

文章编号: 1001-3555(2023)05-0419-09

氮掺杂石墨烯负载单原子 Zr 催化 CO₂ 加氢的 密度泛函理论研究

王炜泽¹, 刘 璐^{1*}, 胡延岗¹, 王广钊²

(1. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 长江师范学院 电子信息工程学院 超常配位键工程与新材料技术重庆市重点实验室, 重庆 408100)

摘要: 基于密度泛函理论计算, 研究了 H₂ 和 CO₂ 在氮掺杂石墨烯负载单原子 Zr 催化剂 (ZrN_x-Gr) 上的吸附和 CO₂ 催化加氢反应. H₂ 和 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 上单独吸附的吸附能分别为 -0.49 和 -2.17 eV, 在 H₂ 和 CO₂ 共吸附状态下, 吸附能为 -2.24 eV, 均高于在 ZrN₄-Gr 表面的吸附能, 表明 ZrN₃-Gr 表面更利于 CO₂ 加氢反应的发生. 在 ZrN₃-Gr 表面, CO₂ 在共吸附后保持了其单独吸附时的特性, 削弱了 H₂ 分子的吸附. CO₂ 在 ZrN_x-Gr 表面催化加氢反应起始于 H₂ 和 CO₂ 的共吸附构型, 沿反式 HCOOH 路径形成甲酸盐 (HCOO*) 中间体, 然后 HCOO* 基团吸附 H 原子形成反式甲酸, 在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 表面该路径的反应能垒分别为 1.85 和 2.48 eV. 另一路径为产生 CO 与 H₂O 的反应, 在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 表面的反应能垒分别为 1.86 和 1.73 eV, 表明 ZrN₃-Gr 更利于 CO₂ 加氢生成甲酸反应的发生, 而 ZrN₄-Gr 表面更利于 CO 的产生.

关键词: CO₂ 催化加氢; 石墨烯; 密度泛函理论; 甲酸; CO

中图分类号: O643.3; TK91

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.001

近年来, 随着工业及交通运输的迅速发展, 全球二氧化碳 (CO₂) 排放量逐年增加, 并于 2021 年再创排放量新高, 达到 3.39×10^{10} t, 若各国不进行有力的减排治理措施, 未来 9 年内将耗尽剩余的“碳排放”预算, 这会对全球气候造成灾难性的影响^[1]. “碳达峰碳中和”已成全球学术界、工业界的热点问题, 研究机构和学者正在探索高效的 CO₂ 治理方式. 在众多 CO₂ 的转化利用技术中, CO₂ 催化加氢是理想的低碳技术之一, 以 CO₂ 为碳源, 将其转化为甲醇 (CH₃OH)、甲烷 (CH₄)、甲酸 (HCOOH) 等高附加值产品, 一方面可以治理二氧化碳, 减少温室气体的排放; 另一方面催化加氢后的产物具有高经济效益和环境效益.

负载金属催化剂是常见的加氢催化剂, 并已在工业上实现商业化应用. 在众多催化剂载体材料中, 石墨烯 (Gr) 因其优异的力学性能、高比表面积、高电导率及较低的成本而被认为是一种优秀的载体材料. 但无缺陷的完美石墨烯是化学惰性的, 实验研究

表明, 掺杂金属原子的方法可以有效调整石墨烯薄片的化学性质, 使其对 CO₂ 吸附增强, 并提高表面反应活性^[2-3], 且石墨烯上的空位与金属原子结合足够稳定, 可用于化学反应^[4]. 金属原子与周围配位原子的相互作用, 会在金属原子周围产生电荷积累, 这块区域表现出较高的催化活性^[5]. Esrafilii 等^[6] 采用密度泛函方法 (DFT) 研究掺杂 Ti 的石墨烯纳米片 (Ti-Gr) 氢化 CO₂ 的能力, 研究表明 Ti 原子掺杂能够增加石墨烯的表面缺陷, 改善石墨烯表面反应活性, 同时加强催化剂稳定性. Sirijaraensre 等^[7] 采用密度泛函方法用石墨烯负载金属铜研究 CO₂ 氢化生成甲酸的催化反应路径, 研究表明石墨烯表面的 Cu 对 H₂ 具有强吸附性, 为 H₂ 异裂提供反应位点, 生成的 Cu-H 易于和 CO₂ 完成后续的氢化. Esrafilii 等^[8] 利用石墨烯为载体, 采用第一性原理研究金属 Pt 及 Ni 作为负载氢化 CO₂ 的催化活性, 由于 Pt 原子中的正电荷较 Ni 原子更多, 更显著地影响了表面的反应性能, 因此 Pt 掺杂石墨烯具有更高的

收稿日期: 2023-04-23; 修回日期: 2023-07-06.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51906090)(The National Natural Science Foundation of China (No. 51906090)).

作者简介: 王炜泽 (2002-), 男, 本科, 研究方向为等离子体还原二氧化碳. E-mail: vanvise99@163.com (Wang Wei-ze(2002-), Male, Undergraduate, Studying on plasma purification of organic waste gas. E-mail: vanvise99@163.com).

* 通信联系人, E-mail: liuenergy@ujs.edu.cn.

催化活性. Kumar 等^[9]研究氮掺杂石墨烯负载铜原子催化剂将 CO₂ 氢化为甲醇的产量, 实验对比结果表明氮掺杂石墨烯负载铜原子催化剂的甲醇产量为吡啶 N 掺杂石墨烯的 2 倍, Cu 原子掺杂对于提升反应活性, 增加反应物产量具有正向作用.

此外, 调整载体的结构和组成对改良催化活性也是一种方法^[10]. 由于 N 原子比 C 原子具有更高的电负性, 将 N 引入配位环境中, 作为金属原子的配位原子^[11], 可以改变电子态的空间和能量分布, 从而显著提高金属掺杂石墨烯薄片的表面活性^[12]. N 掺杂石墨烯主要以下 3 种构型: 吡啶 N, 石墨 N, 吡咯 N, 研究表明, 吡啶 N 构型最有利于金属原子的结合^[13-14]. Deerattrakul 等^[14]采用水热还原的方法将 N 掺杂在石墨烯中, 研究其对 CO₂ 加氢制甲醇产量的影响, 研究表明在 3 种 N 掺杂石墨烯构型中, 吡啶 N 掺杂石墨烯更有利于改善金属的分散, 能够促进 H₂ 的解离, 增强 CO₂ 的吸附, 从而促进甲醇的产生, 通过实验结果对比发现, N 掺杂石墨烯的甲醇产量是未掺杂石墨烯的 4 倍. 在 N 掺杂石墨烯基础上, 进一步引入金属替代 N 原子, 可以形成性能优良的单原子催化剂. Liu 等^[15]采用第一性原理对 PtN₃-Gr 的研究表明, N 掺杂可以在石墨烯的费米能级附近引入局域缺陷态, 使锚定的 Pt 原子的扩散与聚集更加困难, 从而有效提升掺杂 Pt 原子的稳定性. Liu 等^[16]发现 FeN₄-Gr 在 CO₂-CO 转化过程中表现出良好的性能, 且在吸附表面能促进 CO₂ 的活化和质子化. Cai 等^[2]对多种过渡性金属 (Sc、Ti、Cu、Zn 等) 掺杂 N₄-Gr 进行了研究, 研究结果表明, N₄-Gr 结构可以改善金属原子对 CO₂ 的吸附能力, 通过对比得出, Ti 原子掺杂 N₄-Gr 具有最强的吸附能力和最高的电荷转移能力. Wang 等^[17]采用 DFT 研究 NiN₃-Gr 中 Ni 结合位点不同对结构稳定性的影响, 研究表明 Ni 被 3 个吡啶 N 原子包围的位置产生的吸附能最低, 吸附高度最小, 为最有利的吸附点.

研究发现, Zr 掺杂可显著提高石墨烯对气体分子的吸附, 学者在开发吸附材料、探测材料、储氢材料等方面进行了研究^[18-19]. 然而, 目前对于 Zr、N 共掺杂石墨烯的催化性能及其在 CO₂ 催化转化方面的研究尚为不足. 我们利用密度泛函理论计算, 对比了 CO₂ 和 H₂ 在 ZrN_x 掺杂石墨烯 (ZrN_x-Gr) 上的吸附, 探讨 ZrN_x-Gr 催化 CO₂ 加氢制甲酸和 CO 的反应机理.

1 计算方法及模型

采用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件包^[20-21], 基于广义梯度近似 (GGA-PBE)^[22] 和投影增强波 (PAW)^[23] 方法对 ZrN_x-Gr 体系进行计算. N₃-Gr 和 N₄-Gr 是氮掺杂石墨烯的常见结构, 因此在石墨烯原胞基础上, 采用 $p(5 \times 5)$ 超胞建模, 构建了 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 体系使用 $5 \times 5 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格进行弛豫和态密度计算, 截断动能取 520 eV, 表面结构弛豫收敛的判定标准为 Hellmann-Feynman 力小于 -0.2 eV/nm. 利用 bader 电荷来评价反应中的电子转移情况, 采用 CI-NEB 方法搜索过渡态^[24].

ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 的形成能计算公式如下:

$$E_{\text{form, ZrN}_3\text{-Gr}} = E_{\text{ZrN}_3\text{-Gr}} + 4\mu_{\text{C}} - (E_{\text{Gr}} + 3\mu_{\text{N}} + E_{\text{Zr}}) \quad (1)$$

$$E_{\text{form, ZrN}_4\text{-Gr}} = E_{\text{ZrN}_4\text{-Gr}} + 6\mu_{\text{C}} - (E_{\text{Gr}} + 4\mu_{\text{N}} + E_{\text{Zr}}) \quad (2)$$

其中 E_{form} 为形成能, $E_{\text{ZrN}_3\text{-Gr}}$ 和 $E_{\text{ZrN}_4\text{-Gr}}$ 分别为 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 的总能量, μ_{N} 为 N₂ 分子能量的一半, μ_{C} 为石墨烯中单个碳原子的能量, E_{Gr} 和 E_{Zr} 分别为石墨烯的能量和 Zr 金属原胞中单个原子的能量.

将 CO₂ 等吸附物定义为 X, X 在 ZrN_x-Gr 上的吸附能 (E_{ads} , eV) 定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{XC}} - E_{\text{C}} - E_{\text{X}} \quad (3)$$

其中, E_{XC} 代表吸附物 X 吸附在 ZrN_x-Gr 时复合界面的总能量, E_{C} 与 E_{X} 分别代表掺杂 ZrN_x 的石墨烯的能量和吸附物 X 的能量.

吸附的焓变和吉布斯自由能的变化 (25 °C) 采用如下公式计算:

$$\Delta H = \sum_{\text{products}} (E_0 + H_{298}) - \sum_{\text{reactants}} (E_0 + H_{298}) \quad (4)$$

$$\Delta G = \sum_{\text{products}} (E_0 + G_{298}) - \sum_{\text{reactants}} (E_0 + G_{298}) \quad (5)$$

其中, E_0 是静态计算得到的体系能量, H_{298} 和 G_{298} 是 25 °C 时体系的焓值和吉布斯自由能.

2 结果和讨论

2.1 H₂ 和 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 表面的吸附

首先计算了 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 的形成能, 分别为 4.19 和 2.33 eV, 因此 ZrN₄-Gr 是更容易形成的结构. 由于催化反应发生的第一步是反应物吸附在催化剂表面, 因此进一步比较了 H₂ 和 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 上的吸附情况. 图 1 和图 2 分别为 H₂ 和 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 表面最稳定的

吸附结构和差分电荷密度 (EDD) 图, 由 H₂ 和 CO₂ 吸附引起的吸附能、焓变、吉布斯自由能和电荷转移等数据如表 1 所示. H₂ 和 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 表面吸附的构型没有很大的差异. H₂ 均平行于石墨烯表面在 Zr 位点吸附, 吸附能分别为 -0.49 eV (ZrN₃-Gr) 和 -0.47 eV (ZrN₄-Gr), 两个 H 原

子与 Zr 形成几乎等距的化学键, H—H 键从自由态的 0.074 分别增加到吸附态的 0.088 nm (ZrN₃-Gr) 和 0.082 nm (ZrN₄-Gr). 由 EDD 图可见, H 原子之间的电荷密度略微减小, Zr 与两个 H 原子之间的电荷密度明显增加, 说明 H—H 之间相互作用减弱, Zr—H 之间相互作用增强.

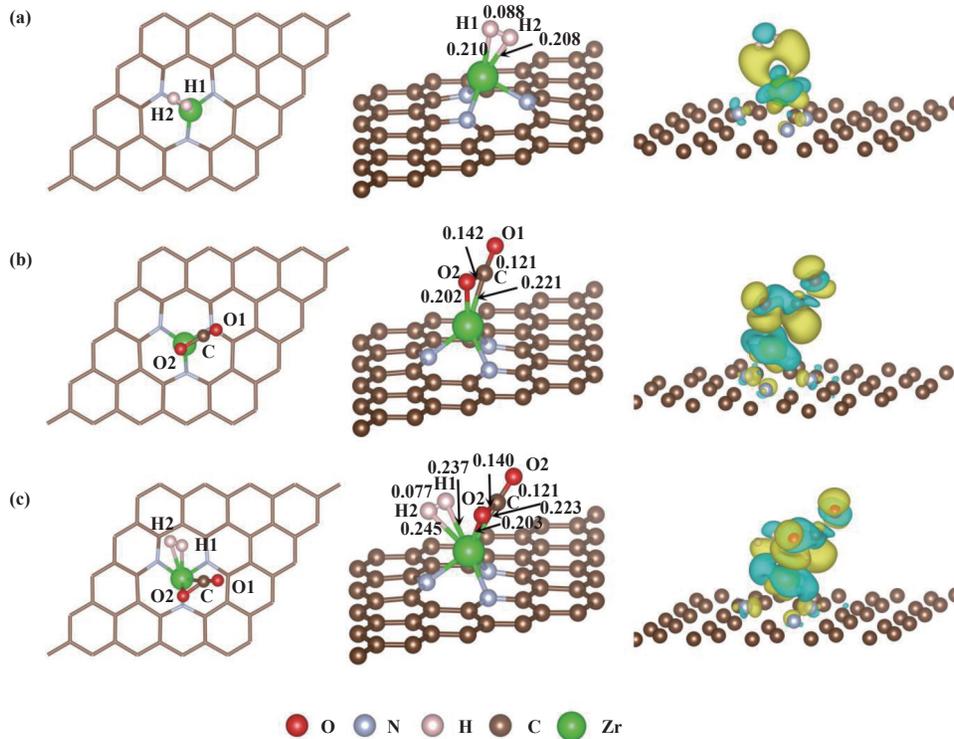


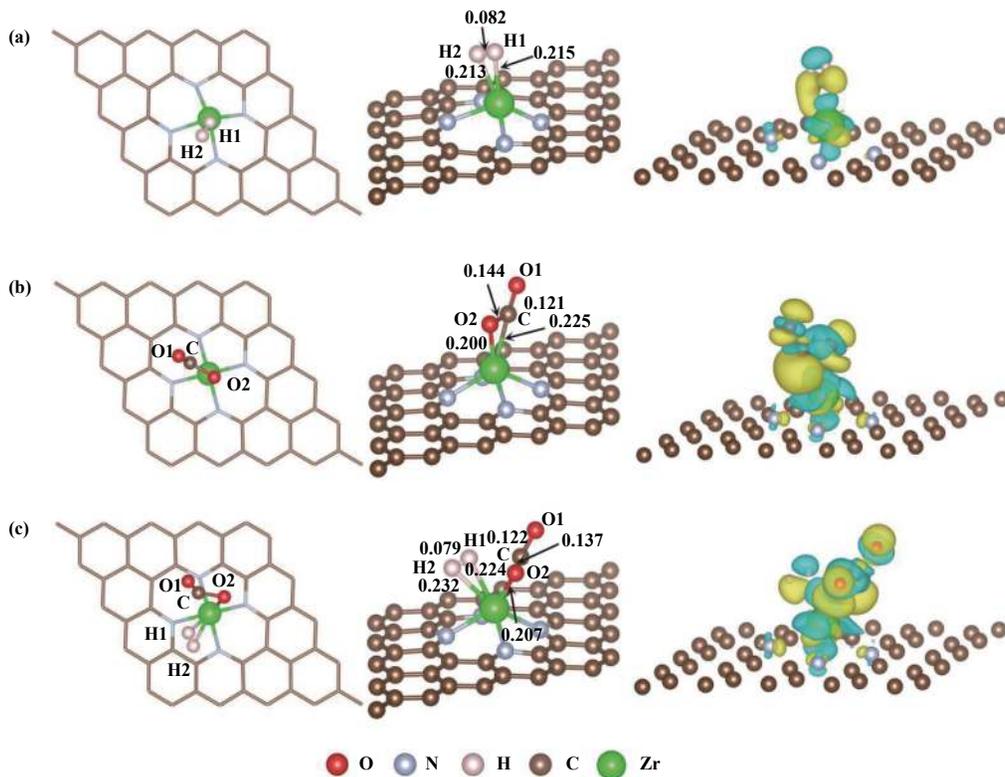
图 1 CO₂ 和 H₂ 分子在 ZrN₃-Gr 上吸附的结构图、EDD 图

Fig.1 Optimized structure and EDD diagram of CO₂ and H₂ adsorption on ZrN₃-Gr

CO₂ 通过 C 和 O 原子形成 Zr—C 键与 Zr—O 键吸附在 Zr 上 (图 1(b) 和图 2(b)), 同时该 O 原子与 C 原子之间的 C—O 键长增加, 由自由态的 0.126 增加到吸附态的 0.142 nm (ZrN₃-Gr) 和 0.144 nm (ZrN₄-Gr), 吸附能分别为 -2.17 eV (ZrN₃-Gr) 和 -1.66 eV (ZrN₄-Gr). 在 EDD 图中, CO₂ 中 C 原子及靠近 Zr 的 O 原子与 Zr 原子间电荷密度显著增加, 说明 CO₂ 吸附时伴随有从表面发生的相对较大的净电荷转移, 并形成了 Zr—C 与 Zr—O 离子键, 同时, CO₂ 中的 C 与吸附在 Zr 上的 O 原子间的区域电荷密度减小, 说明 C—O 键减弱, 与 C—O 键长增加相符.

当 H₂ 和 CO₂ 共吸附时, CO₂ 的吸附特性与其单独吸附时特性相同, H₂ 相比于单独吸附远离 Zr 位点 (图 1(c) 和图 2(c)), 表明 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 上发

生氢化时, 优先吸附 CO₂. 两种分子的共吸附能为 -2.24 eV (ZrN₃-Gr) 和 1.67 eV (ZrN₄-Gr), 小于 H₂ 和 CO₂ 单独吸附的吸附能之和, 因此共吸附将削弱两者与表面之间的相互作用. 表 1 数据表明, 相较于单独吸附, 共吸附中 H₂ 的电荷转移量明显下降, ZrN₃-Gr 由单独吸附的 0.30 降低至共吸附的 0.01 e, ZrN₄-Gr 由单独吸附的 0.17 降低至 0.02 e. CO₂ 的电荷转移量只有轻微的下降, ZrN₃-Gr 中由 1.10 下降至 1.07 e, ZrN₄-Gr 中由 1.10 降低至 0.99 e, 说明 H₂ 和 CO₂ 的相互作用对于 H₂ 影响更大. EDD 分析佐证了以上结果, ZrN₃-Gr 上发生共吸附时, H₂ 和 CO₂ 分子内部的电荷密度分布情况与其各自单独吸附时的电荷密度分布情况类似, 但两个 H 原子与 Zr 间的电荷密度增量相比于 H₂ 单独吸附时显著减小, 证明 ZrN₃-Gr 表面对 H₂ 的吸附被削弱; ZrN₄-

图 2 CO_2 和 H_2 分子在 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 上吸附的结构图、EDD 图Fig.2 Optimized structure and EDD diagram of CO_2 and H_2 adsorption on $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 表 1 CO_2 和 H_2 在 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 和 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 表面的吸附能、焓变、吉布斯自由能与电荷转移量Table 1 Adsorption energy, change in the enthalpy, Gibbs free energy and charge transfer of CO_2 and H_2 on $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ and $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ surface

Surface	Adsorbate	E_{ads}/eV	$\Delta H_{298}/\text{eV}$	$\Delta G_{298}/\text{eV}$	Q_{H_2}/e	Q_{CO_2}/e	Q_{Zr}/e
$\text{ZrN}_3\text{-Gr}$	H_2	-0.49	-0.36	-0.38	0.30	-	1.86
	CO_2	-2.17	-2.08	-2.15	-	1.10	2.21
	H_2+CO_2	-2.24	-2.00	-2.12	0.01	1.07	2.21
$\text{ZrN}_4\text{-Gr}$	H_2	-0.47	-0.27	-0.31	0.17	-	2.20
	CO_2	-1.66	-1.51	-1.60	-	1.10	2.30
	H_2+CO_2	-1.67	-1.35	-1.47	0.02	0.99	2.26

Gr 中 H_2 单独吸附时的电荷密度增量相比于明显小于 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$, 共吸附时 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 中 CO_2 的电荷密度增量也有所减少, 说明 H_2 和 CO_2 与 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 的结合弱于 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$. 与文献中数据对比可知, 在 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 表面, CO_2 单独吸附和共吸附吸附能显著高于 $\text{CoN}_3\text{-Gr}$ 、 $\text{FeN}_3\text{-Gr}$ 和 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 表面^[12,20], 说明 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 表面更利于 CO_2 加氢反应的发生.

投影态密度 (PDOS) 分析如图 3 所示, 其中 (a)、(b)、(c) 为 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$, (d)、(e)、(f) 为 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$. 对于

H_2 的吸附 (图 3(a) 和图 3(d)), H_2 轨道在主要位于 -8.32 eV ($\text{ZrN}_3\text{-Gr}$) 和 -7.92 eV ($\text{ZrN}_4\text{-Gr}$) 处, 并在费米能级处存在态密度; 对于 CO_2 的吸附 (图 3(b) 和图 3(e)), CO_2 轨道在主要位于 -8.68 、 -5.97 、 -3.06 、 -0.57 eV ($\text{ZrN}_3\text{-Gr}$) 和 -7.22 、 -4.72 、 -4.31 、 -1.60 、 1.31 eV ($\text{ZrN}_4\text{-Gr}$) 处. 共吸附后 (图 3(c) 和图 3(f)), $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 中, H_2 在 -8.32 eV 处的能量峰值比其单独吸附时显著降低, 在 -8.18 、 -8.79 和 -5.94 eV 能量处产生了新峰; CO_2 在 -8.32 eV 处产生新峰, 同时,

在-5.97 eV 处的峰下降, 在-3.06 eV 处的峰上升. 在 ZrN₄-Gr 中, H₂ 单独吸附时在-7.92 eV 处的能量峰移至-8.59 eV 且峰值显著降低, 在-7.97 和-5.33 eV 处产生新峰; CO₂ 的能量峰相比于单独吸附也整体左移, 在-7.92 eV 处产生新峰, 在-8.59 eV 处的峰值下降, 在-5.74 eV 处的峰值上升. 在共吸附时, 两种结构的 H₂ 与 CO₂ 的轨道存在交叠, 说明共吸附后 H₂ 和 CO₂ 之间产生相互影响. ZrN₃-Gr 上发生共

吸附后, CO₂ 轨道整体变化不大, 而 H₂ 轨道显著受到 CO₂ 的吸附影响, 说明 CO₂ 与 Zr 的相互作用更强. H₂ 吸附时 Zr 的电荷转移量为 1.86 e, CO₂ 吸附和共吸附时的电荷转移量为 2.21 e (表 1), PDOS 图中 H₂ 吸附时 Zr 的态密度明显高于 CO₂ 吸附和共吸附时的态密度, 两者保持一致. ZrN₄-Gr 上发生共吸附后, H₂ 和 CO₂ 的轨道均发生了偏移, 轨道出现明显的交叠, 说明共吸附时两者存在较强的相互作用.

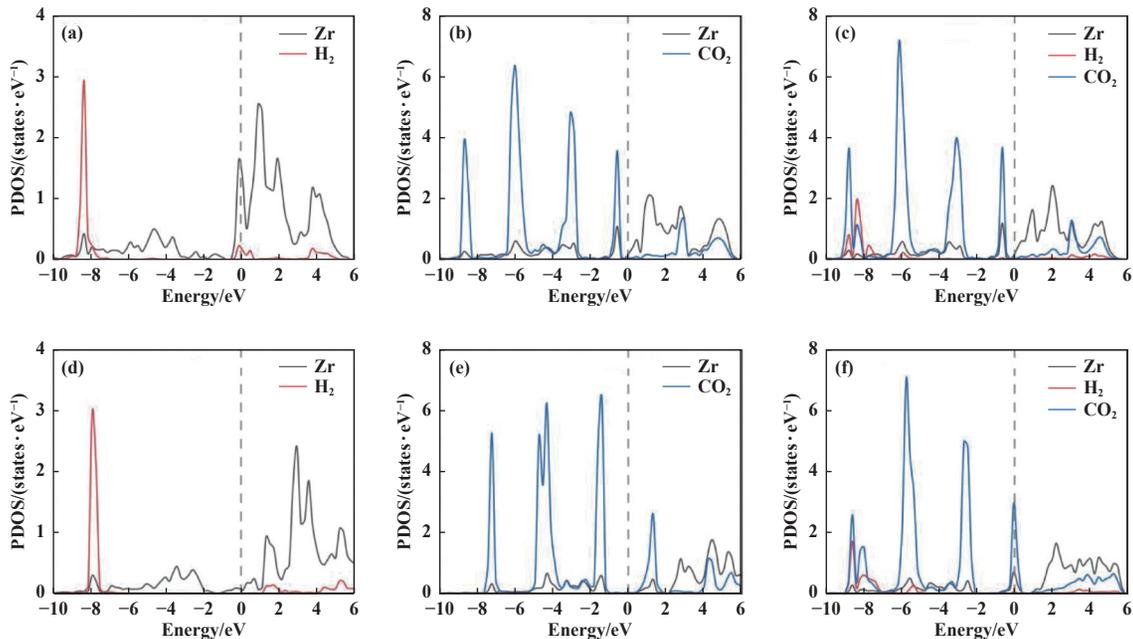


图3 CO₂ 和 H₂ 分子在 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 上吸附的 PDOS 图

Fig.3 PDOS diagram of CO₂ and H₂ adsorption on ZrN₃-Gr and ZrN₄-Gr

综上, 在 ZrN₄-Gr 和 ZrN₃-Gr 上吸附时的吸附结构相似, ZrN₃-Gr 上各吸附质的吸附能均大于 ZrN₄-Gr, 25 °C 的焓变和吸附自由能也具有相同的趋势 (表 1), 说明 CO₂、H₂ 与 ZrN₃-Gr 的相互作用更强, 更利于 CO₂ 加氢反应的发生. 因此, 虽然 ZrN₄-Gr 的形成能更低, 但是 CO₂ 加氢反应在 ZrN₃-Gr 上发生的几率更高, 因此将 ZrN₃-Gr 作为进一步分析反应路径的表面.

2.2 CO₂ 加氢生成甲酸的反应路径

CO₂ 加氢生成甲酸反应在 MN₃-Gr 表面通过 HCOO* 途径进行, 该途径又可分为顺式或反式 HCOOH 两种路径, 经研究发现, 通过反式 HCOOH 生成甲酸的途径占优^[25], 因此, 我们仅讨论 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 表面通过 HCOO* 途径生成反式 HCOOH 的反应路径.

CO₂ 在 ZrN₃-Gr 表面加氢生成甲酸的反应路径

和能垒如图 4(a) 所示. 对于 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 上催化加氢制甲酸, 反应从初始态 IS-1 开始, 此时 CO₂ 和 H₂ 共吸附在 Zr 原子上. 随着 CO₂ 中的 C 原子与 H₂ 中的 H1 原子的相互作用, H1 原子向 C 原子靠近, 形成过渡态 TS-1, 这一过程导致了 Zr 原子和 CO₂ 中 C 原子间 Zr—C 键的断裂, 此时 CO₂ 与 Zr 原子间仅通过 O2 原子连接, 同时, H₂ 的氢原子间的 H—H 键长从 IS-1 的 0.077 增加到 TS-1 的 0.100 nm. 由 IS-1 到 TS-1 所需的能垒仅为 0.19 eV. 随后, TS-1 中的 H 原子进一步靠近 C 原子形成 C—H 键, 最终获得一个甲酸盐 (HCOO*) 中间体, 即中间态 IM-1, HCOO 通过 O2 原子吸附在 Zr 原子上, 随后, 甲基基团围绕 Zr—O 键旋转并略微远离 Zr 原子, 使 Zr—O 键键长略增, 与此同时, H2 原子开始脱附, 键长由 0.187 增加到 0.221 nm, 形成 TS-2, 该过程所需能垒为 1.85 eV. 之后 TS-2 上的 Zr—H 键断裂,

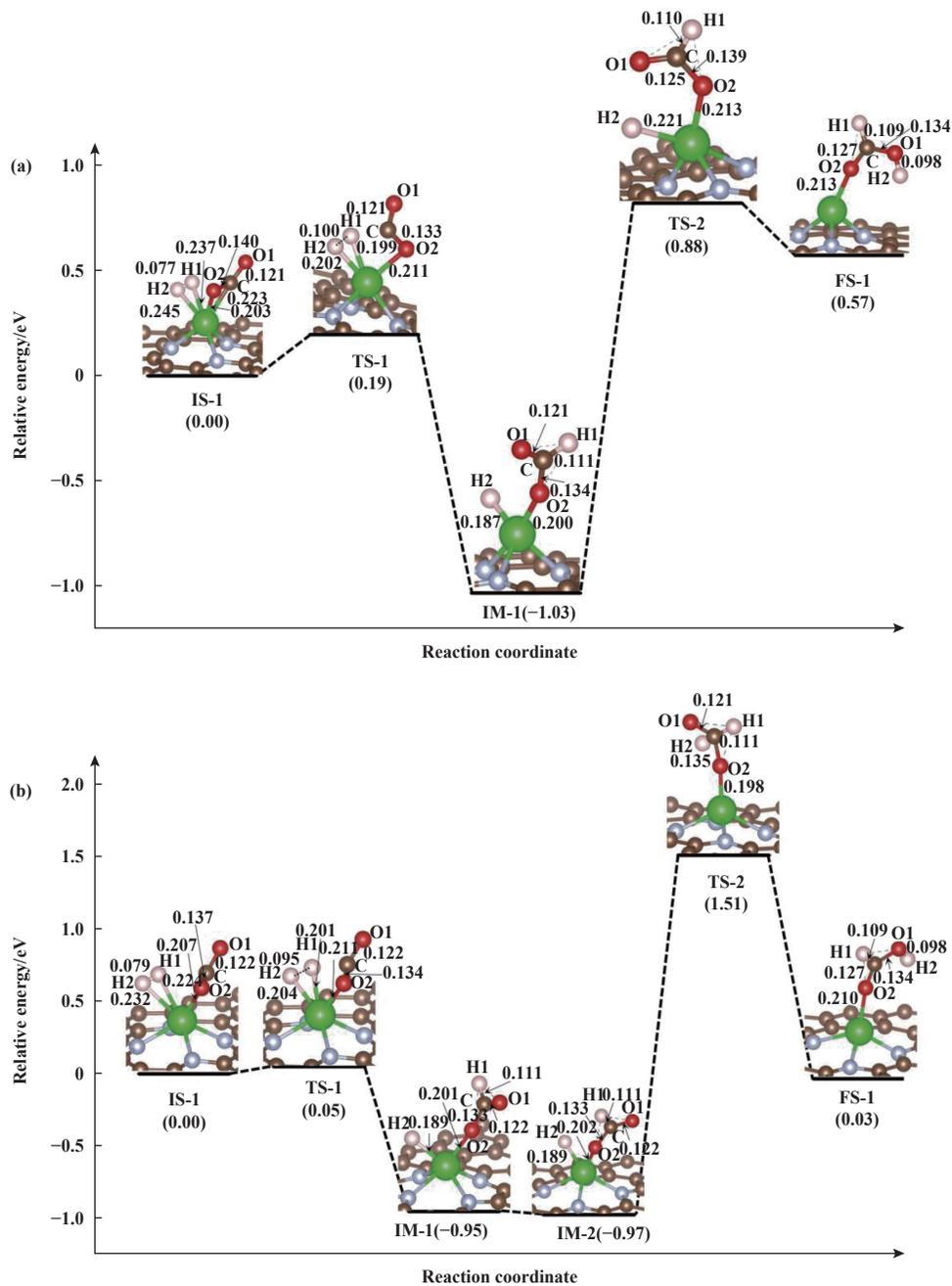


图 4 CO_2 在 (a) $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 和 (b) $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 上加氢制甲酸的路径

Fig.4 The pathway of CO_2 hydrogenation to formic acid on (a) $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ and (b) $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$

H_2 完成脱附, HCOO^* 基团绕 $\text{Zr}-\text{O}$ 键旋转的同时吸附 H_2 原子迁移靠近 O_1 原子, 最终形成 $\text{O}-\text{H}$ 键, 形成终态 FS-1 , 最终甲酸从 FS-1 上脱附得到最终产物, 总反应为吸热反应。

CO_2 在 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 表面通过 HCOO^* 途径生成反式 HCOOH 的反应路径与在 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 表面相似 (图 4(b)), 但在 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 表面的反应路径中增加了 IM-2 的中间态, 该构型由 IM-1 上的 HCOO^* 中间体

经过一定的空间旋转所得. CO_2 在 $\text{ZrN}_4\text{-Gr}$ 表面加氢生成 HCOOH 决速步骤的能垒为 2.48 eV, 高于在 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 表面反应的能垒, 因此 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 更利于催化 CO_2 加氢生成甲酸。

2.3 生成 CO 与 H_2O 的反应路径

CO_2 加氢生成 CO 与 H_2O 的反应 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) 是加氢制甲酸的一个重要的竞争反应^[26], 该反应在 $\text{ZrN}_3\text{-Gr}$ 表面的反应路径和能垒如图 5(a) 所

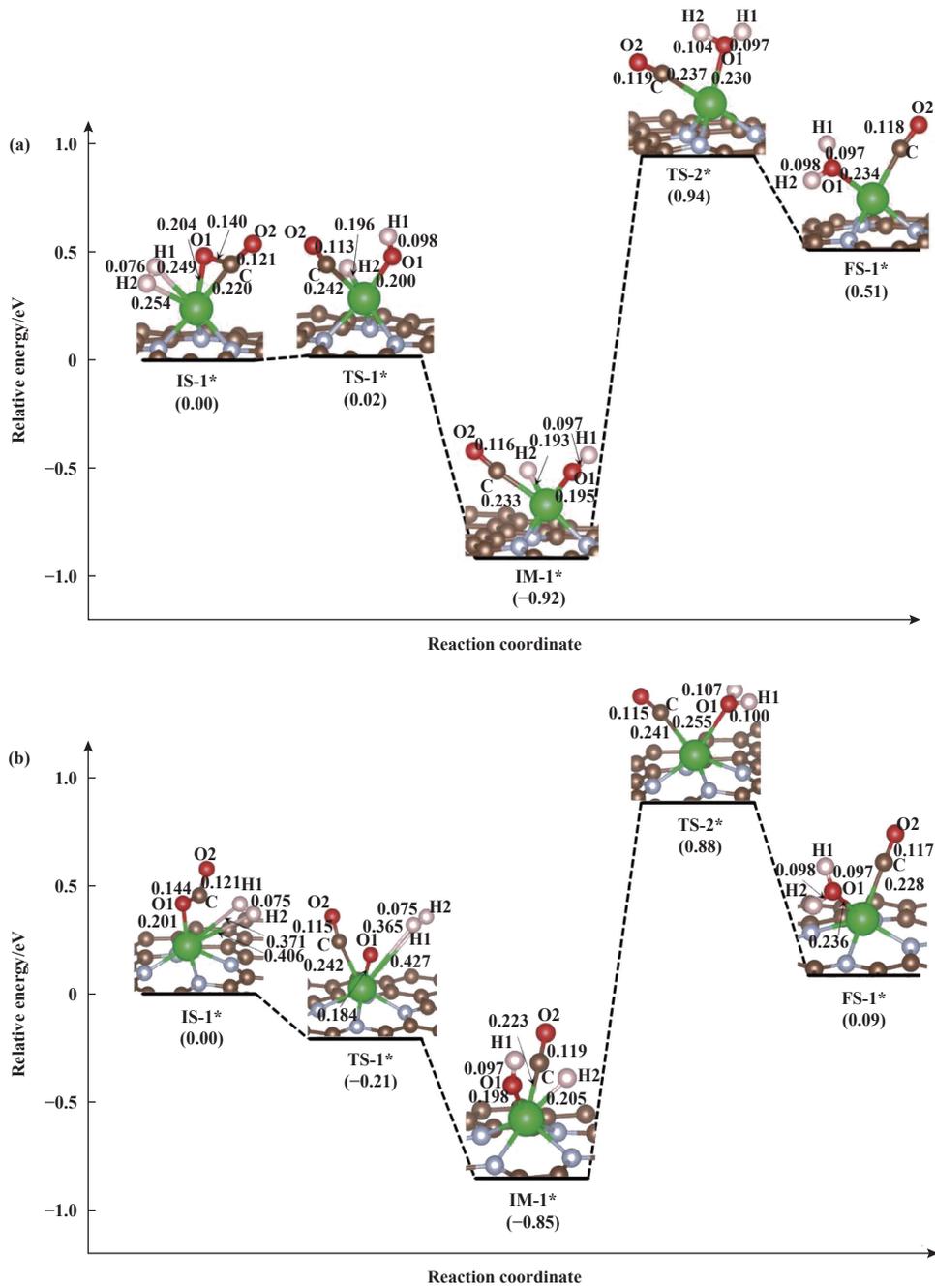


图 5 CO₂ 在 (a)ZrN₃-Gr 和 (b)ZrN₄-Gr 上加氢产 CO 与 H₂O 的路径

Fig.5 The pathway of CO₂ hydrogenation to produce CO and H₂O on (a) ZrN₃-Gr and (b) ZrN₄-Gr

示. 反应从 CO₂ 和 H₂ 共吸附在 Zr 原子上的初始态 IS-1* 开始, 经 H—H 键, C—O 键的断裂与 O—H 的生成形成过渡态 TS-1*, 随即形成含 OH* 与 CO* 基团的中间态 IM-1*, 其中 TS-1* 与 IM-1* 两者间键能等相差很小, 仅发生空间结构变化, 随后, H₂ 原子从 Zr 原子脱离, 转移到 O1 原子上形成过渡态 TS-2*, 该过程所需能垒高达 1.86 eV, 略大于 CO₂ 加氢制甲酸所需能垒. 因此, 在 ZrN₃-Gr 表面进行催

化加氢反应可分两条路径, 即 HCOO* 途径和 CO 途径.

在 ZrN₄-Gr 表面的反应路径如图 5(b) 所示, 其反应决速步骤的能垒为 1.73 eV, 小于在 ZrN₃-Gr 表面的反应决速步骤, 表明在 ZrN₄-Gr 表面更有利于该副反应的发生.

3 结论

通过密度泛函理论研究了氮掺杂石墨烯负载单

原子 Zr 催化 CO₂ 加氢的机理, 得到了 H₂ 和 CO₂ 在 ZrN₃-Gr 与 ZrN₄-Gr 上单独吸附及共吸附 3 种状态下的吸附结构、吸附能及电子转移情况. CO₂ 在 ZrN_x-Gr 上加氢反应路径以 H₂ 和 CO₂ 共吸附的结构为起始结构, 在 ZrN₃-Gr 表面的吸附能显著高于 ZrN₄-Gr, 说明 ZrN₃-Gr 表面利于 CO₂ 加氢反应的发生. CO₂ 在共吸附后保持了其单独吸附时的特性, 削弱了 H₂ 分子的吸附. ZrN_x-Gr 上的 CO₂ 加氢反应分为两条路径, 一条路径生成 HCOOH, 另一条生成 CO 与 H₂O, 其中 ZrN₃-Gr 和 ZrN₄-Gr 表面反式 HCOOH 形成的能垒分别为 1.85 和 2.48 eV, 产生 H₂O 与 CO 的反应能垒分别为 1.86 和 1.73 eV. 因此, 相比于 ZrN₄-Gr, ZrN₃-Gr 更有利于 CO₂ 加氢生成甲酸反应的发生, 而 ZrN₄-Gr 表面更利于 CO 的产生.

参考文献:

- [1] a. BP plc. BP Statistical Review of World Energy 2022 [R]. London: BP plc, 2022.
b. Ye Zhen(叶 朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江 治), *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction(光催化还原二氧化碳全反应的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2023, **37**(2): 174–186.
c. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), *et al.* The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO₂ reduction(光热催化还原二氧化碳反应器研究进展)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2022, **36**(5): 499–512.
- [2] Cai Y, Luo X. First-principles investigation of carbon dioxide adsorption on MN₄ doped graphene[J]. *AIP Adv*, 2020, **10**(12): 125013.
- [3] Guo Hui-xia(郭惠霞), Yan Ren-xiang(闫任翔), Xi Xiaohua(席晓华), *et al.* DFT study on catalytic oxygen reduction reaction of Pt-doped graphene oxide in acidic medium(Pt掺杂氧化石墨烯在酸性介质中催化氧还原反应DFT研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2018, **32**(5): 471–480.
- [4] Tang Y A, Liu Z Y, Chen W G, *et al.* Catalytic conversion of CH_x and CO₂ on non-noble metallic impurities in graphene[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(25): 16998–17009.
- [5] Akca A, Karaman O. Electrocatalytic decomposition of formic acid catalyzed by M-embedded graphene (M=Ni and Cu): A DFT study[J]. *Top Catal*, 2021, **65**(5/6): 643–655.
- [6] Esrafil M D, Dinparast L. A DFT study on the catalytic hydrogenation of CO₂ to formic acid over Ti-doped graphene nanoflake[J]. *Chem Phys Lett*, 2017, **682**: 49–54.
- [7] Sirijaraensre J, Limtrakul. Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **364**: 241–248.
- [8] Esrafil M D, Sharifi F, Dinparast L. Catalytic hydrogenation of CO₂ over Pt- and Ni-doped graphene: A comparative DFT study[J]. *J Mol Graph Model*, 2017, **77**: 143–152.
- [9] Kumar P, Mungse H P, Khatri O P, *et al.* Nitrogen-doped graphene-supported copper complex: A novel photocatalyst for CO₂ reduction under visible light irradiation[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(68): 54929–54935.
- [10] Li X Y, Rong H P, Zhang J T, *et al.* Modulating the local coordination environment of single-atom catalysts for enhanced catalytic performance[J]. *Nano Res*, 2020, **13**(7): 1842–1855.
- [11] Lin Yan(林 研), Yue Hai-rong(岳海荣), Liu Chang-jun(刘长军), *et al.* Theoretical calculation of CO₂ hydrogenation to formic acid catalyzed by Ag monatom supported N modified graphene(Ag单原子负载N改性石墨烯催化CO₂加氢制甲酸的理论计算)[J]. *Chem Ind Eng(化学工业与工程)*, 2023, **40**(2): 25–32.
- [12] Esrafil M D, Nejadbrahimi B. Theoretical insights into hydrogenation of CO₂ to formic acid over a single Co atom incorporated nitrogen-doped graphene A DFT study[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **475**: 363–371.
- [13] Han Y H, Wang Y G, Chen W X, *et al.* Hollow N-doped carbon spheres with isolated cobalt dingle atomic sites: Superior electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(48): 17269–17272.
- [14] Deerattrakul V, Yigit N, Rupprechter G, *et al.* The roles of nitrogen species on graphene aerogel supported Cu-Zn as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2019, **580**: 46–52.
- [15] Liu X, Sui Y H, Duan T, *et al.* Monodisperse Pt atoms anchored on N-doped graphene as efficient catalysts for CO oxidation: A first-principles investigation[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(3): 1658–1667.
- [16] Liu C H, Wu Y, Sun K A, *et al.* Constructing FeN₄/graphitic nitrogen atomic interface for high-efficiency electrochemical CO₂ reduction over a broad potential window[J]. *Chem*, 2021, **7**(5): 1297–1307.

- [17] Wang M G, Wang Z. Single Ni atom incorporated with pyridinic nitrogen graphene as an efficient catalyst for CO oxidation: First-principles investigation[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(77): 48819–48824.
- [18] Zhang T, Sun H, Wang F D, *et al.* Adsorption of phosgene molecule on the transition metal-doped graphene: First principles calculations[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 425: 340–350.
- [19] Zhang H P, Luo X G, Lin X Y, *et al.* Density functional theory calculations of hydrogen adsorption on Ti-, Zn-, Zr-, Al- and N-doped and intrinsic graphene sheets[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2013, 38(33): 14269–14275.
- [20] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169.
- [21] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comp Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865.
- [23] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [24] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113(22): 9901–9904.
- [25] Poldorn P, Wongnongwa Y, Mudchimo T, *et al.* Theoretical insights into catalytic CO₂ hydrogenation over single-atom (Fe or Ni) incorporated nitrogen-doped graphene[J]. *J CO₂ Util*, 2021, 48: 101532.
- [26] Vesselli E, Rizzi M, De Rogatis L, *et al.* Hydrogen-assisted transformation of CO₂ on nickel: The role of formate and carbon monoxide[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(1): 402–406.

Density Functional Theory Calculation of CO₂ Hydrogenation over Single Zr Atom Incorporated N Doped Graphene

WANG Wei-ze¹, LIU Lu^{1*}, HU Yan-gang¹, WANG Guang-zhao²

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Key Laboratory of Extraordinary Bond Engineering and Advanced Materials Technology of Chongqing, School of Electronic Information Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: Based on Density functional theory calculations, the adsorption of H₂ and CO₂ on nitrogen doped Graphene supported monatomic Zr (ZrN_x-Gr) and the catalytic hydrogenation of CO₂ were studied. The adsorption energies of H₂ and CO₂ on ZrN₃-Gr alone are -0.49 and -2.17 eV, respectively. In the co-adsorption state of H₂ and CO₂, the adsorption energy is -2.24 eV, which is higher than the adsorption energy on ZrN₄-Gr surface, indicating that the ZrN₃-Gr surface is more conducive to the occurrence of CO₂ hydrogenation reaction. On the surface of ZrN_x-Gr, CO₂ maintains its individual adsorption characteristics after co-adsorption, weakening the adsorption of H₂ molecules. The catalytic hydrogenation reaction of CO₂ on ZrN₃-Gr surface begins with the co-adsorption configuration of H₂ and CO₂, forming formate (HCOO*) intermediates along the trans HCOOH pathway. Then, the HCOO* group adsorbs H atoms to form trans formic acid. The reaction energy barriers of this pathway on ZrN₃-Gr and ZrN₄-Gr surfaces are 1.85 and 2.48 eV, respectively. Another pathway is the reaction between CO and H₂O, with reaction energy barriers of 1.86 and 1.73 eV on the ZrN₃-Gr and ZrN₄-Gr surfaces, respectively. This indicates that ZrN₃-Gr is more conducive to the reaction of CO₂ hydrogenation to formic acid, while the ZrN₄-Gr surface is more conducive to the production of CO.

Key words: CO₂ catalytic hydrogenation; graphene; density functional theory; formic acid; CO