不同浓度 Pt 掺杂 CeO, 储氧材料的第一性原理研究

罗改霞1,路战胜2,孙厚谦1,柏于杰1,成海英1

(1. 盐城工学院 基础教学部, 江苏 盐城 224051; 2. 河南师范大学 物理信息与工程学院, 河南 新乡 453007)

摘要:随着汽车业的高速发展,汽车尾气污染已引起社会的广泛关注。高性能稀土储氧材料 CeO₂ 是汽车尾气净化催化剂的关键材料,决定着催化剂的性能和寿命,是各国在汽车尾气净化 催化剂领域竞争的焦点。用基于密度泛函理论的第一性原理方法,考虑 CeO₂ 4f 电子的在位库 仑作用,计算并分析了不同浓度金属 Pt 掺杂对二氧化铈原子结构、电子结构和化学特性的影响。

关键词:储氧材料;掺杂;CeO2;密度泛函理论

中图分类号:0614.33;0469 文献标识码:A

汽车尾气排放造成的污染是倍受国际社会关 注的问题,开发和应用具有自主产权的汽车尾气 净化技术是我国有效控制城市大气污染的重要措 施。三元催化剂(TWC)是汽车尾气净化处理器 的核心.稀土材料 CeO, 是三元催化剂的关键成 分,其性能主要由3个参数决定:(1)储氧/释氧 能力[1-6];(2)氧传输能力[5];(3)对气体分子的 氧化还原能力^[4,5]。CeO2具有较高的储氧/释氧 能力,对降低催化剂的贵金属(Pd, Pt, Rh)用量、 提高催化剂的活性、延长催化剂的寿命起着关键 作用。CeO₂因能快速进行2CeO₂→ Ce₂O₃ + $\frac{1}{2}$ O₂ 氧化还原循环而具有独特的储氧/释氧功能,起到 "氧缓冲器"的作用,在汽车尾气净化三元催化剂 中得到广泛应用^[7-10], 而纯的 CeO₂ 在 850 ℃时 便会发生烧结而失去储氧性能,比表面积也急剧 下降从而使催化剂的活性降低。

许多实验研究表明 Pt/CeO₂ 体系^[11-13] 在低 温下有较高的活性,且金属 Pt 嵌入 CeO₂ 体系内。 我们已从理论上研究了 Pt/CeO₂(111)体系^[14,15] 和浓度为 3% Pt 掺杂 CeO₂ 体系^[16]的几何性质和 电子结构等,结果表明:Pt 的掺入降低了 CeO₂ 的 氧空位形成能,增强其氧化还原能力,并且在 CeO₂(111)表面形成了 Pt-O-Ce 键。本文基于 密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法^[17-19],从 原子结构和电子性质等方面深入研究不同浓度的 文章编号:1671-5322(2010)04-0018-06

金属 Pt 掺杂对二氧化铈特性的影响,以期为提高 CeO,的储氧释氧性能提供理论依据。

1 方法与模型

本文计算采用 DFT + U 方法^[20-22]即在标准 的 DFT 方法(在 LDA 或 CCA 近似下)基础上,通 过引入 Hubbard U 参数来描述 Ce 4f 电子的在位 库仑相互作用(on - site Coulomb in - teraction)。 计算中,U 参量选为 5.0 eV,这与 Nolan 等人^[20,23] 选取的一致,他们的研究表明,当 U \ge 5.0 eV 时, 二氧化铈的 4f 电子结构事实上已经收敛。计算 时,考虑 Ce5s 5p 5d 4f 6s,O2s 2p,Pt 6s 5d 电子组 态作为价电子,用 PAW (Projector augmented wave)势来描述芯态电子与价电子的相互作用。

纯净 CeO₂ 是一种非磁稀土氧化物绝缘体, 其晶胞结构是立方萤石型,属于 Fm3m 空间群。 对于不同浓度的 Pt 掺杂 CeO₂ 体系,我们选用不 同大小的超原胞(包含的原子个数分别为 6、12、 24、48 和96),并用一个 Pt 原子取代超原胞中的 一个 Ce 原子来模拟不同掺杂浓度的二氧化铈体 系,即不同原胞所对应的杂质含量分别为 50%、 25%、12.5%、6.25%、3%。先对该掺杂体系进行 结构优化,在优化的结构基础上,去掉杂质最近邻 的一个氧原子来模拟含有氧空位的体系,并对结 构重新驰豫(固定超原胞边长不变)。对于6、12、 24、48 和96 个原子的原胞体系,布里渊区的积分

收稿日期:2010-06-16

作者简介:罗改霞(1980-),女,河南安阳人,助教,硕士,主要研究方向为凝聚态物理。

计算分别采用(8×8×6)、(6×6×6)、(6×6×4)、(4×4×2)和(2×2×2)Monkors – Park^[24]特殊K点对全Brillouin区求和。原子结构优化中的总能收敛性判据为10⁻⁵ eV, Hellmann – Fevn-

man 原子力的收敛判据为 0.02 eV/Å。平面波展 开的截断能为 30 Ry,通过改变 k - 空间取样点密 度和截止能量进行收敛性进行了检验。全部的计 算采用第一性原理软件包 VASP^[24]完成。

2 结果与讨论

从表1中可以看出:对于纯净的 CeO2,优化所

得到的晶格常数是 5.48 Å,与实验值(5.411 Å)^[25] 和以前的 PAW - CCA 计算结果(5.45 Å)^[26]相吻 合。Pt 掺杂后 CeO₂ 晶胞的晶格常数略有减小, 且晶格常数随着 Pt 含量增加呈单调减小趋势。 这主要是由于 Pt²⁺(0.86 Å)较 Ce⁴⁺(0.94 Å)的 离子半径小的缘故。

2.1 氧空位形成能

二氧化铈有很高的储氧/释氧能力。掺杂可 以进一步改变其储氧/释氧能力,而储氧/释氧能 力的大小可以在一定程度上由体系的0空位形

表1	不同	浓度 Pt 掺杂 CeO2 体系及未掺杂 CeO2 体系的晶格常数及空位形成能
Ta	ble 1	Lattice Constants and vacancy formation energy for the different
	conce	ntrations of Pt - doped CeO ₂ system and undoped CeO ₂ system

	CeO_2 (bulk)	Ce _{0.97} Pt _{0.03} O ₂	$Ce_{0.94}Pt_{0.06}O_2$	$Ce_{0.875}Pt_{0.125}O_2$	$Ce_{0.75}Pt_{0.25}O_2$	$Ce_{0.5}Pt_{0.5}O_2$
	5.48	5.475	5.47	5.46	5.42	5.23
$E_{\rm vac}/{\rm eV}$	2.99	0.96	0.75	0.66	1.58	1.20

成能来量度。空位形成能 E, 的计算公式如下:

$$E_{\bullet} = E(\text{Cell}_{\bullet}) + \frac{1}{2}E(O_2) - E(\text{Cell})$$
 (1)

式中, $E(Cell_{1})$ 和 $E(Cell_{1})$ 分别代表驰豫后的有 空位和无空位的体系总能。 $E(O_{2})$ 代表自由氧分 子的总能,是由一个8×8×10Å³的原胞,并且让 O-O键沿 z 轴放置,通过优化其键长计算得到。 表1和图 1(E_{2} 折线)给出了不同浓度 Pt 掺杂 CeO₃ 体系的空位形成能。

纯净 CeO₂ 体系中, *E*, 为 2.99 eV, 这与 Yang^[19] 文献一致。Pt 掺杂后 CeO₂ 空位形成能大 幅度的降低,且在 *x* = 0 - 0.25 范围内,随着 Pt 含 量增加类似呈抛物线趋势变化,这和 Wang^[26] 文 献中随 Zr 含量增加空位形成能 *E*, 的变化趋势相 一致。只是 Pt 含量大致在约为 12.5% 时,空位形 成能最低。下面将从掺杂引起的未还原体系和还 原体系几何结构及电子结构的变化等方面进行讨 论,以探讨空位形成能降低的可能原因。

2.2 Pt 杂质对结构驰豫的影响

对于未被还原的掺杂体系来说,杂质周围的 离子向杂质移动的距离如表2所示,从表中可以 看出,Pt金属离子掺杂引起周围离子较大的驰 豫:氧离子和 Ce 离子移向 Pt 掺杂中心,且随着 Pt 含量增加大致呈单调增大趋势。

被还原纯净 CeO₂ 体系中,氧空位引起结构 非对称的变化(见图2),且使氧空位最近邻有两







个 Ce⁴⁺分别得到电子被还原为两个 Ce³⁺离子与 Yang 等的^[10,19]计算结果一致:氧空位最近邻的铈 离子向外(远离空位)移动 0.14 - 0.18 Å,氧空位 次近邻(且至少一个Ce⁴⁺离子紧邻)的一些氧离 表 2 未还原不同浓度 Pt 掺杂 CeO₂ 体系的结构驰豫 Table 2 The structural relaxation for the Pt – doped unreduced CeO, system with different dopant concentrations

	Ce _{0.97} Pt _{0.03} O ₂	$Ce_{0.94} Pt_{0.06} O_2$	$Ce_{0.875}Pt_{0.125}O_2$	$Ce_{0.75}Pt_{0.25}O_2$	Ce _{0.5} Pt _{0.5} O ₂
$\Delta d_{n-p}/\dot{A}$	0.07	0.066	0.069	0.068	0.123
dc. p/Å	0.009	0.006	0.024	0.035	0.124

子向内移动 0.12-0.27 Å, 而另外一些(紧邻两

个 Ce3+离子) 氧离子向外移动 0.04 Å。

被还原的 Pt 掺杂体系中,氧空位引起的结构 变化如表 3 所示。氧空位最近邻的 Ce 离子都远 离氧空位,而 Pt 杂质移向氧空位且 Ce_{0.875} Pt_{0.125} O_{2-x}体系移动幅度最大(0.25 Å),而这正与此体 系的氧空位形成能最低和后面的电子结构分析 Pt 杂质提供了较多的空态来接纳额外的电子使 还原能降低相一致;氧空位最近邻的 O 离子都移 向氧空位,且 Ce_{0.97} Pt_{0.05} O_{2-x}体系中 Pt 紧邻的 O

离子移动幅度最大(0.36Å)。这主要是由于静 电相互作用引起了氧空位和 Pt 杂质周围结构的 变化,即:氧空位处形成了正电中心,使得阴离子 移向氧空位,阳离子远离空位(Pt离子除外)。而

表3 还原的不同浓度 Pt 掺杂 CeO2 体系的结构驰豫

Table 3 The structural relaxation for the reduced Pt - doped CeO₂ system with different dopant concentrations

	$Ce_{0.97}Pt_{0.03}O_{2-s}$	$Ce_{0.94}Pt_{0.06}O_{2-s}$	$Ce_{0.875}Pt_{0.125}O_{2-s}$	$Ce_{0.75}Pt_{0.25}O_{2-s}$	$Ce_{0.5}Pt_{0.5}O_{2-x}$
d _{n-or} /Å	0.08	0.06	0.25	0.15	0.094
d _{Cel-Or} /Å	- 0.16	- 0.11	- 0.1	- 0.08	- 0.01
d _{ca-or} /Å	- 0.16	- 0.15	- 0.05	- 0.08	
d_{01-07}/\dot{A}	0.36	0.24	0.2	0.09	0.12
$d_{\alpha_{r}-\alpha_{r}}/\dot{A}$	0.16	0.07	0.1	0.09	

注:Cel 代表有紧邻 Pt 杂质的 Ce 离子, Ce2 代表没有紧邻 Pt 杂质的 Ce 离子; O1 代表有紧邻 Pt 杂质的氧离子, O2 代 表没有紧邻 Pt 杂质的氧离子, Ov 代表氧空位;正值表示离子移向氧空位,负值表示离子远离氧空位。

紧邻 Pt 杂质的氧离子比没有紧邻 Pt 杂质的氧离 子移动幅度大,是由于 Pt²⁺杂质离子和 Ce⁴⁺离子 相比有比较低的价态和较小的半径所致。

● 02- ● 0空位

图 2 还原的纯净 CeO₂ 体系的结构驰豫 Fig. 2 The structural relaxation for the reduced

pure CeO₂ system

为了更清楚地理解空位形成能变化趋势的原 因,我们把空位形成能的计算分两部分,即

 $E_{\star} = E_{\text{band}} + E_{\text{relax}} \tag{2}$

式中 E_{band}代表只去掉一个氧原子而不进行结构 驰豫所对应的空位形成能, E_{relax}代表去掉一个氧 空位所引起的结构驰豫对空位形成能的贡献。 如: E_{band}和 E_{relax}随 Pt 掺杂浓度的变化如图 1 所 示。从图中我们能直观地看到:(1) E_{band}随着 Pt 含量增加大致呈线性变化;也即对于 6、12、24、48 和 96 个原子的原胞体系,产生氧空位的数量各不 相同,如统一按 96 个原子的原胞体系看来,这些 体系的氧空位浓度不同,即不同氧空位浓度对表 1 中的 E_{rec} 成线性影响。(2) E_{relax} 的变化趋势类似 E_r ,在 Pt 含量约为 12.5% 时有一极小值点。这和 Pt 掺杂还原体系中,Pt 的结构变化趋势一致。可 见,表1 中的 E_{rec} 不仅有不同 Pt 浓度的影响,并 且引起氧空位形成能的降低;同样含有不同氧空 位浓度的影响。下面我们再就电子结构方面做进 一步分析。

2.3 Pt 杂质对电子结构的影响

为进一步了解 Pt 掺杂对 CeO₂ 性能的影响, 分别对未还原与还原体系的电子结构通过态密度 (图 3、图 4)和部分电荷密度(图 5)分布进行分析。

Ce4+

















图 5 部分电荷密度 Fig. 5 Partial electron density

对于纯净 CeO₂ 体系的电子结构(图 3a、图 4a),前面工作^[10,19]已经作了详细介绍。我们知 道:CeO₂ 是绝缘体,图 3a 所示的 DOS 显示,其价 带主要由 0 2p 和 Ce 4f 5d 组成,导带由 Ce 4f 和 Ce 5d 6s(图中未显示)组成。图 4a 描述了被还 原的纯净 CeO₂ 体系的态密度,与图 3a 所示的未 还原纯净 CeO₂ 体系的态密度相比,可以发现在 0 2p - Ce 4f 之间出现了一个新的峰,费米能级位于 该峰与 Ce 4f 空态之间。如文献[19,21,23]中所 描述的,占据这个峰的电子局域在氧空位最近邻 的两个 Ce 离子上,使得两个 Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺。 图 3b - f 描述了不同浓度未还原的 Pt 掺杂 体系的态密度,与图 3a 所示的未还原纯净 CeO₂ 体系的态密度相比,可以看出:在 O 2p 和 Ce 4f 之间产生了由 Pt 掺杂引起的间隙态(metal induced gap states: MIGS)。该态是一个杂化态,通 过对未还原的 Pt 掺杂体系的分态密度(partial density of states: PDOS)的分析,我们知道该态主 要来自 Pt - 5d 和 O - 2p。因此, Pt - 5d 和 O - 2p 形成 Pt - 0 成键态(实线)和反键态(虚线),即杂 化态(MICS)形成了 Pt - O 健。这种部分占据的杂 化态是不稳定的,容易得到额外的电子,使还原更 容易。被还原的 Pt 掺杂 CeO₂ 体系的态密度如图 4b-f,与图 3b-f 相应的未还原的掺杂体系的态 密度相比,MICS 向费米能级下移动,这显然是由 于氧空位的出现,使得 Pt-5d 和 O-2p 形成的杂 化态得到氧遗留下的电子所致。这更进一步地证 实了金属 Pt 掺杂所引入的在费米能级附近的部 分占据态对 CeO₂ 体系的氧化还原能力有重要的 影响。

对于较低掺杂浓度(3%,6.25%)体系,我们 发现在 MIGS 和 Ce 4f 之间出现一个新的峰,费米 能级穿过这个峰。此峰也是由于氧空位出现形成 的。通过分析被还原的 Pt 掺杂 CeO₂ 体系的分态 密度可知:对于氧空位的出现,浓度为 3% 掺杂体 系中,氧空位次近邻 Ce 的 4f 态得到电子,而浓度 为 6.25% 掺杂体系中,氧空位最近邻 Ce 的 4f 态 得到电子。通过分析这个费米能级处的新间隙态 的部分电荷密度(partial electron density(图 5a、 5b)),我们可知:浓度为 3% 掺杂体系中,电荷主 要局域在氧空位次近邻的 6 个 Ce 离子上;而浓度 为 6.25% 掺杂体系中,电荷主要局域在氧空位最 近邻的两个 Ce 离子上。因此,对于较低浓度 Pt 掺杂 CeO₂ 体系, Pt 杂质和 Ce 都提供空态来接纳 额外的电子,使掺杂的 CeO₂ 体系被还原。

对于较高掺杂浓度(12.5%、25%、50%)体 系,Pt杂质提供了较多的空态来接纳额外的电 子,使还原能降低。金属 Pt杂质对 CeO₂ 体系的 氧化还原能力影响更大,表现出很大的 OSC 能力。

3 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 并用 DFT + U 方法描述 Ce4f 电子的强关联效应, 对不同浓度 Pt 掺杂二氧化铈体系的原子结构和 电子性质进行详细的研究。结果表明:(1) Pt 掺 杂极大地降低了二氧化铈还原能,使氧空位形成 更容易;(2) Pt 掺杂在费米能级处引入杂质态 (MICS),该态易于接纳氧遗留下的电子;(3)在 本工作所选不同掺杂浓度体系中,掺杂 Pt 浓度为 12.5%时,氧空位形成能最小(0.66 eV)。Pt 杂 质所导致的对二氧化铈原子结构和电子结构两方 面的影响,使得其储氧能力增强。

参考文献:

- Shi Z M, Liu Y, Yang W Y, et al. Evaluation of cordierite ceria composite ceramics with oxygen storage capacity [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8):1 251 - 1 256.
- [2] Murota T, Hasegawa T, Aozasa S, et al. Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 193(1-2):298-299.
- [3] Aneggi E, Boaro M, Leitenburg C, et al. Insights into the redox properties of ceria based oxides and their implications in catalysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408 412:1 096 1 102.
- [4] Dutta G, Waghmare U V, Baidya T, et al. Origin of enhanced reducibility/oxygen storage capacity of Ce_{1-x}TixO₂compared to CeO₂ or TiO₂[J]. American Chemical Society, 2006, 18:3 249 - 3 256.
- [5] Mamontov E, Egami T, Brezny R, et al. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria Zirconia [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000,104(47):11 110 - 11 116.
- [6] Mai H X, Sun L D, Zhang Y W, et al. Shape selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. Journal of Physical Chemistry B,2005,109(51):24 380 - 24 385.
- [7] Piras A, Trovarelli A, Dolcetti G. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 28(2):77-81.
- [8] Fornasiero P, Balducci G, Kaspar J, et al. Metal loaded CeO₂ ZrO₂ solid solutions as innovative catalysts for automotive catalytic converters, Catalysis Today, 1996, 29(1-4):47-52.
- [9] Rodriguez J A, Hanson J C, Kim J Y, et al. Fernandez Garcia M, Properties of CeO₂ and Ce_{1-x}ZrxO₂ Nanoparticles: X - ray Absorption Near - Edge Spectroscopy, Density Functional, and Time - Resolved X - ray Diffraction Studies[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(15): 3 535 - 3 543.
- [10] Yang Z, Luo G, Lu Z, et al. Oxygen vacancy formation energy in Pd doped ceria: A DFT + U study[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(7):074 704.
- [11] Tärnerona A, Skoglundh M, Thormählen P, et al. Low temperature catalytic activity of cobalt oxide and ceria promoted Pt and Pd: - influence of pretreatment and gas composition, Appl[J]. Catal. B., 1997, 14(1-2):131-145.

- [12] Ayastuy J L, Gil Rodríguez A, González Marcos M P, et al. Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(15):2 231 - 2 242.
- [13] Bunluesin T, Gorte R J, Graham G W. Studies of the water gas shift reaction on ceria supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen - storage properties [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 15(1-2): 107-114.
- [14] Yang Z, Lu Z, Luo C. First principles study of the Pt/CeO₂(111) interface[J]. Phys. Rev. B,2007,76(7):075 421 -075 427.
- [15] Lu Z, Yang Z. Interfacial properties of Ce_{0. 75}Zr_{0. 25}O₂ supported noble metals (Pd, Pt) from first principles [J]. Eur. Phys. J. B, 2008,63(4):455-460.
- [16] Yang Z, Luo G, Lu Z, et al. Hermansson K ,Structural and electronic properties of NM doped ceria (NM = Pt, Rh): a first - principles study[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2008,20(3):35 210.
- [17] Skorodumova N V, Simak S I, Lundqvist B I, et al. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria[J]. Physical Review Letters, 2002,89(16):166 001.1 - 166 001.4.
- [18] Yang Z, Woo T K, Baudin M, et al. Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO₂ surfaces. A first principles study[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120(16):7 741 7 749.
- [19] Yang Z, Woo T K, Hermansson K. Effects of Zr doping on stoichiometric and reduced ceria: A first principles study[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 124(22): 224 - 704.
- [20] Nolan M, Parker S C, Watson G W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria [J]. Surface Science, 2005,595(1-3):223-232.
- [21] Fabris S, Gironcoli de S, Baroni S, et al. Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria
 [J]. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2005,71(4):041 102.1 041 102.4.
- [22] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I[J]. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 1991,44(3):943-954.
- [23] Nolan M, Grigoleit S, Sayle D C, et al. Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria [J]. Surface Science, 2005,576(1-3):217-229.
- [24] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996,6(1):15-50.
- [25] Kuemmerle E A, Heger C. The Structures of C Ce₂O_{3+b}, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀ [J]. J. Solid State Chem, 1999, 147 (2):485-500.
- [26] Wang H F, Gong X Q, Guc Y Let al. A Model to Understand the Oxygen Vacancy Formation in Zr Doped CeO?: Elestrostatic Interaction and Structural Relaxation [J]. J. Phys. Chem. C,2009,113(23):10 ?29 - 10 232.

First – Principles Studies on Pt – Doped Ceria with Different Doping Concentration

LUO Gai-xia¹, LU Zhan-sheng², SUN Hou-qian¹, BAI Yu-jie¹, CHENG Hai-ying¹

1. Department of the Basic Teaching, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China;

2. College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Henan Xinxiang 453007, China

Abstract: With the rapid development of automobile industry, automobile exhaust pollution has aroused extensive attention. High – performance rare earth oxygen storage material ceria is the key material of automotive exhaust gas purification catalyst. It determines the performance and life time of the catalyst has become the focus of competition of all countries in the field of automotive exhaust gas purification catalyst. The geometric and electronic structures of the unreduced and reduced Pt – doped ceria with different doping concentration are systematically studied with the first principles method based on the density functional theory (DFT) with the inclusion of on – site Coulomb interaction (DFT + U).

Keywords: Oxygen storage material; doping; ceria; DFT

(责任编辑:张英健; 校对:沈建新)