



密度泛函理论计算在 Fenton 技术研究中的应用

程 凡¹, 石冬妮^{1,2}, 蒋进元¹, 李君超¹, 李慧玲¹, 宋浩洋¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 沈阳航空航天大学, 辽宁沈阳 110121)

[摘要] Fenton 技术在废水治理方面的应用日益成熟, 但反应机理仍不十分明确。目前, 对 Fenton 技术反应机理的研究中, 基于密度泛函理论的量子化学计算方法发挥了重要作用。简述了密度泛函理论计算(DFT)在计算精度和速度方面的优势, 介绍了可实现密度泛函理论计算的软件的功能及特点。对均相铁基催化剂、非均相铁基催化剂、多种金属混合催化剂等不同种类铁基催化剂的模拟过程进行了简要介绍, 综述了密度泛函理论计算在预测类 Fenton 催化剂特殊结构、模拟不同污染物在不同条件下的降解过程、解释非均相催化剂表面催化机理与催化特性、揭示 Fenton 反应机理实质等方面的应用, 展望了密度泛函理论计算在阐明不同污染物降解机理、辅助水处理新技术与新型类 Fenton 催化剂的开发等方面的应用前景。

[关键词] 密度泛函理论计算; 类 Fenton; 催化机理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0027-08

Application of density functional theory calculation in Fenton technology research

CHENG Fan¹, SHI Dongni^{1,2}, JIANG Jinyuan¹, LI Junchao¹, LI Huiling¹, SONG Haoyang¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

2. Shenyang Aerospace University, Shenyang 110121, China)

Abstract: The application of Fenton technology in wastewater treatment is becoming more and more mature, but the reaction mechanism is still not very clear. At present, in the research on the reaction mechanism of Fenton technology, the calculation method of quantum chemistry based on density functional theory (DFT) has played an important role. The advantages of DFT calculations in terms of calculation accuracy and speed were briefly described, and the software functions and characteristics that could realize DFT calculations were introduced. The simulation process of different types of iron-based catalysts, such as homogeneous iron catalysts, heterogeneous iron-based catalysts, and multi-metal mixed catalysts were briefly introduced. The application of DFT calculations in predicting the special structure of Fenton-like catalysts, simulating the degradation process of different pollutants under different conditions, explaining the catalytic mechanism and characteristics of heterogeneous catalyst surfaces, and revealing the essence of the Fenton reaction mechanism were reviewed. The application of DFT calculations in elucidating the degradation mechanisms of different pollutants, new auxiliary water treatment technologies and the development of new Fenton-like catalysts were prospected.

Key words: density functional theory calculation; Fenton-like; catalytic mechanism

密度泛函理论(DFT)计算是量子化学计算领域的重要方法之一, 在计算反应能量参数、模拟物质相互作用过程、揭示化学反应机理方面发挥了重要作用。近年来, 计算机技术的迅速发展伴随着量子化

学软件的不断完善, 促使 DFT 计算在生物大分子、催化剂材料、化学反应等领域的应用越来越广泛。

作为一种传统高级氧化技术, Fenton 技术被广泛应用于处理高浓度难降解有机废水。传统 Fenton

反应利用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生羟基自由基^[1], 将废水中的有机物快速分解或转化为易生物降解的其他有机物。Fenton 技术具有反应快速、成本较低^[2]等优点, 但同时反应所需 pH 较低, 并伴随产生大量含铁污泥。为克服传统 Fenton 的缺陷, 研究者们通过辅以光能^[3-4]、电场^[5-6]、超声^[7]、微波^[8]等手段以及发展非均相催化剂^[9-10]对 Fenton 技术进行改良, 研究了具有 H_2O_2 利用率高、产铁泥量少、污染物矿化率高等优势的多种类 Fenton 技术^[11]。类 Fenton 技术发展迅速, 但在反应机理方面的研究仍然不足。过去对 Fenton 及类 Fenton 技术中催化剂的催化机理以及各类难降解物质降解机理的研究手段比较单一, 主要通过 XRD、XPS、SEM、BET、FTIR 等常用分析手段表征催化剂表面特性、空间结构、内部物质组成等, 然而受技术本身的原理和方法所限, 常用的表征手段无法精确表征催化剂几何构型和表面特性, 难以深入研究物质间相互作用及反应过程中的能量变化。

目前, 在 Fenton 机理的研究中, DFT 计算得到了广泛应用。一些学者使用 DFT 计算在难降解物质降解机理的研究、催化剂的结构分析以及作用机理等方面做了大量工作, 为更好地将 Fenton 技术应用于难降解废水研究提供了理论依据。笔者总结了 DFT 计算在 Fenton 技术研究领域的应用情况, 分析了理论计算在反应机理研究中的重要作用, 并对未

来 DFT 计算在 Fenton 领域的应用方向做出了展望。

1 密度泛函理论计算发展简述

1.1 DFT 理论概述

密度泛函理论(DFT)是通过粒子密度的表述方式来描述体系基态物理性质的一种量子理论^[12], 相对于从头算方法仅依靠光速、普朗克常数等最基本的物理常数求解薛定谔方程, 将波函数作为体系基本物理量的传统量子理论, 粒子密度仅为空间坐标的函数。而粒子密度通常可以通过实验直接观测, 使密度泛函理论更加直观, 给物理、化学和生物等领域的应用带来了很大的方便^[13]。不仅如此, 由于密度泛函包含了电子相关能的计算, 在提升了计算速度的同时, 结果也能保持较高计算精度。

1.2 DFT 计算实现方法

现阶段常用的分子与量子计算软件种类繁多, 密度泛函计算的商用计算程序相比于免费开源的软件使用频次更多。常用的免费软件与程序有 Molcas、ORCA、GAMESS(US)、Firefly、NWChem、Dalton、PSI4、Dirac、CP2K、MOPAC、DeMon2K、ACES II/III、CFOUR 等, 收费的常用软件与程序有 Gaussian、VASP、GAMESS(UK)、Molpro、Columbus、Turbomole、Spartan、ADF、Q-Chem、CRYSTAL、DMol3、AMPAC、Hyperchem 等。代表性的计算程序功能及特点见表 1。

表 1 计算程序功能及特点

Table 1 The function and characteristic of calculation program

名称	适用体系	程序功能及特点
Gaussian ^[14]	大分子等孤立体系与周期性体系	可计算过渡态能量和结构、键和反应能量、分子轨道、原子电荷和电势、振动频率、红外和拉曼光谱、核磁性质、极化率和超极化率、热力学性质、反应路径, 计算可以对体系的基态或激发态执行
VASP ^[15]	晶体、固体等周期性体系材料	可采用周期性边界条件计算材料的键长、键角、晶格常数、原子位置构型、体弹性模量和弹性常数、能级、电荷密度分布、能带、电子态密度、光学性质、磁性性质、晶格动力学性质等
Turbomole ^[16]	较小分子	除了几何优化、对能量和电子特性等的计算外, 其算法也着眼于在降低内存和硬盘需求的同时达到计算的快速稳定
ADF ^[17]	大分子、团簇等较大体系	作为世界上最早的 DFT 程序, 主要擅长于大分子、团簇等大体系性质的计算, 可计算能量、电子密度、热力学性质以及丰富的光谱性质等
DMol3 ^[18]	气相、溶液、固体等系统	限制和非限制性 DFT 计算、预测结构和能量、搜索和优化过渡态、图形显示反应路径、内坐标几何优化、计算频率等功能, 新增的功能还可对氢键进行模拟, 获得更准确的结构与其他计算结果
Molcas ^[19]	大分子体系	可用于计算分子结构、键能、化学反应的能垒、激发能(包括自旋-轨道耦合)、振动分辨吸收光谱以及各种分子特性等, 擅长激发态、过渡态以及过渡金属等体系的计算
ORCA ^[20]	擅长开壳层分子	可进行几何优化计算以及预测大量的不同理论级别的光谱参数, 特别着重于开壳层分子的光谱计算, 可以处理环境的影响和相对论效应

各种计算程序功能的完善与算法的优化为理论研究提供了必要的技术支撑, 极大地促进了化学、材料等领域相关技术与理论的发展, 同时多领域的发

展需求又推动了理论计算功能的丰富与完善。不仅如此, 进一步提升程序计算的精度与准确度、充分利用计算机硬件资源、优化用户界面、降低操作复杂程

度也将是众多计算程序未来发展的方向。

2 模拟催化剂几何构型

催化剂的成分组成、空间结构、表面官能团构成等都对反应的速率、方向、催化效率等有重要影响。近年来,一些研究者通过控制形貌、更改特定组分的含量以及化学形态^[21]、与载体复合^[22]等手段制备出一些新型的高效Fenton以及类Fenton催化剂,不仅可以在一定程度上克服传统Fenton技术产泥量大、反应条件苛刻、出水色度高等问题,还在催化剂回收重复使用等方面有了更大改善。多年来计算程序的不断完善使计算结果的精确性与可信度有了较高提升,研究者可利用计算程序模拟出可能的分子结构或者催化剂部分结构模型,经过数次几何优化找到能量最低的稳定状态,得到最终几何构型的计算结果,同时在几何优化的基础上得到各类光谱的理论参数^[23],再结合实验数据就可以在在一定程度上准确得到化合物的几何构型^[24]。

2.1 均相铁基催化剂

均相Fenton法可通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生链式反应产生氧化性较强的羟基自由基^[25],羟基自由基氧化能力仅次于氟单质,能够与污染物发生链式反应,将污染物矿化。均相系统具有催化效率高、氧化能力强等优点,但同时也存在局限性,铁离子水解产生大量铁泥,剩余铁离子还会造成出水色度高,可能造成潜在的二次污染,催化剂也难以回收再利用。

因此,均相Fenton催化剂研究重点在于保持催化反应高效快速的同时克服 Fe^{3+} 易沉淀的缺陷。Deling YUAN等^[26]为了克服铁离子沉淀的缺陷,提出了草酸辅助 Fe^{2+} 催化过氧化钙(CaO_2)降解污染物的方法,利用DFT模拟了草酸根配位 Fe^{2+} 的络合物均相催化剂结构,基于此结构分析了反应物质前沿分子轨道能量,研究表明 CaO_2 的前沿分子轨道能量接近于铁离子(Fe^{2+} , Fe^{3+}) d轨道的分子轨道能,促进了2种铁离子的电子转移。P. H. RAMOS等^[27]将铁的二吡啶甲酸络合物用作氧化喹啉的均相催化剂,利用DFT模拟了该催化剂的几何构型,基于该结构发现 H_2O_2 可优先与铁原子配位形成过氧配合物,并阐明了该配合物产生羟基自由基的机理,该络合物催化剂具有良好的催化性能,并提出了可能存在的光催化性质。

2.2 非均相铁基催化剂

基于均相Fenton催化剂的缺陷以及催化原理,研究者通过制备非均相类Fenton催化剂将过渡金属固定化,使其既能发挥催化效果,又可以减少金属离子溶出,进而减少铁泥产生,同时方便重复利用^[28]。

在非均相Fenton技术领域的铁基催化剂研究中,Yu YIN等^[29]制作了将单原子铁锚定在介孔分子筛(SBA-15)模板上的新型Fenton催化剂,利用DFT计算模拟了单原子铁催化剂的结构,明确了该结构的存在形式。实验表明单原子铁催化剂比负载在SBA上的聚合铁催化剂催化活性更好。P. NAZARI等^[30]用共沉淀法在还原石墨烯表面原位合成 Fe_3O_4 ,制备出了易回收、抗浸出、稳定性好的磁性均质纳米型催化剂。利用DFT计算对石墨烯和负载 Fe_3O_4 的石墨烯模型进行几何优化,考虑了 Fe_3O_4 在石墨烯片表面的所有可能位置,优化后得到能量最小的结构并计算了 Fe_3O_4 团簇与模拟石墨烯基板的吸附能,通过计算负载与石墨烯基板前后的电荷分布与HOMO-LUMO能量变化情况研究了负载剂与催化剂的电子相互作用,结果表明 Fe_3O_4 团簇与石墨烯基板的吸附作用提高了催化剂的催化活性。Yujia YANG等^[31]合成了包裹在三维石墨烯网络中的纳米级零价铁,在研究利用该催化剂催化降解磺胺嘧啶的过程中,使用DFT计算优化了简化的石墨烯基板上引入原子Fe的模型几何结构,利用该模型计算了石墨烯基板上电子分布情况,引入Fe原子后,相邻的C六元环上的电荷分布显著降低,表明具有高反应性的 Fe^0 倾向于将电子转移到石墨烯基板上,Fe原子周围和与O原子相连的C原子附近存在贫电子区域,而O原子与其他C原子周围存在富电子区域,为氧化还原反应的发生提供了潜在活性位点。

2.3 混合金属催化剂

均相铁基催化剂的诸多缺陷源于铁自身化学性质的影响,基于Fenton法基本原理,一些研究者致力于寻找其他具有稳定氧化还原电对的金属代替铁基催化剂。近年来,钴^[32]、锰^[33]、铈^[34]、铜^[35]、钒^[36]、镍^[37]等元素的类Fenton特性被相继发现,非铁基类Fenton催化剂的研究得到了长足的发展。

在非均相类Fenton催化剂的研究中,Jiayi LIU等^[38]利用DFT计算模拟了普鲁士蓝类似物(PBA)立方体晶体的催化剂结构,并模拟了 H_2O_2 与不同种类

Fe-Co PBA 催化剂表面的相互作用,比较了不同催化剂表面对 H_2O_2 的活化能力,计算了 H_2O_2 的吸附能以及催化剂表面上 H_2O_2 分子的总原子电荷 (Q)。结果表明 (100) 和 (111) 表面的吸附能 E_{ads} 分别为 -7.77 eV 和 -5.84 eV , 2 种表面上的吸附作用都很强,且 (100) 表面吸附更强。在 (100) 表面生成的羟基对分别吸附在 2 个不同的碳原子上,而它们吸附在 (111) 表面的同一个铁原子上。因此,由于羟基的分离,Fe-Co-PBA 的 (100) 表面比 (111) 表面更容易生成羟基自由基。在此基础上研究了不同晶型催化剂的不同催化活性。Jingren YANG 等^[39]制备了 N 掺杂碳材料负载 Fe、Co 原子的非均相催化剂,该催化剂在活化过一硫酸盐 (PMS) 降解双酚 A (BPA) 过程中活性很强,自由基猝灭实验与电子顺磁共振实验表明 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 是去除 BPA 的主要氧化活性物质。DFT 计算表明, N 配位双金属原子是活化 PMS 的高效反应活性中心,其具有中等强度吸附能,不仅促进了电子传递,同时避免了催化剂活性位点失效的问题。与金属原子相邻的吡咯氮为 BPA 的吸附位点,氧化活性物质迁移距离的缩短也对催化性能的提升产生了很大作用。Jian ZHANG 等^[40]制备了 Ce 掺杂的 $\text{CeO}_x/\text{FeOCl}$ 非均相催化剂,在中性、室温和自然光条件下对苯酚有较好的降解效果。紫外-可见漫反射光谱表明 $\text{CeO}_x/\text{FeOCl}$ 光吸收能力明显强于 FeOCl , 能够有效提高可见光利用率,而 Ce 的掺入也显著提高了催化剂比表面积,增强了吸附能力。实验表明,可见光照射条件下反应 50 min 时, FeOCl 的苯酚降解率为 10%, $\text{CeO}_x/\text{FeOCl}$ 的苯酚降解率为 29%, 光 Fenton 催化效果远高于光催化效果。DFT 计算表明,掺杂 Ce 后 FeOCl 结构发生变化, $\text{Fe}-\text{O}$ 键长的缩短意味着结构更加稳定,对总电荷密度的计算也表明 Fe 电正性提高,界面相互作用能力提升,从而催化性能提升。

除了对催化剂几何构型的模拟研究,应用类似方法也可对污染物及其降解产物等进行模拟优化。明确几何构型不仅对了解催化剂内部结构、解释化学性质有重要作用,也对进一步研究反应机理有重要意义。

3 研究 Fenton 反应过程

3.1 非均相催化剂的吸附作用

在研究非均相催化剂吸附作用时,通常是通过

对吸附能^[41]、吸附距离^[42]与取代能^[43]的计算研究催化剂吸附性能^[44]。Chunxiao ZHAO 等^[45]发现一种高自旋 Co-Fe 普鲁士蓝类似物对类 Fenton 催化反应中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生有较高的催化效率,分别研究了 M-Fe PBAs (M=Co、Cu、Fe、Ni)、Fe-Co PBA、Co-Co PBA 和 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 对双酚 A (BPA) 降解的催化效率,其中 Co-Fe PBA 展现出较高的稳定性与一定时间内最高的催化降解速率。DFT 计算与实验表明高自旋 Co 促进了 PMS 的 SO_4-OH 键的加长,增强了吸附作用,促进了电荷转移。Xuning LI 等^[46]合成了一系列具有良好控制形态的石墨烯包裹 TMN ($\text{Fe}_x\text{Mn}_{6-x}\text{Co}_4-\text{N}@\text{C}$), 发现随着 Mn 含量的增加, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{6-x}\text{Co}_4-\text{N}@\text{C}$ 的催化性能大大提高。DFT 计算表明,氮化四锰 (Mn_4N) 催化的 PMS 大大降低了吸附能并促进了电子转移。通过对吸附过程中能量参数的计算,可以明确催化剂针对特定分子吸附性能强弱不同的原因,更好地指导催化剂的制备条件优化与改性方向。

3.2 Fenton 反应机理实质

Fenton 反应机理复杂,几十年来众多学者围绕反应中能起到降解污染物作用的强氧化剂展开了研究。目前被广泛接受的机理有 2 种:一是认为羟基自由基为反应中的强氧化剂的 Haber-Weiss 机理^[47],二是认为 FeO^{2+} 是反应中强氧化剂的 Bray-Gorin 机理^[48]。近年来一些研究者利用 DFT 计算方法针对 2 种机理进行了进一步研究。I. I. ZAKHAROV 等^[49]基于 Haber-Weiss 机理利用 DFT 计算发现 Fenton 反应中铁离子以纯水合亚铁离子与纯水合铁离子参与反应时吉布斯自由能变化量的计算结果为正,从热力学角度出发该反应难以发生,而在第一配位层中存在一个硫酸根离子时吉布斯自由能变化量计算结果为负,且实验结果表明此时催化效果最好。H. F. LU 等^[50]基于 Bray-Gorin 机理利用 DFT 计算方法对不同 pH 条件下的 Fenton 反应中间体进行计算,结果表明主要氧化物高价氧化铁在不同 pH 范围内的水合物有 3 种不同的质子化状态,分别具备不同的氧化能力,高价氧化铁的氧化能力主要取决于配体电荷数量而非轴向配体效应。不难看出在仅利用实验手段较难探索反应机理时,理论计算在解释实验现象、揭示深层次反应机理、加深对 Fenton 反应实质认识方面发挥了重要作用。

3.3 污染物降解机理研究

由于Fenton反应机理的复杂性,不同反应条件下氧化活性物质的种类常有较大变化,且发挥作用的途径与最终效果都有显著差异。同时,不同污染物的降解路径差异也很大,一些复杂污染物降解过程中中间体较多且复杂,常有多种因素影响处理结果。反应物往往需要经过多个中间反应才能最终得到反应产物,其中还往往伴随一些副反应的发生。了解反应过程中的具体物质变化过程、各中间反应的速率及难易程度是明确污染物降解机理的关键。

通过一些仪器与表征手段可以得出反应的大致过程与中间产物,而利用DFT计算不仅可以模拟出一些中间体的几何构型,还可以通过频率计算从虚频计算结果分辨中间体与过渡态^[51],再对过渡态进一步进行内禀反应坐标计算^[52],验证过渡态是否可以连接反应物与生成物^[53]。Lejin XU等^[54]用DFT计算研究了Fenton氧化处理阳离子树脂的降解机理,对阳离子树脂、磺化苯乙烯-二乙烯基苯单体、中间体和产物进行了几何优化和频率分析,结果表明树脂颗粒的溶解是由于磺化芳环的脱硫和Fenton反应中形成的羟基自由基对聚合物主链的氧化裂解。

对模型进行结构优化后可以利用程序计算焓、自由能、键能等能量参数,从而判断化学反应的方向、限度、分子结构的稳定性与反应的热效应。Yunting WANG等^[55]研究了使用Cu板作为阳极的电Fenton系统原位生成Cu⁺催化剂的类Fenton催化活性,为了研究Cu⁺/H₂O₂和Cu²⁺/H₂O₂的反应活性,计算了2种反应的吉布斯自由能,判断反应是否为自发反应,发现Cu⁺/H₂O₂的 ΔG 为140.83 kJ/mol,比Cu²⁺/H₂O₂的 ΔG (325.64 kJ/mol)更低,这表明Cu⁺应该表现出比Cu²⁺更好的H₂O₂活化性能。Dandan CHEN等^[56]在水热处理和FeSO₄/Ca(ClO)₂氧化联合作用改善污泥脱水性能的研究中,重点研究了细胞外多聚物的降解机理,通过键序分析与键解离焓(BDE)分析发现聚 γ -谷氨酸中羧基的C—C键和聚赖氨酸中的羟基,其BDE均大于62.76 kJ/mol,但对于C—O键,其BDE低于62.76 kJ/mol,且在水热处理过程中这些键比其他键更容易断裂。

明确不同污染物降解过程可以从反应中间体以及过渡态的结构和化学性质上寻找影响催化反应的影响因素,还可解释某些初始反应条件对催化效果

影响的原因与机理,对提升催化效率、提高污染物降解效果有重要作用。

4 催化剂表面催化机理研究

催化剂不同的表面特性对增强催化活性、提高可重复使用性都有较大影响。了解催化剂表面特性重点在于明确催化活性位点的种类、数量、暴露程度与作用机理。

4.1 基于催化剂表面特殊结构及官能团催化机理

在非均相Fenton领域^[57],得到几何优化后的催化剂表面模型后,可通过研究表面结构得出催化剂表面成分组成与几何构型。对催化剂表面官能团以及其他结构的模拟不仅可以研究催化剂某些化学性质,还可以研究催化剂与催化活性物质的相互作用机理。Xiongbao DONG等^[58]研究了掺入伊利石微球对Co₃O₄纳米球结晶尺寸与结晶度的影响,结果表明结晶度的降低造成的大量模糊的晶格边界,形成了氧空位。利用DFT计算阐明了大量氧空位对PMS的催化活性的影响,将PMS分子吸附在裸露的Co₃O₄与具有大量氧空位的伊利石负载的Co₃O₄时,PMS分子O—O键长度显著加长,促进了O—O键断裂与SO₄^{·-}的生成,从而提高了催化效率。Haitao LI等^[59]制备了Mn掺杂的CeO₂类Fenton催化剂,利用DFT计算首先模拟了Mn表面掺杂与体掺杂的构型,能量计算表明表面更有利于Mn掺杂。为了确认H₂O₂在催化剂表面的吸附位点,计算得到Ce位吸附能为-0.613 eV,远低于Mn位的-0.005 eV;作为比较,还计算了H₂O₂在纯CeO₂催化剂上的吸附能量,其值较高,为-0.277 eV。结果表明,H₂O₂分子应优先吸附在Ce位,Mn(Ⅱ)的掺杂明显提高了CeO₂对H₂O₂的吸附能力。此外,该项研究还模拟了H₂O₂分子被吸附到催化剂表面之后的分解过程,发现Ce仅损失了较少电荷,而Mn贡献了大部分电荷,表明Mn的掺入有利于调节电子分布,从而提高催化活性。

4.2 从催化剂价电子密度推测反应活性中心

催化剂活性与表面活性原子价电子密度有关,通过改善催化剂成分以及制备条件促进催化剂表面电荷转移、构建多重反应中心对改善催化性能有重要意义。Yuan ZHUANG等^[60]制备了N掺杂FeOOH/rGO水凝胶催化剂,利用DFT计算研究了催化剂价电子分布密度,推测反应具有双活性中心,氮元素的

掺杂也进一步增强了反应中心的活性。实验表明重复使用5次后该催化剂仍有较好的稳定性。

通过计算价电子密度可得到催化剂表面的电子分布情况,从而推测催化剂活性位点的种类与数量,还可以从几何构型推测反应中心的暴露程度。Lai LYU等^[61]在 CuAlO_2 基板上原位合成了 Cu(II) 络合的氮化碳化合物 $[\text{CN-Cu(II)-CuAlO}_2]$,DFT计算表面原子价电子密度表明,在阳离子- π 键相互作用下,通过 CN-Cu 中的 C-O-Cu 桥, Cu 和 C 位置周围产生了双重反应中心。在类Fenton反应过程中, Cu 周围的富电子中心负责将 H_2O_2 有效还原为 $\cdot\text{OH}$, C 周围的贫电子中心捕获 H_2O_2 或污染物中的电子并将其转移到 C-O-Cu 桥中。

通过DFT计算研究催化剂表面催化机理对于研究出高效、可重复使用、性价比高的催化剂有重要意义。Guangfei YU等^[62]制备出一种4-苯氧酚分子掺杂的还原氧化石墨烯纳米复合材料(rGO-4-PP Nc)作为无金属类Fenton催化剂,通过DFT计算价电子密度发现 rGO-4-PP Nc 可以通过在 C-O-C 桥上形成富电子的 O 中心和缺电子的 C 中心,实验结果表明该材料有良好的类Fenton催化活性。

5 结论及展望

DFT计算在Fenton技术研究领域的应用一定程度推动了反应与催化机理研究。在明确一些污染物降解的具体过程方面,不仅可以寻找限速步骤,还能从各部分反应的特点中发现影响反应进行的各种原因,以便与实验相结合研究最佳反应条件。对焓、熵、自由能、表面能、吸附能等各种能量参数的计算可以定量描述各种反应的难易程度,一定程度上解释反应机理。在催化剂的研究方面,电荷分布和表面形貌等计算结果对催化机理有了更为细致精准的描述,揭示了不同催化剂不同催化特性的微观原因。

目前,除了因程序自身特性导致同一参数计算结果有差异外,也有对计算结果理解不到位、未能充分利用计算结果解释反应机理的情况。随着模拟计算在Fenton理论研究领域应用的更加深入,不仅对于计算结果的严谨性有了更高追求,也对计算程序操作者的综合素质有了更高的要求。只有熟练掌握软件操作,明晰程序各项功能,了解各种方法背后的基本原理,才能更好发挥理论计算的重要作用。

未来在Fenton新型催化剂研发过程中,进一步使用DFT计算预测催化剂性质、指导催化剂改性方向将有效降低催化剂研发成本,缩短研发周期。同时,DFT计算也将解释新型材料特性方面发挥重要作用。在复杂有机污染物降解机理研究中,DFT计算可从明确污染物降解过程、寻找限制反应进行的因素入手,优化反应条件,改善污染物处理效果,降低Fenton技术成本,进一步推动Fenton技术发展。

参考文献

- [1] WALLING C. Intermediates in the reactions of Fenton type reagents[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1998, 31(4): 155-157.
- [2] LLOYD R V, HANNA P M, MASON R P. The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction[J]. *Free Radic Biology Medicine*, 1997, 22(5): 885-888.
- [3] 王维明. 非均相光芬顿深度处理焦化废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
WANG Weiming. The research on advanced treatment of coking wastewater by heterogeneous photo-Fenton[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [4] RUPPERT G, BAUER R, HEISLER G. The photo-Fenton reaction: An effective photochemical wastewater treatment process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993, 73(1): 75-78.
- [5] 肖华, 周荣丰. 电芬顿法的研究现状与发展[J]. *上海环境科学*, 2004, 23(6): 253-256.
XIAO Hua, ZHOU Rongfeng. Present situation and development of study on electro-Fenton process[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2004, 23(6): 253-256.
- [6] BRILLAS E, SIRE S I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [7] 刘旭. 超声波协同Fenton法处理染料废水的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
LIU Xu. Study on degradation of dyeing wastewater by ultrasound-Fenton method[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2009.
- [8] 黄卫红, 阮介兵, 陈义群, 等. 微波辅助芬顿试剂降解联苯胺废水的研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(8): 130-133.
HUANG Weihong, RUAN Jiebing, CHEN Yiqun, et al. Synergetic degradation of benzidine wastewater by microwave/Fenton reagent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(8): 130-133.
- [9] 李君超, 蒋进元, 张伟, 等. 纳米 Fe/Co 合金类Fenton降解盐酸四环素及影响因素[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(4): 757-764.
LI Junchao, JIANG Jinyuan, ZHANG Wei, et al. Oxidative degradation of tetracycline hydrochloride using nano Fe/Co alloy and H_2O_2 under Fenton conditions[J]. *Research of Environmental Sciences*,

- 2018, 31(4): 757-764.
- [10] 韩金栋, 蒋进元, 李君超, 等. 纳米 Fe/Co 催化降解土霉素效果及影响因素研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(10): 2335-2341.
HAN Jindong, JIANG Jinyuan, LI Junchao, et al. Oxidative degradation of oxytetracycline using nano Fe/Co catalyst and H_2O_2 under Fenton conditions[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(10): 1-10.
- [11] 张潇逸, 何青春, 蒋进元, 等. 类芬顿处理技术研究进展综述[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(6): 58-61.
ZHANG Xiaoyi, HE Qingchun, JIANG Jinyuan, et al. Study progress of class-Fenton treatment technology[J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(6): 58-61.
- [12] 李震宇, 贺伟, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 192-202.
LI Zhenyu, HE Wei, YANG Jinlong. Recent progress in density functional theory and its numerical methods[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(2): 192-202.
- [13] LIU Shubin. Conceptual density functional theory and some recent developments[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(3): 590-600.
- [14] PALACIOS J J, PÉREZ-JIMÉNEZ A J, LOUIS E, et al. Molecular electronics with Gaussian98/03[J]. Computational Chemistry: Reviews of Current Trends, 2005, 9: 1-46.
- [15] KRESSE G G, FURTHMÜLLER J J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [16] VON ARNIM M, AHLRICHS R. Performance of parallel Turbomole for density functional calculations[J]. Journal of Computational Chemistry, 1998, 19(15): 1746-1757.
- [17] TE VELDE G, BICKELHAUPT F M, BAERENDS E J, et al. Chemistry with ADF[J]. Journal of Computational Chemistry, 2001, 22(9): 931-967.
- [18] DELLEY B. DMol3 DFT studies: From molecules and molecular environments to surfaces and solids[J]. Computational Materials Science, 2000, 17(2/3/4): 122-126.
- [19] AQUILANTE F, VICO L D, FERRÉ N, et al. Software news and update Molcas 7: The next generation[J]. Journal of Computational Chemistry, 2017, 31(1): 224-247.
- [20] NEESE F. Software update: The ORCA program system, version 4.0[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2017, 8(1): e1327.
- [21] FENG Hongru, SONG Shuang, ZHANG Xiaole, et al. Synergistically enhancing Fenton-like degradation of organics by in situ transformation from Fe_3O_4 microspheres to mesoporous Fe, N-dual doped carbon[J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 550-559.
- [22] 陈佳敏, 周长松, 杨宏旻, 等. $Mo/Fe_3O_4(111)$ 表面对燃煤烟气汞吸附的密度泛函研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(5): 525-532.
- CHEN Jiamin, ZHOU Changsong, YANG Hongmin, et al. A DFT study on the adsorption of various mercury species in the coal combustion flue gases on the Mo-doped $Fe_3O_4(111)$ surface[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(5): 525-532.
- [23] 王健, 应晓, 刘海洋. 5, 15-二(五氟苯基)-10-(2-氨基苯基)金属卟啉的二阶非线性光学性质[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 52(2): 31-40.
WANG Jian, YING Xiao, LIU Haiyang. Second-order nonlinear optical properties of 5, 15-bis(pentafluorophenyl)-10-(2-amino-phenyl) metal corrole[J]. Journal of South China Normal University: Natural Science Edition, 2020, 52(2): 31-40.
- [24] 钟建英, 王强, 林莘, 等. SF_6 在微水微氧下放电分解机理的研究[J]. 高压电器, 2020, 56(5): 1-7.
ZHONG Jianying, WANG Qiang, LIN Xin, et al. Study on discharge decomposition mechanism of SF_6 under micro-water and micro-oxygen[J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(5): 1-7.
- [25] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51-59.
- [26] YUAN Deling, ZHANG Chen, TANG Shoufeng, et al. Enhancing CaO_2 fenton-like process by $Fe(II)$ -oxalic acid complexation for organic wastewater treatment[J]. Water Research, 2019, 163: 114816.
- [27] RAMOS P H, LA PORTA F A, DE RESENDE E C, et al. Fe-DPA as catalyst for oxidation of organic contaminants: Evidence of homogeneous Fenton process[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2015, 641(5): 780-785.
- [28] 阿旺次仁, 李红娜, 唐哲仁, 等. 以一种黏土矿物材料为非均相类芬顿催化剂对甲基橙的降解[J]. 环境科学研究, 2017, 30(11): 1769-1776.
AWANG Ciren, LI Hongna, TANG Zheren, et al. Clay mineral material as catalyst in Fenton-like reactions for degradation of methyl orange[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(11): 1769-1776.
- [29] YIN Yu, SHI Lei, LI Wenlang, et al. Boosting Fenton-like reactions via single atom Fe catalysis[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 11391-11400.
- [30] NAZARI P, SETAYESH S R. Effective degradation of reactive red 195 via heterogeneous electro-Fenton treatment: Theoretical study and optimization[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16: 6329-6346.
- [31] YANG Yujia, XU Lejin, LI Wuyang, et al. Adsorption and degradation of sulfadiazine over nanoscale zero-valent iron encapsulated in three-dimensional graphene network through oxygen-driven heterogeneous Fenton-like reactions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118057.
- [32] FERNANDEZ J, MARUTHAMUTHU P, RENKEN A, et al. Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the

- oxone/ Co^{2+} reagent in Fenton-like processes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(3): 207-215.
- [33] YAO Yunjin, CAI Yunmu, WU Guodong, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-like reaction in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 296: 128-137.
- [34] ZANG Chengjie, ZHANG Xiansong, HU Shiyu, et al. The role of exposed facets in the Fenton-like reactivity of CeO_2 nanocrystal to the orange II [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 216: 106-113.
- [35] SHENG Yiyi, SUN Yang, XU Jing, et al. Fenton-like degradation of rhodamine B over highly durable Cu-embedded alumina: Kinetics and Mechanism[J]. Aiche Journal, 2018, 64(2): 538-549.
- [36] ZHANG Yuanyuan, HE Chun, DENG Jingheng, et al. Photo-Fenton-like catalytic activity of nano-lamellar $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ in the degradation of organic pollutants[J]. Research on Chemical Intermediates, 2009, 35: 727-737.
- [37] YAO Yunjin, CHEN Hao, LIAN Chao, et al. Fe, Co, Ni nanocrystals encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as Fenton-like catalysts for organic pollutant removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 129-139.
- [38] LIU Jiayi, LI Xuning, LIU Biao, et al. Shape-controlled synthesis of metal-organic frameworks with adjustable Fenton-like catalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(44): 38051-38056.
- [39] YANG Jingren, ZENG Deqian, LI Jun, et al. A highly efficient Fenton-like catalyst based on isolated diatomic Fe-Co anchored on N-doped porous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 404: 126-376.
- [40] ZHANG Jian, YANG Mengxue, LIAN Ye, et al. Ce^{3+} self-doped $\text{CeO}_2/\text{FeOCl}$: An efficient Fenton catalyst for phenol degradation under mild conditions[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(10): 3476-3485.
- [41] 孙艳. 低覆盖度 CO 分子在 Ni(110) 面的吸附研究[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37(5): 644-648.
- SUN Yan. Study on adsorption of CO molecules on Ni(110) surface with low coverage[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2020, 37(5): 644-648.
- [42] 王邸博, 陈达畅, 皮守苗, 等. 基于密度泛函理论的 SF_6 分解组分在 ZnO(0001) 吸附及传感性能研究[J]. 电工技术学报, 2020, 35(7): 1592-1602.
- WANG Dibo, CHEN Dachang, PI Shoumiao, et al. Density functional theory study of SF_6 decomposed products over ZnO(0001) with gas sensing properties[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(7): 1592-1602.
- [43] 孟宇, 刘小艳, 白苗苗, 等. Cu 单原子修饰对 Fe(111) 表面 CO 吸附性能及电子性质调变的第一性原理研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(4): 440-447.
- MENG Yu, LIU Xiaoyan, BAI Miaomiao, et al. First-principles study on the CO adsorption and electronic properties of Fe(111) modified by Cu single atom[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(4): 440-447.
- [44] 刘映帆, 龙高远, 韩高端, 等. Pt-Sn/ Al_2O_3 蜂窝催化剂催化氧化 C_6 烃[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1437-1443.
- LIU Yifan, LONG Gaoyuan, HAN Gaorui, et al. Catalytic oxidation of C_6 hydrocarbons on Pt-Sn/ Al_2O_3 honeycomb catalysts[J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1437-1443.
- [45] ZHAO Chunxiao, LIU Biao, LI Xuning, et al. A Co-Fe prussian blue analogue for efficient Fenton-like catalysis: The effect of high-spin cobalt[J]. Chemical Communications, 2019, 55(50): 7151-7154.
- [46] LI Xuning, AO Zhimin, LIU Jiayi, et al. Topotactic transformation of metal-organic frameworks to graphene-encapsulated transition-metal nitrides as efficient Fenton-like catalysts[J]. Acs Nano, 2016, 10(12): 11532-11540.
- [47] HABER F, WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1934, 147(861): 332-351.
- [48] BRAY W C, GORIN M H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron[J]. Journal of the American Chemical Society, 1932, 54(5): 2124-2125.
- [49] ZAKHAROV I I, KUDJUKOV K Y, BONDAR V V, et al. DFT-based thermodynamics of Fenton reactions rejects the 'pure' aquacomplex models[J]. 2011, 964(1/2/3): 94-99.
- [50] LU H F, CHEN Huifen, KAO Chailin, et al. A computational study of the Fenton reaction in different pH ranges[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(35): 22890-22901.
- [51] 齐大彬, 罗旭东, 姚君, 等. CO 在 Pd 平板与 Pd_{38} 团簇表面上的催化氧化机理研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(4): 432-439.
- QI Dabin, LUO Xudong, YAO Jun, et al. Catalytic oxidation of CO on Pd_{38} cluster and Pd slab, a computational study[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(4): 432-439.
- [52] 王永成, 吴琳瑜. Pd_n ($n=1\sim4$) 团簇催化 CO 还原 N_2O 的机理研究[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2020, 56(3): 68-76.
- WANG Yongcheng, WU Linyu. Study on the mechanism of N_2O reduction by CO over Pd_n ($n=1\sim4$) cluster[J]. Journal of Northwest Normal University: Natural Science, 2020, 56(3): 68-76.
- [53] 张红, 唐留. p 型掺杂剂 Cp_2Mg 在 MOCVD 气相中的反应机理研究[J]. 化工学报, 2020(7): 3000-3008.
- ZHANG Hong, TANG Liu. Study on reaction mechanism of p-type dopant Cp_2Mg in MOCVD gas phase[J]. CIESC Journal, 2020(7): 3000-3008.
- [54] XU Lejin, MENG Xiang, LI Ming, et al. Dissolution and degradation of nuclear grade cationic exchange resin by Fenton oxidation combining experimental results and DFT calculations[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 361: 1511-1523.

(下转第 44 页)