

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201111152

www.whxb.pku.edu.cn

官能团修饰对 MOF-5 的气体分子吸附影响

陈 驰 庞 军 韩 爽 张碧霞 黄 苑 缪 灵* 江建军

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘要: 采用紧束缚近似计算方法, 研究了金属有机骨架(MOF-5)和不同官能团($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OZn}$)修饰后的 MOF-5 不同吸附位点的 CO_2 等温室气体和部分工业废气吸附性能以及对不同气体的选择性吸附能力. 结果表明, 对于未修饰的 MOF-5, 位点 I 和 II 是主要的吸附位点, 最大吸附能可达 -0.25 eV. 官能团修饰提高了 MOF-5 对 CO_2 的吸附能力, 其与官能团活性和局部位型密切相关. 其中 $-\text{NO}_2$ 修饰使各位点的 CO_2 吸附能力都有一定提高. 同时, $-\text{NO}_2$ 修饰后 MOF-5 对空气环境(O_2 , N_2 , H_2O 和 CO_2), 工业废气环境(CO_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3)中不同气体有明显的选择性吸附能力.

关键词: 紧束缚近似; MOF-5; 官能团修饰; 温室气体; 吸附

中图分类号: O647; O641

Influence of Functional Group Decoration on Gas Adsorption in MOF-5

CHEN Chi PANG Jun HAN Shuang ZHANG Bi-Xia HUANG Yuan
MIAO Ling* JIANG Jian-Jun

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: This paper presents a comprehensive study about the adsorption ability of five different sites in metal-organic framework (MOF-5), including pure and different groups ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OZn}$) decorated ones, for CO_2 and other greenhouse gases and industrial waste gases. The selective adsorption ability was investigated based on the tight binding approximation method. The results show that sites I and II are the major adsorption sites for pure MOF-5. The highest adsorption energy can be -0.25 eV. Group decoration enhances the adsorption ability of MOF-5 when adsorbing CO_2 , which is highly related to the activity of decorated groups and the local configurations. Among these groups, $-\text{NO}_2$ enhances the adsorption ability of all sites for CO_2 absorption. The $-\text{NO}_2$ decorated MOF-5 shows an obvious selective adsorption ability for different gases in the air environment (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2) and for industrial waste gases environment (CO_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3).

Key Words: Tight binding approximation; MOF-5; Decoration of functional group; Greenhouse gas; Adsorption

1 引言

温室效应导致的全球气候变暖问题已成为世人关注焦点. 传统温室气体处理方法存在一定不足, 如氨溶液吸附会有一些的腐蚀性并且热稳定不

高, 微孔分子筛法能量需求大等.¹ 金属有机骨架(MOF)²由具有多齿配位能力的有机链和金属离子通过配位键相连形成, 具有较大比表面积、可调孔径大小、可控性质以及较高热稳定性,³⁻⁵ 被应用于气

Received: September 9, 2011; Revised: October 24, 2011; Published on Web: November 15, 2011.

* Corresponding author. Email: miaoling@hust.edu.cn; Tel: +86-27-87544472.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50771047).

国家自然科学基金(50771047)资助项目

体吸附和净化上,受到广泛关注.⁶⁻⁸ 1997年 Kitagawa 等⁹首次在 MOF 材料中吸附大量甲烷,打开了 MOF 在储气尤其是储氢领域的应用研究. Yang 等¹⁰将氟 MOF (FMOF-1)有机配体中的氢原子全部用氟原子代替,发现在温度为 77 K,压力为 6.5 MPa 时,储氢质量体积比可达 $41 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,优于单纯 MOF 的储氢性能. 对于其它气体,MOF 材料也有较好吸附能力. 实验发现,MOF MIL-100 和 MIL-101 能够大量吸附存储 CO_2 和 CH_4 ,¹¹ MOF-74 可以很好吸附空气中的 NH_3 、 HCl 、 SO_2 等有害气体.¹² Watanabe 等¹³运用密度泛函理论研究了 H_2O 、 CO 、 NO 、吡啶、 C_2H_2 、 H_2S 和 NH_3 在 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中的吸附情况,发现吡啶和 NH_3 在 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中吸附作用最强,而 NO 最弱. Cao 等¹⁴发现 MOF 结构中金属对吸附氢气影响不大,而不同有机配体对吸附氢气影响很大. Krishna 等¹⁵发现 MOF-74 能够很好分离 CO_2/H_2 、 CO_2/CH_4 和 CH_4/H_2 等混合气体.

MOF 具有多种不同结构,其中 MOF-5¹⁶ 受到极大关注,以其为基本框架发展出一系列结构被广泛研究.^{17,18} MOF-5 为立方构型,化学式为 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$,其金属团簇 Zn_4O 为四羧基桥连 Zn 离子形成的轮桨式双核结构,有机配体 BDC 为苯环结构. Rowsell 等¹⁹用实验研究了 MOF-5 不同吸附位点对氩气及氮气的吸附能力,并且温度变化对气体吸附产生一定影响. Blomqvist 等²⁰发现 Li 修饰 MOF-5 提高了氢吸附量,其在 200 K 吸附氢气能力为 2.9% (w),在 300 K 仍有 2.0% (w). Deng 等²¹对 MOF-5 有机配体部分进行了官能团修饰,研究了不同修饰下 MOF-5 对氢气的吸附能力和对 CO_2 和 CO 混合气体的选择吸附能力,发现在芳香链上引入极性官能团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等有助于 CO_2 吸附. 曾余瑶

等²²用四硝基取代的 MOF-5 对甲烷的总吸附量达到 $228 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$,比美国能源部(DOE)提出的甲烷吸附材料应用要求标准高 26%.

目前较多关注于未修饰 MOF-5 中不同吸附位点吸附能力的研究,或不同官能团修饰对 MOF-5 空腔中吸附气体饱和性能的影响. 我们将以未修饰 MOF-5 的吸附位点为基础,考察不同官能团 ($-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OZn}$)修饰后,不同吸附位点吸附 CO_2 的能力变化. 考虑到吸附 CO_2 的主要应用场合,进一步研究经修饰后各位点对空气中三种气体和工业废气中的五种气体的吸附能力.

2 计算方法与模型

本文计算采用基于电荷自洽密度泛函紧束缚 (SCC-DFTB) 方法²³的 DFTB+ 软件包.²⁴ 势函数为 ZnOrg-0-1 和 pbc-0-3.²⁵ 结构弛豫使用共轭梯度算法优化了所有原子位置,原子受力的收敛精度为 $0.05 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$. 电子自洽计算的收敛判据为 $2.72 \times 10^{-4} \text{ eV}$. 计算差分电荷密度采用基于密度泛函理论^{26,27}的 Siesta 软件包,²⁸ 交换关联泛函为广义梯度近似中的 PBE²⁹近似方法,采用了双 Zeta 极化轨道函数作为基组. 基矢展开波函数截断能 E_c 为 2040.9 eV, k 点网格设置为 $1 \times 1 \times 1$.

图 1(a)所示为 MOF-5 原胞模型,本文选取结构中 Zn_4O 和有机链附近五个 CO_2 吸附位点进行计算,分别记为位点 I、II、III、IV、V (如图 1(b)中标注). 在每个位点处分别考虑了气体分子的三种取向,平行取向 p1、p2 和垂直取向 v. 官能团修饰时分别用 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OZn}$ 官能团取代 MOF-5 苯环上的一个氢原子. 金属修饰可以明显提高纳米结构的储氢性能,³⁰ 本文以 $-\text{OZn}$ 官能团为例,旨在用

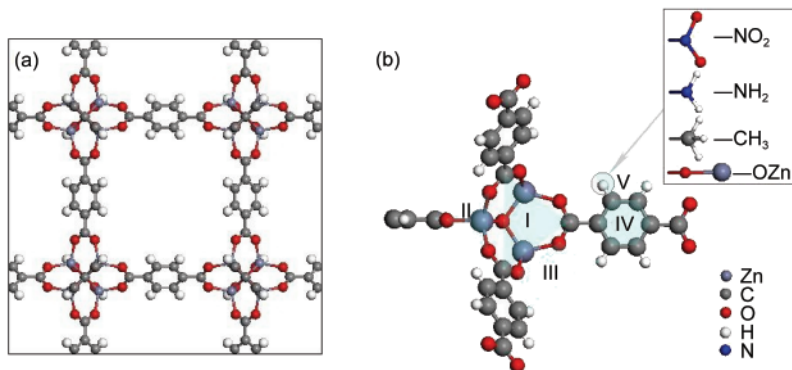


图 1 MOF-5 原胞模型(a)和 MOF-5 的中五个吸附位点及四个修饰官能团(b)

Fig.1 Primitive cell of MOF-5 (a) and five adsorption sites in MOF-5 and four functional groups (b)

金属修饰来提高 MOF-5 对小分子气体的吸附能力。由于原胞中每个吸附位点空间较小, 为排除多个气体分子的相互影响, 分别在吸附位点加入单个气体分子进行研究。同时 MOF-5 原胞体系较大, 含有 424 个原子, 单分子吸附也降低了计算量。

3 结果与讨论

3.1 MOF-5 不同位点 CO₂ 的吸附能力

首先研究了未修饰 MOF-5 结构中不同位点的 CO₂ 吸附性能。结构优化后, MOF-5 结构基本不发生形变, 体系稳定, CO₂ 气体分子距离 MOF-5 中最近原子为 0.3–0.4 nm。考虑到 Zn、H、C、O 的范德华半径分别为 0.15、0.12、0.17、0.15 nm, 此时 CO₂ 吸附主要是范德华作用。

结合能定量描述了吸附能力大小, 其计算公式为

$$E_B = E_{\text{MOF}+\text{g}} - (E_{\text{MOF}} + E_g)$$

其中 $E_{\text{MOF}+\text{g}}$ 是吸附气体后体系总能量, E_{MOF} 是 MOF 能量, E_g 是气体分子能量。表 1 给出了不同取向 CO₂ 分子在不同位点的吸附能。可以发现, 五个位点都有一定吸附 CO₂ 的能力, 最大结合能分布在 -0.11 – -0.25 eV 间。其中位点 II 的吸附能力最强, 其结合能可达 -0.25 eV。这与 Grajciar 等³¹用 DFT/GCMC 方法算得 CuBTC MOF 中 Cu²⁺ 位 CO₂ 结合能 (-0.3 eV) 符合得比较好。其次是位点 I, 其垂直方向的结合能达到 -0.226 eV, 很接近于 IRMOF (Isorecticular MOF) 结构中对位点的 -0.23 eV。³² 这是由于位点 I、II 在金属团簇附近, 受到金属离子库仑作用的影响较大,

表 1 MOF-5 各位点 CO₂ 的结合能 (eV)

Table 1 CO₂ binding energies (eV) of different sites in MOF-5

Orientation	I	II	III	IV	V
p1	-0.07	-0.25	-	-0.11	-0.10
p2	-0.13	-0.24	-0.12	-0.09	-0.16
v	-0.23	-0.06	-0.12	-0.07	-0.13

而位点 III、IV、V 位于苯环附近, 范德华力为主要作用。另外由于 CO₂ 分子为具有四极矩的多原子分子, 其取向对于吸附能大小有一定影响。由表 1 可见, 同一位点处, 不同取向 (p1、p2、v) CO₂ 分子吸附能大小不同, 位点 I 垂直取向时吸附效果优于平行取向, 位点 II 却相反。这与 Yildirim 等³³在研究 MOF-5 吸附 H₂ 发现在位点 I 平行和垂直取向的结合能分别为 0.133、0.016 eV, 而位点 II 分别为 0.086、0.115 eV 符合得比较好。

3.2 官能团修饰 MOF-5 的 CO₂ 吸附能力

接着研究了不同官能团修饰 MOF-5 结构有机链后不同位点的 CO₂ 吸附性能, 得到的吸附能见表 2。结果显示, 官能团修饰后对 CO₂ 吸附能力基本有所提高, 不同官能团修饰、不同吸附位点改变情况也有不同。当使用 -NO₂ 进行修饰后, 各个位点的吸附能力均有大幅提高, 最大吸附能可达 -0.65 eV。而 -NH₂ 修饰中只有部分位点吸附能力有一定提高, 其最大吸附能也只有 -0.28 eV。-CH₃ 修饰后, 吸附能反而普遍下降, 导致其基本没有 CO₂ 吸附能力。非常值得注意的是, -OZn 官能团修饰时, 部分位点 CO₂ 吸附能力有显著上升。其中位点 I 取向 p1 时有最大提升幅度, 其结合能由 -0.07 eV 变为 -1.31 eV,

表 2 官能团修饰 MOF-5 各位点的 CO₂ 结合能 (eV)

Table 2 CO₂ binding energies (eV) of different sites in functional MOF-5

Site	Orientation	Pure MOF-5	-NO ₂	-NH ₂	-CH ₃	-OZn
I	p1	-0.07	-0.27	-0.18	-0.08	-1.31
	p2	-0.13	-0.07	-0.06	-0.05	-0.30
	v	-0.23	-0.34	-0.09	-0.14	-0.33
II	p1	-0.25	-0.49	-0.27	-0.06	-0.31
	p2	-0.24	-0.40	-0.28	-0.11	-
	v	-0.06	-0.65	-	0.01	-0.46
III	p1	-	-0.05	-0.01	-0.02	-0.31
	p2	-0.12	-0.36	-0.25	-0.01	-0.36
	v	-0.12	-0.06	-0.16	0.01	-0.06
IV	p1	-0.11	-0.42	-0.25	-0.02	-0.20
	p2	-0.09	-0.25	-0.22	-	-0.01
	v	-0.07	-0.42	-0.05	-0.06	-1.28
V	p1	-0.10	0.01	-0.18	-0.01	-
	p2	-0.16	-0.17	-0.14	0.01	-1.22
	v	-0.13	-0.26	-0.13	-0.02	-1.22

这也是修饰后 MOF-5 结构中最大 CO_2 吸附能. 即使相对于纯净 MOF-5, 最大吸附能为 -0.25 eV , 修饰后吸附能力的提升幅度也是相当可观. $-\text{OZn}$ 修饰后吸附能力之所以能产生显著的提升, 这是裸露 Zn 离子和 CO_2 中氧原子之间有较强库仑作用的结果. 进一步的分析可以发现, 苯环附近的吸附位点吸附能提升最大, 这使得在通过 $-\text{OZn}$ 修饰后, MOF-5 中 CO_2 主要吸附位点从氧化锌簇附近转移到了有机链附近. 这说明此时 CO_2 和 MOF 之间的静电相互作用成为了吸附的主要作用力. 这与 Xu 等³⁴对 MOF-5 进行 $-\text{OLi}$ 修饰得出的结果类似.

同时我们选取最靠近修饰官能团的位点 V, 计算得到差分电荷密度图如图 2 所示. 为减小计算量, 选取苯环以及靠近苯环的两个金属团簇构建模型, 并使 CO_2 与修饰官能团的相对位置保持一致. 在图 2 (a) 中, 苯环中两个碳原子间有很密集的等高线, 表明碳碳间有很强的共价作用, 而 CO_2 和吸附位点中明显可以看出等高线很稀疏, 表明该纯净 MOF-5

对 CO_2 的吸附能力不是很强. 而 $-\text{CH}_3$ 修饰后 CO_2 与吸附位点间的等高线最稀疏, 甚至低于未修饰时的情况, 如图 2(d) 所示, 说明 $-\text{CH}_3$ 修饰不能提高甚至降低 CO_2 的吸附能力, 而且 $-\text{NH}_2$ 也不能提高 CO_2 的吸附能力, 如图 2(c) 所示. 但是从图 2(b) 中可以看出 $-\text{NO}_2$ 修饰后 CO_2 与吸附位点间的等高线明显变得密集, 说明 $-\text{NO}_2$ 修饰后能有效提高 CO_2 的吸附能力. 最后, 从图 2(e) 中可以看出 $-\text{OZn}$ 修饰后 CO_2 与吸附位点间的等高线最密集, 说明 $-\text{OZn}$ 修饰后能大幅提高 CO_2 的吸附能力. 这些讨论与结合能所得结果符合得很好.

3.3 修饰 MOF-5 的选择性吸附能力

进一步研究官能团修饰后吸附位点对不同气体的选择吸附能力. MOF-5 中位点 I 和位点 II 的 CO_2 吸附能力最强, 而在 $-\text{NO}_2$ 官能团修饰后, 各个位点 CO_2 吸附能力均有很大提升. 因此选择未修饰时的位点 I、II, $-\text{NO}_2$ 修饰时位点 I、II, 依次编号为位点 A、B、C 和 D 来展开研究.

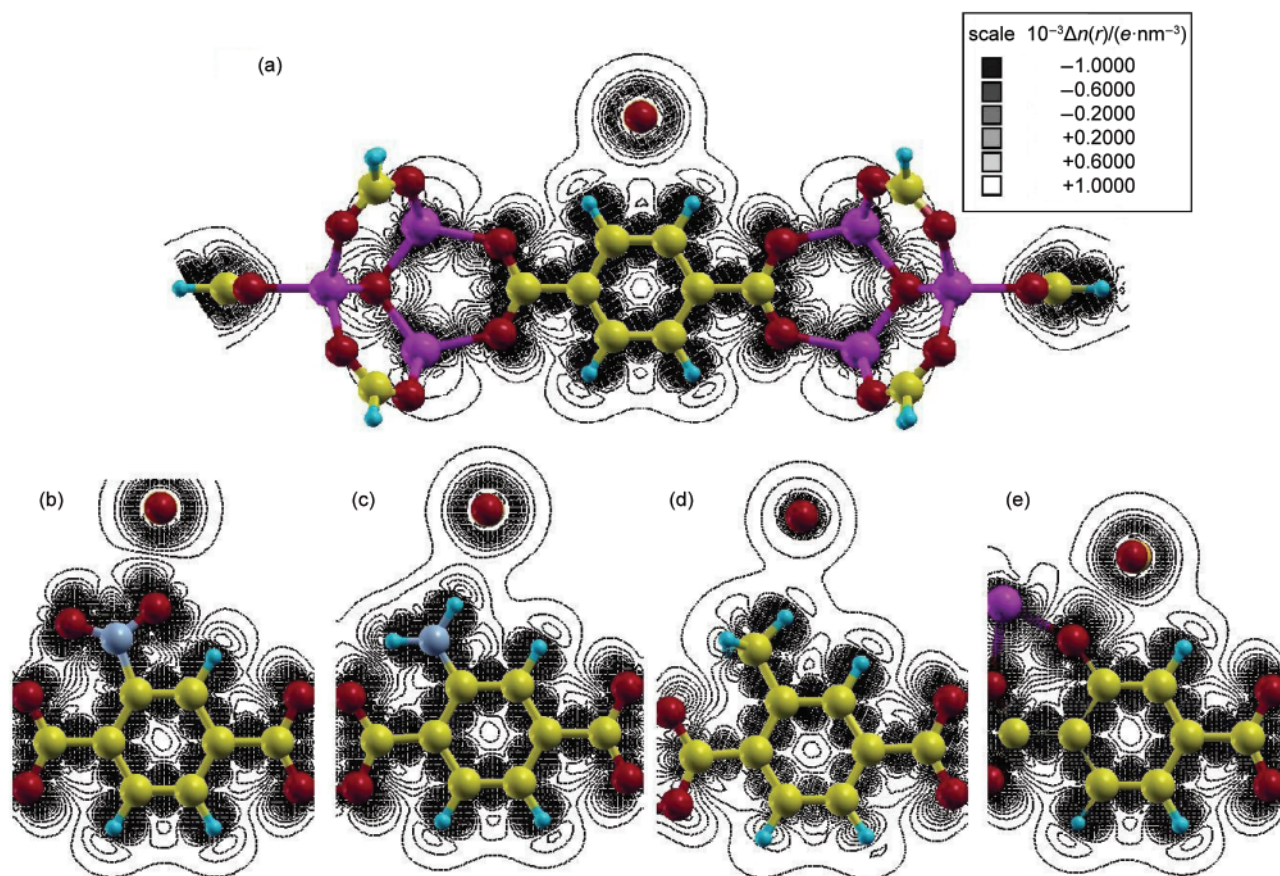


图2 未修饰 MOF-5 (a) 以及 $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OZn}$ 修饰后 (b-e) MOF-5 中位点 V 吸附 CO_2 后差分电荷密度图

Fig.2 Charts of charge density difference of pure MOF-5 (a) and $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OZn}$ decorated MOF-5 (b-e) after adsorbing CO_2 in site V

$\Delta n(r)$: difference charge density

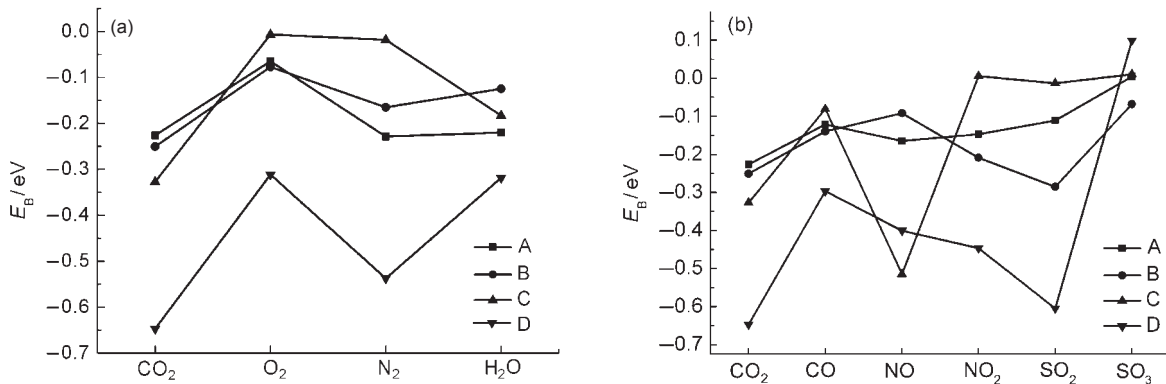


图3 O₂, N₂, H₂O, CO₂ (a)和CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂, SO₃ (b)在位点A, B, C, D处的结合能
Fig.3 Binding energies of O₂, N₂, H₂O, CO₂ (a) and CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂, SO₃ (b) in sites A, B, C, D
 A and B stand for sites I, II without decoration; C and D stand for sites I, II with the -NO₂ decoration, respectively.

首先考虑在空气环境下, 官能团修饰后MOF-5的CO₂选择性吸附能力. 空气主要成分为N₂和O₂, 还有部分H₂O, 其他少量气体忽略不计. 四个位点上N₂、O₂、H₂O和CO₂的吸附能比较见图3(a). 在未修饰的A与B位点, CO₂吸附能力较好, 结合能分别为-0.23、-0.25 eV, O₂吸附能力较弱, 结合能分别为-0.06、-0.08 eV, 这里对O₂的较小吸附是因为在含氧的吸附位点环境中氧的存在可以抑制对氧气的吸附能力, 即对CO₂/O₂系统有较好CO₂选择吸附能力. 此前研究很少涉及到CO₂/O₂系统CO₂选择吸附能力, 多集中在N₂、CH₄、H₂O等. 而A位点对N₂和H₂O有与对CO₂相当的吸附能力, 因此在这些气体体系中对CO₂选择吸附能力不明显, B位点中对N₂和H₂O弱于CO₂, 有一定CO₂选择吸附能力.

值得注意的是, 官能团修饰的C位点相对于A位点, -NO₂增强了MOF-5对CO₂的吸附能力, 吸附能增大到-0.33 eV, 并且抑制了对剩余三种气体的吸附能力, 特别是N₂和H₂O. 可以看出C位点的CO₂选择吸附最强, 特别是在CO₂/O₂体系中. 即修饰可以加强CO₂/O₂系统CO₂选择吸附能力, 这类似于Yang等³⁵发现Li修饰具有相似拓扑结构的MOF (IRMOF)能加强CO₂/N₂系统CO₂选择性吸附能力.

D位点相对于B位点, -NO₂修饰使得MOF-5对四种气体的吸附能力都是最强的, 其提升幅度也都是最大的, 在这个位点在-NO₂修饰后对CO₂、O₂、N₂、H₂O的结合能分别降低了-0.40、-0.24、-0.38、-0.20 eV. 并且在D位点达到最大CO₂吸附能(-0.65 eV). 然而D位点对其它三种气体也有比较强的吸附能力, 因此对CO₂选择吸附没有C位点好. 分析表明MOF-5可应用于空气环境下的CO₂净化.

考虑到吸收CO₂的环境经常是在工业废气中,

废气中含有CO、NO、NO₂、SO₂、SO₃等气体. 四种位置中对这些废气的吸附能如图3(b)所示. C位点相对于A位点, 对CO₂和NO有一定提升幅度, 有比较好的吸附能力, 而对剩余几种气体几乎没有吸附能力, 这说明MOF-5的C位点对这些废气的体系中对CO₂和NO有比较好选择性吸附能力, 不过这有一定的局限性, 只能用到特定场合. D位点相对于B位点, 对所有气体都有一定提升, 最大提升是对CO₂的吸附效果使吸附能降低-0.40 eV. 并且D位点对除了SO₃的所有气体都有很好吸附能力, 这说明MOF-5的D位点有比较好的废气处理能力.

在四个位点中, 除了C位点对NO的吸附能力最大外, D位点对除了SO₃的其它废气的吸附能力均最大, 其中对CO₂可以达到最大的吸附能, 为-0.65 eV. 然而四个位点对SO₃都几乎没有吸附能力, 因为SO₃的分子结构是一个较大的平面构型, 占据了部分吸附位点的空间, 吸附能降低.

4 结 论

采用紧束缚近似方法, 研究了CO₂在MOF-5中的吸附情况. 研究发现, 对于纯MOF-5, 位点I和II是主要的吸附位点, 最大结合能可达-0.25 eV; 而对MOF-5中有机链上苯环进行官能团(-NO₂, -NH₂, -CH₃, -OZn)修饰时, -NO₂修饰使各位点的CO₂吸附能力都有一定提高, 而-OZn修饰可在部分位点使吸附能力提高非常大, 最大可达-1.31 eV, 这是裸露的Zn离子和CO₂中的氧原子之间有较强的库仑作用的结果. 同时, 本文研究了修饰后MOF-5的混合气体中CO₂选择性吸附情况, 发现在空气环境下有很好的CO₂选择性吸附能力, 特别是在CO₂/O₂体系中尤为突出. 并且, 修饰后MOF-5对工业废气

中诸多酸性气体和有害气体也有较好的吸附效果。这一结果使得MOF-5在气体净化中有很好的应用。

References

- (1) Liang, Z. J.; Marshall, M.; Chaffee, A. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *132*, 305.
- (2) Tomic, E. A. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, *9*, 3745.
- (3) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.
- (4) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3.
- (5) Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.
- (6) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- (7) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- (8) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
- (9) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seki, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, *36*, 1725.
- (10) Yang, C.; Wang, X. P.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454.
- (11) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J. S.; Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Jung, S. H.; Ferey, G. *Langmuir* **2008**, *24*, 7245.
- (12) Glover, T. G.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Britt, D.; Yaghi, O. M. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 163.
- (13) Watanabe, T.; Sholl, D. S. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094509.
- (14) Cao, W. X.; Li, Y. W.; Wang, L.; Liao, S. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13829.
- (15) Krishna, R.; Long, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12941.
- (16) Li, H. L.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (17) Walton, K. S.; Millward, A. R.; Dubbeldam, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 406.
- (18) Babarao, R.; Jiang, J. W. *Langmuir* **2008**, *24*, 5474.
- (19) Rowsell, J. L. C.; Spencer, E. C.; Eckert, J. *Science* **2005**, *309*, 1350.
- (20) Blomqvist, A.; Araujo, C. M.; Srepusharawoot, P.; Ahuja, R. *Pharmacy Association of Nova Scotia* **2007**, *104*, 20173.
- (21) Deng, H. X.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *327*, 846.
- (22) Zeng, Y. Y.; Zhang, B. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1493. [曾余瑶, 张秉坚. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1493.]
- (23) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.
- (24) Aradi, B.; Hourahine, B.; Frauenheim, T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678.
- (25) Welcome to DFTB! <http://www.dftb.org/>
- (26) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (27) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (28) Portal, D. S.; Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453.
- (29) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (30) Zhang, Z. W.; Li, J. C.; Jiang, Q. *Front. Phys.* **2011**, *6* (2), 162.
- (31) Grajciar, L.; Wiersum, D. A.; Llewellyn, L. P.; Chang, J. S.; Nachtigall, P. *J. Phys. Chem. C* doi: 10.1021/jp206002d.
- (32) Dubbeldam, D.; Frost, H.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *61*, 152.
- (33) Yildirim, T.; Hartman, M. R. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 215504.
- (34) Xu, Q.; Liu, D. H.; Yang, Q. Y.; Zhong, C. L.; Mi, J. G. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 706.
- (35) Yang, Q.; Ma, L.; Zhong, C.; An, X. H.; Liu, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2790.