

嵌入配位不饱和金属位对多孔芳香骨架材料储氢性能的影响

吴选军^{1,2,*}, 李磊¹, 彭亮¹, 王叶彤¹, 蔡卫权^{1,3,*}

¹ 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 武汉 430070

² 新加坡国立大学化学与生物分子工程系, 新加坡 117576

³ 广州大学化学化工学院, 广州 510006

Effect of Coordinatively Unsaturated Metal Sites in Porous Aromatic Frameworks on Hydrogen Storage Capacity

WU Xuanjun^{1,2,*}, LI Lei¹, PENG Liang¹, WANG Yetong¹, CAI Weiquan^{1,3,*}

¹ School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China.

² Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore 117576, Singapore.

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, P. R. China.

*Corresponding authors. Email: wuxuanjun@whut.edu.cn (W.X.). Email: caiwq@whut.edu.cn (C.W.).

S1 不同镁基功能化 PAFs 材料结构

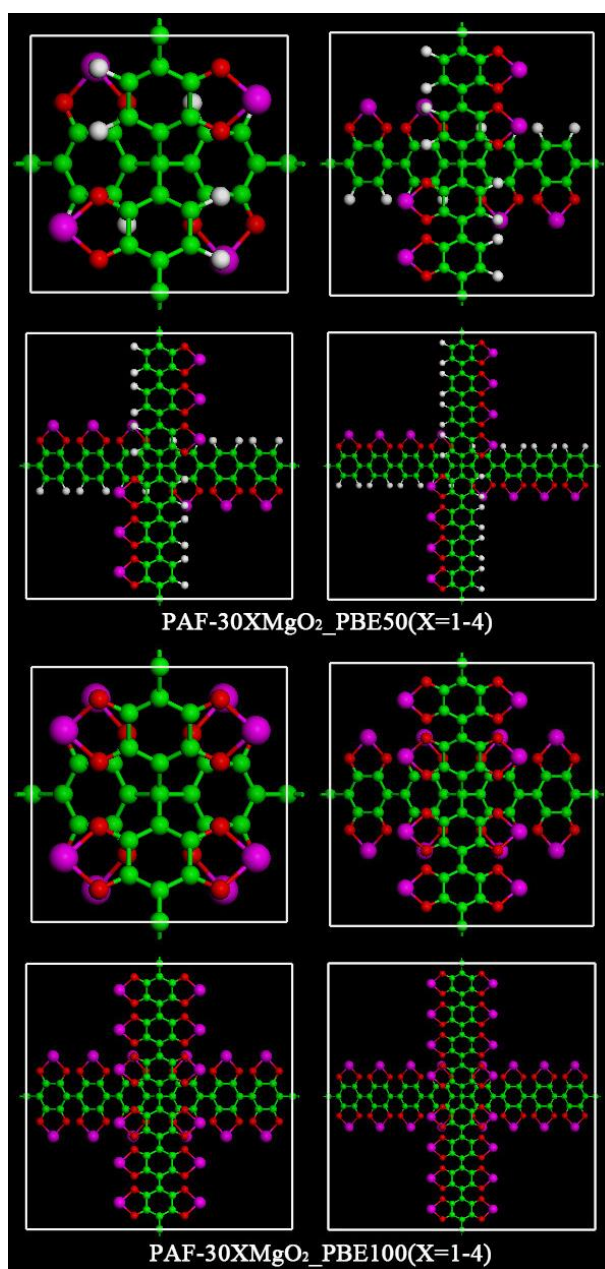


图 S1 不同镁基功能化 PAFs 材料结构图

Fig.S1 Frameworks of various PAFs functionalized with magnesium alkoxide.

S2 GCMC 模拟与力场参数

在 GCMC 模拟过程中, 假定不同镁基功能改性 PAFs 材料为刚性骨架, 即骨架中各原子位置保持固定, 并且只考虑不同 H_2 分子之间和 H_2 分子与骨架原子之间的相互作用, 同时由于氢分子极性较弱, 骨架原子与氢分子之间的静电相互作用可以忽略。考虑到改性 PAFs 骨架中金属镁原子与 H_2 分子之间相互作用较强, 故采用以下 Morse 位能函数来描述不同原子对之间的非键相互作用¹:

$$U_{ij}(r_{ij}) = D \left\{ \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_e} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_e} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

其中 r_{ij} 为 i, j 两个相互作用原子之间的距离; r_e 为原子对平衡距离; D 为 Morse 位能阱深; α 为力场常数, 用于控制 Morse 位能阱宽度。 H_2 分子采用双原子模型描述, 分子内两个氢原子(H-H)的特征距离²为 0.074 nm, 并忽略其极化效应。镁基功能化改性 PAFs 材料与 H_2 分子相互作用的 Morse 力场参数列

于表 S1 中。

表 S1 镁基功能化 PAFs 材料骨架中各原子的力场参数

Table S1 Force field parameters for all atoms in PAFs Functionalized with Magnesium alkoxide.

Atoms type	$D/(\text{kcal mol}^{-1})$	r_e/nm	α
H_A · H_A ^a	0.0182	0.35698	10.7094
H_ · H_A ^a	0.0124	0.32010	12.0027
C_R · H_A ^a	0.0892	0.32400	11.6000
C_3 · H_A ^a	0.0620	0.32400	11.0062
O_R · H_A ^b	0.04737	0.3738	9.8758
Mg3+2 · H_A ^b	1.26027	0.2305	9.4736

Note: ^aFrom Ref.3., ^bFrom Ref.1. Here H_A denotes H atom in a hydrogen molecule. C_3 and C_R denote sp^3 and sp^2 C atoms in PAF materials, respectively. H_, O_R and Mg3+2 denote H, O and Mg atoms in PAF materials, respectively. 1 kcal = 4.1868 kJ.

S3 理论计算细节

量子力学计算方法 对于周期性的镁基功能化 PAFs 结构, 根据密度泛函理论(DFT)进行构型优化, 优化过程由 VASP 软件完成。计算采用平面缀加波(PAW)结合广义梯度近似(GGA)形式的 PBE 交换关联势⁴⁻⁶, 平面缀加波函数截断能量为 500 eV, 所有结构均弛豫至每个原子上的残余力不超过 0.1 eV nm^{-1} 。为了节省计算资源, 镁基功能化 PAFs 结构使用原胞和周期性边界条件, 布里渊区域的积分采用 Monkhorst-Pack 方法取样, 产生 $1 \times 1 \times 1$ 大小的 k 点网格。构型优化过程针对原胞大小和原胞中所有原子的位置进行完全弛豫, 没有任何约束, 直至达到全局结构最优。优化过程采用黄金搜索算法进行控制, 实践证明该算法可以成功地寻找到不同材料体系的最优结构。

GCMC 模拟 采用 GCMC 模拟方法预测了 77 K、243 K 和 298 K 下 H_2 在不同镁基功能化改性 PAFs 材料中的吸附等温线。GCMC 模拟计算由本课题组修改后的 MUSIC-4.0 程序完成⁷, GCMC 计算需要的 H_2 逸度由 PR 气体状态方程⁸ 计算。 H_2 蒙特卡洛移动包括粒子插入、删除、平动以及转动, 其对应的接受权重为 1 : 1 : 1 : 1。不考虑原子间静电相互作用, LJ 相互作用的截断半径设为 1.2 nm, 保证所有的镁基功能化改性 PAFs 材料所采用的模拟盒子大小超过截断半径的两倍以上, xyz 三个方向上均考虑周期性以消除边界效应。GCMC 模拟的总循环步数为 10^7 步, 前 5×10^6 步为平衡阶段, 后 5×10^6 步为采样阶段, 每隔 1000 步输出一次构型, 用于质心几率密度分布统计计算。用于 GCMC 方法统计的分子吸附量有两种, 分别为绝对吸附量与过量吸附量, 两者之间的关系可以通过下式转换:

$$N_{\text{exc.}} = N_{\text{abs.}} - \rho_{\text{bulk}} \cdot V_{\text{free}} \quad (2)$$

式中: N_{exc} 和 N_{abs} 分别为过量吸附量与绝对吸附量; ρ_{bulk} 和 V_{free} 分别为吸附质分子在主体相中的密度和吸附骨架的自由孔体积; 其中 ρ_{bulk} 由 PR 状态方程根据温度、压力计算得到, V_{free} 以 N_2 为探针分子由 Dören⁹ 提供的方法模拟获得。

S4 径向分布函数与等量吸附热

径向分布函数 为了理解镁基功能化 PAFs 材料骨架原子对 H_2 分子吸附的近程有序性, 采用自编程序计算了各骨架原子与 H_2 分子之间的径向分布函数。以一定条件下 H_2 分子在镁基功能化 PAFs 材料中达到吸附平衡时的体系构象为统计基础, 按式(3)计算各原子对的 RDF 曲线:

$$g_{ij}(r) = \frac{\Delta N_{ij} V}{4\pi r^2 \Delta r N_i N_j} \quad (3)$$

其中 r 代表原子对 i 和 j 之间的几何质心距离; ΔN_{ij} 为以 i 原子为中心、距离从 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳范围内 j 原子的数目; V 代表系统体积; N_i 和 N_j 分别代表 i 原子和 j 原子的数目。

等量吸附热 由于等量吸附热是判断吸附剂吸附性能的重要指标, 为进一步探究 H_2 在镁基功能化 PAFs 材料中的吸附性能, 统计了 H_2 在不同镁基功能化 PAFs 材料中的等量吸附热。由于在常温、低压

下骨架中吸附的 H_2 分子数量很少，此时体系中 H_2 分子与 H_2 分子之间的相互作用可以忽略不计，等量吸附热数据可以准确反映出骨架对 H_2 分子作用力的大小。不同镁基功能化改性 PAFs 对 H_2 吸附热 Q_{ST} 按式(4)进行计算：

$$Q_{ST} = RT - \frac{\langle N \cdot U \rangle - \langle N \rangle \cdot \langle U \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4)$$

式中 R 和 T 分别表示气体常数与吸附温度； U 为吸附相的势能； N 为已吸附的吸附质分子数； $\langle \rangle$ 表示巨正则系综平均值。

质心几率密度分布 为进一步明确 H_2 在不同 PAFs 材料中的优先吸附位置，对 77 K, 243 K, 298 K 不同温度下的 H_2 在 PAFs 中达到吸附平衡时的构象进行了统计处理，并利用晶体可视化软件 Xcrysden¹⁰ 得到了 H_2 在镁基功能化 PAFs 材料中的吸附平衡质心几率密度分布图。对每一种镁基功能化 PAFs 骨架晶体，从 GCMC 计算中的 500–1000 万步进行取样，每隔 1000 步输出一次构型，然后对所有构型进行质心几率密度分布统计，即将单元晶胞分成 $100 \times 100 \times 100$ 格子，统计 H_2 在各个格子出现的概率，概率分布值采用标准高斯密度分布公式计算，然后逐一累加，并进行归一化处理，即保证在整个单元晶胞内出现的概率为 1。

S5 绝对体积吸附量

图 S2 所示为 77 K、10 MPa 下 CUS-PAFs 材料绝对体积储氢量与体积比表面积的关系，除了 CUS 改性的 PAF-301 以外，其余 CUS-PAFs 材料绝对体积储氢量与体积比表面积之间呈现良好的线性关系，体积表面积最大的 CUS100 改性 PAF-302 具有最高的绝对体积储氢性能，达到 65.9 g L^{-1} 。

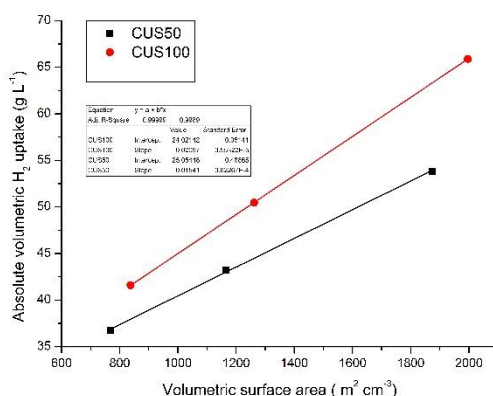


图 S2 77 K、10 MPa 下 CUS-PAFs 材料绝对体积储氢量与体积比表面积的关系

Fig.S2 Plots of volumetric surface area versus absolute volumetric H_2 uptake in CUS-PAFs at 77 K and 10 MPa.

S6 极化模型对储氢性能的影响

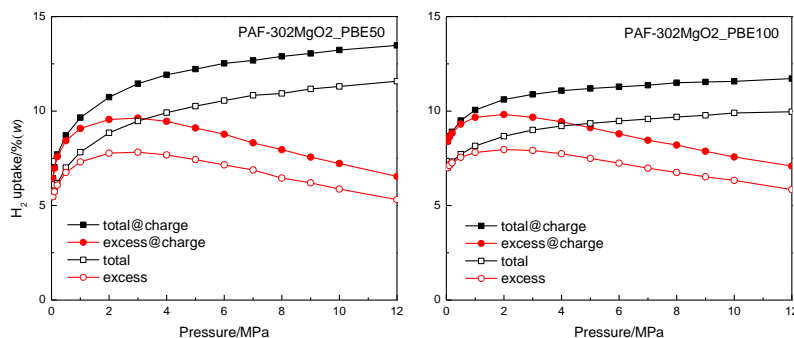


图 S3 77 K 下不同 H_2 分子模型对 CUS 改性 PAF-302 储氢性能的影响

Fig.S3 Effect of various H_2 models on hydrogen storage capacities in PAF-302 modified with CUS at 77 K.

为了阐明极化对材料储氢性能的影响,我们采用两种不同的 H₂ 分子模型同时对 77 K 下配位不饱和金属位(CUS)改性 PAF-302 材料的储氢性能进行 GCMC 模拟,结果如图 S3 所示。一种 H₂ 分子模型是双原子不带电荷的模型(即正文中采用的模型),另一种是三点位带电模型,即 Darkrim-Levesque 模型,两氢原子相距 74 pm,电荷为+0.468,分子质心处有一虚原子,电荷为-0.936。由于 PAF-302 骨架中嵌入 CUS 后,金属镁与 H₂ 分子之间具有强相互作用,并诱导与之相邻的原子产生极化效应。我们根据 Getman¹¹ 提出的镁醇功能基团极化电荷方案,即 Mg 原子电荷为+1.25, O 原子电荷为-0.625,其余骨架原子电荷为 0。两种模型所采用的 Morse 位能参数均相同,不同之处就是一种忽略静电相互作用,而另一种则考虑静电极化产生的相互作用(图 S3 中标示为@charge)。从图 S3 可以看出,不论是 CUS50 还是 CUS100 改性 PAF-302,材料的绝对质量储氢量和过量质量储氢量都在考虑静电相互作用后出现明显增加,增加百分比在 10%–20%之间。由于目前尚无这两种材料储氢性能实验数据的报导,因此还不能确定哪一种方案更为合理,我们选择了预测储氢性能更为保守且更节省计算资源的不加电荷方案来预测其它材料的储氢性能。

References

- (1) Getman, R. B.; Miller, J. H.; Wang, K.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2066. doi: 10.1021/jp1094068
- (2) Wu, X.; Wang, R.; Yang, H.; Wang, W.; Cai, W.; Li, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10724. doi: 10.1039/C5TA01290B
- (3) Lan, J.; Cao, D.; Wang, W.; Ben, T.; Zhu, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 978. doi: 10.1021/jz900475b
- (4) Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953
- (5) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- (6) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- (7) Chempath, S.; Clark, L. A.; Snurr, R. Q. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7635. doi: 10.1063/1.1562607
- (8) Peng, D. Y.; Robinson, D. B. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1976**, *15*, 59. doi: 10.1021/i160057a011
- (9) Duren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 2683. doi: 10.1021/la0355500
- (10) Kokalj, A. *Comp. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 155. doi: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6
- (11) Getman, R. B.; Miller, J. H.; Wang, K.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2066. doi: 10.1021/jp1094068