

甲醛在 FeS₂(100) 完整与 S-缺陷表面吸附的理论研究杜玉栋¹, 郭欣², 陈文凯^{1,*}, 李奕¹, 章永凡¹¹福州大学化学系, 福建福州 350108²华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 410074

摘要: 运用密度泛函理论广义梯度近似的 PBE 方法结合周期平板模型, 研究了 HCHO 分子在 FeS₂(100) 完整与 S-缺陷表面的吸附. 结果表明, 在两种表面上, HCHO 均通过 O 原子与两个表面作用: 稳定吸附于完整表面 Fe-top 位 (Fe 五配位); 而在 S-缺陷表面则存在两种稳定吸附模式, 即 HCHO 分别与表面的一个和两个四配位 Fe 成键. 对体系的态密度、轨道电荷布居和红外振动频率的分析发现, HCHO 在吸附过程中从 FeS₂(100) 表面获得电子, 吸附后羰基振动频率发生红移, C=O 键长伸长, 羰基被削弱.

关键词: 密度泛函理论; 二硫化铁(100); 完整晶面; S-缺陷表面; 甲醛分子; 吸附

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-24. 接受日期: 2011-03-07.

*通讯联系人. 电话: (0591)22866162; 电子信箱: qc2008@fzu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (90922022); 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金 (FSKLCC0814).

Theoretical Study of the Adsorption of Formaldehyde on Perfect and S-Deficient FeS₂(100) Surfaces

DU Yudong¹, GUO Xin², CHEN Wenkai^{1,*}, LI Yi¹, ZHANG Yongfan¹¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China²State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 410074, Hubei, China

Abstract: The adsorption of HCHO molecules on perfect and S-deficient FeS₂(100) surfaces was studied with a periodic slab model by Perdew-Burke-Ernzerhof approach of General Gradient Approximation within the framework of the density functional theory. The calculated results show that HCHO reacted with both surfaces through the O atom. HCHO adsorbed aslant on the Fe-top site on the perfect surface, while there were two stable structures for HCHO on the S-deficient surface, where HCHO bonded with one and two fourfold-coordinate Fe cations, respectively. The calculation of density of states, Mulliken population, and vibrational frequencies of the adsorption systems indicated that the electrons transferred from the substrate to HCHO, and the bond of C=O was elongated and weakened.

Key words: density functional theory; pyrite(100); perfect surface; S-deficient surface; formaldehyde; adsorption

Received 24 December 2010. Accepted 7 March 2011.

*Corresponding author: Tel: +86-591-22866162; E-mail: qc2008@fzu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (90922022) and the Foundation of State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology (FSKLCC0814).

甲醛在室温下无色, 具有强烈的刺激性气味, 是目前最主要、最严重的室内污染源之一^[1,2], 因此如何有效地消除室内及空气中甲醛污染备受关注^[3-5], 其中研究甲醛与固体表面相互作用的动力学及反应机理对催化过程建模有着重要意义^[6].

矿物质表面在腐蚀风化、重金属吸附及催化作

用过程起着重要的作用. FeS₂ 作为地球表面最丰富的硫矿物之一, 其表面活性涉及很多领域. 在煤炭燃烧过程中, 由于 FeS₂ 的存在会产生大量的 SO₂ 等有毒气体, 使用表面活性剂能够促进 FeS₂ 与煤炭的分离^[7-9], 而两者相互作用是通过 FeS₂ 吸附表面活性剂实现的. 此外, 硫铁矿氧化分解所产生的硫化

物及有毒重金属给地球带来巨大的环境污染^[10,11]. 因此, 通过让 FeS_2 吸附有机酸和磷酸盐等惰性官能团可抑制其氧化分解^[7,12].

近年来, X射线电子能谱^[13~16]、紫外光电子能谱^[17,18]、低能离子散射光谱^[18]、电子吸附氙^[19,20]、程序升温脱附^[19~21]和密度泛函理论(DFT)^[22~29]等被广泛用于研究 FeS_2 完整与缺陷表面的结构、性质及小分子的吸附与解离, 如 H_2O , H_2S , O_2 和 CH_3OH 等. 研究发现, $\text{FeS}_2(100)$ 完整表面最稳定, 基本不发生弛豫与重构, 是 FeS_2 表面的自然终止. 且该表面上还存在重要的不同的缺陷位, 而小分子在缺陷位更容易发生吸附与解离.

本文采用 DFT 结合周期平板模型, 研究了 HCHO 分子在 $\text{FeS}_2(100)$ 完整与 S-缺陷表面的吸附及相互作用机理, 以期深入地了解和利用 $\text{FeS}_2(100)$ 表面.

1 理论模型和计算方法

1.1 理论模型

FeS_2 结构类似于 NaCl 晶体结构, 晶胞参数 $a_0 = 0.5416 \text{ nm}$ ^[30], 原子位于单胞的顶角和面心, 哑铃型的 S_2 原子对位于立方体单胞的 12 条棱上. 由于单胞中哑铃状的 S_2 原子具有不同的或相反的取向, 因此其对称性从 NaCl 的面心立方 $Fm\bar{3}m$ 变为 $Pa\bar{3}$ ^[31].

本文采用如图 1 所示的 (2×2) 超晶胞 9 层平板模型来模拟 $\text{FeS}_2(100)$ 表面. 在完整表面构型中, 体相 Fe 和 S 原子分别为六配位和四配位, 由于 Fe-S 的断裂表面 Fe 和 S 原子分别为五配位和三配位, 如图 1(a) 所示. 而在 S-缺陷表面构型中, 由于 S-S 键的断裂, 其表面还产生了两个四配位的 Fe (Fe_A 和 Fe_B) 与一个三配位的 S (S_C), 如图 1(b) 所示. 计算时超晶胞表面 3 层原子放开自由度, 下面 6 层固定.

1.2 计算方法

采用广义梯度 DFT 和周期平板模型方法模拟甲醛在 $\text{FeS}_2(100)$ 面的吸附. 所有计算均由 Dmol³ 软件包^[32,33]实现. 计算采用 PBE 泛函, Fe 原子和 S 原子内层电子由有效核电势 (ECP) 代替, C, H 和 O 采用全电子基组. 价电子波函数采用双数值基加极化函数展开 (DNP), 计算过程精度设为精细, 优化收敛精度取程序内定值. 相邻两层平板间的真空层厚度为 1.2 nm, 以确保平板间相互作用足够小. 采用

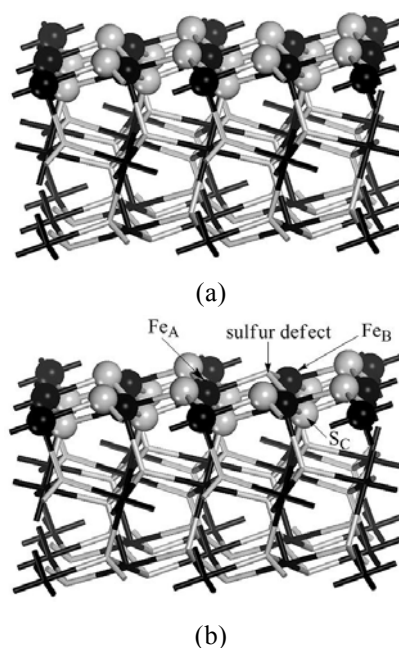


图 1 FeS_2 完整与 S-缺陷表面的超晶胞模型

Fig. 1. The supercell model of perfect (a) and S-deficient (b) $\text{FeS}_2(100)$ surfaces.

相同方法优化气相的甲醛, 构型参数分别为: $d_{\text{C-O}} = 0.1217 \text{ nm}$, $d_{\text{C-H}} = 0.1116 \text{ nm}$, $\angle_{\text{HCH}} = 116.2^\circ$, 分别与实验值^[34] 0.1208 和 0.1116 nm 以及 116.5° 相符合.

吸附能 E_{ads} 定义为吸附前后各物质总能量的变化, 即 $E_{\text{ads}} = E_{\text{HCHO}} + E_{\text{substrate}} - E_{\text{adsorption system}}$, 其中 E_{HCHO} 和 $E_{\text{substrate}}$ 分别表示吸附前甲醛分子和底物的能量, $E_{\text{adsorption system}}$ 表示吸附后体系的总能量.

2 结果与讨论

2.1 底物 FeS_2 模型的建立

研究表明^[35] FeS_2 存在 (100), (021), (111) 和 (110) 等表面, 而 (100) 表面是其体相表面的自然终止, 为其最稳定表面, 因此本文选取该面进行模拟.

由于平板模型的上下表面为所研究的表面, 在平行表面的方向上为无限结构, 不存在边界的截断问题, 当选取的平板足够厚, 层数足够多时, 平板模型就可非常接近于真实晶体; 但由于计算机软硬件的限制, 在计算中无法选取过多的层数. 因此, 本文采用态密度图来选择合适的层数, 由图 2 所示可知, 当平板厚度设为 9 层时已经基本和体相相同.

2.2 吸附构型与吸附能

根据甲醛 C=O 键在 $\text{FeS}_2(100)$ 的投影位置, 它在完整表面存在 Fe-top, S-top, bridge 和 hollow 四种

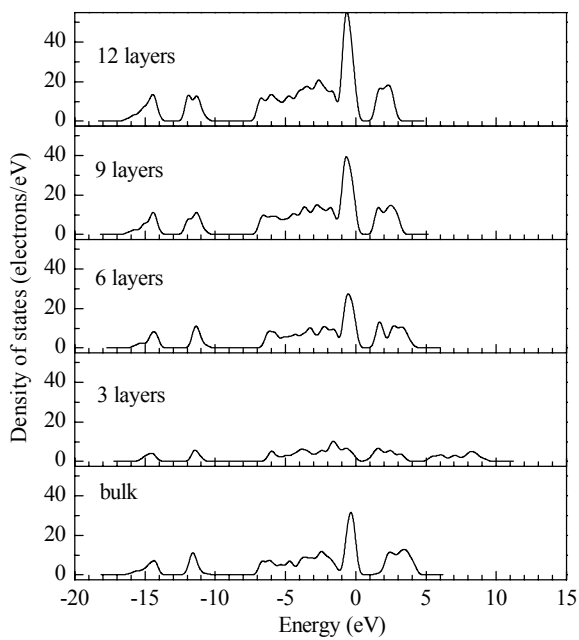


图 2 FeS_2 体相与 (100) 表面不同平板厚度的态密度

Fig. 2. The density of states of bulk pyrite and (100) surfaces with different plate thickness.

吸附模式, 其中后两者又分别有 C 和 O 两种取向, 因此共有 6 种吸附模式见图 3(a), 分别为 Fe-top, S-top, bridge-O-Fe (简称为 bri-O-Fe), bridge-O-S

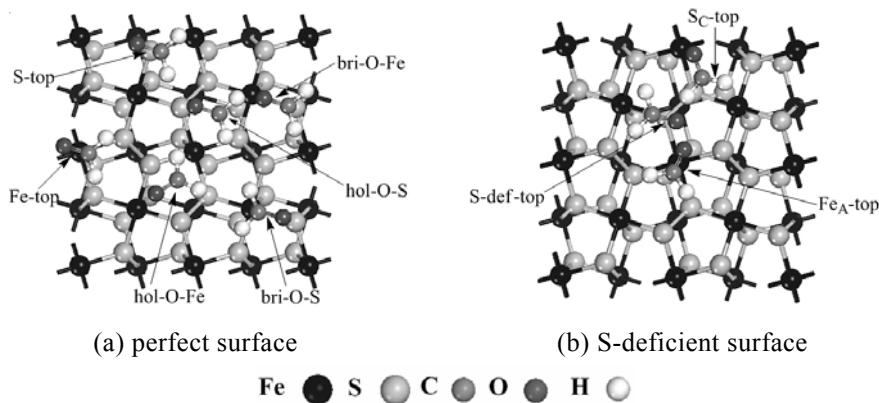


图 3 HCHO 在 $\text{FeS}_2(100)$ 完整与 S-缺陷表面的初始吸附位

Fig. 3. The possible adsorption modes of HCHO on the perfect and S-deficient $\text{FeS}_2(100)$ surfaces.

表 1 HCHO 在 $\text{FeS}_2(100)$ 完整及 S-缺陷表面的吸附能和构型参数

Table 1 Adsorption energy and geometrical parameters for HCHO adsorbed on the perfect and S-deficient $\text{FeS}_2(100)$ surfaces

Mode	$E_{\text{ads}}/(\text{kJ/mol})$	$d_{\text{C-O}}/\text{nm}$	$\angle\text{HCH} (^{\circ})$	$\angle\text{HCO} (^{\circ})$	$\angle\text{COFe} (^{\circ})$	$d_{\text{Fe-O}}/\text{nm}$
Fe-top	63.3	0.1249	119.6	118.5	130.6	0.2012
Fe_A -top	84.0	0.1252	119.7	118.5	126.9	0.1973
S-def-top	53.6	0.1283	120.6	119.5	120.9/116.5	0.2167/0.2119
Gas-phase ^a	—	0.1217	116.2	122.0	—	—

^aPredicted values.

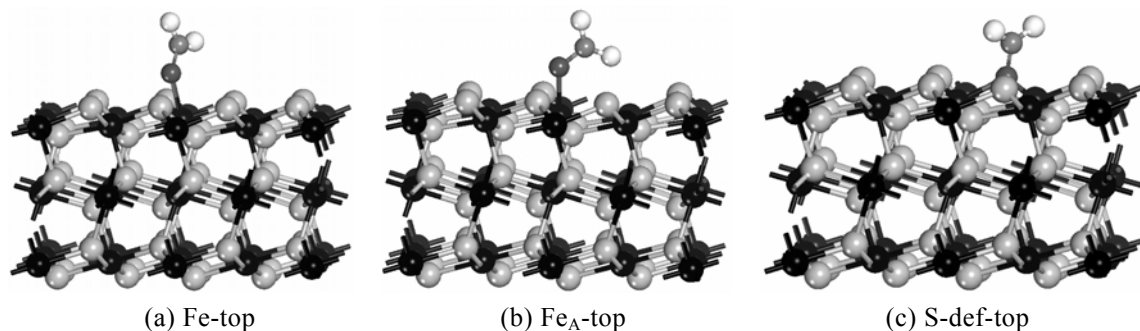
(bri-O-S), hollow-O-Fe (hol-O-Fe) 和 hollow-O-S (hol-O-S). 在 S-缺陷表面, 根据 HCHO 分子在完整表面的稳定吸附构型, 选择 Fe_A -top, S_C -top 和 S-def-top 共三种吸附模式, 如图 3(b) 所示.

构型优化后, 在完整表面仅得到一种稳定构型: 甲醛通过氧原子与表面 Fe 成键; 在 S-缺陷表面, 甲醛通过氧原子分别与 Fe_A 成键和与 Fe_A, Fe_B 同时成键, 得到两种构型. 这三种结构的吸附能及几何构型参数见表 1.

由表可见, 三种稳定构型均为化学吸附, 其中在 Fe_A -top 位吸附最强, 吸附能为 84.0 kJ/mol, 其次为 Fe-top 和 S-def-top 位. 前两种稳定吸附构型中, 吸附能越大, 表明甲醛分子与表面 Fe 作用越强, 因此体系的构型参数变化也越大. 在 S-def-top 吸附构型中, 由于其与两个四配位 Fe 成键, 吸附能虽然不大, 但构型参数变化较大. 吸附后的甲醛分子 C=O 都有所伸长, $\angle\text{HCH}$ 都增大了 4° 左右, 而 $\angle\text{HCO}$ 都减小, 说明吸附后甲醛分子平面发生扭曲. 吸附后的三种稳定吸附构型如图 4 所示.

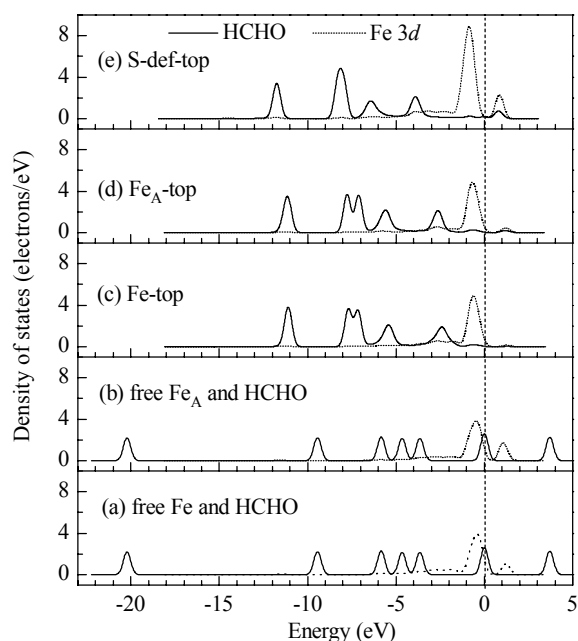
2.3 态密度和电荷布居分析

为进一步分析甲醛在 $\text{FeS}_2(100)$ 完整与 S-缺陷表面的吸附作用机理, 本文还计算绘出了吸附前后

图 4 HCHO 分子在 FeS₂(100) 完整与 S-缺陷表面的吸附构型Fig. 4. The adsorption modes of HCHO on the perfect and S-deficient FeS₂(100) surfaces.

甲醛分子和吸附位 Fe²⁺ 的 3d 轨道态密度图, 如图 5 所示, 并在表 2 中给出了相应的 Mulliken 轨道布居分析. 自由甲醛分子电子组态可表示为 (1s_O)²(1s_C)²(2s_O)²(σ_{CH})²(σ_{CH}*)²(σ_{CO})²(π_{CO})²(n_O)²(π*_{CO})⁰[36]. 如图 5(a) 与 (b) 中的实线所示, 在 -7.5~5.0 eV 之间有五

个峰, 分别对应自由甲醛分子的 σ_{CH}, σ_{CO}, π_{CO}, n_O 及 π*_{CO} 轨道, 甲醛分子的最高占据轨道 (HOMO) 与最低空轨道 (LUMO) 分别为 n_O (自由甲醛分子中氧原子未成键电子所占据的轨道) 与 π*_{CO} (碳氧双键的反键轨道).

图 5 FeS₂(100) 表面吸附前后 HCHO 分子和吸附位 Fe 的态密度图Fig. 5. Density of states for HCHO and the adjacent Fe atoms before and after adsorption on FeS₂(100) surfaces.

由图 5(a) 和 (b) 可见, FeS₂(100) 完整表面五配位 Fe 与 S-缺陷表面的四配位 Fe 的态密度图基本相似, 这是由于费米能级以下主要为非键的 Fe 3d_{t_{2g}} 态, 这与 Stirling 等^[28]报道一致. 由此可见, 与自由甲醛分子的态密度图相比, 吸附后甲醛的费米能级向低能级移动, 表明甲醛分子在吸附过程中得电子.

由表 2 可见, 在吸附过程中吸附质与底物的电子转移方式为: H 原子失去电子, 把电子转移给 C 原子, 而由于 O 的电负性比 C 强, 因此 C 原子把所得的电子再转移一部分给 O 原子, 吸附后, C 和 O 原子得电子, 两者 2p 轨道的电子数都增加. 与 O 成键的 Fe²⁺ 3d 轨道失去部分电子, 转移到甲醛 π*_{CO} 轨道上, 削弱了 C 原子与 O 原子间的相互作用, 使得吸附甲醛的 C=O 键较自由甲醛分子的变长. 这与态密度图相一致.

2.4 振动频率分析

表 3 为吸附前后甲醛的红外振动频率. 由表可见, 吸附后 HCHO 构型发生了变化, C=O 键振动频率均明显红移了 300 cm⁻¹ 左右, 说明吸附后 HCHO

表 2 FeS₂(100) 表面 Fe 和 HCHO 分子中各原子轨道电子数 nTable 2 The atomic electrons n for the Fe of FeS₂(100) surface and HCHO

Mode	<i>n</i> _{H-1s}	<i>n</i> _{H-1s}	<i>n</i> _{C-2p}	<i>n</i> _{O-2p}	<i>n</i> _{Fe-3d}	<i>n</i> _{FeA-3d}	<i>n</i> _{FeB-3d}
Gas phase ^a	0.916	0.916	2.512	4.448	6.822	—	—
Fe-top	0.864	0.872	2.526	4.502	6.784	—	—
Fe _A -top	0.866	0.872	2.536	4.508	—	6.766	—
S-def-top	0.854	0.846	2.578	4.594	—	6.790	6.790

^aPredicted values.

表 3 HCHO 吸附前后的振动频率的实验值与计算值

Table 3 Calculated and experimental vibrational frequency for free and adsorbed HCHO (unit in cm^{-1})

Mode	ν_{as} (CH_2)	ν_{s} (CH_2)	ν ($\text{C}=\text{O}$)	σ_{scis} (CH_2)	ρ_{rock} (CH_2)	ω_{wag} (CH_2)
Fe-top	3100	2985	1406	1545	1181	965
Fe _A -top	3084	2963	1419	1558	1217	987
S-def-top	3935	3754	1417	2245	1721	1077
Free ^a	2896	2836	1710	1452	1180	1081
Free ^[37]	2843	2782	1746	1500	1249	1167

^a Predicted values.

的 C=O 键被削弱. 而 CH_2 - 的对称与反对称伸缩频率 (ν_{s} 和 ν_{as}) 均发生蓝移, C-H 键得到强化, 说明 C 原子的杂化方式已有一小部分 sp^2 转化为 sp^3 .

3 结论

采用密度泛函 PBE 结合周期平板模型的方法, 模拟了甲醛分子平行吸附在 $\text{FeS}_2(100)$ 完整与 S-缺陷表面的平衡几何结构和相应的电子结构. 结果表明, HCHO 与 S-缺陷表面的相互作用较强烈, 吸附能为 84.0 kJ/mol. 对吸附构型的态密度、电荷布居分析和振动频率的计算结果发现, 吸附过程中电子由底物转移给 HCHO 分子中的 π^*_{CO} 轨道, 削弱了 C 与 O 原子间的相互作用, 使得被吸附的甲醛的 C=O 键伸长, 羰基被削弱, 红外振动频率发生明显红移, 甲醛中 C 原子由 sp^2 杂化部分转化为 sp^3 .

参 考 文 献

- Sekine Y. *Atmos Environ*, 2002, **36**: 5543
- Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. *Chem Rev*, 2010, **110**: 2536
- Yang X Z, Shen Y N, Yuan Z F, Zhu H Y. *J Mol Catal A*, 2005, **237**: 224
- Zhang C B, He H, Tanaka K. *Appl Catal B*, 2006, **65**: 37
- Li J, Dasgupta P K, Luke W. *Anal Chim Acta*, 2005, **531**: 51
- Reuss G, Disteldorf W, Gamer, A O, Hilt A. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A11. 6th Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 619
- Lalvani S B, DeNeve B A, Weston A. *Corros Sci*, 1991, **47**: 55
- Ogunsola O M, Osseo-Assare K. *Fuel*, 1987, **66**: 467
- Olson T J, Aplan F F. In: Chug Y P, Caudle R D ed. Processing and Utilization of High Sulfur Coal. Amsterdam: Elsevier, 1987. 71
- Lowson R T. *Chem Rev*, 1982, **82**: 461
- Nordstrom D K. *SSSA Special Publication*, 1982, **10**: 37
- Huang X, Evangelou V P. In: Alpers C N, Blowes D W ed. Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. Vol 550. New York: Oxford University Press, 1994. 562
- Mattila S, Leiro J A, Laajalehto K. *Appl Surf Sci*, 2003, **212-213**: 97
- Leiro J A, Mattila S S, Laajalehto K. *Surf Sci*, 2003, **547**: 157
- Mattila S, Leiro J A, Heinonen M. *Surf Sci*, 2004, **566-568**: 1097
- Kim E J, Batchelor B. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**: 2899
- Rosso K M, Becker U, Hochella M F Jr. *Am Mineral*, 1999, **84**: 1549
- Rosso K M, Becker U, Hochella M F Jr. *Am Mineral*, 1999, **84**: 1535
- Guevremont J M, Strongin D R, Schoonen M A A. *Surf Sci*, 1997, **391**: 109
- Guevremont J M, Strongin D R, Schoonen M A A. *Langmuir*, 1998, **14**: 1361
- Guevremont J M, Strongin D R, Schoonen M A A. *Am Mineral*, 1998, **83**: 1246
- Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M. *J Chem Phys*, 2003, **118**: 8917
- Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M. *J Chem Phys*, 2003, **119**: 4934
- Boehme C, Marx D. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 13362
- 孙伟, 胡岳华, 邱冠周, 覃文庆. 中南工业大学学报 (Sun W, Hu Y H, Qiu G Zh, Qin W Q. *J Central South Univ Technol*), 2004, **11**: 386
- Von Oertzen G U, Skinner W M, Nesbitt H W. *Phys Rev B*, 2005, **72**: 235427
- Nair N N, Schreiner E, Marx D. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 13815
- Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M. *Phys Rev B*, 2007, **75**: 165406
- 黎全, 覃文庆, 孙伟, 邱冠周. 中南工业大学学报 (Li Q, Qin W Q, Sun W, Qiu G Zh. *J Central South Univ Technol*), 2007, **14**: 618
- Kleppe A K, Jephcoat A P. *Miner Magazine*, 2004, **68**: 433
- Du Y D, Chen W K, Zhang Y F, Guo X. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20**: 60
- Delley B. *J Chem Phys*, 1990, **92**: 508
- Delley B. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 7756
- Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2003-2004. 9
- Alonso-Azcarate J, Rodas M, Fernandez-Diaz, Bottrell S H, Mas J R, Lopez-Andres S. *Geolog J*, 2001, **36**: 159
- 蒋仕宇, 滕波涛, 鲁继青, 刘雪松, 杨培芳, 杨飞勇, 罗孟飞. 物理化学学报 (Jiang Sh Y, Teng B T, Lu J Q, Liu X S, Yang P F, Yang F Y, Luo M F. *Acta Phys-Chim Sin*), 2008, **24**: 2025
- Nakanaga T, Kondo S, Saeki S. *J Chem Phys*, 1982, **76**: 3860