

目 录

第1章 引言	1
1.1 项目研究的意义.....	1
1.2 研究内容和研究目标	3
1.2.1 研究内容.....	3
1.2.2 研究目标.....	3
1.3 研究方案与技术路线	4
第2章 高通量计算软件概述	6
2.1 材料基因组的基本思想	6
2.2 主要高通量材料计算自动流程软件与实现	7
2.2.1 AFLOW	7
2.2.2 MP.....	8
2.2.3 QMIP.....	8
2.2.4 CEP.....	9
2.2.5 ASE	10
2.2.6 MatCloud	10
第3章 适应异质界面催化的高通量自动流程软件	12
3.1 高通量跨尺度计算流程的主要困难	12
3.2 适应异质界面催化的高通量自动流程软件	13
3.2.1 对称性分析与标准化能带路径.....	14
3.2.2 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法加速计算	15
3.2.3 复杂体系的原子相互作用势分析	19
3.2.4 机器学习辅助 DFT-MD 耦合	20
第4章 甲烷催化燃烧机理研究进展	22
4.1 贵金属催化剂	22
4.1.1 负载型 Pd, Pt 催化剂.....	22
4.1.2 负载型 Rh, Au 催化剂	25
4.1.3 双、多贵金属催化剂体系	26
4.2 金属氧化物催化剂	26
4.2.1 钙钛矿型金属氧化物催化剂	26
4.2.2 六铝酸盐型金属氧化物催化剂.....	27

4.2.3 其他金属氧化物催化剂	28
第 5 章 催化剂作用下的甲烷燃烧机理	30
5.1 贵金属催化剂的催化机理研究	31
5.1.1 计算条件	31
5.1.2 结果与讨论	33
5.2 磁铅石型六铝酸盐催化剂的稳定性研究	34
5.2.1 计算条件	35
5.2.2 结果与讨论	35
5.3 贵金属催化 CH ₄ 燃烧的动力学机理	36
5.3.1 甲烷氧化中的氧交换机制	36
5.3.2 CH ₄ -O ₂ 反应的动力学机理	37
第 6 章 结论	38
6.1 主要结论	38
6.2 后续工作	39
参考文献	41

第1章 引言

1.1 项目研究的意义

二十世纪七十年代以来，随着计算机科学和密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)^[1-4]、分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 的发展和融合，计算材料科学 (computational materials science) 与物理、化学、工程力学以及应用数学等诸多基础和应用学科交叉日益紧密，逐渐成为一门新兴的独立学科。^[5-10] 材料计算模拟研究的不断深入，也推动了材料模拟核心计算软件日益成熟。核心计算软件解决的是物质运动基本方程求解和基本物性计算的问题，除此之外，完整的材料模拟过程还包括“计算前处理”的问题建模、计算参数选择到“计算后处理”的数据分析，几乎每一部分都有大量具体的工作有赖人工，频繁的人机交互严重影响了模拟计算流程的顺畅与效率。进入二十一世纪，大规模高性能计算的兴起，逐渐变革了材料计算的研发模式。通过计算流程设计，衔接不同尺度的计算过程，降低人机交互频次，优化模拟流程中的任务调度，实现材料计算流程的自动化与跨尺度物性模拟，形成完善的材料数据库，已经成为材料计算软件发展的新趋势。

通过理论计算模拟不同尺度下的材料物性，不但可以节约新材料研制环节中的设计、试验和制造成本，缩短研发周期，还可能提供实验过程难以获得的信息。以燃烧催化材料的研究为例，在催化剂作用下，多相催化-氧化反应和燃烧过程的自由基反应同时发生，^[11] 这使得催化燃烧反应的研究变得非常困难，因此严重制约了燃烧催化剂研发。模拟计算可以不受燃烧实验的条件限制，对催化燃烧的微观过程给出理性的分析，为实验制备与合成催化剂研究提供理论依据。^[12-14] 但是催化燃烧过程是典型的跨尺度问题，对模拟计算软件和计算流程都提出了具体的需求，主要的研究难点是：

1. 催化反应发生在可燃物-金属表面或缺陷(包括空位、掺杂等)-氧气分子之间，这种异相界面结构的建模，比均匀的体相材料更为复杂；除了分子-表面作用，还要考虑催化燃烧过程中产生的大量活性自由基存在对反应过程的影响。
2. 分子-金属表面或缺陷的物理作用和化学反应过程模拟，涉及大量的电子结构中间态，计算这些物理、化学过程的热力学函数，核心软件的迭代收敛非常困难。
3. 燃烧过程产生海量的自由基，大部分自由基反应属于基元反应，活化能低，反应速度快；只有少数活化能高的基元反应对反应速度影响大(称为决速步)，是确定催化反应动力学的关键，需要精确的电子结构计算。但是决速步反

在自由基反应中仅占 1%，这使得异相界面催化反应过程比一般化学反应的动力学模拟计算复杂。

因此在模拟计算中需要考虑 DFT-MD 的耦合迭代，如何从海量基元反应中快速高效地确认决速步成为动力学机理研究的重点内容。提升核心计算软件的并行能力，毫无疑问将是有效手段之一。但是由于催化燃烧模拟的基元反应的量级为 $10^3 \sim 10^4$ ，即使在高性能计算系统中，自动流程通过作业管理系统提交基元反应的 Kohn-Sham 方程求解，依然会遇到严重的排队问题。通过计算流程层面的算法设计，实现海量基元反应的 Kohn-Sham 方程并发提交和筛选，无疑将对快速确定反应决速步有重要的意义。催化燃烧研究计算流程中引入合理的并发、筛选和调度机制，不但有望降低基元反应 Kohn-Sham 方程求解的单位时间，还将使得 DFT-MD 计算耦合更紧密，提高迭代收敛的稳定性，节约模拟全过程的时间。

作为催化燃烧研究的典型代表，研发适合天然气燃烧的催化剂一直是能源利用领域的重要课题。^[15-17] 天然气的主要成分是甲烷 (CH_4)，在没有催化剂的条件下，甲烷在空气中直接燃烧，温度高达 1600°C 左右，并生成氮氧化物 (NO_x) 等污染物质。使用催化剂，不仅可以降低 CH_4 的起燃温度和燃烧峰值温度，减少污染物生成；并且燃烧利用率可以达到 99.9%，接近完全氧化，基本不会形成 CO 和碳氢化合物，因此 CH_4 催化燃烧可以达到近零污染排放。

2014 年底，国务院颁布的《能源发展战略行动计划 2014-2020》指出，我国优化能源结构的路径是：降低煤炭消费比重，提高天然气消费比重，大力风电、太阳能、地热能等可再生能源，安全发展核电。提高清洁能源比重，是我国能源结构调整的必由之路。结合我国目前的能源使用方式，天然气是短中期替代煤炭的最佳选择。天然气作为清洁的化石能源，具备资源丰富、性价比高等优势，但是由于 CH_4 催化燃烧过程复杂性的制约，直到现在，催化剂与 CH_4 相互作用的微观机理仍不清楚，开发适合天然气在 $377 \sim 877^\circ\text{C}$ 范围燃烧的催化剂，仍是研究的重点和难点。^[18] 因此加快 CH_4 燃烧机理研究，对于加快我国能源消费结构调整，减少空气污染具有很重要的科学价值。

综上所述，对于异相界面催化反应机理的理论研究，需要从跨尺度 DFT-MD 约化耦合算法、高并发基元反应筛选算法和复杂的催化燃烧自动流程实现等方面作出新的探索和发展。本项目立足现有的 DFT-MD 计算流程，面向加快 CH_4 燃烧催化材料开发的迫切需求，研究跨尺度 DFT-MD 约化耦合算法、高并发 Kohn-Sham 方程任务筛选与调度平衡算法，支持催化燃烧过程涉及的复杂第一原理-反应动力学的机理研究。通过本项目的研究成果，为推动我国能源消费结构调整，加快天然气资源利用的步伐，降低天然气燃烧的污染问题，提供科学依据。

1.2 研究内容和研究目标

1.2.1 研究内容

开发适合催化材料微观机理模拟的 DFT-MD 自动流程软件，研究动力学约化耦合算法、高通量基元反应 Kohn-Sham 方程筛选与调度平衡算法，以 CH₄ 催化燃烧反应研究为牵引，面向微观尺度下异相界面催化燃烧反应动力学机理模拟计算的高效率实现。具体内容如下：

- 适应催化反应动力学的 DFT-MD 的约化耦合程序流程设计。主要包括：
 1. 研究并设计面向化学反应的自适应高通量作业调度与负载平衡算法。化学反应是典型的 DFT-MD 跨尺度模拟，核心计算软件本身可以实现并行计算，主要依赖于系统的作业调度和管理系统；而反应势能面的确定，则要大量的人机交互，针对含有多决速步的 DFT-MD 计算流程，有必要研究自动流程与调度算法。在计算资源有限的情况下，优化并发计算流程，保证负载均衡。
 2. 研究自由基反应中的活化能特征，确定影响反应进程的决速步反应的活化能范围，在自动流程中设计算法筛选掉大量不重要的自由基反应，提升 DFT 计算确定活化能的效率，预计可将自由基反应计算数目由 10³ ~ 10⁴ 降为 10 ~ 10² 数量级。
 3. 针对催化反应动力学中 DFT-MD 耦合算法研究。催化反应模拟与一般化学反应计算的显著不同是，反应过程由于催化剂的参与形成异质界面。因此在分子动力学计算中必须考虑多决速步引起的多尺度动力学计算；通过研究 Verlet-SHAKE 算法，特别是多决速步的存在对 SHAKE 迭代的影响，确定用 DFT-MD 耦合模拟催化反应动力学的算法，提高反应动力学的 Verlet 算法稳定性。
- 集成上述研究成果，研制适应多决速步化学反应动力学机理研究的自动计算流程软件框架，支撑典型催化燃烧的复杂 DFT-MD 模拟。

1.2.2 研究目标

1. 提出适应于异相界面催化反应动力学反应的 DFT-MD 的约化耦合算法，通过基元反应活化能确定影响进程的决速步，筛选对反应机理干扰的大量自由基反应；优化决速步反应得到的势能面 (DFT-MD 耦合的关键) 提升分子反应动力学计算的迭代稳定性。
2. 基于任务管理系统设计调度计算流程的高通量 Kohn-Sham 方程求解的初级调度算法，以此为共性特征形成含有多决速步或非关联第一原理计算流程作

业框架，结合具体的燃烧反应动力学求解流程实例化，得到适用于催化反应动力学研究的流程版本，经优化的并发 DFT 求解流程可将电子步计算自动流程的计算效率提高 20% 左右。

3. 研制适应多决速步化学反应的复杂反应动力学机理研究的自动流程软件，并在商业计算机和国产高性能超级计算机上成功测试运行，成为可跨平台典型催化燃烧反应动力学模拟的自动流程软件。

1.3 研究方案与技术路线

对于适合异相界面催化反应动力学反应的 DFT-MD 的约化耦合算法研究，可行的方法按如下两步完成：

1. 通过自由基反应的活化能筛选决速步：参与活化能筛选的自由基反应数量约为 10^3 量级，在计算流程中设计自由基反应的反应物-产物结构批量产生算法，要求单次产生的反应结构模型在 10^2 量级，通过计算流程提交自由基反应并求解 Kohn-Sham 方程，得到各自由基反应的活化能。该步的关键技术为流程中有自由基参与分子-表面团簇结构批量产生，一般可结合分子动力学或 Monte-Carlo 方法的 Markov chain 思想得到所需要的计算模型。
2. DFT-MD 的约化耦合算法的实现。根据决速步反应的活化能和原子-表面的团簇结构，利用机器学习优化算法，包括 Gaussian 回归、Bayesian 优化、ANN 方法等，得到反应过程（反应通道）的势函数，将该势函数用于分子动力学迭代计算，根据 Verlet-SHAKE 算法，可设计 DFT-MD 迭代流程，使反应动力学计算过程稳定收敛。流程设计的关键技术是在自动流程中的引入机器学习模块优化反应势能面，以及合适的机器学习方法的对比与选择。DFT-MD 约化耦合计算比普通的 DFT-MD 流程更稳定，保证动力学计算过程的快速收敛。
3. 对于决速步的自适应高通量 Kohn-Sham 方程求解流程的并发算法，由于不同自由基反应或决速步反应的 Kohn-Sham 方程迭代次数差别较大，必须经过测试后才能配置比较合理的作业并发算法。一种可行的方案是首先确定不同决速步 Kohn-Sham 方程迭代计算时长差别，通过计算流程获取作业管理系统分配的可用计算资源，在计算负载均衡要求前提下，通过优化调度算法对不同的决速步分配不同的计算资源。该步的关键技术是自动流程对计算资源的优化配置算法，通过合理分配资源，提高计算流程中的迭代计算效率。
4. 适应催化燃烧反应动力学的高通量 DFT-MD 耦合的自动流程实现，关键是设计出 DFT-MD 迭代耦合与并发式作业提交的协同算法，提高反应动力学求解的收敛稳定性。对此考虑的实现思路是在现有自动流程基础上，将 Verlet-

SHAKE 迭代算法求解 DFT-MD 约化耦合的自动流程分解成数据库元素，利用数据库支持的 Hadoop 协同调度和推荐算法维护和管理；并发式 Kohn-Sham 方程求解阶段，主要是作业管理系统分配的计算资源与 DFT 方程任务的匹配优化；决速步反应计算得到的活化能，经机器学习方法优化后生成原子间相互作用函数（势函数），用于 MD 模拟后返回决速步 DFT 计算并迭代循环，最后得到稳定收敛的催化燃烧反应动力学计算流程。

第2章 高通量计算软件概述

20世纪90年代以来，伴随着计算物理、量子化学方法的高速发展以及计算机软硬件技术的不断进步，计算材料科学获得了空前发展，与物理、化学、工程力学以及应用数学等诸多基础和应用学科交叉日益紧密，逐渐成为一门新兴的独立学科，并在材料学研究中发挥越来越重要的作用。^[5-10]特别值得注意的是，近年来，得益于高精度的多尺度计算方法和高性能并行计算技术的突破，^[19,20]高通量材料计算在创新发展新材料、发现新现象方面具有巨大的潜能。

2.1 材料基因组的基本思想

进入21世纪，欧洲、日本、美国等发达国家先后启动了以多尺度模拟、研发和科学设计为手段，提升材料设计成功率，缩短材料开发周期为目的的多种类型的国家级科研专项，其中以美国的“材料基因组计划（Materials Genome Initiative, MGI）”最为著名^[21]。该计划的根本目的是通过增效集成各个尺度的材料模拟工具、高效实验手段和数据库，把材料研发从传统经验式提升到科学设计，从而大大加快材料研发速度。我国也于2016年起启动国家重点研发计划“材料基因工程关键技术与支撑平台”。实现材料物性设计与模拟计算的高通量自动运行是“材料基因组”计划的核心内涵之一，已在能源材料预测^[22]、拓扑绝缘体发现^[23]、热电材料^[24]、催化材料^[25]、轻质镁合金研究^[26]、超导材料^[27]、磁性材料^[28,29]，复杂多组元化合物表面设计^[30,31]，对二元或三元化合物结构稳定性判断^[32]，以及高强高温合金等体系中有广泛的成功应用和尝试。在这些新材料的设计和优化过程中，还构建了一大批开放型材料物性数据库。实现材料组分优化和模拟过程的高通量和自动化，可以有效地加速材料设计、优选过程。

目前国际上知名的高通量材料计算自动流程软件主要有：Automatic Flow(AFLOW)^[33]，Materials Project(MP)^[34]，Quantum Materials Informatics Project (QMIP)^[35]，Clean Energy Project (CEP)^[36]，Atomic Simulation Environment (ASE)^[37]以及我国中科院计算机网络信息中心杨小渝等开发的 Matcloud^[38]等。这些软件主要通过集成密度泛函理论(DFT)为基础的第一原理和分子动力学程序，如VASP^[39]、Quantum ESPRESSO (QE)^[40]、ABINIT^[41]、Gaussian^[42]、LAMMPS^[43]等，完成材料的微观电子结构和相关物性计算。与传统的材料计算不同，高通量自动流程的最终目标是建立系统的材料数据库，高通量计算的结果在自动流程的终端将存储到对应的材料数据库中。

2.2 主要高通量材料计算自动流程软件与实现

材料计算的自动流程是对传统材料计算与模拟过程的计算机自动化与程序化，高通量主要针对材料研究的复杂性。目前的高通量材料计算以支持第一原理 DFT 计算为主，少数可支持跨尺度/多尺度 (DFT-MD) 计算。考虑到材料计算过程的一般特点不难发现，自动流程主体结构主要包括：

1. 结构建模、计算流程参数控制
2. 计算任务生成与提交，计算进程监控
3. 结果数据分析、可视化与数据库管理

不同软件的主要区别在于，程序主体结构实现采用的编程语言和支持框架不同，主体结构之间的耦合程度不同。以下将简要介绍各种高通量材料模拟自动流程软件的结构和程序实现。

2.2.1 AFLOW

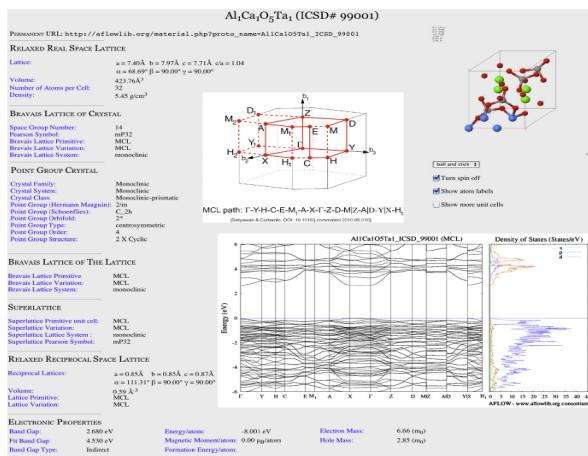


图 2.1 AFLOW 的执行界面。

AFLOW 是由美国 Duke 大学材料系 S. Curtarolo 等开发的高通量计算流程框架^[33,44]，主要用 C++ 编写，代码量超过 150,000 行。AFLOW 主要用于无机材料、无机化合物、合金材料设计等研究领域。AFLOW 转变了具体物性专门计算的传统模式，设定自动流程完成材料物性系统计算。AFLOW 框架中集成的第一原理计算程序包为 VASP。除此之外，AFLOW 主体程序分为两部分，前处理部分主要是计算对象的结构文件转换和对称性分析模块，后处理程序 APENNSY 是数据分析与可视化模块。这些功能模块结构清晰，既可以整合使用，也可拆分独立工作，非常灵活。AFLOW 的最重要的特点是其巨大的数据库 AFLOWLIB，已存有超过 625,000 种材料的结构和物性信息，涵盖二元合金数据库、电子结构数据库、

Heusler 金属间化合物数据库和元素数据库等。同时 AFLOWLIB 也成为高通量自动流程的重要支撑，提升了软件的建模和分析能力。

2.2.2 MP

MP 最初是美国 MIT 材料科学与工程系 G. Ceder 等为加速 Li^+ 、 Na^+ 电池研发进程而开发的无机材料化合物的物性数据库生成工具^[45-47]。目前其数据库已经建立涵盖 80,000 多种无机化合物的物性。

MP 是用 Python 开发的，具有很好的可移植性、通用性和扩展性。主要功能模块包括：前后处理模块 Python Materials Genomics (Pymatgen)^[48]、进程管理模块 FireWorks 和自纠错模块 Custodian。与 AFLOW 不同，MP 通过 FireWorks 将高通量计算全部流程也纳入 MongoDB 数据库统一管理，相比于传统的流程控制模式要灵活、方便得多。此外，MP 中的 Custodian 模块提供了软件的容错机制，允许用户定义简单的自动判断和纠错规则。

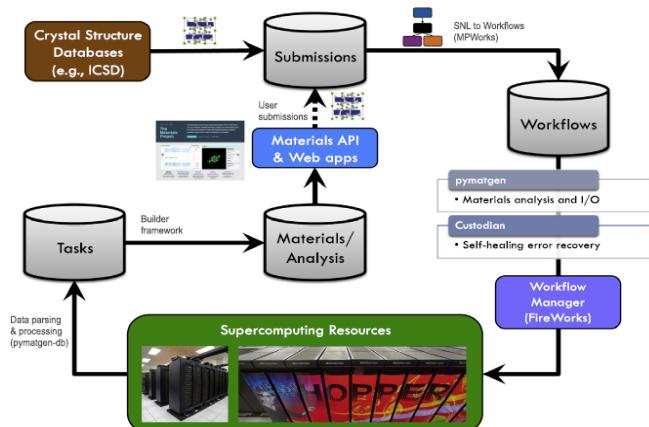


图 2.2 Materials Project (MP) 的基本构架 (引自文献 [47]).

2.2.3 QMIP

QMIP 是丹麦技术大学、美国 Argonne 国家实验室和 Stanford 大学合作开发中的高通量催化材料数据库生成工具^[35]。QMIP 主要由 Computational Materials Repository (CMR) 和 CatApp 两大功能模块构成。其中 CMR 由丹麦技术大学用 Python 开发的催化材料计算与数据库高通量计算与管理模块^[49]，主要计算钙钛矿吸收谱及其能带电子性质。CatApp 是 Stanford 大学化工系 J. K. Nørskov 等开发应用于表面化学和非均相催化的网页版高通量应用程序^[50]，主要用于高通量框架下表面化学反应活化能数据计算，用 Javascript、SVG 和 html 语言实现。QMIP 的数

据库是以催化材料为特色，目前计算并提供的各类异质结构催化数据库，包括：2D材料(216)、Van der Waals异质结构(51)、有机金属卤化物钙钛矿(240)、基于卟啉染料(12,000+)、新型捕光材料(2400)、裂解水钙钛矿材料(19,000)、低对称钙钛矿(300)等；此外还提供了可供各种不同计算软件和方法的“标定结果”，这是其他高通量计算软件不具备的特色，标定对象包括DFT软件(如FHI-aims^[51]、VASP、QE、ATK、ABINIT、CASTEP^[52]、GPAW^[53]等)、局域和杂化泛对含对3d电子处理效果、原子O和C在 fcc 结构的[111]面上的吸附能、高通量计算的赝势等。目前QMIP的数据库容量还比较小，仍在开发和扩充中。

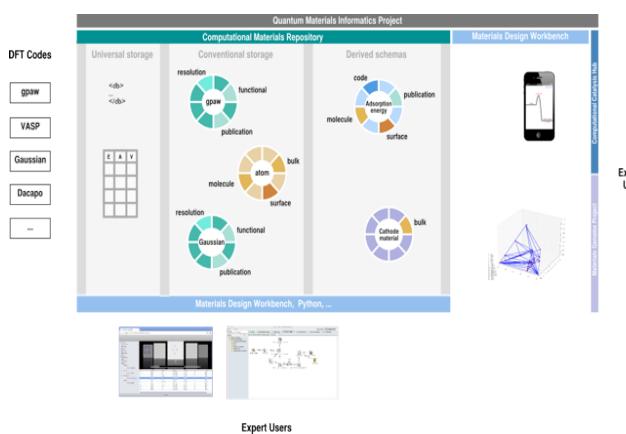


图2.3 QMIP的基本构架.

2.2.4 CEP

CEP是Harvard大学化学与化学生物系Alán Aspuru-Guzik等最初为寻找高效有机光电材料设计的高通量计算化学软件^[36]，是用Python开发的，其软件结构见。目前广泛应用于多种有机高分子材料的研发应用，如筛选有机太阳能电池、有机半导体、燃料电池中的高分子膜材料等。CEP的计算方案中，结合了传统材料模拟方案和现代药物研发模式，通过集成MOPAC^[54]，Q-Chem^[55]系统计算并建立了覆盖~1,000,000种电子结构的候选光电材料数据库(MySQL, Django形式)；在此基础上，CEP希望借助化学信息学和数据挖掘技术，更高效、快速地筛选合适的光电材料。化学信息学辅助的机器学习是CEP的显著技术特色。但CEP的大部分功能模块都只是部分完成或还在研发中，其代码也未开源，因此CEP的完善程度不如其他几类软件平台，目前主要在完成数据库的积累。

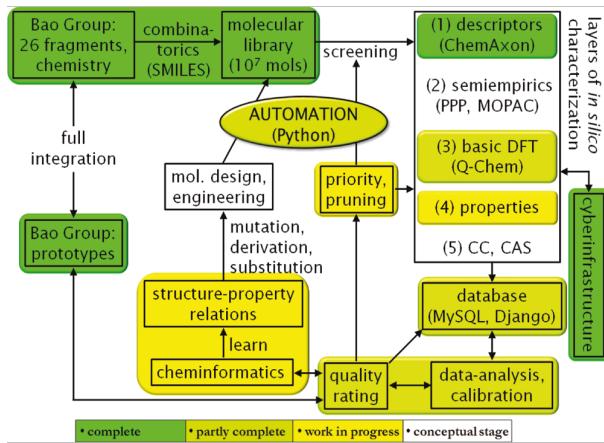


图 2.4 Clean Energy Project (CEP) 的结构与流程图.(引自文献 [36])

2.2.5 ASE

ASE 是由丹麦技术大学物理系 K. W. Jacobsen 等用 Python 开发的多尺度计算自动流程框架^[37]。与上述自动流程相比，ASE 的功能模块最大的优势是计算模块提供了足够多的软件接口，可以支持第一原理-分子动力学跨尺度计算；ASE 支持的结构建模与分析模块，允许用户根据需要任意地组装原子、分子、界面和块体等多相结构，大大提升了软件对建模的自主性和灵便性的支持。另一方面，ASE 对多任务作业的支持和管理比 AFLOW 和 MP 要差得多，主要依赖 Python 对脚本和接口软件的支持。

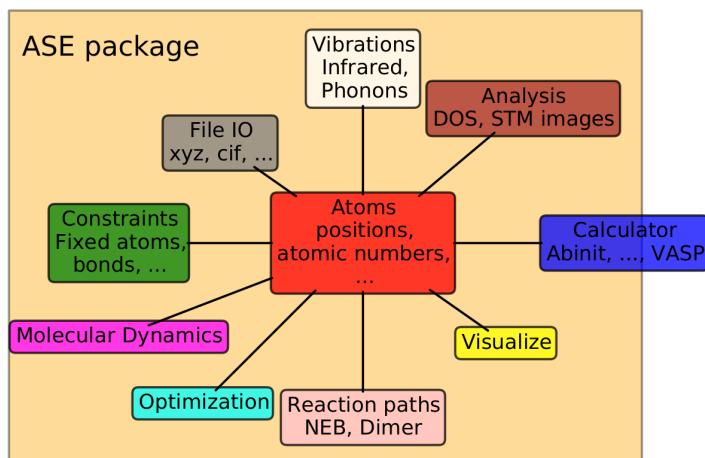


图 2.5 ASE 的 Python 模块关系.(引自文献 [37])

2.2.6 MatCloud

MatCloud 是由中国科学院计算机网络信息中心材料基因实验室杨小渝等开发的，可使用 VASP 展开计算的高通量计算和数据管理平台^[38]，前端用户界面采用

JavaScript 开发, 作业生成、运行与管理采用.NETCore 框架开发, 后台数据管理采用 MongoDB。相比于国外的各类高通量自动流程软件, MatCloud 的数据集成度高。MatCloud 的界面友好, 方便使用和作业提交, 数据管理和集成的机器学习功能也有一定的特色, 但目前提供的核心软件接口只包含 VASP 且场景化应用程度并不强。

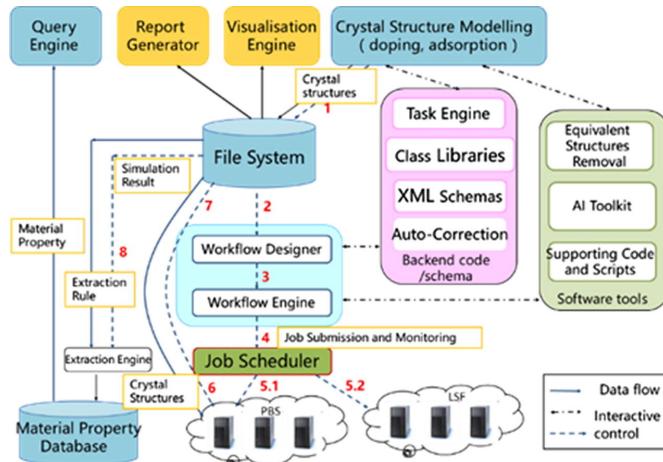


图 2.6 MatCloud 的结构与流程图.(引自文献 [38])

各种高通量材料计算自动流程软件功能的对比列于表2.1。

表 2.1 各种高通量材料计算自动流程软件概况

编程语言	建模功能	任务提交与管理		后处理	数据组织管理
		软件接口	运行容错		
AFLOW	C++	✓	△	☆	☆
MP	Python	✓	✓	☆	☆
QMIP	JavaScript/SVG +html/Python	✓	✓	—	—
CEP	Python	✓	✓	—	✓
ASE	Python	☆	☆	—	△
MatCloud	JavaScript +.NETCore	✓	△	✓	✓

- ☆ 表示该功能较突出; ✓ 表示该功能基本满足需求; △ 表示该功能存在不足

对比上述各类流程软件, 燃烧催化反应的模拟对于计算流程的各环节提出的诸多挑战。现有的计算流程软件都无法给出完善的解决方案, 因此有必要在充分调研计算流程软件研发状况的基础上, 针对催化燃烧计算任务的特点, 开发面向适合 CH₄ 催化材料研究的高通量计算流程软件。

第3章 适应异质界面催化的高通量自动流程软件

3.1 高通量跨尺度计算流程的主要困难

高通量自动流程为变革材料研发模式，加速材料的研发进程提供了强有力的工具，为实现“材料基因工程”基本思想提供了软件支持。目前高通量自动流程主要通过建立典型材料的数据库(如无机材料数据库、合金材料数据库、催化材料数据库、光电材料数据库等)来辅助提升和优化结构和组分，获得理想的材料物性。从材料设计的层次上看，从一定的结构和组分出发，理性地设计出需要的材料物性，是材料研发的重要任务，也是实施“材料基因工程”的重要目标之一。这一思想在功能材料的设计中取得了很大的成功，因为功能材料主要关注材料在特定尺度下的物性。现有的高通量自动流程计算软件主要是针对特定尺度的应用场景开发的，以微观尺度(主要是电子、原子-分子)的模拟软件最为丰富。

除功能材料外，材料领域更多的是结构材料，结构材料要在宏观尺度才有应用价值，因此其中的微观粒子数目非常巨大(达到 10^{23} 的数量级)，微观原子间相互作用决定体系的宏观力学性质。但是在如此巨大的尺度差异下，物质运动遵守的运动规律已有了很大的不同，不同尺度下材料组分在运动规律的耦合与关联，构成材料多尺度模拟中最主要的困难。试图通过计算手段，从掌握的微观尺度下的粒子运动规律出发，精确模拟材料在大尺度下的运动行为，必须解决材料模拟的多尺度问题。另一方面，在生命科学、能源科学领域，与化学过程有关的材料问题，更集中地表现为反应过程中物质间的相互作用强弱，不同尺度的材料组分在不同维度下的运动耦合，将直接影响着反应活化能的大小。这也是材料多尺度模拟要解决的重点之一。因此上述材料的性质，最终都需要用组成元素的原子间相互作用势描述，现有的高通量计算软件都无法满足这些材料的原子间相互作用的需求。

为了适应跨尺度材料计算的软件流程，我们充分调研了各类高通量计算软件后，注意到MP适合复杂计算流程的控制，并有一定的容错能力，ASE有灵活的建模能力，和丰富的DFT和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)等不同尺度计算软件接口，提出了适应描写复杂的原子间相互作用势应用场景的电子-分子尺度(DFT-MD)耦合的高通量计算流程实现方案：

- 增强结构建模功能：除了可以产生原子、分子、表面、体相结构外，还可以根据要求对结构进行约束，如允许表面态原子在指定方向运动、分子在表面以特定方式堆积、体相结构的缺陷、嵌隙等
- 提升模块的对称性分析功能，引入AFLOW的“标准化”对称性分析方案，利

用对称性降低跨尺度计算的计算量

- 扩展计算模拟尺度：考虑到电子计算是跨尺度计算的基础，也是限制计算规模的重要瓶颈，利用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法提升电子计算的规模，为 DFT-MD 计算提供基础
- 不同尺度的原子间相互作用模拟是跨尺度计算流程中的难点，简单地集成多个尺度的计算软件，如果不考虑不同尺度间的耦合，很难得到理想的结果，利用 MongoDB 支持的 FireWorks 计算流程管理，设计更合理完善的程序流程，通过微观尺度 DFT 计算获得介观或宏观尺度的计算物性或者使不同尺度的计算结果更好地实现耦合自洽。
- 利用机器学习算法获得准确的多体相互作用的势函数：传统的多体相互作用势是通过双体相互作用原子势叠加得到的，一般误差较大。近年来，随着机器学习方法的兴起，利用高斯过程回归 (Gaussian Process Regression, GPR)、贝叶斯优化 (Bayesian Optimization, BO) 和人工神经网络 (Artificial Neural Network, ANN) 优化多体相互作用势取得了很大的进步，有望成为探索原子间相互作用势的新方法。

在 DFT-MD 耦合的计算流程设计过程中，充分利用 Python 模块组合的灵活性，将已有高通量计算软件中的开源模块，重新组合、扩展成基本符合要求的软件，结构生成模块主要以 ASE 的模块为基础，新增了对称性分析模块，提升模块的空间对称性分析功能；自动计算流程则采用 MP 的 FireWorks 管理模式，重新设计了 DFT 计算的 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 计算的调度功能，将电子计算部分的计算能力提升 1 ~ 2 个数量级；最后在 ASE 和 MP 的 Pymatgen 的功能模块基础上，引入机器学习功能模块，结合传统 DFT 和 MD 的原子间相互作用计算模式，形成耦合的计算的原子间相互作用模拟。软件的程序结构见 3.1。

3.2 适应异质界面催化的高通量自动流程软件

根据异质界面模拟的特点，自动流程软件的计算能力必须加强，特别是电子结构计算，是 DFT-MD 耦合计算的基础，我们重点围绕 DFT 计算的特点，从基础原理和算法方面设计了提升能力的方法和流程。计算流程中 DFT-MD 耦合的实现是难点，我们在计算流程中增加了应用机器学习算法处理环节，将 DFT 计算的数据与 MD 计算所需的变量作了衔接，实现了 DFT-MD 的耦合，也丰富了自动流程对计算结果的处理能力。以下针对各部分新增和扩展的功能分别介绍。

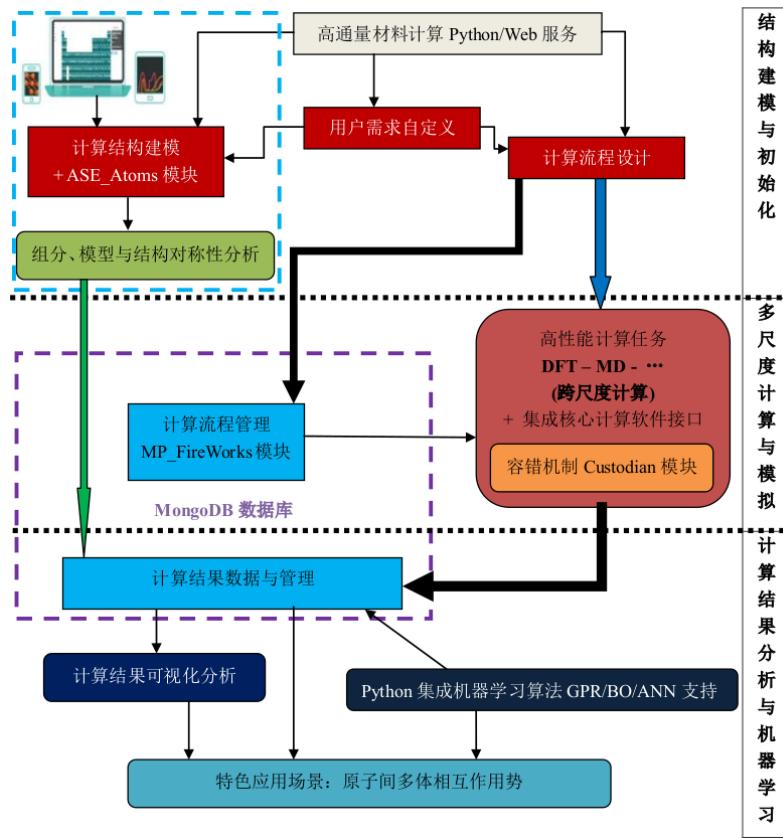


图 3.1 适应多体相互作用的高通量计算流程结构示意

3.2.1 对称性分析与标准化能带路径

材料模拟中，电子结构的 DFT 计算是所有计算的基础。电子计算主要通过自洽迭代 (SCF) 的能带结构计算会的体系的基态总能。根据 DFT，能带 SCF 收敛后电子处于基态，体系基态的总能又是通过微观结构获得原子间相互作用和宏观物理性的基础。与此同时得到的能带结构反映了体系电子态在倒空间的分布曲线。传统的电子结构表示中，为表示能带在倒空间分布的高对称方向，完全依赖经验和人工选择，有很大的随意性，往往不能涵盖全部高对称性 \vec{k} 点。AFLOW 软件首先提出标准化对称性分析的思想并程序化。我们根据晶体空间群理论，开发了自己的材料模型对称性分析模块。应用该模块，可以充分利用材料的结构对称性，在保证计算精度的同时降低计算量，提高现有“结构弛豫-静态计算”自动流程的计算效率。另一方面，对称性分析模块可以在对结构原胞对称性分析基础上生成“标准化”的能带路径 \vec{k} -path，确保体系电子结构表示的统一和规范，克服了能带计算由于 Brillouin 区 \vec{k} 点路径选择不一致造成结果可比性较差的问题。以图3.2为例，只有如其左所示基于正确的对称性分析模块给出 BCC 结构的“标准化”能带路径 \vec{k} -path，绘制的能带图才能正确地表示 GeF₄ 的间接带隙 (Band Gap)，价带顶位于 H 点，导带底位于 Γ 点。如果 \vec{k} -path 不包含 H，则只可能有 Γ 点上的直接带隙。因此标准

化能带路径可以有效地避免这类问题。

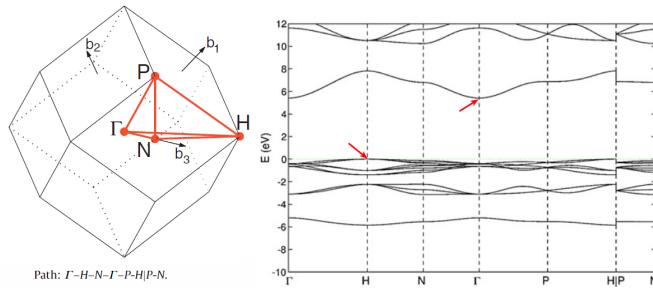


图 3.2 Brillouin Zone of BCC lattice (left); Band structure of GeF_4 (right).

3.2.2 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法加速计算

对于对称性高的体系，利用对称性分析模块可以有效地降低体系的总体计算量，但是对于对称性较低的体系，以及单次迭代计算量大的体系，对称性分析模块的作用非常有限。我们引入 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法，在不损失计算精度的前提下，加速了电子计算中单次迭代的效率。 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰理论^[56,57] 早年主要用于讨论半导体导带底和价带顶极值附近的能带能带结构。随着计算机运算能力的提高， $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰理论越来越多地被用来加速固体能带计算。^[58–60]

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰方法的基本思想是：选用平面波基组 $\{\Phi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, M$) 计算被微扰 \vec{k} 点的本征态和本征函数，对 \vec{k} 点附近的 \vec{k}' 点，由于 $\Psi_i(\vec{k}')$ 与 $\Psi_i(\vec{k})$ 接近，一般只需少数 $\Psi_i(\vec{k})$ ($i = 1, 2, \dots, N; N \ll M$) 作基组展开即可得到足够精度的本征态波函数 $\Psi_i(\vec{k}')$ 。如果所选被微扰 \vec{k} 点的本征态波函数构成完备基， $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰理论的 Hamiltonian 原则上是精确的。显然对角化 \vec{k}' 点的 Hamiltonian 矩阵比 \vec{k} 的矩阵计算量要小得多。因此 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰方法可用于快速的固体能带计算。实际上很早就提出过将 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰应用到 APW 方法的固体计算中，^[61,62] 但是由于当时计算机计算能力的限制，一般只能选不可约 Brillouin 区内的一个 \vec{k} 点作为被微扰点来计算其余各点的本征态和本征函数。对于离 \vec{k} 点较远的 \vec{k}' 点，单 \vec{k} 点的 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法往往不能满足计算精度的要求。如果可以在积分的 Brillouin 区适当的选择少量 \vec{k} 点，使得所有 \vec{k}' 点均衡地分布在这些被微扰 \vec{k} 点周围，这样就可以快速地得到 \vec{k} 空间各点的本征态波函数和能量。C. Persson 等将 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰理论应用到 FP-LAPW 有关能带和光学介电函数的计算中，^[60] 但是他们的方案需要手动指定被微扰点 \vec{k} ，尚未应用到 SCF 计算。

3.2.2.1 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰基本理论

对于具有周期性势 $V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r})$ 的理想晶体， \vec{R}_n 是理想晶体的格矢，其电子波函数满足 Bloch 定理，可以写成

$$\Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_i^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3-1)$$

$U_i^{\vec{k}}(\vec{r})$ 与 $V(\vec{r})$ 具有相同的周期性，满足 $U_i^{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = U_i^{\vec{k}}(\vec{r})$ ，代入 Schrödinger 方程

$$\hat{H}|\Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right]|\Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_i^{\vec{k}}|\Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (3-2)$$

有：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla + i\vec{k} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] |U_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_i^{\vec{k}} |U_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (3-3)$$

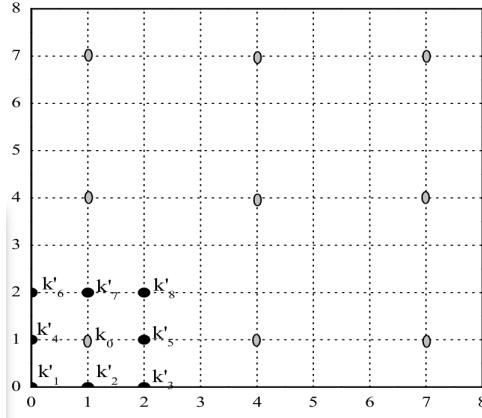


图 3.3 \vec{k} 空间布点中选取 \vec{k}_0 点的二维示意图.

如果已知 \vec{k} 的本征态波函数 $\Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})$ 和本征态能量 $E_i(\vec{k})$ (对应图3.3的 \vec{k}_0 点)，根据 Bloch 定理， \vec{k} 点附近的点 \vec{k}' ($\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$) 的 Luttinger-Kohn 函数可表示为

$$\psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3-4)$$

并满足正交关系 $\langle \psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) | \psi_{i'}^{\vec{k}'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{ii'} \delta_{kk'}$ 。将 \vec{k}' 点的函数 $\Psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r})$ 用 $\{\psi_j^{\vec{k}'}(\vec{r}), j = 1, 2, \dots, N\}$ 为基函数展开，

$$\Psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r}) = \sum_j C_{ji} \psi_j^{\vec{k}'}(\vec{r}) = \sum_j C_{ji}(\vec{k}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \Psi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3-5)$$

即

$$|U_i^{\vec{k}'}(\vec{r})\rangle = \sum_j C_{ji}(\vec{k}) |U_j^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (3-6)$$

将式(3-6)代入式(3-3)并展开可得

$$\sum_j C_{ji}(\vec{k}) \left[E_j^{\vec{k}} + \frac{\hbar(\nabla + i\vec{k}) \cdot \vec{q}}{m} + \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} \right] |U_j^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_i^{\vec{k}'} \sum_j C_{ji}(\vec{k}) |U_j^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (3-7)$$

两边左乘 $U_i^{\vec{k}}(\vec{r})$ 可得线性方程组

$$C_{ii}(\vec{k}) E_i^{\vec{k}'} = C_{ii}(\vec{k}) \left(E_i^{\vec{k}} + \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} \right) \delta_{ij} + \sum_j C_{ji}(\vec{k}) \langle U_i^{\vec{k}}(\vec{r}) | \frac{\hbar(\nabla + i\vec{k}) \cdot \vec{q}}{m} | U_j^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (3-8)$$

求解该方程组的过程就是对角化一个 $N \times N$ 的矩阵的过程，即可得 \vec{k}' 的能量本征值 $E_i^{\vec{k}'}$ 。系数 $\{C_{ji}(\vec{k})\}$ 代入式(3-6)，再用式(3-4)求出本征态波函数 $\Psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r})$ ，类似地，可以得到算符 \hat{O} 的矩阵元可表示为^[60]

$$\langle \Psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r}) | \hat{O} | \Psi_j^{\vec{k}'}(\vec{r}) \rangle = \sum_{i'j'} C_{ii'}^*(\vec{k}) C_{jj'}^*(\vec{k}) \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \Psi_{i'}^{\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{O} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \Psi_{j'}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (3-9)$$

如果作为基组的 \vec{k} 点的本征态波函数是完备的，上述推导过程是精确的。但是实际计算中选取的基组数目 N 是有限的，基组并不完备，因此只能是近似计算。不过当 \vec{k}' 和 \vec{k} 点临近时（即 \vec{q} 很小），一般 $\Psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r})$ 与 $\Psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})$ 差别不大，因此用少数基组仍可以得到较高精度的 $\Psi_i^{\vec{k}'}(\vec{r})$ ，本质上， $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰的理论基础是二次变分法。上述 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰方法适用于任何应用改进四面体布点-积分求解 Kohn-Sham 方程的周期性体系。

我们提出的计算方案可以快速、有效地选择参考点 \vec{k} 点。图3.4表明， $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法对 CaB₆ 和 EuB₆ 的计算结果，能量本征值的精度降低很少，而计算效率提升很显著。我们的方法也同样地可以应用到能带和光学性质的计算。表3.1给出 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法对于不同体系的加速效果，不难看出，因为 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法大大减少了计算 k 点的矩阵维度，因此主要加速了矩阵对角化过程。特别值得指出的是，越是复杂的体系， $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法的加速效果越是显著，可以达到 1-2 个数量级；对总的 SCF 的加速，也有一个数量级。多尺度计算的主要瓶颈之一，就是由于电子步计算的计算规模受到制约。

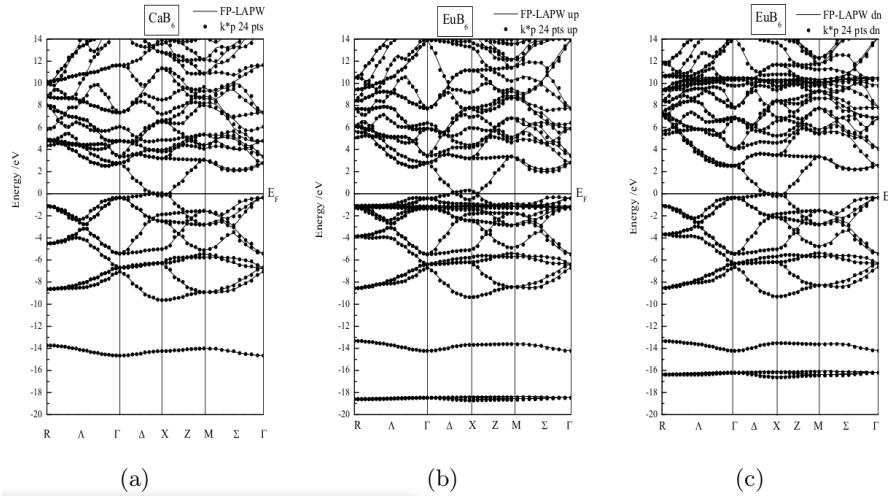


图 3.4 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法(点)与常规 DFT 方法计算的能带对比:CaB₆ (a), EuB₆-spin up and dn(b-c).

表 3.1 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法和一般 DFT 完成一次矩阵对角化和 SCF 的加速效果比较

	Diagonalization		SCF	
	FP-LAPW/s	$\vec{k} \cdot \vec{p}$ method/s	FP-LAPW/s	$\vec{k} \cdot \vec{p}$ method/s
CaB ₆	406.69	79.89	439	113
EuB ₆ (spin-polarized)	1069.96	110.68	1136	182
EuB ₆ (SO coupling)	2318.97	182.60	2726	593

除了能量本征值, $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法对体系物理性质的计算同样保持较高的精度。图3.5给出的体系状态方程 (Equation of State, EOS) 曲线的计算结果。在平衡结构附近, $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法得到的状态方程 (E-V 曲线) 与精确的 DFT 计算得到的曲线吻合, 平衡体积和基态能量也吻合得比较好。因此, 应用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法, 可以将电子步计算的规模提高一个数量级, 为更高尺度的 MD 计算创造了条件。对于对称性较低的体系和复杂体系, 应用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法将使得自动流程的 DFT 计算的能力有效提升。

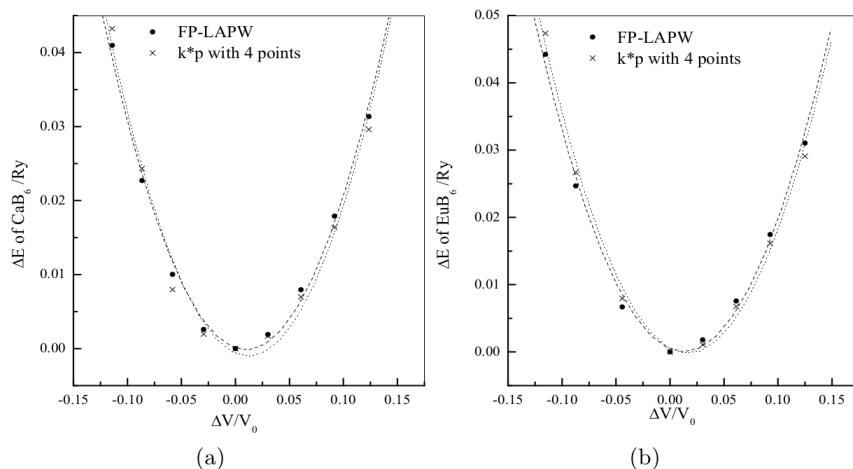


图 3.5 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法(点)与常规 DFT 方法计算的状态方程 (EOS) 对比: CaB₆ (a), EuB₆ (b)

3.2.3 复杂体系的原子相互作用势分析

DFT-MD 多尺度计算中，原子间相互作用函数是关联 DFT 和 MD 的核心物理量。即使应用了对称性分析模块和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法，仍然无法承受 DFT 直接得到 MD 尺度下的原子间相互作用的计算量。为了使流程软件更好地支持多尺度计算，应用 Python 自带的机器学习算法模块，将 DFT 计算的有限尺度原子间相互作用，推广到 MD 尺度下，实现 DFT-MD 耦合的原子间相互作用。机器学习模块的使用，也大大提高多尺度计算与分析的能力。图3.6给出 ANN 算法支持的催化材料 TiO_2 表面上吸附无定型碳的 C-C 原子间相互作用分解的跨尺度模拟。这里分别给出 ANN 算法下二体 (2b)、三体 (3b) 和 Smooth Overlap of Atomic Positions (SOAP)^[63] descriptor 优化计算的 MD 尺度下多原子间相互作用。结果表明，单独考虑 C-C 原子间二体相互作用，仅在平衡位置附近与第一原理计算结果符合 (DFT 计算尺度)，当原子间距增大时，误差明显增大；考虑 ANN 支持的二体-三体相互作用后，结果有所改善；单纯的 SOAP 优化，原子间距较大时比较精确 (MD 计算尺度)，但原子间距较小时误差非常大，可见 DFT 尺度原子间相互作用势以双体-三体效应为主。综合考虑多体相互作用叠加后的结果，可以得到与全尺度 DFT 计算吻合的结果。

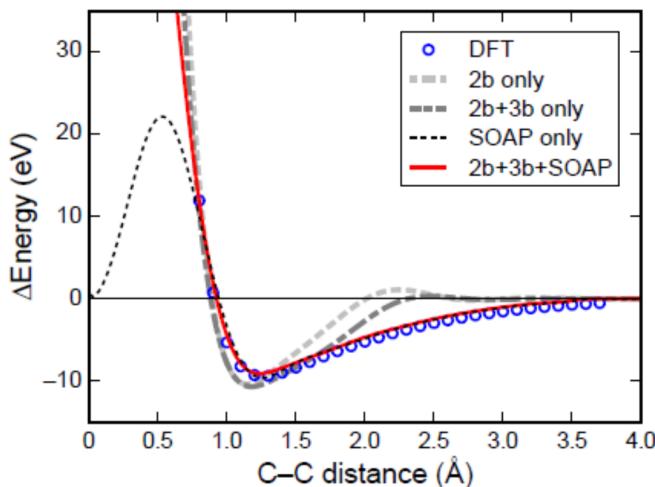


图 3.6 ANN 优化的 TiO_2 表面的 C-C 相互作用势能面曲线，以 DFT 计算 (蓝色) 为参考。

上述计算结果表明，选择合适的机器学习方法，可以利用 DFT 计算尺度范围的原子间相互作用，扩展到 MD 尺度。这一思想的机器学习应用的关键是选择合理的 descriptor。在 DFT-MD 跨尺度耦合中，主要考虑能量和原子间几何参数 (包括键长、键角)，容易程序化实现。在更高尺度的问题中，随着影响物理量的因素增大，descriptor 的选择会更复杂。

3.2.4 机器学习辅助 DFT-MD 耦合

应用对称性模块和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法，加速了 DFT 计算的效率，提升了 DFT 计算的能力；机器学习模块的应用，加强了 DFT-MD 跨尺度耦合计算的内在关联。为了适应催化燃烧反应动力学的高通量 DFT-MD 耦合自动流程，关键是要设计出 DFT-MD 迭代耦合与并发式作业提交的协同进程，进而提高反应动力学模拟的收敛稳定性。因此在现有自动流程框架基础上，设计如下的 FireWorks 流程路线

1. 将 DFT-MD 耦合自动流程分解为 MongoDB 数据库元素 (支持 FireWorks 流程框架)
2. 为 DFT 尺度下的原子间相互作用，启动并发式 Kohn-Sham 方程求解和化学反应动力学 (反应通道) 计算
3. 应用机器学习方法筛选活化能最小的反应通道 (DFT-MD 尺度筛选)
4. DFT 尺度下，多种结构的反应活化能计算，根据活化能确定可能的决速步
5. 对决速步原子结构，应用机器学习方法优化原子间相互作用函数 (势函数)(DFT-MD 跨尺度耦合)
6. 支持 Verlet-SHAKE 迭代算法求解原子的 MD 运动方程
7. 经 MD 模拟后确定当前原子结构，返回决速步，通过 DFT 再次计算活化能
8. 迭代循环，最后得到稳定收敛的催化燃烧反应动力学流程，即筛选出可能的决速步 (见图3.7)

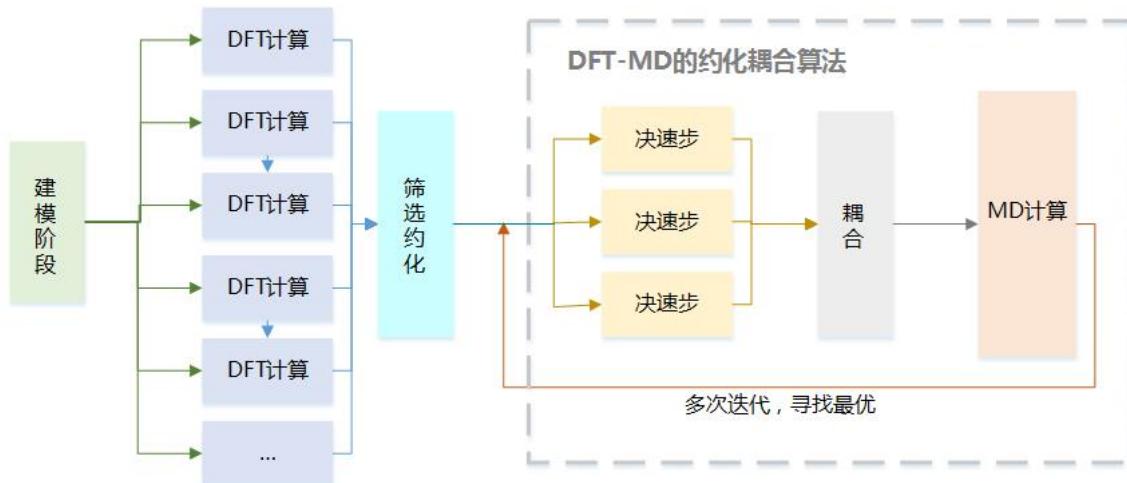


图 3.7 面向催化燃烧反应动力学机理模拟的计算自动流程设计示意图

在开发适合异相界面催化反应动力学反应的 DFT-MD 的约化耦合自动流程过程中还需要注意以下问题

- 通过自由基反应的活化能筛选确定决速步：自由基反应数量约为 10^3 量级，在计算流程中设计自由基反应的反应物-产物结构批量产生，要求单次产生的反

应结构模型在 10^2 量级，该步的关键技术为流程中有自由基参与分子-表面团簇结构批量产生，一般采用 MD 或 Monte-Carlo 方法的 Markov chain 思想得到所需要的计算模型。

- 决速率的高通量 Kohn-Sham 方程求解流程的并发计算，由于不同自由基反应或决速率反应的 Kohn-Sham 方程迭代次数差别较大，必须经过测试后才能配置比较合理的作业并发算法。我们采用的方案是首先确定不同决速率 Kohn-Sham 方程迭代计算时长差别，通过计算流程获取作业管理系统分配的可用计算资源，在计算负载均衡要求前提下，通过优化调度算法对不同的决速率分配不同的计算资源。该步的关键技术是自动流程对计算资源的监测和优化配置，通过合理分配资源，提高计算流程中的迭代计算效率。
- 根据决速率反应的活化能和原子-表面的团簇结构，可以使用的机器学习优化算法，主要是 Gaussian 回归、Bayesian 优化、ANN 方法等，得到 MD 尺度下反应过程（反应通道）的势函数，将该势函数用于分子动力学迭代计算，为了使 Verlet-SHAKE 算法支持的 DFT-MD 迭代流程稳定收敛。关键是在自动流程中的引入机器学习模块优化反应势能面，以及合适的机器学习方法的对比与选择。合适的机器学习方法，可以使 DFT-MD 约化耦合计算比普通的 DFT 和 MD 流程更稳定，保证动力学计算过程的快速收敛。

面向催化燃烧反应动力学机理模拟的计算自动流程，通过引入对称性分析、 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法加速了 DFT 计算效率；基于电子尺度的 DFT 和反应动力学计算，通过引入机器学习算法，实现了支持 DFT-MD 耦合的跨尺度计算，为复杂的多尺度材料物性模拟和设计提供了新的工具支持，特别是提升了催化燃烧反应动力学机理研究能力。

第4章 甲烷催化燃烧机理研究进展

天然气因其储量丰富和清洁低污染而被认为是21世纪最具潜力的替代能源，被称为“第四代能源”。天然气的主要成分是甲烷，在常规的燃烧范围(5~15%)内，着火温度为530°C左右，绝热燃烧温度达到1900°C左右。因热力型NO_x在1500°C以上会大量快速生成，为了高效、低污染燃烧甲烷，就必须降低其着火温度，将其控制在1400°C以下。对此，催化燃烧是一种有效的方法，它可以在更低的燃料/空气比(1~5%)范围内低温稳定燃烧。上世纪70年代，Prefferle等将催化氧化和气相自由基反应相结合，提出了多相催化气相燃烧过程，该过程提高了烃类燃烧效率，降低了燃烧污染物的排放^[18]。此外，矿井等工作区产生的瓦斯气体、天然气、汽车的尾气排放、水处理厂等都不可避免地排放一定量的甲烷，催化燃烧也是这些有害废气的最有效净化方法。^[64]

甲烷是最稳定的烃类，通常很难活化或氧化，而且甲烷催化燃烧工作温度较高，燃烧反应过程中会产生大量水蒸气，同时天然气中含少量硫，因此甲烷催化燃烧催化剂必须具备较高的活性和较高的水热稳定性，及一定的抗中毒能力。通常催化剂的活性与稳定性是矛盾的，因此开发高效稳定的甲烷低温催化燃烧催化剂引起国内外研究者极大的兴趣，同时进行了大量相关研究，并取得了一定的成果。关于甲烷催化燃烧反应催化剂的制备及性能已多有报道，目前研究较多的是Pd、Pt、Rh、Au等贵金属催化剂和金属氧化物催化剂。

4.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂以其优异的起燃活性被广泛地应用于甲烷催化燃烧反应。贵金属催化剂与金属氧化物催化剂相比具有更高的催化活性和更好的抗中毒能力，但由于价格昂贵，其应用受到一定限制。其中负载型Pd、Pt催化剂研究的最多，负载型Rh、Au催化剂则报道较少。为了提高催化剂的催化性能，将Pd和一种或多种金属元素连用制成双、多贵金属催化剂，如负载型Pd-Pt、Pd-Rh催化剂，应用于甲烷燃烧反应。

4.1.1 负载型Pd、Pt催化剂

普遍使用的以Al₂O₃或SiO₂为载体的担载型Pd、Pt催化剂上的甲烷催化燃烧反应，通常被认为属于结构敏感反应^[65]，这是由于催化活性随分散度的不同而不同，即粒子尺寸效应所致。通过对平均直径在1.4~3.7nm的Pd/Al₂O₃催化剂进行

活性和分散度测试，一些研究者得出相反的结论，即认为甲烷氧化反应是结构不敏感^[66]，反应初始或达到稳定状态时的催化活性与载体表面的 Pd 数量之间不存在任何联系，导致催化性能不同的原因是样品形态上的变化。

在氧化反应过程中，Pd 和 Pt 分别向 PdO 和 PtO₂ 转化。PdO 在 300 ~ 400°C 形成，在 800°C 是稳定的，超过此温度，稳定相为金属 Pd。与 PdO 相比，PtO₂ 是高度不稳定的，它在非常低的温度（大约 400°C）即分解。此外 PtO₂ 是高度易变的，这个特性可用来解释在纯氧条件下 Pt 表面的重整是靠 PtO₂ 在纳米尺度内输运 Pt 完成的。这就说明在富氧条件下，PdO 极易形成，为活性相，而 Pt 主要保持金属状态。对负载型 Pd 催化剂来说，少量还原比完全氧化或完全还原处理的金属粒子催化活性高，且比完全还原的样品更易重新氧化^[67]。一旦氧化物薄膜形成，反应将明显减慢。金属分散度越低，Pd 的氧化程度越低。根据 Burch 的报道^[66]，Pt 表面的氧化程度是其催化行为的一个关键因素，Pt 表面氧化程度低的催化剂活性要优于表面氧化程度高的催化剂，因此在富 O₂ 条件下，应降低 Pt 表面的氧化程度。

Cullis 和 Willatt^[68] 首先报道了卤化物对负载型 Pd, Pt 催化剂催化活性的阻抑效应，Pd 催化剂比 Pt 催化剂更易中毒，而且活性的降低不能反转。尽管由 PdCl₂ 制备的催化剂有较高的分散度和较小的晶体尺寸，但由 Pd(NO₃)₂ 制备的催化剂活性要更好。氯离子阻抑催化活性的机理^[69,70] 可能是 Cl⁻ 以 HCl 形式进行脱附，而释放出 HCl 和反应物竞争金属表面的活性中心，堵塞这些活性中心从而抑制了催化剂活性。此外，水蒸气和硫化物 (H₂S) 对活性的抑制也不可忽略。制备方法、焙烧温度、贵金属担载量、预处理条件等都将极大影响催化剂的各项性能。

负载型 Pd, Pt 催化剂最早使用的载体为 Al₂O₃。为改进其催化性能，可通过引入其他金属氧化物对其进行改性，或直接采用其他的金属氧化物 MO_x(M=Ti, Mn, Co, Zr, Sn 等) 以及它们的混合物作为载体。

4.1.1.1 Al₂O₃ 为载体

传统的担载在 Al₂O₃ 上的 Pd、Pt 催化剂是靠浸渍法制备的。Mizushima^[71] 比较了一下两种方法制备的担载在溶胶凝胶 Al₂O₃ 上的 Pd 和 Pt 催化剂。方法 A(共沉淀法)：混合金属前驱物 (H₂PtCl₆ 和 PdCl₂) 到氧化铝溶胶中来制取；方法 B(沉积-沉淀法)：用金属盐溶液浸渍焙烧过的氧化铝溶胶凝胶来制取。然后将两种方法制备的产物与以 γ-Al₂O₃ 作为载体的 Pd, Pt 催化剂进行比较。结果显示，无论用溶胶凝胶氧化铝还是 γ-Al₂O₃ 作为载体均对 Pt 催化剂的催化活性无影响，但对 Pd 催化剂影响较大。前者作为载体的活性要优于后者，尤其方法 B 制得的催化剂活性最好。遗憾的是，他们没有考察催化剂在 500°C 焙烧后剩余物中氯化物离子的

影响，因此不能得出是否溶胶凝胶法对 Pd/Al₂O₃ 的活性产生了有益的影响，或溶胶凝胶载体促进了 Cl⁻ 从金属前驱物中离开。

Escandón 等 [8] 由 Pd(NO₃)₂ 的水溶液作为前驱物制得 3 种经过 V(0.1%, 0.5% 和 1%) 修饰的 1%Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂，在 100°C 干燥，空气中 550°C 焙烧 2h. 由催化剂转化率曲线看出，V 的加入对催化活性产生了重要的影响。0.5%V 修饰的且没有经过还原的催化剂活性最好，达到 50% 转化率时的温度 T₅₀ 为 335°C，这可能是由于 Pd-V 之间的相互作用造成的。

4.1.1.2 其他金属氧化物为载体

采用大量不同的金属氧化物 MO_x(M=Ti, Mn, Co, Y, Zr, Nb, In, Sn)，金属氧化物混合物如 SnO₂-ZrO₂，改性的 Al₂O₃(向氧化铝中加入其他金属氧化物添加剂) 等作为载体，也可被用来提高 Pd 和 Pt 的催化性能。相比之下，其他金属氧化物为载体的 Pt 催化剂的研究要比 Pd 催化剂少的多。

Widjaja 等^[72] 研究了担载在 In, Sn, Zr, Ga, Ti, Si, Y, Nb 等金属氧化物上 Pd 催化剂的催化活性，并与 Pd/Al₂O₃ 作了比较。所有这些催化剂(除 Pd/SiO₂ 外) 比表面积 (3~6m²/g) 均比 Pd/Al₂O₃ 的比表面积 (109m²/g) 低。它们对甲烷催化燃烧活性顺序为：Sn > Zr > Al > Ga > In > Ti > Si > Y > Nb。其中 Pd/SnO₂ 的活性最好 (T₅₀ = 360°C，而 Pd/Al₂O₃ 的 T₅₀ = 430°C)。Pd/ZrO₂ 催化性能相当于或高于 Pd/Al₂O₃。由高倍透射电子显微镜 (HTEM) 图看出，Pd 层整齐地覆盖在 SnO₂ 球形颗粒表面，二者强烈的相互作用使 Pd/SnO₂ 的活性有显著提高。

Li 等^[73] 经过大实验后认为，用 Pd(NO₃)₂ 溶液浸渍 Co₃O₄，280°C 焙烧得到的 Pd/Co₃O₄ 活性较好，在 250°C 时 CH₄ 的转化率达到 72%，且连续测试 90min 后活性仍很稳定。最近，文献^[74] 报道由气体浓缩法制得了 n 型晶体结构的 TiO₂, Mn₃O₄, CeO₂, ZrO₂ 等为载体的 Pd 催化剂，即将金属 (Ti, Mn)、次氧化物 (ZrO) 和氧化物 (CeO₂) 在 He 气中蒸发，借助在过度饱和蒸汽相中的核形成 n 型粒子，然后在一个液氮冷却的不锈钢盘中收集。在合成室里用 O₂ 取代 H₂ 得到 n 型晶体结构的氧化物，接着在 300°C 焙烧，最后将这些载体用 Pd(NO₃)₂ 溶液浸渍，在 280°C 或 500°C 焙烧。结果显示，以 CeO₂ 为载体的催化剂活性要优于以 Mn₃O₄ 为载体的催化剂，Pd/ZrO₂ 的催化性能与 Pd/CeO₂ 相当。n 型晶体结构的载体具有优良的催化活性，而 p 型晶体结构的载体几乎是非活性的。

金属氧化物混合物 SnO₂-MO_x(M=Al, Ce, Fe, Mn, Ni, Zr) 为载体的 Pd 催化剂^[75]，对甲烷的催化氧化结果显示，Pd/SnO₂-MO_x 的活性均低于 Pd/SnO₂，此现象同时出现在 Al₂O₃, CeO₂ 及 ZrO₂ 与其他金属氧化物混合物的催化剂上，其原因

可能是因为载体从一相到另一相密度不同造成的。Bozo 等^[76]由共沉淀法制备的 Pt/CeO₂-ZrO₂ 催化剂 ($T_{50} = 335^{\circ}\text{C}$)，活性高于 Pt/Al₂O₃ 催化剂 ($T_{50} = 470^{\circ}\text{C}$)，与 Pd/Al₂O₃ 催化剂 ($T_{50} = 320^{\circ}\text{C}$) 相当，但在较高温度下，其催化活性随反应进行而显著降低。这是由于 Pt 的氧化物或 Pt-O-Ce 相阻挡了 O₂ 的离解和逸出。

为了提高活性中心的稳定性，一些研究者进行了如下的尝试，即向传统的载体 Al₂O₃ 上引入其他金属氧化物作为活性相。文献 [77] 考察了各种不同添加剂 (Ni, Sn, Ag, Rh, Mn, Pt, Pb, Co, Fe, Cr, Ce, Cu) 对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的影响。1%Pd/Al₂O₃ 催化剂由前驱物 PdCl₂ 和金属硝酸盐以共沉淀法沉积在 Al₂O₃ 上，然后在 500°C 经 H₂ 还原，在空气中 800°C 焙烧制备。作者认为这里 Pd 粒子分散度对催化活性的影响可忽略。改性后催化剂的活性比 Pd/Al₂O₃ 催化剂有显著提高。尤其是经 NiO 改性的 Pd/Al₂O₃ 活性最高 ($T_{30} = 350^{\circ}\text{C}$, $T_{50} = 380^{\circ}\text{C}$)，这是由于 NiO 加强了 PdO 的稳定性，使 PdO 分解为 Pd 的温度提高。而 Thevenin^[78] 等研究认为，掺杂 Ce 的 2.5%Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/Ba-Al₂O₃, Pd/La-Al₂O₃ 催化剂均表现出较好的甲烷催化燃烧活性及热力学稳定性，原因是 CeO₂ 加强了 PdO 的稳定性，使 PdO 分解为 Pd 的温度提高。

其他低碳烷烃在载体上的催化燃烧反应，对深入研究甲烷催化燃烧反应具有借鉴意义。如丙烷在各种金属氧化物载体上的氧化反应，其载体活性顺序如下：Al₂O₃ > SiO₂ > TiO₂ > CeO₂, Al₂O₃ > ZrO₂ > La₂O₃ > MgO. 催化剂活性不同是由于载体酸碱度不同，酸性载体活性高于碱性载体^[79]。尽管丙烷要比甲烷对 O₂ 的反应活性高，但对甲烷而言，载体的酸碱度也是影响其催化燃烧活性的一个因素。此外，水及硫化物对催化剂活性和稳定性的影响也是需要考虑的因素。

4.1.2 负载型 Rh, Au 催化剂

相对 Pd, Pt 催化剂来说，负载型 Rh^[80], Au 催化剂则报道较少。Pecchi 等^[81]用溶胶-凝胶法制取的 Rh/ZrO₂ 和 Rh/ZrO₂-SiO₂ 催化剂，认为 Rh 较高的分散度和 Rh ^{$\delta+$} 的存在提高了催化反应活性，但反应物中氯离子降低了催化活性。

2000 年以后，Au 催化剂开始受到人们的关注。已经发现由共沉淀法、沉积-沉淀等方法制备的过渡金属氧化物负载型 Au 催化剂，对甲烷燃烧有较好的催化活性^[82,83]。由共沉淀法制备的负载型金催化剂，对甲烷燃烧反应的催化活性顺序如下：Au/Co₃O₄ > Au/NiO > Au/MnO_x > Au/Fe₂O₃ ≫ Au/CeO₂。对于甲烷燃烧反应，负载型金催化剂的活性高于 Pt/Al₂O₃ 的活性。活性最高的 Au/Co₃O₄ 催化剂具有已商品化的 Pd/Al₂O₃ 催化剂相当的活性。但如何保持高分散的金催化剂在催化燃烧反应中的稳定性值得进一步深入研究。

4.1.3 双、多贵金属催化剂体系

为了保持催化活性在一个较高的水平，将 Pd 和一种或多种铂族元素连用制成双、多贵金属催化剂，应用于甲烷燃烧反应。负载型 Pd-Pt, Pd-Rh^[84,85] 催化剂被提出用来提高催化性能。当用 Pd-Pt 代替 Pd 时，催化性能得到进一步提高。Yamamoto 和 Uchida^[86] 研究了沉淀法制备的 Pt-Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂，并作一比较。发现在催化活性和催化稳定性方面，5%Pt-5%Pd/Al₂O₃ 催化剂较 5%Pd/Al₂O₃ 及 5%Pt/Al₂O₃ 催化剂有显著提高。提高 Pt-Pd 催化剂中 Pd 的含量可以提高催化活性和催化稳定性。经研究认为催化稳定性的提高是由于复合催化剂中的 Pt 抑制了 Pd/PdO 的烧结，但这种提高与催化剂中 Pt 的含量无关。

当把以 Co₃O₄ 为载体的 Au、Pt 和 Pd 催化剂应用于甲烷催化燃烧^[87]，发现在 Co₃O₄ 担载的 Au 催化剂中引入 Pt，可以明显降低甲烷完全氧化反应的起燃温度和完全转化温度。对甲烷完全氧化反应的活性优于贵金属担载量相近的 Pd/Co₃O₄ 催化剂，这是由于在 Co₃O₄ 载体上 Pt 和 Au 之间存在的协同作用提高了氧化甲烷的活性。Au-Pt/Co₃O₄(起燃温度约为 218°C, 完全转化温度约为 360°C) 是一个很有应用潜力的甲烷低温燃烧催化剂。

4.2 金属氧化物催化剂

贵金属催化剂具有良好的低温起燃活性和催化性能，但价格昂贵，热稳定性相对较差，易烧结，其应用受到一定限制。而金属氧化物催化剂原料价廉易得且可抑制 NO_x 的生成，燃烧活性接近贵金属催化剂，热稳定性更高，有望在将来部分甚至完全取代贵金属催化剂。其中钙钛矿型催化剂和六铝酸盐型催化剂是金属氧化物催化剂研究的焦点。以 Cu, Co, Mn, Cr, Ni 等单一过渡金属氧化物为活性组分的催化剂，对甲烷催化燃烧也有较好的活性，对这些金属氧化物进行掺杂可以使其实催化性能发生显著改变。

4.2.1 钙钛矿型金属氧化物催化剂

钙钛矿型金属氧化物催化剂，通式为 ABO₃ 一般 A 为稀土金属，B 为过渡金属。这类催化剂对甲烷的燃烧活性主要依赖 B 位组分的氧化物。Mn^[88] 和 Co 因为高催化活性，已成为钙钛矿型金属氧化物催化剂 B 位组分研究的焦点，而 La^[89] 则是 A 位阳离子广泛研究的对象。当部分取代 A, B 位的阳离子时，催化剂的催化性能可发生显著改变，如 A 位取代 (A_xA'_{1-x}BO₃)，B 位取代 (AB_xB'_{1-x}O₃)，或者 A, B 位同时被取代 (A_xA'_{1-x}B_xB'_{1-x}O₃)。

钙钛矿型金属氧化物催化剂的制备方法一般有柠檬酸盐法, 硅酸盐法, 共沉淀法, 冷冻-干燥法, 溅射干燥法等, 而催化剂比表面积的大小主要依赖于其制备方法。由于硅酸盐法需要较高的焙烧温度, 因此导致钙钛矿型催化剂比表面积较低。而柠檬酸盐法和冷冻-干燥法较低的焙烧温度, 使得这两种方法制备的钙钛矿型催化剂比表面积较高(超过 $20\text{m}^2/\text{g}$)。Marchetti 等^[90]采用柠檬酸盐法制备的催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ce}$), 完全转化温度在 $500\sim600^\circ\text{C}$ 之间, 连续测试 100h 催化性能无显著改变。由此说明这些催化剂中的两种氧(低温高活性的吸附氧和高温高活性的晶格氧)是活性氧, 它们促进了催化活性。Song 等^[91]采用溅射分解法(冷冻-干燥法和柠檬酸盐法的结合)合成了 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 催化剂。比起冷冻-干燥法和无定形柠檬酸盐法, 这种方法既简单、价廉, 且制得的催化剂有相当高的比表面积。Leanza 等^[92]由火焰加水分解法合成了稳定的、具有 n 型晶体结构的钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Eu}, x=0, 0.05, 0.1, 0.2$), 这两种方法较之传统方法得到的催化剂粒子尺寸小得多。

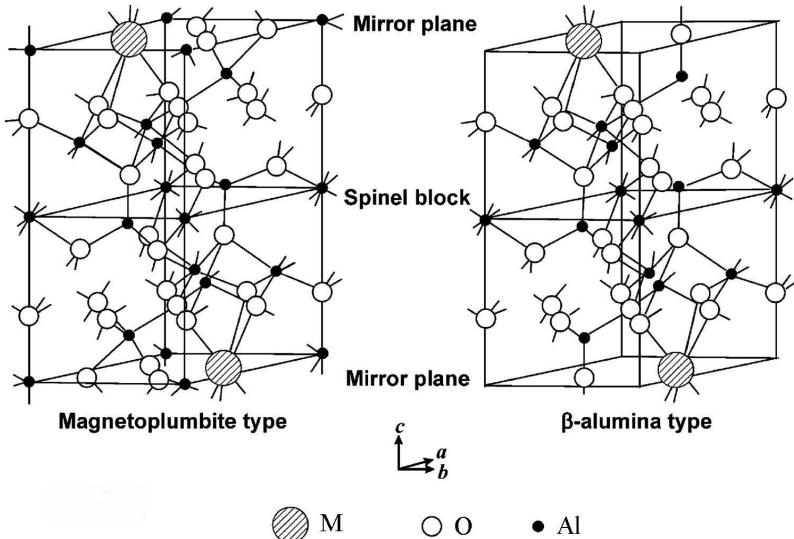
由于钙钛矿型金属氧化物催化剂在高温下反应易烧结, 一些研究者采取在具有较高比表面积的载体上担载分散的钙钛矿物来解决这一问题。Cimino 等^[75]制备的 $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ 催化剂获得了预期效果。与 Al_2O_3 不同, 高温时钙钛矿和 MgO 之间无相互作用。当在 1373K 进行预处理后, $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ 显示了比 $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 更高的稳定性。

4.2.2 六铝酸盐型金属氧化物催化剂

六铝酸盐型催化剂可以用 $\text{AAI}_{12}\text{O}_{19}$ 表示, A 通常是碱金属、碱土金属或稀土金属。由于它们的薄层结构(由单分子氧化物分离的尖晶石块组成), 六铝酸盐型催化剂具有高的热力学稳定性。 A 位阳离子的半径和价态决定了六铝酸盐催化剂的晶体结构类型($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型或磁铅石型(magnetoplumbite, MP), 见图4.1)。

六铝酸盐型催化剂的合成一般采用粉末固态反应法, 醇盐水解法, 改性的溶胶-凝胶法, 共沉淀法以及微乳法^[93]等。醇盐水解法比固态反应法得到的样品的比表面积高。这是由于前者的前驱物中存在更多有利于形成较高比表面积的混合组分。然而, 醇盐水解法的一个重要缺点是它在合成六铝酸盐时需要苛刻的反应条件(潮湿且不含氧)。相比较而言, 共沉淀法既可以得到具有类似较高比表面积的材料, 又对甲烷氧化反应无需特殊的环境条件。微乳法的优点在于它允许尽可能地重复利用微乳中剩余的反应组分, 同时得到十分微小的催化粒子, 且粒度均匀分布, 有很好的催化活性。该技术可应用于实际生产。

未经掺杂的催化剂具有高的热力学稳定性, 但催化活性非常低, 掺杂后

图 4.1 六铝酸盐的结构示意图: MP 结构 (左); β -Al₂O₃ 结构 (右).

($A_{1-x}A'B_xAl_{12-x}O_{19}$), 催化活性得到提高^[94,95]。Artizzu 等^[94]用溶胶-凝胶法制备了 $BaM_xAl_{12-x}O_{19}$ (M=Mn, Fe) 催化剂, 发现其中 Fe, Mn 同时取代的催化剂 $BaFeMn_xAl_{11-x}O_{19}$ 甲烷燃烧性能较好, 尤其是 $BaFeMnAl_{10}O_{19}$ 在 733K 即达到 10% 的转化率, 983K 达到 90% 转化率, 而无 Mn 取代的化合物 $BaAl_{12}O_{19}$ 达到同样的转化率时分别为 973K(10%) 和 1073K(90%), 这是由于在化合物中同时掺杂 Fe^{3+} 和 Mn 离子 (Mn 可以在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 之间转变) 可以改变化合物的内部结构, 且 Fe^{3+} 在 Mn^{2+} 的作用下, 其活性会得到提高, 从而提高催化剂的催化性能。

六铝酸盐还可以作为载体用于甲烷燃烧。如 Pd/Sr_{0.8}La_{0.2}Al₁₂O₁₉ 催化剂^[96]在反应开始时催化活性随着温度的上升而提高, 但在温度超过 973K 后, 由于 Pd 粒子的凝聚导致活性下降。而在用 Mn 进行部分取代后, 在高温时 Pd 的烧结作用有所缓和。Sidwell^[97]等研究发现 $Sr_{0.5}Pd_{0.5}La_{0.2}Al_{11}O_{18-\alpha}$ 适于低温甲烷催化燃烧, 而 $La_xSr_yMn_{0.4}Al_{11}O_{18-\alpha}$ ($x/y = 0.8, 0.9, 1.1$) 则是很好的高温甲烷催化燃烧材料。同时在温度超过 1173K 时, Pd 取代的六铝酸盐催化剂比 3%Pd/ γ -Al₂O₃ 具有更好的催化稳定性。

4.2.3 其他金属氧化物催化剂

以 Cu, Co, Mn, Cr, Ni 等单一过渡金属氧化物为活性组分的催化剂, 对甲烷的催化燃烧也有较好的活性, 如 CuO/Al₂O₃, Fe₂O₃, Mn₃O₄ 等。对 CuO/Al₂O₃ 这种类型催化剂来说, 其主要的缺点是在高温时活性组分 CuO 和载体 Al₂O₃ 发生反应, 从而导致催化活性降低, 且金属 Cu 担载量的增加也会使甲烷催化燃烧活性下降。这是由于催化剂表面孤立的 Cu 物种较晶体 CuO 活性高, 而且较高的 Cu 担载量会导致分散的 CuO 晶体形成困难, 因此使甲烷燃烧活性较低。但采用溶胶-凝胶

法制备的催化剂 CuO/Zn-Al₂O₃, 则显示了较高的比表面积和较好的甲烷燃烧活性。Choudhary 等发现在氧化锆中掺杂过渡金属如 Mn, Co, Cr, Fe 等, 使甲烷及丙烷的燃烧活性有惊人的提高。其研究表明, 过渡金属掺杂的氧化锆催化剂, 活性要高于钙钛矿型催化剂, 与负载型贵金属催化剂相当。这是由于掺杂后 ZrO₂ 催化剂中的晶格氧反应活性得到提高。这种提高可能是由于晶格^[98] 缺陷的产生和晶格氧迁移率提高造成的。此外, 由 Ca, Mn, Nd 等掺杂的 CeO₂ 催化剂也显示了较没有掺杂的 CeO₂ 催化剂更好的活性, 而加入 PdO 却降低了催化活性。在 NiO 中加入 La 和 Zr 能够控制催化剂的晶体尺寸和还原性能, 这是由于掺杂后的样品还原性较好, 因此改性的 NiO 催化剂使甲烷氧化活性提高。加入过渡金属, 如 Ag 和 Cu 也可以提高样品的甲烷燃烧活性。

在甲烷催化燃烧过程中所用催化剂存在两个关键问题: 热稳定性和低温活性。Pd, Pt, Rh, Au 等负载型贵金属是传统的甲烷低温催化燃烧催化剂, 具有优良的低温起燃活性和催化性能, 但目前还没有研制出能抗硫中毒的有效的负载型 Pd 催化剂。鉴于贵金属催化剂价格昂贵、易烧结, 金属氧化物催化剂近年来吸引了研究者广泛地注意力, 尤其是钙钛矿型金属氧化物催化剂。该类催化剂已经广泛地应用于甲烷催化燃烧。对于甲烷高温燃烧反应, 贵金属及金属氧化物催化剂的热稳定性均较差, 需对其改性或使用复合载体。如何提高催化剂的比表面积以及活性相和载体之间的协同效应, 催化剂的制备方法尤为重要, 这还需要更多大量的研究工作。

第5章 催化剂作用下的甲烷燃烧机理

在所有的碳氢化合物中， CH_4 具有最高的氢碳比 (H:C)，因此与其余石化燃料相比， CH_4 燃烧排放的 CO_2 最少。但是由于 CH_4 的直接燃烧温度高达 1600°C 左右，使天然气在空气中燃烧生成氮氧化物等物质，对环境造成一定的污染。 CH_4 催化燃烧可以通过催化作用降低燃料的起燃温度和燃烧的峰值温度，提高 CH_4 燃烧利用率，减少大气污染物的生成。因此 CH_4 催化燃烧技术一直是能源利用领域的热点。

CH_4 催化燃烧催化剂按照活性组分可分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂， CH_4 在空气中燃烧时自由基反应剧烈，反应温度急剧上升；在催化剂存在时， CH_4 的多相催化氧化反应和自由基反应同时发生。这对研究催化反应机理带来了很大的困难。目前较为一致的看法如下：

- 在贵金属催化剂上， CH_4 催化燃烧的反应机理为：在贵金属催化剂的作用下， CH_4 解离吸附为 $(\text{CH}_3\cdot)$ 或亚甲基 $(\cdot\text{CH}_2\cdot)$ ，它们与贵金属表面所吸附的氧作用，直接生成 CO_2 和 H_2O ，或者生成甲醛 (HCHO)，甲醛再与贵金属所吸附的氧进一步反应生成 CO_2 和 H_2O 。一般认为，甲醛作为中间物质，在反应温度下，一旦产生就快速分解为 CO 和 H_2 ，而不可能以甲醛分子形式脱附到气相中。
- 非贵金属催化剂 CH_4 催化燃烧的反应机理为：非金属盐通过吸附氧和晶格氧的参与进行 CH_4 的氧化。非金属盐晶型结构可在较高温度下稳定，非金属盐中不同价态不同种类的金属离子固定在晶格中，在晶格中存在可迁移的氧离子（称为晶格氧），非金属盐表面也能吸附氧气（称为吸附氧）。较低温度时，吸附氧起氧化作用，而在较高温度时晶格氧起作用。非金属盐离子的不同影响催化剂对反应物的吸附性质，吸附氧和晶格氧的活性是影响催化剂活性的主要因素。

由于催化燃烧反应的复杂性（燃烧自由基反应和催化-氧化反应同时发生），从理论角度对 CH_4 的催化反应动力学微观模拟研究较少。我们根据文献 [99,100] 的计算条件，应用我们开发催化反应自动流程，分别对贵金属催化剂和非金属剂与 CH_4 可能的作用机理进行计算。

5.1 贵金属催化剂的催化机理研究

大量的 CH₄ 金属催化燃烧的反应动力学的实验研究，集中围绕催化剂中担载物 (Al₂O₃, SO₂, ZrO₂ 和 CeO₂) 与金属元素 (如贵金属、稀土金属、过渡金属和镧系元素) 的作用方面。这些研究中，Pd 的含量一般控制在 0.5 ~ 5%wt 之间。实验发现，Pd-基催化剂对 CH₄ 氧化的催化活性会失活或部分失活，有研究认为这是因为 CH₄ 完全燃烧 (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + H₂O)，产生的 H₂O 吸附在催化剂表面或与催化剂形成了化合物 Pd(OH)₂，降低了活性位点 (图5.1所示)。^[101] 在 CH₄ 催化氧化过程中，H₂O 既是产物，又会对催化剂的活性起很大的影响。特别是当催化反应的温度较低时，越来越多的 H₂O 产物，会抑制催化剂的活性，缩短催化剂的寿命。

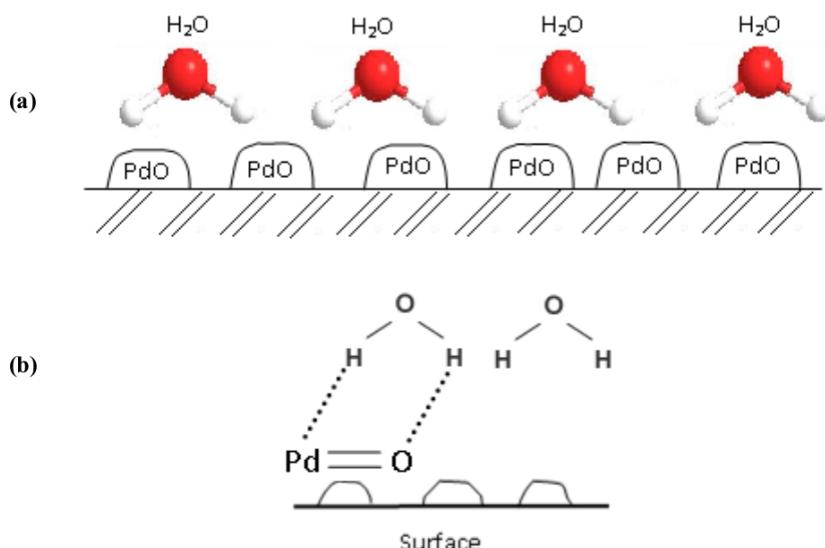


图 5.1 H₂O 吸附可能引起的催化剂失活：(a)H₂O 吸附在 PdO;(b) 生成 Pd(OH)₂ 导致催化剂失活 (引自文献 [101])。

5.1.1 计算条件

为了模拟催化剂的反应过程，考虑分子筛 H-ZSM-5 担载 Pd 催化 CH₄，分子筛的结构如图5.2所示。

为了选择合适的催化模型反应位点，主要从热力学角度考虑稳定性。在分子筛中，Al 原子取代 T3 位置是稳定的，Pd 离子吸附在 T3 位置，与两个临近 Al 原子的 O 原子成键 (记为 [AlO₂]Pd)；随着 H₂O 吸附的影响，将形成稳定的 [AlO₂]Pd(OH) 和 [AlO₂]Pd(OH)₂。当分子筛 H-ZSM-5 中含有两个 Al 离子，这里只考虑一对 Al 离子处于最近邻 (10T 笼) 或次近邻 (5T 或 6T 笼) 的情况。此外，对于纯分子筛 H-ZSM-5，如 Al 离子分别位于两个 10T 笼的 T3 位，其间没有 O 原子桥联，则是最稳定的情形，[AlO₂]Pd 就是代表这种状态；还有一种情况出现在 6T 笼中，当

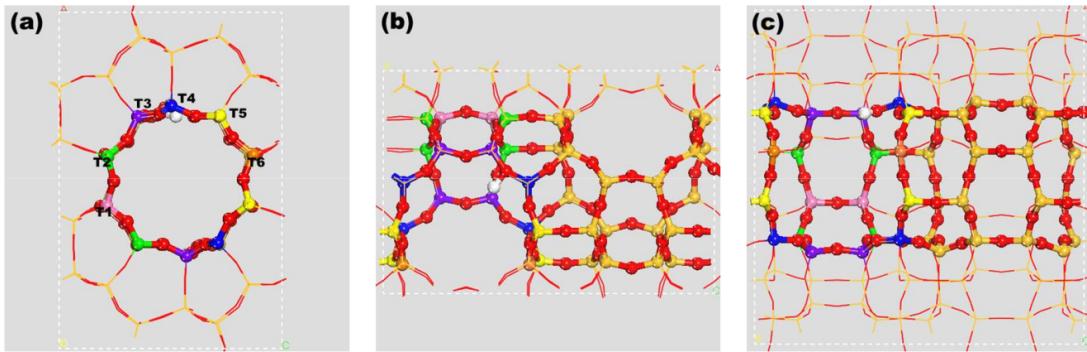


图 5.2 纯分子筛 H-ZSM-5 的结构: (a) 沿 [010] 方向;(b) 沿 [100] 方向;(c) 沿 [001] 方向 (引自文献 [99]).Si(标记黄色) 和 O(标记红色) 形成 10T 笼通道。T1,T2,T3,T4,T5,T6 位点的 Si 原子标记了不同颜色.

Pd 存在时, 虽然两个次近邻的 Al 对是不稳定的, 但因为 Pd 可与两个 $[AlO_2]$ 形成稳定的平面四配位结构, 这里记作 $[AlO_2]Pd[AlO_2]$ ^[102,103]。最终确定计算 5 种稳定结构如图5.3所示: H-ZSM-5, $[AlO_2]Pd$ -ZSM-5, $[AlO_2]PdOH$ -ZSM-5, $[AlO_2]Pd(OH)_2$ -ZSM-5, $[AlO_2]Pd[AlO_2]$ -ZSM-5。

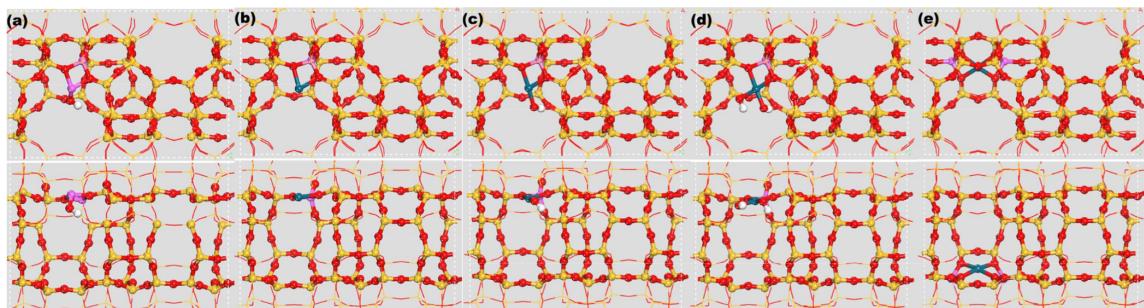


图 5.3 最稳定的分子筛吸附 Pb-ZSM-5 的结构: (a) 位于 T3 位点的 H-ZSM-5 $[AlO_2]AL(OH)$, (b) 位于 T3 位点的 $[AlO_2]Pd$ -ZSM-5, (c) 位于 T3 位点的 $[AlO_2]PdOH$ -ZSM-5, (d) 位于 T3 位点的 $[AlO_2]Pd(OH)_2$ -ZSM-5, (e) 分别位于同一 6T 笼的两个 T2 位点的 T6(或 10T 笼的非近邻 T4 和 T5 位点的) $[AlO_2]Pd[AlO_2]$ -ZSM-5(引自文献 [99]). 分别沿 [100] 方向 (上)[001] 方向 (下). 原子 Pd(标记青色), Al(标记粉色), Si(标记黄色), O(标记红色), H(标记白色) 分别用各种颜色标注.

计算中所选的分子筛 H-ZSM-5 原胞 ($20.517\text{\AA} \times 20.293\text{\AA} \times 13.627\text{\AA}$) 中包含 96 个 SiO_2 团簇。用 Γ 点计算对分子筛分别计算包含 10T 笼, 5T 笼和 6T 笼的基态。DFT 计算用 VASP 计算^[104-106], 基态单点能计算时选用 PBE 泛函, 质量势选用 PAW 质量势^[107], 动能截断能选择为 400eV; 过渡态搜索计算时采用 constrained optimization^[108-110]; 基于数值 Hessian 矩阵的振动频率分析表明反应坐标只存在一个虚频 (过渡态); 根据 Boltzmann 分布和配分函数得到零点能 (Zero-point-energy, ZPE)、内能和焓, 并由此计算自由能函数^[108,111]。计算中限定 CH_4 仅能沿 ZSM-5

内的10T笼中运动。

5.1.2 结果与讨论

为确定活性 PdO_x 的几何结构和电子性质，通过DFT模拟 CH_4 的第一个 C-H 键断裂过程，曾经有研究工作指出，甲烷燃烧过程中，第一个 C-H 键断裂是决速步^[112,113]，因为高温下，C-H 键断裂有很大的熵效应。甲烷完全燃烧时的温度更高，因此研究甲烷的第一个 C-H 键断裂将有助于理解图5.3中催化活性位点的确定。考虑到熵效应的存在，计算在600K时，可能的活性位点活化断裂第一个 C-H 键的自由能，计算结果列于表5.1，过渡态(Transition States, TSs)见图5.4。金属离子与分子片 CH_3 成键和 O-H 键，有助于 CH_4 第一个 C-H 键断裂形成过渡态稳定，并且引起自由能降低，进而有效活化 CH_4 的第一个 C-H 键。金属离子和 CH_3 成键和 O-H 键分别与金属中心的 Lewis 酸度和晶格中 O 的碱度有关。因此， CH_4 的第一个 C-H 键活化的自由能也是催化剂的金属阳离子 Lewis 酸强度和 O 离子碱强度的指标。

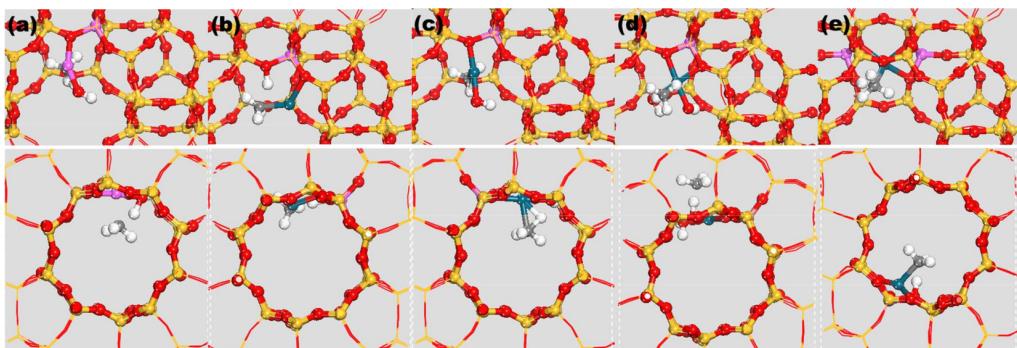


图 5.4 CH_4 的第一个 C-H 键断裂的最稳定过渡态结构: (a)H-ZSM-5, (b)[AlO₂]Pd-ZSM-5, (c)[AlO₂]PdOH-ZSM-5, (d)[AlO₂]Pd(OH)₂-ZSM-5, (e)[AlO₂]Pd[AlO₂]-ZSM-5(引自文献[99])。分别沿 [100] 方向(上)[010] 方向(下)。原子 Pd(标记青色), Al(标记粉色), Si(标记黄色), O(标记红色), H(标记白色) 分别用各种颜色标注。

表5.1中，对于 [AlO₂]Pd-ZSM-5 和 [AlO₂]Pd[AlO₂]-ZSM-5，O 来自 ZSM-5，第一个 C-H 键活化的自由能分别是 2.00 eV 和 2.73 eV，高于 [AlO₂]Pd(OH)₂-ZSM-5 和 [AlO₂]PdOH-ZSM-5 的活化能，后者的 O 来自 PdO_x 。这说明只有来自 PdO_x 的 O 才有催化活性。

Pd 的配位数对于 C-H 键的活化也很重要，比如 [AlO₂]Pd[AlO₂]-ZSM-5 中，Pd 的配位数为 4，其对 C-H 键活化自由能高于 [AlO₂]Pd-ZSM-5，后者的 Pd 配位数小于 4。类似的，[AlO₂]Pd(OH)₂-ZSM-5 和 [AlO₂]Pd(OH)-ZSM-5 都有活性 O 原子，但因为前者 Pd 的配位数饱和，因此催化活性就比不上不饱和的 [AlO₂]Pd(OH)-ZSM-5。从图5.4中可以看到，第一个 C-H 键断裂的过渡态形成的 CH_3 与金属离子 Pd 的距

表5.1 CH₄第一个C-H键断裂活化能与相应的键长、反应坐标中过渡态对应的虚频。

	G [#] (eV)		d(C-H)	IMG
	PBE	HSE	(Å)	(cm ⁻¹)
H-ZSM-5	2.86	2.40	1.431	1126.17
[AlO ₂]Pd-H-ZSM-5	1.39	2.00	1.686	899.81
[AlO ₂]PdOH-H-ZSM-5	1.04	1.23	1.296	812.50
[AlO ₂]Pd(OH) ₂ -H-ZSM-5	1.42	1.46	1.363	793.60
[AlO ₂]Pd[AlO ₂]-H-ZSM-5	2.67	2.73	1.611	683.43

离也是前者远于后者。由此可知，Pd的配位数达到4时，C-H键便很难被活化。因此在这种情况下，C-H键的活化只与活化位点的O的碱度有关，即过渡态中的O-H键强度要最大化，因此削弱了Pd-CH₃键强度；而Pd的配位数小于4时，过渡态中的Pd-CH₃将会成键。这种情况下，Pd的Lewis酸度和O的碱度都会有助于C-H键的断裂。因为在体相PdO中的Pd²⁺是四配位的，所以Pd离子配位数步饱和的时候，Pdⁿ⁺的化合价n低于2。

上述讨论表明，PdO_x的Brönsted酸位点的O和低配位数的Pd是甲烷催化燃烧的关键因素。分子筛H-ZSW-5担载的PO_x是甲烷催化燃烧的很好的催化剂。[AlO₂]Pd(OH)-ZSM-5是甲烷燃烧的催化活性位点。

5.2 磁铅石型六铝酸盐催化剂的稳定性研究

根据六铝酸盐的镜面位阳离子的电荷与半径的不同，可将其分为MP型和 β -Al₂O₃型（见图4.1），比如六铝酸钡盐（Ba²⁺是镜面阳离子）属于 β -Al₂O₃型，而六铝酸镧盐属于MP型。但是考虑到过渡金属的离子半径与Al³⁺接近，因此可以部分或全部取代六铝酸盐中的铝元素，使六铝算盐作为燃烧催化剂的可选种类异常丰富。人们研究了各种金属取代的六铝酸盐AM_xAl_{12-x}O₁₉（A=La, Ba, Sr等；M=Cr, Co, Mn, Fe, Ni等）^[114-118]。

从催化剂性能考虑，MP型六铝酸镧盐比 β -Al₂O₃型的六铝酸钡盐有更好的抗碳和硫中毒能力。Groppi等^[119]研究指出，不同类型的六铝酸盐的镜面位效应不同引起催化活性的不同，因为阳离子在镜面位上的分布和配位数不同。在 β -Al₂O₃类型中，镜面位阳离子只有两个四面体配位位点(Al(3))；而MP类型中，存在两个八面体配位位点(Al(3))和一个双三角锥配位位点(Al(5))(见图5.5)。所以六铝酸镧将是更有竞争力的备选催化剂材料。考虑到结构上的差异后，过渡金属不完全取代的六铝酸盐研究也显得格外引人瞩目。这里给出Fe粒子部分取代的化合物LaFe_xAl_{12-x}O_x的理论计算结果。

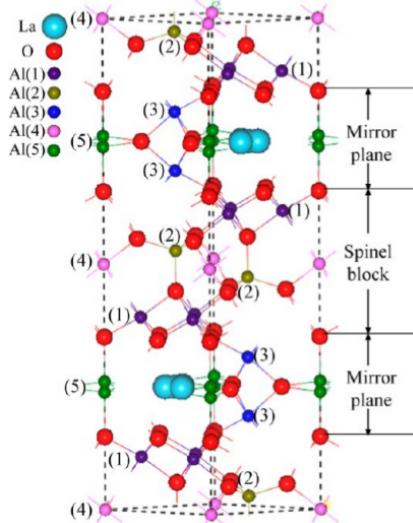


图 5.5 磁铅石型镧-六铝酸盐的结构示意图. Al(1), Al(3), Al(4) 八面体配位; Al(2) 四面体配位; Al(5) 双三角锥 (畸变四面体) 配位.

5.2.1 计算条件

磁石型化合物 $\text{LaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_x$ 的几何结构初始取为 $a = b = 5.56 \text{ \AA}$, $c = 22.07 \text{ \AA}$, 计算中取 $x = 0, 1, 5$ 。电子结构 DFT 计算的软件为 VASP, PAW 费斯, 能量截断 400 eV, 交换-相关泛函取 PBE, \vec{k} 空间的布点为 $3 \times 3 \times 1$, 采用 LDA + U 计算, 参数 $U = 4 \text{ eV}$; $J = 1 \text{ eV}$ 。化合物几何结构优化的收敛标准为原子受力小于 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。

5.2.2 结果与讨论

DFT 计算的数据表明, 六铝酸镧盐中 Fe 离子取代后的热力学稳定性。不同位点的 Fe 离子取代结果列于表 5.2。

表 5.2 六铝酸镧原胞中 Fe 离子取代位点对晶格能的影响.

Crystal Structure	Substituted Sites	Lattice-energy (eV)	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
spinel block	Al(1)	-480.56	5.60	5.60	22.04
	Al(2)	-481.49	5.60	5.60	22.05
	Al(4)	-480.97	5.60	5.60	21.98
mirror plane	Al(3)	-480.51	5.61	5.61	22.23
	Al(5)	-480.72	5.62	5.62	22.06
initial value set for unsubstituted La-MP		5.59	5.59	21.96	

结晶石结构中, Fe 离子优先占据四面体配位的 Al(2) 位置, 而非 Al(4) 或 Al(1); 而镜面位置, 相比于 Al(3) 位点, Fe 离子优先占据 Al(5) 位点。当 Fe 离子浓度增加 ($x = 5$), 更多取代 Al(3) 位点会出现, 因为镜面的原子松堆积, 对离子扩散有利。

计算表明，当只有一个 Fe 离子取代，晶胞参数 a 和 b 的涨落很小，但 c 轴增大明显，特别是取代位点是 Al(3) 时。

- 离子 Fe 主要影响 MP 型的前驱中间相，增加 Fe 离子的浓度 ($x = 5$)，则生成中间物质 LaFeO_3 。
- 得到 MP 结构的六铝酸镧盐中 Fe 离子的取代机理， Fe^{3+} 来自 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，取代后主要出现在 Al(2) 和 Al(5) 位点上，同时伴有 La 离子进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而钙钛矿型 LaFeO_3 中的八配位 Fe^{3+} 中间态比六铝酸镧盐的镜面 Al(3) 位点更优先。

5.3 贵金属催化 CH_4 燃烧的动力学机理

5.3.1 甲烷氧化中的氧交换机制

研究表明^[120,121]，在不同的温度环境下，在贵金属氧化物 PdO 表面的活性位点， CH_4 氧化反应的决速步有可能是 CH_4 的活化 (C-H 键断裂) 或者是 H_2O 的脱附。不同反应阶段的氧用 O 的同位素 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 标记，发现当 CH_4 发生氧化反应时， CH_4 与 PdO 表面的 ^{16}O 相互作用，在催化剂表面生成 CO_2 和 $\text{OH}^{[120,122]}$ ，形成的氧空位很快先后被 $^{18}\text{O}_2$ 和催化剂体相向表面扩散的 $^{16}\text{O}_2$ 填充，如图5.6所示。实验发现，温度高于 380°C 时，没有 CH_4 参与的氧交换作用非常重要。

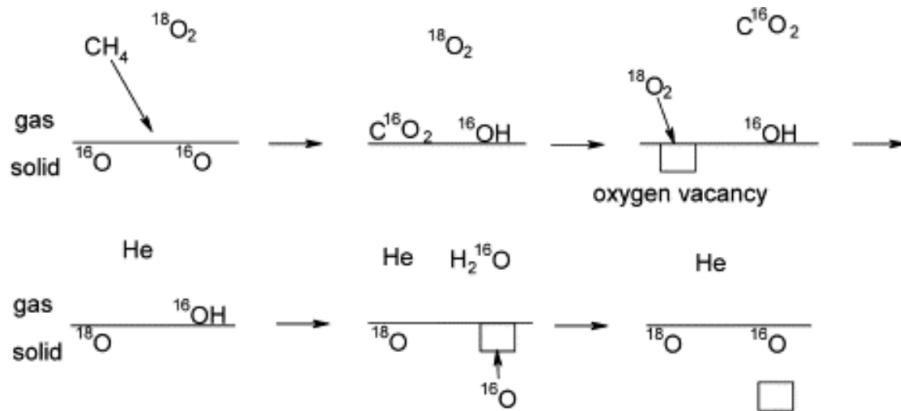
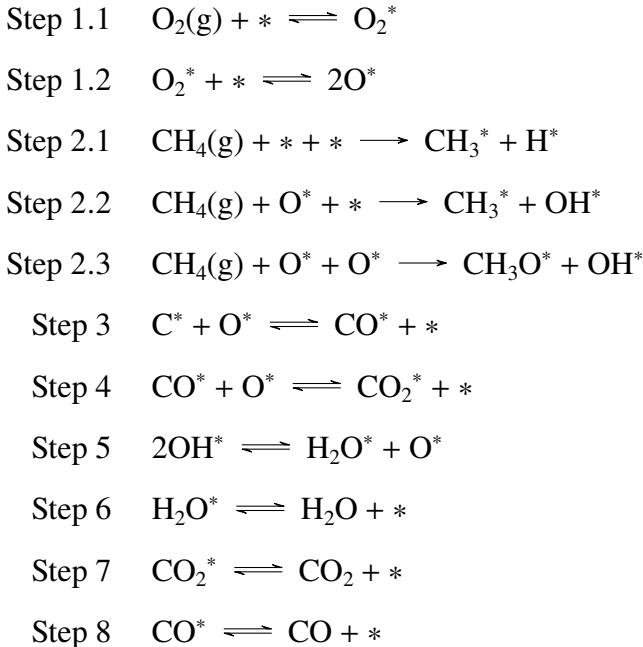


图 5.6 CH_4 燃烧过程中的氧交换机制示意图. 反应中的 O 用同位素 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 标记 (引自文献 [122]).

5.3.2 CH₄-O₂ 反应的动力学机理

Chin 等给出 Pd 团簇表面 CH₄-O₂ 的动力学机理^[121]:



反应机理表达式中，* 和 O^{*} 分别代表 Pd-* 和 PdO。

该反应机理表明，在催化剂 Pd/Al₂O₃ 表面，CH₄ 和 O₂ 分子解离，CH₄ 将与 O^{*} 反应生成 OH^{*} 和 CO^{*}。反应步 Step 5-8 表示反应达到准平衡时，产物脱附的过程。C-H 键的活化（反应步 2.1-2.3）表明，优先与 O^{*}-* 反应，而非 O^{*}-O^{*}。因为形成 O^{*}-*（表面吸附一个 O 与一个空位）还是 O^{*}-O^{*}（表明吸附两个 O），主要取决于反应中 Pd 团簇的尺寸和 O₂ 的分压，所以 C-H 键的活化及其（催化）转换频率（Turn-over Frequency, TOF）都会与 Pd 团簇的尺寸和 O₂ 分压的函数。^[121]

第6章 结论

6.1 主要结论

高通量自动流程软件是近年来材料计算软件研发的一个重要领域，通过对主流的高通量自动流程软件调研和分析发现，这类软件的开发主要由特定的应用需求和应用场景(如合金材料、电池材料、催化材料、高分子材料等)所牵引，目前主要集中在围绕电子结构的第一原理计算层次，有少量发展到分子动力学层次。分析软件结构及其数据库维护和管理功能的实现过程发现，软件主体结构和实现方案重点解决的是电子结构计算的流程自动化，但对于结构材料和催化材料研究中关心的跨尺度的多体相互作用模拟，这些高通量自动流程软件都无法完全满足需求。

我们围绕催化合金材料模拟计算的应用场景，综合评估和借鉴了多类高通量计算软件，充分利用 Python 强大的功能扩展、可视化工具支持和机器学习库支持，整合 MP 的 MongoDB 数据库支持的工作流程管理模块 FireWorks 和 ASE 的灵活建模功能，开发了适应异质界面催化的高通量自动流程软件。为了适用催化材料模拟的需要，我们主要开发的模块包括

- 对称性分析模块，实现电子结构的标准化能带 \vec{k} -path 自动生成，获得更完备的材料电子结构；
- 通过 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法，将电子结构计算的效率提升约一个数量级
- 应用机器学习方法，优化电子结构尺度计算的原子间相互作用，获得分子动力学尺度下的力场 (DFT-MD 跨尺度耦合)
- 在容错模块 Custodian 的支持下，完整的计算流程具有一定的鲁棒性 (Robustness)

应用该自动流程软件，以甲烷的催化燃烧为牵引，我们得到了 CH₄ 在催化剂作用下的反应机理：

1. 在贵金属催化剂上，CH₄ 催化燃烧的反应机理为：在贵金属催化剂的作用下，CH₄ 解离吸附为 (CH₃·) 或亚甲基 (·CH₂·)，它们与贵金属表面所吸附的氧作用，直接生成 CO₂ 和 H₂O，或者生成甲醛 (HCHO)，甲醛再与贵金属所吸附的氧进一步反应生成 CO₂ 和 H₂O。一般认为，甲醛作为中间物质，在反应温度下，一旦产生就快速分解为 CO 和 H₂，而不可能以甲醛分子形式脱附到气相中。
2. 非贵金属催化剂 CH₄ 催化燃烧的反应机理为：非金属盐通过吸附氧和晶格氧

的参与进行 CH_4 的氧化。非金属盐晶型结构可在较高温度下稳定，非金属盐中不同价态不同种类的金属离子固定在晶格中，在晶格中存在可迁移的氧离子(称为晶格氧)，非金属盐表面也能吸附氧气(称为吸附氧)。较低温度时，吸附氧起氧化作用，而在较高温度时晶格氧起作用。非金属盐离子的不同影响催化剂对反应物的吸附性质，吸附氧和晶格氧的活性是影响催化剂活性的主要因素。

6.2 后续工作

随着研究对象的日益复杂，对高通量自动流程软件的需求也将更高。该思路已经应用到国家重点研发计划“材料基因工程关键技术与支撑平台”中的“高通量并发式材料计算算法和软件”项目(项目编号：2017YFB0701500)中。Ni-基单晶高温合金是重要的先进航空发动机的关键材料，在材料基因工程课题中，重点研究的内容之一就是通过高通量计算得到该类合金材料的原子间相互势函数的正确描述。高温强度与高熔点元素的含量有直接关系。第三、四代单晶高温合金中加入的高熔点元素浓度高达 20wt.% 以上，高浓度的高熔点元素使得合金极易析出不稳定相，明显影响合金的使用寿命。课题以调控合金化学元素的适宜匹配为关键科学问题之一。同时平行的结合热力学及动力学计算研究合金元素对不稳定相析出行为的影响，并进行对相应的理论分析及预测。获得 Ni-基单晶高温合金的组织稳定性控制方法。将在高通量并发式集成计算结果的基础上，研究 Ni-基单晶高温合金多元体系的稳态及亚稳状态，优化合金组织结构。同时基于热力学及动力学模拟结合显微组织分析的方法，研究合金元素在固溶和时效过程中的扩散规律以及相的演变规律。这部分工作的核心微观机制，就是确定组分元素原子间的相互作用。确定重元素间的多体相互作用势一直是计算物理中的重点和难点，近年来随着机器学习方法和软件的普及，利用多种优化算法获得多体相互作用势的研究也取得了不小的进步，研究 Ni-基单晶高温合金中的多体相互作用。由于 Ni-基单晶高温合金的元素组分复杂，为获得足够多的机器学习的训练数据，必须有强大的高通量多尺度计算支持，因此除了引入和发展 Python 的机器学习模块，针对 Ni-基单晶高温合金计算过程中，要求完成优化 ≥ 500 作业量级的高通量并发式计算任务。

我们后面考虑以 Ni-基单晶高温合金材料为牵引，发展可支持 ≥ 1000 作业量级的高通量并发式计算、可将量子力学、热力学、动力学及力性自洽的多尺度建模及跨层次桥接流程的软件平台，该平台集成的机器学习模块，将瞄准的 Ni-基单晶高温合金材料的原子间相互作用势精确表示，服务 Ni-基单晶高温合金材料的组分-性能优化。通过该应用需求的牵引，提升高通量自动流程软件平台对复杂体系

的原子间多体相互作用的模拟能力。

在 FireWorks 支持的框架中,发展高通量并发式计算与多尺度建模方法相结合,构建高通量多尺度序列算法,实现量子力学、多尺度与高通量并发式计算相集成的全链条计算方法和软件系统;多尺度建模方法学主要由材料科学与物理学发展所驱动。实现多尺度建模与算法,主要取决于对问题的物理洞察,预期与高通量并发式计算相集成,可解决具有多自由度的复杂体系问题,对揭示材料内禀性质及合金设计具有重要意义。多尺度建模方法学中的一个关键性问题为:在跨越空间尺度与学科交叉中创新发展“桥接”模式。发展多尺度建模及跨层次桥接算法须将量子力学、热力学、动力学及力性自治于或分别内涵于解析表述之中,特别的物理及材料科学具本质意义,离散的微观结构是唯象行为的基础或源泉。多尺度现象的物理基础,源于原子间相互作用规律及对相关电子或电荷分布的深刻认识和表述。多尺度科学被外部技术需求和信息科学发展所牵引,同时也被材料科学快速低耗发展所推动。

参考文献

- [1] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [3] R. G. Parr, and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford University press, New York, 1989).
- [4] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
- [5] H. Koinuma, and I. Takeuchi, *Nature Materials* **3**, 429 (2004).
- [6] J. L. Spivack, J. N. Cawse, D. W. Whisenhunt, B. Johnson, K. V. Shalyaev, T. M. Jordan, M. R. Brennan, R. J. Kilmer, and E. D. Williams, *Applied Catalysis A: General* **5**, 254 (2003).
- [7] T. R. Bousie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. Lapointe, M. Leclerc, C. Lund, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, U. Tracht, H. Turner, J. Zhang, T. Uno, R. K. Rosen, and J. C. Stevens, *Jourmal of the American Chemical Society* **125**, 4306 (2003).
- [8] R. A. Potyrailo, B. J. Chisholm, W. G. Morris, J. N. Cawse, W. P. Flanagan, L. Hassib, C. A. Molaison, K. Ezbiansky, G. Medford, and H. Reitz, *Journal of Computational Chemistry* **5**, 472 (2003).
- [9] R. A. Potyrailo, and I. Takeuchi, *Mater. Sci. and Technol.* **16**, 1 (2005).
- [10] Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y.-I. Jang, B. Huang, and C. Ceder, *Nature* **392**, 694 (1998).
- [11] S. H. Oh, P. J. Mitchell, and R. M. Siewert, *ACS, Symposium Series* **12**, 495 (1992).
- [12] Y. Zhang, X. Wang, Y. Zhu, B. Hou, X. Liu, J. Wang, J. Li, and T. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **118**, 1999 (2014).
- [13] Z. W. Ulissi, A. J. Medford, T. Bligaard, and J. K. Nørskov, *Nat. Commun.* **8**, 14621 (2017).
- [14] V. Dupot, S.-H. Zhang, and A. Willians, *Chem. Engine. Sci.* **56**, 2659 (2001).
- [15] 严铭卿, 廉乐明, 焦文玲, 煤气与热力 **22**, 12 (2002).
- [16] 王运阁, 王树信, 张力, 王福君, 燃气和热力 **22**, 523 (2002).
- [17] 朱万美, 王运阁, 煤气与热力 **21**, 61 (2001).
- [18] 王军威, 田志坚, 徐金光, 化学进展 **15**, 242 (2003).
- [19] G. H. Jóhannesson, T. Bligaard, A. V. Ruban, H. L. Skriver, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 255506 (2002).
- [20] D. P. Stucke, and V. H. Crespi, *Nano Letters* **88**, 1183 (2003).
- [21] www.materialsgenome.org
- [22] L. Yu, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 068701 (2012).
- [23] M. Z. Hasan, and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [24] G. K. H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12140 (2006).
- [25] W. F. Maier, K. Stöwe, and S. Sieg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 6016 (2007).
- [26] R. H. Taylor, S. Curtarolo, and G. L. W. Hart, *Phys. Rev. B* **84**, 084101 (2011).

- [27] A. N. Kolmogorov, S. Shah, E. R. Margine, A. F. Bialon, T. Hammerschmidt, and R. Drautz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 217003 (2010).
- [28] E. Nakamura, and K. Sato, *Nature Mater.* **10**, 158 (2011).
- [29] S. Yuasa, and D. D. Djayaprawira, *J. Phys. D* **40**, R337 (2007).
- [30] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, and Z.-L. Wang, *Science* **316**, 732 (2007).
- [31] R. V. Chepulskii, and S. Curtarolo, *ACS Nano*. **5**, 247 (2011).
- [32] H. Niu, J. Wang, X. Chen, D. Li, Y. Li, P. Lazar, R. Podloucky, and A. N. Kolmogorov, *Phys. Rev. B* **85**, 144116 (2012).
- [33] S. C. W. Setyawan, *Comput. Mater. Sci.* **49**, 299 (2010).
- [34] A. Jain, G. Hautier, C. J. Moore, S. P. Ong, C. C. Fischer, T. Mueller, K. A. Persson, and G. Ceder, *Comp. Mater. Sci.* **50**, 2295 (2011).
- [35] <http://www.qmip.org/qmip.org/Welcome.html>
- [36] J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R. S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A. M. Brockway, and A. Aspuru-Guzik, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2241 (2011).
- [37] A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. Castelli, R. Christensen, M. Dulak, J. Friis, M. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. Hermes, P. Jennings, P. Jensen, J. Kermode, J. Kitchin, E. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, and K. W. Jacobsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 273002 (2017).
- [38] X. Yang, Z. Wang, X. Zhao, J. Song, M. Zhang, and H. Liu, *Comp. Mater. Sci.* **146**, 319 (2018).
- [39] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller. *VASP the Guide*. Computational Materials Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8/12, A-1090 Wien, Austria, (2016).
- [40] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. Chiarotti, m. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [41] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. Verstraete, G. Zerah, and J. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).

- [42] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. J. Montgomery, R. Stratmann, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. Andres, M. Head-Gordon, E. Replogle, and J. Pople. *GAUSSIAN 03*. Gaussian, Inc, Wallingford, CT. Revision C.02
- [43] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [44] S. Curtarolo, L. W. H. Gus, B. N. Marco, M. Natalio, S. Stefano, and L. Ohad, *Nature Mater.* **12**, 191 (2013).
- [45] S. P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, and G. Ceder, *Electrochem. Commun.* **12**, 427 (2010).
- [46] J. C. Kim, C. J. Moore, B. Kang, G. Hautier, A. Jain, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A309 (2011).
- [47] S. P. Ong, S. Chlia, A. Jain, M. Brafman, D. Gunter, G. Ceder, and K. A. Persson, *Comp. Mater. Sci.* **97**, 209 (2015).
- [48] S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. Chevrier, K. A. Persson, and G. Ceder, *Comp. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013).
- [49] <https://cmr.fysik.dtu.dk>
- [50] J. Hummelshøj, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, and J. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 272 (2012).
- [51] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2175 (2009).
- [52] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *Zeitschrift Fuer Kristallographie* **220**, 567 (2005).
- [53] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Duak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsaris, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 253202 (2010).
- [54] J. J. P. Stewart, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **4**, 1 (1990).

- [55] Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. V. Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, D. A, B. D. D. A. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C. P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. Woodcock, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3172 (2006).
- [56] J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
- [57] F. Seitz, *The Modern Theory of Solid* (McGraw-Hill, New York, 1940).
- [58] C. J. Pickard, and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **62**, 4383 (2000).
- [59] M. Iannuzzi, and M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **64**, 233104 (2001).
- [60] C. Person, and C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun.* **177**, 280 (2007).
- [61] T. Kuebbing, K. Schwarz, S. B. Trickey, and J. B. C. Jr, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1251 (1971).
- [62] Erratum, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1519 (1971).
- [63] R. K. A. P. Bartók, and G. Csányi, *Phys. Rev. B* **87**, 184115 (2013). Errata: *Phys. Rev. B* 87, 219902 (2013); *Phys. Rev. B* 96, 019902 (2017)
- [64] 单明, 郭耘, 吴东方, 钟庆华, 卢冠忠, 化学通报 **66**, 715 (2003).
- [65] C. A. Mueller, M. Naciejewski, R. A. Koeppe, and et al, *Catal. Today* **47**, 245 (1999).
- [66] R. Burch, and P. K. Loader, *Appl. Catal. B* **5**, 149 (1994).
- [67] D. Ciuparu, and L. D. Pfefferle, *Appl. Catal. A* **218**, 197 (2001).
- [68] C. F. Cullis, and B. M. Willatt, *J. Catal.* **86**, 187 (1984).
- [69] D. Roth, P. Gélin, M. Primet, and et al, *Appl. Catal. A* **203**, 37 (2000).
- [70] E. Marceau, P. H. Lauron, and M. Che, *J. Catal.* **197**, 394 (2001).
- [71] Y. Mizushima, and M. Hori, *Appl. Catal. A* **88**, 137 (1992).
- [72] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, and et al, *Catal. Today* **59**, 69 (2000).
- [73] Z. Li, and G. B. Hoflund, *React. Kinet. Catal. Lett.* **66**, 367 (1999).
- [74] G. B. Hoflund, Z. Li, W. S. Epling, and et al, *React. Kinet. Catal. Lett.* **70**, 97 (2000).
- [75] S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, and et al, *Catal. Today* **59**, 19 (2000).
- [76] C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, and et al, *Catal. Today* **59**, 33 (2000).
- [77] K. Eguchi, and H. Arai, *Appl. Catal. A* **222**, 359 (2001).
- [78] P. O. Thevenin, A. Alcalde, L. J. Pettersson, and et al, *J. Catal.* **215**, 78 (2003).
- [79] H.-C. Wu, L. Liu, and S.-M. Yang, *Appl. Catal. A* **211**, 159 (2001).
- [80] M. Lyubovsky, L. L. Smith, M. Castaldi, and et al, *Catal. Today* **83**, 71 (2003).
- [81] G. Pecchi, P. Reyes, F. Orellana, and et al, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74**, 897 (1999).
- [82] R. J. Grisel, P. J. Kooyman, and B. E. Nieuwenhuys **191**, 430 (J. Catal.).

- [83] R. J. Grisel, and B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* **64**, 69 (2001).
- [84] C. L. Pieck, C. R. Vera, E. M. Peirotti, and et al, *Appl. Catal. A* **226**, 281 (2002).
- [85] A. Ersson, H. Kusär, R. Carroni, and et al, *Catal. Today* **83**, 265 (2003).
- [86] H. Yamamoto, and H. Uchida, *Catal. Today* **45**, 147 (1998).
- [87] S.-J. Miao, and Y.-Q. Deng, *Appl. Catal. B* **31**, L1 (2001).
- [88] S. Ponce, M. A. Pena, and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B* **24**, 193 (2000).
- [89] M. Alifanti, J. Kirchner, B. Delmon, and et al, *Appl. Catal. A* **262**, 167 (2004).
- [90] L. Marchetti, and L. Forni, *Appl. Catal. B* **15**, 179 (1998).
- [91] K.-S. Song, C.-H. Cui, S. D. Kim, and et al, *Catal. Today* **47**, 155 (1999).
- [92] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, and et al, *Appl. Catal. B* **28**, 55 (2000).
- [93] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, and et al, *Appl. Catal. A* **265**, 207 (2004).
- [94] P. Artizzu-Duart, J. M. Millet, N. Guilhaume, and et al, *Catal. Today* **59**, 16 (2000).
- [95] T. F. Yeh, H. G. Lee, K. S. Chu, and et al, *Mater. Sci. Eng. A* **384**, 324 (2004).
- [96] J. M. Sohn, S. K. Kang, and S. I. Woo, *J. Mol. Catal. A* **186**, 135 (2002).
- [97] R. W. Sidwell, H.-Y. Zhu, B. A. Kibler, and et al, *Appl. Catal. A* **255**, 279 (2003).
- [98] V. R. Choudhary, S. Banerjee, and S. G. Pataskar, *Appl. Catal. A* **253**, 65 (2003).
- [99] Y. Lou, J. Ma, W. Hu, Q. Dai, L. Wang, W. Zhan, Y. Guo, X.-M. Cao, Y. Guo, P. Hu, and G. Lu, *ACS Catalysis* **6**, 8127 (2016).
- [100] Y. Zhang, X.-D. Wang, Y.-Y. Zhu, B.-L. H. andf X.-F. Yang, X. Liu, J.-H. Wang, J. Li, and T. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **118**, 1999 (2014).
- [101] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet, and E. Tena, *Catal. Today* **83**, 45 (2003).
- [102] J.-G. Wang, C.-J. Liu, Z.-P. Fang, Y. Liu, and Z.-Q. Han, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1653 (2004).
- [103] J.-G. Wang, and C.-J. Liu, *J. Mol. Catal. A* **247**, 199 (2006).
- [104] G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [105] G. Kresse, and J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [106] G. Kresse, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [107] G. Kresse, and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [108] X.-M. Cao, R. Burch, C. Hardacre, and P. Hu, *Catal. Today* **165**, 71 (2011).
- [109] B. Yang, X.-Q. Gong, H.-F. Wang, X.-M. Cao, J. J. Rooney, and P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15244 (2013).
- [110] X.-T. Sun, X.-M. Cao, and P. Hu, *Sci. China Chem.* **58**, 553 (2015).
- [111] X.-M. Cao, R. Burch, C. Hardacre, and P. Hu, *J. Phys. Chem. C* **115**, 19819 (2011).
- [112] W. Hu, J. Lan, Y. Guo, X.-M. Cao, and P. Hu, *ACS Catalysis* **6**, 5508 (2016).
- [113] M. V. den Bossche, and H. Gronbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12035 (2015).
- [114] M. Tian, A.-Q. Wang, X.-D. Wang, Y.-Y. Zhu, and T. Zhang, *Appl. Catal. B* **92**, 437 (2009).
- [115] Y.-Y. Zhu, X.-D. Wang, A.-Q. Wang, G.-T. Wu, J.-H. Wang, and T. Wang, *J. Catal.* **283**, 149 (2011).
- [116] G. Groppi, M. Bellotto, C. Cristiani, and P. Forzatti, *J. Mater. Sci.* **34**, 2609 (1999).

- [117] T. H. Cardner, J. J. Spivey, E. L. Kugler, A. Campos, J. C. Jissam, and A. D. Roy, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7888 (2010).
- [118] L. Lietti, C. Cristiani, G. Groppi, and P. Forzatti, *Catal. Today* **59**, 191 (2000).
- [119] G. Groppi, C. Christiani, and P. Forzatti, *Catalysis: A Specialist Periodical Report* **13**, 85 (1997). Royal Society of Chemistry
- [120] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, and A. Datye, *Catal. Rev.* **44**, 593 (2002).
- [121] Y.-H. Chin, and E. Iglesi, *J. Phys. Chem. C* **115**, 17845 (2011).
- [122] D. Ciuparu, and L. Pfefferle, *Catal. Today* **77**, 167 (2002).