

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220083

基于范数描述符的定量结构性质关系模型预测金属 有机骨架材料的 CO₂ 吸附量

郭 好¹, 贾青竹¹, 闫方友²

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 为减少温室气体排放, 金属有机骨架(MOF)材料吸附二氧化碳(CO₂)已受到广泛关注. 本文利用 MOF 材料对 CO₂ 吸附量的实验数据, 建立基于范数描述符的定量结构性质关系模型(QSPR 模型), 预测 Cu-MOF 材料在变压下对 CO₂ 的吸附量. 结果表明: QSPR 模型对 Cu-MOF 材料的 CO₂ 吸附量具有较好的预测效果, 模型决定系数 R^2 较高; 内部验证、外部验证和应用域分析表明, 本工作模型稳定可靠并有较宽的适用范围. 由此, 基于 Cu-MOF 配体分子结构建立的范数描述符, 能够阐明压力和比表面积对 Cu-MOF 材料 CO₂ 吸附能力的影响, QSPR 模型可用于计算不同结构 MOF 材料在不同压力下对 CO₂ 的吸附能力.

关键词: CO₂; 吸附; 金属有机骨架材料; QSPR 模型; 范数描述符

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2023)01-0036-05

Quantitative Structural Property Relationship Model Based on Norm Descriptors to Predict the CO₂ Adsorption Capacity of Metal-Organic Framework Materials

GUO Hao¹, JIA Qingzhu¹, YAN Fangyou²

(1. College of Marine and Environmental Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: To reduce greenhouse gas emissions, the adsorption of carbon dioxide (CO₂) by metal-organic framework (MOF) materials has received extensive attention. In our present study, by using experimental data of CO₂ adsorption capacity, a norm descriptor-based quantitative structure property relationship (QSPR) model was established to predict the CO₂ adsorption capacity of Cu-MOF materials under variable pressure. The results show that the QSPR model has a good prediction effect on the CO₂ adsorption capacity of Cu-MOF materials, and the R^2 value of the model is high. Internal validation, external validation and application domain analysis show that this working model is stable and reliable and has a wide range of application. Therefore, the norm descriptor established based on the ligand molecular structure of Cu-MOF can clarify the influence of pressure and specific surface area on the CO₂ adsorption capacity of Cu-MOF materials, and the QSPR model can be used to calculate the CO₂ adsorption capacity of MOF materials with different structures under different pressures.

Key words: CO₂; adsorption; MOF materials; QSPR model; norm descriptor

为了避免全球气温的持续上升, 吸附、储存以及进一步利用 CO₂ 非常必要. 以沸石^[1]、多孔聚合物^[2]、多孔碳^[3]和金属有机骨架(MOF)材料^[4]等多孔材料

为吸附剂的物理吸附法由于环保和经济上可行, 被广泛应用于 CO₂ 的吸附. 与其他多孔材料相比, MOF 材料比表面积和孔径等物理性质可调、孔隙率超高、

收稿日期: 2022-03-26; 修回日期: 2022-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21808167)

作者简介: 郭 好(1997—), 女, 山西吕梁人, 硕士研究生; 通信作者: 贾青竹, 教授, jiaqingzhu@tust.edu.cn

结晶度优异,作为吸附剂的 MOF 材料表现出了优异的 CO₂ 吸附能力^[5]. 至今,已有一些研究提供了关于 MOF 材料吸附 CO₂ 性能的实验数据,但由于实验成本高、耗时长,致使实验数据点有限. 因此,有必要开发一种计算方法,用来评价和预测各种 MOF 材料的 CO₂ 吸附能力.

定量结构性质关系(QSPR)是指通过数学和统计学手段定量研究各种化合物的理化性质与其分子结构之间的关系^[6]. 已有许多研究者进行有关 MOF 材料吸附 CO₂ 的 QSPR 模型的研究. Dureckova 等^[7]和 Burner 等^[8]基于计算和模拟得到的气体吸附数据,使用数万方 MOF 结构和上千种网络拓扑结构建立了 QSPR 模型. Fanourgakis 等^[9]通过分子模拟软件 RASPA 进行巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)模拟获得了一系列参考数据,据此计算一些 MOF 材料的气体吸附量. 类似地,在 Deng 等^[10]的工作中,MOF 材料的晶体结构来源于剑桥晶体数据中心(CCDC),利用蒙特卡罗法和分子动力学模拟方法估算了 CO₂ 的一些参数. 这些 QSPR 模型都是基于 CO₂ 吸附的计算和模拟数据建立的,因此有必要利用 MOF 材料的实验参数(即操作条件和物理特性),建立 QSPR 模型预测 MOF 材料对 CO₂ 的吸附量.

本课题组建立的一系列 QSPR 范数描述符成功地用于预测化合物的物理、化学性质,如有机物的标准汽化焓和生成焓^[11]、表面活性剂的亲水亲油平衡值和临界胶团浓度^[12]、离子液体的密度^[13]和表面张力^[14]. 这表明范数描述符能够准确地描述化合物的分子结构与性质之间的关系. 本文基于范数描述符建立 Cu-MOF 材料吸附 CO₂ 的 QSPR 模型. 建立模型时,在常温前提下考虑了压力和比表面积对吸附量的影响. 利用内部验证、外部验证和应用域分析对本工作模型进行性能评价.

1 材料与方法

1.1 数据集

本文从文献^[5, 15-22]中收集了 5 种 Cu-MOF 材料在不同压力、不同温度下对 CO₂ 吸附量的数据(82 个). 其中,CO₂ 吸附量(q , mmol/g)、温度(T , K)、压力(p , MPa)、比表面积(S , m²/g)的数据及本文算例见 <http://xuebao.tust.edu.cn/>. 将数据集分为训练集(51 个数据点)和测试集(31 个数据点)两部分.

1.2 范数描述符

由于 MOF 结构复杂但规则,所以本工作将 Cu-

MOF 的配体作为研究对象,计算了范数描述符. 利用 Gaussian 16 程序包(<https://gaussian.com/>)对 Cu-MOF 的配体分子进行计算,优化分子结构,进一步使用标准 Becke's 三参数交换势^[23]和 B3LYP 杂化泛函^[24]在密度泛函理论(DFT)下计算了分子能量.

根据这些 Cu-MOF 配体的结构,提取配体分子中每个原子的位置信息和性质信息. 其中,位置信息由如式(1)所示的距离矩阵(D)和如式(2)所示的相邻距离矩阵(D_A)表示,这两个矩阵表达了分子结构中每个原子的连接关系和空间位置;使用 3 个性质矩阵($D_{\text{esp_cha}}$ 、 $D_{\text{np_tot}}$ 和 $D_{\text{gop_cor}}$)描述这些原子的贡献(表 1).

$$D = [a_{ij}] \quad a_{ij} = \frac{1}{d_{ij}^e} \quad d_{ij} \neq 0 \quad (1)$$

$$D_A = [a_{ij}] \quad a_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{d_{ij}^e} & d_{ij} = 1 \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (2)$$

式中: d_{ij} 为原子 i 到 j 的欧几里得空间距离, d_{ij}^e 表示 d_{ij} 的 e 次方.

表 1 性质矩阵

Tab. 1 Property matrices

D	解释
$D_{\text{esp_cha}} = [\text{esp_cha}_i]$	esp_cha 表示静电势(ESP)电荷
$D_{\text{np_tot}} = [\text{np_tot}_i]$	np_tot 表示所有电子的自然布居分析(NPA)电荷
$D_{\text{gop_cor}} = [\text{gop_cor}_i]$	gop_cor 表示内部电荷的总轨道居数

结合每个原子的位置信息和性质信息,建立 Cu-MOF 配体分子的原子分布矩阵(D_{M1} 、 D_{M2} 和 D_{M3}). 通过计算原子分布矩阵的 3 个范数,如式(3)~式(5)所示,进一步生成了范数描述符(I_n),见表 2.

$$\|D\|_1 = \sqrt{\min \left[\sum_j (m_{ij})^2 \right]} \quad (3)$$

$$\|D\|_2 = \max \left(\sum_i |m_{ij}| \right) \quad (4)$$

$$\|D\|_3 = \sqrt{\max \left[\lambda_i (D^H \times D) \right]} \quad (5)$$

式中: m 表示矩阵 D_{M1} 、 D_{M2} 和 D_{M3} 中的元素; λ_i 表示矩阵($D^H \times D$)的特征值,其中 D^H 为 D 的转置共轭矩阵.

表 2 中的“ \times ”表示

$$\textcircled{1} \quad P = [P_j] \quad M = [m_{ij}] \quad P \times M = [P_j \times m_{ij}]$$

$$\textcircled{2} \quad P = [P_{ij}] \quad M = [m_{ij}] \quad P \times M = [P_{ij} \times m_{ij}]$$

表 2 Cu-MOF 配体分子的原子分布矩阵和范数描述符
Tab. 2 Atomic distribution matrices and norm descriptors for the ligand molecules of Cu-MOF

n	D_{Mn}	I_n	系数
1	$D_A \times D_{\text{esp_cha}}$	$\ D_{M1}\ _1$	1.3298×10^{-2}
2	$D \times D_{\text{np_tot}}$	$\ D_{M2}\ _2$	0.832 2
3	$D \times (D_{\text{gop_cor}} \times D_{\text{gop_cor}}^T)$	$\ D_{M3}\ _3$	1.4313×10^{-4}

1.3 模型评价

采用决定系数 (R^2)、平均绝对误差 (e_{MA}) 这两种统计参数和内部验证、外部验证^[25]、应用域 (AD) 分析这 3 种验证方法^[26]对 QSPR 模型进行评价. 内部验证采用留一法交叉验证 (LOO-CV), 该方法可以用来评价 QSPR 模型的鲁棒性; 外部验证可以很好地反映 QSPR 模型的稳定性和预测性能; 应用域分析可以说明 QSPR 模型应用范围的大小.

2 结果与讨论

2.1 建立模型

本研究利用范数描述符建立一个 QSPR 模型. 模型表示为

$$q = -6.1940 + 1.3298 \times 10^{-2} \times S \times I_1 + 0.8322 \times I_2 - (2.5577 - 1.4313 \times 10^{-4} \times S \times I_3) / (p + 0.2154) \quad (6)$$

式中: q 为 CO_2 吸附量, S 为比表面积, p 为压力, I_1 、 I_2 、 I_3 为范数描述符.

研究结果显示, 该模型的决定系数 R^2 较高 (0.975 0), 表明吸附量的计算值与实验值吻合较好, 说明了 QSPR 模型的准确性较高. 详细统计结果见表 3. 另外, 将第 22 号 Cu-MOF 配体分子作为样例进行计算的过程说明见 <http://xuebao.tust.edu.cn/>.

表 3 模型的统计结果
Tab. 3 Statistical results of the model

变量	数值	变量	数值
R^2	0.975 0	R_{test}^2	0.971 4
e_{MA}	0.345 2	$e_{MA, \text{test}}$	0.346 4
R_{train}^2	0.975 9	$Q_{\text{LOO-CV}}^2$	0.975 0
$e_{MA, \text{train}}$	0.344 4	$e_{MA, \text{LOO-CV}}$	0.630 0

2.2 内部验证

留一法交叉验证 CO_2 吸附量预测值和实验值的散点图如图 1 所示. 图 1 显示 CO_2 吸附量实验值与 LOO-CV 预测值的相关性. 结果表明, 大多数数据点沿对角线紧密分布. 留一法交叉验证的决定系数 $Q_{\text{LOO-CV}}^2$ 为 0.975 0, 表明本工作模型有较高的稳定性.

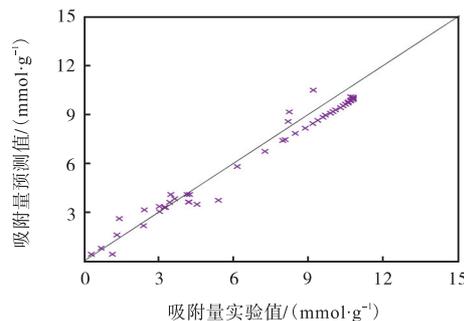


图 1 留一法交叉验证 CO_2 吸附量预测值和实验值的散点图

Fig. 1 Scatter plot between the CO_2 adsorption capacity data predicted by LOO-CV and the experimental data

本模型和 LOO-CV 模型 CO_2 吸附量预测误差分布如图 2 所示. 本模型和 LOO-CV 模型的误差分布在 $-0.9 \sim 0.9$ 范围内的数据点占比分别为 88.24% 和 90.20%, 而且本模型与相应 LOO-CV 模型的误差分布基本一致且相似, 这说明了基于范数描述符构建模型的稳定性和鲁棒性均较好.

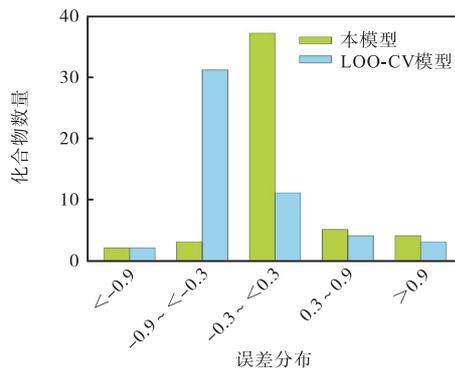


图 2 本模型和 LOO-CV 模型 CO_2 吸附量预测误差分布
Fig. 2 Error distributions of the CO_2 adsorption capacity predicted by this model and LOO-CV

2.3 外部验证

CO_2 吸附量的实验值与计算值的散点图如图 3 所示. 本模型的训练集和测试集的数据点均拟合良好. 本模型训练集和测试集的决定系数 R^2 分别为 0.975 9 和 0.971 4. 测试集较高的决定系数表明该模型具有较好的预测能力.

2.4 应用域分析

在本文中, 模型的应用域分析结果如图 4 所示. 结果表明, 95.12% 的数据点落在临界帽子值 ($h^* = 0.2353$) 和 3 个残差单位 $[-3, 3]$ 包围的区间内, 证明本模型能够提供一个广泛的应用域, 用以预测恒温变压条件下 MOF 材料对 CO_2 的吸收能力. 其中, 有两个 MOF 材料数据点的帽子值 h 大于临界帽子值 h^* ,

但并不一定代表 QSPR 模型的离群值,这两个 MOF 材料(HKUST-1 和 Cu-BTtri)对 QSPR 模型的稳定性有价值,可以认为它们是有利影响点^[27].另外,有两个数据点〔均为 Cu₃(BTC)₂〕略低于标准差,但满足临界帽子值.

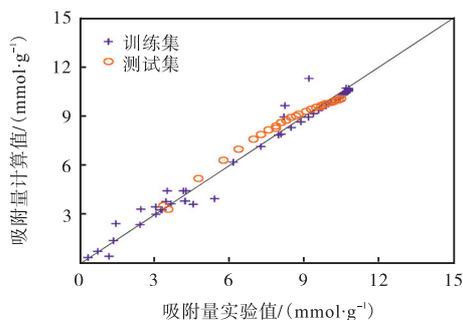


图3 CO₂吸附量的实验值与计算值的散点图

Fig. 3 Scatter plot between CO₂ adsorption capacity predicted by this model and the experimental data

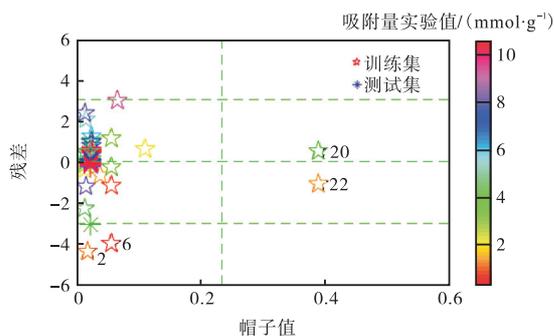


图4 模型的应用域分析结果

Fig. 4 Application domain analysis of this model

3 结 语

本研究以 82 个 Cu-MOF 材料对 CO₂ 的吸附数据为基础,在压力项中引入范数描述符建立 QSPR 模型预测 MOF 材料在变压下的 CO₂ 吸附量.模型的 $R^2 = 0.9750$ 、 $Q^2 = 0.9750$,表明该模型具有很好的准确性.外部验证和内部验证的结果表明,该模型具有良好的预测能力和鲁棒性.应用域分析表明,该模型可进一步应用于大响应和结构域.因此,这些具有通用性的范数描述符能够成功地描述 MOF 材料的 CO₂ 吸附性,这个基于范数描述符的 QSPR 模型能够为不同结构 MOF 材料的 CO₂ 吸附量预测提供满意结果.

参考文献:

[1] BAE T H, HUDSON M R, MASON J A, et al. Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-

combustion carbon dioxide capture[J]. Energy & environmental science, 2013, 6(1): 128–138.

- [2] DAWSON R, STÖCKEL E, HOLST J R, et al. Microporous organic polymers for carbon dioxide capture[J]. Energy & environmental science, 2011, 4(10): 4239–4245.
- [3] KOU J H, SUN L B. Nitrogen-doped porous carbons derived from carbonization of a nitrogen-containing polymer: efficient adsorbents for selective CO₂ capture[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2016, 55(41): 10916–10925.
- [4] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. Journal of the American chemical society, 2005, 127(51): 17998–17999.
- [5] ZHANG Z J, YAO Z Z, XIANG S C, et al. Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture and separation[J]. Energy & environmental science, 2014, 7(9): 2868–2899.
- [6] PADMANABHAN J, PARTHASARATHI R, SUBRAMANIAN V, et al. Using QSPR models to predict the enthalpy of vaporization of 209 polychlorinated biphenyl congeners[J]. QSAR & combinatorial science, 2007, 26(2): 227–237.
- [7] DURECKOVA H, KRYKUNOV M, AGHAJI M Z, et al. Robust machine learning models for predicting high CO₂ working capacity and CO₂/H₂ selectivity of gas adsorption in metal organic frameworks for precombustion carbon capture[J]. The journal of physical chemistry C, 2019, 123(7): 4133–4139.
- [8] BURNER J, SCHWIEDRZIK L, KRYKUNOV M, et al. High-performing deep learning regression models for predicting low-pressure CO₂ adsorption properties of metal-organic frameworks[J]. The journal of physical chemistry C, 2020, 124(51): 27996–28005.
- [9] FANOURGAKIS G S, GKAGKAS K, TYLIANAKIS E, et al. A generic machine learning algorithm for the prediction of gas adsorption in nanoporous materials[J]. The journal of physical chemistry C, 2020, 124(13): 7117–7126.
- [10] DENG X M, YANG W Y, LI S H, et al. Large-scale screening and machine learning to predict the computation-ready, experimental metal-organic frameworks for CO₂ capture from air[J]. Applied sciences, 2020, 10(2):

- 569.
- [11] YAN X, LAN T, JIA Q Z, et al. A norm indexes-based QSPR model for predicting the standard vaporization enthalpy and formation enthalpy of organic compounds[J]. Fluid phase equilibria, 2020, 507: 112437.
- [12] SHI Y J, YAN F Y, JIA Q Z, et al. Norm descriptors for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) and critical micelle concentration (CMC) of anionic surfactants[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2019, 583: 123967.
- [13] YAN F Y, SHANG Q Y, XIA S Q, et al. Application of topological index in predicting ionic liquids densities by the quantitative structure property relationship method[J]. Journal of chemical & engineering data, 2015, 60(3): 734–739.
- [14] SHANG Q Y, YAN F Y, XIA S Q, et al. Predicting the surface tensions of ionic liquids by the quantitative structure property relationship method using a topological index[J]. Chemical engineering science, 2013, 101: 266–270.
- [15] DASHTI A, BAHROLOLOOMI A, AMIRKHANI F, et al. Estimation of CO₂ adsorption in high capacity metal-organic frameworks: applications to greenhouse gas control[J]. Journal of CO₂ utilization, 2020, 41: 101256.
- [16] DING M L, 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.
- [17] GHANBARI T, ABNISA F, DAUD W M A W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption[J]. Science of the total environment, 2020, 707: 135090.
- [18] KHRAISHEH M, MUKHERJEE S, KUMAR A, et al. An overview on trace CO₂ removal by advanced physisorbent adsorption performance of materials[J]. Journal of environmental management, 2020, 255: 109874.
- [19] MENG X Q, LIU X T, LI N, et al. Structural transformation and spatial defect formation of a Co(II) MOF triggered by varied metal-center coordination configuration[J]. Inorganic chemistry, 2020, 59(13): 9005–9013.
- [20] REN W, WEI Z Z, XIA X X, et al. CO₂ adsorption performance of CuBTC/graphene aerogel composites[J]. Journal of nanoparticle research, 2020, 22(7): 191.
- [21] SUMIDA K, ROGOW D L, MASON J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. Chemical reviews, 2012, 112(2): 724–781.
- [22] LIAN X B, XU L L, CHEN M D, et al. Carbon dioxide captured by metal organic frameworks and its subsequent resource utilization strategy: a review and prospect[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2019, 19(6): 3059–3078.
- [23] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. Journal of chemical physics, 1998, 98(7): 5648–5652.
- [24] LEE C, YANG W T, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical review B, 1988, 37(2): 785.
- [25] WANG Y L, YAN F Y, JIA Q Z, et al. Quantitative structure-property relationship for critical micelles concentration of sugar-based surfactants using norm indexes[J]. Journal of molecular liquids, 2018, 253: 205–210.
- [26] ROY K, KAR S, AMBURE P. On a simple approach for determining applicability domain of QSAR models[J]. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 2015, 145: 22–29.
- [27] JAWORSKA J, NIKOLOVA-JELIAZKOVA N, ALDENBERG T. QSAR applicability domain estimation by projection of the training set in descriptor space: a review[J]. Alternatives to laboratory animals, 2005, 33(5): 445–459.

责任编辑:周建军

(上接第35页)

- Occurrence, properties, and applications of feruloyl esterases[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2009, 84(5): 803–810.
- [18] 张晓. 纤维形态对再造烟叶物理性能的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [19] 杜敏. 酶水解漂白针叶木纤维结构和性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [20] 张方东, 曹海兵, 刘晶, 等. 纤维素酶处理改善生活用纸柔软度等性能的研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(3): 44–50.

责任编辑:周建军