



能源材料的第一性原理模拟

范雪婷, 黄剑兴, 樊祺源, 文小健, 岳会利, 程俊*

固体表面物理化学国家重点实验室; 能源材料化学协同创新中心; 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: chengjun@xmu.edu.cn

收稿日期: 2017-04-25; 接受日期: 2017-09-11; 网络版发表日期: 2017-11-23

国家自然科学基金(编号: 21373166, 21621091)和国家“青年千人”计划资助项目

摘要 能源问题是目前我国面临重要问题之一, 这一问题的解决是我国实现可持续发展战略的重要环节. 能源化学的发展对于能源问题的解决具有重要意义. 理论计算与实验观测的结合可以促进能源化学更快更好地发展. 目前, 理论计算已经广泛应用于能源化学中的各个领域, 包括碳基能源化学、电能转化与存储以及太阳能能源化学等. 本文综述了理论计算在能源化学这些重要领域应用的研究现状及发展趋势, 并提出了在进一步发展和应用中所面临的关键科学与技术问题. 最后, 文章对理论计算在能源化学中应用的未来发展方向进行了展望, 建议了几个可能的重点基础研究方向, 以期达到理论计算应用于在能源化学这一领域的终极目标——理论设计高效廉价的新型能源材料.

关键词 能源材料化学, 理论计算, 界面计算, 外场模拟, 数据分析

1 引言

能源问题是我国可持续发展战略中面临的一个重要问题. 由于具有多学科交叉的特点, 能源问题的解决需要依赖于化学、物理、材料科学与工程技术的协同发展与合作. 在当今以材料学科为首的多个实验科学领域突飞猛进的时代中, 这些学科的进一步发展往往需要坚实的理论为基础. 另一方面, 计算模拟方法发展到现今的程度, 无论是微观还是宏观的时间和空间尺度, 都有相应的计算方法来模拟实验观测的化学和物理过程. 很多成功的例子已经证明理论计算可以帮助实验学家更好地理解实验观测的现象, 并且为实验发展提供新思路. 可以预见理论计算将在能源化学这一新兴学科中占据一席之地.

能源化学中的很多过程都涉及化学能与其他多种形式能量(光、电、热等)的转化, 主体都有化学反应, 因此计算模拟应该考虑电子结构效应. 能源化学中的理论研究应以第一性原理计算方法(如密度泛函理论等)为主体, 结合其他计算方法(经典力场、粗粒度、连续介质、分子动力学、蒙特卡洛等)模拟外场调控下的复杂多相界面过程.

目前, 理论计算已经广泛应用于能源化学中的各个领域, 主要包括碳基能源化学、能量转化与存储以及太阳能能源化学等. 本文第二部分简要概述了理论计算在能源化学这些重要领域应用的研究现状及发展趋势. 虽然理论计算在能源化学中的应用已取得显著成果, 但是更加广泛的应用还存在诸多限制和瓶颈. 文章在第三部分提出了理论计算在能源化学中进一

引用格式: 范雪婷, 黄剑兴, 樊祺源, 文小健, 岳会利, 程俊. 能源材料的第一性原理模拟. 中国科学: 化学, 2018, 48: 9–17
Fan X, Huang J, Fan Q, Wen X, Yue H, Cheng J. First principles simulations of energy materials. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 9–17, doi: [10.1360/N032017-00077](https://doi.org/10.1360/N032017-00077)

步应用所面临的关键科学与技术问题, 包括结合不同领域的知识概念和计算方法, 发展新方法以准确模拟能源体系中包含的复杂多相界面(如固液、固固和固体分子界面等); 引入外场以研究能源材料在外场作用下的结构、性质以及活性的变化; 高精度电子结构计算方法的发展以及发展方法研究电荷转移反应的动力学以更好地研究能源化学中的电荷转移过程. 文章的最后一部分对理论计算在能源化学中应用的未来发展方向进行了展望, 提出了建议重点支持的3个基础研究方向: (1) 进一步创新发展理论方法来处理极为复杂的能源体系; (2) 建立新的或完善现有的理论框架, 帮助真正理解能源体系的基本规律和运作原理, 进而提出一个或多个既能衡量材料活性又能容易计算获得的参数量(descriptor); (3) 通过计算大量的物质结构, 建立完备的材料数据库, 并结合计算信息学中的手段, 更加有效地来进行材料的高通量筛选并预估材料的活性, 最终达到理论设计高效廉价的新型材料的目的.

2 研究现状及发展趋势

2.1 碳基能源化学中的理论催化

碳基能源化学所涉及的绝大多数化学过程(如碳和甲烷的水煤气重整和费托反应等)都是固体表面上的非均相催化反应. 随着催化工业的快速发展, 传统的试错法已经无法满足要求, 因此如何合理地设计/筛选催化剂是现在非均相催化反应面临的重要问题, 首要就是找到决定反应转化率和选择性的主要参数. 然而, 对反应机理在原子层面上认识的缺乏极大地限制了非均相催化剂的设计. 幸运的是, 在过去的二、三十年里, 第一性原理方法计算模拟和反应动力学的流行, 对表面科学和非均相催化领域的发展起到非常重要的推动作用, 被公认为是理论计算化学对实验学科提供支持和帮助最为成功的案例之一. 特别是基于密度泛函理论的计算方法不仅能快速且相对准确地计算分子在固体表面的吸附过程, 而且能有效地计算表面基元反应的能垒. 进而, 结合动力学模拟方法(如微观动力学和动力学蒙特卡洛), 理论计算学家可以从微观尺度研究反应机理、催化剂活性和选择性等.

同时, 催化化学中一些概念和理论也得到了密度泛函理论计算的验证和拓展. 例如, 理论计算验证了固体表面上的很多基元反应的能量和能垒的线性关

系, 得到催化化学中大家熟知的Brønsted-Evans-Polanyi (BEP)关系^[1]. 这一关系提供了一种从热力学性质计算反应能垒的方法, 将原本复杂的化学体系简单化. 另外, 这一线性关系的确立还使得研究者能够定量地理解催化中著名的Sabatier规则, 即对于一个好的催化剂, 化学物种的吸附不能太强也不能太弱. 其结果就是现在在非均相催化中广泛应用的催化活性与吸附能的火山状曲线关系. 例如, Nørskov课题组^[2]研究了一氧化碳氢化反应在不同过渡金属催化剂上的活性, 发现了活性与CO解离吸附能的火山状曲线关系(图1), 并且提出了“催化窗口(chemical window)”的概念, 即在多数情况下, 当吸附能处于-2~-1 eV之间时, 催化性能达到最优. Hu课题组^[3]提出了两步催化模型, 同时考虑了反应的吸附和脱附两个过程, 将涉及多个键形成反应和分子解吸的多步骤过程认为是一步解吸过程, 克服了直接应用BEP关系困难的问题, 进一步加深了对火山状曲线的认识. 除此之外, 将BEP关系和其他线性关系相结合, 可以得到三维的火山状曲线. 例如, Hu课题组^[4]以CO氢化反应为例, 考虑到该反应涉及两个活性中间体, 绘制出转化频率(TOF)随C吸附能和O吸附能的变化曲面, 进而将传统的二维火山状曲线拓展到三维的火山状曲面, 揭示了多相催化的重要性, 同时解释了多相催化剂相对于单相催化剂的独特优势, 并且提出以多相催化剂作为催化剂设计模型的观点.

催化活性的火山状曲线关系为寻找更高效催化剂提供了良好的理论基础, 将原本极为复杂的催化反应过程大大简化, 催化剂的反应活性可以通过主要中

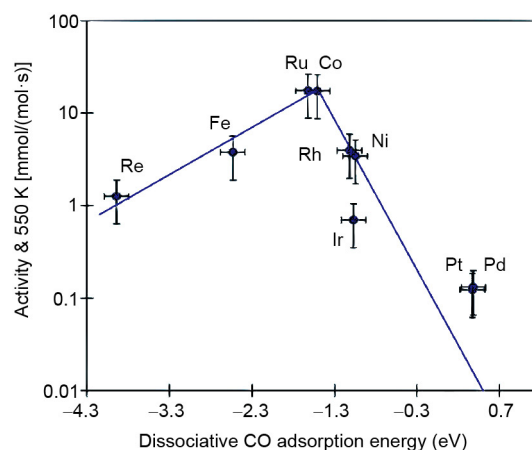


图1 一氧化碳氢化反应活性随CO解离吸附能变化的火山状曲线^[2] (网络版彩图)

间体的吸附能来衡量,而后者可以通过相对简单的密度泛函理论计算得到.这样,可以实现对大量已知或者未知的催化材料的组成和结构进行高通量筛选,这就是所谓的理论设计催化剂.通过结合对新材料稳定性及组分价格等因素的分析,最终将少数最有希望的新催化剂组分和结构建议给实验学家进行合成,并测试验证其活性.事实也证明通过计算吸附能理论设计催化剂的方法可行.例如,通过合金的方法,新型高活性合成氨催化剂被理论预测并合成出来^[5].总之,BEP关系和火山状曲线不仅可以作为理解不同催化剂或不同活性位点催化活性的基础,而且,它也是高通量筛选和理论设计催化剂的有力指导.

2.2 理论化学在能量转化与存储中的应用

能源化学涉及很多电化学体系,它们主要研究电荷(电子和离子)在多相环境下的转移.复杂的多相界面和带电体系给计算模拟,特别是基于第一性原理的方法,带来巨大的挑战.然而,计算学家们利用一些基于研究体系的热力学性质的巧妙近似,对很多电能转化与存储体系进行了一系列的研究,并且取得了惊人的进展.最为熟知的两个典型例子是燃料电池和锂电池的计算模拟.在氢氧燃料电池的研究中,Nørskov等^[6]提出了一个简化的热力学超电势模型,并将相对比较简单的气相表面计算方法拓展到电极界面体系中,通过直接计算并比较析氢和氧还原反应中各步加氢反应能量来估算电极材料的超电势(图2).虽然该模型有诸多的近似假设,如简化了电压和pH对反应能量的影响,也忽略了动力学超电势等,但是它在实际应用中被证明非常有效.例如,该方法被用来估测并比较多个过渡金属上的氧还原反应的热力学超电势,进而发现催化活性与氧的表面吸附能呈火山状曲线关系.这和上面所讲的非均相催化中的火山状曲线催化活性不谋而合,不同之处在于电催化中所涉及的电化学环境要更加复杂.计算出来的金属活性与实验相符,其中活泼、但是昂贵的铂催化剂确实靠近活性火山状曲线的顶端.后续的很多关于氧还原的研究都是基于这些前期的研究.例如,Nørskov等^[7]研究了火山曲线上催化活性较高的ORR催化剂Pt(111)上的氧还原的机理.另外,通过合金化处理可以调节氧的表面吸附能,从而得到催化活性高的ORR催化剂.Nørskov等^[8]根据氧的表面吸附能和ORR催化剂催化活性的火山曲线关系,利用密度泛函理论计算了氧的表面吸附能,据

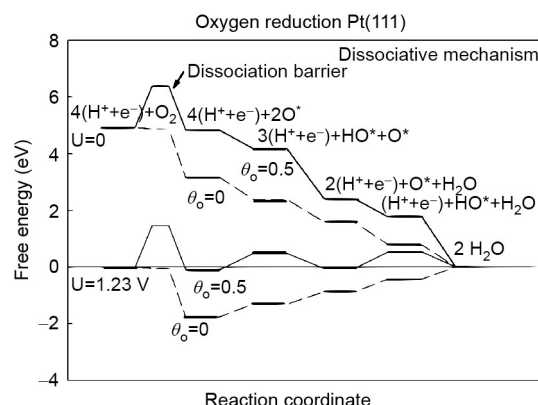


图2 铂(111)表面上氧还原反应的自由能量图.通过反应中间体的能量来估测反应的热力学超电势^[6]

此预测了一系列二元表面合金对于氧还原反应的催化活性,并对筛选出的活性较高的合金在真实燃料电池运行条件下(酸性、低温、高电位等)的稳定性进行了测试计算,以此来寻找高活性的合金催化剂.虽然根据稳定性计算,发现筛选出的高活性的二元表面合金催化剂稳定性不好,但是这一研究为系统地寻找活性高且在真实的燃料电池运行条件下可以稳定存在的ORR催化剂提供了新思路.对于析氢反应,Greeley等^[9]通过密度泛函理论,估算热力学超电势和计算氢的表面吸附能,也发现不同金属的电催化活性具有火山状曲线的特征.他们结合高通量筛选的方法理论预测出既稳定又比纯铂活性更高的铂铈合金,后续实验合成出这种新型合金也证实了其更高的活性.虽然目前对氢氧燃料电池的研究已取得了初步成果,然而目前计算使用的模型还过于理想,无法准确描述复杂的多相界面、双电层等对反应的影响.要更加深入地理解影响氢氧燃料电池的关键因素,还需要突破现有计算方法的瓶颈,发展新的方法.

对于锂离子电池,Ceder课题组^[10]基于密度泛函理论计算系统地研究了锂离子电池中电极材料的嵌锂性质,通过对锂离子正极材料的理论研究,他们发现一类富锂的无序结构($\text{Li}_{1.211}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$)具有良好的锂离子传导性质和高储能密度,拓展了人们通常的认知——高效的锂离子电池的正极材料应该具有有序的结构.这也为寻找正极材料的替代物另辟蹊径.由于熵的影响较小,可以使用充放电前后电池体系的能量变化来估计电池的电压^[11,12].这一方法可以应用于寻找可能的高电压电池材料,结合高通量筛选方法,

Ceder等^[13]预测了一类具有高安全性、低成本的钠离子正极材料. 过渡态计算方法也被应用于电极材料或固体电解质以模拟锂离子在其中的扩散过程, 这一过程与电池的倍率性能相对应. Li等^[14]经由计算固体电解质材料 β -Li₃PS₄中锂离子的扩散路径, 提出适量掺杂O的改性方式. 这一策略也已被实验证实行之有效. 此外, 基于第一性原理的计算方法还可以用于研究锂离子电池的相图^[15]、热力学稳定性^[16]和电化学稳定性^[17]. 迄今为止, 对于电极或电解液的理论计算大部分基于理想状态, 即电极材料为规则晶体且组分等在充放电过程中保持不变. 但在电池系统中, 由于复杂的副反应和部分反应的不可逆性, 材料的结构、形貌以及界面性质都在变化且对计算模拟有较大影响. 由于实验观测手段的限制, 亟需多尺度计算方法, 在不同时间、空间尺度上模拟电池材料, 从而理解影响电池性能的关键因素.

2.3 理论化学在太阳能能源化学中的应用

太阳能能源化学主要涉及半导体在外加光场的作用下载流子(电子和空穴)的激发、分离, 以及进一步由载流子所引发的化学反应过程, 而理论模拟在太阳能能源化学多个方面的基础研究中起到重要作用. 例如, 第一性原理方法可以有效计算半导体材料的能带结构, 很好地帮助理解甚至预测材料的吸光性能和效率, 从而帮助寻找高性能的催化材料. 在太阳能化学中, 界面间电荷传输过程是至关重要的一步, 其中包括光伏太阳能电池中载流子在固固界面(异质结)的分离、光解水电池中电子空穴在固液界面上水氧化析氧反应过程、光敏电池中有机染料分子吸收光能致使电子注入到半导体导带的过程等. 这些均需要深入研究界面间电荷传输过程, 而理论模拟可以很好地帮助理解这一过程. 固固界面的模拟在计算固体物理领域已经有较长时间的积累. 例如, 计算不同固体在界面间的能带排列方法相对比较成熟. 然而, 因为固固界面原子排布和电子结构(如缺陷电子态等)往往比较复杂, 且很多时候与合成方法相关, 所以该领域仍然有很多问题亟待解决. 另一方面, 固液界面和固体有机分子的理论研究相对较新. 之前对于固液界面的描述大部分只是涉及表面的单个、单层的水分子, 或是采取半经验的计算方法, 对真正的固液界面问题涉及较少. 例如, 对于金属氧化物(氢氧化物)零电荷点(PZC)的计算, 常用的两种计算方法MUSIC和SBE模型

都是半经验的方法^[18,19], 虽然它们对于很多体系都能给出比较准确的结果, 但是这两种方法需要实验参数的辅助, 而且对一些复杂的体系很难在微观上给出很好的解释. 因此, 对固液界面更加真实准确的模拟逐渐引起人们的注意. 与固固界面类似, 界面间的电子能级排列同样在固液界面和固体有机分子上的电荷转移过程中至关重要. 目前, 该领域已经成功发展了一些新的理论方法来计算这一重要的热力学性质. 例如, Cheng等^[20]用密度泛函理论分子动力学模拟(DFT based molecular dynamics, DFTMD)的方法对TiO₂/H₂O界面的电子能级排列进行了研究, 其中除了因为DFT的离域误差导致VBM的位置偏差大之外, 获得的CBM的位置与实验值吻合, 从该工作中也可以看出溶剂水对固体能带结构的影响很大, 不可忽略. 虽然如此, 界面结构和电子态等仍需要进一步研究从而帮助理解其对界面电荷转移的影响. 与固固界面不同的是, 固液界面上的电子或空穴最终会导致发生氧化还原反应, 从而最终将太阳能转化成化学能存储起来. 这部分的理论研究目前仍然主要使用Nørskov的热力学超电势模型^[6]. 该模型通常假设电子和质子转移是协同反应机理, 但是在一些氧化物界面, 人们通常认为质子和电子转移反应是分步进行的. 在协同机理中, 只需要计算电中性的加氢或脱氢反应能, 在通常的周期边界条件下计算比较容易. 然而, 对于分步机理中的单个电子或质子转移反应过程, 则需要计算带电中间体, 在周期边界条件下理论计算比较复杂. 最近, Cheng等^[21]发展出一套能够计算电子、质子转移反应的自由能(即氧化还原电位和pKa)的新方法, 并将其应用于二氧化钛界面上水氧化中的耦合质子电子转移反应(proton coupled electron transfer, PCET)上. 如图3所示, 他们进一步提出一个电子、质子能级图来帮助理解催化剂界面上PCET反应包含的电子和质子两个方面的热力学超电势, 并且说明对于一个好的催化材料, 各步电子、质子转移基元反应所对应的电子、质子能级应该分别在同一水平线上. 这对固液界面质子电子转移反应的研究具有重要意义.

3 关键科学与技术问题

3.1 界面的模拟

众多的能源体系往往都包含多相界面(如固液、

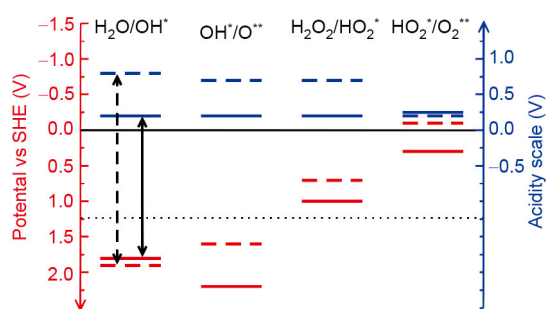


图 3 二氧化钛表面上水氧化反应的电子和质子能级图^[21] (网络版彩图)

固固和固体分子界面等), 能源体系的效率很大程度上取决于界面的一些化学和物理过程的优化程度. 而界面的计算模拟是一项非常困难的任务, 其需要兼顾至少两项的性质和特点. 例如, 固液界面模拟需要同时考虑固体的电子结构性质和动态溶剂化效应, 而这两个方面往往在传统上分属于量子力学和统计力学两个不同的研究领域. 因此, 在界面的理论研究上, 研究人员必须要融会不同领域的知识概念和计算方法才能处理界面问题. 密度泛函理论分子动力学模拟对于描述固液界面是个很好的选择, 结合自由能计算方法可以计算获得界面反应的自由能, 缺点是该方法过于昂贵, 但是考虑到当前计算机软件和硬件的快速发展, 相信未来该方法能在固液界面的研究中起到重要的推动作用. 由于界面体系的复杂性, 多学科交叉势在必行, 这给计算化学家们带来很多机遇, 同时也要面临更大的挑战. 如何有效掌握其他相关领域的新概念和新方法, 并将其与当前传统领域的知识、方法巧妙地结合起来, 将是进一步发展理论新方法模拟界面过程的关键.

3.2 外场作用的引入

能源体系都涉及各种能量形式的相互转化, 如光伏电池中光能转化成电能, 燃料电池、锂离子电池等化学电池中化学能和电能的相互转化, 太阳能转化电池是光能转化成化学能, 热电材料体系是热能转化成电能等. 另外, 在光场作用下的金属(金、银等)纳米粒子产生的等离激元被发现能提升一些反应的活性, 并且促使化学键的定向转化. 因此, 能源材料在外场作用下的结构、性质以及活性的变化对能源体系的效率有极大的影响. 理论化学该如何在材料模拟中引入外场是个很大的难题, 特别是固体材料模拟通常都

采用虚拟的周期边界条件. 在这种非真实的边界条件的假设前提下, 加入外场甚至在概念上都有很多难点, 计算结果的物理意义往往也不明晰. 计算固体物理学家Resta和Vanderbilt^[22]开创了现代的贝利相位极化理论(Berry phase modern theory of polarization), 为在周期边界条件下外加电场的理论方法奠定基础. 最近, 这类方法被发展应用到固固界面上, 研究传统电容器和顺电材料. 类似方法有希望可以拓展到研究固液等其他界面上. 然而, 液体在电场作用下的介电弛豫本身在微观尺度上是个极为复杂的物理过程, 该类方法应用到固液界面体系仍需要克服理论框架中的重重困难和程序算法中的难点. 类似的理论思想也可以被拓展到其他外场(如力场等)作用下的体系.

3.3 高精度电子结构计算方法的发展

电子结构理论是第一性原理计算的核心, 它的计算精度直接影响到理论计算的结果. 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法在过去二、三十年的时间里取得了飞速的发展和广泛的应用. 另一方面, 最近人们对密度泛函近似中的一些错误的严重性也认识得越来越清楚. 常用的密度泛函近似——广义梯度近似——在计算固体的能带结构和分子的电子能级等方面存在很大的偏差, 这为研究电荷(电子、离子等)转移——这一能源体系中的核心过程——带来巨大的困难. 这些偏差不仅仅是导致计算结果在数值上的一些定量差异, 在一些情况下甚至造成物理、化学概念上的定性错误. 后者是灾难性的, 因为它往往导致研究人员误入歧途. 近期, 更精确的密度泛函(如杂化泛函和双杂化泛函等), 还有最新的基于多体微扰理论的方法(如GW理论和随机相位近似等), 都得到很大的发展. 主要缺点是计算昂贵, 还有待进一步拓展理论方法和开发高速的程序算法. 另外, 很多能源化学中的物理化学过程涉及物质的电子激发态, 但是目前的计算电子激发态的方法有很大局限性, 亟待开发高效精确的理论新方法.

3.4 电荷转移的动力学模拟

目前, 理论计算方法对复杂的界面电荷转移反应的研究, 主要局限于对一些反应步骤的热力学的认识. 如前所述的Nørskov和Rossmeisl提出的热力学超电势模型, 仅仅是考虑反应的热力学参数来衡量电极材料的活性优劣. 理论方法更进一步, 就需要研究电

荷转移反应的动力学。值得注意的是这里包括动力学和热力学两个方面。对于一些绝热(adiabatic)或非绝热(non-adiabatic)过程, 电子转移速率可以用一些近似理论(如Marcus理论)估量, 从而估算反应的动力学(kinetics)。另一方面, 如在光敏电池体系中, 染料分子吸光后激发电子注入到半导体导带往往涉及体系的电子激发态, 我们还必须考虑电子的热力学(dynamics)。另一个近期比较热门的方向是纳米金属粒子(如金等)的等离激元效应驱动化学反应, 研究这类反应往往也需要考虑电子动力学。然而, 动力学理论研究面临很多困难, 目前一些计算方法也只是局限在较小体系和较短的时间尺度。当前的理论方法还需要取得巨大的突破和发展才能更好地研究能源化学体系中的电荷转移过程。

4 建议研究方向与重点研究内容

目前, 理论计算已经广泛应用于能源化学中的各个领域, 与实验仪器方法互为补充, 并取得显著成果。然而, 只有突破理论方法上的诸多限制和瓶颈问题, 理论化学才能在能源化学的研究中发挥更重要的作用, 这也为我国理论化学的发展提供重要契机。为了进一步加强我国的理论化学在能源化学中所发挥的作用, 并跻身当前国际理论研究的先进行列, 建议重点加强以下3个方向的基础研究。

4.1 基础计算方法的发展

尽管理论计算已经在能源化学的多个领域起到一些作用, 但是在处理极为复杂的能源体系理论方法上还需要进一步创新发展, 突破方法的瓶颈。以下计算方法有望在能源化学中得到广泛应用, 建议给予重点支持: 基于密度泛函理论分子动力学(DFTMD)的研究固液界面现象的方法, 探索界面电势分布、电子能态、耦合质子电子转移反应等; 在周期边界条件下引入外场(电、光、力场等)的方法, 研究体相和多相界面在外场作用下的微观行为; 快速、准确的电子结构计算方法, 包括高精度密度泛函(如双杂化泛函)、多体微扰理论(GW理论和随机相位近似等)、最新的随机量化方法(如full configuration interaction quantum Monte Carlo)及其传统的量化方法(如couple cluster theory等), 以保障电子结构计算的可行性和精确性; 直接自由能计算方法, 突破传统简谐振动假设计算振动熵的方

法, 精确考虑各种熵对自由能的贡献; 结合经典力场(classical force field)、粗粒化模型(coarse graining)、连续介电(dielectric continuum)等模型建立多尺度计算方法, 进而在更大的空间和时间尺度上模拟能源体系过程; 计算谱学的方法(振动、电子能谱、NMR等), 辅助实验仪器方法获得界面上分子尺度的微观结构信息; 高效的计算电子激发态的方法, 研究复杂的电子动力学过程。

4.2 新概念和新理论的提出

准确的计算就像精确的仪器测量一样, 让研究人员获得能源体系中的各种复杂的信息和数据, 然而真正理解能源体系的基本规律和运作原理, 还需要建立新的或者完善现有的理论框架。例如, 在非均相催化和电催化中, 催化活性往往通过表面吸附能的火山状曲线来理解, 而d电子能带理论从本质上解释了吸附能的强弱和过渡金属的电子结构(即所谓的d电子能带中心)的关系^[23]。然而, 最新研究表明, d电子能带理论在对合金的性质的理解上存在偏差。因此, 在研究复杂的合金催化材料时, 需要拓展现有的d电子能带理论。另一方面, 氧化物(特别是过渡金属氧化物)在能源体系中有广泛的应用, 然而由于电子能带结构中复杂的强相关作用, 目前还没有完备的理论框架来解释氧化物材料的活性与其电子结构的关系。未来亟需在对氧化物材料精确计算和深入理解的基础上建立完善的电子结构理论, 进而理解其活性和效率。此外, 实验学家们已经成功合成了很多具有不同微观结构的高效能源材料(纳米、亚纳米、单原子等), 公认材料的尺寸效应对活性有重要影响。单原子催化的概念更是在传统的非均相催化和均相催化间建立起一个桥梁, 这为理论学家提供了一个很好的机会, 建立一个更加完备的催化理论, 来理解并解释催化剂的尺寸效应。此外, 光照下的金属纳米粒子的等离激元效应被证明对化学反应有促进作用, 并且能提高一些反应的选择性。我们对其作用机制的认识还远不够, 新理论的提出或对现有理论的拓展不仅能加深对等离激元效应的认识, 而且能让我们通过合成不同组分、结构的金属纳米材料来达到对反应定向调控的目的。

4.3 高通量筛选、大数据和计算信息学的融合发展

理论设计新型材料是理论计算应用于能源化学这一领域的终极目标。目前的研究事实也证明了理论计

算指导设计新型材料的可行性,如通过计算吸附能结合高通量筛选理论设计催化剂,通过神经网络全局势函数发现新材料等^[5,9,24].通过理论计算指导材料设计需要基于对反应体系的深刻理解,并建立定量构效关系(quantitative activity structure relationship),进而提出多个可以衡量材料实际性能且易于通过计算获知的描述因子(descriptor)^[25],在一类或几类材料当中,通过计算大量的物质结构来进行材料的高通量筛选,并以给定的描述因子作为初步评估材料性能的判断标准.值得注意的是,寻找衡量材料活性的描述因子需要坚实的理论支撑.因此,上文所提及的新概念和新理论的发展是建立定量构效关系的重要保障.同时,高通量计算筛选也对计算的软硬件设施提出了要求,需要构建执行高通量计算的框架,选择合适且标准化的计算条件、自动化计算任务、高效的数据管理和处理等.

由于现代能源材料结构、组分类型越来越复杂,并且第一性原理计算方法往往有近似,不同计算软件和计算设置(如不同的密度泛函、基组)对同一材料的计算可能有不同结果,计算所得到的数据量也越来越大,最终研究人员需要处理的数据量异常庞大.为了分辨并利用有效计算数据,首先需要确保计算数据的可靠性和可重复性^[26],建立完备的物性数据库,再结合数据科学处理手段,进行数据挖掘(data mining)和数据统计分析(如machine learning).随着大数据时代的到来,数据收集、数据分析、数据处理技术的发展一日千里.引入这些高效的现代信息学技术,能让计算物理学家和计算化学家高效计算并分析数据,以统计的方法寻找计算和实验数据集内数据的关联性,建立不

同尺度上精确的定量构效关系并用于预测材料的性能.这样才能探索宏大的化合物空间(chemical space),最终实现高效理性设计廉价材料的目标.

近年来,世界各国政府都对这一领域给予大量支持和关注.美国政府为振兴制造业,于2011年提出雄心勃勃的“材料基因组计划(materials genome initiative)”^[27],希冀通过构建材料数据库来加快研发速度并减少研发费用.麻省理工学院的Ceder课题组^[28]发布了“Materials Project”项目,计算了大量无机材料体系并预测了一系列具有期望性能的材料.斯坦福大学Nørskov等^[29]的Catalyst Genome项目集中关注催化剂的筛选.此外,还有哈佛大学牵头的Clean Energy项目^[30],以杜克大学为首的AFLOW (automatic-FLOW for materials discovery)^[31],西北大学的OQMD (open quantum materials database)^[32]等.欧盟提出“地平线2020 (Horizon 2020)”项目支持计算化学家和物理学家、材料学家、计算机科学家等共同发展理论计算方法、开发计算软件并建设材料数据库,以此加强欧洲在高新材料领域的竞争力,其中包括瑞士洛桑联邦理工Mazari教授的MARVEL (materials’ revolution)项目^[33],德国马克斯普朗克研究所 Scheffler 教授的 NoMaD (novel materials discovery)项目^[34]及柏林大数据中心^[35]等.为实现“中国制造2025”,做到“材料先行”,要尽早、加快建设中国的“材料基因组”^[36],2016年国家重点研发计划启动实施了“材料基因工程关键技术与支撑平台”重点专项.由于这一方向在材料设计上具有巨大的潜力和广阔发展前景,建议未来在这一领域重点加强研究.

参考文献

- 1 Michaelides A, Liu ZP, Zhang CJ, Alavi A, King DA, Hu P. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3704–3705
- 2 Bligaard T, Nørskov JK, Dahl S, Matthiesen J, Christensen CH, Sehested J. *J Catal*, 2004, 224: 206–217
- 3 Cheng J, Hu P, Ellis P, French S, Kelly G, Lok CM. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1308–1311
- 4 Cheng J, Hu P. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10868–10869
- 5 Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH. *Nat Chem*, 2009, 1: 37–46
- 6 Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, Jónsson H. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17886–17892
- 7 Tripković V, Skúlason E, Siahrostami S, Nørskov JK, Rossmeisl J. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 7975–7981
- 8 Greeley J, Nørskov JK. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4932–4939
- 9 Greeley J, Jaramillo TF, Bonde J, Chorkendorff IB, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2006, 5: 909–913
- 10 Lee J, Urban A, Li X, Su D, Hautier G, Ceder G. *Science*, 2014, 343: 519–522

- 11 Mckinnon W. Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds. In: Bruce PG, ed. *Solid State Electr.* Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 163–198
- 12 Aydinol MK, Kohan AF, Ceder G, Cho K, Joannopoulos J. *Phys Rev B*, 1997, 56: 1354–1365
- 13 Chen H, Hao Q, Zivkovic O, Hautier G, Du LS, Tang Y, Hu YY, Ma X, Grey CP, Ceder G. *Chem Mater*, 2013, 25: 2777–2786
- 14 Wang X, Xiao R, Li H, Chen L. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 21269–21277
- 15 Ong SP, Wang L, Kang B, Ceder G. *Chem Mater*, 2008, 20: 1798–1807
- 16 Wang Y, Nakamura S, Ue M, Balbuena PB. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11708–11718
- 17 Parker VD. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 98–103
- 18 Hiemstra T, Venema P, Riemsdijk WHV. *J Colloid Interf Sci*, 1996, 184: 680–692
- 19 Sahai N. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 445–452
- 20 Cheng J, Sprik M. *Phys Rev B*, 2010, 82: 081406
- 21 Cheng J, Liu X, Kattitzi JA, VandeVondele J, Sprik M. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12046–12050
- 22 Resta R, Vanderbilt D. *Physics of Ferroelectrics*. Berlin: Springer, 2007. 31–68
- 23 Hammer B, Nørskov JK. *Adv Catal*, 2000, 45: 71–129
- 24 Huang SD, Shang C, Zhang XJ, Liu ZP. *Chem Sci*, 2017, 8: 6327–6337
- 25 Ghiringhelli LM, Vybiral J, Levchenko SV, Draxl C, Scheffler M. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 105503
- 26 Lejaeghere K, Bihlmayer G, Björkman T, Blaha P, Blügel S, Blum V, Caliste D, Castelli IE, Clark SJ, Dal Corso A, de Gironcoli S, Deutsch T, Dewhurst JK, Di Marco I, Draxl C, Dułak M, Eriksson O, Flores-Livas JA, Garrity KF, Genovese L, Giannozzi P, Giantomassi M, Goedecker S, Gonze X, Grånäs O, Gross EKV, Gulans A, Gygi F, Hamann DR, Hasnip PJ, Holzwarth NAW, Iușan D, Jochym DB, Jollet F, Jones D, Kresse G, Koepernik K, Küçükbenli E, Kvashnin YO, Loch IL, Lubeck S, Marsman M, Marzari N, Nitzsche U, Nordström L, Ozaki T, Paulatto L, Pickard CJ, Poelmans W, Probert MIJ, Refson K, Richter M, Rignanese GM, Saha S, Scheffler M, Schlipf M, Schwarz K, Sharma S, Tavazza F, Thunström P, Tkatchenko A, Torrent M, Vanderbilt D, van Setten MJ, Van Speybroeck V, Wills JM, Yates JR, Zhang GX, Cottenier S. *Science*, 2016, 351: 1394
- 27 Ward C. Materials genome initiative for global competitiveness. In: 23rd Advanced Aerospace Materials and Processes (AeroMat) Conference and Exposition. Charlotte, 2012
- 28 Jain A, Ong SP, Hautier G, Chen W, Richards WD, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson KA. *APL Mater*, 2013, 1: 011002
- 29 Nørskov JK, Bligaard T. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 776–777
- 30 Hachmann J, Olivares-Amaya R, Atahan-Evrenk S, Amador-Bedolla C, Sánchez-Carrera RS, Gold-Parker A, Vogt L, Brockway AM, Aspuru-Guzik A. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2241–2251
- 31 Curtarolo S, Setyawan W, Wang S, Xue J, Yang K, Taylor RH, Nelson LJ, Hart GLW, Sanvito S, Buongiorno-Nardelli M, Mingo N, Levy O. *Comp Mater Sci*, 2012, 58: 227–235
- 32 Saal JE, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C. *JOM*, 2013, 65: 1501–1509
- 33 NCCR MARVEL. <http://nccr-marvel.ch/>
- 34 NOMAD. <https://nomad-coe.eu/>
- 35 BBDC. <http://www.bbdc.berlin/start/>
- 36 汪洪, 向勇, 项晓东, 陈立泉. 科技导报, 2015, 33: 13–19

First principles simulations of energy materials

Xueting Fan, Jianxing Huang, Qiyuan Fan, Xiaojian Wen, Huili Yue, Jun Cheng^{*}

Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Corresponding author (email: chengjun@xmu.edu.cn)*

Abstract: Energy crisis is one of the major problems that China is facing, and energy materials chemistry plays an important role in addressing this critical issue. There is little doubt that computer simulations offer a useful means to help advance energy materials chemistry, complementary to existing experimental tools. As yet, a variety of computational methods have been successfully used in many related areas of research such as carbon based energy chemistry, energy conversion and storage, solar energy, etc. Here, we briefly summarize some recent progress in computer simulations (in particular, first principles methods based) of energy materials, aiming at identifying the current limitations of computational methods and the areas that require further investigation. Finally, we give an outlook for future development of computational chemistry in application to energy materials chemistry, and suggest a few possible research directions, bearing in mind the ultimate goal of computational design of new energy materials with better efficiencies and lower costs.

Keywords: energy materials chemistry, theory and computation, computation of interfaces, simulation of external fields, data analytics

doi: [10.1360/N032017-00077](https://doi.org/10.1360/N032017-00077)