文章编号: 1001-3555(2017)06-0544-09

NO 在 $Mn_2 O_3(110)$ 表面吸附的密度泛函理论研究

刘 璐1,郑成航2,高 翔2*

(1. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:基于第一性原理密度泛函计算方法研究了 NO 在 $Mn_2O_3(110)$ 面的吸附行为, 计算了 $Mn_2O_3(110)$ 面吸附 NO 和 O_2 的吸附构型的结构参数、吸附能和电子结构. 结果表明,在 $Mn_2O_3(110)$ 表面上, NO 倾向于吸附在 Mn top 位,吸附前后的结构总能变化在-0.61~-1.29 eV 之间,NO 吸附后 Mn 吸附位周围的配位结构发生变化,使得 Mn 的电子向 NO 转移. 进一步研究了吸附 O_2 后的 Mn_2O_3 表面再进一步吸附 NO 的行为,发现了 ONOO*结构的形成. NO 和 O_2 在表面共吸附形成 ONOO*结构时的吸附能(-1.23 和-1.39 eV)高于单纯吸附 NO 时的吸附能,此时 Mn 的电子向 ONOO*结构转移,NO 和 O_2 投影态密度的电子峰广泛交叠,说明成键原子之间有强共价键作用. 关键词: NO; Mn_2O_3 ; 密度泛函理论; 吸附; 催化

中图分类号: 0643.31 文献标志码: A

随着能源的消费量的不断提高,污染物的排放 也随之增加.其中氮氧化物能够引起雾霾、光化学 烟雾、酸雨等环境污染,是急需得到控制的大气污 染物.氮氧化物广泛存在于电力行业、机动车、水 泥工业、钢铁工业和有色金属冶炼过程排放的烟气 中,其中90%以上为一氧化氮(NO),因此研究 NO 的转化脱除具有十分重要的意义.NO 的催化氧化 是多种氮氧化物控制技术的关键步骤,比如在快速 选择性催化还原(Fast-SCR)、湿法脱硝及多种污染 物湿法协同脱除、柴油机尾气的氮氧化物储存还原 (NSR)等技术中,都应用到 NO 的催化氧化.

目前研究的 NO 氧化反应的催化剂主要有过渡 金属氧化物催化剂、负载型贵金属催化剂、活性炭和 分子筛等^[1-3].其中过渡金属氧化物催化剂因其价格 适中、氧化还原能力较强的特点被广泛研究^[4-5].研 究表明,锰氧化物的储存-释放氧的能力较强,氧化 还原性能优良^[6-7],因其突出的氧化性能而备受关 注,被广泛用于液相和气相污染物的治理^[8-9].

学者对锰氧化物催化氧化 NO 的反应进行了相关研究^[10-12],发现锰氧化物具有比其他氧化物催化剂更高的活性,同时也通过原位表征手段研究了 锰氧化物催化氧化 NO 的机理^[11],探测到了 NO 吸 附和反应后形成的硝酸盐和亚硝酸盐物质.从 NO 的氧化遵循的 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理和 Eley-Rideal (E-R) 机理^[13-15]可知,催化剂对 NO 吸 附能力可间接地体现催化剂表面活性氧的氧化性能^[16-17].然而原位表征手段无法对 NO 吸附在催化 剂表面的初始状态进行探讨,因此有必要通过量子 化学计算来更准确和详细地分析 NO 在锰氧化物表面的吸附和氧化^[18].

我们在第一性原理密度泛函理论框架下研究了 NO 在 Mn_2O_3 表面上的吸附,对比了 Mn_2O_3 表面各 吸附位结合 NO 后的结构参数、吸附能,研究了 NO 吸附后 Mn 吸附位周围的电子转移情况.并研究了 NO 与 O_2 在催化剂表面共吸附后的结构参数、吸附 能和电子结构,从原子水平和电子结构方面深入研 究 NO 在 Mn_2O_3 表面的吸附行为.

1 计算方法与模型

采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包(Vienna Ab initio Simulation Package)^[19-20]进行第一性原 理计算.计算过程中描述电子交换关联势能采用的 广义梯度近似方法采用的是 PW91^[21-22]实现.价电 子与内层电子、原子核之间的相互作用由冻结芯电

收稿日期: 2017-08-11;修回日期: 2017-09-20.

* 通讯联系人, E-mail:xgaol@zju.edu.cn.

基金项目: 江苏省博士后科研资助计划(1701029A),国家重点研发计划(2017YFB0603200)(This work was supported by the Postdoctoral Research Funding Plan of Jiangsu Province (1701029A) and the National Key Research and Development Plan (2017YFB0603200)).

作者简介: 刘璐(1987-), 女, 博士, 讲师, 主要研究催化控制大气污染物. E-mail: lliuenergy@ujs.edu.cn(Liu Lu(1987-), female, PhD, control of air pollutants by catalysis).

子的投影缀加波(PAW)方法^[19]处理. 价电子波函数通过平面波函数展开,截断动能为500 eV^[23-25]. 布里渊区积分使用 Monkhorst-Pack 网格,高斯展开 参数 SIGMA 选取 0.1 eV.

计算采用的 GGA+U 即是基于 Dudarev 方法的 实现. Mn₂O₃ 体系中包含高度局域的 3*d* 电子,标准 的 GGA 方法不能正确描述在 3*d* 电子轨道部分占据 时的能带结构和电子态,GGA+U 方法引入的 Hubbard U 参数有助于消除自相互作用带来的误差,从 而改进对电子关联作用的描述. 计算时采用引入了 Hubbard 参数 U=4.5 eV ^[25-26]处理 Mn 3*d* 电子的强 关联作用.

文中 NO 在催化剂表面的吸附能的计算公式为:

$$E_{\rm eds} = E_{\rm (slab+NO)} - E_{\rm slab} - E_{\rm NO}$$
(1)

此处, $E_{(slab+NO)}$ 表示体系在吸附 NO 原子后的总能, E_{slab} 表示未吸附 NO 的催化剂体系的总能量, E_{NO} 为 NO 分子的基态能量, 计算结果中的负号表示反应放热.

体相 Mn₂O₃ 晶胞具有方铁锰矿结构,如图 1 (a) 所示. 计算 Mn₂O₃ 单晶胞时使用的 *k* 点规模为 4×4×4. 晶格参数优化后,得到晶格常数为a=



图 1 (a) Mn₂O₃ 晶胞模型图; (b) Mn₂O₃(110) 表面上 NO 的吸附位点的顶视图 Fig. 1(a) Topology of Mn₂O₃ cell; (b) top view of the adsorption sites on Mn₂O₃(110) surface

9.58 Å,与文献中的计算结果吻合^[25]. Mn₂O₃ 的 (110)面被认为最为稳定的一个晶面.因此,(110) 面是三氧化二锰中出现的最主要晶面,我们考察 Mn₂O₃(110)面上 NO 的吸附和氧化.计算时采用的 模型为以单胞晶格为基础构建的以(110)面作为吸 附面的晶胞,4层 O-Mn-O 原子层结构,为消除相 邻表面间的影响并保证表面原子层有足够的自由空 间,Z方向上重复的 slab 之间的真空层厚度为 15 Å.结构优化时晶胞的尺寸根据单胞优化的晶格常 数固定,并固定底部的1个原子层,令其他原子在 三位维度方向上可自由驰豫.表面结构优化的收敛 判据设定为每个原子受到的 Hellma-Feynman 力小 于0.02 eV/Å.由于表面晶胞较大,结构优化时布 里渊区采样使用了 3×2×1 的 k 点,在计算总能时则 加密至 9×7×1.

2 结果与讨论

2.1 NO 在 Mn₂O₃ 表面上的吸附

前人研究表明, NO 在 MnO_x 催化剂上吸附时,

NO 分子中的 N 原子先与催化剂表面的金属原子配 位,并伴随从 5σ 轨道的电荷转移和 N—O 键的增 强^[27].下面将研究 NO 在 Mn₂O₃(110)表面上及 NO 在有氧缺陷的 Mn₂O₃(110)表面上的吸附.

在 $Mn_2O_3(110)$ 模型表面, Mn_2O_3 的原子排列 复杂, 根据 Mn 周围的 O 排布情况, 考察了 Mn 位 点和 O 位点 top 位的吸附情况. 通过计算发现, NO 在 O top 位的吸附非常不稳定, 最终会移到与 Mn top 位. 因此 NO 在 $Mn_2O_3(110)$ 吸附只考虑4 个 Mn top 位, 如图 1(b)所示.

经过结构优化,最终在各个位置上的吸附情况 见图 2. 结构优化后 NO 在 $Mn_2O_3(110)$ 表面上的吸 附能和 N—Mn、N—O 键长见表 1. 从图表中可以看 出,最终优化的结构 NO 原子均有效吸附在表面, 吸附前后的结构总能变化在-0.61~-1.29 eV 之 间.吸附能为-0.4 eV 以上为化学吸附,因此在 $Mn_2O_3(110)$ 表面上 NO 的吸附为化学吸附,与基底 发生较强的相互作用.其中在 Mn top 1 位的吸附能 最大,此时N与Mn的距离为 2.46 Å,与Mn附近的



图 2 NO 在 Mn₂O₃(110)表面上不同位点的吸附结构侧视图 Fig. 2 Side view of bonding geometry for NO bound on the Mn₂O₃(110) surface

表 1 NO 在 $Mn_2O_3(110)$ 表面 Mn top 吸附位上的吸附能和主要结构参数

Table 1 Adsorption energies, structural parameters and spin magnetic moment for NO adsorption on $Mn_2O_3(110)$ surface

Adsorption sites	$E_{ m ads}$ /eV	dN-Mn ∕Å	dN-O ∕Å	Spin magnetic moment of Mn $/\mu_{ m B}$
Mn top 1	-1.29	2.46	1.17	4.07
Mn top 2	-0.81	2.13	1.17	3.89
Mn top 3	-0.88	2.10	1.17	3.99
Mn top4	-0.61	2.26	1.17	4.30

O 的距离为1.96 Å, 而 NO 本身的 NO 键为1.17 Å, NO 不仅吸附在 Mn 1 的位置, 还与 Mn 附近的 O 发 生较强的相互作用, 使其中一个 O 原子脱出表面 0.3 Å. 其次为 Mn top 3 位, 吸附能为-0.88 eV, N 与 Mn 的距离为 2.10 Å.

为了进一步分析吸附系统的特性,计算了电荷 密度差图(CDD). 先计算 NO/Mn₂O₃ 体系的电荷密

度,再单独计算 NO 体系和 Mn₂O₃ 体系的电荷密 度,这两个体系中的各原子位置与 NO/Mn₂O₃ 体系 中的原子位置相同.最后用 NO/Mn₂O₃ 体系的电荷 密度减去 NO 体系和 Mn₂O₃ 体系的电荷密度,得到 电荷密度差图.这可直接观察到 NO 吸附到 Mn₂O₃ (110)面上时体系各位置的电荷增减.如图 3 所示, 深灰色部分表示电荷密度增加了0.005 e/Å³及以



上,浅灰色表示电荷密度减少了 0.005 e/Å³ 及以上.从图中可以看出,NO 的吸附对 NO 分子本身、

吸附位的 Mn 原子和吸附位旁边的 O 原子的电荷密 度有一定程度的影响. N 原子下方和吸附位的 Mn 原子之间的电荷密度增大,而 Mn 原子上部的电荷 密度减小,说明 NO 吸附后, Mn 的部分电子转移到 NO 分子上,这与表 1 中的自旋磁矩结果相符. 自 旋磁矩可用来判断未成对电子,+2 价时, Mn 的 3*d* 轨道上的电子分别排布在 5 个单占轨道上,理论上 自旋磁矩为 5 $\mu_{\rm B}$,+3 价的 Mn 的自旋磁矩理论上为 4 $\mu_{\rm B}$. 体系表面的 Mn 原子因为缺少与之成键的氧 原子,因此其化学价应小于+3 价. 当 NO 吸附在 Mn top 3 位时,吸附位的 Mn 的自旋磁矩减小至 3.99 $\mu_{\rm B}$,说明 Mn 原子的化学价略有升高,与 NO 分子进行了电子转移.

图 4 所示分别为 NO 自由分子、 Mn_2O_3 未吸附 时、NO 在 $Mn_2O_3(110)$ 面吸附后的投影态密度图. 自由的 NO 分子中有 4σ 键、 5σ 键、 1π 键和 2π 键, 分别局域在-12、-8、-7 eV 和费米能级附近. N 和 O 的电子峰广泛交叠,说明 N 与 O 之间的强共价键 作 用. Mn top 3 位上吸附 NO 之后, N 和 O 的态密



图 4 NO 分子以及 Mn top 3 位上吸附 NO 前后的投影态密度(PDOS) Fig. 4 Projected density of states (PDOS) for Mn₂O₃(110) clean slab, free NO molecule and Mn₂O₃(110) slab with NO bound on Mn top 3 site (black curves for the majority spin and grey curves for the minority spin)

度都有所变化, N、O 的 2π 电子峰左移, 并在-1~ -6 eV 之间 Mn 3d 价带区域出现微弱的电子峰. Mn 的整个态密度向低能方向移动, 在-11.8、-7.7、 -6.8、0.4 和1.9 eV 处出现新的电子峰, Mn、N、O 在这些价带区域的电子峰有微弱交叠, 说明此时 NO 与 Mn₂O₃ 表面发生了较弱的共价键作用.

2.2 NO 与 O₂ 在 Mn₂O₃ 表面上的共吸附

首先考察 O_2 在 Mn_2O_3 表面上的吸附.考虑了 O_2 在 Mn top 3 位和 Mn bridge 位的吸附,结构优化 后 的吸附结构图见图5.经自洽计算, O_2 在 Mn top



图 5 O_2 在 Mn_2O_3 表面上吸附结构侧视图 Fig. 5 Side view of bonding geometry for O_2 bound on the $Mn_2O_3(110)$ surface (Mn in light grey, O in black)

3 位的吸附能为-0.51 eV,两个 O 分别与 Mn 成键, 键长分别为 2.03 和 2.06 Å;在 Mn bridge 位的吸附 能为-0.25 eV.

548

接下来考察 NO 与 O_2 共吸附的情况. 分别考虑 NO 在 Mn top 2 位和 O_2 top 位的情况. NO 在 O_2 /Mn₂ O_3 表面吸附之后,形成如图6所示的结构. 当



 O_2 吸附在 Mn bridge 位时, O_2 top 位上的吸附结构 最终与 Mn top 2 位的吸附结构一致, 统一将这两个

优化后的构型记为 O_2 /Mn bridge. 表 2 列出了 NO 在 O_2 /Mn₂ O_3 表面上吸附的吸附能和主要结构参

表 2 NO 在 O_2/Mn_2O_3 表面上吸附的吸附能和主要结构参数

Table 2 Adsorption energies and structural parameters for NO adsorption on $O_2/Mn_2O_3(110)$ surface

•	6		•	2 2 3 . ,	
Adsorption sites	${E_{ m ads}}\/{ m eV}$	dN-O₀₂ ∕Å	dN-O _№ ∕Å	dO-O ∕Å	∠ 0-N-0 ⁄°
Mn top 2-O ₂ /Mn top 3	-0.77	_	1.17	1.31	-
O ₂ /Mn top 3	-1.23	1.68	1.16	1.35	109.9
O_2/Mn bridge	-1.39	1.67	1.17	1.37	112.3

数. 当 NO 在 Mn top 2 位吸附, O_2 在 Mn top 3 位上 吸附时, NO 与 O_2 不能发生反应. NO 和 O_2 中的键 长分别为 1.17 和 1.31 Å. NO 在 O_2/Mn top 3 位的 吸附能为-1.23 eV, NO 与 O_2 中的一个 O 成键, 形 成了 ONOO* 结构, NO 分子的键长减小, 为 1.16 Å, O_2 分子的键长增加到 1.35 Å, ON—OO 的键长 为 1.68 Å, O—N—O 的夹角为 109.0°. NO 在 $O_2/$ Mn bridge 位 O_2 也形成了 ONOO* 结构, 吸附能为 -1.39 eV, NO 分子的键长减小, 为 1.17 Å, O_2 分 子的键长增加到 1.37 Å, ON—OO 的键长减小为 1.67 Å, O—N—O 键角为 112.3°. 在 NO₂ 分子中, N—O 键长为 1.20 Å, O—N—O 键角为 134.3°; Fajin 等^[28]在研究 NO 与 O_2 在 Au 表面的吸附时发 现, ONOO* 结构是最稳定的吸附结构和反应中间 体,该结构可分解形成吸附态的 NO₂ * 和 O*.

图 7 所示为 O₂/Mn bridge 位上吸附 NO 后的投 影态密度.对比图 4 中自由的 NO 分子和吸附在 Mn top 3 位后的投影态密度,可见 NO 与 O₂ 形成 ONOO*结构后,电子峰发生很大变化.NO 和 O₂ 的 电子峰广泛交叠,说明成键原子之间有强共价键作 用. O₂ 在 0~-6 eV 之间出现大量电子峰,此区域 是 Mn 的电子峰区间,说明 O₂ 与 Mn 之间有强相互 作用.此外,N 最外层有 5 个电子,若形成气相 ONOO 结构,会有未成键电子的存在,如图 4 中自 由的 NO 分子在-6.5 eV 处的电子峰.而对比图 7 中 N 的 PDOS 图,两个自旋方向的曲线重合度很 高,说明没有未成键电子.所以 Mn 与 ONOO*发生 了电子转移,为该结构提供了电子,使其未成键电 子成键.



图 7 O₂/Mn bridge 位上吸附 NO 后的投影态密度 Fig. 7 Projected density of states for NO bound on O₂/Mn bridge site (black curves for the majority spin and grey curves

for the minority spin)

3 结论

通过计算 NO 分子吸附在 Mn₂O₃ 表面的几何构 型、吸附能和电子性质得知,在 Mn₂O₃(110)表面 上,NO 倾向于吸附在 Mn top 位,吸附位 Mn 周围 的配位结构发生变化,使得 Mn 的电子向 NO 转移. Mn₂O₃ 表面吸附 O₂ 后再进一步吸附 NO,可形成 ONOO*结构,ONOO*是一种可直接分解生成 NO₂ 的反应中间态.通过对结合能分析,NO 和 O₂ 在表 面共吸附形成 ONOO* 结构时的吸附能高于单纯吸附 NO 时的吸附能.

参考文献:

 [1] a. Dranga B A, Lazar L, Koeser H. Oxidation catalysts for elemental mercury in flue gases-A review [J]. *Catal*, 2012, 2(1): 139–170.

b. Wang Shu-jie(王舒捷), Zou Gu-chu(邹谷初), Xu Yao(徐 尧), *et al.* Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO_x(Ce 基复合氧化物同时催化去除碳烟-NO_x 的性能研究) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2015, **29**(1): 60-67.

c. Zhu Rong-shu(朱荣淑), He Jian-sheng(何建昇), Yao Ze(姚泽), *et al.* Simultaneous removal of soot and NO_x with ruthenium-based Bi-noble metal catalysts(Ru 系 双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO_x) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2015, **29**(1): 68-74.

d. Xu Yao(徐 尧), Zou Gu-chu(邹谷初), Wang Shujie(王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of Li-CoO₂ for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 LiCoO₂ 及其同时催化去除碳烟和 NO_x性能研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催 化), 2015, **29**(1): 52-59.

 [2] a. Hunter B M, Gray H B, Müller A M. Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(22): 14120-14136.

b. Gao Rui-rui(高蕊蕊), Lou Xiao-rong(娄晓荣), Bai Wen-jun(白文君), et al. Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃(制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH₃ 选择催化还原 NO 反应 中催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子 催化), 2015, **29**(6): 563-574.

c. Song Zhong-xian (宋忠贤), Ning Ping (宁平), Li Hao(李 昊), *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO₂-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(不同 Ce/ Mn 摩尔比对 CeO₂-MnO_x 催化剂低温 NH₃ 选择性催化 还原 NO 的影响) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催 化), 2015, **29**(5): 422-430.

d. Tang Fu-shun(唐富顺), Zhao Hui(赵辉), Liu Jin (刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles(担载型 Co/SM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2015, **29**(3): 256-265.

e. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), et al. Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO₂ loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 负载活化半 焦光催化烟气脱硝) [J]. J Mol Catal(China)(分子 催化), 2015, **29**(2): 188-196.

[3] a. Qin H, Hu Y, Zhu C, et al. Functionalization of polyvinyl alcohol composite membrane by CoOOH for direct borohydride fuel cells [J]. Electrochem Commun, 2017, 77: 1-4.

b. Li Ling(李灵), Huang Ying-ping(黄应平), Zhang Ai-qing(张爱清), *et al.* Synthesis and visible-light photocatalysis performance research of BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃ (NO₃)₃ composite photocatalyst (BiVO₄/Bi₆O₆(OH)₃ (NO₃)₃ 复合光催化剂的制备及光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2016, **30**(5): 470-479.

c. Su Qian(苏 潜), Huang Yan(黄 妍), Zhang Yin(张 颖), et al. Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH₃ of Cu-SAPO-34(铜源对 Cu-SA-PO-34 氨催化还原 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2016, **30**(2): 151-158.

d. Yu Rui(喻 瑞), Zhao Zhen-chao(赵侦超), Zhang Zhen-yu(张振宇), *et al.* Effects of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/ Al-rich beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH₃(Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH₃-SCR 反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 428-434.

[4] a. Zhang Li-na(张丽娜), Deng You-quan(邓友全), Shi Feng(石峰). Preparation of Fe-doped TiO₂ for the selective oxidation of aromatic alcohols with oxygen under visible light irradiation (Fe 掺杂改性 TiO₂ 的制备及其 可见光催化醇氧化性能研究) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2015, 29(2): 179-187.

b. Xing Shuai (邢 帅), Jiang Hong (姜 宏), Xiong Chun-rong (熊春荣), et al. Research of silicon-based composite oxides supported on oxided cocount shell active carbon as denitration catalyst at low temperature (椰壳活性炭氧化后负载硅基复合氧化物低温脱硝催化剂的研究) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2016, **30**(2): 140-150.

c. Jin Qi-jie(金奇杰), Sui Guo-rong(眭国荣), Liu Qing(刘青), *et al.* Compatibility optimization of Mn-Mo-W-O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(Mn-Mo-W-O_x 脱硝催化剂活性组分的配伍优化)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31**

551

(2):159-168.

- [5] Li Zhen(李振), Lu Gong-xuan(吕功煊). The study of photoelectric chemical oxidation of water by nickel-modified WO₃ film (镍修饰 WO₃ 膜光电化学氧化水的研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2014, 28 (4): 351-358.
- [6] Xu H, Qu Z, Zong C, et al. MnO_x/graphene for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(11): 6823-6830.
- [7] Frey C E, Kwok F, Gonzálesflores D, et al. Mohney. Evaporated manganese films as a starting point for the preparation of thin-layer MnOx water-oxidation anodes [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2017, 1(5): 1162-1170.
- [8] Gao R, Zhang D, Maitarad P, et al. Morphology-dependent properties of MnO_x/ZrO₂-CeO₂ nanostructures for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. J Phys Chem C, 2013, 117(20): 10502-10511.
- [9] Ramírez A, Hillebrand P, Stellmach D, et al. Evaluation of MnO_x, Mn₂O₃, and Mn₃O₄ electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water [J]. J Phys Chem C, 2014, 118(26): 14073-14081.
- [10] Wu Z, Tang N, Xiao L, et al. MnO_x/TiO₂ composite nanoxides synthesized by deposition-precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation [J]. J Coll Interf Sci, 2010, 352(1): 143-148.
- Tang N, Liu Y, Wang H, et al. Mechanism study of NO catalytic oxidation over MnO_x/TiO₂ Catalysts [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(16): 8214-8220.
- Li X, Zhang S, Jia Y, et al. Selective catalytic oxidation of NO with O₂ over Ce-doped MnO_x/TiO₂ catalysts [J]. J Nat Gas Chem, 2012, 21(1): 17–24.
- [13] Chen Z, Liu X, Cho K, et al. Density functional theory study of the oxygen chemistry and NO oxidation mechanism on low-index surfaces of SmMn₂O₅ mullite [J]. Acs Catal, 2015, 5(8): 4913-4926.
- [14] Aslam R, Usman M R, Irfan M F. A comparative study of LHHW and ER kinetic models for NO oxidation over Co₃O₄ catalyst [J]. *J Environ Chem Eng*, 2016, 4(3): 2871-2877.
- [15] Sinthika S, Vala S T, Kawazoe Y, et al. CO oxidation prefers Eley-Rideal or Langmuir-Hinshelwood pathway: Monolayer vs. Thin Film of SiC [J]. Acs Appl Mater & Interf, 2016, 8(8): 5290-5299.
- [16] Du X, Gao X, Hu W, et al. Catalyst design based on DFT calculations: Metal oxide catalysts for gas phase NO reduction [J]. J Phys Chem C, 2014, 118(25): 13617– 13622.

- [17] Du X, Tang J, Chen Y, et al. Adsorption of As₄O₆ from flue gas by zeolites: Influence of pore structure and Al substitution [J]. Micro Mes Mater, 2017, 243: 22-27.
- [18] Dong Hong-zhi(董虹志), Yin Xiao-hong(尹晓红), Sui Dan-dan(隋丹丹), et al. Calculation of CO₂ adsorption on SrTiO₃(100) with density functional theory (基于密度泛函理论计算的 CO₂ 在 SrTiO₃(100)表面的吸附)
 [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2012, 26(6): 554-559.
- [19] Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Phys Rev B, 1996, 54 (16): 11169 – 11186.
- [20] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Comp Mater Sci, 1996, 6 (1): 15-50.
- [21] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the feneralized fradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys Rev B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [22] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy [J]. *Phys Rev B*, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [23] Joshi A, Rammohan A, Jiang Y, et al. Density functional theory (DFT) study of the interaction of ammonia with pure and tungsten-doped ceria [J]. J Mol Struc-Theochem, 2009, 912(1/3): 73-81.
- [24] Watkins M B, Foster A S, Shluger A L. Hydrogen cycle on CeO₂(111) surfaces: Density functional theory calculations [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(42): 15337– 15341.
- [25] Cockayne E, Levin I, Wu H, et al. Magnetic structure of bixbyite alpha-Mn₂O₃: A combined DFT+U and neutron diffraction study [J]. Phys Rev B, 2013, 87(18): 398-401.
- [26] Hsi H C, Chen C T. Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon [J]. *Fuel*, 2012, 98(6): 229-235.
- [27] Hadjiivanov K I. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy [J]. Catal Rev, 2000, 42(1/2): 71-144.
- [28] Fajin J L C, Cordeiro M N D S, Gomes J R B. DFT study on the reaction of NO oxidation on a stepped gold surface [J]. Appl Catal a-Gen, 2010, 379(1/2): 111– 120.

Density Functional Theory Study on the Adsorption of NO on $Mn_2 O_3(110)$ Surface

LIU Lu¹, ZHENG Cheng-hang², GAO Xiang²*

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: NO adsorption on $Mn_2O_3(110)$ surface was studied by first-principle calculations based on density functional theory. The structure parameter, adsorption energy and electronic structure of the adsorption configurations were calculated. It is found that NO is inclined to be adsorbed on the top of Mn ion. The adsorption energy is from -0.61 to -1.29 eV at four sites. After NO adsorption, the coordination structure around Mn ion has changed, and electron transfer has occurred from Mn to NO. NO adsorption on $Mn_2O_3(110)$ surface with one O_2 was further studied. ONOO^{*} structure was formed on $Mn_2O_3(110)$ surface. The adsorption energy in this condition (-1.23 and -1.39 eV) is higher than that when only NO is adsorbed. In ONOO^{*} structure, the density of states of NO and O_2 overlaps with each other, indicating the formation of strong covalent bond between the bonded ions. **Key words**: NO; Mn_2O_3 ; density functional theory; adsorption; catalysis