

金属有机框架材料中 CO₂/N₂ 吸附与分离的理论研究

翟婉如¹, 王佳惠¹, 王茂槐¹, 杜雪梅¹, 魏淑贤²

(中国石油大学(华东) 1. 材料科学与工程学院; 2. 理学院, 青岛 266580)

摘要: 金属有机框架(MOFs)材料在 CO₂ 的捕获与分离方面受到广泛关注。本工作结合分子动力学(MD)和巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟方法探究了一种 MOFs 材料 DUT-49 的负性气体吸附过程及结构转变对 CO₂/N₂ 吸附分离行为的影响。结果表明: 在 20~60 MPa 的压强下, DUT-49 均发生可稳定存在的结构变形, 实现开孔(DUT-49-op)和闭孔(DUT-49-cp)状态的转变。DUT-49 气体吸附量随温度升高而下降。DUT-49-cp 的框架收缩, 气体有效吸附位点减少, 吸附量明显降低。此外, 与 DUT-49-op 相比, DUT-49-cp 中 CO₂/N₂ 选择性明显降低, 且随温度升高而下降, 不利于气体分离。本工作的研究结果为吸附剂材料的开发提供了科学依据。

关键词: 金属有机框架; 结构转变; 气体吸附与分离

中图分类号: O611 文献标识码: A

Adsorption and Separation of CO₂/N₂ in Metal Organic Frameworks: a Theoretical Investigation

ZHAI Wanru¹, WANG Jiahui¹, WANG Maohuai¹, DU Xuemei¹, WEI Shuxian²

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Metal organic frameworks (MOFs) materials have received extensive attention in capture and separation of CO₂. Herein, molecular dynamic simulation (MD) and grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation were used to investigate the process of negative gas adsorption to DUT-49, an MOF, and the effect of structural transition on the CO₂/N₂ adsorption and separation behavior. Results showed that DUT-49 underwent stable structural deformation at 20–60 MPa, with a transition between open pore (DUT-49-op) and closed pore (DUT-49-cp). Its adsorption capacity decreased with the increase of temperature. DUT-49-cp owned a contractive framework, exhibiting a considerably decreasing adsorption capacity due to reduction of effective adsorption sites. In addition, its selectivity decreased significantly compared with that of DUT-49-op, and decreased with increase of temperature, which is not conducive to gas separation. The present study provides a scientific basis for the development of adsorbent materials.

Key words: metal organic framework; structural transition; gas adsorption and separation

大气中 CO₂ 含量的急剧增加导致的温室效应、海平面上升等问题极大地影响着人类的生存与发展^[1-3]。同时, CO₂ 是一种资源, 在灭火、冷藏食品、

人工降雨等方面均有较高的利用价值^[4]。因此, 发展先进的技术和材料进行 CO₂ 的捕获与分离十分必要。通过物理吸附作用进行 CO₂ 捕获的固体吸附剂

收稿日期: 2019-06-13; 收到修改稿日期: 2019-07-08

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

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

作者简介: 翟婉如(1997-), 女, 本科生。E-mail: 944415335@qq.com

ZHAI Wanru(1997-), female, undergraduate. E-mail: 944415335@qq.com

通讯作者: 魏淑贤, 副教授。E-mail: wshx@upc.edu.cn

WEI Shuxian, associate professor. E-mail: wshx@upc.edu.cn

材料是有效的选择之一^[5-6]。Sumida 等^[7]的研究表明,受比表面积、孔体积及材料本身化学性质的影响,传统的固体多孔材料包括沸石分子筛、活性炭等对 CO₂ 的吸附量并不高。

金属有机框架(MOFs)材料是由有机配体和金属离子通过自组装形成的具有分子孔隙的晶体材料^[8]。通过更换不同的金属离子或配体,可排列形成具有不同性能的框架孔隙结构^[9]。Millward 和 Yaghi 研究了在室温和 4.2 MPa 下十种 MOFs 材料对 CO₂ 的吸附性能,所研究的 MOFs 材料对 CO₂ 的饱和吸附量均高于传统的分子筛材料^[10]; Demessence 等^[11]合成的 H₃[(Cu₄Cl)₃(BTri)₈]可在空气和水中均能稳定存在。这些研究针对 MOFs 的具体应用对结构做了很多改造。经过一定修饰后的 MOFs 材料在 CO₂ 的吸附性能方面表现出独特的优势^[12-13]。近年来,框架能够实现结构转变的 MOFs 材料逐渐受到人们的关注。Kaskel 等^[14]发现,MOFs 材料中 DUT-49 结构存在负性气体吸附现象,即在一定的压强和温度范围内,随着压强的增加,材料会释放之前已吸附的气体,因而, DUT-49 的结构转变,在气体的吸附分离以及再生中有极大的潜在应用价值,但不同压强下 DUT-49 结构转变时框架的结构形态变化,以及此类结构转变对 CO₂/N₂ 吸附分离的影响等,至今尚未见报道。

本工作通过分子动力学和巨正则蒙特卡洛模拟,研究了 DUT-49 的负性气体吸附过程及 CO₂/N₂ 在材料结构转变前后的吸附行为。揭示了框架材料的孔隙拓扑结构转变前后受温度、压强变化的影响规律,及与吸附分离性能的关系。

1 模型与方法

DUT-49 是由 Cu₂ 桨轮单元和 9H-卟啉-3,6-二羧酸盐配体组成立方八面体的结构单位,通过联苯单元相连接,而形成的具有 FCU 拓扑结构的金属有机多面体(MOPs)^[15],如图 1 所示。CO₂ 和 N₂ 均采用刚性三位线性模型,选取 Potoff 和 Siepmann^[16]等报道的 TraPPE 模型作为 CO₂ 和 N₂ 分子的 LJ 势能参数模型。UFF 力场描述框架材料中的 LJ 势能参数^[17]。使用分子动力学方法模拟框架的转变过程,采用 NPT 系综,在 300 K 下模拟 1000 ps,时间步长为 1 fs。采用蒙特卡洛模拟以计算 CO₂/N₂ 的吸附量及选择性。模拟过程包括 2×10⁷ 个循环过程,其中前 10⁷ 个循环用来平衡,后 10⁷ 个循环用作周期系综平均及数据分析。所有的吸附模拟均使用 MuSiC 软件^[18]进行。

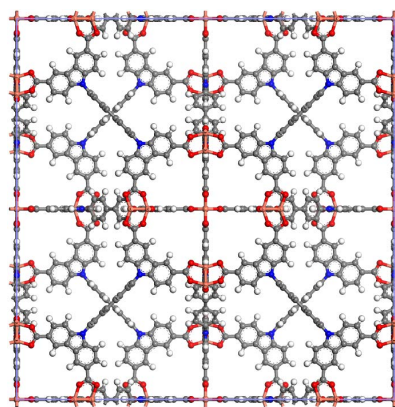


图 1 DUT-49 晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of DUT-49

2 结果与讨论

2.1 DUT-49 结构转变及亚稳态的存在

为了解压强变化与 DUT-49 框架结构的关系,依据 Krause 等^[14]报道的负性气体吸附现象中框架结构的变化趋势,通过分子动力学模拟了不同压强下结构转变的情况。在 20~60 MPa 压强下,结构转变过程中的 DUT-49 结构,如图 2 所示。在常压 100 kPa 下, DUT-49 框架结构加压后均发生收缩变形,且加压越大,框架收缩程度越大。值得注意的是,由加压(+P)减至常压的过程中,20~50 MPa 压强时减压的 DUT-49 的框架结构可恢复为与常压结构类似的开孔状态(DUT-49-op);而从 60 MPa 减至常压时,结构却保持紧缩的闭孔状态(DUT-49-cp),没有恢复。之后继续减小压强到-20~-60 MPa,再恢复常压,所有的框架结构均能恢复成开孔(op)状态。这与之前的报道结果一致^[15]。由此可知, DUT-49 在一定的压强条件下存在相对稳定的结构,即具有亚稳态。

为验证 DUT-49 亚稳态的存在,本工作作出 20~60 MPa 结构转变过程的热力学能量及体积变化图(图 3),其中 Angle 对应角度能量,即框架结构对称性 BBCDC 连接体 N-对称中心-N 的角度参数, Torsion 对应转动能量即框架结构扭转能。由图 3 可见,无论是加压到 20~50 MPa 还是减压至-20~-50 MPa,当压强恢复至常压时, DUT-49 的角度能量(Angle)都会恢复相应的数值。但是,加压到 60 MPa 再恢复常压时,角度能量并没有恢复,只有通过外力减压作用,角度能量值才与常压时相对应。转动能量(Torsion)具有同样的变化趋势。这些热力学能量数据验证了 DUT-49 在一定压强下亚稳态的存在。为了进一步验证 DUT-49 在压力变化时存在亚稳态,本工作研究了 20~60 MPa 压强下相应的框架体积变

化, 如图 3(f)所示。具有对称性结构的 BBCDC 连接体, 在加压过程中发生弯曲, 相应的转动参量与压力变化趋于一致, 即, 当压力增大, DUT-49 呈现闭孔(cp)结构时, 对称连接体 BBCDC 的夹角也在减小,

结构宏观表现为收缩, 体积减小。对比体积变化和角度能量与转动能量的变化, 三者具有一致性, 由此可知, 体积变化的差异也从数据上有力地验证了 DUT-49 在压强为 60 MPa 时存在亚稳态。

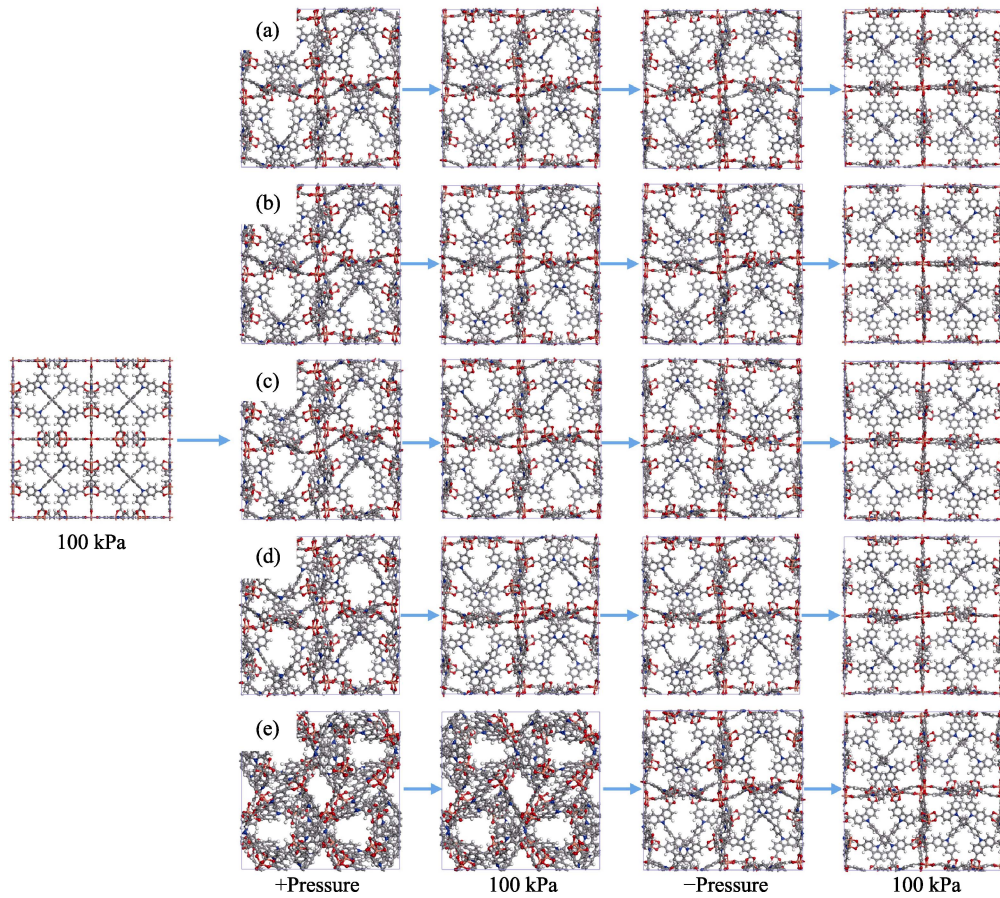


图 2 不同压强下 DUT-49 的结构转变过程

Fig. 2 Structural transformation process of DUT-49 at different pressures (a) 20 MPa; (b) 30 MPa; (c) 40 MPa; (d) 50 MPa; (e) 60 MPa

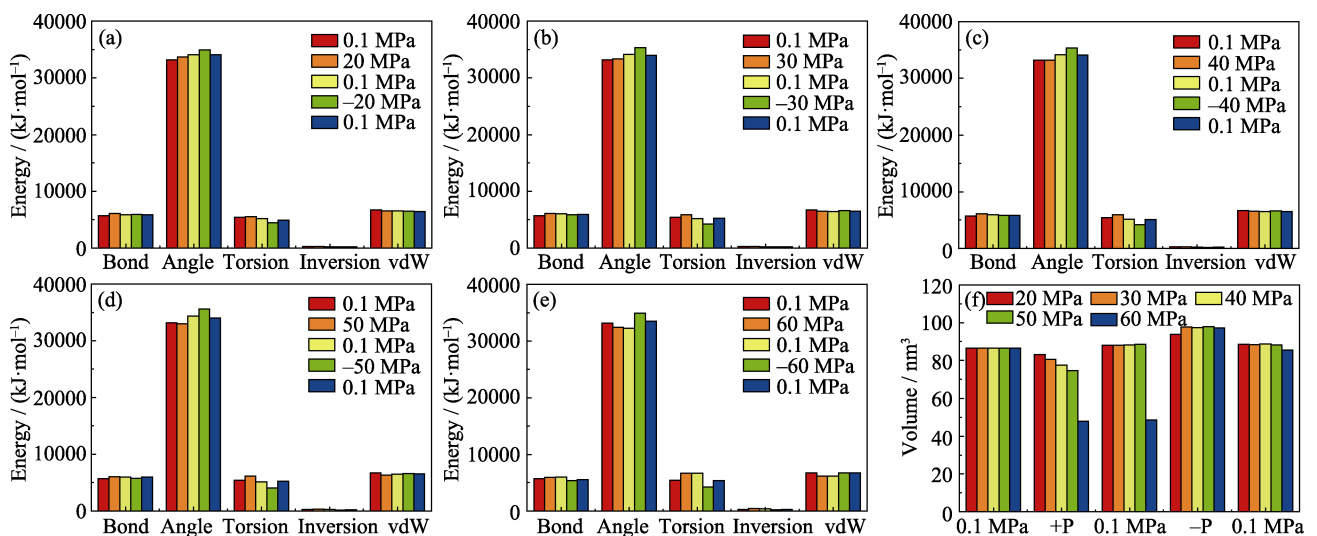


图 3 DUT-49 结构在(a) 20、(b) 30、(c) 40、(d) 50 和(e) 60 MPa 下转变过程中的能量变化和(f)体积变化

Fig. 3 Energy changes at (a) 20, (b) 30, (c) 40, (d) 50 and (e) 60 MPa and (f) volume changes at 20–60 MPa in the structure transformation process of DUT-49

2.2 孔隙拓扑结构

为了解 DUT-49 开孔与闭孔状态的孔隙结构差别, 基于 Voronoi 分解方法^[19], 本工作计算了两种结构状态的孔径分布(pore size distribution, PSD)曲线(图 4)。DUT-49-op 整个框架中主要存在三种不同大小的孔隙, 分别是 1.00、1.68 与 2.38 nm 孔径, 这与 Krause 等^[14]的实验结果(1.00、1.70 和 2.40 nm)相吻合。DUT-49-cp 的孔径尺寸起始于~0.30 nm, 存在少量的超微孔(<0.70 nm)和大量的微孔(0.70~2.00 nm), 最大孔径尺寸为 1.10 nm。对比两种结构的孔径分布曲线, DUT-49-op 的孔径尺寸远大于 DUT-49-cp 且孔隙含量较高, 表明 DUT-49-cp 的孔隙结构发生明显变化, 孔径尺寸减小, 使得气体的吸附空间显著减小, 不利于气体分子的吸附与分离。

2.3 单组份 CO₂/N₂ 的吸附

DUT-49-op 与 DUT-49-cp 在 0~100 kPa 压强范围内单组份 CO₂ 和 N₂ 的吸附等温线(图 5)显示, 相同温度下 CO₂/N₂ 的吸附量随压强增大而增大; 当压强一定时, 随着温度的升高, DUT-49 两种框架结构中 CO₂/N₂ 的吸附量均减少, 表明温度升高使得气体分子运动加剧, 能量升高, 易挣脱框架作用使吸附量降低。此外, 相同温度压强条件下, CO₂ 在 DUT-49-op 结构中的吸附量明显高于 DUT-49-cp

结构。在 298 K、100 kPa 下, CO₂ 在 DUT-49-op 中的吸附量达到 13.4 mmol/g, 而 DUT-49-cp 中仅有 2.5 mmol/g, 说明结构转变使得 DUT-49 的气体吸附能力降低。而相比于 DUT-49-op, DUT-49-cp 的框架结构发生扭转收缩, 使得整体的比表面积和孔隙率大幅度降低, 气体分子可以吸附的空间减少, 且原本存在于框架结构中的 CO₂ 有效吸附位点减少, 降低了 CO₂ 分子与框架结构间的有效相互作用, 使得 DUT-49-cp 对 CO₂ 的吸附能力低于 DUT-49-op。相比于 CO₂, 两种结构中 N₂ 的吸附量明显较少, 这也预示着 DUT-49 在结构转变前后都有较高的 CO₂/N₂ 选择性。

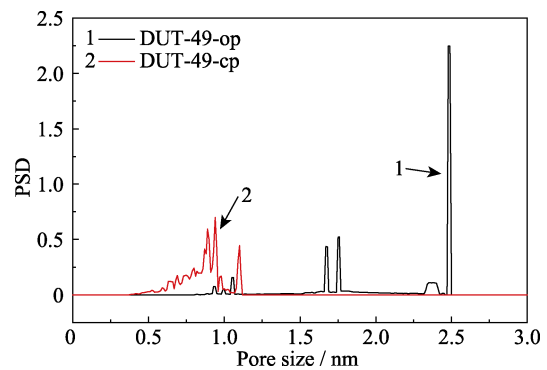


图 4 孔径尺寸分布图

Fig. 4 Aperture size distribution

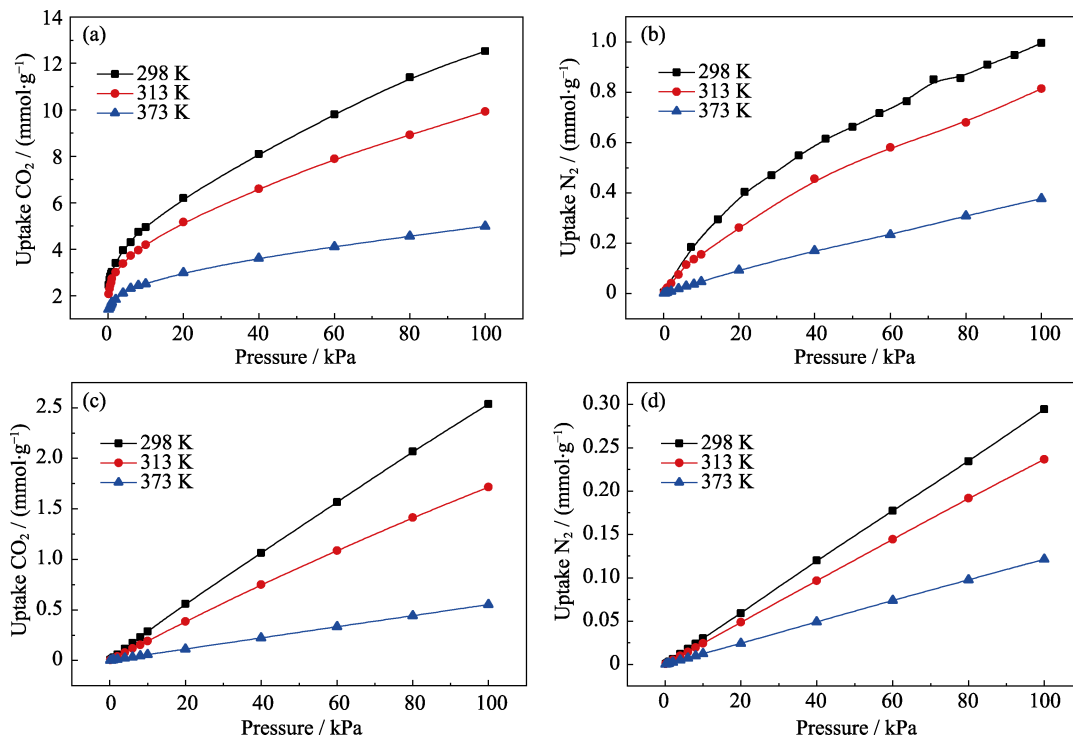


图 5 (a, b)DUT-49-op 和(c, d)DUT-49-cp 对单组份 CO₂/N₂ 吸附的等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of single component CO₂/N₂

(a, b) DUT-49-op; (c, d) DUT-49-cp

2.4 气体吸附选择性

为了解混合组份 CO₂/N₂ 吸附情况, 采用选择性来衡量吸附分离技术中吸附剂材料从混合气体中分离出特定气体的性能。选择性定义为:

$$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{N}_2}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2}} \quad (1)$$

式中, x_{CO_2} 和 x_{N_2} 为 CO₂ 和 N₂ 在吸附相中摩尔分数, y_{CO_2} 和 y_{N_2} 为 CO₂ 和 N₂ 在体相中对应的摩尔分数。工业生产燃烧后排放的气体中, CO₂/N₂ 的比例为 15 : 85^[6], 因此本工作探究 DUT-49 对 CO₂/N₂ 的比例为 15 : 85 的混合气体的分离情况, 结果如图 6 所示。在 DUT-49 两种结构中, CO₂ 均优先于 N₂ 吸附。如图 6(a)所示, 对于 DUT-49-op 结构, 温度对 CO₂/N₂ 的选择性几乎没有影响。CO₂/N₂ 的选择性在低压下高达 900, 之后随压强的增加而急速下降, 最终趋向于一个平衡值。相比于 N₂, CO₂ 具有更强的电四极矩, 优先占据吸附位; 随压强增大, CO₂ 浓度增加, 吸附位不断被占据, 竞争性降低。类似的现象也在 Ahmed 等^[20]的工作中出现。DUT-49-cp 结构中不同温度对 CO₂ 优先于 N₂ 的选择性的影响如图 6(b)所示。随温度的升高, DUT-49-cp 结构对 CO₂ 气体的选择性降低。非低压条件下, CO₂ 优先于 N₂ 的选择性趋向于一个平衡的值, 表明闭孔(cp)结构对 CO₂ 气体的选择性几乎不受压强影响。图 7 是单组分气体

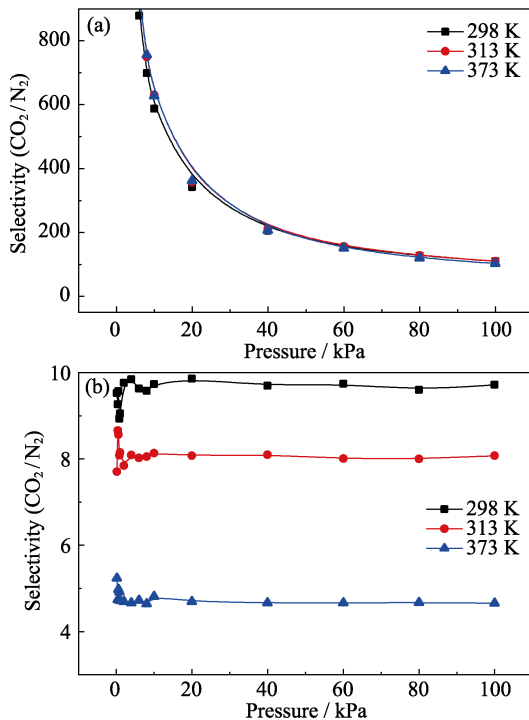


图 6 (a)DUT-49-op 和 (b)DUT-49-cp 对混合组份的选择性曲线
Fig. 6 Selectivity curves of (a) DUT-49-op and (b) DUT-49-cp for mixed components

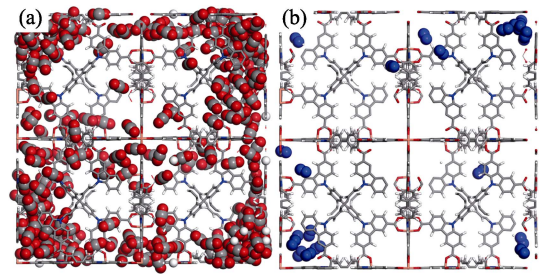


图 7 气体(a)CO₂和(b)N₂吸附的 Snapshot 图
Fig. 7 Snapshot images of gas adsorption of (a) CO₂ and (b) N₂

吸附的 snapshot 图, 显示了 CO₂ 与 N₂ 分子在 DUT-49 中不同的吸附位点和明显的吸附量差异, 进一步验证了 DUT-49 框架与 CO₂ 的吸附作用显著强于与 N₂ 分子的吸附作用。

2.5 吸附热分析

为了进一步了解结构转变对气体吸附影响的机理, 本工作计算得到 DUT-49 结构转变前后 CO₂/N₂ 的吸附热曲线, 如图 8 所示。图中 CO₂ 的曲线都是先急剧下降, 后趋向于一个平衡值, N₂ 的吸附热在所研究的压强范围内都保持稳定且明显低于 CO₂ 的吸附热。这一结果说明框架对 CO₂ 的作用力更强, 与之前较高的 CO₂/N₂ 选择性结果一致。DUT-49-cp 中 CO₂ 的吸附热(16 kJ/mol)低于 DUT-49-op(25 kJ/mol), 说明 DUT-49-cp 中框架与 CO₂ 之间的作用力更强, 吸附性能更好, 与之前的吸附量的计算结果一致,

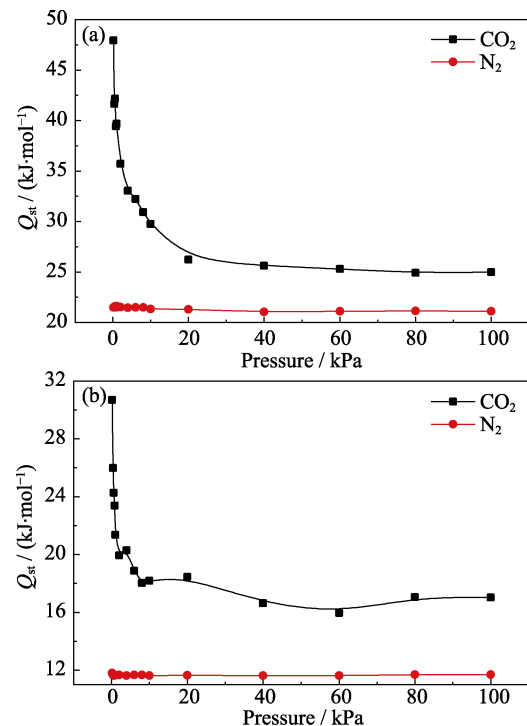


图 8 (a)DUT-49-op 和 (b)DUT-49-cp 的 CO₂/N₂ 吸附热曲线
Fig. 8 Adsorption heat curves of CO₂/N₂ in (a) DUT-49-op and (b) DUT-49-cp

进一步说明框架结构转变后, 框架材料气体吸附能力变弱。

3 结论

本工作采用分子动力学和巨正则蒙特卡洛模拟方法研究了金属有机框架 DUT-49 的结构转变过程, 以及 CO_2/N_2 在 DUT-49 转变前后的吸附行为及机理。结果发现, DUT-49 框架在 20~60 MPa 压强下发生可逆的收缩变形且存在亚稳态。相比于开口状态的 DUT-49-op, 闭口状态的 DUT-49-cp 由于框架收缩而孔径减小, 孔隙率降低, 有效吸附位点减少, 从而使框架对气体分子的亲和力减弱, 造成气体吸附量及选择性下降。 CO_2 相比于 N_2 具有更大的电四极矩, 与框架之间的作用力更强, 因此, 两种结构均具有较好的 CO_2/N_2 选择性。

参考文献:

- [1] DANG Q Q, LIU C Y, WANG X M, *et al.* Novel covalent triazine framework for high-performance CO_2 capture and alkyne carboxylation reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(33): 27972–27978.
- [2] TORSÆTER M, CERASI P. Geological and geomechanical factors impacting loss of near-well permeability during CO_2 injection. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, **76**: 193–199.
- [3] KARL T R, TRENBERTH K E. Modern global climate change. *Science*, 2003, **302**(5651): 1719–1723.
- [4] LIN Y C, KONG C L, ZHANG Q J, *et al.* Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(4): 1601296.
- [5] LU X Q, JIN D L, WEI S X, *et al.* Strategies to enhance CO_2 capture and separation based on engineering absorbent materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(23): 12118–12132.
- [6] WANG M H, WEI S X, WU Z H, *et al.* Alkyl amine functionalized triphenylamine-based covalent organic frameworks for high-efficiency CO_2 capture and separation over N_2 . *Materials Letters*, 2018, **230**: 28–31.
- [7] SUMIDA K, ROGOW D L, MASON J A, *et al.* Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 2011, **112**(2): 724–781.
- [8] SEOANE B, CaSTELLANOS S, DiKHITIARENKO A, *et al.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **307**: 147–187.
- [9] XIANG Z H, CAO D P, LAN J H, *et al.* Multiscale simulation and modelling of adsorptive processes for energy gas storage and carbon dioxide capture in porous coordination frameworks. *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**(10): 1469–1487.
- [10] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(51): 17998–17999.
- [11] DEMESSENCE A, D'ALESSANDRO D M, FOO M L, *et al.* Strong CO_2 binding in a water-stable, triazolate-bridged metal-organic framework functionalized with ethylenediamine. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(25): 8784–8786.
- [12] LIU Y, WANG Z U, ZHOU H C. Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2012, **2**(4): 239–259.
- [13] ZHANG Z J, ZHAO Y G, GONG Q H, *et al.* MOFs for CO_2 capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity. *Chemical Communications*, 2013, **49**(7): 653–661.
- [14] KRAUSE S, BON V, SENKOVSKA I, *et al.* A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions. *Nature*, 2016, **532**(7599): 348.
- [15] EVANS J D, BOCQUET L, COUDERT F. X. Origins of negative gas adsorption. *Chem*, 2016, **1**(6): 873–886.
- [16] POTOFF J J, SIEPMANN J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 2001, **47**(7): 1676–1682.
- [17] 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.
- [18] GUPTA A, CHEMPATH S, SANBORN M J, *et al.* Object-oriented programming paradigms for molecular modeling. *Molecular Simulation*, 2003, **29**(1): 29–46.
- [19] LIU J Y, LIU S. A survey on applications of Voronoi diagrams. *Journal of Engineering Graphics*, 2004, **2**: 125–132.
- [20] AHMED A, BABARAO R, HUANG R, *et al.* Porous aromatic frameworks impregnated with lithiated fullerenes for natural gas purification. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(17): 9347–9354.