[Note] www.whxb.pku.edu.cn

金属-有机骨架材料 MOF-5 的改进与吸附甲烷的巨正则蒙特卡罗模拟

曾余瑶 张秉坚*
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 根据金属-有机骨架材料(MOFs)的设计思想, 在 MOF-5(对苯二甲酸为桥联配体, Zn_4O 金属簇为中心的配位化合物)的基础上设计了 10 种以 Zn_4O 金属簇为中心(Corner), 以不同基团单取代的对苯二甲酸(BDC)衍生物为桥联配体(Linker)的多孔材料. 用巨正则蒙特卡罗(GCMC)模拟方法, 计算了这些材料在 298 K、1–10 MPa 条件下对甲烷的吸附量, 讨论了不同取代基与甲烷吸附量的关系.结果发现, 在 298 K、3.5 MPa 时甲烷的吸附量主要取决于吸附热, 并且以硝基取代的配体构成的 MOF 分子吸附甲烷效果最好. 在此基础上, 进一步设计了以四硝基取代对苯二甲酸为桥联配体的 MOF-4NO_2, 该结构在相同条件下对甲烷的超额吸附量为 209 $cm^3 \cdot cm^{-3}$, 总吸附量达到 228 $cm^3 \cdot cm^{-3}$, 比美国能源部(DOE)提出的甲烷吸附材料应用要求标准高 26%.

关键词: 甲烷; 金属-有机骨架材料; 吸附; 巨正则蒙特卡罗
中图分类号: O641

Designed Metal-Organic Frameworks Based on MOF-5 and Their Methane Adsorption Calculation by Grand Canonical Monte Carlo Method

ZENG Yu-Yao ZHANG Bing-Jian*
(*Department of Chemistry*, *Zhejiang University*, *Hangzhou 310027*, *P. R. China*)

Abstract: 10 metal-organic framework molecules (MOFs) were designed based on the idea that the corners of those MOFs are consistent with that of MOF-5 (the complex with 1,4-benzenedicarboxylate as linker and Zn_4O cluster as corner) but their linkers were changed into derivatives of 1,4-benzenedicarboxylate (BDC). Then, methane adsorption of new MOFs was calculated by grand canonical Monte Carlo (GCMC) method at 298 K and 1–10 MPa, and the adsorption amounts were correlated with different substituent groups. The results show that the isosteric heat of adsorption is the most important factor at 298 K and 3.5 MPa, and the adsorption amount is highest when the linker of MOFs is —NO_2. At last, a designed MOF, which has 4 nitro groups on the BDC, was constructed and the corresponding methane adsorption amount was also calculated at the same conditions. The calculated amount of excess adsorption reaches 209 $cm^3 \cdot cm^{-3}$ and the calculated total adsorption attains 228 $cm^3 \cdot cm^{-3}$, which is 26% higher than the amount of DOE′s requirement for methane storage materials.

Key Words: Methane; Metal-organic framework; Adsorption; GCMC

随着石油能源的枯竭, 甲烷代替传统石油产品作为汽车燃料日益受到重视[1]. 目前甲烷主要储存在高压容器中使用, 但是该方法存在着安全性差、成本较高等问题. 研究表明, 纳米碳管[2]、沸石[3]以及石墨[4]等多孔性纳米材料能够有效地提高甲烷的储存量, 可是这些材料目前还未达到美国能源部 (DOE)关于甲烷储存材料应用要求的吸附量(180 $cm^3 \cdot cm^{-3}$)[5]. 因此, 研究纳米材料吸附甲烷的吸附机理以及进一

Received: February 26, 2008; Revised: April 9, 2008; Published on Web: May 28, 2008.
*Corresponding author. Email: zbj@mail.hz.zju.cn; Tel: +86571-87997523.
国家科技支撑计划(2006BAK30B02)和国家自然科学基金(20671080)资助项目
© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

步开发新型甲烷储存材料是目前化学、材料科学等领域的重要课题.

金属-有机骨架材料(MOFs)是近年来发展十分迅速的新型多孔材料[6–16], 这些材料具有三维的孔道结构, 目前在催化、气体储能和分离等方面的潜在价值已经逐步被认识和研究[17–23]. 这类材料在储存甲烷方面表现出了优异的性能, 其中 IRMOF-6 在 298 K、3.6 MPa 下甲烷储存量[8]可达 155 $cm^3 \cdot cm^{-3}$, 超过 5A 型沸石(87 $cm^3 \cdot cm^{-3}$). 另外, MOFs 在贮氢方面也得到很大关注, 目前报道最好的 MOF(IRMOF-8)[24]贮氢能力在 298 K、1 MPa 下达到 2.0%左右. 在 MOFs 材料合成与性能测试不断有新突破的同时, 关于 MOFs 性质的理论研究近年报道也逐渐增加. 这些工作主要包括 MOFs 分子的吸附位点探讨[25–27]、氢气贮存能力预测[28–30]以及小分子气体分离与扩散[31,32]研究. MOFs 贮存甲烷方面的模拟预测也有相关报道[19,22,23], 通过理论设计的 MOF-993(以 9,10-蒽二甲酸为桥联配体, 以 Zn_4O 金属族为中心)[19]在上述条件下预计能达到 181 $cm^3 \cdot cm^{-3}$, 超出了 DOE 的要求. 但这些理论工作目前还无法满足 MOFs 领域快速发展的要求.

本文在我们前期关于甲烷在微孔中行为的研究工作基础上[33–35], 根据 MOFs 材料的设计思想[9,12], 对 MOF-5 的配体做了结构改进, 计算了以这些配体为基础设计的 MOFs 分子结构性质; 然后用巨正则蒙特卡罗(GCMC)方法[19,36]计算了它们对于甲烷的吸附量; 最后考察了 MOFs 分子结构改变对吸附量的影响, 希望为进一步合成高性能的 MOFs 甲烷储存材料提供理论依据.

1 计算模型与模拟方法

1.1 模型设计

MOF-5 分子[6]是对苯二甲酸(1,4-benzenedicarboxylate: BDC)为桥联配体(Linker)、Zn_4O 金属簇为中心(Corner)的配位化合物, 属于立方晶体. 本文在考察取代基对 MOFs 吸附性质的影响过程中, 保持与MOF-5 一致的 Corner, 但用不同基团(—X)单取代的 BDC 衍生物为 Linker(图 1), 形成的分子取名为 MOF-X(X: H, CH_3, F, Cl, Br, I, CN, OH, SH, NH_2, NO_2). 由于不同的取代基团对Linker 结构键长影响很小, 可以认为取代基团几乎不改变 Linker 长度, 而结构设计过程中遵循结构的拓扑不变的原则, 因此可以假设所有 MOF-X 与 MOF-5(即本文的 MOF-H)的晶胞参数相同. 在 11 种结构中, MOF-H, MOF-Br 与 $MOF\text{-}NH_2$ 已经有文献报道了它们的合成[8](文献中分别命名为 IRMOF-1, IRMOF-2 与 IRMOF-3), 其它均为本文理论所设计.

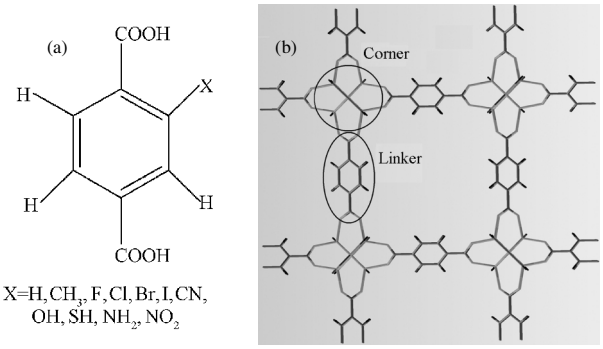


图 1 (a)桥联配体与(b)MOF-5 的结构
Fig.1 Structures of Linkers (a) and MOF-5 (b)

1.2 模拟方法

计算中所用甲烷势能参数(LJ 参数)[37]为: σ_{CH_4}= 0.373 nm, ε_{CH_4}/k_B=148.0 K, 其中 σ 为分子直径参数, ε 为分子势能参数, k_B 为玻尔兹曼常数; MOF 上原子的力场参数取自 DREIDING 力场[38]. 甲烷与 MOF 的原子之间的相互作用采用 Lorentz-Berthelot 混合法则.

设计材料的物质结构参数: 晶体密度(ρ_{crys})为晶体分子量除以晶胞体积; 晶体的比表面积(S_{acc})为甲烷分子(半径为 0.1865 nm)沿着晶体内表面滚动, 甲烷分子球心所形成的曲面的面积[19]; 晶体自由体积(V_{free})为甲烷球面滚动过的曲面所包含的体积; 吸附热(Q_{st})通过 GCMC 模拟 298 K、0.1 MPa 下吸附甲烷的数量来计算.

MOF-X 对甲烷吸附量的计算, 采用了标准的 GCMC 方法, 即粒子插入、删除、移动的概率均为三分之一. 模拟盒子尺寸采取 2×2×2 对应晶胞尺寸, 然后在该基础上三个方向都应用了周期边界条件. 模拟过程中, 所有的晶体上的原子都假设不动. LJ 势能计算的截断半径为 1.7 nm. 每个数据点总模拟步数为 100 万, 其中前 50 万步作为吸附平衡阶段舍去, 后 50 万步作为平衡后吸附量数据统计样本[19].

以上模型设计, 晶体参数计算以及 GCMC 方法模拟均为自己编写程序.

2 结果与讨论

2.1 MOF-X 结构以及参数

表 1 中 MOF-X 分子结构参数计算所选的范德华半径来自于 DREIDING 力场, 这是为了保持整个

表 1　MOF-X 的特性参数计算结果

Table 1　Properties of MOF-X investigated

—X	ρ_{crys}/(g·cm^{-3})	S_{acc}/(m^2·cm^{-3})	V_{free}/(%)	Q_{st}/(kJ·mol^{-1})
—CH_3	0.64	1859	69.0	10.6
—H	0.59	1875	72.3	10.0
		(2099[19], 2017[39])[a]	(81[19], 79.2[8], 68.6[23])[a]	
—Br	0.79	1846	70.2	10.8
		(1755[40])[a]	(69[40], 78.4[8], 69.5[23])[a]	
—Cl	0.68	1848	70.7	10.7
—CN	0.66	1843	69.3	10.8
—F	0.65	1866	71.8	10.5
—I	0.90	1838	69.3	10.4
—NH_2	0.64	1874	69.8	10.6
		(2082[40])[a]	(68[40], 78.7[8], 72.2[23])[a]	
—NO_2	0.71	1853	69.3	11.8
—OH	0.64	1856	70.9	10.5
—SH	0.68	1848	69.3	10.8

[a] The data in the brackets have been reported in the cited literatures, where references [39] and [40] gave the experimental results and others provided similar calculated data.

模拟所取的分子力场一致性. 计算结果表明, MOF-H、MOF-Br 和 MOF-NH_2 的比表面积和自由体积与文献[39,40] 报道的实验值基本一致, 自由体积的数值比文献[8]利用 Cerius2 程序计算的更合理. 这说明利用 DREIDING 力场比利用 Cerius2 中的 bondi 半径更加适应于 MOF-X 体系结构参数的计算.

MOFs 分子可以分解为 Corner 与 Linker 两个部分. 根据 MOFs 的设计原理[9,12,19], 不改变 Corner 与 Linker 上的配位基团(—COOH), 只改变 Linker 上的其它取代基, 形成配位化合物后晶体空间拓扑不变, 因此所有的 MOF-X 分子形成的晶体结构应该还是立方体. 如果 MOF-X 的 Linker 的长度发生了变化, 则会导致对应的晶胞边长改变[8], 最终会导致材料的密度、比表面积以及孔隙率等会发生不同程度的改变. 从 MOF-X 的特性参数(表 1)结果可以看出, MOF-H 密度 ρ_{crys} 最小, 其它 MOF-X 密度随着取

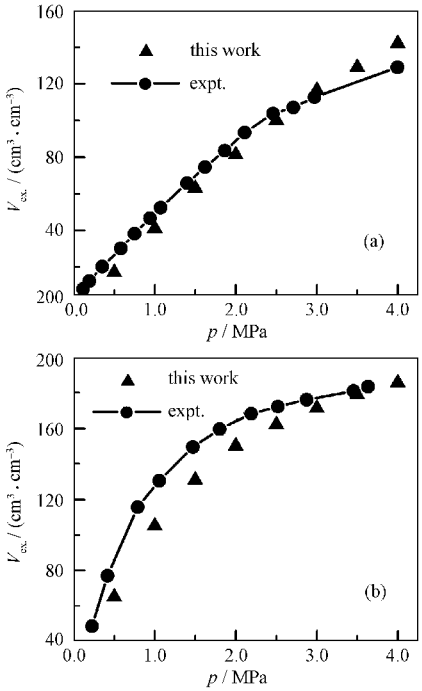


图 2　298 K 下 MOF-H(a)与 MOF-993(b)对甲烷吸附等温线验证曲线

Fig.2　Methane adsorption isotherms of MOF-H (a) and MOF-993 (b) at 298 K

compared with those reported in the Ref.[19]

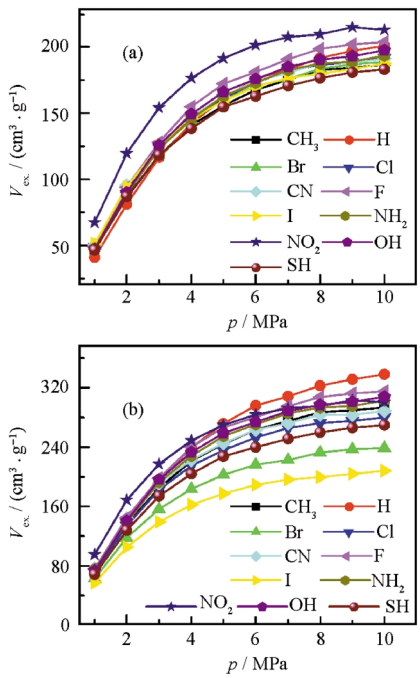


图 3　298 K 下各种 MOF-X 的甲烷吸附等温线

Fig.3　Methane adsorption isotherms at 298 K in various MOF-Xs predicted by GCMC simulation

(a) volume, (b) mass

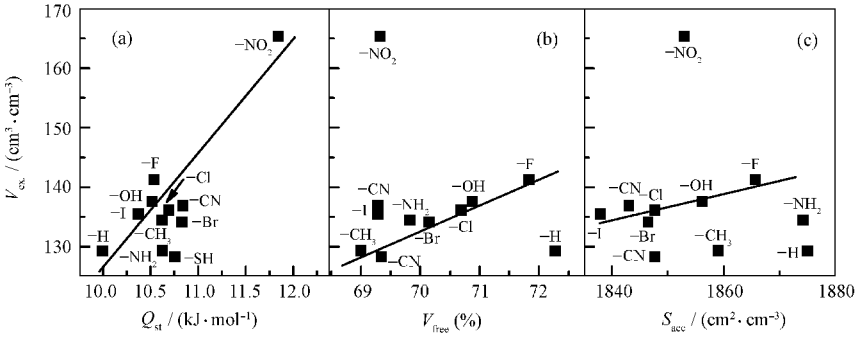


图 4　298 K, 3.5 MPa 下甲烷吸附量与等压吸附热(a)自由体积(b)以及比表面积(c)之间的关系

Fig.4　Adsorbed amount of methane at 298 K, 3.5 MPa *vs* isosteric heat of adsorption (a), free volume (b), and accessible surface area (c)

代基团—X 的分子量增大而增加; 同时, MOF-H 的自由体积与比表面积也比其它 MOF-X 大, 这是因为其它的—X 基团体积均比—H 大的结果. 从吸附角度考虑, 这样的变化对 MOF-X 吸附甲烷不利. 另外, 从表 1 中还可以看出, 不同取代基团取代苯环后, MOF-X 的吸附热均增加, 说明这些取代基团与甲烷的相互作用力都比—H 大. MOF-X 的这个特性对吸附甲烷是有利的. 当然, 最终哪个基团取代比较有利于对甲烷的吸附, 要考察各个因素影响的综合结果.

2.2　MOF-X 的 GCMC 模拟结果

DREIDING 力场已经被文献[19]证明可以比较好地应用于模拟 MOFs-CH_4 体系, 其可靠性在文献中也有讨论. 为了进一步验证其可靠性, 我们在图 2 中比较了文献报道的吸附等温线与本实验室模拟程序的计算结果. 从图 2 可以看出, 对 MOF-H 的模拟结果与文献实验值[12]总体比较接近, 在高压部分要略高一些; 对 MOF-993 的模拟结果比文献模拟值[19]总体稍微小一些. 不同程序包之间存在 5%左右的计算误差是很正常的事, 说明具有较好的一致性. 这一结果再次表明采用 DREIDING力场模拟 MOFs-CH_4 体系是可靠的.

图 3 展示了各种 MOF-X 在 298 K、1−10 MPa 下的体积吸附与重量吸附数据. 从图 3a 的结果, 我们发现, 除了—NO_2 以外, 其它基团取代—H 对单位体积吸附量影响不是很大. 在压力 4 MPa 以上, MOF-I, MOF-Br 等大基团取代结果甚至还比 MOF-H 低. 当从质量吸附(图 3b)考察时, MOF-NO_2 在 3.5 MPa 仍然是最好的, 但在高压区间还是 MOF-H 的吸附量最高. 这可能是高压条件下, 甲烷的吸附量更多地取决于自由体积, 而在低压条件下, 甲烷的吸附量更多地取决于吸附热[22].

对于 MOF-X 体系, 298 K、3.5 MPa 下的体积吸附量与分子参数的关系如图 4 所示. 由于只是对桥联配体 BDC 进行了单个官能团取代, 各个 MOF-X 结构之间的相似性仍然保持较好, 因此它们之间的差异不算很大. 图 4 表明各种参数在 298 K、3.5 MPa 下吸附量与 MOF-X 性质之间的关联性不是很好. 综合比较 MOF-X 的吸附量与表 1 的结构参数, 我们发现 MOF-NO_2 的自由体积、比表面积在所考察的 MOF-X 中较小, 但是吸附热很高, 结果吸附量最高; 而 MOF-H 的自由体积、比表面最大, 吸附热最小, 结果吸附量也最低. 因此在该条件下吸附热的大小是决定 MOF-X 吸附甲烷数量的关键因素.

2.3　MOF-4NO_2 模拟设计与模拟结果

受到上面的计算结果与分析的启迪, MOF-X 在 298 K、3.5 MPa 条件下可以通过改变 Linker 上基团结构, 提高 MOF-X 对甲烷的吸附热, 从而达到提高 MOF-X 对甲烷吸附量的目的. 因此我们在 MOF-NO_2 的基础上进一步改进, 设计了四硝基取代的对苯二甲酸为 Linker, Zn_4O 为 Corner 的 MOF-4NO_2

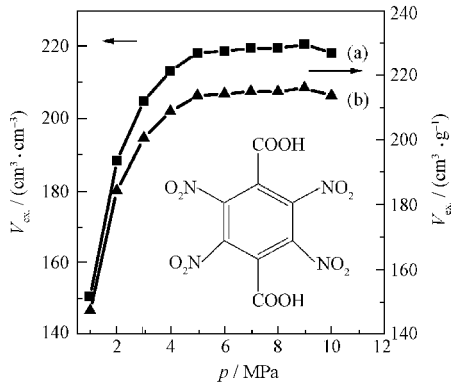


图 5　298 K 下 MOF-4NO_2 的甲烷吸附等温线

Fig.5　Methane adsorption isotherms at 298 K in MOF-4NO_2 predicted by GCMC simulation

(a) volume, (b) mass

分子. 计算吸附热为 17.15 kJ·mol^{-1}, 比 MOF-5 的吸附热高 71.5%. 自由体积为 64.5%, 比表面积为 1436 m^3·cm^{-3}, 相同条件下GCMC 的计算结果如图 5 所示. 结果发现, 该结构的甲烷吸附量比上面所有材料都高, 在 298 K、3.5 MPa 下的超额吸附量为 209 cm^3·cm^{-3}, 总吸附量达到 228 cm^3·cm^{-3} (包括自由体积吸附的甲烷). 这个数值已经高于美国能源部关于甲烷吸附材料应用要求标准的 26%. 同时这也说明, 对于大自由体积的MOFs 分子, 增加与甲烷相互作用比较强的基团, 甚至牺牲部分自由体积与比表面积, 以提高其吸附量的设计思想是可行的.

3 结 论

在 MOF-5 的基础上, 通过保持 Corner 不变, 改变 Linker 上的取代基团设计了 10 种单取代 BDC 衍生物的 MOF-X(X: CH_3, F, Cl, Br, I, CN, OH, SH, NH_2, NO_2)结构. 计算了这些 MOF-X 的比表面积、自由体积以及吸附热等参数, 然后用 GCMC 方法计算了材料对甲烷的吸附量. 结果发现, 在 298 K、3.5 MPa 下, MOF-X 的甲烷吸附量主要取决于吸附热. 结果还表明, 在所有考察的单取代基团中, 以硝基取代的 Linker 设计成的晶体结构吸附甲烷最佳. 因此, 在 MOF-NO_2 的基础上设计了四硝基取代的 MOF-4NO_2. 该结构比 MOF-5 的吸附热高 71.5%, 达到 17.15 kJ·mol^{-1}. 在298 K、3.5 MPa 下的超额吸附量为 209 cm^3·cm^{-3} , 总吸附量达到 228 cm^3·cm^{-3}, 比 DOE 关于甲烷吸附材料应用标准的要求高 26%. 本文的结果为合成新的甲烷储存用 MOFs 材料提供了理论依据和新的希望.

References

1 Menon, V. C.; Komarneni, S. *J. Porous Mat.,* **1998, 5**: 43
2 Muris, M.; Dupont-Pavlovsky, N.; Bienfait, M.; Zeppenfeld, P. *Surf. Sci.,* **2001, 492**: 67
3 Dunn, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. *Langmuir,* **1996, 12**: 5896
4 Quinn, D. F.; MacDonald, J. A. F. *Carbon,* **1992, 29**: 1097
5 Burchell, T; Rogers, M. *SAE Tech. Pap. Ser.,* **2000,** 2000-01-2205
6 Li, H.; Eddaoudi, M.; O′Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature,* **1999, 402**: 276
7 Chen, B.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O′Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science,* **2001, 291**: 1021
8 Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O′Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science,* **2002, 295**: 469
9 Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O′Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.,* **2001, 34**: 319
10 Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mat.,* **2004, 73**: 3
11 Hill, R. J.; Long, D. L.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. *Acc. Chem. Res.,* **2005, 38**: 335
12 Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O′Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.,* **2005, 38**: 176
13 Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature,* **2000, 404**: 982
14 Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005, 44**: 4670
15 Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota,Y.; Belosludov, R. V.; Kobayashi, T. C.; Sakamoto, H.; Chiba, T.; Takata,M.; Kawazoe, Y.; Mita, Y. *Nature,* **2005, 436**: 238
16 Sun, D.; Ma, S.; Ke, Y.; Collins, D. J.; Zhou, H. *J. Am. Chem. Soc.,* **2006, 128**: 3896
17 Ma, S.; Zhou, H. *J. Am. Chem. Soc.,* **2006, 128**: 11734
18 Ma, S.; Sun, D.; Ambrogio, M. W.; Fillinger, J. A.; Parkin, S.; Zhou, H. *J. Am. Chem. Soc.,* **2007, 129**: 1858
19 Duren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Langmuir,* **2004, 20**: 2683
20 Ma, S.; Sun, D.; Wang, X. S.; Zhou, H. *Angew. Chem., Int. Ed.,* **2007, 46**: 2458
21 Collins, D. J.; Zhou, H. *J. Mater. Chem.,* **2007, 17**: 3154
22 Wang, S. *Energy & Fuels,* **2007, 21**: 953
23 Wang, S. Y.; Zhong, C. L. *Acta Chim. Sin.,* **2006, 64**(23): 2375 [王三跃, 仲崇立. 化学学报, **2006, 64**(23): 2375]
24 Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O′Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science,* **2003, 300**: 1127
25 Mueller, T.; Ceder, G. *J. Phys. Chem. B,* **2005, 109**: 17974
26 Sagara, T.; Klassen, J.; Ganz, E. *J. Chem. Phys.,* **2004, 121**: 12544
27 Sagara, T.; Klassen, J.; Ortony, J.; Ganz, E. *J. Chem. Phys.,* **2005, 123**: 014701
28 Garberoglio, G.; Skoulidas, A. I.; Johnson, J. K. *J. Phys. Chem. B,* **2005, 109**: 13094
29 Yang, Q.; Zhong, C. *J. Phys. Chem. B,* **2005, 109**: 11862
30 Yang, Q.; Zhong, C. *J. Phys. Chem. B,* **2006, 110**: 655
31 Skoulidas , A. I. *J. Am. Chem. Soc.,* **2004, 126**: 1356
32 Skoulidas, A. I.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. B,* **2005, 109**: 15760
33 Zhang, H.; Zhang, B.; Zhang, J. *Chem. Phys. Lett.,* **2004, 397**: 233
34 Qin, X.; Zhang, B.; Zhang, H.; Hu, W. *Fluid Phase Equilib.,* **2004, 219**: 123
35 Zhang, H.; Zhang, B.; Lu, J.; Liang, S. *Chem. Phys. Lett.,* **2002, 366**: 24
36 Chen, Y. P.; Lü, L. H.; Shao, Q.; Huang, L. L.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.,* **2007, 23**(6): 905 [陈玉平, 吕玲红, 邵 庆, 黄亮亮, 陆小华. 物理化学学报, **2007, 23**(6): 905]
37 Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B,* **1998, 102**: 2569
38 Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.,* **1990, 94**: 8897
39 Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.,* **2004, 126**: 5666
40 Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.,* **2006, 128**: 1304