不同价态无机磷在金属氧化物表面吸附的第一性原理研究

衡忠暄¹, 单超^{1,2*}, 花铭^{1,2}, 潘丙才^{1,2}

1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 南京大学环境纳米技术研究中心, 南京 210023

* E-mail: shanchao@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-07-08; 接受日期: 2020-09-07; 网络版发表日期: 2021-03-12

国家重点研发计划(编号: 2017YFE0107200)和中央高校基本科研业务费专项(编号: 14380145)资助项目

摘要 磷是控制水体富营养化的关键限制因子。目前主流的除磷技术处理正磷酸盐相对成熟, 但次/亚磷酸盐的深度去除尚未引起充分关注。金属氧化物是一类常用的去除正磷酸盐的吸附剂, 探究不同价态无机磷在金属氧化物表面吸附行为与机理具有重要研究意义。本文构建了晶型和无定形 Fe_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 体相与基底模型, 基于第一性原理, 计算了次磷酸盐、亚磷酸盐、正磷酸盐在上述基底上的吸附构型及吸附能。结果表明, 金属氧化物与次磷酸盐、亚磷酸盐、正磷酸盐主要生成 $\text{M}-\text{O}-\text{P}$ 键(M 为金属原子)和氢键($\text{O}-\text{H}$)。根据吸附能比较, 正磷酸盐在金属氧化物表面主要为化学吸附, 且吸附能普遍大于次/亚磷酸盐在相应基底的吸附能(0.7~6.3倍), 表明正磷酸盐易被金属氧化物专属吸附, 而次/亚磷酸盐吸附能较小, 相对易受到共存离子竞争干扰。无定形金属氧化物对次/亚/正磷酸盐的吸附能力优于晶型金属氧化物(吸附能均值为3.1倍), 三种金属氧化物吸附能力由弱到强的顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{La}_2\text{O}_3$, 次/亚/正磷酸盐在氧化镧基底上的吸附能为氧化铁/锆的2.0~47.5倍, 表明了 La 与 PO_x 基团之间强烈的成键作用。本文可为深度除磷技术选择和开发提供参考。

关键词 吸附, 磷形态, 金属氧化物, 密度泛函理论, 吸附能

1 引言

水体富营养化是全球关注的环境问题^[1]。磷是水体富营养化的限制因子, 对磷的污染控制是防止富营养化的关键。在氮充足的条件下, 磷酸盐浓度仅为0.03~0.04 mg/L时, 藻类比增长速率即迅速增加^[2]。为遏制水体富营养化, 发展深度除磷技术并探究相关机

理具有重要意义。

水中磷大体可分为无机磷和有机磷, 在市政污水和工业废水生化尾水中通常以无机磷为主。水中无机磷主要包括次磷酸盐、亚磷酸盐、正磷酸盐(以下简称次磷、亚磷、正磷)。次磷的 pK_a 为1.2, 亚磷的 pK_a , pK_a 分别为1.3和6.6, 正磷的 pK_a , pK_a , pK_a 分别为2.1, 7.2, 12.4。在近中性 pH 的条件下, 次磷、亚磷、正

引用格式: 衡忠暄, 单超, 花铭, 等. 不同价态无机磷在金属氧化物表面吸附的第一性原理研究. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 591–600
Heng Z X, Shan C, Hua M, et al. Adsorption of inorganic phosphorus of different valences on metal oxides: A first-principles study (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 591–600, doi: 10.1360/SST-2020-0281

磷主要形态分别为 H_2PO_2^- 、 H_2PO_3^- 和 HPO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 。

水中无机磷以正磷为主, 徐伟勇^[3]在城市污水处理厂生化尾水中检测出溶解性正磷占总磷的76.8%。次磷、亚磷比例较小, 在自然水体中浓度通常较低^[4,5], 但次/亚磷在化学镀等工业废水中浓度较高且产生量大^[6], 浓度可达2.5 g/L^[7]。

随着水环境和污水排放标准的提高, 次/亚磷将成为深度除磷的瓶颈之一, 但目前次/亚磷的深度去除尚未引起充分的重视。因此, 需要发展针对次/亚磷的高效深度处理技术。

磷的处理方法主要包括生物法和化学沉淀法, 出水总磷可低于0.5 mg/L^[8-10]。深度除磷方法包括吸附法等, 出水总磷可达到约0.2~0.3 mg/L^[11,12]。然而, 这些处理技术通常是用于正磷的处理, 对于次/亚磷的处理效果比较有限。对生物除磷技术而言, 很多微生物难以利用次/亚磷作为磷源^[13,14], 反应体系稳定程度不高^[15]。化学沉淀法对次/亚磷效果往往不佳, 例如, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 的溶解度高达16.7 g/100 g水。吸附除磷方面, 正磷酸盐在氧化铁^[16]、氧化锆^[17]、氧化镧^[18]等诸多金属氧化物表面普遍表现为专属吸附, 因而在共存离子等复杂基质背景下仍可表现出良好的磷吸附性能; 但目前常见金属氧化物吸附次/亚磷的强度和机理尚不清楚, 有必要进行深入探索。由于正磷的去除相对成熟, 将次/亚磷氧化为正磷是一种有效的预处理策略; 然而水中共存离子等基质十分复杂, 大量共存基质会竞争氧化剂或氧化活性物种, 为提高氧化剂的有效利用率, 这一过程通常需要借助具有选择性氧化功能的催化剂。吸附是绝大多数非均相催化反应的先决步骤^[19], 因此, 研究不同价态无机磷在金属氧化物表面的吸附机理除了对吸附除磷技术开发具有基础指导意义以外, 还可为高效催化剂的搜寻和设计提供理论依据^[19,20]。

吸附作用是吸附质分子和吸附剂基底之间的相互作用, 其作用强弱本质上是由双方搭建成吸附构型的原子的电子结构所决定的。吸附能是定量描述吸附结合强度的关键指标, 对复杂共存基质条件下目标污染物吸附效能的预测具有重要意义, 可为吸附剂筛选、搜寻和设计提供科学指导。然而, 通过实验研究获得微观吸附能信息的方法往往依赖经验公式, 受到各方面实验条件干扰较大, 不确定度较高, 难以准确反映相关吸附机理。近年来, 计算化学迅速发展, 运用密度

泛函理论研究物质的界面吸附行为和机理已成为高效吸附剂和催化剂搜寻和设计的重要科学方法。本文选取对正磷具有良好吸附能的氧化铁、氧化锆和氧化镧作为典型金属氧化物代表, 分别考虑晶型和无定形两种形式, 通过模型构建、结构优化和高精度单点能计算, 得到次磷、亚磷、正磷在上述界面的吸附构型和吸附能信息, 从而探讨不同价态无机磷在金属氧化物表面的吸附特性与机理。本文可为深度除磷水处理技术开发和选择提供科学指导, 也可为不同价态无机磷的环境界面行为和环境归趋等方面的研究提供参考。

2 研究方法

2.1 基底与吸附质模型构建

选取的晶型金属氧化物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 、 $h\text{-La}_2\text{O}_3$, 构型导入自Materials Studio内置数据库。三种晶型金属氧化物基底模型主要经过扩胞、切割晶面、构建真空层三个步骤构建。切割晶面方向选取三种晶型金属氧化物的主要衍射晶面方向, 其中 Fe_2O_3 切割(104)和(110)晶面, ZrO_2 切割(111)晶面, La_2O_3 切割(101)晶面; 所有真空层厚度均设置为15 Å。

无定形金属氧化物基底模型的构建分为两个阶段: 第一阶段采用从头算分子动力学模拟构建无定形金属氧化物体相模型, 第二阶段构建基底表面模型。第一阶段的构建策略为熔化-淬冷^[21], 从头算分子动力学过程在Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) 中进行模拟, Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 的“熔化”温度分别设置为3000, 5000, 4000 K, 采用正则系综, 动力学模拟时间为20 ps; 淬冷温度均为0 K, 动力学模拟时间为20 ps, 并在淬冷过程后进行结构优化。第一阶段的构建结果使用VESTA^[22]中的X射线衍射(XRD)模拟和Materials Studio的径向分布函数(RDF)计算进行验证。第二阶段为切割表面、构建真空层, 参照晶型氧化物的方法, 其中在切割方向上, 虽然无定形金属氧化物无晶面概念, 但与相应晶型金属氧化物模型保持一致, 仍沿相同的方向切割。

水中次/亚/正磷在通常pH条件下以阴离子形式存在。在第一性原理计算中并无对应电荷的客观数学描述, 无法为具体原子或原子团指定所带电荷数量; 如设定整体背景电荷依靠电子自洽过程进行局域化, 所得电荷局域结果在多种变价元素共存条件下可能与实

际情况存在偏差. 在不影响体系主要化学作用的前提下, 第一性原理计算中经常采用氢原子饱和、添加膦氢钝化极性表面等方法. 本文主要注重搜寻具有专属吸附作用的界面, 而考虑到质子化程度对化学吸附作用的影响较小, 本文构建的次磷、亚磷、正磷三种吸附质为电中性的 H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 分子, 将其置于边长为 $10 \text{ \AA}$ 的立方单元中.

对上述构建的基底与吸附质模型均进行结构优化与高精度单点能计算, 结构优化为后续构建吸附模型提供基础, 高精度单点能是后续差减法计算吸附能的依据.

2.2 吸附能计算

吸附初始构型为基底与吸附质优化后构型的组合, 按照界面配体交换经典理论^[23]构建. 对吸附构型依次进行结构优化和计算高精度单点能.

吸附能计算如式(1)所示:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{MO+P}} - E_{\text{MO}} - E_{\text{P}}, \quad (1)$$

其中, E_{ad} 表示吸附能, $E_{\text{MO+P}}$ 表示吸附优化后构型的总能量, E_{MO} 表示金属氧化物基底的能量, E_{P} 表示吸附质分子(次/亚/正磷)的能量.

2.3 计算参数

使用VASP软件进行结构优化^[24], 采用投影缀加平面波赝势以及广义梯度近似中的Perdew-Burke-Ernzerhof交换相关泛函^[25]. 部分占据状态选用高斯方法, 展宽设为 0.05 eV , 离子弛豫选择共轭梯度法, 截断能设为 400 eV , 电子自洽能量收敛标准设为 10^{-5} eV , 离子弛豫收敛标准设为原子力小于 $0.05 \text{ eV \AA}^{-1}$. k 点采样选择以 Γ 点为中心的 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点网格. 高精度单点能计算的电子自洽能量收敛标准为 10^{-6} eV , 其他基本参数同结构优化.

3 结果与讨论

3.1 模型构建

3.1.1 晶型金属氧化物基底模型构建

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, m-ZrO_2 , $\text{h-La}_2\text{O}_3$ 三种晶型金属氧化物基底优化后构型如图1所示. 优化后的Fe-O键和La-O键长比优化前总体略有缩短. 优化前, Fe-O键长为

图1 (网络版彩图)晶型金属氧化物基底优化后构型. (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (104)晶面; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110)晶面; (c) m-ZrO_2 (111)晶面; (d) $\text{h-La}_2\text{O}_3$ (101)晶面; 键长单位: $\text{\AA}$

Figure 1 (Color online) Optimized configurations of crystal metal oxide substrates. (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (104) facet; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110) facet; (c) m-ZrO_2 (111) facet; (d) $\text{h-La}_2\text{O}_3$ (101) facet; bond length in $\text{\AA}$.

$1.96 \text{ \AA}$ 或 $2.09 \text{ \AA}$; La-O键长有 2.37 , 2.46 , $2.73 \text{ \AA}$ 三种. 优化后, (104)晶面和(110)晶面的Fe-O键长分别在 $1.80 \sim 2.22$ 和 $1.7 \sim 2.03 \text{ \AA}$ 范围; La-O键长范围为 $2.22 \sim 2.53 \text{ \AA}$, 大部分在 $2.22 \sim 2.39 \text{ \AA}$ 之间.

3.1.2 无定形金属氧化物基底模型构建

无定形金属氧化物体相模型依次经过熔化、淬冷和结构优化的具体构建过程如图2所示. 相较对应的晶型金属氧化物, 无定形金属氧化物体相模型中金属原子的配位数减小, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{h-La}_2\text{O}_3$, m-ZrO_2 中Fe, La, Zr的配位数分别为6, 7, 7, 相应的无定形金属氧化物中部分Fe, La, Zr的配位数分别为5, 6, 6, 即出现缺陷配位现象.

对上述构建的无定形金属氧化物体相模型, 本文采用XRD模拟和RDF计算与相应晶型金属氧化物进行了对比验证, 结果分别如图3所示.

XRD计算结果(图3(a))中, 三种晶型金属氧化物的主要衍射峰为: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰出现在 $2\theta=33.21^\circ$, 35.63° 处, m-ZrO_2 的特征峰出现在 $2\theta=29.95^\circ$ 处, $\text{h-La}_2\text{O}_3$ 在 $2\theta=28.20^\circ$, 31.49° 处呈现特征峰; 三种晶型金属氧化物RDF图谱(图3(b))呈现的规律的尖峰排布表明相应晶型的长程有序结构. 与晶型氧化物的XRD

图2 (网络版彩图)无定形金属氧化物体相模型构建过程

Figure 2 (Color online) Construction process of bulk models of amorphous metal oxide substrates.

图3 (网络版彩图)晶型与无定形金属氧化物体相模型的模拟XRD谱图(a)和径向分布函数(RDF)图(b)

Figure 3 (Color online) XRD spectra (a) and radial distribution function (RDF) (b) of the bulk models of crystal and amorphous metal oxides.

和RDF图谱明显不同, 构建的三种无定形金属氧化物的模拟XRD图谱虽并未完全无定形化, 但上述晶型氧化物的主要特征衍射峰已消失或偏移, 未能完全无定形化的主要原因是构建的周期性结构单元(对应晶型的“超晶胞”概念)受限于计算能力不能无限扩大, 仍存在较微弱的周期性; RDF图中无定形金属氧化物第一配位壳层峰宽化, 径向距离超过 ~ 3.0 Å后峰逐渐消失, 表示长程有序结构被破坏, 在吸附行为第一性原理研

究的尺度上已可以代表无定形氧化物的特性, 表明三种金属氧化物无定形体相模型构建成功。

经过切割表面、加真空层和结构优化后构建所得的三种无定形金属氧化物基底的表面模型如图4所示。与无定形金属氧化物体相模型相同, 原子排布表现为无序结构, 无定形 Fe_2O_3 的Fe–O键比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的Fe–O键明显缩短(1.7~1.9 Å), 无定形 ZrO_2 与 La_2O_3 的M–O键长与相应晶型金属氧化物无明显差异。

图 4 (网络版彩图) 无定形金属氧化物基底优化后构型. (a) 无定形 Fe_2O_3 (104) 切割方向; (b) 无定形 Fe_2O_3 (110) 切割方向; (c) 无定形 ZrO_2 ; (d) 无定形 La_2O_3 ; 键长单位: Å

Figure 4 (Color online) Optimized configurations of amorphous metal oxide substrates. (a) Amorphous Fe_2O_3 (104) cleavage direction; (b) amorphous Fe_2O_3 (110) cleavage direction; (c) amorphous ZrO_2 ; (d) amorphous La_2O_3 ; bond length in Å.

3.1.3 不同价态无机磷模型构建

构建 H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 模型并结构优化, 得到的构型如图5所示.

3.2 吸附构型与吸附行为

Fe_2O_3 , ZrO_2 与 La_2O_3 分别吸附不同价态无机磷的构型经VASP优化后如图6~8所示. 优化后的构型中主要有两种成键形式: 第一种是M-O-P键; 第二种主要表现为氢键. 参与成键的H原子主要是羟基中的H原子, P-H键中的H原子普遍未参与成键, 除h- La_2O_3 吸附次磷外, P-H键键长无明显变化(小于0.03 Å).

Fe_2O_3 与 La_2O_3 的成键形式比较相似, 主要形成1~2个M-O键和1~2个氢键. La_2O_3 主要形成1个La-O键并

图 5 (网络版彩图) 吸附质分子优化后构型. (a) H_3PO_2 ; (b) H_3PO_3 ; (c) H_3PO_4 ; 键长单位: Å

Figure 5 (Color online) Optimized configurations of adsorbate molecules. (a) H_3PO_2 ; (b) H_3PO_3 ; (c) H_3PO_4 ; bond length in Å.

图 6 (网络版彩图) Fe_2O_3 吸附不同价态无机磷优化后构型. 虚线表示氢键; 键长单位: Å

Figure 6 (Color online) Optimized adsorption configurations of inorganic P(I/III/V) on Fe_2O_3 . Dash lines represent hydrogen bonds; bond length in Å.

图 7 (网络版彩图) ZrO_2 吸附不同价态无机磷优化后构型. 虚线表示氢键; 键长单位: Å

Figure 7 (Color online) Optimized adsorption configurations of inorganic P(I/III/V) on ZrO_2 . Dash lines represent hydrogen bonds; bond length in Å.

夺1个H原子. 总体上 La_2O_3 表现出更强的吸附, 其中h- La_2O_3 夺去了次磷中P-H键的H原子, 导致P原子只与

图8 (网络版彩图) La_2O_3 吸附不同价态无机磷优化后构型。虚线表示氢键; 键长单位: $\text{\AA}$

Figure 8 (Color online) Optimized adsorption configurations of inorganic P(I/III/V) on La_2O_3 . Dash lines represent hydrogen bonds; bond length in $\text{\AA}$.

3个原子成键, 结构与其他吸附构型有较大区别, P-H键长度为 $1.47 \text{ \AA}$, 无H与O相连的P-O键为 $1.54 \text{ \AA}$, 有H与O相连的P-O键为 $1.75 \text{ \AA}$ 。

3.3 吸附能与吸附机理

根据式(1)计算各吸附情况的吸附能, 如表1所示。除无定形 Fe_2O_3 (104)切割方向吸附亚磷外, 各个吸附能均为负值, 说明所考察的吸附均为热力学自发过程。将各吸附能计算结果以柱状图表示进行对比, 如图9所示。在吸附能均为负值的情况下, 绝对值越大表示吸附越强, 以下吸附能大小比较均指绝对值。比较不同价态无机磷在各金属氧化物基底表面的吸附能, 正磷的吸附总体明显强于亚磷和次磷, 正磷在 Fe_2O_3 , ZrO_2 ,

表1 不同价态无机磷在金属氧化物基底上的吸附能(eV)

Table 1 Adsorption energies (in eV) of inorganic P(I/III/V) on metal oxide substrates

基底	晶面/切割方向	H_3PO_2	H_3PO_3	H_3PO_4
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(104)	-0.39	-0.15	-0.85
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(110)	-0.95	-0.54	-1.13
无定形 Fe_2O_3	(104)	-0.45	0.57	-0.30
无定形 Fe_2O_3	(110)	-0.50	-1.10	-1.54
m- ZrO_2	(111)	-1.02	-0.53	-1.04
无定形 ZrO_2	(111)	-1.06	-1.73	-6.68
h- La_2O_3	(101)	-2.00	-3.31	-3.66
无定形 La_2O_3	(101)	-8.39	-7.87	-14.33

图9 (网络版彩图) 不同价态无机磷在金属氧化物基底上的吸附能比较

Figure 9 (Color online) Comparison of adsorption energies of inorganic P(I/III/V) on metal oxide substrates.

La_2O_3 三种金属氧化物基底上的吸附能分别是次/亚磷的0.7~5.6倍、1.0~6.3倍、1.1~1.8倍。

以 0.5 eV 为物理吸附和化学吸附的界限, 吸附能(绝对值)大于 0.5 eV 时一般认为属于化学吸附^[26], 则上述所有 Fe_2O_3 基底吸附正磷均属于化学吸附, 这与文献中的结论一致。Ta等人^[27]使用VASP计算了 Fe_2O_3 吸附正磷酸钠(Na_3PO_4)的情况, 发现该吸附也属于化学吸附; Lalley等人^[28]通过实验的方法说明了氧化铁吸附磷酸盐的吸附属于化学吸附。理论计算和实验研究均表明, 氧化铁可专属吸附正磷, 根据化学吸附的特点, 该吸附过程抗基质干扰能力强。相较正磷, 次磷、亚磷在氧化铁基底上的吸附能较小, 多属于物理吸附。金属氧化物对水中一些常见离子的吸附能与之相当或更高, 例如, Paul等人^[29]通过高斯软件计算得到Al和Fe氧化物团簇对硫酸根的吸附能在 $-19 \sim -124 \text{ kJ/mol}$ ($-0.20 \sim -1.29 \text{ eV}$)之间。由此, 次/亚磷在金属氧化物基底上的吸附能与硫酸根相比并无明显优势, 可预见在复杂基质背景下的实际吸附过程中将受到水中共存离子的竞争干扰。

ZrO_2 和 La_2O_3 吸附次/亚/正磷的吸附能均大于 0.5 eV , 按照上述经验值判断均属于化学吸附, 但吸附正磷的吸附能更大。Luo等人^[30]研究了与磷同族的不

同价态的无机砷在 $m\text{-ZrO}_2$ 上的吸附情况, 使用Materials Studio中的DMol3模块计算了 $m\text{-ZrO}_2$ 对As(III)和As(V)的吸附能分别为0.12和1.90 eV, 即 $m\text{-ZrO}_2$ 对As(V)的吸附能显著大于As(III), 本文对不同价态无机磷的探讨结果与此类似.

比较晶型和无定形金属氧化物对次/亚/正磷的吸附能, 可见无定形金属氧化物的吸附能普遍大于晶型金属氧化物, 以 ZrO_2 和 La_2O_3 尤为明显. 无定形 ZrO_2 对次/亚/正磷的吸附能是 $m\text{-ZrO}_2$ 的1.0~6.4倍, 无定形 La_2O_3 是 $h\text{-La}_2\text{O}_3$ 的2.4~4.2倍. 总体而言, 次/亚/正磷在无定形金属氧化物基底上的吸附能均值是相应晶型金属氧化物基底上的3.1倍. 无定形金属氧化物吸附能更大可归因于无定形金属氧化物通常存在缺陷配位及伴随的氧空位^[31,32]. 本研究中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $h\text{-La}_2\text{O}_3$, $m\text{-ZrO}_2$ 中Fe, La, Zr的配位数分别为6, 7, 7, 相应的无定形金属氧化物中部分Fe, La, Zr的配位数分别为5, 6, 6, 出现缺陷配位现象, 从而更有利于吸附.

比较三种金属氧化物, 对次/亚/正磷的吸附能顺序为: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. La_2O_3 是 Fe_2O_3 的2.1~47.5倍, 是 ZrO_2 的2.0~7.4倍, ZrO_2 是 Fe_2O_3 的0.9~22.2倍. Wang等人^[33]采用实验比较了 ZrO_2 与另一种铁氧化物 Fe_3O_4 吸附磷酸盐的吸附等温线, 发现 ZrO_2 的吸附能力更强, 且制备的4种不同摩尔比的 Fe_3O_4 与 ZrO_2 复合的材料中, 摩尔比为1:2, 1:4的材料吸附明显优于摩尔比为9:1, 4:1的材料, 说明 ZrO_2 对吸附的贡献更大. La_2O_3 的吸附能远大于其他两种金属氧化物, 这与文献广泛报道的La化合物普遍对正磷有较好的吸附性能一致^[18,34-37], La_2O_3 吸附正磷的吸附能数值大于一般化学吸附, 亦符合文献^[38-40]报道的La化合物吸附正磷表现为化学吸附的实验研究结论. 诸多实验研究^[41-43]通过XRD等实验表征发现镧氧化物吸附正磷后生成磷酸镧晶体, 即发生了化学反应, 由此可见, 实验和本文理论计算都一致证明氧化

镧与正磷之间的极强的化学作用. La_2O_3 吸附次/亚磷的吸附能绝对值也较大, 说明具有专属吸附的可能性, 但目前尚未有相关研究的报道, 有待实验验证.

4 结论

(1) 通过熔化-淬冷方法构建了无定形金属氧化物模型, 经XRD与RDF验证, 无定形金属氧化物构建成功. 对晶型金属氧化物表面、无定形金属氧化物表面、次/亚/正磷、吸附构型都成功得到优化构型, 并计算了高精度单点能.

(2) 无论晶型或无定形, 三种金属氧化物对正磷的吸附能普遍大于次/亚磷(吸附能绝对值为0.7~6.3倍), 表明金属氧化物更容易吸附正磷, 对次/亚磷吸附相对较弱. 与水中一些常见离子(如硫酸根)相比, 金属氧化物对次/亚磷的吸附能无明显优势, 加上次/亚磷在水中的浓度通常较低, 在实际吸附过程中次/亚磷容易受到竞争离子的影响.

(3) 无定形金属氧化物对次/亚/正磷的吸附能(绝对值)普遍大于相应的晶型金属氧化物. 无定形 Fe_2O_3 吸附能绝对值均值比晶型大0.11 eV; 无定形 ZrO_2 和 La_2O_3 的吸附能是晶型的1.0~6.4倍, 可归因于无定形氧化物缺陷配位现象和氧空位的作用.

(4) 三种金属氧化物相比, 对次/亚/正磷的吸附能(绝对值)顺序为: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. La_2O_3 基底上次/亚/正磷的吸附能是 Fe_2O_3 的2.1~47.5倍, 是 ZrO_2 的2.0~7.4倍, 体现出La-P之间强烈的化学作用.

(5) 三种金属氧化物吸附正磷普遍属于化学吸附. Fe_2O_3 吸附次/亚磷既有物理吸附, 也有化学吸附; ZrO_2 和 La_2O_3 吸附次/亚磷吸附能数值上表现为化学吸附. 其中, La_2O_3 吸附次/亚磷的吸附能绝对值高于2.00 eV, 表明具有在复杂基质背景下实现专属吸附的可能性.

致谢 本文的数值计算是在南京大学高性能计算中心的计算集群上完成的.

参考文献

- Chen X F, Chuai X M, Yang L Y. Status quo, historical evolution and causes of eutrophication in lakes in typical lake regions of China (in Chinese). *J Ecol Rural Environ*, 2014, 30: 438-443 [陈小锋, 揣小明, 杨柳燕. 中国典型湖区湖泊富营养化现状、历史演变趋势及成因分析. *生态与农村环境学报*, 2014, 30: 438-443]

- 2 Li Y Y. Research on eutrophication threshold and limiting factors in Miyun reservoir (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Zhengzhou: Henan University, 2017 [李亚永. 密云水库富营养化阈值与限制因子研究. 硕士学位论文. 郑州: 河南大学, 2017]
- 3 Xu W Y. Study on speciation and removal of phosphorus in tail water from municipal wastewater treatment plant (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009 [徐伟勇. 城市污水处理厂尾水中磷的形态分析及除磷研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江工业大学, 2009]
- 4 Liang S, Zheng W, Zhu L, et al. One-step treatment of phosphite-laden wastewater: A single electrochemical reactor integrating superoxide radical-induced oxidation and electrocoagulation. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5328–5336
- 5 Qiu H, Geng J, Ren H, et al. Phosphite flux at the sediment-water interface in northern Lake Taihu. *Sci Total Environ*, 2016, 543: 67–74
- 6 Jiang X X, Shen W. The Fundamentals and Practice of Electroless Plating (in Chinese). Beijing: National Defense Industry Press, 2000 [姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践. 北京: 国防工业出版社, 2000]
- 7 Zhou J, Liu P, Liu Z, et al. Simultaneous recovery of phosphorus with nickel purification in nickel-plating wastewater via Fe/C activated H_2O_2 oxidation. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122702
- 8 Hesselmann R P X, Werlen C, Hahn D, et al. Enrichment, phylogenetic analysis and detection of a bacterium that performs enhanced biological phosphate removal in activated sludge. *Systatic Appl Microbiol*, 1999, 22: 454–465
- 9 Kong Y H, Beer M, Rees G N, et al. Functional analysis of microbial communities in aerobic-anaerobic sequencing batch reactors fed with different phosphorus/carbon (P/C) ratios. *Microbiology*, 2002, 148: 2299–2307
- 10 Song D, Yang S B. Study on influence factors of phosphorous removal by chemical method in sewage treatment system (in Chinese). *J Anhui Agric Sci*, 2013, 41: 7645–7648 [宋丹, 杨肃博. 污水处理系统中化学除磷效果影响因素分析. 安徽农业科学, 2013, 41: 7645–7648]
- 11 Ayoub G M, Koopman B, Pandya N. Iron and aluminum hydroxy (oxide) coated filter media for low-concentration phosphorus removal. *Water Environ Res*, 2001, 73: 478–485
- 12 Genz A, Kornmüller A, Jekel M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Res*, 2004, 38: 3523–3530
- 13 Pasek M, Herschy B, Kee T P. Phosphorus: A case for mineral-organic reactions in prebiotic chemistry. *Orig Life Evol Biosph*, 2015, 45: 207–218
- 14 Qiu H, Geng J, Shen C, et al. Aquatic photooxidation of phosphite in the presence of ferric and oxalate ions. *Chem Eng J*, 2015, 269: 408–415
- 15 Guan W, Tian S, Ma N, et al. An electrochemical method through hydroxyl radicals oxidation and deposition of ferric phosphate for hypophosphite recovery. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 516: 529–536
- 16 Zhang H, Elskens M, Chen G, et al. Phosphate adsorption on hydrous ferric oxide (HFO) at different salinities and pHs. *Chemosphere*, 2019, 225: 352–359
- 17 Liu H, Sun X, Yin C, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 . *J Hazard Mater*, 2008, 151: 616–622
- 18 Ding W M, Huang X, Zhang L P. Removal of phosphorus from aqueous solution by lanthanum hydrate (in Chinese). *Environ Sci*, 2003, 24: 110–113 [丁文明, 黄霞, 张力平. 水合氧化镧吸附除磷的试验研究. 环境科学, 2003, 24: 110–113]
- 19 Gao W, Chen Y, Li B, et al. Determining the adsorption energies of small molecules with the intrinsic properties of adsorbates and substrates. *Nat Commun*, 2020, 11: 1196
- 20 Shan C, Liu H, Hua M, et al. Enhanced Fenton-like oxidation of As(III) over Ce–Ti binary oxide: A new strategy to tune catalytic activity via balancing bimolecular adsorption energies. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 5893–5901
- 21 Pandey A, Scherich H, Drabold D A. Density functional theory model of amorphous zinc oxide (a-ZnO) and a- $X_{0.375}Z_{0.625}O$ (X=Al, Ga and In). *J Non-Crystalline Solids*, 2017, 455: 98–101
- 22 Momma K, Izumi F. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystlogr*, 2011, 44: 1272–1276
- 23 Stumm W, Kummert R, Sigg L. A ligand-exchange model for the adsorption of inorganic and organic-ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat Chem Acta*, 1980, 53: 291–312
- 24 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 25 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 26 Spanjaard D, Desjonquères M C. Electronic Theory of Chemisorption. In: Bortolani V, March N H, Tosi M P, eds. Interaction of Atoms and

Molecules with Solid Surfaces. Physics of Solids and Liquids. Boston, MA: Springer, 1990

- 27 Ta H T T, Tieu A K, Zhu H, et al. Chemical origin of sodium phosphate interactions on iron and iron oxide surfaces by first principle calculations. *J Phys Chem C*, 2017, 122: 635–647
- 28 Lalley J, Han C, Li X, et al. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. *Chem Eng J*, 2016, 284: 1386–1396
- 29 Paul K W, Kubicki J D, Sparks D L. Quantum chemical calculations of sulfate adsorption at the Al- and Fe-(Hydr)oxide-H₂O interface estimation of Gibbs free energies. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7717–7724
- 30 Luo J, Luo X, Hu C, et al. Zirconia (ZrO₂) embedded in carbon nanowires via electrospinning for efficient arsenic removal from water combined with DFT studies. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 18912–18921
- 31 Albuquerque A R, Bruix A, dos Santos I M G, et al. DFT study on Ce-doped anatase TiO₂: Nature of Ce³⁺ and Ti³⁺ centers triggered by oxygen vacancy formation. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 9677–9689
- 32 Mavračić J, Mocanu F C, Deringer V L, et al. Similarity between amorphous and crystalline phases: The case of TiO₂. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 2985–2990
- 33 Wang Z, Xing M, Fang W, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water. *Appl Surf Sci*, 2016, 366: 67–77
- 34 Shin E W, Karthikeyan K G, Tshabalala M A. Orthophosphate sorption onto lanthanum-treated lignocellulosic sorbents. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6273–6279
- 35 Wu R S S, Lam K H, Lee J M N, et al. Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin. *Chemosphere*, 2007, 69: 289–294
- 36 Yang J, Yuan P, Chen H Y, et al. Rationally designed functional macroporous materials as new adsorbents for efficient phosphorus removal. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9983–9990
- 37 Li B, Ning P, Chen Y B, et al. Nitrogen and phosphate removal by activated zeolite with lanthana (in Chinese). *J Wuhan Univ Tech*, 2005, 27: 56–59 [李彬, 宁平, 陈玉保, 等. 氧化镧改性沸石除磷脱氮研究. 武汉理工大学学报, 2005, 27: 56–59]
- 38 Liu D, Zhou W, Wu J. Kinetic behavior of elemental mercury sorption on cerium- and lanthanum-based composite oxides. *Surf Rev Lett*, 2019, 26: 1850141
- 39 Yuan L, Qiu Z, Lu Y, et al. Development of lanthanum hydroxide loaded on molecular sieve adsorbent and mechanistic study for phosphate removal. *J Alloys Compd*, 2018, 768: 953–961
- 40 Xiang C, Ji Q, Zhang G, et al. *In situ* creation of oxygen vacancies in porous bimetallic La/Zr sorbent for aqueous phosphate: Hierarchical pores control mass transport and vacancy sites determine interaction. *Environ Sci Technol*, 2019, 54: 437–445
- 41 Zhang Y, Pan B, Shan C, et al. Enhanced phosphate removal by nanosized hydrated La(III) oxide confined in cross-linked polystyrene networks. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 1447–1454
- 42 Jing X, Wang Y, Chen L, et al. Free-standing large-mesoporous silica films decorated with lanthanum as new adsorbents for efficient removal of phosphate. *J Mol Liquids*, 2019, 296: 111815
- 43 Qiu H, Liang C, Yu J, et al. Preferable phosphate sequestration by nano-La(III) (hydr)oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration. *Chem Eng J*, 2017, 315: 345–354

Adsorption of inorganic phosphorus of different valences on metal oxides: A first-principles study

HENG ZhongXuan¹, SHAN Chao^{1,2}, HUA Ming^{1,2} & PAN BingCai^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

² Research Center for Environmental Nanotechnology (ReCENT), Nanjing University, Nanjing 210023, China

Phosphorus is the key factor limiting eutrophication. Although the prevailing decontamination technologies for the removal of orthophosphate are relatively mature, the advanced treatment of hypophosphite and phosphite has not attracted sufficient attention. Metal oxides are commonly employed as adsorbents for phosphate removal and are of great significance to the investigation of the adsorption behaviors and mechanisms of inorganic phosphorus of different valences on metal oxides. In this study, bulk phase and slab models of crystalline and amorphous Fe_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 were constructed, and the adsorption configurations and energies of hypophosphite, phosphite, and orthophosphate on the above substrates were determined using first-principles calculations. Results show that hypophosphite, phosphite, and orthophosphate are adsorbed on the metal oxides mainly via the formation of M–O–P bonds (M = a metal atom) and hydrogen bonds (O–H). Comparison of adsorption energies revealed that orthophosphate is mainly chemisorbed on the surface of metal oxides and its adsorption energies are generally 0.7–6.3 times greater than those of hypophosphite/phosphite. This finding reflects the specific adsorption of orthophosphate on metal oxides. By contrast, the adsorption energies of hypophosphite and phosphite are relatively low, which implies weak adsorption ability due to the competitive interference induced by coexisting ions. The adsorption energies on amorphous metal oxides are, on average, 3.1 times greater than those on their crystalline analogues. The adsorption energies on the investigated metal oxides followed the order $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{La}_2\text{O}_3$. The adsorption energies on La oxides were 2.0–47.5 times greater than those of iron/zirconium oxides, indicating strong bonding between La and PO_x groups. This study is helpful for the selection and development of water decontamination technologies for the in-depth removal of phosphorus.

adsorption, phosphorus speciation, metal oxides, first-principles calculation, adsorption energy

doi: [10.1360/SST-2020-0281](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0281)