

面向乙烷/乙烯分离的金属有机框架膜的大规模计算筛选

程敏 王诗慧 罗磊 周利 毕可鑫 戴一阳 吉旭*

(四川大学化学工程学院 成都 610065)

摘要 相比于传统热驱动的低温蒸馏工艺, 基于金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)的膜分离是一种在技术和成本上可行的乙烷/乙烯分离替代方案. 为了加速 MOF 膜在这一气体分离领域中的应用, 本工作提出了两步筛选策略对 12,020 个真实 MOF 膜材料进行了大规模计算筛选, 其中 MISQIQ04 表现出最高的乙烷/乙烯膜选择系数(4.16)和较高的乙烷渗透率(4.35×10^5 Barrer). 通过结构-性能关系分析, 可以发现窄孔径和低孔隙率的 MOFs 是选择性分离乙烷的最佳膜材料, 并且乙烷的选择性吸附对乙烷/乙烯膜分离过程起着主导作用. 与传统计算筛选方法相比, 本工作所提出的筛选策略降低了约 87.1%的计算时间成本. 为了进一步缩短模拟时间, 本工作还开发了机器学习分类模型以实现高性能 MOF 膜的快速预筛选并探讨了该模型的可移植性. 结果表明, 增加数据集的多样性有助于提高所开发模型的可移植性和泛化能力.

关键词 乙烷/乙烯分离; 金属有机框架膜; 分子模拟; 结构-性能关系; 机器学习

Large-Scale Computational Screening of Metal-Organic Framework Membranes for Ethane/Ethylene Separation

Cheng, Min Wang, Shihui Luo, Lei Zhou, Li Bi, Kexin Dai, Yiyang Ji, Xu*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract Compared to the traditional heat-driven cryogenic distillation process, the membrane separation based on metal-organic frameworks (MOFs) is a technically and economically viable alternative for ethane/ethylene (C_2H_6/C_2H_4) separation. To accelerate the application of MOF membranes in this gas separation field, this study performed a large-scale computational screening of 12,020 real MOFs for the identification of optimal C_2H_6 -selective MOF membrane materials. According to geometric and chemical analyses, 2,192 MOFs without open metal sites and having pore limiting diameter no less than 0.38 nm were first screened out. Grand canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations were subsequently carried out to mimic the adsorption and diffusion behaviors of ethane and ethylene in these MOFs respectively, based on which their C_2H_6/C_2H_4 membrane selectivities and C_2H_6 permeabilities were estimated. The results showed that MISQIQ04 exhibited the highest C_2H_6/C_2H_4 membrane selectivity (4.16) and moderate C_2H_6 permeability (4.35×10^5 Barrer). Additionally, structure-performance relationships between the C_2H_6/C_2H_4 membrane selectivity and structural properties of MOFs were investigated, covering the largest cavity diameter (LCD), pore limiting diameter (PLD), density (ρ), gravimetric surface area (GSA), void fraction (VF), and pore volume (PV). The results indicated that MOFs with the structural characteristics of $0.4 \text{ nm} \leq LCD \leq 1 \text{ nm}$, $0.38 \text{ nm} \leq PLD \leq 0.75 \text{ nm}$, $0.8 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 2.5 \text{ g/cm}^3$, $GSA \leq 1,700 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.3 \leq VF \leq 0.73$, and $PV \leq 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ are optimal membrane materials for C_2H_6/C_2H_4 separation. Finally, a machine learning (ML) classifier was developed to achieve rapid prescreening of high-performing MOF membranes from a large MOF database, whose transferability was discussed on a hypothetical MOF database. Further t-Distributed Stochastic Neighbor Embedding analysis revealed that the ML model developed merely relying on a single MOF dataset generally exhibited poor transferability. Selecting the most representative and diverse MOFs from the entire MOF space for model development can help to improve the transferability and generalization ability of the developed model.

Keywords ethane/ethylene separation; metal-organic framework membrane; molecular simulation; structure-performance relationship; machine learning

1 引言

作为石化行业中大规模生产聚乙烯和其他高附加值化学品的重要化工原料, 乙烯(C_2H_4)主要通过低温蒸馏工艺从乙烷(C_2H_6)蒸汽裂解所产生的乙烷/乙烯混合

物中分离得到^[1]. 由于乙烷和乙烯极其相似的沸点、分子尺寸和极化率^[2], 该分离过程是能量密集和设备密集型的, 其分离能耗大约占全球能源总消耗的 0.3%^[3]. 考虑到乙烯巨大的市场和全球产量, 即使是分离工艺的微

* E-mail: jxhpb@163.com

Received April 24, 2022; published July 14, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (No. 22108178).

项目受国家自然科学基金青年基金(No. 22108178)资助.

小改善,也会在降低成本和碳排放方面产生巨大的成效^[4].因此,迫切需要开发新技术以替代传统的低温蒸馏方法,进而实现乙烷/乙烯分离过程的节能降耗.

就这一点而言,基于吸附和膜的分离技术被提出并引起了人们的广泛关注和深入研究.基于固体多孔材料的选择性吸附分离是根据吸附质与吸附剂之间化学亲和力的差异来实现气体的分离,其具有能耗低和成本低的优点.目前各种类型的多孔材料被用于乙烷/乙烯的吸附分离研究,包括沸石、碳基材料、金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)、共价有机框架和氢键有机框架等^[5].然而该分离方法需要额外的解吸操作才能获得纯化的乙烯或乙烷,这不仅增加了分离过程的复杂性,而且还会带来不可避免的能量消耗^[6].相比之下,膜分离技术是一种更有潜力的乙烷/乙烯分离工艺,其具有能耗更低、操作更加简单和操作条件温和等诸多优点.它仅根据乙烯和乙烷分子的热力学、动力学和分子性质的化学势差便可实现二者的直接分离,无需额外的后续操作,这将显著降低该过程高达 80% 的分离能耗^[7].对于膜分离而言,膜选择系数和渗透率是用于评价膜材料分离性能的两个关键指标.众所周知,传统聚合物膜材料的膜选择系数和渗透率之间存在某种权衡,具有高渗透率的聚合物膜普遍表现出较低的膜选择系数,反之亦然. Rungta 等^[8]定义了用于乙烷/乙烯分离聚合物膜的性能上限,证明了这种权衡的存在.然而聚合物膜中存在的这种权衡关系并不适用于 MOF 膜^[9].也就是说,MOF 膜有望突破传统聚合物膜的性能上限,以同时提供优异的气体渗透率和膜选择系数.

MOFs 是一类新型纳米多孔材料,由金属离子/团簇和有机配体连接而成^[10].由于其具有较大的比表面积、极高的孔隙率和结构可协调性等优良特性,因此它被广泛应用于气体储存^[11-13]与吸附分离^[14-15]、光学^[16]、催化^[17-19]和膜分离^[20]等领域,其中也包括乙烷/乙烯膜分离.例如, Huang 等^[21]报道了经胺基修饰前后 ZIF-90 膜的乙烷渗透率分别为 7.49×10^{-9} 和 1.14×10^{-9} mol/(m²·s·Pa),乙烷渗透率的降低归因于亚胺功能化导致的孔径减小. Pan 等^[22]通过一种新的种子生成方法在接近室温的水溶液中合成了 ZIF-8 膜,并报道了室温下乙烷和乙烯的单组分渗透率. Bux 等^[23]通过实验制备了 ZIF-8 膜并测试了其在 25 °C、100 kPa 和 25 °C、600 kPa 下的乙烯/乙烷膜选择系数分别为 2.8 和 2.4. James 等^[24]系统研究了 ZIF-8 膜在单一和二元气体混合物条件下的乙烯/乙烷输运特性,其乙烯/乙烷膜选择系数介于 1.5~3. Chmelik 等^[25]利用不同的核磁共振技术分析了乙烷/乙烯混合物在 ZIF-8 中的扩散,他们发现乙烯比乙烷扩散快 5 倍. Berens 等^[26-27]考察了乙烷和乙烯在杂化的 ZIF-7-8 和 ZIF-8 中的自扩散行为.结果表明,乙烷和乙烯在孔径更小的 ZIF-7-8 中扩散更慢.相关研究还报道了乙烷和乙烯单组分在 PCN-14、NU-125、NU-1100、

DUT-49、IRMOF-1 和 ZIF-8 中的自扩散系数^[28-32].

对于乙烷/乙烯混合物的膜分离,目前实验研究主要集中在制备乙烯选择性膜材料,而乙烷选择性 MOF 膜还没有相关实验进行报道.尽管如此,开发优先渗透乙烷的膜材料是更有意义的,这是因为乙烷裂解所产生的乙烷/乙烯混合物中含有少量的乙烷(大约 10%),渗透乙烷比渗透乙烯将导致更小的压力损失,因此在经济上更加可行^[7].虽然目前尚无乙烷选择性 MOF 膜的实验研究,但文献报道的两项计算工作证明了 MOFs 作为乙烷选择性膜材料的可行性和潜力. Altintas 等^[33]利用分子模拟技术从 278 个 MOFs 中计算确定了 5 个同时具有高乙烷工作能力和乙烷/乙烯吸附选择系数的 MOF 吸附剂,并研究了它们作为膜材料的分离性能.结果表明,这 5 个 MOFs 的乙烷/乙烯膜选择系数都大于 2.为了进一步探索 MOFs 作为膜材料的乙烷/乙烯分离潜力,他们使用分子模拟技术对 175 个 MOFs 的乙烷/乙烯膜分离性能进行了评估,其中高达 169 个 MOF 膜对乙烷表现出更强的渗透性^[34].与传统的沸石膜和聚合物膜对比发现,大量 MOF 膜具有更优异的乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率.迄今为止,大约有 10 万个 MOFs 已经通过实验合成并存放在剑桥晶体数据库中^[35],然而只有为数不多的实验和计算研究报道了少量 MOF 膜的乙烷/乙烯分离性能,其中可能还存在许多具有高乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率的 MOF 膜材料.然而仅依赖传统的实验方法对每种 MOF 膜进行制备和性能表征在时间和成本上是不现实的,因为对单一 MOF 的实验合成和性能测试需要花费大量的时间和资源^[36].

随着计算技术的快速发展和算力的大幅度提升,高通量计算筛选方法弥补了传统实验方法的不足,借助分子模拟技术对成百上千 MOFs 的分离性能进行快速而准确的评估,以从中确定具有最优分离性能的 MOFs 成为了可能.目前利用分子模拟技术进行大规模计算筛选的研究主要集中在寻找具有高性能的 MOF 吸附剂,比如寻找用于乙烷/乙烯吸附分离的高性能 MOF 吸附剂^[1,33,37-38].而类似的大规模计算筛选研究在 MOF 膜方面的应用还相对较少,因为模拟气体通过 MOF 膜的过程需要耗费大量的时间和计算资源^[9].尽管如此,仍有几个研究小组基于所提出的两步筛选策略对不同气体分离体系进行了 MOF 膜的大规模计算筛选研究.通过将无限稀释条件和真实混合物条件下的模拟相结合,他们在可接受的时间成本下考察了大量 MOFs 作为膜材料的分离潜能并从中确定了性能最佳的 MOF 膜.例如, Qiao 等^[39-40]基于所提出的分层筛选策略计算研究了 4,764 个真实 MOF 膜和 137,953 个假想 MOF 膜的 CO₂/N₂/CH₄ 分离性能,并构建了 MOF 结构特征与分离性能之间的关系.结果表明,孔限制直径和孔径分布百分比是控制气体在 MOFs 中吸附和扩散的两个关键因素. Altintas 等^[41]协同巨正则蒙特卡洛和分子动力学模

拟研究了 4,240 个真实 MOF 膜对 H_2/CH_4 分离的潜能, 他们发现大量 MOF 膜比传统的聚合物膜和沸石膜表现出更高的膜选择系数. 所构建的结构-性能关系指出, 含铜的单斜 MOFs 是 H_2/CH_4 分离的最佳候选膜材料. Avci 等^[42]对 10,221 个真实 MOF 膜进行了高通量计算筛选并从中确定了在 CO_2 捕获和 H_2 纯化方面性能优异的 MOF 膜材料. 毫无疑问, 高通量计算筛选方法提高了对 MOF 膜性能评估的效率, 加快了新材料设计和开发的速度. 然而通过改变有机配体和金属结点, 理论上可以组装生成无限数量的 MOFs. 基于特定规则, 研究人员开发了各种假想 MOF 数据库, 例如 hMOF^[43]、ToBaCCo^[44]、BW-DB^[45]数据库. 面对爆炸式增长的 MOF 数量, 仅依赖分子模拟技术对所有 MOF 膜的分离性能进行快速评估是不现实的, 而借助机器学习 (Machine learning, ML) 技术可以使难以处理的大搜索空间的虚拟筛选成为可能. 例如, Qiao 等^[46]采用分子模拟技术研究了 6,013 种真实 MOF 膜对 15 种二元气体混合物的分离性能, 并结合四种 ML 算法(决策树、反向传播神经网络、支持向量机和随机森林)基于六个物理描述符构建了 MOF 膜分离性能的 ML 预测模型. 此外, 机器学习还被用于气体混合物的吸附分离研究, 比如 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分离^[47]、 CH_4/H_2 分离^[48]、 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分离^[49]和 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ 分离^[50].

MOF 数量在不断增长, 但我们对乙烷/乙烯膜分离的性能极限还认识不够. 因此, 本工作结合巨正则蒙特卡洛和分子动力学模拟对 12,020 个真实 MOFs 进行了大规模计算筛选研究, 以探索其作为膜材料对乙烷/乙烯混合物分离的潜能. 为了缩短模拟时间, 本工作提出了将无限稀释条件和二元混合物条件下模拟相结合的两步筛选策略. 综合考虑 MOFs 的膜选择系数和渗透率, 从中确定了性能最优异的 MOF 膜材料, 并与传统的聚合物膜、沸石膜和文献报道的 MOF 膜进行了比较. 基于大量模拟数据, 详细讨论了 MOF 膜的几何特征与分离性能之间的结构-性能关系, 以期高性能乙烷选择性 MOF 膜的实验合成提供一定的指导. 面对日益增长的 MOFs, 本工作还使用机器学习开发了分类模型以实现高性能 MOF 膜的快速预筛选, 并探讨了所构建 ML 模型的可移植性.

2 分子模拟与筛选策略

本节介绍了所提出的计算机辅助虚拟筛选方法, 用于快速、准确识别出高性能的乙烷选择性 MOF 膜材料用于乙烷/乙烯分离, 如图 1 所示.

2.1 MOF 数据库及特征化

本工作以 Chung 等^[51]构建的真实 MOF (Computation-ready experimental metal-organic framework, CoRE MOF) 数据库作为研究的起点, 该数据库共包含 12,020 个结构多样化的 MOFs, 可直接用于后续模拟计算而无

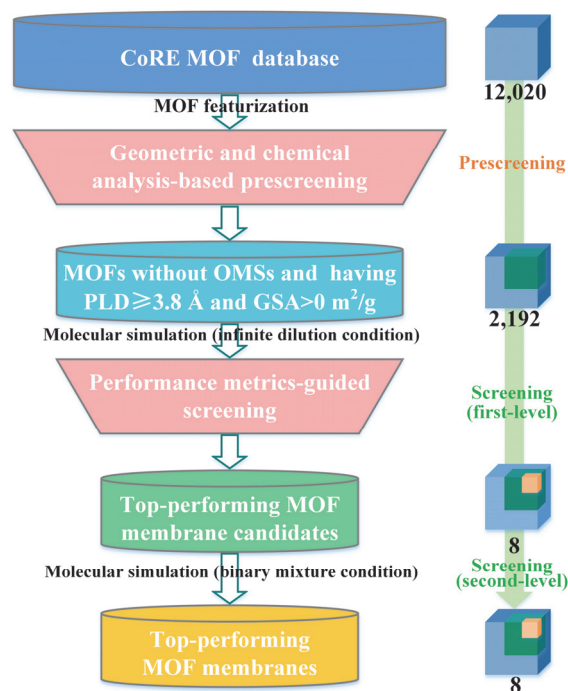


图 1 筛选工作流程

Figure 1 Screening workflow used in this study

需进一步的处理. 为了对抽象的 MOFs 进行刻画, 本工作计算了六个基本结构特征, 包括最大腔体直径 (LCD)、孔限制直径 (PLD)、孔隙率 (VF)、密度 (ρ)、重均表面积 (GSA) 和孔体积 (PV). 由于氮气和氦气的低沸点、小尺寸以及与框架之间弱相互作用等特性, 实验上主要通过氮气和氦气吸附实验估算多孔材料的 GSA 和 VF. 因此, 本工作基于 RASPA 2.0 软件^[52]使用半径为 0.132 nm 的氦气^[53]作为探针估算 VF, 而剩余的描述符则通过 Zeo++0.3 工具^[54]计算. 对于 GSA 和 PV 的计算, 分别考虑半径为 0.186 nm (对应氮气动力学半径^[53]) 和 0 nm^[55]的探针.

2.2 分子模拟

基于 RASPA 2.0 软件, 本工作结合巨正则蒙特卡洛 (Grand canonical Monte Carlo, GCMC) 和分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 分别模拟了乙烷/乙烯混合物在 MOFs 中的吸附和扩散行为. 基于此, 计算了 MOFs 的乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率. 在所有的分子模拟中, MOFs 被视为刚性结构以缩短模拟时间. MOFs 与气体分子之间的非键相互作用力由 Lennard-Jones (LJ) 势表示, 并在球形距离 1.2 nm 处被截断. 模拟的单元长度沿三维方向的每一维至少扩展到 2.4 nm, 并施加周期性边界条件. MOF 框架原子的 LJ 势能参数取自 Dreiding 力场^[56], 对于无法从该力场获得势能参数的原子, 它们的参数由 UFF 力场^[57]进行补充, 其参数详见表 S1 (见支持信息). 使用联合原子模型^[58]对乙烷和乙烯分子进行建模, 其 LJ 势能参数见表 S2 (见支持信息). 通过 Lorentz-Berthelot 混合规则计算气体分子和 MOF 框架原

子间的交叉相互作用. 为了验证本研究所使用力场的适用性和准确性, 本工作模拟了乙烷和乙烯在几个常见 MOFs 中的自扩散系数以及单组分等温吸附线. 如图 S1 和 S2(见支持信息)所示, 本研究的模拟结果与文献报道的实验和模拟数据吻合较好, 证明了本研究所使用的力场和参数设置是足够可靠的.

为了缩短模拟时间, 本工作首先计算了无限稀释条件下乙烷和乙烯单组分在 MOFs 中的亨利系数(K_i^0)和自扩散系数(D_i^0). 每个 MOF 中插入 30 个气体分子且不考虑气体分子间的相互作用以模拟无限稀释条件. 采用 Widom 粒子插入法^[59]计算了 25 °C 下乙烷和乙烯的亨利系数, 每次模拟总共执行 15,000 个循环, 前 5,000 个循环用于平衡系统, 而剩余的 10,000 个循环用于亨利系数的估计. 此外, 在 NVT 系综(即系综中粒子数 N 、体积 V 和温度 T 保持不变)下的 MD 模拟被用于估计乙烷和乙烯在 MOFs 中的自扩散系数, 每次 MD 模拟总共考虑 1,000,000 个循环, 时间步长设置为 1 fs. 使用模拟得到的 K_i^0 和 D_i^0 , 计算了每个 MOF 在无限稀释条件下的乙烷渗透率($P_{C_2H_6}^0$)、乙烷/乙烯吸附选择系数($S_{ads,C_2H_6/C_2H_4}^0$)、乙烷/乙烯扩散选择系数($S_{diff,C_2H_6/C_2H_4}^0$)和乙烷/乙烯膜选择系数($S_{mem,C_2H_6/C_2H_4}^0$), 详细的计算式见表 S3(见支持信息).

在接下来的二元混合物模拟中, 模拟温度和压力分别固定在 25 °C 和 100 kPa, 气体混合物中乙烷和乙烯物质的量比设置为 0.1 : 0.9 以模拟真实的应用场景^[37]. 不同于无限稀释条件下的模拟, 二元混合物模拟不仅考虑了气体分子与 MOF 之间的相互作用, 还考虑了气体分子之间的相互作用. 在所有的 GCMC 模拟中, 四种不同类型的试验移动以同等概率发生, 包括随机平移、再生、交换和旋转. 每个 MOF 总共模拟 20,000 次循环, 前 10,000 次循环用于初始化, 而剩余的 10,000 次循环用于热力学性质平均. Peng-Robinson 状态方程被用于将主体相中的压力转化为 GCMC 中对应的逸度. 以 100 kPa 和 25 °C 条件下乙烷/乙烯混合物的 GCMC 模拟结果作为 MD 模拟的初始状态. 经过 1,000 次循环的初始化和 10,000 次循环的系统平衡后, 使用 5,000,000 次循环以 1 fs 的时间步长获得 NVT 系综下乙烷和乙烯的均方位移. 采用 Nose-Hoover 恒温器^[60]来稳定 NVT 系综下 MD 模拟过程中的温度. 通过 1~5 ns 范围内的均方位移相对于模拟时间的斜率计算了乙烷和乙烯的自扩散系数(D_i^B). 结合二元混合物在 25 °C 和 100 kPa 下的吸附和扩散数据, 计算了每个 MOF 在实际应用场景下的乙烷渗透率($P_{C_2H_6}^B$)、乙烷/乙烯吸附选择系数($S_{ads,C_2H_6/C_2H_4}^B$)、乙烷/乙烯扩散选择系数($S_{diff,C_2H_6/C_2H_4}^B$)和乙烷/乙烯膜选择系数($S_{mem,C_2H_6/C_2H_4}^B$), 详细的计算式见表 S3(见支持信息).

2.3 筛选策略

如图 1 所示, 本工作所提出的筛选策略主要由两部

分构成, 分别是 MOF 预筛选和基于分子模拟的两步筛选.

(1) MOF 预筛选: 考虑到 CoRE MOF 数据库中部分 MOF 结构对乙烷/乙烯分离效果不太理想, 因此本工作首先基于几何和化学分析精简该数据库. 基于计算的几何特征, 本工作删除了 MOF 数据库中 $PLD < 0.38$ nm 或 $GSA = 0$ m²/g 的 MOFs, 以保证所有类型的气体分子都能顺利进入 MOF 膜的孔道中(乙烷和乙烯的动力学直径分别为 0.444 nm 和 0.416 nm^[2]). 随后采用 open_metal_detector^[51]来检测剩余 MOF 数据集中包含开放金属位点(Open metal site, OMS)的 MOFs 并将其从该集合中删除, 这是因为 MOFs 中的 OMS 和乙烯的 C=C 双键之间存在强烈的 π -络合作用^[37]. 经过上述处理, 该数据库缩小到只包含 2,192 个不同结构的 MOFs.

(2) 两步筛选策略: 为了节约模拟计算时间, 本研究提出了无限稀释条件和二元混合物条件模拟相结合的两步筛选策略对 2,192 个 MOF 膜分离性能进行评价. 在第一级筛选中, 本工作模拟了无限稀释条件下乙烷和乙烯在 2,192 个 MOFs 中的亨利系数和自扩散系数, 基于此计算了每个 MOF 在无限稀释条件下的乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率, 并从中挑选出 8 个高性能 MOFs 作为有潜力的乙烷/乙烯分离候选 MOF 膜材料. 在第二级筛选中, 本工作模拟了 25 °C、100 kPa 且物质的量比为 0.1 : 0.9 的乙烷/乙烯混合物在这 8 个 MOFs 中的吸附和扩散, 基于此计算了它们在实际应用条件下的乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率.

3 结果与讨论

3.1 MOF 膜分离性能

膜选择系数是用于评价 MOF 膜分离性能的重要指标之一, 其定义为吸附选择系数和扩散选择系数的乘积. 单独评价吸附和扩散对 MOF 膜分离性能的影响有助于阐明乙烷/乙烯膜分离过程中的主导因素. 本工作首先计算了无限稀释条件下乙烷和乙烯气体分子在 2,192 个 MOFs 中的亨利系数和自扩散系数. 需要注意的是, 本工作并未考虑气体自扩散系数小于 1×10^{-12} m²/s 的 MOFs, 这是分子动力学模拟在纳秒尺度上精确获取气体扩散系数的极限^[9]. 通过比较, 2,192 个 MOFs 中有 1,914 个 MOFs 的乙烷或乙烯自扩散系数大于该阈值, 因此接下来本工作仅对这 1,914 个 MOFs 的乙烷/乙烯膜分离性能进行讨论. 亨利系数代表 MOF 框架对气体的亲和力, 其值越大则表示气体分子与 MOF 吸附位点的相互作用越强. 如图 2(a)所示, $K_{C_2H_6}^0$ 和 $K_{C_2H_4}^0$ 分别分布在 $2.70 \times 10^{-6} \sim 24.79$ mol/(kg·Pa) 和 $1.95 \times 10^{-6} \sim 3.04$ mol/(kg·Pa) 之间. 所有 MOFs 的 $K_{C_2H_6}^0$ 都大于 $K_{C_2H_4}^0$, 表明这些 MOFs 倾向于选择性吸附乙烷. 这是因为乙烷($\epsilon/k_B = 108$ K)比乙烯($\epsilon/k_B = 92.5$ K)具有更高的势能参数, 因此色散相互作用更强^[33-34]. 利用模拟的亨

利系数, 本工作计算了无限稀释条件下的乙烷/乙烯吸附选择系数 $S_{\text{ads}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$, 其分布在 1.03~8.16 之间. 由此可知, 所有 MOFs 都优先吸附乙烷/乙烯混合物中的乙烷, 这一发现与 Tang 等^[37]报道的结论一致. 图 2(b) 展示了乙烷和乙烯在无限稀释条件下的自扩散系数分布, 基于此计算的乙烷/乙烯膜选择系数 $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 介于 0.16~6.47 之间, 其中大多数 MOFs (75.1%) 支持乙烯的快速扩散, 它们的 $D_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ 小于 $D_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$. 直观上来看, 更轻、更小和吸附更弱的乙烯比更重、更大和吸附更强的乙烷在 MOFs 中扩散更快, 因此所有 MOFs 的乙烷/乙烯扩散选择系数 $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 应该小于 1. 然而本工作计算结果表明, $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 不是简单地与几种因素(气体分子动力学直径等)相关联, 其是多种因素共同作用的结果, Qiao 等^[39]和 Altintas 等^[34]也给出了同样的观点. 一般而言, 强吸附气体分子需要克服较大的相互作用能垒才能顺利通过 MOF 膜的孔隙, 而弱吸附气体分子的渗透更加容易. 因此, 气体的亨利系数与自扩散系数之间存在图 2(c)和 2(d)所展示的负相关关系. 此外, 由于乙烷和乙烯具有相似的分子尺寸和性质, 因此它们的亨利系数与自扩散系数之间的关系分布几乎一致. 上述分析结果表明, 本工作所研究的 1,914 个 MOFs 倾向于优先吸附乙烷, 但其中大部分 MOFs 对乙烯有更快的扩散速

度. 因此, 进一步研究这些 MOFs 的膜选择系数对于阐明吸附和扩散对乙烷/乙烯膜分离机理的相对贡献是很有必要的.

图 3(a)展示了无限稀释条件下 MOFs 的乙烷/乙烯膜选择系数与吸附选择系数之间的关系, 其中每个圆点代表一个 MOF 膜材料并通过相应的扩散选择系数 $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 进行颜色编码, 蓝色和绿色圆点分别表示 $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0 \geq 1$ 和 $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0 < 1$ 的 MOFs. 黑色虚线将图 3(a)分割成两块独立的区域, 以显示 MOF 膜对乙烷或乙烯的偏好. 本工作所研究的 1,914 个 MOF 膜在无限稀释条件下的膜选择系数介于 0.44 至 10.58 之间, 其中仅有 65 个 MOFs 的膜选择系数小于 1, 表明大多数 MOF 膜倾向于选择性渗透乙烷. 当这 65 个 MOF 膜被用于乙烷/乙烯混合物的分离时, 乙烷会滞留在原料侧而不是渗透侧, 这是因为它们对乙烯的高扩散选择性过度补偿了对乙烷的吸附选择性, 而乙烷的吸附强度不足以主导乙烯的快速扩散, 因此导致了轻微的乙烯选择性渗透. ZIF-8 膜也存在类似的分离机理^[23]. 所有 MOFs 中有 85 个 MOFs 的膜选择系数处于 0.9~1.1 之间, 这意味着它们不能被用作选择性膜以高效分离乙烷/乙烯混合物, 因为它们对乙烷和乙烯的选择性几乎相同. 图 3(a)中蓝色圆点所表示的 MOFs 对乙烷同时表现出优先吸附

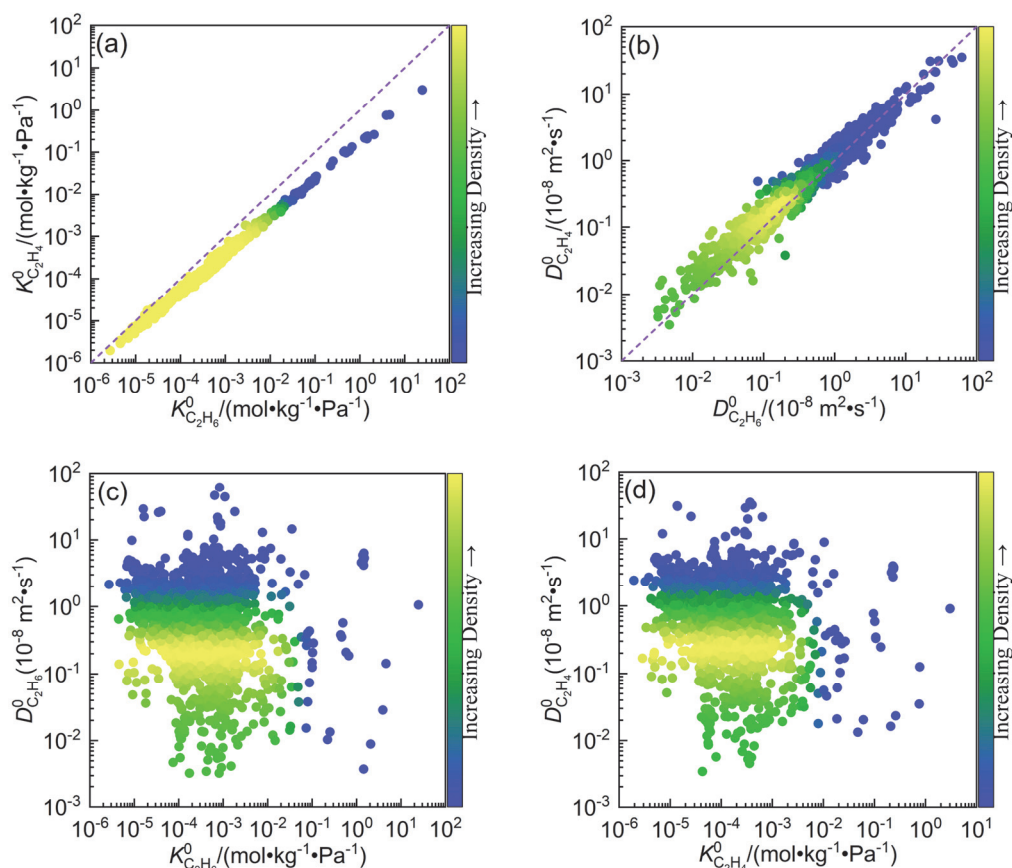


图 2 无限稀释条件下乙烷和乙烯在 MOFs 中的吸附和扩散性质的比较. (a) 乙烷和乙烯的亨利系数的比较. (b) 乙烷和乙烯的自扩散系数的比较. (c) 乙烷的亨利系数和自扩散系数的比较. (d) 乙烯的亨利系数和自扩散系数的比较

Figure 2 Comparisons of adsorption and diffusion properties of ethane and ethylene in MOFs at infinite dilution condition. (a) Comparison of Henry coefficients of ethane and ethylene. (b) Comparison of self-diffusion coefficients of ethane and ethylene. (c) Comparison of the Henry coefficient and self-diffusion coefficient of ethane. (d) Comparison of the Henry coefficient and self-diffusion coefficient of ethylene

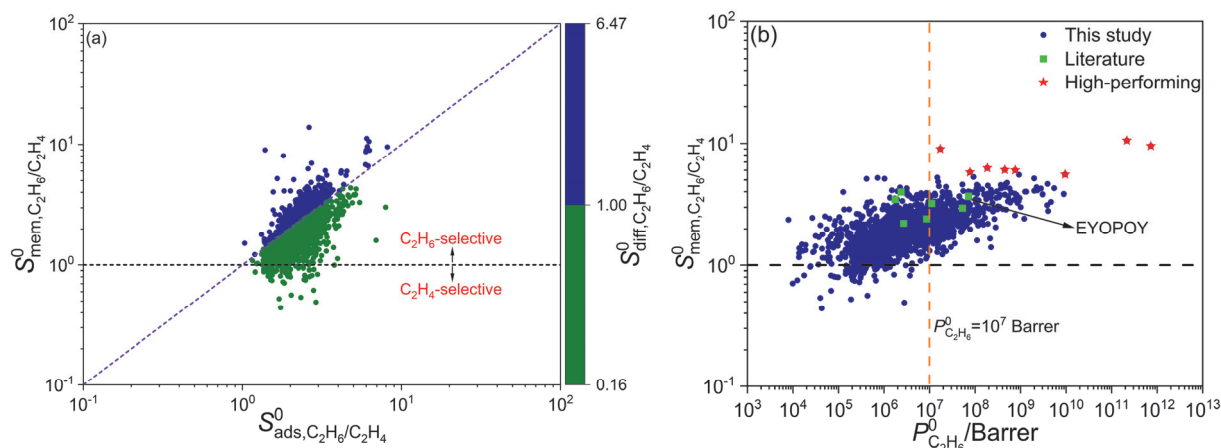


图3 无限稀释条件下MOF膜的分离性能。(a) 乙烷/乙烯膜选择系数与乙烷/乙烯吸附选择系数的比较. 图中每个MOF由乙烷/乙烯扩散选择系数进行颜色编码。(b) 乙烷/乙烯膜选择系数与乙烷渗透率的比较

Figure 3 Separation performances of MOF membranes at infinite dilution condition. (a) Comparison of the $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ membrane selectivity and $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ adsorption selectivity. Each MOF in this subfigure is color-coded by the corresponding $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ diffusion selectivity. (b) Comparison of the $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ membrane selectivity and C_2H_6 permeability

和扩散, 因此它们的膜选择系数大于吸附选择系数和扩散选择系数. 事实上, 研究人员一直在追求吸附和扩散都偏好于同种气体的理想 MOF 膜材料, 因为这将有助于最大化膜选择系数. 值得注意的是, 介于紫色和黑色虚线之间的 MOFs 对乙烷和乙烯的吸附偏好和扩散偏好截然不同(这些 MOF 膜偏好于选择性吸附乙烷, 但支持乙烯的扩散), 大于 1 的膜选择系数表明乙烷的选择性吸附在乙烷/乙烯膜分离过程中占据了主导地位并且这些 MOFs 更加适用于乙烷/乙烯的吸附分离而不是膜分离.

一个高效的膜分离过程不仅需要具有较高的膜选择系数以确保分离后气体的纯度, 而且需要具有较高的渗透率以控制分离成本, 因为膜分离过程所需膜材料的表面积是决定分离过程成本的主要因素. 结合由 GCMC 和 MD 模拟得到的吸附和扩散数据, 本工作计算了所有 MOFs 对乙烷/乙烯分离的另一重要性能指标, 即乙烷渗透率, 其广泛分布在 $8 \times 10^3 \sim 7.24 \times 10^{11} \text{ Barrer}$ 之间. 之前的研究表明 MOF 膜比传统的聚合物膜和沸石膜具有更优异的乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率^[34]. 为了说明本工作的有效性, 本工作进一步将所有 MOF 膜的分离性能与文献中报道的几个最优 MOF 膜进行比较. 如图 3(b)所示, 乙烷/乙烯膜选择系数绘制为乙烷渗透率的函数, 其中蓝色的实心圆点表示本研究所讨论的 1,914 个 MOFs, 而绿色的实心方形点代表文献中报道的高性能 MOF 膜材料. 为了比较, 使用与本工作相同的力场及参数设置对这几个 MOF 膜的渗透率和膜选择系数进行估算. 结果表明, 本工作所研究的 1,914 个 MOFs 中有 57 个 MOFs 的乙烷渗透率和乙烷/乙烯膜选择系数都显著优于文献报道的最优 MOF (EYOPOY), 进而表明本工作的有效性和对最新真实 MOF 数据库进行高通量计算筛选的必要性. 为了确定综合性能最佳的

MOF 膜材料, 本工作首先筛选出 $P_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 > 1 \times 10^7 \text{ Barrer}$ 的 MOFs, 然后从中进一步挑选出 $S_{\text{mem}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 最高的前 8 个 MOFs 作为有潜力的乙烷/乙烯膜分离材料(图 3(b)中的红色圆点). 它们在真实应用场景下的实际分离表现将在筛选的第二阶段得到验证.

通过对 1,914 个 MOFs 在无限稀释条件下的模拟结果进行分析, 本工作从中确定了 8 个性能优异的 MOFs 作为乙烷/乙烯分离的候选膜材料. 为了确定它们在实际应用场景下(25 °C、100 kPa)的分离表现, 本工作进一步模拟了物质的量比为 0.1 : 0.9 的乙烷/乙烯混合物在这些 MOF 材料中的吸附和扩散, 并预测了它们的乙烷渗透率和乙烷/乙烯膜选择系数. 图 4 比较了无限稀释条件和二元混合物条件下模拟所得的三种选择系数, 不难看出无限稀释条件下的模拟高估了 MOFs 的三种选择系数. 这种差异可归因于乙烷/乙烯混合物中存在的竞争吸附和协同扩散. 在无限稀释条件下, 气体之间不存在竞争吸附, 气体分子可以选择最有利的吸附位点; 而在乙烷/乙烯混合物中乙烷和乙烯会竞争相同的吸附位点, 因此无限稀释比二元混合物条件具有更大的吸附选择系数. 另一方面, 在二元气体混合物条件下快速扩散的气体会加速缓慢扩散的气体在 MOFs 孔道中的运动; 与此同时, 扩散更慢的气体会不同程度地阻碍其他气体分子的扩散. 对于这几个 MOFs, 扩散更快的乙烷的存在增加了乙烯的扩散系数, 而乙烯则降低了乙烷的扩散系数. 因此, 二元混合物条件比无限稀释条件下的扩散选择系数更低. 由图 4 可知, 在乙烷/乙烯混合物的膜分离过程中同时存在竞争吸附和协同扩散, 并且前者起着主要影响, 这一点与上述讨论结果一致. 与无限稀释条件相比, 二元混合物条件下表现出更低的吸附选择系数和扩散选择系数, 因此这些 MOFs 最终表现出更低的膜选择系数, 类似的现象在 CO_2/CH_4 膜分离中也存在^[61]. 需

要强调的是,虽然无限稀释条件下的模拟高估了 MOFs 作为膜材料的分离性能,但这一阶段的目的是在较低时间成本下快速筛选出潜在的高性能 MOFs 并基于第二阶段更加精细的模拟来确定其在真实工况下的实际分离性能. 本工作计算了这 8 个 MOFs 在无限稀释条件下 $S_{\text{mem}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 和二元混合物条件下 $S_{\text{mem}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{B}}$ 之间的斯皮尔曼等级相关系数, 其值为 0.93, 这表明本研究所采用的两步筛选策略具有从大量 MOFs 中精准识别出高性能乙烷/乙烯膜分离材料的能力. 鉴于此, 表 1 列出了这几个 MOF 膜的结构特征和分离性能, 其中 MISQIQ04 表现出最高的乙烷/乙烯膜选择系数(4.16)和较高的乙烷渗透率(4.35×10^5 Barrer). 它们的晶体结构见图 S3(支持信息).

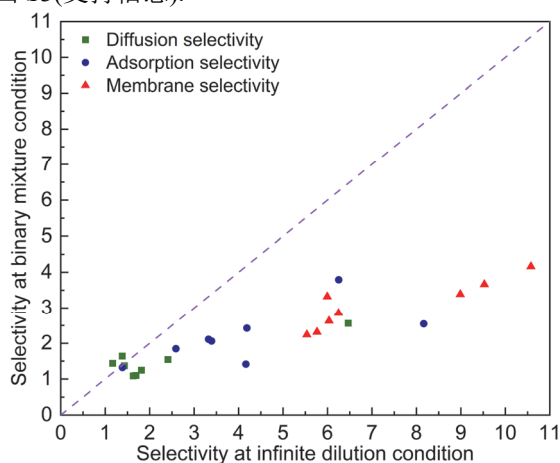


图 4 无限稀释条件和二元混合物条件下三种选择系数的比较
Figure 4 Comparison of three selectivities of MOFs produced at infinite dilution and binary mixture conditions

本工作从 1,914 个 MOFs 中随机选择了 5 个 MOFs, 并比较了它们在无限稀释条件和二元混合物条件下模拟所需的计算时间. 所有的模拟都在配置为带有两个 Intel Xeon 处理器(E5-2680)的 14 核服务器上执行. 结果表明, 这 5 个 MOFs 在二元混合物条件下的模拟时间介于 30~59 h, 每个 MOF 的平均模拟时间为 45 h, 而在无限稀释条件下的平均计算时间仅为 5.8 h. 也就是说, 本工作所提出的两步筛选策略降低了约 87.1% 的计算时间, 这表明了本工作所采用的筛选策略的高效性.

表 1 高性能 MOF 膜的几何特征和分离性能

Table 1 Geometric characteristics and separation performances of several top-performing MOF membranes

MOF	LCD/nm	PLD/nm	VF	$N_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{B}}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$D_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{B}}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$S_{\text{ads}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{B}}$	$S_{\text{mem}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{B}}$	$P_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{B}}/\text{Barrer}$
MISQIQ04	0.424	0.408	0.37	0.67	2.77×10^{-9}	3.79	4.16	4.35×10^5
LURRUM	0.847	0.738	0.60	1.30	3.09×10^{-10}	2.55	3.67	1.11×10^5
UVINAP	0.433	0.386	0.44	0.15	2.61×10^{-8}	1.32	3.39	6.49×10^5
SUSZIQ	0.629	0.533	0.43	0.42	2.96×10^{-10}	2.43	3.32	3.06×10^4
ZERQOE	0.450	0.403	0.34	0.26	5.43×10^{-9}	1.85	2.86	2.24×10^5
QUXRIM	0.475	0.431	0.34	0.32	2.54×10^{-9}	2.11	2.63	1.30×10^5
GANBAZ01	0.576	0.452	0.65	1.14	8.33×10^{-12}	1.41	2.32	2.40×10^3
PARMIG	0.462	0.428	0.47	0.79	8.38×10^{-9}	2.06	2.24	1.23×10^6

为了验证由简化的联合原子模型得到的结果, 本工作进一步采用全原子模型对乙烷和乙烯分子进行建模, 基于 Materials Studio 19.1^[62]中的 Sorption 模块对表 1 所列高性能 MOFs 的吸附性能进行模拟. 对于所有的模拟, 系综平衡和性质平均分别考虑 2,000,000 步, MOF 框架原子和气体分子的局部原子电荷采用 Materials Studio 中的电荷平衡方法(Charge equilibration method, QEq^[63])进行分配, 其余模拟参数与本工作联合原子模型模拟所用参数保持一致. 图 S4(a)(见支持信息)对比了由联合原子模型和全原子模型模拟得到的乙烷和乙烯在 MOFs 中的负载量, 而图 S4(b)(见支持信息)展示了全原子模型在是否考虑静电相互作用下的模拟结果. 结果表明, 简化的联合原子模型能较好地反映全原子模型, 并且气体分子中的局部电荷对模拟结果影响较小. 这一结果是合理的, 因为全原子模型的参数是经过大量实验数据优化后所确定的, 因此表现出较高的精度, 这一点在图 S1 和 S2(见支持信息)中可以得到进一步的验证. 虽然联合原子模型不包含局部电荷, 但在其势能参数优化过程中已经隐式地考虑了静电相互作用的影响. 最后需要指出的是, 相比于全原子模型, 联合原子模型将相互作用位点的数量减少了大约 3 倍, 因此在计算资源和时间成本上减少了一个数量级^[64]. 这表明联合原子模型更加适用于大规模的计算筛选任务.

到目前为止, 本工作所有的讨论都是在刚性框架假设条件下进行的. 然而有些 MOFs 固有的柔性特性可能会影响 MOFs 的孔隙性质, 进而影响其乙烷/乙烯膜分离性能. 因此, 本工作基于 Materials Studio 19.1 的 Forcite 模块对两个有代表性的 MOFs 进行了柔性 MD 模拟, 即小孔径的 MISQIQ04 和大孔径的 SUSZIQ. 与柔性 MD 模拟相关的参数设置详见支持信息. 表 S4(见支持信息)列出了柔性和刚性 MD 模拟结果. 与刚性 MD 模拟相比, 柔性 MD 模拟方法得到的气体扩散系数更小, 进而导致更低的乙烷渗透率, 这是因为柔性模拟条件下 MOFs 表现出更小的孔径. 图 S5(见支持信息)展示了不同模拟时间点下 MOFs 的 LCD 变化情况. 柔性的引入使得 MOFs 孔径减小, 进而导致气体分子的扩散系数降低. 虽然柔性 MOFs 的乙烷渗透率低于刚性 MOFs,

但 MOF 膜材料仍表现出较高的乙烷选择性. 也就是说, MOFs 柔性对它们的性能影响较小.

最后, 本工作对表 1 所列高性能 MOFs 膜材料的合成难度和制备成本进行了讨论, 以探索其大规模工业应用的潜力. 由于这些 MOFs 均来自于真实实验合成的 CoRE MOF 数据库, 因此它们可通过既有的实验方法和合成条件进行材料制备. 为了进一步分析它们的合成难易程度, 本工作使用开源的 RDKit 库计算了配体的合成可及性分数(Synthetic Accessibility Score, SAS^[65]). 理论上, SAS 取值介于 1 到 10, 表示合成难度从易到难. 从表 S5(见支持信息)可知, 这 8 个 MOFs 中有 7 个是比较容易合成的, 因为它们配体的 SAS 值小于 3. 进一步地, 本工作统计了它们配体的成本, 这是因为 MOFs 的生产成本主要取决于其配体成本. 从表 S5(见支持信息)可知, MISIQ04 和 SUSIQ 配体的价格为 6 \$/kg, 与商用沸石成本^[66] (1.08~22 \$/kg)相当, 因此这两个 MOFs 有望被大规模制备成膜材料用于乙烷/乙烯膜分离.

3.2 结构-性能关系

对大量 MOF 膜的模拟数据进行分析以阐明其结构性质与分离性能之间的关系, 不仅有助于识别潜在的高性能 MOF 膜, 而且有利于指导具有超高气体分离性能的新型 MOF 膜的设计与合成. 虽然完全弄清楚这种关系极具挑战性, 因为材料的分离性能是由各种因素(如化学拓扑、孔隙度、孔隙大小和形状)相互作用共同决定的, 它不能粗略地与单一或两种结构性质相关联^[67], 但对 MOF 膜结构与分离性能之间的关系进行分析, 仍能对高性能新型 MOF 膜材料的合理设计提供一定见解. 因此, 本工作基于 1,914 个 MOFs 研究了气体的亨利系

数、自扩散系数、吸附选择系数、扩散选择系数和膜选择系数与 MOF 几何性质之间的关系. 本工作首先分析了 MOF 结构性质对乙烷和乙烯吸附行为的影响. 由图 5(a)和 5(b)可知, 乙烷和乙烯的亨利系数随着 PLD 的增加而缓慢减小, 这是因为小孔径对于乙烷和乙烯而言是更为有利的吸附位点, 它们对乙烷和乙烯表现出更强的束缚作用. 由于乙烷比乙烯具有更大的分子尺寸, 因此这样的小孔径束缚行为对乙烷具有更大的影响, 具体体现在 $S_{\text{ads}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 随着 LCD 或 PLD 的增加而急剧减小并逐渐趋近 1.5, 见图 5(c). 从图中可以明显地看出, LCD 大于 1.2 nm 的 MOFs 通常具有较低的吸附选择系数, Tang 等^[37]的工作也报道了与本工作相同的观点. 这是因为孔径的增大使得 MOF 框架内部空间增大, 气体分子与孔壁之间的相互作用减弱, 进而导致非选择吸附增强.

除了研究 MOFs 结构对吸附行为的影响之外, 本工作还分析了 MOFs 的几何特征与气体扩散行为之间的关系. 图 5(a)和 5(b)指出乙烷和乙烯的自扩散系数与 PLD 呈现正相关关系, 并且具有更小动力学直径的乙烯略微比乙烷扩散更快. 在 ZIF-90、ZIF-7-8 和 ZIF-8 中的实验研究表明, 乙烷和乙烯在孔径更大的 MOFs 中扩散更快^[21,26-27]. 在狭窄的孔道中, 气体分子与 MOF 框架具有更强的相互作用, 框架对气体分子的强束缚作用阻碍了它们在孔隙中的快速扩散. 由于这样的束缚作用对尺寸更小和质量更轻的乙烯的影响相对较小, 因此大部分 MOFs 表现出小于 1 的 $S_{\text{diff}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$. 在孔径较大的 MOFs 中, 乙烷和乙烯的都能很容易地扩散而不受分子尺寸的影响, 因此乙烷和乙烯表现出较大的自扩散系数

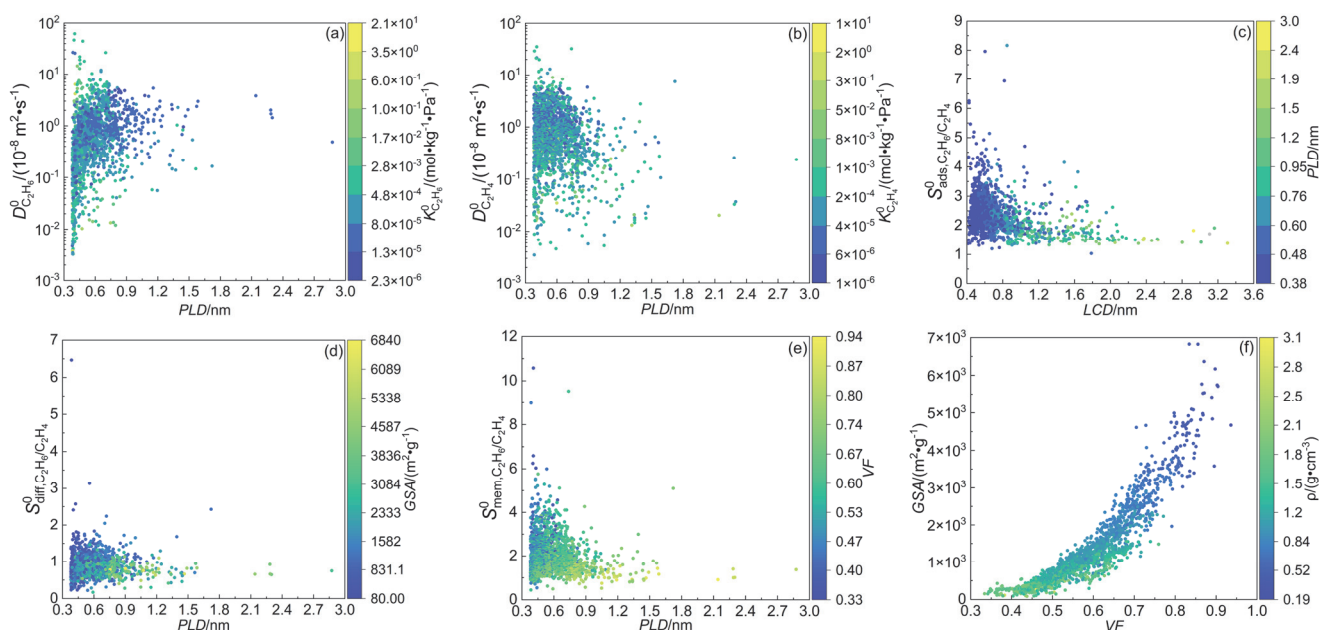


图 5 MOF 膜的结构性质与分离性能之间的关系

Figure 5 Relationships between structural properties of MOF membranes and corresponding separation performances

并且二者比较接近,进而导致 $S_{\text{diff},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 接近1.如图5(a)和5(b)所示,在狭窄的孔隙区域中($PLD < 0.6$ nm)乙烷和乙烯的自扩散系数变化很大(从 1×10^{-11} 到 1×10^{-6} m^2/s),这表明乙烷和乙烯在MOFs中的扩散不仅取决于孔隙大小,而且气体分子与MOFs之间的相互作用也起着重要影响,这也解释了为什么不是所有的MOFs的 $S_{\text{diff},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0$ 都小于1.从图5(d)可知,MOFs的扩散选择系数与MOFs结构特征之间不存在明显的关系.

最后,本工作讨论了MOF膜的几何特征对膜选择系数的影响.如图5(e)和5(f)所示,MOFs的膜选择系数与 ρ 之间表现出强烈的正相关,而与 PLD 、 VF 和 GSA 呈现负相关关系.相较于孔径较大的MOFs,具有小孔径的MOFs普遍表现出更高的膜选择系数.随着 PLD 和 VF 的持续增加,膜选择系数急剧下降到3附近后缓慢降低,这是因为乙烷和乙烯分子都能轻松通过较大的孔道,进而导致较低的膜选择系数.MOFs的膜选择系数随孔径的变化趋势与吸附选择系数随孔径的变化趋势类似,这进一步说明了乙烷的选择性吸附在乙烷/乙烯膜分离过程中起着主导作用.由图5(f)可知,随着骨架的 VF 增加, GSA 逐渐增加,而 ρ 减小,使得乙烷和乙烯分子很容易在较大的空间内扩散,因此膜选择系数减小.对图S6(见支持信息)分析发现,当MOFs的几何特征满足 $0.4 \text{ nm} \leq LCD \leq 1 \text{ nm}$, $0.38 \text{ nm} \leq PLD \leq 0.75 \text{ nm}$, $0.8 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 2.5 \text{ g/cm}^3$, $GSA \leq 1,700 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.3 \leq VF \leq 0.73$ 和 $PV \leq 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 时,这样的MOF膜通常具有较高的乙烷/乙烯膜选择系数,这表明在最佳结构特征范围内合成MOF膜材料有助于提高乙烷/乙烯分离性能.值得注意的是,本研究所确定的最优特征区间与文献报道的最优描述符范围有很大的重叠.Altintas等^[34]指出,当MOFs的 LCD 介于 $0.6 \sim 0.9 \text{ nm}$ 、 $VF \leq 0.5$ 且 GSA 介于 $500 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,其具有最高的乙烷/乙烯膜选择系数.本工作从一个更大的MOF数据库出发,全面研究了MOFs的几何特征和膜选择系数之间的关系,所构建的结构-性能关系将有助于指导高性能乙烷/乙烯膜分离材料的实验合成.

3.3 机器学习模型

在执行计算密集型的GCMC和MD模拟之前,使用机器学习有助于高效过滤掉MOF数据库中低性能结构而预选高性能MOF膜材料.相比于分子模拟方法,基于机器学习的预筛选只需要几秒钟便可实现对单个MOF膜分离性能的快速评估,进而在较低时间成本下大大缩小目标MOFs的搜索空间.鉴于此,本工作构建了二元机器学习分类器以实现大型MOF数据库中高性能乙烷/乙烯膜分离材料的快速预筛选,进而大大减少后续需执行分子模拟的MOF数量.

考虑到随机森林(Random Forest, RF)算法在气体分离研究中的成功应用^[46-48],本工作采用RF算法根据MOF膜的六个几何特征构建二元分类模型,该算法的

详细介绍见图S7(见支持信息).通过将膜选择系数的分类阈值设置为3,本工作所研究的1,914个MOFs中有207个 $S_{\text{mem},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0 \geq 3$ 的MOFs被划分为“高性能”,而剩余的1,707个 $S_{\text{mem},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0 < 3$ 的MOFs被判定为“低性能”.进一步从“高性能”和“低性能”MOF数据集中分别随机挑选出80%的MOFs构成本工作进行模型开发的训练集,而剩余的MOFs作为测试集以检验所构建模型的泛化能力.统计上来讲,用于模型开发的训练集中的正负样本数量应该大体相同.为了降低样本不平衡对分类模型带来的影响,本工作将正负样本的类别权重设置为各类别样本数量的倒数.使用网格搜索法寻找模型的最优超参数组合,五折交叉验证被用于训练集以防止模型过拟合,最终所建模型的超参数列于表S6(见支持信息).需要注意的是,最终的分类模型应该使用最优的超参数在整个训练集上进行重新训练.为了量化ML分类器的质量,本工作使用接收者操作特性曲线(ROC)下的面积(AUC)作为分类模型性能的评价指标,其取值范围介于0~1之间.如图S8(见支持信息)所示,蓝色曲线位于红色对角线(表示随机猜测的结果)的左上方,表明本工作所开发的分类模型具有良好的分类效果.理论上ROC曲线的AUC值在随机水平为0.5,完美预测为1.针对训练集和测试集,本工作分别计算了RF分类模型的预测结果与分子动力学模拟结果之间的AUC值.结果表明,在训练集上的交叉验证AUC为0.8,而在测试集上的AUC为0.79.良好的一致性足以说明本研究所开发的分类模型不存在严重的过拟合.

基于基尼不纯度减少量,本工作计算了每个特征的相对重要性,见图S9(见支持信息).特征的相对重要性百分比越大,则对提高RF分类模型分类准确度的相对贡献越高.从图中可以看出, VF 的占比最大,表明 VF 对乙烷/乙烯膜选择系数的影响最大,这一结论与Halder等^[50]所构建的乙烷/乙烯吸附选择系数ML模型结论一致.MOF特征对乙烷/乙烯膜选择系数的相对重要性排名为: $VF > PV > PLD \approx GSA > LCD > \rho$.其中, PLD 和 GSA 的重要性非常接近,表明这两种特征对乙烷/乙烯膜选择系数的影响大致相同.为了进一步说明特征的正面或者负面影响,本工作引入了Shapley Additive Explanations (SHAP)^[68]方法以解释所开发的RF模型.从图S10(见支持信息)可知,由SHAP分析所得特征重要度排名为: $VF > LCD > PV > PLD > GSA > \rho$.两种特征重要度分析方法都表明 VF 是最重要的特征,特征重要度排名的良好一致性证明了本工作所开发RF分类模型的可靠性.由图S11(见支持信息)的SHAP分析可知,乙烷/乙烯膜选择系数与 VF 、 PV 、 LCD 、 PLD 和 GSA 之间呈负相关,而与 ρ 呈现正相关关系.这一观察结果与图S6(见支持信息)所展示的结构-性能关系的趋势一致,进一步表明小孔径和低孔隙率的MOFs是乙烷/乙烯分离最佳膜材料.

理想的ML模型除了需要满足高精度和低计算成本

之外, 还应该具备良好的可移植性^[69]. 对于可移植性较强的 ML 模型, 其无需在新数据集上进行再训练便可实现对未知性能的 MOFs 的分离性能进行准确预测. 为了评价本工作所开发分类模型的可移植性, 本工作引入了一个包含 134,180 个假想 MOFs (hMOFs) 的数据库^[43]来研究所训练的分类模型在其他 MOF 数据库上的适用性. 需要强调的是, hMOF 数据库并未在上述分类模型的开发过程中使用; 也就是说, ML 分类模型在该数据库上的表现可以有效地评估该分类模型的可移植性. 通过几何分析和化学分析, 本工作首先删除了 hMOF 数据库中 PLD 小于 0.38 nm 或含有开放金属位点的 MOFs, 最终数据库的大小从 134,180 大幅度缩小到 101,872. 随后利用本工作所开发的分类模型对剩余的 101,872 个 MOFs 进行分类预测, 其中有 471 个 hMOFs 被预测为“高性能”. 为了验证预测的准确性和有效性, 本工作进一步使用 GCMC 和 MD 模拟估算了这些 hMOFs 在无限稀释条件下的亨利系数和自扩散系数, 基于此计算了它们的膜选择系数. 通过比较, 471 个 hMOFs 中有 197 个 hMOFs 的膜选择系数大于 3, 即分类模型在 hMOF 数据库上实现了 41.8% 的分类准确度, 这表明所开发的 ML 模型在 hMOF 数据库上具有较差的可移植性. 虽然本工作所开发的 ML 模型在 hMOF 数据集上的表现不尽人意, 但图 6 所展示的分布表明该模型对大量 MOFs 的快速预筛选仍具有一定的实际价值. 为了更清楚地说明这一点, 本工作对比了三个不同 MOF 数据集中 MOF 膜选择系数的分布, 这三个 MOF 数据集分别是: 从几何分析和化学分析剩余的 hMOFs 中随机挑选的 471 个 hMOFs (集合 A)、从经过结构-性能关系筛选后剩余的 hMOFs 中随机选择的 471 个 hMOFs (集合 B) 以及由分类模型预测为高性能的 471 个 hMOFs (集合 C). 由图 6 可知, 集合 B 比集合 A 包含更多膜选择系数大于 3 的 MOFs, 而集合 C 比集合 A 和集合 B 明显具备更多高性能的 MOF 膜, 这表明本工作所开发的 RF 分类模型对大

量 MOFs 的快速预筛选具有一定的有效性.

上述讨论指出, 基于 CoRE MOF 数据库所开发的分类模型对 hMOF 数据库具有较差的可移植性. 揭示其内在原因有助于改善 ML 分类模型的适用性和泛化性能. 鉴于此, 本工作使用 t-分布随机近邻嵌入^[70] (t-Distributed Stochastic Neighbor Embedding, t-SNE) 算法将 CoRE MOF 和 hMOF 数据库的几何描述符空间投影到二维平面, 以研究它们之间的相似性和多样性. 如图 7 所示, 每个数据点代表一个独立的 MOF, 相邻点之间存在着局部相似性. 图中的蓝色和绿色区域分别表示 CoRE MOF 和 hMOF 数据库, 而灰色区域则表示二者共同构成的几何空间. 从图 7(a) 和 7(b) 不难看出, CoRE MOF 和 hMOF 数据库之间存在着较大的重叠区域, 并且 hMOF 数据库在几何特征空间上具有更大的多样性. 由图 S12 (见支持信息) 可知, CoRE MOF 和 hMOF 数据库的几何描述符分布范围都很广, 因此表现出多样化的分离性能, 如膜选择系数. 对于这六个几何描述符而言, hMOF 数据库具有分布范围更广的 PLD 、 LCD 、 VF 、 GSA 、 ρ 和 PV . RF 分类模型在 hMOF 数据库上较差的可移植性可能归因于 hMOF 与 CoRE MOF 数据库在几何空间上存在较大的差异性, 基于 CoRE MOF 所开发的 ML 分类模型未学习到 hMOF 所处的几何特征空间. 经过严格的分子模拟验证, 由 RF 确定为“高性能”的 471 个 hMOFs 中有 197 个 $S_{\text{mem}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0 \geq 3$ 和 274 个 $S_{\text{mem}, \text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4}^0 < 3$ 的 hMOFs. 图 7(c) 和 7(d) 分别展示了这 197 和 274 个 hMOFs 在二维空间上的分布, 分别表示为红色五角星和橙色方形点. 从图中可知, 471 个 hMOFs 与 CoRE MOFs 所覆盖的几何特征空间高度一致, 表明本工作所开发的 RF 分类模型对几何特征空间与 CoRE MOFs 分布相似的 hMOFs 实现了更准确的分类预测. 这意味着从整个 MOF 空间选取最有代表性的 MOF 集进行分类模型的开发有助于提高所开发模型的泛化能力和可移植性. 从图 7(d) 可知, 虽然橙色圆点所

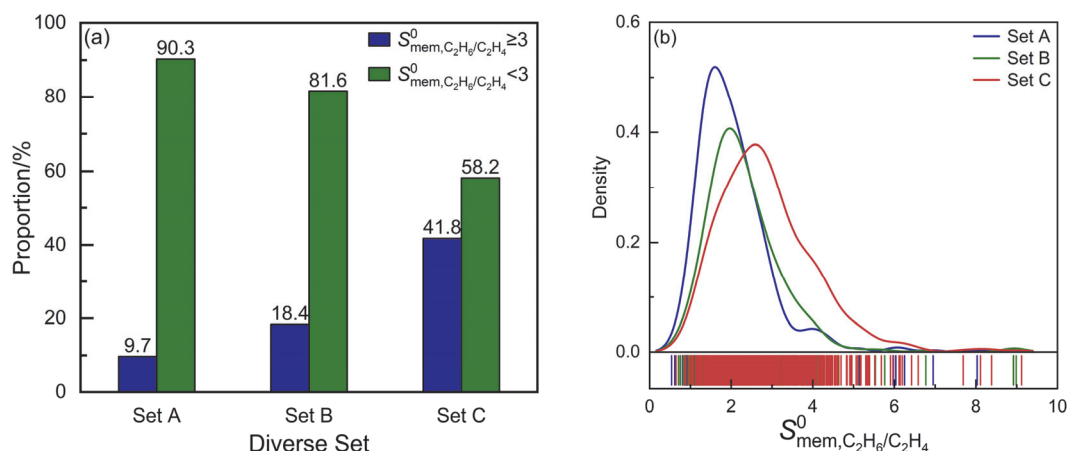


图 6 本工作所开发分类模型的有效性评价. (a) 不同 MOF 数据集中高性能和低性能膜材料的占比. (b) 不同 MOF 数据集中 MOF 膜选择系数的分布

Figure 6 Efficiency evaluation of the classification model developed in this study. (a) Proportions of high- and low-performance MOF membrane materials in different MOF datasets. (b) Density distributions of the membrane selectivity of MOFs in different MOF datasets

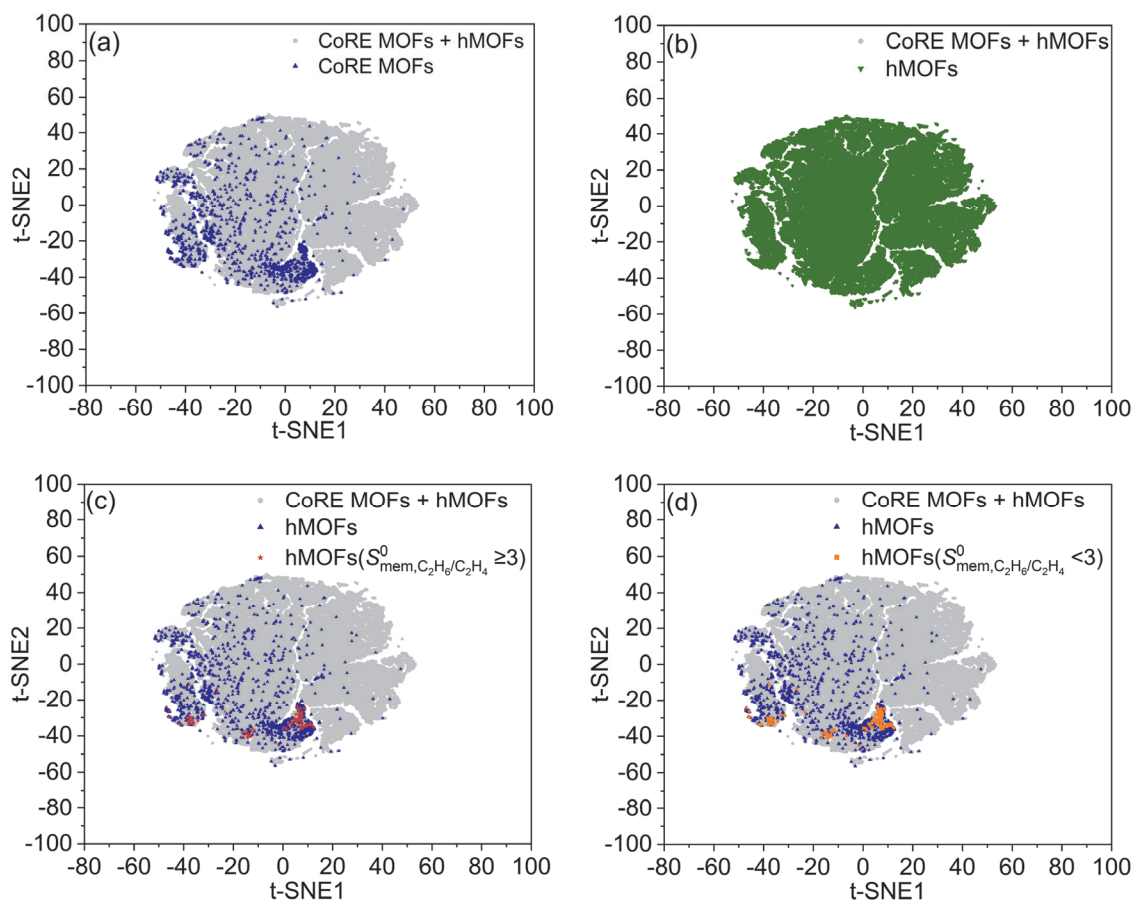


图7 基于6个几何特征的t-SNE映射。图中蓝色、绿色和灰色区域分别表示CoRE MOF、hMOF以及二者共同构成的几何特征空间，红色和橙色区域分别表示由RF确定的471个hMOFs中 $S^0_{\text{mem},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4} \geq 3$ 和 $S^0_{\text{mem},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4} < 3$ 的hMOFs

Figure 7 t-SNE maps based on six geometric features of MOFs. Blue, green, and gray backgrounds represent the geometric feature spaces of CoRE MOF database, hMOF database, and the database combined by both respectively, while red and orange backgrounds represent the hMOFs with $S^0_{\text{mem},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4} \geq 3$ and those with $S^0_{\text{mem},\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4} < 3$ respectively

表示的hMOFs与CoRE MOFs在几何特征空间上的相似性很高，但RF模型对它们实现了错误的分类。这是因为本工作所开发的RF模型仅考虑了MOFs的几何特征，而MOFs的分离性能可能还受到其他因素(比如，MOFs的化学性质)的影响。因此，提供更全面的信息(比如，化学描述符、能量描述符等)用于RF模型的开发有望提高分类模型的性能。根据t-SNE映射所展示的不同特征空间，可以清楚地可视化各个MOF数据库的独特状态，揭示MOF数据集之间的相似性和多样性，这解释了为什么基于CoRE MOF数据库所开发的ML模型在hMOF数据集上具有较差的可移植性。通过分析未知性能和已知性能的MOF膜材料在二维空间上的相似性，有助于快速筛选和发现用于乙烷/乙烯混合物分离的新型MOF膜材料。

4 结论

本工作大规模计算研究了12,020个真实MOFs作为膜材料的乙烷/乙烯分离潜能。通过化学和几何分析，首先筛选出2,192个不包含任何开放金属位点且孔限制直

径不小于0.38 nm的MOFs作为候选膜材料。随后采用分子模拟技术对它们的膜分离性能进行评估。结果表明，大量MOFs在乙烷/乙烯膜选择系数和乙烷渗透率方面都显著优于传统的聚合物膜、沸石膜和文献报道的MOF膜。其中MISQIQ04表现出最高的乙烷/乙烯膜选择系数(4.16)和较高的乙烷渗透率(4.35×10^5 Barrer)。通过分析乙烷/乙烯膜选择系数与MOF几何特征之间的关系，发现在 $0.4 \text{ nm} \leq LCD \leq 1 \text{ nm}$, $0.38 \text{ nm} \leq PLD \leq 0.75 \text{ nm}$, $0.8 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 2.5 \text{ g/cm}^3$, $GSA \leq 1,700 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.3 \leq VF \leq 0.73$ 和 $PV \leq 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 范围内制备MOF膜材料，有助于提高其乙烷/乙烯分离性能。对气体的吸附和扩散行为进行单独评价，揭示了乙烷的选择性吸附在乙烷/乙烯膜分离过程中起着主导作用。最后，本工作基于随机森林分类算法开发了用于从大型MOF数据库中快速预筛选高性能MOF膜材料的分类模型并讨论了该模型的可移植性。结果表明，从完整的MOF空间中选取最具代表性的多样化MOFs进行分类模型开发，有助于提高模型的可移植性和泛化能力。

References

- [1] Kang, M.; Yoon, S.; Ga, S.; Kang, D. W.; Han, S.; Choe, J. H.; Kim, H.; Kim, D. W.; Chung, Y.; Hong, C. S. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2004940.
- [2] Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [3] Sholl, D. S.; Lively, R. P. *Nature* **2016**, *532*, 435.
- [4] Wang, Y. X.; Peh, S. B.; Zhao, D. *Small* **2019**, *15*, 1900058.
- [5] Lv, D. F.; Zhou, P. J.; Xu, J. H.; Tu, S.; Xu, F.; Yan, J.; Xi, H. X.; Yuan, W. B.; Fu, Q.; Chen, X.; Xia, Q. B. *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 133208.
- [6] Eldridge, R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 2208.
- [7] Ren, Y. X.; Liang, X.; Dou, H. Z.; Ye, C. M.; Guo, Z. Y.; Wang, J. Y.; Pan, Y. C.; Wu, H.; Guiver, M. D.; Jiang, Z. Y. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2001398.
- [8] Rungta, M.; Zhang, C.; Koros, W. J.; Xu, L. R. *AIChE J.* **2013**, *59*, 3475.
- [9] Daglar, H.; Erucar, I.; Keskin, S. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 5300.
- [10] Liu, Z. L.; Li, W.; Liu, H.; Zhuang, X. D.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 323 (in Chinese). (刘治鲁, 李炜, 刘昊, 庄旭东, 李松, 化学学报, **2019**, *77*, 323.)
- [11] Wu, X. J.; Zhao, P.; Fang, J. M.; Wang, J.; Liu, B. S.; Cai, W. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*, 2043 (in Chinese). (吴选军, 赵鹏, 方继敏, 王杰, 刘保顺, 蔡卫权, 物理化学学报, **2014**, *30*, 2043.)
- [12] Bian, L.; Li, W.; Wei, Z. Z.; Liu, X. W.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 303 (in Chinese). (卜磊, 李炜, 魏振振, 刘晓威, 李松, 化学学报, **2018**, *76*, 303.)
- [13] Yang, L.; Wu, Y. J.; Wu, X. J.; Cai, W. Q. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 520 (in Chinese). (杨磊, 吴宇静, 吴选军, 蔡卫权, 化学学报, **2021**, *79*, 520.)
- [14] Zhou, J. H.; Zhao, H. L.; Hu, J.; Liu, H. L.; Hu, Y. *CIESC J.* **2014**, *65*, 1680 (in Chinese). (周建海, 赵会玲, 胡军, 刘洪来, 胡英, 化工学报, **2014**, *65*, 1680.)
- [15] Zhu, G. F.; Chen, L. T.; Cheng, G. H.; Zhao, J.; Yang, C.; Zhang, Y. Z.; Wang, X.; Fan, J. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 434 (in Chinese). (朱桂芬, 陈乐田, 程国浩, 赵娟, 杨灿, 张耀宗, 王醒, 樊静, 化学学报, **2019**, *77*, 434.)
- [16] Liu, M. L.; Wu, Q.; Shi, H. F.; An, Z. F.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 246 (in Chinese). (刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 安众福, 黄维, 化学学报, **2018**, *76*, 246.)
- [17] Meng, S. Y.; Wang, M. M.; Lu, B. L.; Xue, Q. J.; Yang, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1184 (in Chinese). (孟双艳, 王明明, 吕柏霖, 薛群基, 杨志旺, 化学学报, **2019**, *77*, 1184.)
- [18] Wu, Z. M.; Shi, Y.; Li, C. Y.; Niu, D. Y.; Chu, Q.; Xiong, W.; Li, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 758 (in Chinese). (武卓敏, 石勇, 李春艳, 牛丹阳, 楚奇, 熊巍, 李新勇, 化学学报, **2019**, *77*, 758.)
- [19] Liu, R. X.; He, X. Y.; Niu, L. T.; Lv, B. L.; Yu, F.; Zhang, Z.; Yang, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 653 (in Chinese). (刘茹雪, 何小燕, 牛力同, 吕柏霖, 余菲, 张哲, 杨志旺, 化学学报, **2019**, *77*, 653.)
- [20] Lv, L. X.; Zhao, Y. L.; Wei, Y. Y.; Wang, H. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 869 (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, *79*, 869.)
- [21] Huang, A. S.; Wang, N. Y.; Kong, C. L.; Caro, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10551.
- [22] Pan, Y.; Lai, Z. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10275.
- [23] Bux, H.; Chmelik, C.; Krishna, R.; Caro, J. *J. Membr. Sci.* **2011**, *369*, 284.
- [24] James, J. B.; Wang, J.; Meng, L.; Lin, Y. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 7567.
- [25] Chmelik, C.; Freude, D.; Bux, H.; Haase, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 135.
- [26] Berens, S.; Hillman, F.; Jeong, H. K.; Vasenkov, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *288*, 109603.
- [27] Berens, S.; Chmelik, C.; Hillman, F.; Kärger, J.; Jeong, H. K.; Vasenkov, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 23967.
- [28] Borah, B.; Zhang, H.; Snurr, R. Q. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 135.
- [29] Ford, D. C.; Dubbeldam, D.; Snurr, R. Q.; Künzel, V.; Wehring, M.; Stallmach, F.; Kärger, J.; Müller, U. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 930.
- [30] Krokidas, P.; Castier, M.; Moncho, S.; Brothers, E.; Economou, I. G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27028.
- [31] Chokbunpiam, T.; Chanajaree, R.; Saengsawang, O.; Reimann, S.; Chmelik, C.; Fritzsche, S.; Hannongbua, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *174*, 126.
- [32] Verploegh, R. J.; Nair, S.; Sholl, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15760.
- [33] Altintas, C.; Keskin, S. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *139*, 49.
- [34] Altintas, C.; Keskin, S. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 52283.
- [35] Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggins, S. B.; Tao, A.; Fairen-Jimenez, D. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2618.
- [36] Chong, S.; Lee, S.; Kim, B.; Kim, J. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *423*, 213487.
- [37] Tang, H. J.; Jiang, J. W. *AIChE J.* **2021**, *67*, e17025.
- [38] Solanki, V. A.; Borah, B. *J. Mol. Model.* **2020**, *26*, 1.
- [39] Qiao, Z. W.; Peng, C. W.; Zhou, J.; Jiang, J. W. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15904.
- [40] Qiao, Z. W.; Xu, Q. S.; Jiang, J. W. *J. Membr. Sci.* **2018**, *551*, 47.
- [41] Altintas, C.; Avci, G.; Daglar, H.; Gulcay, E.; Erucar, I.; Keskin, S. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5836.
- [42] Avci, G.; Erucar, I.; Keskin, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 41567.
- [43] Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83.
- [44] Gómez-Gualdrón, D. A.; Colón, Y. J.; Zhang, X.; Wang, T. C.; Chen, Y. S.; Hupp, J. T.; Yildirim, T.; Farha, O. K.; Zhang, J.; Snurr, R. Q. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3279.
- [45] Boyd, P. G.; Chidambaram, A.; García-Díez, E.; Ireland, C. P.; Daff, T. D.; Bounds, R.; Gladysiak, A.; Schouwink, P.; Moosavi, S. M.; Maroto-Valer, M. M.; Reimer, J. A.; Navarro, J. A. R.; Woo, T. K.; García, S.; Stylianou, K. C.; Smit, B. *Nature* **2019**, *576*, 253.
- [46] Yang, W. Y.; Liang, H.; Peng, F.; Liu, Z. L.; Liu, J.; Qiao, Z. W. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 467.
- [47] Cai, C. Z.; Li, L. F.; Deng, X. M.; Li, S. H.; Liang, H.; Qiao, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 427 (in Chinese). (蔡钺智, 李丽凤, 邓小梅, 李树华, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2020**, *78*, 427.)
- [48] Wang, S. H.; Xue, X. Y.; Cheng, M.; Chen, S. C.; Liu, C.; Zhou, L.; Bi, K. X.; Ji, X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 614 (in Chinese). (王诗慧, 薛小雨, 程敏, 陈少臣, 刘冲, 周利, 毕可鑫, 吉旭, 化学学报, **2022**, *80*, 614.)
- [49] Yang, W. Y.; Liang, H.; Qiao, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 785 (in Chinese). (杨文远, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2018**, *76*, 785.)
- [50] Halder, P.; Singh, J. K. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 14591.
- [51] Chung, Y. G.; Haldoupis, E.; Bucior, B. J.; Haranczyk, M.; Lee, S.; Zhang, H. D.; Vogiatzis, K. D.; Milisavljevic, M.; Ling, S. L.; Camp, J. S.; Slater, B.; Ilja Siepmann, J.; Sholl, D. S.; Snurr, R. Q. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 5985.
- [52] Dubbeldam, D.; Calero, S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. *Mol. Simul.* **2016**, *42*, 81.
- [53] Ongari, D.; Boyd, P. G.; Barthel, S.; Witman, M.; Haranczyk, M.; Smit, B. *Langmuir* **2017**, *33*, 14529.
- [54] Willems, T. F.; Rycroft, C. H.; Kazi, M.; Meza, J. C.; Haranczyk, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 134.
- [55] Daglar, H.; Erucar, I.; Keskin, S. *J. Membr. Sci.* **2021**, *618*, 118555.
- [56] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.
- [57] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [58] Ban, S.; Van Laak, A.; De Jongh, P. E.; Van der Eerden, J. P.; Vlugt, T. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17241.
- [59] Widom, B. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2808.
- [60] Evans, D. J.; Holian, B. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4069.
- [61] Altintas, C.; Keskin, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *7*, 2739.
- [62] Accelrys Incorporation, Materials Studio, Version 19.1, Accelrys Inc., San Diego, **2009**.
- [63] Rappe, A. K.; Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3358.
- [64] Martin, M. G.; Ilja Siepmann, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2569.
- [65] Ertl, P.; Schuffenhauer, A. *J. Cheminf.* **2009**, *1*, 8.
- [66] Alibaba.com, Available online: <https://www.alibaba.com>, Accessed on 16 June 2022.
- [67] Ozturk, T. N.; Keskin, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13988.
- [68] Lundberg, S.; Lee, S. I. In *Proceedings of the 31st International Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS'17)*, Ed.: Hook, R., Curran Associates Inc., New York, **2017**, p. 4768.
- [69] Wang, R. H.; Zhong, Y. H.; Bi, L. M.; Yang, M. L.; Xu, D. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 52797.
- [70] Van der Maaten, L.; Hinton, G. *J. Mach. Learn. Res.* **2008**, *9*, 2579.

(Cheng, B.)