文章编号:1673-9981(2021)03-0229-07

烟气脱汞过程中 Ce 掺杂对于不同吸附质在 MnO₂(110)表面吸附机理的研究

任富忠,冯 伟,贝永芬,王天浩

铜仁学院 材料与化学工程学院,贵州 铜仁 554300



摘 要:基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理,通过 Materials Studio 软件计算模拟,研究了烟气 催化脱汞过程中 Hg^o,Cl和 HgCl在 Ce 掺杂前后 MnO₂(110)表面的吸附状态.结果表明:在 Ce 掺杂前后,Hg^o和 Cl都是优先吸附在 MnO₂(110)表面的含氧位点,且从掺杂后形成的键长更大,表 明掺杂有利于反应体系活性的增加;HgCl吸附时,Ce 掺杂前后不管是以 Hg 端吸附还是以 Cl 端 吸附均是化学吸附,且以 Hg 端吸附在 O 位点上较为稳定,以 Hg 端吸附时 HgCl 的键能大于新形成的键能,有利于 HgCl 作为整体进一步与 Cl 反应生成最终的产物 HgCl₂.

关键词:密度泛函理论;烟气脱汞;掺杂;吸附;位点

中图分类号:X511;O643.3

文献标识码:A

引文格式:任富忠,冯伟,贝永芬,等.烟气脱汞过程中Ce掺杂对于不同吸附质在MnO₂(110)表面吸附机理的研究[J].材料研究与应用,2021,15(3):229-235.

REN Fuzhong, FENG Wei, BEI Yongfen, et al. Study on the adsorption mechanism of different adsorbents on the surface of MnO_2 (110) by Ce doping in the process of flue gas mercury removal[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(3):229-235.

煤炭燃烧生成的汞主要以单质汞(Hg[°])、二价 汞(Hg²⁺)和颗粒状态汞(Hg[°])^[1]三种形式存在,其 中 Hg[°]由于化学性质稳定、易挥发且难溶于水,是 大气重金属环境污染的主要来源之一.燃煤电厂控 制汞排放的技术,根据煤炭燃烧阶段的不同可分为 有燃烧前、燃烧中和燃烧后控制技术^[2],其中燃烧后 脱汞技术相较燃烧前和燃烧中脱汞技术具有操作简 单、成本相对低廉且脱除效率高等特点.选择性催化 氧化技术(SCR)作为燃烧后脱汞技术之一,正日益 受到研究者的关注.在众多的脱汞催化剂种类中,由 于金属锰有多种价态,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 Hg[°]→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^[3-5].煤炭中赋存的氯元素有助于 Hg[°]的吸附氧化脱除^[6-7],Hg[°]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.

为进一步改善催化效果,可采取掺杂的方式在 MnO2 催化剂体系中引入第二组分.由于稀土金属 铈具有多价态且活性较高,常被作为掺杂成分^[8-10]. 目前脱汞催化机理研究尚不全面,像气相脱汞这类 气相异相催化反应过程主要经历反应物吸附一催化 反应一反应产物解吸脱离三个步骤,其中吸附是关 键之一.为从微观上研究铈掺杂 MnO2 催化剂表面 不同组分的吸附机理,采用计算机模拟的方法,通过

收稿日期:2020-06-12

作者简介:任富忠(1978-),男,副教授,主要从事催化研究.

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)

对 Ce 掺杂 MnO₂(110)表面催化氧化 Hg[°] 的理论研究,分析和对比了掺杂前后的结构分布和电荷布居,并且还计算了烟气中 Hg[°],Cl 及 HgCl 在掺杂改性前后在 MnO₂(110)表面各个吸附位点的吸附状况. 模拟计算结果可为 MnO₂ 掺杂体系特性的实验研究 提供理论指导.

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.

第一性能原理及 Materials Studio 软件简介

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法已 经成为研究原子、分子和固体电子结构的基本工具 之一,利用第一性原理方法对宽禁带材料的电子结 构、掺杂等进行计算机模拟,在相应计算结果的基 础上可对材料的物理性质进行预测.这些计算模拟 的结果,一方面可以为实验材料的生长合成提供合 理的理论依据,另一方面也可以利用计算机模拟方 法对实验中发现的某种新现象在理论上进行合理的 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^[11-13].

Materials Studio(MS)是一款致力于固体材料 科学计算软件,其具有使用界面友好、操作方便等优 点,在 Linux 系统和 Windows 系统中均可使用.该 软件包含很多模块,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^[14-16].本研究使用的是量子力学模块 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package),CASTEP 是美国剑桥大学凝聚态理论研 发组开发的,是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.其可以精准的模拟固体和界面性质、表面化学、 电子结构、光学性质和点缺陷等性质,在半导体、玻 璃、金属氧化物及陶瓷等材料体系中应用广泛.

2 模型与计算方法

研究 Ce 掺杂对 Hg⁰ 在 MnO₂(110)表面催化氧 化的影响.首先对 MnO₂(110)表面进行切割,构建 P(2×2×1)的 MnO₂ 超晶胞结构模型,如图 1(a)所 示.构建 Ce 原子掺杂时的体系模型,掺杂模拟采用 的是代位式掺杂,即用一个 Ce 原子替换 MnO₂ (110)表面中中间位置的 Mn 原子,如图 1(b)所示, 掺杂浓度对应为 4.17%.



(a)纯 MnO₂和 Ce 沙宗 MnO₂的结构模型

 (a)纯 MnO₂; (b)Ce 掺杂 MnO₂

 Fig. 1 Structure model of pure MnO₂ and Ce doped MnO₂

 (a)Pure MnO₂; (b)Ce doped MnO₂

在进行模型优化的过程中,表面用 9 层原子板 来进行模拟,固定原子板模型的最下 5 层掺杂面,其 余的 4 层为模拟表面原子弛豫的优化弛豫. MnO_2 (110)表面上有 O_{br} , O_{s} , Mn_5 和 Mn_6 四种不同的原 子,其中 O_{br} 连接两个 Mn_6 原子, O_s 连接一个 Mn_5 和一个 Mn_6 原子^[17].图2为 MnO_2 (110)表面的六种不同的吸附位点.







运用 Materials Studio 8.0 软件的 CASTEP 模 块的平面波赝势计算方法,来完成模拟汞在掺杂 Ce-MnO₂(110)表面结构的吸附计算. 赝势是指离子 实的内部假设势代换为现实势,从而改变内部的离 子实和忽视波函数的变化,保持与原始值一致. 离子 实是指将内层电子和原子核看成一个整体. 表 1 为 β -MnO₂(110)晶胞计算值和实验的结构参数. 由表 1 可知,计算出的 β -MnO₂ 结构优化晶格参数 a=b=4.593 Å,c=2.976 Å,与实验值^[18]相比,误 差分别为 4.3%和 3.5%,误差在允许的范围内.

吸附能的计算公式定义为 $E_{ads} = E_{(adsorbate-substrate)} - E_{adsorbate} - E_{substrate}$,其中 $E_{(adsorbate-subtrate)}$ 为吸附后系统的总能量、 $E_{adsorbate}$ 为吸附质的能量、 $E_{substrate}$ 为吸附基底 MnO₂(110)表面的能量. E_{ads} 值

表 1 β -MnO₂ (110) 晶胞计算值和实验的结构参数

Table 1 The calculated and experimental structural parameters of β -MnO₂ (110)

晶胞结构	计算值/Å	实验值/Å
a = b	4.593	4.404
С	2.976	2.876

为负时说明吸附过程为放热过程,吸附能的值越小 说明反应放出的能量就越多、吸附能力就越强,表明 吸附体系越稳定.

3 计算模拟结果与讨论

3.1 Hg⁰ 的吸附

3.1.1 Hg⁰ 在 MnO₂(110) 面的吸附

在 $MnO_2(110)$ 表面的不同吸附位点上放置了 单个 Hg 原子进行吸附,从而根据不同吸附位点吸 附能的计算结果选出最优模型的吸附位点.各个吸 附位点的吸附能、键长及电荷列于表 2. 由表 2 可以 看出,汞吸附在纯的 $MnO_2(110)$ 表面不同位点上的 稳定顺序为 O_{br} 位点> O_{top} 位点> O_s 位点> Mn_5 位点,即 Hg⁰ 在纯的 $MnO_2(110)$ 面上的最佳吸附位 点是在 O_{br} 位,相应的吸附能为 - 31.70 kJ/mol、键 长为 2. 496~2. 497 Å,这有利于电子从 Hg 原子向 $MnO_2(110)$ 表面转移,也有助于 Hg⁰在 MnO_2 (110)表面的吸附.

表 2 Hg⁰ 在 MnO₂ (110) 表面不同位点的吸附能、键长及电荷数

	Table 2	The adsorption energy.	bond length and charge	complement of Hg ⁰ a	at different sites on the	surface of MnO ₂ (1	00)
--	---------	------------------------	------------------------	---------------------------------	---------------------------	--------------------------------	-----

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{(\mathrm{Hg}-X)}/\mathrm{\AA}$	$Q_{ m ~Hg}/{ m e}$
Mn_5	-16.57	2.871	0.250
$O_{\rm br}$	-31.70	2.496~2.497	0.390
$O_{\rm top}$	-29.98	2.332	0.370
O_s	-28.74	2.594~2.595	0.360

3.1.2 Hg⁰ 在 Ce-MnO₂(110) 面的吸附

Hg[°]吸附在 Ce-MnO₂(110)表面不同吸附位点 的吸附能、键长、电荷数据列于表 3. 由表 3 可以看 出:当 Hg[°]吸附在掺杂原子 Ce 位点时,吸附能为 0. 12 kJ/mol,表明此时吸附过程为吸热过程,高温 有利于吸附,且此时形成的 Hg—Ce 键的键长最大, 导致不稳定、易断裂;当 Hg[°]吸附在其他几种吸附 位点时,吸附在 Mn₅ 位点上形成的键长均比吸附在 氧位点时大,并且吸附能也较小,表明其形成的键不 稳定易断裂,不利于后续的反应;比较几种吸附在不 同氧位点上的数据可以看出,当 Hg⁰ 吸附在 Obr位 点时,吸附能最大,键长也适中,表明其形成的吸附 结构较稳定,且与 Hg 吸附在纯的 MnO₂(110)面上 的 Obr位上的 Hg—O 键的键长(2.496~2.497 Å) 相比键长有所增长,说明 Hg 吸附在催化剂表面后 掺杂表面中的 Hg—O 键被活化.

表 3 Hg⁰ 吸附在 Ce-MnO₂ (110) 表面不同吸附位点的吸附能、键长、电荷

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{_{(\mathrm{Hg}=X)}}/\mathrm{\AA}$	$Q_{ m ~Hg}/{ m e}$
Ce位点	0.12	3.702	0.090
Mn₅ 位点	-13.70	2.993	0.220
Obr位点	-27.04	2.530~2.531	0.340
O _s 位点	-20.55	2.573	0.360
O _{top} 位点	-21.46	2.356	0.310

Table 3 The adsorption energy, bond length and charge of different adsorption sites of Hg⁰ adsorbed on the surface of Ce-MnO₂ (110)

3.2 CI的吸附

3.2.1 Cl 在 MnO₂(110) 面的吸附

Cl吸附在 MnO₂(110)表面上的不同位点时吸 附能、键长、电荷数据列于表 4. 由表 4 可以看出:当 Cl吸附在 MnO₂(110)面的 Mn₅ 位上吸附能为 -149.21 kJ/mol,Cl—Mn 键长为 2.231 Å;而当 Cl 吸附在 O_{top}位上后带上正电荷,而使周边氧的电荷 降低,说明 Cl 具有强吸电子作用.通过比较吸附能、 键长、电荷数据可以看出,当 Cl 吸附在氧位点时形 成的构型较为稳定,表明 Cl 更容易吸附在 MnO₂ (110)表面上的氧位上.

表 4 CI吸附在 Mn₂ (110) 表面不同吸附位点的吸附能、键长、电荷

Table 4 The adsorption energy, bond length and charge of different adsorption sites of Cl adsorbed on the surface of MnO₂ (110)

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{(\mathrm{Cl}-X)}/\mathrm{\AA}$	$m{Q}_{ m Cl}/ m e$
Mn₅ 位点	-149.21	2.231	-0.140
O _{top} 位点	-214.26	1.661	0.270

3.2.2 Cl在Ce-MnO₂(110)面的吸附

Cl吸附在 Ce-MnO₂(110)表面上的不同位点时 的吸附能、键长及电荷数据列于表 5. 由表 5 可以看 出,Cl在 O 位点上吸附最强,而在 Ce 位点上吸附最 弱. 由于 Cl在 Ce 吸附位点吸附能最小、键长最大、 电荷最少,这使得 Cl在此位点吸附最弱,不稳定. 从 吸附能和键长数据可以看出,Cl优先吸附在 O 位点上,其吸附能力与 Cl 在掺杂前后在 MnO₂ (110)面上的吸附能力较为接近.当 Cl 吸附在 Ce-MnO₂ (110)表面上的 Mn 位点时,其吸附强度比未掺杂时强,表明 Ce 掺杂后导致 Mn 原子周围的电荷状态发生变化,电荷增多,与 Cl 成键时强度增大.

```
表 5 CI吸附在 Ce-MnO<sub>2</sub> (110) 表面不同吸附位点的吸附能、键长、电荷
```

Table 5 The adsorption energy, bond length and charge of different adsorption sites of Cl adsorbed on the surface of Ce-MnO₂ (110)

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{(\mathrm{Cl}-X)}/\mathrm{\AA}$	$Q_{ m Cl}/ m e$
Ce位点	-145.37	2.779	-0.250
Mn5 位点	-163.20	2.244	-0.18
O _{top} 位点	-212.86	1.669	0.26

3.3 HgCI的吸附

3.3.1 HgCl 在 MnO₂(110) 面的吸附

HgCl 是燃煤烟气中 Cl 与 Hg 形成的中间产物,对其在催化剂表面的吸附行为进行研究具有重要的意义^[19].表6为 HgCl 吸附在 MnO₂(110)表面不同位点的吸附能和结构参数.由表6可以看出,不管是以 Hg 端吸附还是以 Cl 端吸附均是化学吸附,

且以 Hg 端吸附在 Otop 位点上较为稳定.

表7为在各个吸附位点所形成的键的键能与 HgCl键能的数据.由表7可以看出:Cl—Mn和 Cl—O键的键能大于对应的Hg—Cl键的键能,表 明Cl的吸附作用易造成Hg—Cl键的断裂,不利于 后续的Cl与HgCl反应生成催化反应产物HgCl₂; 当以Hg端吸附吸附在不同位点时,吸附后形成的 Hg—Mn键和Hg—O键的键能均小于Hg—Cl键

233

的键能,表明此时虽形成了稳定的吸附结构但是尚 不能破坏 Hg—Cl键,这有利于后续的 Cl 与 HgCl 进一步发生反应生成催化反应产物 HgCl₂.

表 6 HgCl吸附在 MnO₂ (110)表面不同位点的吸附能和结构参数

Table 6 The adsorption energy and structural parameters of HgCl adsorbed on MnO₂ (110) surface at different sites (110)

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{(\mathrm{Hg}-X)}/\mathrm{\AA}$	$R_{(\mathrm{Cl}-X)}/\mathrm{\AA}$	HgCl 键能/(kJ • mol ⁻¹)
 Cl-Mn ₅ 位	-52.78	—	2.315	21.92
Cl-O _{top} 位	-112.14	_	1.712	16.14
Hg-Mn ₅ 位	-85.99	2.635	_	186.56
 Hg-O _{top} 位	-237.50	2.061	—	325.78

表 7 HgCI吸附在 MnO₂(110)表面不同位点时成键键能以及吸附时 HgCI 键能

Table 7 The bond energy of HgCl when adsorbed on different sites on the surface of MnO₂ (110) and the bond energy of HgCl during adsorption

吸附结构	成键键能/(kJ•mol ⁻¹)	HgCl 键能/(kJ・mol ⁻¹)
Cl-Mn ₅ 位	50.26	21.92
Cl-O _{top} 位	123.47	16.14
Hg-Mn ₅ 位	89.64	186.56
Hg-O _{top} 位	237.5	325.78

3.3.2 HgCl 在 Ce-MnO₂(110) 面的吸附

HgCl分别以 Cl 端及 Hg 端吸附在 Ce-MnO₂ (110)面上不同位点的吸附能和键长数据分别列于 表 8 和表 9. 由表 8 和表 9 可以看出:在不同的吸附 构型中当 HgCl 以 Hg 端吸附在 Ce-MnO₂(110)表 面 O_{br}位点时的吸附能最大,吸附最稳定;针对 Ce 掺杂 MnO₂(110)面,不管 HgCl 是以 Cl 端吸附还是 以 Hg 端吸附,吸附在含氧位点要比吸附在其他位 点稳定;从不同吸附位点的吸附能可以看出,在整个 吸附过程中都是以 Hg 端吸附为优先.

表 8 HgCl以 Cl端吸附在 Ce-MnO₂(110)表面不同位点的吸附能和结构参数

Table 8 The adsorption energy and structural parameters of HgCl at different sites on Ce-MnO₂ (110) with Cl end

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{(\mathrm{Cl}-X)}/\mathrm{\AA}$	$R_{ m (Hg-Cl)}/{ m \AA}$
Cl-Ce 位点	-60.27	2.996	2.568
Cl-Mn5 位点	-63.38	2.322	2.832
Cl-O _{top1} 位点	-107.74	1.718	2.802

表 9 HgCl 以 Hg 端吸附在 Ce-MnO2 (110) 表面不同位点的吸附能和键长

Table 9 The adsorption energy and bond length of HgCl at different sites on the surface of Ce-MnO₂ (110) with the Hg end

吸附位点	$E_{\rm ads}/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$	$R_{(\mathrm{Hg}-X)}/\mathrm{\AA}$	$R_{ m (Hg-Cl)}/{ m \AA}$
Hg-Ce 位点	-16.87	2.782	2.336
Hg-Mn5 位点	-78.58	2.722	2.368
Hg-O _{br} 位点	-231.29	2.047	2.291
Hg-O _{topl} 位点	-210.68	2.083	2.283

HgCl吸附在 Ce-MnO₂(110)表面不同位点时 的成键键能及吸附时 HgCl 键能数据列于表 10. 由 表 10 可以看出:在相同的吸附位点 HgCl 以 Hg 端 吸附时形成的键能大于以 Cl 端吸附时形成的键能, 表明 HgCl 在 Ce-MnO₂(110) 面吸附时 Hg 端吸附 优先于 Cl 端吸附;在氧位点吸附形成的 Cl—O 键键 能大于 Cl—Mn 键键能,且二者都大于吸附时 HgCl 的 Cl—Hg 键键能,表明此时易造成 HgCl 的解离, 不利于后续的反应;当 HgCl 以 Hg 端吸附时, HgCl 的键能大于新形成的键能, 有利于 HgCl 作为整体

进一步与 Cl 反应生成最终的产物 HgCl₂.

Table 10 The bond energy of HgCl when adsorbed on different sites on the surface of Ce-MnO₂ (110) and the bond energy of HgCl during adsorption

吸附结构	成键键能/(kJ•mol ⁻¹)	HgCl 键能/(kJ•mol ⁻¹)
Cl-Mn ₅ 位	53.62	18.25
Cl-O _{top} 位	112.64	16.35
Hg-Mn ₅ 位	76.48	182.36
Hg-O _{br} 位点	231.29	328.09
Hg-O _{top} 位	232.86	306.21

4 结 论

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法,计算模拟了 Hg^o,Cl 和 HgCl 在 Ce 掺杂改性前后 MnO₂(110)表面各个吸附位点的吸附状况.

(1)在 Ce 掺杂前后, Hg[°]和 Cl 都是优先吸附在 MnO₂(110)表面的含氧位点, 且从掺杂后形成的键 长更大, 表明掺杂有利于反应体系活性的增加.

(2) HgCl 吸附时,Ce 掺杂前后不管是以 Hg 端 吸附还是以 Cl 端吸附均是化学吸附,且以 Hg 端吸 附在 O 位点上较为稳定.当以 Hg 端吸附时,HgCl 的键能大于新形成的键能,有利于 HgCl 作为整体 进一步与 Cl 反应生成最终的产物 HgCl₂.

参考文献:

- [1] 赵莉,刘宇,吴洋文,等. 燃煤烟气中零价汞的催化氧化 理论研究进展[J]. 中国电力,2018,51(3):170-176.
- [2] 李小健. 燃煤锅炉烟气脱汞技术的研究与进展[J]. 应用 能源技术,2017(5):28-32.
- [3] 乔少华,李剑峰,陈杰,等.零价汞 MnO_x/α-Al₂O₃ 氯气体系中的催化氧化[J].环境科学学报,2009,29(7): 1475-1479.
- [4] MALGORZATA M. High capacity Co-precipitated manganese oxides sorbents for oxidative mercury capture [J]. Feel, 2013, 109:559-562.
- [5] JI L, SREEKANTH P M, SMIRNIOTIS P G, et al. Manganese oxide/titania materials for removal of NOx and elemental mercury from flue gas[J]. Energy Fuels, 2008,22(4):2299-2306.
- [6] HSI H C. Development of low-concentration mercury adsorbents from biohydrogen-generation agricultural

residues using sulfur impregnation [J]. Bioresour Technol,2011,102(16):7470-7477.

- [7] 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.
- [8] 石建行. MnO₂ 的掺杂及其催化氧化性能研究[D].重 庆:重庆大学, 2016.
- [9] 李小海. Ce 掺杂 MnOx/TiO₂ 催化剂的制备及其催化氧化 NO 性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2012.
- [10] 张欣烨. Ce 掺杂的介孔材料的合成、表征与催化氧化 性能[D]. 上海:华东理工大学, 2012.
- [11] 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].哈尔滨:黑龙江大学自然科学学报, 2007(4):455-457.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] SEGALL M D,LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717.
- [15] IMAI Y, MUKAIDA M, TSUNODA T. Calculation of electronic energy and density of state of irondisilicides using a total-energy pseudopotential method, CASTEP [J]. Thin Solid Films, 2001, 381(2):176-182.
- [16] HARRISON N M. First principles simulation of surfaces and interfaces [J]. Computer Physics Communications, 2001, 137(1): 59-73.
- [17] 王震,张丙凯,刘晶,等. H₂O和SO₂ 对汞在MnO₂ 表面 吸附影响的机理研究[J]. 工程热物理学报,2016,37
 (6):1335-1339.

[18] 张倩. NH₃ 及 NO 在 Fe 掺杂 MnO₂ (110)表面吸附行 为的密度泛函理论研究 [D]. 太原:太原理工大 学, 2015.

[19] SHEU G, MASON R P. An examination of the

oxidation of elemental mercury in the presence of halide surfaces[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2004, 48(2): 107-130.

Study on the adsorption mechanism of different adsorbents on the surface of $MnO_2(110)$ by Ce doping in the process of flue gas mercury removal

REN Fuzhong, FENG Wei, BEI Yongfen, WANG Tianhao

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

Abstract: Based on the first principles of density functional theory (DFT), Materials Studio software was used to calculate and simulate the adsorption state of Hg^0 , Cl and HgCl on the MnO_2 (110) surface before and after Ce-doping in the process of flue gas catalytic mercury removal. The results show that both Hg^0 and Cl are preferentially adsorbed on the surface of oxygen-containing sites towards MnO_2 (110) before and after towards. The bond length formed after doping is larger, indicating that doping is beneficial to the increase of the activity of the reaction system. When HgCl is adsorbed, both before and after the Cedoping, whether it is adsorbed at the Hg end or at the Cl end. It is chemical adsorption, and the Hg end is adsorbed on the O site more stable. Moreover, when the Hg end adsorption occurs, the bond energy of HgCl is greater than the newly formed bond energy, which is conducive to the further reaction of HgCl as a whole with Cl to generate the final product HgCl₂.

Key words: first principle; flue gas mercury removal; doping; adsorption; site