

DOI: 10.19666/j.rlfed.202505084

杂质对电石渣碳捕集性能影响的 密度泛函分析

熊亚选^{1,2}, 高梓靖^{1,2}, 何苗^{1,2}, 王辉祥³, 吴玉庭⁴, 张灿灿⁴, 丁玉龙⁵

(1.北京建筑大学未来新材料研究院低碳储用能研究中心, 北京 102600;

2.北京建筑大学低碳储用能创新团队, 北京 102600;

3.北京热力集团有限责任公司西城分公司, 北京 100032;

4.北京工业大学传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124;

5.英国伯明翰大学伯明翰储能中心, 伯明翰 B15 2TT)

[摘要] 电石渣应用于固碳等的研究主要在宏观层面, 微观角度揭示电石渣固碳机理的研究较少, 电石渣中各种杂质对其 CO₂ 吸附活性是否有害目前尚不清楚。对此, 通过 X 射线衍射仪分析电石渣和煅烧前、后的物相成分, 利用密度泛函理论构建了最稳定低指数晶面 CaO-CaO (0 0 1)、CaO-Fe₂O₃ (0 0 1)、CaO-Al₂O₃ (1 1 1)、CaO-MgO (1 0 0)、CaO-SiO₂ (0 0 1), 模拟 CaO 簇在各个杂质支撑表面及掺杂表面的吸附性能及各表面支撑 CaO 对 CO₂ 分子的吸附性能, 分析各吸附体系的吸附能、电子转移、态密度、差分电荷密度等。结果表明: SiO₂ 对吸附过程未产生明显影响; 4 种不同支撑表面均提高了电石渣的抗烧结性能, 作用力强弱依次为 Al₂O₃>Fe₂O₃>MgO>CaO, Al₂O₃ 支撑表面吸附能为-8.82 eV, 分别为 Fe₂O₃、MgO、CaO 支撑表面的 1.24、2.45、3.69 倍; 各表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 的能力相近, CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 MgO 支撑表面支撑 CaO 簇吸附 CO₂ 的电子转移分别为 0.67、0.68、0.71、0.66 e; 杂质的存在能有效提高电石渣作为 CaO 基材料的抗烧结性能, 但对促进 CO₂ 吸附效果不明显; 相比于纯 CaO 支撑表面, 掺杂表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 能力更强, 吸附能和电子转移分别为-4.92 eV、0.71 e。

[关键词] 密度泛函理论; 电石渣; CO₂ 吸附; 抗烧结性能; 工业固废

[引用本文格式] 熊亚选, 高梓靖, 何苗, 等. 杂质对电石渣碳捕集性能影响的密度泛函分析[J]. 热力发电, 2025, 54(10): 105-114. XIONG Yaxuan, GAO Zijing, HE Miao, et al. Effect of impurities on carbon capture performance of calcium carbide slag: density functional analysis[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(10): 105-114.

Effect of impurities on carbon capture performance of calcium carbide slag: density functional analysis

XIONG Yaxuan^{1,2}, GAO Zijing^{1,2}, HE Miao^{1,2}, WANG Huixiang³, WU Yuting⁴,
ZHANG Cancan⁴, DING Yulong⁵

(1. Institute of Advanced Materials, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 102600, China;

2. Low-carbon Energy Storage and Utilization Innovation Team, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 102600, China;

3. Beijing Heat Power Group Co., Ltd., Xicheng Branch, Beijing 100032, China;

4. Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

5. Birmingham Center for Energy Storage, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK)

Abstract: Researches on the application of calcium carbide residues in carbon fixation is mainly conducted at a macroscopic level, with limited studies exploring the carbon fixation mechanism of calcium carbide residues from a microscopic perspective. It remains unclear whether the various impurities present in calcium carbide residues adversely affect the CO₂ adsorption activity of this material. To solve this problem, the phase compositions of

收稿日期: 2025-05-11 网络首发日期: 2025-08-04

基金项目: 北京市教育委员会科研计划项目 (KM201910016011)

Supported by: Research and Development Program of Beijing Municipal Education Commission (KM201910016011)

第一作者简介: 熊亚选 (1977), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为固废储热和低碳建筑技术, xiongyaxuan@bucea.edu.cn.

calcium carbide residues before and after calcination were analyzed using X-ray diffraction, and density functional theory was employed to construct the most stable low-index crystal planes such as CaO-CaO (0 0 1), CaO-Fe₂O₃ (0 0 1), CaO-Al₂O₃ (1 1 1), CaO-MgO (1 0 0) and CaO-SiO₂ (0 0 1). Moreover, the adsorption properties of CaO clusters on various impurity-supported surfaces and doped surfaces were simulated, along with the capabilities of these surfaces to support the adsorption of CO₂ molecules. The adsorption energy, charge transfer, density of states, and differential charge density of each adsorption system were analyzed. The results indicate that SiO₂ does not significantly influence the adsorption process. The four different supported surfaces enhance the anti-sintering performance of calcium carbide residues, with the strength of the effects ranked as follows: Al₂O₃ > Fe₂O₃ > MgO > CaO. The adsorption energy on the Al₂O₃ supported surface is -8.82 eV, which is 1.24, 2.45, and 3.69 times greater than that on the Fe₂O₃, MgO, and CaO supported surfaces, respectively. The capacities of the various surfaces to support CaO in the adsorption of CO₂ are similar, with the electron transfer quantities for the CaO clusters adsorbing CO₂ on the CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, and MgO supported surfaces being 0.67, 0.68, 0.71 and 0.66 e, respectively. The presence of impurities can effectively improve the anti-sintering performance of calcium carbide residue as a CaO-based material, but can not significantly enhance the CO₂ adsorption effect. Compared with the pure CaO supported surfaces, the doped surfaces exhibit a stronger capability for CaO to adsorb CO₂, with adsorption energy and electron transfer quantities being -4.92 eV and 0.71 e, respectively.

Key words: density functional theory; carbide residue; CO₂ adsorption; anti-sintering performance; industrial solid waste

随着全球工业化进程的加速推进,煤炭、石油等传统化石能源的过度消耗持续向大气中排放巨量 CO₂。这种高强度的碳排放模式已对全球生态系统和气候环境造成显著影响^[1],国际社会普遍将碳减排视为可持续发展的核心议题。在此背景下,我国作为当前全球最大的 CO₂ 排放国之一,已明确提出在 2030 年前达成 CO₂ 排放峰值目标,并确保于 2060 年前实现碳中和愿景^[2]。

碳捕集、利用与封存技术包括多种途径与技术,常见捕集技术主要有吸附分离法^[3]、吸收法^[4]和膜分离法^[5]等。与其他技术相比,基于钙基吸附剂循环的 CO₂ 捕集分离技术具有显著优势:CaO 碳酸化与 CaCO₃ 煅烧的可逆反应体系兼具操作流程简洁、CO₂ 吸附容量高、原料成本低廉、循环损耗率低等特性^[6],同时其固态吸附剂便于长期储存和远距离运输,为大规模碳捕集工程提供了经济高效的解决方案。当前主流钙基吸附剂的生产原料主要取材于石灰石、白云石等天然矿物,资源过度开采造成生态环境严重破坏等一系列问题,寻找替代钙源成为亟待解决的重要课题^[7]。

作为全球最大的电石生产国,我国 2024 年电石渣排放量高达近 3 400 万吨,综合利用率却不足三成。以电石渣作为碳捕集钙基吸附剂可以在实现废物利用的同时保护环境。Li 等人^[8]研究发现,尽管电石渣在初始阶段的 CO₂ 吸附能力低于石灰石,但经过 100 次循环处理后,其吸附性能显著优于石灰石,表明其循环稳定性更胜一筹。杨洋等^[9]选取电石渣和钢渣按质量比 1:1 混合进行 CO₂ 捕集和封存,每吨电石渣-钢渣混合骨架材料可实际固定

244.8 kg CO₂, 固碳性能优异。

密度泛函理论(DFT)在解析 CO₂ 分子与 CaO 基材料间原子尺度相互作用机制方面已成为重要工具^[10]。Wu 等人^[11]运用密度泛函理论构建了 CeO₂ 簇在 CaO (001) 面上的构型,通过对比 CO₂ 分子在 CaO (001) 模型以及 CeO₂/CaO (001) 模型上的吸附能,证实了 CeO₂ 的掺杂能够促进 CO₂ 在 CaO 表面的吸附。钙循环(CaL)是一种很有前途的燃烧后 CO₂ 捕集技术,Zhao 等人^[12]以电石渣为 CaO 源,测定了 CaO 和 Ca₃Al₂O₆ 掺杂 CaO 以及 Mn/Ca₃Al₂O₆ 共掺杂 CaO 结构的结构性能和 CO₂ 吸附性能。

目前,对电石渣固碳的研究大多数在宏观层面,只有少部分学者从微观角度揭示电石渣固碳的机理,各种杂质对电石渣的 CO₂ 吸附活性是否有害目前尚不清楚。对此,本文通过 X 射线衍射仪分析电石渣煅烧前、后的物相成分,利用密度泛函理论构建最稳定低指数晶面 CaO-CaO (001)^[13]、CaO-Fe₂O₃ (001)^[14]、CaO-Al₂O₃ (111)^[15]、CaO-MgO (100)^[16]、CaO-SiO₂ (001)^[17];模拟 CaO 簇在各个表面的吸附,分析各吸附体系的吸附能、电子转移、态密度、差分电荷密度等;模拟 CaO (001)、Fe₂O₃ (001)、Al₂O₃ (111)、MgO (100)、SiO₂ (001) 支撑 CaO 对 CO₂ 分子的吸附,分析其能量、电子转移、态密度等参数;从微观角度揭示各种杂质成分对电石渣固碳性能的影响机理。

1 电石渣性能分析

1.1 热重曲线

根据电石渣的分解特性,利用同步热分析仪

(STA 449 F3, NETZSCH) 表征电石渣 (山东某乙炔气体厂) 质量损失随温度变化的曲线, 如图 1 所示。通过观察可知, 电石渣的分解呈现 3 个阶段特性: 室温至 435.0 °C 时, 表面吸附水消除致质量微降; 435.0~489.6 °C 期间, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解为 CaO 和水蒸气, 质量下降 9.51%; 718.5~796.2 °C 阶段, CaCO_3 分解为 CaO 和 CO_2 , 质量降幅达 19.18%, 后续质量稳定, 剩余成分主要为 CaO 粉末。因此, 电石渣煅烧程序设定为从室温以 5 °C/min 升温至 550 °C 并保温 2 h, 再以 5 °C/min 升温至 900 °C, 最后在 900 °C 下保温 6 h, 完成后反向冷却至室温。

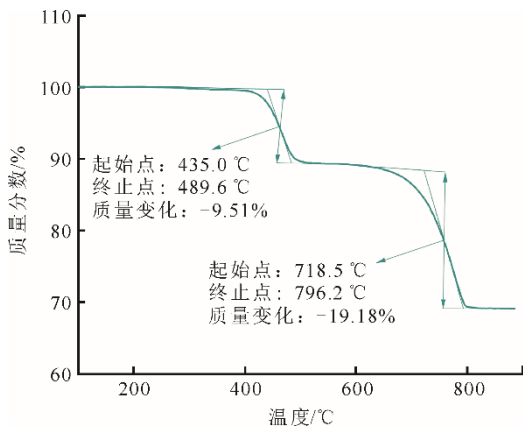


图 1 电石渣的 TG 曲线

Fig.1 Thermogravimetric curve of carbide slag

1.2 电石渣煅烧前、后的化学成分

为深入探究电石渣煅烧前、后的化学成分变化, 采用 X 射线衍射仪对其进行精确表征, 结果如图 2 所示。

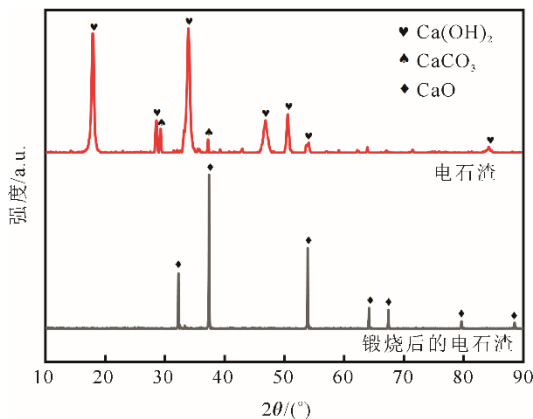


图 2 电石渣煅烧前、后的 X 射线衍射光谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of carbide slag before and after calcination

由图 2 可以发现: 在煅烧处理前, 电石渣的主要物相构成为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ; 而当电石渣经过

煅烧程序处理后, 其内部物相组成发生了显著变化, 原本的主要物相几乎完全消失, CaO 成为主要物相成分。

利用 X 射线荧光光谱仪对煅烧后电石渣的化学成分进行定量分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 经煅烧处理后, 电石渣中的化学成分发生显著转变, CaO 成为绝对主导成分, 质量分数高达 94.42%。同时, 样品中还检测到少量其他氧化物成分, 包括 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 及其他杂质。

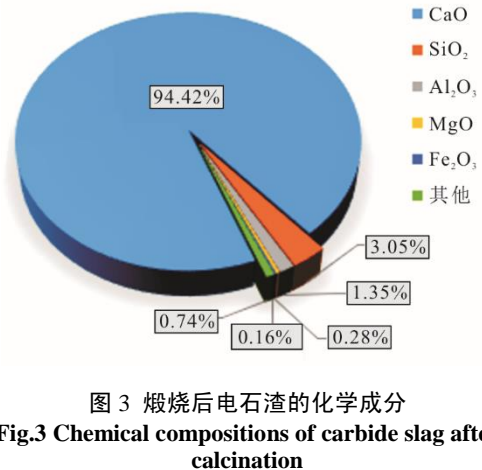


图 3 煅烧后电石渣的化学成分

Fig.3 Chemical compositions of carbide slag after calcination

2 电石渣碳捕集建模

2.1 计算参数

利用 Materials Studio 软件的 CASTEP^[18] (cambridge sequential total energy package) 模块进行计算。利用 Perdew-Wang 1991 (PW91) 泛函和广义梯度近似 (GGA) 对交换相关性进行解释。采用 OTFG 超软赝势对离子核进行处理。电子自洽场 (SCF) 的收敛容限被设定为 10^{-6} eV/atom。能量、最大力、最大应力和最大位移的收敛容限分别为 10^{-5} eV/atom、0.03 eV/Å、0.05 GPa 和 0.001 Å。布里渊区 k 点取样设为 $2 \times 2 \times 2$ 网格, 其值为 0.04 \AA^{-1} 。平面波能量截止值为 571.4 eV。模拟中选择的操作参数基于先前研究中使用的经验参数^[19-20]。

2.2 吸附模型

用于 DFT 计算的 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 都取自无机晶体结构数据库, 其空间群和晶胞参数如表 1 所示。

为了研究 CaO 和不同成分 (CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2) 之间的相互作用, 构建了 $(\text{CaO})_n$ 纳米团簇和 CO_2 分子, 在吸附计算前均进行了相应的几何优化。 $(\text{CaO})_n$ 纳米团簇 ($n > 3$) 主要采用立方形式,

表现出最高的稳定性^[21]。考虑到计算效率,模拟采用了立方(CaO)₄ 纳米团簇(简称 CaO 簇),该模型已在其他文献中显示出可行性^[22-23]。为使基底表面的吸附质能达到足够高的覆盖率,构建了(2×2)的 CaO(001)、Fe₂O₃(001)、Al₂O₃(111)、MgO(100)、SiO₂(001)超晶胞。引入 20 Å 的真空层以规避周期性产生的影响。基底表面模型中底部 2 层原子的笛卡尔坐标被锁定,上方 2 层原子与吸附质则维持完全弛豫的状态,在基底和吸附物之间的初始距离为 3 Å。

表 1 各成分晶胞数据
Tab.1 Crystal cells data of each component

成分	空间群	晶胞参数
CaO	225Fm-4m	$a=b=c=4.81 \text{ \AA}$
Fe ₂ O ₃	R-3C	$a=b=4.74 \text{ \AA}, c=13.36 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃	R-3C	$a=b=4.80 \text{ \AA}, c=13.10 \text{ \AA}$
MgO	FM-3M	$a=b=c=4.25 \text{ \AA}$
SiO ₂	P41212	$a=b=5.15 \text{ \AA}, c=7.23 \text{ \AA}$

3 不同表面对 CaO 簇的吸附特性分析

3.1 吸附能

计算 CaO 簇在不同表面的吸附情况,得到图 4 所示优化结构。

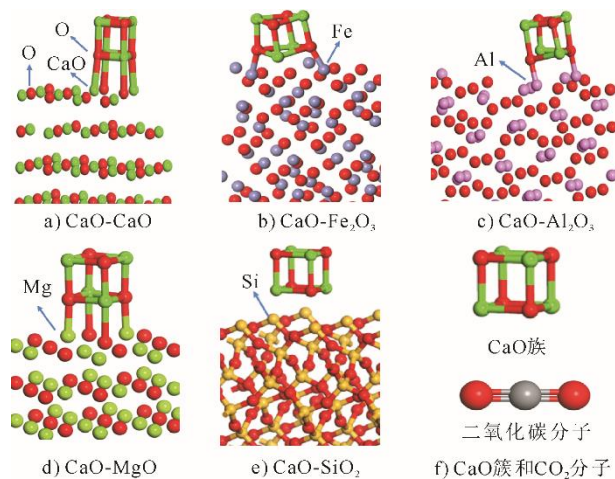


图 4 不同构型的结构优化

Fig.4 Structural optimization for different configurations

从图 4 可以看出,不同支撑表面(杂质氧化物表面)发生的形变不同,即对 CaO 簇的牵引力不同。通过比较不同表面与 CaO 簇吸附能的大小来表征不同表面对 CaO 簇支撑作用强弱,表 2 展示了 CaO 簇在不同表面的吸附能。吸附能计算公式如下:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{system}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

式中: E_{ad} 为吸附能, eV; E_{system} 为吸附后体系的总

能量, eV; E_{surface} 指表面的能量, eV; $E_{\text{adsorbate}}$ 指吸附质的能量, eV。若 E_{ad} 为正值,说明表面对吸附物无法产生吸附作用,互相排斥;若 E_{ad} 为负值,说明吸附物与表面间可以产生吸附作用,且其绝对值越大,吸附作用越强,吸附构型越稳定。

表 2 CaO 簇在不同表面的吸附能
Tab.2 Adsorption energy of CaO clusters on different surfaces

构型	E_{ad}/eV
CaO-CaO(001)	-2.39
CaO-MgO(100)	-3.60
CaO-Fe ₂ O ₃ (001)	-7.14
CaO-Al ₂ O ₃ (111)	-8.82
CaO-SiO ₂ (001)	正值

从表 2 可看出, CaO-SiO₂(001) 构型吸附能为正,从吸附能角度表明二氧化硅对这一过程不产生明显影响。表 2 中 CaO 簇在其他 4 个表面的吸附能绝对值从大到小依次为 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO,表明这 4 种成分作为钙基材料支撑表面时, CaO 簇与整个材料均有较强的键合力,使 CaO 簇的可移动性减弱,因此整个材料的稳定性均增加。从 DFT 计算的宏观体系看,稳定的材料结构使 CaO 基材料具有更高的抗烧结性能。根据吸附能判断 4 种不同支撑表面作用力强弱为: Al₂O₃>Fe₂O₃>MgO>CaO。

3.2 分态密度 (PDOS)

通过计算 O 原子和不同表面原子之间的 PDOS,分析 CaO 簇 CaO-CaO(001)、CaO-Fe₂O₃(001)、CaO-Al₂O₃(111)、CaO-MgO(100)、CaO-SiO₂(001) 表面原子间的相互作用,结果如图 5 所示。由图 5 可以发现:在吸附前,4 个表面的相应原子与 CaO 簇的 O 原子有极少的共振峰,但这只是原子自身轨道内电子分布呈现的特定构型,并没有发生吸附的相互作用;吸附后, CaO 簇中 O 原子的轨道与不同表面相应原子轨道上出现了不同数量的共振峰,表明 CaO 簇与不同表面相互作用的强弱不同;图 5e)所示 CaO-SiO₂(001) 表面在 CaO 簇吸附前、后均没有相应的共振峰,表明该表面的相互作用极其微弱,不会对这一过程产生实质性影响,根据前文,该表面的吸附能为正值,综合吸附能和 PDOS 图可以判断 SiO₂ 对吸附过程无影响,因此,下文不再对二氧化硅表面进行模拟计算,仅分析另外 4 种表面。

图 5a)中,在 CaO 簇的 O 原子 p 轨道和 CaO-CaO(001) Ca 原子 d 轨道之间仅有小部分重叠,

说明 CaO 簇与 CaO (001) 表面的相互作用较弱, MgO (100) 同理。

在另外 2 个表面, 吸附 CaO 簇后共振峰不仅数量增加, 而且明显向低能量方向移动, 例如在图 5c) 中可以发现 CaO 簇中 O 原子的 s 态峰从 -14.11 eV 移动到 -17.95 eV。同理, 在图 5b) 中 CaO 簇中 O 原子的 p 态峰从 -0.47 eV 移动到 -3.99 eV。这一现象说明, CaO 簇与另外 2 个表面间极易发生吸附过程, 该结论与吸附能的相关计算结果高度契合。

此外, 在吸附后的 CaO-Al₂O₃ (111) 表面 (图 5c) 进一步观察到, 在吸附团簇体系内, 团簇原子与表面原子间电子态的重叠区域显著扩增, 这是新化学键得以形成的有力证据^[24], 例如在图 5c) 中, CaO 簇中 O 原子的 s 和 p 电子态与 Al₂O₃ (111) 的 s 和 p 电子态在 -4.51~ -3.72 eV 和 -3.11~ -3.41 eV 有明显重叠。基于上述分析, CaO 簇与不同表面之间形成的化学键对限制 CaO 团簇变形和移动起主要作用, 在宏观上表现出材料的抗烧结性能, 这与杨英的实验结果一致^[25]。从 PDOS 图可知这 4 种材料的相互作用大小为: Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ > MgO 和 CaO。

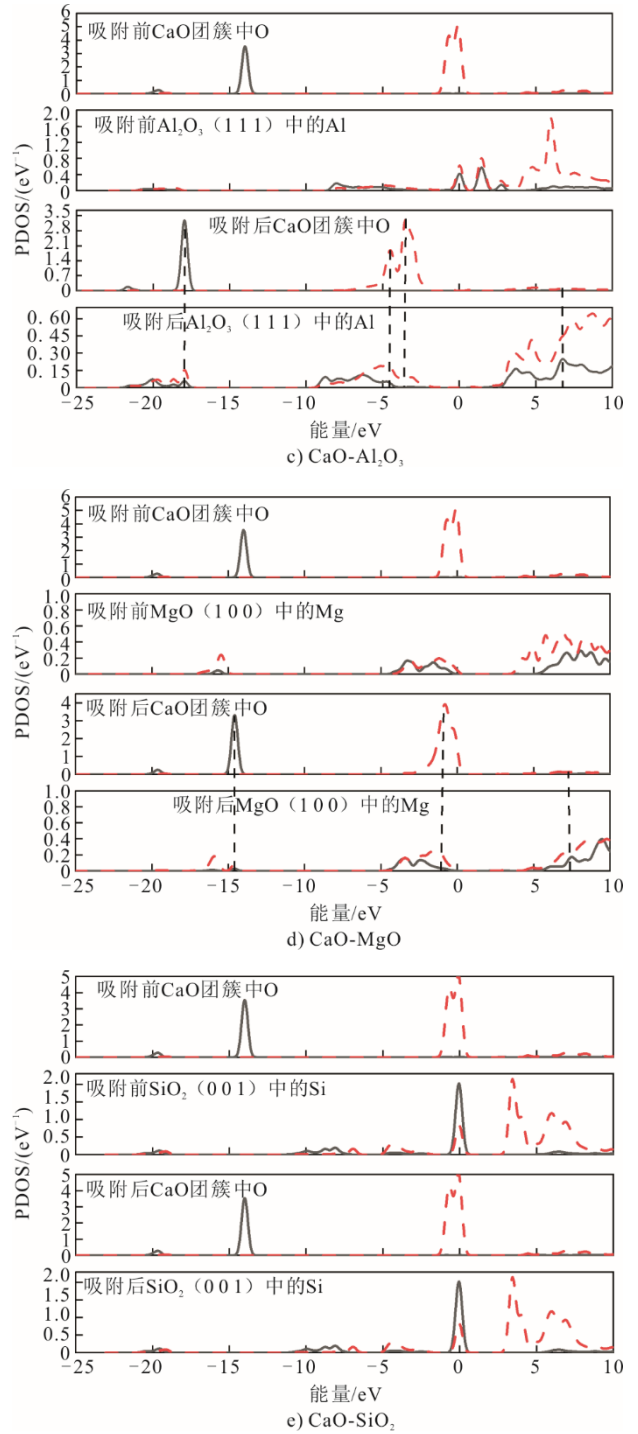
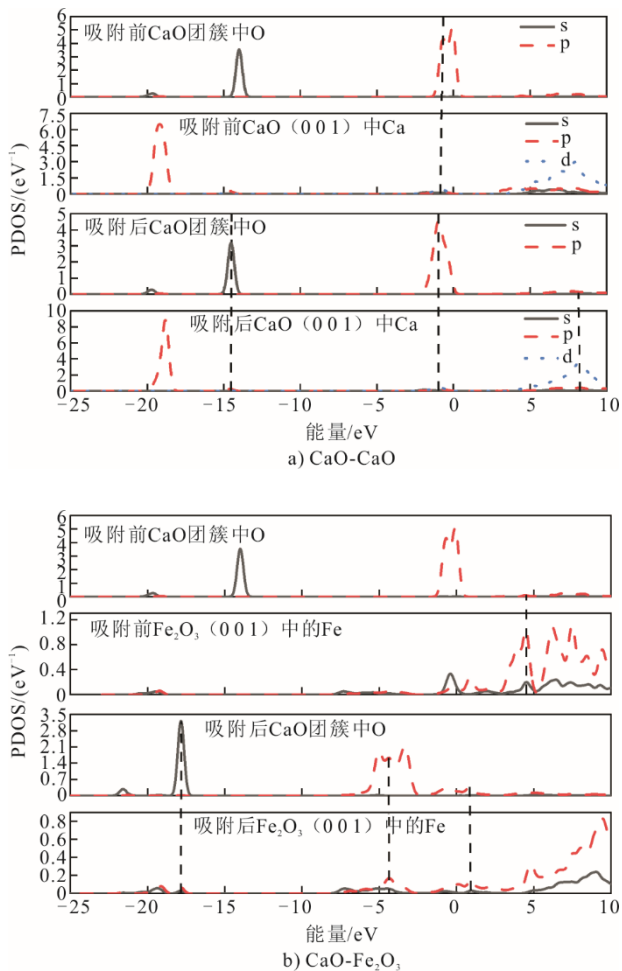


图 5 CaO 簇在不同表面吸附前、后 O 原子和相应表面原子的 PDOS

Fig.5 The PDOS of oxygen atoms and corresponding surface atoms of CaO clusters before and after the adsorption on different surfaces

4 不同表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 分析

4.1 结构参数与吸附能

为了分析不同支撑表面对 CaO 吸附 CO₂ 性能的影响, 在优化后的结构中加入 1 个 CO₂ 分子, 在 CaO 簇上 CO₂ 分子均倾向于吸附在 O 位的顶部^[26],

如图6所示。在对称的CaO-CaO(001)和CaO-MgO(100)模型中,只选择1个O顶位进行CO₂吸附,而在不对称的CaO-Fe₂O₃(001)和CaO-Al₂O₃(111)模型中,分别选取2个O顶位吸附,分别计算后仅取吸附能绝对值更大、具有更高的吸附活性、更易吸附CO₂的O顶位分析。

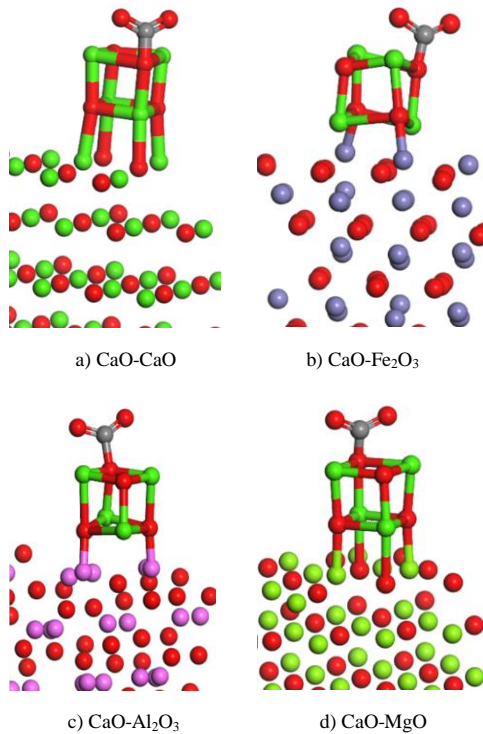


图6 不同支撑表面的CO₂吸附最佳构型

Fig.6 The optimal configurations for CO₂ adsorption on different supporting surfaces

不同支撑表面对应的结构参数、吸附能和电子转移(从CaO簇到CO₂)如表3所示,计算得到CO₂中C与CaO簇中O之间的距离,CO₂中C-O键的长度,和优化构型的O-C-O键角度数。CaO支撑表面优化构型中的 $d_{(C-O)}$ 、CO₂键长、CO₂键角分别为1.371 Å、1.270 Å、127.9°,这与实验结果(CO₂键长=1.294 Å)和Amin等人的计算结果($d_{(C-O)}$ =1.369 Å、CO₂键长=1.280 Å、CO₂键角=127.8°)相似^[12,27-28],这些结果证实了CO₂分子的化学吸附。

根据表3中的吸附能数据与电子转移量分析可知,相较于CaO支撑表面,Fe₂O₃和Al₂O₃两种杂质支撑表面展现出更为优异的CO₂吸附性能。具体而言,Fe₂O₃和Al₂O₃支撑表面在吸附过程中形成的化学键能更有利于CO₂分子的固定,且电子转移效率的提升促进了吸附体系的稳定性,从而增强了其对CO₂的吸附能力。

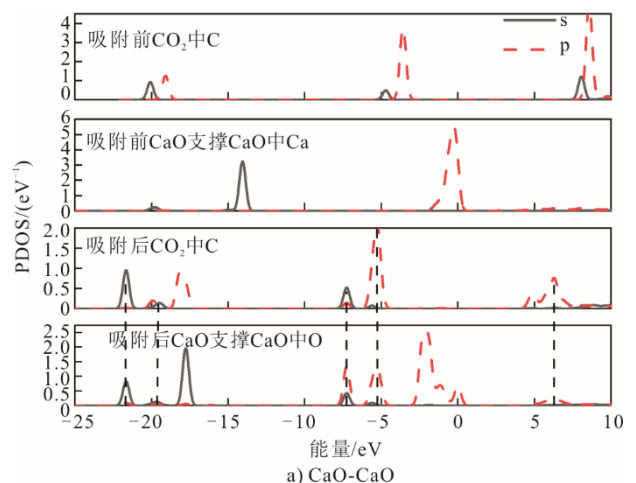
表3 不同表面支撑CaO吸附CO₂结构参数与吸附能
Tab.3 Structural parameters and adsorption energy of CaO for CO₂ adsorption on different surfaces

支撑表面	$d_{(C-O)}/\text{Å}$	CO ₂ 键长/Å	CO ₂ 键角/(°)	E_{ad}/eV	电子转移/e
CaO	1.371	1.270/1.270	127.9	-4.89	0.67
MgO	1.377	1.270/1.270	128.4	-4.85	0.66
Fe ₂ O ₃	1.379	1.332/1.223	128.0	-4.99	0.68
Al ₂ O ₃	1.351	1.256/1.255	127.9	-5.02	0.71

4.2 分态密度(PDOS)和差分电子密度(EDD)

仅通过电子转移现象只能证明吸附过程的发生,而综合分析电子密度变化与轨道相互作用关系将为相关研究提供更为可靠的结论支撑^[29]。PDOS图揭示了不同表面支撑CaO吸附CO₂的电子特性。图7为不同支撑表面的CaO在吸附CO₂前、后,CO₂的C原子和CaO的O原子的PDOS图。由图7可以发现,在吸附前,4种表面支撑的CaO簇中的O原子与CO₂的C原子有极少的共振峰,CaO-CaO和CaO-MgO中O的电子态位于费米能级附近,而CaO-Fe₂O₃和CaO-Al₂O₃中的电子态位于离费米能级更远的地方。吸附过程结束后,4种支撑表面在整个能量范围内均出现多个共振峰,说明C原子和O原子之间存在强相互作用。CaO中O的p态的峰被分成5个小峰,其中3个与CO₂中C的s和p态的峰重叠。此外,在多处也发现了明显的重叠区,例如图7c)中的-18.22 eV和-23.12 eV处,这些重叠区域表明形成了稳定的键,证实了在优化的结构中发生了化学吸附。

图7中O原子电子态出现能级降低的情况,且共振峰向低能量方向移动,同样证实了吸附过程的发生。4种支撑结构的C和O原子之间均存在强相互作用,说明整个体系的稳定性高,从微观上验证了4种支撑结构中的CaO对CO₂的强吸附性能。



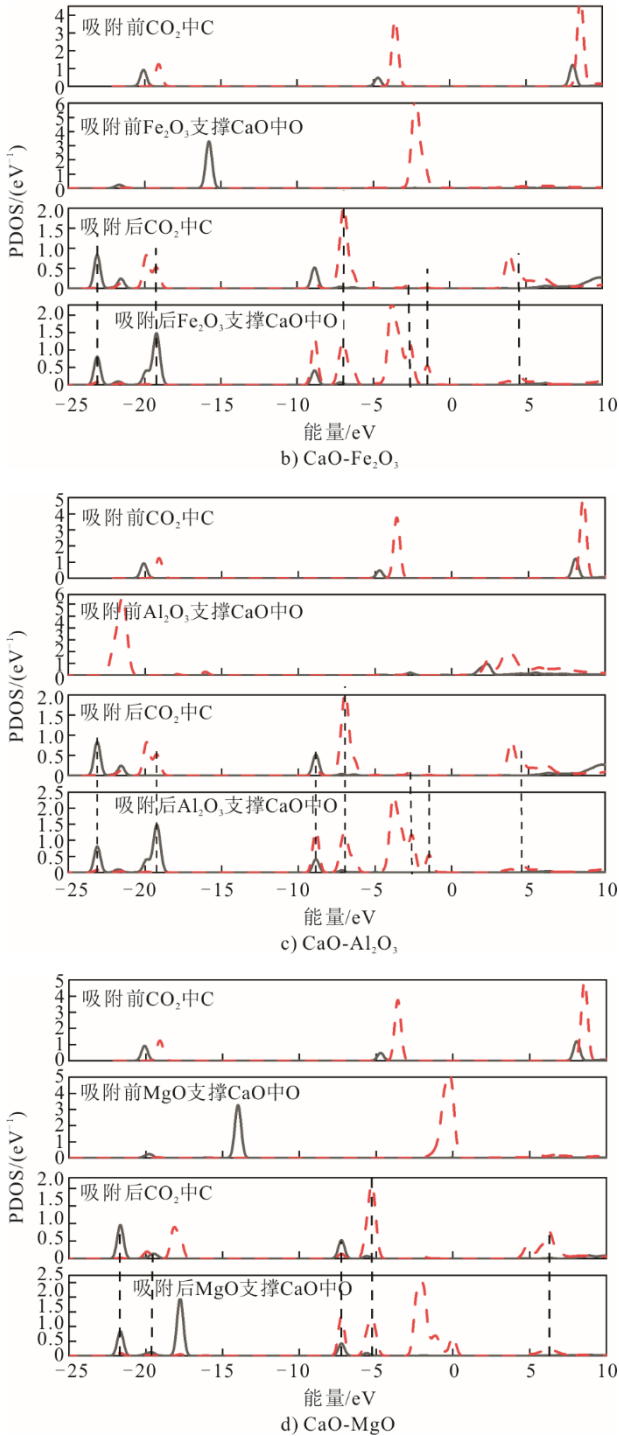


图 7 CO₂ 在不同表面吸附前、后 C 原子和 CaO 簇中 O 原子的 PDOS

Fig.7 The PDOS of carbon atoms and oxygen atoms in CaO clusters before and after the adsorption of CO₂ on different surfaces

为进一步阐明优化后 CaO 和 C3A 支撑 CaO 吸附 CO₂ 的电子特性,除表 3 中的 E_{ad} 和图 7 的 PDOS 外,还对差分电子密度 (EDD) 进行了分析。C 原子和 O 原子间的电子转移情况如图 8 所示。由图 8 可见 C 原子与 O 原子的电子云之间存在显著的重

叠区域,表明 C-O 键的形成^[30]。红色电子云表示电子富集,蓝色电子云表示电子缺失。

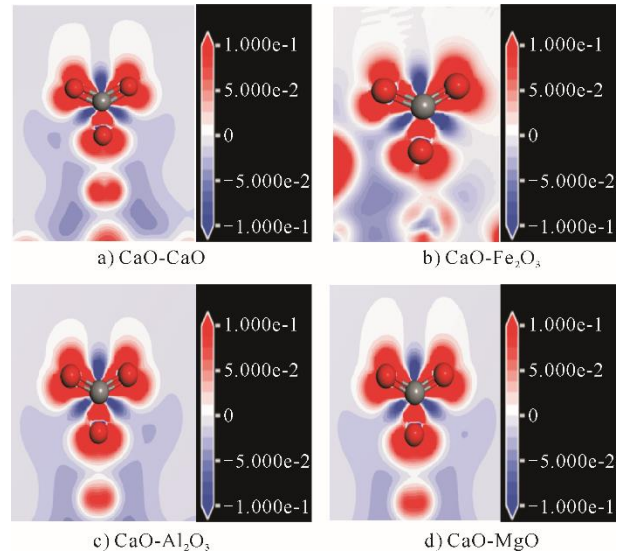
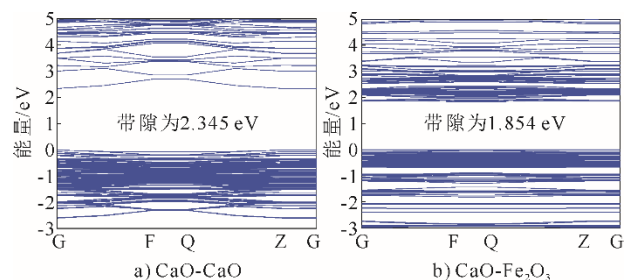


图 8 不同吸附表面吸附 CO₂ 的 EDD 图谱
Fig.8 EDD spectra of CO₂ adsorption on different adsorption surfaces

结合表 3 中的电子转移和图 8,图 8a)~图 8d) 的电子转移分别为 0.67、0.68、0.71、0.66 e。CaO-Al₂O₃ 略高的电子转移表示在 Al₂O₃ 表面支撑下 C 和 O 原子的相互作用较强。同时可以看到,图 8c) 中 O 原子附近电子云范围较广,颜色较深,说明电子更容易向 Al₂O₃ 支撑 CaO 表面的 O 原子汇集。EDD 图谱分析结果与 E_{ad} 和 PDOS 分析结果一致。

4.3 能带分析

能带图揭示了不同表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 的电子跃迁行为及难易程度。图 9 为不同支撑表面的能带图。由图 9 可以看出,CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 MgO 4 种支撑表面的带隙分别为 2.345、1.854、1.644、2.260 eV。图 9a) 中 CaO 支撑表面的带隙低于实验值^[31],这种情况源于 GGA 功能化手段的运用,其会造成对多种材料带隙的低估^[32]。然而,仅 CaO 禁带宽度减小这一现象尚不足以判定其绝缘体特性,依据 4 种支撑表面的带隙数值可对其半导体行为进行初步判定。



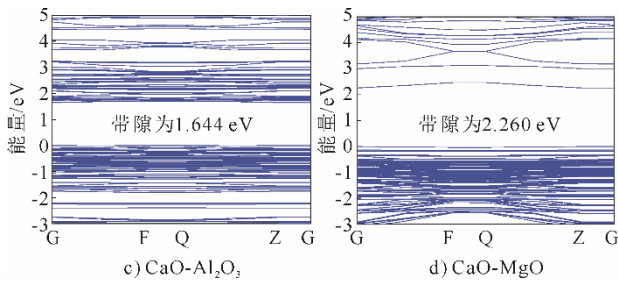


图9 不同支撑表面的能带图
Fig.9 Band structural diagrams of different supporting surfaces

带隙越小,电子更易实现从最高占据分子轨道(HOMO)到最低未占据分子轨道(LUMO)的跃迁过程,表现为CO₂在该材料中更容易吸附和扩散。图9中不同支撑表面的带隙值表明,不同支撑表面相较于CaO支撑CaO表面均促进CaO簇吸收CO₂,其中Al₂O₃支撑CaO表面吸附CO₂能力最强,这与EDD、 E_{ad} 和PDOS分析结果一致。

5 掺杂表面支撑CaO吸附CO₂分析

为进一步分析不同成分之间相互作用的影响,选取前文所提到的CO₂吸附性能最好的Al₂O₃杂质成分掺杂到CaO(001)表面进行CO₂模拟吸附。计算CaO簇的2个O顶位,选取吸附能绝对值最大的位置作为最佳吸附位,即吸附的最佳构型,如图10所示。

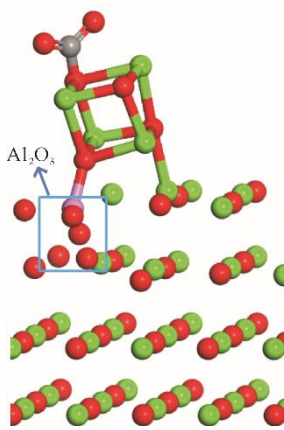


图10 掺杂表面支撑CaO吸附CO₂的最佳构型
Fig.10 The optimal configuration for the adsorption of CO₂ using surface-supported CaO

计算得到CO₂中C与CaO簇中O之间的距离,CO₂中C-O键的长度,和优化构型的O-C-O键角度数,如表4所示。

根据表3、表4中的吸附能数据与电子转移量分析可知,掺杂表面的吸附能和电子转移分别为

-4.92 eV、0.71 e, 介于Al₂O₃支撑表面(-5.02 eV, 0.71 e)和CaO支撑表面(-4.89 eV, 0.67 e)之间。掺杂表面表现出强于CaO支撑表面而弱于Al₂O₃支撑表面的CO₂吸附性能,初步表明Al₂O₃杂质的存在提升了电石渣吸附CO₂性能。具体而言,掺杂表面支撑CaO在吸附过程中形成的化学键更有利于CO₂分子的固定,且电子转移效率的提升促进了吸附体系的稳定性,从而增强了其对CO₂的吸附能力。

表4 掺杂表面支撑CaO吸附CO₂结构参数与吸附能
Tab.4 Structural parameters and adsorption energy of CaO supported on mixed surfaces for CO₂ adsorption

表面	$d_{(C-O)}/\text{\AA}$	CO ₂ 键长/ \AA	CO ₂ 键角/(°)	E_{ad}/eV	电子转移/e
掺杂表面	1.371	1.273/1.273	127.95	-4.92	0.71

掺杂表面支撑CaO吸附CO₂前、后C原子和CaO簇中O原子的PDOS如图11所示。

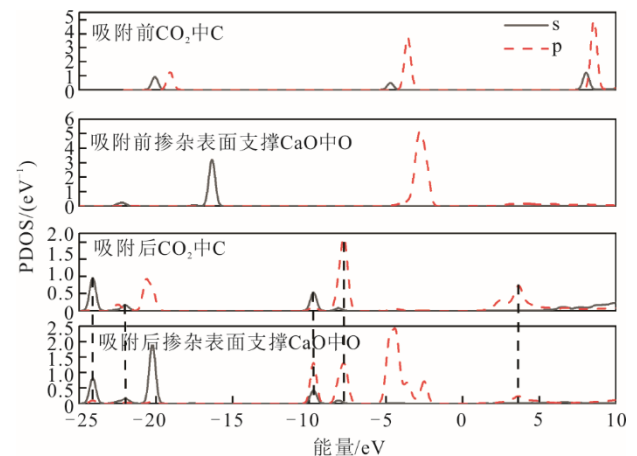


图11 CO₂在掺杂表面吸附前、后C原子和CaO簇中O原子的PDOS

Fig.11 The PDOS of carbon atoms and oxygen atoms in CaO clusters before and after the adsorption of CO₂ on the doped surface

通过PDOS分析可见:吸附前,O原子与C原子的电子态峰未出现重叠,表明二者之间未产生显著的电子相互作用;吸附后,在掺杂表面支撑的CaO吸附CO₂构型中,C原子与O原子的电子态不仅在-24.5~-20.6 eV、-9.5~-7.8 eV及3.4 eV附近形成多个显著的共振峰,且与纯CaO支撑表面相比,二者电子态的重叠区域向更低能量区间(左侧)迁移,证明掺杂表面支撑CaO吸附CO₂构型中C原子和O原子间的相互作用更强,即该构型比CaO支撑表面吸附CO₂能力更强。

掺杂表面支撑CaO吸附CO₂前、后C原子和

CaO 簇中 O 原子的 EDD 图谱如图 12 所示。通过分析可知, C 原子与 O 原子的电子云分布显著重叠, 表明二者间形成了强电子相互作用。此外, 前文提到掺杂表面的电子转移 (0.71 e) 大于 CaO 支撑表面 (0.71 e), 同时根据图 8a) 和图 12 可以看出, 图 12 中 O 原子附近红色电子云范围较广、颜色较深, 表明在掺杂表面支撑的 CaO 中的 O 原子和 CO₂ 中的 C 原子相互作用更强, 相比于 CaO 支撑表面, 电子更易向掺杂表面支撑 CaO 中的 O 原子汇集, EDD 图谱分析结果与 E_{ad} 、PDOS 分析结果一致。

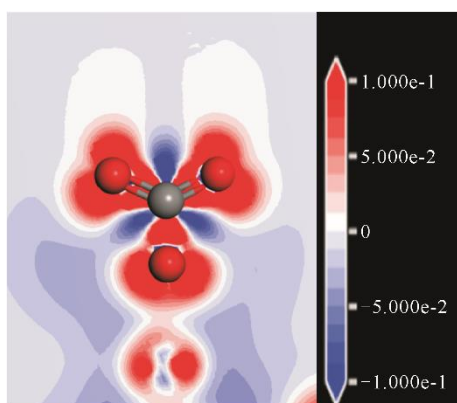


图 12 掺杂表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 的 EDD 图谱
Fig.12 EDD spectra of CaO supported on a doped surface for CO₂ adsorption

6 结 论

通过 DTF 构建了 CaO-CaO (001)、CaO-Fe₂O₃ (001)、CaO-Al₂O₃ (111)、CaO-MgO (100)、CaO-SiO₂ (001) 5 种不同的支撑表面以及 CaO 簇和 CO₂, 通过对不同材料支撑表面吸附前、后的吸附能、结构参数、分态密度、差分电子密度等分析, 得到以下主要结论。

1) SiO₂ 表面在支撑 CaO 吸附时吸附能为正, 且 CaO 簇在该表面吸附前、后均没有相应的共振峰, 表明 SiO₂ 对这一过程不产生明显影响。

2) CaO 基材料内部若形成稳定的结构构造, 其宏观抗烧结性能将得到显著提升, 4 种不同支撑表面作用力强弱为 Al₂O₃ > Fe₂O₃ > MgO > CaO。

3) 通过不同支撑表面的分态密度分析, 与 MgO 和 CaO 构型相比, Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 构型的 PDOS 图上共振峰数量更多, 且向低能量方向移动。从 PDOS 图初步分析这 4 种材料的相互作用大小为 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ > MgO 和 CaO。

4) 不同表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 后, 各个支撑表面的吸附能分别为 -4.89、-4.85、-4.99、-5.02 eV,

电子转移 (从 CaO 簇到 CO₂) 分别为: 0.67、0.66、0.68、0.71 e, 带隙分别为 2.345、1.854、1.644、2.260 eV, 各表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 的能力相近。

5) Fe₂O₃、Al₂O₃、MgO 等杂质的存在能有效提高电石渣作为 CaO 基材料的抗烧结性能, 但对促进 CO₂ 吸附效果不明显。

6) 相比于纯 CaO 支撑表面, 掺杂表面支撑 CaO 吸附 CO₂ 能力更强, 吸附能和电子转移分别为: -4.92 eV、0.71 e。

[参 考 文 献]

- [1] 胡淑芬, 郭亚亭. 习近平关于实现碳达峰碳中和重要论述的三维价值向度[J]. 中国石油大学学报(社会科学版), 2024, 40(2): 83-89.
HU Shufen, GUO Yating. The Three-dimensional value dimension of Xi Jinping's important discussion on the realization of carbon peak and carbon neutrality[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Social Sciences), 2024, 40(2): 83-89.
- [2] 陈浮, 王思遥, 于昊辰, 等. 碳中和目标下煤炭变革的技术路径[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1452-1461.
CHEN Fu, WANG Siyao, YU Haochen, et al. Technological innovation paths of coal industry for achieving carbon neutralization[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1452-1461.
- [3] 李红. 醇胺溶液捕集 CO₂ 过程的氧化、热降解研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 1.
LI Hong. Study on the oxidation and thermal degradation of CO₂ capture process by amine solution[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 1.
- [4] SOO X Y D, LEE J J C, WU W Y, et al. Advancements in CO₂ capture by absorption and adsorption: a comprehensive review[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2024, 81: 102727.
- [5] WARMUZINSKI K, TANCZYK M, JASCHIK M. Experimental study on the capture of CO₂ from flue gas using adsorption combined with membrane separation[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 37: 182-190.
- [6] WANG S, YAN S, MA X, et al. Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 3805-3819.
- [7] 曹春霞, 王波, 成怀刚, 等. 电石渣及二氧化碳资源化利用现状与展望[J]. 化工矿物与加工, 2022, 51(2): 1-9.
CAO Chunxia, WANG Bo, CHENG Huaigang, et al. The status and outlook of the resource utilization of calcium carbide slag and carbon dioxide[J]. Industrial Minerals & Processing, 2022, 51(2): 1-9.
- [8] LI Y, SUN R, LIU C, et al. CO₂ capture by carbide slag from chlor-alkali plant in calcination/carbonation cycles[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 9: 117-123.
- [9] 杨洋, 熊亚选, 任静, 等. 碳捕捉对电石渣-钢渣复合相变储热材料性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(12): 3690-3698.
YANG Yang, XIONG Yaxuan, REN Jing, et al. Effects of CO₂ capture on carbide-steel slag shape-stable phase-change composites[J]. Energy Storage Science and

- Technology, 2023, 12(12): 3690-3698.
- [10] TANG Y M, HUANG R, YU Y J, et al. Mechanism of coal thermochemical utilization based on DFT methods: a review[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(2): 116-125.
- [11] WU J, LIU X, ZHANG R, et al. A novel (CaO/CeO₂)@CeO₂ composite adsorbent based on microinjection titration-calcination strategy for CO₂ adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140485.
- [12] ZHAO W, LI Y, YANG Y, et al. Revealing co-promotion mechanism of Mn/Ca₃Al₂O₆ on CO₂ adsorption performance of CaO in calcium looping by density functional theory[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125165.
- [13] YAN X, LI Y, ZHAO J, et al. Density functional theory study on CO₂ adsorption by Ce-promoted CaO in the presence of steam[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(5): 6197-6208.
- [14] 覃昊, 林常枫, 龙东腾, 等. 高指数晶面结构氧化铁化学链燃烧反应活性及深层还原反应机理(英文)[J]. 物理化学学报, 2015, 31(4): 667-675.
QIN Wu, LIN Changfeng, LONG Dongteng, et al. Reaction activity and deep reduction reaction mechanism of a high index iron oxide surface in chemical looping combustion[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(4): 667-675.
- [15] 陈鹏, 杨超, 袁定旺, 等. Al₂O₃ 在 Al(111)面形核机理的第一性原理[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 505-509.
CHEN Peng, YANG Chao, YUAN Dingwang, et al. First-principle study of Al₂O₃ nucleation mechanism on Al (1 1 1) surface[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(5): 505-509.
- [16] 王琴, 徐会金, 韩兴超, 等. MgO/Mg(OH)₂ 热化学储热反应的第一性原理研究[J]. 化工学报, 2021, 72(3): 1242-1252.
WANG Qin, XU Huijin, HAN Xingchao, et al. First principle calculation of thermochemical heat storage with MgO/Mg(OH)₂ reaction[J]. CIESC Journal, 2021, 72(3): 1242-1252.
- [17] 刘艳. SiO₂/交联聚丙烯酰胺核壳微球的分子动力学模拟及实验研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017: 1.
LIU Yan. Molecular dynamics simulation and experimental study of SiO₂/cross-linked polyacrylamide core-shell microspheres[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017: 1.
- [18] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [19] LIU L, HONG D, GUO X. A study of metals promoted CaO-based CO₂ sorbents for high temperature application by combining experimental and DFT calculations[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 22: 155-163.
- [20] MA X, HUANG X, ZHANG H, et al. Effect of calcium aluminates on the structure evolution of CaO during the calcium looping process: a DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139552.
- [21] BATRA P, GABA R, ISSAR U, et al. Structures and stabilities of alkaline earth metal oxide nanoclusters: a DFT study[J]. Journal of Theoretical Chemistry, 2013, 2013(1): 720794.
- [22] LI B, LI Y, DOU Y, et al. SiC/Mn co-doped CaO pellets with enhanced optical and thermal properties for calcium looping thermochemical heat storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130305.
- [23] MA X, LI Y, DUAN L, et al. CO₂ capture performance of calcium-based synthetic sorbent with hollow core-shell structure under calcium looping conditions[J]. Applied Energy, 2018, 225: 402-412.
- [24] MONTIEL E, CRUZ J, GONZALES J C, et al. Fe *n* clusters (*n*=2~7) interaction with furan ring: DFT studies over iron surface suitability for furan adsorption[J]. Journal of Cluster Science, 2011, 22: 459-471.
- [25] 杨英. 共掺杂改性电石渣在 CaO/CaCO₃ 循环中的储热特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2023: 1.
YANG Ying. Thermochemical heat storage performance of co-doped modified carbide slag in CaO/CaCO₃ cycles[D]. Jinan: Shandong University, 2023: 1.
- [26] JOACHIM S, YI C, SHAMIL S, et al. Oxygen scrambling of CO₂ adsorbed on CaO(1)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(34): 18625-18634.
- [27] AMIN S, KRISHNAMURTY S, AHMAD D M, et al. Size and morphology dependent activity of Cu clusters for CO₂ activation and reduction: a first principles investigation[J]. ChemPhys-Chem, 2024, 25(24): e202400442.
- [28] YANG P, DUAN L, TANG H, et al. Explaining steam-enhanced carbonation of CaO based on first principles[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2018, 8(6): 1110-1123.
- [29] DE SILVA V, AHAMED A, SAMARANAYAKE P, et al. Adsorption mechanisms of leuco-malachite green dye on graphene surfaces: a density functional theory study at varying temperatures[C]//13th YSF Symposium. 2025: 2.
- [30] 张旭昀, 汤静, 常庆, 等. Cu(110)晶面催化还原 CO₂ 制备甲酸机理的第一性原理研究[J]. 功能材料, 2024, 55(4): 4102-4110.
ZHANG Xuyun, TANG Jing, CHANG Qing, et al. First principles study on the catalytic reduction mechanism of CO₂ to formic acid on Cu (110) crystal surface[J]. Journal of Functional Materials, 2024, 55(4): 4102-4110.
- [31] MEDEIROS S K, ALBUQUERQUE E L, MAIA JR F F, et al. Structural and optical properties of CaO[J]. Microelectronics Journal, 2005, 36(11): 1058-1061.
- [32] RIVAS-SILVA J F, NGUYEN D K, HOAT D M, et al. Electronic structure tuning in alkaline earth oxides: the role of functional choice[J]. Canadian Journal of Physics, 2025, 103(4): 456-469.

(责任编辑 李园)