

# HONO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 表面非均相氧化 $\text{SO}_2$ 机理的第一性原理研究

林艳辉<sup>1</sup>, 边亮<sup>2</sup>, 宋绵新<sup>1,2</sup>, 李海龙<sup>2</sup>, 李宇<sup>2</sup>, 罗伟格<sup>2</sup>, 张娇<sup>2</sup>,  
张金梅<sup>2</sup>, 罗伟恢<sup>2</sup>, 张琴<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川绵阳 621010; 2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010)

**摘要:** 为研究亚硝酸(HONO)在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面非均相氧化  $\text{SO}_2$  的机理, 基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算了  $\text{SO}_2$  和 HONO 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的吸附机制和氧化机制。结果表明,  $\text{SO}_2$  以分子的形式吸附在完整或缺陷的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面, 而 HONO 仅在完整表面上以分子的形式存在。表面氧缺陷的存在不仅会增强  $\text{SO}_2$  和 HONO 的吸附强度, 而且能诱导 HONO 在含氧缺陷表面的分解( $\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \cdot\text{OH}$ )。通过局域态密度(partial density of states, PDOS)和 Mulliken 电荷布局分析表明, HONO 的分解遵循 Haber-Weiss 机制。当  $\text{SO}_2$  和 HONO 共同吸附在氧缺陷表面时, HONO 分解产生  $\cdot\text{OH}$ , 氧化  $\text{SO}_2$  形成  $\text{HOSO}_2$  团簇分子。该研究不仅有助于理解 HONO 在矿物氧化物表面氧化  $\text{SO}_2$  的作用, 而且为解释大气硫酸盐气溶胶的形成提供了理论依据。

**关键词:**  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ ;  $\text{SO}_2$ ; HONO; 非均相反应

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)04-0804-08

## Heterogeneous oxidation mechanism of $\text{SO}_2$ on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ by HONO: A first-principle study

LIN Yan-hui<sup>1</sup>, BIAN Liang<sup>2</sup>, SONG Mian-xin<sup>1,2</sup>, LI Hai-long<sup>2</sup>, LI Yu<sup>2</sup>, LUO Wei-ge<sup>2</sup>, ZHANG Jiao<sup>2</sup>,  
ZHANG Jin-mei<sup>2</sup>, LUO Wei-hui<sup>2</sup> and ZHANG Qin<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** In order to study the heterogeneous oxidation mechanism of  $\text{SO}_2$  on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  surface by HONO, the authors calculated the adsorption and oxidation mechanism of  $\text{SO}_2$  and HONO on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  surface by the first principles based on density functional theory (DFT). The results showed that  $\text{SO}_2$  was adsorbed on the perfect/defect  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  surface in the form of molecules, while HONO existed only on the perfect surface in the form of molecules. The existence of oxygen vacancies on the surface not only enhanced the adsorption strength of  $\text{SO}_2$  and HONO, but also induced the decomposition of HONO on the oxygen defect surface ( $\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \cdot\text{OH}$ ). The

收稿日期: 2020-10-24; 接受日期: 2021-05-15; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金(41831285, 41872039, 51974261); 四川省科技计划(2018JY0462); 西南科技大学研究生创新基金(19ycx0010)

作者简介: 林艳辉(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为 CdTe 复合物的光电性能研究、大气颗粒物的非均反应, E-mail: 335955770@qq.com; 通讯作者: 边亮(1983-), 男, 研究员, 主要从事计算矿物学、环境矿物学、固体废物处理与资源化的研究, E-mail: bianliang@swust.edu.cn。

analysis of partial density of states (PDOS) and Mulliken charge distribution showed that the decomposition of HONO follows the Haber-Weiss mechanism. It is found that SO<sub>2</sub> and HONO were adsorbed on the oxygen defect surface, and the OH radicals generated by HONO decomposition oxidized SO<sub>2</sub> to form HOSO<sub>2</sub> cluster molecules. This study not only helps to understand the role of HONO in the oxidation of SO<sub>2</sub> on the surface of mineral oxides, but also provides a theoretical basis for explaining the formation of atmospheric sulfate aerosols.

**Key words:**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110); SO<sub>2</sub>; HONO; heterogeneous

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41831285, 41872039, 51974261); Sichuan Science and Technology Program (2018JY0462); Southwest University of Science and Technology Graduate Innovation Fund (19ycx0010)

硫酸盐作为 PM<sub>2.5</sub> 的主要成分,是影响全球气候变化和空气质量的主要因素之一(Liu *et al.*, 2012; Fang *et al.*, 2017; Elizabeth and Marcelo, 2018)。SO<sub>2</sub> 作为硫酸盐气溶胶形成的重要前驱体(Ma *et al.*, 2008),可以通过大气中的氧化剂,如羟基自由基( $\cdot$ OH)、臭氧、Criegee 自由基等氧化形成硫酸盐(Jayne *et al.*, 1990; Sievering *et al.*, 1992; Capaldo *et al.*, 1999; Bouya *et al.*, 2015)。研究者通过场地观测和模型研究表明,在矿物气溶胶颗粒物表面非均相反应形成的硫酸盐对硫酸盐气溶胶的形成起着至关重要的作用(Zhao *et al.*, 2018)。因此,研究 SO<sub>2</sub> 在矿物表面的非均相转化机理对硫酸盐的形成具有重要意义。密度泛函理论(density functional theory, DFT)通常作为重要的研究手段用来研究 SO<sub>2</sub> 在矿物表面的吸附机制与非均相反应机理。例如, Kaewruksa 等(2013)利用 DFT 研究了 SO<sub>2</sub> 在 ZnO 矿物表面的吸附机制,其主要是通过与表面活性位点(Zn 原子和氧缺陷)形成较强共价键而吸附(吸附能 -35.06 kcal/mol)在矿物表面(Tang *et al.*, 2015)。

氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是矿物粉尘的主要成分之一,质量浓度为 15%(Lian *et al.*, 2019)。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于具有较高的比表面积、较好的化学稳定性和热稳定性,常被应用于研究矿物与大气痕量气体的非均相反应,进而解释非均相反应机制(Gen *et al.*, 2019)。例如, Li 等(2020)通过 DFT 模拟了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面非均相氧化 SO<sub>2</sub> 的机制。研究证明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是通过在矿物氧化物表面分解产生  $\cdot$ OH 氧化 SO<sub>2</sub> 形成硫酸盐的(李冬坤等, 2019)。同时, Harris 等(2013)利用高精度同位素比值质谱法证实了 SO<sub>2</sub> 在矿物表面被  $\cdot$ OH 氧化的过程,这为探讨  $\cdot$ OH 在矿物表面非均相氧化 SO<sub>2</sub> 反应提供了重要参考。亚硝酸(HONO)作为一种重要的中间产物和大气物种,

是白天  $\cdot$ OH 产生的重要来源(贡献约 30%~60%),不仅影响许多化学活性气体的大气化学反应过程而且影响二次气溶胶的形成(Zein *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020)。然而,目前关于 HONO 在矿物表面氧化 SO<sub>2</sub> 的非均相反应机理和 HONO 在非均相反应过程中的作用的相关报道较少。因此,研究 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 上的分解过程和 HONO 对 SO<sub>2</sub> 的非均相氧化机理,对揭示 HONO 在非均相反应过程中的作用和矿物表面的非均相氧化机理具有重要的意义。

考虑到  $\cdot$ OH 的不稳定和瞬时性等因素难以在实验中直接检测,因此,为了阐明 SO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面上被  $\cdot$ OH 氧化的机理,本文采用 DFT 计算了 SO<sub>2</sub>、HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面的吸附机制,进一步分析了 HONO 在完整或缺陷  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面上非均相氧化 SO<sub>2</sub> 的机制。研究结果不仅为理解 HONO 在矿物表面非均相氧化 SO<sub>2</sub> 提供了理论基础,而且为 SO<sub>2</sub>+HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面进行催化反应提供了新技术。

## 1 计算细节

### 1.1 计算模型

研究采用的面心立方  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的空间群为  $R\bar{3}c$  (图 1, Lo *et al.*, 2010)。结构优化后的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格参数( $a=b=4.761$  Å,  $c=12.994$  Å,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ )与实验值( $a=b=4.7607$  Å,  $c=12.9947$  Å,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ )基本一致(Gao, 2017)。同时,由于具有较高活性,采用  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面来研究 SO<sub>2</sub> 和 HONO 的非均相反应机制。考虑到气体分子的吸附,建立了由 6 层单胞原子组成的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) 表面,在 Z 方向上建立的真空层为 15 Å。此

外,由于氧化物表面不可避免地形成氧缺陷会影响吸附性能,还考虑了氧缺陷的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面

非均相反应机制的影响 (Zhang *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2013; Gao, 2016)。

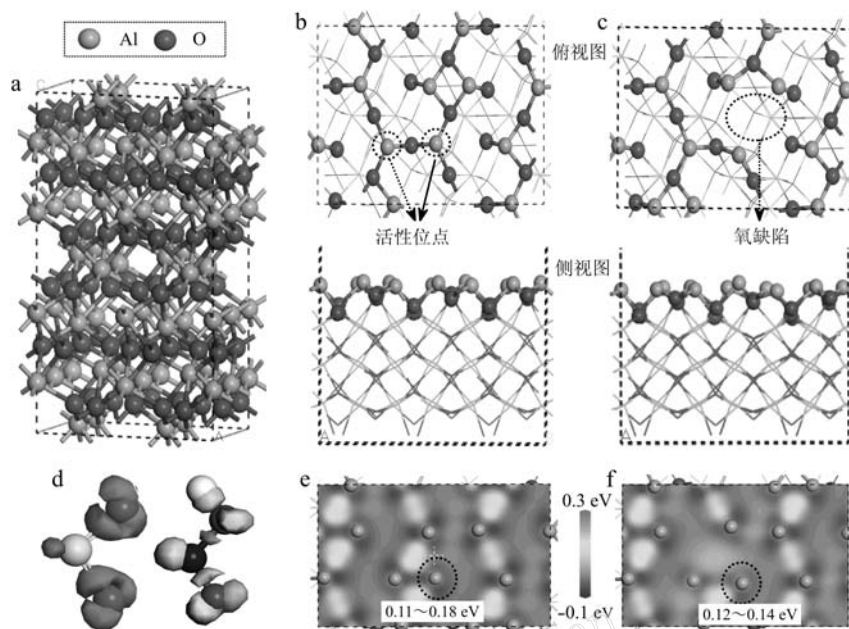


图1  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的结构和差分电荷密度

Fig. 1 The structure and charge density difference of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  surface

a— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构; b, c—完整的和氧缺陷的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的俯视图和侧视图; d— $\text{SO}_2$  和 HONO 的差分电荷密度;

e, f—完整的和氧缺陷的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的差分电荷密度

a—the crystal structure of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b, c—top and side views of the perfect and the oxygen defect surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ ; d—the charge density difference of  $\text{SO}_2$  and HONO; e, f—charge density difference between the perfect and the oxygen defect surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$

## 1.2 计算方法

本文计算基于量子力学中的 DFT 方法,使用 Materials Studio 的 Dmol3 软件包,选择了基于广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函。由于 Dmol3 软件包对周期结构的计算效率较高,因此被用来优化初始结构、电子结构的计算和搜索过渡态 (transition states, TS)。用有效核势 (effective core potential, ECP) 和 DND (double numerical plus d-functions) 基组描述体系的电子,最后利用 Dmol3 计算体系的电子结构和电子转移机制。其中,用  $3 \times 3 \times 3$  的 Monkhorst-Pack k 点计算布里渊区积分。收敛阈值和 SCF (self consistent field) 收敛精度分别设置为  $10^{-6}$  Ha 和  $10^{-5}$  Ha。

吸附能 ( $E$ , eV) 定义为:  $E = E_T - E_A - E_S$ , 式中,  $E_T$  是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面吸附后的总能量,  $E_A$  和  $E_S$  分别为吸附前吸附物的能量和表面的能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SO}_2$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 表面的吸附

为了研究  $\text{SO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面上的吸附,不仅考虑了  $\text{SO}_2$  的初始位置 (水平和垂直),而且还考虑了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面上的吸附位点 (Al 和 O)。通过结构优化得到的吸附构型主要有 2 种: 1A 和 1B 构型分别是由  $\text{SO}_2$  中的 O 和 S 原子与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中 Al 原子结合, 2A 和 2B 构型是在氧缺陷表面上的吸附构型,如图 2a 所示。对比表 1 不同吸附构型的吸附能发现,不论在完整  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面还是在氧缺陷表面,吸附构型 1A ( $-0.12$  eV) 和 2A ( $-2.06$  eV) 的吸附能均小于 1B ( $0.46$  eV) 和 2B ( $-0.15$  eV),这说明  $\text{SO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的化学吸附是

通过  $\text{SO}_2$  的 O 原子吸附在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面。同时,吸附构型 2A 的吸附能更低,因此含氧缺陷的表面更有利于  $\text{SO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的化学吸附。相应的 Al—O 键为 1.86 Å。

表 1 不同吸附构型的吸附能 eV  
Table 1 The adsorption energy of different adsorption configurations

吸附能构型	吸附能	吸附能构型	吸附能
1A	-0.12	4B	-3.53
1B	0.46	5A	-0.26
2A	-2.06	5B	-0.88
2B	-0.15	6A	-1.93
3A	0.92	6B	-2.15
3B	-1.05	6C	-2.87
4A	1.29		

为了进一步分析  $\text{SO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面上的吸附机制,本文分析了吸附构型 1A 和 2A 的 O 原子和表面 Al 原子的局域态密度 (PDOS),如图 2 所示。在吸附构型 1A 中 Al-3p 和 O-2p 轨道在能量区域 (-4.7~-1.5 eV) 和 (-9.4~-6.0 eV) 有明显重叠,

这形成了 p-p (Al-3p-O-2p) 杂化轨道。在吸附构型 2A 中,Al-3p 和 O-2p 轨道在能量区域 (-5.0~-1.5 eV) 和 (-9.0~-6.0 eV) 有明显重叠,重叠程度显著高于 1A。因此,2A 构型的吸附能较低。Mulliken 电荷布局分析作为定量分析电子转移的重要依据,由表 2 所示,完整  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面 Al 和 O 的电荷分别在吸附过程中升高, $\text{SO}_2$  表面 S 和 O 的电荷明显减少。这说明 Al 和 S(或 O)原子的 Mulliken 电荷在吸附过程中电子转移是从  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面向  $\text{SO}_2$  进行,吸附构型 1A 和 2A 电子转移分别为 0.20 e 和 0.23 e。这也说明在含氧缺陷的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的吸附构型 2A 相互作用强于 1A。因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的 Al 作为  $\text{SO}_2$  的活性位点,吸附构型 2A 作为最优吸附方式,p-p (Al-3p-O-2p) 轨道杂化是 Al—O 键形成的主要原因。

### 2.2 HONO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 表面的吸附

HONO 在矿物上发生非均相反应产生具有氧化性的  $\cdot\text{OH}$ ,为  $\text{SO}_2$  的氧化提供了重要途径 (Elshorbany *et al.*, 2008)。由于  $\cdot\text{OH}$  的存在更有利于矿物的非均相反应发生,因此,有必要研究 HONO 在

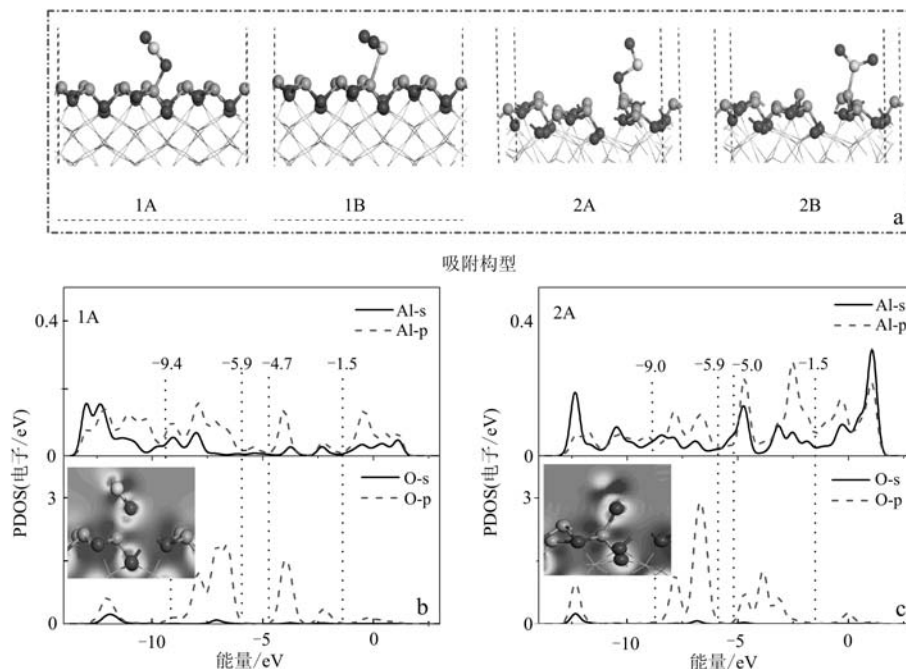


图 2  $\text{SO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的吸附情况

Fig. 2 Adsorption details of  $\text{SO}_2$  on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  surface

a— $\text{SO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  表面的吸附构型; b、c—吸附构型 1A 和 2A 的 O 与表面 Al 原子的 PDOS 分析

a—the structure of  $\text{SO}_2$  adsorption on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  surface; b, c—PDOS analysis of O and Al atoms in adsorption configurations 1A and 2A



表 2 SO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面不同吸附构型的 Mulliken 电荷

Table 2 Mulliken charge of SO<sub>2</sub> on the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) with different adsorption configurations

吸附结构	Al <sub>完整</sub> /Al <sub>缺陷</sub>	O	S	O <sup>#</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 原样	0.94/0.67	-1.21	1.35	-0.68
1A	1.47	-1.20	1.04	-0.88
1B	1.04	-1.20	1.04	-0.77
2A	1.18	-	1.10	-0.91
2B	0.73	-	1.50	-0.88

注: O 代表 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 O; O<sup>#</sup> 代表 SO<sub>2</sub> 中的 O。

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面的吸附机制。考虑到不同吸附位点,得到了 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面上的吸附构型,如图 3a 所示。3A 和 3B 分别是 HONO 中 O<sub>N</sub> 和 N 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Al 原子在完整表面上的吸附构型,4A、4B 是 HONO 中 O<sub>H</sub>、O<sub>N</sub> 和 N 与 Al 原子在缺陷表面上的吸附构型。由表 1 可知, HONO 在完整  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面吸附时 3B(-1.05 eV) 的吸附能低于 3A(0.92 eV),在含氧缺陷  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面吸附时 4B(-3.53 eV) 的吸附能低于 4A(1.29 eV)。进一步对比发现 4B 的吸附能最低,这说明 HONO 在

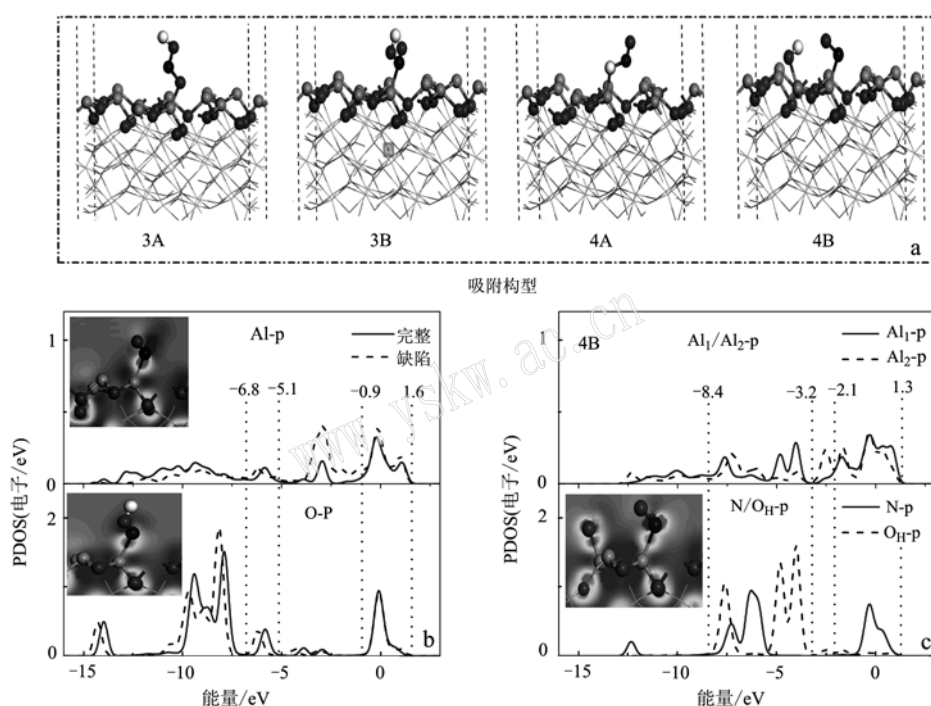


图 3 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面的吸附情况

Fig. 3 Adsorption details of HONO on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) surface

a—HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面的吸附构型; b—吸附构型 3A 和 4A 的 O<sub>N</sub>、O<sub>H</sub> 和表面 Al 原子的 PDOS 分析; c—吸附构型 4B 的 O<sub>H</sub>+N、表面 Al 原子的 PDOS 分析

a—the structure of HONO adsorbed on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) surface; b—PDOS analyses of O<sub>N</sub>, O<sub>H</sub>, and Al atoms in adsorption configurations 3A and 4A; c—PDOS analyses of O<sub>H</sub>+N and Al atoms in adsorption configuration 4B

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面的吸附是通过 HONO 分解后以 N 和 O<sub>H</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 Al 原子发生的,同时在含氧缺陷的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面更有利于 HONO 的吸附。

为了进一步描述 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面的吸附机制,对吸附构型 3A、4A 和 4B 的 O<sub>N</sub>、O<sub>H</sub> 和 O<sub>H</sub>+N 及表面 Al 原子进行 PDOS 分析,如图 3b、3c 所示。图 3b 中 Al-3p 和 O-2p 轨道在能量区域 -0.9 ~ 1.6 eV 和 -6.8 ~ -5.1 eV 有明显重叠,形成了 p-p

(Al-3p-O-2p) 轨道杂化。图 3c 中吸附构型 4B 的 Al-3p、O-2p 和 N-2p 轨道在能量区域 (-2.1 ~ 1.3 eV)、(-8.4 ~ -3.2 eV) 有明显重叠,形成了 p-p (Al-3p-O-2p-N-2p) 轨道杂化。吸附构型 4B 的轨道重叠程度和局域高度显著高于 3A 和 4A,因此 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面上的吸附更倾向于 p-p (Al-3p-O-2p-N-2p) 轨道杂化。通过 Mulliken 电荷分析发现, HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面吸附时 Al 和 O 的电荷

表 3 HONO 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面不同吸附构型的 Mulliken 电荷

Table 3 Mulliken charge of HONO on the surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) with different adsorption configurations

吸附构型	Al <sub>完整</sub> /Al <sub>缺陷</sub>	O	N	O*	O**
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 原样	0.94/0.67	-1.21	0.24	-0.52	-0.29
3A	1.54	-1.20	0.08	-0.53	-0.48
3B	1.37	-1.20	-0.11	-0.57	-0.37
4A	1.17	-	0.11	-0.65	-0.26
4B	1.10	-	-0.34	-0.94	-0.25

注: O 代表 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 O, O\* 代表 ON 中的 O, O\*\* 代表 OH 中的 O。

增大, O<sub>H</sub> 和 N、O<sub>N</sub> 电荷减小, 这证明 Al 和 N (或 O) 原子的 Mulliken 电荷在吸附过程中电子转移是从  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110) 表面向 HONO 转移。通过 PDOS 和 Mulliken 电荷布局分析可以发现 HONO 的分解遵循 Haber-Weiss 机制 (Song *et al.*, 2017), 即电子从表面 Al 原子转移到 HONO 分子, 生成  $\cdot\text{OH}$  和 NO。吸附构型 3A、4A 和 4B 的电子转移分别为 0.01 e、0.03 e

和 0.54 e, 这说明吸附构型 4B 的相互作用强于 3A 和 4A。因此, 4B 作为 HONO 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面的最优吸附方式, 主要是以 N 和 OH 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110) 表面的 Al 结合, p-p (Al-3p-O-2p-N-2p) 轨道杂化是成键的主要原因。

### 2.3 SO<sub>2</sub> 和 HONO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面共同吸附

仅仅计算 HONO 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面不能直接证实  $\cdot\text{OH}$  氧化性的存在, 因此又计算了 SO<sub>2</sub> 和 HONO 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面共同吸附的作用。考虑到 SO<sub>2</sub> 和 HONO 的竞争吸附以及 HONO 的分解, 分别得到了 5 种吸附构型, 如图 4a 所示。5A 和 5B 分别是 SO<sub>2</sub> 中的 O 和 HONO 中的 N 与 Al 原子在完整  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面上的吸附构型, 6A 和 6B 是 SO<sub>2</sub> 中的 O 和 HONO 中的 N 与 Al 原子在缺陷表面上的吸附构型, 6C 是 HONO 分解成 NO 和  $\cdot\text{OH}$  与 SO<sub>2</sub> 共同吸附在缺陷表面上的吸附构型。由表 1 可知, 5B (-0.88 eV) 和 6B (-2.15 eV) 的吸附能均小于 5A (-0.26 eV) 和 6A (-1.93 eV) 的吸附能, 这说明 SO<sub>2</sub>

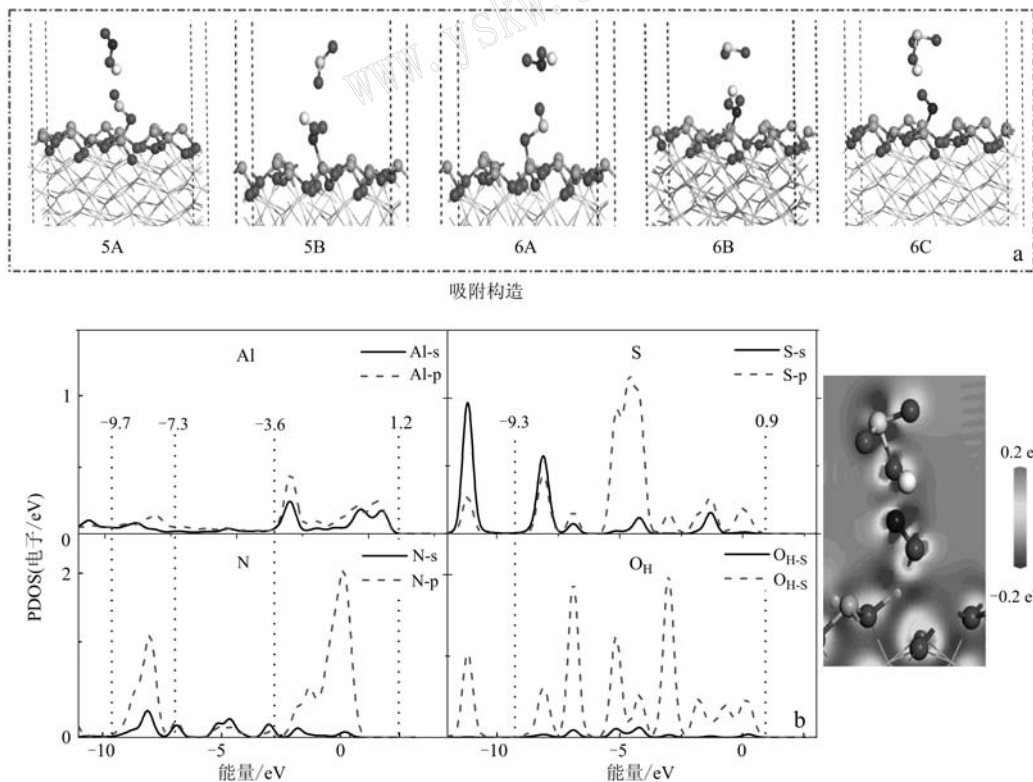


图 4 SO<sub>2</sub>+HONO 共吸在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面的吸附情况

Fig. 4 Co-adsorption details of SO<sub>2</sub>+ HONO on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) surface

a—SO<sub>2</sub>+HONO 共吸在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面的结构; b—吸附构型 6C 的 N+O<sub>H</sub> 和表面 Al 原子的 PDOS 图

a—the structure of SO<sub>2</sub>+ HONO co-adsorption on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110); b—PDOS analyses of N+O<sub>H</sub> and Al atoms in adsorption configuration 6C

和 HONO 的吸附之间存在竞争性吸附,相比较而言 HONO 比 SO<sub>2</sub> 优先吸附在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面。吸附构型 6C 中, HONO 在含氧缺陷的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面分解形成  $\cdot$ OH 和 NO,  $\cdot$ OH 迅速与 SO<sub>2</sub> 反应形成 HOSO<sub>2</sub> 团簇分子。5 种吸附构型中 6C(-2.87 eV) 的吸附能最低,因此含氧缺陷的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面更有利于 SO<sub>2</sub> 和 HONO 的共同吸附。

为了进一步研究 SO<sub>2</sub> 和 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面的共同吸附机制和  $\cdot$ OH 对 SO<sub>2</sub> 氧化作用,分析了吸附构型 6C 吸附的 SO<sub>2</sub>、N 和 OH 及表面 Al 原子的 PDOS 分布,如图 4b 所示。Al-3p 和 N-2p 轨道在(-0.36~1.2 eV)和(-9.7~-7.3 eV)有显著重叠,形成了 p-p(Al-3p-N-2p) 轨道杂化。SO<sub>2</sub> 中的 O-2p 和  $\cdot$ OH 中的 O-2p 在(-9.3~0.9 eV)有明显重叠,形成了 p-p(O-2p-O-2p) 轨道杂化。因此,SO<sub>2</sub> 和 HONO 的共同吸附更倾向于 p-p(Al-3p-N-2p) 和 p-p(O<sub>s</sub>-2p-O<sub>H</sub>-2p) 轨道杂化。同时,由于氧缺陷存在增强了 p-p 轨道杂化,因此 6C 具有较低的吸附能。通过对比表 4 中不同构型的 Mulliken 电荷发现, HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面上吸附时,电子转移是从  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面向 HONO 分解产生的 NO 转移,由 SO<sub>2</sub> 向  $\cdot$ OH 转移。吸附构型 5A、5B、6A、6B 和 6C 电子转移分别为 0.18 e、0.15 e、0.22 e、0.2 e 和 0.41 e,可见吸附构型 6C 的相互作用最强。因此,吸附构型 6C 作为 SO<sub>2</sub> 和 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面吸附的最优方式, p-p(Al-3p-N-2p) 和 p-p(O<sub>s</sub>-2p-O<sub>H</sub>-2p) 轨道杂化是主要的原因。

表 4 SO<sub>2</sub>+HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面不同吸附构型的 Mulliken 电荷

Table 4 Mulliken charges of SO<sub>2</sub>+ HONO on the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) with different adsorption configurations

吸附构型	Al <sub>完整</sub> /Al <sub>缺陷</sub>	O	S	O <sup>#</sup>	N	O <sup>*</sup>	O <sup>**</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 原样	0.94/0.67	-1.21	1.35	-0.68	0.24	-0.52	-0.29
5A	1.48	-1.20	1.03	-0.50	0.25	-0.89	-0.78
5B	1.54	-1.20	1.36	-0.53	0.09	-0.76	-0.63
6A	1.22	-	1.04	-0.90	0.23	-0.48	-0.23
6B	1.20	-	1.32	-0.68	0.04	-0.67	-0.18
6C	1.22	-	1.54	-0.75	-0.06	-0.67	-0.50

注: O 代表 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 O; O<sup>#</sup> 代表 SO<sub>2</sub> 中的 O; O<sup>\*</sup> 代表 ON 中的 O; O<sup>\*\*</sup> 代表 OH 中的 O。

### 3 结论

本文重点研究了 SO<sub>2</sub> 和 HONO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 上的非均相氧化机理,计算了 SO<sub>2</sub> 和 HONO 在

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面上的吸附机制。计算表明,SO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面主要以分子形式吸附。2A 作为最优吸附方式, p-p(Al-3p-O-2p) 轨道杂化是 Al—O 键形成的主要原因。HONO 在含氧缺陷  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面上吸附以分解形式通过 N 和 OH 与 Al 结合,形成的 p-p(Al-3p-O-2p-N-2p) 轨道杂化是成键的主要原因。SO<sub>2</sub> 和 HONO 共同吸附在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面时, HONO 优先吸附在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面,分解产生的  $\cdot$ OH 与 SO<sub>2</sub> 发生氧化作用形成 HOSO<sub>2</sub> 团簇分子在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面发生吸附作用。吸附过程中主要以 OS、HONO 中的 OH 和 N 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 表面 Al 原子结合,形成的 p-p(O<sub>s</sub>-2p-O<sub>H</sub>-2p; Al-3p-N-2p) 轨道杂化是成键的主要原因。本研究为理解 HONO 在矿物表面氧化 SO<sub>2</sub> 的非均相氧化机理提供了理论基础并为硫酸盐气溶胶形成提供了参考。

### References

- Bouya H, Errami M, Chakir A, *et al.* 2015. Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions[J]. *Chemosphere*, 134: 301~306.
- Capaldo K, Corbett J J, Kasibhatla P, *et al.* 1999. Effects of ship emissions on sulphur cycling and radiative climate forcing over the ocean [J]. *Nature*, 400(6 746): 743~746.
- Chen X, Fuller M E and Franklin G C. 2019. Decomposition kinetics for HONO and HNO<sub>2</sub>[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(10): 323~333.
- Elizabeth P L and Marcelo G. 2018. An overview of dynamic heterogeneous oxidations in the troposphere[J]. *Environments*, 5(9): 104.
- Elshorbany Y F, Kurtenbach R, Wiesen P, *et al.* 2008. Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 8(6): 2 257~2 273.
- Fang T, Guo H, Zeng L, *et al.* 2017. Highly acidic ambient particles, soluble metals, and oxidative potential: A link between sulfate and aerosol toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 51(5): 2 611~2 620.
- Gao H. 2016. DFT study of the adsorption properties of single Pt, Pd, Ag, In and Sn on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) surface[J], *Chemical Physics Letters*, 657: 11~17.
- Gao H. 2017. Theoretical analysis of CO+NO reaction mechanism on the single Pd atom embedded in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) surface[J]. *Applied*

- Catalysis A: General, 529: 156~166.
- Gen M, Zhang R, Huang D D, *et al.* 2019. Heterogeneous SO<sub>2</sub> oxidation in sulfate formation by photolysis of particulate nitrate[J]. Environmental Science & Technology Letters, 6(2): 86~91.
- Harris E, Sinha B, Hoppe P, *et al.* 2013. High-Precision measurements of <sup>33</sup>S and <sup>34</sup>S fractionation during SO<sub>2</sub> oxidation reveal causes of seasonality in SO<sub>2</sub> and sulfate isotopic composition[J]. Environmental Science & Technology, 47(21): 12 174~12 183.
- Jayne J T, Davidovits P, Worsnop D R, *et al.* 1990. Uptake of SO<sub>2</sub>(g) by aqueous surfaces as a function of pH: The effect of chemical reaction at the interface[J]. Journal of Physical Chemistry, 94(15): 6 041~6 048.
- Kaewruksa B, Pipornpong W, Wannop B, *et al.* 2013. Density functional studies of small gases adsorbed on the ZnO sodalite-like cage and its adsorption abilities [J]. Computational & Theoretical Chemistry, 1 020(13): 100~107.
- Li Dongkun, Dong Faqin, Li Hailong, *et al.* 2019. A simulation study of heterogeneous oxidation of SO<sub>2</sub> on the surface of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 38(6): 789~798 (in Chinese with English abstract).
- Li H L, Dong F Q, Bian L, *et al.* 2020. Heterogeneous oxidation mechanism of SO<sub>2</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) catalyst by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A first-principle study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 611(2): 125 777.
- Li J, Zhang R and Wang B. 2013. Influence of the hydroxylation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces on the stability and growth of Cu for Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: A DFT study[J]. Applied Surface Science, 270: 728~736.
- Lian H Y, Pang S F, He X, *et al.* 2019. Heterogeneous reactions of isoprene and ozone on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The suppression effect of relative humidity[J]. Chemosphere, 240: 124 744.
- Liu C, Ma Q, Liu Y, *et al.* 2012. Synergistic reaction between SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral oxides: A potential formation pathway of sulfate aerosol[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 14: 1 668~1 676.
- Lo J M H, Ziegler T and Clark P D. 2010. SO<sub>2</sub> adsorption and transformations on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces: A density functional theory study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 114(23): 10 444~10 454.
- Ma Q, Liu Y and He H. 2008. Synergistic effect between NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in their adsorption and reaction on  $\gamma$ -Alumina[J]. Journal of Physical Chemistry A, 112(29): 6 630~6 635.
- Ma Q, Wang T, Liu C, *et al.* 2017. SO<sub>2</sub> initiates the efficient conversion of NO<sub>2</sub> to HONO on MgO surface [J]. Environmental Science & Technology, 51(7): 3 767~3 775.
- Sievering H, Boatman J, Gorman E, *et al.* 1992. Removal of sulphur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols [J]. Nature, 360(6 404): 571~573.
- Song Z, Wang B, Yu J, *et al.* 2017. Density functional study on the heterogeneous oxidation of NO over  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effect of oxygen vacancy[J]. Applied Surface Science, 413: 292~301.
- Tang Y, Zhou H, Zhang K, *et al.* 2015. Visible-light-active ZnO via oxygen vacancy manipulation for efficient formaldehyde photodegradation[J]. Chemical Engineering Journal, 262: 260~267.
- Yang W, Yuan H, Han C, *et al.* 2020. Photochemical emissions of HONO, NO<sub>2</sub> and NO from the soil surface under simulated sunlight [J]. Atmospheric Environment, 234: 117 596.
- Zein A E, Bedjanian Y and Romanias M N. 2013. Kinetics and products of HONO interaction with TiO<sub>2</sub> surface under UV irradiation [J]. Atmospheric Environment, 67: 203~210.
- Zhang R, Liu H, Wang B, *et al.* 2012. Insights into the effect of surface hydroxyls on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: A computational study[J]. Applied Catalysis B Environmental, 126: 108~120.
- Zhao D F, Song X J, Zhu T, *et al.* 2018. Multiphase oxidation of SO<sub>2</sub> by NO<sub>2</sub> on CaCO<sub>3</sub> particles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 18(4): 2 481~2 493.

#### 附中文参考文献

- 李冬坤, 董发勤, 李海龙, 等. 2019. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面非均相氧化 SO<sub>2</sub> 机理的模拟研究[J]. 岩石矿物学杂志, 38(6): 789~798.