doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2025.06.063

基于 DFT 计算的氮氧改性生物炭氨氮吸附增强机制

袁巧霞[1,2]　李恩光[1,2]　刘　宸[1,2]　杨争鸣[1,2]　徐　洋[1,2]　曹红亮[1,2]
(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 农业农村部智慧养殖技术重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 氮氧掺杂改性对于提升生物炭氨氮吸附回收性能效果显著,但氮氧掺杂位点对氨氮的增强吸附行为与机制还有待进一步明晰。从分子原子尺度出发,借助密度泛函理论(DFT)计算,通过构建不同氮氧掺杂结构的生物炭氨氮吸附体系,研究不同氮氧赋存形态对氨氮的吸附行为与机制机理。计算结果表明,未掺杂的碳骨架结构与 NH_4^+ 间的吸附能为 4.65 kJ/mol,经过氮氧掺杂之后,吸附能提升至原值的 2.59 ~ 14.81 倍,吸附效果提升明显。同时,从掺杂位置影响来看,同一基团在不同掺杂位置的吸附差异不大,吸附能在 1.09 ~ 8.49 kJ/mol 之间变化。此外,进一步解析不同赋存形态氮氧基团的 NH_4^+ 吸附机制发现,氮氧单掺杂中,氧化氮和羰基的吸附效果最强,是氢键和范德华力协同作用的结果。氮氧基团共掺杂吸附效果提升至原值的 4.7 ~ 9.8 倍,吸附能力介于氮氧单掺杂之间。其中羰基和氧化氮基团共掺杂由于发生竞争吸附,使得共掺杂结构对 NH_4^+ 的吸附效果减弱。最后,不同氮氧改性生物炭的氨氮吸附效能实验,有效验证了上述理论计算与分析结果的合理性。

关键词: 生物炭; 氮氧掺杂; 氨氮; 密度泛函理论; 吸附机制
中图分类号: TK6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2025)06-0673-11　　**OSID**:

Enhanced Mechanism of Ammonia Nitrogen Adsorption by Nitrogen – Oxygen Modified Biochar Based on DFT Calculation

YUAN Qiaoxia[1,2]　LI Enguang[1,2]　LIU Chen[1,2]　YANG Zhengming[1,2]　XU Yang[1,2]　CAO Hongliang[1,2]
(1. *College of Engineering*, *Huazhong Agricultural University*, *Wuhan* 430070, *China*
2. *Key Laboratory of Smart Farming for Agricultural Animals*, *Ministry of Agriculture and Rural Affairs*, *Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: Nitrogen and oxygen doping modification has a significant effect on improving the ammonia nitrogen adsorption and recovery performance of biochar. However, the enhanced adsorption behavior and mechanism of ammonia nitrogen at nitrogen-oxygen doped sites remain to be further clarified. Starting from the molecular atomic scale and relying on the density functional theory (DFT) method, the adsorption behavior and mechanism of ammonia nitrogen in different forms of nitrogen and oxygen were studied in depth by constructing biochar ammonia nitrogen adsorption systems with different nitrogen and oxygen doping structures. The calculation results showed that the adsorption energy between the undoped carbon skeleton structure and NH_4^+ was 4.65 kJ/mol. After nitrogen and oxygen doping, the adsorption effect was increased by 2.59 to 14.81 times and the adsorption effect was significantly improved. At the same time, judging from the influence of doping position, there was little difference in the adsorption of the same group at different doping positions. The adsorption energy was changed between 1.09 kJ/mol and 8.49 kJ/mol. Therefore, the NH_4^+ adsorption mechanism of nitrogen oxygen groups in different forms was further analyzed and discovered. In nitrogen-oxygen single doping, the adsorption effect of nitrogen oxide and carbonyl groups was the strongest, which was the result of the combined effect of hydrogen bonding and van der Waals attraction. The adsorption effect of the co-doping of nitrogen and oxygen groups was increased by 4.7 ~ 9.8 times, and the adsorption capacity was between nitrogen and oxygen single doping. However, the co-doping of carbonyl and nitrogen oxide groups caused competitive adsorption, which weakened the adsorption effect of the co-doped structure on NH_4^+. Finally, the ammonia nitrogen adsorption efficiency experiment of different nitrogen and oxygen modified biochars

收稿日期: 2024 - 03 - 06　修回日期: 2024 - 04 - 29
基金项目: 国家自然科学基金项目(31971807)
作者简介: 袁巧霞(1963—),女,教授,博士生导师,主要从事农业废弃物资源化利用技术与装备研究,E-mail: qxyuan@mail.hzau.edu.cn
通信作者: 曹红亮(1982—),男,教授,博士生导师,主要从事生物炭结构调控及其应用研究,E-mail: hongliangcao@mail.hzau.edu.cn

effectively, which verified the rationality of the above theoretical calculation and analysis results. The research results can provide an important theoretical basis for the directional construction of nitrogen and oxygen heteroatom structures on the surface of biochar and its application in ammonia nitrogen adsorption and recovery.

Key words: biochar; nitrogen and oxygen doping; ammonia nitrogen; density functional theory; adsorption mechanism

0 引言

畜禽养殖污水处理及资源化利用,关乎我国畜牧业持续稳定发展[1-3]。其中,氨氮养分资源的回收与利用尤为关键,但现有技术多存在经济成本高或处理周期长等不足[4-5]。生物炭是秸秆、木屑等农林废弃生物质在无氧或贫氧条件下,热解炭化所得的稳定芳构化炭材料[6]。生物炭孔隙丰富,吸附潜力大,可用于畜禽养殖污水氨氮回收,吸附氨氮后的生物炭可用于生产炭基缓释肥,还田改土,实现氮、碳生态循环[7]。

然而,现有工程生物炭对氨氮的吸附容量偏低,极大地限制了生物炭的工程化应用。为了提升生物炭氨氮吸附容量,除了需要对生物炭进行扩孔处理,提升其对氨氮吸附存储的有效空间,还需对生物炭进行表面修饰,改变生物炭碳骨架电子结构,增加吸附活性位点,增强表面吸附活性,进而提高炭表面对氨氮的吸附能力[8-9]。当前,N/O 杂原子掺杂技术,是生物炭表面改性的主要手段,并得到了大量成功应用[10-11]。但是,现有研究发现,并非所有 N/O 掺杂结构都能提高生物炭表面对氨氮的吸附活性[12]。导致这一现象的根本原因在于,N/O 掺杂结构在生物炭碳骨架中的赋存形态不同,而不同形态 N/O 掺杂结构对氨氮的作用机制与吸附强度也不同[13]。因此,如果能明确不同形态 N/O 掺杂结构对氨氮吸附的增强行为与作用机制,将是生物炭表面定向修饰及其氨氮吸附性能强化研究的重要理论依据,对畜禽养殖污水以及其他富氮污水氨氮生物炭吸附回收应用具有指导意义[14]。

为此,本文基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT),从分子原子电子尺度出发,计算氮氧掺杂结构不同赋存形态在生物炭碳骨架上不同吸附位点对氨氮吸附行为,揭示氮氧单一掺杂和氮氧协同共掺杂下生物炭氮氧改性结构对氨氮吸附的增强机制。从分子静电势、吸附能、电荷转移、Mulliken 电荷等方面考察碳骨架结构中氮氧官能团的种类对 NH_4^+ 吸附的影响。通过阐明氮氧改性生物炭中氮氧掺杂位点对氨氮吸附的增强行为与作用机制,为生物炭表面氮氧杂原子结构定向构筑及其氨氮吸附回收应用提供理论依据。

1 计算模型与研究方法

1.1 生物炭碳骨架模型构建

1.1.1 碳骨架尺寸选择

碳骨架(BC)尺寸决定了 NH_4^+ 吸附性能的计算精度和计算成本(时间成本和算力成本)[15]。为了平衡计算精度和计算成本,选定 4×4 碳骨架尺寸,共 16 个芳香环的碳骨架模型[16](图 1)。4×4 碳骨架模型,其计算精度较高,同时其计算时间和算力成本也比较合适,满足本课题研究需求。如图 1 所示,该碳骨架结构设计为中心对称结构,氮氧活性位点种类及相对位置对 NH_4^+ 吸附性能的影响,只需针对碳骨架 1/4 平面考虑即可,如右上部的 1/4 平面,并对相关碳原子进行了 1~14 号位点的标号。

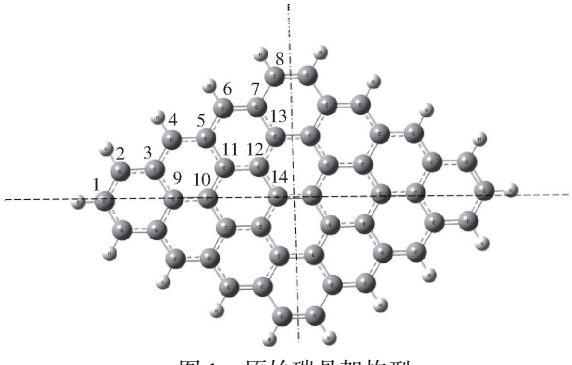


图 1 原始碳骨架构型

Fig. 1 Original carbon skeleton configuration

NH_4^+ 是氨氮在污水中的主要形式之一,NH_4^+ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 之间的相互转化取决于 pH 值和温度,在 pH 值小于 8.2、温度小于 28℃ 的大多数水环境中,NH_4^+ 是氨氮的主要形式(90% 以上)[17],因此本文 DFT 计算选取 NH_4^+ 代表氨氮。

1.1.2 碳骨架表面氮氧活性基团种类及相对位置

氮氧活性基团在碳骨架表面的赋存形态如图 2 所示。氮掺杂活性基团的赋存形态主要有吡啶氮(—N6)、吡咯氮(—N5)、石墨氮(—gN)和氧化氮(—ON)4 种形态[18](图 2a);氧掺杂活性基团的赋存形态主要是羟基(—OH)、羰基(—C═O)、醛基(—CHO)和羧基(—COOH)4 种形态[19](图 2b)。

氮氧掺杂位点对 NH_4^+ 的吸附活性,不仅取决于其赋存形态,还与其在碳骨架上的“嫁接”位置(氮氧杂原子取代碳骨架上的碳原子)有关[20]。同时,

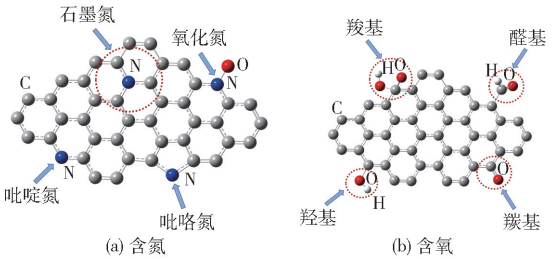


图 2　含氮生物炭基团及含氧生物炭基团示意图

Fig. 2　Schematics of nitrogen-containing biochar functional groups and oxygen-containing biochar functional groups

活性位点在碳骨架上的相对位置不同，相互间对彼此的 NH_4^+ 吸附活性也存在影响[21]。碳骨架上潜在可被氮氧杂原子取代的碳原子位置分为边缘位点(E)、端位位点(T)和基面位点(B)3 类[22]。在图 1 所示 1/4 碳平面内，E、T、B 位点对应的碳原子标号分别为(2,4,6)、(1,8)、(9,10,11,12,13)。不同氮氧活性基团潜在可“嫁接”的位置及共掺杂的相对位置关系如图 3 所示。其中，石墨氮的取代位点在面内(B 位点)，其余活性位点则在碳骨架边缘和端位(E 和 T 位点)。

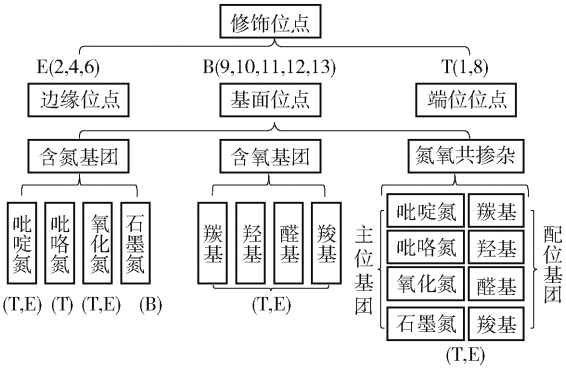


图 3　碳骨架构型框图

Fig. 3　Block diagram of carbon skeleton configuration

1.2　氮氧活性基团对 NH_4^+ 吸附能计算与分析方法

吸附能公式从电子作用强弱角度表征氮氧掺杂位点对 NH_4^+ 的吸附活性，吸附能越大，活性位点对 NH_4^+ 的吸附活性越高、作用越强。吸附能由吸附稳定体系、碳骨架和 NH_4^+ 的单点能计算所得[23]，公式为

$$E_{ads} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

式中　E_{AB}——碳骨架与 NH_4^+ 稳定吸附后体系的单点能，kJ/mol

E_A——吸附剂生物炭氮氧基团掺杂碳骨架的单点能，kJ/mol

E_B——吸附质 NH_4^+ 的单点能，kJ/mol

吸附能本质上表征吸附剂对吸附质吸附过程的热力学稳定性，计算值为负值，绝对值越大，表示吸附作用越强。所以吸附能均通过取 E_{ads} 的绝对值后表示吸附作用。

通过分析几何结构变化可以深入了解整个吸附过程以及吸附活性强弱[24]。将 NH_4^+ 放置在不同基团附近，将其中心位置的 N 原子与不同基团间初始距离设定为 3 Å。对于 NH_4^+ 的吸附过程，吸附前后 NH_4^+ 中心位置的 N 原子与掺杂基团间距表示不同掺杂情况下的碳骨架对其吸附行为及强弱。

对碳骨架氮氧基团的静电势分析，有助于理解 NH_4^+ 吸附成键的作用和性质。Mulliken 电荷用于分析 NH_4^+ 吸附过程中净电荷转移的详细信息[25]，揭示 NH_4^+ 发生吸附过程中生物炭表面和 NH_4^+ 化学键的变化。

1.3　计算方法

DFT 计算软件为 Gaussian 16[26]，以密度泛函理论作为计算依据，对所有的吸附体系进行几何结构优化、振动频率分析和单点能计算。选定合适计算级别的泛函和基组：几何结构优化和振动频率计算级别选取 M06－2X/6－311G(d)，单点能计算级别选取 M06－2X/6－311G(2d,p)，在计算过程中使用 SMD 可极化连续模型表现离子溶液的溶剂化效应。由 Multiwfn 波函数计算软件分析表面静电势和 Mulliken 电荷得到碳骨架表面极性分布并预测可能存在的吸附位点[27]；进行独立梯度模型(IGM)可视化分析判断吸附体系中存在的作用类型；对吸附体系进行电子密度差分析，揭示吸附过程中碳骨架氮氧基团电子结构变化[28]。碳骨架表面静电势、独立梯度模型(IGM)的可视化图像均由 VMD 软件绘制[29]，稳定吸附构型和 Mulliken 电荷分布通过 GaussView 绘制，电子密度分布图由 Multiwfn 的绘图工具绘制。

1.4　实验验证方法

以油菜秸秆为原料，采用两步法制备不同氮氧含量及形态的生物炭样品，并定量表征生物炭表面 C、N、O 元素含量及形态，进行氨氮吸附效能实验，用以验证 DFT 理论计算的合理性。

1.4.1　生物炭制备及表征

将油菜秸秆干燥粉碎后置于管式炉中并保持氮气氛围，通过隔氧热解以升温速率 10℃/min 加热到 500℃后保温 1 h 制备得到 4 组生物炭样品。分别为：未改性生物炭，记为 B500；将尿素与上述油菜秸秆充分混合，在相同制备条件下得到氮改性生物炭，记作 BN500；将油菜秸秆与 $NaHCO_3$ 活化剂混合，在相同制备条件下得到氧改性生物炭，记作 BO500；将油菜秸秆、尿素、$NaHCO_3$ 按照质量比 1∶1∶1 混合，在相同制备条件下得到氮氧共改性生物炭，记为 BNO500。获得不同氮氧含量及形态的生物炭样品

后,采用 X 射线光电子能谱分析生物炭表面 C、N、O 元素的原子比含量及其赋存形态。

1.4.2 氨氮吸附实验

生物炭投入量均为 2 g/L,氨氮溶液由 NH_4Cl 分析纯药品与超纯水混合配置得到。具体步骤为:将 0.04 g 生物炭放入装有 20 mL 氨氮溶液(初始质量浓度 C_0 为 100 mg/L)的锥形瓶中并用封口膜盖上。放入振荡培养箱中振荡并保持环境温度 25℃、振荡速率 150 r/min。24 h 后取出锥形瓶,使用注射器抽取 NH_4Cl 上清液,并用微孔滤膜过滤至离心管封存待测试。所有抽滤的上清液均使用全自动化学分析仪检测,吸附实验设置 3 组平行,所得实验吸附量取平均值。

生物炭氨氮吸附量计算公式为

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{2}$$

式中 C_t——振荡时长 t 时刻氨氮溶液质量浓度,mg/L

V——氨氮溶液体积,L

m——生物炭投入质量,g

2 结果与讨论

2.1 氮氧掺杂前后生物炭碳骨架结构演变规律

图 4a 显示了氮氧掺杂前后生物炭骨架结构对 NH_4^+ 的吸附能变化情况。对比未掺杂的碳骨架结构,氮氧掺杂后的碳骨架结构对 NH_4^+ 的吸附效果明显提升。未掺杂碳骨架结构与 NH_4^+ 间的吸附能为 4.65 kJ/mol,经过氮掺杂之后,吸附效果提升至原值的 2.59 ~ 14.81 倍,氮掺杂吸附效果提升最为明显,但由于基团的差异,吸附效果不太稳定。氧掺杂后的碳骨架结构对 NH_4^+ 的吸附效果为 4.00 ~ 8.07 倍,提升效果比较稳定。氮氧共掺杂碳骨架结构吸附效果提升至原值的 4.7 ~ 9.8 倍,吸附能力介于氮氧基团单掺杂之间。

同一基团不同掺杂位置吸附能差异较小。含氮基团中氧化氮基团不同吸附位点的吸附能如图 4b 所示。边缘位点和端位位点吸附能为 1.09 ~ 8.49 kJ/mol,各位置吸附能差异很小,表明同一基团不同位置的吸附机制基本相同。因此,本文将对不同基团对 NH_4^+ 的吸附增强机制展开重点研究。

2.2 氮掺杂结构对 NH_4^+ 吸附行为及增强机制

表 1 显示了氧化氮(—ON)、吡啶氮(—N6)、石墨氮(—gN)、吡咯氮(—N5)4 种不同形态氮掺杂结构在碳骨架不同位置上对 NH_4^+ 的吸附能及其键距变化规律。通过理论计算可得,吡啶氮、吡咯氮、石墨氮、氧化氮与 NH_4^+ 间的平均吸附能分别为 35.57、14.63、12.07、68.88 kJ/mol。显然,氧化氮对 NH_4^+ 的吸附作用最强,吡啶氮、吡咯氮次之,石墨氮最弱。其中,石墨氮为面内掺杂,基团周围碳原子较多,存在竞争吸附,稳定吸附构型中易偏移至周围碳原子处,导致其吸附能力较差。

吸附前后的键距变化可以一定程度上反映相互

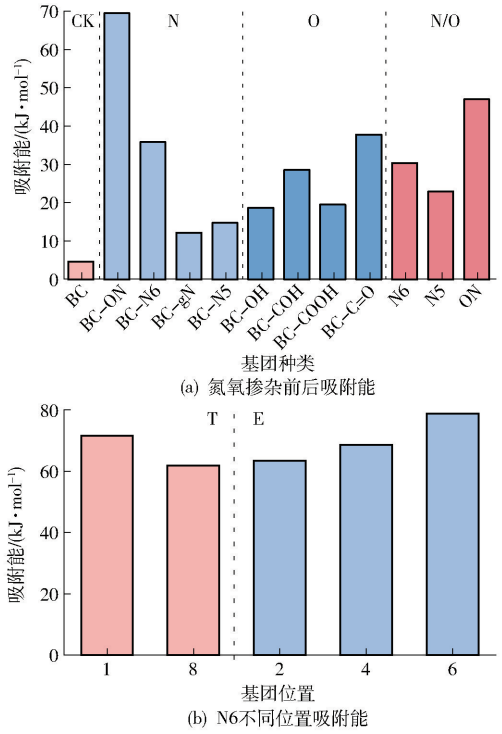


图 4 生物炭氮氧掺杂结构吸附能分析

Fig. 4 Analysis of adsorption energy of biochar nitrogen and oxygen doped structure

表 1 NH_4^+ 在含氮基团上的吸附能以及原子的键距

Tab. 1 Adsorption energy of NH_4^+ on nitrogen-containing functional groups and bond distances of atoms

基团	位置	位点	吸附能/(kJ·mol⁻¹)	距离/Å	连接方法
ON	T	1	71.62	2.64	BC-ON-T(1)
		8	61.92	2.63	BC-ON-T(8)
	E	2	63.44	2.68	BC-ON-E(2)
		4	68.55	2.68	BC-ON-E(4)
		6	78.87	2.66	BC-ON-E(6)
N6	T	1	32.57	2.76	BC-N6-T(2)
		8	29.03	2.81	BC-N6-T(8)
	E	2	42.61	2.72	BC-N6-E(2)
		4	40.42	2.75	BC-N6-E(4)
		6	33.21	2.81	BC-N6-E(6)
gN	B	9	13.10	3.36	BC-gN-B(9)
		10	7.43	4.09	BC-gN-B(10)
		11	17.12	3.20	BC-gN-B(11)
		12	15.31	3.25	BC-gN-B(12)
		13	7.39	3.96	BC-gN-B(13)
N5	T	1	12.97	4.35	BC-N5-E(1)
		8	16.28	4.18	BC-N5-E(8)

作用的大小。可以看出，吸附平衡时，除吡咯氮外，NH_4^+ 与含氮基团的距离为 2.7 ~ 3 Å（范德华力作用范围通常在 3 ~ 5 Å 之间[30]），长于共价键键长（C—C 键长为 1.54 Å[31]，C—H 键长为 1.09 Å[32]），可见 NH_4^+ 易与含氮基团发生共价吸附，证明其吸附构型的稳定性[33]，而吡咯氮与 NH_4^+ 之间的距离达到了 4 Å 以上，说明其与 NH_4^+ 之间是范德华作用，其吸附构型不稳定。

吸附通常伴随着电子转移、原子重排或破坏以及吸附剂和吸附质之间化学键的形成。每一种吸附情况都伴随着电子转移。如图 5 所示，通过对生物炭碳骨架中的碳、氮、氢原子的电荷相互作用进行计算，直观显示了掺杂不同赋存形态含氮基团的静电势分布情况。对比分析氮掺杂前后碳骨架静电势分布发现，氮掺杂在不同程度上改变了生物炭碳骨架表面电荷分布，使其静电势数值发生了改变。在不同电子结构的作用效应下，氧化氮、吡啶氮、吡咯氮、石墨氮静电势极值点分别为 −261.50、−184.93、−155.85、−99.33 kJ/mol。高的电荷转移量对应着高吸附能，4 种氮掺杂结构的静电势佐证了吸附能的情况。

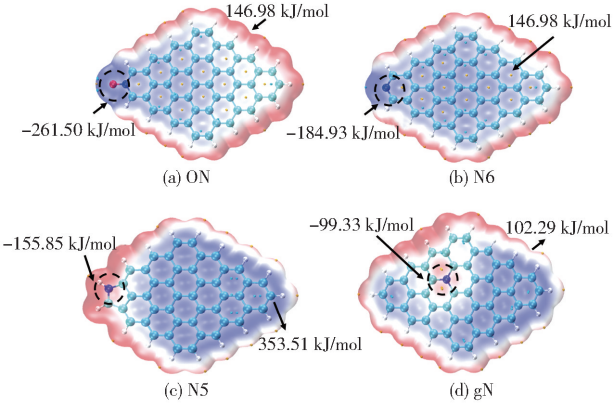
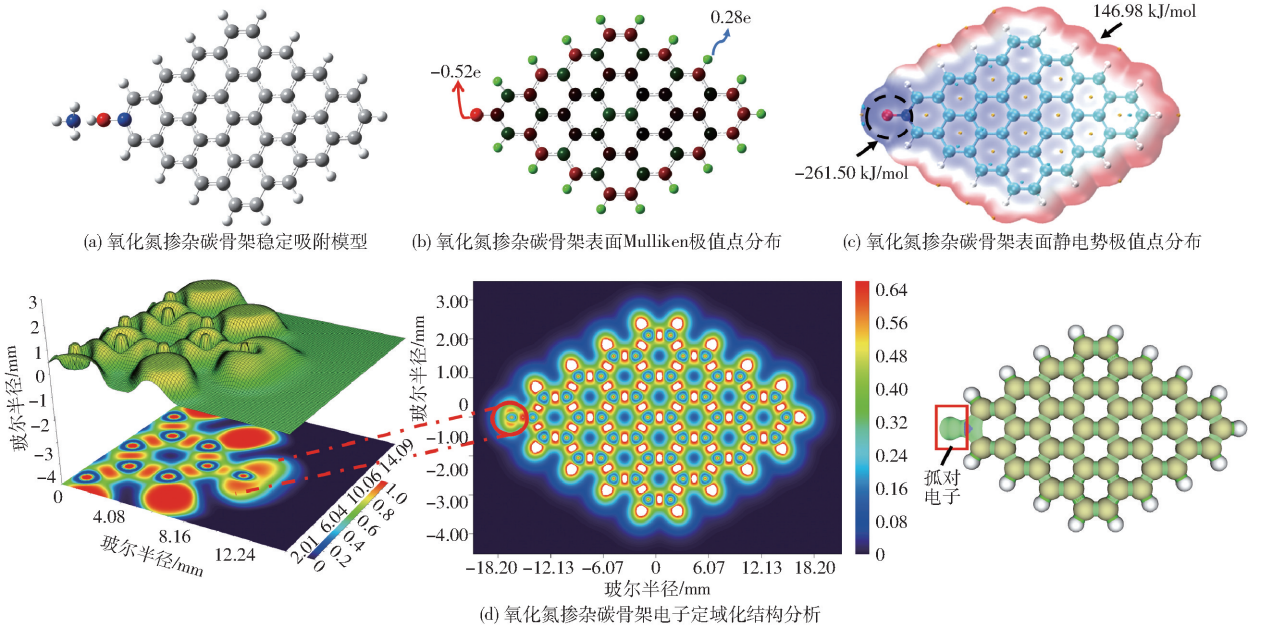


图 5　含氮官能团静电势图

Fig. 5　Electrostatic potential of nitrogen-containing functional groups

从电子结构尺度来看，氮掺杂活性位点结构与 NH_4^+ 间相互作用的本质即为静电相互作用。氧化氮具有孤对原子（图 5a），为基团附近贡献了负静电势，改变了碳骨架表面静电势。由于氧化氮中含有氧原子，氧化氮因其氧原子的电子对向环上转移，生物炭骨架上的 π 电子云密度增大，因而被活化，对 NH_4^+ 具有极强的静电吸引力，同时存在氢键和范德华吸引作用。分析吡啶氮（图 5b）可知，由于氮原子电负性大于碳原子，这导致吡咯氮中 C—N 键的共享电子对偏向氮原子一侧，因此吡咯氮附近静电势呈现正电。而在较低 pH 值溶液体系中，氨氮与 H^+ 结合形成 NH_4^+，与吡咯氮同显正电，表现出一定的排斥作用。石墨氮与 NH_4^+ 在形成稳定吸附时由于碳骨架面内碳原子的竞争吸附，NH_4^+ 会向碳骨架上方的负电势区域偏移，仅存在范德华吸引作用。

在含氮基团中，氧化氮表现出最强吸附性能。进一步对氧化氮的吸附机制进行解析，分析氧化氮在位点 1 的吸附平衡模型（图 6a）。对比发现，NH_4^+ 被吸引后键距显著变短，并且原子键断裂，证明了氧化氮的强吸附性。由氧化氮表面的 Mulliken 电荷分布（图 6b）可知，由于氧化氮中 π 键上的电子具有高能级，这会改变周围碳原子的电荷分布，使其表现出供给外部电子的性质。这种变化会对氧化氮的亲核活性产生一定影响，并最终影响其静电吸引能力。



(a) 氧化氮掺杂碳骨架稳定吸附模型　(b) 氧化氮掺杂碳骨架表面Mulliken极值点分布　(c) 氧化氮掺杂碳骨架表面静电势极值点分布

(d) 氧化氮掺杂碳骨架电子定域化结构分析

图 6　氧化氮掺杂碳骨架电子机制解析

Fig. 6　Elucidation of electronic mechanism of nitrogen oxide doped carbon skeleton

氧化氮静电势分布如图 6c 所示,在靠近氧化氮的蓝色区域,可以观察到苯环上的电子云密度相对较低,这是由于苯环是一个吸电子基团。同时,氧原子的存在导致氧化氮的电子云密度在外侧集中,这使得氧化氮显示出较强的亲核性。图 6d 描述了掺杂氧化氮基团的生物炭的电子定域化结构分布。在氧化氮顶部和周围观察到显著的红色区域,且静电势最小值为 -261.50 kJ/mol,表明电荷在氧原子的顶部积聚。相较之下,相邻碳原子周围区域对应电子完全离域化,表现为蓝色区域。电荷在氧原子附近高度集中,正是由于这些电子结构的改变,导致吸附过程中,氧化氮中氧原子与 NH_4^+ 发生键合作用,吸附作用最强。

2.3 氧掺杂结构对 NH_4^+ 吸附行为及其强化机理

氧掺杂后的含氧基团(即氧掺杂结构)赋存形态都发生了相应的变化,见表 2。4 种赋存形态氧掺杂结构对 NH_4^+ 的吸附强度依次为羰基、醛基、羧基、羟基,平均吸附能分别为 37.51、28.36、19.38、18.58 kJ/mol。从吸附能来看,这 4 种不同赋存形态氧掺杂结构均具有良好的 NH_4^+ 吸附活性,其中羰基吸附活性尤为活跃。

表 2 NH_4^+ 在含氧官能团上的吸附能以及原子键距

Tab. 2 Adsorption energy of NH_4^+ on oxygen-containing functional groups and bond distances of atoms

基团	位置	位点	吸附能/(kJ·mol⁻¹)	距离/Å	连接方法
OH	T	1	18.41	2.84	BC-OH-T(1)
		8	20.04	2.85	BC-OH-T(8)
	E	2	16.84	2.81	BC-OH-E(2)
		4	18.30	2.82	BC-OH-E(4)
		6	19.29	2.83	BC-OH-E(6)
COH	T	1	22.32	2.80	BC-COH-T(1)
		8	24.23	2.75	BC-COH-T(8)
	E	2	32.67	2.69	BC-COH-E(2)
		4	33.82	2.69	BC-COH-E(4)
		6	28.78	2.72	BC-COH-E(6)
COOH	T	1	18.67	2.82	BC-COOH-T(1)
		8	18.23	2.78	BC-COOH-T(8)
	E	2	22.08	2.75	BC-COH-E(2)
		4	19.30	2.78	BC-COH-E(4)
		6	18.62	2.79	BC-COH-E(6)
C═O	T	1	54.44	2.69	BC-C=O-T(1)
		8	59.73	2.58	BC-C=O-T(8)
	E	2	27.88	2.70	BC-C=O-E(2)
		4	21.58	2.72	BC-C=O-E(4)
		6	23.91	2.70	BC-C=O-E(6)

吸附平衡时,NH_4^+ 与含氧官能团距离均在 3 Å 附近(表 2),未达到共价键键长。NH_4^+ 易与含氧基团产生键合作用,形成氢键。说明其吸附状态比较稳定。

氧掺杂空间结构性质不同,4 种赋存形态含氧基团和 NH_4^+ 之间的吸附作用也不同。数据显示均同时存在氢键和范德华吸引作用。从原子构型来看,羧基和羟基的氢键为 O—H 键,而羰基在吸附 NH_4^+ 时捕获了 NH_4^+ 上的一个氢原子,导致其氢键变为 N—H 键。

从电子结构机制去解析 4 种氧掺杂结构的吸附机理(图 7),所有氧掺杂结构的静电势最小值点均位于氧原子附近。其中,羰基的负静电势最强(-218.74 kJ/mol),最有利于 NH_4^+ 的静电吸引。其次是醛基(-189.70 kJ/mol)和羧基(-176.90 kJ/mol),羟基(-116.11 kJ/mol)静电势最弱。由于不同电子结构的影响,导致 4 种含氧基团吸附 NH_4^+ 过程中,生物炭碳骨架向 NH_4^+ 的电子转移量正比于氧掺杂结构的 NH_4^+ 吸附能,进而导致 4 种含氧基团中的羰基吸附能最大,其次是醛基、羧基和羟基。

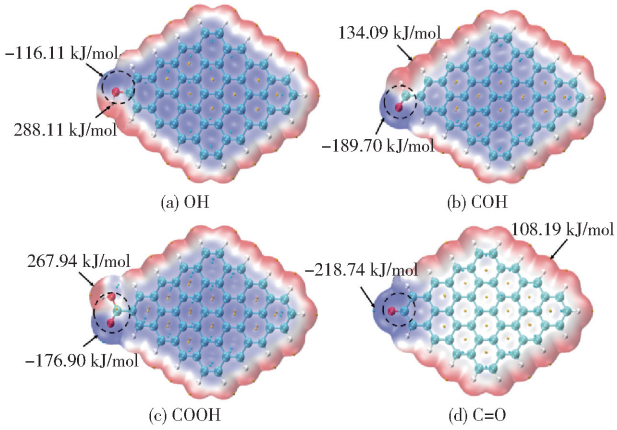
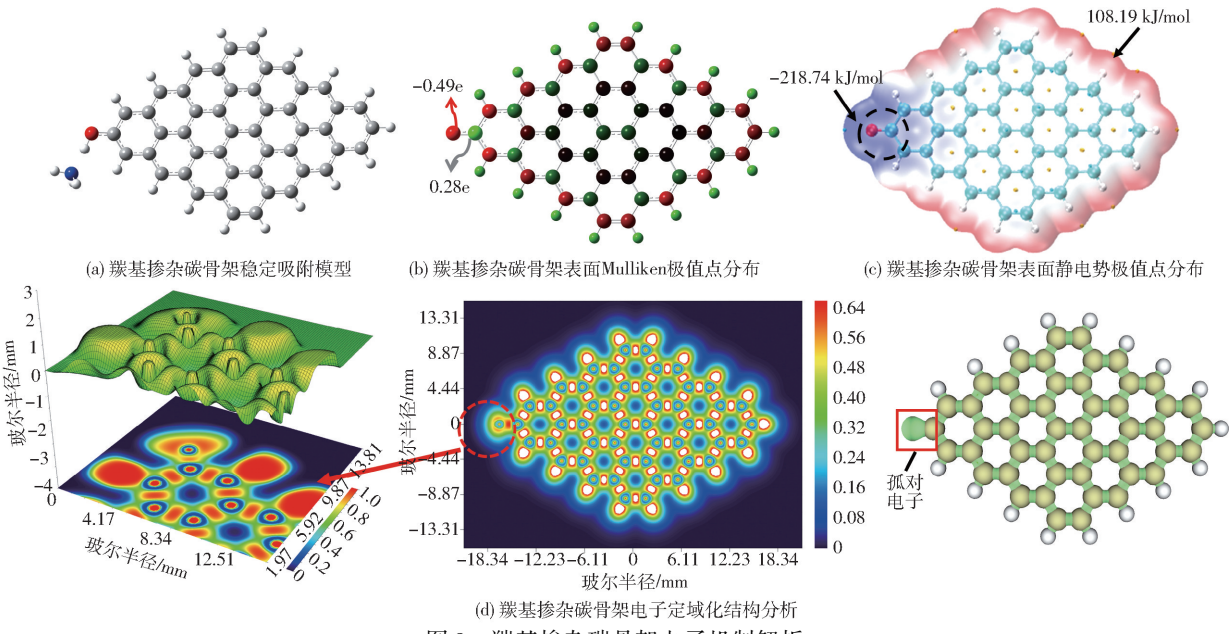


图 7 含氧官能团静电势图

Fig. 7 Electrostatic potential of oxygen-containing functional groups

羰基吸附活性尤为活跃,进一步分析羰基对 NH_4^+ 的吸附机理。羰基在位点 1 达到吸附平衡时(图 8a),氧原子夺取了 NH_4^+ 上的一个氢原子,形成了稳定的 N—H 键。由羰基的 Mulliken 电荷分布(图 8b)可知,氧原子表现为负电荷,电荷量为 -0.49e,碳原子为正电荷,电荷量为 0.28e。氧原子电荷量更大,电荷在氧原子附近聚集,更易吸引 NH_4^+。分析羰基的静电势分布(图 8c),蓝色区域广泛分布于羰基周围,表明羰基存在导致碳骨架周围电子云密度下降。羰基上的氧原子表现出强烈的吸电子特性,使其极易吸附 NH_4^+。同时,碳氧双键的不饱和性提高了羰基的活性,增强了其与 NH_4^+ 形成配位结合的能力。图 8d 中显示了羰基掺杂的碳骨



(a) 羰基掺杂碳骨架稳定吸附模型　(b) 羰基掺杂碳骨架表面Mulliken极值点分布　(c) 羰基掺杂碳骨架表面静电势极值点分布

(d) 羰基掺杂碳骨架电子定域化结构分析

图 8　羰基掺杂碳骨架电子机制解析

Fig. 8　Elucidation of electronic mechanism of carbonyl-doped carbon skeleton

架的电子定域化结构。在羰基周围发生完全局域化，表现为强烈的红色。同时外围有黄色区域，说明这里的电子是成键电子。因此，羰基与 NH_4^+ 发生键合作用，表现为 N—H 键。

2.4　氮氧共掺杂结构对 NH_4^+ 吸附行为及竞争吸附机制

由上述氮氧基团单掺杂可知，氮、氧单掺杂之后的平均吸附能分别为 32.79、25.96 kJ/mol，与未掺杂的碳骨架结构吸附效果相比，提升至原值的 7.05、5.58 倍。氮氧基团共掺杂，平均吸附能为 33.15 kJ/mol，吸附效果提升至原值的 7.13 倍。将氮氧基团共掺杂，两个官能团相邻且同时存在时，氮氧基团共掺杂吸附效果提升 4.7 ~ 9.8 倍，吸附能力介于氮氧基团单掺杂之间。

当氮氧基团共掺杂时，由于基团间的相互影响，相较于单一官能团，会促进或抑制对 NH_4^+ 的吸附。如表 3 所示，以吡啶氮、吡咯氮为主基团，羟基、醛基、羧基为配位基团时，吸附效果均有所提升，吸附能提升 7.66 ~ 12.15 kJ/mol。然而，以氧化氮为主基团时，吸附效果却呈现出相反的趋势，吸附能平均下降 22.25 kJ/mol。这一结果证明了氧化氮与氧掺杂基团共掺杂会抑制对 NH_4^+ 的吸附，降低了吸附效果，可能原因是两种基团中氧原子的存在，使得两种基团发生竞争吸附，从而导致吸附效果降低。

通过上述分析结果得知，氮掺杂中氧化氮对 NH_4^+ 的吸附作用最强，含氧基团中的羰基吸附能最大。然而，当氧化氮与羰基实现共掺杂时，吸附效果下降最为明显。相比于氧化氮单掺杂，吸附能下降 27.66 kJ/mol，与羰基单掺杂相比，吸附能下降 15.00 kJ/mol。这一特殊情况佐证了两种基团中氧原子发生了竞争吸附。

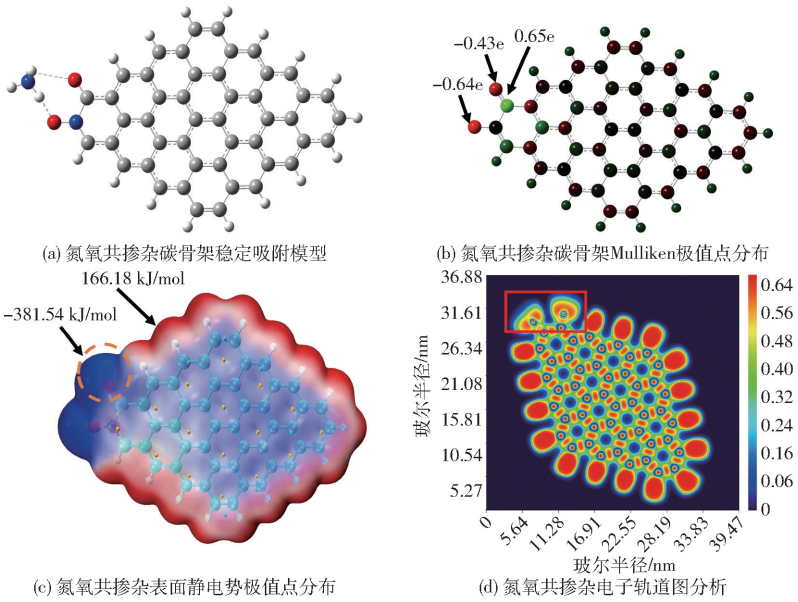
从电子结构尺度解析氧化氮和羰基共掺杂结构对 NH_4^+ 的吸附机理（图 9）。达到吸附平衡时（图 9a），NH_4^+ 与氧化氮、羰基的吸附距离基本相等，且氧化氮中的氧原子和羰基中氧原子均与 NH_4^+ 上的一个氢离子发生了强静电吸引作用，形成了稳定的 O—H 键。然而由于两种键能发生了竞争，导致整体吸附能小于单一基团吸附能。因此，当氧化氮和羰基共掺杂结构吸附 NH_4^+ 时，产生了竞争吸附效应及排斥反应。进一步分析共掺杂结构表面的 Mulliken 电荷分布（图 9b）可知，氮原子电负性大于氧原子电负性，调节了掺杂位点附近的电荷分布，引起电荷转移，氧化氮中氧原子电荷（−0.64 e）大于羰基氧氧原子电荷（−0.43 e），导致生物炭碳骨架表面的静电势被改变，呈现出表面极化和不均匀的特征。由于氧化氮中的电子在 π 键上有很高的能量，改变了氮原子周围的碳原子电荷值，使其具有给电子的特性，这在一定程度上影响了碳骨架的亲核活性，最终影响其静电吸引能力。另一方面，羰基中的氧原子具有极强的静电吸引能力，且 C ═O 双键存在更增强了电子迁移能力，导致两种基团的氧原子在吸附过程中发生了竞争作用及排斥。

观察氧化氮和羰基共掺杂结构表面的静电势（图 9c）进一步发现，在氧化氮和羰基顶部和周围有大量的蓝色区域，表明大量的电荷分布，且静电势极值点达到 −381.54 kJ/mol。相比之下，在其余区域的碳原子周围只有浅色的环，表明此区域电荷分布较少，表明强吸附作用发生在氧化氮和羰基附近。

表 3 NH_4^+ 在氮氧共掺杂官能团上的吸附能以及原子的键距

Tab. 3 Adsorption energy of NH_4^+ on nitrogen-oxygen co-doped functional groups and bond distances of atoms

主位基团	配位基团	主位位置	配位位置	吸附能/(kJ·mol^{-1})	距离/Å	连接方法
N6	C═O	1	2	30.20	2.64	BC－N6(＊)C＝O(1,2)
		1	4	27.03	2.68	BC－N6(＊)C＝O(1,4)
	OH	1	2	27.83	2.68	BC－N6(＊)OH(1,2)
		1	4	30.81	2.66	BC－N6(＊)OH(1,4)
	COH	1	2	35.41	2.75	BC－N6(＊)COH(1,2)
		1	4	28.79	2.54	BC－N6(＊)COH(1,4)
	COOH	1	2	30.87	2.45	BC－N6(＊)COOH(1,2)
		1	4	29.83	2.63	BC－N6(＊)COOH(1,4)
N5	C═O	1	2	22.09	2.76	BC－N5(＊)C＝O(1,2)
		1	4	53.20	2.72	BC－N5(＊)C＝O(1,4)
	OH	1	2	9.01	2.75	BC－N5(＊)OH(1,2)
		1	4	15.25	2.81	BC－N5(＊)OH(1,4)
	COH	1	2	21.56	2.54	BC－N5(＊)COH(1,2)
		1	4	28.73	2.34	BC－N5(＊)COH(1,4)
	COOH	1	2	29.61	2.34	BC－N5(＊)COOH(1,2)
		1	4	2.30	2.81	BC－N5(＊)COOH(1,4)
ON	C═O	1	2	43.96	2.75	BC－ON(＊)C＝O(1,2)
		1	4	39.44	2.54	BC－ON(＊)C＝O(1,4)
	OH	1	2	45.62	2.45	BC－ON(＊)OH(1,2)
		1	4	45.86	2.63	BC－ON(＊)OH(1,4)
	COH	1	2	49.18	2.75	BC－ON(＊)COH(1,2))
		1	4	52.49	2.54	BC－ON(＊)COH(1,4)
	COOH	1	2	47.90	2.46	BC－ON(＊)COOH(1,2)
		1	4	48.64	2.63	BC－ON(＊)COOH(1,4)



(a) 氮氧共掺杂碳骨架稳定吸附模型 (b) 氮氧共掺杂碳骨架Mulliken极值点分布

(c) 氮氧共掺杂表面静电势极值点分布 (d) 氮氧共掺杂电子轨道图分析

图 9 氮氧共掺杂碳骨架电子机制解析

Fig. 9 Elucidation of electronic mechanism of nitrogen-oxygen co-doped

然而,在氧原子的顶部羧基和羟基附近同时存在最大值点,这一现象与单一基团不同,会减弱这两种含氧基团对 NH_4^+ 的吸附效果。图 9d 中红色区域揭示了键合中的高电子局域化性质,比较碳原子和氧原子周围的电荷分布,可以清楚地看到,大量电荷集中在氧原子周围,可以判断出在氧化氮和羰基中吸附 NH_4^+ 产生了极强的的键合作用。其中黄色区域的排斥也说明了两基团的排斥作用。由此可见,羰基和氧化氮由于发生竞争吸附,使得共掺杂结构对 NH_4^+ 的吸附效果减弱。

2.5　实验验证

表 4 给出了不同生物炭表面 C、N、O 主要元素的原子比含量。生物炭 BN500、BNO500 表面氮元素原子比含量分别为 7.49%、6.85%，相比未掺杂的生物炭 B500 的氮元素原子比含量 0.26%，炭表面氮的含量显著提升，证明氮掺杂结构有效引入至生物炭表面。同样地，生物炭 BO500、BNO500 表面氧元素原子比含量分别为 18.46%、12.69%，相比未掺杂的生物炭 B500 的氧元素原子比含量 9.33%，炭表面氧的含量同样显著提升，证明氧掺杂结构有效引入至生物炭表面。

表 4　生物炭表面 XPS 元素含量

Tab.4　XPS element content ratio on biochar surface

生物炭	原子比含量/%		
	C	N	O
B500	90.41	0.26	9.33
BN500	78.26	7.49	14.25
BO500	81.19	0.35	18.46
BNO500	80.46	6.85	12.69

4 种生物炭表面氮氧基团不同赋存形态及相对含量情况如表 5 所示。C═O、C—O 的相对含量在 4 种生物炭中均占据一定的百分比，表明了羟基、醛基、羧基、羰基 4 种氧掺杂基团的存在；而在 BN500、BNO500 中，吡啶氮、吡咯氮、石墨氮、氧化氮的含量则表明对应掺氮基团的存在。进一步地，通过对比不同生物炭的氨氮饱和吸附量 Q_m 可以发现(表 5)，4 种生物炭的 NH_4^+ 吸附能力从小到大依次为 BO500、BNO500、BN500、B500。由此可见，经过氮氧改性的生物炭比未改性生物炭的吸附量大。且氧化氮和羰基的含量越高，其提升效果越显著；同时，氮氧共改性的生物炭吸附量并不是最高，而是介于氮氧单掺杂吸附量之间，这也进一步间接验证了氮氧共掺杂过程中羰基和氧化氮之间可能发生了竞争吸附这一理论分析结果。

表 5　生物炭表面氮氧基团相对含量和吸附量

Tab.5　Relative content of nitrogen and oxygen groups on biochar surface and adsorption capacity

生物炭	相对含量/%							Q_m/
	C═O	脂肪族 C—O	芳香族 C—O	吡啶氮	吡咯氮	石墨氮	氧化氮	(mg·g^{-1})
B500	10.45	41.74	47.81	–	–	–	–	1.26
BN500	16.86	41.81	41.33	57.38	19.64	14.21	8.77	5.42
BO500	19.82	41.01	39.17	–	–	–	–	7.96
BNO500	28.58	46.36	25.05	36.48	40.38	18.72	4.42	6.41

3　结论

(1)生物炭结构对 NH_4^+ 的吸附效果影响的主要因素为掺杂基团的理化性质，次要因素为掺杂位点。未掺杂的碳骨架结构与 NH_4^+ 间的吸附能为 4.65 kJ/mol，经过氮氧掺杂之后，吸附效果提升至原值的 2.59～14.81 倍，提升效果明显。从掺杂位置影响来看，同一基团在不同掺杂位置吸附能力差异不大，吸附能在 1.09～8.49 kJ/mol 之间变化。

(2)含氮基团中，氧化氮与吡啶氮吸附效果较好，吡啶氮与石墨氮吸附效果较差；氧化氮吸附性能最强(68.88 kJ/mol)，是因为吡啶氮和 NH_4^+ 之间同时存在氢键和范德华吸引共同作用。孤对电子的存在，使得氧化氮中氧原子附近电子云密度增加，改变了生物炭碳骨架局域电子结构，强化了对 NH_4^+ 的吸附。

(3)4 种赋存形态氧掺杂结构对 NH_4^+ 的吸附强度依次为羰基、醛基、羧基和羟基，4 种不同赋存形态氧掺杂结构均具有良好的 NH_4^+ 吸附活性，其中羰基的吸附活性尤为活跃。4 种赋存形态含氧基团和 NH_4^+ 之间的吸附作用均同时存在氢键和范德华吸引作用，而羰基在吸附 NH_4^+ 时产生 N—H 键，导致羰基对 NH_4^+ 的吸附能力最强。

(4)氮氧基团共掺杂，平均吸附能为 33.15 kJ/mol，吸附效果提升至原值的 7.13 倍。氮氧共掺杂的吸附能力介于氮氧基团单掺杂之间。以氧化氮为主基团时，吸附能平均下降 22.25 kJ/mol。氧化氮与羰基的共掺杂吸附减弱最为明显，原因是氧化氮与羰基中的氧原子发生了竞争吸附作用。

参　考　文　献

[1]　李文哲，徐名汉，李晶宇. 畜禽养殖废弃物资源化利用技术发展分析[J]. 农业机械学报，2013，44(5)：135－142.
LI Wenzhe，XU Minghan，LI Jingyu. Prospect of resource utilization of animal faeces wastes[J]. Transactions ofthe Chinese Society for Agricultural Machinery，2013，44(5)：135－142.(in Chinese)

[2]　展晓莹，张爱平，张晴雯. 农业绿色高质量发展期面源污染治理的思考与实践[J]. 农业工程学报，2020，36(20)：

1 - 7.
ZHAN Xiaoying, ZHANG Aiping, ZHANG Qingwen. Controlling agricultural non-point source pollution: thinking and practice in the era of agricultural green high-quality development[J]. Transactions of the CSAE, 2020, 36(20): 1 - 7. (in Chinese)
[3] LI J, LIU Y, WANG J, et al. Research progress on the application of natural adsorbents in the treatment of livestock wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2024, 317: 100018.
[4] HAN F, ZHOU W. Nitrogen recovery from wastewater by microbial assimilation—a review[J]. Bioresource Technology, 2022, 363: 127933.
[5] LIU Z, DENG Z, DAVIS S J, et al. Monitoring global carbon emissions in 2021[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2022, 3(4): 217 - 219.
[6] 孙树臣,赵鑫,翟胜,等. 生物质炭施用对土壤水分影响的研究进展[J]. 灌溉排水学报, 2020, 39(11):112 - 119.
SUN Shuchen, ZHAO Xin, ZHAI Sheng, et al. The effect of biochar amendment on soil miosture: a review[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2020, 39(11): 112 - 119. (in Chinese)
[7] 佟玲,戴永辉,陈阳,等. 水盐胁迫下老化生物炭对温室气体与玉米生长的影响[J]. 农业机械学报, 2023, 54(9): 386 - 395.
TONG Ling, DAI Yonghui, CHEN Yang, et al. Effect of aged biochar on greenhouse gases and maize growth under water and salt stress[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(9): 386 - 395. (in Chinese)
[8] GUO T, ZHANG Y, GENG Y, et al. Surface oxidation modification of nitrogen doping biochar for enhancing CO_2 adsorption [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 206: 117582.
[9] TOMCZYK A, KONDRACKI B, SZEWCZUK-KARPISZ K. Chemical modification of biochars as a method to improve its surface properties and efficiency in removing xenobiotics from aqueous media[J]. Chemosphere, 2023, 312: 137238.
[10] ZHANG X, HUANG R, SHOW P L, et al. Degradation of tetracycline by nitrogen-doped biochar as a peroxydisulfate activator: nitrogen doping pattern and non-radical mechanism[J]. Sustainable Horizons, 2024, 10: 100091.
[11] BYAMBAA B, SEID M G, SONG K G, et al. Insight into disparate nonradical mechanisms of peroxymonosulfate and peroxydisulfate activation by N-doped oxygen-rich biochar: unraveling the role of active sites[J]. Chemosphere, 2024, 346: 140563.
[12] GAO W, LIN Z, CHEN H, et al. A review on N-doped biochar for enhanced water treatment and emerging applications[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 237: 107468.
[13] XU Q, JIN Y, ZHENG F, et al. Exploitation of pomelo peel developing porous biochar by N, P co-doping and KOH activation for efficient CO_2 adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 324: 124595.
[14] KASERA N, HALL S, KOLAR P. Effect of surface modification by nitrogen-containing chemicals on morphology and surface characteristics of N-doped pine bark biochars[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(2): 105161.
[15] CHEN N, YANG R T. Ab initio molecular orbital calculation on graphite: selection of molecular system and model chemistry [J]. Carbon, 1998, 36(7): 1061 - 1070.
[16] ZHANG K, CHEN B, MAO J, et al. Water clusters contributed to molecular interactions of ionizable organic pollutants with aromatized biochar via π-PAHB: sorption experiments and DFT calculations[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 342 - 352.
[17] STEC M, SPIETZ T, CHWOŁA T, et al. Simple method for determining CO_2 loading of partially carbonated aqueous ammonia solutions using pH and density measurements[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 87: 80 - 88.
[18] LI W T, HUANG T, HUANG W Z, et al. Preparation of nitrogen-doped activated carbon from bio-oil residue for efficient CO_2 adsorption[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 210: 118097.
[19] WEN D, SU Y, FANG J, et al. Synergistically boosted photocatalytic production of hydrogen peroxide via protonation and oxygen doping on graphitic carbon nitride[J]. Nano Energy, 2023, 117: 108917.
[20] ZHAI W, HE J, HAN P, et al. Adsorption mechanism for tetracycline onto magnetic Fe_3O_4 nanoparticles: adsorption isotherm and dynamic behavior, location of adsorption sites and interaction bonds[J]. Vacuum, 2022, 195: 110634.
[21] HE Y, YIN L, YUAN N, et al. Adsorption and activation, active site and reaction pathway of photocatalytic CO_2 reduction: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148754.
[22] WENG T, CHEN X, QIN J, et al. The effect of micro- and nano-γ-Al_2O_3 on the synthetic hydrotalcite and Congo red adsorption: site energy distribution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 388: 122708.
[23] LIU Z, ZHANG Y, WANG B, et al. DFT study on Al-doped defective graphene towards adsorption of elemental mercury[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 547 - 553.
[24] KUCUK H, GENC A. The effect of the chemical bonding environment changes in FeNX: hydrocarbon adsorption by DFT[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 374: 112165.
[25] SHIVALEELA B, SHIVRAJ G, HANAGODIMATH S. Estimation of dipole moments by Solvatochromic shift method, spectroscopic analysis of UV - Visible, HOMO-LUMO, ESP map, Mulliken atomic charges, NBO and NLO properties of benzofuran derivative[J]. Results in Chemistry, 2023, 6: 101046.
[26] WANG L, DING J, PAN L, et al. Quantum chemical descriptors in quantitative structure-activity relationship models and their

applications[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2021, 217: 104384.
[27] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580 - 592.
[28] LU T, CHEN Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: a new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. Journal of Computational Chemistry, 2022,43(8):539 - 555.
[29] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33 - 38.
[30] ZHANG T, CHEN D, ZHANG Y, et al. Packing characteristics of sub-micron particles under van der Waals force and electrostatic force via discrete element method[J]. Powder Technology, 2022, 407: 117668.
[31] ISHIGAKI Y, SHIMAJIRI T, TAKEDA T, et al. Longest C—C single bond among neutral hydrocarbons with a bond length beyond 1.8 Å[J]. Chem, 2018, 4(4): 795 - 806.
[32] HERZBERG G, STOICHEFF B. Carbon-carbon and carbon-hydrogen distances in simple polyatomic molecules[J]. Nature, 1955, 175(4445): 79 - 80.
[33] 刘宸. DFT 计算与机器学习辅助的生物炭氮氧掺杂结构氨氮吸附构效解析[D]. 武汉:华中农业大学, 2023.
LIU Chen. DFT calculation and machine learning assisted analysis of ammonia nitrogen adsorption structure of nitrogen-oxygendoping in biochar[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2023. (in Chinese)

(上接第 593 页)

[19] HESS W,KOHLER D,RAPP H,et al. Real-time loop closure in 2D LIDAR SLAM[C]//2016 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA),2016:1271 - 1278.
[20] REDMON J,DIVVALA S,GIRSHICK R,et al. You only look once: unified, real-time object detection[C]// Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR),2016:779 - 788.
[21] 邵延华,张铎,楚红雨,等. 基于深度学习的 YOLO 目标检测综述[J]. 电子与信息学报,2022,44(10):3697 - 3708.
SHAO Yanhua,ZHANG Duo,CHU Hongyu,et al. A review of YOLO object detection based on deep learning[J]. Journal of Electronics & Information Technology,2022,44(10):3697 - 3708. (in Chinese)
[22] 程瑞营. 基于点线综合特征的视觉 SLAM 中闭环检测方法研究[D]. 北京:华北电力大学,2019.
CHENG Ruiying. Research on loop closure detection based on point and line feature for visual SLAM[D]. Beijing: North China Electric Power University,2019. (in Chinese)
[23] 蒋林,李云飞,雷斌,等. 基于墙角族语义尺寸链的绑架定位研究[J]. 电子学报,2024,52(7):2356 - 2368.
JIANG Lin,LI Yunfei,LEI Bin,et al. Research on kidnapping detection and re-localization based on semantic dimensional chain of corner family[J]. Acta Electronica Sinica,2024,52(7):2356 - 2368. (in Chinese)
[24] OLSON E B. Real-time correlative scan matching[C]//2009 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA),2009:4387 - 4393.
[25] KONOLIGE K,GRISETTI G,KÜMMERLE R,et al. Efficient sparse pose adjustment for 2D mapping[C]//2010 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS). IEEE,2010:22 - 29.