

文章编号:1673-9981(2021)02-0134-06

铁掺杂对于二氧化锰催化剂表面吸附机理的理论研究*

任富忠, 冯伟, 潘开进, 王天浩

铜仁学院 材料与化学工程学院, 贵州 铜仁 554300



摘要:为了减少燃煤烟气中汞的排放,基于密度泛函理论并用第一性原理计算,研究了铁掺杂对于Hg, Cl和HgCl在MnO₂催化剂表面的吸附状态.结果表明:Fe掺杂前后,Hg吸附到MnO₂(110)表面均属于物理吸附作用,而Cl和HgCl都属于化学吸附作用;Hg, Cl和HgCl三种吸附质,均是优先吸附在MnO₂催化剂的O吸附位点上.

关键词:烟气;铁;第一性原理;二氧化锰;吸附

中图分类号:X511;O643.3

文献标识码:A

引文格式:任富忠,冯伟,潘开进,等.铁掺杂对于二氧化锰催化剂表面吸附机理的理论研究[J].材料研究与应用,2021,15(2):134-138,164.

REN Fuzhong, FENG Wei, PAN Kaijin, et al. Theoretical study on the adsorption mechanism of iron doping on the surface of manganese dioxide catalysts[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2): 134-138, 164.

燃煤烟气排放时携带的重金属汞是大气汞污染的主要来源之一,汞在生态系统中的循环会对人类健康造成严重的伤害^[1-2].煤燃烧过程中释放汞的主要途径有以下三个^[3]:颗粒态汞、氧化态汞和单质汞.由于Hg⁰具有挥发性强、微溶于水且化学性质相对稳定的特性,难以采用常规的液相吸收方法去除.目前常用的Hg⁰的处理方法主要是:先采用选择性催化氧化脱汞法(SCR)工艺,将其先氧化为易溶于水的Hg²⁺,然后再液相吸收去除.催化氧化反应进行时主要涉及反应物间的电荷转移,这就需要脱汞催化剂的活性成分必须是具有活性较高的d电子或s电子才行,金属锰和金属铁外层分别具有7个活性电子和8个活性电子,使它们在催化氧化反应过程中可通过不同价态之间的转换实现电荷的转移,使其可与烟气中的氧配合完成Hg⁰向Hg²⁺的转

换.在锰的氧化物中,MnO₂因具有较高的汞脱除效率、较好的再生能力及不易失活等优点而备受关注^[4-6].Fe₂O₃也由于具有易得、易分离、成本低及无二次污染等优点,在烟气脱汞领域中备受重视^[7-9].煤炭中赋存的氯元素有助于Hg⁰的吸附氧化脱除^[10-11],Hg⁰吸附在氯化活性位上并被不完全氧化成HgCl,气相HgCl可以进一步被氯化活性位完全氧化成HgCl₂.

尽管已有众多的锰基催化剂被验证有良好的脱汞效果,但是对其脱汞机理的研究尚不全面,而采用计算机模拟的方法可以为新型催化剂的设计及催化机理的研究提供参考.采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了金属Fe掺杂MnO₂(110)表面对于Cl, Hg和HgCl三种吸附物质的吸附状态,分析和对比三种吸附物质被吸附到铁掺杂的二氧化

收稿日期:2020-06-01

* 基金项目:贵州省教育厅自然科学研究重点项目(黔教合KY字[2015]401);贵州省大学生创新训练项目(2016106670)

作者简介:任富忠(1978-),男,副教授,主要从事化工新产品开发.

锰表面后的吸附能、键长和电荷分布状态,其模拟计算结果可为 MnO_2 掺杂体系特性的实验研究提供理论指导。

1 第一性能原理及 Materials Studio 软件简介

第一性能原理是一个计算物理或计算化学专业名词,广义的第一性原理计算指的是一切基于量子力学原理的计算.量子力学计算就是根据原子核和电子的相互作用原理,计算分子结构和分子能量(或离子),从而计算物质的各种性质.广义的第一原理,包括以 Hartree-Fock 自洽场计算为基础的 abinitio 从头算和密度泛函理论(DFT)计算两大类.利用计算机模拟的方法,对实验中发现的某种新现象在理论上得到合理的解释,通过理论结果可以修正原有实验方法或进一步实现理论上的预测.所以,以第一性原理为代表的计算机模拟是当今实验研究必不可少的重要手段^[12-14].

Materials studio (MS) 软件是一款由美国 Accelrys 公司开发的材料科学软件,其综合应用了计算化学的量子力学法和分子学法,以及分子模拟的蒙特卡罗和分子动力学模拟方法. Materials Studio 包含很多模块,是一个包括量子力学、介观模

型、分子力学、分析工具模拟和统计相关在内的可视化建模环境. CASTEP 是美国剑桥大学凝聚态理论研发组开发的一款基于密度泛函理论的先进量子力学程序,是 Material Studio 软件的重要模块之一,通过整合使用这些先进理论和计算方法,MS 软件实现了对材料进行不同粒子尺寸和时间范围内的评估和计算,通过对各种小分子、纳米团簇、晶体、非晶体,以及高分子材料的性质进行深入的挖掘,为实际的科学研究提供了切实可靠的实验数据.

2 计算模型及方法

选取 $2 \times 2 \times 1$ 的 MnO_2 超晶胞进行计算, MnO_2 (110) 的结构模型由连续的 O—Mn—O 结构组成, Fe 掺杂前后的超晶胞如图 1 所示. 从图 1 可见, 结构中用一个 Fe 原子替换体系中间位置的目标 Mn 原子, 以减少边界效应带来的影响, 为了得到更加稳定而真实的结构, 对各模型进行了几何优化至收敛, 目的是使模型结构尽可能地与真实结构相接近, 因此研究 Fe 掺杂 MnO_2 后的吸附能、电荷及键长键角对于精确分析是非常有必要的. 本文设定自洽场能量收敛标准为 1.9×10^{-3} kJ/mol, 优化收敛标准的能量小于 1.0×10^{-3} eV, 最大力设置为 0.5 eV/nm, 公差偏移 2.0×10^{-4} m, 应力偏差 0.1 GPa.

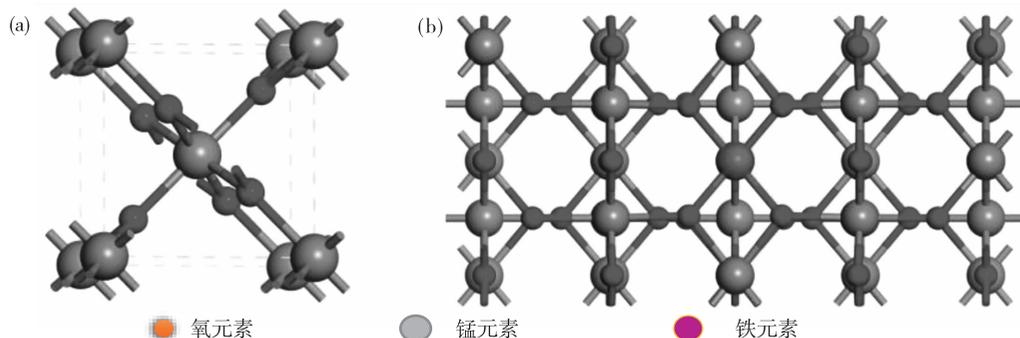


图 1 纯 MnO_2 和 Fe 掺杂 MnO_2 结构模型

Fig. 1 Structural model of pure MnO_2 and Fe doped MnO_2

(a) MnO_2 原胞结构; (b) Fe 掺杂的 MnO_2 结构

(a) MnO_2 cell structure; (b) Fe doped MnO_2 structure

3 吸附能的计算

MnO_2 晶体最稳定的晶面是 (110) 面, MnO_2 (110) 表面上有 4 中不同的原子, 分别为 O_{br} , O_s ,

Mn_5 和 Mn_6 , 其中 O_{br} 连接两个 Mn_6 , 而 O_s 分别连接 Mn_5 和 Mn_6 原子, 考虑了 MnO_2 (110) 表面六种不同的高对称性吸附位, 分别为 O_s top, O_{br} top, Mn_5 top, O_{br} bridge, Mn_5 bridge 和 hollow 位, 如图 2 所示. 用 3 个 O—Mn—O 原子结构 (9 个原子层)

来模拟 $\text{MnO}_2(110)$ 表面. 通常, 周期性平板模型的可靠性对研究结果至关重要, 选择了底部 5 层固定在它们的主体位置, 而允许顶部原子自由移动. 采用 $2 \times 2 \times 1$ 原胞优化 Fe 的结构, 吸附能 $E(\text{ads})$ 采用如下方法计算: $E(\text{ads}) = E(\text{adsorbate} - \text{substrate}) - E(\text{adsorbate}) - E(\text{substrate})$, 其中 $E(\text{adsorbate} - \text{substrate})$ 代表吸附后整个体系的总能量, $E(\text{adsorbate})$ 代表吸附质的能量, $E(\text{substrate})$ 代表

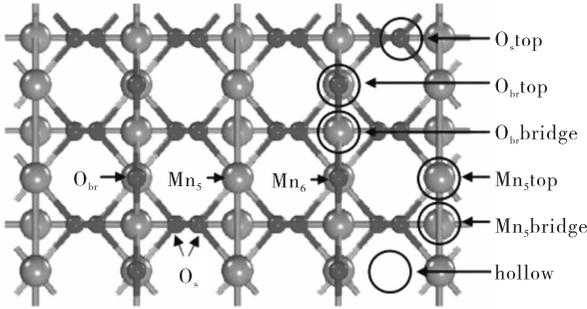


图 2 $\text{MnO}_2(110)$ 面上 6 个不同的吸附位置

Fig. 2 Six different adsorption sites on the MnO_2 plane

吸附基底 $\text{MnO}_2(110)$ 的能量. $E(\text{ads})$ 为负值表明吸附过程放出能量, 其值越小表明吸附越强. 吸附能计算值为负时, 表明发生放热反应且吸附后体系更加稳定. $E(\text{ads})$ 越小表示体系的稳定性越强, 反之 $E(\text{ads})$ 越大表示体系的稳定性越差. 吸附能满足 $0.62 < E(\text{ads}) < 0$ 时为物理吸附, 吸附能满足 $-9.84 < E(\text{ads}) < -0.62$ 时为化学吸附^[15].

4 Fe 掺杂 $\text{MnO}_2(110)$ 表面的吸附

4.1 Cl 在 Fe 掺杂 $\text{MnO}_2(110)$ 表面的吸附

表 1 和表 2 分别为 $\text{MnO}_2(110)$ 表面在 Fe 掺杂前后 Cl 吸附在不同位点是各种键长、吸附能及表面电荷的数据. 由表 1 可以看出: 从 Fe 掺杂前后的吸附能在 $-2.221 \sim -1.546$ eV 之间, 说明 Cl 在 $\text{MnO}_2(110)$ 表面吸附属于化学吸附; 对比 Fe 掺杂前后 Mn—O 键长变化发现, Fe 掺杂后键长变大, 表明 Fe 掺杂后二氧化锰晶胞体积增大, 晶胞比表面积

表 1 Fe 掺杂前后 Cl 吸附到 MnO_2 表面不同位点的键长和吸附能

Table 1 The bond length and adsorption energy of Cl adsorbed to different sites on the surface of MnO_2 before and after Fe-doping

位点	吸附能/eV	键长 Mn—Cl/Å	键长 Mn—O/Å	键长 Cl—O/Å
未掺杂 Mn_5	-1.546	2.231	1.909	2.961
未掺杂 $\text{O}_{\text{br,top}}$	-2.221	3.244	1.870	1.661
Fe- Mn_5	-1.372	2.282	1.958	2.793
Fe- Mn_5 bridge	-1.630	2.206	1.995	2.974
Fe- Mn_5 top	-1.670	2.212	1.981	2.935
hollow	-1.681	2.215	1.984	2.942
Fe- $\text{O}_{\text{br,top}}$	-2.174	3.328	1.873	1.647

增加可以提供更多的活性位点并增加电子迁移率, 有助于提升二氧化锰的活性; 从 Cl—O 键的吸附能和键长数据可以看出, Fe 掺杂前后 Cl 在 $\text{MnO}_2(110)$ 表面的最优吸附点都是 $\text{O}_{\text{br,top}}$; 从 Cl—Mn 键的吸附能和键长数据可以看出, Fe 掺杂后吸附能更低, 键长更大, 活性增强.

从表 2 可以看出, Fe 掺杂后当 Cl 吸附在 $\text{O}_{\text{br,top}}$ 位点时, 对 Mn 和 O 附近的电荷密度有明显影响, Mn 附近的电荷密度减小, O 附近的电荷密度增加, Cl 附近的电荷密度也增加, 说明 Fe 掺杂后 O 原子

表 2 Fe 掺杂前后 Cl 吸附到 $\text{MnO}_2(110)$ 表面不同位点的电荷量

Table 2 The charge amount of Cl adsorbed to different sites on the surface of $\text{MnO}_2(110)$ before and after Fe-doping

位点	Mn	O	Cl
未掺杂 Mn_5	0.98	-0.54	-0.13
未掺杂 $\text{O}_{\text{br,top}}$	1.08	-0.55	-0.29
Fe- Mn_5	0.97	-0.54	-0.13
Fe- Mn_5 bridge	0.99	-0.56	-0.13
hollow	0.97	-0.55	-0.14
Fe- $\text{O}_{\text{br,top}}$	0.97	-0.57	-0.32

周围的电负性增加,Cl 的电负性也增加,也说明 Fe 掺杂后 Cl 也是优先吸附于 O 位点上,二者形成的键较为稳定.

4.2 Hg 在 Fe 掺杂 MnO₂ (110) 表面的吸附

表 3 和表 4 分别为 MnO₂ (110) 表面在 Fe 掺杂前后 Hg 吸附在不同位点是各种键长、吸附能及表

面电荷的数据. 由表 3 可以看出:Fe 掺杂前后 Hg 吸附到 MnO₂ (110) 表面都属于物理吸附,Fe 掺杂后 Hg 在 Mn 吸附位点和 O 吸附位点的吸附能都增大,且 Fe 掺杂后 Hg 在 O 吸附位点的吸附能小于 Hg 在 Mn 吸附位点的吸附能,表明掺杂后 Hg 优先吸附在 O 上;掺杂后当 Hg 吸附在 Mn 吸附位点上

表 3 Fe 掺杂前后 Hg 吸附到 MnO₂ (110) 表面不同位点的吸附能和键长

Table 3 Adsorption energy and bond length of Hg adsorbed to different sites on the surface of MnO₂ (110) before and after Fe-doping

位点	吸附能/eV	键长 Mn—Hg/Å	键长 Mn—O/Å	键长 Hg—O/Å
Mn ₅	-0.172	2.871	1.962	3.264
O _{br} top	-0.328	4.388	1.941	2.496
O _s top	-0.298	3.261	1.908	2.595
Fe-Mn ₅	-0.036	3.721	1.885	3.906
Fe-O _{br} top	-0.295	3.268	1.887	2.478
Fe-O _s top	-0.223	3.223	1.922	2.488

表 4 Fe 掺杂前后 Hg 吸附到 MnO₂ (110) 表面不同位点时原子的电荷量

Table 4 Atomic charge amount of Hg adsorbed to different sites on the surface of MnO₂ (110) before and after Fe-doping

位点	Mn	O	Hg
Mn ₅	0.9	-0.56	0.25
O _{br} top	1.05	-0.54	0.39
O _s top	1.05	-0.52	0.36
Fe-Mn ₅	1.11	-0.58	0.11
Fe-O _{br} top	1.05	-0.59	0.12
Fe-O _s top	1.06	-0.56	0.23

时 Mn—Hg 键和 Hg—O 键键长都增大,而当 Hg 吸附在 O 吸附位点上时 Mn—Hg 键和 Hg—O 键键长都减小,表明 Hg 优先吸附于 O 吸附位点上.

由表 4 可以看出,Fe 掺杂后二氧化锰向 Hg, Mn 及 O 原子的电荷均有变化,原子彼此间的交互作用会对二氧化锰与单 Hg 原子间的电荷转移产生影响. Fe 掺杂后当 Hg 吸附于 Mn 位点时,Hg 原子电荷量减小,而 Mn 与 O 原子的电荷量增大,表明此时 Hg 与 Mn 及 O 原子之间存在协同作用;当 Fe 掺杂后当 Hg 吸附于 O 位点时,主要存在 Hg 与 O 之间的作用.

4.3 HgCl 在 Fe 掺杂 MnO₂ (110) 表面的吸附

表 5 和表 6 分别为 MnO₂ (110) 表面在 Fe 掺杂

表 5 HgCl 吸附到 MnO₂ (110) 表面在 Fe 掺杂前后的吸附能和键长

Table 5 Adsorption energy and bond length of HgCl adsorbed to MnO₂ (110) surface before and after Fe-doping

位点	吸附能 /eV	键长 Mn—Cl /Å	键长 Mn—O /Å	键长 Cl—Hg /Å	键长 Cl—O /Å	键长 Hg—Mn /Å	键长 Hg—O /Å
Mn ₅	-0.548	2.315	1.984	2.81	2.998	5.125	5.429
O _{br} bridge	-1.131	3.349	1.922	2.788	1.705	5.965	4.492
O _{br} top	-2.448	5.801	1.976	2.293	4.334	3.635	2.041
Fe-Mn ₅	-0.219	3.231	1.89	2.446	3.501	5.677	5.721
Fe-O _{br} bridge	-2.426	3.346	1.993	2.796	1.707	3.534	2.051
Fe-O _{br} top	-2.406	5.788	1.969	2.29	4.328	3.627	2.039

前后 HgCl 吸附在不同位点是各种键长、吸附能及表面电荷的数据。由表 5 可以看出: Fe 掺杂前后 HgCl 吸附在 Mn 位点时属于物理吸附, 而吸附在 O 位点时属于化学吸附, 并且优先吸附在 O_{br} bridge 位点上; 掺杂前后当 HgCl 吸附在 O_{br} bridge 位点上时由于 Cl—O 键的键长最短, 结合力最强, 并且掺杂后 Hg—O 键的键长比掺杂前更短, 表明 Fe 掺杂有助于促进 HgCl 与 O 吸附位点的相互作用。

由表 6 可以看出, Fe 掺杂后 Mn, O, Hg 和 Cl 原子的电荷都有变化。当 HgCl 吸附在 O 位点上时, O 原子的电荷减少, 而 Cl 原子由于电负性和 Hg 原子的电负性较大, 都从 O 原子上得到电子, 且在吸附在 O_{br} bridge 位点上减小最明显, 也证明 HgCl 优先吸附在 O_{br} bridge 位点上; HgCl 和二氧化锰之间的电荷转移越多, 二氧化锰对 HgCl 的吸附越强。

表 6 HgCl 吸附到 $MnO_2(110)$ 表面在 Fe 掺杂前后的电荷

Table 6 The charge of HgCl adsorbed to the surface of $MnO_2(110)$ before and after Fe-doping

位点	Mn	O	Hg	Cl
Mn_5	0.98	-0.55	0.2	-0.22
O_{br} bridge	1.06	-0.64	0.77	-0.3
O_{br} top	1.06	-0.65	0.76	-0.31
Fe- Mn_5	1.14	-0.58	0.41	-0.32
Fe- O_{br} bridge	1.08	-0.56	0.93	-0.47
Fe- O_{br} top	1.06	-0.56	0.8	-0.43

5 结 语

通过对 Cl, Hg 和 HgCl 在 Fe 掺杂前后 $MnO_2(110)$ 面的吸附作用, 进行基于第一性原理的计算机模拟发现, Fe 掺杂前后 Hg 吸附到 $MnO_2(110)$ 表面都属于物理吸附作用, 而 C 和 HgCl 都属于化学吸附作用, 而且三种吸附质都是优先吸附在 MnO_2 催化剂的 O 吸附位点上。Fe 掺杂 MnO_2 可调节体系吸附能, 从而改善 MnO_2 的催化氧化性能。金属掺杂对于改善 MnO_2 的催化氧化效果, 具有参考意义。

参考文献:

- [1] ZHOU Z J, LIU X W, ZHAO B, et al. Effects of existing energy saving and air pollution control devices on mercury removal in coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 131: 99-108.
- [2] ZHANG L, WANG S, WU Q, et al. Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: A critical review [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16 (4): 2417-2433.
- [3] LEE S J, SEO Y C, JANG H N, et al. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40 (12): 2215-2224.
- [4] 乔少华, 李剑峰, 陈杰, 等. 零价汞 $MnO_x/\alpha-Al_2O_3$ -氯气体系中的催化氧化 [J]. 环境科学学报, 2009, 29 (7): 1475-1479.
- [5] MALGORZATA M. High capacity co-precipitated manganese oxides sorbents for oxidative mercury capture [J]. Fuel, 2013, 109: 559-562.
- [6] JI L, SREEKANTH P M, SMIRNIOTIS P G, et al. Manganese oxide/titania materials for removal of NO_x and elemental mercury from flue gas [J]. Energy Fuels, 2008, 22(4): 2299-2306.
- [7] LIU T, XUE LC, GUO X. Study of Hg^0 removal characteristics on Fe_2O_3 with H_2S [J]. Fuel 2015, 160: 189-195.
- [8] XUE L C, LIU T, GUO X, et al. Hg oxidation reaction mechanism on Fe_2O_3 with H_2S : Comparison between theory and experiments [J]. Proc Combust Inst 2015, 35: 2867-2874.
- [9] LIU T, GUO X, ZHENG C G. Density functional study of Hg adsorption mechanisms on $\alpha-Fe_2O_3$ with H_2S [J]. Proc Combust Inst 2013, 34: 2803-2810.
- [10] HSI H C. Development of low-concentration mercury adsorbents from biohydrogen-generation agricultural residues using sulfur impregnation [J]. Bioresour Technol 2011, 102(16): 7470-7
- [11] HOWER J C, SENIOR C L, SUUBERG E M et al. Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36 (4): 510-529.

(上接第 138 页)

- [12] 李青坤,王彪,王强. 碳掺杂二氧化钛光催化性能的第一性原理研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报,2007(4):455-457.
- [13] 侯兴刚,刘安东. V+注入锐钛矿 TiO₂ 第一性原理研究[J]. 物理学报,2007(8):4896-4900.
- [14] 赵宗彦,柳清菊,朱忠其. 锐钛矿相 TiO₂ 电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 半导体学报,2007(10):1555-1561.
- [15] 孙永安,王晓晖. 催化作用原理与应用[M]. 天津:天津科学技术出版社,2008.

Theoretical study on the adsorption mechanism of iron doping on the surface of manganese dioxide catalysts

REN Fuzhong, FENG Wei, PAN Kaijin, WANG Tianhao

College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China

Abstract: In order to reduce the emission of mercury from coal-fired flue gas, the adsorption state of iron-doped Hg, Cl and HgCl on the surface of MnO₂ catalyst was studied based on density functional theory and first-principles calculation. The results show that the adsorption of Hg on MnO₂ surface before and after Fe doping belongs to physical adsorption, while C and HgCl are both chemical adsorption, and the three adsorbents are preferentially adsorbed on the O adsorption sites of the MnO₂ catalyst.

Key words: flue gas; iron; first principles; manganese dioxide; adsorption