论文

功能化多孔芳香骨架中 CO_2/N_2 吸附与分离特性的分子模拟研究

刘凯*

中国石油天然气集团有限公司石油化工研究院, 北京 102200

*联系人, E-mail: zhousn@s.upc.edu.cn

收稿日期: 2018-04-10; 接受日期: 2018-04-26; 网络出版日期: 2018-08-27

国家自然科学基金(编号: 51402362)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 18CX02042A, 18CX07002A, 18CX05011A)资助

摘要 碳捕获与封存技术是一种较有前景的策略, 用来缓解大气中 CO_2 的过度排放问题, 进而使得化石燃料可以持续使用. 基于这种策略, 涌现了大量具有高 CO_2 吸附与分离能力的吸附剂材料. 多孔芳香骨架材料是比表面积和孔隙度较高的多孔有机聚合物材料之一, 其中具有类金刚石结构的PAFs_303呈现出较好的热力学稳定性. 因此我们采用巨正则蒙特卡罗模拟计算探究功能化对多孔芳香骨架材料PAFs_303结构中 CO_2/N_2 吸附与分离性能的影响. 研究表明: 在低压下, 官能团修饰可以有效地提高 CO_2/N_2 的吸附能力, 尤其是303_DHF; 高压下, 由于孔隙结构的差异, PAFs_303表现出最好的气体吸附能力. 对于单组分吸附来说, 温度的增加不利于气体吸附. 同时官能团的引入有效地提高了气体的选择吸附比(CO_2 vs N_2), 且选择性顺序遵循: $303_DHF > 303_NH_2 > 303_OH > PAF_303$. 吸附热和径向分布函数证实了功能化可以有效地提高 CO_2/N_2 与骨架的相互作用. 综上所述, 本文强调了功能化效应对 CO_2/N_2 吸附与分离性的影响, 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指导.

关键词 巨正则蒙特卡罗, 多孔芳香骨架材料, 功能化, 捕获与分离

PACS: 05.10.Ln, 31.15.Ew, 68.03.Hj

1 前言

大量的化石燃料的消耗是引起大气中 CO_2 浓度增加的主要原因, 而 CO_2 增加导致了严重的温室效应和环境恶化现象^[1]. 因此, 科研工作者一直致力于探索之新技术来控制大气中 CO_2 含量. 目前为止, 化学吸附与低温蒸馏的方法已经广泛应用于 CO_2 的捕获与分离

中, 但是这两种技术存在能源消耗大的问题^[2]. 相对而言, 具有易再生和工艺简单等特点的物理吸附得到重视. 近些年, 碳捕获与封存作为一种较有前景的可以有效缓解 CO_2 排放的物理吸附技术受到了人们的广泛关注. 基于此技术, 大量的优质吸附剂材料不断涌现. 多孔芳香骨架材料(PAF_30X (X=1-4))具有质轻、高比表面积、高孔隙度、易合成、低成本等特点引起了

引用格式: 刘凯. 功能化多孔芳香骨架中 CO_2/N_2 吸附与分离特性的分子模拟研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 114601

Liu K. Functionalized porous aromatic frameworks for CO_2/N_2 high adsorption capacity and separation: A molecular simulation study (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 114601, doi: 10.1360/SSPMA2018-00112

人们的注意. Ben等人^[3]合成了具有高比表面积和高稳定性的多孔芳香骨架材料(PAF_302), 同时发现多孔芳香骨架材料具有较高的CO₂和H₂的吸附能力. Lan等人^[4]探究了H₂在一系列PAF_30X (X=1-4)结构中的吸附情况, 研究结果表明PAF_303和PAF_304呈现出较高的H₂吸附能力, 尤其是PAF_304. 为了更好提高多孔芳香骨架材料中气体的吸附与分离性能, 研究者们采取功能化的方式对多孔芳香骨架进一步的改性^[5]. Xiang等人^[6]成功将-OH, -NH₂, -SO₂Cl 3种官能团修饰到同一PAF_303结构中, 研究表明功能化的结构极大程度提高了CO₂与N₂的选择吸附比. Babarao等人^[7]研究表明含氧和含氮的官能团的引入可以有效地提高多孔芳香骨架的中CO₂的吸是功能化、压强效应等因素对CO₂/N₂在功能化的多附与捕获能力. 尽管先前的研究表明功能化可以有效地提高多孔芳香骨架中CO₂吸附与分离效率, 但孔芳香骨架中CO₂吸附分离的机理情况尚不清楚.

本文中, 我们探究了CO₂/N₂在由羟基(-OH)、氨基(-NH₂)和氧杂环戊烷(-DHF)功能化的PAFs_303中吸附与分离情况. 首先采用DFT方法优化结构, 随后探究经官能团修饰后对孔隙结构、比表面积、孔隙尺寸等拓扑结构的影响, 接着计算CO₂/N₂的吸附及竞争吸附情况. 我们的结果强调了功能化PAF_303结构在碳捕获

与封存技术中的潜在应用.

2 模型与方法

PAF-303材料是在金刚石结构基础上, 由3个苯环连接代替C-C键, 然后采用第一性原理进行结构优化. 随后采用-DHF, -OH, -NH₂对PAF_303结构进行官能团修饰, 经第一性原理方法进行结构优化, 如图1所示. 权衡效率与精确度, 采用Gaussian09软件包中的B3LYP泛函结合6-31g+(d,p)基组对以上结构进行优化计算, 此计算过程大概需要10 d完成.

CO₂和N₂为三位刚性线性分子模型, 两个分子的雷纳德琼斯势能(LJ)参数采用Potoff和Siepmann^[8]的TraPPE模型. 所有的骨架分子结构LJ势能参数均采用Dreiding描述, 该力场已经证实适用于多孔芳香骨架材料^[9]. 本文中只采用LJ势描述范德瓦尔斯力, 不考虑静电贡献, Fraccarollo等人^[10]计算了CO₂在PAF_30n (n=1-4)结构中吸附情况, 文中详细分别比较了有无静电贡献的计算结果与实验结果, 结果表明: 不考虑静电贡献的模拟结果与实验数值相吻合. 蒙特卡罗模拟用来计算单组分的CO₂、N₂和二元混合气体的吸附情况. 模拟过程中, 选取0-7 PMa范围内的25个压力点, 压力点的选取参考Fraccarollo等人^[10]的工作. 采用3个方向

图1 (网络版彩图)功能化的PAF_303结构基本单元. (a) PAF_303; (b) 303_DHF; (c) 303_OH; (d) 303_NH₂

Figure 1 (Color online) Visualization of feameworks of functionalized PAF_303. (a) PAF_303; (b) 303_DHF; (c) 303_OH; (d) 303_NH₂.

的周期边界条件, 截断半径设为12.0 Å. 为了达到动力学平衡, 每个吸附点的迭代步数为 1×10^7 步, 前 1×10^6 步用来达到动力学平衡, 后 1×10^6 步用来求动力学平衡特性. 所有蒙特卡罗模拟计算由所有分子模型通过面向对象的多功能模拟代码(MuSiC)实现, 此模拟过程的完成需要5 d左右.

3 结果与讨论

3.1 孔隙拓扑结构分析

孔隙结构特性对气体的吸附与分离有着重要的影响. 我们采用Sarkisov等人^[11]和Düren等人^[12]方法来评估所有孔隙物理特性. 应用Poreblazer v3.0软件包探究骨架材料孔隙度、孔隙限制直径、孔隙最大直径和比表面积等特性. 计算过程中, 采用He分子为探针分子, 截断半径为12.8 Å. 表1提供了初始PAF_303结构及其功能化后结构的孔隙物理特性. PAF_303结构的晶胞尺寸(33.44 Å)和体系密度(0.166 g cm^{-3}), 与Yang等人^[9]的对应的计算结果($33.80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 0.161 g cm^{-3})相一致, 误差在1.06%和3.00%之内. Lan等人^[4]研究表明PAF_303的孔隙尺寸为20.8 Å, 这与本文的计算结果(20.81 Å)完全吻合, 由此可验证本文模型构建的合理性. 计算结果表明: 经功能化修饰后, 3种结构孔隙结构发生明显变化. 功能化PAFs的孔隙度的变化范围是87.94%–90.46%, 远大于纳米多孔碳材料(57.5%–76.5%)^[13]. 功能化PAFs结构有着较大的孔隙尺寸, 最小限制直径(D_L)的变化范围是14.98–17.26 Å, 最大限制直径(D_m)的变化范围是19.41–20.89 Å. 功能化PAFs_303的可进入比表面积的范围是6210.17–7468.89 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, 高于沸石(260–1070 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[14]和活性炭(2000–4600 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[15], 在有机框架

结构的比表面积范围内. 综上, 4种结构具有其较大的孔隙结构、孔隙度和比表面积, 这些结构特性使得材料在高压下会表现出优异的吸附性能.

为了进一步探究上述结构的孔隙物理特性, 图2基于IUPAC分类的方法^[16]绘制了不同结构的孔隙尺寸分布(PSDs)曲线, 所有的PSDs以孔隙尺寸~18 Å左右开始, 包含部分微孔(7.00–20.00 Å)和大量介孔(20.00–500.00 Å), 尽管嵌入了不同的功能团, PSDs却展现出相似的孔隙形状与结构. 此外, 303_NH₂和303_DHF的空隙变化范围更大, 且较多孔隙尺寸集中在微孔范围内, 会导致低压下气体吸附量有所增加. 总之, 功能化效应有效地改变孔隙结构, 扩展了孔隙空间, 尤其是DHF和NH₂官能团功能化的PAF_303, 进而为在气体-骨架系统中的气体吸附创造了有利的环境.

3.2 单组分CO₂/N₂吸附

采用GCMC模拟计算的单组分CO₂/N₂的绝对吸附等温线. 对比本文的计算结果与Fraccarollo等人^[10]实验结果, CO₂-PAF_30n系统的吸附等温曲线基本相符, 如图3所示. 表明本文中计算方法、力场及参数选取的可靠性. 图4(a)和(b)分别展示了温度为 $T=298 \text{ K}$, 低压和高压两种情况下功能化PAF_303中的CO₂绝对吸附等温线. 在低压下(0–0.2 MPa), 与初始结构相比, 功能化后的结构中CO₂的吸附量明显提高, 且CO₂绝对吸附量遵循顺序为: 303_DHF>303_NH₂>303_OH>PAF_303. 低压下, 303_DHF结构中CO₂吸附量最大, 这是由于氧杂环戊烷的引入使得PAF_303的孔隙由介孔转化为微孔, 且O原子增加了骨架结构的极性, 从而有效地提高了骨架与气体分子之间的相互作用. 高压下, CO₂绝对吸附量遵循顺序为: PAF_303>303_OH>303_NH₂>

表 1 PAF-30n及功能化PAF_303结构的孔隙结构物理特性, 探针分子为He

Table 1 Physical characteristics of the functionalized PAFs_303. Gas probe molecule = He

R	303	303_NH ₂	303_OH	303_DHF
Composition	C ₂₉₆ H ₁₉₂	C ₂₉₆ H ₂₂₄ N ₃₂	C ₂₉₆ H ₁₉₂ O ₃₂	C ₃₆₀ H ₂₅₆ O ₁₆₃₂
V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	5.56	4.88	4.86	3.976
D_L (Å)	17.26	15.80	16.45	14.98
D_m (Å)	20.81	20.44	20.59	19.41
Porosity, Φ (%)	90.46	89.56	89.87	87.94
Surface ($\text{area/m}^2 \text{ g}^{-1}$)	7468.89	7181.71	6880.95	6210.17
Density (g cm^{-3})	0.166	0.184	0.185	0.221

图 2 (网络版彩图)功能化的PAF_303的孔隙直径与几何PSD的函数关系图

Figure 2 (Color online) Geometric PSDs as a function of pore diameter for functionalized PAF_303.

303_DHF. 导致吸附能力变化的主要原因是随着压力的增加, 影响气体吸附量的主要因素由骨架与气体分子之间的相互作用变为骨架材料的孔隙空间. 饱和状态下PAF_303的最大绝对吸附量为 $\sim 120 \text{ mmol g}^{-1}$, 远

图 3 (网络版彩图) $T=298 \text{ K}$ 时PAFs_30n中 CO_2 吸附计算结果与Fraccarollo等人的结果对比

Figure 3 (Color online) The our simulated and Fraccarollo's absolute adsorption isotherms of CO_2 in PAFs_30n at 298 K.

远大于同类框架结构的吸附量, 如COF-102 (27.3 mmol g^{-1}). 图4(c)和(d)是 N_2 在温度 $T=298 \text{ K}$, 低压和高压下的绝对吸附情况, 研究表明: 与 CO_2 的吸附情况相似, 低压下, 功能化效应可以有效地提高骨架材料对 N_2 的吸附能力, 且吸附量顺序为 $303_DHF >$

图 4 (网络版彩图)功能化的PAF_303中 CO_2 ((a), (b))和 N_2 ((c), (d))的绝对吸附等温线

Figure 4 (Color online) Absolute adsorption isotherms of CO_2 ((a), (b)) and N_2 ((c), (d)) in functionalized PAF_303.

303_NH₂>303_OH>PAF_303. 高压下, 吸附量顺序发生反转, 呈现PAF_303>303_OH>303_NH₂>303_DHF. 与CO₂类似, 在低压下的吸附情况受官能团的影响较大, 高压下的吸附情况受到了孔隙尺寸和孔隙度的影响. 绝对吸附等温线直观的体现了功能化PAF_303结构在低压有效地提高了CO₂/N₂的吸附能力. Babarao等人^[7]同样采取了-DHF, -OH, -NH₂对PAF_302结构进行官能团修饰, 研究结果表明: 低压下, -DHF修饰的结构存在最佳CO₂/CH₄吸附能力, 高压下, 未修饰的结构呈现出最大的CO₂/CH₄吸附能力. 这与本文的研究结果完全一致, 进步一步证实了本文研究结果的准确性. 图5分别展示了温度 $T=313$ 和 373 K下的功能化PAF_303中的CO₂和N₂等温吸附曲线, 结果表明: 由于功能化PAF_303吸附气体分子展现出的放热过程特性, 导致气体吸附能力随温度增长而下降. 在压强 $P>5$ MPa和温度 $T=298, 313, 373$ K下, 功能化PAF_303中的CO₂绝对吸附量范围分别为80.1–114.4, 73.3–101.8和65.9–91.5 mmol/g; 然而, 相同条件下的N₂绝对吸附量范围分别为145.7–205.4, 129.7–182.8和142.2–164.3 mmol/g.

综上所述, 所有PAFs结构中的CO₂和N₂绝对吸附

等温线均呈现II型Langmuir吸附行为, 表明骨架材料属于典型的介孔材料^[17]. 低压下, 3种极性官能团的引入可以有效地提高CO₂和N₂的吸附量, 高压下, CO₂和N₂在各种结构中的吸附情况取决于骨架的孔隙结构特性, 且温度升高不利于CO₂/N₂吸附.

3.3 选择吸附比

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. CO₂优先于N₂的选择吸附比被定义为

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

式中, $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 为CO₂优先于N₂的选择吸附比, x_{CO_2} 和 x_{N_2} 分别是CO₂和N₂在吸附相中的摩尔分数, y_{CO_2} 和 y_{N_2} 分别对应气相的摩尔分数. 图6展示了温度 $T=298$ K, 压强 $P=0-7$ MPa下, 功能化PAF_303中等摩尔的CO₂/N₂的选择吸附比. 研究结果表明: 选择吸附比(CO₂ vs N₂)随着压力的增加而逐渐升高, 这是由于我们的计算只没有考虑静电贡献, 只考虑了范德瓦尔斯力, 类似的现象也出现在Xu等人^[18]的工作中. 且3种官能团的引入有效地提高了CO₂优先于N₂的选择吸附比. 在压强为1 MPa, 温度为298 K的条件下, CO₂优先于N₂的选择吸

图5 (网络版彩图)温度为313和373 K下功能化的PAF_303中CO₂ ((a), (c))和N₂((b), (d))的绝对吸附等温线
Figure 5 (Color online) Absolute adsorption isotherms of CO₂ ((a), (c)) and N₂((b), (d)) in functionalized PAF_303 at 313 and 373 K.

图 6 (网络版彩图)功能化PAF_303中选择吸附比(CO_2/N_2)
Figure 6 (Color online) Selectivity of CO_2 over N_2 in functionalized PAF_303.

附比的顺序为 $303_DHF > 303_NH_2 > 303_OH > PAF_303$. 这种增强源于功能团引入对 CO_2 分子范德瓦尔斯力的影响大于对 N_2 分子. 因此, 在PAFs材料中, 官能团和压力提高 CO_2 优先于 N_2 的选择吸附比起到积极的作用, 这归因于只在范德瓦尔斯力作用下, CO_2/N_2 在功能化的PAFs中填充过程的动力学平衡特征. 总之, 功能化可以有效地提高 CO_2 优先于 N_2 的选择吸附比, 类似的现象也出现在Lin等人^[19]的工作中. Babarao等人^[7]同样采取了-DHF, -OH, - NH_2 对PAF_302结构进行官能团修饰, 研究结果表明: -DHF修饰的结构有着最大的选择吸附比, 且明显高于-OH和- NH_2 修饰的结构, 这与本文的研究结果完全一致. Xiang等人^[6]采用-OH和- NH_2 对PAF_303结构中进行官能团修饰, 实验结果表明在313 K和1 atm的条件下303_OH的选择吸附比(4.5)明

图 7 (网络版彩图) CO_2 (a)与 N_2 (b)在功能化多孔芳香骨架PAF_303中的吸附热
Figure 7 (Color online) Isothermic heat of CO_2 (a) and N_2 (b) in functional PAF_303.

显小于 303_NH_2 的选择吸附比(8.4)结构, 这与本文的选择吸附比顺序一致, 进一步证实了本文计算结果的可靠性.

3.4 功能化对 CO_2/N_2 吸附分离的作用机理

为了进一步探究功能化对 CO_2/N_2 吸附与分离影响的内在机理, 本文计算了吸附热(Q_{st})与径向分布函数($g(r)$).

吸附热是一个重要参数来表明气体分子与骨架材料的亲和程度^[20]. 采用Clausius-Clapeyron公式计算吸附热, 公式如下:

$$(\ln P)N = -(Q_{st}/R)(1/T) + C,$$

式中, T 为温度, P 为压强, N 为吸附气体的数量, R 为理想气体常数, C 为常数. 图7(a)中 CO_2 在PAF_303中的吸附热在12–28 kJ mol^{-1} 的范围内, 在其他3种功能化的PAF_303的结构中 CO_2 的吸附热在12–30 kJ mol^{-1} 的范围内, 这种提高是由于官能团的引入增加了 CO_2 分子与骨架结构的相互作用. 同时 CO_2 吸附热的顺序与 CO_2 在低压下吸附能力的顺序完全相同. 对于 N_2 , 官能团引入后明显提高了 N_2 在骨架材料中吸附能力, 其中 N_2 在 303_DHF 中的吸附热最高. 同时 N_2 吸附热的顺序与低压下 N_2 吸附能力的顺序完全一致. CO_2/N_2 吸附热分析表明低压下 CO_2/N_2 的吸附能力取决于气体分子与骨架材料相互作用的强弱.

为了明确官能团的引入对 CO_2/N_2 气体分子分布的影响, 本文计算了 CO_2/N_2 与杂原子之间的径向分布函数. 图8(a)是 CO_2 与杂原子之间的径向分布函数, PAF_303无明显的吸附峰, 功能化后的3种结构存在两个明显的峰, 第一个峰代表吸附相, 第二个峰代表均衡相, 这归因于官能团的引入提高了骨架材料与 CO_2 分

图 8 (网络版彩图)CO₂ (a)和N₂ (b)与杂原子(PAF_303中的H原子, 303_DHF中的O原子, 303_NH₂中的N原子, 及303_OH中的O原子)之间的径向分布函数

Figure 8 (Color online) Radial distribution functions of CO₂ (a) and N₂ (b) around H in PAF_303, O in 303_DHF, N in 303_NH₂ and O in 303_OH.

子之间的相互作用. 吸附相为骨架材料与气体分子形成的第一层吸附; 均衡相为吸附相气体分子与其他气体分子之间由于存在相对较强的相互作用而形成的第二层吸附; 体相是指气体分子处于未吸附的状态. 其中 303_DHF与303_NH₂结构的径向分布函数吸附峰较为明显, 这对应于两种结构低压下的较好的吸附能力. 图8(b)是N₂与杂原子之间的径向分布函数, 相比于 PAF_303结构, 杂原子对气体分子分布影响较大, 在其附近有明显吸附峰, 表明官能团有效地提高骨架材料与CO₂分子之间的相互作用. 综上所述, 吸附热与径向分布函数的分析有效地解释了官能团对CO₂/N₂吸附影响的本质机理.

4 结论

本文采用蒙特卡罗模拟探究功能化效应对CO₂/N₂

的单组分吸附和二元混合气体的竞争吸附的影响. 研究表明: 功能化可以为有效改变PAF_303的孔隙结构、比表面积和吸附位置等物理特性, 为CO₂/N₂的吸附与分离创造了有利结构特性. 进一步探究发现, 低压下, 官能团的引入有效地提高了CO₂/N₂吸附及分离效果, 高压下, 由于较大的孔隙结构, 初始结构 PAF_303表现出较高的吸附特性. 造成这种结果的原因是低压下, 官能团的引入有效地增加了骨架与气体分子之间的相互作用, 因此功能化结构有效地提升了骨架的吸附性能; 而高压下, 骨架材料的孔隙特性成为决定吸附量的主要因素, PAF_303呈现出较高吸附能力. 功能化后结构的选择吸附(CO₂ vs N₂)比明显改善. 本文中不仅强调了功能化PAF_303作为一种优选方案在二元混合气体CO₂/N₂的俘获和分离方面的潜力, 也为碳捕获与封存的工业应用中吸附剂材料的设计与筛选提供了一种有效策略.

参考文献

- 1 Azar C, Lindgren K, Larson E, et al. Carbon capture and storage from fossil fuels and biomass-costs and potential role in stabilizing the atmosphere. *Climatic Change*, 2006, 74: 47–79
- 2 Chaemchuen S, Kabir N A, Zhou K, et al. Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9304–9332
- 3 Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angew Chem*, 2009, 121: 9621–9624
- 4 Lan J, Cao D, Wang W, et al. High-capacity hydrogen storage in porous aromatic frameworks with diamond-like structure. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 978–981
- 5 Lu X, Jin D, Wei S, et al. Strategies to enhance CO₂ capture and separation based on engineering absorbent materials. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12118–12132

- 6 Xiang Z, Mercado R, Huck J M, et al. Systematic tuning and multifunctionalization of covalent organic polymers for enhanced carbon capture. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13301–13307
- 7 Babarao R, Dai S, Jiang D. Functionalizing porous aromatic frameworks with polar organic groups for high-capacity and selective CO₂ separation: A molecular simulation study. *Langmuir*, 2011, 27: 3451–3460
- 8 Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE J*, 2001, 47: 1676–1682
- 9 Yang Z, Peng X, Cao D. Carbon dioxide capture by PAFs and an efficient strategy to fast screen porous materials for gas separation. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 8353–8364
- 10 Fraccarollo A, Canti L, Marchese L, et al. Monte Carlo modeling of carbon dioxide adsorption in porous aromatic frameworks. *Langmuir*, 2014, 30: 4147–4156
- 11 Sarkisov L, Harrison A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Mol Simul*, 2011, 37: 1248–1257
- 12 Dören T, Millange F, Férey G, et al. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 15350–15356
- 13 Lu X, Jin D, Wei S, et al. Competitive adsorption of a binary CO₂–CH₄ mixture in nanoporous carbons: Effects of edge-functionalization. *Nanoscale*, 2015, 7: 1002–1012
- 14 Wang W, Ye K, Long H, et al. Facile preparation of hierarchically meso-mesoporous silicas with ultra-large pores and pore volumes via partitioned cooperative self-assembly process. *Mater Lett*, 2016, 167: 54–57
- 15 Shahkarami S, Dalai A K, Soltan J. Enhanced CO₂ adsorption using MgO-impregnated activated carbon: Impact of preparation techniques. *Indust Eng Chem Res*, 2016, 55: 5955–5964
- 16 Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem*, 1984, 57: 603–619
- 17 Balbuena P B, Gubbins K E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. *Langmuir*, 1993, 9: 1801–1814
- 18 Xu Q, Liu D, Yang Q, et al. Li-modified metal-organic frameworks for CO₂/CH₄ separation: A route to achieving high adsorption selectivity. *J Mater Chem*, 2010, 20: 706–714
- 19 Lin K, Yuan Q, Zhao Y P, et al. Which is the most efficient candidate for the recovery of confined methane: Water, carbon dioxide or nitrogen? *Extreme Mech Lett*, 2016, 9: 127–138
- 20 Watabe T, Yogo K. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO₂ in amine-functionalized mesoporous silicas. *Separation Purification Tech*, 2013, 120: 20–23

Functionalized porous aromatic frameworks for CO₂/N₂ high adsorption capacity and separation: A molecular simulation study

LIU Kai*

Petrochemical Research Institute, China National Petroleum Corporation, Beijing 102200, China

Carbon capture and storage (CCS) has received widespread concerns as a promising strategy to allow the continued use of fossil fuels whilst alleviating excessive emissions of CO₂ into the atmosphere. On the basis of this strategy, a large number of adsorbent materials with high CO₂ adsorption capacity and selectivity have emerged. Porous aromatic frameworks (PAFs) were recently synthesized with the higher surface area and porosity to date; one such PAFs_303 has diamond-like structure building blocks and exhibits exceptional thermal and hydrothermal stabilities. Herein, we computationally designed PAFs_303 by introducing polar organic groups, and then investigated their single-component adsorption and competitive behavior of binary CO₂/N₂ mixture by using grand-canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. Among these functional PAFs, we find at low pressure the introduction of functional groups can improve the adsorption capacity of CO₂/N₂, especially for 303_DHF; and at high pressure PAFs_303 shows the best adsorption capacity of CO₂/N₂ due to the difference of pore structure characteristics. Temperature had a negative effect on the single-component adsorption of CO₂/N₂. Meanwhile, the selectivities of CO₂ over N₂ are enhanced because of functionalization effect, which demonstrate the following sequence according to selectivity: 303_DHF>303_NH₂>303_OH>PAF_303. Evaluation of adsorption capacity and analyses of the isosteric heat and radial distribution functions confirm that functionalization can evidently enhance the interaction between CO₂/N₂ and frameworks. Overall, this work highlights the effects of edge-functionalization on the adsorption and separation of CO₂/N₂ in NPCs, and provided an effective strategy for designing and screening adsorbent materials for carbon capture and separation.

grand-canonical Monte Carlo, porous aromatic frameworks, capture and separation, functionalization

PACS: 05.10.Ln, 31.15.Ew, 68.03.Hj

doi: [10.1360/SSPMA2018-00112](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00112)