

金属—有机和共价—有机骨架材料中流体吸附性质的计算 化学研究

摘要

金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）是一类类似于沸石的新型多孔材料，具有多样性的结构组成、较大的比表面积和孔隙率、可裁剪性的孔、良好的热稳定性等特点，共价—有机骨架材料（Covalent-Organic Frameworks, COFs）也是一种类沸石的新型多孔材料，除了拥有 MOFs 的诸多优点外，还具备有比 MOFs 密度轻等优点，他们都被广泛应用于气体储存、分离及催化等领域。计算化学不仅可以突破传统方法的局限性，而且还可为最佳吸附材料的设计和最优操作条件的确定提供理论依据，实现从以经验为主向定量、定向制备的转变，从而节省大量繁杂的实验研究。本文采用量子化学与分子模拟两种方法，对 COFs 和 MOFs 中流体的吸附分离等性质进行了系统的理论研究。其主要研究内容如下：

1、采用分子模拟的方法，系统地评估了金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）和共价—有机骨架材料（Covalent-Organic Frameworks, COFs）在 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 体系中的分离性能。结果表明，COFs 和 MOFs 分离性能差不多，尽管 COF 材料骨架电荷静电贡献比 MOFs 小，但仍需要考虑。另外，理想吸附溶液理论—IAST 理论也适合大多数 COFs。

2、用分子模拟的方法，系统的评价了 CO₂/N₂ 体系中 11 种 IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), 6 种 PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), 7 种 ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78)和其他 8 种 MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB')的吸附选择性。通过模拟 298 K 时的吸附选择性得知，发现对于同一系列材料，IRMOF-18、ZIF-78、MOF-2 比同系列其他材料具有更好的分离性能。此外，本章还表明了 MOF 材料的有机配体和 Open Metal Sites 对吸附分离产生重要影响，改变有机配体和改变开放性金属点原子是提高其分离能力的一种可行方法，这为合成新型高吸附性能的 MOF 材料提供了理论依据。

关键词：金属—有机骨架材料，共价—有机骨架材料，流体，吸附，分离，量子化学，分子模拟

COMPUTATIONAL CHEMICAL STUDY OF FLUID ADSORPTION IN METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND COVALENT-ORGANIC FRAMEWORKS

ABSTRACT

Metal-Organic Frameworks (MOFs), commonly recognized as “soft” analogues of zeolites, is a new class of nanoporous materials with larger surface area and porosity, chemical diversity, good thermal stability and tailorability characteristic. Covalent-Organic Frameworks (COFs), also a new class of nanoporous materials, have an even lower density than MOFs besides many advantages of MOFs retained. MOFs and COFs are promising materials for gases storage, separation, and catalyst, etc. Computational chemistry can not only overcome the limitations of traditional methods, but also provides theoretical guidance for the design of optimal adsorbents and the determination of optimal industrial operation conditions, which also saves a lot of time for complicated experimental works. In this work, a systematic study was carried out on fluid adsorption in MOFs and COFs with quantum chemical calculation and molecular simulation technique. The main contents and findings are summarized as follows:

(1) In this work, grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were performed to evaluate the separation performance of covalent organic frameworks (COFs) and compared with metal-organic frameworks (MOFs) for CH₄/CO₂/H₂ mixtures. The simulation results show that the adsorption selectivities of COFs and MOFs are similar. The electrostatic contribution of framework charges in COFs should be taken into account although it is smaller than that in MOFs. In addition, the present work shows that the ideal adsorbed solution theory (IAST) is applicable to most COFs.

(2) Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were performed to evaluate the separation performance of eleven IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), six PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), seven ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78) and other nine MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB') for CO₂/N₂ mixtures. The simulation results show that for the same class materials, IRMOF-18、ZIF-78、MOF-2 show best separation performance. In addition, open metal sites and the organic linkers play an important role in adsorption separation performance, and the findings can provide theoretical guidance for the design of optimal adsorbents.

KEY WORDS: metal-organic frameworks, covalent-organic frameworks, fluid, adsorption, separation, molecular simulation, quantum chemical calculation

符号说明

a	晶胞参数 x 方向轴长, Å
b	晶胞参数 y 方向轴长, Å
c	晶胞参数 z 方向轴长, Å
α	晶胞 y、z 轴长夹角, °
β	晶胞 x、z 轴长夹角, °
γ	晶胞 x、y 轴长夹角, °
N	粒子数
V	晶胞体积, Å ³
L	晶胞的基本尺寸, Å
r_c	截断半径, Å
T	温度, K
P	压力, MPa
Λ	德布罗意热波长
k_B	Boltzman 常数
μ	化学位
U	构型的势能
V_{free}	自由体积份数
S_{acc}	比表面积, m ² ·g ⁻¹
ρ_{crys}	晶体密度, g·cm ⁻³
d_{pore}	孔径大小, Å
q	无限稀释吸附热, kJ·mol ⁻¹
N_{abs}	绝对吸附量
$S_{\text{A/B}}$	A 组分对 B 组分吸附的选择性系数

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文， 是本人在导师的指导下， 独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外， 本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本章的研究做出重要贡献的个人和集体， 均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名: 刘丽华 日期: 2010. 5.31

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名: 刘丽华 日期: 2010. 5.31
导师签名: 任晓光 日期: 2010. 5.31

第一章 绪论

1.1 引言

金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）和共价—有机骨架材料（Covalent-Organic Frameworks, COFs）是近几年来受科学界广为关注的一类新型多孔材料，这些材料因具有特殊的孔道结构和表面化学性质，近些年的研究表明在储气、分离、催化、生物制药等领域展现出广阔的应用前景^[1]。MOFs 有机配体与金属离子通过自组装过程形成的具有周期性网络结构的骨架材料^[2]。COFs 是由有机配体和硼氧 clusters 通过共价键自组装而成的配位聚合物，这些材料除了拥有 MOFs 的诸多优点外，还具备有比 MOFs 密度轻等优点^[3]。这两类材料结合了复合高分子和配位化合物两者的特点，既不同于一般的有机聚合物，也不同于 Si-O 类的无机聚合物。与传统的分子筛磷酸铝体系相比，MOF 和 COF 材料具有产率较高、微孔尺寸和形状可调、结构和功能变化多样的特点。另外，与碳纳米结构和其它无序的多孔材料相比，MOF 和 COF 材料具有高度有序的结晶态，可以为实验和理论计算研究提供简单的模型，从而有助于提高对于气体吸附分离作用的理解。目前实验室已合成出很多 MOF 和 COF 材料，但是大多数材料的结构很复杂。因此，单靠采用实验的手段很难对其进行系统的研究，很大程度上阻碍了此类材料的实际应用。随着理论化学和各种高效计算方法的日趋成熟以及计算机技术的高速发展，近年来计算化学已逐渐成为探索 MOF 和 COF 材料的结构与其性能之间规律的有效手段，为材料的合成提供科学与技术支持。同时，可利用计算化学进行材料的预筛选，节省了大量的人力与资源，促进了 MOF 和 COF 材料的实际应用。

1.2 金属—有机骨架材料（MOFs）简介

金属—有机骨架材料（Metal Organic Frameworks, MOFs），是由含氧、氮等的多齿有机配体（大多是芳香多酸和多碱）与过渡金属离子自组装而成的配位聚合物，因此也叫金属—有机配聚物^[4-7]，是一种类沸石（Zeolite）的高孔隙率、高吸附量、热稳定性好的新型多孔材料。MOF 材料在构筑模式上不同于传统的多孔材料（如沸石和活性炭），它通过配体的几何构型控制网格的结构，利用有机桥联单元与金属离子组装得到可预测的几何结构固体，而这些固体又可体现出预想的功能。早在 20 世纪 90 年代中期，第一代 MOF 材料就被合成出来，但其孔隙率和热稳定性都不高，在移除客体分子时，材料骨架塌陷得不到永久

孔隙率^[6]。因此，科学家开始研究新型的阳离子、阴离子以及中性的配位体形成的配位聚合物。目前，已经有大量的金属—有机骨架材料被合成^[8-19]，主要是以含羧基有机阴离子配体为主，或与含氮杂环有机中性配体共同使用。这些金属—有机骨架材料中多数都具有高的孔隙率和好的化学稳定性，能控制孔的结构并且比表面积大、密度小等特点，使得 MOF 材料比其它的多孔碳、无机材料，如活性炭、碳纳米管、沸石等有更广泛的应用前景，可用在气体储存和分离^[7, 9-11, 16, 20-32]、催化、磁性材料^[33]等领域。MOFs 的发展历程如图 1-1 所示，下面将按不同的有机配体类型，对金属—有机多孔骨架材料进行简单的介绍。

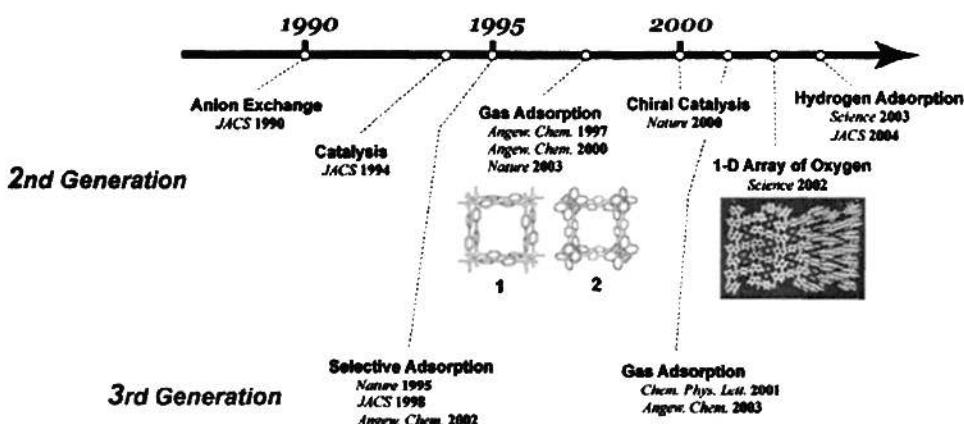


图 1-1 MOFs 发展的历史，1 和 2 分别表示 $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ 和 $[\text{OZn}_4(\text{BDC})_3]_n$ 。
Fig. 1-1 Historical view of MOFs reported from 1990 to the present day. Structures of 3-D porous MOFs, $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ (1, left), $[\text{OZn}_4(\text{BDC})_3]_n$ (2, right), and the 1-D oxygen array are listed

1.2.1 含羧酸配体的 MOFs

美国密歇根大学的 Yaghi 课题组^[32]在这方面的工作非常具有代表性。他们用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与对苯二甲酸 (H_2BDC) 在 $\text{N}, \text{N}'\text{-二乙基甲酰胺}$ (DEF) 溶剂中, $85\sim105^\circ\text{C}$ 下, 合成出具有微孔结构的 $[\text{OZn}_4(\text{R}-\text{BDC})_3]$ (MOF-5, $\text{R} = \text{H}$)。MOF-5, 即 IRMOF-1, 化合物的结构可看成是由分离的次级结构单元(如 $[\text{OZn}_4]$)通过有机配体苯环桥联, 自组装而成。在合成中, 选择不同反应物, 如通过改变配体中 R 基团的种类 ($\text{R} = \text{Br}, \text{NH}_2, \text{OC}_3\text{H}_7, \text{OC}_5\text{H}_{11}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_4$), 可以得到不同种类的 MOF 材料。还可以使 MOF 材料的骨架根据催化反应或吸附等性能的要求而实现其物化性能功能化。通过使用含更长的二羧酸配体反应物, IRMOF-n

系列化合物内的孔道尺寸可以进一步增大到 28.8 Å, 孔隙率从 55.8% 增大到 91.1 %, 大大超过沸石的孔隙率, 这些特点是传统无机多孔化合物不易具有的。IRMOF 系列骨架材料的自组装过程可以由图 1-2 表达, 其典型的拓扑结构以及孔道结构如图 1-3 所示。该类 MOFs 作为一类极具发展前途的新型储氢、分离、催化材料, 已经成为引人注目的研究热点^[5-23]。

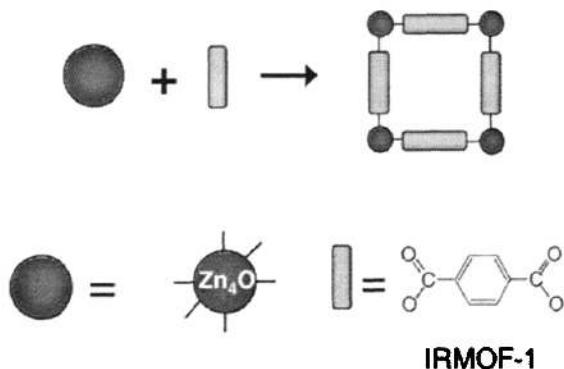


图 1-2 MOF-5 自组装过程示意图

Fig. 1-2 Schematic representation of the self-assembly process from corner and bridging units for MOF-5 (IRMOF-1)

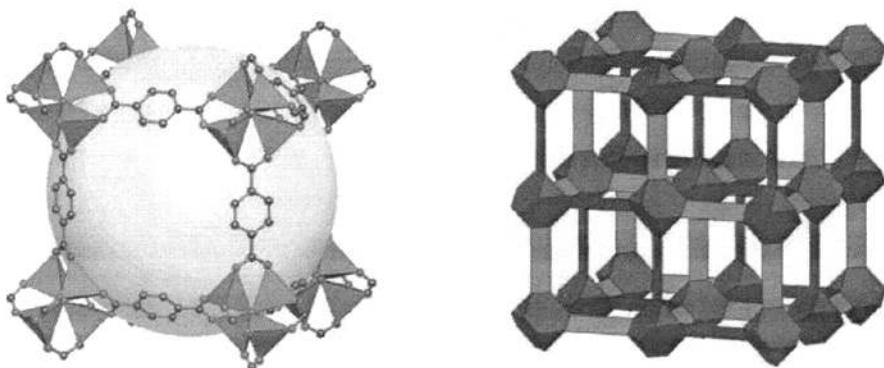


图 1-3 MOF-5 拓扑结构及孔道示意图 (ZnO₄ 为四面体结构, 苯为连接体, 黄色球形为孔)

Fig. 1-3 The structure of MOF-5 and its topology. (ZnO₄ tetrahedral: blue polyhedra; benzene dicarboxylate linkers: O, red and C, black; pore: yellow sphere)

多孔性的金属—有机骨架材料还可以通过拓展的次级结构单元 (SBU) 来构筑^[34]。 $[Zn_3(OH)_2(bpdc)_2] \cdot 4DEF \cdot 2H_2O$ (MOF-69A) 是一个含有一维柱状次

级结构单元的金属—有机多孔骨架化合物^[35]。该化合物中的有机配体：4,4'-联苯二甲酸（bpdc）被2,6-萘二甲酸（ndc）取代时，其骨架的拓扑结构仍然保持不变。MOF-69A的孔道当中填充有大量的DEF分子和水分子，消除孔道中的客体分子，即可得到多孔的金属—有机骨架材料。其中DEF分子还可以完全被其它分子（如苯、氯仿、异丙醇、四氢呋喃和甲苯等分子）所交换，当加热除去这些溶剂分子后，化合物的骨架保持稳定，因此，具有很好的热稳定性。

Williams等人^[36]以间一苯三甲酸和硝酸铜在乙二醇/水的混合溶液中，180℃下反应12 h合成出一个多孔性的金属—有机骨架化合物： $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ （HKUST-1；Cu-BTC）。该聚合物具有三维交叉的正方形孔道，孔径大小约为 $9.5 \times 9.5 \text{ \AA}$ ，其晶体结构和次级结构单元见图1-4。N₂吸附/脱附试验表明该化合物具有BET比表面积 $692.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，加热脱去与铜离子配体的水分子得到其多孔骨架，在240℃化合物的骨架仍然保持稳定。此外，这些配位水的不稳定性给其他基团的替代提供了可能性，如可以用吡啶处理去水的 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2]_n$ ，然后用二氯甲烷液洗，得到与原化合物相类似拓扑结构的 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{py})_3]_n \cdot 0.5\text{pyz}_2\text{H}_2\text{O}$ ，从而实现了对该化合物的化学组分和结构的功能化。

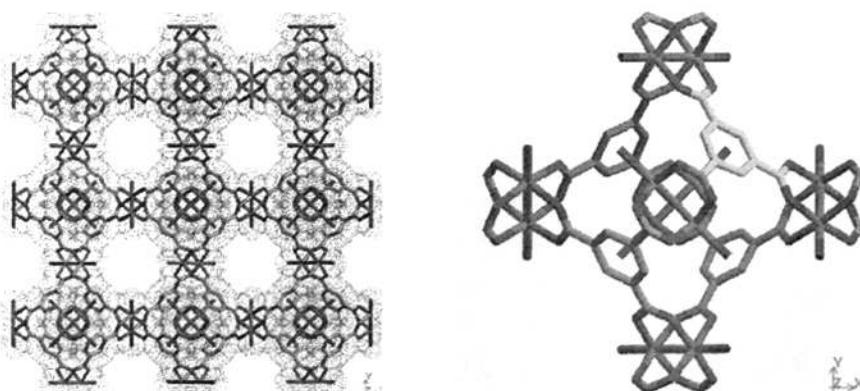


图1-4 Cu-BTC拓扑结构及其二级单元结构

Fig. 1-4 Topologic structure of Cu-BTC and its secondary building unit, viewed along the [100] direction. The Cu₂ dimers bridge to other such SBUs

K. Kim等人^[20]利用一个简单配体：甲酸，和氯化锰在DEF/1,4-dioxane的混合物溶液，经自组装得到一个多孔性的金属—有机骨架化合物： $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \frac{1}{3}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 。这个聚合物具有变形的金刚石三维网络结构，每个孔腔（直径大约为 5.5 \AA ）可以容纳一个客体分子，孔腔之间由尺寸大约为 4.5 \AA

的 Windows 连结，从而形成一维“之”字形 Channels。加热去除客体分子后，化合物骨架并未坍塌。通过吸附实验测试，该化合物吸附 H₂ 和 CO₂ 等气体（动力学直径为 2.8 和 3.3 Å），而对 N₂、Ar、CH₄（动力学直径为 3.4、3.64 和 3.8 Å）等气体几乎没有吸附作用，具有分子筛尺寸的选择性吸附效应，可应用在气体分离等领域，如天然气净化去除 CO₂、回收工业废气中的 H₂ 等。

1.2.2 含氮杂环配体的 MOFs

含 N 杂环类配体种类繁多，其中 4, 4'-联吡啶是最常用的二齿配体，它可以和众多的过渡金属元素，以及锌族元素形成金属—有机多孔骨架化合物。

具有代表性的这类 MOF 材料，是由 Kitagawa 研究组合成的 CPL 系列^[37] 和 CuAF₆ (A = Si, Ge, P) 系列^[38]。CPL-1 系列是采用 Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 和 Na₂pzdc 及 pyrazine 在水溶液中反应得到。根据采用的有机配体不同，而合成具有不同孔径大小的 CPL 系列的 MOFs。采用 4,4'-联吡啶，与 Cu (II) 离子以及 AF₆ 型阴离子 (A = Si, Ge, P) 的体系合成 CuAF₆ 系列金属—有机多孔骨架材料^[38]。沿 c 轴方向，这类多孔性配位聚合物的孔径尺寸大约为 8×8 Å；沿 a, b 轴方向的孔径尺寸大约为 6×2 Å，用 Ar 气测得 CuSiF₆ 的孔体积密度为 0.56 ml·g⁻¹，比表面积 1337 m²·g⁻¹，其吸附储存甲烷量 (6.5 mmol·g⁻¹, 36 atm) 比 5A 型分子筛 (3.7 mmol·g⁻¹, 36 atm) 高得多。CPL 系列和 CuAF₆，均有稳定的多孔骨架结构，低密度，化学性质和功能可设计等特点，有望用来储存氢、甲烷等。Raptis 等人^[39]用 3, 5-二苯基-1, 2, 4-三唑为配体，与 Ag (I) 离子在乙醇和水的混合溶液中反应得到一个多孔性的聚合物 {Ag₃[Ag₅-(μ₃-3,5-Ph₂-tz)₆]²⁺}_n。该化合物的六方孔道中填充有水分子和一些阴离子基团，如 NO₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, CF₃COO⁻ 等离子。在真空中 100°C 加热 1 小时，孔道中的水分子和 HNO₃ 可以完全脱去，而骨架仍然保持稳定。此外，NO₃⁻ 阴离子可以与 ClO₄⁻ 基团进行离子交换。

在含氮杂环配体的某些多孔性化合物的骨架构型，受孔道内的客体分子影响非常大，为一类柔性金属—有机骨架材料。Fujita 等人^[40]利用 2, 4, 6-三 (4-吡啶基) 三嗪 (TPT) 作配体，与 ZnI₂ 在硝基苯或苯甲腈的溶液中合成了主客体化合物 (ZnI₂)₃(TPT)₂ · 5.5C₆H₅NO₂ 以及 (ZnI₂)₃(TPT)₂ · 5.5C₆H₅CN。他们发现客体分子硝基苯或苯甲腈存在时，整个主体骨架处于扩张状态；而当客体分子去除后，主体骨架明显收缩，这些客体分子还可以被其他客体分子所交换。Kepert 和 Rosseinsky^[41]合成的 MOFs: Ni₂(4,4'-bipy)₃(NO₃)₄，其骨架具有柔性，与特定的客体分子发生特殊吸附现象^[41-44]。当金属离子为 Co, Zn 等时，即 Zn₂(4,4'-bipy)₃(NO₃)₄ 或 Co₂(4,4'-bipy)₃(NO₃)₄ 同样具有可变形柔性骨架结构的

MOFs^[45]。根据这种柔性材料对客体分子的敏感性，具有生物大分子的类似性质，可以用在生物系统中对某一特定客体分子产生“记忆性”反应，而加以利用。

1.2.3 含其他类型配体的 MOFs

含 N、O 的多齿配体可以同时与过渡金属和稀土离子配位，形成 3d-4f 配位聚合物。南开大学的程鹏教授等人^[46]，采用吡啶-2,6-二羧酸配体与稀土离子和过渡金属，在水热条件下合成得到骨架化合物 $[\text{Ln}(\text{dipic})_3\text{Mn}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}$) 化合物。沿 c 轴方向，这种多孔骨架材料的孔径尺寸大约为 $5.91 \times 5.91 \text{ \AA}$ ，客体水分子分布在这些直通孔道中。热重分析和粉末衍射结果表明，当客体水分子脱除后，其多孔骨架仍然保持完整。这类化合物骨架中的 3d 过渡金属和 4f 稀土离子存在着相互间的磁交换作用。通过多齿型配体与金属离子配位，可以得到有特殊几何结构的骨架材。此外，许多科研小组正开始研究镧系金属离子的配位、三价金属的 MOFs^[47]。由镧系金属离子和有机配体反应，合成具有新结构和特殊功能的 MOFs^[48]。镧系金属是配位数要高于主族和副族金属，因此生成的骨架具有更好的稳定性^[49]，热稳定温度可达到 600°C。有机膦酸、有机磷酸等配体^[50]在合成多孔性配位聚合物方面也得到了广泛应用，大大丰富和发展了 MOFs 的合成与应用。

1.3 共价—有机骨架材料（COFs）简介

近年来，Côté *et al.* 和 El-Kaderi *et al.* 合成了晶态、多孔、仅有 B、O、C 和 H 这些轻元素组成的共价—有机骨架材料，COFs 是由有机配体和 B-O clusters 通过共价键自组装而成的配位聚合物，这些材料除了拥有 MOFs 的高度的热力学稳定性、大的表面积和多孔性等诸多优点外，还具备有比 MOFs 密度轻等优点。

有趣的是，COFs 以 1D、2D 和 3D 形式存在（图 1-5），COF-6、COF-8 和 COF-10 通常是由六羟基三苯和硼酸反应生成。COF-6、COF-8 和 COF-10 为 2D 结构，他们的孔径分别为 8.6 Å、16.4 Å、31.7 Å，2D 材料具有类似石墨的层状结构，层间距分别为 3.399 Å、3.630 Å、3.526 Å。另外，引入三角形和四面体节点会形成具有 3D 结构的 COF-102、COF-103、COF-105 和 COF-108 等材料。COF-102 晶格长度为 27.18 Å、密度为 0.41 g/cm³。COF-103 和 COF-102 除了四面体上的 C 原子被 Si 原子取代外，其他的和 COF-102 类似，据报道，COF-105

和 COF-108 密度非常低（接近 0.17 g/cm^3 ），甚至比多孔材料 MOF-177（接近 0.42 g/cm^3 ）低。与碳纳米管类似，扶手椅或者之字形的 1D COF 纳米管(COF_NT)是沿着一个方向卷成的 COF 层构成的^[51]。

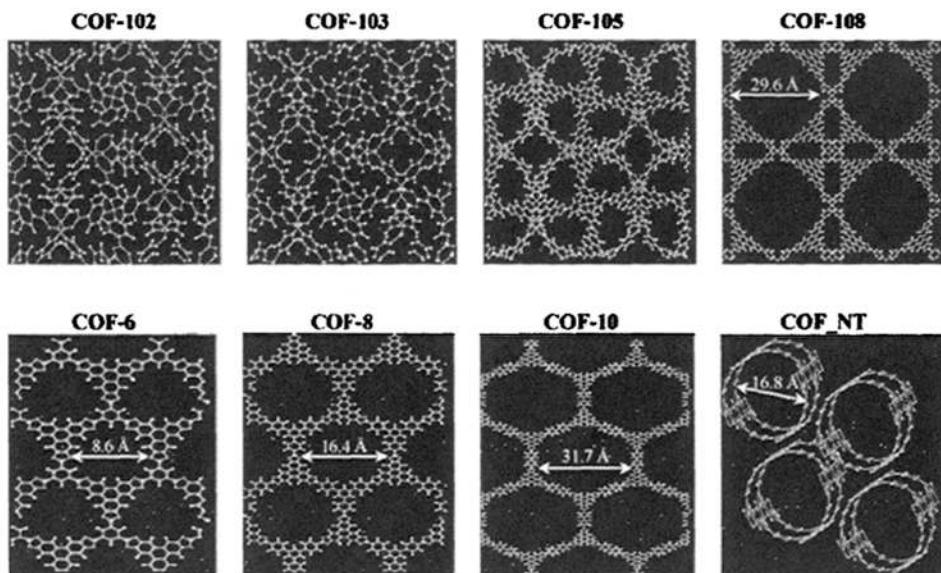


图 1-5 COF-102, COF-103, COF-105, COF-108, COF-6, COF-8, COF-10 和 COF_NT 拓扑结构及孔道示意图 (B:粉红, C:灰色, O: 红色, Si:蓝色, H: 白色)

Fig. 1-5 Atomic structures of COF-102, COF-103, COF-105, COF-108, COF-6, COF-8, COF-10 and COF_NT. The structures are not drawn to scale. B: pink, C: grey, O: red, Si: cyan, H: white

1.4 量子力学与分子模拟方法简介

以计算机技术为依托的计算机模拟技术被誉为除实验与理论研究之外，了解、认识微观世界的“第三种手段”，它是以量子力学、牛顿力学、统计力学为理论基础的一门新兴学科。该技术为新材料的结构预测和功能设计，提供了一种崭新的手段。同样，在结构与功能关系分析、分子设计等过程中也得到了广泛深入的开发与应用，正不断显示出巨大的生命力。由于其在理论、方法和计算技术方面不断发展，已成为化学、物理、生物、材料等领域研究中的有力工具^[52]。常用的计算机模拟方法有四种，即量子力学方法 (quantum mechanics, QM)、分子力学方法 (molecular mechanics, MM)、分子动力学方法(molecular dynamics, MD) 和蒙特卡罗方法 (Monte Carlo, MC)。下面将主要介绍在本论文研究中用到的量子力学方法和分子模拟方法。

1.4.1 量子力学方法 (QM)

量子力学是描述电子行为的数学方法，通过求解 Schrödinger 方程，理论上它可精确预测单个原子或分子的任何性质。它考虑电子之间的相互作用力，计算速度慢，只能处理一百个原子左右的小分子体系。常见的量子力学方法包括从头计算法 (Ab initio)、半经验分子轨道法 (Semi-Empirical Orbit)、密度泛函理论 (Density Function Theory, DFT)。以下做一个简单的介绍：

(1) 从头计算方法，是不借助任何使用实验数据，只使用一些最基本的物理常数：光速、电子和核的质量与电荷，以及 Planck 常数。该方法在适当的数学近似 (Born-Oppenheimer、非相对论、单电子和 LCAO 近似等) 下可以为许多体系给出高质量的定量计算结果，而不限于特殊类型的体系。只要有相应的基函数，可以研究包括金属原子在内的任何种类原子的体系，还可以研究激发态及溶液。

(2) 半经验算法，主要应用实验数据以简化计算，计算量小。对有合适参数的研究体系，可以给出合理的定性描述和较准确的关于体系能量、结构的定量结果。主要方法有 AM1、CNDO、INDO、MINDO/3、MNDO 和 PM3 等，

(3) 密度函数理论 DFT 方法与量子化学方法 (半经验或从头计算) 类似，该方法的目的是计算分子或固体的几何结构与电子性质。但不同的是，它假设电子密度而非波函数是决定分子或固体体系的基本量。在实际运用中，通过求解单电子 Schroedinger 型方程 (Kohn-Sham 方程) 产生轨道，再计算电子密度。最新的 DFT 方法 NLS (Non-Local Spin Density) 可用来研究化学反应并给出满意的计算结果。

1.4.2 蒙特卡洛方法 (MC)

蒙特卡洛法 (Monte Carlo) 也是基于统计力学原理，通过获得大量微观状态从而计算系统的宏观性质。但该方法不像分子动力学那样通过求解真实的体系运动方程，而是抓住问题的某些特征，利用数学方法建立概率模型，从而求解某种事件出现的概率，或者是某个随机变量的期望值，以这个随机变量的平均值作为问题的解。所以该方法通过模拟只能得到体系的平衡性质，如 PVT 性质、内能以及反映体系微观状态的径向分布函数等等。蒙特卡洛法因利用“随机数”对模型系统进行模拟以产生数值形式的概率分布而得名。作为一种独立的方法，20 世纪 40 年代中期才开始发展，此法与一般计算方法的主要区别在于它能比较简单地解决多维或因素复杂的问题。

吸附过程是在分子筛与主体流体之间进行的，该过程对吸附剂孔内的流体来说为一敞开系统，孔内主体流体不但进行物质与能量的交换，而且满足化学位相等的条件，因此吸附过程是巨正则系综蒙特卡洛法（Grand canonical Monte Carlo, GCMC）方法，即固定化学位 μ 、体积 V 和温度 T 的 μVT 系综，但是体系的粒子数会在其平均值附近发生涨落。根据统计力学理论，其配分函数 Ξ 为 [53,54]

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(N\mu/kT)}{N! \Lambda^{3N}} \int \dots \int \exp(-U/kT) dr_1 \cdots dr_N \quad (1-1)$$

其中 N 代表体系中的粒子数， r_i 代表体系中第 i 个分子的位置矢量， Λ 代表 De Broglie 波长， k 代表 Boltzman 常数， U 代表流体分子之间的总势能。热力学量 A 的系综平均可表示为：

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(N\mu/kT)}{N! \Lambda^{3N}} \int \dots \int A \cdot \exp(-U/kT) dr_1 \cdots dr_N \quad (1-2)$$

该方法的优点在于通过模拟，能够直接得到系统的统计自由能及其相关性质，因此它能被用来对体系的平衡性质、物质微观结构进行研究。同时，它也是新材料制备与改性的最佳工具之一，因为在我们熟悉并从事的吸附分离研究工作中，吸附是吸附剂的孔内和主体流体之间进行粒子交换的过程，当达到吸附平衡时，孔内与主体流体之间的化学位相等。到目前为止，GCMC 已被广泛应用于环境科学，材料科学和化工吸附分离行业，对涉及到的吸附分离过程进行模拟，并计算其平衡物性，从而为材料的分子结构和改性，提供了相应的参考数据。

对于高密度流体，采用标准的 GCMC 模拟方法，体系中插入粒子时很容易发生流体分子位置的重叠，而体系中删除粒子后体系的结构得不到迅速松弛，从而导致体系引力作用能的损失。这就意味着粒子插入或删除过程概率很低，模拟效率偏低导致此方法失效。后来研究人员针对此缺点，提出了许多改善 GCMC 模拟的抽样方法，如：偏倚抽样(Bias sampling)^[55]、优先抽样(Preferential sampling)^[56]或伞形抽样(Umbrella sampling)^[57]以及空穴偏倚巨正则 MC 方法^[58]等。

1.5 量子力学与分子模拟在 MOFs 和 COFs 中的应用简介

MOF 和 COF 材料是目前国际上研究的热点之一，发表的各类文献越来越

多。下面我们从本论文工作的相关研究内容出发，针对量子力学与分子模拟方法在金属—有机骨架材料中流体的吸附行为方面研究的应用，就国内外的研究进展状况，做一简要的论述。

1.5.1 量子力学方法在 MOFs 和 COFs 中的应用

MOF 材料是由金属离子与有机配体通过自组装形成的配位聚合物，COF 材料是由有机配体和硼氧 clusters 通过共价键自组装而成的配位聚合物，因构成这两类材料骨架的原子可带有部分电荷，并导致在材料内形成静电梯度。因此在利用分子力场研究客体分子—MOF/COF 体系时，在某些情况下必须考虑它们之间基于原子配分电荷的静电作用。计算配分电荷的方法有多种，目前，国际上主要是通过截取团簇模型，采用量子力学计算获得。计算过程大体可以分为如下几个步骤：（1）从晶胞中截取能够代表其骨架化学特性的簇模型（2）根据截断处原子周围的环境进行饱和（3）量化计算（4）获得原子电荷。近期，Ramsahye 等人也通过对周期性晶胞进行量化计算获得了骨架原子的配分电荷。但是使用周期性晶胞计算原子电荷的计算量非常大，而大部分 MOF 材料晶胞中的原子数比较多，因此，这种方法对于大量 MOF 材料均不适用。而采用团簇模型的关键在于模型选取及截断部分的饱和方法。在实际操作中，往往需要使用多种团簇模型以及饱和方案，并对计算结果进行定性分析后获得。本研究室基于 Gaussian 03 程序包^[59]中的 DFT 方法，在非限制性（Unrestricted）的 B3LYP 泛函理论水平上，针对晶体材料 MOF-505，从元胞中截取能够代表其骨架化学特性的簇模型进行了理论计算^[60]，ChelpG 方法^[61]被用于从静电势中拟合获得骨架原子的配分电荷。在此工作中，采用两种类型的基组分别进行了计算：一种是对团簇模型中的所有原子均采用 6-31+G(d)全电子基组；另外一种是采用混合基组，即对团簇模型中的重金属原子采用 LANL2DZ 有效核势(ECP)基组，而对其他原子则采用 6-31+G(d)全电子基组。通过对比计算结果发现，两种方式所获得的原子配分电荷非常相近，但采用混合基组更为省时。因此，本研究室在对 MOF 和 COF 材料的研究中，均采用了混合基组来计算其骨架原子的配分电荷。

1.5.2 分子模拟方法在 MOFs 和 COFs 中的应用

分子模拟方法被广泛应用于 MOF 和 COF 材料中吸附，分离以及扩散等领域的研究。一方面，考察已合成的 MOF 和 COF 材料的潜在工业应用价值；另

一方面，通过考察流体在 MOF 材料中的潜在机理，从而设计希望合成的新型 MOF 和 COF 材料。下面主要介绍分子模拟在 MOF 和 COF 材料中气体的分离研究的应用。

MOF 和 COF 材料因其孔径、比表面积及孔体积具有可调控性，所以在吸附分离方面展现出巨大的应用潜力。MOF 和 COF 材料中不同纯组分气体的吸附等温线表明，其对不同的气体的吸附作用不一样，从而可以对某些混合体系进行分离。分子模拟在其他多孔材料中已被证明是一种研究气体混合物在的吸附分离的有效手段^[62, 63]，因此，近年来许多研究组，如 Snurr、Sholl 等研究小组，开始采用分子模拟的手段，探索 MOF 和 COF 材料中气体混合物的吸附分离问题。然而到目前为止，COF 材料中气体混合物分离方面开展的研究却比较少。

MOF 和 COF 材料中存在着静电梯度，因此这种材料有可能提高极化率差别大的组分间的分离选择性。本研究室首先研究了 Cu-BTC 材料的静电效应对 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 混合体系分离的影响^[64]。计算结果表明，具有特殊结构的 Cu-BTC 中存在不同电场强度的微区，使得混合物中具有不同静电性质的气体组分在这些区域中吸附的难易程度有所不同，从而强化了混合物的分离选择性。其次，我们继续研究了 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 混合体系在 IRMOF-1 和 Cu-BTC 中的分离行为^[65]，发现孔结构以及尺寸对分离效果起重要作用，如具有 channel/pocket 结构的 Cu-BTC 会导致复杂分离行为的出现；而静电作用也可以强化材料的分离效果。我们还对 H_2/CH_4 体系在具有互穿（catenation）结构的 MOF 材料中的分离进行了模拟^[66]。发现具有互穿结构的 MOF 材料比与之对应的非互穿结构增加了额外的小孔和吸附位置，导致 CH_4 和 H_2 在材料中的吸附热 (q_{st}) 差值增大，因此可以强化其对混合物的分离效果。

为了探索预测 MOF 材料对一些重要体系的分离性质，我们对 Cu-BTC 从烟道气 ($\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$) 中分离 CO_2 的性能也进行了探索研究^[67]，发现室温和 5 MPa 下对 CO_2 的吸附选择性可以达到 20。此外，我们^[68]还考察了 Cu-BTC 是否对从石油化工厂及炼油厂尾气中提纯 CO 、捕集 CO_2 具有一定作用，并详细研究 CO_2/CO 、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ 、和 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 等二元混合物在 Cu-BTC 中的吸附分离，认为适当增加 MOF 材料中小孔径的数量，将有利于吸附选择性的改善，这些结果为设计新型高效分离材料提供了理论依据。

1.6 选题依据和意义

MOF 和 COF 材料被称为“软沸石”，凭借其比表面积高、可调节孔道结构，

故在气体吸附、分离等领域极具有应用良好的前景。因此，开展对该材料的理论研究，预测流体在材料中的吸附、分离等，都具有非常重要的实际应用价值。

由于吸附分离技术成本比较低，使用的大多数吸附剂又具有再生性，这使得吸附分离技术在工业和环保领域具有非常广泛的用途。多孔的 MOF 材料，近年逐渐在气体分离等领域得到了应用，如天然气净化去除 CO₂、回收工业废气中的 H₂ 等。传统吸附分离一般以实验研究为主，但由于吸附材料本身存在着孔径和活性基团分布等许多不确定的因素，使得人们很难从实验上对流体在其中的吸附机理进行系统的研究。计算化学不仅可以突破传统方法中的局限性，而且还可为最佳吸附剂的设计，及最优操作工况的确定提供了重要依据，从而节省大量繁杂的实验研究工作。而且我们还可以深入了解 MOF 材料对混合物的分离特性及其微观机理，以及孔结构性质与选择性之间的关系。目前，在实验和理论方面，针对 COFs 开展的研究比较多，主要集中在纯组分吸附等领域，然而在气体混合物分离方面开展的研究比较少，因此本文系统地评估了金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）和共价—有机骨架材料（Covalent-Organic Frameworks, COFs）在 CH₄/CO₂/H₂ 体系中的分离性能。总之，金属有机骨架材料是由过渡金属元素与有机化合物通过定向自组装而形成，使该类材料的合成具有很好的可预测性，而且可以通过改变作为金属配体的有机化合物的种类，而合成大量结构相同而孔大小和化学特性不同的材料。所以，该类材料特别适合用计算机模拟的方式，通过研究各类机理从而实现分子设计，为开发特殊用途的材料进行结构筛选与优化，从而节省实验工作量并为开发新材料提供理论指导。

1.7 本论文创新之处

(1) 采用分子模拟的方法，系统地评估了金属—有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)和共价有机骨架材料(Covalent Organic Frameworks, COFs)对 CH₄/CO₂/H₂ 体系的分离性能。

(2) 分析了 COF 材料骨架电荷静电贡献对分离性能的影响，并和 MOF 材料进行了比较。此外，用 IAST 理论预测了 COF 材料中吸附行为。

(3) 采用分子模拟的方法，系统评价了 32 种 MOF 材料对 CO₂/N₂ 体系的分离性能。

第二章 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 中 MOFs 和 COFs 吸附分离性能的比较

2.1 引言

金属—有机骨架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs)，是由金属离子与有机配体（大多是芳香多酸和多碱）自组装而成的配位聚合物，因此也叫金属—有机配聚物，是一种类沸石 (Zeolite) 的高孔隙率、高吸附量、热稳定性好的新型多孔材料，在气体存储、分离和催化领域具有良好的应用前景^[69-71]。在孔道结构周期范围内，可以改变化学配体和金属离子的类型，由于 MOFs 的这种结构特点，我们可以通过改变有机配体部分，或改变它所带有的取代基，可以得到功能化的 MOFs 产品，按照需要合成功能化的多孔材料。有机配体的微妙变化经常导致新的 MOFs 骨架拓扑，无疑，骨架材料类型改变 MOFs 部分的化学特性。“精确的结构—特征”，这一趋势，可以实现材料的最优化，并在理性方式上完成。因此，对 MOFs 的结构和性质关系的研究及分子设计在实际应用中有重要指导意义。

最近，一类新的共价—有机骨架材料 (Covalent-Organic Frameworks, COFs) 被合成出来了，COFs 是由有机配体和硼氧 clusters 通过共价键自组装而成的配位聚合物，这些材料除了拥有 MOFs 的诸多优点外，还具备有比 MOFs 密度轻等优点^[72-74]。

目前，在实验和理论方面^[73-77]，针对 COFs 开展的研究比较多，主要集中在纯组分吸附等领域，然而在气体混合物分离方面开展的研究比较少，毕竟，气体混合物的分离在许多工业应用过程中比较广泛。为了理解 COFs 和 MOFs 的分离性能，我们选用了 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 分离体系，这是因为在天然气重整制氢的合成气净化过程中，它是一个比较重要的实用的分离体系。另一方面，体系中不同气体组分具有不同的特性： CH_4 是无四极矩、球形、非极性流体分子， H_2 是具有较弱四极矩的线性非极性流体分子， CO_2 是具有强四极矩的线性非极性流体分子。因此，研究 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 气体混合物能使我们理解不同特性的气体分子在 COFs 和 MOFs 吸附行为，且能更好的理解两类材料的分离性能。由于理想溶液吸附理论—IAST 能很好的预测沸石和 MOFs 中气体混合物的吸附行为^[77-81]，因此，本文也用理想溶液吸附理论—IAST 理论预测了 COFs 中气体混合物的吸附行为。

2.2 计算模型和方法

2.2.1 GCMC 方法原理

GCMC 模拟方法通常被用来模拟流体的吸附。其模拟对象为某一温度 T , 体积 V , 化学位 μ 恒定的敞开体系。因为这些参数在实验的吸附测定过程中也是恒定的, 因而模拟结果便于与实验结果直接进行比较。根据统计力学理论, 其配分函数 Ξ 为:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(N\mu/k_B T)}{N! \Lambda^{3N}} \int \cdots \int \exp(-U/k_B T) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad \text{式(2-1)}$$

其中 N 代表体系中的粒子数, \mathbf{r}_i 代表体系中第 i 个分子的位置矢量, Λ 代表德布罗意热波长, k_B 代表 Boltzman 常数, U 代表流体分子之间的总势能。热力学量 A 的系综平均可表示为:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(N\mu/k_B T)}{N! \Lambda^{3N}} \int \cdots \int A \cdot \exp(-U/k_B T) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad \text{式(2-2)}$$

在具体实施模拟时, 每一步都包含下述三种扰动: (1) 插入一个分子到模拟盒子中; (2) 从模拟盒子中删除一个分子; (3) 在模拟盒子里分子从一个位置移到另一个位置。在模拟中, 我们采用等权重选择分子算法, 使得在插入、删除、移动这三种扰动下, 各构型产生的可能性都为 $1/3$ 。

1. 分子的插入

随机插入一个分子得到一个新构型, 接受插入得到的新构型概率为:

$$acc(N \rightarrow N+1) = \min[1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp\{\beta[\mu - U(N+1) + U(N)]\}] \quad \text{式(2-3)}$$

2. 分子的删除

随机删除一个分子得到一个新构型, 接受删除分子成功的概率为:

$$acc(N \rightarrow N-1) = \min[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\{-\beta[\mu + U(N-1) - U(N)]\}] \quad \text{式(2-4)}$$

3. 分子的移动

随机选择一个分子, 从构型 s 随机移动得到新构型 s' 。该移动的接收概率为:

$$acc(s \rightarrow s') = \min[1, \exp\{-\beta[U(s'^N) - U(s^N)]\}] \quad \text{式 (2-5)}$$

式 2-3~式 2-5 中, μ 为化学位, U 为构型的势能, V 为模拟盒子的体积, N 为粒子数目, Λ 为德布罗意热波长, $\beta = 1/k_B T$, 其中 k_B 为波尔兹曼常数, T 为温度。在模拟过程中, 为了消除初始构型对模拟结果的影响, 模拟最初的那一部分构型没有参加系统热力学性质统计平均。更详细的算法描述可参考有关文献^[54]。

2.2.2 MOF 和 COF 材料的计算模型

金属—有机骨架材料 (Metal Organic Frameworks, MOFs), 是由含氧、氮等的多齿有机配体 (大多是芳香多酸和多碱) 与过渡金属离子自组装而成的配位聚合物, 因此也叫金属—有机配聚物^[45-48], 是一种类沸石 (Zeolite) 的高孔隙率、高吸附量、热稳定性好的新型多孔材料。近年来, Côté *et al.* 和 El-Kaderi *et al.* 合成了晶态、多孔、仅有 B、O、C 和 H 这些轻元素组成的共价—有机骨架材料—COFs, COFs 是由有机配体和 B-O clusters 通过共价键自组装而成的配位聚合物。

COFs 以 1D、2D 和 3D 形式存在, COF-6、COF-8 和 COF-10 通常是由六羟基三苯和硼酸反应生成。COF-6、COF-8 和 COF-10 为 2D 结构, 他们的孔径分别为 8.6 Å、16.4 Å、31.7 Å, 2D 材料具有类似石墨的层状结构, 层间距分别为 3.399 Å、3.630 Å、3.526 Å。另外, 引入三角形和四面体节点会形成具有 3D 结构的 COF-102、COF-103、COF-105 等材料。COF-102 晶格长度为 27.18 Å、密度为 0.41 g/cm³。COF-103 和 COF-102 除了四面体上的 C 原子被 Si 原子取代外, 其他的和 COF-102 类似, 据报道, COF-105 密度非常低 (接近 0.17 g/cm³), 甚至比多孔材料 MOF-177 (接近 0.42 g/cm³) 低。在本章中, 我们选用 12 种材料, 其中包括 6 种 COFs (COF-6, -8, -10, -102, -103, -105)^[72-74] 和 6 种 MOFs (Cu-BTC, IRMOF-1, -8, -10, -14, -16)^[82,83]。IRMOFs 和 Cu-BTC 已经被前人深入的研究过^[84], 为了便于研究, 我们在这里给出 MOFs 和 COFs 结构图 (如图 2-1 和图 2-2 所示), 为了保证研究结果的可靠性, 我们选用了不同的拓扑结构、不同孔径和化学特性的 COFs 和 MOFs, 材料的结构特性如 Table 2-1 所示。

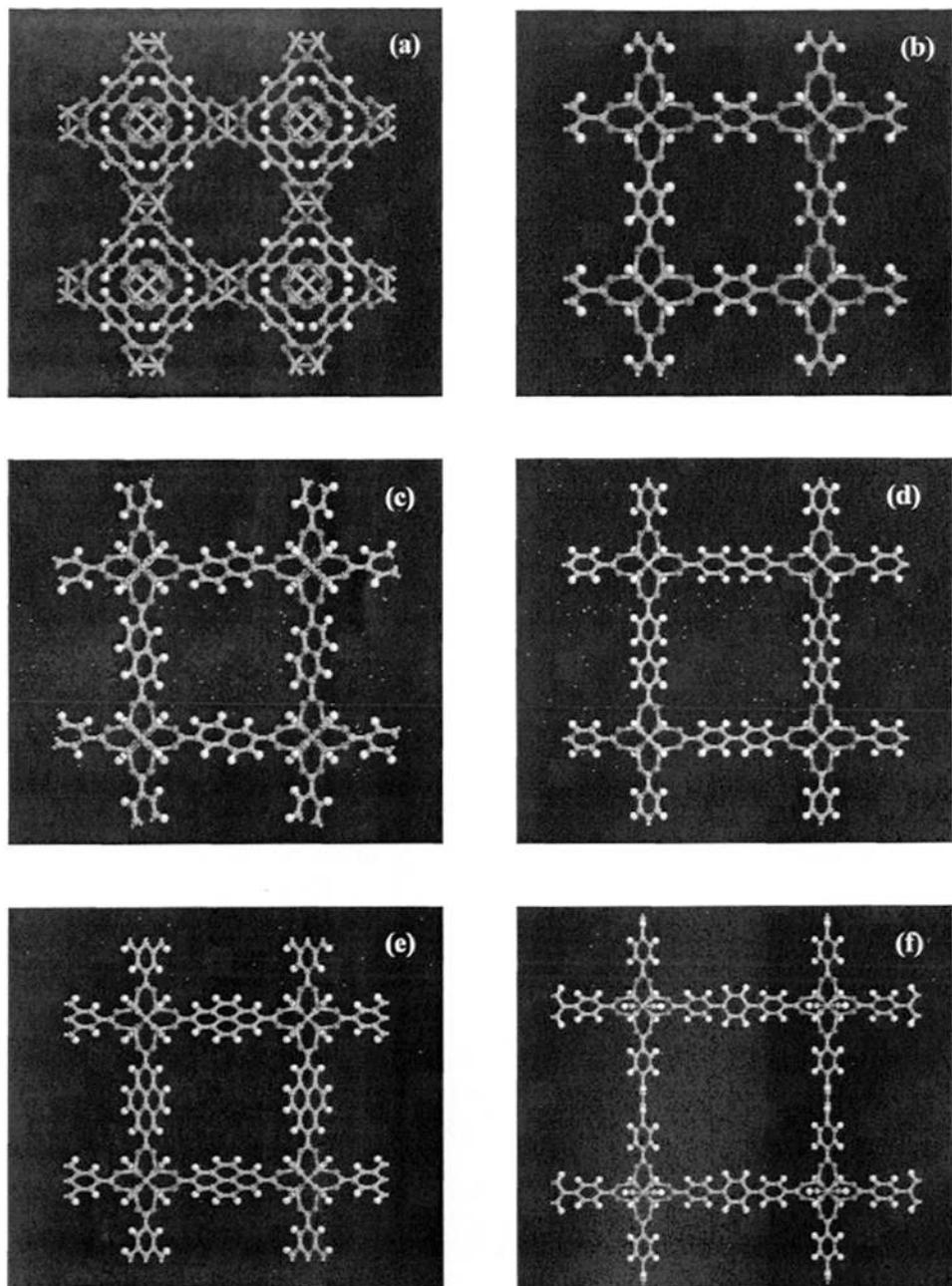


图 2-1 (a) Cu-BTC (b) IRMOF-1 (c) IRMOF-8 (d) IRMOF-10 (e) IRMOF-14 (f) IRMOF-16 拓扑结构及孔道示意图 (Cu:橙色, Zn:蓝色, O: 红色, C:灰色, H: 白色)

Fig. 2-1 Crystal structures of the COFs used in the simulation: (a) Cu-BTC (b) IRMOF-1 (c) IRMOF-8 (d) IRMOF-10 (e) IRMOF-14 (f) IRMOF-16 (Cu, orange ; Zn, blue ; O, red C, gray and H, white)

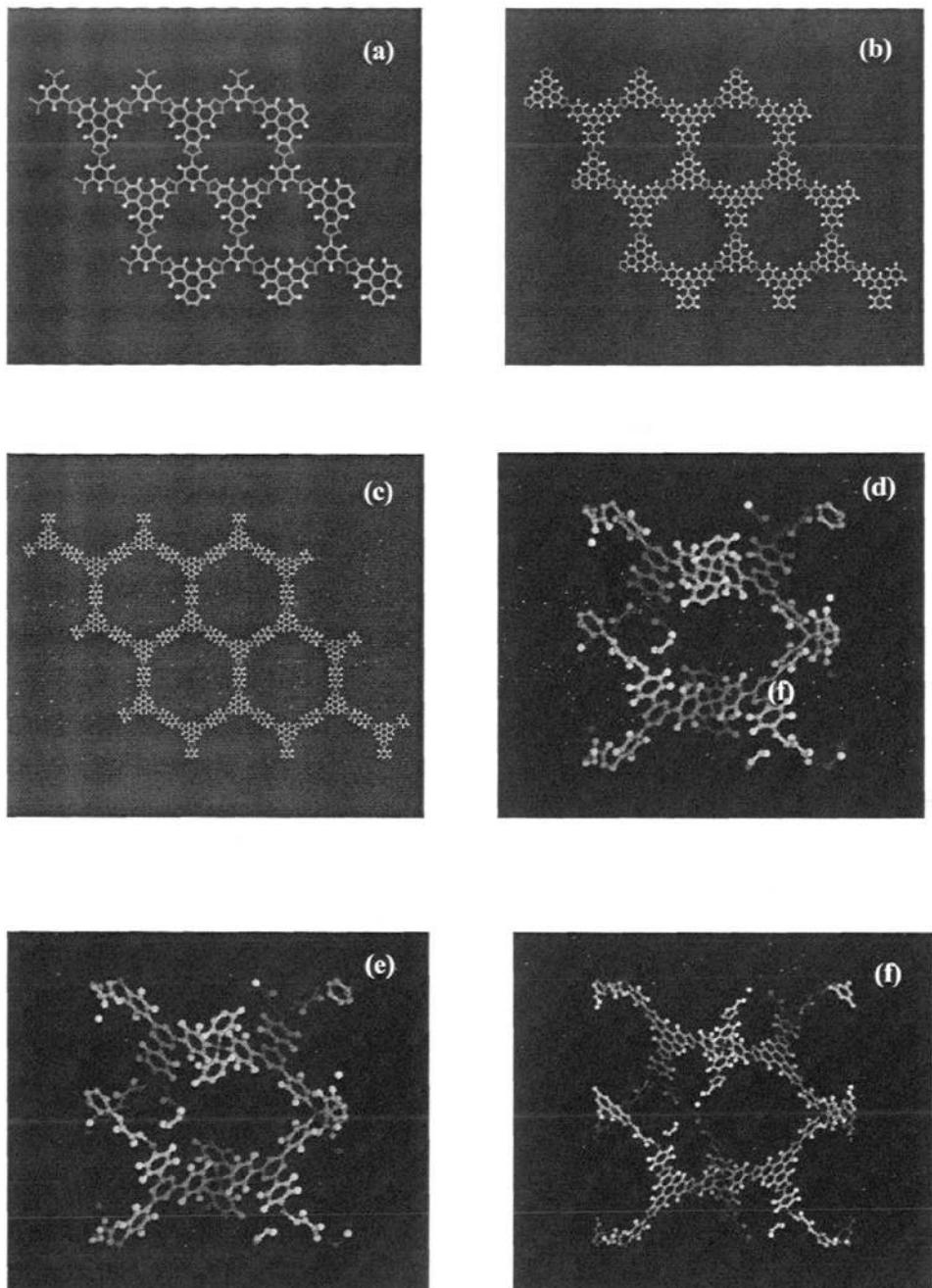


图 2-2 (a) COF-6 (b) COF-8 (c) COF-10 (d) COF-102 (e) COF-103 (f) COF-105 拓扑结构及孔道示意图 (B:绿色, Si:蓝色, O: 红色, C:灰色, H: 白色)

Fig. 2-2 Crystal structures of the COFs used in the simulation: (a) COF-6 (b) COF-8 (c) COF-10 (d) COF-102 (e) COF-103 (f) COF-105 (B, green ; Si, blue ; O, red C, gray and H, white)

表 2-1 本工作中 COF 和 MOF 材料的性质

Table 2-1 Structural Properties for the COFs and MOFs studied in this work

material	unit cell ^a (Å)	cell angle ^a (deg)	d _{pore} ^a (Å)	ρ _{crys} ^a (g/cm ³)	v _{free} ^b (Å ³)
COF-6	a = b = 14.974, c = 3.399	α = β = 90, γ = 120	8.6	1.07	338.98
COF-8	a = b = 22.013, c = 3.630	α = β = 90, γ = 120	16.4	0.69	992.59
COF-10	a = b = 36.028, c = 3.526	α = β = 90, γ = 120	31.7	0.47	3069.03
COF-102	a = b = c = 27.177	α = β = γ = 90	8.9	0.41	15664.9
COF-103	a = b = c = 28.248	α = β = γ = 90	9.6	0.38	17989.1
COF-105	a = b = c = 44.886	α = β = γ = 90	18.3	0.18	82405.1
Cu-BTC	a = b = c = 26.343	α = β = γ = 90	5.0/9.0	0.88	13202.1
IRMOF-1	a = b = c = 25.832	α = β = γ = 90	10.9/14.3	0.59	13560.4
IRMOF-8	a = b = c = 30.092	α = β = γ = 90	12.5/17.1	0.45	22883.9
IRMOF-10	a = b = c = 34.281	α = β = γ = 90	16.7/20.2	0.33	35394.9
IRMOF-14	a = b = c = 34.381	α = β = γ = 90	14.7/20.1	0.37	35068.6
IRMOF-16	a = b = c = 21.490	α = β = γ = 90	23.3	0.21	9086.25

^a Obtained from the XRD crystal data.^b Calculated with the Materials Studio package.

2.2.3 势能模型及力场参数

本章中 CH₄ 采用单点模型，力场参数取自 Potoff 和 Siepmann 的计算结果。CO₂ 采用刚性线性三点作用模型，同时考虑静电作用，C-O 键长为 0.116nm，Lennard-Jones (LJ) 势能作用点上 O 原子和 C 原子的电荷为(q_o = -0.350 e and q_c = 0.700 e)。H₂ 是双原子分子，LJ 作用点在分子质心处，H 原子电荷为(q_H = 0.468e)，质心的电荷为(q_{COM} = -0.936e)，考虑到吸附时候量子效应的影响，用二次 FH 有效势能模型计算 LJ 作用^[85,86]，

$$U_{FH} = U_{LJ}(r) + \frac{\hbar^2}{24\mu k_B T} \left[U_{LJ}'(r) + \frac{2U_{LJ}''(r)}{r} \right] \quad (2-6)$$

这里 U_{LJ} 代表经典的势能，r 是分子之间的距离， \hbar 是普朗克常数除以 2π ，方程 (1) 的第二项是量子修正项， μ 代表简化质量， $\mu=m/2$ 代表 H₂-H₂ 作用， $\mu=m$ 表示 H₂-adsorbent 作用，m 为 H₂ 的质量。被吸附分子不同点之间的作用通过 LJ 作用和静电作用之和来计算。采用 Lennard-Jones (LJ) 势能模型来描述流体分子之间以及流体与材料之间的相互作用，且所有的 LJ 交互作用参数由 Lorentz-Berthelot 混合规则来确定。即：

$$\sigma_{MF} = 0.5(\sigma_{MM} + \sigma_{FF}) \quad (2-7)$$

$$\epsilon_{MF} = \sqrt{\epsilon_{MM} \epsilon_{FF}} \quad (2-8)$$

MOF 和 COF 材料被认为具有刚性的结构，即材料中所有的原子均处于各自的平衡位置，因而材料中个原子之间的相互作用在模拟中不被考虑。因材料和流体都带电，所以要考虑流体分子和骨架原子上的静电作用。骨架原子上的电荷通过 DFT/B3LYP 水平上，采用 ChelpG 的方法计算得到。COFs 和 MOFs 骨架材料势能参数均来自 Dreiding 力场^[87]。本工作中流体和材料原子的 L-J 势能参数如表 2-2 所示。这一套力场已被成功用于模拟纯气体在 COFs 中的吸附，同时模拟纯气体和混合气体在 MOFs 中的吸附行为。

表 2-2 本工作中使用的 Lennard-Jones 参数

Table 2-2 Lennard-Jones Parameters used in this work

atom/molecule	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
CH ₄	148.0	3.73
H ₂	36.7	2.96
CO ₂ _O	79.00	3.05
CO ₂ _C	27.00	2.80
B	47.81	3.58
Si	156.01	3.80
Zn	27.68	4.04
Cu	25.16	3.09
O	48.16	3.03
C	47.86	3.47
H	7.65	2.85

2.2.4 模拟细节

本章采用巨正则系综蒙特卡罗 (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) 模拟方法，计算纯组分气体或混合物在 COFs 和 MOFs 中的吸附情况。和我们以前工作类似^[77,81,82,85]，所有的 COFs 和 MOFs 都被视为刚性骨架材料，即在模拟中，材料中所有的原子均处于各自的平衡位置。LJ 相互作用的截断半径为 12.8 Å，静电作用采用 Ewald 加和方法计算^[88]。在 GCMC 中，我们采用 Peng-Robinson 方程把实验压力转化成逸度。GCMC 模拟的总步数为 2000 万步，其中前 1000 万步保证体系达到平衡，后 1000 万步用于热力学统计研究。具体的模拟细节见文献^[54]。

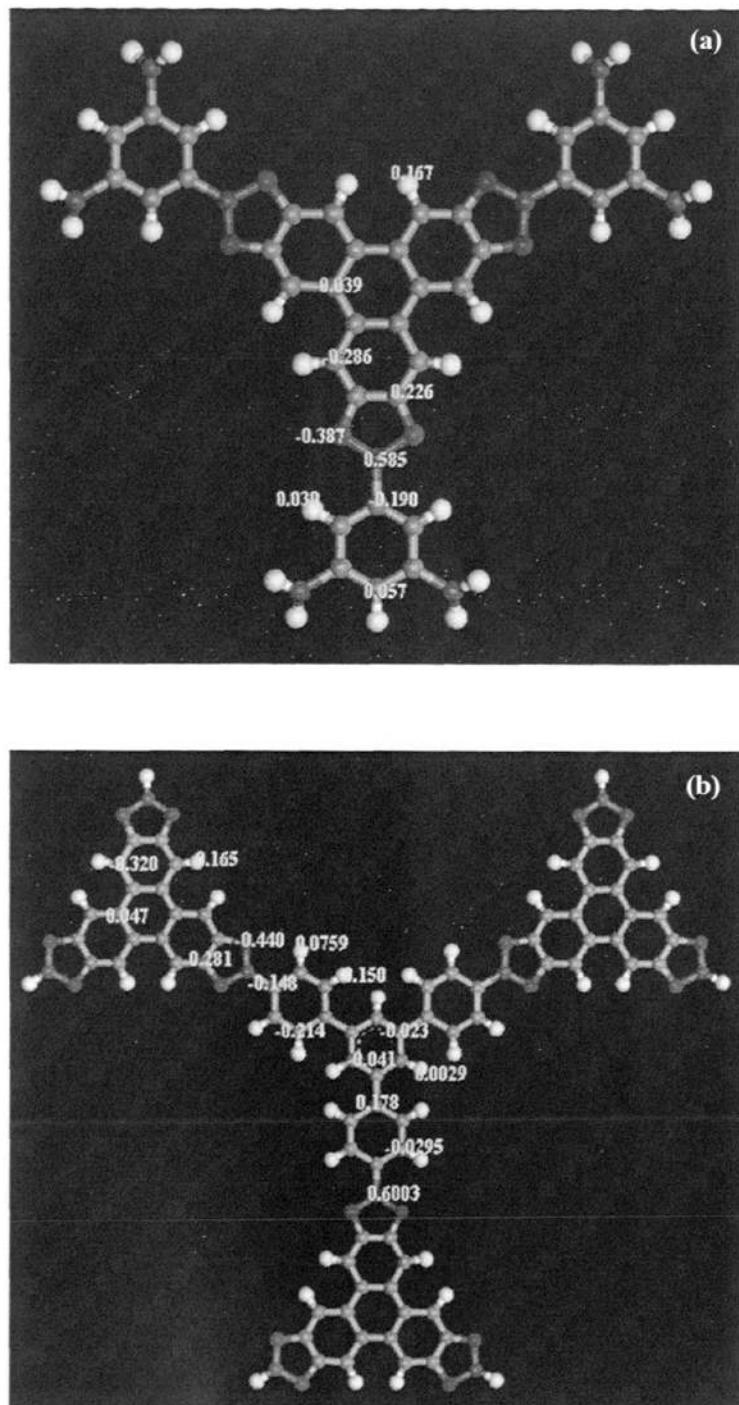
在模拟过程中，组分的吸附热 q_{st} 由方程 $q_{st} = RT - (\partial U / \partial N_{ads})_{T,V}$ 计算，这里 N_{ads} 代表组分的绝对吸附量， U 代表吸附质在吸附剂中的总内能^[89]。另外，在吸附分离过程中，通常用选择性系数 S 来表征材料吸附能力的好坏，分离系数

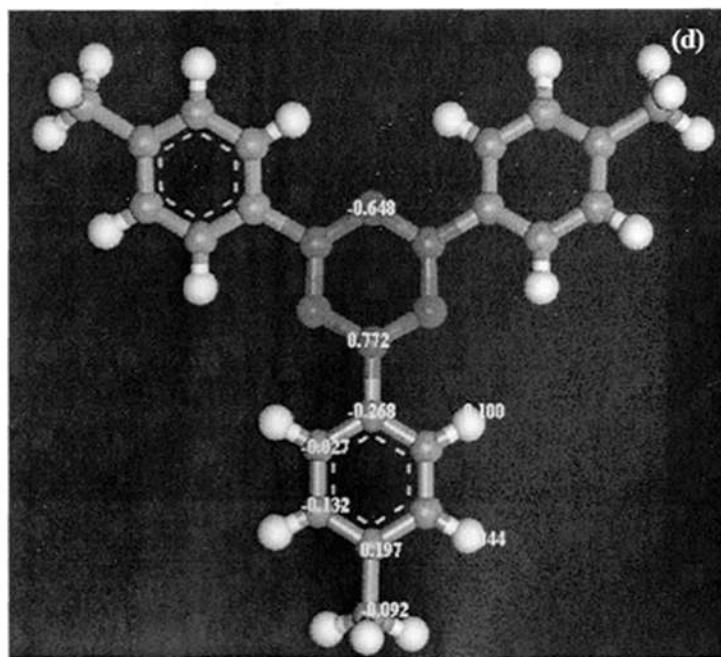
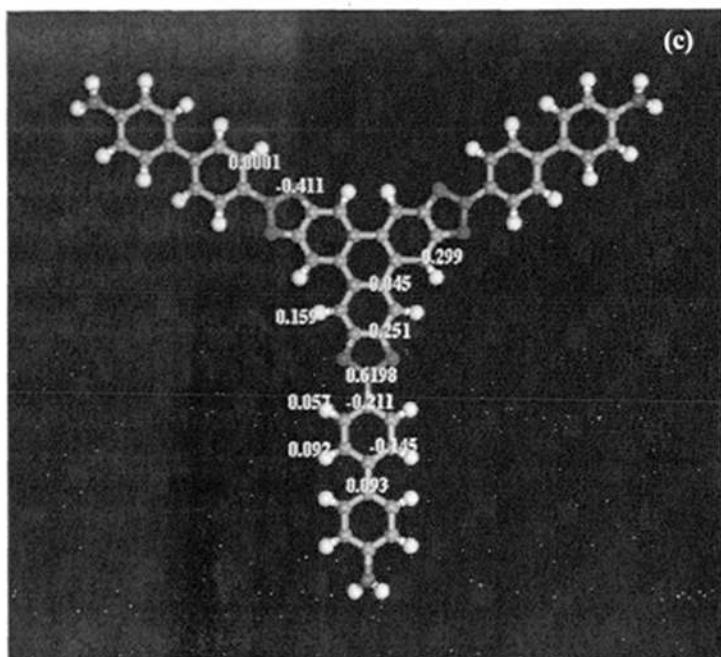
是吸附剂能否分离二组分混合物的重要参数之一，二元混合物中 A 组分和 B 组分发生吸附分离，A 组分对 B 组分吸附的选择性系数 $S_{A/B}$ 表示为：
$$S = (x_A / x_B)(y_B / y_A)$$
，式中：x 代表吸附质 A 或者 B 在吸附相所占摩尔分数，y 代表吸附质 A 或者 B 在体相所占摩尔分数。分离系数 $S_{A/B}$ 如果大于 1，表示 A 组分能从 B 组分分离，分离系数 $S_{A/B}$ 越大表示分离效果越好。

2.3 结果和讨论

2.3.1 COFs 中原子电荷的计算

在模拟中，骨架材料原子电荷总是作为输入参数的一部分。本章中 Cu-BTC 和 IRMOFs 的电荷取自文献^[84]，COFs (COF-6, -8, -10, -102, -103, -105) 骨架上原子电荷用 Gaussian 03 软件包，在 DFT/B3LYP 水平上，采用 ChelpG 的方法计算得到，且基组选用 6-31+G*^[90,91]。这一套计算方法已被成功用于 COFs^[92] 和 MOFs 材料之中^[84]，电荷及计算电荷时选用的 cluster 如图 2-2 和图 2-3 所示。





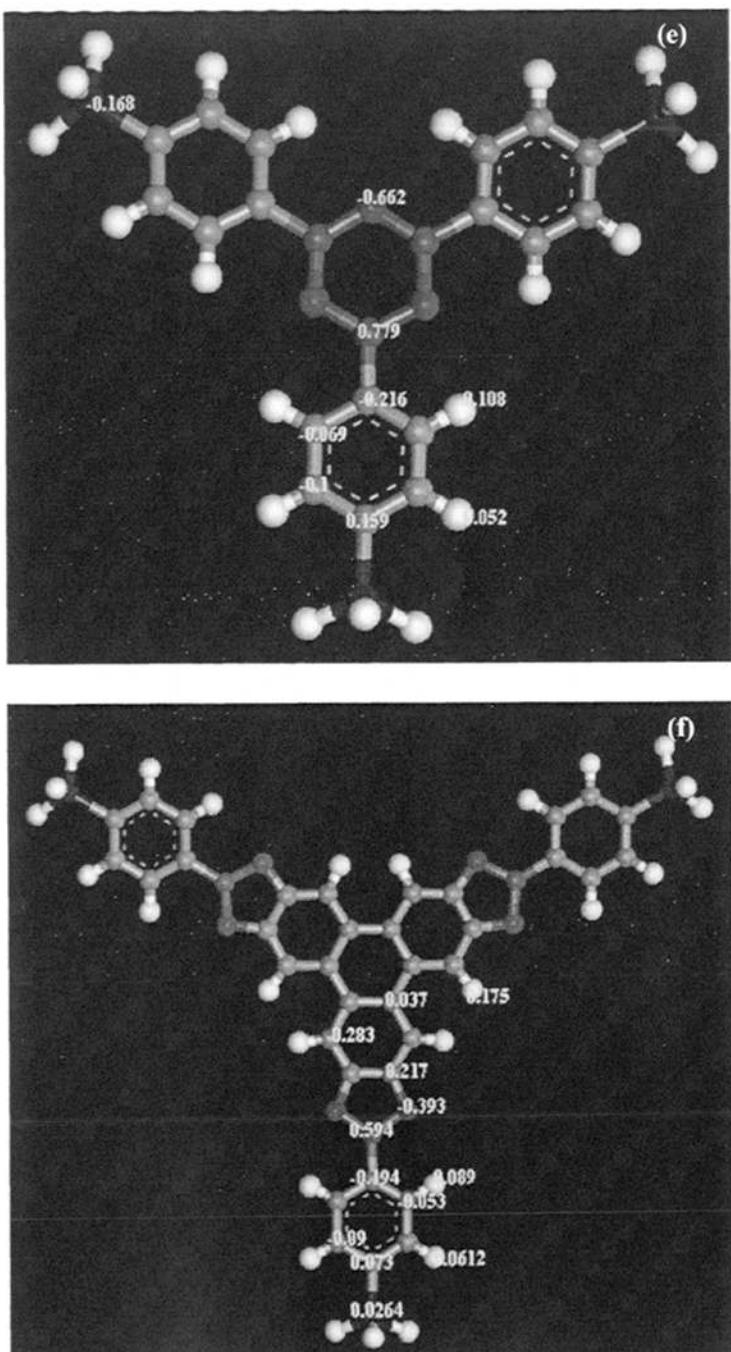


图 2-3 (a) COF-6 (b) COF-8 (c) COF-10 (d) COF-102 (e) COF-103 (f) COF-105 原子电荷示意
图 (B:绿色, Si:蓝色, O: 红色, C:灰色, H: 白色)

Fig. 2-3 Atomic partial charges of the COFs obtained in this work: (a) COF-6 (b) COF-8 (c)
COF-10 (d) COF-102 (e) COF-103 (f) COF-105 (B, green ; Si, blue ; O, red C, gray and H,
white)

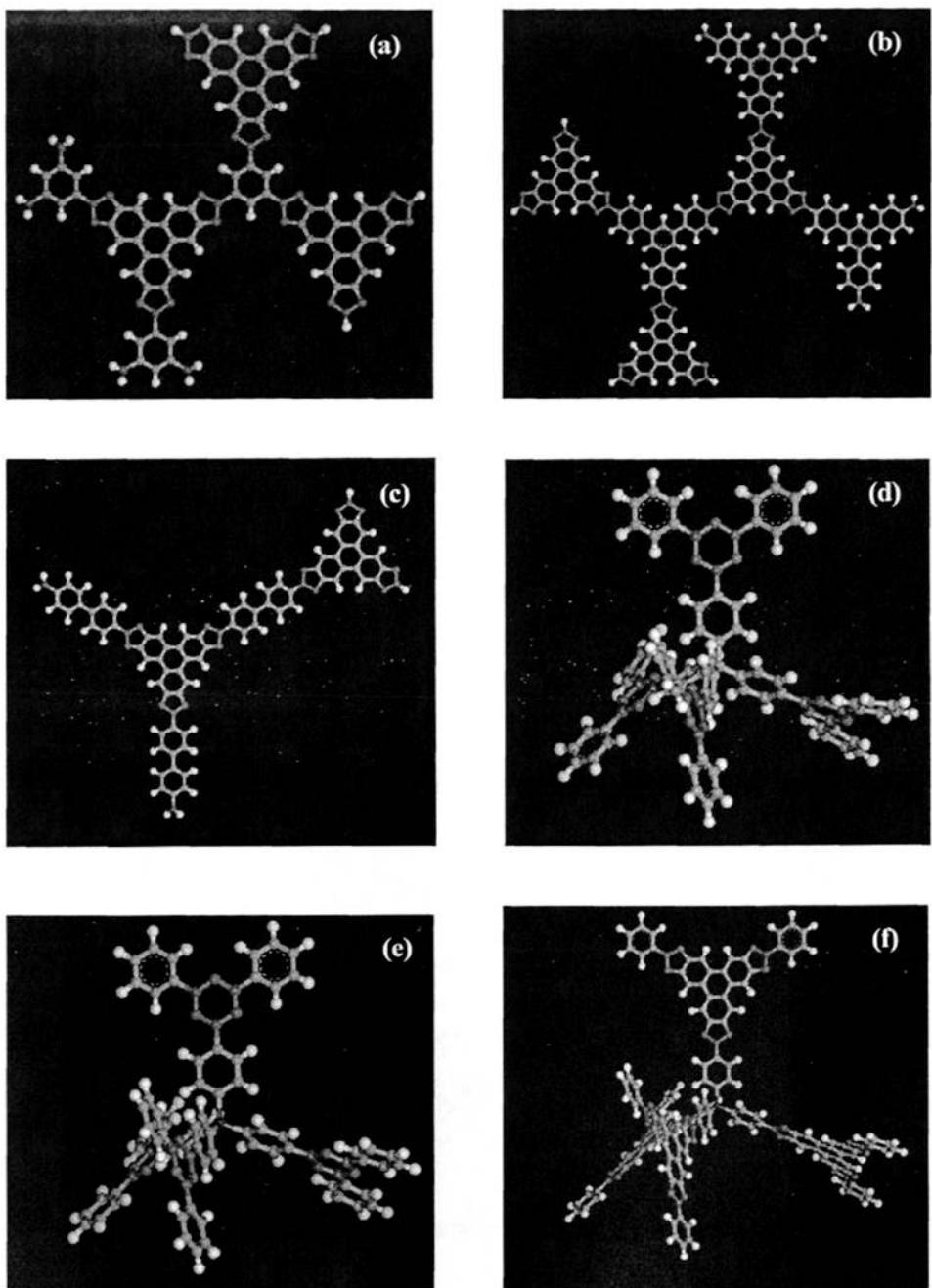


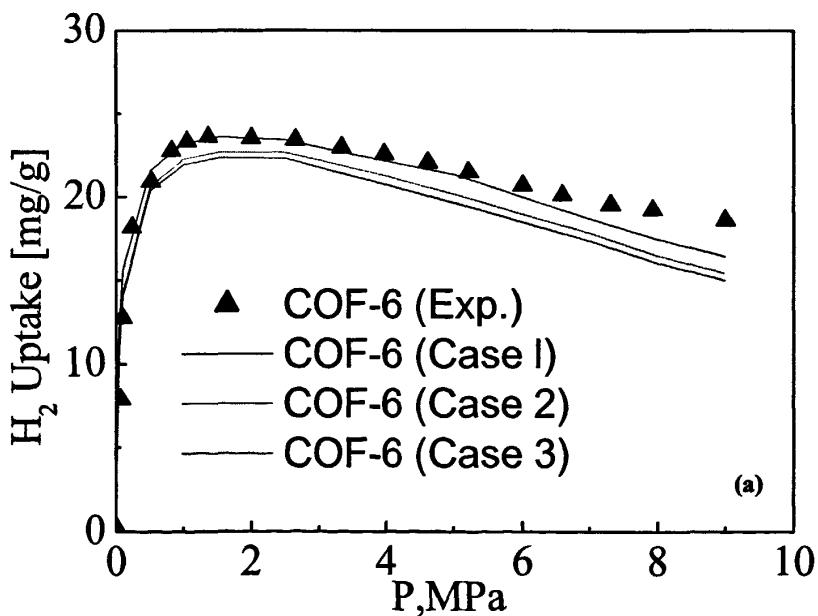
图 2-4 (a) COF-6 (b) COF-8 (c) COF-10 (d) COF-102 (e) COF-103 (f) COF-105 model clusters
示意图 (B:绿色, Si:蓝色, O: 红色, C:灰色, H: 白色)

Fig. 2-4 Model clusters of the COFs used in this work: (a) COF-6 (b) COF-8 (c) COF-10 (d)
COF-102 (e) COF-103 (f) COF-105 (B, green ; Si, blue ; O, red C, gray and H, white)

2.3.2 力场参数的验证

在分子模拟过程中，选择合适的原子/分子力场往往对于预测结果的可靠性起着非常决定性的作用。这一套力场的可靠性曾经在 MOFs 得到良好的验证 [92,93]。因此，这儿我们只需验证该力场在考虑电荷的 COFs 中的可靠性。

在本章中，我们对比一下 CO_2 , CH_4 和 H_2 的实验和模拟的超额吸附等温线数据^[94]。为了进一步说明考虑电荷是否能提高力场的可靠性，我们又分三种情况计算了 CO_2 和 H_2 超额吸附等温线数据：(1) 考虑所有的静电作用，(2) 关掉流体和材料之间的静电作用，(3) 关掉所有的静电作用。从图 2-4 上可以看出，考虑电荷后的超额吸附等温线与实验数据符合的很好。表明考虑电荷是非常有必要的而且该力场也是可靠的。图 2-4 还表明 COF-6 材料电荷对 H_2 影响程度比 CO_2 要强，另一方面， CO_2 之间的静电作用比 H_2 之间的静电作用明显。



(a)

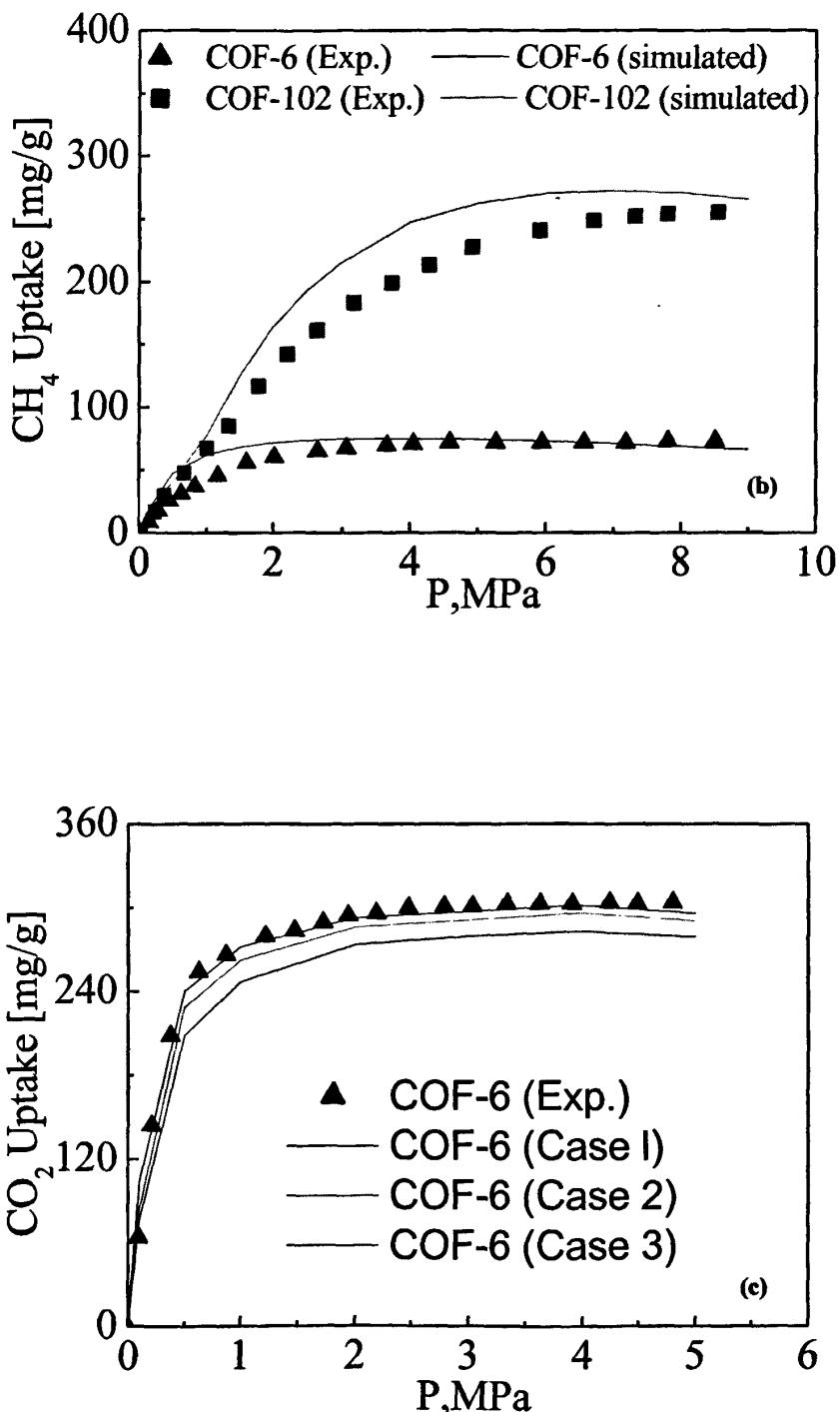


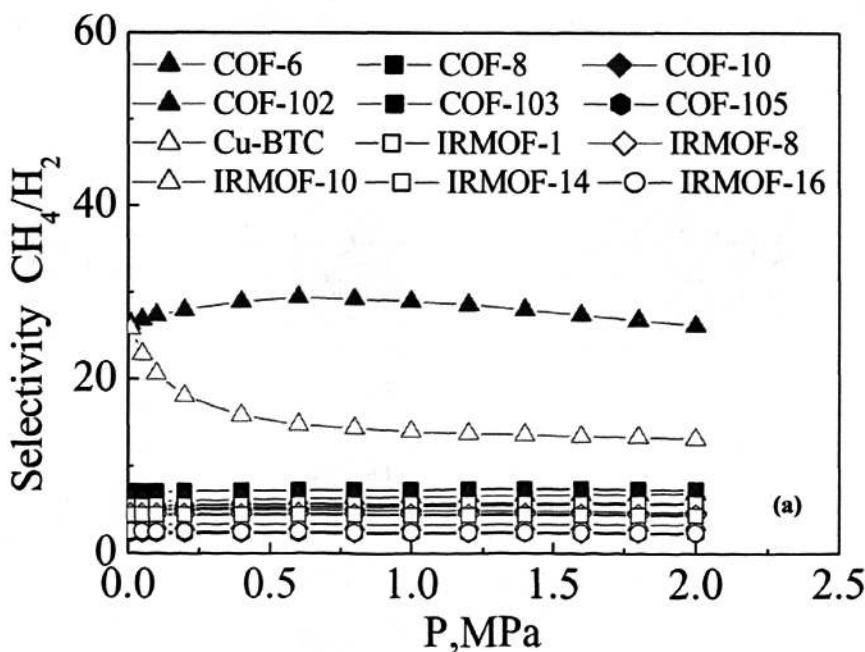
图 2-5 COF-6 和 COF-102 模拟和实验过量吸附等温线比较 (a) H_2 at 77 K (b) CH_4 at 298 K
(c) CO_2 at 298 K

Fig. 2-5 Comparison of simulated and experimental excess adsorption isotherms of (a) H_2 at 77 K (b) CH_4 at 298 K (c) CO_2 at 298 K in COF-6 and COF-102

2.3.3 COFs 和 MOFs 的分离性能的比较

在 298 K 下, 我们比较了 6 种 COFs (COF-6, -8, -10, -102, -103, -105), 和 6 种 MOFs (Cu-BTC, IRMOF-1, -8, -10, -14, -16) 吸附选择性。由图 2-5 可知, 在研究的压力范围内, COFs 和 MOFs 的分离性能差不多, 说明材料的类型不是影响分离的主要因素。更有趣的是, 对于所有的分离体系, COF-6 和 Cu-BTC 的分离能力明显高于其他材料。

我们可以这样理解: Cu-BTC 是一种由 side pockets 和 channels 组成的骨架材料。由于 side pockets 的存在, 导致产生较强的静电作用和空间阻碍作用, 在低压时这种作用能提高气体分离能力, 这是因为 pockets 总是是气体分子优先吸附的位置。从另一方面来讲, Cu-BTC 中存在一些 Open Metal Sites^[89], 这些 Open Metal Sites 能够提高四极矩差别比较大的气体分子的分离能力, 这是因为四极矩大的分子能够与 Open Metal Sites 产生较强的静电作用。COF-6 是一种类似碳纳米管并且带有许多小孔的 2D 骨架材料, 这种结构也能产生较强的静电作用和限制作用。为了更好地理解 Cu-BTC 和 COF-6 良好的分离性能, 我们进一步分析了等摩尔 CH_4/H_2 , CO_2/H_2 , CH_4/CO_2 的总吸附热差随 loading 变化情况 (图 2-6)。显然 Cu-BTC 和 COF-6 吸附热差要明显高于其他材料, 这就是为什么 Cu-BTC 和 COF-6 的分离性能要高于其他材料的原因。



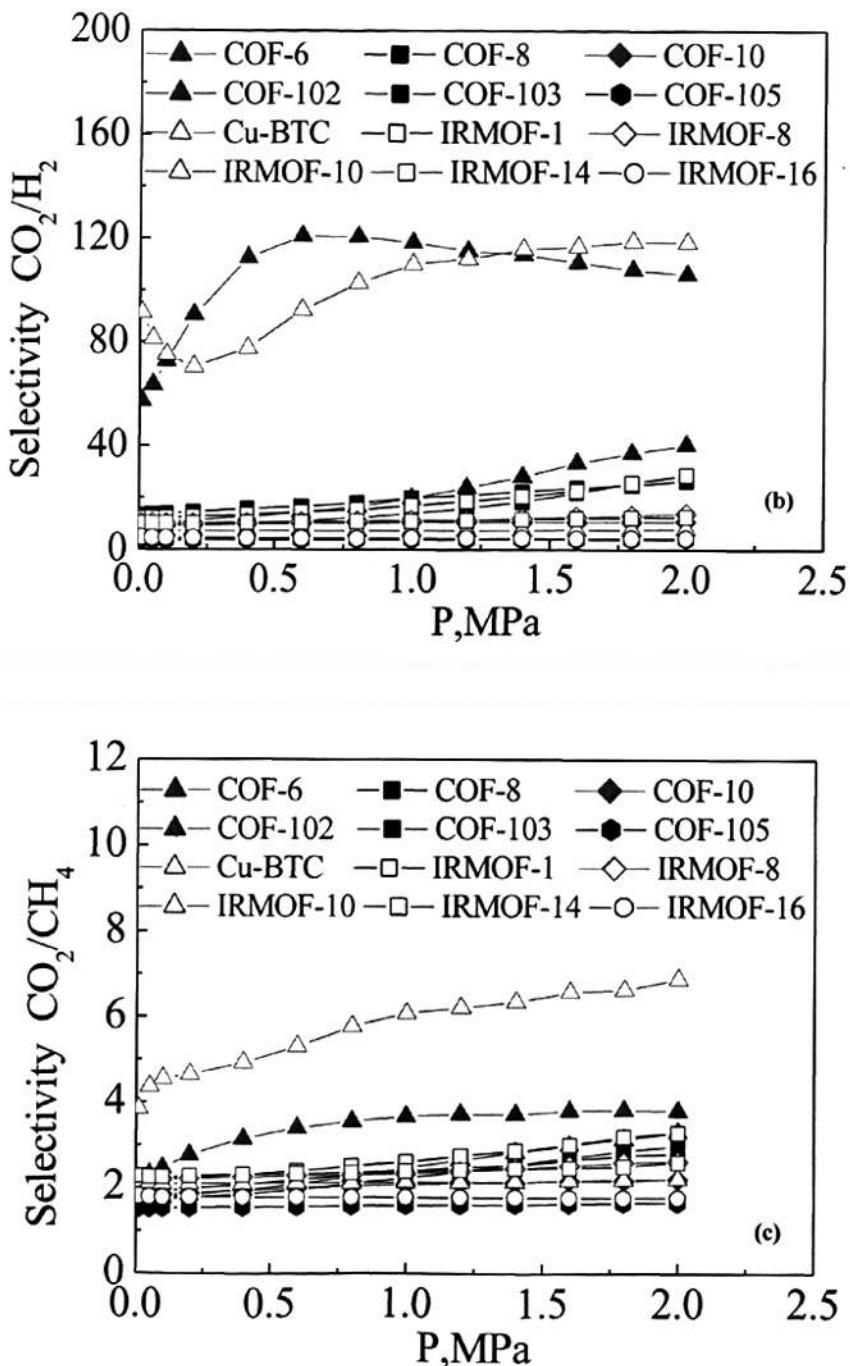
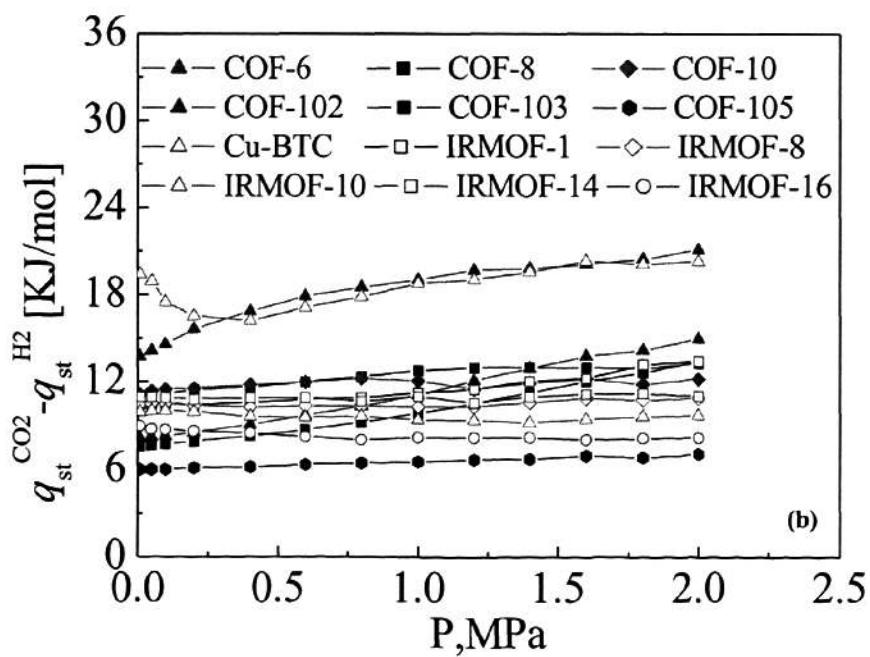
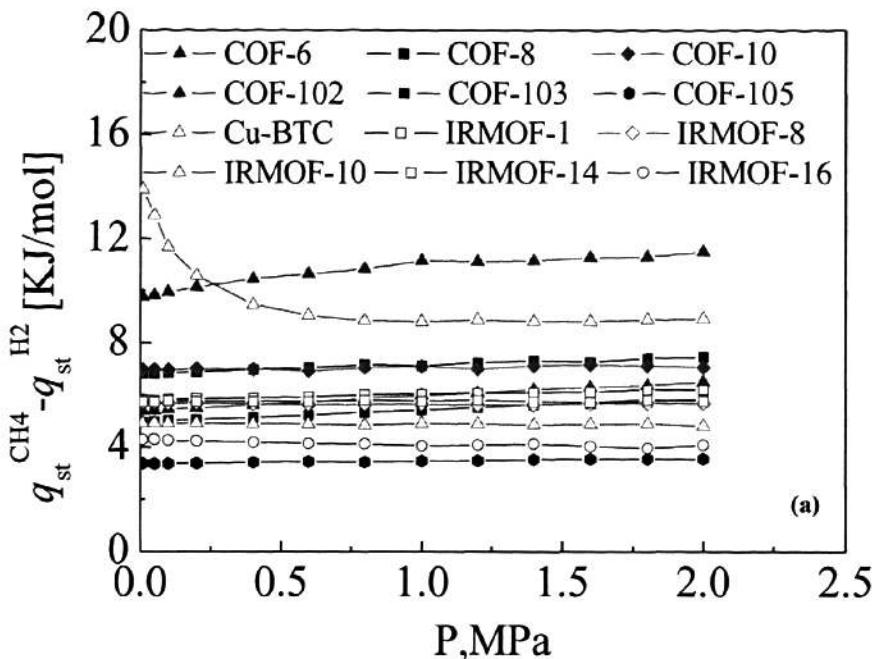


图 2-6 298 K 下, COFs 和 MOFs 中 (a) 等摩尔组分的 CH₄ 对 H₂ 的选择性 (b) 等摩尔组分的 CO₂ 对 H₂ 的选择性 (c) 等摩尔组分的 CO₂ 对 CH₄ 的选择性随压力变化情况

Fig. 2-6 (a) Selectivity for CH₄ from the equimolar mixture of CH₄/H₂ (b) Selectivity for CO₂ from the equimolar mixture of CO₂/H₂ (c) Selectivity for CO₂ from the equimolar mixture of CO₂/CH₄ in the COFs and MOFs



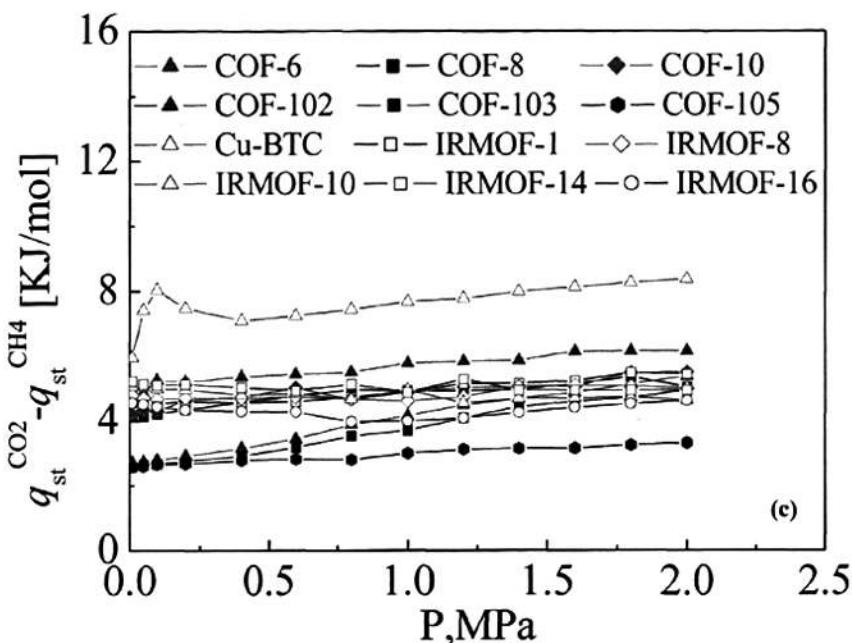


图 2-7 298 K 下, COFs 和 MOFs 中(a) CH₄/H₂ (b) CO₂/H₂, (c) CO₂/ CH₄ 的吸附热差随着压力变化情况

Fig. 2-7 Differences of isosteric heats of adsorption for (a) CH₄/H₂, (b) CO₂/H₂, (c) CO₂/ CH₄ in the COFs and MOFs

2.3.3 材料电荷的影响

在我们以前的工作中, 曾对 MOFs 中材料电荷对分离的影响做了大量的研究, 本章通过关掉流体分子和材料之间的静电作用, 来研究 COFs 中材料电荷对分离的影响。材料电荷对分离选择性的贡献可以定义如下:

$$\text{静电贡献} = \frac{(S_{\text{with}} - S_{\text{without}})}{S_{\text{with}}} \times 100\%$$

这里 S_{with} 和 S_{without} 分别表示考虑和未考虑 fluid-COF 静电作用的吸附选择性。模拟结果如图所示。这里我们对 COFs 和 MOFs 做了下比较, 从图 2-7 和图 2-8 上可以看出, 尽管 COFs 的静电贡献比 MOFs 小, 但是 COFs 中材料电荷的影响还是需要考虑, 尤其是在低压的情况下。另外, 2 D COFs 电荷对分离的影响要高于 3 D COFs。

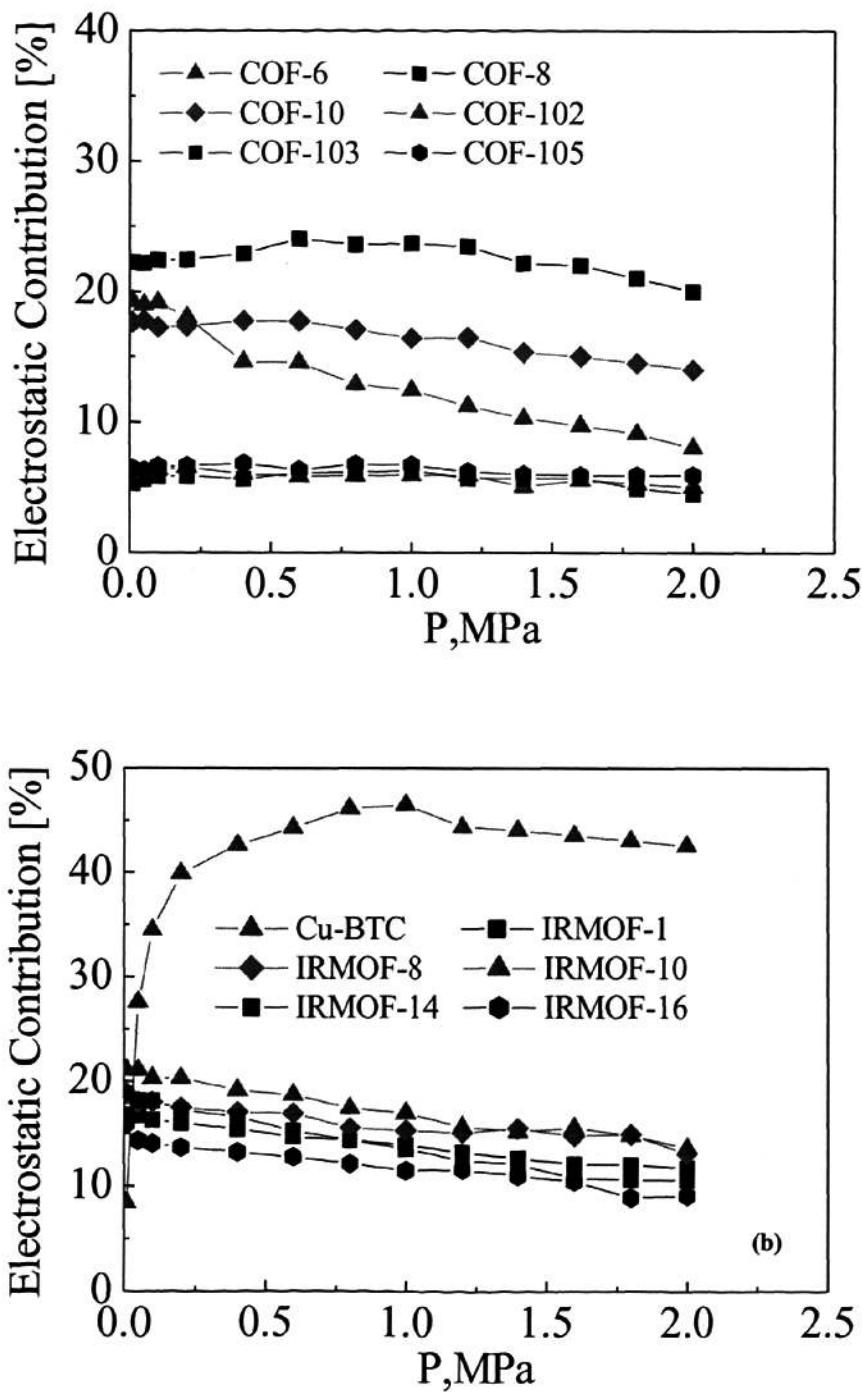
图 2-8 298 K 下 CO_2/CH_4 的静电贡献: (a) in the six COFs (b) in the six MOFs

Fig. 2-8 Effect of electrostatic interactions on binary mixture of CO_2/CH_4 at 298 K: (a) in the six COFs (b) in the six MOFs

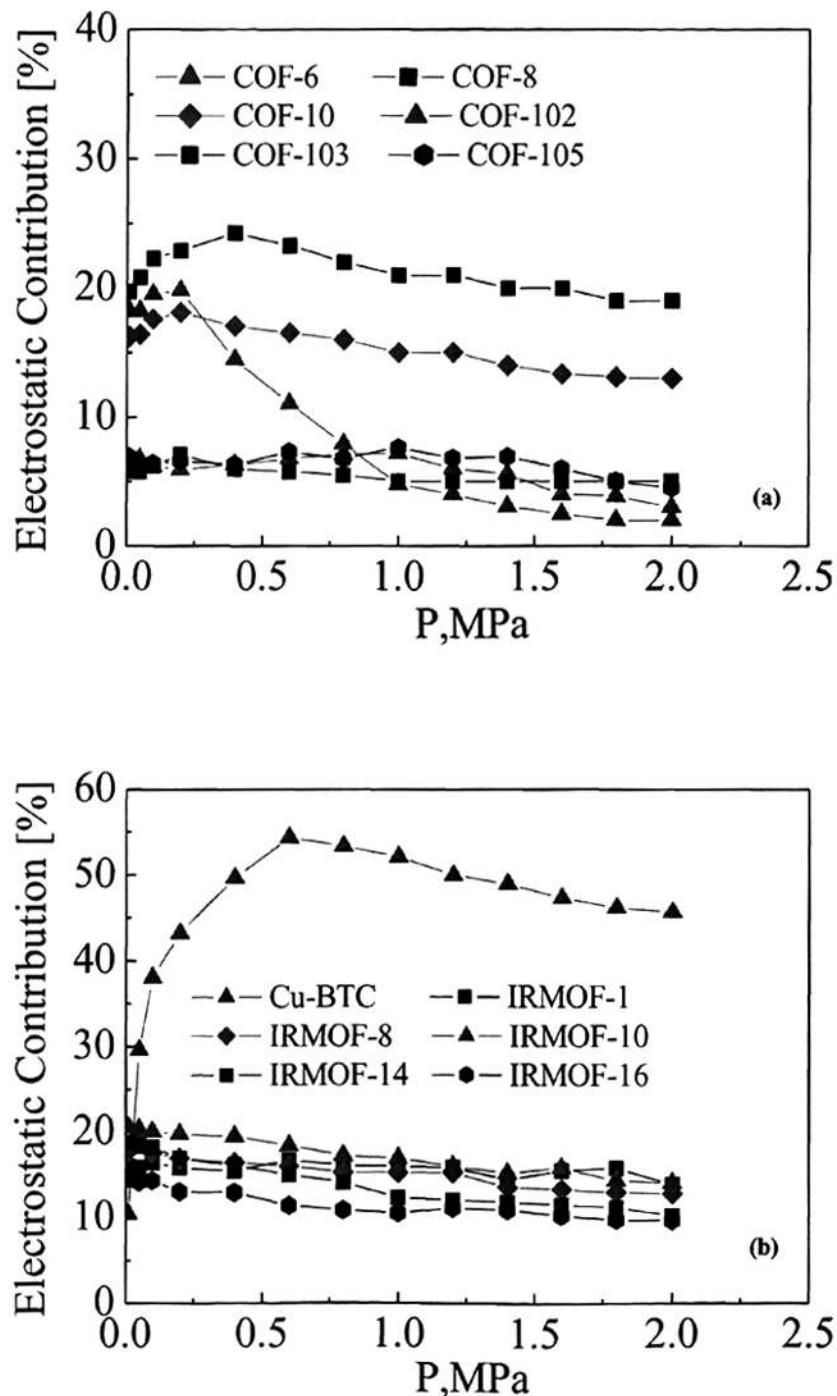
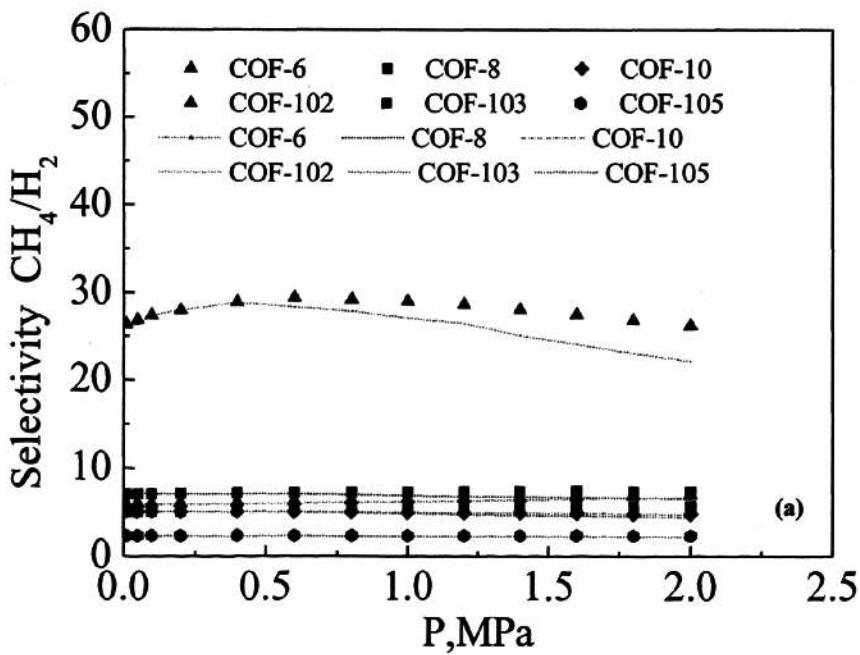
图 2-9 298 K 下 CO_2/H_2 的静电贡献: (a) in the six COFs (b) in the six MOFs

Fig. 2-9 Effect of electrostatic interactions on binary mixture of CO_2/H_2 at 298 K: (a) in the six COFs (b) in the six MOFs

2.3.4 IAST 理论验证

众所周知, IAST 理论^[94]能很好的预测气体混合物在沸石中的吸附行为^[78,79]。我们以前的工作曾证明 IAST 理论也适用于气体混合物在 MOFs 中的吸附行为。本章主要验证 IAST 是否适用 COFs (图 2-9)。这里我们用 GCMC 和 IAST 的方法, 分别计算了 CH₄/CO₂/H₂ 二元气体混合物在 COFs 中的吸附选择性。除了 CO₂/H₂ 混合物在 COFs 吸附 GCMC 和 IAST 差别比较大外, 对于所有分离体系其他材料而言, GCMC 和 IAST 符合的非常好。这种现象在 Cu-BTC 中也可以看到。主要原因如下: COF-6 是一种 2 D 的多孔材料, 导致对 CO₂ 分子产生较强的限制作用, 对 H₂ 的限制作用却并不明显。另一方面, H₂ 具有较弱的四极矩, 而 CO₂ 具有较强的四极矩, 结果 CO₂ 与 COF-6 之间的静电作用强于 H₂ 与 COF-6 之间的静电作用。以上两个原因导致这个体系处于高度不理想状态, 结果导致 GCMC 和 IAST 差别比较大。从图我们可以知道 IAST 适合大多数 COFs。当然这也起源于体系的理想性。对于那些由于限制效应影响的高度不理想系统, GCMC 和 IAST 差别比较大。



(a)

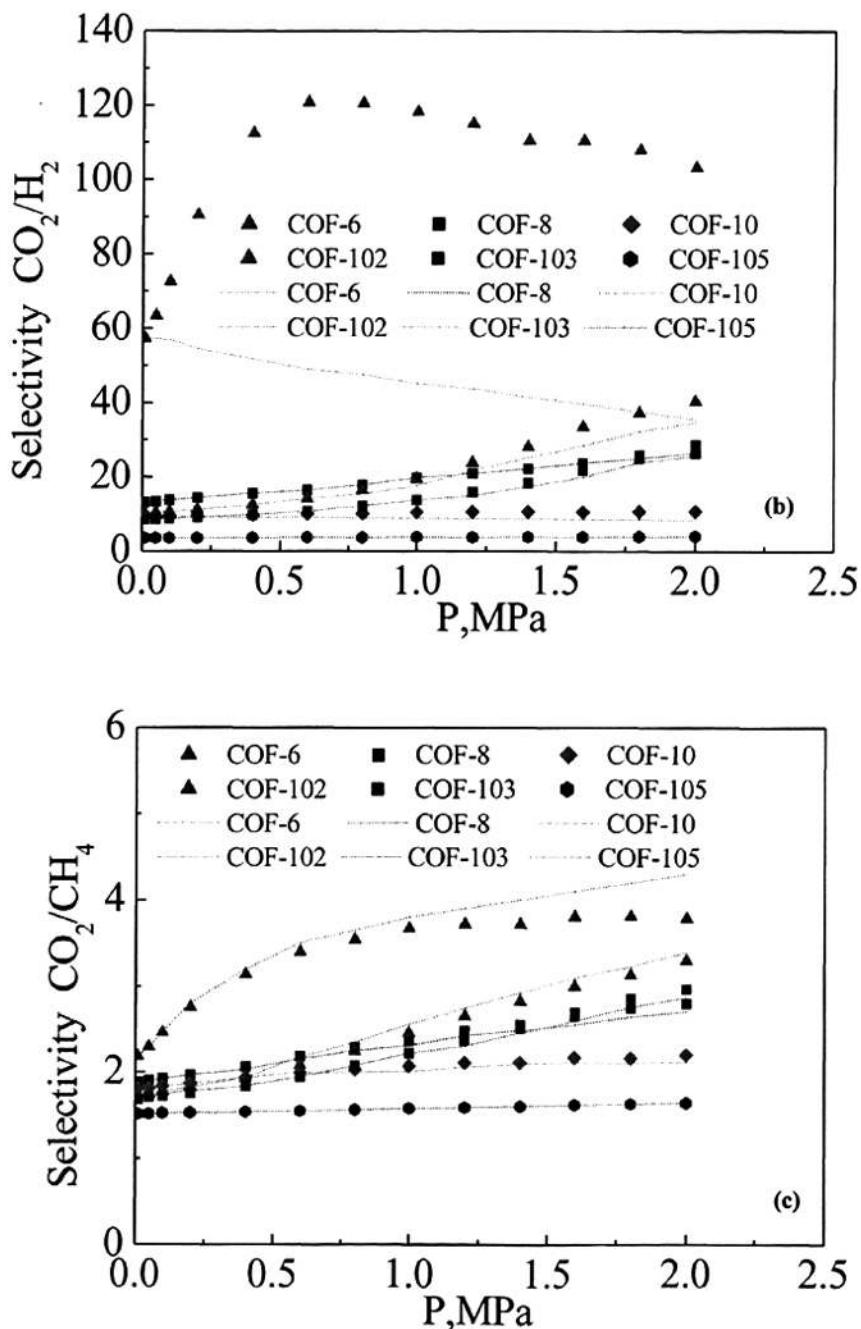


图 2-10 298 K 下 COFs 中 IAST (short dot line) 和 GCMC (symbol) 选择性比较: (a) CH_4/H_2
(b) CO_2/H_2 和 (c) CO_2/CH_4

Fig. 2-10 Comparison of IAST (short dot line) and GCMC (symbol) for selectivity of (a) CH_4/H_2 (b) CO_2/H_2 and (c) CO_2/CH_4 in the COFs at 298 K

2.4 本章小结

本章主要采用了 GCMC 的方法模拟了 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 体系中 COFs 和 MOFs 的吸附选择性，结果表明：

- (1) 298 K 下，在研究的压力范围内，COFs 和 MOFs 的吸附性能比较接近。
- (2) 尽管 COFs 的静电贡献比 MOFs 小，但是 COFs 中材料电荷的影响还是需要考虑，尤其是在低压的情况下。另外，2 D COFs 电荷对分离的影响要高于 3 D COFs。
- (3) 除了 CO_2/H_2 混合物在 COFs 吸附 GCMC 和 IAST 差别比较大外，对于所有的分离体系其他材料而言，GCMC 和 IAST 符合的非常好。我们可以知道 IAST 适合大多数 COFs。当然这也起决于体系的理想性。对于那些由于限制效应影响的高度不理想系统，GCMC 和 IAST 差别比较大。

第三章 CO₂/N₂体系中 MOFs 吸附分离性能的研究

3.1 引言

金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）作为一种新型的多孔材料，凭借其比表面高，可裁剪的孔道结构，在气体储存领域展现出美好的应用前景。MOF 材料不仅具有多孔材料领域的应用，例如气体储存、分离、催化等，而且他们的性质可以通过定向的选择金属离子中心和有机官能团进行调控，在光学、电学、磁学、手性拆分等领域展示出潜在的应用前景。研究者从不同的角度出发，通过开发新配体，采用新方法，合成了很多结构新颖、性能良好的金属—有机骨架材料，为金属—有机骨架材料的广泛应用奠定了基础。

吸附是一表面现象，在流体（气或液）与固体表面（吸附剂）相接触时，流—固之间的分子相互作用引起流体分子（吸附质）浓缩在固体表面。由于吸附剂本身的化学结构、化学键等物理化学性质，从而形成了物理吸附或化学吸附。对一流体混合物，其中某些组分因流—固作用力不同而优先得到浓缩，产生选择性吸附，实现分离，具有脱除痕量物质的能力，这对气体或液体混合物中组分的提纯，深度加工精制及废气污染防治等有重要意义。

影响吸附分离效果应用的一个关键是吸附剂—具有各种微孔结构和比表面大的固体多孔材料（一般为 150 到 1500 m².g⁻¹），用于流体混合物中组分的吸附分离。吸附剂的类型有很多，主要有活性炭、沸石分子筛、氧化铝、硅胶、高分子吸附剂和离子交换树脂、纳米结构的碳材料及一些新型的吸附材料，包括 MOFs。吸附分离多孔材料主要包括以下几个方面：

（1）活性炭

活性炭是一种含碳物质的颗粒和粉末，主要是生物有机物质（如煤、石油、沥青、木屑、果壳等）经炭化和活化得到的疏水性吸附剂。由于活性炭具有发达的孔结构和巨大的比表面积，并能保持孔隙内积聚的吸附质的物理、化学的稳定性等特性，可以在广泛的 PH 值范围内使用。主要应用在化学工业、制药工业、食品等领域的溶剂回收、气体净化和分离等。

（2）分子筛

分子筛又称沸石，是一种水合硅酸盐类，他们有着类似的组成和性质，组成中都含有 SiO₂ 和 Al₂O₃，另外还含有一些其他金属阳离子等。分子筛中有许多大小相同的空腔，空腔之间又有许多直径相同的微孔相连，形成均匀的、数量级微分子直径大小的孔道，因而能将比孔道直径小的物质分子吸附在空腔内，而把比孔道直径大的物质分子排斥在外，从而使分子大小不同的混合物分开。分子筛因具有很大的内表面积，可以吸附相当数量的吸附质，同时内晶表面高

度极化，晶穴内部有强大的静电场起着作用，微孔分布单一均匀，并具有普通分子般的大小，宜于吸附分离不同的物质分子。分子筛吸附的显著特征之一，就是它具有选择性吸附性能。

(3) MOF 材料

MOFs 材料作为孔径、比表面积及孔表面积可调控的一类新型多孔固体，其在吸附分离，特别是择形分离方面有巨大的应用潜力。

Xiong 等人证实他们合成的手性微孔络合聚合物对 rac-2-丁醇的对应异构体的选择性达到 100%；Lin 等人报道了对 1, 2-二胺环己烷只有 10% 对应异构体的选择性的手性微孔络合聚合物。证实这些化合物在客体分子移去后仍然能维持其机构的完整性。这些化合物说明了手性纳米多孔材料对更大范围的手性化合物的分离的应用潜力。

由于多孔材料特有的骨架结构和表面性质，使得其对不同的气体的吸附作用不一样，从而可以对某些混合气体体系进行分离。Kim 等人合成了甲酸锰化合物，其比表面不是很大，约为 $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，但是这种金属—有机骨架材料对氮气、氢气、氩气、二氧化碳、甲烷等具有选择性的吸附。对氢气和二氧化碳的吸附能力很强，但对氮气、氢气、氩气、甲烷的吸附能力却很弱。这种材料就可以作为选择分子筛材料，可能会有很重要的工业用途，如从天然气中脱除二氧化碳，从含有氮气、一氧化碳或甲烷的混合气体回收氢气等。Li 等人几乎是在同一时间也报导了对氢气和二氧化碳具有选择性吸附的微孔类分子筛材料 $[\text{Cu(hfipbb)}(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]$ ，他的一维孔道也是由笼 (5.1 Å) 和窗 (3.5 Å) 构成的。在室温，48 atm 压力条件下，氢气和二氧化碳的吸附量分别为 1.0wt% 和 1.1wt%。尽管该材料的孔道小而且氢气吸附性能也不如 IRMOF-1 好，但其孔道利用率却比 IRMOF-1 高得多。Bulow 等人对 Cu-BTC 的合成方法进行了一系列的物质吸附性能进行了评价。实验表明，其吸附性能要好于沸石 13X，并且能有效分离一氧化碳/二氧化碳、二氧化碳/甲烷、和乙烯/乙烷等混合气体，此外还能脱除氮的氧化物，净化空气等。Long 等人首次合成了含金属 Mg 的 MOF 材料： $[\text{Mg}_3(\text{NDC})_3(\text{DEF})_4]$ 。该化合物能选择性吸附氧气和氢气，可以用来回收合成氨尾气中的氢气，分离空气（氧气和氮气）等。

分子模拟作为一种研究多孔材料流体性质的有效手段，在 MOF 材料中主要研究其吸附过程和机理的吸附特性。目前研究 MOFs 中气体吸附分离主要以吸附小分子为主。

Snurr 等人采用 GCMC 的方法，详细的研究了 IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-14, IRMOF-16 等一系列中甲烷、正丁烷的吸附性质及其混合物的分离作用。考察了 MOF 材料中有机配体对其吸附和

分离的影响作用，评价了 IRMOFs 系列材料分离甲烷/正丁烷组分的可行性。并在理论上设计出具有一定分离性能的 MOF 材料，采用分子模拟的方法给予了佐证。Yang 和 Zhong 采用分子模拟的方法研究了 Cu-BTC 材料对天然气的净化效果。得出，由于吸附分子的性质不同，而导致 MOF 材料对吸附分子产生大小不同的静电力，导致对吸附分子的选择性分离。在另一篇文献里，作者研究了 CO₂/CH₄/H₂ 体系在 IRMOF-1 和 Cu-BTC 中的吸附分离，比较了两种材料的结构特点对吸附分离的影响，得出骨架孔的几何形状及孔尺寸是影响分离效果、选择性的重要因素。Jiang 等人采用了 GCMC 模拟研究了直链和支链烷烃在 IRMOF-1 中的吸附机理和分离性能，得出，直链烷烃 (C₁-nC₅) 的吸附性质跟其碳原子数成线性关系，低压下长链烷烃比短链烷烃容易吸附，反之，在高压下短链烷烃比长链烷烃容易吸附。其混合物在 IRMOF-1 中的吸附分离，与纯组分吸附有类似的规律。Yang 和 Zhong 采用分子模拟的方法研究了 Cu-BTC 材料对烟道气的净化效果。得出 Cu-BTC 材料在从废气分离 CO₂ 方面是一种很有应用前景的新型 MOF 材料。Liu 和 Zhong 采用分子模拟的方法研究了 CH₄/H₂ 体系在连锁结构材料和非连锁结构材料中的吸附分离，发现连锁结构比非连锁结构具有更强的分离能力。

众所周知，大气中的 CO₂ 排放量的增加是导致全球气候变暖的主要根源，由于经济上可行且效率较高，近些年来采用多孔吸附材料从废气中 CO₂ 气体受到极大的关注^[67]。目前大气中过剩的 CO₂ 气体主要来自于石化材料燃烧后所排放的废气。金属—有机骨架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs)，是由金属离子与有机配体自组装而成的配位聚合物，因此也叫金属—有机配聚物，由于金属—有机骨架材料具有特殊的孔道结构和表面化学性质，近年的研究已表明其在吸附、分离和催化领域具有良好的应用前景^[69-71]，有望成为替代沸石等介质的下一代多孔材料。

本章以 CO₂ 与 N₂ 的吸附分离为研究对象，从 32 种 MOF 材料中筛选出具有良好分离性能的材料。另外，本工作为 MOF 材料在化工领域的实际应用及新型 MOF 材料的设计，提供重要的理论参考依据。

3.2 计算模型和方法

3.2.1 GCMC 模拟过程

本章采用巨正则蒙特卡罗模拟计算方法，对 298 K 下对 CO₂/N₂ 体系在 MOFs 中吸附分离行为进行了模拟研究。GCMC 模拟方法通常被用来模拟流体的吸附。其模拟对象为某一温度 T , 体积 V , 化学位 μ 恒定的敞开体系。因为这些参数在实验的吸附测定过程中也是恒定的，因而模拟结果便于与实验结果直接进行比较。根据统计力学理论，其配分函数 Ξ 为：

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(N\mu/k_B T)}{N! \Lambda^{3N}} \int \cdots \int \exp(-U/k_B T) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad \text{式(3-1)}$$

其中 N 代表体系中的粒子数, \mathbf{r}_i 代表体系中第 i 个分子的位置矢量, Λ 代表德布罗意热波长, k_B 代表 Boltzman 常数, U 代表流体分子之间的总势能。热力学量 A 的系综平均可表示为：

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N \exp(N\mu/k_B T)}{N! \Lambda^{3N}} \int \cdots \int A \cdot \exp(-U/k_B T) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad \text{式(3-2)}$$

在具体实施模拟时，每一步都包含下述三种扰动：(1) 插入一个分子到模拟盒子中；(2) 从模拟盒子中删除一个分子；(3) 在模拟盒子里分子从一个位置移到另一个位置。在模拟中，我们采用等权重选择分子算法，使得在插入、删除、移动这三种扰动下，各构型产生的可能性都为 1/3。

1. 分子的插入

随机插入一个分子得到一个新构型，接受插入得到的新构型概率为：

$$acc(N \rightarrow N+1) = \min[1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp\{\beta[\mu - U(N+1) + U(N)]\}] \quad \text{式(3-3)}$$

2. 分子的删除

随机删除一个分子得到一个新构型，接受删除分子成功的概率为：

$$acc(N \rightarrow N-1) = \min[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\{-\beta[\mu + U(N-1) - U(N)]\}] \quad \text{式(3-4)}$$

3. 分子的移动

随机选择一个分子，从构型 s 随机移动得到新构型 s' 。该移动的接收概率

为：

$$acc(s \rightarrow s') = \min[1, \exp\{-\beta[U(s'^N) - U(s^N)]\}] \quad \text{式 (3-5)}$$

式 3-3~式 3-5 中, μ 为化学位, U 为构型的势能, V 为模拟盒子的体积, N 为粒子数目, λ 为德布罗意热波长, $\beta = 1/k_B T$, 其中 k_B 为波尔兹曼常数, T 为温度。在模拟过程中, 为了消除初始构型对模拟结果的影响, 模拟最初的那一部分构型没有参加系统热力学性质统计平均。更详细的算法描述可参考有关文献^[54]。

3.2.2 MOFs 材料的计算模型

在本章中, 我们选用 32 种 MOF 材料, 包括 11 种 IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), 6 种 PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), 7 种 ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78) 和其他 8 种 MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB')^[66,95], 这些材料的结构模型均采用 XRD 测定的数据, 在 Materials Studio 商业软件包中的 Visualizer 模块构建几何模型, 在模拟计算时采用刚性的几何模型。为了保证研究结果的可靠性, 我们选用了不同的拓扑结构、不同孔径和化学特性的 MOFs, 材料的结构特性如 Table3-1 所示。

表 3-1 本工作中 MOFs 的性质
Table 3-1 Structural Properties for the MOFs studied in this work

material	pore shape ^a	cell angle ^a (deg)	d _{pore} ^a (Å)	ρ _{crys} ^a (g/cm ³)	V _{free} ^b (Å ³)
IRMOF-1	cubic	α = β = γ = 90	10.9/14.3	0.59	17237.5
IRMOF-3	cubic	α = β = γ = 90	10.0/15.0	0.63	17066.9
IRMOF-6	cubic	α = β = γ = 90	9.1/14.5	0.65	17257.7
IRMOF-8	cubic	α = β = γ = 90	12.5/17.1	0.45	27247.8
IRMOF-10	cubic	α = β = γ = 90	16.7/20.2	0.33	40285.5
IRMOF-11	cubic/catena	α = β = 90 , γ = 120	7.0/12.0	0.76	30271.1
IRMOF-12	cubic	α = β = γ = 90	14.1/17.9	0.38	40285.5
IRMOF-13	cubic/catena	α = β = 90 , γ = 120	8.7/12.4	0.75	30271.9
IRMOF-14	cubic	α = β = γ = 90	14.7/20.1	0.37	40640.2
IRMOF-16	cubic	α = β = γ = 90	23.3	0.21	9924.93
IRMOF-18	cubic	α = β = γ = 90	8.1/13.3	0.74	16803.8
PCN-6'	pocket/channel	α = β = γ = 90	15.2/30.3	0.28	10142.9
PCN-6	pore/catena	α = β = 90 , γ = 120	9.2	0.56	76038.9
PCN-9	cage/channel	α = β = γ = 90	6.7/14.0	0.86	16462.1
PCN-10	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	8.1	0.77	9374.1
PCN-11	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	8.1	0.75	9569.3
PCN-14	cage/channel	α = β = 90 , γ = 120		0.87	22699.7
ZIF-1	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	6.3/6.9	1.21	2195.9
ZIF-3	pore/channel	α = 90, β = 98.62 ,γ = 90	4.6/6.0	0.88	6204.1
ZIF-10	pore/channel	α = β = γ = 90	8.2/12.1	0.70	14210.8
ZIF-68	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	7.5/10.3	1.03	11363.6
ZIF-69	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	4.4/7.8	1.00	11435.7
ZIF-71	pore/channel	α = β = γ = 90	4.2/16.5	1.09	23280.7
ZIF-78	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	3.8/7.1	1.01	11541.0
Cu-BTC	pocket/channel	α = β = γ = 90	5.0/9.0	0.88	18280.8
mesoMOF-1	channel	α = β = γ = 90	8.5/17.6	0.25	12216.3
MOF-2	channel	α = 90, β = 102.83 ,γ = 90	5.0	1.21	1261.0
MOF-14	cage/channel	α = β = γ = 90	7.6/14.0	0.72	19506.4
MOF-177	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	10.8/11.8	0.43	35745.9
MOF-505	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	8.0/10.0	0.93	7311.2
MOF-602	pore/channel	α = β = 90 , γ = 120	15.2	0.49	19465.7
MOF-HTB'	pocket/channel	α = β = γ = 90	10.0/19.1	0.22	14881.8

^a Obtained from the XRD crystal data. ^b. Calculated with the Materials Studio package.¹⁸

3.2.3 势能模型及力场参数

本章中 CO₂采用刚性线性三点作用模型，同时考虑静电作用，C-O 键长为 0.116nm, Lennard-Jones(LJ)势能作用点上 O 原子和 C 原子的电荷为(q_o = -0.350 e and q_c = 0.700 e)。N₂是双原子分子，这里视为三点模型，LJ 作用点在分子质心处，N 原子电荷为(q_N=-0.482e)，质心的电荷为(q_{COM} = 0.964e)，对于分子间以及分子与材料的相互作用力时，静电相互作用采用 Ewald 加和方法计算，非键合的范德华相互作用，采用 LJ 势能模型来描述。即：

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3-6)$$

其中， r_{ij} 表示 LJ 势能模型点之间的位置向量， σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 表示 LJ 势能模型点之间的交互作用势能参数。且所有的 LJ 交互作用参数由 Lorentz-Berthelot 混合规则来确定。即：

$$\sigma_{MF} = 0.5(\sigma_{MM} + \sigma_{FF}) \quad (3-7)$$

$$\epsilon_{MF} = \sqrt{\epsilon_{MM} \epsilon_{FF}} \quad (3-8)$$

MOF 材料被认为具有刚性的结构，即材料中所有的原子均处于各自的平衡位置，因而材料中个原子之间的相互作用在模拟中不被考虑。因材料和流体都带电，所以要考虑流体分子和骨架原子上的静电作用。骨架原子上的电荷通过 DFT/B3LYP 水平上，采用 ChelpG 的方法计算得到。MOF 材料势能参数均来自 Dreiding 力场。如 Table 3-2 所示。这一套力场已被成功用于模拟纯气体和混合气体在 MOFs 中的吸附行为。

表 3-2 本工作中 Lennard-Jones 参数

Table 3-2 Lennard-Jones Parameters used in this work

atom/molecule	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
CO ₂ _O	79.00	3.05
CO ₂ _C	27.00	2.80
N ₂ _N	36.00	3.31
Cr	7.55	2.69
V	8.05	2.80
Co	7.05	2.56
Al	156.00	3.91
Zn	27.68	4.04
Cu	25.16	3.09
O	48.16	3.03
C	47.86	3.47
N	38.95	3.26
Cl	142.57	3.52
H	7.65	2.85

3.2.4 模拟细节

本章采用巨正则系综蒙特卡罗 (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) 模拟方法, 计算纯组分气体或混合物在 MOFs 中的吸附情况。和我们以前工作类似, 所有的 MOFs 都被视为刚性骨架材料, 即在模拟中, 材料中所有的原子均处于各自的平衡位置。LJ 相互作用的截断半径为 12.8 Å, 静电作用采用 Ewald 加和方法计算。在 GCMC 中, 我们采用 Peng-Robinson 方程把实验压力转化成逸度。GCMC 模拟的总步数为 2000 万步, 其中前 1000 万步保证体系达到平衡, 后 1000 万步用于热力学统计研究。具体的模拟细节见文献。

在模拟过程中, 组分的吸附热 q_{st} 由方程 $q_{st} = RT - (\partial U / \partial N_{ads})_{T,V}$ 计算, 这里 N_{ads} 代表组分的绝对吸附量, U 代表吸附质在吸附剂中的总内能。另外, 在吸附分离过程中, 通常用选择性系数 S 来表征材料吸附能力的好坏, 分离系数是吸附剂能否分离二组分混合物的重要参数之一, 二元混合物中 A 组分和 B 组分发生吸附分离, A 组分对 B 组分吸附的选择性系数 $S_{A/B}$ 表示为: $S = (x_A / x_B)(y_B / y_A)$, 式中: x 代表吸附质 A 或者 B 在吸附相所占摩尔分数, y 代表吸附质 A 或者 B 在体相所占摩尔分数。分离系数 $S_{A/B}$ 如果大于 1, 表示 A 组分能从 B 组分分离, 分离系数 $S_{A/B}$ 越大表示分离效果越好。

3.3 结果和讨论

3.3.1 MOFs中原子电荷的计算

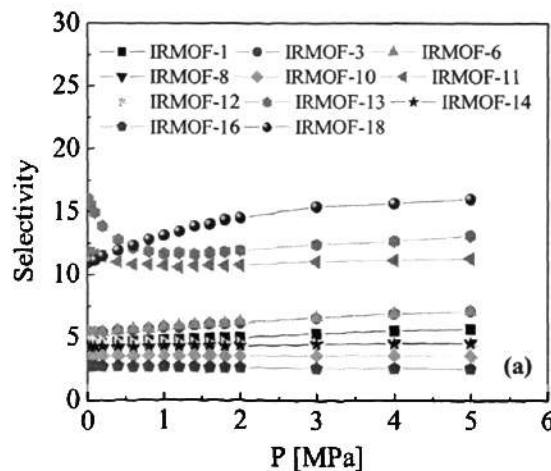
在模拟中，骨架材料原子电荷总是作为输入参数的一部分。本章中 MOFs 的电荷取自文献^[66,95]。

3.3.2 力场参数的验证

在分子模拟过程中，选择合适的原子/分子力场往往对于预测结果的可靠性起着非常决定性的作用。这一套力场的可靠性曾经在 MOFs 得到良好的验证。

3.3.3 二元混合物的吸附

众所周知，大气中的 CO₂ 排放量的增加是导致全球气候变暖的主要根源，由于经济上可行且效率较高，近些年来采用多孔吸附材料从废气中 CO₂ 气体受到极大的关注。目前大气中过剩的 CO₂ 气体主要来自于石化材料燃烧后所排放的废气。CO₂ 和 N₂ 组成的二元混合物是废气分离纯化过程中最常涉及的重要体系，因此本文将讨论的重点放在该体系上。图 3-1 示出了 298 K 下，二元气体混合物 CO₂/N₂ 在 11 种 IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), 6 种 PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), 7 种 ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78)和其他 8 种 MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB')吸附选择性随 loading 变化情况，所模拟的压力范围为 0-5.0 MPa，混合物的摩尔组成为 CO₂:N₂=15:85。



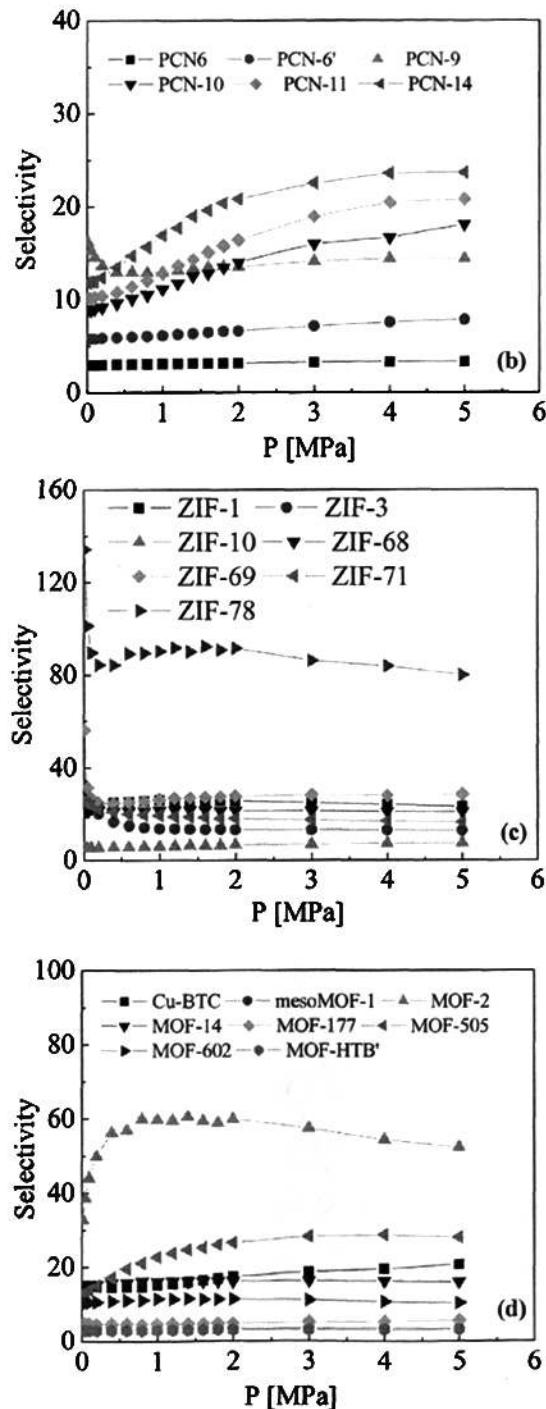


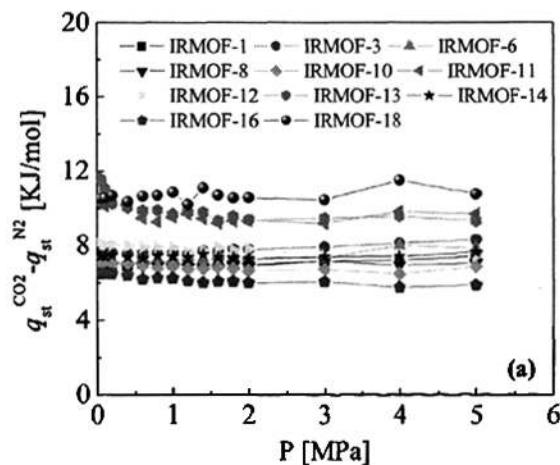
图 3-1 298 K 下, (a) IRMOFs, (b) PCNs, (c) ZIFs, (d) other MOFs 中 CO_2 对 N_2 的选择性系数随压力的变化情况, 气体组成:15% CO_2 和 85% N_2

Fig. 3-1 Selectivity for CO_2 from the mixture of CO_2/N_2 in the (a) IRMOFs, (b) PCNs, (c) ZIFs, (d) other MOFs at 298K, gas composition: 15% CO_2 and 85% N_2

从图 3-1 上可以看出, IRMOF-1、IRMOF-13、PCN-9、ZIF-3、ZIF-69、ZIF-71 和 ZIF-78 对 CO₂ 的吸附选择性, 随着压力的增加而单调减少, 这是因为在所模拟的压力范围内, CO₂ 的能量效应并不明显, 而填充效应或熵效应使得这些材料对 N₂ 分子的吸附作用占主导地位, 并最终导致材料对 CO₂ 的吸附选择性单调减少。然而我们还看到其他材料对 CO₂ 的吸附选择性, 随着压力的增加而单调增加, 这是因为在所模拟的压力范围内, N₂ 填充效应或熵效应并不明显, 而能量效应使得这些材料对 CO₂ 分子的吸附作用占主导地位, 并最终导致材料对 CO₂ 的吸附选择性单调增加。

由图 3-1a 可知, 在研究的压力范围内, 具有连鎖结构的材料的分离能力明显要高于其他材料。另外, 我们也发现, IRMOF-18 的分离能力也明显高于非连鎖结构材料, 主要原因是: IRMOF-18 材料中的苯环上存在有-CH₃, -CH₃ 的存在导致材料的孔变小, 正是由于这种小孔的存在, 导致 IRMOF-18 比其他非连鎖材料拥有较好的分离性能。

图 3-1d 可知, ZIFs 系列中 ZIF-78 具有良好的分离性能, 这是由于 ZIF-78 孔道里全是-NO₃, 这些硝基能够于四极矩大的气体分子产生较强的静电作用, 进而提高其分离能力。图 3-1e 可知, MOF-2 也具有良好的分离性能, 主要原因是 MOF-2 上存在有裸露的金属 Zn 原子, 这些金属原子能够增强其分离性能。



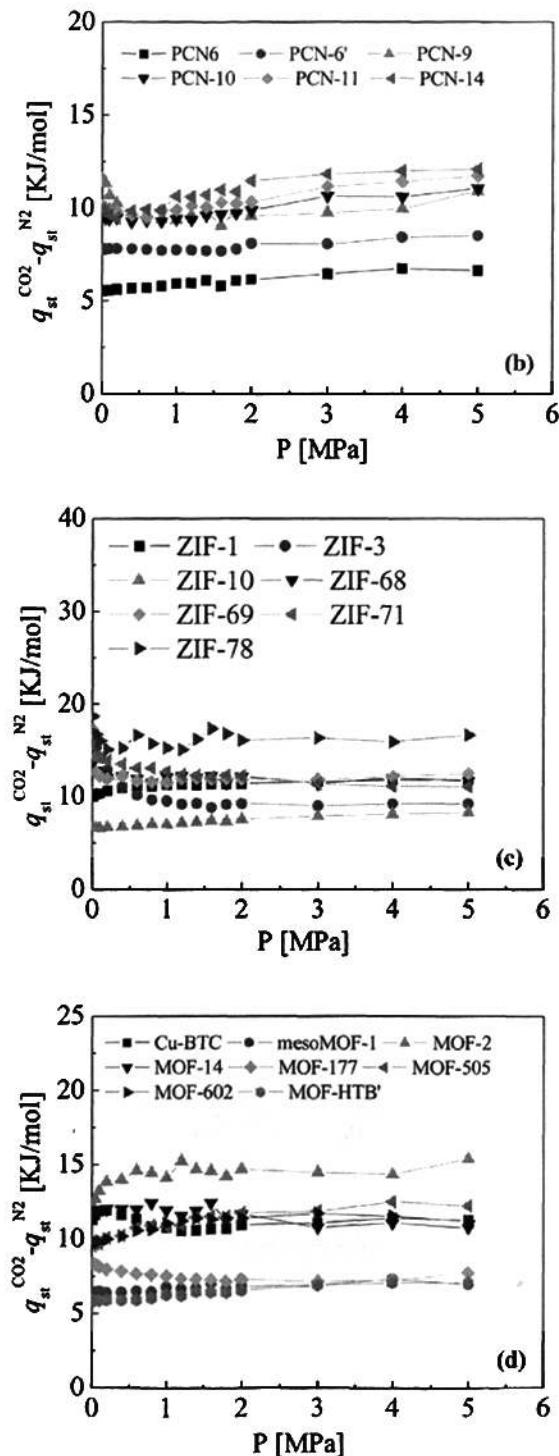


图 3-2 298 K 下, (a) IRMOFs, (b) PCNs, (c) ZIFs, (d) other MOFs 中 CO_2 对 N_2 的吸附热差随压力变化情况 气体组成:15% CO_2 和 85% N_2 .

Fig. 3-2 Differences of isosteric heats of adsorption in the (a) IRMOFs, (b) PCNs, (c) ZIFs, (d) other MOFs

图 3-1 示出了 298 K 下,二元气体混合物 CO₂/N₂ 在 11 种 IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), 6 种 PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), 7 种 ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78)和其他 8 种 MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB')总吸附热随 loading 变化情况, 所模拟的压力范围为 0-5.0 MPa, 混合物的摩尔组成为 CO₂:N₂=15:85。

从图上可以看出, 具有连锁结构的 IRMOF-1, IRMOF-13 的总吸附热要高于非连锁结构材料; 另外我们还发现 IRMOF-18、ZIF-78、MOF-2 这些材料的总吸附热远远高于同系列的其他材料, 这就是为什么他们的分离性能要远高于其他材料的原因。

3.4 本章小结

本章在采用 GCMC 的方法,以 CO₂/N₂ 为体系,二组分组成为 CO₂:N₂=15:85, 研究了 298K 下 32 种 MOF 材料吸附选择性随着压力变化的情况, 这 32 种材料包括: 11 种 IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), 3 种 MILs ((MIL-47(V), MIL-53(Al), MIL-53(Cr)), 6 种 PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), 7 种 ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78)和其他 9 种 MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, Mixed-MOF, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB')。通过模拟这些材料的吸附选择性, 我们得出以下主要结论:

(1) 发现对于同一系列材料, IRMOF-18、ZIF-78、MOF-2 比同系列其他材料具有更好的分离性能。

(2) 本章还表明了 MOF 材料的有机配体和开放性金属点对吸附分离产生重要影响, 改变有机配体和改变开放性金属点原子是提高其分离能力的一种可行方法, 这为合成新型高吸附性能的 MOF 材料提供了理论依据。

第四章 结论

金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）是一类类似于沸石的新型多孔材料，具有多样性的结构组成、较大的比表面积和孔隙率、可裁剪性的孔、良好的热稳定性等特点，共价—有机骨架材料（Covalent-Organic Frameworks, COFs）也是一种类沸石的新型多孔材料，除了拥有 MOFs 的诸多优点外，还具备有比 MOFs 密度轻等优点，他们都被广泛应用于气体储存、分离及催化等领域。本文采用量子化学与分子模拟两种方法，对 COFs 和 MOFs 中流体的吸附分离等性质进行了系统的理论研究。其主要结论如下：

1、采用分子模拟的方法，系统地评估了金属—有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）和共价—有机骨架材料（Covalent-Organic Frameworks, COFs）在 CH₄/CO₂/H₂ 体系中的分离性能。结果表明，COFs 和 MOFs 分离性能差不多，尽管 COF 材料骨架电荷静电贡献比 MOFs 小，但仍需要考虑。另外，理想吸附溶液理论—IAST 理论也适合大多数 COFs。

2、用分子模拟的方法，系统的评价了 CO₂/N₂ 体系中 11 种 IRMOFs (IRMOF-1, -3, -6, -8, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -18), 3 种 MILs ((MIL-47(V), MIL-53(Al), MIL-53(Cr)), 6 种 PCNs(PCN-6', PCN-6, PCN-9, PCN-10, PCN-11, PCN-14), 7 种 ZIFs(ZIF-1, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-68, ZIF-69, ZIF-71, ZIF-78)和其他 9 种 MOFs(Cu-BTC, mesoMOF-1, Mixed-MOF, MOF-2, MOF-14, MOF-177, MOF-505, MOF-602, MOF-HTB')的吸附选择性。通过模拟 298 K 时的吸附选择性得知，发现对于同一系列材料，IRMOF-18、ZIF-78、MOF-2 比同系列其他材料具有更好的分离性能。此外，本章还表明了 MOF 材料的有机配体和开放性金属点对吸附分离产生重要影响，改变有机配体和改变开放性金属点原子是提高其分离能力的一种可行方法，这为合成新型高吸附性能的 MOF 材料提供了理论依据。

参 考 文 献

- [1] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37: 191-214
- [2] Champness N R. Current opinion in solid state & materials [J]. *Science*, 1998, 3, 419-426
- [3] Garberooglio, G. Computer Simulation of the Adsorption of Light Gases in Covaent Organic Frameworks [J]. *Langmuir* 2007, 23: 12154-12158
- [4] 林之恩, 杨国昱. 多孔材料化学: 从无机微孔化合物到金属有机多孔骨架 [J]. *结构化学*, 2004, 23: 1388-1398
- [5] 魏文英, 方键, 孔海宁, 等. 金属有机骨架材料的合成及应用 [J]. *化学进展*, 2005, 17: 1110-1115
- [6] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 2334-2375
- [7] James S L. Metal-organic frameworks [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32: 276-288
- [8] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores [J]. *Science*, 2001, 291: 1021-1023
- [9] Nathaniel L R, Juergen E, Mohamed E, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2003, 300: 1127-1129
- [10] Chael H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature*, 2004, 427: 523-527
- [11] Chen Banglin, Nathan W O, Millward A R, et al. High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 4745-4749
- [12] Lee J Y, Pan L, Kelly S P, et al. Achieving high density of adsorbed hydrogen in microporous metal organic frameworks [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17: 2703-2706
- [13] Kesani B, Cui Yong, Smith M R, et al. Highly interpenetrated metal-organic frameworks for hydrogen storage [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 72-75
- [14] Navarro J A R, Barea E, Salas J M, et al. H₂, N₂, CO, and CO₂ sorption properties of a series of robust sodalite-type microporous coordination polymers [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45: 2397-2399
- [15] Millward A R, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 17998-17999
- [16] Latroche M, Surbl S, Serre C, et al. Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 8227-8231
- [17] Dietzel P D C, Panell B, Hirscher M, et al. Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework [J]. *Chem. Commun.*, 2006, 959-961
- [18] Dinca M, Dailly A, Liu Y, et al. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 16876-16883
- [19] Humphrey S M, Chang J S, Jhung S H, et al. Porous cobalt(II)-organic frameworks with corrugated walls: Structurally robust gas-sorption materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 272-275
- [20] Dybtsev D N, Chun H, Yoon S H, et al. Microporous manganese formate: A simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas

- sorption properties [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 32-33
- [21] Lin X, Jia J H, Zhao X B, et al. High H₂ adsorption by coordination-framework materials [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45: 7358-7364
- [22] Pan L, Olson D H, Ciemnolonski L R, et al. Separation of hydrocarbons with a microporous metal-organic framework [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45: 616-619
- [23] Li Y W, Yang R T. Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 726-727
- [24] Rowsell J L C, Yaghi O M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 1304-1305
- [25] Pan L, Parker B, Huang X, et al. Zn(tbip)(H2tbip=5-tert-Butyl Isophthalic Acid): A highly stable guest-free microporous metal organic framework with unique gas separation capability [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 4180-4181
- [26] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 3494-3495
- [27] Sun D, Ma S, Ke Y, et al. An interweaving MOF with high hydrogen uptake [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 3896-3897
- [28] Li Y W, Ralph T Yang. Hydrogen storage in metal-organic frameworks by bridged hydrogen spillover [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 8136-8137
- [29] Dinca M, Yu A F, Long J R. Microporous metal-organic frameworks incorporating 1,4-benzenedithiatozolate: Syntheses, structures, and hydrogen storage properties [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 8904-8913
- [30] Dinca M, Dailly A, Liu Y, et al. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 16876-16883
- [31] Culp J T, Matranga C, Smith M, et al. Hydrogen storage properties of metal nitroprussides M[Fe(CN)₅NO], (M=Co, Ni) [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 8325-8328
- [32] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage [J]. Science, 2002, 295: 469-472
- [33] Jia H P, Li W, Ju Z F, et al. Synthesis, structure and magnetism of metal-organic framework materials with doubly pillared layers [J]. Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 4264-4270
- [34] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 73: 3-14
- [35] Rosi N L, Eddaoudi M, Kim J, et al. Infinite secondary building units and forbidden catenation in metal-organic frameworks [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 284-287
- [36] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]n [J]. Science, 1999, 283: 1148-1150
- [37] Kondo M, Okubo T, Asami A, et al. Rational synthesis of stable channel-like cavities with methane gas adsorption properties: [{Cu₂(pzdc)₂(L)}n] (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a Pillar Ligand) [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38: 140-143
- [38] Noro S I, Kitagawa S, Kondo M, et al. A new, methane adsorbent, porous coordination

- polymer [$\{\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bipyridine})_2\}_n$] [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 2081-2084
- [39] Yang G, Raptis R G. A robust, porous, cationic silver(I) 3,5-diphenyl-1,2,4-triazolate framework with a uninodal 49.66 net [J]. *Chem. Commun.*, 2004, 4: 2058-2059
- [40] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4,4'-bipydine [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 1151-1152
- [41] Kepert C J, Rosseinsky M J. Zeolite-like crystal structure of an empty microporous molecular framework [J]. *Chem. Commun.*, 1999, 375-376
- [42] Fletcher A J, Cussen E J, Prior T J, et al. Adsorption dynamics of gases and vapors on the nanoporous metal organic framework material $\text{Ni}_2(4,4'\text{-Bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$: Guest modification of host sorption behavior [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 10001-10011
- [43] Zhao X B, Fletcher A J, Thomas K M, et al. Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2004, 306: 1012-1015
- [44] Halder G J, Kepert C J. In situ single-crystal X-ray diffraction studies of desorption and sorption in a flexible nanoporous molecular framework material [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 7891-7900
- [45] Huang L, Wang H, Chen J, et al. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 58:105-114
- [46] Dai Y, Cheng C, Liao D Z, et al. A nanotubular 3D coordination polymer based on a 3d-4f heterometallic assembly [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 934-936
- [47] Chandler B D, Cramb D T, George K H, et al. Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10403-10412
- [48] Zhen X J, Sun C Y, Lu S Z, et al. New porous lanthanide-organic frameworks: Synthesis, characterization, and properties of lanthanide 2,6-naphthalenedicarboxylates [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3262-3268
- [49] Zheng X J, Jin L P, Lu S Z. Hydrothermal syntheses, structures and properties of first examples of lanthanide (III) 2, 3-pyrazinedicarboxylates with three-dimensional framework [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 3356-3363
- [50] Rosseinsky M J. Recent developments in metal-organic framework chemistry: Design, discovery, permanent porosity and flexibility [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73: 15-30
- [51] Babarao, R.; Jiang, J. Exceptionally high CO_2 storage in covalent-organic frameworks: Atomistic simulation study [J]. *Energy & Environmental Science* 2008, 1, 139-143
- [52] 林梦海. 量子化学—计算方法与应用 [M]. 科学出版社: 北京, 2004
- [53] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Clarendon press: Oxford, 1987
- [54] Frenkel D, Smit B, understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Application [M]. San Diego: Academic press, 1996
- [55] Pangali C, Rao M, Berne B J. On a Novel Monte Carlo Scheme for Simulating Water and Aqueous Solutions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 47: 600-602
- [56] Owicki J C, Scherage H A. Preferential sampling near solutes in Monte Carlo calculations on dilute solutions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 47: 600-602
- [57] Torrie G M, Valleau J P. Nonphysical Sampling Distributions on Monte Carlo Free-Energy

- Estimation: Umbrella sampling [J]. *J. Comp. Phys.*, 1977, 23: 187-199
- [58] M Mezei. A Cavity-Biased (VT) Monte Carlo Method for the Computer Simulation of Fluids [J]. *Mol. Phys.*, 1980, 40: 901–906
- [59] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gonzalez C, Pople J A. *GAUSSIAN 03* [M]. Pittsburgh: Gaussian, Inc, 2003
- [60] Yang Q, Zhong C, Understanding hydrogen adsorption in metal-organic frameworks with open metal sites: A computational study [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 655-658.
- [61] Breneman C M, Wiberg K B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis [J]. *J. Comput. Chem.*, 1990, 11: 361-373
- [62] Jiang J W, Sandler S I, Schenk M. Adsorption and separation of linear and branched alkanes on carbon nanotube bundles from configurational-bias Monte Carlo simulation [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 45447-474417
- [63] Yue X P, Yang X N. Molecular simulation study of adsorption and diffusion on silicalite for a benzene/CO₂ mixture [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 3138-3147
- [64] Yang Q, Zhong C. Electrostatic-field-induced enhancement of gas mixture separation in metal-organic frameworks: A computational study [J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1417-1421
- [65] Yang Q, Zhong C. Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks [J]. *J.Phys. Chem. B*, 2006, 110: 17776-17783
- [66] Liu B, Yang Q, Xue C, Zhong C, Chen B, Smit B. Enhanced adsorption selectivity of hydrogen/methane mixtures in metal-organic frameworks with interpenetration: a molecular simulation study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 9854-9860
- [67] Yang Q, Xue C, Zhong C, Chen J-F. Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gases in Cu-BTC metal-organic framework [J]. *AIChE J.*, 2007, 53: 2832-2840
- [68] Wang S, Yang Q, Zhong C. Adsorption and separation of binary mixtures in a metal-organic framework Cu-BTC: A computational study [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, 60: 30-35
- [69] Mueller U, Schubert M, Teich F, Puettner H, Schierle-Arndt K, Pastré J. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications [J]. *J. Mater.Chem.* 2006, 16: 626-636
- [70] Rowsell J L C, Yaghi O M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44: 4670-4769
- [71] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37: 191-214
- [72] Côté A P, El-Kaderi H M, Furukawa H, Hunt J R, Yaghi O M. Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 12914-12915
- [73] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, O'Keeffe M, Matzger A J, Yaghi O M. Porous, Crystalline, CovalentOrganic Frameworks [J]. *Science* 2005, 310: 1166-1170
- [74] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, Côté A P, Taylor R E, O'Keeffe M, Yaghi O M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks [J]. *Science* 2007, 316: 268-272
- [75] Garberooglio G, Vallauri R. Adsorption and diffusion of hydrogen and methane in 2D covalent organic frameworks [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 116:

540-547

- [76] Yang Q, Zhong C. Molecular Simulation Study of the Stepped Behaviors of Gas Adsorption in Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks [J]. *Langmuir* 2009, 25: 2302-2308
- [77] 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: 8875-8883
- [78] Goj A, Sholl D S, Akten E D, Kohen D. Atomistic simulations of CO₂ and N₂ adsorption in silica zeolites: the impact of pore size and shape [J]. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106: 8367-8375
- [79] Challa S R, Sholl D S, Johnson J K. Adsorption and separation of hydrogen isotopes in carbon nanotubes: Multicomponent grand canonical Monte Carlo simulations [J]. *J. Chem. Phys.* 2002, 116: 814-824
- [80] Liu B, Yang Q, Xue C, Zhong C, Chen B, Smit, B. Enhanced-Adsorption Selectivity of Hydrogen/Methane Mixtures in Metal-Organic Frameworks with Interpenetration: A Molecular Simulation Study[J]. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112: 9854-9860
- [81] Yang Q, Zhong C. Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks [J] . *J. Phys. Chem. B* 2006, 110: 17776-17783
- [82] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O'Keeffe M, Yaghi O M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage [J]. *Science* 2002, 295: 469-472
- [83] Chui S S-Y, Lo S M-F, Charmant J P H, Orpen A G, Williams I D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n [J]. *Science* 1999, 283: 1148-1150
- [84] Yang Q, Zhong C, Chen J-F. Computational Study of CO₂ Storage in Metal-Organic Frameworks [J]. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112: 1562-1569
- [85] Sesé L M. Study of the Feynman-Hibbs effective potential against the path-integral formalism for Monte Carlo simulations of quantum many-body Lennard-Jones systems [J]. *Mol. Phys.* 1994, 81: 1297-1312
- [86] Sesé L M. Feynman-Hibbs potentials and path integrals for quantum Lennard-Jones systems: Theory and Monte Carlo simulations [J]. *Mol. Phys.* 1995, 85: 931-947
- [87] Mayo S L, Olafson B D, Goddard III W A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations [J]. *J. Phys. Chem.* 1990, 94: 8897-8909
- [88] Heyes D M. Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries [J]. *Phys. Rev. B* 1994, 49: 755-764
- [89] Karra J R, Walton K S. Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal-Organic Framework Cu-BTC [J]. *Langmuir* 2008, 24: 8620-8626
- [90] Gaussiav 03, Revision D.01, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R., Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K., Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A. D, Strain M C, Farkas O,

- Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M. W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
- [91] Franch M M, Carey C, Chirlian L E, Gange D M. Charges Fit to Electrostatic Potentials. II. Can Atomic Charges Be Unambiguously Fit to Electrostatic Potentials [J]. *J. Comput. Chem.* 1996, 17: 367-383
- [92] Garberoglio G, Skouidas A I, Johnson J K. Adsorption of Gases in Metal Organic Materials: Comparison of Simulations and Experiments [J]. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109: 13094-13103
- [93] Düren T, Sarkisov L, Yaghi O M, Snurr R Q. Design of New Materials for Methane Storage [J]. *Langmuir* 2004, 20: 2683-2689
- [94] Myers A L, Prausnitz J M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J* [J]. 1965, 11: 121-127
- [95] Zheng C, Liu D, Yang Q, Zhong C and Mi J. Computational Study on the Influences of Framework Charges on CO₂ Uptake in Metal-Organic Frameworks [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48: 10479-10484
- [96] Dreisbach F, Staudt R, Keller J U. High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon [J]. *Adsorption*. 1999, 5:215-227
- [97] Goj A, Sholl D S, Akten E D, Kohen D. Atomistic simulations of CO₂ and N₂ adsorption in silica zeolites: the impact of pore size and shape [J]. *J Phys Chem B*. 2002, 106:8367-8375
- [98] Bernal M P, Coronas J, Mene'ndez M, Santamar'a J. Separation of CO₂/N₂ mixtures using MFI-type zeolite membranes [J]. *AIChE J*. 2004, 50:127-135
- [99] Akten E D, Siriwardane R V, Sholl D S. Monte Carlo simulation of single and binary component adsorption of CO₂ and N₂ on zeolite 4A [J]. *Energy Fuels*. 2003, 17:977-983
- [100] Seike T, Matsuda M, Miyake M. Preparation of FAU type zeolite membranes by electrophoretic deposition and their separation properties [J]. *J Mater Chem*. 2002, 12:366-368

致 谢

本论文是在仲崇立教授精心指导下完成的。感谢我的导师仲崇立教授，他渊博的知识、敏锐的思维、严谨的治学态度一直是我工作、学习中的榜样；在此谨向我的导师仲崇立教授表示由衷的敬意和感谢。

其次，我也要衷心地感谢刘大欢老师在课题上的帮助和指导。感谢阳庆元老师、密建国老师的帮助和鼓励，他们乐观、积极的态度象夏季午后的一缕新空气。

非常感谢博士生麻沁甜以及郑成成的帮助，感谢同研究组的博士生赵雷，穆麟，许青，曾明，徐勤志，吴栋，周迪和硕士生向辉，张秀芳，王翠翠，王可，王文杰，马琳琳的帮助，还有已毕业的师兄师姐在学习中给予我的帮助和支持。

感谢校化工网格项目提供的计算资源；感谢那些不曾谋面的网友，他们有益的学术和无私提供文献查阅精神。

回眸人生，近于三十，读书外别无他及。哀哀父母，生我辛劳，谁言寸草心，难报三春晖，对父母一直给予我的理解和资助，铭记于心。他们使我在黑暗的长夜里有憧憬未来的勇气，使我相信早行人一定最先看到明天的第一缕晨曦；他们永远是我人生旅行中最温暖的向往地，是我前行的心灵支柱；使我跋涉在纷杂的世务中未能忘却年少时曾做的旧梦；使我看重自己，相信自己，以靠自己！

柳蕴华
二〇一〇年五月二十三日
北京化工大学 6#楼

研究成果及发表的学术论文

发表及已接收的论文

1. Yunhua Liu, Dahuan Liu, Qingyuan Yang, Chongli Zhong, Jianguo Mi
Comparative study of separation performance of COFs and MOFs for
 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$ mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* (SCI), 2010, 49: 2902–2906

作者和导师简介

作者简介：

柳蕴华，男，汉族，河南人，硕士

学习经历：

2005 年 6 月获得河南科技大学化学工程学士学位

2007 年 9 月至今在北京化工大学攻读化学工程硕士学位

导师简介：

仲崇立，男，1966 年 4 月生，教授，博士生导师，国家杰出青年基金获得者

教育与工作经历：

1993 年 3 月获得北京化工大学化学工程工学博士学位

1995 年 4 月至 1998 年 5 月任日本广岛大学化工系助理教授

1998 年 6 月至 1999 年 8 月任荷兰 Delft University of Technology 博士后研究员

1999 年 9 月至今任北京化工大学化学工程学院教授

入选人才计划及荣誉情况：

- * 2000 年入选“北京市科技新星资助计划”
- * 2000 年入选教育部“高校骨干教师资助计划”
- * 2002 年入选教育部“跨世纪优秀人才培养计划”
- * 2002 年入选国务院“享受政府特殊津贴专家”
- * 2004 年获“北京市教育创新标兵”称号
- * 2009 年入选“新世纪百千万人才工程”国家级人选
- * The open Thermodynamics Journal 编委

获奖情况：

- * 2004 年获高校科学技术奖自然科学二等奖（1）
- * 2004 年获国家科技进步二等奖（5）
- * 2003 年获中国石化协会科技进步一等奖（4）
- * 2002 年获教育部“高校青年教师奖”
- * 2002 年获“霍英东教育基金会优秀青年教师奖”研究类三等奖

正在承担的主要项目：

- * 热力学理论模型和分子系统的计算机模拟，国家杰出青年基金，200 万，
2008-2012
- * 多微区纳米胶囊结构演变及载药性能研究，国家自然科学基金，26 万，
2007-2009
- * 金属—有机骨架材料的柔韧性研究，国家自然科学基金，36 万，2009-2011

主要研究方向：

（1）新型纳米多孔材料设计与结构—性能关系研究

采用分子模拟（MC 和 MD）与量化计算相结合的方法，从事金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOF)在储气（储氢、甲烷、二氧化碳）、分离、催化及药物控释方面应用的基础研究；采用实验方法，进行新型 MOF 材料的合成、表征与应用研究。

（2）高分子纳米复合材料及药物控释载体设计

采用耗散粒子动力学(DPD)、积分方程理论、密度泛函理论等方法，从原子/分子层次研究高分子纳米复合材料的性质及高分子药物载体微分相结构与材料化学组成、特性等间的关系，为新型高分子复合材料和药物控释载体设计提供理论依据，并探索新现象。