

文章编号:0253-9993(2011)12-1985-05

密度泛函方法研究甲烷与碳材料之间的相互作用

孙文晶¹,江成发¹,薛 英²

(1. 四川大学 化工学院,四川 成都 610065;2. 四川大学 化学学院,四川 成都 610064)

摘要:基于密度泛函方法,研究了甲烷在两种碳材料模型(Armchair 和 Tip)表面的物理吸附和化学解离过程。物理吸附过程考察了甲烷在两种模型上7种活性位的吸附能与结构参数,结果表明,甲烷在碳材料表面倾向于吸附在具有苯环结构的碳原子顶位;化学解离过程考察了甲烷在两种构型的活性位上的化学解离过程,结果表明,甲烷C—H键在Tip模型上比在Armchair模型更容易解离,解离路径倾向于沿着T2—T6—T5路径。

关键词:密度泛函方法;甲烷;碳材料;吸附;解离;分子模拟

中图分类号:O647.3 **文献标志码:**A

A DFT study of the interaction of methane with carbonaceous materials

SUN Wen-jing¹,JIANG Cheng-fa¹,XUE Ying²

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Based on the density functional theory (DFT) study, the physisorption and chemical dissociation of methane on the surface of carbonaceous materials (Armchair and Tip model) were investigated. The adsorption energy and structural parameters of methane on seven active sites of two carbonaceous materials were investigated. The results show that methane is in favor of physical adsorption on the top of carbon atom with the benzene ring structure. The processes of methane dissociated on the two carbonaceous materials were also investigated. The results show that the C—H bond is easier to be dissociated on the Tip model and the dissociation pathway following the T2—T6—T5 pathway.

Key words: density functional theory; methane; carbonaceous material; adsorption; dissociation; molecular simulation

煤层气是在煤的形成和成熟过程中产生的^[1]。煤层气的排放对煤矿安全具有相当大的危害^[2],而且甲烷的排放将导致非常严重的环境问题^[3]。因此,发展高效的煤与瓦斯共采技术对煤矿安全、能源生产以及环境保护是迫切需要的。煤层气与煤的相互作用和煤的结构有很大关系。煤具有三维的大分子网络结构,由聚合的芳环以及烷基取代的芳环单元构成,其间由共价键和非共价键连接,如氢键、范德华力、静电相互作用以及 $\pi-\pi$ 作用^[4-5]。理论的方法模拟反应过程可以从分子水平上理解煤与瓦斯气体的相互作用^[6]。由于煤中的芳香团簇与碳堆垛结构类似,使煤在XRD的晶相结构中表现出石墨的002,

100特征峰^[7-8]。陈昌国、降文萍等^[9-10]用石墨的片层结构代替煤的构型,研究其与瓦斯气体的相互作用。但由于石墨片层结构是由大量的碳原子共轭 π 键构成,使石墨表现出很强的化学惰性,研究发现,甲烷在石墨片层上的吸附是物理吸附。而Radovic等^[11-12]发现,石墨层的边缘结构具有很强的化学活性,通常是化学反应的活性中心,说明碳材料模型的选择对计算结果的影响非常大。

本文基于密度泛函理论的方法研究甲烷与碳材料模型之间的相互作用,选用两种具有不同活性位的碳材料作为模型,研究甲烷及其自由基的物理吸附和化学解离方式。

收稿日期:2011-08-01 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2011CB201202)

作者简介:孙文晶(1984—),女,青海海西蒙古族藏族自治州人,博士研究生。E-mail:sunwenjing_a@163.com。联系人:江成发(1962—),教授。Tel:028-85403836,E-mail:jiangcf@scu.edu.cn

1 模型的选择和计算方法

1.1 碳材料模型的选择

选用的碳材料为 Armchair 模型和 Tip 模型,模型的选择是参考 Espinal^[12-13]和 Montoya^[14]研究碳材料的微观反应机理时采用的模型。这两种碳-氢模型代表了单层石墨层的团簇构型,具有不同的活性位(图1)。Armchair 模型具有 2 个未饱和碳原子的活性位:A 和 B;Tip 模型具有 3 个相邻的活性位:A、B 和 C。

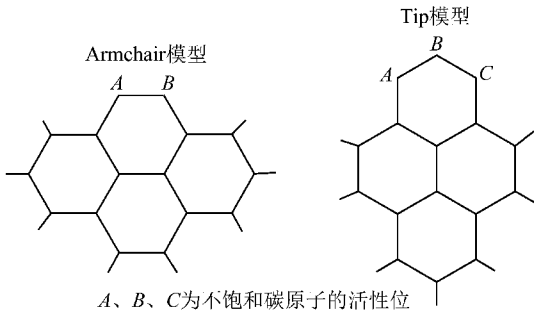


图1 Armchair 模型和 Tip 模型

Fig. 1 The Armchair model and the Tip model

1.2 计算方法

计算过程采用 Accerlys 公司研发的 Materials studio 程序^[15]和 Dmol³软件包。已有研究^[16]表明局域密度近似方法(LDA)适用于物理吸附的计算,而广义梯度近似方法 GGA/BLYP 适用于石墨-氢体系的化学解离计算^[17],因此本文采用 LDA^[18]研究物理吸附过程,而所有与化学解离相关的计算,包括化学吸附能、反应物、中间体以及产物的优化均采用 GGA/BLYP 泛函的方法^[19-21]。采用 DND 基组,选择自旋不受限,过渡态搜索过程采用 LST/QST 方法^[22],用 NEB 方法确认过渡态。所有的计算都在相同的理论水平下进行,以计算所有结构的频率来验证结构的稳定性(过渡态有且只有一个虚频)。反应能的计算公式为

$$\Delta E = E_1(\text{吸附构型}) - E_2(\text{模型}) - E(\text{CH}_4)$$

2 结果与讨论

2.1 Armchair 和 Tip 模型的结构

表 1 为优化后两个模型的部分结构参数以及原子电荷布局。在 Armchair 模型中, C_A-C_B 键长为 0.123 8 nm,接近于 $C\equiv C$ 键, C_A 和 C_B 上的电荷分布相同,均为 -0.076。在 Tip 模型中, C_A-C_B 、 C_B-C_C 的键长分别为 0.129 9 和 0.129 8 nm, C_A 和 C_C 的原子电荷布局为分别为 -0.096 和 -0.098,说明 Tip 模型中的活性碳原子比 Armchair 模型中的碳原子具

有更强的化学活性。

表 1 Armchair 和 Tip 模型的部分键长以及碳原子电荷布局
Table 1 The bond length and atomic charge of the carbon atoms on Armchair and Tip model

模 型	键长/nm	Mulliken 原子电荷数
Armchair	C_A-C_B	C_A -0.076
		C_B -0.076
Tip	C_A-C_B	C_A -0.096
	C_B-C_C	C_B 0.049
		C_C -0.098

2.2 甲烷在 Armchair 和 Tip 模型表面的物理吸附

图 2 为甲烷在两种碳材料模型上 7 个吸附位上的物理吸附能,包括在 Armchair 模型上的 4 个吸附位和在 Tip 模型上的 3 个吸附位。将甲烷分子固定在吸附位的表面,通过改变 d 的值(定义 d 为从甲烷的中心碳原子到石墨层表面的距离,如图 3 所示)寻找能量最稳定的构型。表 2 为优化后的最稳定构型的吸附能级结构参数。由于所选择的吸附位不对称,导致了不同的吸附能。

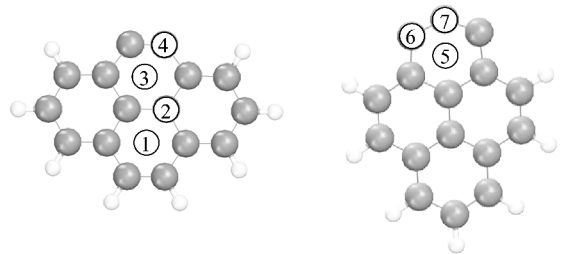


图 2 甲烷在两个模型上可能的物理吸附位
Fig. 2 Possible configurations for physisorption of one CH_4 on the surface of two models

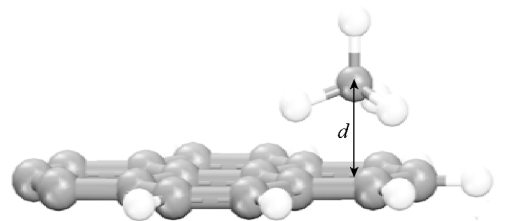


图 3 碳原子和石墨层之间的距离 d
Fig. 3 The distance d between the carbon atom of methane and sheet

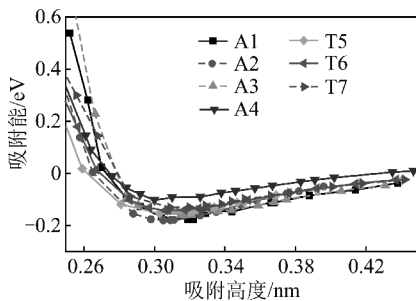
由图 4 可知,构型 4 的结合能比其他的吸附体系低,这是因为 C_A-C_B 键比 $C-C$ 键强。活性位 6 和 7 比活性位 4 的吸附能高,说明甲烷与 Tip 模型的相互作用力稍大于与 Armchair 模型的作用力。在所有的吸附构型中,构型 2 是最稳定的,即甲烷会偏向吸附在芳香结构碳原子的顶位,这与已有的研究结果一

表 2 优化后甲烷吸附两种碳材料上稳定构型中的平衡距离与吸附能

Table 2 Calculated equilibrium distance and energies for methane adsorbed on the two carbonaceous models for the most favored adsorption configuration

模型	构型	d/nm	$\Delta E/\text{eV}$
Armchair	1	0.321 [0.328 ^a]	-0.170 [-0.170]
	2	0.305	-0.179
	3	0.321	-0.159
	4	0.300	-0.103
Tip	5	0.324	-0.139
	6	0.306	-0.142
	7	0.327	-0.140
实验值 ^[23]		0.303 ~ 0.345	-0.140 ~ -0.120

注: a 数据由文献[18]中使用的 MP2 方法计算得出。



A1~A4:甲烷在Armchair模型上的吸附构型
T5~T7:甲烷在Tip模型上的吸附构型

图 4 甲烷在 2 个模型上的吸附能

Fig. 4 Sorption energy of CH₄ on the two models

致^[23]。Ricca 等^[24]用 MP2 方法计算了甲烷在两种碳材料——苾(C₁₆H₁₀)和环苾(C₄₂H₁₆)的结合能,其值在 0.108 4~0.195 0 eV。而本文计算的结合能比实验的结果稍大,这是由于局域密度近似的方法会将一些弱的相互作用力放大^[18]。

2.3 甲烷在 Armchair 模型上的解离

为了研究甲烷在 Armchair 模型上的解离过程,假设了两步解离途径(图 5):① 第 1 个氢原子从甲烷分子中解离出来,形成 CH₃ 自由基(A1—A2),然后,甲基化学吸附在 B 活性位(A2—A3);② 甲基中

的氢原子解离,形成气相的 CH₂ 自由基。

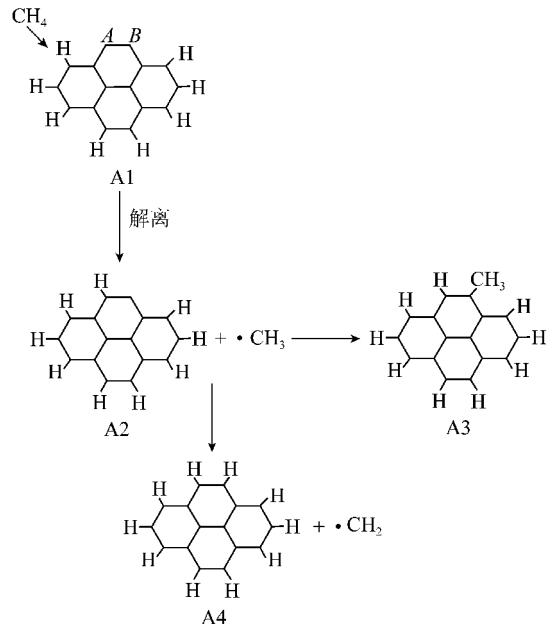


图 5 CH₄在 Armchair 碳材料模型上的解离路径

Fig. 5 The dissociation pathways for methane on Armchair carbon material model

图 6 为甲烷在 Armchair 模型上两个解离路径上的解离能。从甲烷中解离第 1 个氢原子(过程 A1—(A2+·CH₃))需要克服能垒 4.510 eV,这个能量近似于甲烷中 C—H 键的裂解能。这是因为 C_A—C_B 键非常强,很难被活化。因此,Armchair 碳材料对于吸附和解离甲烷是具有惰性的。第 1 个氢原子成键之后(形成构型 A2),C_A—C_B 的键长为 0.135 4 nm,H—C_A 的键长为 0.108 8 nm,C_A—C_B 键被弱化。在形成构型 A2 后,很容易形成 A3 和 A4 构型。甲基与 C_B 活性位的成键(构型 A3)是无能垒的放热过程,反应能为-3.220 eV,A3 构型中,C_B—C_{CH₃}和 C_A—C_B 的键长分别为 0.151 3 和 0.137 3 nm。从甲基上解离氢原子形成·CH₂ 自由基(形成构型 A4+·CH₂)需要克服 0.542 eV 的能垒,反应能为 0.126 eV。C_A—H 和 C_B—H 的键长均为 0.108 8 nm,与苯环中的 C—H 键长相等。

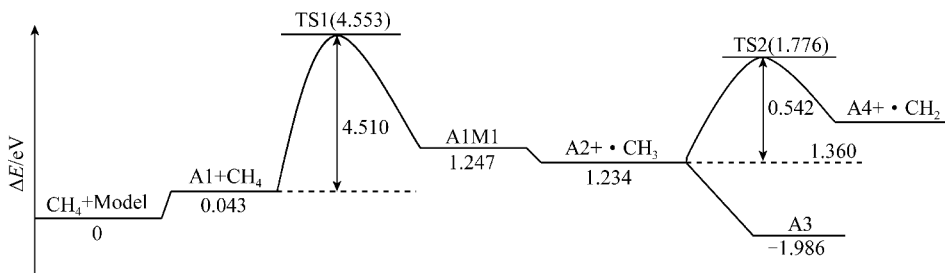


图 6 CH₄在 Armchair 碳材料模型上的解离能

Fig. 6 The dissociation energy of methane on Armchair carbon material model

甲烷在 Armchair 模型的解离最困难的步骤是第 1 个氢原子的解离过程,由于这个过程反应能垒较高,因此甲烷与 Armchair 模型的主要作用方式为物理吸附。

2.4 甲烷在 Tip 模型上的解离

对于甲烷在 3 个活性位上的吸附和解离过程考虑了 6 种构型(图 7):①在活性位 A 上解离甲烷中的第 1 个氢原子(T1—T2);②甲基与吸附位 B 和 C 作用(形成构型 T3 和 T6);③甲基沿 T2—T4—T5, T2—T5 和 T2—T6—T5 路径解离。

甲烷在 Tip 模型上的解离能如图 8 所示。在 Tip 模型的活性位 A 上解离甲烷中的第 1 个氢原子的能垒为 1.026 eV,形成 T2 + ·CH₃ 的反应能为 0.066 eV。甲烷中的 C—H 键长为 0.109 8 nm,在过渡态时其键长为 0.138 9 nm;C_A 和 H_{CH₄} 的距离由 0.257 0 nm(反应物)减小到 0.135 8 nm(过渡态),C_A—C_B 键长由反应物的 0.129 8 nm 活化到 0.134 8 nm(过渡态)到产物的 0.139 0 nm。说明该过程中,C_A—C_B 键被活化。·CH₃ 自由基与 Tip 模型

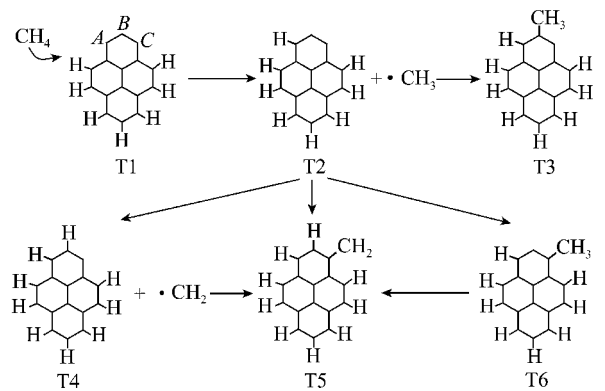


图 7 甲烷在 Tip 碳材料模型上的解离路径

Fig. 7 The dissociation pathways for methane on Tip carbon material model

的作用方式有两种:T3 和 T6。其中由 T2 + ·CH₃ 生成 T3 的反应是无能垒的放热(-3.183 eV)过程;从 T2 + ·CH₃ 形成构型 T6 路径中,存在一个能量中间体(TM1),而由 TM 形成 T6 也是放热过程(-3.066 eV)。T6 和 T3 的能量差($\Delta E(T6-T3)$)为 0.023 eV,说明 T3 构型比 T6 稳定。

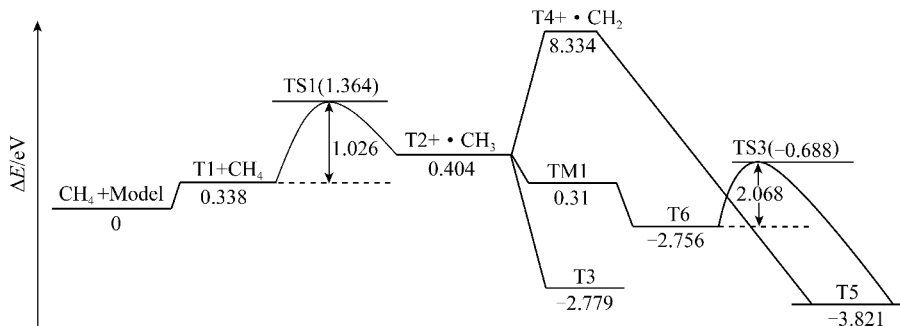


图 8 甲烷在 Tip 模型上的解离能

Fig. 8 The dissociation energy for methane on Tip carbon material model

从甲基上解离 1 个氢原子(T6—T5)需要克服 2.068 eV 的能垒。T4 非常不稳定,其总能量比 T2 高 7.930 eV,而 T4 形成 T5 的反应能为-12.155 eV。尝试计算 T2—T5 反应过程,但该路径中存在一个能量极小值,其构型与 T6 构型非常相近。因此,从甲烷中解离第 2 个 C—H 键将沿 T2—T6—T5 路径。

3 结 论

(1)对于物理吸附,甲烷倾向于在具有芳香结构的碳原子顶位吸附;甲烷在 Tip 模型上最稳定构型的吸附能为 0.140 eV,比 Armchair 模型(0.100 eV)高。

(2)甲烷在 Armchair 模型上的解离能垒与甲烷在气相中的 C—H 键解离能垒相近,说明 Armchair 模型具有较强的化学惰性,不能促进甲烷在其上面的解离。甲烷与 Armchair 模型相互作用主要以物理吸附

为主;而甲烷在 Tip 模型上解离成 ·CH₃ 仅需克服 1.026 eV 的能垒,说明 Tip 模型可促进甲烷的解离。同时,由于 Tip 模型碳材料提供了 3 个活性位碳原子,使甲烷在其上的裂解有多种可能的路径,其中 T2—T6—T5 路径是最可行的。因此,甲烷与 Tip 类型碳材料相互作用时,包括了物理吸附和化学解离过程。

参考文献:

- [1] Karacan C, Özgen, Ruiz Felicia A, Cotè Michael, et al. Coal mine methane: a review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction [J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 86(2-3): 121-156.
- [2] Cheng Yuanping, Wang Lei, Zhang Xiaolei. Environmental impact of coal mine methane emissions and responding strategies in China [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5: 157-166.

- [3] Krzysztof Warmuzinski. Harnessing methane emissions from coal mining[J]. *Process Safety and Environment Protection*, 2008, 86(5):315–320.
- [4] Cody G D, Davis A, Hatcher P G. Physical structural characterization of bituminous coals; stress-strain analysis in the pyridine dilated state[J]. *Energy Fuels*, 1993, 7(4):455–462.
- [5] Takanohashi T, Iino M, Kumagai H, et al. A model structure of Zaozhuang bituminous coal [A]. 8th International Conference on Coal Science [C]. Oviedo, Spain, 1995, 24:55–58.
- [6] Jiang Yong, Chu Wei, Jiang Chengfa, et al. A DFT study of Pd_n (n = 1–7) clusters and their interactions with CH₄ molecule [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, 23(11):1723–1727.
- [7] Norio Iwashita, Michio Inagaki. Relations between structural parameters obtained by X-ray powder diffraction of various carbon materials [J]. *Carbon*, 1993, 31(7):1107–1113.
- [8] Van Krevelen D W. *Coal* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1993:225–227.
- [9] 陈昌国, 魏锡文, 鲜学福. 用从头计算研究煤表面与甲烷分子相互作用[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2000, 23(3):77–83. Chen Changguo, Wei Xiwen, Xian Xuefu. AB initio study on the interaction between CH₄ and the coal surface [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 2000, 23(3):77–83.
- [10] 降文萍, 崔永君, 张群. 煤表面与 CH₄, CO₂ 相互作用的量子化学研究[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(2):237–240. Jiang Wenping, Cui Yongjun, Zhang Qun. The quantum chemical study on different rank coals surface interacting with methane [J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(2):237–240.
- [11] Radovic L R, Philip L Walker J, Jenkins R G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars [J]. *Fuel*, 1983, 62(7):849–856.
- [12] Juan F Espinal, Alejandro Montoya, Fanor Mondragon, et al. A DFT study of interaction of carbon monoxide with carbonaceous materials [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(3):1003–1008.
- [13] Juan F Espinal, Fanor Mondragon, Thanh N Truong. Mechanisms for methane and ethane formation in the reaction of hydrogen with carbonaceous materials [J]. *Carbon*, 2005, 43(9):1820–1827.
- [14] Montoya A, Thanh-Thai T Truong, Fanor Mondragon, et al. CO desorption from oxygen species on carbonaceous surface; 1. effects of the local structure of the active site and the surface coverage [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(27):6757–6764.
- [15] Wang Zhiqiang, Sun Wenjing, Chu Wei, et al. Reaction mechanism and solvent effects of styrene epoxidation with hydrogen peroxide [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2011, 27:322–328.
- [16] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1989, 92(1):508–517.
- [17] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Physical Review B*, 1981, 23(10):5048–5079.
- [18] Nakamura K, Takanohashi T, Iino M, et al. A model structure of Zaozhuang bituminous coal [J]. *Coal Science*, 1995, 24:55–58.
- [19] Chengteh Lee, Weitao Yang, Robert G Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2):785–789.
- [20] Axel Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1988, 88(4):2547–2553.
- [21] Alexiadis A, Kassinos S. On the use of the BLYP functional for the DFT calculation of graphite-hydrogen systems [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 396(2–3):307–308.
- [22] Govind, Niranjana Petersen, Max Fitzgerald, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location [J]. *Computational Materials Science*, 2003, 28(2):250–258.
- [23] Yang Shizhong, Ouyang Lizhi, Phillips James M, et al. Density-functional calculation of methane adsorption on graphite (0001) [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(16):165–167.
- [24] Ricca A, Charles W, Bauschlicher J R. The physisorption of CH₄ on graphite and on a(9,0) carbon nanotube [J]. *Chemical Physics*, 2006, 324(2–3):455–458.