中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.ne



推荐阅读:

<u>选煤:</u>

7

煤泥水中微细高岭石/蒙脱石颗粒表面水化分子动力学模拟研究

基于水化膜弱化促进煤泥脱水的机理及试验

2-羟乙基三甲基氯化铵抑制蒙脱石水化膨胀的密度泛函计算

颗粒气泡黏附科学——宏观尺度下颗粒气泡黏附研究进展及困境

<u>颗粒气泡黏附科学——基于 AFM 和 DWFA 的颗粒气泡间疏水作用力研究</u>

<u> 煤化学:</u>

伊敏褐煤不同化学组分结构特征的红外光谱研究

<u> 煤燃烧:</u>

02/C02气氛下煤焦恒温燃烧 NOx 释放特性

燃用准东煤过程中碱/碱土金属迁移规律及锅炉结渣沾污研究进展

五彩湾煤半焦水热脱钠提质及其燃烧特性的演变

SOFA 参数对 W 锅炉燃烧及 NOx 排放影响的数值模拟

<u>热解:</u>

低温热解对低阶煤表面疏水性的影响机制及半焦可浮性分析

煤热解焦油催化裂解和乙烷水蒸气重整耦合提高焦油品质

大柳塔煤及显微组分在不同气氛下的热解行为

升温速率对准东褐煤热解特性及煤焦孔隙结构的影响

<u> 气化:</u>

多喷嘴对置式气流床气化炉内热态行为的研究进展

<u>液化:</u>

<u>褐煤直接液化过程中存在的问题与思考</u>

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

中国煤炭行业知识服务平台www.chinacaj.ne

煤基液体产物中酚类化合物的组成研究

煤液化条件下铁系催化剂的相变

基于分子质量的煤沥青芳香分组成结构表征

不同类型重油中碱性氮化合物分子组成及其加氢裂化转化规律

<u>清洁利用:</u>

煤炭分级利用新思路——事前分离与精准利用

煤基新材料-煤基石墨烯的制备及石墨烯在导热领域应用研究进展



2020年

薛思蕊,武鹏,吕毅军,等.2线水铁矿的晶胞与团簇模型[J].煤炭学报,2020,45(4):1275-1281.doi:10. 13225/j. cnki. jccs. YH20. 0170

移动阅读

XUE Sirui, WU Peng, LÜ Yijun, et al. Unit cell and cluster model of 2-line ferrihydrite[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4):1275-1281. doi:10.13225/j. cnki. jccs. YH20.0170

2线水铁矿的晶胞与团簇模型

薛思蕊1,武 鹏2,吕毅军2,刘 东1,赵学波1,吴萍萍1,李 鹏1,周红星1,张宏玉1

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院,山东青岛 266580; 2. 北京低碳清洁能源研究院,北京 102209)

要:费托合成是合成清洁能源的重要化学反应。2 线水铁矿是目前公认的费托合成铁基催化 摘 剂的前躯体。由于2线水铁矿热力学稳定性差,因此结构模型的推导主要基于 X 射线衍射结果和 透射电子显微镜。但目前还鲜有将实验与模拟相结合,研究2线水铁矿的纳米团簇的报道。本研 究采用实验与模拟相结合的方法,其中,分子模拟采用 Material Studio(简称 MS)中的 Dmol³ 模块和 Forcite 模块分别对2线水铁矿的晶胞与团簇模型进行结构优化;实验研究利用沉淀法合成铁基催 化剂前驱体2线水铁矿样品,洗涤方法选择离心,干燥方式选择冷冻干燥;表征方法包括、X射线衍 射分析和红外光谱分析。从实验制备的2线水铁矿的 X 射线衍射结果出发,并结合米歇尔等给出 的晶胞模型参数,搭建了2线水铁矿的晶胞模型、直径为2.66 nm 的2线水铁矿球形纳米团簇及边 长为 3.22 nm 的 2 线水铁矿立方体纳米团簇模型。在对模型进行了结构最优化后,通过模拟的 X 射线衍射对比图验证了晶胞与团簇模型的合理性,即实验与模拟的衍射峰差别控制在1.0°以内。 结果表明,通过不同泛函结构优化后得到的模型的 X 射线衍射图出峰位置分别为 35.9°/62.7° (GGA/PBE)和35.8°/61.9°(m-GGA/M06-L)。比较实验值(35.1°/62.0°),2种计算结果的差值 均在1.0°以内,且m-GGA/M06-L泛函计算结果更加接近实验值。对于两种纳米团簇模型,Fine 精度计算得到的结果最准确,且两种不同形状的团簇模型均为最优模型。本研究强调了实验与模 拟的紧密性,从实验结果出发,结合 MS 软件的 X 射线衍射模拟功能,成功搭建了合理的晶胞与团 簇模型,对2线水铁矿结构的研究提供了依据。

关键词:2线水铁矿;制备;催化剂;分子模拟;纳米结构

中图分类号:TO529 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2020)04-1275-07

Unit cell and cluster model of 2-line ferrihydrite

XUE Sirui¹, WU Peng², LÜ Yijun², LIU Dong¹, ZHAO Xuebo¹, WU Pingping¹, LI Peng¹, ZHOU Hongxing¹, ZHANG Hongyu¹

(1. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. Beijing Low Carbon Erosion Energy Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: Fischer-Tropsch synthesis is an important chemical reaction for the synthesis of clean energy. 2-line ferrihydrite is currently recognized as the precursor of Fe-based synthesis of Fe-based catalysts. Due to the poor thermodynamic stability of 2-line ferrihydrite, the derivation of the structural model is mainly based on X-ray diffraction results and transmission electron microscopy. However, there have been no reports on the combination of experiments and simulations to study the nanoclusters of 2-line ferrihydrite. This research used a combination of experiments and simula-

作者简介:薛思蕊(1995—),女,黑龙江齐齐哈尔人,硕士研究生。Tel:0532-86984615,E-mail:nanogroup@upc.edu.cn

1276 煤炭学报 2020 年第45 卷

tions. Among them, the molecular simulation used the Dmol³ module and the Forceite module in Material Studio (MS for short) to optimize the structure of the unit cell and cluster model of 2-line ferrihydrite, respectively. Precipitation method was used to synthesize iron-based catalyst precursor 2-line ferrihydrite sample. The washing method was centrifugation and the drying method was freeze-drying. Characterization methods included X-ray diffraction analysis and infrared spectrum analysis. Based on the X-ray diffraction results of the experimentally prepared 2-line ferrihydrite, and in combination with the cell model parameters given by Michel etc, the unit cell model of 2-line ferrihydrite, spherical 2-line ferrihydrite nanocluster model with a diameter of 2.66 nm and cubic 2-line ferrihydrite nanocluster model with a side length of 3.22 nm were constructed. After the structure optimization of the model, the rationality of the unit cell and cluster model was verified by the simulated X-ray diffraction comparison chart, that is, the difference between the experimental and simulated diffraction peaks was controlled within 1.0°. The results show that the peak positions of the X-ray diffraction patterns of the model obtained by the optimization of different functional structures are 35.9°/62.7° (GGA/PBE) and 35.8°/61.9° (m-GGA/M06-L). Comparing the experimental values (35.1°/62.0°), the difference between the two calculation results is within 1.0°, and the m-GGA/M06-L functional calculation results are closer to the experimental values. For the two nano-cluster models, the results obtained by fine precision calculation are the most accurate, and the two cluster models with different shapes are the optimal models. This study emphasizes the closeness of experiments and simulations. Starting from the experimental results and combining the X-ray diffraction simulation function of MS software, a reasonable unit cell and cluster model has been successfully established, which provides a basis for the study of ferrihydrite structure.

Key words: 2-line ferrihydrite; preparation; catalyst; molecular modeling; nanostructures

随着经济和社会的发展,对清洁能源的需求将会 增加。费托合成被认为是将合成气(CO+H,)转化为 高质量,可靠的液体燃料的有效方法。从费托合成得 到的产品不含硫、氮和芳烃等化合物,可以满足日益 严格的环境要求,减轻煤炭利用带来的环境问题。人 们从这一发现中受益,并开始对反应中的催化剂进行 大量研究[1-6]。沉淀铁基催化剂具有良好的水煤气 变换反应活性,较宽的操作范围和较低的价格,在费 托合成中具有很大的应用价值。采用沉淀法制备费 托铁基催化剂的主要步骤是合成前体水铁矿,这是一 种弱结晶的水合氢氧化铁,比表面积大且表面活性 高。实验制备的2线水铁矿的粒径和结晶度都随合 成条件而变化[7-10]。目前,文献中对水铁矿晶胞结构 参数的报道主要有 3 种, 分别由 Drits 等^[11]于 1993 年提出、Janney 等^[12]于 2000 年提出和 Michel 等^[13] 于 2007 年提出。其中被人们广泛接受的模型为 MI-CHEL 提出的,也正是本研究所采用的基础模型结 构。

1 实验和模拟方法

1.1 实验方法

称取 0.2 mol/L Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O 和 1 mol/L NaOH,放入 500 mL 烧杯内,加入去离子水,机械搅拌 溶解。测量铁盐和碱液的 pH 值,将两种溶液分别倒 入分液漏斗中。用 500 mL 烧杯作为沉淀反应器,内

加去离子水适量,用磁力搅拌器预热至(30± 0.5)℃。打开分液漏斗,使铁盐和碱液2种溶液并 流进入反应器中,控制温度为(30±1.0)℃,机械搅 拌下反应。调整两种溶液的滴加速率,控制反应在 20 min 左右完成。在反应过程中,每5 min 记录一次 数据,包括浆液的 pH 值、铁盐和碱液的温度等。将 产物分成两份,一份抽滤洗涤,一份离心洗涤(离心 速度设置为4 800 r/h),得到产品1,2。将产品1,2 分别分成2份,一份冷冻干燥,另一份烘箱干燥,得到 4 份2线水铁矿产品。

1.2 模拟方法

(1)2线水铁矿晶胞模型的搭建方法。

Fe,O 位置参考 2007 年 MICHEL 等提出的模型 参数,H 位置参考 2009 年 NATHAN Pinney 等^[14]提 出的模型参数。采用 DFT 量子力学方法^[15],利用 Dmol³模块,对晶胞模型进行结构优化。Dmol³模块 任务选择为 Geometry Optimization,计算精度设置为 Fine,交换关联泛函选用 GGA/m-GGA,交联关系式 采用 PBE/M06-L,所有计算原子核的处理方式采用 半核赝势(DFT Semi-core Pseudopots),自洽场(SCF) 收敛标准设为 10⁻⁶a.u.,为加速自洽场收敛使用 smearing 方法,基组设置为 DNP。

(2)2线水铁矿团簇模型的搭建方法。

搭建2线水铁矿的纳米团簇模型,形状和大小以 实验制得的产品的表征结果为主。选用分子动力学 薛思蕊等:2线水铁矿的晶胞与团簇模型

方法(MD),利用 Forcite 模块,对团簇模型进行结构 优化。Forcite 模块任务选择为 Geometry Optimization,计算精度设置为 Medium,力场选择 COMPASS Ⅱ。

(3)2线水铁矿晶胞与团簇模型的合理性验证方法。

模拟计算 2 线水铁矿晶胞与团簇模型的 XRD 图。对比实验制得产品的 XRD 图,观察搭建模型的 出峰位置与表征结果是否基本一致。

2 结果与讨论

2.1 形貌观察

通过图1 很难分辨产品的具体形状。对于弱结

晶的2线水铁矿,相关文献报道中^[16-21],其形状大 致分为球形、正方体及片状结构。由于文献中未报 道2线水铁矿纳米团簇的具体尺寸,只能通过X射 线衍射结果对产品的平均粒径进行运算。因此,在 下文的模拟工作中,建立球形和立方体的纳米团簇 模型。

2.2 XRD 分析

通过图 2 可知,产品的结晶度稍差,这是由于 2 线水铁矿是弱结晶物质。在 35.0°左右和 62.0°左右 有 2 个"馒头"状的峰形,是 2 线水铁矿的特征峰,因 此可以判定已成功合成 2 线水铁矿产品。观察对比 4 种产物,经过离心洗涤、冷冻干燥所得的产品(记为 产品 a)效果较好,出峰位置比较准确,峰形较好。



图 1 不同标尺下产品的 TEM 照片 Fig. 1 TEM photos of the product under different scales



Fig. 2 XRD patterns of products prepared by different washing and drying methods

为了进一步确定合成样品的准确性,查找文献中 相同方法制得产品的 XRD 结果,并结合本研究中所 制得的产品 XRD 结果,绘制如图 3 所示 XRD 对比 图。观察图 3 中 4 条曲线,实验与文献中制得的产品 的 XRD 图出峰位置高度重合,因此可以进一步判定 制备的产品为 2 线水铁矿。

Scherrer 公式,是通过 X 射线衍射分析晶粒尺寸 的著名公式。在 X 射线衍射图中,通过半高峰宽,可 以计算晶体的平均粒径。具体计算公式为



图 3 实验与文献中 XRD 对比



$$D_{\rm hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\rm hkl}}$$

其中, D_{hkl} 为晶面法线方向的晶粒大小;k为形状因 子,球状粒子k=1.075,立方晶体k=0.89,一般要求 不高时就取k=1; λ 为X射线的波长, 为0.154056 nm; β 为半峰宽度,即衍射强度为极大 值一半处的谱峰宽度,单位以弧度表示; θ_{hkl} 为半衍 射角,(°)。

通过图 2 中的 XRD 结果,代入相应的数值,计算 出产品 a 的平均粒径大小。其中,球形的为 2.66 nm, 正方体的为 3.22 nm。

2.3 IR 分析

从产品 a 红外 谱图 4 的出峰位置可以看出,1 385 cm⁻¹ 处出现了 2 线水铁矿的特征吸收峰,1 651 cm⁻¹ 为 O—H 的弯曲振动吸收峰,由此可以确定产品 a 为 2 线水铁矿。



Fig. 4 IR image of 2-line ferrihydrite

2.4 2线水铁矿晶胞模型

为了验证所搭建的模型为2线水铁矿晶胞模型, 模拟计算出如图5(a)所示的XRD模型图,进而比较 实验值与模拟值的相似度。

观察图 6 可知,实验制得的 2 线水铁矿产品的出峰位置为 35.1°和 62.0°,而模拟得到的出峰位置为 35.9°和 62.7°。2 者出峰位置的差值在 1.0°以内,因此可以判定该模型化合物为 2 线水铁矿晶胞模型。

为了得到更准确的2线水铁矿晶胞模型,对图5 中的晶胞模型进行结构优化(泛函选择 GGA/PBE), 得到如图5(b)所示结果。

由图 7 可知,优化前后 2 线水铁矿晶胞模型的 X 射线衍射图几乎没有差异,第 1 个峰的出峰位置均为 35.9°,第 2 个峰的出峰位置均为 62.7°。观察其他 微小的峰,在宽度和高度上也未发现明显差异。

为了得到更准确的2线水铁矿晶胞模型,再次对 图5(a)模型进行结构(泛函选择 m-GGA/M06-L), 从而比较两种泛函优化后的相似度。

通过不同泛函结构优化后得到的模型的 XRD 图(图8)出峰位置分别为 35.9°/62.7°(GGA/PBE) 和 35.8°/61.9°(m-GGA/M06-L)。比较实验值 (35.1°/62.0°),两种计算结果的差值均在 1.0°以 内,且m-GGA/M06-L泛函计算结果更加接近实验 值。因此,选择m-GGA/M06-L泛函优化后的模 型(图 5(c))为标准模型。

2.5 2线水铁矿的纳米团簇模型

将2线水铁矿晶胞模型进行切割,分别搭建球形 和正方体的纳米团簇模型。





Fig. 5

图 6 实验与模拟 XRD 对比

Fig. 6 Comparison of experimental and simulated XRD

(1)球形2线水铁矿纳米团簇模型。

利用 Build Nanocluster,选择形状为 Sphere,设置

半径为1.33 nm(平均粒径为2.66 nm)。由于切割的 团簇模型中含有不饱和的 Fe,O 原子,因此勾选 Cap





broken bonds with H,自动补H,从而得到如图9(a)所 示模型。



图 8 不同泛函优化后 2 线水铁矿晶胞模型的 XRD 对比 Fig. 8 XRD comparison of cellular models of 2-line ferrihydrite after different functional optimization



图9 球形2线水铁矿纳米团簇模型



由于 MS 软件只能自动填补 H 原子,模型中的 Fe,O 原子都用 H 进行了饱和处理。但在 2 线水铁 矿的晶胞模型中,Fe 只与 O 原子相连,因此去除所有 与 Fe 相连的 H 原子,得到如图 9(b)所示模型。

由于去除 H 原子后,原子的结构和能量都发生 了改变,并不是最稳定的构型,因此需要对模型进行 结构优化。优化后的模型如图 9(c)所示。同时,为 了验证图中球形纳米团簇模型的准确性,计算该模型 的 XRD 图,并与上文中搭建的 2 线水铁矿晶胞模型 进行对比。2 者的对比图如图 10 所示。

由图 10 可知, 球形团簇模型的出峰位置为 35.5°与 62.7°。对比晶胞模型的 35.9°和 62.7°, 两 者的第2个峰无任何差异, 只在第1个峰有0.4°的差 值。因此, 可以判定该球形模型为2线水铁矿纳米团 簇模型。

在模拟计算中,不同计算精度的选择对结果有一定的影响。在初步得到合理的球形 2 线水铁矿纳米团簇模型后,通过比较不同计算精度下的模拟结果, 找寻到合理的结构。分别将计算精度 调至 Coarse,Medium,Fine,Ultra-fine,对图 9(b)模型进行 结构优化,其余参数保持不变,得到如图 11 结果。



图 10 2 线水铁矿晶胞与球形团簇模型的 XRD 对比 Fig. 10 XRD comparison of 2-line ferrihydrite unit cell and spherical cluster model

观察图 11 发现,通过 Coarse 和 Ultra-fine 两种计 算精度模拟得到的 XRD 结果已经严重偏离 2 线水铁 矿对应的峰值。比较实验值(35.1°/62.0°),可知两 种计算结果(35.2°/61.5°和 35.0°/60.9°)中, Fine 精度计算后得到的球形 2 线水铁矿晶胞模型更为准 确。因此,选用通过 fine 计算精度模拟得到的球形 2 线水铁矿纳米团簇开展下一步模拟工作。

(2) 立方体 2 线水铁矿纳米团簇模型。

同样地,利用 Build Nanocluster,选择形状为 Sim-





图 11 不同精度优化后2线水铁矿球形纳米团簇模型 的 XRD 对比

Fig. 11 XRD comparison of spherical 2-line ferrihydrite nanocluster model optimized with different accuracy

ple Box,设置 X, Y, Z 均为 3.22 nm (平均粒径为 3.22 nm)。补充和去除 H 原子、结构优化和 XRD 图 的模拟均参照球形纳米团簇搭建规则。加H、去除 H 以及优化后的立方体2线水铁矿纳米团簇模型分别 如图 12 所示。

同样地,模拟 XRD 结果,并与上文中搭建的2线 水铁矿晶胞模型进行对比。2者的对比图如图13所 示。

通过观察图 13 发现,球形团簇模型的出峰位置 为 35.6° 与 62.7°。对比晶胞模型的 35.9° 和 62.7°, 两者的第2个峰无任何差异,只在第1个峰有0.3°的 差值。因此,可以判定该立方体模型为2线水铁矿纳 米团簇模型。





(c)优化后







对图 12(b)模型进行不同计算精度的结构优化, 得到如图 14 结果。

观察图 14 发现,通过 Coarse 和 Ultra-fine 两种计 算精度得到的结果,在46.0°和45.5°处分别都出现 了较强的干扰峰。进一步比较实验值(35.1°/ 62.0°), 通过 Fine, Medium 两种计算精度模拟的 XRD 结果(35.4°/62.2°和35.5°/61.7°)都十分接近 2线水铁矿的特征峰。由于 Fine 精度计算得到的结 果更为准确,球形团簇的优化精度已经确定为 Fine, 为了接下来对两者的分析对比更加便捷且参数单一



图 14 不同精度优化后2线水铁矿立方体纳米团簇模型的 **XRD**对比

Fig. 14 XRD comparison of cubic 2-line ferrihydrite nanocluster model optimized with different accuracy

化,因此通过 Fine 精度计算得到的模型(图 12(c)) 为最终的立方体2线水铁矿纳米团簇模型。

(3)2种模型的对比。

观察图 15 中 2 条曲线, 立方体模型的 2 个特征 峰更高,也比球形的略显尖锐,说明该模型的结晶度 略高于球形。观察2者的峰形,立方体团簇模型的第 1个峰仅比球形的向右偏移了0.1°,而第2个峰的出 峰位置几乎重合。因此,可以判定立方体和球形这两 种模型均为合理的2线水铁矿纳米团簇模型。



图 15 2 线水铁矿立方体与球形纳米团簇模型的 XRD 对比 Fig. 15 XRD comparison of 2-line ferrite cube and spherical nanocluster models

3 结 论

(1)用 Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O 和 NaOH 试剂,通过共 沉淀方法可制备 2 线水铁矿产品。抽滤、离心 2 种不 同的分离方法以及冷冻、烘箱 2 种不同的干燥方法对 制备 2 线水铁矿无较大影响且均能得到理想产物。

(2)通过实验与模拟的结合,利用实验计算出的 平均粒径值,在 MS软件中搭建了 2.66 nm 的球形 2 线水铁矿纳米团簇模型和 3.22 nm 的立方体 2 线水 铁矿纳米团簇模型,并对 2 者的结构进行了优化。

(3) 通过模拟 X 射线衍射结果并对比实验值, 证 明两种模型均为合理的 2 线水铁矿纳米团簇模型。

参考文献(References):

- [1] ZHAO X, et al. Comparison of preparation methods of iron-based catalysts for enhancing Fischer-Tropsch synthesis performance[J]. Molecular Catalysis, 2018, 449:99–105.
- [2] GAO Xinhua, ZHANG Jianli, CHEN Ning, et al. Effects of zinc on Fe-based catalysts during the synthesis of light olefins from the Fischer-Tropsch process [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(4):510-516.
- [3] SCHULZ H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied CATALYSIS A, General, 1999, 186(1):3-12.
- [4] GAO W Q, ZHU D Ma. Nanostructured Catalyst for Fischer-TROP-SCH Synthesis [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2018, 36 (9): 798-808.
- [5] QU C, MA M, CHEN W, et al. Modeling of Cd adsorption to goethitebacteria composites [J]. Chemosphere, 2018, 193(2):943–950.
- [6] LI J, HOU Y, SONG Z, et al. Chemical and structural effects of strontium on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Molecular Catalysis, 2018, 449:1-7.
- [7] 林立华,周群与,卜胜利. 用水解法制备水铁矿纳米团簇[J]. 功能材料,2016,47(10):10180-10183.
 LIN Lihua,ZHOU Qun,BU Shengli. Preparation of ferrihydrite nanoclusters using hydrolysis[J]. Journal of Functional Materials,2016,47(10):10180-10183.
- [8] 姜虹.纳米水铁矿合成及生物纳米复合叶面肥的应用[D].南京:南京农业大学,2016:20-21.

JIANG Hong. Synthesis of nanometer ferrihydrite and application of bio-nano composite foliar fertilizer [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2016:20-21.

- [9] STOLYAR S V, YAROSLAVTSEV R N, BAYUKOV O A, et al. Preparation, structure and magnetic properties of synthetic ferrihydrite nanoparticles[J]. Journal of Physics Conference, 2018, 994: 12003.
- [10] PARIONA N, CAMACHO K I, RODOLFO Ramos-gonzález, et al. Structural characterization of ferrihydrite/hematite nanocomposites and their arsenic adsorption properties[J]. Adsorption Science & Technology, 2015, 33 (10):871-880.
- [11] AITOR Gual, CYRIL Godard, SERGIO Castillón et al. Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process[J]. Catalysis Today, 2012, 183(1):154-171.
- [12] DAWN E, JCOWLEY ANNEY J M, BUSECK P R. Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction [J]. American Mineralogist, 2000, 85:1180–1187.
- [13] MICHEL F M, EHM L, ANTAO S M, et al. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material [J]. Science, 2007, 316 (5832): 1726-1729.
- PINNEY N, KUBICKI J D, MIDDLEMISS D S, et al. Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21 (24):5727-5742.
- [15] ASIAEE A, BENJAMIN K M. A density functional theory based elementary reaction mechanism for early steps of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst. 2. Microkinetic modeling of liquidphase vs. gaseous-phase process [J]. Molecular Catalysis, 2017, 436:210-217.
- [16] 王小明,杨凯光,孙世发,等.水铁矿的结构、组成及环境地球化 学行为[J].地学前缘,2011,18(2):339-347.
 WANG Xiaoming, YANG Kaiguang, SUN Shifa, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors[J]. Earth Science Frontiers,2011,18(2):339-347.
- [17] BOMPOTI N, CHRY, SOCHOOU M, MACHESKY M. Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge [J]. Chemical Geology, 2017, 464:34-45.
- [18] DAS S, HENDRY M J, ESSILFIE-DUGHAN J. Effects of adsorbed arsenate on the rate of transformation of 2-line ferrihydrite at pH 10 [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (13):5557-5563.
- [19] 张丹妮,王少峰,贾永锋.2-线水铁矿结晶转化过程研究[J].
 吉林大学学报(地球科学版),2015(S1):463-464.
 ZHANG Danni, WANG Shaofeng, JIA Yongfeng. Study on the crystallization transformation process of 2-line ferrihydrite[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition),2015(S1):463-464.
- [20] PARIONA N, CAMACHO-AGUILAR K I, RAMOS-GONZÁLez R, et al. Structural characterization of ferrihydrite/hematite nanocomposites and their arsenic adsorption properties [J]. Adsorption Science & Technology, 2015, 33 (10):871-880.
- [21] SASSI M, ROSSO K M. Roles of hydration and magnetism on the structure of ferrihydrite from first principles [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2018, 3(1):70-78.