

CO₂ 在氨基改性 MIL-101(Cr) 中吸附的分子模拟

王之婧 王俊超 赵行乐 马正飞*

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 采用实验与分子模拟结合的方法研究 298 K 下 CO₂ 在氨基改性得到的 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED(ED: 乙二胺) 上的吸附性能。比较 MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 的吸附等温线与吸附热的结果, 表明采用直接合成改性法得到的 MIL-101(Cr)-NH₂ 比采用合成后再改性得到的 MIL-101(Cr)-ED 有更高的 CO₂ 吸附容量。进一步比较密度分布图和径向密度分布曲线, 分析 CO₂ 在氨基改性 MIL-101(Cr) 中的吸附位, 表明在低压下 CO₂ 首先吸附在 MIL-101(Cr) 微孔的超级四面体中, 随着吸附压力的增大逐渐填充到更大的孔中。氨基的存在增加了 CO₂ 的吸附位点, 使 MIL-101(Cr)-NH₂ 具有较高 CO₂ 吸附容量; 同时 MIL-101(Cr)-ED 中的 ED 分子的存在增加了 CO₂ 的吸附位点, 使 MIL-101(Cr)-ED 也具有较高 CO₂ 吸附容量; 但是 MIL-101(Cr)-ED 中的 ED 分子占据了 MIL-101(Cr) 中 Cr 的吸附位点, 使 Cr 对 CO₂ 的吸附强度减弱, 同时可吸附位点少于 MIL-101(Cr)-NH₂, 导致其对 CO₂ 的吸附容量少于 MIL-101(Cr)-NH₂。

关键词: CO₂; 金属有机骨架材料; 分子模拟; 氨基改性; 吸附

中图分类号: O643.1; O614.61*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)11-1966-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.258

Molecular Simulation for CO₂ Adsorption in Amine-Functionalized MIL-101(Cr)

WANG Zhi-Jing WANG Jun-Chao ZHAO Xing-Le MA Zheng-Fei*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering,

College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The adsorption of CO₂ in MIL-101(Cr)-NH₂ and MIL-101(Cr)-ED (ED: ethylene diamine) obtained by amine-functionalized MIL-101(Cr) at 298 K were investigated by using experimental and molecular simulation method. The adsorption isotherms and the heats of adsorption of MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-NH₂ and MIL-101(Cr)-ED were compared and the results showed that MIL-101(Cr)-NH₂ obtained by pre-functionalization approach has higher CO₂ adsorption capacity than MIL-101(Cr)-ED obtained by post-synthetic modification. Snapshots and radial density functions were further compared to analyze the adsorption sites of CO₂ in amine-functionalized MIL-101(Cr) and it was found that adsorption first occurs in the microporous super tetrahedron at low pressures and then in the bigger pores with increasing pressure. The presence of amine groups in MIL-101(Cr)-NH₂ increases the adsorption sites of CO₂ which results in higher CO₂ adsorption capacity. Similarly, the presence of ED molecules in MIL-101(Cr)-ED increases the CO₂ adsorption sites, resulting in higher CO₂ adsorption capacity. However, the adsorption strength of Cr to CO₂ is weakened by ED molecules since they occupy the Cr adsorption sites. Furthermore, the adsorption sites of MIL-101(Cr)-ED are less than that of MIL-101(Cr)-NH₂. Therefore, MIL-101(Cr)-ED has lower CO₂ adsorption capacity than MIL-101(Cr)-NH₂.

Keywords: CO₂; metal-organic frameworks; molecular simulation; amine-functionalized; adsorption

0 引言

石油类燃料需求的日渐增大不但造成了城市空气污染,同时使空气中的 CO₂ 浓度急剧增加,在 1960~2018 年间大气中的 CO₂ 浓度已从约 310 mL·m⁻³ 上升到 410 mL·m⁻³^[1],导致“温室效应”日益严重^[2]。因此,需要开发一种高效捕集 CO₂ 的方法。吸附法因其投资少、操作方便、能耗低的优点,是目前常用的 CO₂ 捕集技术,被广泛应用于气体吸附领域。吸附剂是吸附法的关键所在。因此,开发高性能 CO₂ 吸附剂,是提高捕集 CO₂ 效率的有效手段。

常见的 CO₂ 吸附剂有活性炭、沸石分子筛、金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)等多孔材料。其中 MOFs 是由过渡金属离子与有机配体配位形成的具有三维孔道的新型多孔材料,通过使用各种有机连接体和金属离子,可以合成具有不同结构特征和孔形状的 MOFs,并用于催化、吸附分离、气体储存及药物运输等领域^[3-7]。自从 1998 年 Yaghi 等^[8]首次报道了 CO₂ 在 MOF-2 中的吸附以来,人们已经对 CO₂ 在不同 MOFs 中的吸附进行了大量的实验和模拟研究。Deng 等^[9]合成的 Mg-MOF-74 吸附剂,在 298 K,100 kPa 下可吸附高达 8.61 mmol·g⁻¹(37.8%,*w/w*)的 CO₂,是 13X 沸石分子筛的 2.61 倍。Zhong 等^[10]的研究表明 MOFs 骨架原子和 CO₂ 之间的静电相互作用使 CO₂ 在低压下的吸附量提高 20%~30%,但在高压下只有几个百分点。

Babarao 和 Jiang^[11]通过采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟发现,改变金属氧化物、有机配体、官能团和骨架拓扑可以提高 MOFs 对 CO₂ 的吸附容量。其中,含有碱性氨基的 MOFs 对酸性气体分子表现出强亲和力,是提高 CO₂ 吸附容量的有效方法。有 2 种方法可以将氨基引入到 MOFs 中,一种方法叫直接合成改性法,即利用含有氨基基团的有机配体为原料合成氨基 MOFs,这种方法不仅有助于提高对 CO₂ 等特定气体的亲和力,而且还可以对合成后的材料进一步改性,以开发新的改性 MOFs。另一种方法叫做合成后改性法,即通过修饰已经合成的 MOFs,将氨基接枝到 MOFs 中配位不饱和位点上,此方法已用于多种 MOFs 的研究。Wang 等^[12]使用直接合成改性的方法,以 2-氨基对苯二甲酸(NH₂-BDC)为有机配体合成了具有更高热稳定性和 CO₂ 吸附容量的 NH₂-Zr-MOF。Li 等^[13]利用合成后再改性的方法,通过在 MIL-101 的配位不饱和 Cr(III)位点上

接枝四乙烯五胺 (TEPA) 提高了 CO₂ 和 CO 的选择性。目前大多数研究工作仅针对其中一种改性方法得到的氨基改性 MOFs^[14],很少有工作将 2 种氨基改性方法得到的 MOFs 进行系统的论述和比较,且氨基改性 MOFs 在微观层面的吸附行为还尚未完全了解。

由于包含有丰富的不饱和金属位点 Cr(III),MIL-101(Cr)是一种拥有良好气体吸附性能的多孔材料。本文使用实验手段和分子模拟相结合的方法,确立适合于描述 CO₂、MIL-101(Cr)吸附体系的计算模型和力场,研究氨基改性 MIL-101(Cr)对 CO₂ 的吸附性能,并对比不同氨基改性方法对 CO₂ 吸附性能的影响,为设计改性 MIL-101(Cr)提供依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

对苯二甲酸(上海晶纯试剂有限公司,纯度高于 99%);九水硝酸铬、无水醋酸钠、氟化铵、无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);去离子水(自制)。

1.2 MIL-101(Cr)的合成

MIL-101(Cr)的合成方法来自于文献^[15]。具体方法如下所述。将 2 g 九水硝酸铬和 0.82 g 对苯二甲酸加入到 25 mL 0.05 mol·L⁻¹ 的醋酸钠水溶液中搅拌 30 min。将混合溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的水热反应釜中,将其密封后转移到已经加热至 200 °C 的恒温鼓风干燥箱中恒温晶化 12 h。反应结束后将反应釜静置,待反应釜冷却至室温后,样品经过充分的抽滤、水洗,将其放入到干燥箱中于 150 °C 下恒温干燥 5 h,得到的绿色晶体即为 MIL-101(Cr)。

1.3 MIL-101(Cr)的纯化

MIL-101(Cr)的纯化方法来自于文献^[15]。具体方法如下所述。将合成的 MIL-101(Cr)置于水热反应釜中,加入 60 mL 无水乙醇。密封后放入恒温鼓风干燥箱中在 100 °C 下恒温 20 h。然后将样品水洗、干燥后再用 30 mmol·L⁻¹ 的氟化铵于 60 °C 下回流 10 h。最后将样品充分水洗后于 150 °C 恒温干燥 5 h,得到纯化的 MIL-101(Cr)。

1.4 MIL-101(Cr)表征

使用德国 BRUKER 公司制造的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪对制得的 MIL-101(Cr)进行表征。表征条件为:Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),镍单色器(0.6 mm),X 光管工作电压和电流分别为 40 kV、30

mA, 扫描速度为 $0.5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描 2θ 范围为 $2^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 。利用美国 Micromeritics 公司制造的 ASAP2020 自动物理吸附仪进行常温常压条件下 CO_2 吸附实验。测定前, 吸附剂样品在 150°C 、真空下处理 12 h。表征得到常温常压下 CO_2 在 MIL-101(Cr) 中的吸附等温线。

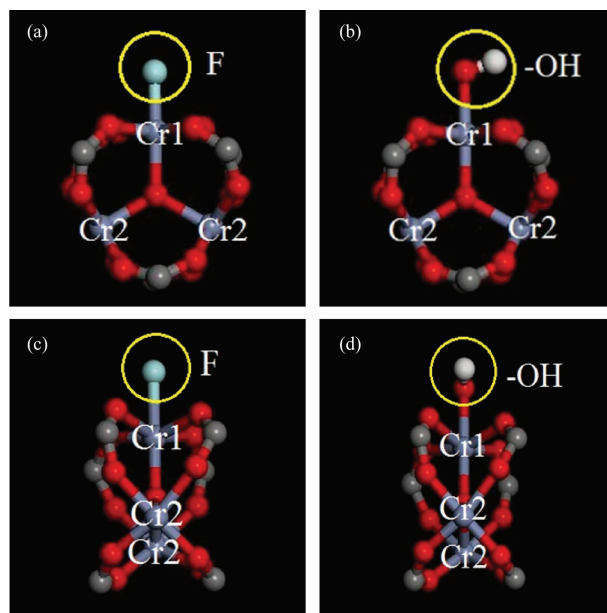
2 模拟计算和方法

2.1 MIL-101(Cr) 系列模拟计算模型

MIL-101(Cr) 由 1,4-对苯二甲酸配体和 Cr(III) 的八面体簇(三核铬簇, Cr_3O)构成, 其中来自于氢氟酸矿化剂的 F 参与三核铬簇的末端键合, 并取代 MIL-101(Cr) 中附着于铬上的部分末端水分子^[16], 通过除去三核铬簇中的末端水分子形成暴露的 Cr_2 金属位点(图 1a)。MIL-101(Cr) 的晶胞中包含 3 种孔径的孔, 一种是由 3 个三核铬簇与 6 个对苯二甲酸配体连接而成的直径为 0.86 nm 的微孔超级四面体(ST), 该超级四面体的 4 个顶点被三核铬簇占据, 对苯二甲酸充当四面体的 6 条棱边; 一种是由 20 个超级四面体构成的具有五边形窗口的笼, 孔径为 2.9 nm; 还有一种是由 28 个超级四面体构成的同时具有五边形和六边形窗口的笼, 孔径为 3.4 nm, 2 种介孔笼的数量比例为 2:1。

MIL-101(Cr) 晶胞的初始结构来自于英国剑桥晶体数据中心。本文采用醋酸钠为矿化剂合成 MIL-101(Cr), 该方法得到的 MIL-101(Cr) 中三核铬簇末端 Cr_i 键合的不再是 F 原子^[17], 而是羟基(如图 1(b)所示)^[18]。通过 Materials Studio 的处理, 利用对称性可以将单元晶胞转换为原胞, 转换过后的晶胞结构不再是立方体结构, 体积仅为原始立方晶胞的四分之一, 但仍然可以准确地描述 MIL-101(Cr) 的晶体结构信息, 且减小了计算量。

MIL-101(Cr)- NH_2 的骨架通过用氨基取代苯环



blue: Cr; red: O; ash: carbon; white: H; cyan: F

图 1 不同矿化剂构成的 Cr_3O : 正视图: 氢氟酸 (a)、醋酸钠 (b); 侧视图: 氢氟酸 (c)、醋酸钠 (d)

Fig.1 Cr_3O with different mineralizer: Front view: hydrofluoric acid (a), acetic acid (b); Side view: hydrofluoric acid (c), acetic acid (d)

中一个 H 原子而得, 在合成中采用直接合成改性法即将对苯二甲酸替换为 2-氨基对苯二甲酸可制得 MIL-101(Cr)- NH_2 ^[19], MIL-101(Cr)- NH_2 晶胞中含有 204 个氨基基团($-\text{NH}_2$)。而针对乙二胺(ED)改性的 MIL-101(Cr), 由于 ED 含有 2 个氨基基团, 将 102 个 ED 接枝到 MIL-101(Cr) 的不饱和 Cr 位即得到 MIL-101(Cr)-ED。ED 的适当位置经过能量最小化计算确定。此材料在实际合成中, 采用合成后再改性方法即将 ED 负载到 MIL-101(Cr) 上来实现。MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)- NH_2 和 MIL-101(Cr)-ED 的晶胞参数如表 1 所示, 晶胞结构如图 2 所示。

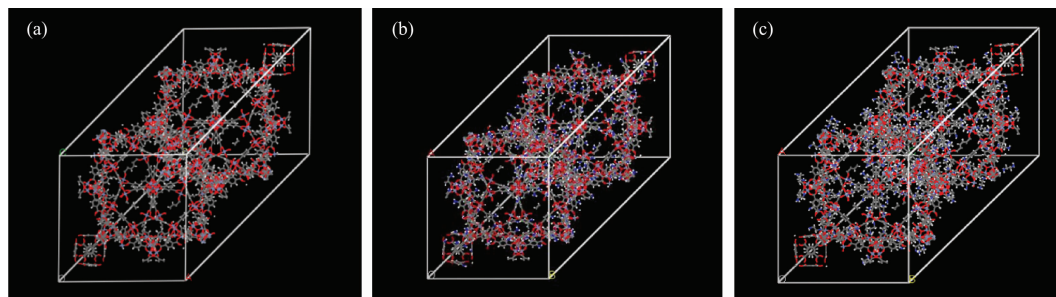


图 2 MIL-101(Cr) (a)、MIL-101(Cr)- NH_2 (b) 和 MIL-101(Cr)-ED (c) 的结构模型

Fig.2 Structures of MIL-101(Cr) (a), MIL-101(Cr)- NH_2 (b), MIL-101(Cr)-ED (c)

表 1 MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 的晶胞结构参数
Table 1 Unit cell parameters of MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-NH₂ and MIL-101(Cr)-ED

	Lengths of the cell edges / nm	Angles between the lengths / (°)
MIL-101(Cr)	$a=b=c=6.284$	$\alpha=\beta=\gamma=60$
MIL-101(Cr)-NH ₂	$a=b=c=6.284$	$\alpha=\beta=\gamma=60$
MIL-101(Cr)-ED	$a=b=c=6.284$	$\alpha=\beta=\gamma=60$

2.2 力场参数

力场的选取是计算结果可靠与准确的关键。本文采用 Leonard-Jones(LJ) 12-6 势能模型描述吸附过程中的范德华(Van der Waals, VDW)作用力,静电力采用精度为 $4.182 \times 10^{-6} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 Ewald 求和方法描述。采用 Universal^[20]力场(UFF)描述 MIL-101(Cr)骨架中的原子。对 CO₂ 分子采用全原子三位模型, C 原子与 O 原子之间的键长为 0.116 nm, O-C-O 键角为 180°, 其力场参数基于 TraPPE 力场^[21]优化所得, 力场参数如表 2 所示。力场验证见 Supporting Information 中图 S1。计算不同原子 i 和 j 之间的力场参数采用 Lorentz-Berthelot 混合规则。

表 2 计算采用的力场参数

Table 2 Employed force field parameters

Atom	σ / nm	$\varepsilon/k_B / \text{K}$
C_CO ₂ (TraPPE)	0.280	27.00
O_CO ₂ (TraPPE)	0.305	79.00
C_CO ₂ (this work)	0.275	36.00
O_CO ₂ (this work)	0.303	94.00
C_MIL-101	0.343	52.84
O_MIL-101	0.312	30.19
H	0.257	22.14
Cr	0.269	7.55
N	0.326	34.72

2.3 材料电荷

本文采用 Materials Studio 软件中的 DMol3 模块得到材料中骨架原子的电荷分布,计算过程中应用 Perdew-Wang(PW91)交换关联泛函理论^[22],基于双数值加极化(DNP)基组,采用密度泛函理论方法得到 ESP 电荷。由于 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-NH₂ 具有对称性,因此本文截取了 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-NH₂ 团簇作为获取电荷的计算团簇,截断部位采用甲基饱和。对于 MIL-101(Cr)-ED,骨架电荷与 MIL-101(Cr)的骨架电荷相同,计算 ED 分子和 CO₂ 分子的原子电荷的方法与上述相同。MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-NH₂ 的团簇、原子编号和电荷分布见 Supporting Information 中图 S2、S3 和表 S1。

2.4 模拟计算细节

本文采用巨正则蒙特卡洛 (GCMC) 方法计算 298 K 时 CO₂ 在 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 上的吸附,模拟计算采用 RASPA 程序包^[23]。模拟盒子选取为 1 个单元晶胞。在计算中使用三维周期性边界条件,截断半径为 1.2 nm,所有原子的坐标在计算中保持不变。采用的循环次数为 1×10^6 ,其中前一半用于平衡体系,后一半用于统计结果,所有模拟包括插入、删除、平移、转动 4 种移动方式,每种移动方式拥有相同的概率。

在巨正则系综中,将化学势(μ)、体积(V)和温度(T)视为固定值,化学势由逸度计算,用 Peng-Robinson 状态方程将逸度转化为压力。通过不同的压力,即可得到由不同吸附量做出的吸附等温线。实验测得的吸附量为超额吸附量,但是 GCMC 模拟得到结果是绝对吸附量,为便于两者比较,需将绝对吸附量转换为超额吸附量,转换公式如式(1)所示。

$$N_{\text{ex}} = N_{\text{ad}} - V_p \rho \quad (1)$$

式中, N_{ex} 和 N_{ad} 分别为超额吸附量和绝对吸附量, V_p 代表吸附剂的孔体积, ρ 是吸附质分子在给定温度和压力下的密度, 本文采用 Peng-Robinson 方程估算。本文计算的结果均为超额吸附量。

CO₂ 在 MIL-101(Cr)中吸附热的计算方法如式(2)所示:

$$q_{\text{st}} = RT - \left[\frac{\partial(U_{\text{totla}} - U_{\text{intra}})}{\partial N} \right] \quad (2)$$

式中, R 是理想气体常数, T 是温度, U_{total} 是总吸附能, U_{intra} 是吸附质的分子内能量, N 是被吸附的分子的数量。

径向密度分布函数计算采用下式:

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

式中 r 是原子 i 和原子 j 之间的距离, $\langle \Delta N_{ij}(r, r+\Delta r) \rangle$ 是从距离 r 到 $r+\Delta r$ 范围内 i 原子周围的 j 原子的总体平均数, V 是骨架体积, N_i 、 N_j 分别是 i 和 j 原子的数量。

比表面积和孔体积在 RASPA 程序包中计算得

到。比表面积定义为用一个直径为 0.368 nm 的氮分子小球,以小球质心在吸附剂的表面滚动时产生的表面^[24]。通过计算 He 分子在常温 T_0 和低压 P 下的吸附量 N^a 来估算孔体积 V_p ^[25],其定义为:

$$V_p = \frac{N^a k T_0}{P} \quad (4)$$

式中, k 表示玻尔兹曼常数。

3 结果与讨论

3.1 X 射线粉末衍射表征(XRD)

MIL-101(Cr)的 XRD 图如图 3 所示。从图中可以看出,MIL-101(Cr)晶体的主要特征峰(2θ)位置为: 2.9° 、 3.4° 、 5.2° 、 8.5° 和 9.1° ,其出峰位置与文献^[26]报道的结果一致,说明成功制备出了 MIL-101(Cr)。

3.2 吸附等温线与吸附热

图 4a 为通过 GCMC 模拟得到的 MIL-101(Cr)与氨基改性 MIL-101(Cr)在 298 K 时吸附 CO_2 的吸附等温线对比图。从图中可以看出,氨基改性的 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)的吸附等温线的趋势相同,随着压力的升高, CO_2 的吸附量均在逐步增大。图 4b 为吸附等温线的斜率随压力变化图,从图中可以看

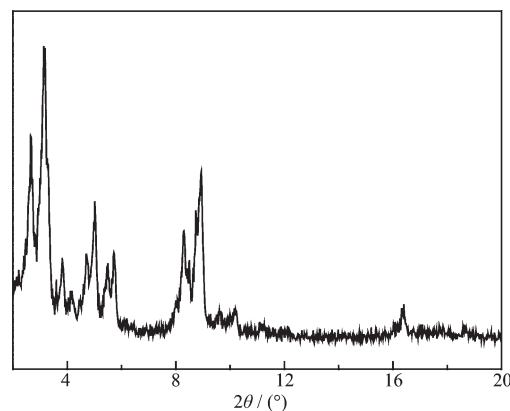


图 3 MIL-101(Cr)的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of MIL-101(Cr)

出,随着压力的增加吸附等温线的斜率在不断地减小,这说明随着压力的不断增大, CO_2 吸附量增加的速率在逐渐减小,当达到某一压力时,吸附量将达到饱和。在 100 kPa 时,MIL-101(Cr)- NH_2 和 MIL-101(Cr)-ED 的 CO_2 吸附容量分别是未改性材料的 1.3 倍和 1.12 倍。表明采用直接合成改性法得到的 MIL-101(Cr)- NH_2 比采用合成后再改性得到的 MIL-101(Cr)-ED 有更高的 CO_2 吸附容量。

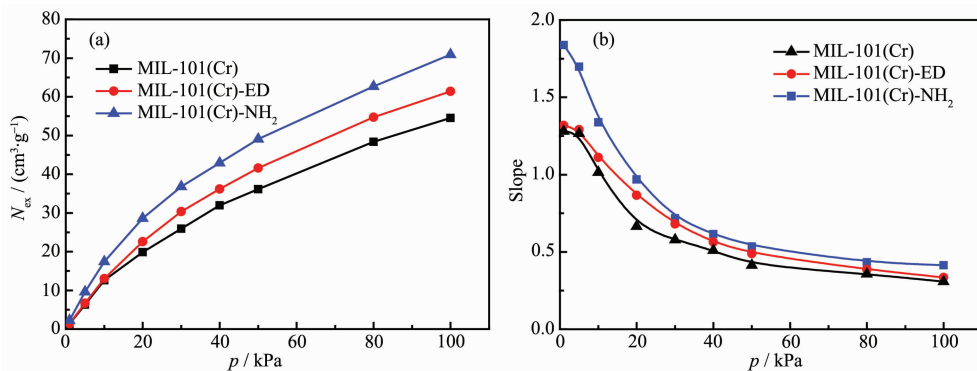


图 4 298 K 下 CO_2 在 MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)- NH_2 和 MIL-101(Cr)-ED 中的吸附等温线对比图 (a)和吸附等温线斜率随压力变化图 (b)

Fig.4 Adsorption isotherms (a) and slopes of the adsorption isotherms dependence on pressure of CO_2 (b) in MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)- NH_2 and MIL-101(Cr)-ED at 298 K

吸附热反映了吸附质与吸附剂之间作用力的强弱,图 5 为利用 GCMC 模拟计算得到的 298 K 时 CO_2 在 MIL-101(Cr)和氨基改性 MIL-101(Cr)中的吸附热随压力变化曲线。从图中可以看出,MIL-101(Cr)- NH_2 和 MIL-101(Cr)-ED 对 CO_2 的吸附热均大于 MIL-101(Cr),MIL-101(Cr)- NH_2 的吸附热高于 MIL-101(Cr)-ED,这说明 3 种材料与 CO_2 之间的作用力强弱关系为: MIL-101(Cr)- NH_2 > MIL-101(Cr)-ED >

MIL-101(Cr)。3 种材料的吸附热出现了先增大后逐渐减小的情况,这是因为低压时 CO_2 之间存在横向相互作用^[27],随着压力的升高,吸附热逐渐减小,这是因为开始吸附时 CO_2 分子首先占据了最强吸附位,随着负载量的增加,吸附发生在较不利的位置,因此吸附质与吸附剂相互作用变弱,吸附热减小。同时观察到,随着压力的升高, CO_2 在 3 种材料中的吸附热的差值越来越小,这说明- NH_2 对 CO_2 吸附容

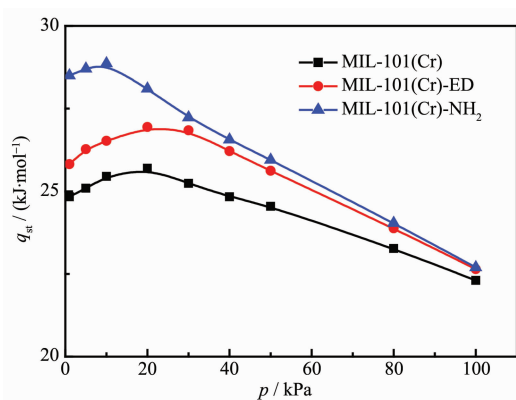


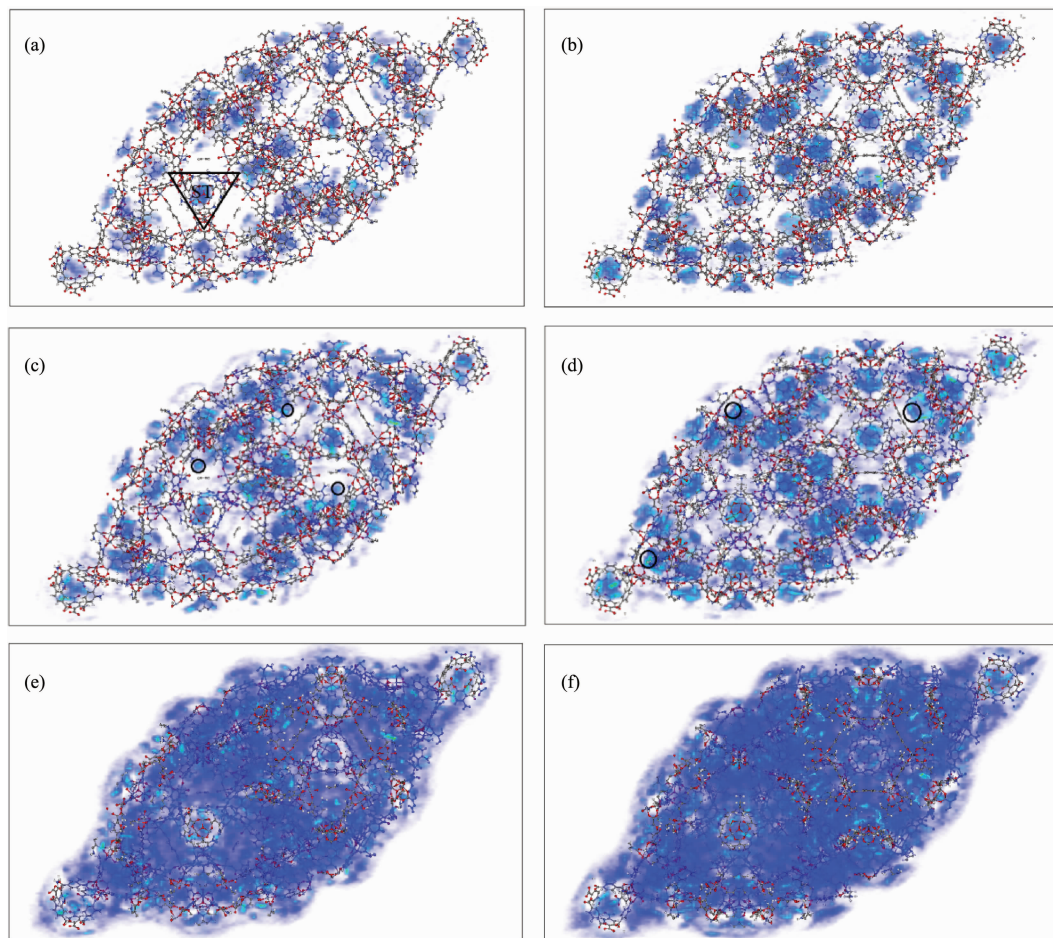
图 5 298 K 下 CO₂ 在 MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 中的等量吸附热随压力变化图

Fig.5 Isosteric heats of adsorption dependence on pressures for CO₂ adsorption on MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-NH₂ and MIL-101(Cr)-ED at 298 K

量的影响随着压力的上升在逐渐减小。

3.3 吸附位

为确定 CO₂ 在氨基改性 MIL-101(Cr)中有利的吸附位点,分别计算了压力为 10、100、1 000 kPa 下 CO₂ 在 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 中的密度分布图,如图 6 所示。图中蓝色部分代表吸附的位置,颜色越浅代表相互作用越强。由图 6a、6b 可以看出,CO₂ 分子优先吸附在含有不饱和 Cr 位的微孔超级四面体中(如图 6a 三角形区域所示),这主要是由于 CO₂ 拥有较大的四级矩,与不饱和金属位点带来的强表面电势有强烈的相互作用,使得超级四面体成为最优的吸附点。在 100 kPa 时,随着压力的增大,CO₂ 分子开始吸附在有机配体附近,同时在 -NH₂(部分吸附位点如图 6c、6d 圆圈部分所示)附近也有吸附,这是因为 CO₂ 与有机配体对苯二甲酸带来的表面电势也存在着相互作用,-NH₂ 中带负电荷



(a) 10 kPa, MIL-101(Cr)-NH₂; (b) 10 kPa, MIL-101(Cr)-ED; (c) 100 kPa, MIL-101(Cr)-NH₂; (d) 100 kPa, MIL-101(Cr)-ED; (e) 1 000 kPa, MIL-101(Cr)-NH₂; (f) 1 000 kPa, MIL-101(Cr)-ED

图 6 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 在不同压力下吸附 CO₂ 的密度分布图

Fig.6 Equilibrium snapshots of CO₂ adsorbed at different pressures in MIL-101(Cr)-NH₂ and MIL-101(Cr)-ED

的 N 原子可与 CO_2 中带正电荷的 C 原子相互作用, 此外, $-\text{NH}_2$ 中的酸性 H 原子和 CO_2 中的 O 原子可以形成氢键。在 1 000 kPa 时, 更多的 CO_2 分子占据了笼的中心位置, 直至达到吸附饱和。在相同压力下, MIL-101(Cr)-ED 的介孔中吸附了较多的 CO_2 分子, 这是由于 ED 分子占据了 MIL-101(Cr) 的部分孔道, CO_2 与 ED 分子中的 $-\text{NH}_2$ 存在相互作用发生化学吸附, 而 MIL-101(Cr)- NH_2 中有机配体上的 $-\text{NH}_2$ 占据的空间比 ED 分子小, 因此在相同压力下, MIL-101(Cr)-ED 的介孔中有较多的 CO_2 分子, 这也表明 ED 分子之间的自由空间促进了 CO_2 的吸附和扩散, 这与 Wang 等^[28]得到的结论一致。

为了定量表征吸附位点, 计算了骨架原子周围吸附 CO_2 分子的径向分布函数。图 7 和图 8 分别为 MIL-101(Cr)- NH_2 和 MIL-101(Cr)-ED 在 298 K 时, 压力分别为 10、100 和 1 000 kPa 下, Cr_1 、 Cr_2 和 $-\text{NH}_2$ 附近吸附 CO_2 分子的径向密度分布曲线。从图 7a、7b、8a、8b 中可以看出, 在 $r=0.5\sim0.8$ nm 处观察到明显的峰, 表明超级四面体是优先吸附位点。在图 7a、8a 中, 在 $r=0.5\sim0.8$ nm 处出现了 2 个明显的峰, 而在 Cr_2 的周围没有出现这样的峰, 这是因为羟基与

CO_2 分子之间存在相互作用力。由式(3)可知, $g(r)$ 是相对于整体密度的局部密度。 $g(r)$ 在 0.5~0.8 nm 处的峰值随着压力的增加而减小, 这是因为局部密度比总体密度增加得少, 也就是说, 随着压力的增加, CO_2 不仅吸附在微孔超级四面体上, 同时也吸附在介孔中, 而且在超级四面体上的吸附作用越来越弱, 类似的行为也发生在气体在带电荷的 ρH 沸石 MOFs 中的吸附^[29-30]。在图 7b 中, 在 $r=0.35$ nm 附近出现了新的峰, 而在 Cr_1 的周围没有出现这样的峰, 这说明较多的 CO_2 分子位于未饱和的 Cr_2 位点附近, 而不是羟基饱和的 Cr_1 位点, Cr_2 位点与 CO_2 之间的相互作用强于 Cr_1 。而对于 MIL-101(Cr)-ED, 如图 8b 所示, 没有出现这种明显的峰, 这是因为 ED 分子接枝在不饱和 Cr 位即 Cr_2 上, 占据了 Cr_2 的部分空间, 使得该部分对 CO_2 分子的吸附减弱, 这也是导致 MIL-101(Cr)- NH_2 对 CO_2 吸附量高于 MIL-101(Cr)-ED 的原因之一。对比图 7c 和图 8c, MIL-101(Cr)-ED 相比于 MIL-101(Cr)- NH_2 的 $g(r)$ 峰值右移, 说明 CO_2 距离 ED 中的 $-\text{NH}_2$ 比 CO_2 距离有机配体中的 $-\text{NH}_2$ 远, MIL-101(Cr)-ED 与 CO_2 的相互作用比 MIL-101(Cr)- NH_2 弱, 这与吸附热分析的结果一

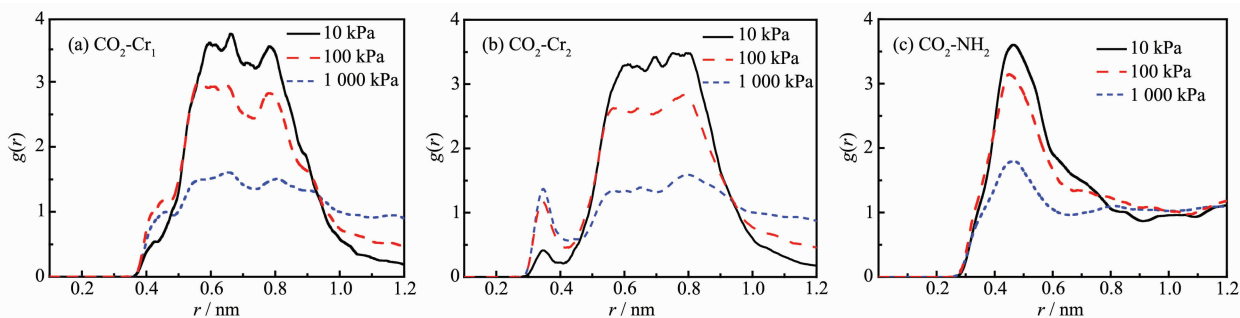


图 7 298 K 下 MIL-101(Cr)- NH_2 中 CO_2 和 Cr_1 (a), CO_2 和 Cr_2 (b), CO_2 和 $-\text{NH}_2$ (c) 的径向密度分布曲线

Fig.7 Radial distribution functions of CO_2 and Cr_1 atoms (a), CO_2 and Cr_2 atoms (b), CO_2 and $-\text{NH}_2$ groups (c) in MIL-101(Cr)- NH_2 at 298 K

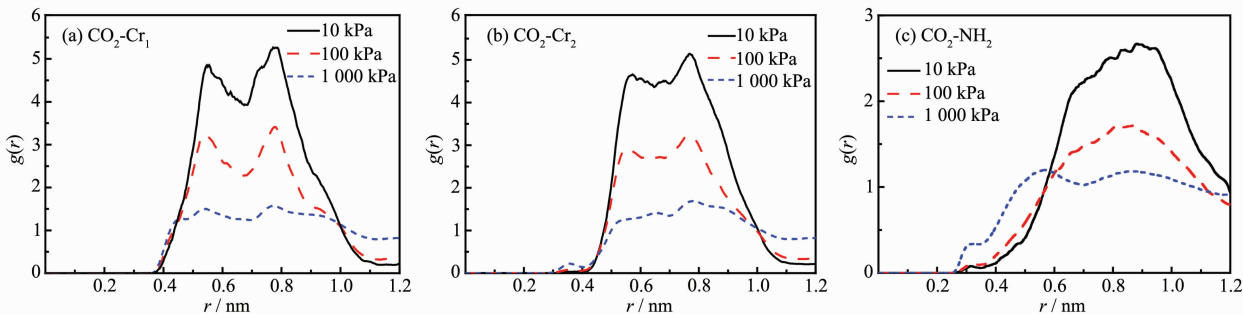


图 8 298 K 下 MIL-101(Cr)-ED 中 CO_2 和 Cr_1 (a), CO_2 和 Cr_2 (b), CO_2 和 $-\text{NH}_2$ (c) 的径向密度分布曲线

Fig.8 Radial distribution functions of CO_2 and Cr_1 atoms (a), CO_2 and Cr_2 atoms (b), CO_2 and $-\text{NH}_2$ groups (c) in MIL-101(Cr)-ED at 298 K

致。MIL-101(Cr)-ED 的 $g(r)$ 峰值的宽度比 MIL-101(Cr)-NH₂ 宽,表明 ED 分子占据更多的空间来吸附 CO₂,这与密度分布图中的分析一致。

3.4 CO₂ 的吸附容量

对于氨基改性的 MIL-101(Cr),CO₂ 吸附容量的变化主要来自物理吸附与化学吸附。氨基位的引入,使材料的化学吸附位增加,促使了 CO₂ 吸附容量的增加,而物理吸附与吸附剂材料的孔容和比表面积有关。为进一步探讨比较氨基改性的 MIL-101(Cr)对 CO₂ 吸附容量的影响,分别计算了 MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 中的各项吸附性质和吸附位点含量,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,由于-NH₂ 和 ED 分子的引入,MIL-101(Cr)的孔体积和比表面积均减少,降低了 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 中可吸附的不饱和 Cr 位点,导致 CO₂ 物理吸附容量的减小。但 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 的总吸附位点

含量分别是 MIL-101(Cr)的 1.32 和 1.24 倍,故吸附等温线结果表明氨基改性的 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 总吸附容量大于 MIL-101(Cr),说明氨基改性 MIL-101(Cr)增加的化学吸附容量大于减小的物理吸附容量。

另一方面,MIL-101(Cr)-NH₂ 的孔体积是 MIL-101(Cr)-ED 的 1.15 倍,比表面积是 MIL-101(Cr)-ED 的 1.04 倍,表明 MIL-101(Cr)-NH₂ 中可吸附的不饱和 Cr 位点大于 MIL-101(Cr)-ED,MIL-101(Cr)的物理吸附容量大于 MIL-101(Cr)-ED 中 MIL-101(Cr)的物理吸附容量。MIL-101(Cr)-NH₂ 的总吸附位点是 MIL-101(Cr)-ED 的 1.06 倍,其中氨基含量是 MIL-101(Cr)-ED 的 1.07 倍,表明 MIL-101(Cr)-NH₂ 的化学吸附容量高于 MIL-101(Cr)-ED。物理吸附和化学吸附的共同作用导致 CO₂ 在 MIL-101(Cr)-NH₂ 中的吸附容量高于 MIL-101(Cr)-ED。

表 3 MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 的物理吸附性质和吸附位点含量
Table 3 Physical adsorption properties and adsorption site content of MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-NH₂ and MIL-101(Cr)-ED

	Porosity	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Content of unsaturated Cr site / % (w/w)	Content of amine groups site / % (w/w)	Content of total adsorption site / % (w/w)
MIL-101(Cr)	0.810	1.848	3 364	15.263	0	15.263
MIL-101(Cr)-NH ₂	0.788	1.686	3 180	14.317	5.8	20.117
MIL-101(Cr)-ED	0.728	1.467	3 058	13.475	5.4	18.875

4 结 论

本文采用实验和分子模拟相结合的方法,对 CO₂ 在 2 种氨基改性方法得到的 MIL-101(Cr)-NH₂ (原料官能团化直接合成法)和 MIL-101(Cr)-ED(合成后再改性)上的吸附性能进行了探讨。吸附等温线结果表明,优化过后的力场参数及建立的模型可以合理地描述 MIL-101(Cr)和改性材料吸附 CO₂。氨基作为碱性位点可以与 CO₂ 发生化学吸附,提高了 MIL-101(Cr)-NH₂ 和 MIL-101(Cr)-ED 对 CO₂ 的吸附容量。吸附密度分布图表明,在低吸附压力下,CO₂ 首先吸附在微孔超级四面体中,随着压力的增大吸附可发生在更大的孔中。径向密度分布函数表明,较多的 CO₂ 分子吸附于不饱和的 Cr₂ 位点附近,而不是羟基饱和的 Cr₁ 位点,Cr₂ 位点与 CO₂ 之间的相互作用强于 Cr₁ 位点。接枝在不饱和 Cr 位点的 ED 分子占据了 MIL-101(Cr)中 Cr₂ 的吸附位点,使得该部分对 CO₂ 的吸附减弱,使 MIL-101(Cr)-ED 中 MIL-101(Cr)

发生的物理吸附容量小于 MIL-101(Cr)-NH₂ 中的 MIL-101(Cr)。吸附性质和吸附位点含量表明,MIL-101(Cr)-NH₂ 含有更多的-NH₂ 吸附位点,其化学吸附容量高于 MIL-101(Cr)-ED,物理吸附和化学吸附的共同作用导致 CO₂ 在 MIL-101(Cr)-NH₂ 中的吸附容量高于 MIL-101(Cr)-ED。综上所述,采用直接合成改性方法比采用合成后再改性的方法具有更高的 CO₂ 吸附容量。这些结论对于今后设计改性 MIL-101(Cr)提供了一定理论依据,对 MIL-101(Cr)捕集 CO₂ 有一定的指导意义。

Supporting information is available at <http://www.wjhxnb.cn>

参考文献:

- [1] <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html>
- [2] Desideri U, Paolucci A. *Energy Convers. Manage.*, **1999**,**40** (18):1899-1915

- [3] Ma S, Zhou H C. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**(1):44-53
- [4] Czaja A U, Trukhan N, Muller U. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(5):1284-1293
- [5] Li Q L, Wang J P, Liu W C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**,**55**:8-10
- [6] XU Hong(许红), TONG Min-Man(童敏曼), WU Dong(吴栋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(1):41-50
- [7] JI Qing-Yan(季卿妍), WANG Qian(王倩), LI Hong-Xin(李洪昕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(11):2031-2037
- [8] Li H, Eddaoudi M, Groy T L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(33):8571-8572
- [9] Bao Z B, Yu L, Ren Q L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**353**(2):549-556
- [10] Yang Q Y, Zhong C L, Chen J F. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(5):1562-1569
- [11] Babarao R, Jiang J. *Langmuir*, **2008**,**24**(12):6270-6278
- [12] Abid H R, Shang J, Ang H-M, et al. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2013**,**4**(1):72-82
- [13] Wang X R, Li H Q, Hou X J. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(37):19814-19821
- [14] ZHANG Fei-Fei(张飞飞), SHANG Hua(尚华), YANG Jiang-Feng(杨江峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(9):1611-1617
- [15] GUO Jin-Tao(郭金涛), CHEN Yong(陈勇), JING Yu(荆钰), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**,**33**(4):668-672
- [16] De Lange M F, Gutierrez-Sevillano J J, Hamad S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(15):7613-7622
- [17] Chen Y F, Babarao R, Sandler S I, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**(11):8743-8750
- [18] Lin Y C, Yan Q J, Kong C L, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**(5):1859
- [19] Jiang D, Keenan L L, Burrows A D, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(99):12053-12055
- [20] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**(25):10024-10035
- [21] Potoff J J, Siepmann J I. *AIChE J.*, **2001**,**47**(7):1676-1682
- [22] Perdew J P. *Phys. B*, **1991**,**172**(1/2):1-6
- [23] Dubbeldam D, Calero S, Ellis D E, et al. *Mol. Simul.*, **2015**,**42**(2):81-101
- [24] Dueren T, Millange F, Ferey G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(42):15350-15356
- [25] Talu O, Myers A L. *AIChE J.*, **2001**,**47**(5):1160-1168
- [26] Ferey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**,**309**(5743):2040-2042
- [27] Teo H W B, Chakraborty A, Kayal S. *Appl. Therm. Eng.*, **2017**,**110**:891-900
- [28] Huang X, Lu J F, Wang W L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**371**:307-313
- [29] Babarao R, Jiang J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(32):11417-11425
- [30] Nalaparaju A, Babarao R, Zhao X S, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(9):2563-2572