

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.04.024

具有边缘传递网的稀土 MOFs(RE-shp-MOF-1, RE-alb-MOF-1) 储氢性能模拟研究

辛金鹏^{1, 2}, 吴昱廷², 李 松¹, 李 杰², 戴 伟^{1, 2, 3}

(1. 长江大学物理与光电工程学院; 荆州 434023; 2. 湖北第二师范学院物理与机电工程学院, 武汉 430205;
3. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

摘 要: 应用巨正则蒙特卡洛方法, 模拟氢气在 RE-shp-MOF-1, RE-alb-MOF-1 两类六种金属有机骨架材料中的吸附行为; 运用非定域密度泛函理论(Non Local Density Functional Theory)模型, 分析了两类金属有机骨架材料的孔径分布. 结果表明: 在温度为 77 K, 压强为 1000 kPa 的条件下, RE-shp-MOF-1 和 RE-alb-MOF-1 均表现出良好的储氢性能, 质量储氢密度达到美国能源部氢能发展路线图的计划目标; 由于显著的孔径差异, 它们的吸附等温线会出现两个吸附平台; 而 RE-shp-MOF-1 因为拥有更多 10~20 Å 孔径的孔, 更大的比表面积和孔容, 表现出更好的储氢性能, 适合作为理想的储氢材料.

关键词: 金属有机骨架; 巨正则蒙特卡洛; 吸附等温线; 储氢; 孔径分布; 非定域密度泛函理论

中图分类号: O4111.3 文献标识码: A 文章编号: 0490-6756(2019)04-0727-08

Study on the hydrogen storage properties of rare earth MOFs (RE-shp-MOF-1, RE-alb-MOF-1) with edge-transitive net

XIN Jin-Peng^{1,2}, WU Yu-Ting², LI Song¹, LI Jie², DAI Wei^{1,2,3}

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China;
2. School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;
3. Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The method of grand canonical Monte Carlo has been applied to study the adsorption behavior of hydrogen in two kinds of Metal Organic Frameworks (MOFs), RE-shp-MOF-1 and RE-alb-MOF-1. Their pore size distributions are analyzed by the model of Non Local Density Functional Theory(NLD-FT). The results reveal that RE-shp-MOF-1 and RE-alb-MOF-1 both behave good hydrogen storage properties in the condition of temperature at 77 K and pressure at 1000 kPa. The hydrogen storage capacities can meet the requirements of the U. S. Department of Energy (DOE). There are two plateaus on adsorption isotherm due to the evident difference between their pore sizes. Eventually, RE-shp-MOF-1 behaves better hydrogen storage properties and consequently suit to be used as ideal hydrogen storage materials due to a number of advantages over RE-alb-MOF-1, such as more narrower pore with size of 10~20 Å, larger specific surface area and pore volume.

收稿日期: 2018-01-31
基金项目: 湖北省自然科学基金(2018CFC823); 长江大学长江青年人才基金项目(2015cqr21)
作者简介: 辛金鹏(1993-), 男, 湖北省黄冈市红安县人, 硕士生, 主要研究方向为新材料的原子分子设计与合成.
通讯作者: 李松. E-mail: lsong@yangtzeu.edu.cn; 戴伟. E-mail: daiwei@hue.edu.cn

Keywords: Metal organic frameworks; Grand canonical Monte Carlo; Adsorption isotherm; Hydrogen storage; Pore size distribution; Non local density functional theory

1 引言

人类对化石能源的需求逐年提高,然而化石原料储量相当有限,能源的争夺是导致世界动荡的主因之一^[1]. 根据经济学家和科学家的普遍预估,到本世纪中叶,世界化石能源将消耗殆尽,全球将面临“能源危机”,同时,化石能源燃烧产生的气体是导致全球变暖的元凶,这就迫使我们不得不寻找新的高效清洁能源. 风能、水能、太阳能、潮汐能、地热能等清洁能源已经相继被人提出并开发投入使用,但其造价高、占地广、能源利用率低等特点极大地限制了其推广应用. 氢能因资源丰富、燃烧值高、使用方便、无副产物和可再生等特性而备受关注^[2]. 然而氢气存在着易燃、易爆、易扩散等特点,其安全运输与储存成为氢能应用的技术瓶颈,是制约氢能商业化应用的关键技术^[3]. 储氢装置因其可以无泄漏、低压、安全储氢,且体积储氢密度高的优势,已用于为测试仪器、燃料电池、集成电路和半导体生产、粉末冶金、热处理等装置供氢,还可用于氢气提纯及加氢站和移动加氢站的氢气增压,在氢能、燃料电池和燃料电池汽车应用中发挥重要作用,但是目前,国内外储氢装置的生产厂家只有八九家,分布在美国、日本和欧洲,而国内生产厂家只有北京浩运公司^[4]. 因此,氢的储运成为科学研究的焦点.

在氢能储运方面,先后出现了高压气态储氢、低温液态储氢、非金属氢化物储氢、碳水化合物储氢、金属氢化物储氢、笼型水合物储氢、碳纳米管(巴基球)储氢、沸石储氢、金属有机骨架储氢等^[5-6]. 但是,它们都或多或少的存在一些缺陷,如高压气态储氢不仅需要厚重的耐高压钢瓶,还要消耗大量的压缩功,同时还存在泄漏、爆炸的风险;液态储氢从质量和体积上来说比较理想,但是也要消耗大量的冷却能量,还需要特殊的绝热容器,易造成较高的蒸发损失,存在一些不稳定的安全因素;而金属氢化物因为金属的选择不同而缺点各异,往往吸附量高的脱附困难,而脱附容易的往往吸附量又不甚理想^[7]……

金属有机骨架材料(MOFs)是一种由多面体有机配体(连接子)与金属基节点(金属离子或金属簇)通过配位作用自组装形成的三维周期性网状材料,是一种重要的功能性多孔材料,具有较大的比表面积和吸附性能,在工业和学术界都备受关注. 其重要的模块化性质(例:组成结构多样性、功能可

调性、高比表面积、孔径可调)使其成为储氢材料研究的焦点^[8-10]. (4-12)连接的 shp(square and hexagonal-prism)网和(6-12)连接的 alb(aluminum diboride, hexagonal-prism 和 trigonal-prism)网的金属有机骨架(MOFs)具有高连接的边缘传递网络,拥有显著的热稳定性,其高比表面积,大孔容,高孔隙率和微小孔道、孔窗及交织型孔笼,都使其成为预期的理想储氢材料.

MOFs 作为新兴储氢材料是最近十几年来才被报道的,美国密歇根大学 Yaghi 等^[11]于 1999 年合成了 MOF-5 材料,发表在《Nature》杂志上. 2003 年 Yaghi 等人首次报道了 MOF-5 的储氢性能,结果表明在 77 K、0.7 bar 下,MOF-5 质量储氢密度为 4.5 wt%. 虽然与已有的储氢方法相比,MOF-5 并不具优势,但开辟了将 MOFs 作为储氢材料的新思路. 2006 年,Latroche 等^[12]研究的 MIL-101b 在 77 K、80 bar 下,质量储氢密度为 6.1 wt%. 2016 年,戴伟等^[13]应用巨正则蒙特卡洛方法模拟研究表明,在 77 K、120 bar 下,PCN-61 和 PCN-66 质量储氢密度可达 6.2 wt%和 7.0 wt%. 至今的种种研究结果,均与国际能源部署及美国能源部氢能计划目标有着不小的差距. 2017 年,Chen 等人^[14]研究的 RE-alb-MOF 和 RE-shp-MOF 表现出较好的储气性能,但并没有做储氢性能的相关研究.

本文应用巨正则蒙特卡洛模型对 Y-alb-MOF-1 进行气体吸附分子模拟,并与实验值进行对比,运用巨正则蒙特卡洛方法对六种 RE-MOF 材料进行了氢气吸附的分子模拟计算,并通过对其吸附等温线和材料微孔分析,总结影响边缘传递网络稀土金属有机骨架氢气吸附量的物理因素,为新的储氢材料设计与合成提供了理论参考.

2 计算方法

2.1 巨正则蒙特卡洛方法(GCMC)^[13,15-16]

多孔材料储氢系统是一个同时与外界进行物质交换和能量交换的巨正则系综,系统内温度、体积和化学势不变. 模拟开始时吸附剂内的气体与外界气体因温度和化学势相等而处于平衡状态;模拟过程中,保持温度和化学势固定不变,氢气分子同时受到其他氢气分子和骨架分子的相互作用,在

体系中随机移动。

巨正则系综蒙特卡洛方法主要包括以下三个基本步骤:(1)粒子坐标方面的位移变化;(2)粒子的产生;(3)粒子的消灭。对于一个体积为 V 的巨正则系综,初始时被 N 个粒子占据。模拟开始后,随着时间的推移,金属有机骨架附近的粒子数目发生变化,有的从骨架移出,有的从外界移入体系,还有的在骨架内部移动。对于巨正则系综,在随机的位置加入一个粒子,体积 V 内有 $N+1$ 个粒子和在随机的位置去掉一个粒子,体积 V 内有 $N-1$ 个粒子的概率密度分别为

$$P(x^{N+1})=[(aV)^{N+1}/(N+1)!]\times \exp[-U(x^{N+1})/k_B T]/Z$$

(1)

$$P(x^{N-1})=[(aV)^{N-1}/(N-1)!]\times \exp[-U(x^{N-1})/k_B T]/Z$$

(2)

因此,产生一个粒子和湮灭一个粒子的跃迁概率分别为

$$W(x^N, x^{N+1})=\min\{1, P(x^{N+1})/P(x^N)\}$$

(3)

$$W(x^N, x^{N-1})=\min\{1, P(x^{N-1})/P(x^N)\}$$

(4)

移动一个粒子的概率是 $\exp[-\Delta\frac{U}{k_B T}]$,如果粒子移动后, $\Delta U < 0$,即整个体系的能量下降了,这种移动可以被允许。其中, k_B 是波尔兹曼因子, U 表示体系相互作用能, ΔU 表示体系能量的变化, U_{N+1} 为增加粒子后系统的能量, U_{N-1} 为去除粒子后系统的能量, P 表示体系的压力, V 表示元胞体积, T 表示系统温度。

洛体系氢气状态(图 1):

巨正则系综蒙特卡洛算法的收敛快慢由允许的坐标变化所决定^[17]。一方面,允许的变化太小时需要经过许多个位形,系统才能达到平衡,即收敛速度慢;另一方面,坐标变化太大又可能会有很大的概率被拒绝,从而使收敛速度减慢。研究结果表明^[18],取随机变量区间长度的十分之一作为限制坐标变化的步长因子最佳。同时,压力越大,温度越低,体系达到平衡态时需要循环的次数就越多。

因为吸附质氢气是非极性分子,在计算过程中合理地忽略了静电相互作用以节省 CPU 时长。文中用 Lennard-Jones 势能函数^[19]描述氢气分子之间,以及氢气分子与金属有机骨架之间的相互作用。其具体形式如下:

$$U(r)=4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

(5)

其中,两个分子之间的相互作用势能为 U_r ;两分子之间的距离为 r ;两分子之间相互作用能的最小值为,即相互作用势阱深度为 ϵ ; σ 表示两分子间相互作用势能为零时所对应的分子间距离,也称碰撞直径。考虑到分子间的相互作用随分子间距离的增加而迅速衰减,本文在 12.5 Å 处对该势能进行合理的截断。势能中的相关参数由几何合并规则(Geometric Combination Rule)^[20-21]计算得到。

2.2 非定域密度泛函理论(NLDFT)^[22]

非定域密度函数理论(NLDFT)可以准确地描述在弯曲的固体内壁附近的原位流体结构,根据模型孔道内流体与流体、流体与固体之间相互作用的分子内能,来测定其吸附等温线。这些由微观方法测定的等温线测量值与在多孔固体上得到的等温线的实验值之间的关系可用归纳的吸附等温线方程来解释:

$$N(P/P_0)=\int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(P/P_0, W)\times f(W)\times dW$$

(6)

其中, $N(P/P_0)$ 是实验的吸附等温线数据, W 是孔宽, $N(P/P_0, W)$ 是一个孔宽为 W 的单一孔的等温线, $f(W)$ 为孔径分布函数。

从公式(6)中可以看出总的等温线是在孔径范围内许多独立的“个孔”等温线乘以其分布函数 $f(W)$ 积分得出的。如上所述可用密度函数理论或蒙特卡洛计算机模拟得到给定体系(吸附质/吸附剂)的一组 $N(P/P_0, W)$ 等温线。通过最小二乘法解出公式(6)即可得出孔径分布。

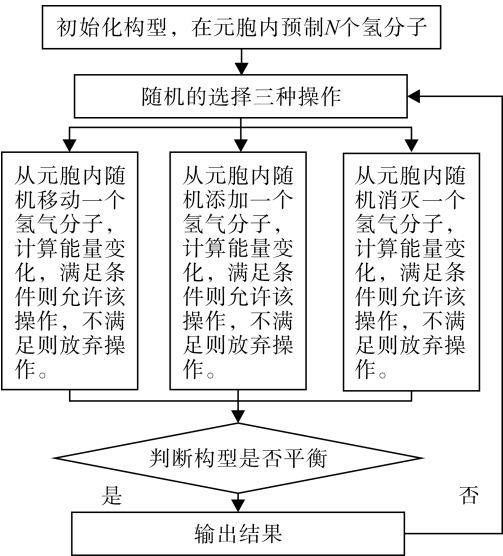


图 1 巨正则蒙特卡洛算法流程图
Fig. 1 Flow chart of grand canonical Monte Carlo algorithm
由这些概率,可用如下算法描述巨正则蒙特卡

3 结果与讨论

3.1 化合物晶体结构

Y-shp-MOF-1 型金属有机骨架属六角晶系, 空间群为 $P6/mmm$, 晶胞参数 $a=b=22.689\text{ \AA}$, $c=17.861\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单位晶胞包含 296 个原子 ($C_{144}H_{84}N_{12}O_{47}Y_9$), 相对分子质量 1949 g/mol, 结构如图 2(a) 所示. Y-shp-MOF-1-Fe 型金属有机骨架属六角晶系, 空间群为 $P6/mmm$, 晶胞参数 $a=b=23.041\text{ \AA}$, $c=17.576\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单位晶胞包含 290 个原子 ($C_{144}H_{72}N_{12}O_{47}C_3Fe_3Y_9$), 相对分子质量 3795.5 g/mol, 结构如图 2(b) 所示. Tb-shp-MOF-1 型金属有机骨架属六角晶系, 空间群为 $P6/mmm$, 晶胞参数 $a=b=22.677\text{ \AA}$, $c=17.973\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单位晶胞包含 290 个原子 ($C_{144}H_{78}N_{12}O_{47}$

Tb₉), 相对分子质量 3261 g/mol, 结构如图 2(c) 所示. Y-alb-MOF-1 型金属有机骨架属单斜晶系, 空间群为 $P2/m$, 晶胞参数 $a=18.998\text{ \AA}$, $b=17.5118\text{ \AA}$, $c=19.567\text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=115.005^\circ$, 单位晶胞包含 289 个原子 ($C_{151}H_{92}O_{38}F_2Y_6$), 相对分子质量 3084 g/mol, 结构如图 2(d) 所示. In-alb-MOF-1 型金属有机骨架属六方晶系, 空间群为 $P6/m$, 晶胞参数 $a=b=39.039\text{ \AA}$, $c=24.901\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单位晶胞包含 1655 个原子 ($C_{828}H_{525}N_7O_{259}In_{36}$), 相对分子质量 18843 g/mol, 结构如图 2(e) 所示. Cu-shp-MOF-1 型金属有机骨架属六方晶系, 空间群为 $P6/mcc$, 晶胞参数 $a=b=24.08888\text{ \AA}$, $c=23.9689\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单位晶胞包含 506 个原子 ($C_{264}H_{156}O_{72}Cu_{12}$), 相对分子质量 5244 g/mol, 结构如图 2(f) 所示.

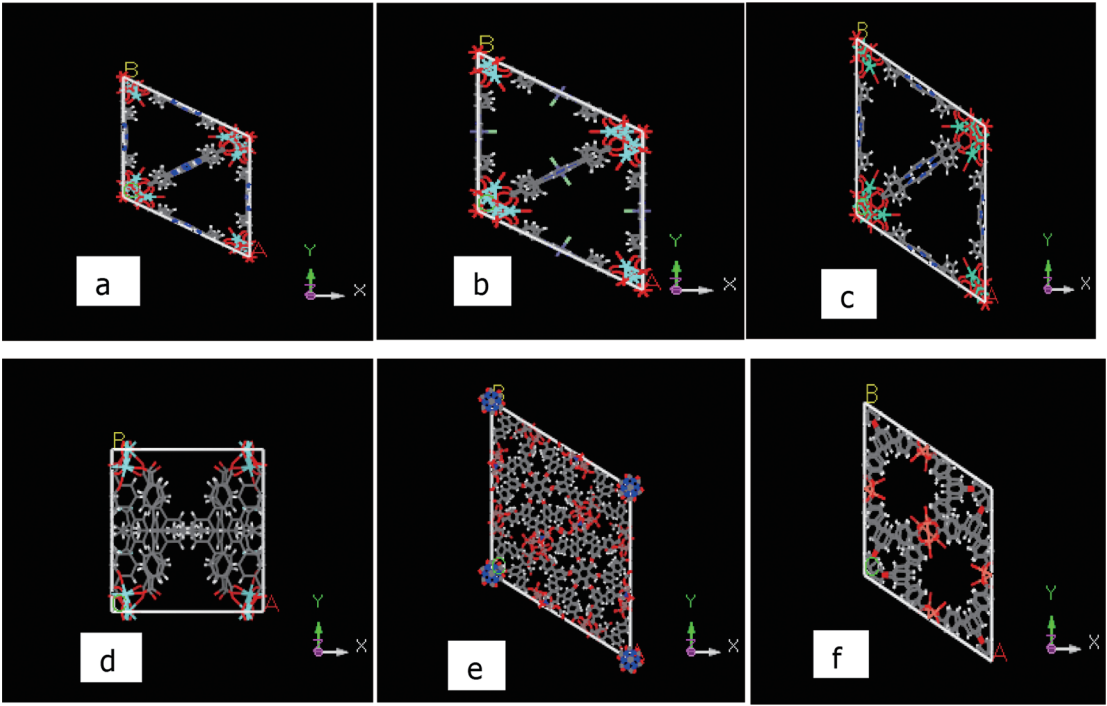


图 2 六种 RE-MOF 晶体结构示意图
Fig. 2 Crystal structures for six RE-MOF

3.2 模拟与实验结果对比

图 3 显示的是利用全自动微孔气体吸附仪 (fully automated micropore gas analyzer Autosorb-IC) 进行实验所得到的结果数据图 (由低温冷却器系统控制温度). 实验之前用丙酮洗涤 3 d, 然后在真空中活化 12 h. 图 4 显示的是运用巨正则蒙特卡洛的方法利用 Materials Studio 软件中 Sorption 模块模拟所得的结果数据图, 两者都是在

压力为 1 atm 下各气体的沸点温度完成的. 从图中可以明显看出, 随着相对压力的增大, N_2 、 CH_4 、Ar 气体吸附量均迅速增加, 出现第一个吸附平台; 压力继续增大, 气体吸附量缓慢增加, 最后出现第二个吸附平台. 结果表明, Y-alb-MOF-1 材料可能存在孔径相差较大的孔, 气体首先在孔内表面产生毛细凝聚现象, 当窄孔基本填充完之后, 达到第一个吸附平台, 然后进行分子堆积, 形成多分子层, 逐

步填充较大的孔,达到第二个吸附平台. 对比分析可以看出,实验结果普遍比模拟结果偏低,造成实验测量比理论结果偏低的主要原因为:其一,实验过程中表面活化程度不够,部分孔道未被完全打

开;其二,材料中残留无机粒子使得部分窄孔被堵,使得被堵孔道对吸氢没有贡献. 但从吸附趋势上看,模拟与实验结果非常吻合,误差在可接受范围内(如图 5).

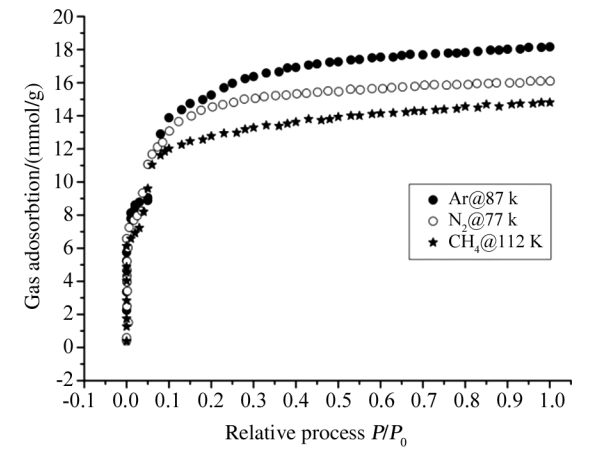


图 3 全自动微孔气体分析仪下 Ar、N₂、CH₄ 在 Y-alb-MOF-1 中的吸附数据^[13]

Fig. 3 Ar, N₂ and CH₄ adsorption data for compound Y-alb-MOF-1 with fully automated microspore gas analyzer Autosorb-IC^[13]

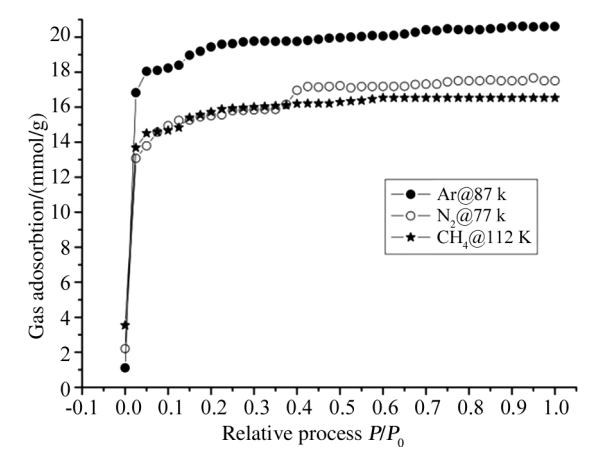


图 4 巨正则蒙特卡洛方法下 Ar、N₂、CH₄ 在 Y-alb-MOF-1 中的吸附数据

Fig. 4 Ar, N₂ and CH₄ adsorption data for compound Y-alb-MOF-1 with method of grand canonical Monte Carlo

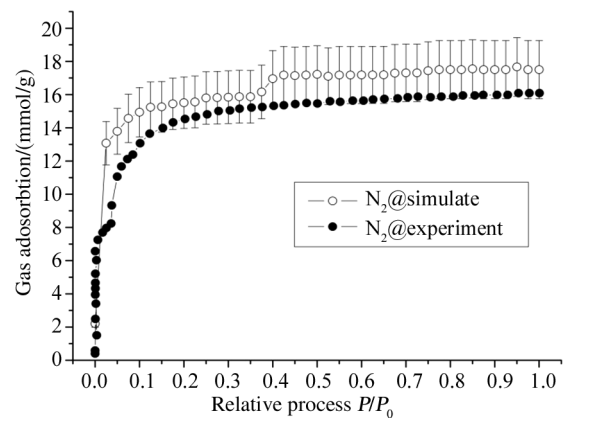


图 5 氮气吸附的实验数据与模拟数据图(误差范围 $\pm 10\%$)

Fig. 5 Experiment data and simulated data diagram of N₂ adsorption (Error range $\pm 10\%$)

3.3 吸附等温线

应用巨正则蒙特卡洛方法,在 0~1000 kPa 范围内,模拟了氢气在六种 MOF 材料中的吸附行为,分别计算体积储氢密度和质量储氢密度. 在液氮温度下(77 K),alb-MOF 和 shp-MOF 都表现出很好的储氢性能. 1 bar 时,均表现出较好的储氢性能,在 1.5~2.5 bar 时,等温线达到第一个吸附平台. 随着压力的继续增大,储氢量缓慢增加,在 $P/P_0=0.95$ 附近达到第二个吸附平台,吸附饱和. 模拟结果表明:在低温 77 K,1000 kPa 压力条件

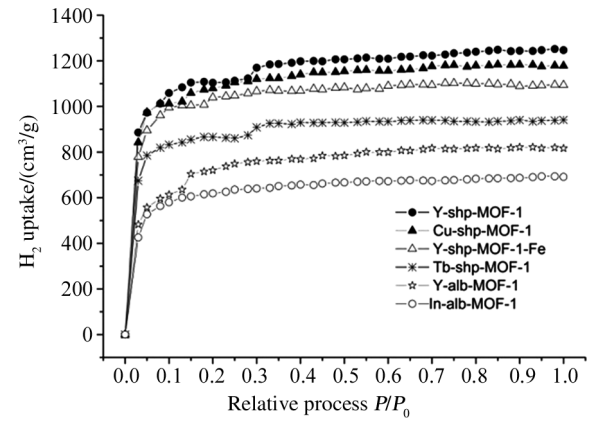


图 6 六种 MOF 材料的体积储氢密度

Fig. 6 The hydrogen storage volume densities of six MOFs

下,六种 MOF 材料的储氢吸附量均达到美国能源部氢能发展路线图的计划目标(质量储氢密度为 6%)^[23], Y-shp-MOF-1、Cu-shp-MOF-1、Y-shp-MOF-1-Fe、Tb-shp-MOF-1、Y-alb-MOF-1 和 In-alb-MOF-1 质量储氢密度分别为 11.1%、10.5%、9.8%、8.4%、7.3%和 6.2%.

3.4 微观结构分析

(4-12)连接的 shp-MOF 和(6,12)连接的 alb-MOF 都是六棱柱形孔笼结构,但内部结构略有不同. (4-12)连接的 shp-MOF 由 12 连接(12-c)

稀土 (Rare Earth, RE) 壬核羧酸酯簇 $[\text{RE}_9(\mu_3-\text{OH})_{12}(\mu_3-\text{O})_2-(\text{O}_2\text{C}-)_{12}]$ 、六棱柱双六元环(d6R)和 4 连接(4-c)方形卟啉四羧酸配体组装而成,12-c RE 壬核羧酸酯簇与 d6R 的 12 个顶点的外延点拓展匹配,和 4-c 方形卟啉四羧酸配体在 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)/水溶液中 2-FBA(2-氟苯甲酸)存在的条件下进行组装,形成(4, 12)-c 的 shp 底层拓扑 MOF, RE-shp-MOF. 其中 3 个 RE 离子每个都分别与 4 个 $\mu_3-\text{OH}$ 和羧酸盐的 4 个氧原子配位,留下的第九配位点被水分子占据,而另外 6 个 RE 离子则分别被 1 个 $\mu_3-\text{O}$ 、4 个 $\mu_3-\text{OH}$ 、来自羧酸盐的 2 个氧和 1 个水或 OH 包围. 而(6, 12)连接的 alb-MOF 则是以基于 12-c MBBs(molecular building blocks,分子构建块)的 RE-shp-MOFs 作为 d6R 构建单元,定向制作的 6-c 六羧酸酯配体(类似于必需的三棱柱,其 6 个羧酸酯基团的碳中心与三棱柱顶点重合)在 DMF/氯苯/水溶液中 2-FBA 存在下与 RE 金属盐组合,形成基于 12-c 六棱柱稀土簇的(6-12)连接 alb 底层拓补 MOF, RE-alb-MOF. 其中 2 个 RE 阳离子分别与 9 个氧原子配位(即来自 4 个独立的 Me-TDCPB 配体的 4 个羧酸根、4 个 $\mu_3-\text{OH}$ 和 1 个末端水分子),而另外的 4 个 RE 阳离子分别与 8 个氧原子配位(即 4 个来自 3 个独立 Me-TDCPB 配体的羧酸根,另外的 4 个来自桥接 $\mu_3-\text{OH}$ 和无序末端配体).

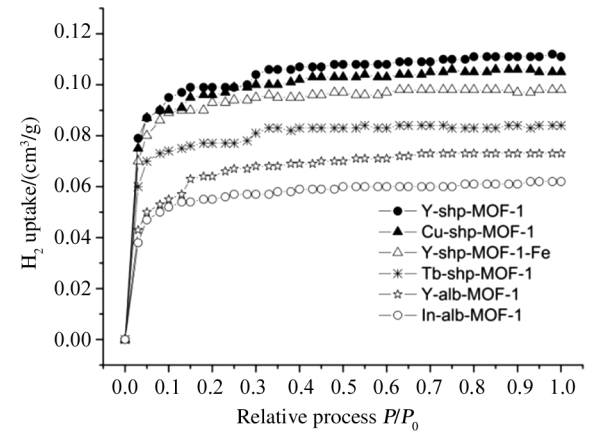


图 7 六种 MOF 材料的质量储氢密度

Fig. 7 The hydrogen storage weight densities of six MOFs

由氢气吸附等温线,可以分别得到 Y-shp-MOF-1、Cu-shp-MOF-1、Y-shp-MOF-1-Fe、Tb-shp-MOF-1、Y-alb-MOF-1 和 In-alb-MOF-1 等六种 MOF 材料的微观结构信息,如表 1 所示. 由图

表我们可以看到, In-alb-MOF-1、Y-alb-MOF-1、Tb-shp-MOF-1、Y-shp-MOF-1-Fe、Cu-shp-MOF-1 和 Y-shp-MOF-1 六种材料 BET 表面积和累积孔容依次增大,其理论储氢吸附量也依次增大;采用 NLDFT(非定域密度泛函理论)的方法,分析六种 MOF 材料的孔径分布,如图 8 所示,其累积孔体积如图 9 所示.

表 1 六种 MOF 材料的 BET 表面积和孔体积
Tab. 1 BET surface areas and pore volumes of six MOF materials

Materials	BET surface/(m ² /g)	Pore volume/(cm ³ /g)
Y-shp-MOF-1	2453	1.74
Cu-shp-MOF-1	2350	1.63
Y-shp-MOF-1-Fe	2224	1.52
Tb-shp-MOF-1	1911	1.3
Y-alb-MOF-1	1636	1.1
In-alb-MOF-1	1350	0.96

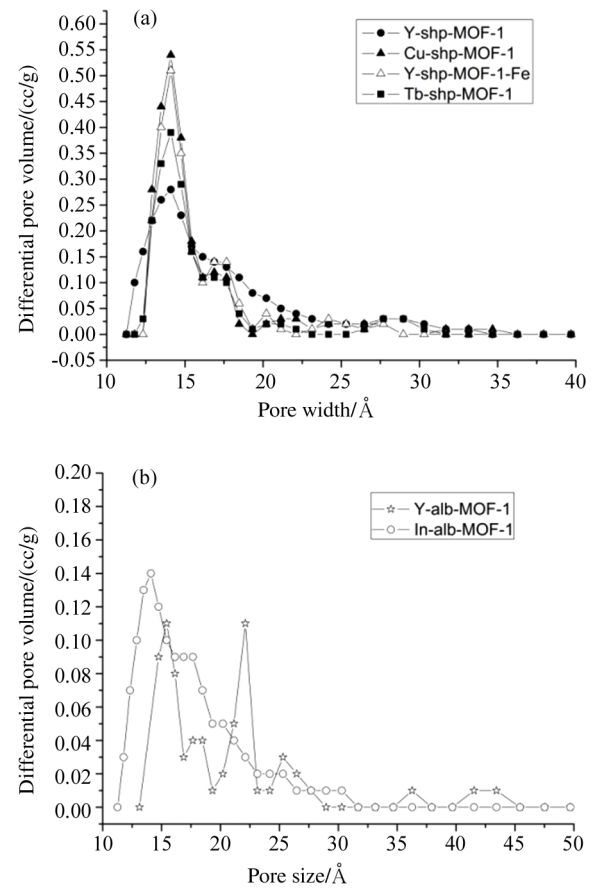


图 8 (a) Y-shp-MOF-1、Cu-shp-MOF-1、Y-shp-MOF-1-Fe、Tb-shp-MOF-1 的孔径分布; (b) Y-alb-MOF-1、In-alb-MOF-1 的孔径分布

Fig. 8 (a) The pore size distribution of Y-shp-MOF-1, Cu-shp-MOF-1, Y-shp-MOF-1-Fe and Tb-shp-MOF-1; (b) the pore size distribution of Y-alb-MOF-1 and In-alb-MOF-1

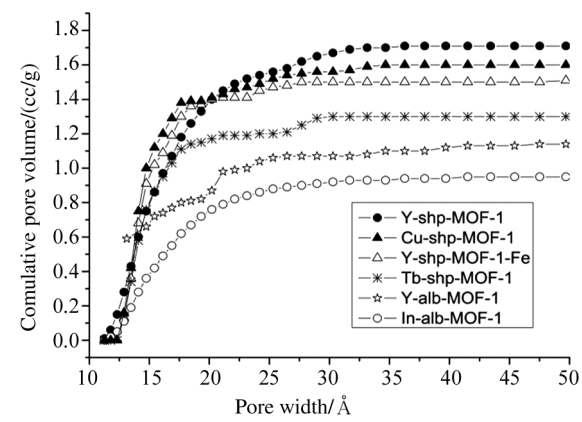


图 9 六种 MOF 材料的累积孔体积

Fig. 9 The cumulative pore volume for six MOF materials

分析图 8(a)和(b):六种材料的孔径主要集中在 10~20 Å 之间,在 20~40 Å 之间也有少量的孔,中间有一个比较明显的跳跃,理论上应该会出现两个吸附平台,模拟和实验的结果均证实了这点(如图 3、4);且 In-alb-MOF-1、Y-alb-MOF-1、Tb-shp-MOF-1、Y-shp-MOF-1-Fe、Cu-shp-MOF-1、Y-shp-MOF-1 六种材料在 10~20 Å 之间的孔数量依次增多,其中 Y-shp-MOF-1 小孔比例最高,理论上应该更容易发生毛细凝聚.同时,shp 连接网的 MOF 材料普遍比 alb 连接网的 MOF 材料具有更多的小孔,具有更多的储氢量,这些均与模拟计算的结果一致(图 6、图 7).

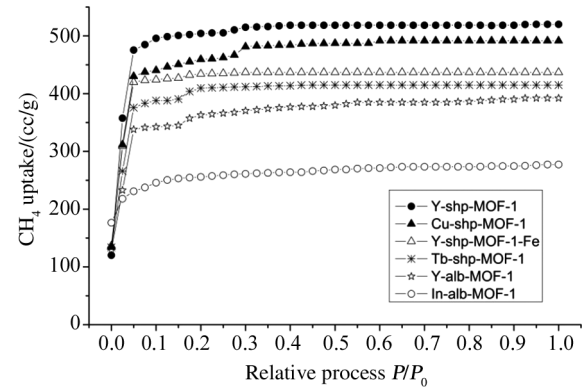


图 10 六种 MOF 材料的甲烷吸附体积密度

Fig. 10 The methane adsorption volume density of six MOF materials

除氢能外,天然气也是一种优质的清洁能源.目前,天然气的储存主要有液化天然气(Liquid Natural Gas, LNG)、压缩天然气(Compressed Natural Gas, CNG)和吸附天然气(Adsorbed Natural Gas, ANG)三种^[24].图 10 是六种 MOF 材料的甲烷吸附体积密度,模拟计算表明:高连接

边缘传递网 MOF 材料不仅有很好的储氢能力,对甲烷也有较好的吸附能力(图 10),其中有关规律与氢气吸附一致,这为天然气及可燃冰的储运提供了新的途径.

4 结 论

应用巨正则蒙特卡洛方法,模拟氢气在 RE-shp-MOF-1, RE-alb-MOF-1 两类六种金属有机骨架材料中的吸附行为;运用 Non Local Density Functional Theory(NLDFT)模型,分析了两类金属有机骨架材料的孔径分布.结果表明:

- (1) 计算模拟与实验测量对比研究发现, Y-alb-MOF-1 对三种气体的理论计算结果普遍高于实验测量值. 推测主要原因为,其一,实验过程中表面活化程度不够,部分孔道未被完全打开;其二,材料中残留的无机粒子使得部分窄孔被堵,对气体吸附没有贡献,导致实验测量与理论计算存在偏差. 但从吸附趋势上看,模拟与实验结果非常吻合.
- (2) Shp 型结构的 MOFs 普遍具有更高的比表面积和孔体积,展现出比 alb 型结构更好的氢气和甲烷吸附能力.
- (3) Y-shp-MOF-1 结构中小孔比例最高,更容易发生毛细凝聚,在六种材料中对气体的吸附性能最强,可在气体吸附储存中广泛应用.

参考文献:

[1] 李琳. 奥巴马政府能源战略研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2014.

[2] 张宁超,任娟. 稀土金属 La 吸附掺杂 BN 纳米管储氢性能的第一性原理研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 105.

[3] 刘新, 吴川, 吴锋. 轻金属配位氢化物储氢体系 [J]. 化学进展, 2015, 27: 1167.

[4] 张沛龙. 稀土储氢材料的应用现状与发展前景 [J]. 稀土信息, 2017, 11: 8.

[5] 邹勇进, 向翠丽, 邱树君. 纳米限域的储氢材料 [J]. 化学进展, 2013, 25: 115.

[6] 林静, 赵东江, 王立民. 储氢材料及研究进展 [J]. 绥化学院学报, 2017, 8: 141.

[7] 姜召, 徐杰, 方涛. 新型有机液体储氢技术现状与展望 [J]. 化工进展, 2012, 31: 315.

[8] 乔萌, 牛建瑞, 钟为章. 金属-有机骨架材料的制备及应用进展 [J]. 河北工业科技, 2018, 35: 72.

[9] 沈丽娟, 梁若雯, 吴棱. MOFs 光催化材料的设计和调控 [J]. 催化学报, 2015, 36: 2071.

[10] 汤甲. 金属有机骨架材料的催化应用研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.

[11] Li H L, Eddaoudi M, O’Keeffe M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic frameworks [J]. *Nature*, 1999, 402: 276.

[12] Michel L, Suzy S, Christian S. Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 [J]. *Angewandte Chemie: Int Ed*, 2006, 45: 8227.

[13] 戴伟, 肖明, 陈木青. 高比表面积金属有机骨架材料(PCN-61, PCN-66)储氢性能研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33: 1077.

[14] Chen Z, Weseliński Ł J, Adil K, *et al.* Applying the power of reticular chemistry to finding the missing alb-MOF platform based on the (6, 12)-coordinated edge-transitive net [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3265.

[15] 罗晓霞, 刘春娟, 郑斌. CH₄ 和 H₂ 分子在金属有机骨架(ZIF-8)材料中的吸附性能模拟 [J]. *中国科技论文*, 2017, 12: 430.

[16] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 甲烷在黏土矿物狭缝孔中吸附的分子模拟研究 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42: 959.

[17] 朱陆陆. 蒙特卡洛方法及应用 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2014.

[18] 戴伟. 氢气的自由扩散和吸附状态的对比研究 [C]// 中国核物理学会. 第十届中国核靶技术学术交流会议摘要集. 兰州: 中国核物理学会, 2009.

[19] Ouyang W Z, Xu S H, Sun Z W. Gas-liquid phase coexistence and finite-size effects in a two-dimensional Lennard-Jones system [J]. *Chin Sci Bulletin*, 2011, 56: 2773.

[20] 谢飞. 多孔氮化硼纳米片的制备及其在气体吸附领域的应用 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.

[21] Jiang W, Zhan J. A modified combination rule in generalized evidence theory [J]. *Appl Intelligence*, 2017, 46: 630.

[22] 王鹏, 耿安松, 吴亮亮. 基于 NLDFT 模型的渝东五峰组页岩孔隙结构特征及其储气意义 [J]. *地球化学*, 2017, 46: 546.

[23] Zhang W B, Zhang Z J, Zhang F C, *et al.* Ti-decorated graphitic-C₃N₄ monolayer: a promising material for hydrogen storage [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 386: 247.

[24] 张贺, 李国良, 张可刚. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展 [J]. *化学学报*, 2017, 75: 841.

引用本文格式:

中 文: 辛金鹏, 吴昱廷, 李松, 等. 具有边缘传递网的稀土 MOFs(RE-shp-MOF-1, RE-alb-MOF-1)储氢性能模拟研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 727.

英 文: Xin J P, Wu Y T, Li S, *et al.* Study on the hydrogen storage properties of Rare Earth MOFs(RE-shp-MOF-1, RE-alb-MOF-1) with edge-transitive net [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 727.