

DOI:10.11918/202109143

α -Fe₂O₃(001)及其掺杂表面吸附As₂O₃机制的 密度泛函理论

刘思彤¹,牛胜利¹,韩奎华¹,李英杰¹,王永征¹,路春美¹,王 栋²,朱 英³

(1. 山东大学 能源与动力工程学院, 高效节能及储能技术与装备山东省工程实验室, 济南 250061;

2. 佐治亚理工学院布鲁克贝尔可持续发展学院, 佐治亚 亚特兰大 30332;

3. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 新材料研究所, 济南 250014)

摘 要: 为提高催化剂抗砷能力, 采用密度泛函理论(DFT)方法研究As₂O₃在 α -Fe₂O₃(001)表面的吸附行为以及掺杂Mo、Mn、Ni对 α -Fe₂O₃(001)表面As₂O₃吸附行为的影响。建立As₂O₃在 α -Fe₂O₃(001)表面吸附模型和Mo、Mn、Ni掺杂的吸附模型, 计算As₂O₃在催化剂表面的吸附能, 分析成键态密度以及掺杂前后的As₂O₃在 α -Fe₂O₃(001)表面的电荷布局。结果表明: 这4种体系均发生电子转移, Mo掺杂活化了As₂O₃分子, 使得As₂O₃倾向于吸附在Mo活性位点上, 保护了Fe活性位点, 增强 α -Fe₂O₃抗砷中毒能力; Mn、Ni掺杂后As₂O₃反应活性低于掺杂前, 抑制了As与掺杂剂的吸附, 导致Fe位点更易中毒, 不利于之后的NH₃-SCR反应。

关键词: 选择性催化还原脱硝; 氧化铁; 掺杂; 氧化砷吸附; 分子模拟

中图分类号: TQ534

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)07-0020-09

Density functional theory of the adsorption mechanism of As₂O₃ on α -Fe₂O₃(001) and its doped surface

LIU Sitong¹, NIU Shengli¹, HAN Kuihua¹, LI Yingjie¹, WANG Yongzheng¹, LU Chunmei¹,
WANG Dong², ZHU Ying³

(1. Shandong Engineering Laboratory for High-efficiency Energy Conservation and Energy Storage Technology & Equipment, School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Brook Byers Institute for Sustainable Systems and School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 30332, United States; 3. Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Science), Jinan 250014, China)

Abstract: In this paper, density functional theory (DFT) method is used to study the adsorption behavior of As₂O₃ on α -Fe₂O₃(001) surface and the influence of doping Mo, Mn and Ni on the adsorption behavior of As₂O₃ on α -Fe₂O₃(001) surface. The adsorption model of As₂O₃ on the surface of α -Fe₂O₃(001) and the adsorption model of Mo, Mn and Ni doping were established. The adsorption energy of As₂O₃ on the catalyst surface was calculated. The density of bonding states and the charge layout of As₂O₃ on the surface of α -Fe₂O₃(001) before and after doping are analyzed. Electron transfer occurs in the four systems. Mo doping activates As₂O₃ molecules, makes As₂O₃ tend to be adsorbed on Mo active sites, protects Fe active sites, and enhances the anti-arsenic poisoning ability of α -Fe₂O₃. After Mn and Ni doping, the reaction activity of As₂O₃ is lower than before, which inhibits the adsorption of As₂O₃ and increases the poisoning effect of the catalyst, which is not conducive to the subsequent NH₃-SCR reaction.

Keywords: selective catalytic reduction denitrification; ferric oxide; doping; arsenoxide adsorption; molecular simulation

氮氧化物(NO_x)排放是目前大气污染治理的

重点^[1], 选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)是目前最成熟的烟气脱硝技术, 已广泛应用于各大燃煤发电机组, 是利用NH₃、尿素等氨基还原剂在催化剂的作用下选择性地与NO_x反应生成N₂和H₂O^[2-4]。现有商用的V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂存在钒二次污染以及工作温度窗口窄等问题^[5-7]。已有的研究表明, 铁基催化剂具有较好的

收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 山东省重大科技创新工程(2019JZZY020305);

齐鲁工业大学(山东省科学院)科教产融合创新试点工程(2020KJC-ZD12)

作者简介: 刘思彤(1999—), 女, 硕士研究生;

牛胜利(1983—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 牛胜利, nsl@sdu.edu.cn, 朱 英, zhuyingee@163.com

低温反应特性以及耐硫抗水能力,且来源广泛、价格低廉,近年来受到广大研究者的青睐^[8]。Zhao 等^[9]通过共沉淀法制备了不同晶型的 Fe_2O_3 催化剂,结果表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有良好的耐热稳定性和较高的催化活性;朱自成^[10]用密度泛函理论对铁基催化剂的 SCR 脱硝机理进行研究,发现 2×2 表面已经足够大, NH_3 、 NO 、 O_2 比较趋向于吸附于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的 Fe 原子即 top 位上。

砷物质会导致 SCR 催化剂严重失活^[11]。一般认为,砷主要以 As_2O_3 形式存在于燃煤锅炉和城市垃圾焚烧炉的烟气中(浓度在 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $10\text{ mg}/\text{m}^3$ 之间),它们可以覆盖甚至破坏催化剂表面的活性中心,造成物理和化学失活^[12-13]。Wu 等^[14]应用密度泛函理论(DFT)探索钒钛基催化剂表面与 As_2O_3 之间的相互作用机制,发现 As_2O_3 在催化剂表面被氧化成 As_2O_5 ,路易斯酸位点($\text{V}=\text{O}$)被破坏,催化剂失活;Li 等^[15]研究了 As 对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 的影响,发现 O_2 增强了由 As 引起的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 的失活。目前,失活催化剂的再生具有十分显著的环保优势。Peng 等^[16]研究了商业 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 上碱金属和砷的钝化和再生方法,发现稀释的 H_2SO_4 可有效去除中毒催化剂中的碱金属;MASASHI 等^[17]使用有机物对催化剂进行热还原再生,结果显示,催化剂表面的 As_2O_5 气化为 As_2O_3 ,有效去除砷物质。然而,现有阶段的再生方法会造成催化剂活性物质流失。因此,提高催化剂的抗砷中毒能力尤为重要。Li 等^[18]研究了 As 对 Mg-Ti 改性铁基催化剂在氨选择性催化还原 NO_x 过程中性能的影响,结果表明,Mg 和 Ti 改性不仅提高了催化活性,而且表现出显著的抗砷能力;熊中朴^[19]采用共沉淀法制备 Ce 掺杂的铁基催化剂,发现 Ce 增强了铁基催化剂的抗砷中毒性能;陆强等^[20]阐述了 SCR 脱硝催化剂中毒的物理和化学失活机理,发现 MoO_3 是主要的催化剂活性助剂;Wu 等^[21]研究 WO_3 和 MoO_3 对氧化砷(As_2O_3)与 V_2O_5 基催化剂相互作用的机制,发现 MoO_3 掺杂提供了比 WO_3 更好的抗砷中毒效果。根据现阶段的实验结果,很难确定 As_2O_3 与铁基催化剂之间的相互作用机制,且据前人研究可知,添加 MoO_3 有助于增加催化剂活性,但关于 Mo 单原子掺杂铁基催化剂抗砷中毒性能的研究较少。

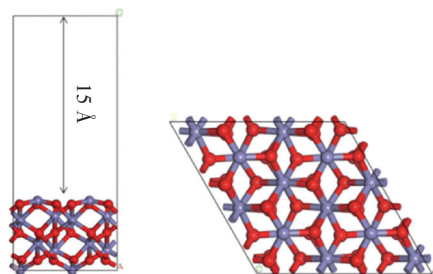
因此,本研究构建了周期性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 模型,并基于 DFT 方法研究了 As_2O_3 在其上的吸附机理。由于第一行过渡金属具有与铁类似的离子半径,但具有不同的 3d 电子数,考虑选择 Mn、Ni 元素作为掺杂剂。通过掺杂 Mo、Mn、Ni 元素构建了掺杂

模型并计算 As_2O_3 在其上的吸附能、分析态密度、计算电荷转移等,探究不同掺杂剂对吸附性能的影响。

1 计算模型与计算方法

1.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面模型

本文研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 R-3c 空间群和六角结构,G 型反铁磁性(antiferromagnetism, AFM)已被确认为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 原细胞的基态并从实验研究^[22]中得到,推导出用于模拟的晶体结构参数为 $a = b = 10.076\text{ }\text{\AA}$ 和 $c = 21.281\text{ }\text{\AA}$ 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面具有催化活性,Fe-O₃-Fe 终止 O 层是 3 种表面终止中最稳定的^[23]。本文建立了 10 个原子层(2×2)周期板模型(如图 1 所示)进行计算,顶部四层为自由层,其余底层为固定原子,通过几何优化可证明放松 4 个最外层的原子层是足够的,可获得收敛表面^[24]。此外,还建立了一个厚度为 $15\text{ }\text{\AA}$ 的真空层,以确保周期板之间的相互作用可以忽略不计^[25]。



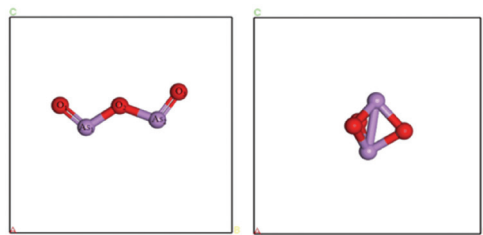
(a) 正视图 (b) 俯视图
(红色为 O 氧原子,蓝色为 Fe 原子)

图 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面模型

Fig.1 Surface structure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$

1.2 As_2O_3 模型

建立 2 种在环境中常见的 As_2O_3 结构模型,放置于边长为 $10\text{ }\text{\AA}$ 的晶格中进行结构优化,优化结果如图 2 所示,其中 As-O 键长分别为 $1.752\text{ }\text{\AA}$ 和 $1.861\text{ }\text{\AA}$,图 2(a) 结构中 $\angle\text{O-As-O}$ 为 105.927° ,图 2(b) 结构中 $\angle\text{O-As-O}$ 为 83.231° ,与实验参考值接近^[26],说明 2 种优化结果均具有较好的准确性。



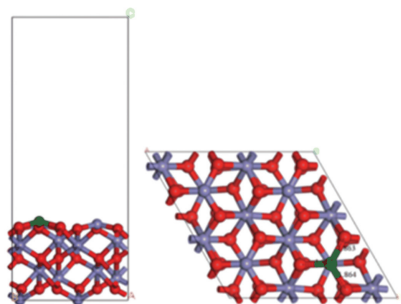
(a) 平面结构 (b) 立体结构

图 2 2 种优化后的 As_2O_3 模型

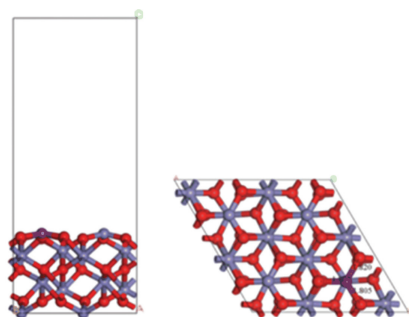
Fig.2 Two optimized models of As_2O_3

1.3 掺杂模型

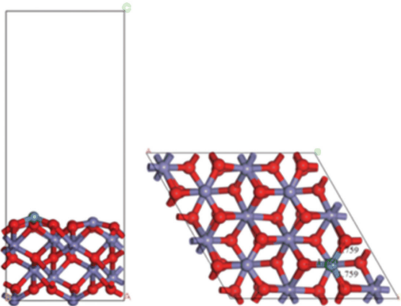
单原子替换法在罗明明等^[27]关于单原子掺杂催化 CO 氧化的研究以及 Chirawat 等^[28]关于 Ru 掺杂 CeO₂(111)表面上选择性催化还原 NO 的研究中被采用,已证实其是一种行之有效的方法。因此本文采用单原子掺杂,在 α -Fe₂O₃(001) 的 N 位,用不同的掺杂剂(Mo、Mn、Ni)取代单个 Fe 原子,建立了掺杂 α -Fe₂O₃ 模型。经过几何优化, M- α -Fe₂O₃(001) 模型如图 3 所示, M 代表 Mo、Mn、Ni。



(a) Mn- α -Fe₂O₃(001) 正视图与俯视图



(b) Ni- α -Fe₂O₃(001) 正视图与俯视图



(c) Mo- α -Fe₂O₃(001) 正视图与俯视图

图 3 M- α -Fe₂O₃(001) 表面模型

Fig.3 M- α -Fe₂O₃(001) surface model

1.4 计算方法

本文使用 CASTEP 模块执行了所有的 DFT 计算^[29],所有计算采用自旋非限制且没有设置任何对称性限制,Perdew, Burke 和 Ernzerhof 的广义梯度近似(GGA-PBE)用来描述电子交换和关联。为了描述价电子和离子核之间的相互作用^[30],电子波函数

以平面波基组展开,截止能量为 400 eV,布里渊区采样使用 2×2×1 Monkhorst-Pack 网格。自洽场(self consistent field, SCF)的收敛标准值、能量、最大位移和最大力分别为 2.0×10^{-6} eV/atom、 2.0×10^{-5} eV/atom、 2.0×10^{-3} Å 和 0.05 eV/Å。费米涂抹的 0.2 eV 是用来加快收敛。采用态密度计算可以反映出原子间的作用强弱,通过画出分波态密度(PDOS)细致研究在各点处的分波成键情况^[31]。

吸附能(式(1))用于评价气体分子在 α -Fe₂O₃(001) 表面的吸附稳定性。

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{sys}} - (E_{\text{ads}} + E_{\text{sur}}) \quad (1)$$

式中: E_{ad} 为吸附能, eV; E_{sur} 为底物的能量, eV; E_{ads} 为吸附物质的能量, eV; E_{sys} 为吸附系统的能量, eV。 E_{ad} 值为负表示放热吸附过程, E_{ad} 绝对值越大表示反应放热越大、吸附越强, 吸附体系越稳定^[32]。

定义了吸附物质表面与 α -Fe₂O₃(001) 表面间的电荷转移 ΔQ (式(2))用于分析电荷量变化。

$$\Delta Q = Q_{\text{ad}} - Q_{\text{iso}} \quad (2)$$

式中: Q_{ad} 为吸附态吸附物质电荷, e; Q_{iso} 为孤立态吸附物质电荷, e。

α -Fe₂O₃(001) 表面的掺杂结合能 (E_{d}) 由式(3)计算, 其值越小, 掺杂过程越易进行^[33]。

$$E_{\text{d}} = E_{\text{MFe}_2\text{O}_3} + E_{\text{Fe}} - (E_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + E_{\text{M}}) \quad (3)$$

式中: $E_{\text{MFe}_2\text{O}_3}$ 为掺杂体系的能量, eV; E_{Fe} 为 Fe 原子能量, eV; $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 为 α -Fe₂O₃ 的能量, eV; E_{M} 为掺杂原子的能量, eV。

2 结果与讨论

2.1 As₂O₃ 在 α -Fe₂O₃(001) 表面的吸附

本节研究了 As₂O₃ 在 α -Fe₂O₃(001) 表面上的吸附机理, 对于所有可能的位置, 包括 O 顶位、Fe 顶位、桥位、氧空位等。Zhang 等^[34]研究了 As₂O₃ HOMO 和 LUMO 轨道, 发现其由 O 和 As 原子贡献, 将 As₂O₃ 分子的 As 端和 O 端考虑为可能的吸附位点。经过几何优化后, As₂O₃ 构型因与催化剂的不同相互作用而发生变化, 得到的稳定构型如图 4 所示, 相关吸附能 E_{ad} 和吸附前后电荷转移 ΔQ 如表 1 示。

从图 4 和表 1 的吸附结果可看出, 上述吸附结构稳定性顺序为 1A > 1F > 1C > 1D > 1B > 1E, 即构型 1A 吸附效果最好, 吸附能为 -1.047 eV, 说明 As₂O₃ 更倾向于以 As 端吸附于桥位, $\Delta Q < 0$, 表明电子从 α -Fe₂O₃(001) 表面向 As₂O₃ 转移, As 原子与 O 原子的平均距离由 1.718 Å 增长到 1.723 Å, As 与 Fe 原子距离为 2.630 Å, Fe-O 键长由 1.818 Å 减少到 1.809 Å。

为深入了解 As_2O_3 吸附对催化剂表面的影响, 计算了最稳定构型 (1A 和 1F) 的电子密度差异 (见图 5) 和部分态密度 (PDOS) (见图 6、图 7), 分析了 As 、 Fe 、 As_2O_3 中 O 和 Fe_2O_3 中 O 吸附前后的 PDOS, 其中, O_{ad} 代表 As_2O_3 中 O 。

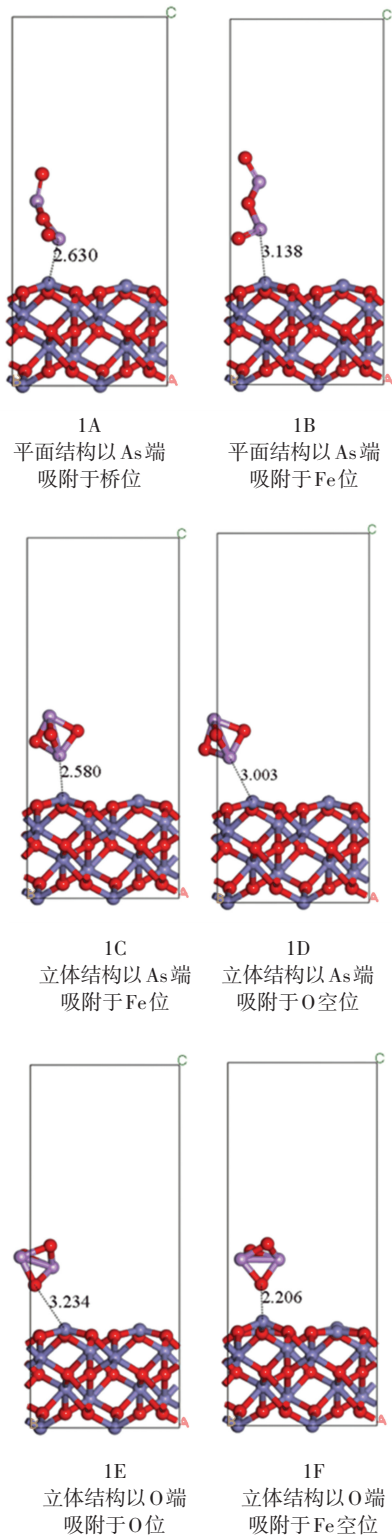


图 4 As_2O_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的稳定吸附构型

Fig.4 Stable adsorption configuration of As_2O_3 on surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$

表 1 As_2O_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的化学键 (Å)、吸附能 (eV) 和电荷转移 (e)

Tab.1 Chemical bond (Å), adsorption energy (eV), and charge transfer (e) of As_2O_3 on surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$

构型	$R_{\text{As-Fe}}$	$R_{\text{Fe-O}}$	$R_{\text{As-O}}$	E_{ad}	ΔQ
1A	2.630	1.809	1.723	-1.047	-0.21
1B	3.138	1.805	1.728	-0.592	-0.11
1C	2.580	1.802	1.854	-0.709	0.08
1D	3.003	1.803	1.863	-0.608	0.02
1E	3.731	1.797	1.861	-0.372	0.02
1F	3.882	1.819	1.866	-0.988	0.16

在图 5 中, 电荷积累区和耗尽区分别用红色和蓝色表示^[35]。位于催化剂表面附近的 As 原子具有电荷空位, O 原子位点有明显的电荷消耗, 而在 As 原子周围也观察到电荷积累, 电荷转移发生在 As 原子和催化剂上的 O 位点之间, 表明 As_2O_3 吸附导致催化剂表面电荷重新分布, As_2O_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间发生了强烈的相互作用, As_2O_3 化学吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面。

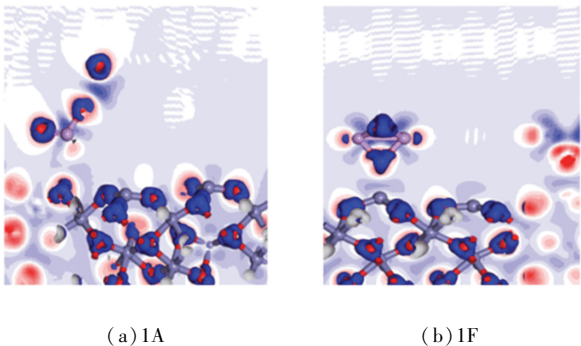


图 5 电子密度差异图

Fig.5 Electron density difference

从图 6 可看出, 自由 As_2O_3 中 As 原子在 p 轨道峰值约为 1.11 eV, s 轨道峰值也约为 1.11 eV。在与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附后, As-s 和 As-p 轨道均在大于 -7 eV 能量范围内产生新的波形, As 原子所有轨道均向高能级的方向迁移, 且峰值有所提高, 表明 As 原子得到活化, 获得电子。自由 As_2O_3 中 O 原子在 p 轨道峰值约为 2.31 eV, s 轨道峰值靠近低能级, 约为 1.54 eV。在吸附后, O 原子的峰形变小, 在费米能级处, O-p 轨道峰个数增加。从图 6 中可以看出, 在 As_2O_3 吸附后, Fe-d 轨道峰值增加。最后, 比较 Fe 原子和 As 原子吸附后的 PDOS, 当能量大于 -7.5 eV 时, Fe-d 和 As-p 轨道峰呈现不同的重叠程度, 表明 Fe 原子与 As 原子形成共价键。

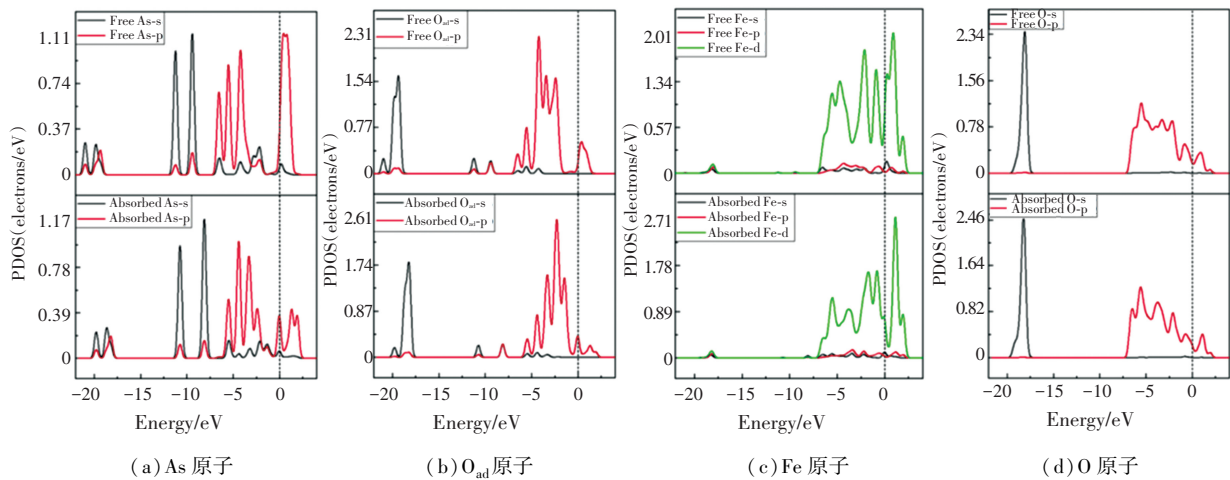


图 6 1A 构型中 As、Fe、O 和 O_{ad} 吸附前后态密度

Fig.6 Density of states before and after adsorption of As, Fe, O, and O_{ad} of 1A configuration

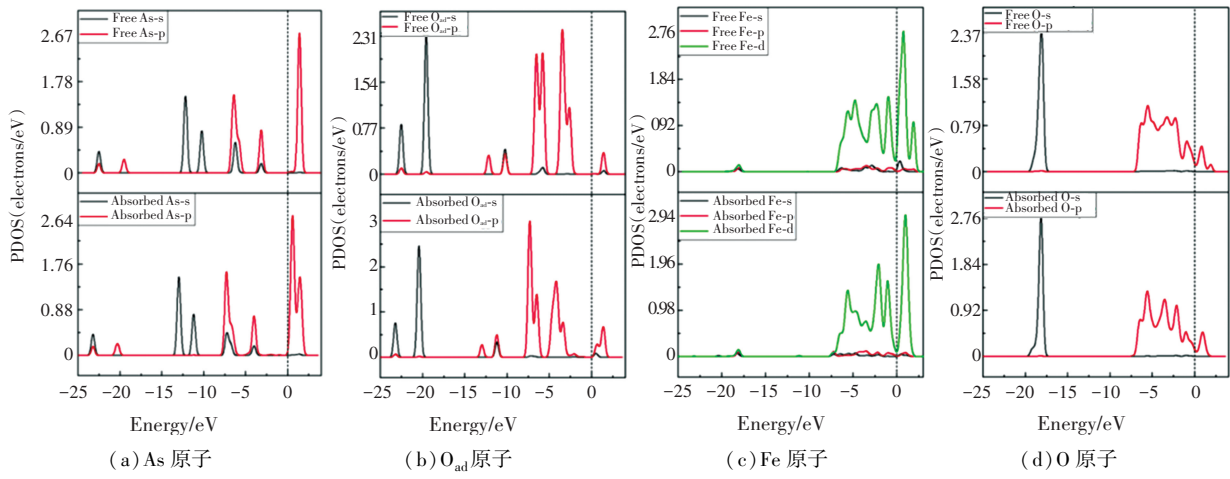


图 7 1F 构型中 As、Fe、O 和 O_{ad} 吸附前后态密度

Fig.7 Density of states before and after adsorption of As, Fe, O, and O_{ad} of 1F configuration

从图 7 可看出,As 原子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面吸附后,其 s、p 轨道的电子能级向低能级移动,且峰值有所降低,表明 As 原子吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面后得到活化。As 原子的 s 轨道和 Fe 原子的 p 轨道在 -5 eV 有重叠峰,As 原子的 p 轨道和 Fe 原子的 d 轨道在 -5 eV 能量处和费米能级附近发生共振,表明产生杂化峰,形成化学键,吸附性比较强,效果稳定。 As_2O_3 中的 O 原子的 p 轨道在 -5 eV 和费米能级附近共振明显,在 -5 eV 以及费米能级附近有较好的态密度重叠。

由以上分析可知, As_2O_3 分子与催化剂表面发生电荷转移和强相互作用, As_2O_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) 表面的吸附方式为化学吸附,显著改变了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的电子结构。张月^[36] 关于 As_2O_3 在 Fe_2O_3 (001) 表面吸附特性的模拟发现,吸附关键在于 As-O 键的断裂,且稳定结构中的吸附方式为化学吸附,与本文结论一致。

2.2 As_2O_3 在缺陷 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) 表面的吸附

催化剂的表面缺陷对气体分子的吸附、扩散有非常重要的影响,本节简单研究氧空位缺陷模型,采取 2.1 中 1A 结构,缺陷表面和 As_2O_3 吸附在缺陷 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) 表面的结构模型如图 8 所示。吸附能为 -2.191 eV,与前述 As_2O_3 吸附在完整表面相比,吸附能大大增加,转移电荷量为 -0.26 e,说明电子从缺陷 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) 表面转移到 As_2O_3 表面,电荷转移量也有所增加。As 原子与 O 原子的平均距离由 1.718 Å 增长到 1.747 Å,Fe-O 键长由 1.818 Å 减少到 1.808 Å。可以简单得出结论: As_2O_3 在氧缺陷 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) 表面的吸附性能优于完整 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) 表面。侯静涛^[37] 研究发现,当存在氧空位缺陷时,不仅能够促进 As (Ⅲ) 在锰氧化物表面的吸附,同时能够加速电子的迁移。Zhang 等^[38] 制备了 Fe-Ce 基复合催化剂并用于 As_2O_3 催化氧化和吸附,结果表明氧空位缺陷有利于 As_2O_3 的氧化和吸

附。闫敬超等^[39]采用溶剂热-煅烧法制备缺陷型 BiVO_4 光催化剂,结果表明氧缺陷增强了催化剂对 As(III) 的光催化氧化性能,同时增强导电性能,促进电荷分离和迁移。这与本文研究结论类似。

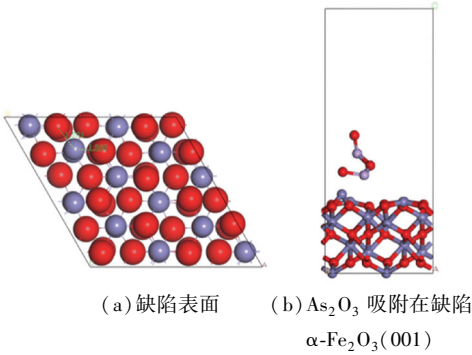


图 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的结构模型

Fig.8 Structural model of $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$ surface

2.3 As_2O_3 在掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的吸附

2.3.1 掺杂催化剂

模型如 1.3 节所示, $\text{Mn-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Mn-O 距离为 $1.863\text{ \AA}$ 、 $\text{Ni-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Ni-O 距离为 $1.809\text{ \AA}$ 、 $\text{Mo-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Mo-O 距离为 $1.759\text{ \AA}$ 。结果表明,与纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3(1.813\text{ \AA})$ 的 Fe-O 距离相比, Mn-O 距离明显增加,表现为键强度减弱, Ni-O 距离有所减小, Mo-O 距离显著减小,表明 Mo 掺杂模型中的原子间的相互作用力最强,稳定性最高。此外, Mo 原子明显向 Z 方向运动,表明 Mo 的掺杂能明显扭曲 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面。3 个掺杂体系的结合能分别为 0.926 eV 、 1.588 eV 、 0.913 eV ,均为正值,表明掺杂过程均不能自发进行, Mo 掺杂体系的结合能小于 Mn 和 Ni 掺杂体系的结合能,表明 Mo 掺杂过程更易进行,得到稳定结构的可能性更大。

2.3.2 As_2O_3 吸附

As_2O_3 吸附在掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面优化后的结构模型如图 9 所示,相关参数列于表 2 中。均采用 1.2 节所示的 As_2O_3 平面结构,以 As_1 端吸附于桥位。

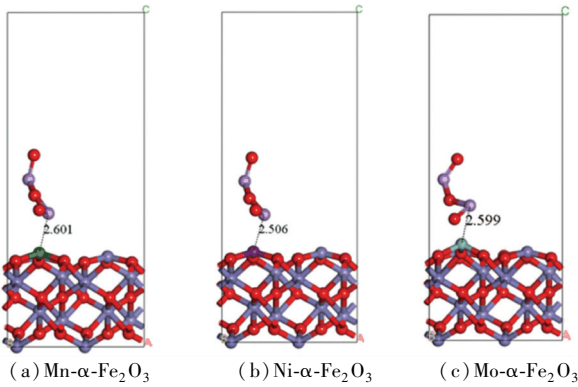


图 9 As_2O_3 吸附在 $\text{M-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面优化后的结构模型

Fig.9 Optimized structural model of As_2O_3 adsorbed on surface of $\text{M-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

表 2 吸附后的键长 ($\text{\AA}$)、吸附能 (eV) 和电荷转移 (e)

Tab.2 Bond length ($\text{\AA}$), adsorption energy (eV), and charge transfer (e) after adsorption

元素	$R_{\text{M-O}}$	$R_{\text{As-O}}$	$R_{\text{As-M}}$	E_{ad}	ΔQ
Mn	1.862	1.721	2.601	-0.637	-0.14
Ni	1.835	1.733	2.506	-0.980	-0.15
Mo	1.806	1.774	2.599	-2.134	-0.42

As_2O_3 在 Mn 和 Ni 掺杂体系中的吸附能仅为 -0.637 eV 和 -0.980 eV , $\text{Mn-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 M-O 距离为 $1.862\text{ \AA}$, As 、 Mn 原子距离为 $2.601\text{ \AA}$, $\text{Ni-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 M-O 距离为 $1.835\text{ \AA}$, As 、 Ni 原子距离为 $2.506\text{ \AA}$ 。与吸附前 As_2O_3 的 As-O 距离相比, Mn 、 Ni 掺杂均使得 As-O 距离减小,分别为 $1.721\text{ \AA}$ 和 $1.733\text{ \AA}$,说明 Mn 、 Ni 掺杂均抑制 As_2O_3 吸附。而在 Mo 掺杂体系中,吸附能绝对值大大增加,为 -2.134 eV , As-O 键长也有所增加,说明 As_2O_3 分子得到活化, As_2O_3 更易与掺杂的 Mo 发生反应,从而保护了 Fe 位点。同时计算了催化剂表面吸收的 As_2O_3 的 ΔQ ,所有的密立根电荷均为负值,表明电子从表面向 As_2O_3 分子转移。

为分析 As_2O_3 和催化剂表面的电子重排,分析了各掺杂催化剂的 DOS 图,如图 10 所示。计算了吸附前后 As-p 和 $\text{M-d}(\text{Mo}, \text{Mn}, \text{Ni})$ 原子的 PDOS,如图 11 所示。与纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比, Mo 掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在吸附 As_2O_3 后导带最大值 (CBM) 升高,价带最大值 (VBM) 降低, Mo 结合能的主峰与 Mo 掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的主峰相似, Mo 掺杂引入了在价带内重叠的 d 轨道。而 Mn 、 Ni 掺杂后,CBM 变化均不明显。

随后比较了吸附前后 As 原子 PDOS 的变化, Mo 体系 As 原子的 PDOS 发生了显著变化, Mn 、 Ni 体系 As 原子的 PDOS 变化均不明显。在 Mo 体系中,吸附后 As-p 轨道峰形减小,更加锐化,在费米能级处峰值增加,导带处 As-p 的 2 个峰形合并为 1 个峰形,价带处峰值降低并分裂成多个小峰。

然后对 M 原子的 PDOS 变化进行了分析, Mo 体系 M 原子的 PDOS 发生了显著变化, Ni 体系有一定的变化,而 Mn 体系 M 原子的 PDOS 变化不明显。在 Mo 体系中,观察到吸附后的 Mo 原子在导带区的 PDOS 峰为一个锐利的峰,表明了电子的局域性,在 $-10\sim 0\text{ eV}$ 的能量范围内, Mo-d 轨道峰的能量显著降低,峰形更加平缓,表明 As 在 $\text{Mo-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的吸附比纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面强, d 轨道的电子损耗较强。

最后,比较了 $\text{M}(\text{Mo})$ 原子和 As 原子吸附后的 PDOS,当能量大于 -10 eV 时, Mo-d 和 As-p 轨道峰呈现不同的重叠程度,表明 Mo 原子与 As 原子形成共价键。

综上,掺杂 Mo 使得 Mo- α -Fe₂O₃ 表面的 As 吸附能力增强,有利于之后的 NH₃-SCR 反应,而掺杂 Mn、Ni 后,As 在掺杂位点的吸附显著降低,破坏其余活性 Fe 位点,加剧催化剂砷中毒,使催化剂失活。Li 等^[40]研究了 Mo 对 γ -Fe₂O₃ 催化剂抗砷中毒能力的影响,发现 Mo 强化 γ -Fe₂O₃ 催化剂的抗砷中毒能力,并保护催化剂上吸附的氨与 NO_x 之间的反应,与本文结论一致。

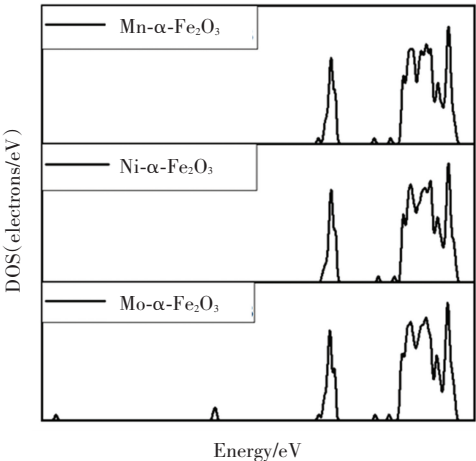


图 10 吸附后 DOS 图

Fig.10 DOS after adsorption

为分析吸附体系原子在吸附前后的电子分布,计算了 Mulliken 电荷,如表 3 所示。结果显示:

As₂O₃ 吸附在各催化剂表面后,各个原子电荷量均发生一定改变,存在电荷转移,4 种掺杂体系 ΔQ 按大小排列为 Mo>Fe>Ni>Mn,在纯净 α -Fe₂O₃ 表面,As 原子电正性减小 0.19 e,O 原子电负性增大 0.02 e;在 Mn 掺杂体系中,As 原子电正性减小 0.05 e,O 原子电负性减小 0.01 e;在 Ni 掺杂体系中 As 原子电正性减小 0.04 e,O 原子电负性增加 0.01 e;在 Mo 掺杂体系中 As 原子电正性减小 0.51 e,O 原子电负性减小 0.09 e。综合来看,As₂O₃ 在 α -Fe₂O₃ 和 Mo- α -Fe₂O₃ 表面吸附时均得到良好活化,而 Mo 掺杂强化了 As₂O₃ 吸附,使得 As₂O₃ 分子在原基础上更好地被活化,Ni、Mn 掺杂均抑制了 As₂O₃ 吸附,Mn 的掺杂使得吸附性能更差,与前吸附能分析结果一致。

表 3 As₂O₃ 吸附在催化剂表面的 Mulliken 电荷布局分析
Tab.3 Analysis of Mulliken charge layout of As₂O₃ adsorbed on catalyst surface

原子	Free As ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	Mn- α -Fe ₂ O ₃	Ni- α -Fe ₂ O ₃	Mo- α -Fe ₂ O ₃
As ₁	1.22 e	1.04 e	1.07 e	1.09 e	0.73 e
As ₂	1.22 e	1.21 e	1.22 e	1.21 e	1.20 e
O ₁	-0.78 e	-0.77 e	-0.75 e	-0.77 e	-0.70 e
O ₂	-0.89 e	-0.90 e	-0.90 e	-0.89 e	-0.85 e
O ₃	-0.77 e	-0.79 e	-0.78 e	-0.79 e	-0.80 e

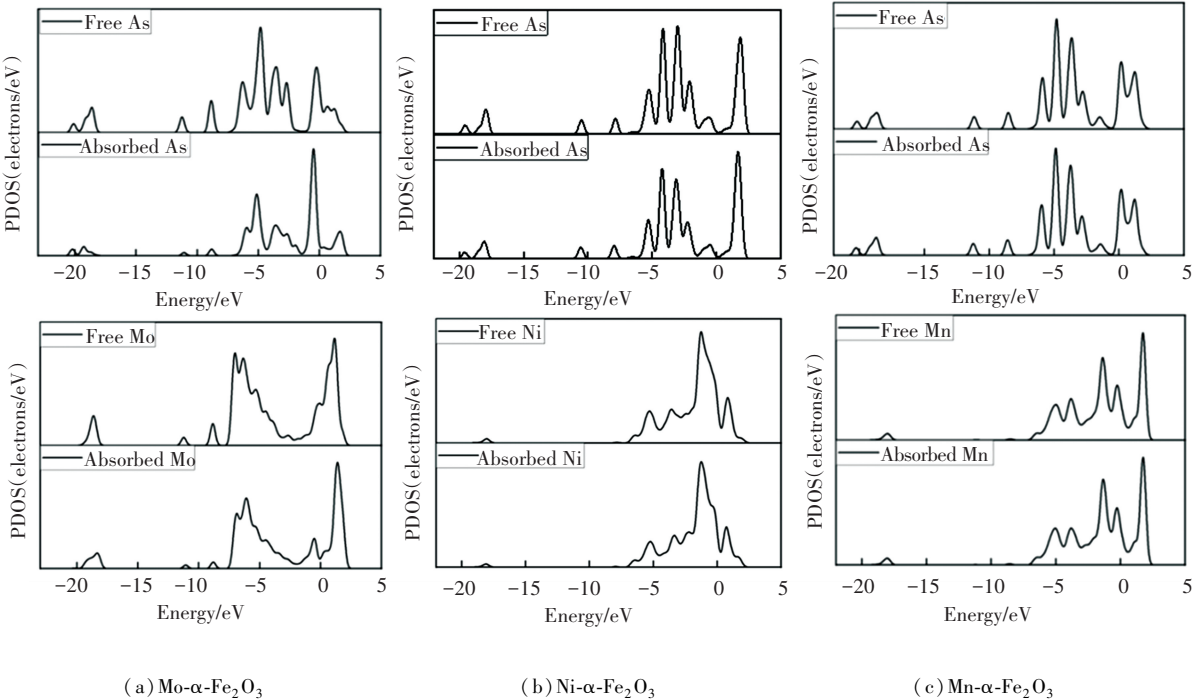


图 11 吸附前后 As-p 和 M-d (Mo、Mn、Ni) 原子的 PDOS

Fig.11 PDOS of As-p and M-d (Mo, Mn, Ni) atoms before and after adsorption

3 结 论

本文采用密度泛函理论对 α -Fe₂O₃及掺杂 M- α -Fe₂O₃(Mo、Mn、Ni)催化剂模型进行了详细的理论研究,得出如下主要结论:

1) As₂O₃在 M- α -Fe₂O₃(Fe、Mo、Ni)催化剂模型上的吸附均为化学吸附,在 M- α -Fe₂O₃(Mn)催化剂模型上的吸附为物理吸附。

2) Mo- α -Fe₂O₃表面较纯净 α -Fe₂O₃表面更稳定,Mo对 α -Fe₂O₃进行掺杂改性能有效地增强其对 As₂O₃的活化能力,当反应物在掺杂催化剂表面吸附时,吸附能增大,且发生的电荷转移更多,表明 Mo 掺杂更有利于激活催化剂表面的电子,As₂O₃分子活化程度更大,证明催化效果更好,有利于保护活性 Fe 位点,增强催化剂抗砷中毒能力。

3)采用 Mn、Ni 对 α -Fe₂O₃进行掺杂改性时,二者均抑制 As₂O₃的吸附,降低 As₂O₃活性,使得 As₂O₃更易于在 Fe 位吸附,导致催化剂失活。

4)通过对 As₂O₃进行 Mulliken 电荷密度分析,进一步验证了 Mo 增强催化剂催化能力,而 Mn、Ni 抑制了其催化。

参考文献

- [1] 牛胜利, 韩奎华, 路春美. 生物质先进再燃脱硝特性研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6): 745
NIU Shengli, HAN Kuihua, LU Chunmei. Research on denitrification characteristics of biomass advanced reburning[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(6): 745
- [2] 张巍, 方毅伟, 卢程, 等. 改性催化剂织构强化低温 NH₃-SCR 脱硝性能的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2539
ZHANG Wei, FANG Yiwei, LU Cheng, et al. Research progress on texture enhancement of low-temperature NH₃-SCR denitration performance with modified catalysts[J]. Chemical Progress, 2019, 38(6): 2539
- [3] 周锦晖, 李国波, 吴鹏, 等. 商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂脱硝催化剂砷中毒机理[J]. 分子催化, 2018, 32(5): 444
ZHOU Jinhui, LI Guobo, WU Peng, et al. Arsenic poisoning mechanism of commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ denitrification catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2018, 32(5): 444
- [4] 刘晶, 熊志波, 周飞, 等. 新型铈钨钛复合氧化物催化还原脱硝机理[J]. 中国环境科学, 2018, 38(5): 1670
LIU Jing, XIONG Zhibo, ZHOU Fei, et al. Catalytic reduction denitrification mechanism of new cerium-tungsten-titanium composite oxide[J]. China Environmental Science, 2018, 38(5): 1670
- [5] 云端, 宋蕾, 姚强. V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 催化剂的失活机理及分析[J]. 煤炭转化, 2009, 32(1): 91
YUN Duan, SONG Qiang, YAO Qiang. Deactivation mechanism and analysis of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst[J]. Coal Conversion, 2009, 32(1): 91
- [6] 付银成, 宋浩, 杜学森, 等. V₂O₅/TiO₂的钾、钠、钙复合中毒及改性研究[J]. 能源工程, 2011(2): 40
FU Yincheng, SONG Hao, DU Xuesen, et al. Study on compound

- poisoning and modification of potassium, sodium and calcium of V₂O₅/TiO₂[J]. Energy Engineering, 2011(2): 40
- [7] 赵莉, 韩健, 吴洋文, 等. 钒钛基 SCR 脱硝催化剂碱土金属中毒[J]. 化工进展, 2019, 38(3): 1419
ZHAO Li, HAN Jian, WU Yangwen, et al. Vanadium-titanium-based SCR denitrification catalyst alkaline earth metal poisoning[J]. Chemical Progress, 2019, 38(3): 1419
- [8] 曹蕃, 苏胜, 向军, 等. Mn-Ce-Zr/ γ -Fe₂O₃催化剂低温选择性催化还原脱硝性能分析[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(9): 2238
CAO Fan, SU Sheng, XIANG Jun, et al. Performance analysis of Mn-Ce-Zr/ γ -Fe₂O₃ catalyst for low temperature selective catalytic reduction denitrification[J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(9): 2238
- [9] ZHAO Zhili, LI Jianwei, CHEN Biaohua, et al. Effect of Fe₂O₃ crystal structure on the performance of Fe₂O₃/Cr₂O₃ high temperature watergas shift catalyst[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26: 143
- [10] 朱自成. 基于密度泛函理论的铁基催化剂脱硝机理研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018
ZHU Zicheng. Research on denitration mechanism of iron-based catalysts based on density functional theory[D]. Ma' anshan: Anhui University of Technology, 2018
- [11] 姚燕, 马云龙, 杨晓宁, 等. 高砷煤 SCR 脱硝催化剂中毒失活研究[J]. 中国电力, 2020, 53(6): 191
YAO Yan, MA Yunlong, YANG Xiaoning, et al. Poisoning and deactivation of SCR denitrification catalyst for high-arsenic coal[J]. China Power, 2020, 53(6): 191
- [12] XUE Y D, WANG Y T. Effective industrial regeneration of arsenic poisoning waste selective catalytic reduction catalyst: contaminants removal and activity recovery[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 25(34): 34114
- [13] 赵重阳, 李国波, 睦华军, 等. 砷中毒商业 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂再生研究[J]. 分子催化, 2020, 34(5): 407
ZHAO Chongyang, LI Guobo, SUI Huajun, et al. Study on regeneration of commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for arsenic poisoning[J]. Molecular Catalysis, 2020, 34(5): 407
- [14] WU Y W, ZHOU X Y, MI T G, et al. Theoretical insight into the interaction mechanism between V₂O₅/TiO₂(001) surface and arsenic oxides in flue gas[J]. Applied Surface Science, 2021, 535: 147752
- [15] LI Xiaoyu, CHEN Juan, XIAO Yi. Insight into the homogenous and heterogeneous transformation behavior of arsenic on commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ and novel γ -Fe₂O₃ catalysts during selective catalytic reduction of NO_x[J]. Fuel, 2021, 301: 121051
- [16] PENG Yue, LI Junhua, SI Wenzhe, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: comparison with alkali metals and arsenic[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168/169: 195
- [17] KIYOSAWA M, KOBAYASHI N. Method for removing arsenic compound, method for regenerating NO_x removal catalyst, and NO_x removal catalyst; US201214007940[P]. 2015-08-25.
- [18] LI Xiaoyu, CHEN Juan, CHEN Shouyan. Performance of Mg-Ti modified iron-based catalyst in NH₃-SCR of NO at the presence of arsenic: influence of oxygen and temperature[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 101: 387
- [19] 熊中朴. 烟气中砷改性铁基催化剂 SCR 脱硝及抗砷性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2021

- XIONG Zhongpu. Study on denitrification and arsenic resistance of cerium-modified iron-based catalyst in flue gas [D]. Jinan: Shandong University, 2021
- [20] 陆强, 裴鑫琦, 徐明新, 等. SCR 脱硝催化剂抗砷中毒改性优化与再生研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2365
- LU Qiang, PEI Xinqi, XU Mingxin, et al. Research progress on modification optimization and regeneration of anti-arsenic poisoning of SCR denitrification catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(5): 2365
- [21] WU Yangwen, ZHOU Xinyue, MI Tengge. Effect of WO_3 and MoO_3 doping on the interaction mechanism between arsenic oxide and V_2O_5 -based SCR catalyst: a theoretical account[J]. Molecular Catalysis, 2021, 499: 111317
- [22] GUO Y Z, CLARK S J, ROBERTSON J. Electronic and magnetic properties of Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , and Fe_2O_3 calculated by the screened exchange hybrid density functional[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, 24: 325504
- [23] WASSERMAN E, RUSTAD J R, FELMY A R. Ewald methods for polarizable surfaces with application to hydroxylation and hydrogen bonding on the (012) and (001) surfaces of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. Surface Science, 1997, 385: 217
- [24] THEVUTHASAN S, KIM Y J, YI S I, et al. Surface structure of MBE-grown $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction[J]. Surface Science, 1999, 425: 276
- [25] SONG J J, NIU X Q, LING L X, et al. A density functional theory study on the interaction mechanism between H_2S and the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) surface[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 115: 26
- [26] KIM S, THIESSEN P A, BOLTON E E, et al. Pub chem substance and compound databases[J]. Nucleic Acids Research, 2016, 44(D1): D1202-13
- [27] 罗明明. 单原子和双原子催化剂催化 CO 氧化的理论研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2021
- LUO Mingming. Theoretical research on CO oxidation catalyzed by single and diatomic catalysts [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021
- [28] CHITPAKDEE C, JUNKAEW A, MAITARAD P, et al. Understanding the role of Ru dopant on selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Ru-doped CeO_2 catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 124
- [29] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64: 1045
- [30] DELLEY B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials[J]. Physical Review B, 2002, 66: 155125
- [31] 张倩. NH_3 及 NO 在 Fe 掺杂 MnO_2 (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
- ZHANG Qian. Density functional theory study on the adsorption behavior of NH_3 and NO on Fe-doped MnO omission surface [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015
- [32] LYU Z, NIU S, LU C, et al. A density functional theory study on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 reactivity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) catalyst doped by Mn, Ti, Cr and Ni[J]. Fuel, 2020, 267: 117147
- [33] 梁志永, 覃昊, 石司默, 等. 化学链燃烧中 Co 掺杂改性 Fe_2O_3 (104) 载氧体反应特性[J]. 工程科学与技术, 2019, 51(6): 28
- LIANG Zhiyong, QIN Wu, SHI Simo, et al. Reaction characteristics of co-doped modified Fe_2O_3 (104) oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Engineering Science and Technology, 2019, 51(6): 28
- [34] ZHANG Yue, LIU Ji. Density functional theory study of arsenic adsorption on the Fe_2O_3 (001) surface[J]. Energy Fuels, 2019, 33: 1414
- [35] SENIOR C L, LIGNELL D O, SAROFM A F, et al. Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants[J]. Combust and Flame, 2006, 47: 209
- [36] 张月. 铁基吸附剂气相吸附特性及基于 DFT 的反应机理研究 [D]. 北京:华北电力大学, 2018
- ZHANG Yue. Study on the gas-phase arsenic adsorption characteristics of iron-based adsorbents and the reaction mechanism based on DFT [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018
- [37] 侯静涛. 矿物缺陷对土壤活性锰氧化物氧化/吸附重金属砷性能的影响研究 [C]//中国土壤学会土壤环境专业委员会, 2018
- HOU Jingtao. The effect of mineral defects on the oxidation/adsorption of heavy metal arsenic on active manganese oxide in soil [C]//Soil Environment Professional Committee of Chinese Soil Society, 2018
- [38] ZHANG Kaihua, HU Lintao, WANG Chuanfeng, et al. Middle-low-temperature oxidation and adsorption of arsenic from flue gas by Fe-Ce-based composite catalyst[J]. Chemosphere, 2021, 288: 132425
- [39] 闫敬超, 施钦, 李欢松, 等. BiVO_4 表面氧缺陷调控及其光催化氧化三价砷[J]. 环境科学学报, 2021, 41(6): 2120
- YAN Jingchao, SHI Qin, LI Huansong, et al. Regulation of oxygen defects on BiVO_4 surface and its photocatalytic oxidation of trivalent arsenic[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(6): 2120
- [40] LI Xiaoyu, CHEN Juan, LU Chunmei, et al. Performance of Mo modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: presence of arsenic in flue gas [J]. Fuel, 2021, 294: 120552

(编辑 王小唯)