

功能化金属有机骨架材料中 CO₂/N₂ 吸附分离的理论研究

冷振鹏^{1,2}, 鲁效庆³

(1.中国科学院力学研究所,北京 100190;2.欧勒姆能源科技(北京)有限公司,北京 102206;
3.中国石油大学(华东)材料科学与工程学院,山东 青岛 266580)

摘要 金属有机骨架材料作为高比表面积、高孔隙率以及孔径尺寸可调的多孔材料,是一种极具潜力的 CO₂ 物理吸附剂。本文构建了-H、-F、-Cl、-NH₂ 官能团功能化修饰的金属有机骨架 kgm-1 结构,通过巨正则蒙特卡罗模拟方法研究了不同压强下功能化修饰的金属有机骨架中 CO₂/N₂ 吸附与分离行为,结果发现:CO₂ 和 N₂ 的吸附量随着压强的升高而增加,功能化修饰对 CO₂ 吸附量的影响明显大于对 N₂ 吸附量的影响。在 kgm-1-H、kgm-1-F、kgm-1-Cl、kgm-1-NH₂ 四种构型中,-F 修饰可以显著提高 kgm-1 的 CO₂ 吸附量,并提高 CO₂/N₂ 的选择吸附比;功能化修饰后的选择性顺序遵循 kgm-1-F > kgm-1-H > kgm-1-Cl > kgm-1-NH₂。通过气体分子-骨架间的相互作用力分析发现,骨架材料吸附气体分子主要是依靠骨架-气体分子间范德华力,极性官能团的引入明显提高了气体分子-骨架之间的相互作用力,尤其对于极性较强的 CO₂ 吸附,因此也提高了 CO₂/N₂ 混合气体的选择吸附比。本文凸显了功能化效应对 CO₂/N₂ 吸附与分离性能的影响,同时也为碳捕获与封存技术中吸附剂材料的设计与筛选提供了理论依据。

关键词 CO₂ 吸附与分离;金属有机骨架材料;功能化修饰;巨正则蒙特卡罗

中图分类号 O611.3

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Investigation on CO₂ Adsorption and Separation over N₂ in Functionalized Metal-organic Framework

LENG Zhenpeng^{1,2}, LU Xiaoqing³

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Oleum Technologies (Beijing) Company Limited, China, Beijing 102206; 3. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract Metal-organic framework, a new type of porous material with high specific surface area, high porosity, and adjustable pore size, is a promising physical adsorbent. In this work, metal-organic framework (MOF) kgm-1 and kgm-1-F, kgm-1-Cl, and kgm-1-NH₂ were constructed, and the CO₂ adsorption and separation over N₂ were investigated in MOFs by using grand-canonical Monte Carlo simulations at different pressures. Results showed that adsorption of CO₂ and N₂ increased with the increase in temperature,

收稿日期:2021-08-01

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(22101300)资助

通讯作者:鲁效庆,男,汉族,博士,教授,研究方向:新能源材料, E-mail: luxq@upc.edu.cn。

and the effect of functionalization on CO₂ adsorption is obviously larger than that on N₂. The modification of -F in kgm-1 could significantly increase the CO₂ adsorption capacity and increase the selectivity of CO₂ over N₂. The adsorption heat and interactions of CO₂-framework were then analyzed to elucidate the adsorption uptake and selectivity in MOFs. The introduction of functionalized groups improved the interactions between the framework and gas molecules at low pressure, guaranteeing the adsorption of CO₂ and further increased the selectivity of CO₂ over N₂. This work emphasized the effect of functionalization on the CO₂ adsorption and separation over N₂, and provided a theoretical guidance for the design and screening of adsorbent materials in carbon capture and storage technology.

Key words CO₂ adsorption and separation; metal-organic framework; functionalization; grand-canonical Monte Carlo

0 引言

随着全球经济与社会的快速发展,化石燃料的需求日益增大。二氧化碳(CO₂)作为化石燃料燃烧的主要产物之一,排放量逐年增多,进而导致了严重的环境问题,如温室效应、海平面上升^[1,2]。因此,科研工作者一直致力于探索新技术来控制大气中 CO₂ 含量^[3]。近些年,碳捕获与封存(CCS)被认为是一种有前景的技术来缓解大气中 CO₂ 的含量^[2-5]。开发新一代的具有高 CO₂ 吸附能力、选择性、稳定性好的吸附材料是该技术的应用前提。金属有机骨架材料(MOFs)是由金属中心或与有机连接配体组成的晶体多孔材料^[6-10]。高比表面积、高孔隙度、易合成和化学稳定性强等特点得到了人们的广泛研究。除了材料本身的优势,有机配体和孔隙环境的设计和功能性,MOFs 的物理和化学性质可以被精细地调整,展现了良好的碳捕获与分离潜力^[11-14]。Banerjee^[15]等人探究了功能化的沸石咪唑酸盐骨架(ZIF)中 CO₂ 吸收行为,发现功能化后的 ZIFs 有效的增加了 CO₂ 的吸收量,且 298 K 和 800 Torr 下 -NO₂ 修饰的 ZIF-78 CO₂ 吸附量为 ~60 cm³/cm³,远高于 -Cl、-CN、-Me 和 -Br 修饰的结构中 CO₂ 吸附量。Jiang^[10]等人探究了磺基的引入对 USTC-253 中 CO₂ 吸附性能的影响,结果表明,273 K 和 1 bar 下,磺基修饰的 USTC-253 CO₂ 吸附能力为 3.7 mmol/g,比含有双吡啶 N 原子配体链的同构 MOF-253 高出 71%。虽然先前的研究表明功能化可以有效地改善 CO₂ 吸附与分离效率,但功能化修饰对 CO₂/N₂ 吸附与分离特性的作用机理研究尚不清楚。

本文中,我们采用密度泛函理论和蒙特卡罗模拟方法探究了 -H、-F、-Cl、-NH₂ 四种官能团修饰的 kgm-1 金属有机骨架结构中 CO₂/N₂ 在吸附与分离情况。首先,采用密度泛函理论方法优化结构和 CO₂/N₂ 的几何构型并且计算结构的局部电荷作为后续计算的参数;接着探究 4 种不同官能团掺杂的 kgm-1 孔隙拓扑结构及形态特征;然后计算 CO₂/N₂ 的吸附及竞争吸附情况;最后分析 CO₂/N₂ 的吸附及竞争吸附机理。本文强调了官能团掺杂的 kgm-1 结构可以有效的提高 CO₂/N₂ 吸附与分离特性能。

1 模型与方法

如图 1 所示,金属有机骨架 kgm-1 是一种具有多孔 Kagome 晶格的层状 MOFs 材料。以 5-甲基硫代间苯二甲酸为原料,在甲醇中与 Cu²⁺ 络合,合成了多孔层状金属有机骨架材料(kgm^{SM6}),分子式为 C₄₈H₂₄O₃₀Cu₆^[16-19]。在此基础上,以氢原子取代苯环上的硫代甲基,采用 Materials Studio 软件构建 kgm-1 模型,并进行官能团的修饰,修饰后的分子结构模型如图 1(b)所示。然后采用 Material Studio 中的 Dmol³ 模块对模型进行几何结构优化。吸附质分子 CO₂ 和 N₂ 均采用三位模型,两个分子的雷纳德琼斯势能(LJ)参数采用 Potoff 和 Siepmann^[20]的 TraPPE 模型。骨架中 C、H、O、N 原子的 LJ 势能参数采用 Dreiding 力场^[21]参数,Cu 原子采用 UFF^[22]力场下的参数。所有的蒙特卡罗吸附模拟均使用 RASPA 软件^[23]进行。每个吸附点的迭代步数为 1 × 10⁷,其中前 4 × 10⁶个循环用来平衡,后 6 × 10⁶个循环用作周期系综平均及数据分析。

使用在计算过程中,我们使用体相的逸度来替代压力值,逸度可由 Peng-Robinson equation (P-R 方程)进行计算

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{aa}{V^2 + 2bV + b^2}, \quad (1)$$

式中 R (J/(mol K)) 表示气体常数, T (K) 表示温度, p (Pa) 表示压力, V (L/mol) 表示摩尔体积, a 、 b 为特征参数。

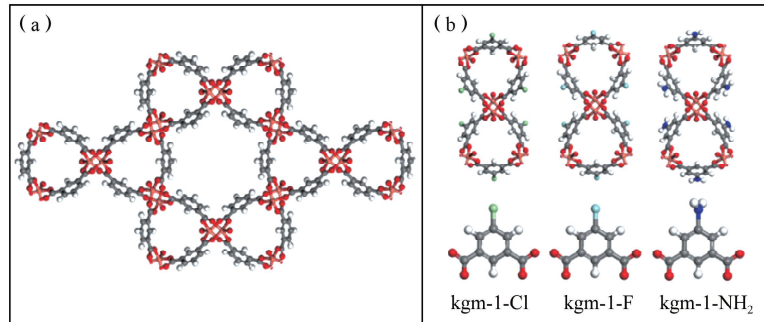


图 1 功能化修饰的 kgm-1 结构示意图 (a) kgm-1; (b) kgm-1-Cl, kgm-1-F, kgm-1-NH₂

2 结果与讨论

2.1 孔隙拓扑结构

吸附剂材料的孔隙拓扑结构和形态对吸附能力有着重要影响。本文通过 Zeo++ 软件计算骨架的孔隙特性,包括孔隙率(Φ_c)、有效孔隙体积(V_p)、比表面积(S_A)、密度(Density)、孔隙最大直径(D_m)及孔隙限制直径(D_L)等信息,如表 1 所示。kgm-1-H 结构具有最大的 V_p (0.339 cm³/g), S_A (882.739 m²/g), D_L (0.8668 nm), D_m (0.9928 nm)。比对而言,-F/Cl/NH₂ 修饰的结构参数均有所下降,修饰后的 V_p 依次为 0.290 cm³/g, 0.268 cm³/g, 0.148 cm³/g。其中-NH₂ 修饰的结构下降的最多,有效孔隙体积减小了 55%,这是由于-NH₂ 大的分子结构降低了孔隙尺寸和有效孔体积;-F/Cl 修饰的结构参数有轻微的下降,F/Cl 与 H 均为单原子结构,与 H 相比,F/Cl 的原子尺寸略大,降低的结构孔隙特征。

表 1 功能化修饰的 kgm-1 物理拓扑结构参数

	kgm-1-H	kgm-1-Cl	kgm-1-F	kgm-1-NH ₂
V_p /(cm ³ ·g ⁻¹)	0.3390	0.2680	0.2900	0.1480
S_A /(m ² ·g ⁻¹)	882.7390	681.8660	776.3030	489.1790
D_L /nm	0.8668	0.7780	0.7964	0.6739
D_m /nm	0.9928	0.8514	0.8759	0.7383
Density/(cm ³ ·g ⁻¹)	1.1900	1.2780	1.2640	1.3590

2.2 单组份 CO₂/N₂ 吸附

图 2(a)为 298 K 下单组分 CO₂ 的吸附等温线,这是典型的朗德缪尔 I 型吸附,说明结构是典型的微孔结构。在 1 kPa 时,四种结构 CO₂ 吸附量遵循 kgm-1-F (1.13 mmol/g) > kgm-1-NH₂ (0.86 mmol/g) > kgm-1-H (0.71 mmol/g) > kgm-1-Cl (0.78 mmol/g),这是由于官能团掺杂后明显提升了骨架材料的电正/负性,有效的增加了 CO₂ 分子与骨架的相互作用,并且增加的骨架材料的吸附位点,进而提高了材料的 CO₂ 吸附能力。在 100 kPa 时,四种结构 CO₂ 吸附量遵循 kgm-1-F (1.970 mmol/g) > kgm-1-H (1.749 mmol/g) > kgm-1-Cl (1.723 mmol/g) > kgm-1-NH₂ (1.582 mmol/g),kgm-1-F 结构的吸附量始终大于另外三种结构,证明-F 官能团的引入,增强了骨架分子与气体分子之间的相互作用力,使得 kgm-1-F 呈现出一个比较高的吸附量。-H/Cl/NH₂ 修饰的结构 CO₂ 吸附量与孔隙有效体积的顺序一致。kgm-1-NH₂ 结

构的吸附量要比其他结构小,这是因为 $-\text{NH}_2$ 修饰后的孔隙体积和比表面积减小的程度比较大,再次说明骨架材料的吸附量与其孔隙体积有关。而图 2(b)展示了 N_2 在 298 K 温度下的吸附等温线。在此压强范围内, N_2 的吸附量在四种结构中一直处于增长状态。相比于 CO_2 , N_2 的吸附量明显较少,且在所研究的压强范围内, N_2 在四种结构中的吸附量差别不大。100 kPa 下, H/F/Cl/ NH_2 修饰的结构 N_2 吸附量分别为 0.225 mmol/g, 0.232 mmol/g, 0.226 mmol/g, 0.217 mmol/g。

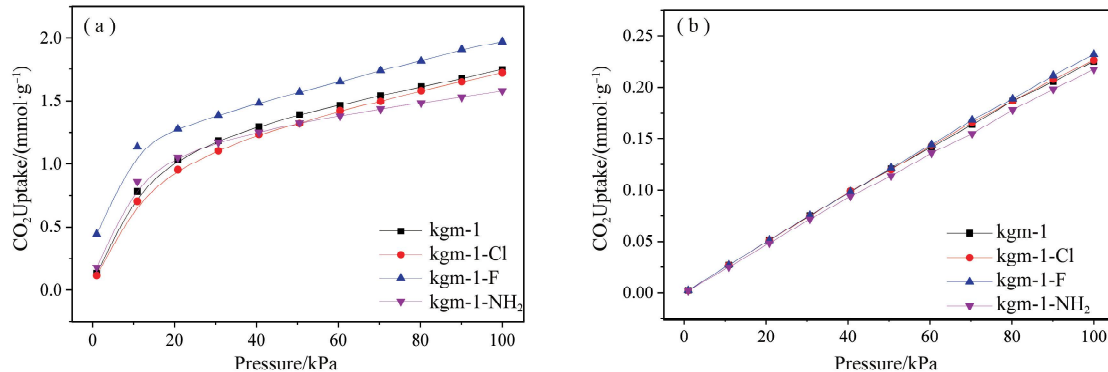


图 2 功能化修饰的 kgm-1 结构中 CO_2 (a) 和 N_2 (b) 的吸附曲线

2.3 混合气体 CO_2/N_2 的竞争吸附行为

选择吸附比是表征某种材料分离特定气体效果的最佳参量。 CO_2 优先于 N_2 的选择吸附比被定义为

$$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{N}_2}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2}}, \quad (2)$$

式中 $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 表示选择吸附比, $x_{\text{CO}_2}, x_{\text{N}_2}$ 表示吸附相中的摩尔分数, $y_{\text{CO}_2}, y_{\text{N}_2}$ 表示气相中的摩尔分数。本文的研究中我们采用的混合气体 CO_2/N_2 的组分为 15:85, 模拟实际烟道气中 CO_2/N_2 分离。图 3 为 298 K 下 CO_2/N_2 混合气体在四种结构中的选择吸附比变化曲线。由图可知,随着压强增加骨架材料的选择吸附比均呈现下降趋势。在低压时, -F 修饰构型的选择吸附比明显大于其它三种结构, 1 kPa 下的选择吸附比为 192.19, 而 -Cl、-H、- NH_2 修饰构型的选择吸附比分别为 85.59、61.33、56.28, 远小于 -F 修饰构型。这是由于 -F 官能团的引入大大增强了骨架与气体分子之间的相互作用力, 使得 kgm-1-F 具有更加优秀的选择吸附比。由于 CO_2 分子更高的四极矩和极化率, 当压力较低时, CO_2 与材料的相互作用更强, 相对于 N_2 分子更有利于吸附, 气体分子优先吸附于最优吸附位点, 随着吸附的进行最优吸附位点饱和后气体占据第二吸附位点, 从而使骨架对于气体分子的选择性吸附差异减弱, 选择吸附比下降。

2.4 功能化修饰对 CO_2/N_2 吸附与分离特性的作用机理

为了进一步探究功能化修饰对 kgm-1 中 CO_2/N_2 吸附与分离的内在机理, 本工作探究了气体吸附热 (Q_{st}), CO_2 在骨架中的吸附密度以及骨架与气体分子之间的相互作用力。

吸附热是一个重要参数, 用来表明气体分子与骨架材料的亲和程度。采用 Clausius-Clapeyron 公式计算吸附热, 公式如

$$Q_{\text{st}} = RT - \left(\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_T, \quad (3)$$

式中 R 表示理想气体常数, T 表示温度, P 为压强, N 为吸附气体的数量。图 4 展示了 CO_2 和 N_2 在 298 K 温度下四种结构中的吸附热。随着压强的增大, 吸附热逐渐降低, 这是因为在低压时, 气体分子优先占据骨架材料的第一吸附位点, 材料对气体分子的吸附作用很强, 当压强增加时, 气体分子逐渐占据次级吸附位点, 吸附热下降。从 CO_2 的吸附热曲线可以看出, 在 10

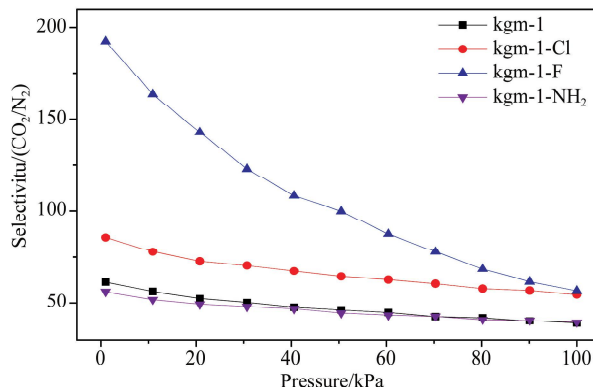


图 3 功能化修饰的 kgm-1 结构中 CO_2 优先于 N_2 的选择吸附比

kPa 下,四种功能化修饰材料的吸附热大小顺序为 kgm-1-F (38.98 kJ/mol) > kgm-1-NH_2 (34.94 kJ/mol) > kgm-1-H (33.84 kJ/mol) > kgm-1-Cl (33.17 kJ/mol),与低压下的吸附量大小一致,说明低压下 CO₂ 与骨架间的相互作用起决定作用,且吸附热的范围均处于 CO₂ 完全可逆吸脱附的范围(30~50 kJ/mol)^[23]。低压下,-NH₂ 修饰的骨架材料有着仅次于-F 修饰的吸附热,与低压下 CO₂ 吸附量顺序一致,但是较高压下的吸附量却小于修饰前的骨架,这是因为-NH₂ 修饰可能会增加骨架的对 CO₂ 的相互作用,但是由于官能团的引入会减小骨架材料的比表面积以及孔隙体积,是二者综合作用的结果。与 CO₂ 相比,N₂ 表现出更小的吸附热,且随着压强增加吸附热仍呈现下降趋势。在 10 kPa 下,kgm-1-F 中 N₂ 的吸附热为 17.75 kJ/mol,高于其它三种官能团修饰的 kgm-1-Cl (16.67 kJ/mol),kgm-1-H (16.62 kJ/mol),kgm-1-NH₂ (16.37 kJ/mol)。这是因为-F 有更强的电负性,且其修饰后骨架材料的比表面积以及孔隙体积减小不大,所以表现出高于其他三种官能团修饰的吸附热。CO₂ 在三种结构中吸附热明显高于 N₂,表明骨架对 CO₂ 的作用力明显强于 N₂,因此在 CO₂/N₂ 混合气体中表现出对 CO₂ 极高的选择性。

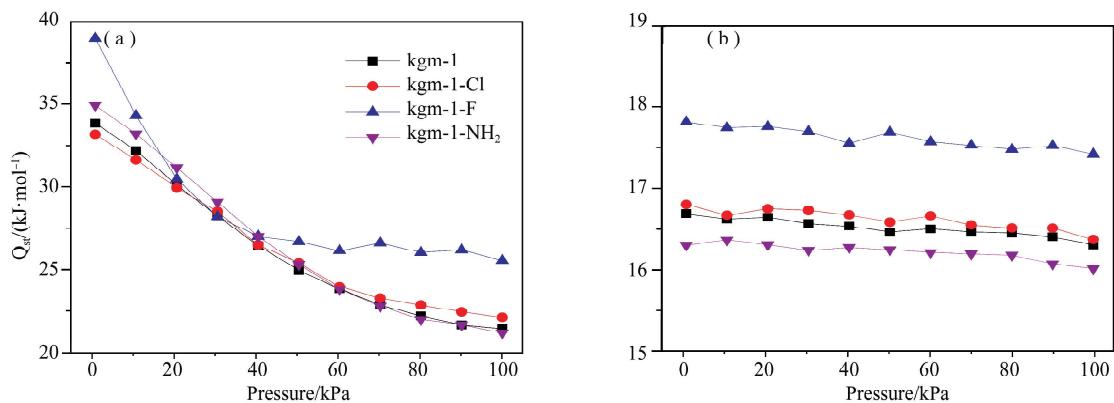


图 4 功能化修饰的 kgm-1 结构中 CO₂ (a) 和 N₂ (b) 的吸附热

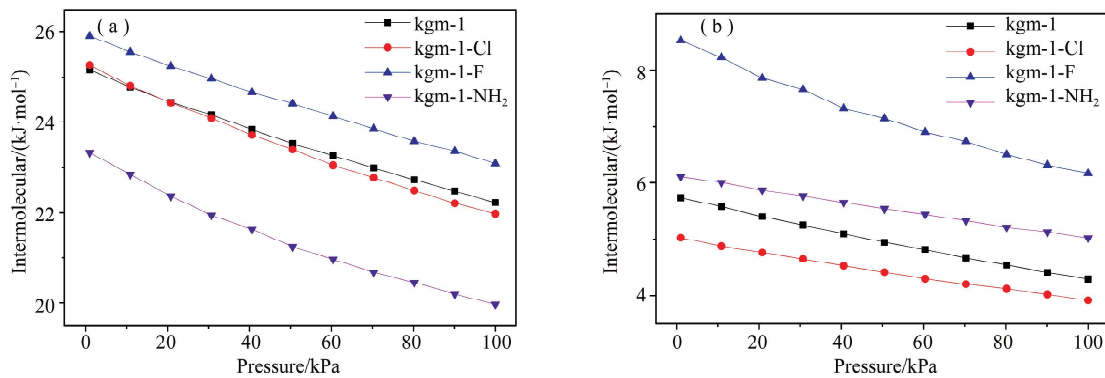


图 5 CO₂ 与骨架间的相互作用(a)范德瓦尔斯作用;(b)库伦相互作用

为进一步了解骨架与 CO₂ 分子间的相互作用本质。我们计算了骨架材料与 CO₂ 分子间的范德华和库伦相互作用,如图 5 所示。100 kPa 下,四种结构与 CO₂ 分子间的范德华作用力遵循 kgm-1-F (23.08 kJ/mol) > kgm-1-H (22.22 kJ/mol) > kgm-1-Cl (21.97 kJ/mol) > kgm-1-NH_2 (19.97 kJ/mol);与 CO₂ 分子间的库伦作用力遵循 kgm-1-F (6.17 kJ/mol) > kgm-1-NH_2 (5.02 kJ/mol) > kgm-1-H (4.29 kJ/mol) > kgm-1-Cl (3.92 kJ/mol)。由此可见,在 CO₂ 吸附的过程中,骨架与气体分子之间的范德华力占主导作用。且-F 修饰的结构与 CO₂ 分子之间的范德华力和库仑力均明显大于-H/Cl/NH₂ 修饰的结构,使得其具有更加优秀的 CO₂ 吸附能力,与 2.2 节中吸附量的研究结果一致。

为了进一步说明 CO₂ 分子在孔隙结构中的分布情况,我们计算了在功能化 kgm-1 中 CO₂ 密度的 2D 投影,如图 6 所示。绿色代表高密度,蓝色代表低密度。整体来看,CO₂ 分子规则的排列在孔道的中央,三角形的小孔更利于 CO₂ 分子吸附,为第一吸附位点。结构中间六角形大孔为次级吸附位点。从图中可以发

现,只有 kgm-1-F 六角形孔隙中有明显的 CO_2 吸附位点,这是因为孔隙过大不利于低压下气体吸附,而-F 修饰后由于其较强的电负性,能够增强与 CO_2 分子的相互作用,利于 CO_2 分子吸附在六角形孔隙中,进而增加 CO_2 的吸附量。- NH_2 修饰后减小了的骨架材料六角形孔隙,且并没有形成较强的吸附位点,所以呈现了最少的吸附量。

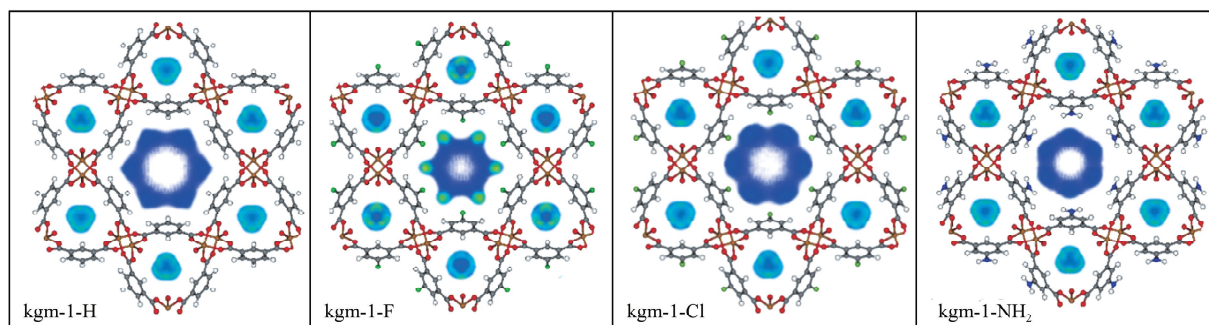


图6 功能化修饰的 kgm-1 结构中 CO_2 吸附位点

3 结论

本文采用蒙特卡罗模拟探究了-F、-Cl、- NH_2 官能团修饰对 CO_2/N_2 气体吸附分离的影响。研究表明:功能化可以为有效改变 kgm-1 的孔隙结构和比表面积等物理特性,为 CO_2/N_2 的吸附与分离创造了有利结构特性。进一步探究发现,-F 官能团的引入可以有效地提高 CO_2/N_2 吸附及分离效果。1 kPa 下,kgm-1-F 吸附量分别达到 1.13 mmol/g, CO_2/N_2 选择吸附比为 192.19。这是因为-F 有更大的电负性,可以有效地增加骨架与气体分子之间的相互作用,进而提升了骨架的吸附性能。本文中强调了-F 功能化修饰可作为 CO_2/N_2 的俘获和分离方面的一种优选策略,同时也为 CCS 技术工业应用提供了一种有效的吸附剂。

参 考 文 献

- [1] OSCHATZ M, ANTONIETTI M. A search for selectivity to enable CO_2 capture with porous adsorbents[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(1): 57-70.
- [2] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1062-1076.
- [3] WANG M, ZHOU S, CAO S, et al. Stimulus-responsive adsorbent materials for CO_2 capture and separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(21): 10519-10533.
- [4] YANG Q, LIU D, ZHONG C, et al. Development of computational methodologies for metal-organic frameworks and their application in gas separations[J]. *Chemistry Reviews*, 2013, 113(10): 8261-8323.
- [5] GHALEI B, SAKURAI K, KINOSHITA Y, et al. Enhanced selectivity in mixed matrix membranes for CO_2 capture through efficient dispersion of amine-functionalized MOF nanoparticles[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(7): 17086.
- [6] CUI W G, HU T L, BU X H. Metal-organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons[J]. *Advanced Materials*, 2019, 32: 1806445.
- [7] BIGDELI F, LOLLAR C T, MORSALI A, et al. A study on switching in metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 4652-4669.
- [8] DING M, CAI X, JIANG H L. Improving MOF stability: approaches and applications[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(44): 10209-10230.
- [9] WANG Y, YUAN S, HU Z, et al. Pore size reduction in zirconium metal-organic frameworks for ethylene/ethane separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 7118-7126.
- [10] JIANG Z, WANG H, HU Y, et al. Polar group and defect engineering in a metal-organic framework: synergistic promotion of carbon dioxide sorption and conversion[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(5): 878-885.
- [11] DING M, FLAIG R W, JIANG H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J].

Chemical Society Reviews, 2019,48(10):2783-2828.

- [12] LEE J H, JEOUNG S, CHUNG Y G, et al. Elucidation of flexible metal-organic frameworks: research progresses and recent developments[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019,389:161-188.
- [13] ZHOU S, WANG M, WANG J, et al. Carbon phosphides: promising electric field controllable nanoporous materials for CO₂ capture and separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020,8(19):9970-9980.
- [14] O'KEEFFE M. Aspects of crystal structure prediction: some successes and some difficulties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010,12(30):8580-8583.
- [15] BANERJEE R, FURUKAWA H, BRITT D, et al. Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009,131(11):3875-3877.
- [16] AU V K, NAKAYASHIKI K, HUANG H, et al. Stepwise expansion of layered metal-organic frameworks for non-stochastic exfoliation into porous nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019,141:53-57.
- [17] CHEN Z, ADIL K, WESELIŃSKI Ł J, et al. A supermolecular building layer approach for gas separation and storage applications: the eea and rtl MOF platforms for CO₂ capture and hydrocarbon separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(12):6276-6281.
- [18] EUBANK J F, WOJTAS L, HIGHT M R, et al. The next chapter in MOF pillaring strategies: trigonal heterofunctional ligands to access targeted high-connected three-dimensional nets, isoreticular platforms[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011,133(44):17532-17535.
- [19] KOURTELLARIS A, MOUSHI E E, SPANOPOULOS I, et al. A microporous Cu²⁺ MOF based on a pyridyl isophthalic acid Schiff base ligand with high CO₂ uptake[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016,3(12):1527-1535.
- [20] POTOFF J J, SIEPMANN J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. Aiche Journal, 2010, 47(7):1676-1682.
- [21] MAYO S L, OLAFSON B D, GODDARD W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990,94(26):8897-8909.
- [22] RAPPE A K, CASEWIT C J, COLWELL K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992,114(25):10024-10035.
- [23] DUBBELDAM D, CALERO S, ELLIS D E, et al. RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials[J]. Molecular Simulation, 2015,42(2):81-101.