

钙或钾催化锯齿形边缘炭化学吸附二氧化碳的波函数和分子反应性研究

王波, 詹世强, 张杰*

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海

收稿日期: 2024年4月23日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

本研究采用波函数理论和密度泛函反应性理论, 系统地研究掺杂了钙(Ca)或钾(K)的锯齿形边缘炭模型的分子反应性以及对其化学吸附二氧化碳(CO₂)性能的影响。通过比较不同金属负载炭模型的电负性、亲电性和亲核性, 得出了CO₂在其炭模型上的化学吸附是亲电反应的结论。并进一步分析了最低未占据分子轨道(LUMO)和最高已占据分子轨道(HOMO), 表明碱土金属Ca或碱金属K的掺杂改变了焦炭的电荷分布特性。通过研究电子局域化函数填色图和电子密度差, 发现负载金属边缘充满更多的孤对电子, 并且该边缘区域电子的局域化程度更高, 因此更容易受到亲电攻击, 易作为吸附位点考虑。借助双描述符、HOMO和LUMO的轨道成分的研究, 预测了在掺杂了Ca或K的炭模型吸附CO₂的位点。此外, 计算了不同模型下化学吸附CO₂释放的能量, 最终吸附CO₂的热力学结果与波函数理论和密度泛函反应性理论的预测结果一致。

关键词

二氧化碳, 密度泛函理论, 波函数理论, 炭, 钙, 钾

Calcium or Potassium Catalyzed Study of the Wave Function and Molecular Reactivity of Carbon Dioxide Chemisorption by Zigzag Edge Carbon

Bo Wang, Shiqing Zhan, Jie Zhang*

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 23rd, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

*通讯作者。

文章引用: 王波, 詹世强, 张杰. 钙或钾催化锯齿形边缘炭化学吸附二氧化碳的波函数和分子反应性研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 326-337. DOI: 10.12677/japc.2024.132038

Abstract

In this study, the molecular reactivity of char models with zigzag edges doped with calcium (Ca) or potassium (K) and the effect on the performance of chemisorption of carbon dioxide (CO₂), were systematically investigated using wave function theory and density functional reactivity theory. By comparing the electronegativity, electrophilicity and nucleophilicity of different metal-doped char models, it was concluded that the chemisorption of CO₂ on their char models is an electrophilic reaction. Further analysis of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) indicated that the charge distribution characteristics of the char model were altered by the incorporation of Ca, an alkaline earth metal, or K, an alkali metal. By studying Coloring map of the electron localization function and the electron density difference, it was found that the loaded metal edge is filled with more lone pair electrons and that the edge region is more electronically localised, making it more susceptible to electrophilic attacks and easy to consider as an adsorption site. With the help of dual descriptors, the study of orbital compositions of HOMO and LUMO, the sites of adsorption of CO₂ in carbon models doped with Ca or K were predicted. In addition, the energy released by CO₂ chemisorption in various models was calculated, and the thermodynamic outcomes of CO₂ adsorption were in agreement with the predictions of wave function theory and density functional reactivity theory.

Keywords

CO₂, Density Functional Reactivity Theory, Wave Function Theory, Char, Ca, K

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知,大量使用碳基化石燃料导致大气中二氧化碳(CO₂)浓度增加,从而引发了温室气体排放(主要是CO₂)导致的全球变暖,加剧了温室效应[1] [2]。为了应对这一挑战来缓解环境恶化,推动低碳经济发展,研究CO₂的高效捕集至关重要。近年来,进行了大量实验和理论研究[3] [4] [5] [6]。

长期以来,扶手椅和锯齿形结构一直被视为炭的典型固有周期性边缘[7] [8] [9],而这些不同边缘结构的电子云分布性质也并不相同,进而影响其化学反应性。Montoya 等人[10]通过实验和理论的方法研究了二氧化碳在碳基材料表面的化学吸附机理,深入探究了石墨烯平面上的气化机理和表面特征。在低覆盖区域,他们观察到CO₂实验吸附能在24~75 kcal/mol之间,CO₂化学吸附能取决于结合位点和碳-氧相互作用。Radovic [11]报道了石墨烯层中锯齿形炭活性位点上CO₂化学吸附的理论构型与原子电荷分布。Allouche 和 Ferro [12]预测了包括CO₂在内的各种大气气体在单原子缺陷石墨表面的吸附能。

已知碱金属、碱土金属和过渡金属能有效促进煤焦与二氧化碳的气化速率[13] [14] [15] [16]。其中,Ca在焦化气化过程中表现出优异的催化性能,包括其能够在低负载量下维持高活性,同时保持催化剂的低团聚和低挥发[17]。然而,从动力学和热力学的角度来看,CO₂的化学还原通常是困难的[18],除非施加高温和高压,但是一些金属催化剂能够在温和条件下促使气化反应发生。特别是碱金属K表现出较高的催化活性,能够将气化温度降低150~200 K [19] [20]。

迄今为止, 已有大量研究从热力学角度探究了 CO_2 对不同结构炭的边缘和面吸附特性。此外, 也有实验研究了碱金属和碱土金属等催化剂对二氧化碳吸附活性的影响。然而, 当不同的碱金属和碱土金属负载在炭结构边缘时, 会导致电子密度分布的变化, 这种变化进一步影响了材料的吸附性能。目前关于这一现象的研究还比较有限, 需要进一步的深入探讨。因此, 本论文旨在深入研究负载了钙或钾金属的锯齿形边缘炭的电子结构, 改善锯齿形边缘炭化学吸附 CO_2 的性能。

2. 计算部分

本文选择由七个芳香环组成的简化锯齿形边缘石墨烯层并分别负载了 Ca 和 K 金属, 作为研究其对二氧化碳吸附性能模型结构[21] [22]。活性位点位于石墨烯层的不饱和边缘碳原子, 其他边缘原子则被氢原子饱和。所有分子结构的几何优化均采用 B3LYP 泛函结合 def2-TZVP 基组, 单点能计算采用了更高精度的 ω B97M-V 泛函结合 def2-QZVPP 基组。此外, 伦敦色散相互作用会影响热力学和结构性质的准确预测, 因此, 本文采用了完善的 D3 方法来描述伦敦色散相互作用。零点能量按 0.985 的因子进行校正, 以减少系统误差并考虑非简谐效应。以上所有计算均使用 ORCA 5.0.4 软件包进行, 采用 Multiwfn 进行波函数分析[23]。为了方便后续分析研究, 一些原子已被编号, 如图 1 所示。后续中的原子标注, 均和图 1 中的一致。

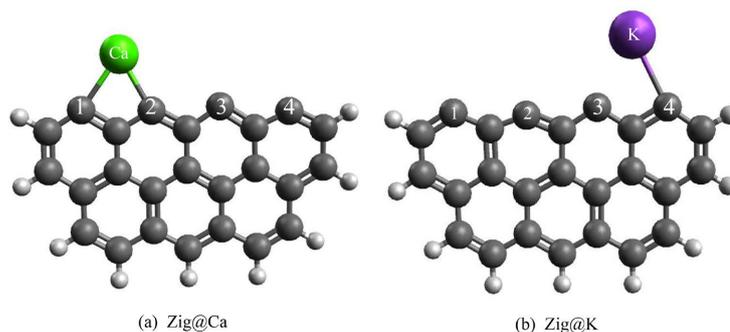


Figure 1. Zigzag carbon model loaded with Ca and K metals
图 1. 负载 Ca 和 K 金属的锯齿形炭模型

本论文基于反应物化学性质预测反应位点, 利用波函数显示不同位点发生反应的难易程度。波函数分析方法数目众多, 原理各有不同, 包括前线轨道理论、福井函数、双描述符、静电势、原子电荷和平均局部离子化能等[24]。

静电势(ESP)为预测反应位点的方法之一, 静电势描述了位于某一点 r 的单位正电荷与当前体系的相互作用能。其计算式如下

$$V_{tot}(\vec{r}) = V_{nuc}(\vec{r}) + V_{ele}(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1)$$

其中 Z 是原子 A 的核电荷, R 代表原子核坐标, ρ 是电子密度。

χ 为 Mulliken 电负性, 是分子中原子对成键电子吸引能力的相对大小的量度, 利用有限差分近似, 电负性计算式如下

$$\chi = \frac{1}{2}(VIP + VEA) = -\frac{(E_H + E_L)}{2} \quad (2)$$

其中, E_H 和 E_L 分别为 HOMO 和 LUMO 的能量

亲电性(ω)作为亲电试剂亲电性的量度, 被定义为

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

亲核性(N_{Nu})被定义为

$$N_{Nu} = E_{H(Nu)} - E_{H(TCE)} \quad (4)$$

2005年由Morell、Grand和Toro-Labbé提出的双描述符(dual descriptor, DD)也是在概念密度泛函理论框架下定义的一种实空间函数。它与福井函数有密切的关系, 其表达式为[25]

$$\Delta f(\vec{r}) = \left[\frac{\partial \eta}{\partial v(\vec{r})} \right]_N = \left[\frac{\partial (f(\vec{r}))}{\partial N} \right]_v \quad (5)$$

其中 η 是体系的化学硬度, 通过有限差分近似, 可以得到双描述符的具体表达式

$$\begin{aligned} \Delta f(\vec{r}) &= f^+(\vec{r}) - f^-(\vec{r}) \\ &= [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})] - [\rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})] = \rho_{N+1}(\vec{r}) - 2\rho_N(\vec{r}) + \rho_{N-1}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6)$$

与福井函数相同, 也可以计算简缩双描述符(condensed dual descriptor, CDD)以便于定量比较每个位点上双描述符的大小[26]

$$\Delta f_A = f_A^+ - f_A^- = 2q_N^A - q_{N+1}^A - q_{N-1}^A \quad (7)$$

3. 结果与讨论

3.1. 化学吸附的反应性质

Parr最初提出的概念密度泛函理论(Conceptual density functional theory, CDFT), 又称密度泛函反应性理论, 是量子化学和波函数分析领域中的重要组成部分, 专门用于预测和解释化学物质的反应活性和反应位点等[27]。该理论涵盖了许多概念, 其中全局反应性指数被认为是解释化学吸附反应性的有力工具, 如电负性、全局亲电性和全局亲核性指数等。电负性衡量了原子在化合物中吸引电子的能力, 值越高表示吸引电子的能力越强。如表1所示, Zig@Ca、Zig@K和CO₂的电负性分别为3.78 eV、3.77 eV和4.95 eV, CO₂的电负性明显高于Zig@Ca和Zig@K, 因此在化学吸附过程中, 电子将从负载金属的锯齿形炭结构向CO₂转移。并且有研究表明, 在活性位点上化学吸附钙, 能够改变部分碳原子的净电荷, 促进二氧化碳的解离并增强其化学吸附。这是因为钙原子可以提供电子, 而氧原子由于更强的电负性而吸引电子[28]。钾等正电原子存在与炭材料表面可以增加碳原子的电子密度, 使其带更多的负电荷[29]。Zig@Ca、Zig@K和CO₂的亲核指数分别为4.86 eV、4.51 eV和-1.2 eV, 亲核指数越高表示提供电子的能力越强。因此, 负载了金属的锯齿形炭结构更容易提供电子, 由此推断Zig@Ca和Zig@K都有利于向CO₂提供电子。

Table 1. The electronegativity (χ), global electrophilicity (ω), and nucleophilicity index (N_{Nu}) of the species in eV
表 1. 结构的电负性(χ)、全局亲电性(ω)和亲核性指数(N_{Nu}), 单位为 eV

结构	χ	ω	N_{Nu}
Zig@Ca	3.78	1.19	4.86
Zig@K	3.77	2.46	4.51
CO ₂	4.95	0.70	-1.20

3.2. Zig@Ca 和 Zig@K 的反应性

3.2.1. HOMO 和 LUMO 轨道

福井谦一提出的前线轨道理论认为,体系的最高占据轨道(HOMO)与亲电反应有关,而体系的最低未占轨道(LUMO)与亲核反应有关。Zig@Ca 的基态为自旋多重度为 2 的开壳系统,有一个未成对的单电子,并且 α 电子和 β 电子分别对应一组 HOMO 和 LUMO 轨道;而 Zig@K 的基态为闭壳系统,所有电子成对。Zig@Ca 和 Zig@K 的 HOMO-LUMO 前沿轨道如图 2 所示,除了 Zig@Ca 中的 α 和 β 电子的 LUMO 前沿轨道受到 Ca 的影响较小外,其他结构中的 HOMO 和 LUMO 轨道主要由边缘的不饱和碳原子和金属原子贡献。这些轨道呈现出集中于金属原子或其附近的前沿碳原子的趋势,说明碱土和碱金属的掺杂改变了焦炭的电荷特性。

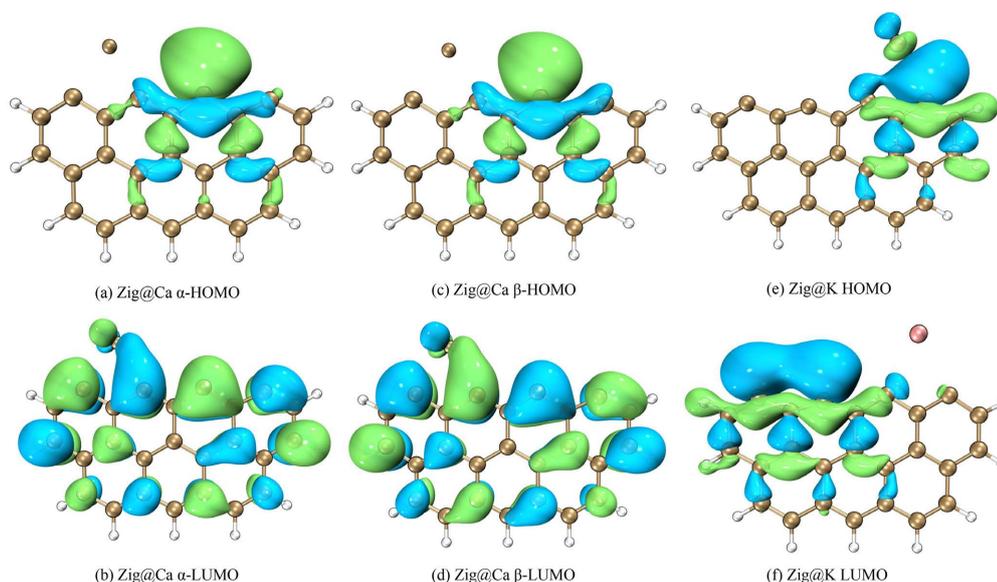


Figure 2. HOMO-LUMO front orbitals for Zig@Ca and Zig@K (isovalue set to 0.02; blue for negative phase, green for positive phase)

图 2. Zig@Ca 和 Zig@K 的 HOMO-LUMO 前沿轨道(等值面设置为 0.02; 蓝色代表负相, 绿色指向正相)

3.2.2. 电子密度差和电子局域化函数

分子的电子密度差(EDD)表示分子结构中实际电子密度与其所有自由态原子的叠加电子密度之差,能更好地理解其电子分布特性。在电子密度差图中,实线与虚线区域分别显示分子形成后电子密度增加和减少的地方。电子局域化函数(ELF)是一种重要的实空间描述符,用于揭示化学体系中的电子结构,展示三维空间中电子分布的局域化程度。电子的局域化程度越高,电子在里面定域性较强,不容易逸出,其数值范围在 0 至 1 之间。ELF 分析将更清晰地展示 Ca 或 K 与缺陷碳质表面的相互作用强度[30]。

Zig@Ca 和 Zig@K 的电子密度差如图 3 所示,其中棕色实线和黑色虚线分别对应于电子密度增加的区域和电子密度减小的区域,原子中心通过棕色直线相互连接。C-C 由稳定的共价键连接,周围的氢原子被孤对电子包围。钙和钾原子周围仍然有自由的孤对电子,尤其是负载金属周围的不饱和碳原子上。可以看出 Zig@Ca 中 C2 和 C3 位点是吸附 CO₂ 过程中主要的电子供体位点,而 Zig@K 中 C1 和 C3 是吸附 CO₂ 过程中主要的电子供体位点。Zig@Ca 和 Zig@K 的电子局域化函数如图 4 所示,填色图根据每一点的电子局域化函数数值大小,用色彩刻度条上的对应的颜色显示,色彩刻度设为 0~1,对应 ELF 函数数值 0~1。由此可知 Zig@Ca 在金属 Ca 附近的缺陷位的 C 具有更高的电子局域化程度,电子定域性更强。

尤其表现在 C3 位点上。因此, 该区域边缘更活泼, 易成为吸附位点。而对于 Zig@K 来说, 缺陷位 C1 和 C3 上面都具有很高的电子定域性。其结果与基于电子密度差图分析预测的吸附位点高度一致。

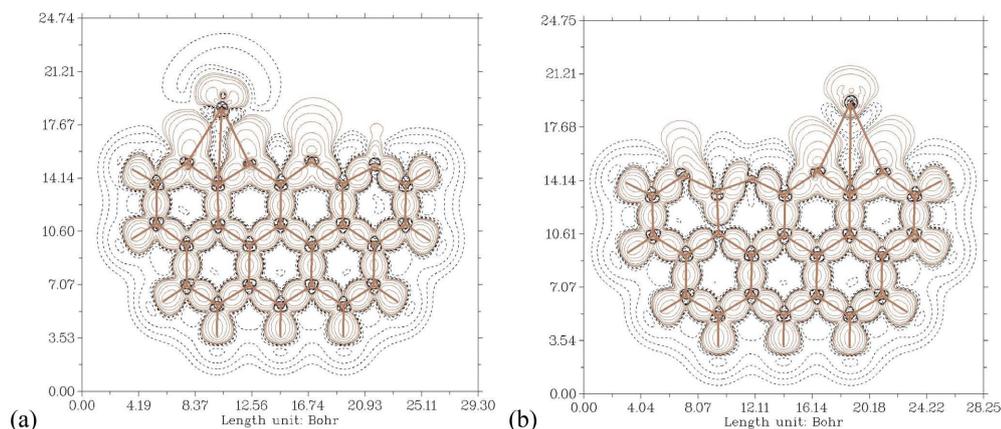


Figure 3. Electron density difference plots for (a) Zig@Ca and (b) Zig@K

图 3. (a) Zig@Ca 和(b) Zig@K 的电子密度差图

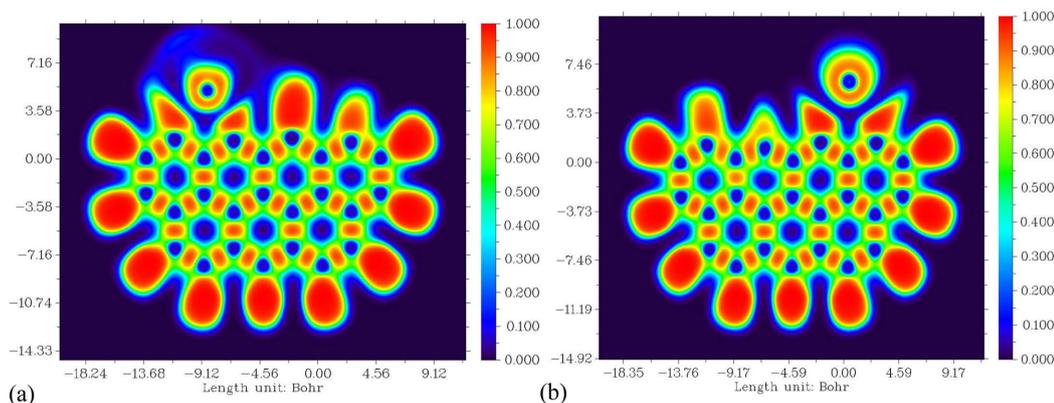


Figure 4. Coloring map of the electron localization function of (a) Zig@Ca and (b) Zig@K

图 4. (a) Zig@Ca 和(b) Zig@K 的电子局域化函数填色图

3.2.3. 分子范德华表面的静电势

静电势由原子核正电荷和电子云电荷两部分共同决定。在原子核附近, 静电势总为正值, 而在离核较远处, 静电势的正负变化取决于电子密度相对于原子核位置的分布情况。静电势与体系的电子结构特点直接相关, 对于研究和预测分子间相互作用至关重要, 特别是在预测亲电和亲核反应位点方面。静电势越正(越负)的区域被认为越有可能吸引亲核(亲电)试剂进攻, 进而发生化学反应。通常所采用的范德华表面(vdW)是基于 Bader 提出的标准, 即电子密度的等值面为 0.001 a.u. (原子单位) [31]。图 5 绘制了 vdW 表面上的 ESP 映射, 以及每个 ESP 范围内的表面积[32] [33]。

在图 5(a)和图 5(c)中, Zig@Ca 和 Zig@K 边缘的不饱和碳周围的 ESP 值为负, 而氢原子最外表面区域的 ESP 值为正。金属原子周围的 ESP 为正值, 并且均包含正极值点。对于两种结构, 不饱和碳周围 ESP 均表现为负值, 其 vdW 表面显示出多个负极值点, 表明不饱和碳很容易受到亲电试剂的攻击。这些推论与电子密度差图和电子局域化函数填色图分析结果相一致。

从图 5(b)和图 5(d)中可以看出, Zig@Ca 和 Zig@K 的 ESP 分布范围都很广泛, 且相对集中在-30~20

kcal/mol。从表 2 可知, 在 Zig@Ca、Zig@K 的 vdW 表面上, ESP 范围分别为 $-51.12\sim 118.70$ kcal/mol 和 $-28.62\sim 67.67$ kcal/mol; vdW 表面的总体 ESP 平均值分别为 -1.31 kcal/mol 和 -1.20 kcal/mol。这意味着 Zig@Ca 在反应过程中提供电子的能力更强。Zig@Ca、Zig@K 的负表面和正表面区域的 ESP 方差值, 分别为 90.65 kcal/mol²和 1112.85 kcal/mol²、 38.92 kcal/mol²和 435.37 kcal/mol²。Zig@Ca 在 vdW 表面上的负 ESP 分布波动很大, 其中 C3 周围具有最负的 ESP 分布。Zig@K 在 vdW 表面上边缘不饱和碳原子 C1 周围具有最负的 ESP 分布, 表明该碳原子容易受到亲电试剂的攻击。

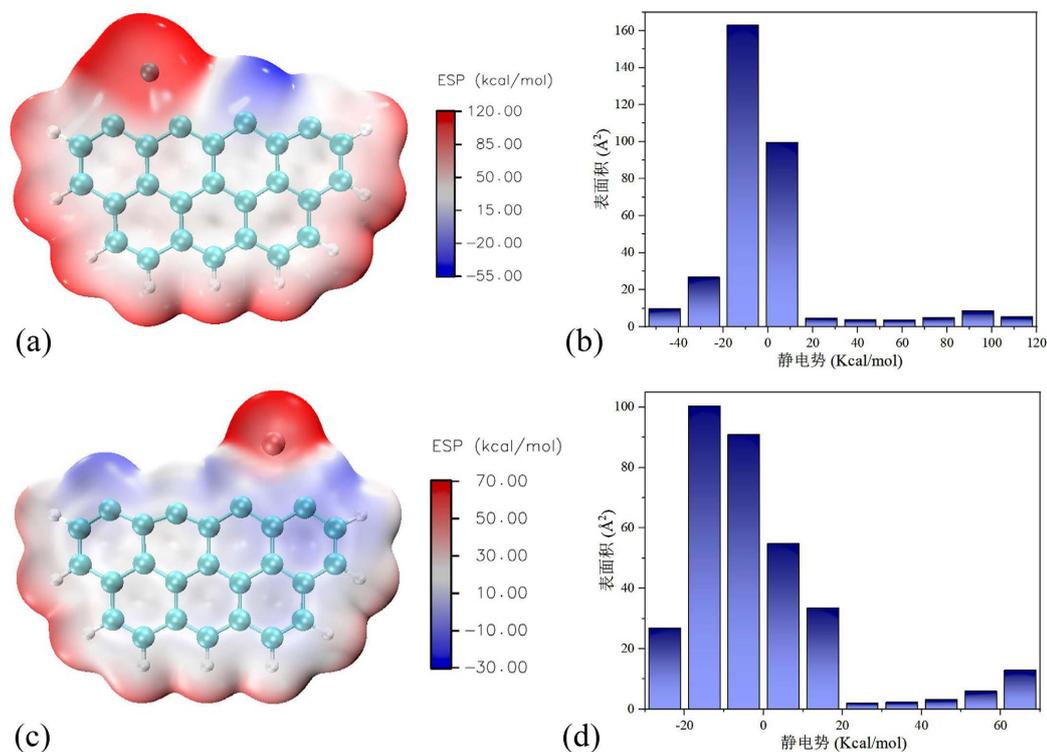


Figure 5. (a) Zig@Ca and (c) Zig@K ESP mapping of molecular vdW surfaces; (b) Zig@Ca and (d)Zig@K the area within each ESP range on the vdW surface

图 5. (a) Zig@Ca 和(c) Zig@K 的 ESP 映射的分子 vdW 表面(b) Zig@Ca 和(d) Zig@K 的 vdW 表面上每个 ESP 范围内的面积

Table 2. Statistics of vdW surface ESP

表 2. vdW 表面 ESP 的统计数据

结构	Area ⁻ (Å ²)	Area ⁺ (Å ²)	ESPmin (kcal/mol)	ESPmax (kcal/mol)	AV (kcal/mol)	Variance ⁻ (kcal/mol ²)	Variance ⁺ (kcal/mol ²)
Zig@Ca	213.35	116.83	-51.12	118.70	-1.31	90.65	1112.85
Zig@K	218.25	114.84	-28.62	67.67	-1.20	38.92	435.37

注: Area⁻: 负 ESP 的表面积; Area⁺: 正 ESP 的表面积 ESPmin: ESP 的最小值; ESPmax: ESP 的最大值; AV: ESP 的整体平均值; 方差⁻: 负 ESP 的方差; 方差⁺: 正 ESP 的方差。

3.3. 化学吸附位点的预测

3.3.1. 双描述符

双描述符 Δf 是概念密度泛函理论框架下用于预测反应位点的方法, 其中 Δf 的负(正)区域分布在原子

周围越大, 该位点就越可能有利于发生亲电(亲核)反应[34]。Zig@Ca 和 Zig@K 的 Δf 等值面图如图 6 所示, 可以观察到 Δf 的负值和正值主要分布在边缘原子周围, 并且主要围绕在金属原子修饰的位点碳附近, 因此边缘处的不饱和碳原子很可能是优先反应的位点。

绿色(蓝色)区域的大小与亲核(亲电)反应的可能性成正比。如图 6(a)和图 6(b)所示, 在 Zig@Ca 的等值面边缘 C4 位点以及 Zig@K 的等值面边缘 C2 位点周围有大量绿色区域(Δf 值为正), 表明这些区域易受亲核试剂的攻击。相反, Zig@Ca 的 C3 活性位点以及 Zig@K 的 C1 周围的区域更容易受到亲电试剂的攻击。通过前文可知, CO_2 在锯齿形炭结构上的化学吸附是亲电反应, 根据双描述符计算结果, CO_2 中的碳容易受到亲核试剂的攻击, 更易与边缘碳的亲电位点结合, 而氧则更为亲电。

为了方便对比不同位点的 Δf 分布, 基于原子电荷计算每个单独原子的简缩双描述符, 并在图中标记了某些原子的 CDD 值, 其单位为 e。Zig@Ca 中的 C3 和 Zig@K 中的 C1 的 CDD 值为负, 意味着其位点是最可能被亲电攻击的; 而 Zig@Ca 中的 C4 和 Zig@K 中的 C2 的 CDD 值为正, 表明这两个位点更容易发生亲核攻击。如图 6(c)所示, 为三种不同二氧化碳吸附结构的双描述符, 从 CO_2 吸附的角度来看, 前两个构型更有利于在边缘碳的活性位点稳定吸附。基于以上讨论, 可以推断在 Zig@Ca 上 CO_2 中的 C 最可能吸附在 C3 位点, O 最可能吸附在 C4 位点, 对于 Zig@K 炭结构, C 最可能吸附在 C1 位点, O 最可能吸附在 C2 位点。

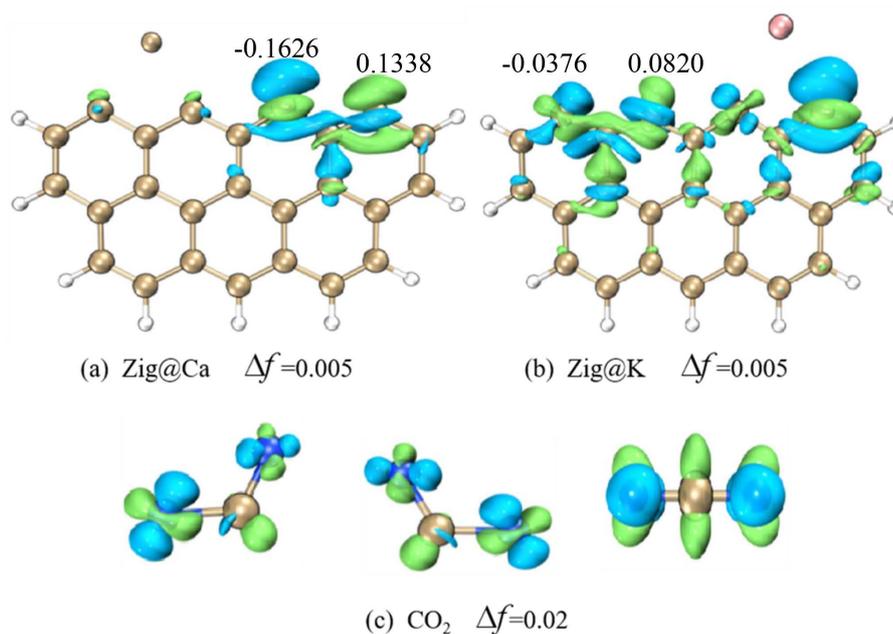


Figure 6. (a) Zig@Ca, (b) Zig@K and (c) CO_2 isosurfaces of double descriptors

图 6. (a) Zig@Ca, (b) Zig@K 和(c) CO_2 双描述符的等值面

3.3.2. 轨道组成

福井谦一提出的前线轨道理论认为, 体系的最高占据轨道(HOMO)和亲电反应有关, 体系的最低空轨道(LUMO)和亲核反应有关, 根据不同原子对 HOMO 或 LUMO 的轨道成分贡献的多少, 可以判断发生亲电反应或亲核反应的位点[35] [36]。表 3 显示了原子在 HOMO 和 LUMO 中的贡献, 对于开壳层 Zig@Ca, C3 原子对 HOMO 的贡献显著大于对 LUMO 的贡献, 而 C2 对 LUMO 贡献大于对 HOMO 贡献。因此 Zig@Ca 中的 C3 易受亲电攻击, 而 C2 易受亲核攻击。在闭壳层 Zig@K 的体系中, 边缘 C 和金属原子

整体亲电, C1 原子对 HOMO 的贡献最小, 说明 C1 的亲核性最强。在化学吸附 CO₂ 的过程中, Zig@K 中的 C1 原子最有可能与 C 结合。这也符合通过双描述符对亲电位点和亲核位点的预测。

Table 3. Contribution of atoms in HOMO and LUMO
表 3. HOMO 和 LUMO 中原子的贡献

结构	原子	n_H	n_L
Zig@Ca	C2	2.25 ^a	13.60 ^a
		2.19 ^b	13.45 ^b
	C3	68.00 ^a	15.63 ^a
Zig@K	C1	0.002	23.11
	C2	0.08	36.71
	C3	2.76	2.58

3.4. CO₂ 的化学吸附

根据前文对二氧化碳在炭结构上吸附位点的讨论, Zig@Ca 炭结构化学吸附 CO₂ 产生了 2 不同种吸附结构, 而 Zig@K 则有 4 种不同吸附结构。优化后的化学吸附几何构型如图 7 所示。在 Zig@Ca 边缘, 二氧化碳在不同位置形成了 Ca@A 和 Ca@B 结构, 其中 CO₂ 的碳原子分别吸附在 C2 和 C3 位点上。而对于 Zig@K 边缘, 则形成了 4 种不同的结构, 分别是 K@A、K@B、K@C 和 K@D。其中, K@A 和 K@B 结构, CO₂ 的碳原子分别吸附在 C1 和 C3 位点上; 而在 K@C 和 K@D 结构中, CO₂ 的碳原子都吸附在了 C2 位点上, 但其中一个氧原子分别吸附在 C1 和 C3 边缘碳位点上。

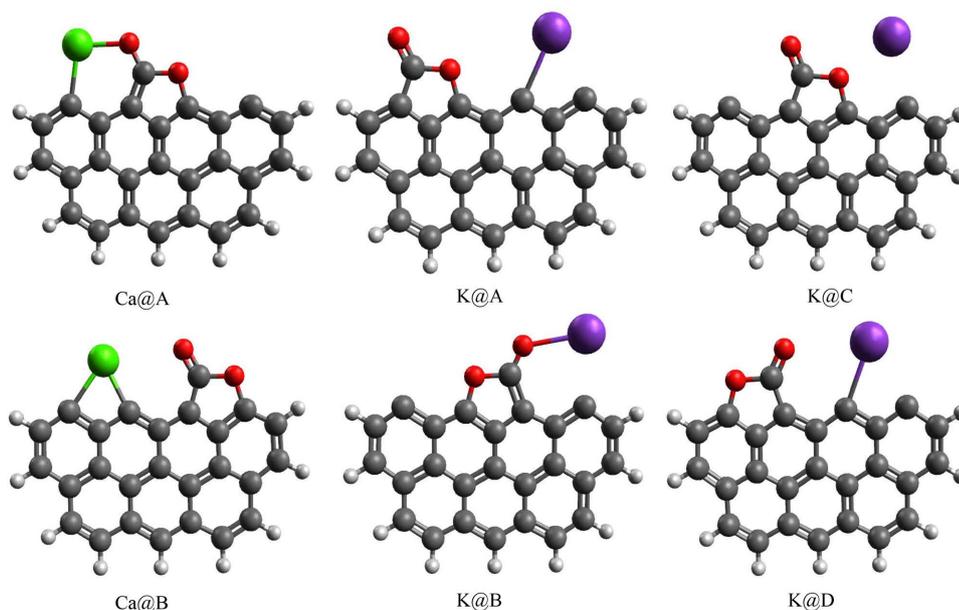


Figure 7. Optimized geometry for chemisorption
图 7. 化学吸附的优化几何图形

针对两种不同金属负载锯齿形炭结构, 计算了其吸附 CO₂ 时不同吸附位点下的吸附能, 预测了各个

结构的稳定性。从表 4 中的热力学数据来看, 对于 Zig@Ca 来说, Ca@B 的吸附能低于第一种吸附结构 Ca@A, 因此 Ca@B 是最可能的化学吸附结构, 即 CO₂ 中的碳原子更倾向于吸附在 C3 位点上, 同时其中一个氧原子更容易吸附在 C4 位点。对于 Zig@K 来说, K@A 结构化学吸附 CO₂ 释放的能量都明显大于其他三种吸附结构释放的能量, 也即 K@A 是最佳的吸附结构。上述分析可以看出热力学结果与波函数预测结果相一致。

Table 4. Relative total electron energies at sites of different chemisorption

表 4. 不同化学吸附的位点的相对总电子能量

结构	$\Delta E(\text{kJ/mol})$	
Zig@Ca + CO ₂	(Ca@A)	(Ca@B)
	-755.95	-776.22
Zig@K + CO ₂	(K@A)	(K@C)
	-861.40	-815.33
	(K@B)	(K@D)
	-795.76	-858.75

4. 结论

本研究采用波函数理论和密度泛函反应性理论, 探究了具有锯齿形边缘炭结构负载 Ca 或 K 金属后的分子反应特性, 以及其对 CO₂ 的化学吸附性能。通过分析得出以下结论:

1) 通过对 CO₂、Zig@Ca 和 Zig@K 的全局反应性指数进行分析, 确定了 CO₂ 在负载了 Ca 和 K 的锯齿形边缘炭上的化学吸附反应为亲电反应。并且碱土和碱金属的掺杂改变了焦炭的电荷特性, 进而影响对 CO₂ 的吸附性能。

2) Zig@Ca 和 Zig@K 的边缘显示出高的 ELF 值, 靠近负载金属边缘不饱和碳的孤对电子更多, 其边缘碳上是最可能发生亲电攻击的位点。表明边缘缺陷位碳的化学反应活性较高, 更容易受到亲电试剂的攻击。

3) 负载 Ca 或 K 后的锯齿形碳基材料改变了其原有边缘缺陷位碳的活性。通过 Zig@Ca 和 Zig@K 吸附不同结构 CO₂ 的热力学分析发现, 对于 Zig@Ca 结构, 在靠近负载金属的不饱和碳具有更强的吸附 CO₂ 能力, 而 Zig@K 结构, 远离负载金属的不饱和碳更具有吸附 CO₂ 的能力。

基金项目

国家自然科学基金资助项目“缺位锚定活性簇修饰铁矿石催化剂及其褐煤挥发分甲烷化性能调控”(项目编号: 22208215); 宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题“低阶煤/生物质共加氢热解半焦气化反应性的基础研究”(项目编号: 2021-K51)。

参考文献

- [1] 曲建翘, 吴义梅. 二氧化碳: 温室效应中不容忽视的气体[J]. 知识就是力量, 2020(6): 78-79.
- [2] 刘兰. 全球极端天气走向常态化[J]. 生态经济, 2021, 37(9): 5-8.
- [3] 闫格. 掺杂铂金属团簇石墨烯吸附及还原 CO₂ 的机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2021.
- [4] Cortés-Arriagada, D., Villegas-Escobar, N. and Ortega, D.E. (2018) Fe-Doped Graphene Nanosheet as an Adsorption Platform of Harmful Gas Molecules (CO, CO₂, SO₂ and H₂S), and the Co-Adsorption in O₂ Environments. *Applied Surface Science*, **427**, 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.216>

- [5] Balasubramanian, R. and Chowdhury, S. (2015) Recent Advances and Progress in the Development of Graphene-Based Adsorbents for CO₂ Capture. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 21968-21989. <https://doi.org/10.1039/C5TA04822B>
- [6] 张灿鹏, 邵志刚. CO₂ 和 CO 分子在五边形石墨烯表面的吸附行为[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019, 51(1): 11-15.
- [7] Enoki, T., Fujii, S. and Takai, K. (2012) Zigzag and Armchair Edges in Graphene. *Carbon*, **50**, 3141-3145. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.004>
- [8] Kim, J., Lee, N., Min, Y.H., Noh, S., Kim, N.K., Jung, S. and Yamada, Y. (2018) Distinguishing Zigzag and Armchair Edges on Graphene Nanoribbons by X-Ray Photoelectron and Raman Spectroscopies. *ACS Omega*, **3**, 17789-17796. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02744>
- [9] He, K., Robertson, A.W., Fan, Y., Allen, C.S., Lin, Y.C., Suenaga, K. and Warner, J.H. (2015) Temperature Dependence of the Reconstruction of Zigzag Edges in Graphene. *Acs Nano*, **9**, 4786-4795. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01130>
- [10] Montoya, A., Mondragon, F. and Truong, T.N. (2003) CO₂ Adsorption on Carbonaceous Surfaces: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Carbon*, **41**, 29-39. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00249-X)
- [11] Radovic, L.R. (2005) The Mechanism of CO₂ Chemisorption on Zigzag Carbon Active Sites: A Computational Chemistry Study. *Carbon*, **43**, 907-915. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.011>
- [12] Allouche, A. and Ferro, Y. (2006) Dissociative Adsorption of Small Molecules at Vacancies on the Graphite (0001) Surface. *Carbon*, **44**, 3320-3327. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.014>
- [13] Malekshahian, M. and Hill, J.M. (2013) Potassium Catalyzed CO₂ Gasification of Petroleum Coke at Elevated Pressures. *Fuel Processing Technology*, **113**, 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.017>
- [14] Zhang, Y., Hara, S., Kajitani, S. and Ashizawa, M. (2010) Modeling of Catalytic Gasification Kinetics of Coal Char and Carbon. *Fuel*, **89**, 152-157. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.004>
- [15] Roncancio, R., Ulcay, M.S., Arango, J.E. and Gore, J.P. (2020) Experimental Study of CO₂ Corn Stover Char Gasification Using Iron Nitrate as a Catalyst under a High-Pressure Environment. *Fuel*, **267**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117237>
- [16] Lahijani, P., Zainal, Z.A., Mohamed, A.R. and Mohammadi, M. (2013) CO₂ Gasification Reactivity of Biomass Char: Catalytic Influence of Alkali, Alkaline Earth and Transition Metal Salts. *Bioresource Technology*, **144**, 288-295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.059>
- [17] Zhang, Y., Ashizawa, M. and Kajitani, S. (2008) Calcium Loading During the Dewatering of Wet Biomass in Kerosene and Catalytic Activity for Subsequent Char Gasification. *Fuel*, **87**, 3024-3030. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.009>
- [18] Calo, J.M. and Perkins, M.T. (1987) A Heterogeneous Surface Model for the "Steady-State" Kinetics of the Boudouard Reaction. *Carbon*, **25**, 395-407. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90011-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90011-X)
- [19] Wen, W.Y. (1980) Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, **22**, 1-28. <https://doi.org/10.1080/03602458008066528>
- [20] McKee, D.W. (1982) Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor—The Catalytic Effects of Alkali Metal Salts. *Carbon*, **20**, 59-66. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90075-6)
- [21] Yang, J., Yuan, S., Wang, S., Yang, M., Shen, B., Zhang, Q. and Wang, Z. (2020) Density Functional Theory Study on the Effect of Sodium on the Adsorption of NO on a Char Surface. *Energy and Fuels*, **34**, 8726-8731. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00987>
- [22] Zhao, T., Song, W., Fan, C., Li, S., Glarborg, P. and Yao, X. (2018) Density Functional Theory Study of the Role of an Carbon-Oxygen Single Bond Group in the NO-Char Reaction. *Energy & Fuels*, **32**, 7734-7744. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01124>
- [23] Lu, T. and Chen, F. (2012) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [24] Cao, J., Ren, Q., Chen, F. and Lu, T. (2015) Comparative Study on the Methods for Predicting the Reactive Site of Nucleophilic Reaction. *Science China Chemistry*, **58**, 1845-1852. <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5494-7>
- [25] Morell, C., Grand, A. and Toro-Labbé, A. (2005) New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 205-212. <https://doi.org/10.1021/jp046577a>
- [26] Yang, W. and Mortier, W.J. (1986) The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines. *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 5708-5711. <https://doi.org/10.1021/ja00279a008>

-
- [27] Geerlings, P., De Proft, F. and Langenaeker, W. (2003) Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, **103**, 1793-1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>
- [28] González, J.D., Mondragón, F. and Espinal, J.F. (2013) Effect of Calcium on Gasification of Carbonaceous Materials with CO₂: A DFT Study. *Fuel*, **114**, 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.039>
- [29] Chen, S.G. and Yang, R.T. (1993) The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C-O-M) Groups vs Clusters (Particles). *Journal of Catalysis*, **141**, 102-113. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1122>
- [30] Lu, T. and Chen, F.W. (2011) Meaning and Functional Form of the Electron Localization Function. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **27**, 2786-2792. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20112786>
- [31] Politzer, P., Murray, J.S. and Concha, M.C. (2002) The Complementary Roles of Molecular Surface Electrostatic Potentials and Average Local Ionization Energies with Respect to Electrophilic Processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, **88**, 19-27. <https://doi.org/10.1002/qua.10109>
- [32] Zhang, J. and Lu, T. (2021) Efficient Evaluation of Electrostatic Potential with Computerized Optimized Code. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 20323-20328. <https://doi.org/10.1039/D1CP02805G>
- [33] Lu, T. and Manzetti, S. (2014) Wavefunction and Reactivity Study of Benzo[a]pyrene Diol Epoxide and Its Enantiomeric Forms. *Structural Chemistry*, **25**, 1521-1533. <https://doi.org/10.1007/s11224-014-0430-6>
- [34] 刘述斌. 概念密度泛函理论及近来的一些进展(英文) [J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 590-600.
- [35] Roy, R.K. (2003) Stockholders Charge Partitioning Technique. A Reliable Electron Population Analysis Scheme to Predict Intramolecular Reactivity Sequence. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 10428-10434. <https://doi.org/10.1021/jp035848z>
- [36] Lu, T. and Chen, F.W. (2011) Calculation of Molecular Orbital Composition. *Acta Chimica Sinica*, **69**, 2393-2406.