

NO₂ Adsorption on the Intrinsic and Doped LaFeO₃ (010) Surface

He Wang, Song Xin, Runjie Zhang

School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei
Email: 2190270328@qq.com

Received: Nov. 7th, 2019; accepted: Nov. 20th, 2019; published: Nov. 27th, 2019

Abstract

Based on density functional theory (DFT), the first principles calculations were performed to study the adsorption behavior of NO₂ molecule on the intrinsic and doped LaFeO₃ (010) surface. The results indicated that the preferential adsorption configuration occurred between Fe-N atoms. In the adsorption process, NO₂ acted as the electron acceptor, which obtained charges transferring from LaFeO₃ (010) surface. It was also certificated by the analysis of electron localization function and state density calculation, which showed that the strong orbital hybridization existed between the 3d orbital of Fe atom on the surface and the 2p orbital of N atom. Substituting Fe³⁺ atom by Ni, Cu or Zn atom can effectively improve the adsorption performance of NO₂. Compared with doped atoms, Zn²⁺ atom induced the stronger adsorption properties.

Keywords

Density Functional Theory, LaFeO₃ (010) Surface, NO₂, Adsorption, Doping

NO₂在本征及改性的LaFeO₃ (010)表面的吸附研究

王 鹤, 辛 松, 张润洁

华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉
Email: 2190270328@qq.com

收稿日期: 2019年11月7日; 录用日期: 2019年11月20日; 发布日期: 2019年11月27日

摘 要

基于密度泛函理论(DFT), 利用第一性原理研究了NO₂分子在本征和掺杂的LaFeO₃ (010)表面的吸附行为。

结果发现NO₂分子和LaFeO₃ (010)表面之间的最佳吸附反应发生在N原子和Fe原子之间。在整个吸附反应中,电子从LaFeO₃ (010)表面转移至NO₂分子,NO₂分子充当电子的受体。电子定域函数和态密度的计算结果显示,表面Fe原子的3d轨道和N原子的2p轨道之间发生的强烈轨道杂化。X²⁺ (X = Ni, Cu, Zn)取代Fe³⁺能有效提升LaFeO₃ (010)表面对NO₂分子的吸附性能,其中Zn²⁺掺杂体系吸附作用更强。

关键词

密度泛函理论, LaFeO₃ (010)表面, NO₂, 吸附, 掺杂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

NO₂是形成酸雨、光化学烟雾和雾霾的重要物质,对环境和人类健康有很大的危害[1][2]。因此,NO₂的治理一直都是研究的热点之一。固体吸附法利用吸附剂对NO₂发生吸附,因其脱除效果好、成本低、易于再生而被广泛应用。选择性催化还原法作为消除废气中NO₂的主要方法,催化效率与固体表面上的吸附反应密切相关[3]。因此,研究NO₂在固体表面的吸附反应对于提高脱除效率至关重要。

近年来,钙钛矿型氧化物(ABO₃)因其优良的热稳定性、化学稳定性、廉价以及易于改性等优点被广泛应用于光催化[4]、化学催化[5][6][7]和气体传感器[8][9][10][11][12]。研究表明,LaFeO₃与许多气体分子能够发生强烈的吸附作用,如O₂[13]、CO[14]、CO₂[15]、HCHO[16]、NO[17]。这表明LaFeO₃是优良的气体吸附剂。通过对NO₂在Fe及FeS₂表面吸附的理论计算发现,NO₂都更加倾向于吸附在Fe原子上形成化学吸附。吸附反应主要基于N的2p轨道和Fe的3d轨道发生强烈杂化形成的Fe-N化学键[18][19],结果表明Fe原子是吸附反应的活性点位。因此,研究NO₂在LaFeO₃表面的吸附机理对于实际应用具有重要的意义。另外,在钙钛矿材料的应用研究中,利用离子掺杂优化材料的性能是研究的热点之一。钙钛矿(ABO₃)中的A位离子一般为碱土金属或稀土金属,具有稳定钙钛矿材料结构、调节B位离子价态的作用。B位离子为过渡金属。实验研究表明,钙钛矿材料的活性主要取决于B位元素。Hernández等人研究了La_{0.6}Sr_{0.4}BO₃ (B = Fe, Mn, Ti)对汽油燃烧产物炭黑的催化氧化,研究中发现改变B位离子能够影响结构的形态,电荷补偿机制及氧化还原性能[20]。Baiker等人研究了ACoO₃ (A = La, Pr, Nd, Gd)中A位离子对催化氧化甲烷的影响,实验结果表明,A位离子对提高材料的催化活性没有帮助。ACoO₃在甲烷催化反应中的实际活性成分是Co₃O₄[21]。此外,Sun等人研究了Ca²⁺,Sr²⁺和Ba²⁺的A位掺杂对LaFeO₃吸附HCHO性能的影响,发现上述离子掺杂对LaFeO₃吸附HCHO没有明显影响[16]。因此,B位离子掺杂对钙钛矿的性能有更大影响。Kizaki等人研究了氧空位缺陷对LaFeO₃体相中LaO(001)表面吸附NO的影响,结果表明,存在氧空位能大幅增强表面对NO的吸附作用[22]。因此,研究B位离子掺杂及氧空位缺陷对LaFeO₃吸附性能的影响是有必要的。

本文基于密度泛函理论(DFT)对NO₂在LaFeO₃ (010)表面可能的吸附点位进行了模拟计算,旨在通过分析吸附后的相关参数、电子状态等获得吸附反应机理及活性点位。同时,进一步探究了X²⁺ (X = Ni, Cu, Zn)掺杂对LaFeO₃ (010)表面吸附NO₂的影响。

2. 方法与模型

所有的计算都应用 Materials Studio 软件的 CASTEP 程序完成。交换关联能选择 GGA-PBE 方法描述 [20]，同时考虑了自旋极化。价电子用平面波基组展开，截断能为 400 eV。平面波的计算中采用超软赝势 [20] 来描述离子芯与价电子之间的相互作用。

LaFeO₃ 在常温下为正交相结构，空间群为 Pnma62，其磁性表现为 G-型反铁磁态 [22]。(010) 晶面为 LaFeO₃ 的主要解理面。立方相 LaFeO₃ 的晶格常数为 $a = 5.535 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.888 \text{ \AA}$ 和 $c = 5.599 \text{ \AA}$ 。原子的分数坐标为 Fe (0.0000, 0.0000, 0.0000)、O₁ (0.2709, 0.0347, 0.2294)、O₂ (0.4940, 0.25, 0.5644)、La (0.5184, 0.25, 0.0089) [13]。由于 Fe 属于 3d 过渡金属，一般认为需要考虑电子强关联作用，因此采用 GGA+U 计算方法 [23]。LaFeO₃ 体相计算采用 $4 \times 3 \times 4$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格完成布里渊区积分。LaFeO₃ (010) 表面的计算使用 $4 \times 2 \times 1$ 的 k 点网格。几何优化和能量计算中，设置的能量收敛标准为 2.0×10^{-5} eV/atom，最大作用力收敛标准为 0.05 eV/Å，最大应力收敛标准为 0.1 Gpa，最大位移收敛标准 0.002 Å。

为了使模型计算结果更加准确，我们测算了不同 U 值作用下的 LaFeO₃ 带隙值。结果表明，当 $U = 5.25$ eV 时，LaFeO₃ 的带隙为 2.037 eV，与实验值 2.1 eV [24] 最接近。选择合理的 U 值有利于体系的计算结果更符合实际，因此在所有的计算中都设定 $U = 5.25$ eV。LaFeO₃ 优化后，创建以 Fe-O 为端面的 LaFeO₃ (010) 晶面并添加 10 Å 的真空层模拟周期性边界条件。Slab 结构采用 $1 \times 2 \times 1$ 超胞模型，包含两个 Fe-O 层和两个 La-O 层。结构如图 1 所示。吸附能的计算表达式为 $E = E_{\text{surf}+\text{NO}_2} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{NO}_2})$ 。其中， $E_{\text{surf}+\text{NO}_2}$ 表示吸附体系的总能量， E_{surf} 表示 LaFeO₃ (010) 表面的能量， E_{NO_2} 表示 NO₂ 分子的能量。式中，吸附能为负值时，表示吸附可能发生。吸附能的大小是评价吸附稳定性的重要标准。

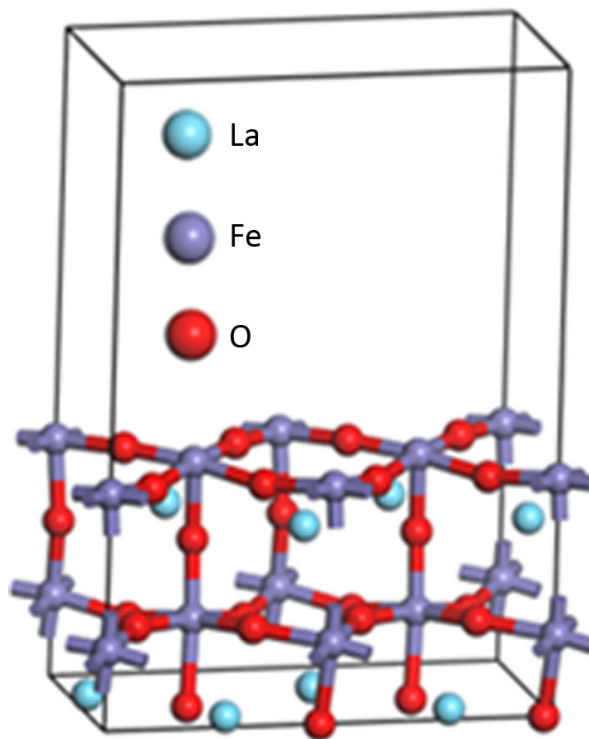


Figure 1. The side view of the FeO-terminated LaFeO₃ (010) surface

图 1. 以 FeO 为终端的 LaFeO₃ (010) 表面

3. 结果和讨论

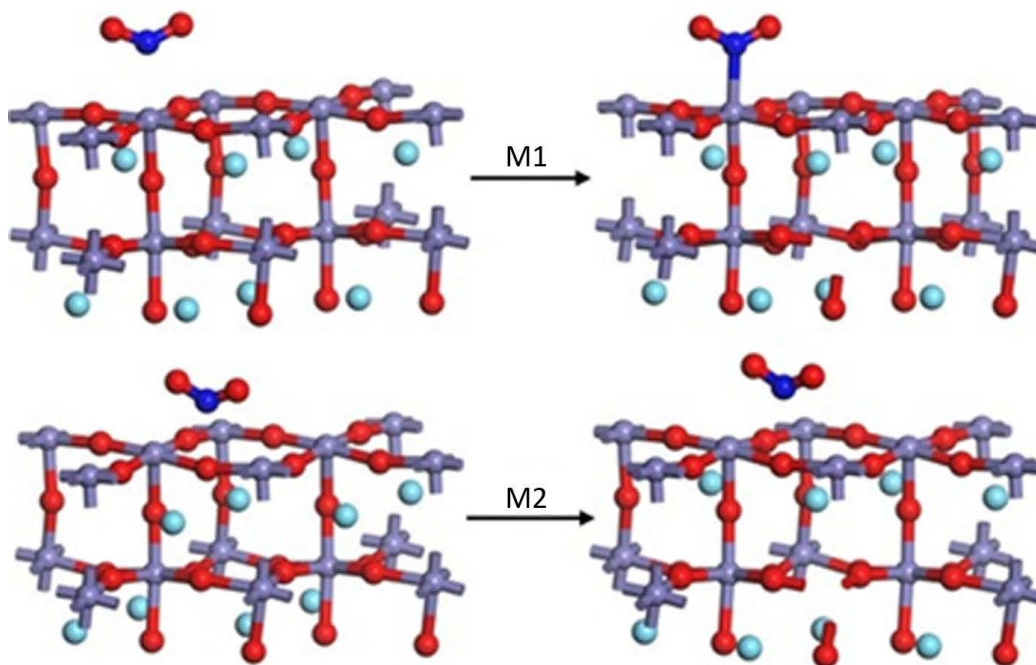
3.1. NO₂ 在 Fe-O 端面 LaFeO₃ (010) 表面的吸附

首先, 我们计算了单个 NO₂ 分子的基本性质。构建尺寸为 $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ 的立方晶胞对 NO₂ 分子完成几何优化及性质计算, 优化后的 NO₂ 分子的 O-N-O 键角为 133.291° , N-O 键长为 1.23 \AA , 这与实验值 134° 和 1.20 \AA 基本一致[25]。为了获得稳定的 LaFeO₃ (010) 表面结构, 对构建的 Slab 模型进行了结构优化。在弛豫后的 LaFeO₃ (010) 表面, 探究 NO₂ 在以 Fe-O 为端面的 LaFeO₃ (010) 表面上的 4 种吸附构型, 分别为 N 原子在表面 Fe 原子上的顶位吸附(M1)、N 原子在表面 O 原子上的顶位吸附(M2)、O 原子在表面 Fe 原子上的顶位吸附(M3)以及 N 原子在表面的桥位吸附(M4)。初始吸附构型及优化后的结构和计算参数如图 2 及表 1 所示。4 种吸附构型中, 吸附能大小顺序为 M3 (0.590 eV) < M2 (0.654 eV) < M4 (0.853 eV) < M1 (0.905 eV), 构型 M4 和 M1 的吸附能属于化学吸附的能量范围, 这表明构型 M4 和 M1 发生了稳定的化学吸附。相较于构型 M4, M1 的吸附能数值更大, 吸附反应更加剧烈。另外, 吸附后的 NO₂ 分子和 LaFeO₃ (010) 表面之间的作用距离为 M2 < M3 < M4 < M1。在构型 M1 和 M4 中, 相互作用的 N 原子和 Fe 原子之间的距离 D 分别为 2.208 \AA 和 2.268 \AA , 这说明 N 原子和 Fe 原子之间形成了化学键。同时, 吸附后构型 M1、M3 和 M4 中 NO₂ 分子的 O-N-O 键角发生了明显的改变。以上结果表明, 构型 M4, M1 发生了稳定的化学吸附, 其中构型 M1 为最稳定的吸附构型。

Table 1. The calculated data of 4 configurations of NO₂ adsorption on LaFeO₃ (010) surface

表 1. NO₂ 在 LaFeO₃ (010) 表面吸附 4 种构型的计算参数

Configuration	E/eV	D/Å	D _{N-O₁} /Å	D _{N-O₂} /Å	β/deg
M1	-0.905	2.208	1.244	1.244	127.649
M2	-0.654	2.465	1.240	1.238	130.201
M3	-0.590	2.433	1.244	1.250	126.721
M4	-0.853	2.268	1.247	1.245	126.742



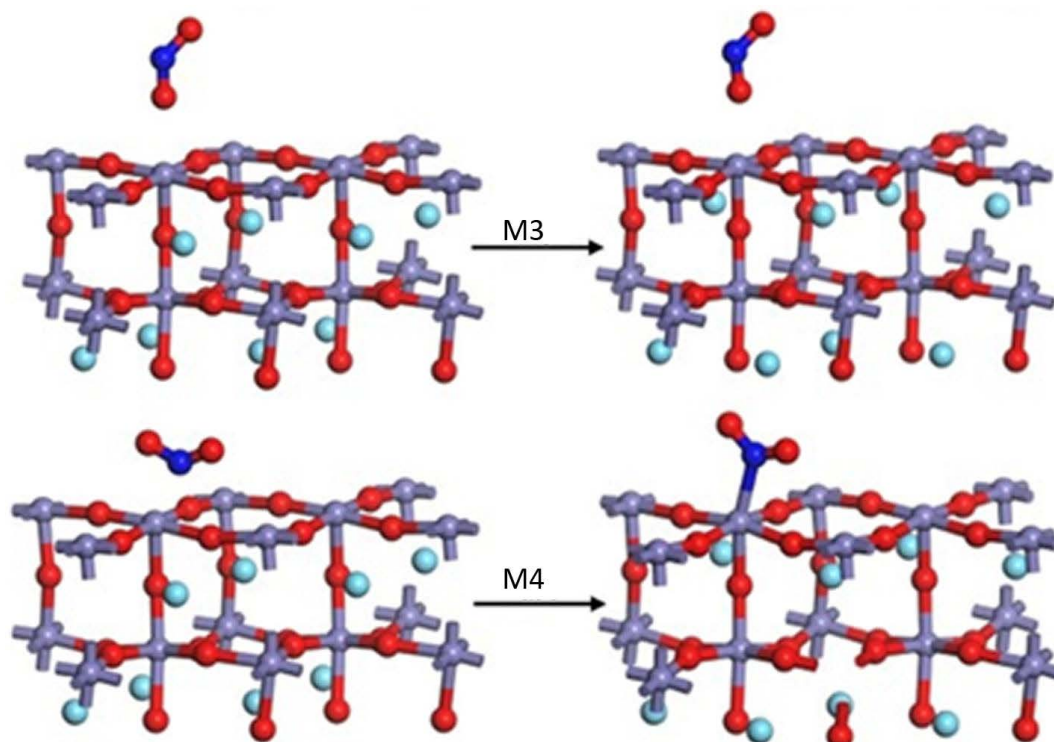


Figure 2. The adsorption configurations of NO_2 on the LaFeO_3 (010) surface
图 2. NO_2 在 LaFeO_3 (010) 表面的吸附构型

3.2. Millikan 电荷分析

为了量化吸附过程中 NO_2 和 LaFeO_3 (010) 表面之间的电荷转移, 分析了 NO_2 分子在吸附前后的 Millikan 电荷布居, 见表 2。Millikan 电荷分析中负号表示电子从吸附剂转移至气体分子, 而正号表明电子从气体分子转移到吸附剂[26]。计算结果表明, 所有吸附构型中 NO_2 分子的 Millikan 电荷均为负数, 这意味着所有吸附构型在吸附过程中电子都是从 LaFeO_3 (010) 表面转移到 NO_2 分子, 即吸附反应中 NO_2 分子充当电子受体。

从表 2 中可知, 在 4 种吸附构型中, M1 中 NO_2 分子的净电荷在吸附反应后从 0 变化为 -0.29 e , 净电荷转移量最大, 表明吸附作用最强烈, 这与吸附能表现的结果相一致。其中 N 原子的电荷从 0.42 e 大幅减小到 0.21 e , O 原子的电荷均从 -0.21 e 变化为 -0.25 e 。这表明在吸附反应过程中, 电子首先从 LaFeO_3 (010) 表面转移到 NO_2 分子中的 N 原子, 接着部分电子进一步转移至 NO_2 中的 O 原子。 NO_2 中电子从 N 原子进一步转移到 O 原子主要归因于 O 原子的电负性比 N 原子的强, 这与吸附前 NO_2 分子中 N 原子显示正电荷而 O 原子显示负电荷一致。对于构型 M4, NO_2 分子总的 Millikan 电荷为 -0.28 e , 略小于 M1 中的电荷转移量, 这表明 NO_2 和 LaFeO_3 (010) 表面之间的作用较 M1 弱。构型 M2 和 M3 的净电荷转移量分别为 -0.16 e 和 -0.23 e , 这不足以在 NO_2 和 LaFeO_3 (010) 表面之间形成化学键。综上结果表明, 构型 M1 和 M4 中 NO_2 分子的 Millikan 电荷大, NO_2 和 LaFeO_3 (010) 表面之间发生了强的化学吸附, 并且 M1 为最稳定的吸附构型, 这与吸附能的分析结果保持一致。

3.3. 电子定域和态密度分析

电子定域函数(ELF)可以清晰和定量描述化学键的强弱, 因而在固体体系的研究中得到了广泛的应用。本文中为了更加直观地说明吸附反应中的成键情况, 计算了最稳定吸附构型 M1 的电子定域函数, 如图 3。从图 3 中可以观察到 NO_2 分子中的 N 原子和 LaFeO_3 (010) 表面的 Fe 原子之间存在很强的电子定域性,

Table 2. Millikan population analysis for NO₂ of NO₂/LaFeO₃ (010) adsorption system
表 2. NO₂/LaFeO₃ (010)吸附体系中 NO₂ 的密立根布居分析

Configuration	Q _{NO₂} /e	Q _N /e	Q _{O₁} /e	Q _{O₂} /e
Free NO ₂	0	0.42	-0.21	-0.21
M1	-0.29	0.21	-0.25	-0.25
M2	-0.16	0.34	-0.25	-0.25
M3	-0.23	0.33	-0.27	-0.29
M4	-0.28	0.23	-0.26	-0.25

这说明 N 原子和 Fe 原子之间形成了强的化学键。此外, 通过比较 LaFeO₃ (010)表面吸附有 NO₂ 分子的 Fe 原子和未吸附 NO₂ 分子的 Fe 原子, 我们发现 Fe 原子表面吸附了 NO₂ 分子后自身的电子定域性发生了很大的改变, 这说明 NO₂ 分子的吸附极大地影响了 Fe 原子的电子结构, 吸附反应中 NO₂ 分子和 LaFeO₃ (010)表面之间发生了强烈的相互作用并且在 Fe 原子和 N 原子之间形成了强的化学键。

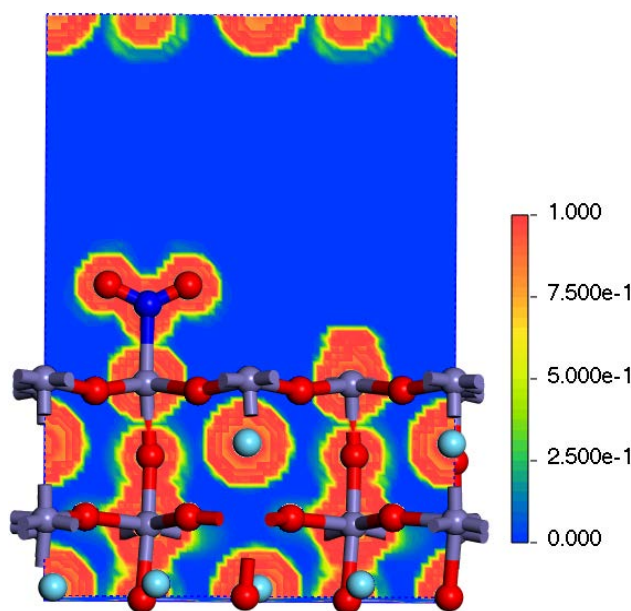


Figure 3. The electron localization function of M1 configuration
图 3. M1 构型的电子定域函数

NO₂ 分子在 LaFeO₃ (010)表面上的吸附机理是本文研究的重点之一, 因此我们计算了最稳定吸附构型 M1 的相关态密度, 包括吸附反应前后 NO₂ 分子的态密度(图 4)、吸附前后 LaFeO₃ (010)表面与 NO₂ 分子直接作用的 Fe 原子的态密度(图 5)。从图 4 中我们发现吸附反应发生后, NO₂ 分子的态密度发生了很大的变化, 主要表现在态密度的峰位置向低能量区域发生移动, 这表明在吸附过程中 NO₂ 的能量变得更低, NO₂ 分子的结构更加稳定。进一步比较图 4(a)和图 4(b)可知, 吸附后 NO₂ 分子在费米能级附近的态密度发生了明显的改变, 峰位态密度值减小, 而对应的能量范围相应变宽, 这说明吸附反应后, NO₂ 分子中价电子的离域性更强, NO₂ 分子参与了成键。图 5 为吸附前后 LaFeO₃ (010)表面 Fe 原子的态密度图。从图 5(a)可以看出, Fe 原子的态密度在-7.06 eV、2.47 eV 处出现了明显的尖峰, 表明 Fe 原子本身的核外电子具有非常强的局域性。比较图 5(a)和图 5(b)我们发现, 吸附后 LaFeO₃ (010)表面 Fe 原子的态密度在-8 eV 和 8 eV 能量范围内的峰变化不大, 但向低能量方向发生了轻微移动, 而在-11 eV 至-9 eV 的能

量范围内新分裂出一个峰, 最新出现的峰与吸附后 NO_2 分子的态密度峰位(图 4b)能量范围重叠, 这是由于表面 Fe 原子和 N 原子之间形成了 Fe-N 键的缘故。

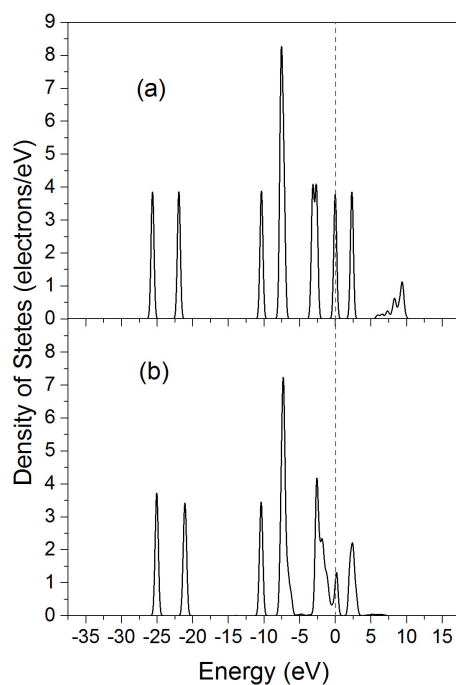


Figure 4. The DOS of the free and adsorbed NO_2 with preferable M1 configuration: (a) before adsorption; (b) after adsorption

图 4. M1 构型中 NO_2 分子吸附前后的态密度: (a) 吸附前, (b) 吸附后

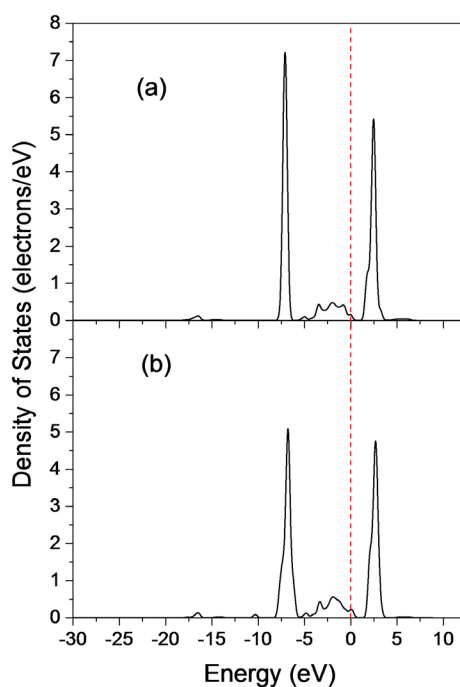


Figure 5. The DOS of Fe site before and after NO_2 adsorption: (a) before adsorption; (b) after adsorption

图 5. 表面 Fe 原子吸附前后的态密度: (a) 吸附前, (b) 吸附后

为了进一步探究 NO_2 分子中 N 原子和 LaFeO_3 (010)表面 Fe 原子之间在吸附反应中的作用机理, 分析吸附原子的分波态密度是必要的。首先, 通过对比图 6 中 N 原子 2p 轨道的态密度和吸附后 NO_2 分子的态密度(图 4(b))分布, 我们发现 NO_2 分子中能量为 -6.75 eV 处的尖峰主要成分为 N 原子的 2p 轨道, 这说明 N 原子中主要参与形成化学键的是 2p 轨道。另外, 从图 6 中明显地观察到吸附后的 N 原子的 2p 轨道和表面 Fe 原子的 3d 轨道大幅重叠, 并且局域尖峰的峰值减小, 这表明吸附反应使得 N 的 2p 轨道和 Fe 的 3d 发生了强烈杂化, 即 N 原子和表面 Fe 的原子发生了强化学作用, 形成了新的化学键。在 NO_2 分子中 N 原子的 2p 轨道和 LaFeO_3 (010)表面 Fe 原子的 3d 轨道之间观察到 4 个主共振峰, 峰位能量分别为 -10.37 eV、 -7.15 eV、 0.86 eV、 2.34 eV。这些共振峰显示 NO_2 分子中 N 原子和 LaFeO_3 (010)表面 Fe 的原子之间形成了 Fe-N 键, 这与上述分析分析结果保持一致。综上分析可知, 构型 M1 中 NO_2 分子和 LaFeO_3 (010)表面之间的吸附机理为 N 原子 2p 轨道和 Fe 原子 3d 轨道之间的强烈杂化形成了 Fe-N 化学键。

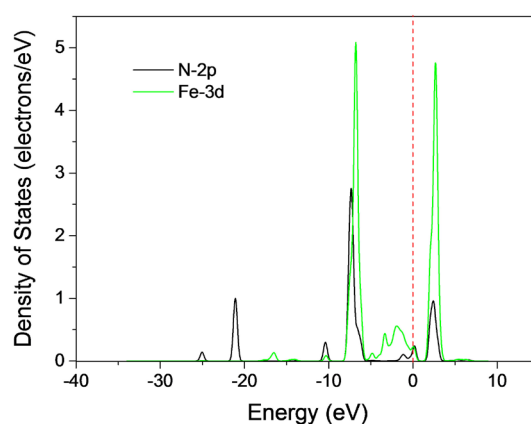


Figure 6. The PDOS of Fe 3d and NO_2 2p orbital after the NO_2 adsorption
图 6. NO_2 2p 原子和表面 Fe 3d 原子吸附后的分波态密度

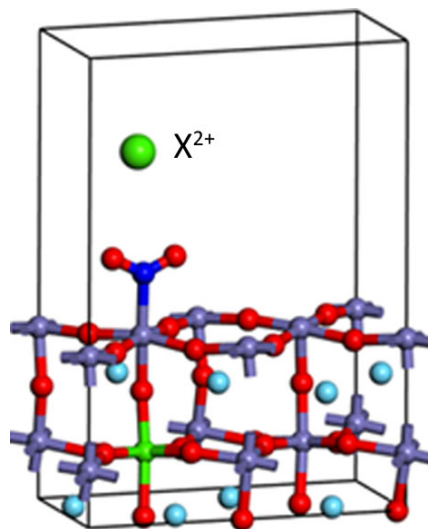


Figure 7. The X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) substitution position
图 7. X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)取代位置示意图

3.4. X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)掺杂对 LaFeO_3 (010)表面吸附 NO_2 的影响

基于之前的报道, 本节我们研究了 X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)掺杂对 LaFeO_3 (010)表面吸附 NO_2 性能的影响。

掺杂结构为分别用一个 X^{2+} 取代 LaFeO_3 中的一个 Fe^{3+} ，取代位置如图 7 所示。

考虑到体系包含原子数目多、计算耗时长，因此我们仅通过计算 X^{2+} 掺杂后 M1 构型中的相关参数探究 X^{2+} 掺杂对 LaFeO_3 吸附 NO_2 性能的影响。离子掺杂后构型 M1 的相关计算结果见表 3。

Table 3. NO_2 adsorption on X^{2+} ($X = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) doped LaFeO_3 (010)

表 3. X^{2+} ($X = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 掺杂的 LaFeO_3 (010) 表面吸附 NO_2 的计算结果

Doping ion	E/eV	D/Å	Q_{NO_2}/e
未掺杂	-0.905	2.208	-0.29
Ni^{2+}	-0.926	2.179	-0.32
Cu^{2+}	-0.915	2.178	-0.31
Zn^{2+}	-1.185	2.164	-0.32

从表中可知，向纯净的 LaFeO_3 (010) 表面分别掺杂 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子后体系的吸附能从 -0.905 eV 分别变为 -0.926 eV、 -0.915 eV、 -1.185 eV。吸附能越负，表明吸附作用越强。因此，掺杂 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 均能有效增强对 NO_2 分子的吸附作用，其中 Zn^{2+} 掺杂对 LaFeO_3 (010) 表面吸附 NO_2 的影响最大。此外，掺杂体系吸附反应后的 Fe-N 键长分别为 2.179 Å、 2.178 Å 和 2.164 Å，这比未掺杂体系中的键长更短，即吸附后形成的化学键更强。同时 NO_2 分子的 Millikan 电荷变得更负，表明 NO_2 分子和 LaFeO_3 (010) 表面之间的

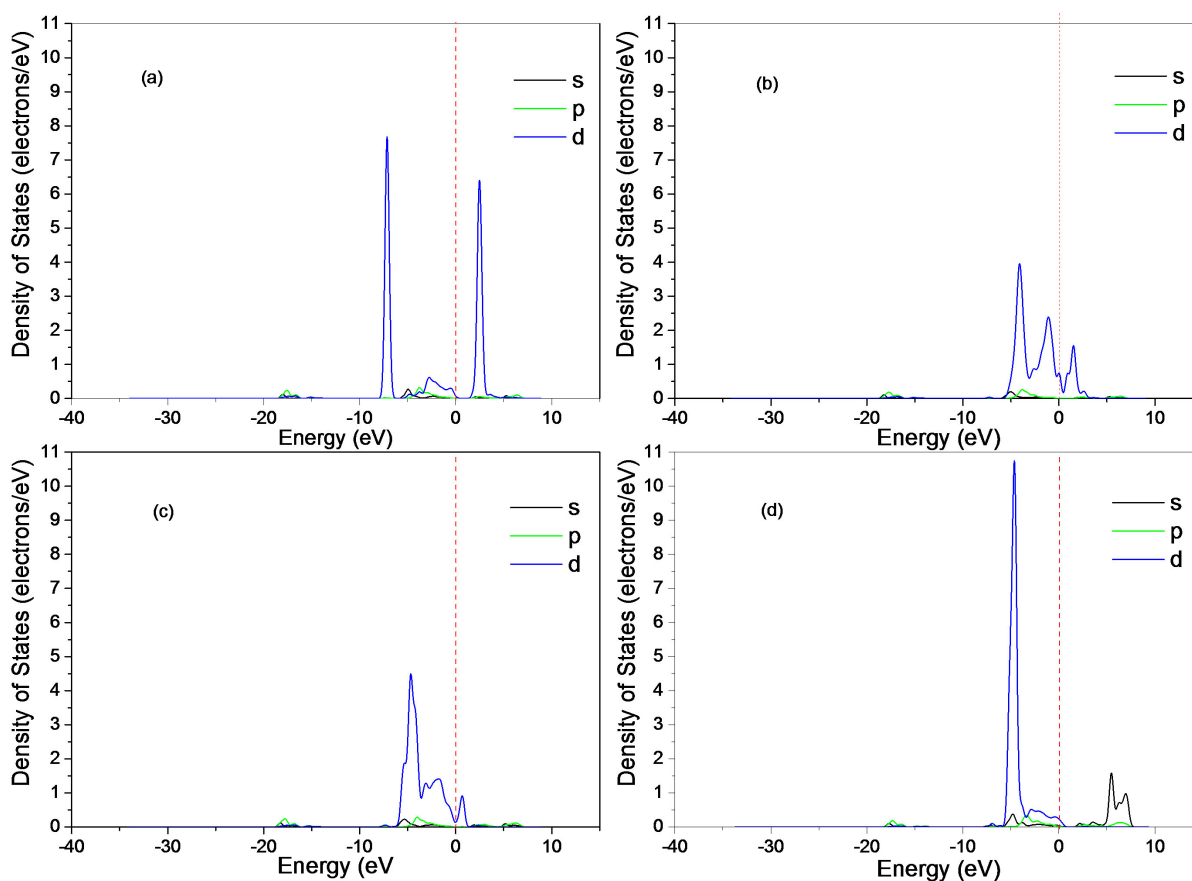


Figure 8. The PDOS of doped ions: (a) Fe^{3+} ; (b) Ni^{2+} ; (c) Cu^{2+} ; (d) Zn^{2+}

图 8. 取代位置离子的分波态密度: (a) Fe^{3+} ; (b) Ni^{2+} ; (c) Cu^{2+} ; (d) Zn^{2+}

作用更强, 转移的电子数目更多。通过分析不同掺杂离子的态密度, 能够进一步解释离子掺杂对吸附作用的影响, 图 8 显示了吸附反应后掺杂位不同离子的分波态密度。从图 8 中可以看到 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的态密度存在明显的差异, 尤其是 3d 轨道态密度, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的 3d 电子能量更低, 表明吸附后结构更加稳定。综合上述结果可知, X^{2+} 掺杂能够增强 Fe 原子和 N 原子之间的作用, 即 X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 掺杂能增强 LaFeO_3 (010) 表面对 NO_2 的吸附性能。这主要归因于 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与 Fe^{3+} 在 3d 轨道电子数、电负性和离子半径等方面的差异。

4. 结论

本文基于密度泛函理论方法研究了正交相 LaFeO_3 (010) 表面和 NO_2 分子之间的吸附作用及 X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 掺杂和氧空位缺陷对吸附性能的影响。计算结果表明 NO_2 分子在正交相 LaFeO_3 (010) 表面吸附的最佳吸附发生在 NO_2 分子中的 N 原子和 LaFeO_3 (010) 表面的 Fe 原子之间, 吸附反应后形成了新的 Fe-N 化学键。反应中电子从 LaFeO_3 (010) 表面转移至 NO_2 分子, NO_2 分子为电子的受体。态密度的计算结果表明吸附反应机理为 Fe 原子的 3d 轨道和 N 原子的 2p 之间存在强烈杂化。 X^{2+} ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 掺杂后, LaFeO_3 (010) 表面对 NO_2 分子的吸附作用变得更强, 吸附能更大。 Zn^{2+} 掺杂对吸附反应的作用更加明显。

参考文献

- [1] Cheng, Y.F., *et al.* (2016) Reactive Nitrogen Chemistry in Aerosol Water as a Source of Sulfate during Haze Events in China. *Science Advances*, **2**, e1601530. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>
- [2] Zhao, B., *et al.* (2013) NOx Emissions in China: Historical Trends and Future Perspectives. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 9869-9897. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9869-2013>
- [3] Roy, S. and Baiker, A. (2009) NOx Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance. *Chemical Reviews*, **109**, 4054-4091. <https://doi.org/10.1021/cr800496f>
- [4] Shao, J., *et al.* (2019) A Superior Liquid Phase Catalyst for Enhanced Absorption of NO_2 Together with SO_2 after Low Temperature Ozone Oxidation for Flue Gas Treatment. *Fuel*, **247**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.120>
- [5] Chen, L., *et al.* (2018) Catalytic Decomposition Performance for O_3 and NO_2 in Humid Indoor Air on a $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Modified by a Cost-Effective Chemical Grafting Method. *Journal of Environmental Sciences*, **74**, 58-70. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.02.006>
- [6] Shi, C., *et al.* (2015) Adsorption Properties of CO Molecule on the Orthorhombic Structure LaMnO_3 (010) Surface. *Computational Materials Science*, **98**, 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.042>
- [7] Wang, X.-F., Ma, W., Song, X.-Z. and Hu, J.-F. (2017) A Theoretical Insight into CO_2 Sensing Performance on the Orthorhombic LaMnO_3 (010) Surface. *Chemical Physics Letters*, **687**, 138-142. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.09.007>
- [8] Li, F., Shi, C. and Hu, J. (2017) Theoretical Explanation of CO_2 Sensing Characteristics and Adsorption Properties on SmCoO_3 (001) Surface. *Computational Materials Science*, **133**, 108-115. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.014>
- [9] Zhang, Y., Sun, L., Hu, J. and Gao, F. (2015) Adsorption of NO on the SrFeO_3 (001) Surface: A DFT Study. *Computational Materials Science*, **102**, 135-139. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.024>
- [10] Rakotoveloa, G., *et al.* (2009) Adsorption of CO, CO_2 and NO Molecules on a BaTiO_3 (001) Surface. *Surface Science*, **603**, 1221-1228. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.03.006>
- [11] Niu, X., Li, H. and Liu, G. (2005) Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of REFeO_3 ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **232**, 89-93. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.01.022>
- [12] Arendt, E., *et al.* (2008) Structuration of LaMnO_3 Perovskite Catalysts on Ceramic and Metallic Monoliths: Physico-Chemical Characterisation and Catalytic Activity in Methane Combustion. *Applied Catalysis A: General*, **339**, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.016>
- [13] Zhang, R., Alamdari, H. and Kaliaguine, S. (2006) Fe-Based Perovskites Substituted by Copper and Palladium for NO+CO Reaction. *Journal of Catalysis*, **242**, 241-253. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.033>
- [14] Kim, C.H., Qi, G., Dahlberg, K. and Li, W. (2010) Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NOx in Simulated Diesel Exhaust. *Science*, **327**, 1624-1627. <https://doi.org/10.1126/science.1184087>

- [15] Chen, Y.-H., *et al.* (2014) First-Principle Study of H₂ Adsorption on LaFeO₃(110) Surface. *Journal of Nanomaterials*, **2014**, Article ID: 758985. <https://doi.org/10.1155/2014/758985>
- [16] Liu, X., *et al.* (2009) First-Principles Study of O₂ Adsorption on the LaFeO₃ (010) Surface. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **139**, 520-526. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.052>
- [17] Sun, L., *et al.* (2011) Adsorption of CO on the O₂ Pre-Adsorbed LaFeO₃ (010) Surface: A Density Functional Theory Study. *Current Applied Physics*, **11**, 1278-1281. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.054>
- [18] Wang, X., Sun, L., Hu, J. and Qin, H.W. (2013) CO₂ Sensing Properties and Mechanism of Nanocrystalline LaFeO₃ Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **188**, 965-971. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.100>
- [19] Sun, L., Hu, J., Gao, F. and Qin, H.W. (2011) Adsorption of Formaldehyde on the Fe Site of Clean and M²⁺ (Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺) Doped LaFeO₃ (010) Surface. *Applied Surface Science*, **257**, 8692-8695. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.049>
- [20] Sun, L., Hu, J., Gao, F., Zhang, Y. and Qin, H.W. (2011) First-Principle Study of NO Adsorption on the LaFeO₃ (010) Surface. *Physica B-Condensed Matter*, **406**, 4105-4108. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.07.060>
- [21] Yoon, J.-W., Di Bartolomeo, E. and Traversa, E. (2011) NO₂ Adsorption Behaviour on LaFeO₃ Electrodes of YSZ-Based Non-Nernstian Electrochemical Sensors. *Journal of Electroceramics*, **26**, 28-31. <https://doi.org/10.1007/s10832-010-9623-6>
- [22] Kizaki, H. and Kusakabe, K. (2012) Ab-Initio Study of Sr-Doping Effects on Nitric Oxide Adsorption on the LaO (001) Surface of LaFeO₃. *Surface Science*, **606**, 1783-1789. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.07.043>
- [23] Taylor, F.H., Buckeridge, J. and Catlow, C.R.A. (2017) Screening Divalent Metals for A- and B-Site Dopants in LaFeO₃. *Chemistry of Materials*, **29**, 8147-8157. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01993>
- [24] Yao, X., Liu, J. and Wang, W. (2018) Influence of B-Site Transition Metal on NO Oxidation over LaBO₃ (B=Mn, Fe and Co) Perovskite Catalysts. *AIP Advances*, **8**, Article ID: 115222. <https://doi.org/10.1063/1.5051785>
- [25] Kizaki, H. and Kusakabe, K. (2012) DFT-GGA Study of NO Adsorption on the LaO (001) Surface of LaFeO₃. *Surface Science*, **606**, 337-343. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.10.016>
- [26] Sun, L., Hu, J., Qin, H., Zhao, M. and Fan, K. (2011) Influences of Ca Doping and Oxygen Vacancy upon Adsorption of CO on the LaFeO₃ (010) Surface: A First-Principles Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 5593-5598. <https://doi.org/10.1021/jp107038z>