Applied Surface Science 530 (2020) 147265

C s ss S D

A S f S

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

CO_2 s -

L T , J H , D D s , T y W , J L , *, Q W *

School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China
School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA
Harvard SEAS-CUPB Joint Laboratory on Petroleum Science, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA
State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China
School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264000, Shandong, China

ARTICLE INFO

Keywords:
CO_2 s
C
C -
D s y f y
A s y

ABSTRACT

I ss y, s y f y s f s y CO_2 s y f s f . T s s s f s s y s . A s y f 18.56 10^{13} / ^{2}, s y f s CO_2 s f y −6.23 V. M , s ss s f CO_2 s / s y y , y s s CO_2 s s y s s s f 900 K. I y (4.95 10^{14} $^{-2}$) s y (8.04 10^{13} / ^{2}) s - s. I s y s f s CO_2 f N_2, H_2 CH_4. I y, s y f CO_2 s f 8.04 10^{13} 18.56 10^{13} / ^{2}. T s s s y s f s y f s CO_2 - y - s s s- s s.

1. Introduction

T s s s s y . T s s f s f ss f f ss f s s j y- f CO_2, f CO_2 s s fi s [1,2]. M y s, fi y [7]. T s s, s s f s y, y - s y f y [8,9]. N ss, y f s s s s ff s y . F s

f N_2, ffi y s y s [10,11]. B s, y s y, s s s s s f [9,12]. T s, s s s s y s s s CO_2 s . I s s f s, s s s ffi y y s [13,14]. B y s s ffi y CO_2 y s f f fi y s f [15]. T s s s s s, s s s y, s s y. T f f f CO_2 s s s s. R y, f s s s CO_2 s y y S [16]. I s s s CO_2 s / s s s y f y (DFT) 2 s. F , CO_2 s / s ss

* C s s : S f M s M y, U s y f S T y L , A s 114051, L , C .
E-mail addresses: y j@163. ( ), 8822@s (Q. W).

s:// /10.1016/j. s s.2020.147265
R 22 A 2020; R s f 2 J y 2020; A 11 J y 2020
Available online 17 July 2020
0169-4332/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

5.8 V [17] ... S ... [18] ... [19], C_3N ... [20], M–N–C (M = F, C, ... C) ... [21], N- ... [22] ... [23], ... DFT ... CO_2 ... H ... CO_2 ... T ... CO_2 ... T ... [24–26]. B ... [13]. E ... [27]. T ... CO_2- ... M ... I ... DFT ... CO_2 ... F ... CO_2 ... CO_2 ... F ... CO_2 ... CO_2 ... N_2, H_2 ... CH_4 ... CO_2 ... T ... CO_2 ...

2. Methods

B ... (DFT), D[3] ... [28] ... (CO_2, N_2, H_2 ... CH_4) ... (1 0 4) ... (1 0 4) ... [29,30]. T ... (GGA) ... P–B–E ... (PBE) ... [31,32] ... (DNP) ... I ... DFT (DFT-D) ... G ... W ... [33] ... G ... B ... [34] ... T ... 4.9 ... B ... 3 ... 2 ... 1 ... M ... -P ... B ... 1 ... 10^{-5} H ... 0.002 H / ... 0.005 ... F ... M ... [35] ...

3. Results and discussion

3.1. Stability of calcite surface with charge-modulated

F ... F. 1a ...

(1 0 4) ... [29,36,37]. A ... 20 ... I ... CO_2 ... R ... S ... [16] ... BN ... CO_2 ... BN ... A ... 5.8 V [17] ... BN ... 10^{13} ... −2 ... [16]. F ... BN ... [25]. W ... [24] ... T ...

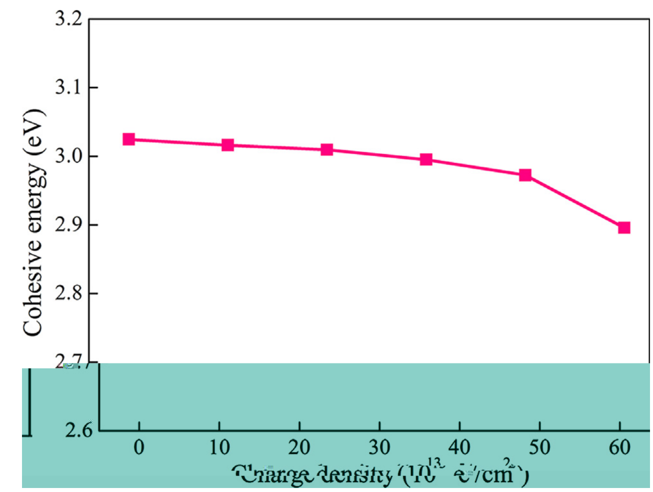

Fig. 2. T s y f s f s f f s y.

3.2. Effect of charge density on adsorption behavior of CO_2 on calcite surface

I s s , fi s fi s y f s f f s CO_2 y y f CO_2 s s N , s s y. F y, s ss ff f s y s f CO_2. W s y s 19,20,22,39 . C s y, f y f s fi s y y s s f s CO_2 s f s f f s y. B f s y f s f , s y ss y fi fi f CO_2 s f . CO_2 y s s f s s fi s s f s s 25,29,37,40 , s s fi f CO_2 s f s s y F . 1b. W s y s s f 0 18.56 10^{13} −/ 2, f s s f 2.69 2.49 (F . 3). I s CO_2 s s s f s f s. H , CO_2

y s f y f 10^{13} −/ 2 s f s y s 18.56 10^{13} −/ 2 (F . S1). T f , 18.56 10^{13} −/ 2 (s 1.5 − j s f) s y f s f f CO_2 . F s y s s fi s s 41 . As s F . 3, s y f CO_2 s f f s y. T s y s fi s

$$E_{ads} = E_{total} - (E_{calcite} + E_{gas}) \quad (3)$$

E_{ads} s s y (V), E_{total} s f y f s f (V), $E_{calcite}$ s f y f s f (V), E_{gas} s f y f s (V).

C y, s s f s f . I , s y f s s s y 0.52 V s s 42,43 . F s f (ρ = 0 F . 3), s y f CO_2 s −0.38 V. M ys s s s sf f CO_2 s f . T s, s CO_2 s ys s s f . I s y, s y s y f s f s s, y s −6.23 V s y. T s y f CO_2 s 18.56 10^{13} −/ 2 s f s 16 s f s f . M ys s s s sf f CO_2 s 0.61 −. A y, s y f CO_2 s s f s f ys s D f C=O fi 4 , s y ff f s y s f CO_2. W f CO_2 C=O s f f s y F . 3. As s F . 3, f CO_2 f C=O s s y s s y s f s s y s s. I s fi s s j s. F s f s y f CO_2 s f f CO_2 s . T f , f CO_2 y

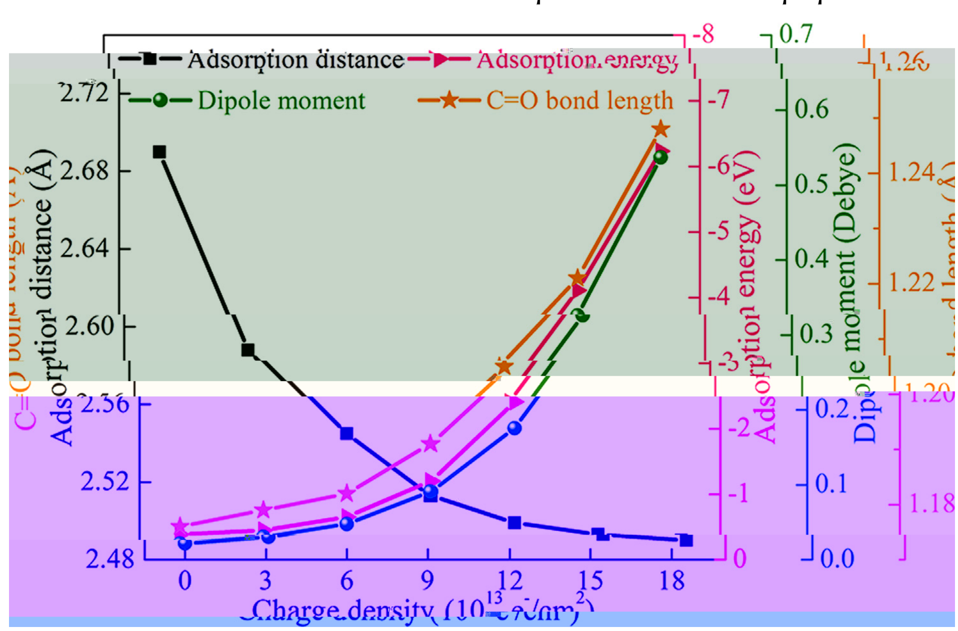

Fig. 3. A s s , s y, f CO_2 C=O s f f s y f s f .

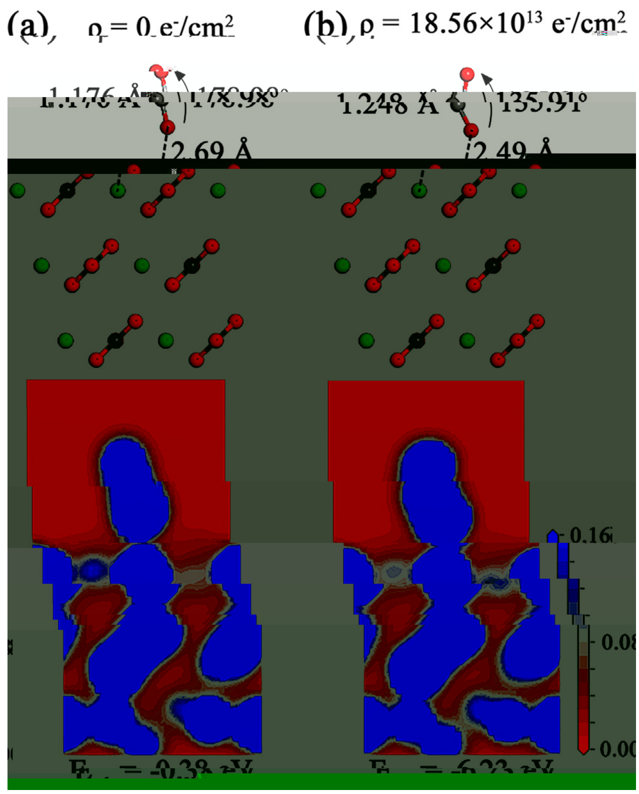

Fig. 4. A s s s y s f CO_2 ( ) s f ( ) s f s y. T s s s s f f s s 0 0.16.

j s ys s fi s y f CO_2 .

3.3. Adsorption mechanism of a single CO_2 on calcite surface at critical charge density

I s s f y s . W fi s s s s y s- f CO_2 f . T ss s f CO_2 s s . F y, y CO_2

s s y s s s f .

3.3.1. Detailed structure and electron density distribution of CO_2-calcite interface

F . 4 s s s f CO_2 s y (18.56 10^{13} ⁻/ ²) s f . O s f (F . 4a), CO_2 s s (O–C–O s 178.98 ; C=O s 1.176), s y s f s s . T s O f CO_2 s f s 2.69 , y f CO_2 s s f CO_2 (O–C–O s 180 ; C=O s 1.176) 20 . F CO_2 s f f CO_2 s y s (F . 4a). T s s fi CO_2 s s ys s s f . H s f s y (18.56 10^{13} ⁻/ ²) (F . 4b), CO_2 s s y s s. C fi f CO_2 ys s s f , s O s s f 2.69 2.49 ; O–C–O s f 178.98 135.91 ; C = O s f 1.176 1.248 . B s s, s y s- s f s CO_2 CO_2 s f (F . 4b), s s y s f . S CO_2 s L s 16 , s f s CO_2 , s CO_2 s f . T f , s f s s s CO_2 s y.

3.3.2. Reversibility of CO_2 adsorption and desorption

S s y f CO_2 s s s fi f s, ss f CO_2 - s s f f s j (F . 5). F . 5a s s s s fi f CO_2 ys s s f s ss. Af s, CO_2 s f s 2 s fi y s y f 18.56 10^{13} ⁻/ s f s . I s ys s CO_2 s s y s fi ss s y 5.85 V y y . F s ss, F . 5b s s fi f CO_2 s s f

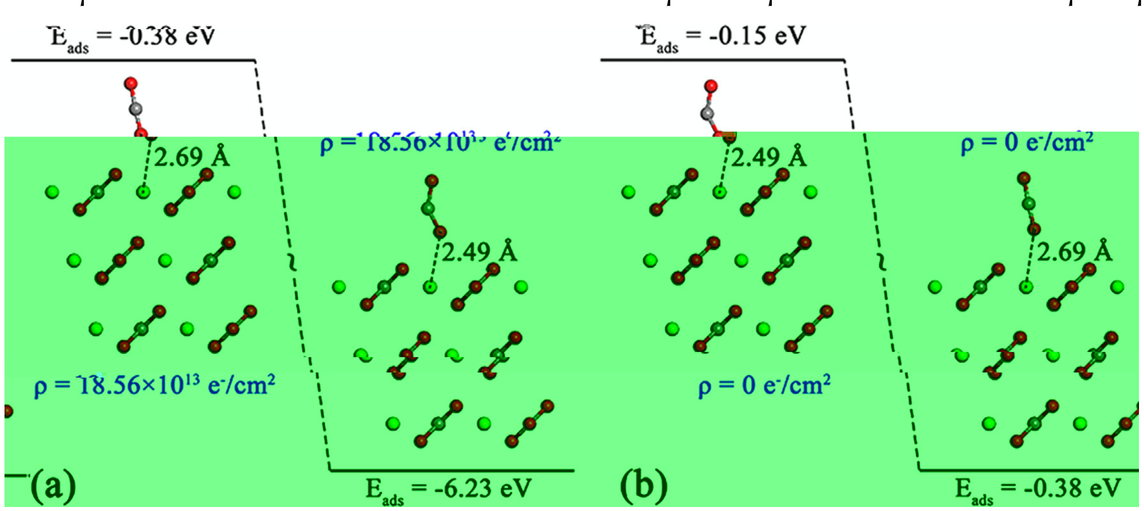

Fig. 5. K ss s f s f CO_2 s f s y. ( ) A s ss f CO_2 s f j . ( ) D s ss f CO_2 s f .

s s fi f CO_2 y s s s f . O s y, s y f 18.56 10^{13} /. 2 s f , CO_2 s s y s f s f sf y ys s - fi . F , s ss s s - y 0.23 V y y . H , CO_2 - s / s ss s s f s y j / s.

3.3.3. Spontaneity of CO_2 adsorbed on calcite surface with critical charge density

E y s s fi CO_2 s s f ff - s. F f y s, y y G s f y. H , y s fi s y

$$S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} \tag{4}$$

S, S_{trans}, S_{rot}, S_{vib} y, s y, - y, y (/ /K), s y; T , y s y

$$H = H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + RT \tag{5}$$

H, H_{trans}, H_{rot}, H_{vib} y, s y, y (/), s y; R T (8.314 J/ /K) s (K), s y; F y, G s f y s - fi s

$$G = E(0K) + H - T \cdot S \tag{6}$$

G E(0K) G s f y (/) - y (/), s y.

T y s s S y M . C s y, s y f s f y (ΔS, / /K), y (ΔH, /), G s f y (ΔG, /) (K) s y ff f CO_2 s s f s y f 18.56 10^{13} / 2 (F . 6). As F . 6, s s f ΔS ΔH, s f ΔG . T ΔG s s y s ΔG s y 900 K. I s s f CO_2 s f s y f 18.56 10^{13} / 2 s - s y 900 K.

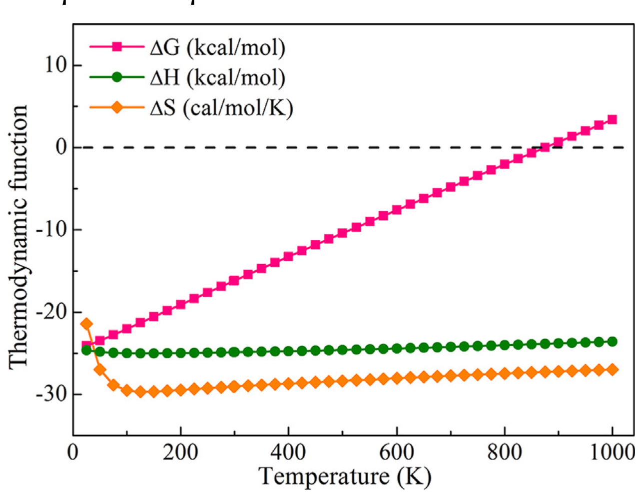

Fig. 6. T y s f CO_2 s s f s f f s.

3.4. Applications of CO_2 capture and separation

3.4.1. CO_2 capture capacity of calcite surface at minimum charge density

F - f CO_2- s s, CO_2 - y s s fi . B f CO_2 - y, fi s, s s s f CO_2 s s f . As s F . 7, s f s 4 s s f f CO_2 s . N y, ff s fi s (2CO_2- 2CO_2-) s f CO_2 s - s s f (F . 7a and 7b). B s s, fi f s s y f CO_2 s s f , s y s y s y. F s s , - s f fif CO_2 s f s y f 18.56 10^{13} / 2 (F . 8a). As F . 8b s s s, fi s y s fi , fif CO_2 s s f . I s CO_2 y f y s f , s y.

T s y f CO_2 y, f CO_2 s s s f ff s s (F . 9). As s y s s, s y f CO_2 s s . A ff fi s (2CO_2- 2CO_2-) f CO_2 s s f s s f y. W s y s , s f CO_2 s s f , s s y. I s s f CO_2 f s f s s . G y, s - y 0.52 V s s s 42,43. As F . 9 s ys, s y s 8.04 10^{13} / 2, f CO_2 s s - f . T f , fi s CO_2 f s f s f s CO_2 s. I , CO_2 y y f CO_2 s (f CO_2 s) y s f (80.838 2), s s y, CO_2 y s 4.95 10^{14} 2 s y 8.04 10^{13} / 2. C - s (T 1), s f s f CO_2 s s y (y 8.04 10^{13} / 2), s y y s s ffi y. I s s y s f s s f - . T s s f s f f CO_2 .

3.4.2. Separation performance of CO_2 from calcite surface in gas mixture

S CO_2- s s f - s - s CO_2 s f s s fi . F s (CO_2/N_2) s s s s ff 4,44 . T f , s y s fi CO_2 f fl s f . F , H_2 s s s s s f s s ( ) s -f 45 . N s s (y CH_4) s y s ffi y, ss 46,47 . H , CO_2 s s y f ss s f H_2 CH_4 45,48 . C s y, CO_2 s s f H_2 CH_4. I s y f CO_2 s s f 8.04 10^{13} 18.56 10^{13} / 2 (y F . 10). T s s s 8.04 10^{13} / 2 s s y s (f CO_2 s) f CO_2 s - s s f (F . 9). T , 18.56 10^{13} / 2 s s y s (CO_2)

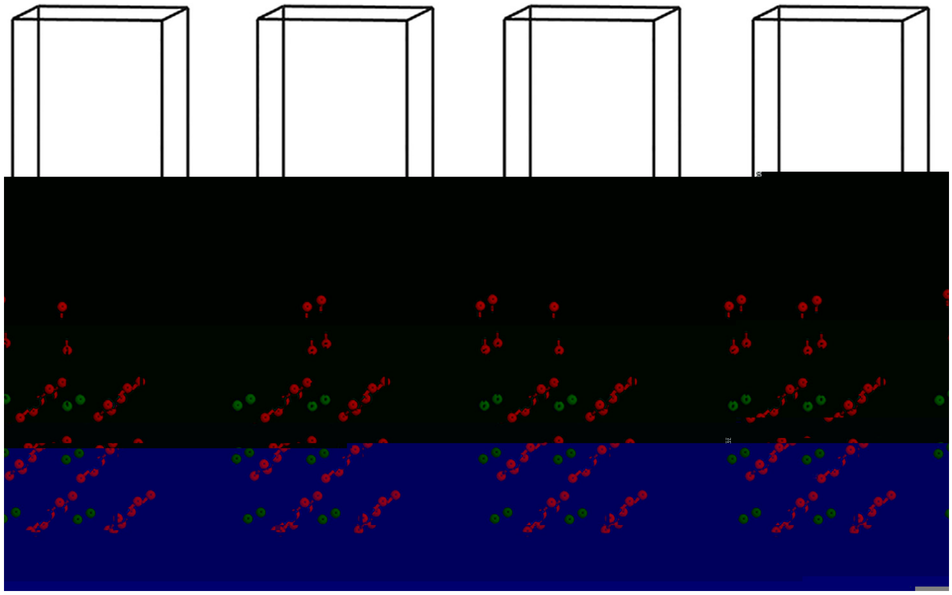

Fig. 7. T s fi s f CO_2 s s f .

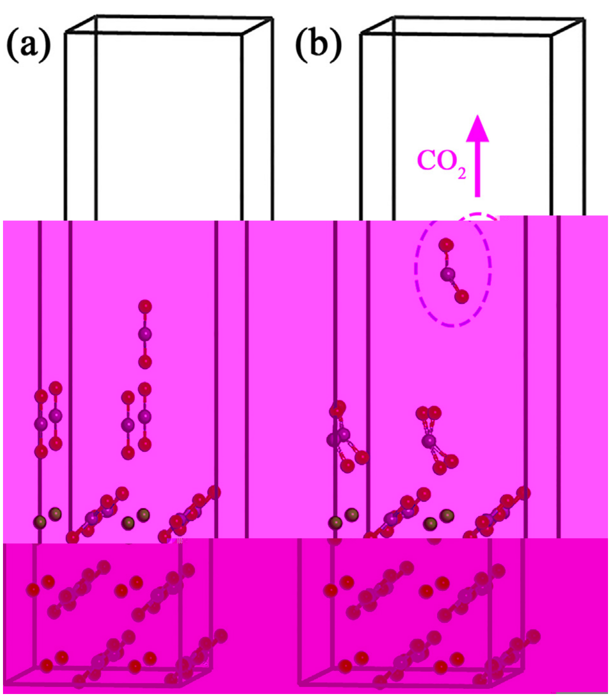

Fig. 8. A s f fi CO_2 s f s y. ( ) T s fi f fi CO_2 s f . ( ) T s s fi f fi CO_2 s f s y.

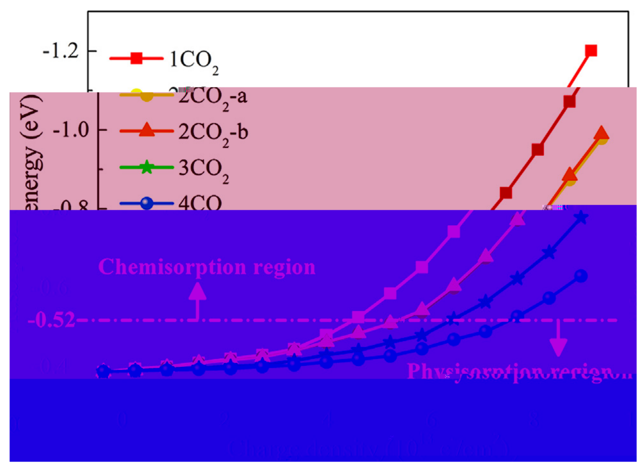

Fig. 9. T s s f CO_2 ff s s. " " s ff s fi s (F . 7a and 7b), s y.

Table 1
C s f CO_2- s f f s s s s.

A s s	C (/ ²) s y (10^{13}	y (10^{14} ⁻²)
G 18	61.70	7.39
B s 19	52.50	6.73
N- - s 22	40.90	2.45
C_3N s 20	22.00	2.13
Calcite (this study)	**8.04**	**4.95**

f CO_2 s f (F . 3). T fi s y f s f f CO_2 , s s f CO_2, N_2, H_2 CH_4 ff s s f fi s f (F . 10), s fi - s f N_2, H_2 CH_4 s f s F . S2. As s y F . 10, F . S3 F . S3 , H_2 CH_4 ys s s f . O s s s - y 8.66 10^{13} 10.50 10^{13} ⁻/ ², H_2 CH_4 y f s f s - y D B 19 . B s s, - s y f N_2 s f s s s y

s f s y, s s s f ys - s (F . S3). H , N_2, H_2 CH_4, CO_2 s s y s s f s y . I y s s f s s y f CO_2 s f s f N_2, H_2 CH_4.

4. Conclusions

I s y, DFT s s s s

s s s f CO_2 s f . T s s s. s ff s y f s f . I s y f s CO_2 s y s y f 18.56 10^{13} –6.23 V. T s s s CO_2 s L s f s CO_2 s s f . U s y, s ss s f CO_2 s / s y y y s CO_2 s s y s s s f 900 K. C s y f s f CO_2 s f s y CO_2 y 4.95 10^{14} s y f 8.04 10^{13} . M s f s y s f s CO_2 f N_2, H_2 CH_4. T f s s s s f s fi s y s s f CO_2 s s, s s s (CO_2/H_2) s (s s) s (CO_2/CH_4), s s (CO_2/N_2) . T s y f CO_2 s fi f 8.04 10^{13} 18.56 10^{13} .

CRediT authorship contribution statement

Lin Tao: C , M y, F ys s, W - f . **Junchen Huang:** F ys s, W - & . **Davoud Dastan:** F ys s, W - & . **Tianyu Wang:** W - & . **Jing Li:** R s s, V s . **Xitao Yin:** C , S s , R s s. **Qi Wang:** M y, W - & , S f , R s s.

Declaration of Competing Interest

T s y fi s s s s s fl .

Acknowledgements

T f f N N S F f C (G N . 51634004, 51874169 51974157) s f y .

References

1 M. M s s, N. M s s, W. H , S.C. R , K. F , R. K , D.J. F , M.R. A , G s - s ss s f 2 C, N 458 (2009) 1158–1162.
2 S. P , R. S , S s: s f 50 y s s, S. 305 (2004) 968–972.
3 P.W. B y, B y fi , N . G s. 4 (2011) 273–274.
4 . T , S. D , D.- . J , W s f ?, W y I s y R s: C M S , 6 (2016) 173-197.
5 . S , H. , H. A , J. S , . W , . C , K.S. L , S s f f CO_2 f , A . C . (2019).
6 .S. B , R.Q. S , D f s s f s , A . C . 50 (2011) 11586–11596.
7 S. fi , F. K s, J. P , E. D , G.D. S y, . J , M. A , C.T. , A s: s s f CO_2 , E y E . S . 4 (2011) 4528.
8 . W , Q. , J. L , J. , C. , E f s s f s f N_2 f CO_2: -s s y, P ys. C . C . P ys. 18 (2016) 8352–8358.
9 J. A , A. K , F. S , S f s s fi s s : s s f y s s s, RSC A . 6 (2016) 94911–94920.
10 N. M , S. D , D.-E. J , Q s s f s f s s s s, J. P ys. C . A 118 (2014) 1150–1154.
11 J. S , G. L , R. S , Q. G , K.M. N , T.J. B s , N. M , C.M. D y, A.J. H , J. . L , P.A. W y, D s s f s s y " " s s, J. A . C . S . 134 (2012) 19246–19253.
12 J. W , L. H , R. , J. W , . G , Q. W , D. O H , R s s s f CO_2 s, E y E . S . 7 (2014) 3478–3518.
13 B. D , C. W , . S , H. C , B. J , M. , S s f - s CO_2 s - s f ss: R . S s . E y R . 53 (2016) 536–546.
14 J. B y, E. A y, J. W , P. F , T y f - s CO_2 , P . E y C s . S . 36 (2010) 260–279.
15 S. W , S. , M , J. G , R s f s s, E y E . S . 4 (2011) 3805–3819.
16 Q. S , L , D.J. S s, . C , G. L , A. D , C - s CO_2 s, J. A . C . S . 135 (2013) 8246–8253.
17

s , P. ys. R . L . 77 (1996) 3865–3868.
33 S. G , S GGA- y s y f s J. C . C . 27 (2006) 1787–1799.
34 K.M. B , E.C. N y s, M s s f s: fl s, P. ys. C . C . P. ys. 20 (2018) 8456–8459.
35 R.S. M , E ys s LCAO–MO f s. I, J. C . P. ys. 23 (1955) 1833–1840.
36 N.H. L , S.C. P , S f s y f y s , : s , J. P. ys. C . B 102 (1998) 2914–2922.
37 G. C , I. H ss , M.J. A -M , R. S , M. M , S. A , A s y f s s f CO_2 s - y, A . S f. S . 504 (2020) 144575.
38 C. R -N , E. R -A , A. L , A.B. R -N , M. O -H s, T s f : M s s f f f C O ys s, A . M . 94 (2009) 578–593.
39 . T , H.A. T , S.C. S , C - s f y y s - y y s , ACS A . M . I f s 8 (2016) 32815–32822.
40 M.S. S s, L.F.M. F , M. C s , I.G. E , M y s s f - s CO_2 fi y s, E y F s 32 (2018) 1934–1941.