

基于高通量计算筛选的金属有机骨架材料甲醛吸附性能

卞磊^{†,a,b} 李炜^{†,a,b} 魏振振^{a,b} 刘晓威^{a,b} 李松^{*,a,b}

(^a 华中科技大学 能源与动力工程学院 煤燃烧国家重点实验室 武汉 430074)

(^b 深圳华中科技大学研究院 深圳 518057)

摘要 随着大量新型金属有机骨架(MOFs)吸附材料的出现,传统“试错式”的甲醛吸附剂研究方法具有效率低、周期长、成本高等问题。为实现高性能甲醛净化 MOFs 的快速研发,采用基于巨正则蒙特卡洛模拟(GCMC)的高通量计算筛选方法对 2932 种 MOFs 材料进行了甲醛吸附性能的快速评价。基于高通量计算筛选结果,我们挑选并制备出 Y-BTC、ZnCar 和 Ni-BIC 等 3 种对甲醛有较高吸附量的吸附剂,并采用粉末 X 射线衍射(PXRD)、比表面积分析(BET)对材料进行了表征。通过甲醛吸附实验,明确了筛选出的 MOFs 以及参照材料(Cu-BTC、活性炭)在甲醛初始浓度为 100 mg/m³ 条件下的甲醛吸附量分别为 0.38、0.25、0.11、0.08、0.06 mol/kg。同时,筛选出的吸附剂还具有良好的甲醛吸附循环利用性能。该结果表明筛选出的 Y-BTC、ZnCar 和 Ni-BIC 的甲醛吸附量均高于 Cu-BTC 和活性炭等参照吸附剂,证明了高通量计算筛选方法在指导甲醛吸附材料开发方面的有效性。

关键词 金属有机骨架;高通量计算筛选;甲醛吸附;蒙特卡洛分子模拟;可再生性能

Formaldehyde Adsorption Performance of Selected Metal–Organic Frameworks from High-throughput Computational Screening

Bian, Lei^{†,a,b} Li, Wei^{†,a,b} Wei, Zhenzhen^{a,b} Liu, Xiaowei^{a,b} Li, Song^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(^b Shenzhen Research Institute of Huazhong University of Science and Technology, Shenzhen 518057)

Abstract With the rapidly increasing number of reported metal-organic frameworks (MOFs), conventional trial-and-error method is obviously not applicable to the development of high-performance MOFs for formaldehyde adsorption, due to its low efficiency, high cost and long developing period. Thus, high-throughput computational screening (HTCS) strategy based on grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation is proposed to quickly explore the top-performing MOFs with high adsorption capability towards formaldehyde. In this work, the computation-ready experimental (CoRE)-MOF database consisting of 2932 MOF structures carrying density derived electrostatic and chemical (DDEC) charges obtained from density function (DFT) theory calculations, were employed in high-throughput GCMC simulations for formaldehyde adsorption from the air. The structure-property relationship from HTCS revealed that the MOF candidates with high formaldehyde uptakes exhibited small pore sizes, relatively high selectivity and moderate heat of adsorption (Q_{st}). Afterwards, the top MOFs with both high uptake and selectivity towards formaldehyde were chosen for further experimental evaluation. Three selected MOFs Y-BTC, ZnCar and Ni-BIC were successfully synthesized and characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) and BET surface area analysis. In order to validate our HTCS strategy, the representative Cu-BTC and activated carbon (AC) were also adopted as controls. The formaldehyde adsorption test was performed in a sealed container with the formaldehyde concentration of 100 mg/m³ at 298 K. After 24 h adsorption, the formaldehyde uptakes of the adsorbents were obtained according to the concentration changes prior to and after formaldehyde exposure by UV-vis spectrometer. It was found that the adsorption capacities of Y-BTC, ZnCar and Ni-BIC were 0.38, 0.25 and 0.11 mol/kg, respectively, which were remarkably higher than Cu-BTC (0.08 mol/kg) and AC (0.06 mol/kg). The recyclability of the best performer Y-BTC was also verified. These findings open up the possibility of employing HTCS strategy for highly efficient exploration of MOF adsorbents for formaldehyde removal.

Keywords metal-organic frameworks; high-throughput computational screening; formaldehyde adsorption; grand canonical Monte Carlo simulations; recyclability

* E-mail: songli@hust.edu.cn

† These authors contributed equally to this work.

Received January 16, 2018; published March 23, 2018.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51606081) and Basic Research Foundation of Shenzhen (No. JCYJ20160506170043770).

项目受国家自然科学基金(No. 51606081)和深圳市基础研究项目基金(No. JCYJ20160506170043770)资助。

1 引言

作为一种常见的空气污染物, 甲醛会刺激人体器官, 甚至引起癌症, 严重影响人类健康^[1,2]. 常见的甲醛净化方法包括物理吸附法、化学吸收法、生物吸收法、光催化法等^[3]. 其中, 物理吸附法因具有工艺成熟、易于操作、能耗低、成本低廉、去除率高等优点^[4], 在室内空气净化领域获得广泛应用. 目前常见的甲醛净化材料主要有活性炭、沸石、二氧化硅等, 然而这些吸附材料存在吸附量小、难以再生利用等问题^[5], 因此, 在实际应用中, 效果并不理想.

近年来, 一种在气体吸附分离方面具有优异性能的新型多孔材料——金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)日益受到关注. MOFs 是一种以无机金属离子和有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的晶体材料^[6], 具有密度低、比表面积高(高达 7140 m²/g^[7])、结构和功能可设计以及孔道尺寸可调等优势^[8], 在气体吸附分离和储能等领域具有广阔的应用前景^[9~13]. 自 1995 年 Yaghi 团队^[14]合成了首个稳定的 MOFs 以来, 截至 2017 年, 已有两万余种 MOFs 被报道^[15].

近年来, 仅有少数 MOFs 用于甲醛吸附相关研究, 主要集中在甲醛的检测与吸附两个方面. 在甲醛气体检测方面, MOF-5^[16]、Eu/Zr-MOF^[17]、Co₃O₄-350^[18]及 ZIF-8^[19]显示出了较好的甲醛检测性能, 其检测限分别为 6×10⁻⁴、200、12、0.07 mg/m³. Yu 等^[20]利用 Cu(I)-MOF 在甲醛浓度 0.002~2 mg/m³ 之间颜色变化的现象进行甲醛浓度检测. Moradpour 等^[21]探究了 Zn-TATAB 在 50 °C 下, 甲醛浓度为 122~2196 mg/m³ 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中的甲醛吸附量为 7~50 g/kg. 在甲醛气体吸附方面, Bellat 等^[22]制备了 MIL-53(Ga), 并测定了在 25 °C 甲醛浓度为 2440 mg/m³ 条件下, 其甲醛的吸附量为 2.33 mol/kg. Li 等^[23]发现在 50 °C 高浓度甲醛蒸气条件下, MOF-199 (Cu-BTC)的甲醛吸附量为 83.84 mg/g (2.79 mol/kg). 研究还发现 MIL-101(Cr)在室温下甲醛浓度为 183 mg/m³ 时, 甲醛吸附量为 3.34 mol/kg^[5]. 而在常温 0.028 mg/m³ 的甲醛氛围下, MOF-5 的甲醛吸附量仅为 3.89×10⁻⁶ mol/kg^[16]. Yao 等^[24]采用密度泛函理论计算(DFT)方法研究了 [Zn(NH₂bdc)(bix)]_n 与甲醛相互作用的机理, 从理论上预测了金属团簇附近会与甲醛形成较稳定的氢键, 表明了 MOFs 与甲醛之间存在较强的相互作用.

综上, 尽管 MOFs 种类繁多, 但针对 MOFs 甲醛吸附性能的研究很少, 并且所研究的 MOFs 种类有限, 然而, 将上万种 MOFs 材料逐一制备测试亦不具有可行性. 因此, 目前亟需一种快速高效的从大量 MOFs 材料中发现高性能甲醛吸附材料的方法. 在此背景下, MOFs 的高通量计算筛选 (High-throughput Computational Screening)方法应运而生.

高通量计算筛选方法采用巨正则蒙特卡洛(Grand Canonical Monte Carlo, GCMC)模拟实现对大量 MOFs 气体吸附性能的有效评价, 从而快速发现最佳目标材料, 并揭示其构效关系. 2011 年, 美国西北大学的 Snurr 课题组^[25]首次采用高通量计算筛选方法完成了对 137953 种 MOFs 材料的甲烷存储性能评价, 发现了 300 余种高性能储甲烷的 MOFs 结构, 并成功研发出甲烷吸附量最高的 MOF 材料. Sholl 课题组^[26]使用类似方法筛选出 CO₂/N₂ 分离性能优异的 MOFs 材料. Smit 课题组^[27]通过高通量计算筛选方法, 发现了对 SO₂/NO_x 分离性能优异的 MOFs 材料. 之后, 高通量计算筛选方法在 MOFs 储氢^[28,29]、储乙炔^[30]、稀有气体^[31,32]、CO₂^[26,33]、CH₄/H₂^[34]、O₂/N₂、丙烷/丙烯^[35]、硫醇^[36]的捕集或分离等领域广泛应用, 开发出一批潜在的高性能 MOFs 材料. 我们课题组也将高通量计算筛选方法应用在了 CO₂/H₂O^[37,38]、CO₂/CH₄^[39]分离和 CO₂^[40]捕集等领域, 取得了良好效果.

因此, 本文采用高通量计算筛选方法从 2932 种已知 MOFs 结构^[41]中, 筛选出对甲醛吸附效果较为显著的 Y-BTC、ZnCar 和 Ni-BIC 等 3 种 MOFs 材料, 通过合成、表征以及甲醛吸附测试, 获得 3 种 MOFs 材料的甲醛吸附量. 并通过与 Cu-BTC 及活性炭的比较, 发现筛选出的 MOFs 材料具有更优异的甲醛吸附性能, 证实了高通量计算筛选方法在辅助高性能甲醛吸附 MOFs 材料开发方面的有效性.

2 结果与讨论

2.1 高通量计算筛选

本研究通过高通量筛选方法获得了 1668 个 CoRE-MOFs 的甲醛工作吸附量、选择吸附性与其最大孔径(Largest Cavity Diameter, LCD)之间的相互关系如图 1 所示. 其中工作吸附量为 MOFs 在高(1 bar)、低压(0.1 bar)下两种工况下的吸附量之差(公式 2). 选择性的计算方法如公式 3 所示, 表明了 MOFs 在特定分压下对目标气体的亲和力. 由图 1a 中可以看出工作吸附量表现出较强的孔径相关性, 具有高工作吸附量的 MOFs 孔径一般在 5 Å 左右, 比表面在 1000 m²/g 左右(图 S1a), 选择性位于 10³~10⁵ 之间, 吸附热(*Q_{st}*)在 35~55 kJ/mol 之间. 高甲醛工作吸附量的 MOFs 应具有适当的吸附热, 若吸附热太低, 导致吸附量不高, 若吸附热过高, 则 MOFs 与甲醛相互作用太强, 造成甲醛脱附困难, 导致工作吸附量较低. 由图 1b 中还可以发现选择性大小和孔径具有相关性, 在 LCD 为 5 Å 左右时, 选择性最高, LCD 低于或高于 5 Å 都将引起选择性的降低. 结合吸附热可以看出在 5 Å 左右的孔径下, MOFs 对甲醛的吸附热最强, 因此, 其选择性也更高. 由图 S1b 可知, 选择性也与比表面积有一定相关性, 选择性最高的 MOFs 比表面积在 1000 m²/g 左右, 且其对应的吸附热也最高. 类

似趋势在 MOFs 的甲烷储存^[25]和 Xe/Kr^[42]稀有气体分离的高通量计算筛选领域亦有报道. 综上所述, MOFs 与甲醛的相互作用太强或太弱都不利于甲醛吸附量的提高, 研究发现 MOFs 的吸附热在 35~55 kJ/mol 时, MOFs 的甲醛工作吸附量最高, 而此时 MOFs 的 LCD 约为 5 Å.

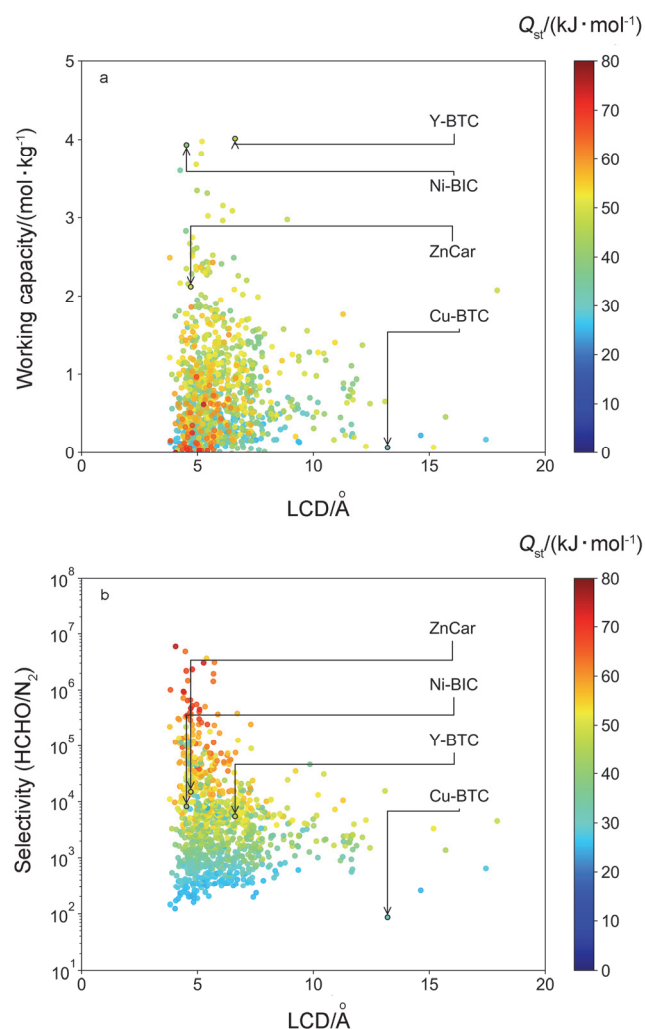


图 1 MOFs 甲醛工作吸附量、选择性与最大孔径(LCD)之间关系 (a)工作吸附量、吸附热与孔径之间的关系; (b)选择吸附性、吸附热与最大孔径之间的关系

Figure 1 The relationship between MOFs structure and formaldehyde capture performance

(a) The correlation between formaldehyde working capacity and the largest cavity diameter (LCD) of MOFs, colored by the heat of adsorption; (b) The relationship between LCD and selectivity, colored by the heat of adsorption. The working capacity and selectivity were calculated at the total pressure of 1 bar and 25 °C

根据 MOFs 的甲醛工作吸附量, 本研究选择了吸附量排名前 50 的 MOFs (如表 S1 所示). 由于 GCMC 模拟中的 CoRE-MOFs 经过了移除溶剂的处理, 因此所有 MOFs 的表面积都相对较高. 然而, 实验过程中, 由于活化程度的不同造成 MOFs 比表面积与理论计算的结果有所偏差. 为进一步锁定合成目标, 我们首先从排名前 50 的 MOFs 中排除了文献中没有报道其比表面积或者

其比表面积 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 MOFs 结构, 最终确定了 8 种 MOFs. 在实验制备和表征过程中, 我们又发现其中 5 种 MOFs 难以合成或比表面过低. 因此, 我们通过实验最终成功制备出了 3 种 MOFs 结构: Y-BTC、Ni-BTC 和 ZnCar, 并对其进行甲醛吸附测试. 为证实高通量计算筛选方法的有效性, 我们还选择了代表性的 Cu-BTC 和活性炭作为对照材料与筛选的 MOFs 进行甲醛吸附性能的比较.

2.2 MOFs 材料表征

本文根据 77 K 下 3 种筛选 MOFs 的 N_2 等温吸附曲线(图 S2~S4), 获得了其比表面积、孔容和孔径等信息(表 1). 结果表明, 本文合成的 3 种筛选 MOFs 和 Cu-BTC 的比表面积均小于理论计算值, 这是由于活化过程不能完全将 MOFs 中的溶剂去除而造成的普遍现象. 其中, Ni-BIC 的比表面积仅为 $11 \text{ m}^2/\text{g}$, 与理论相差较大, 这是由于有机溶剂乙腈或水等客体分子与 MOFs 骨架相互作用极强, 几乎无法去除, 因此 Ni-BIC 的比表面积远低于理论计算值. 使用 Saito Foley (SF) 方法计算出 Y-BTC、ZnCar、Ni-BIC 的孔径分别为 0.70、0.70、0.87 nm, Cu-BTC 具有两种孔径, 分别为 0.35 和 0.67 nm, 活性炭的孔径为 1.43 nm. 3 种筛选出的 MOFs 和 Cu-BTC 的孔道结构如图 2 所示.

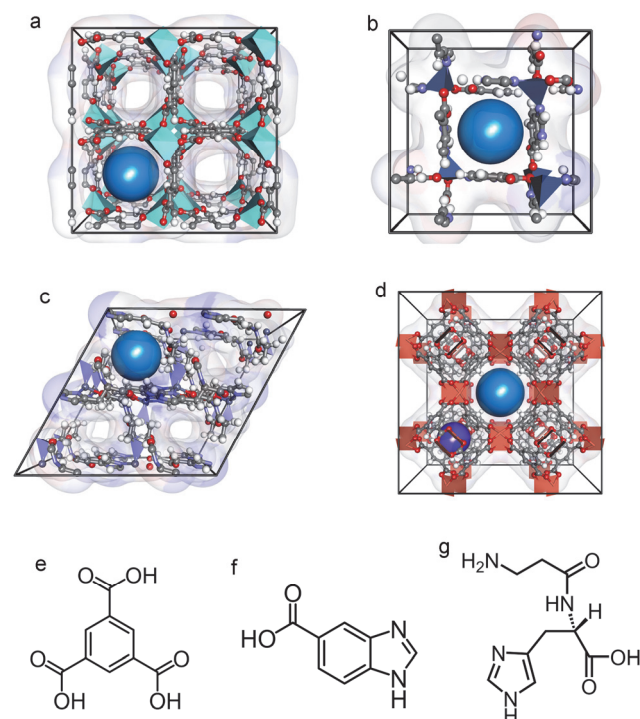


图 2 筛选出的 MOFs (a) Y-BTC、(b) Ni-BIC、(c) ZnCar 和参照(d) Cu-BTC 的孔道结构, 以及 MOFs 对应的有机配体化学结构(e)均苯三甲酸(H_3BTC)、(f)苯并咪唑-5-羧酸(HBIC)和(g) L-肌肽(Car)

Figure 2 The crystal structures and pores of selected (a) Y-BTC, (b) Ni-BIC, (c) ZnCar and (d) Cu-BTC, the chemical structure of their organic linkers (e) Trimesic acid (H_3BTC), (f) 5-Benzimidazolecarboxylic acid (HBIC) and (g) L-Carnosine (Car)

表1 Y-BTC、ZnCar、Ni-BIC、Cu-BTC 和活性炭的比表面积、孔容和孔径
Table 1 The surface area, pore volume and pore size of Y-BTC, ZnCar, Ni-BIC, Cu-BTC and activated carbon

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
	Simulated	Experimental	References	Experimental	Experimental
Y-BTC	1074	600	656 ^[44]	0.243	0.70
ZnCar	498	235	448 ^[45]	0.742	0.70
Ni-BIC	377	11	—	0.015	0.87
Cu-BTC	2189	1831	1333 ^[46]	0.841	0.35; 0.67
Activated carbon	—	335	—	0.187	1.43

本文制备的 Y-BTC、ZnCar 和 Ni-BIC 的 PXRD 与理论预测的 PXRD (图 S5~S7) 特征峰基本对应, 表明制备效果较好, 结晶度高。

2.3 甲醛吸附性能

我们采用自主搭建的甲醛吸附实验台架, 在甲醛浓度为 100 mg/m^3 的室温条件下, 使 Y-BTC、ZnCar、Ni-BIC、Cu-BTC 和活性炭(活性炭为上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品, 产品型号为 C112238, ϕ 1.0 mm) 5 种材料分别暴露在甲醛气氛下 24 h, 测试其甲醛吸附能力。需要指出的是, 在本文的 GCMC 模拟中, 采用的甲醛浓度为 2440 mg/m^3 , 然而实验中, 高浓度甲醛受空气存在的影响衰减显著, 需要高真空技术维持恒定浓度^[22]。经实验发现, 甲醛浓度在我们的甲醛吸附实验平台内可以稳定在 100 mg/m^3 。因此, 本实验采用 100 mg/m^3 的甲醛浓度, 造成实验测量值均低于理论预测结果。Y-BTC、ZnCar、Ni-BIC、Cu-BTC 和活性炭的甲醛吸附量如图 3 所示。5 种材料的甲醛吸附量分别为 0.38、0.25、0.11、0.08 和 0.06 mol/kg , 排序为 Y-BTC > ZnCar > Ni-BIC > Cu-BTC > 活性炭, 而高通量计算筛选的结果显示, 3 种 MOFs 的甲醛吸附量排序为 Y-BTC > Ni-BIC > ZnCar。预测结果与实验结果的区别, 主要是由于 Ni-BIC 的低比表面积导致的。而 Ni-BIC 的比表面积较低可能是由于在活化过程中, 溶剂在骨架结构的毛细管张力较强导致了骨架的坍塌造成的。类似现象在其他 MOFs 的研究中也有报道^[43], 因此, 导致制备的 Ni-BIC 结构与理论模型相差较大, 其甲醛吸附性能低于 ZnCar。

由图 3 可知, 在筛选的 MOFs 中, Y-BTC 的甲醛吸附量最高(0.38 mol/kg), 但仍低于已报道的 MIL-53(Ga) (2.33 mol/kg)^[22]、MIL-101(Cr) (3.34 mol/kg)^[5]、Cu-BTC (2.79 mol/kg)^[23], 主要原因是由于吸附试验中采用的甲醛浓度不同而引起的。如 MIL-53(Ga) 的甲醛吸附测试是在甲醛浓度为 2440 mg/m^3 的氛围中进行的, 而 Cu-BTC 是在高浓度甲醛蒸气条件下进行甲醛吸附测试的, 远高于本文中的 100 mg/m^3 。其次, MIL-53(Ga) 在吸附中的呼吸效应^[22]以及 MIL-101(Cr) 中的不饱和金属位点^[47,48]增强了与甲醛的相互作用^[49], 也可促进甲醛的

吸附。为了更好地理解 Cu-BTC 与 MIL-53(Ga) 和 MIL-101(Cr) 甲醛吸附量的差异, 我们对三种 MOFs 与甲醛之间的相互作用进行了计算, 结果如图 S8 所示。MIL-101(Cr) 与甲醛的相互作用远高于 MIL-53(Ga) 和 Cu-BTC。而由于存在更强的静电作用, MIL-53(Ga) 与甲醛的相互作用也高于 Cu-BTC, 因此, Cu-BTC 的吸附量低于 MIL-53(Ga)。另外, 值得注意的是 MIL-53 和 MIL-101 均未包含于 CoRE-MOFs 数据库中, 因此, MIL-53 和 MIL-101 未出现在本文采用高通量计算筛选所选出的甲醛吸附量排在前 50 的 MOFs 中。

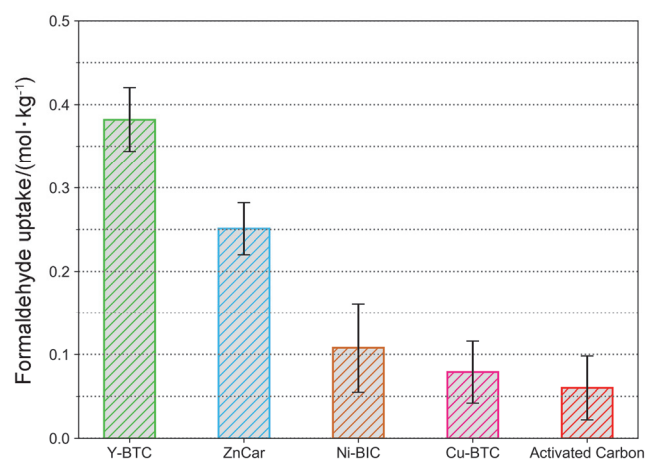


图3 Y-BTC、ZnCar、Ni-BIC、Cu-BTC、活性炭在 25 °C 下的甲醛吸附实验的吸附量

Figure 3 The measured formaldehyde uptake in the experiment of Y-BTC, ZnCar, Ni-BIC, Cu-BTC, Activated Carbon at 25 °C

结合图 3 和表 1 还可发现, 筛选出的 3 种 MOFs 甲醛吸附量与其比表面积大小呈正相关性(Y-BTC > ZnCar > Ni-BIC)。由图 1 可知, Y-BTC (46.37 kJ/mol)、ZnCar (50.19 kJ/mol) 和 Ni-BIC (40.03 kJ/mol) 的甲醛吸附热大小相当, 表明 3 种 MOFs 与甲醛的相互作用没有明显差异。因此, 甲醛吸附量主要取决于表面积, 表面积越高的 MOFs 能够提供更多甲醛吸附位点, 并引起更高的甲醛吸附量。而由图 1 可知 Cu-BTC 的吸附热较小(31.61 kJ/mol), 因此, 尽管其比表面积高达 $1831 \text{ m}^2/\text{g}$, 其甲醛吸附量依然偏低。同样地, 活性炭所表现出的低甲醛吸附量也和其与甲醛的弱相互作用有关。综上所述, 具有

较高甲醛吸附性能的 MOFs 应具备大量的甲醛吸附位点, 包括较高的甲醛吸附热和较大的比表面积. 然而, 对于高浓度甲醛吸附而言, 孔径和孔容可能也是影响 MOFs 甲醛吸附性能的关键因素.

在实际应用中, 除吸附量以外, 可再生性能是评价甲醛吸附剂的另一项关键指标. 本文对甲醛吸附量最高的 Y-BTC 进行了再生吸附性能的研究, 其结果如图 4 所示. 可以看出, Y-BTC 在第 2 次再生吸附中, 其甲醛吸附量基本没有降低, 但从第 3 次开始, 其甲醛吸附量相对于第 1 次有了显著降低(18.3%). 至第 5 次, Y-BTC 的甲醛吸附量降为第 1 次吸附量的 71.7%, 高于 Wang 等^[5]测试的 MIL-101(Cr)的甲醛可再生性能(第 5 次的吸附量为第 1 次的 70%). 以上结果表明 Y-BTC 既具有较高的甲醛吸附量又具有优良的可再生性能.

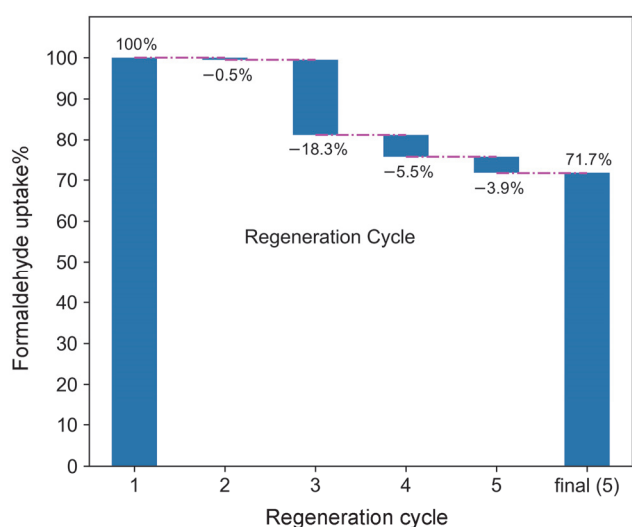


图 4 25 °C 下, Y-BTC 甲醛循环吸附性能

Figure 4 The formaldehyde uptake of regeneration cycles for Y-BTC at 25 °C

3 结论

本文采用高通量计算筛选方法对 2932 种 CoRE-MOFs 的甲醛吸附性能进行了快速评价, 并根据获得的构效关系发现 MOFs 孔径约为 5 Å 和吸附热在 40~60 kJ/mol 之间时, 其甲醛吸附量和选择性最高. 根据高通量计算筛选的结果, 本文筛选出了 Y-BTC、Ni-BIC 和 ZnCar 等 3 种 MOFs 结构, 并通过甲醛吸附实验测定 Y-BTC、Ni-BIC 和 ZnCar 的甲醛吸附量分别为 0.38、0.25 和 0.11 mol/kg, 远高于参照材料 Cu-BTC 和活性炭. 实验结果证实了基于 GCMC 模拟的高通量计算筛选方法在开发高效甲醛吸附剂方面的有效性. 同时, 筛选出的 Y-BTC 在第 5 次循环吸附时仍保持了首次吸附量的 71.7%, 表明 Y-BTC 具有良好的可再生性能.

值得一提的是, 高通量计算筛选中采用的 CoRE-MOFs 数据库中的 MOF 结构均为完美单晶, 既不存在晶体缺陷, 也没有溶剂残留. 而在实验过程中, 制

备的晶体具有不可避免的瑕疵, 包括多晶、晶体缺陷、晶体中溶剂的存在、残留的反应物等, 导致实验与理论预测结果之间有一定差距. 然而, 总体而言, 通过实验和理论预测分别获得的不同材料的吸附性能呈现基本一致的趋势, 并且通过高通量理论预测获得的构效关系为高性能材料的理性设计提供了关键理论支持, 促进了理论预测结合实验验证的甲醛吸附材料研发新策略.

此外, 为进一步提高 MOFs 的甲醛吸附性能, 通过合理调控 MOFs 的结构特征(如表面积、孔径)及提高 MOFs 对甲醛的吸附热, 可以增加甲醛吸附位点, 增加 MOFs 的甲醛吸附量.

4 实验部分

4.1 高通量计算筛选

本研究中采用的高通量计算筛选流程如图 5 所示. 其中所用的 MOFs 数据库为包含 2932 种结构的 CoRE-MOFs Database 1.0^[41], 所有 MOFs 的电荷均来自基于密度泛函计算的 DDEC (Density Derived Electrostatic and Chemical) 电荷^[50]. 具体方法如下: 首先, 采用 zeo++^[51]软件以 N₂ 分子作为探针计算每个 MOF 的可接触表面积(Accessible Surface Area, ASA), 并排除了 1264 个 ASA 为 0 的 MOFs; 之后, 采用 GCMC 模拟对剩余的 1668 种 MOFs 的甲醛工作吸附量和选择性进行评价; 最后, 根据模拟结果, 挑选出甲醛吸附性能排在 前 50 的 MOFs.

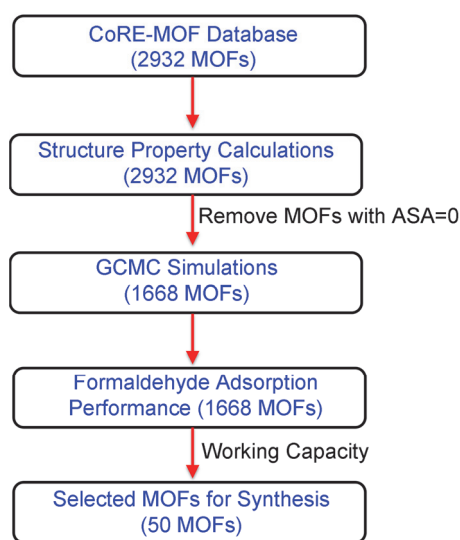


图 5 高通量计算筛选流程图

Figure 5 The flow chart of high-throughput computational screening

在 GCMC 模拟中, 非键相互作用采用 Lennard-Jones (LJ) 势和 Coulomb 势共同描述. 如公式 1 所示:

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

其中, ij 代表两个相互作用的原子, ϵ 为势阱深度, σ_{ij} 则是势能的平衡位置, r_{ij} 则是用来描述原子之间距离的参数. 所有 MOFs 原子的 LJ 参数均来自于 UFF^[52] 力场, 而 N_2 和 O_2 的力场参数则来自 TraPPE^[53], 不同原子之间的非键相互作用采用 Lorentz-Berthelot 规则计算. q_i 和 q_j 是两原子各自所带的电荷, ϵ_0 为真空中的介电常数, 长程库伦力的相互作用则是采用 Ewald 方法^[54], 截断半径为 12.8 Å. 甲醛的力场参数均来自于 Hantal 等^[55] 的研究, 甲醛分子各原子皆位于同一平面内. H—C 键和 C=O 键的键长分别为 1.101 Å 和 1.203 Å, 且 H—C=O 的键角为 121.8°. 在该甲醛分子模型中, 只有 C 和 O 原子分别带有 +0.45 e 和 -0.45 e 的电荷, 因此存在沿着 C=O 键方向, 大小为 2.6 D 的偶极矩, 所有吸附质分子的力场参数总结在表 2 中.

表 2 甲醛、氮气和氧气分子的力场参数

Table 2 The force field parameters of formaldehyde, nitrogen and oxygen

Molecule	Atom	$\sigma/\text{Å}$	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$	q/e
HCHO	C	3.75	52.9	0.45
	O	2.96	105.8	-0.45
	H	2.42	7.6	0.00
N_2	N_n2	3.31	36	-0.484
	N_com	0	0	0.964
O_2	O_o2	3.02	49	0.224
	O_com	0	0	-0.484

GCMC 模拟采用的软件为 RASPA-1.0^[56], 模拟共运行 4×10^4 步, 其中前 2×10^4 步用于系统平衡, 后 2×10^4 步用于计算 MOFs 的吸附量. 每一步 MC 循环中, 气体分子会以相同概率在 MOFs 进行插入、删除、旋转以及移动. 模拟的温度和压力分别被设定为 25 °C 和 0.1, 1 bar. 参考 Bellat 等^[22] 的甲醛吸附实验研究, 将 HCHO、 N_2 和 O_2 混合气的物质的量比定为 2 : 798 : 200.

工作吸附量 W 的计算公式为:

$$W = W_{1 \text{ bar}} - W_{0.1 \text{ bar}} \quad (2)$$

选择性 S 的计算公式为:

$$S_{\text{HCHO}/i} = \frac{W_{\text{HCHO}} / W_i}{X_{\text{HCHO}} / x_i} \quad (3)$$

i 代表某种气体成分, 在这里指代 N_2 或者 O_2 .

4.2 仪器与主要试剂

粉末 X 射线衍射仪 (PXRD, 荷兰帕纳科公司, Empyrean); 比表面积分析仪 (美国康塔仪器公司, Quanta

iQ2); 双光束紫外可见分光光度计 (上海美析仪器有限公司, UV-1800SPC); 集热式恒温加热磁力搅拌器 (浙江力辰仪器科技有限公司, DF-101S).

六水合硝酸钇 [$Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 99.9%; 均苯三甲酸 (Trimesic acid, H_3BTC), 98%; 苯并咪唑-5-羧酸 (5-Benzimidazolecarboxylic acid, HBIC), 98%; 3-甲基-2-苯并咪唑酮脲盐酸盐水合物 (酚试剂), 98%; L -肌肽 (L -Carnosine, Car), 98%; 十二水硫酸高铁铵 [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], 99.95%; 活性炭, C112238, ϕ 1.0 mm; 以上试剂均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品. 六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 四水合硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 三水合硝酸铜 [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、三乙胺、乙腈、无水甲醇、无水乙醇、磷酸、盐酸、硝酸、亚硫酸钠; 以上试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品. 三聚甲醛, 色谱纯, 上海麦克林生化科技有限公司产品.

4.3 材料合成方法

4.3.1 Y-BTC 的制备

参考文献^[44], 将 $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.677 g) 和 H_3BTC (1.681 g) 溶解于 DMF (50 mL) 和去离子水 (10 mL) 的混合溶液中, 以 500 r/min 的速率搅拌 15 min 后, 依次缓慢滴加 8 滴三乙胺和 3 滴硝酸, 将所得混合物密封放置于反应釜内, 置于 100 °C 的烘箱中 17 h. 所得产物用无水甲醇洗涤三次, 之后置于 60 °C 的烘箱中干燥 8 h.

4.3.2 Ni-BIC 的制备

参考文献^[57], 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g) 和苯并咪唑-5-羧酸 (HBIC, 0.5 g) 溶解在乙腈 (75 mL) 和去离子水 (75 mL) 的混合溶液中, 以 500 r/min 的速率搅拌 1 h, 将所得混合物密封放置于反应釜内, 并置于 160 °C 的烘箱中 48 h. 所得产物用无水甲醇洗涤三次, 之后置于空气中干燥 24 h.

4.3.3 ZnCar 的制备

参考文献^[45], 将 26 mL $0.336 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 10 mL $0.442 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L -肌肽水溶液混合, 向混合溶液中加入 10 mL 去离子水和 100 mL DMF, 以 500 r/min 的速率搅拌 15 min 后, 置于耐高压闪烁瓶中, 以 1 °C/min 的速率升高到 100 °C 加热 12 h, 之后以 1 °C/min 的速率降至室温. 所得产物在 130 °C 下真空干燥 24 h.

4.3.4 Cu-BTC 的制备

参考文献^[46], 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7.02 g) 和 H_3BTC (6.02 g) 分别溶解在去离子水 (150 mL) 和无水乙醇 (150 mL) 中, 混合后, 以 500 r/min 的速率搅拌 15 min. 将所得混合物密封放置于反应釜内, 并置于 110 °C 的烘箱中 18 h, 所得产物用去离子水洗涤三次, 置于 80 °C 的烘箱中干燥 6 h.

4.4 材料表征方法

制备的 MOFs 晶体首先在粉末 X 射线衍射仪 (PXRD) 上进行晶体结构分析. 采用 Cu α 射线, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$.

MOFs 的比表面积、孔容和孔径在比表面积分析仪上测定. 样品质量为 50~100 mg, 样品测定前在 150°C 真空干燥 24 h, 使用 N_2 作为测定气体, 在 77 K 下测定 MOFs 的等温吸附曲线. 选取等温吸附曲线 $p/p_0=0.05\sim 0.30$ 之间区域用于 BET 比表面积计算, 微孔孔径的分析方法为 SF 方法.

4.5 甲醛吸附实验方法

我们搭建了一套甲醛气氛营造与吸附装置, 用于测试 MOFs 材料对甲醛吸附的效果, 实验装置如图 6 所示. 为避免蒸发甲醛溶液带来的水蒸气和甲醇(甲醛稳定剂)对吸附试验的干扰, 本文采用热催化分解三聚甲醛的方法营造甲醛气氛.

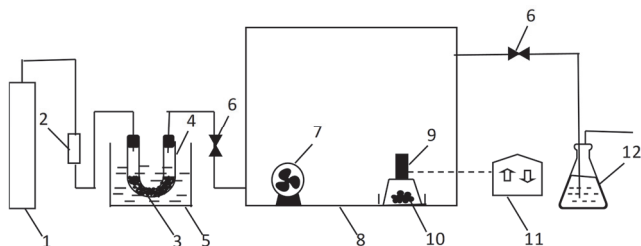


图 6 甲醛吸附装置

(1)氮气瓶; (2)气体流量计; (3)石英珠与三聚甲醛; (4)U型管; (5)油浴锅; (6)阀门; (7)风扇; (8)亚克力箱体; (9)升降平台; (10)吸附剂; (11)升降平台控制器; (12)尾气处理装置

Figure 6 The equipment for measuring formaldehyde uptake

(1) Nitrogen gas cylinder; (2) Gas flowmeter; (3) Quartz beads and 1,3,5-Trioxane; (4) U-tube; (5) Oil bath; (6) Valve; (7) Fan; (8) Sealed box; (9) Lifter; (10) Adsorbent; (11) Lifter controller; (12) Exhaust gas absorption device

将三聚甲醛和涂有磷酸的石英珠装入 U 型管, 随后将其置于 160°C 的油浴锅中加热分解生成甲醛气体, 通过控制 N_2 流速来控制亚克力箱体(箱体体积为 100 L)中的甲醛浓度. 为使箱体内气体浓度均衡, 在箱体内放置一个 5 W 的电风扇使箱体内气体保持流动状态. 为使甲醛气体与箱体体壁达到吸脱附平衡, 在室温下静置 24 h 使箱体浓度稳定在 $100\text{ mg}/\text{m}^3$. 将吸附剂在 90°C 下干燥 6 h 后, 置于升降平台内, 使用升降平台控制器控制升降平台, 暴露吸附材料 24 h, 使吸附剂对甲醛气体进行充分吸附. 尾气采用亚硫酸钠水溶液进行吸收处理. 为验证吸附材料的循环利用效果, 将吸附甲醛后的材料置于 80°C 真空干燥 4 h, 再重复进行上述吸附试验.

箱体内甲醛浓度采用酚试剂分光光度法测定. 首先抽取 20 mL 箱体内气体, 注射进装有 20 mL 酚试剂溶液的 50 mL 盐水瓶中, 充分震荡反应后, 取 5 mL 反应溶液和 5 mL 酚试剂溶液分别置于两试管中, 滴入 0.4 mL 的

$1\% \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 摇匀, 放置显色 15 min. 在波长为 630 nm 下, 利用分光光度计对上述两溶液进行吸光度检测, 通过与标准曲线进行对照, 计算出箱体甲醛浓度. 通过检测吸附剂暴露前后箱体内甲醛的浓度差, 计算出吸附剂的甲醛吸附量.

致谢

感谢华中科技大学分析测试中心为本文材料表征提供支持. 感谢深圳天河超算中心提供的计算资源. 感谢黑龙江大学化学化工与材料学院李光明教授对本文有机配体合成工作的指导. 感谢华中科技大学煤燃烧国家重点实验室郭照立教授对本研究工作的指导.

References

- [1] Zhou, K. W.; Zhou, Y.; Sun, Y.; Tian, X. J. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 943. (周考文, 周宇, 孙月, 田雪娇, 化学学报, **2008**, *66*, 943.)
- [2] Chen, Y.; Qi, F. M.; Yang, C.; Ye, W. C.; Wang, C. M. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 671. (陈扬, 齐奉明, 杨超, 叶为春, 王春明, 化学学报, **2009**, *67*, 671.)
- [3] Liu, Y. H.; Yu, Q.; Li, C.; Lin, X.; Zhang, X. Q.; Yu, L.; Wu, L. F. *Guangdong Chem. Ind.* **2011**, *38*, 128. (刘杨灏, 余倩, 李聪, 林鑫, 张小庆, 余林, 武伦福, 广东化工, **2011**, *38*, 128.)
- [4] Ruhl, M. J. *Chem. Eng. Prog.* **1993**, *89*, 37.
- [5] Wang, Z.; Wang, W. Z.; Jiang, D.; Zhang, L.; Zheng, Y. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11306.
- [6] Zhong, C. L. *Structure-Property Relationship and Design of Metal-Organic Frameworks*, Science Press, Beijing, **2013**. (钟崇立, 金属-有机骨架材料的构效关系及设计, 科学出版社, 北京, **2013**.)
- [7] Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Wilmer, C. E.; Eryazici, I.; Snurr, R. Q.; Gomez-Gualdrón, D. A.; Borah, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *36*, 15016.
- [8] Pei, X. K.; Chen, Y. F.; Li, S. Q.; Zhang, S. H.; Feng, X.; Zhou, J. W.; Wang, B. *Sci. China-Chem.* **2016**, *34*, 157.
- [9] Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *40*, 1477.
- [10] Zhang, H.; Li, G. L.; Zhang, K. G.; Liao, C. Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 841. (张贺, 李国良, 张可刚, 廖春阳, 化学学报, **2017**, *75*, 841.)
- [11] Huang, G.; Chen, Y. Z.; Jiang, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113. (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
- [12] Li, L.; Cao, X. Y.; Huang, R. D. *Chin. J. Chem.* **2015**, *34*, 143.
- [13] Li, X. X.; Shu, L.; Chen, S. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 969. (李晓新, 束伦, 陈莎, 化学学报, **2016**, *74*, 969.)
- [14] Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [15] Furukawa, H.; Müller, U.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 3417.
- [16] Gu, Z. Y.; Wang, G.; Yan, X. P. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1365.
- [17] Li, C. M.; Huang, J. P.; Zhu, H. L.; Liu, L. L.; Feng, Y. M.; Hu, G.; Yu, X. B. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2017**, *253*, 275.
- [18] Zhou, W.; Wu, Y. P.; Zhao, J.; Dong, W. W.; Qiao, X. Q.; Hou, D. F.; Bu, X. H.; Li, D. S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14111.
- [19] Zhao, Z. Y.; Hao, J. Y.; Song, X. D.; Ren, S. Z.; Hao, C. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 49752.
- [20] Yu, Y.; Zhang, X. M.; Ma, J. P.; Liu, Q. K.; Wang, P.; Dong, Y. B. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1444.
- [21] Moradpour, T.; Abbasi, A.; Hecke, K. V. *J. Solid State Chem.* **2015**, *228*, 36.
- [22] Bellat, J. P.; Bezverkhyy, I.; Weber, G.; Royer, S.; Averlant, R.; Giraudon, J. M.; Lamonier, J. F. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *300*, 711.
- [23] Li, J. Y.; Min, J. *Mater. Rev.* **2009**, *23*, 460. (李金洋, 闵洁, 材料导报, **2009**, *23*, 460.)
- [24] Yao, Y. H.; Song, X. D.; Qiu, J. S.; Hao, C. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 6191.
- [25] Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Chang, Y. L.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83.
- [26] Watanabe, T.; Sholl, D. S. *Langmuir* **2012**, *28*, 14114.
- [27] Sun, W. Z.; Lin, L. C.; Peng, X.; Smit, B. *AIChE J.* **2014**, *60*, 2314.

- [28] Colón, Y. J.; Fairen-Jimenez, D.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5383.
- [29] Goldsmith, J.; Wong-Foy, A. G.; Cafarella, M. J.; Siegel, D. J. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3373.
- [30] Getman, R. B.; Bae, Y. S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 703.
- [31] Sikora, B. J.; Wilmer, C. E.; Greenfield, M. L.; Snurr, R. Q. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2217.
- [32] Heest, T. V.; Teichmgoldrick, S. L.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13183.
- [33] Lin, L. C.; Berger, A. H.; Martin, R. L.; Kim, J. H.; Swisher, J. A.; Jariwala, K.; Rycroft, C. H.; Bhowan, A. S.; Deem, M. W.; Haranczyk, M.; Smit, B. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 633.
- [34] Haldoupis, E.; Nair, S.; Sholl, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7528.
- [35] First, E. L.; Gounaris, C. E.; Floudas, C. A. *Langmuir* **2013**, *29*, 5599.
- [36] Qiao, Z. W.; Xu, Q. S.; Cheetham, A. K.; Jiang, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 22208.
- [37] Li, W.; Rao, Z. Z.; Chung, Y. G.; Li, S. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 9458.
- [38] Li, S.; Chung, Y. G.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2016**, *32*, 10368.
- [39] Mcdaniel, J. G.; Li, S.; Tylanakis, E.; Snurr, R. Q.; Schmidt, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3143.
- [40] Li, S.; Chung, Y. G.; Simon, C. M.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 6135.
- [41] Chung, Y. G.; Camp, J.; Haranczyk, M.; Sikora, B. J.; Bury, W.; Krungleviciute, V.; Yildirim, T.; Farha, O. K.; Sholl, D. S.; Snurr, R. Q. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6185.
- [42] Banerjee, D.; Simon, C. M.; Plonka, A. M.; Motkuri, R. K.; Liu, J.; Chen, X. Y.; Smit, B.; Parise, J. B.; Haranczyk, M.; Thallapally, P. K. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11831.
- [43] Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1.
- [44] Liu, X.; Wang, J. Y.; Li, Q. Y.; Jiang, S.; Zhang, T. H.; Ji, S. F. *J. Rare-Earths* **2014**, *32*, 189.
- [45] Katsoulidis, A. P.; Park, K. S.; Antypov, D.; Martíngastaldo, C.; Miller, G. J.; Warren, J. E.; Robertson, C. M.; Blanc, F.; Darling, G. R.; Berry, N. G.; Purton, J. A.; Adams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 197.
- [46] Wang, Q. M.; Shen, D. M.; Bülow, M.; Lau, M. L.; Deng, S. G.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semancin, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *55*, 217.
- [47] Xia, Q. B.; Miao, J. P.; Sun, X. J.; Zhou, X.; Li, Z.; Xi, H. X. *J. South China Univ. Tech. (Nat. Sci. Ed.)* **2013**, *12*, 24. (夏启斌, 苗晋朋, 孙雪娇, 周欣, 李忠, 奚红霞, 华南理工大学学报(自然科学版), **2013**, *12*, 24.)
- [48] Huo, S. H. *Ph. D. Dissertation*, Nankai University, Tianjin, **2012**. (霍淑慧, 博士学位, 南开大学, 天津, **2012**.)
- [49] Ke, F. *Ph. D. Dissertation*, University of Science and Technology of China, Hefei, **2014**. (柯飞, 博士学位, 中国科学技术大学, 合肥, **2014**.)
- [50] Manz, T. A.; Limas, N. G. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 47771.
- [51] Willems, T. F.; Rycroft, C. H.; Kazi, M.; Meza, J. C.; Haranczyk, M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *149*, 134.
- [52] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [53] Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676.
- [54] Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577.
- [55] Hantal, G.; Jedlovsky, P.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14170.
- [56] Dubbeldam, D.; Calero, S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. *Mol. Simulat.* **2015**, *42*, 81.
- [57] Wu, L.; Xue, M.; Huang, L.; Qiu, S. L. *Sci. China-Chem.* **2011**, *54*, 1441.

(Cheng, B.; Fan, Y.)