

混合超微孔材料中 CO₂/N₂ 吸附与分离的理论研究

鲁效庆, 王茂槐

(中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 青岛 266580)

摘要: 碳捕获与封存技术是一种具有前景的 CO₂ 减排策略。本工作采用巨正则蒙特卡洛模拟研究了温度为 298 K、压强在 0~5 kPa 范围内三种混合超微孔材料 SIFSIX-X-Cu(以 SiF₆²⁻排列, Cu 为金属中心, X=2, 3, O)中 CO₂/N₂ 吸附与分离的行为。结果显示, 相比于 SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中 CO₂ 在 0.5 kPa 就达到吸附饱和, 且在 1 kPa 下的吸附量分别达到了 2.70 与 2.39 mmol·g⁻¹。CO₂/N₂ 混合气体中 CO₂ 的吸附量几乎没有下降。SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 具有接近于 CO₂ 分子动力学直径的孔径, 对 CO₂ 亲和力较大, 吸附热分别达到了 59 和 66 kJ·mol⁻¹。密度泛函理论分析发现, 在两种结构中每个孔隙只吸附一个 CO₂ 分子, 且几乎处于孔道的中心。本工作为低压下吸附与分离 CO₂ 的混合超微孔材料的开发提供了理论指导。

关键词: 巨正则蒙特卡洛; 混合超微孔材料; 吸附; 分离

中图分类号: O611 文献标识码: A

Theoretical Investigation on Adsorption and Separation of CO₂/N₂ in Hybrid Ultramicroporous Materials

LU Xiaoqing, WANG Maohuai

(School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Carbon capture and storage (CCS) is a promising strategy for reduction of CO₂ emissions. Herein, CO₂/N₂ adsorption and separation in three SIFSIX-X-Cu (arrayed via SiF₆²⁻ with Cu metal center, X = 2, 3, O) hybrid ultramicroporous materials at 298 K within 0–5 kPa were investigated by using grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation. Results showed that, in contrast to SIFSIX-2-Cu, CO₂ adsorption in SIFSIX-3-Cu and SIFSIX-O-Cu reached saturation at 0.5 kPa and their CO₂ adsorption capacity were 2.70 and 2.39 mmol·g⁻¹ at 1 kPa, respectively. The CO₂ adsorption capacity in CO₂/N₂ mixture barely decreased. SIFSIX-3-Cu and SIFSIX-O-Cu owned close pore sizes to CO₂ dynamics diameter, thereby exhibiting high CO₂ affinity with adsorption heat of 59 and 66 kJ·mol⁻¹, respectively. Density functional theory (DFT) analyses showed only one CO₂ molecule could be adsorbed in each hole and located at the center of SIFSIX-3-Cu and SIFSIX-O-Cu. Our results provide a theoretical guidance for developing ultramicroporous materials in adsorption and separation of CO₂ at low pressure.

Key words: grand-canonical Monte Carlo; hybrid microporous materials; adsorption; separation

温室气体尤其是 CO₂ 的大量排放造成的环境问题^[1]促使碳捕获与封存(CCS)技术^[2-4]成为一种前景

收稿日期: 2019-05-07; 收到修改稿日期: 2019-06-21

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2019MEM005, ZR2017MA024); 中央高校自主创新项目(18CX02042A, 18CX07002A, 18CX05011A)

Shandong Natural Science Foundation (ZR2019MEM005, ZR2017MA024); Fundamental Research Funds for the Central Universities (18CX02042A, 18CX07002A, 18CX05011A).

作者简介: 鲁效庆(1979-), 男, 教授. E-mail: luxq@upc.edu.cn

LU Xiaoqing (1979-), male, professor. E-mail: luxq@upc.edu.cn

广阔的技术。 CO_2 在低浓度中的捕获常常在与能源、环境和健康有关的各种关键工业应用中发挥重要作用^[5]。目前,空气中低浓度的 CO_2 ($400 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)和受限空间中极低含量的 CO_2 ($<0.5\%$)常用化学吸附剂^[6],如水胺溶液和氢氧化钠溶液,作为吸附材料进行捕捉。然而, CO_2 解吸/再生过程中需要较高的能量,因此,开发新一代具有高 CO_2 选择性、中度 CO_2 吸附热的物理吸附材料更有应用前景。

金属有机骨架材料(MOFs)由于具有较高的热力学稳定性、大的孔容量和易设计、易调整的结构特性,表现出良好的碳捕获与分离性能^[7-8]。Choi 等^[9]和 McDonald 等^[10]各自报道胺结合在 Mg-MOF-74 上可对环境中的 CO_2 有较好的吸附性能。但是 CO_2 和胺形成了强化学键($70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),再生困难。Caitlin 等^[11]研究了 $[\text{Zn}-(\text{ZnOH})_4(\text{bibta})_3]$ 对痕量 CO_2 的吸附性能,发现 40 Pa 时吸附量达到了 $2.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,但最佳吸附位点占据之后,吸附性能减弱。另外,Xue 等^[12]研究了一系列以稀土元素为金属中心的 fcu-MOFs,通过调节金属离子与电荷密度, CO_2 的吸附热达到了 $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,能够可逆,但它对 CO_2 分子的亲和力迅速降低,造成吸附能力下降。Nugent 等^[13]报道的 SIFSIX(含有 SiF_6^{2-} 离子)系列 MOFs 材料在低压下对 CO_2 的吸附有很好的效果,且保持高亲和力的能力较强,但 CO_2/N_2 分离性能的相关机理尚不清楚。

本工作采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)和密度泛函理论(DFT)模拟,系统地研究了 SIFSIX-X-Cu 型混合微孔材料中 CO_2/N_2 的吸附与分离行为。首先采用 DFT 方法优化结构,探究材料的孔隙结构、比表面积、孔隙尺寸等拓扑结构,然后计算 CO_2/N_2 的吸附及竞争吸附行为,最后分析 CO_2/N_2 的吸附及竞争吸附机理。

1 模型与方法

如图 1 所示,本工作研究的三种结构为 SIFSIX-3-Cu、SIFSIX-2-Cu(贯通结构)和 SIFSIX-O-Cu,拓扑结构一致,但连接体不同,分别为吡嗪、4,4'-联吡啶乙炔和 1,4-苯醌。吸附质分子 CO_2 和 N_2 均采用三维模型,两个分子的雷纳德琼斯势能(LJ)参数采用 Potoff 和 Siepmann^[14]的 TraPPE 模型。骨架中 C、H、O、N 原子的 LJ 势能参数采用 Dreiding 力场^[15]参数,而 Si、Cu 原子采用 UFF 力场^[16]下的参数。

使用 MuSiC 软件^[17]对所有的吸附进行模拟。本工作中的模拟为 1×10^7 个循环过程,其中前 4×10^6

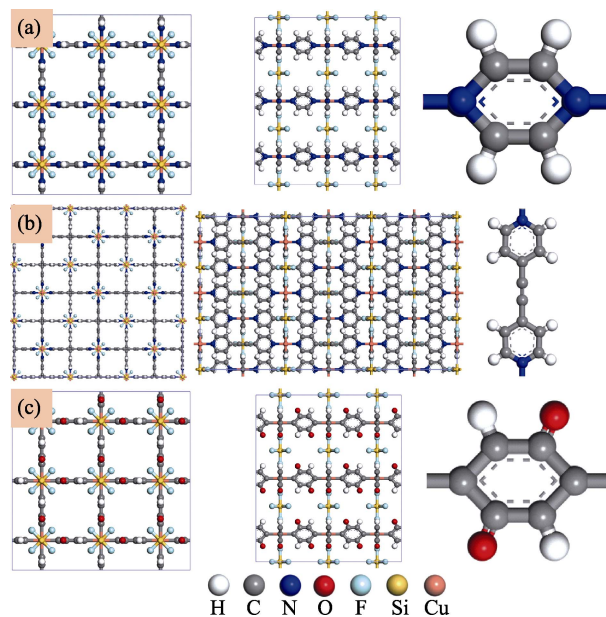


图 1 (a) SIFSIX-3-Cu、(b) SIFSIX-2-Cu 和(c) SIFSIX-O-Cu 的 SIFSIX-X-Cu 结构

Fig. 1 Structures of SIFSIX-X-Cu: (a) SIFSIX-3-Cu; (b) SIFSIX-2-Cu; (c) SIFSIX-O-Cu

个循环用来平衡,后 6×10^6 个循环用作周期系综平均及数据分析。采用 Materials Studio 软件中 Dmol³ 程序包^[18]计算 CO_2 分子在基本单元上的吸附能(E_{ad})。采用广义梯度近似(GGA)以及其中的主要用于固体计算的 PBE 泛函^[19]来描述交换-关联相互作用。计算过程中采用色散修正^[20]来描述范德华相互作用。吸附能的计算公式为:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{framework+gas}} - E_{\text{framework}} - E_{\text{gas}} \quad (1)$$

其中 $E_{\text{framework+gas}}$ 、 $E_{\text{framework}}$ 和 E_{gas} 分别是骨架吸附气体后,骨架和气体的能量。

2 结果与讨论

2.1 孔隙拓扑结构

本工作采用 Sarkisov^[21]和 Düren^[22]方法来评估孔隙拓扑结构,探究骨架的孔容量 V_p 、孔隙直径 D 、孔隙度 Φ 和表面积 A 等特性。三种混合超微孔材料的孔容量($0.22\sim 0.40 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和孔径($0.34\sim 0.52 \text{ nm}$)都很小,骨架孔隙率及表面积也很低,孔隙率不到 40%,而表面积只有 $300\sim 735 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,远远小于大多数的 MOFs 材料(表 1)。据报道,目前 MOFs 材料中最大表面积已经达到了 $7000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[7]。低压下 CO_2 的捕获性能与骨架的孔径有关^[23],SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 孔径均小于 0.4 nm ,稍大于 CO_2 的动力学直径 0.33 nm 。因此可以预测,一个孔道中只能容纳一个 CO_2 分子,而相对直径更大的分子如 N_2 会

表 1 SIFSIX-X-Cu 结构的孔隙结构物理特性
Table 1 Physical characteristics of SIFSIX-X-Cu

	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D / nm	Porosity, $\Phi / \%$	Surface area, $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
SIFSIX-3-Cu	0.27	0.34	32.48	300
SIFSIX-2-Cu	0.40	0.52	35.70	735
SIFSIX-O-Cu	0.22	0.34	37.00	300

被排斥在外, 从而使材料具有极高的 CO₂ 选择性。

2.2 单组份 CO₂/N₂ 吸附

图 2(a)为 298 K 温度下单组份 CO₂ 在三种结构中的吸附等温线。可以看出, SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中 CO₂ 在 0.5 kPa 下就达到吸附饱和。二者在 1 kPa 的饱和吸附量分别为 2.70 与 2.39 mmol·g⁻¹, 超过了之前报道的先进的 MOFs 材料 Mg-MOF-74(1.27 mmol·g⁻¹)^[5]。相对来说, SIFSIX-2-Cu 中 CO₂ 的吸附在 5 kPa 时仍未饱和, 但在较低的压强下吸附量较少。图 2(b)展示了 N₂ 在 298 K 温度下的吸附等温线。在此压强范围内, N₂ 的吸附量在三种结构中一直处于增长状态, 只是 SIFSIX-2-Cu 结构中 N₂ 的吸附量增加的较为缓慢。相比于 CO₂, N₂ 的吸附量明显较少, 尤其是在 SIFSIX-2-Cu 结构中, 在压强达到 5 kPa 时, 吸附量仍低于 0.02 mmol·g⁻¹。同 CO₂ 的吸附行为一致, SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 两种结构中的 N₂ 的吸

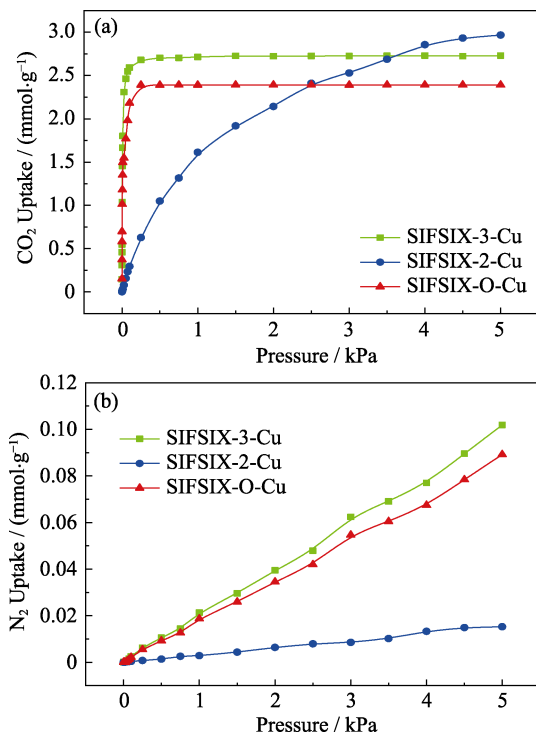


图 2 298 K 下 SIFSIX-X-Cu 中 CO₂ (a)和 N₂ (b)的吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherms of CO₂ (a) and N₂ (b) in SIFSIX-X-Cu at 298 K

附等温线较为接近, 吸附量均高于 SIFSIX-2-Cu。此外, N₂ 在 SIFSIX-O-Cu 中的吸附量略低于在 SIFSIX-3-Cu 中的吸附量。综合分析, CO₂ 和 N₂ 在 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 两种结构中的吸附行为较为相似, 吸附特性都好于 SIFSIX-2-Cu 结构。

2.3 混合气体 CO₂/N₂ 的竞争吸附行为

图 3 为 298 K 温度下三种结构中单组分气体与混合气体中 CO₂ 和 N₂ 的吸附曲线对比图。从曲线中可以发现, 相比单组分的吸附, SIFSIX-2-Cu 结构内混合气体中 CO₂ 的吸附量有一定程度的下降。这是由于 N₂ 的竞争作用, 影响了骨架对 CO₂ 的吸附。然而, SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 内混合气体中 CO₂ 的吸附量与单组分的 CO₂ 吸附量相比差别不

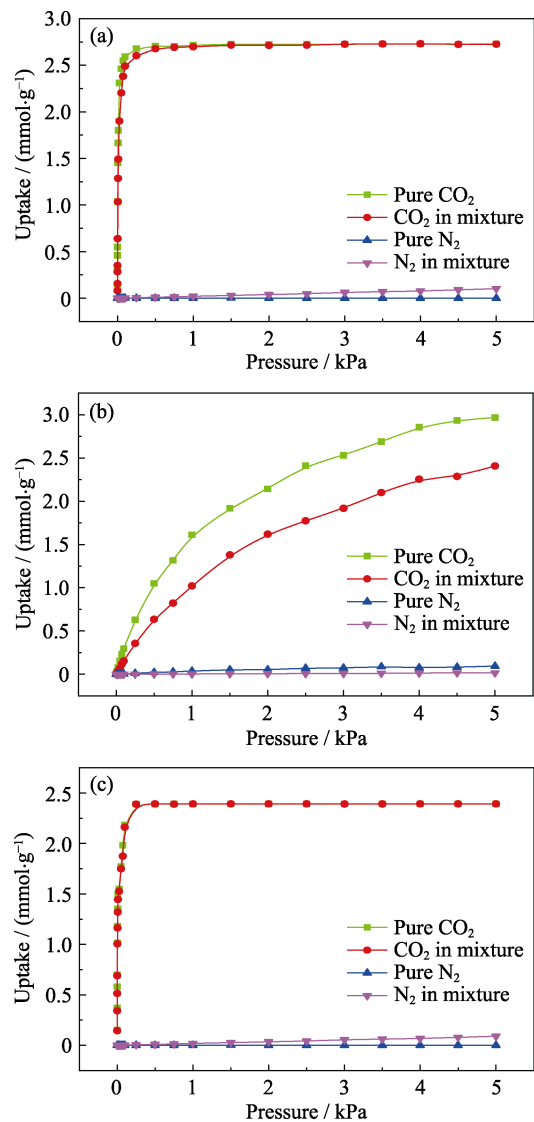


图 3 298 K 下(a)SIFSIX-3-Cu, (b)SIFSIX-2-Cu, (c)SIFSIX-O-Cu 中 CO₂/N₂ 单组份与混合组份的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of single component and mixture of CO₂/N₂ in (a) SIFSIX-3-Cu, (b) SIFSIX-2-Cu, and (c) SIFSIX-O-Cu at 298 K

大, 说明 N_2 的存在对 CO_2 的吸附影响可以忽略。相比于 SIFSIX-3-Cu, SIFSIX-O-Cu 受 N_2 的影响更小, 与单组分吸附时基本没有区别。此外, 无论是单组分还是混合组分, N_2 在三种结构中的吸附量几乎为零。这是因为具有较强电四极矩的 CO_2 与骨架的相互作用远大于较弱电四极矩的 N_2 与骨架的相互作用^[4]。综上, 三种结构中选择性的顺序为 SIFSIX-3-Cu \approx SIFSIX-O-Cu > SIFSIX-2-Cu。

2.4 SIFSIX-X-Cu 中 CO_2/N_2 吸附与分离特性的机理分析

为了进一步探究 SIFSIX-X-Cu 中 CO_2/N_2 吸附与分离的内在机理, 本工作探究了吸附热(Q_{st}), 吸附构型与径向分布函数 $g(r)$ 。

图 4 展示了 CO_2 和 N_2 在 298 K 温度下三种结构中的吸附热。可见 SIFSIX-2-Cu 中 CO_2 的吸附热约为 $44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 处于 CO_2 能够完全可逆吸脱附的范围内($30\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[24]。 CO_2 在 SIFSIX-3-Cu 的吸附热为 $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 323 K 下真空或者 N_2 气氛中仍能完全脱附^[5]。SIFSIX-O-Cu 中 CO_2 的吸附热为 $66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 数值较大, 考虑到骨架与 CO_2 的强相互作用来源于合适的孔径及孔环境^[5], 可以预测 SIFSIX-O-Cu 中 CO_2 的脱附条件会比较温和。进一步分析发现, 随着 CO_2 吸附量的增加, 吸附热并没有明显的下降, 一直保持平稳的状态, 可以看出, 三种结构展现了在整个 CO_2 吸附范围内均匀的结合

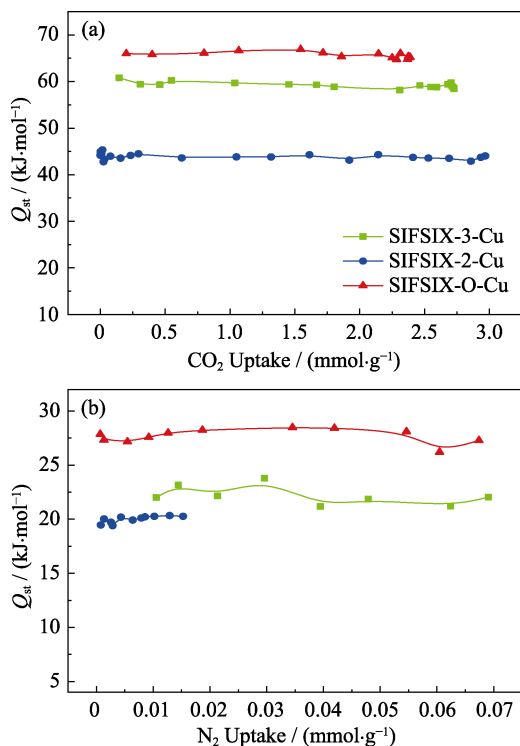


图 4 (a) CO_2 与 (b) N_2 在 SIFSIX-X-Cu 中的吸附热
Fig. 4 Isothermic heat of (a) CO_2 and (b) N_2 in SIFSIX-X-Cu

位点, CO_2 分子与骨架间的相互作用极强, 而且在较大的范围内仍保持很高的作用力。低压下气体在固体吸附材料中的吸附能力主要取决于骨架与气体相互作用力的大小。由于 CO_2 在 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中具有更高的吸附热, 与骨架间的相互作用力更大, 因此与 SIFSIX-2-Cu 相比, 它们在低压下表现出更大的 CO_2 吸附量。与 CO_2 相比, N_2 在三种结构中吸附热的大小顺序与 CO_2 一致, SIFSIX-3-Cu、SIFSIX-2-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中 N_2 的吸附热分别为 22、20 和 $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 CO_2 在三种结构中吸附热明显高于 N_2 , 表明骨架对 CO_2 的作用力明显强于 N_2 , 因此在 CO_2/N_2 混合气体中表现出对 CO_2 极高的选择性。

图 5 展示了 CO_2 在 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 两种结构中的吸附位点, 从俯视图中可以发现, CO_2 分子近乎排列在孔道的中央, 而在侧视图中可以发现, CO_2 分子有序地接近竖直排列在孔道中, 分子之间接近平行状态。 CO_2 中的 C 原子处在周围骨架的最近邻四个 F 原子所形成的平面上, 且处于中心处。这主要是因为 CO_2 中的 C 原子带正电, 而 F 原子电负性很强, 由于两者之间的库仑相互作用使 CO_2 分子处在这个位置, 且结构稳定, 与之前的研究结果类似^[25]。不难发现, F 原子所构成的平面中心是 CO_2 的唯一吸附位, 这种单吸附位点的存在也解释了吸附热保持稳定的原因。

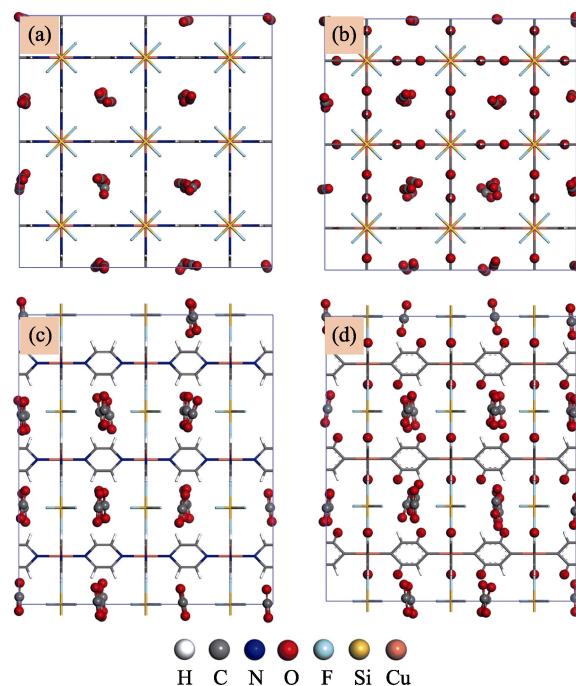


图 5 SIFSIX-3-Cu (a-俯视图, c-侧视图)和 SIFSIX-O-Cu (b-俯视图, d-侧视图)中 CO_2 的吸附位点
Fig. 5 CO_2 adsorption sites in SIFSIX-3-Cu (a-top view, c-side view) and SIFSIX-O-Cu (b-top view, d-side view)

CO₂ 分子在骨架孔道中的最稳定吸附构型如图 6 所示。可以发现, DFT 与 GCMC 对 CO₂ 的吸附构型的计算结果几乎一致, CO₂ 处于孔道的中心位置, 这也证明了我们计算结果的合理性。CO₂ 在 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中最稳定吸附的吸附能分别为 -43.56 与 -51.70 kJ·mol⁻¹, 相比之下, SIFSIX-O-Cu 与 CO₂ 有着更大的相互作用, 这与前面计算出的吸附热结果相一致, 同时进一步解释了低压下 CO₂ 在 SIFSIX-O-Cu 中更快达到饱和吸附、选择性也更好的原因。

图 7 展示了 CO₂ 中的 C 原子在骨架中的 Si 原子附近分布的径向分布函数, 反映了 CO₂ 在孔道中的分布情况。可以看出 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中 CO₂ 绝大多数分布在距离 Si 原子 0.44~0.55 nm 的位置。考虑到这两种结构的孔道结构结合图 6 的最稳定吸附构型图, CO₂ 分子与最近邻的 4 个 Si 原子之间的距离基本一致, 这也说明 CO₂ 近乎处于孔道的中心。而在 SIFSIX-2-Cu 中, CO₂ 除了在 0.44~

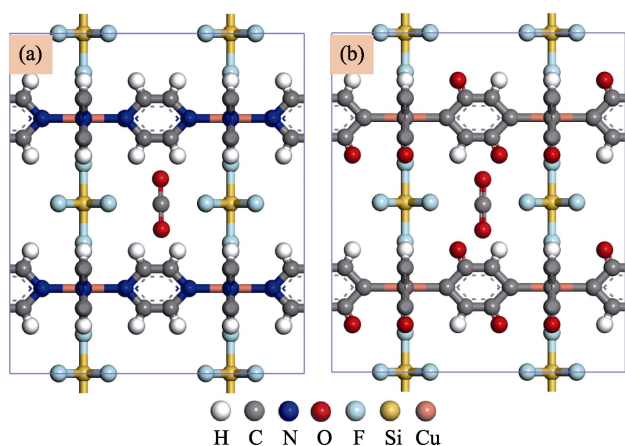


图 6 (a) SIFSIX-3-Cu 和 (b) SIFSIX-O-Cu 中 CO₂ 的最稳定吸附位点

Fig. 6 The most stable CO₂ adsorption sites in (a) SIFSIX-3-Cu and (b) SIFSIX-O-Cu

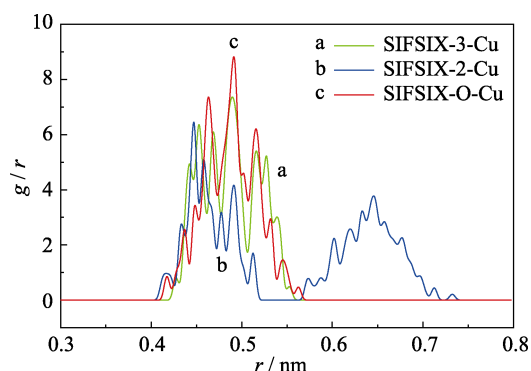


图 7 CO₂ 与骨架 Si 原子之间的径向分布函数

Fig. 7 Radial distribution functions of CO₂ around Si atoms in frameworks

0.55 nm 处分布较多外, 还在 0.6~0.7 nm 之间有较多的分布, 这与其贯通结构有关, SIFSIX-2-Cu 中的贯通结构造成了骨架结构的相互交错, 骨架中 Si 原子也是相互交错排列的, 因此, CO₂ 在骨架中 Si 周围也出现了多个分布位点。

3 结论

本工作通过 GCMC 研究了温度为 298 K、压强在 0~5 kPa 范围内 CO₂/N₂ 在三种 SIFSIX-X-Cu 型混合超微孔材料中吸附与分离的行为, 分析了材料的孔隙拓扑结构与形态、吸附热、吸附位点及径向分布函数, 并且应用 DFT 优化了 CO₂ 的吸附构型。研究结果显示: 对于单组份的吸附, 相比于 SIFSIX-2-Cu, 在 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中 CO₂ 在极低的压强下具有极高的吸附量, 在 1 kPa 时吸附量分别达到了 2.70 与 2.39 mmol·g⁻¹, 而 N₂ 的吸附量很少。CO₂/N₂ 混合组份气体的吸附相比于单组分 CO₂ 吸附而言, N₂ 的存在使得 CO₂ 在 SIFSIX-2-Cu 中的吸附量有所下降, 但 CO₂ 在 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 中的吸附几乎没有受到影响。通过分析, 可以得出 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 结构具有接近于 CO₂ 动力学直径的孔径, 对于相对较大的 N₂ 分子有排斥作用。SIFSIX-X-Cu 具有极高且稳定的 CO₂ 吸附热, 而 DFT 计算的 CO₂ 吸附能结果也说明 CO₂ 分子与骨架之间有极高的相互作用能力, 通过其吸附构型本研究得出 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 两种结构中一个孔只吸附一个 CO₂ 分子。本工作凸显了 SIFSIX-X-Cu 型混合超微孔材料尤其是 SIFSIX-3-Cu 和 SIFSIX-O-Cu 在低压下吸附分离 CO₂ 的重要应用前景, 为 CCS 工业提供了一种有效的吸附剂。

参考文献:

- [1] KARL T R, TRENBERTH K E. Modern global climate change. *Science*, 2003, **302**(5651): 1719–1723.
- [2] LU X Q, JIN D L, WEI S X, *et al.* Strategies to enhance CO₂ capture and separation based on engineering absorbent materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(23): 12118–12132.
- [3] LYNGFELT A. Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(1): 130–189.
- [4] WANG M H, WEI S H, WU Z H, *et al.* Alkylamine functionalized triphenylamine-based covalent organic frameworks for high-efficiency CO₂ capture and separation over N₂. *Materials Letters*, 2018, **230**: 28–31.
- [5] SHEKHAH O, BELMABKHOUT Y, CHEN Z, *et al.* Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nature Communications*, 2011, **5**: 4228.
- [6] ROCHELLE G T. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science*, 2009, **325**(5948): 1652–1654.

- [7] FURUKAWA H, KO N, YONG B G, *et al.* Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 2010, **329(5990)**: 424–428.
- [8] LIN Y, KONG C, ZHANG Q, *et al.* Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(4)**: 1601296.
- [9] CHOI S, WATANABE T, BAE T H, *et al.* Modification of the Mg/DOBDC MOF with amines to enhance CO₂ adsorption from ultradilute gases. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, **3(9)**: 1136–1141.
- [10] MCDONALD T M, LEE W R, MASON J A, *et al.* Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc). *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(16)**: 7056–7065.
- [11] BIEN C E, CHEN K K, CHIEN S C, *et al.* Bioinspired metal-organic framework for trace CO₂ capture. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(40)**: 12662–12666.
- [12] XUE D X, CAIRNS A J, BELMABKHOUT Y, *et al.* Tunable rare-earth fcu-MOFs: a platform for systematic enhancement of CO₂ adsorption energetics and uptake. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135(20)**: 7660–7667.
- [13] HANAUER D A, MEI Q, MALIN B, *et al.* Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature*, 2013, **495(7439)**: 80–84.
- [14] POTOFF J J, SIEPMANN J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 2001, **47(7)**: 1676–1682.
- [15] MAYO S L, OLAFSON B D, GODDARD W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94(26)**: 8897–8909.
- [16] RAPPÉ A K, CASEWIT C J, COLWELL K, *et al.* UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114(25)**: 10024–10035.
- [17] GUPTA A, CHEMPATH S, SANBORN M J, *et al.* Object-oriented programming paradigms for molecular modeling. *Molecular Simulation*, 2003, **29(1)**: 29–46.
- [18] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol³ approach. *Journal of Chemical Physics*, 2000, **113(18)**: 7756–7764.
- [19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865–3868.
- [20] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132(15)**: 154104.
- [21] SARKISOV L, HARRISON A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Molecular Simulation*, 2011, **37(15)**: 1248–1257.
- [22] DÜREN T, MILLANGE F, FÉREY G, *et al.* Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111(42)**: 15350–15356.
- [23] BELMABKHOUT Y, GUILLERM V, EDDAOUDI M. Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: are metal-organic frameworks becoming the new benchmark materials? *Chemical Engineering Journal*, 2016, **296**: 386–397.
- [24] SAYARI A, BELMABKHOUT Y, SERNA-GUERRERO R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171(3)**: 760–774.
- [25] ZIAEE A, CHOVAN D, LUSI M, *et al.* Theoretical optimization of pore size and chemistry in SIFSIX-3-M hybrid ultramicroporous materials. *Crystal Growth & Design*, 2016, **16(7)**: 3890–3897.