

文章编号:1674-2869(2018)04-0366-05

密度泛函理论在过渡金属氧化物催化剂中的应用

杜虹波^{1,2,3}, 闫志国^{*1,2,3}, 殷霞^{1,2,3}, 高琪^{1,2,3}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

3. 新型反应器与绿色化学工艺重点湖北省实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

摘要: 密度泛函理论在催化剂理论研究领域应用广泛, 但传统密度泛函理论在用来研究强关联体系时仍存在不少缺陷需要修正。简单介绍了过渡金属氧化物催化剂和引入在位库伦相互作用校正的密度泛函理论(DFT+U), 综述了过渡金属氧化物催化剂在环境催化、光催化、电催化等领域的应用, 以及近年来国内外对于使用DFT+U方法研究过渡金属氧化物催化剂的工作, 为使用DFT+U方法设计和改良过渡金属氧化物催化剂提供了思路和发展方向。

关键词: 密度泛函理论; 强关联体系; 过渡金属氧化物催化剂; DFT+U

中图分类号: O641.12 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.003

Application of DFT+U Method in Transition Metal Oxides Catalyst

DU Hongbo^{1,2,3}, YAN Zhiguo^{*1,2,3}, YIN Xia^{1,2,3}, GAO Qi^{1,2,3}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China;

3. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology(Wuhan Institute of Technology),
Wuhan 430205, China

Abstract: Density functional theory (DFT) has been widely used in the field of catalyst theory research. However, the traditional DFT has many drawbacks in the study of strongly correlated systems. The present study briefly introduced transition metal oxide catalysts and density functional theory calculations correlated by on-site coulomb interactions (DFT+U), reviewed the applications of transition metal oxide catalysts in environmental catalysis, photocatalysis, electrocatalysis, and the studies of the transition metal oxides catalysts with DFT+U method in recent years. It gives ideas for the further study in the design and improvement of transition metal oxides catalysts with DFT+U.

Keywords: density function theory; strongly correlated systems; transition metal oxide catalyst; DFT+U

21世纪以来随着计算机水平的飞速发展, 科学家可以通过理论计算的方法从分子、原子尺度来对材料的性质、结构进行研究。根据研究对象不同空间及时间尺度上的要求, 计算化学主要使用的方法有量子力学、分子动力学、蒙特卡洛方

法、有限元分析等。其中量子力学中的密度泛函理论由于其具有较高的计算准确度以及相对较小的计算量, 使得大分子系统的计算成为可能。如今密度泛函理论已成为量子化学领域应用最为广泛的计算方法。在多相催化领域, 密度泛函理论

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目(2013CFA091); 武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2017130)

作者简介: 杜虹波, 硕士研究生。E-mail: 704424069@qq.com

*通讯作者: 闫志国, 博士, 教授, 硕士研究生导师。E-mail: samanyan@163.com

引文格式: 杜虹波, 闫志国, 殷霞, 等. 密度泛函理论在过渡金属氧化物催化剂中的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 366-370, 376.

通过计算,可以获得分子或者晶体的几何与电子结构、体系能量、催化反应过程中分子吸附、反应途径及机理等信息,为现有催化剂的研究改良以及新型催化剂的设计提供有利的理论依据。

1 过渡金属氧化物催化剂的应用

过渡金属氧化物(transition metal oxides, TMOs)具有氧化还原和酸碱两方面的催化性能,是工业上非常重要的一类催化剂。常见TMOs催化剂的结构类型主要有 M_2O 、 MO 、 M_2O_3 、 MO_2 、 M_2O_5 、 MO_3 等6种。相比于过渡金属催化剂,TMOs催化剂更耐热,且抗毒性更强,还具有光敏、热敏、杂质敏感等性能,广泛应用于环境催化、电催化、光催化等领域^[1]。

自20世纪90年代以来,随着公众意识的增长,环境催化高速发展。作为贵金属催化剂的替代,TMOs催化剂在废气处理、大气氮氧化物的分解、污水处理等方面都有广泛的应用^[2]。Luo等^[3]通过 H_2 -TPR研究了CuO-CeO₂催化剂的还原性能得出结论,高分散的CuO是催化CO氧化的主要活性物质;Zhen等^[4]在不同的水热温下合成具有不同孔径和壁厚的KIT-6样品,并将其用做硬模板制备介孔Co₃O₄催化剂,结果表明通过在80℃下合成的KIT-6制备的介孔Co₃O₄表现出最高的N₂O催化活性;Ma等^[5]通过一步水热法成功合成了金属(Ce、Co、Fe)掺杂的锰矿锰氧化物(M-OMS-2),发现不同金属离子掺杂的K-OMS-2催化剂在臭氧活性分解中差异明显,为研发净化含臭氧废气的催化剂提供思路;Elsafy等^[6]发现片状结构的NiO材料,其片内分别含有平均孔径分别为0.5 nm、4 nm的微孔与介孔,片间的多级多孔结构由270 nm的大孔组成,对于有机污染物的降解有着优异的催化性能。

过渡金属氧化物也可以作为光催化剂。太阳能驱动的水分解被认为是下一代的候选能源,析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)是其核心反应之一,以TiO₂为基础光催化剂已长期被用作理解OER反应模型^[7]。Yue等^[8]报道了在TiO₂中掺入C、N、F等元素,能不同程度地提高TiO₂对可见光的响应能力;Badawy等^[9]通过溶胶-凝胶法制备了Ag掺杂ZnO薄膜,并测试其光催化活性,实验发现当Ag掺杂量质量分数6%时,材料表现出最高的光催化活性;Zhao等^[10]采用纳米铜线上外延生长的方法,获得多级分支的Cu₂O纳米线材料,将此材料应用到光催化产氢研究中,实验发现

多级分支Cu₂O纳米线的光催化活性是Cu₂O纳米粒子的20多倍。

燃料电池、金属-空气电池等作为是近年来能源转化的热门研究课题,作为贵金属催化剂的替代品,TMOs催化剂的研发和改进意义重大^[11]。Debart等^[12]研究发现可以使用 α -MnO₂作为锂空气电池的阴极催化剂,可以得到更高容量的锂电池;Kim等^[13]研究了3种不同形态的Co₃O₄纳米粒子,发现这些纳米粒子的结构形态强烈影响空气电极的电化学性能,其中绒毛状Co₃O₄纳米粒子比其他形态具有更好的放电能力;Zhang等^[14]通过毛细管诱导法制备了碳涂覆的V₂O₅纳米晶体作为锂离子电池的高性能阴极材料;Li等^[15]在O₂氛围下通过调节热处理MnO₂的温度,制得了含不同氧缺陷浓度的 β -MnO₂,发现通过调节氧缺陷的浓度可以有效调节 β -MnO₂的电子结构和催化性能。

2 密度泛函理论

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论(density functional theory, DFT)的基本思想是将固体、分子和原子的基态物理性质都通过电子密度函数而不再是电子波函数来描述。密度泛函理论建立在Kohn和Hohenberg所证明的两个定理^[16],以及Kohn和Sham于19世纪60年代中期所推导的KS方程的基础上的^[17]。在KS方程中,体系中电子的总能量与其电子密度 $\rho(r)$ 的关系可表示为:

$$E[\rho(r)] = E_V[\rho(r)] + E_T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$
其中, $E_V[\rho(r)]$ 为外场势能; $E_T[\rho(r)]$ 表示电子的动能; $E_H[\rho(r)]$ 表示电子间的库伦作用; $E_{xc}[\rho(r)]$ 表示电子的交换关联能。

1998年的诺贝尔化学奖被授予给了现代密度泛函理论的提出者Walter Kohn和波函数的提出者John A. Pople,以表彰他们在发展用于研究分子性质与化学反应过程的量子化学方法方面的开创性贡献。瑞典皇家科学院称“密度泛函理论导致了量子化学的第二次革命。如果没有Kohn^[18]的开创性工作,这一点是不可能发生的”。

从简单元素到复合化合物,现代密度泛函理论计算的材料既可以是原子和分子,也可以是三维固体,以及二维界面和表面。在许多情况下,密度泛函理论可以准确地预测各种材料性质。密度泛函理论自提出以来,不仅在量子化学领域应用广泛,也是凝聚态物理学、材料科学、生命科学等

领域的有力研究工具^[19]。

2.2 DFT+U 理论

尽管密度泛函理论可以对大多数材料进行计算,但是传统的密度泛函理论在计算强关联体系时得到的结果并不够准确,强关联体系中 d/f 轨道电子是局域化的,自旋电子间、自旋电子与内层电子间存在相互作用,而传统密度泛函理论采用的单电子近似法忽略了这种相互作用,需要对其进行校正。近年来用于校正的方法有 DMFT(dynamical mean-field theory)、HF(hatree-fock)、DFT+U(density functional theory calculations correlate on-site coulomb interactions)、杂化泛函等^[20],由于 DFT+U 的表述简单,计算周期较短且成本低廉,仅略高于传统 DFT 计算,所以 DFT+U 的使用更为普遍。

DFT+U 方法在处理强关联体系时,对于 s 、 p 轨道上的电子仍采用传统 DFT 方法处理,但将一个哈密顿量 Hubbard (U) 增加在 d 或 f 轨道上的电子上,用来描述电子间的相互作用,以克服传统 DFT 方法的缺陷。对不同的体系来说, U 值的选取会影响计算的结果,目前确定 U 值的方法主要分为两种:一种是根据实验数据采用半经验的方式调整 U 值,另一种则是通过严格计算交互作用参数确定 U 值^[21]。

LDA(local density approximation)+ U 方法最初由 Anisimo^[22]于 1991 年提出,他在对于 Mott 绝缘体的研究中首次将描述强关联体系的 Hubbard U 参数引入局域自旋密度近似(LSDA),对 CaCuO_2 、 NiO 、 CoO 、 FeO 、 MnO 、 VO 、 TiO 等 6 种材料进行计算,计算值与实验值的比较初步证明了 LDA+ U 方法的可行性。Anisimov^[23]在随后的研究中进一步发现 LDA+ U 方法除了 Mott 绝缘体外,也适用于具有 $4f$ 轨道的稀土元素及过渡金属氧化物。

随着理论的发展和研究的不断深入,目前的 DFT+ U 主要包括 LDA+ U 、LSDA(local spin density approximation)+ U 、GGA (generalized gradient approximation)+ U 等,已广泛应用于掺杂过渡金属、过渡族金属和含有局域化氧元素的氧化物等强关联体系。也有研究人员针对 DFT+ U 方法进行了进一步的修正,如 DFT+ U + V (density functional theory calculations correlated by on-site and inter-site electronic interactions)、DFT+ U + J (density functional theory calculations correlated by on-site coulombic and exchange interactions between electrons)等^[21]。

3 DFT+U 在 TMOs 催化剂中的应用

提高 TMOs 催化剂的性能一直是多相催化领

域的重要课题,近年来这方面的主要研究热点是纳米氧化物、有序介孔氧化物和晶面择优氧化物等。但由于实验条件和研究手段的限制,导致部分研究比较滞后。所以将模拟计算应用到 TMOs 催化剂的研究中意义重大。

此外,由于过渡金属元素外壳层的未填满的 d 态电子及过渡金属氧化物中 $3d$ 轨道和氧 $2p$ 轨道的强烈杂化,使用 DFT+ U 对于过渡金属氧化物催化剂进行计算十分必要。近年来的研究表明,相比于传统 DFT 而言,DFT+ U 方法对于 TMOs 催化剂的结构、带隙、氧化能、磁性等的计算结果有明显改善。Wang 等^[24]通过 GGA 和 GGA+ U 方法分别计算了 18 种常见 TMOs 的磁力矩和带隙值,与实验值比较发现 GGA+ U 法计算得到的结果更接近实验值,且其对带隙值的修正更大;Forti 等^[25]通过对 4 种过渡金属单氧化物的晶格参数、体积模量、带隙、磁力矩的计算,认为 DFT+ U 方法是研究过渡金属氧化物相关性质的最佳选择。因此近年来有越来越多的学者采用 DFT+ U 方法来研究 TMOs 催化剂。

3.1 研究催化剂及其掺杂的结构与性质

研究 TMOs 催化剂结构与性质及其掺杂改性对于研发和提高催化剂活性十分有意义。Morgan 等^[26]用 GGA+ U 方法比较了金红石和锐钛矿型 TiO_2 中本征 n 型缺陷(即氧空位和钛空隙)的形成,计算结果表明氧空位在锐钛矿中更容易形成,而钛间隙则相反;Gao 等^[27]通过 LDA+ U 方法研究了石墨烯在锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ 面杂化对 TiO_2 能带、表面化学键合、界面电荷转移及对可见光的响应的影响,为石墨烯半导体光催化剂的设计提供新思路;许镇潮等^[28]通过 GGA+ U 方法 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响,对设计和制备 Ag 掺杂 ZnO 体系的光催化剂有一定的理论指导作用;Deng 等^[29]报道了采用 DFT+ U 法研究了 F 掺杂对 CrO_2 电子结构和磁性的影响,与纯 CrO_2 相比, F 掺杂的 CrO_2 自旋极化下降,总磁矩增加;Noda 等^[30]利用 DFT+ U 方法研究了 4 种不同晶型的 MnO_2 的几何结构和带分散,为理解锰氧化物晶体学和自旋相关电子状态之间的关系提供了基础;Neufeld 等^[31]报道了用 DFT+ U 对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Pt 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 建模计算,发现整体高浓度掺杂可以提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导电性,而表面低掺杂则不干扰催化。

3.2 催化剂晶面择优

过渡金属氧化物催化剂的晶面择优也是近年来的研究热点之一。Mishara 等^[32]采用 DFT+ U 方

法描述了 CuO 和 Cu₂O₂ 的结构,计算了 CuO 一些低指数表面的电子结构、磁性、稳定性,及 CO₂ 在 CuO 三个最暴露表面(111)、(-111)和(011)的各种吸附点和构型;Hu 等^[33]报道了用 DFT+U 法计算甲烷燃烧在 Co₃O₄ (111)完整的催化循环与(100)面相比较,揭示了多活性位点协作的优点,有利于开发改进催化剂;Zhang 等^[34]利用 DFT+U 研究了在完美和氧缺陷 Co₃O₄ (110)面上的乙烯氢化并与(111)比较,预测具有暴露(110)面的 Co₃O₄ 是乙烯的优质催化剂;Tompsett 课题组^[35]利用 PBE+U 研究了 β -MnO₂ (100)、(001)和(110)等 11 个表面的表面能、表面结构、磁力矩、氧空位及催化活性,并进行综合比较,为 β -MnO₂ 催化剂的晶面择优提供重要依据;CuO 对丙烯部分氧化的催化反应被认为是环保途径,Song 等^[36]利用 DFT+U 法研究了丙烯在 CuO(111)和(100)的催化机理,包括反应路径、过渡态、中间体和产品等,并进行比较综合发现,(100)面的催化活性更高;Wanaguru 等^[37]通过 DFT+U 方法研究了赤铁矿(α -Fe₂O₃)切割自(104)和(110)面的纳米带,结果表明具有适当宽度和类型的赤铁矿纳米带是未来太阳能转换利用的潜力材料。

3.3 研究催化吸附、反应机理

DFT+U 也可以用来研究 TMOs 催化剂表面的吸附、催化反应机理。Bendavid 等^[38]报道了利用 DFT+U 理论研究 CO₂ 在 Cu₂O(111)面的吸附,研究发现 Cu₂O 表面存在的铜离子对其表面结构和催化活性有重要影响,氧空位对 CO₂ 吸附影响较小,有助于评估 Cu₂O 的催化潜力;Mellan 等^[39]利用 GGA+U 方法研究了锂和氧在 β -MnO₂ (110)表面的吸附与共吸附作用,结果表明在非水 Li-O₂ 电池的阴极中 β -MnO₂ 的存在会降低电池放电期间初始还原氧的能量;Chen 等^[40]利用 DFT+U 方法研究了 MnO₂ 纳米棒的表面效应和选择性催化机理,系统地计算和分析了晶体→体表面→纳米棒形态演化过程中 MnO₂ 的表面能、内聚能、几何和电子结构,为 MnO₂ 纳米材料的生长和催化提供了详细的综合资料;刘华忠等^[41]利用 DFT+U 方法研究了氟离子掺杂锐钛矿型 TiO₂ (001)面对 O₂ 分析吸附的影响,对于 F 杂质在提高 TiO₂ 表面活性与稳定性方面提供了重要的解释角度;Lei 等^[42]利用 DFT+U 方法研究了 MoO₃ 的晶体和表面性质及 H 原子在 MoO₃ (010)的吸附机理,有助于解决 MoO₃ 表面结构、氧空位、氢吸附的争议观点。

4 结 语

本文综述了 DFT+U 方法用于过渡金属氧化物催化剂的发展现状,重点讨论了其近年来在催化剂及其掺杂、晶面择优以及催化剂表面吸附和反应机理的研究进展。尽管 DFT+U 方法很好地解决了传统密度泛函理论在研究过渡金属氧化物中存在的缺陷,但该方法在应用中仍然存在许多挑战。例如:对于不同体系,不同 U 值得到的计算结果不能进行比较;缺少更通用的 U 值确定方法等,目前大部分仍通过实验和计算结果进行调整。解决这些问题还需要投入大量的研究工作。

参考文献:

[1] 王桂茹. 催化剂与催化作用 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2015.

[2] LEE D W, YOO B R. Advanced metal oxide (supported) catalysts: synthesis and applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 3947-3959.

[3] LUO M, MA J, LU J, et al. High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation [J]. Journal of Catalysis, 2007, 246(1): 52-59.

[4] ZHEN M, ZHOU B, REN Y. Crystalline mesoporous transition metal oxides: hard-templating synthesis and application in environmental catalysis [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012, 7(3): 341-355.

[5] MA J, WANG C, HE H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 503-510.

[6] ELSAFTY S A, KHAIRY M, ISMAEL M, et al. Multidirectional porous NiO nanoplatelet-like mosaics as catalysts for green chemical transformations [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012, 123/124 (14): 162-173.

[7] LI Y F, LIU Z P. Structure and water oxidation activity of 3d metal oxides [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2016, 6(1): 47-64.

[8] YUE Y X, FENG Q, WANG Y. Defect formation energy and electronic properties of anatase TiO₂ doped with C, N, F [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(13): 1879-1883.

[9] BADAWEY M I, MAHMOUD F A, ABDEL-KHALEK A A, et al. Solar photocatalytic activity of sol-gel prepared

- Ag-doped ZnO thin films [J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 52(13/14/15): 2601–2608.
- [10] ZHAO Y, WANG W, LI Y, et al. Hierarchical branched Cu₂O nanowires with enhanced photocatalytic activity and stability for H₂ production [J]. Nanoscale, 2014, 6(1): 195–198.
- [11] 李妍慧, 银凤翔, 何小波, 等. 锂/空气电池非贵金属催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2015, 34(11): 3926–3932.
- [12] DEBART A, PATERSON A J, BAO J, et al. α -MnO₂ nanowires: a catalyst for the O₂ electrode in rechargeable lithium batteries [J]. Angewandte Chemie, 2008, 47(24): 4521–4524.
- [13] KIM K S, PARK Y J. Catalytic properties of Co₃O₄ nanoparticles for rechargeable Li/air batteries [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 47.
- [14] ZHANG X F, WANG K X, WEI X, et al. Carbon-coated V₂O₅ nanocrystals as high performance cathode material for lithium ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(24): 5290–5292.
- [15] LI L, FENG X, NIE Y, et al. Insight into the effect of oxygen vacancy concentration on the catalytic performance of MnO₂ [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(8): 4825–4832.
- [16] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864–B871.
- [17] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4): 1133–1142.
- [18] 陈志达. 量子化学的第二次革命——1998年诺贝尔化学奖简介 [J]. 大学化学, 1999, 14(3): 5–8.
- [19] 贺伟. 纳米及表面体系分子吸附的理论研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
- [20] YLVISAKER E R. DFT and DMFT: implementations and applications to the study of correlated materials [M]. Dissertations & Theses-Gradworks, 2008.
- [21] HIMMETOGLU B, FLORIS A, DE GIRONCOLI S, et al. Hubbard-corrected DFT energy functionals: the LDA + U description of correlated systems [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2014, 114(1): 14–49.
- [22] ANISIMOV V I, ZAAENEN J, ANDERSEN O K. Band theory and Mott insulators: hubbard u instead of stoner I [J]. Physical Review B, 1991, 44(3): 943–954.
- [23] ANISIMOV V I, ARYASETIWAN F, LICHTENSTEIN A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9(4): 767–808.
- [24] WANG L, MAXISCH T, CEDER G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework [J]. Physical Review B, 2006, 73(19): 195017–195112.
- [25] FORTI M, ALONSO P, GARGANO P, et al. Transition metals monoxides. an LDA + U study [J]. Procedia Materials Science, 2012(1): 230–234.
- [26] MORGAN B J, WATSON G W. Intrinsic n-type defect formation in TiO₂: a comparison of rutile and anatase from GGA + U calculations [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(5): 2321–2328.
- [27] GAO H, LI X, LV J, et al. Interfacial charge transfer and enhanced photocatalytic mechanisms for the hybrid graphene/anatase TiO₂ (001) nanocomposites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(31): 16022–16027.
- [28] 许镇潮, 侯清玉. GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响 [J]. 物理学报, 2015, 64(15): 434–442.
- [29] DENG Z Y, ZHANG J M, XU K W. The electronic and magnetic properties of the F-doped CrO₂ from first-principles study [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 379: 196–201.
- [30] NODA Y, OHNO K, NAKAMURA S. Momentum-dependent band spin splitting in semiconducting MnO₂: a density functional calculation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(19): 13294–13303.
- [31] NEUFELD O, TOROKER M C. Platinum-doped α -Fe₂O₃ for enhanced water splitting efficiency: a DFT+U study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(11): 5836–5847.
- [32] MISHRA A K, ROLDAN A, DE LEEUW N H. CuO surfaces and CO₂ activation: a dispersion-corrected DFT+U study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(4): 2198–2214.
- [33] HU W, LAN J, GUO Y, et al. Origin of efficient catalytic combustion of methane over Co₃O₄ (110): active low-coordination lattice oxygen and cooperation of multiple active sites [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8): 5508–5519.
- [34] ZHANG Y C, PAN L, LU J, et al. Unraveling the facet-dependent and oxygen vacancy role for ethylene hydrogenation on Co₃O₄ (110) surface: a DFT + U study [J]. Applied Surface Science, 2017, 401(2017): 241–247.
- [35] TOMPSETT D A, PARKER S C, ISLAM M S. Rutile (beta-) MnO₂ surfaces and vacancy formation for high electrochemical and catalytic performance [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(下转第 376 页)

学报, 2014, 36(12):27-33.

[8] 张红, 陈敬安, 王敬富, 等. 贵州红枫湖底泥磷释放的模拟实验研究[J]. 地球与环境, 2015, 43(2): 243-251.

[9] RUBAN V, BRIGAULT S, DEMARE D. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France[J]. Journal of Environmental Monitoring Jem, 1999 (1): 403-407.

[10] 夏品华, 李秋华. 红枫湖·百花湖入库河流水环境状况及生态修复措施[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(12):7344-7346.

[11] 张志永, 万成炎, 胡红青, 等. 三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征[J/OL]. 环境科学 [2018-03-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1895.X.20180326.1315.022.html>. DOI: 10.13227/j.hjks.201711148.

[12] 李强, 尹俊华, 席北斗, 等. 巢湖入湖河流沉积物中有
机磷的形态分级研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2):441-447.

[13] 徐德星, 秦延文, 张雷, 等. 三峡入库河流大宁河回水区沉积物和消落带土壤磷形态及其分布特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(5):1337-1344.

[14] 李北罡, 刘培怡. 黄河上游沉积物中磷的存在形态及生物可利用性[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1):185-191.

[15] RUBAN V, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, PARDO P, et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments: a synthesis of recent works [J]. Fresenius Journal Anal Chemistry, 2001, 370:224-228.

[16] 王敬富, 陈敬安, 孙清清, 等. 底泥疏浚对阿哈水库内源污染的影响[J]. 环境工程, 2018, 36(3):69-73, 147.

本文编辑:张 瑞



(上接第 370 页)

(4): 1418-1426.

[36] SONG Y Y, WANG G C. A DFT study and microkinetic simulation of propylene partial oxidation on CuO (111) and CuO (100) surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(48): 27430-27442.

[37] WANAGURU P, AN J, ZHANG Q. DFT+U study of ultrathin α -Fe₂O₃ nanoribbons from (110) and (104) surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(8): 084302.

[38] BENDAVID L I, CARTER E A. CO₂ adsorption on Cu₂O (111): a DFT+U and DFT-D study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(49): 26048-26059.

[39] MELLAN T A, MAENETJA K P, NGOEPE P E, et al. Lithium and oxygen adsorption at the β -MnO₂ (110) surface [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 47(1): 14879.

[40] CHEN Z, LI G, ZHENG H, et al. Mechanism of surface effect and selective catalytic performance of MnO₂ nanorod: DFT+U study [J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 205-213.

[41] 刘华忠, 马为川. O₂ 分子在 F 掺杂锐钛矿型 TiO₂ (001) 面上吸附影响的研究 [J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11110-11114.

[42] LEI Y H, CHEN Z X. DFT+U study of properties of MoO₃ and hydrogen adsorption on MoO₃ (010) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 25757-25764.

本文编辑:张 瑞