

# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 α-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

李冬坤<sup>1,2</sup>, 董发勤<sup>2</sup>, 李海龙<sup>1,2</sup>, 霍婷婷<sup>1,2</sup>, 贺小春<sup>3</sup>, 赵玉连<sup>2</sup>, 彭洁<sup>1,2</sup>

(1. 西南科技大学 环境与资源学院, 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; 3. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 通过密度泛函理论模拟了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 气体在矿物氧化物(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表面上的非均相反应,研究了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 在 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)表面的吸附机制和氧化机制。研究表明, SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均在 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)表面通过 Fe 原子进行吸附, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 相比于 SO<sub>2</sub> 优先吸附在 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)表面,且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在表面的赋存形式趋向于两个 ·OH 形式吸附。通过二者共吸附的局域态密度、差分电荷密度、Mulliken 电荷布局分析结果发现, SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的共吸附形式是通过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生的 ·OH 吸附在 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)表面,同时 SO<sub>2</sub> 被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生的 ·OH 氧化[S<sub>(SO<sub>2</sub>)</sub>-电荷布局: 0.79 e→1.32 e; O<sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</sub>-电荷布局: -0.77 e→-1.11 e]形成 ·OH + SO<sub>2</sub> 团簇。模拟结果表明大气微量气体 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能够在矿物氧化物表面介导 SO<sub>2</sub> 吸附并促进 SO<sub>2</sub> 的转化,为理解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在大气中非均相氧化 SO<sub>2</sub> 的反应过程提供了理论依据。

**关键词:** 非均相反应; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>; α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

中图分类号: P579; P578.4<sup>+4</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0789-10

## A simulation study of heterogeneous oxidation of SO<sub>2</sub> on the surface of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

LI Dong-kun<sup>1,2</sup>, DONG Fa-qin<sup>2</sup>, LI Hai-long<sup>1,2</sup>, HUO Ting-ting<sup>1,2</sup>, HE Xiao-chun<sup>3</sup>, ZHAO Yu-lian<sup>2</sup> and PENG Jie<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Mianyang 621010, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** In this paper, the heterogeneous reactions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on the surface of mineral oxides (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were simulated by density functional theory. The adsorption mechanism and oxidation mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on the surface of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) were studied. The results showed that both SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were adsorbed by Fe atoms on the surface of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001). Compared with SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbs preferentially on the surface of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001), and the forms of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the surface tend to be two ·OH forms. Through the analysis of the local density of states, differential charge density and Mulliken charge distribution, it was found that the co-adsorption of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was in the form of ·OH generated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbed on the surface of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001), while SO<sub>2</sub> was oxidized by ·OH [S<sub>(SO<sub>2</sub>)</sub>-charge distribution: 0.79 e→1.32 e; O<sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</sub>-charge distribution: -0.77 e→-1.11 e],

收稿日期: 2019-08-28; 接受日期: 2019-10-11; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41831285, 41572025, 51974261); 四川省科技厅项目(2018RZ0040); 西南科技大学龙山人才计划(18lx651); 西南科技大学博士基金(18zx7156)

作者简介: 李冬坤(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 大气矿物颗粒非均相反应, E-mail: 736040263@qq.com; 通讯作者: 董发勤(1963-), 主要从事环境矿物学和环境地球化学研究, E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

and  $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  clusters were formed. These data show that the atmospheric trace gas  $\text{H}_2\text{O}_2$  can mediate the adsorption of  $\text{SO}_2$  on the surface of mineral oxides and promote the transformation of  $\text{SO}_2$ . The results obtained by the authors provide a theoretical basis for understanding the heterogeneous oxidation of  $\text{SO}_2$  by trace  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the atmosphere.

**Key words:** heterogeneous reaction;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41831285, 41572025, 51974261); Project of Science and Technology Department of Sichuan Province (2018RZ0040); Longshan Talent Plan of Southwest University of Science and Technology (18lx651); Doctoral Fund of Southwest University of Science and Technology (18zx7156)

据估计每年大约有  $1.5 \times 10^{15} \sim 4.4 \times 10^{15}$  g 矿物气溶胶颗粒排放到大气对流层中(Huneeus *et al.*, 2011)。矿物气溶胶中含有大量的金属元素和地壳中存在的相应的矿物氧化物,如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等(Cui *et al.*, 2009)。矿物氧化物具有特殊的表面结构、较大的比表面积,表面上的 Lewis 酸/碱位点能够为多种气态污染物的吸附、催化、氧化和水解等过程提供载体和反应场所(马庆鑫等, 2015; 王铃等, 2018)。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是除  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外的主要金属氧化物,约占大气总尘埃量的 6% 左右(Kong *et al.*, 2014),它具有较强的反应活性,通常被用作模拟矿物气溶胶表面反应性的模型化合物(Zein *et al.*, 2013)。 $\text{SO}_2$  通常由化石燃料和生物有机硫化物通过燃烧及火山喷发进入大气对流层,在对流层气溶胶颗粒表面经过一系列复杂均相或非均相反应转化形成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,可以改变气溶胶颗粒的化学组成及物理化学性质(如吸湿性、酸度和反应性)(Saliba *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2018)。气体污染物在富铁颗粒上的非均相反应现已成为备受关注的问题(Wang *et al.*, 2018),一些实验室非均相反应证明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的存在可以为  $\text{SO}_2$  提供吸附载体并明显促进  $\text{SO}_2$  的转化(尹勇等, 2007; Yang *et al.*, 2017; Du *et al.*, 2019)。

过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )是一种重要的大气氧化剂,与对流层中  $\text{HO}_x$  自由基收支和氧化能力直接相关。在实际大气中,矿物气溶胶上的非均相反应是  $\text{SO}_2$ 、气态  $\text{H}_2\text{O}_2$  重要的汇(Reeves and Penkett, 2003; Pradhan *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2013)。Song 和 Zhao 等结合计算模拟和实验研究证实了  $\text{H}_2\text{O}_2$  能够在过渡金属氧化物、矿物粉尘表面分解产生  $\cdot\text{OH}$  自由基(Zhao *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2017, 2018)。 $\cdot\text{OH}$  自由基的存在更有利于矿物气溶胶上的非均相氧化的发生(Bouya, 2015)。此外,Huang 等发现  $\text{H}_2\text{O}_2$  的存在可以提高  $\text{SO}_2$  在矿物粉尘上的吸附

率——在有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的情况下, $\text{SO}_2$  的饱和覆盖率比无  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的情况下大 5 倍左右。另外,在有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的干燥条件下,真实矿尘对  $\text{SO}_2$  的吸收系数约提高 30% ~ 50% (Huang *et al.*, 2015, 2016)。然而,目前关于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的这种促进作用及  $\text{H}_2\text{O}_2$  在过渡金属氧化物  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上氧化  $\text{SO}_2$  的非均相反应机理信息仍知之甚少, $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  共存时在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上的优先吸附顺序以及  $\text{SO}_2$  是如何与矿物氧化物结合并发生转化的途径仍不够清楚,需要做进一步的研究。

因此,本文选取大气中无机气体( $\text{SO}_2$ )、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )作为研究对象,采用巨正则蒙特卡罗方法(Grand Canonical Monte Carlo, GCMC)和密度泛函理论,模拟计算了  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (001) 表面不同吸附构型的吸附和非均相氧化作用,进一步分析  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上的非均相氧化机制,为更好地评估  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  非均相反应对大气中矿物氧化物老化作用提供重要信息。

## 1 计算细节

### 1.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体结构模型建立

选用具有最稳定结构的铁氧化物赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )为对象,建立  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体结构模型。该构型主要基于氧原子的六方密排晶格,具有  $R\text{-}3C$  立方空间群结构。其中 Fe 原子仅仅占据了氧原子之间的 2/3 的氧八面体空位,如图 1 所示。经过优化后的结构参数( $a = b = 5.03 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.77 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ )与实验报道的结构参数( $a = b = 5.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.75 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ )较一致(Song *et al.*, 2013)。Weiss 和 Song 等人的理论计算研究发现包含  $\text{Fe}-\text{O}_3-\text{Fe}$  端面的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (001) 晶面是主要的自然生长晶面,其催化活性高于其它晶面(Weiss *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2017),因此本文主

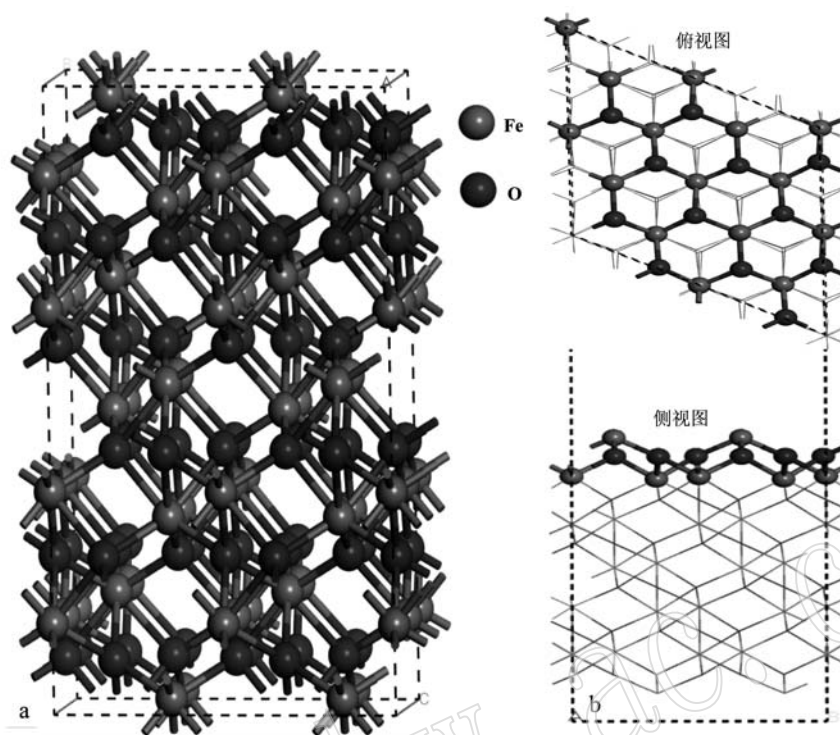


图1  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体结构图(a)和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的俯视图和侧视图(b)

Fig. 1 Crystal structure diagram of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a), top and side views of the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  (b)

要讨论  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  晶面与  $\text{SO}_2$  间的非均相反应。为了研究  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{SO}_2$  的相互作用,所有结构模型均采用了包含4个  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  原胞结构的周期性重复的超晶胞( $2 \times 2 \times 1$ ),且在  $z$  轴方向建立了  $16 \text{ \AA}$  的真空层,并考虑了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面上不同的吸附位点(Fe位和O位)和吸附分子不同的吸附取向对吸附机制的影响。

## 1.2 计算方法

本文中涉及的计算均借助于美国 Accelrys 公司提供的 Material Studio 软件。首先,采用 GCMC 方法将结构优化后的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分子吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面,通过考虑不同的吸附位点(Fe位和O位),建立不同的吸附结构模型并对吸附体系的相互作用能进行计算。其次,在不同的系宗(NVE和NPT)中采用共轭梯度的方法,利用 Castep 模块中的 Geometry Optimization 和 Dynamic 对不同的吸附结构模型进行结构优化和分子动力学弛豫,保证不同的吸附结构模型达到平衡态。其中,短程的范德华力和长程的静电相互作用分别用 Atom-Based 和 Ewald + Group 方法进行模拟,温度和压力分别由 Nose-Hoover thermostat 和 Berendsen-Barostat 方法控制。最后,在相同的计算模块(Castep 模块)中,采用基于

广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)交换关联泛函和投影缀加平面波法(Augmented-Plane-Wave, APW)计算了体系的电子结构。在考虑强关联体系中的高度局域化 Fe-3d 轨道作用的前提下,本文采用超软赝势(Ultrasoft Pseudopotentials)和 GGA + U 的方法计算 Fe-3d 轨道能级结构(Bian *et al.*, 2017)。其中,Castep 模块参数为: Monkhorst-Pack 的布里渊区为  $3 \times 3 \times 3$ , GGA + PBE 描述电子间的交换关联函数,超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用。自洽场运算中采用 Pulay 密度混合法,平面波截止能为  $300 \text{ eV}$ ,收敛精度 SCF 为  $2 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ 。对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面上的吸附能计算依赖于公式:

$$E = E_T - (E_F + E_s)$$

式中的  $E_T$  指  $\text{H}_2\text{O}_2$  或者  $\text{SO}_2$  吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面上的总能,  $E_F$  指孤立的  $\text{H}_2\text{O}_2$  或者  $\text{SO}_2$  分子的总能,  $E_s$  指独立的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的总能。负的吸附能表明  $\text{H}_2\text{O}_2$  或者  $\text{SO}_2$  分子在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附是放热反应,负的吸附能的绝对值越大,表明分子与表面的相互作用越强。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SO}_2$ 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的吸附

$\text{SO}_2$  表面吸附是  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  上发生非均相反应的重要步骤。考虑到不同的吸附位点,对  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面上不同吸附位点吸附的结

构进行了优化,得到两种稳定的吸附构型 1A ( $\text{Fe-S}$ )和 1B( $\text{Fe-O}$ ),如图 2 所示。其中,1A 和 1B 构型是由  $\text{SO}_2$  分别通过 S 原子和 O 原子与表面的 Fe 原子进行吸附,相应吸附构型 1A 的结构参数为:  $\text{Fe-S} = 2.43 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe-O} = 1.73 \text{ \AA}$ ; 吸附构型 1B 的结构参数为:  $\text{Fe-O} = 1.93 \text{ \AA}$ ;  $\text{S-O} = 1.72 \text{ \AA}$ 。吸附能如表 1 所示。

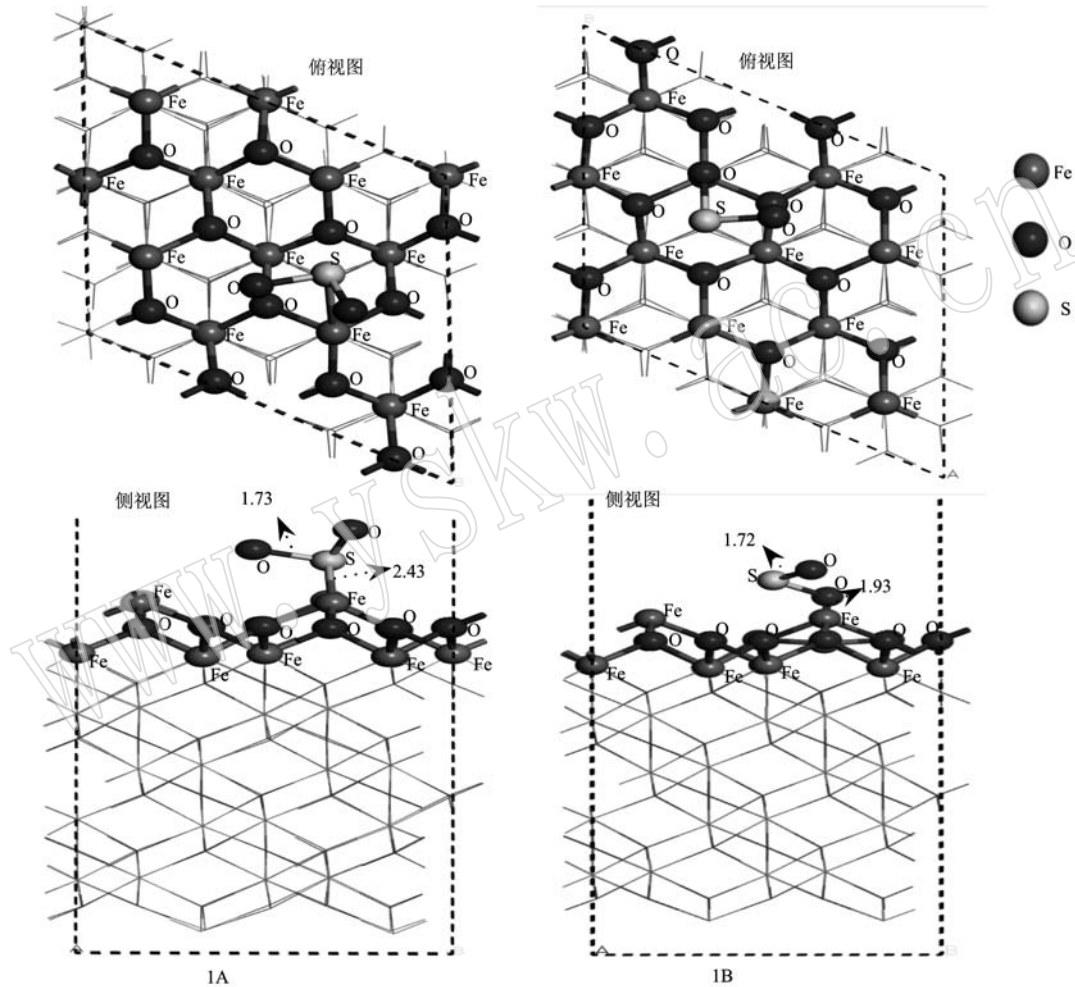


图 2  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的两种吸附构型

Fig. 2 Two adsorption configurations of  $\text{SO}_2$  on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$

表 1 不同吸附构型的吸附能

$E/\text{eV}$

Table 1 Adsorption energy of different adsorption configurations

吸附构型	1A	1B	2A	2B	2C	3A	3B	3C
吸附能	-0.17	2.90	-3.03	-5.08	-5.91	-3.38	-2.29	-5.35

由表 1 可以看出,吸附构型 1A 的吸附能 ( $-0.17 \text{ eV}$ )明显小于吸附构型 1B 的吸附能( $2.90 \text{ eV}$ ),由此说明  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的化学吸

附是通过  $\text{SO}_2$  的 S 原子和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe 原子发生的。 $\text{SO}_2$  分子的 S—O 键也从  $1.54 \text{ \AA}$  增大到  $1.73 \text{ \AA}$ ,说明  $\text{SO}_2$  分子在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面吸附后被激活,S 原子与 Fe 原子间的键长为  $2.43 \text{ \AA}$ 。

为深入解析  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附机制,计算了 1A 和 1B 的能带结构和局域态密度 (PDOS)。图 3 表明,在吸附构型 1A 中的 Fe-3d 和 O-2p 轨道在能量区域内 ( $-2.0 \sim 0.5 \text{ eV}$ )、( $-6.4 \sim$

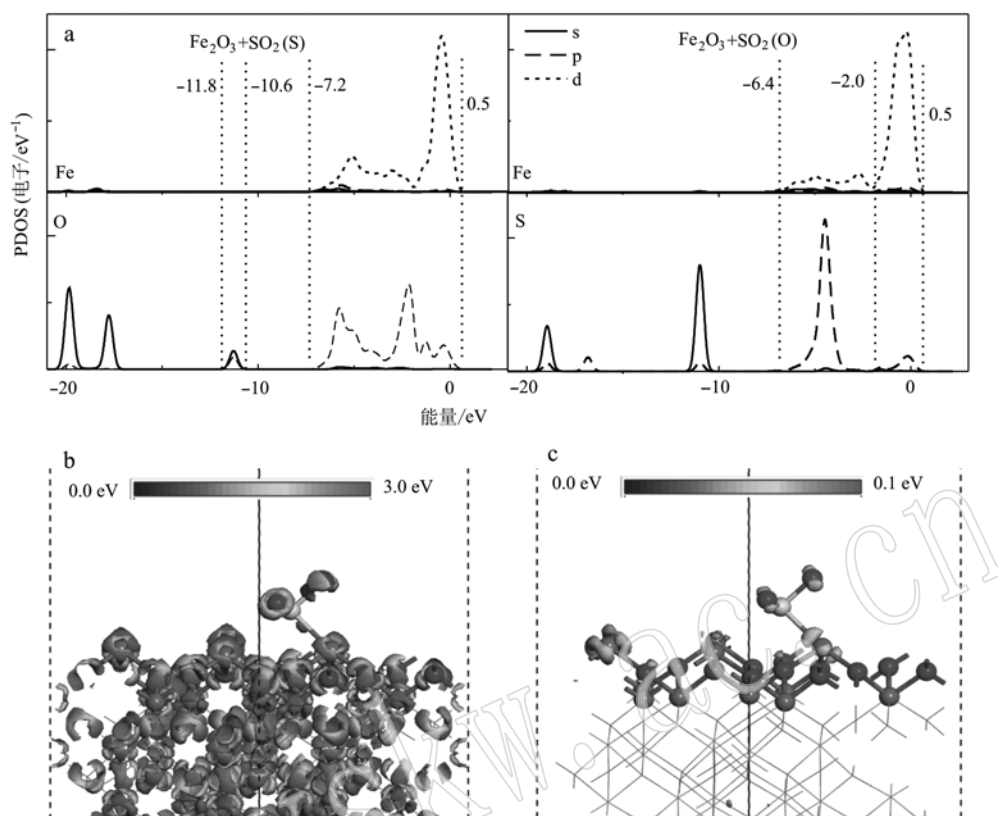


图3  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$  不同吸附构型的 PDOS 图(a)、表面电荷密度图(b)和前线轨道图(c)

Fig. 3 PDOS charts of different adsorption configurations of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$  (a), surface charge density (b) and frontier orbital maps (c)

-3.2 eV)和(-11.8 ~ -10.3 eV)有明显的重叠;在吸附构型1B中的 Fe-3d 和 S-2p 轨道在(-7.2 ~ 0.5 eV)和(-12.0 ~ -10.6 eV)有明显的重叠。但是 Fe-3d 与 S-2p 轨道的重叠程度明显高于 Fe-3d 与 O-2p 轨道重叠程度,这表明  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附更倾向于通过 d-p (Fe-3d-S-2p) 轨道杂化作用,这一结果不仅与前面计算的吸附能结果一致,而且与 Baltrusaitis 等报道  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面吸附的实验结果一致(Baltrusaitis *et al.*, 2007)。为进一步说明相互作用机制,计算了电荷密度和前线轨道说明吸附体系中电子的转移,结果如图3b和3c所示。由前线轨道可知  $\text{SO}_2$  与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  间的电子转移主要依赖于 Fe 原子和 S 原子之间,同时根据差分电荷密度和总电荷密度发现在 Fe 原子和 S 原子之间有明显的电子转移,由此说明 Fe 原子和 S 原子间的d-p (Fe-3d-S-2p) 轨道杂化是  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附的主要机制。

以 Mulliken 电荷分析作为定量分析电子转移的

重要依据,由表2中所示的 Fe 原子和 S(或 O)原子 Mulliken 电荷表明电子的转移是从  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面向  $\text{SO}_2$  转移,吸附构型1A和1B的电子转移分别为0.61 e和0.43 e,说明吸附构型2A的相互作用强于吸

表2 不同原子电荷 Mulliken 布局分析

Table 2 Mulliken layout analysis of different atomic charges

	Fe	S	O	O*	O**
$\text{SO}_2$	-	1.40	0.70	-	-
$\text{H}_2\text{O}_2$	-	-	-	-0.28	-0.30
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.85/0.86	-	-	-	-
1A 吸附构型	0.82	0.79	-0.59	-	-
1B 吸附构型	0.89	0.97	-0.62	-	-
2A 吸附构型	0.79/0.86	-	-	-0.41	-0.45
2B 吸附构型	0.85/0.91	-	-	-0.83	-0.52
2C 吸附构型	0.98/0.85	-	-	-0.77	-0.79
3A 吸附构型	0.79	0.77	-0.63	-0.48	-0.51
3B 吸附构型	0.98	1.03	-0.42	-0.50	-0.57
3C 吸附构型	1.10	1.32	-0.72	-1.11	-0.75

注: O 代表  $\text{SO}_2$  中的 O, O\* 和 O\*\* 分别代表  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的两个 O。

附构型 2B, 这一结论与吸附能和能带结构分析结果一致。因此,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的 Fe 作为吸附  $\text{SO}_2$  的活性位点, 吸附构型 2A 作为  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附的最优吸附方式, d-p(Fe-3d-S-2p) 轨道杂化是 Fe—S 键形成的主要原因。

## 2.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面的吸附与分解

$\text{H}_2\text{O}_2$  能够在矿物氧化物上发生非均相分解产生  $\cdot\text{OH}$ , 具有氧化性的  $\cdot\text{OH}$  基团氧化作用是氧化  $\text{SO}_2$  的重要途径,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面的分解可作为氧化性  $\cdot\text{OH}$  基团产生的主要来源。因此, 研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附机制, 可以为研究  $\cdot\text{OH}$  基团氧化  $\text{SO}_2$  提供依据。考虑到不同的吸附位点, 得到了  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附构型 2A 与分解吸附构型 2B 和 2C。其中, 吸附构型 2A 是  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子通过 O 原子与表面的 Fe 原子吸附; 分解吸附构型 2B 和 2C 是由  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子分别分解为  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  和  $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$  与表面的 Fe 原子吸附, 如图 4 所示。在吸附构型 2A 中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  通过表面的铁原子分子平行吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面。  $\text{H}_2\text{O}_2$  与

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面不仅形成 Fe—O 键 (1.95 Å), 而且  $\text{H}_2\text{O}_2$  的两个氢原子与两个表面氧原子形成两个氢键的长度分别为 2.89 Å 和 2.70 Å。与  $\text{SO}_2$  的吸附相似, 表面的 Fe 原子作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附的活性位点,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的吸附是通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 O 原子和表面的 Fe 原子。同时, 在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 O—O 键相比于独立的  $\text{H}_2\text{O}_2$  明显增强 (1.54 Å → 2.85 Å)。为此, 考虑了  $\text{H}_2\text{O}_2$  以不同的分解方式在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附, 得到了稳定的吸附构型 2B 和 2C。吸附能计算表明吸附构型 2C 相比于吸附构型 2A 和 2B 具有较低的吸附能, 由此说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附方式是以两个  $\cdot\text{OH}$  基团与和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe 原子结合, 并以此作为最佳的吸附构型。

为进一步描述  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面间的吸附和分解机制, 我们计算了吸附体系的能带结构和电荷密度。由图 5a 所示, 能带结构 (-20.0 ~ 0.8 eV) 是由 Fe-3d、O-2p 轨道构成。对比发现在 2A、2B 和 2C 中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 O-2p 轨道发生了明显的变化, 其中在

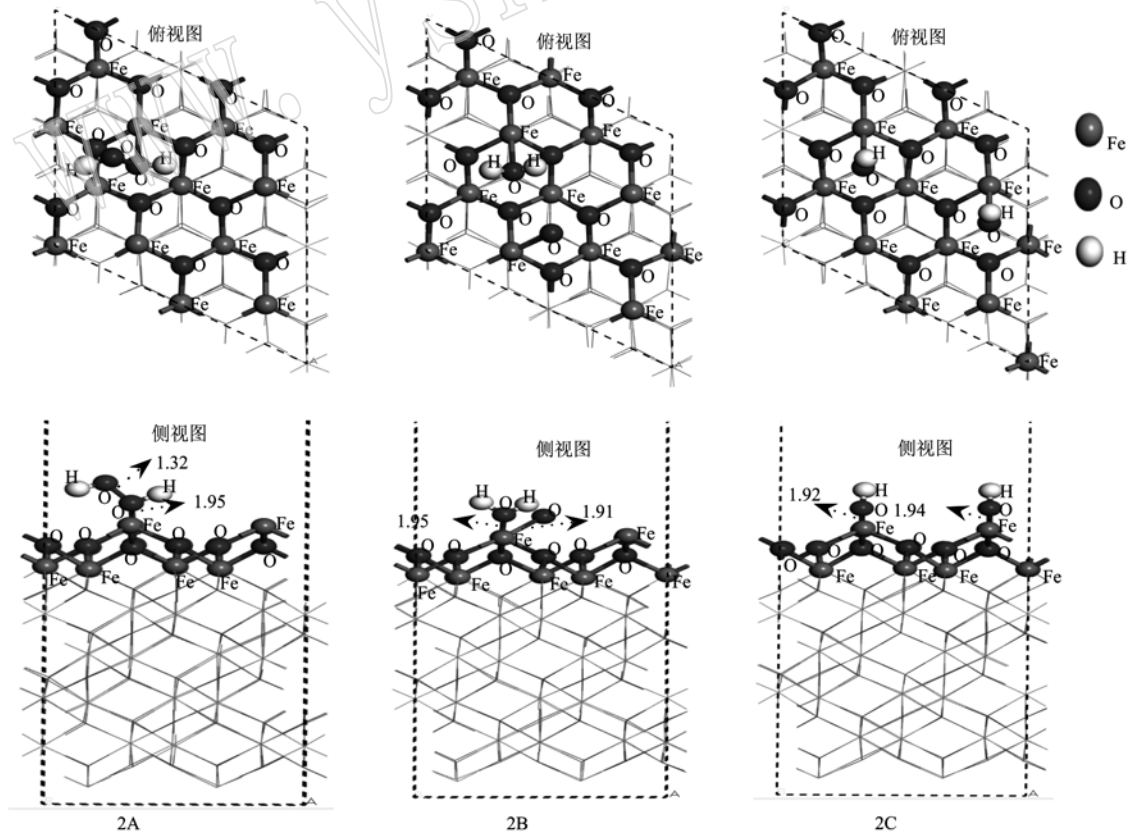


图 4  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附与分解构型

Fig. 4 Adsorption and decomposition configuration of hydrogen dioxide on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$

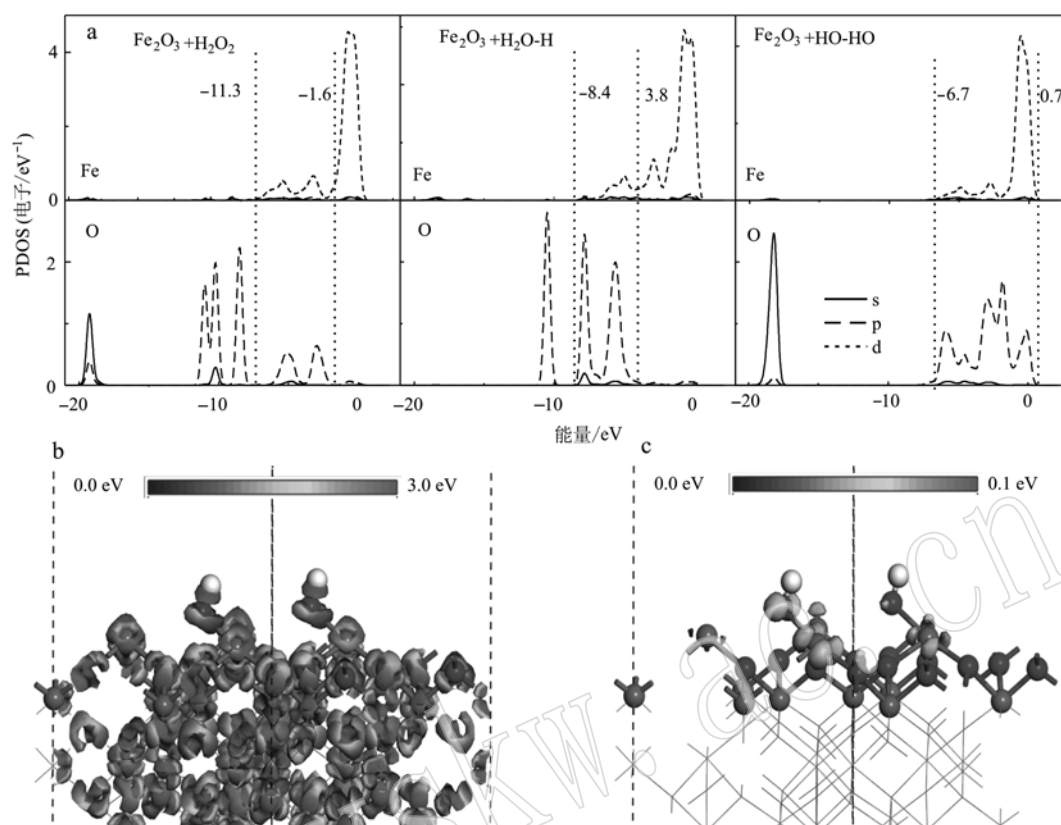


图 5  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附时不同吸附构型的 PDOS 图(a)、表面电荷密度(b)和前线轨道图(c)

Fig. 5 PDOS diagrams of different adsorption configurations of hydrogen dioxide on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  (a), surface charge density (b) and frontier orbital maps (c)

吸附构型 2C 中 O-2p 轨道相比于吸附构型 2A 和 2B 发生了明显的轨道偏移和简并。O-2p 轨道偏移和简并[  $-11.3 \sim -1.6$  eV (2A) 和  $-8.4 \sim -3.8$  eV (2B)  $\rightarrow -6.7 \sim 0.7$  eV (2C) ] 增大了 Fe-3d 与  $\cdot\text{OH}$  基团的 O-2p 轨道的重叠程度, 增强了 d-p(Fe-3d-O-2p) 轨道杂化作用。同时, 由差分电荷密度图和总电荷密度图可以看出羟基  $\cdot\text{OH}$  基团的氧原子与羟基结合的两个铁原子间有明显的电荷转移积累。这一现象表明, 电荷密度从 Fe 原子转移到了羟基的 O 原子,  $\cdot\text{OH}$  与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面发生了相互作用。由于在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中只有 2/3 的八面体被 Fe 原子占据, 这使得表面部分的 Fe 原子处于高电子组态。根据晶体场理论和能量最小原则,  $\text{d}_{z^2}$  和  $\text{d}_{x^2+y^2}$  相比于  $\text{d}_{xy}$ 、 $\text{d}_{yz}$  和  $\text{d}_{zx}$  轨道指向配体, 这使得 Fe-3d 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 O-2p 轨道间的 d-p(Fe-3d $z^2$  + O-2p $_x$  和 Fe-3d $z^2$  + O-2p $_y$ ) 杂化方式转变为 Fe-3d 与  $\cdot\text{OH}$  基团的 O-2p 轨道间的 d-p(Fe-3d $z^2$  + O-2p $_y$ ) 杂化方式。通过 Mulliken 电荷分析发现电子的转移是从  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面

向  $\text{H}_2\text{O}_2$  转移, 吸附构型 2A、2B 和 2C 的电子转移分别为 0.14 e、0.39 e 和 0.49 e。这说明吸附构型 2C 的相互作用强于吸附构型 2A 和 2B。因此, Fe 作为吸附  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活性位点, 吸附构型 2C 作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附的最优吸附方式, O-2p 轨道的偏移和简并是增强 d-p(Fe-3d-O-2p) 轨道杂化的原因, 也是吸附构型 2C 作为最优吸附方式的主要原因。

### 2.3 $\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面共吸附

已有研究表明,  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面可以被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化(Huang *et al.*, 2015)。然而, 仅仅计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附时, 不能直接证实  $\cdot\text{OH}$  基团氧化性的存在, 因此, 又研究了  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的共吸附作用机制。考虑  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的竞争吸附和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在表面的分解, 分别得到了 3A、3B 和 3C 共吸附构型, 如图 6 所示。在 3A 和 3B 中,  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子被吸附到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的 Fe 原子。根据吸附构型 3A ( $-3.38$

eV) 和  $3B(-2.29\text{ eV})$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面之间存在竞争性吸附,  $\text{SO}_2$  分子相比于  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子会优先吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面。在吸附构型 3C 中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面分解形成两个表面  $\cdot\text{OH}$  基团, 其中一个  $\cdot\text{OH}$  基团通过氢键与  $\text{SO}_2$  反应形成  $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  团簇分子, 铁氧键  $\text{Fe}-\text{O}$  和氢键  $\text{H}-\text{O}$  的键长分别为  $1.91\text{ \AA}$  和  $1.76\text{ \AA}$ 。同时, 对比于  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  共吸附时的吸附能,

当  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为两个表面  $\cdot\text{OH}$  基团与  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面具有较低的吸附能, 说明  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面是通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生的  $\cdot\text{OH}$  基团将  $\text{SO}_2$  氧化, 以  $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  团簇分子的形式吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面。这与 Huang 等实验观察到  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{SO}_2$  在矿物粉尘上迅速反应,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在矿物粉尘上的非均相分解产生的  $\cdot\text{OH}$  自由基会立即与吸附的  $\text{SO}_2$  反应相一致 (Huang *et al.*, 2015)。

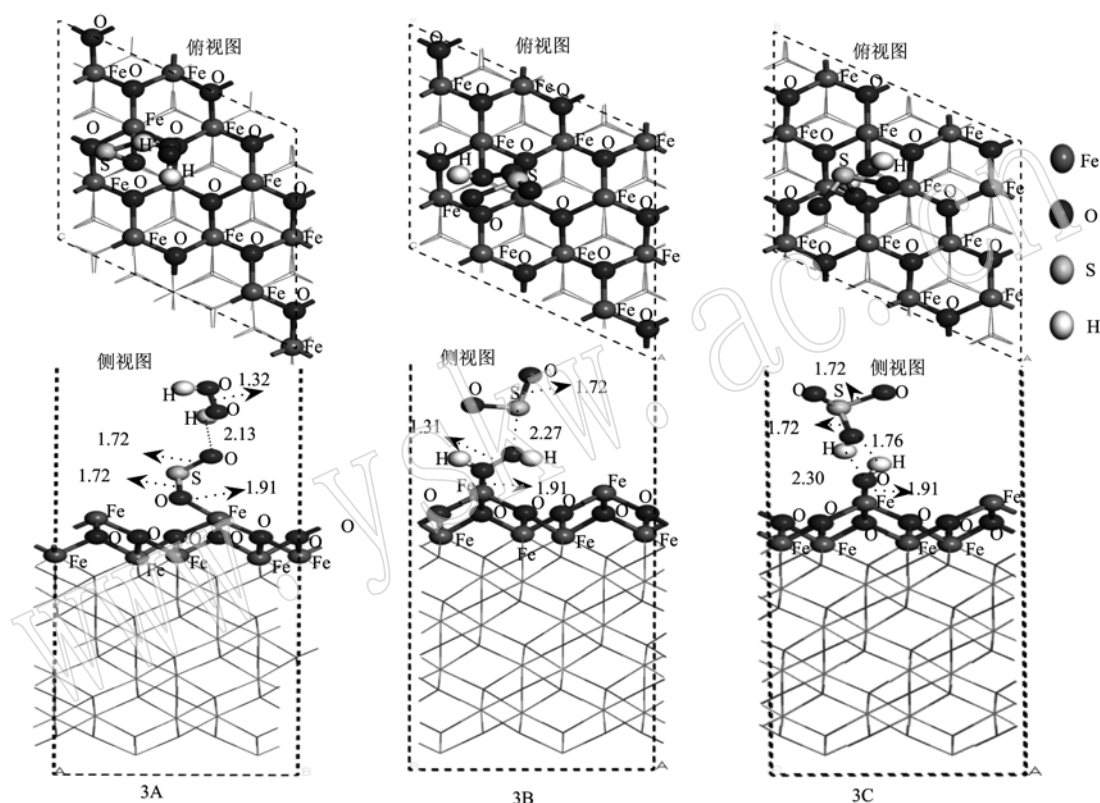


图6  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面共吸附构型

Fig. 6 Co-adsorption configuration of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  on  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  surface

为进一步探讨  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的共吸附机制和  $\cdot\text{OH}$  对  $\text{SO}_2$  的氧化机制, 我们计算了吸附构型 3C 的能带结构和电荷密度。如图7a所示, 能带结构的价带 ( $-20.0\sim 0.8\text{ eV}$ ) 主要由  $\text{Fe-}3d$ 、 $\text{O-}2p$ 、 $\text{S-}2p$  轨道构成。对比发现在  $2\cdot\text{OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  的  $\text{O-}2p$  轨道  $\text{H}_2\text{O}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  发生了明显的劈裂, 这增大了  $\text{Fe-}3d$  与  $\cdot\text{OH}$  的  $\text{O-}2p$  轨道的重叠程度, 改变了原来的  $d-p(\text{Fe-}3d\text{-O-}2p)$  轨道杂化强度。同时, 在吸附构型 3C 中  $\cdot\text{OH}$  基团的  $\text{O-}2p$  轨道与  $\text{SO}_2$  的  $\text{S-}2p$  轨道在费米面 ( $-7.5\sim 0.8\text{ eV}$ ) 附近的重叠程度也明显增大, 使得  $\text{O-}2p$  与  $\text{S-}2p$  轨道  $p-p(\text{O-}2p\text{-S-}2p)$  轨道杂化增强。差分电荷密度

和总电荷密度计算表明, 在构型 3C 中  $\text{O}$  和  $\text{Fe}$  原子 ( $\text{O}-\text{Fe}$  键) 与  $\text{O}$  和  $\text{S}$  原子 ( $\text{O}-\text{S}$  键) 周围有明显的电荷积聚, 表明这些粒子之间有很强的相互作用。电子从表面  $\text{Fe}$  原子转移到  $\cdot\text{OH}$  的  $\text{O}$  原子, 形成一个  $\text{O}-\text{Fe}$  键; 在  $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  团簇分子中, 由于高度局域化的  $\text{O-}2p$  轨道具有较高的电负性, 诱导处于半满状态的  $\text{S-}2p$  轨道电子转移到另一个  $\cdot\text{OH}$  的  $\text{O}$  原子的  $\text{O-}2p$ , 形成一个  $\text{S}-\text{O}$  键, 使得  $\text{SO}_2$  被氧化 [ $\text{S}_{(\text{SO}_2)}$ -电荷布局:  $0.79\text{ e} \rightarrow 1.32\text{ e}$ ;  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$ -电荷布局:  $-0.77\text{ e} \rightarrow -1.11\text{ e}$ ] 形成  $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  团簇。为进一步说明相互作用机制, 进行了电荷的布局分析。通过 Mulliken 电荷分析发现电子的转移是从



$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面向  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生的  $\cdot\text{OH}$  转移, 由  $\text{SO}_2$  向  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解得到的另一个  $\cdot\text{OH}$  转移, 其电荷转移 ( $0.22\text{ e}$ ) 明显强于吸附构型 3A 和 3B 的电子转移 (分别为  $0.07\text{ e}$  和  $0.10\text{ e}$ )。这表明吸附构型 3C 的

相互作用强于吸附构型 3A 和 3B。因此, 吸附构型 3C 作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面吸附的最优吸附方式。d-p(Fe-3d-O-2p) 和 p-p(S-2p-O-2p) 轨道杂化方式的转变是  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的主要原因。

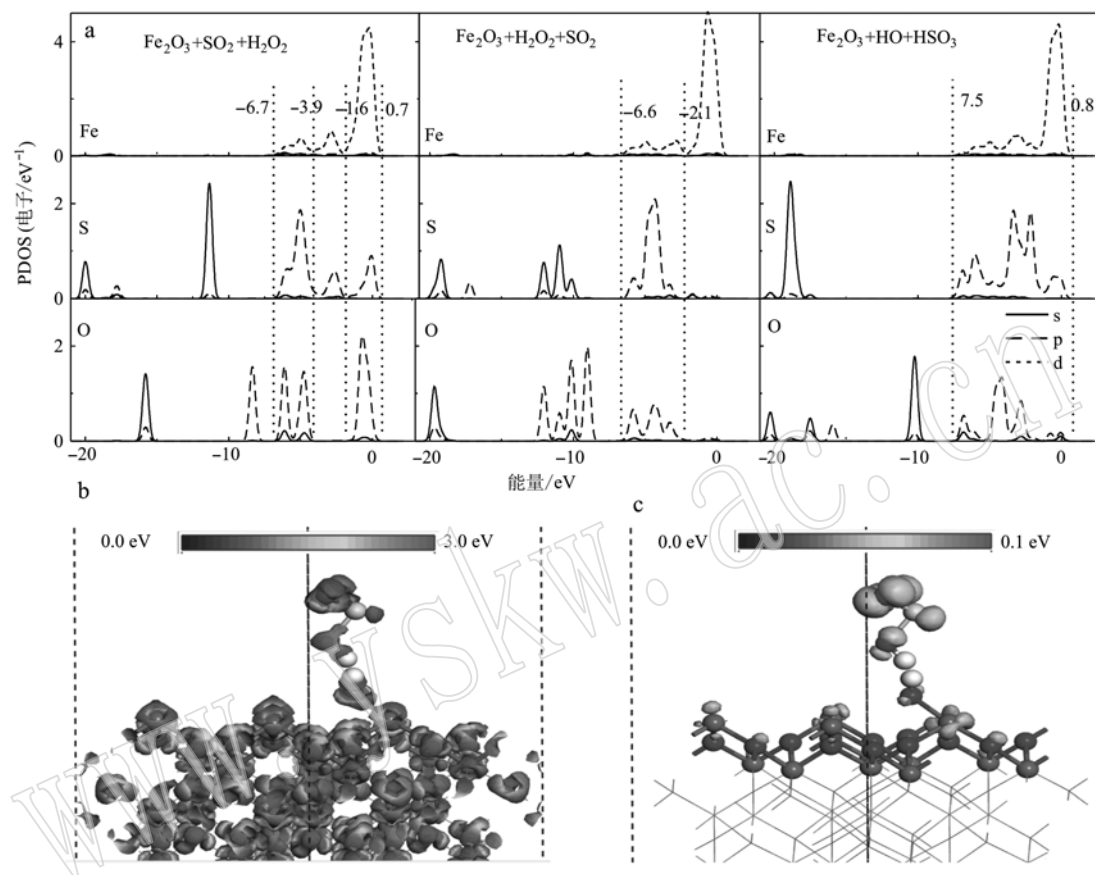


图7  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面共吸附的不同吸附构型的 PDOS 图(a)、表面电荷密度图(b)和前线轨道图(c)

Fig. 7 PDOS diagrams of different adsorption configurations for co-adsorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  (a), surface charge density (b) and frontier orbital (c) diagrams

### 3 结论

通过模拟计算  $\text{SO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的吸附机制, 阐释了  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面氧化机制。计算结果表明,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的吸附分别是通过  $\text{SO}_2$  的 S 原子、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的 O 原子与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的 Fe 原子间的 d-p( $\text{SO}_2$ : Fe-3d-S-2p;  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Fe-3d-O-2p) 轨道发生杂化作用。特别地,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的最优赋存形式是以两个  $\cdot\text{OH}$  基团与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面的 Fe 原子吸附。当  $\text{SO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面共吸附时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子以  $\cdot\text{OH}$  基团优先吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面, 一个

$\cdot\text{OH}$  基团与吸附的  $\text{SO}_2$  发生氧化反应, 将  $\text{SO}_2$  氧化为  $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  团簇分子 [ $\text{S}_{(\text{SO}_2)}$ -电荷布局:  $0.79\text{ e} \rightarrow 1.32\text{ e}$ ;  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$ -电荷布局:  $-0.77\text{ e} \rightarrow -1.11\text{ e}$ ]。 $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$  团簇分子与另一个  $\cdot\text{OH}$  基团通过氢键吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面。

### References

- Baltrusaitis J, Cwiertny D M and Grassian V H. 2007. Adsorption of sulfur dioxide on hematite and goethite particle surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(41): 5 542.
- Bian L, Nie J, Dong H, *et al.* 2017. Self-assembly of water-soluble glutathione thiol-capped n-hematite-p-XZn-ferrites (X = Mg, Mn, or Ni): Experiment and theory[J]. *The Journal of Physical Chemistry*

- C, 121(43): 24 046 ~24 059.
- 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.
- Du C, Kong L, Zhanakova A, *et al.* 2019. Impact of adsorbed nitrate on the heterogeneous conversion of SO<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the absence and presence of simulated solar irradiation[J]. *Science of The Total Environment*, 649: 1 393 ~1 402.
- Huang L, Yue Z, Li H, *et al.* 2016. Hydrogen peroxide maintains the heterogeneous reaction of sulfur dioxide on mineral dust proxy particles [J]. *Atmospheric Environment*, 141: 552 ~559.
- Huang L, Zhao Y, Li H, *et al.* 2015. Kinetics of heterogeneous reaction of sulfur dioxide on authentic mineral dust: Effects of relative humidity and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 49 (18): 10 797 ~10 805.
- Huneeus N, Schulz M, Balkanski Y, *et al.* 2011. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10): 7 781 ~7 816.
- Cui H, Cheng T, Yu X, *et al.* 2009. Laboratory simulation of SO<sub>2</sub> heterogeneous reactions on hematite surface under different SO<sub>2</sub> concentration[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21(3): 1 103 ~1 107.
- Kong L, Zhao X, Sun Z, *et al.* 2014. The effects of nitrate on the heterogeneous uptake of sulfur dioxide on hematite [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17): 9 451 ~9 467.
- Ma Qingxin, Ma Jinzhu, Chu Biwu, *et al.* 2015. Current progress towards the heterogeneous reactions on mineral dust and soot[J]. *Chinese Science Bulletin*, 60: 122 ~136(in Chinese).
- Pradhan M, Kalberer M, Griffiths P T, *et al.* 2010. Uptake of gaseous hydrogen peroxide by submicrometer titanium dioxide aerosol as a function of relative humidity[J]. *Environmental Science & Technology*, 44(4): 1 360 ~1 365.
- Reeves C E and Penkett S A. 2003. Measurements of peroxides and what they tell us[J]. *Chemical Reviews*, 103(12): 5 199 ~5 218.
- Saliba N A and Chamseddine A. 2012. Uptake of acid pollutants by mineral dust and their effect on aerosol solubility[J]. *Atmospheric Environment*, 46: 256 ~263.
- Wang T, Liu Y, Deng Y, *et al.* 2018. The influence of temperature on the heterogeneous uptake of SO<sub>2</sub> on hematite particles[J]. *Science of The Total Environment*, 644: 1 493 ~1 502.
- 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.
- Song Z, Wang B, Yu J, *et al.* 2018. Effect of Ti doping on heterogeneous oxidation of NO over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) surface by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A density functional study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 354: 517 ~524.
- Song J, Niu X, Ling L, *et al.* 2013. A density functional theory study on the interaction mechanism between H<sub>2</sub>S and the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface[J]. *Fuel Processing Technology*, 115: 26 ~33.
- Wang Ling, Ma Qingqin and He Hong. 2018. Effect of UV on the heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> different mineral oxide surfaces[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 38(3): 1 155 ~1 162(in Chinese with English abstract).
- Wang T, Liu Y, Deng Y, *et al.* 2018. The influence of temperature on the heterogeneous uptake of SO<sub>2</sub> on hematite particles[J]. *Science of the Total Environment*, 644: 1 493 ~1 502.
- Weiss W and Ranke W. 2002. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers[J]. *Progress in Surface Science*, 70 (1 ~3): 1 ~151.
- Yang W, Zhang J, Ma Q, *et al.* 2017. Heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> on manganese oxides: The effect of crystal structure and relative humidity [J]. *Scientific Reports*, 7(1): 4 550.
- Yin Yong, Chen Haihan, Kong Lingdong, *et al.* 2007. Internal mixture of NaCl and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serving as an efficient scavenger for sulfur dioxide[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 28(7): 1 337 ~1 341(in Chinese).
- Zein A E, Romanias M N and Bedjanian Y. 2013. Kinetics and products of heterogeneous reaction of HONO with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Arizona test dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(12): 6 325 ~6 331.
- Zhang Y, Tong S, Ge M, *et al.* 2018. The influence of relative humidity on the heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on calcium carbonate particles[J]. *Science of the Total Environment*, 633: 1 253 ~1 262.
- Zhao Y, Chen Z, Shen X, *et al.* 2013. Heterogeneous reactions of gaseous hydrogen peroxide on pristine and acidic gas-processed calcium carbonate particles: Effects of relative humidity and surface coverage of coating[J]. *Atmospheric Environment*, 67: 63 ~72.
- Zhao Y, Huang D, Huang L, *et al.* 2014. Hydrogen peroxide enhances the oxidation of oxygenated volatile organic compounds on mineral dust particles: A case study of methacrolein[J]. *Environmental Science & Technology*, 48(18): 10 614 ~10 623.

## 附中文参考文献

- 马庆鑫, 马金珠, 楚碧武, 等. 2015. 矿质和黑碳颗粒物表面大气非均相反应研究进展[J]. *科学通报*, 60: 122 ~136.
- 王 铃, 马庆鑫, 贺 泓. 2018. 光照对 SO<sub>2</sub> 在矿质氧化物表面非均相反应的影响[J]. *环境科学学报*, 38(3): 1 155 ~1 162.
- 尹 勇, 陈海涵, 孔令东, 等. 2007. NaCl 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物对 SO<sub>2</sub> 的有效吸收[J]. *高等学校化学学报*, 28(7): 1 337 ~1 341.