

铈和铂掺杂钙钛矿催化剂的第一性原理研究

刘 欣^{1,2}, 韩 非², 申倩倩¹, 贾虎生^{1*}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 材料科学与工程学院,
新材料工程技术研究中心, 太原 030024; 2. 中海油太原贵金属有限公司, 太原 030006)

摘 要: 用醇盐法制备了铈和铂元素掺杂的钙钛矿催化材料。用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对材料进行了表征。结果表明, 催化材料颗粒均匀, 直径约 30 nm, 以钙钛矿(CaTiO_3)和烧绿石($\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$)共存, 铈和铂元素分散均匀并形成掺杂的固溶体结构。构建了 Pt(111)和铂铈原子替代钛原子的钙钛矿掺杂模型, 并采用基于密度泛函理论的第一性原理对 $\text{CaTi}_x\text{Pt}_y\text{Ce}_z\text{O}_3$ 材料的形成能、态密度和吸附性能进行了对比研究。结果表明, $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 对 NH_3 的吸附能与 Pt(111)最接近, 掺杂使体系吸附能降低, 有利于氨氧化催化的吸附和脱附。

关键词: 催化化学; 掺杂; 铈; 铂; 钙钛矿; 第一性原理计算; 吸附能

中图分类号: TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0032-07

First-Principles Study of Pt- and Ce-doped CaTiO_3 Catalyst

LIU Xin^{1,2}, HAN Fei², SHEN Qianqian¹, JIA Husheng^{1*}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Research Centre of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. China National Offshore Oil Taiyuan Precious Metals Co. Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: Pt- and Ce-doped CaTiO_3 catalytic materials were prepared by the alkoxide method, and then they were characterized in detail by using SEM, XRD and TEM. The results showed that the particles of the catalytic materials were uniform with a diameter of about 30 nm and co-existed in the state of perovskite (CaTiO_3) and pyrochlore ($\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$). Ce and Pt were dispersed evenly, forming a doped solid solution structure. A perovskite doping model was constructed in which titanium atom had been replaced by Pt(111), platinum and cerium atom. Furthermore, the formation energy, state density and adsorption energy of NH_3 on $\text{CaTi}_x\text{Pt}_y\text{Ce}_z\text{O}_3$ were calculated by means of the first principles based on the density functional theory. The results show that the adsorption energy of NH_3 on $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ is the closest to that on Pt(111). Doped perovskite can lower the adsorption energy of the system, which will facilitate the adsorption and desorption of ammonia oxidation catalysis.

Key words: catalytic chemistry; doped; Ce; Pt; perovskite; first principles calculations; adsorption energy

二十世纪初, 氨氧化制硝酸工业化生产以来, 一直使用铂网作为催化剂, 其性能已相当优异, 但是副反应的发生降低了反应活性和选择性; 铂网使

用过程中的损耗一直都是氨氧化制硝酸的第二大成本^[1], 尽管使用了多种回收气态氧化铂的方法, 例如钯回收是最常见的回收方法^[2], 但是由于铂资源

收稿日期: 2019-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(21878257, 51402209, 21276220)、山西省基础研究项目(201601D102020, 201701D221083)、山西省重点研发计划项目 (201603D121017, 201803D421079, 201803D31042)、山西省高校科技创新研究项目(2016124)

第一作者: 刘 欣, 男, 博士, 工程师, 研究方向: 贵金属催化。E-mail: 1826liuxin@163.com

*通讯作者: 贾虎生, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能材料。Email: jia_husheng@126.com

稀缺, 价格昂贵, 世界各国从未间断对非铂氨氧化催化剂的研究, 其中包括 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 CeO_2 、 Al_2O_3 等。俄罗斯科学家 Sadykov 等^[3]详细介绍了氨氧化生产硝酸的氧化物催化剂性能和前景。过渡金属氧化物催化剂中, 具有较高催化选择性的氧化物为: Co_3O_4 (94%)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (90%)、 Bi_2O_3 (90%~93%) 和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ (80%); 具有中等选择性的氧化物为: NiO (30%~50%)、 CuO (40%~50%)、 PbO_2 (50%)和稀土金属氧化物(10%~50%); 而铝、钨、钼、锡的氧化物无活性。通常这些氧化物的催化选择性随表面氧结合强度的增加而降低, 随氧气和氨气压力的降低而降低。

与过渡金属氧化物相比较, 钙钛矿对 NO 具有更高的催化选择性和催化活性, 其主要原因是由于终端氧键合过渡金属阳离子的强度要比单一氧化物高^[3]。在氨氧化催化反应中, 钙钛矿或类钙钛矿材料对 NO 具有较高的催化选择性, 铂的掺杂有助于形成具有氧化还原反应的自修复钙钛矿材料^[4]。掺杂是改善催化剂的常用方法之一, 已应用于改善 TiO_2 ^[5]、 NaTaO_3 ^[6]等光催化剂的催化性能, 但是用于氨氧化催化反应的掺杂钙钛矿催化剂研究较少。通过对掺杂钙钛矿材料构建理论模型, 可以对比掺杂和共掺杂钙钛矿催化剂的稳定性、吸附性能及其他物理化学特性, 分析影响催化效果的因素。

本文采用醇盐法制备铈和铂掺杂的钙钛矿催化材料, 根据表征结果研究材料的结构和性能, 基于

第一性原理计算掺杂材料的形成能、吸附能和态密度, 并与纯铂进行对比, 从理论上解释掺杂材料和铂催化材料的催化性能, 寻求改善催化材料的性能和设计的途径。

1 $\text{CaTi}_x\text{Pt}_y\text{Ce}_z\text{O}_3$ 材料的制备和表征

1.1 $\text{CaTi}_x\text{Pt}_y\text{Ce}_z\text{O}_3$ 材料的制备

参考 Taniguchi 等^[4]文献, 将铂掺杂含量设计为钙钛矿 B 位原子数的 5%, 铈掺杂量根据煅烧后 CeO_2 占混合物整体质量 4%的量进行设计添加。

用醇盐法制备掺杂钙钛矿材料: 将 $\text{M}^{x+}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_x$ ($\text{M}=\text{Ce}$ 、 Ca 或 Ti)和乙酰丙酮铂 ($\text{Pt}^{x+}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$)溶解于甲苯中。80℃水浴加热持续 3~4 h 后反应彻底。用去离子水和乙醇混合液水解得到含铂沉淀, 3500 r/min 离心分离, 乙醇溶液清洗若干次, 将样品放置于干燥箱中 80℃烘干 24 h, 烘干后的样品 800℃煅烧 2 h。在制备过程中加入一定量的铂和 CeO_2 , 制备得到 CaTiO_3 、 CaTiCeO_3 、 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 和 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{CeO}_3$ 4 种材料样品进行对比研究。

1.2 $\text{CaTi}_x\text{Pt}_y\text{Ce}_z\text{O}_3$ 材料的结构表征

图 1 为 4 种材料的扫描电镜(SEM)图像。图 1 结果显示样品由 30 nm 的颗粒组成, 颗粒均匀, 表面存在大量的孔隙结构, 但是团聚严重, 4 个样品表面形貌较为相似。

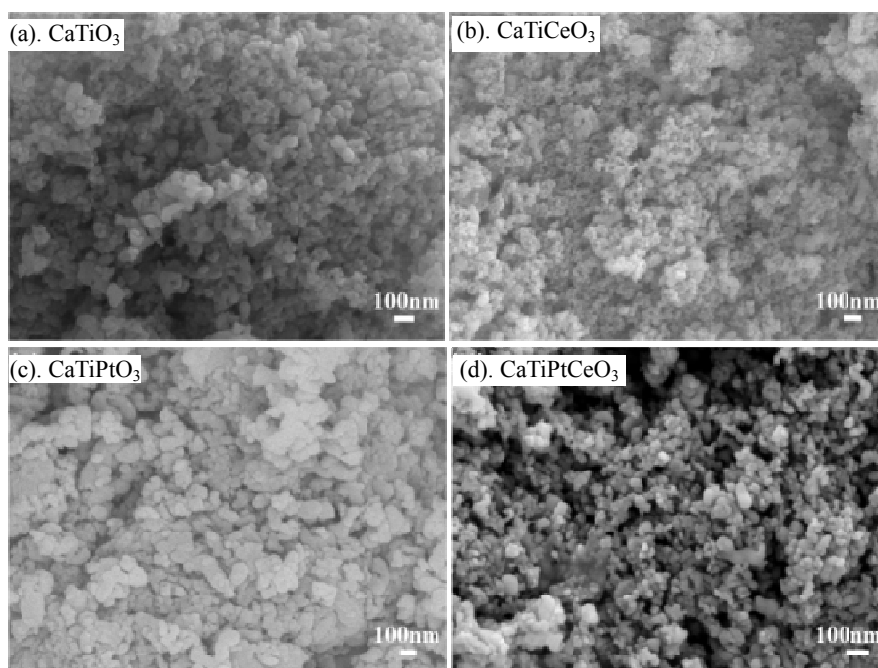


图 1 四种样品的扫描电镜图像 Fig.1 SEM images of four $\text{CaTi}_x\text{Pt}_y\text{Ce}_z\text{O}_3$ samples

图 2 为 4 个样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。图 3 为 4 种材料的透射电子显微镜(TEM)图像。

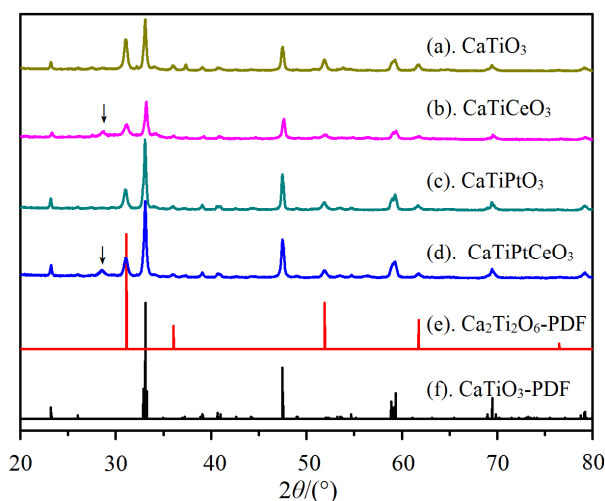
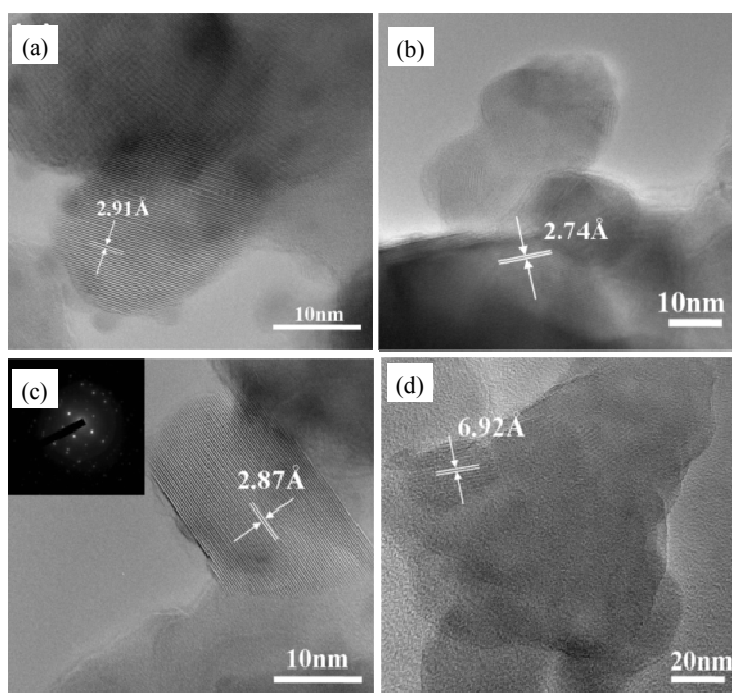


图 2 样品 X 射线衍射图谱 Fig.2 XRD patterns of the samples

由图 2 可见, 4 个样品的衍射峰位置(2θ)与 CaTiO_3 的标准数据一致。23.22°、33.16°、47.54°、59.09°、69.31°和 79.11°对应的钙钛矿(CaTiO_3)晶面为(101)、(121)、(040)、(240)、(242)和(161)。出峰位置为 31.04°、36.08°、51.80°、61.74°、64.84°和 76.50°对应的烧绿石($\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$)晶面为(222)、(400)、(440)、(622)、(444)和(800)。含有铈元素的 CaTiCeO_3 和 CaTiPtCeO_3 在 28.66°处有明显峰位置(图内用 ↓ 标出), 与 Jade 6.0 中 CeO_2 PDF (75-0076) 的衍射峰一致; 由于铂元素含量较低, XRD 图谱中未见其衍射峰。XRD 表征结果显示, 样品是由 CaTiO_3 和 $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ 结构组成, 其晶粒尺寸由 Scherrer 公式:

$$D_p = 0.89 \lambda / \beta_{1/2} \cos \theta \quad (1)$$

计算得出各物种的晶粒尺寸: CaTiO_3 为 30.035 nm, CaTiCeO_3 为 28.980 nm, CaTiPtO_3 为 30.476 nm, CaTiPtCeO_3 为 28.272 nm。



(a). CaTiO_3 ; (b). CaTiCeO_3 ; (c). CaTiPtO_3 ; (d). CaTiPtCeO_3

图 3 样品的 TEM 图像 Fig.3 TEM images of the samples

在图 3 中未发现铂, 有可能铂溶解在钙钛矿结构中形成固溶体, 或者是铂含量较低的原因。铈掺杂的 CaTiO_3 中部分 Ce(IV) 替代了部分 Ti(IV) , 影响了晶格常数和晶胞体积, 缺陷的增加有利于催化还原反应。TEM 观察到的晶面间距与 XRD 中的相一致, 为钙钛矿和烧绿石。 $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ 对应的晶面间距(d)和晶面指数(hkl)分别是 0.292 nm (121)、0.254 nm

(400)、0.179 nm (440)和 0.151 nm (622); CaTiO_3 的晶面间距和晶面指数是 0.272 nm (121)。其余晶面间距在标准图谱中没有对应的结构, 推测应该是形成了掺杂的固溶体结构。进一步用扫描电镜考察各元素的分布, 铈、钛和铂分布均匀, 可以认为铂均匀地固溶进入了 CaTiCeO_3 。

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

由于掺杂钙钛矿结构的催化材料 NO 选择性要优于铂合金的催化材料^[3], 本文通过构建理论模型, 采用基于密度泛函理论(Density functional theory)结合平面波赝势方法^[7-8]的 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)软件, 研究几种材料相对应的结构和性能。

参数设置为: 采用广义梯度近似(GGA)^[9]的方法, 平面波截断能为 340 eV。能量、受力、应力和位移的收敛标准分别是 1.0×10^{-5} eV/atom、0.3 eV/nm、0.05 GPa 和 0.0001 nm。金属铂的原胞是面心立方结构并包含 4 个铂原子(如图 4(a))。这里选取 Pt(111)面作为铂催化材料表面模型。该模型晶体结构包含四层 16 个铂原子, 为排除底层与顶层原子之间相互作用个的干扰, 设置真空层为 1 nm。所有的模型进行了几何优化。确保结构充分弛豫, 到达能量最低值。CaTiO₃ 的化学通式是 ABO₃, 其中 A 位离子与 12 个氧配位, 形成最密立方堆积, B 位离子与 6 个氧配位, 占据立方密堆积中的八面体中心。

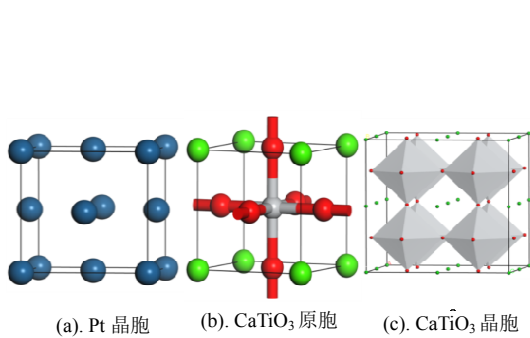


图 4 晶胞模型 Fig.4 Model of the unit cells

2.2 计算方法

为了研究掺杂的难易程度和稳定性, 由公式(1)计算得到了掺杂取代的形成能(E_{form})^[10-11]。

$$E_{\text{form}} = (E_{\text{comp}} - E_{\text{CaTiO}_3} + \mu_{\text{M}} - \mu_{\text{Ca}}) / N \quad (2)$$

E_{form} 、 E_{comp} 和 E_{CaTiO_3} 分别为形成的掺杂钙钛矿体系的形成能、掺杂后体系的总能、以及 CaTiO₃ 体系的总能; N 是体系的原子个数; μ_{M} 和 μ_{Ca} 分别为掺杂金属和钙原子的化学势, 可以通过掺杂金属和钙的单胞体系能量除以单胞中上述金属的原子数计算而得出, 如表 1 所列。从表 1 的数据可以看出,

CaTiO₃ 单胞(如图 4(b))包含 5 个原子: 1 个钙原子、1 个钛原子以及 3 个氧原子。将原胞扩大 20 倍后, 选取(001)面。体系有两个终端分别是 CaO 终端和 TiO₂ 终端, 本文以 TiO₂ 终端为例进行计算, 真空层设置为 1.5 nm。CaTiO₃(001)是含有 100 个原子的晶胞体系(如图 4(c)), 根据 A:B:O 原子之间的配比 1:1:3 的关系。由于铂、铈和钛均有相似的 d 轨道特征, 考虑将铂置换体系中的一个钛原子, 构成 CaTi_{0.95}Pt_{0.05}O₃ 的复合体系。

在 CaTi_{0.95}Pt_{0.05}O₃ 体系的基础上, 进一步用铈原子取代一个钛原子, 得到 CaTi_{0.9}Pt_{0.05}Ce_{0.05}O₃ 复合体系, 如图 5 所示。固体的性质与催化剂的活性密切相关, 不同的催化剂有不同的晶型, 对应不同的原子之间的距离, 从几何角度上影响了反应物催化剂上的吸附情况, 进而影响催化剂的活性。本文通过引入其他的金属原子来调控钙钛矿的结构, 进而影响催化剂的活性。模拟计算目的是通过电子结构修饰, 验证 3 种催化材料的电子结构和晶体结构性能。参与计算的各原子的价电子组态分别为 Ca 2s²2p⁶3s²3p⁶4s², Ti 3s²3p⁶3d²4s², O 2s²2p⁴, Ce 5s²5p⁶5d¹6s² 和 Pt 5s²5p⁶5d⁹6s¹。

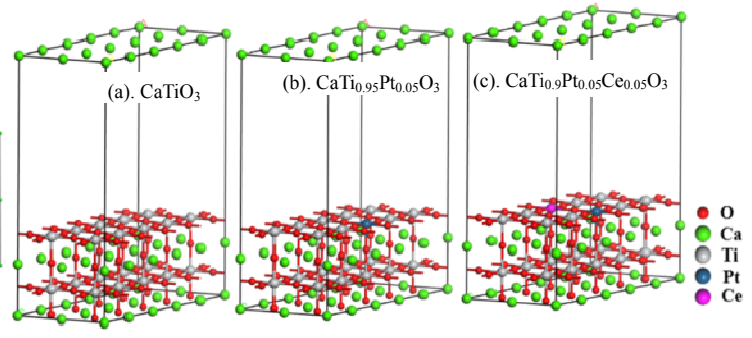


图 5 超胞模型 Fig.5 Model of the supercells

CaTi_{0.9}Pt_{0.05}Ce_{0.05}O₃ 的形成能最大, 表明形成这个体系的难度最大, 与本文中 TEM 分析结果相一致, 有烧绿石、钙钛矿和其他相组成, 而且稳定性较差。

表 1 钙钛矿材料的形成能

Tab.1 E_{form} of the perovskite materials

System	$E_{\text{form}}/\text{eV}$
CaTiO ₃	0
CaTi _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	1.18
CaTi _{0.9} Pt _{0.05} Ce _{0.05} O ₃	1.67

通过对态密度的模拟计算,可以得出电子在某一能量范围内的分布情况。图 6 为掺杂后体系与纯钙钛矿体系的总态密度的对比分析图,从图中可以观察到,费米能级的两侧有两个尖峰,说明存在“赝能隙”。赝能隙反映了体系成键的共价性强弱,赝能隙越宽,说明共价性越强,掺杂后体系中的共价性降低了,原子之间结合作用变弱,图 6 结果与形成能计算结果、实验中的晶体结构分析结果相一致。

$\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 体系和 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 体系中 N 原子的 p 轨道与铂原子的 d 轨道的局域态密度图对比发现,铈原子的加入,对体系原子的局域密度图没有太大的影响。从图 7 中可以看出,原子的价电子主要集中在 $-10 \sim 3$ eV。价带部分:相对于 N 原子,铂原子的价电子更多的分布在较高能级的位置。导带部分:铂的 d 轨道占主导地位。两个体系中 N 原子的 p 轨道与铂原子的 d 轨道均发生重叠,表明 N 原子和铂原子之间杂化成键(如图 8)。不同之处是,在 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 体系中,铂原子的价电

子数明显高于铂原子处于 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 体系中。态密度右移并且费米能级处的电子数不为 0,表明 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 体系的电子结合能力更强,成键稳定,吸附强度大。

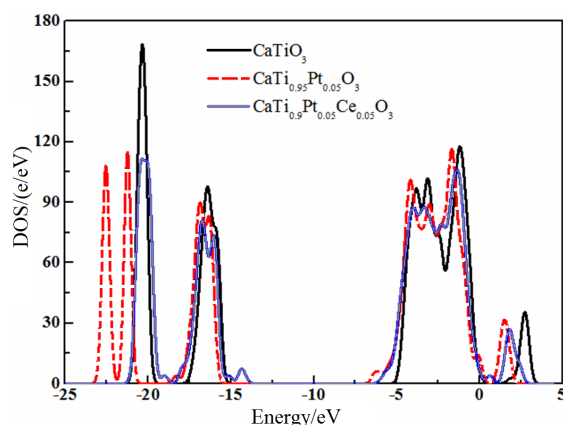


图 6 总态密度 Fig.6 Total density of the samples

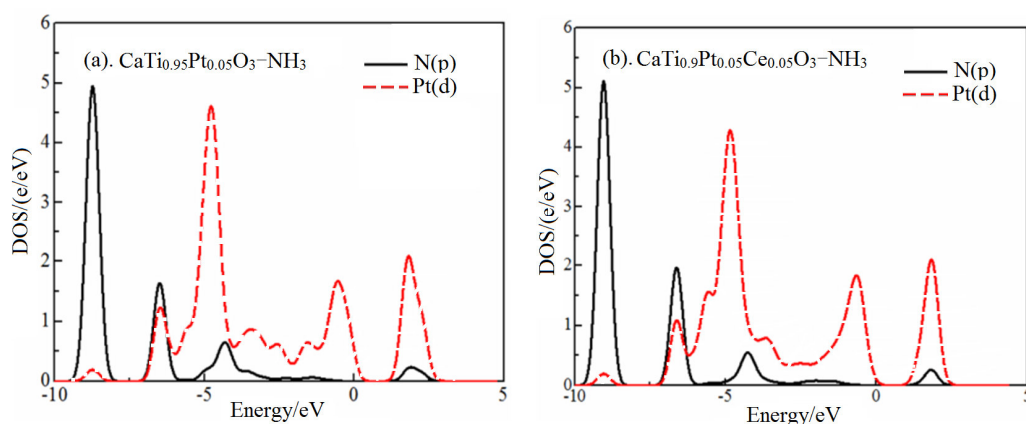


图 7 局部态密度图 Fig.7 Local state density of the samples

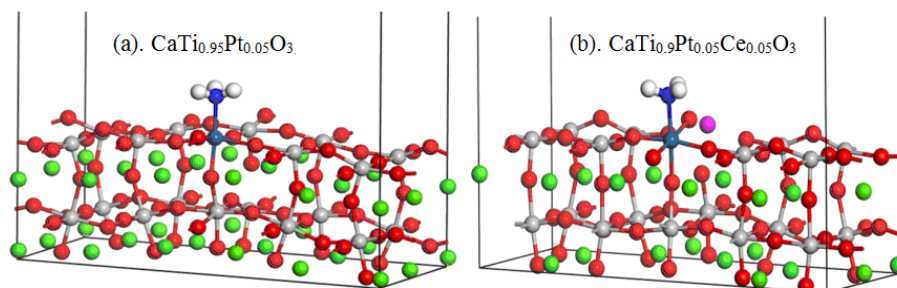


图 8 N 和 Pt 的成键图 Fig.8 Bonding structure of N and Pt

3 掺杂钙钛矿体系吸附 NH_3 的模拟计算

3.1 Pt(111)吸附 NH_3 的计算

研究 NH_3 的吸附和脱附有利于催化反应效果的分析。通过吸附能公式(2)^[12]计算 NH_3 与 Pt(111)面

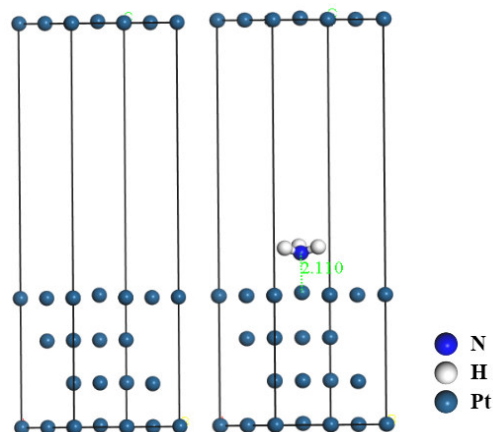


图 9 Pt(111)面的 NH_3 吸附模型

Fig.9 Model of NH_3 adsorption on the Pt(111)

当 E_{ads} 为负值时, 表明吸附物在该吸附面是处于稳定的热力学吸附状态。通过上述公式计算结果为 $E_{\text{ads}} = -0.72 \text{ eV}$, 表明 NH_3 能稳定吸附在 Pt(111)面, 并产生相互作用。从图中计算结果可以看出, N 原子和与 N 原子结合的铂原子失去电子, 周围差分密度显示为蓝色(蓝色对应负值, 失去电子), 计算结果充分表明铂催化过程中, 有吸附和电子转移的现象, 其中吸附能是吸附和脱附的关键数据, 吸

的相互作用和吸附能:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}}^{\text{ads}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{tot}}^{\text{ada}} \quad (3)$$

式(3)中, $E_{\text{slab}}^{\text{ads}}$ 、 E_{slab} 和 $E_{\text{tot}}^{\text{ada}}$ 分别为有吸附物时体系的能量、没有吸附物时表面的能量以及吸附物的总能量。建立并优化了 Pt(111)吸附 NH_3 的模型, 如图 9 所示; 图 10 通过电荷分布展示了具体相互作用。

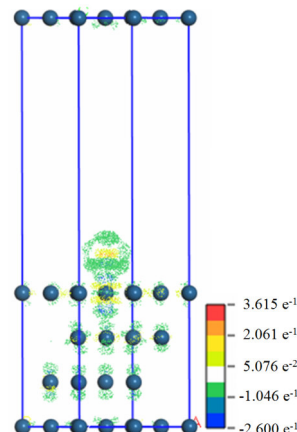


图 10 Pt(111)面的 NH_3 吸附电荷差分密度图

Fig.10 Electrons density difference of NH_3 adsorption on the Pt(111)

附能绝对值太大表明吸附能力很强, 但是相应的脱附能力就下降。Pt(111)面的吸附能为 -0.72 eV , 有利于 NH_3 的催化反应。

3.2 掺杂钙钛矿体系的 NH_3 吸附计算

建立并优化图 11 中的体系, 根据公式(3)计算了设定吸附距离下铂、铂掺杂、铂和铈共掺杂体系的吸附能, 结果如表 2 所列。

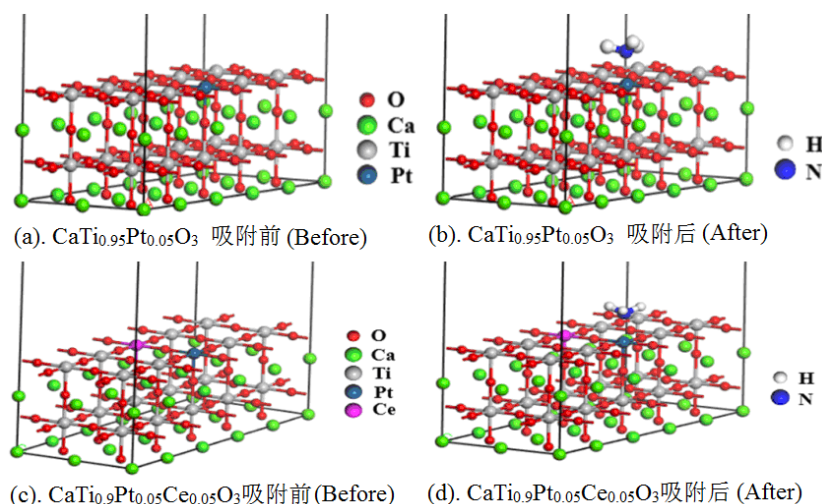


图 11 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 和 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ NH_3 吸附前后模型

Fig.11 Model of NH_3 before and after) adsorption for $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$

表 2 对 NH_3 的吸附能计算值Tab.2 The calculated value of the adsorption energy for NH_3

Sample	$\Delta d/\text{nm}$	E_{ads}/eV
Pt	0.2110	0.72
$\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$	0.2112	2.55
$\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$	0.2127	0.95

由表 2 可知, 铂与 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 的吸附能接近, $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 的吸附能最大。少量铈的掺杂降低了体系的吸附能, $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 为最佳氨气吸附能体系, 应具有更好的氨氧化选择性。

4 结论

1) 用醇盐法制备了 CaTiO_3 、 CaTiCeO_3 、 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 和 $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{CeO}_3$ 4 种钙钛矿材料, SEM、XRD 和 TEM 表征表明该材料由 30 nm 的均匀颗粒组成, 主要存在钙钛矿(CaTiO_3)和绿烧石($\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$)两种物相。铈和铂元素在掺杂材料中均匀分布, 并产生其他固溶体物相。

2) 采用密度泛函理论(DFT)结合平面波赝势方法的 CASTEP 软件, 构建了 Pt(111)、 CaTiO_3 和铂铈掺杂的钙钛矿理论模型, 分别用铂和铈原子替代模型中的钛原子计算了掺杂钙钛矿体系的形成能和态密度。对比结果表明, 铈和铂掺杂的 CaTiO_3 催化材料形成能较大, 与表征结果中存在两种物相的结果一致。

3) 用吸附公式计算了 NH_3 与 Pt(111)和铂铈掺杂钙钛矿体系的相互作用和吸附能, 对比结果表明, Pt(111)与 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Pt}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 的吸附能接近, $\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ 的吸附能最大, 少量铈的掺杂降低了体系的吸附能, 有利于催化材料的吸附和脱附。

参考文献:

- [1] 宁远涛. 硝酸工厂铂合金催化网的铂耗[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 9-15.
NING Y T. Platinum loss from platinum alloy catalyst gauzes in nitric acid plants [J]. Precious metals, 2018, 39(1): 9-15.
- [2] 韩非, 刘欣. 两种钯合金网在硝酸催化网中捕集铂的

比较[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 31-35.

HAN F, LIU X. Comparison of Pt catchment between two Pd alloy in nitric acid catalyst gauze[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 31-35.

- [3] SADYKOV V A, ISUPOVA L A, ZOLOTARSKII I A, et al. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: Properties and perspectives[J]. Applied catalysis A: General, 2000, 204(1): 59-87.
- [4] TANIGUCHI M, TANAKA H, UENISHI M, et al. The self-regenerative Pd-, Rh-, and Pt-perovskite catalysts[J]. Topics in catalysis, 2007, 42(1/4): 367-371.
- [5] GAI Y, LI J, LI S S, et al. Design of narrow-gap TiO_2 : A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity[J]. Physical review letters, 2009, 102(3): 036402.
- [6] CHOI M, OBA F, TANAKA I. First-principles study of native defects and lanthanum impurities in NaTaO_3 [J]. Physical review B, 2008, 78: 014115.
- [7] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical review B, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [8] BLÖCHL P E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations[J]. Physical review B, 1990, 41(8): 5414-5416.
- [9] LIU G, LIU S B, XU B, et al. Generalized gradient approximation made simple[J]. Journal of applied physics, 2015, 112(12): 666.
- [10] LV Z Q, DONG F, ZHOU Z A, et al. Structural properties, phase stability and theoretical hardness of $\text{Cr}_{23-x}\text{M}_x\text{C}_6$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; x=0-3$)[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 607: 207-214.
- [11] ZHANG C S, YAN M F, YOU Y, et al. Stability and properties of alloyed $\epsilon\text{-(Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{N}$ nitrides ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Ti}$ and Cu): A first-principles calculations[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 615: 854-862.
- [12] BŁOŃSKI P, KIEJNA A, HAFNER J. Theoretical study of oxygen adsorption at the Fe(110) and (100) surfaces[J]. Surface science, 2005, 590(1): 88-100.