. Small, 2009, 5(10): 1098-1111.

**基金项目**:国家自然科学基金项目(21171004);高校协同创新项目(GXXT-2019-017)

**收稿日期**:2025-05-07;**录用日期**:2025-06-19

**通讯作者**:刘瑾(1964—),男,教授,博士,主要从事功能高分子与化学建材研究,联系地址:安徽省合肥市安徽建筑大学金寨路校区(230022),E-mail:liujin@ahjzu.edu.cn

(本文责编:齐 新)