中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 1 期: 255 ~ 273
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 催化基础研究前沿专刊

从机制到材料: 微观动力学赋能多相催化剂科学创制

来壮壮[1,2], 陈建富[2], 胡培君[2,3,4], 王海丰[2*]

1. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620
2. 绿色化工与工业催化全国重点实验室, 华东理工大学计算化学中心, 上海 200237
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AG, UK
4. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210
*通讯作者, E-mail: hfwang@ecust.edu.cn

收稿日期: 2025-10-02; 接受日期: 2025-11-19; 网络版发表日期: 2025-12-24
国家重点研发计划(编号: 2021YFA1500700)和国家自然科学基金(编号: 22203031, 91945302, 92045303, 22473043)资助项目

摘要 探索微观反应机制并实现活性预测/优化是高效催化剂科学创制的核心基础. 微观动力学作为连接微观反应过程和材料宏观性能的桥梁, 日益成为催化剂理性设计的关键手段. 本文重点综述了微观动力学在揭示催化反应机制、辨识材料催化性能决定因素及识别真实活性中心等方面所提供的定量视角. 结合这些研究进展, 探讨了微观动力学模型在描述宏观材料性能中的重要性及其应用于多相催化剂理性设计的显著优势, 并从数学层面阐释了最佳催化剂所遵循的自由能适配准则与结构特征, 为高效催化剂的定向设计/筛选提供了理论依据.

关键词 多相催化, 反应机制, 微观动力学, 活性理论, 催化剂设计

1 引言

自20世纪20年代起, 伴随活性中心理论、Langmuir-Hinshelwood动力学模型及过渡态理论等基础理论的发展, 研究者开始将动力学分析与先进表征技术相结合, 用以揭示催化反应机理并关联催化剂的宏观性能, 形成了该领域的传统研究范式[1,2]. 至20世纪末, 基于量子力学框架发展起来的密度泛函理论(density functional theory, DFT)[3~5], 因其在计算速度与精度之间的良好平衡而被广泛应用, 使得在微观层面系统研究催化反应机制成为可能, 从而为第一性原理微观动力学的建立与发展奠定了坚实基础.

DFT计算在原子尺度研究多相催化反应机理方面已展现出独特优势[6~8], 如能提供表面几何结构、电子性质以及基元反应步骤的能垒与焓变等关键信息. 尤其是, 这类能量信息常被作为判断催化行为可行性的重要依据. 然而, 多相催化反应通常是由众多基元反应过程耦合形成的复杂高维反应网络, 仅依靠对个别能量值的直接比较, 往往难以建立对反应机理的系统性理性认知. 此外, 在实际原位反应环境中, 催化材料结构可能发生动态演变, 从而导致反应机制随之改变, 进一步增加了机理研究的复杂性与不确定性[9,10]. 更

引用格式: Lai Z, Chen J, Hu P, Wang H. From mechanism to material: enabling rational design of heterogeneous catalysts through microkinetic modeling. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 255–273, doi: 10.1360/SSC-2025-0257

© 2025 《中国科学》杂志社

为关键的是，仅凭微观信息往往难以直接与宏观实验观测量(如反应速率、转化频率和选择性等)建立定量关联，这在很大程度上制约了从原子尺度深入理解和优化催化剂性能的能力.

基于第一性原理的微观动力学模型在多相催化研究中扮演着重要角色，它能够从原子尺度揭示催化反应的基本化学过程，并在理论计算与实验观测之间建立定量联系[11~14]. 目前主流的微观动力学建模方法主要包括基于平均场近似的微观动力学模型(microkinetic modeling, MKM)[15,16]与动力学蒙特卡罗模拟(kinetic Monte Carlo, KMC)[17,18]两类. 平均场模型通常假设表面物种和活性位点在纳米尺度上均匀分布，并通过引入覆盖度依赖的活化能来考虑吸附质之间的横向相互作用，该方法已被证实对准确预测催化活性至关重要[14]. 相比之下，KMC通过追踪吸附质在晶格位点上的空间分布及具体的横向相互作用，能够更精确地描述催化反应过程中的非均匀性特征. 尽管KMC在精度上优于平均场方法, 但由于其计算成本较高, 在实际应用中受到一定限制. 因此, MKM因其计算效率较高, 已成为研究多相催化反应机理的常用工具. 值得注意的是，研究者也在积极发展新方法以加速KMC，如复旦大学许昕课题组[19]发展的扩展唯象动力学方法(XPK)，有效推动了传统KMC方法中扩散和反应过程时间尺度耦合难题的解决，在保证催化活性评估精度的同时提升了计算效率.

典型的MKM以DFT计算为基础, 通过获取催化反应网络中各基元反应的热力学与动力学能量(如反应焓变与能垒)，结合实际反应条件，在稳态近似下构建相应的常微分方程组. 通过求解该微观动力学模型, 能够系统揭示催化反应的关键特征，包括最优反应路径、关键中间体与决速步骤、表面物种覆盖度、真实活性中心以及反应活性与选择性等，从而为催化剂的理性设计与性能优化提供理论依据. 目前，该领域常用的微观动力学工具包括Chemkin[20]、OpenMKM[21]、DETCHEM[22]、Cantera[23]、CatMAP[24]、Catalytic-FOAM[25]等以及本课题组自主开发的CATKINAS软件[26].

微观动力学的核心任务之一在于从复杂的催化反应网络中辨识决定催化性能的关键中间体与决速步骤，并以此为基础简化反应网络、建立清晰的化学图像，从而指导催化剂的定向筛选与理性设计. 当前主流的研究方法通常以关键物种的吸附能作为描述符, 通过“反应网络构建+BEP/线性关系降维+微观动力学模拟”的研究范式[27]，构建二维/三维火山型曲线/曲面, 直观揭示最优催化剂在描述符空间中的分布规律. 然而，该范式存在计算量庞大、相似反应体系重复执行等局限性. 值得注意的是，大量微观动力学分析表明, 即使再复杂的催化反应，实际决定活性的关键基元步骤常常不超过三步，表明复杂反应能够被约化[6,7]. 因此, 构建精确且简化的催化反应动力学模型, 从理论层面解析其中蕴含的活性规律，是加速催化剂理性设计的关键路径. 该方法有望推动催化剂设计范式从传统的第一性原理计算驱动向基础理论驱动的转变，为微观动力学理论的进一步发展奠定科学基础.

本文聚焦微观动力学方法在解析复杂多相催化体系及指导催化剂理性设计方面的部分研究进展，旨在阐述从微观反应机制到宏观催化性能之间的关联机制. 内容涵盖微观动力学软件CATKINAS的基础算法架构与功能特性，该方法在光、热等作用下对复杂反应路径的识别能力，真实条件下物种间相互作用和活性中心动态演变行为的动力学解析，以及催化反应模型在催化剂前瞻性设计中的具体实践. 基于对上述关键问题的探讨，本文同时致力于从原子尺度揭示宏观催化性能的调控机理, 通过构建结构-性能之间的定量关联, 深化对催化过程本质规律的理论认知.

2 微观动力学软件CATKINAS

当前，基于平均场近似的微观动力学模拟已被广泛应用于催化反应体系的定量解析[28]. 然而，真实催化反应过程中常常存在快慢基元步骤的强烈耦合，导致微分方程组出现刚性特征, 难以稳定求解. 此外, 复杂催化体系中的表面物种间相互作用以及多位点协同演化等现象, 也易导致求解算法收敛困难, 加剧理论与实验之间的偏差. 现有主流程序多采用牛顿法(Newton)进行求解(如Chemkin、CatMAP等)，对初值高度敏感，求解成功率有限，尤其在引入覆盖度依赖效应或多位点模型时, 该问题更为突出. 针对上述挑战, 本课题组[26,28]通过在该领域的长期积累，在基础算法发展与动力学结果分析等方面形成了阶段性进展，其在求解稳定性、收敛速度、准确性方面展现出显著优势.

2.1　新算法

在提升微观动力学求解能力与数值稳定性方面, 我们发展了三种高效算法以克服传统方法收敛难题. 首先, 提出了覆盖度监督自锁算法(SSIA)[29]. 如图1a所示, 该方法将低精度的ODE时间积分与高精度的牛顿法相结合, 实现了反应过程中快、慢事件的有效分离, 显著增强了微分方程组的收敛性. 该算法的核心机制是引入覆盖度敏感度参数$X_{i,m}$ (式(1)), 通过低精度时间积分快速判断表面覆盖度是否逼近准稳态; 一旦进入准稳态区间(norm(X) < ε, 式(2)), 系统将自动切换至牛顿法进行高精度求解, 利用其局部快速收敛特性获取满足精度要求的稳态解. 若未达到标准, 将会继续增加时间t以使覆盖度进一步积分, 直至评估满足阈值ε. 此外, SSIA算法在指数空间中生成初始覆盖度, 有效扩展了搜索范围并更真实地反映实际分布. 通过这一双级联锁策略, 显著提高了求解成功率, 并大幅减少了因无效迭代导致的计算资源浪费.

$$X_{i,m}=\frac{\mathrm{d}\ln\theta_{i,m}}{\mathrm{d}\ln t_i}=\mathrm{norm}\left(\frac{t_i}{\theta_{i,m}}\frac{\ln\theta_{i,m}}{\ln t_i}\right) \tag{1}$$

$$\mathrm{norm}(X)=\sqrt{\sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{k}X_{i,j}^2}\,\mathrm{norm}\left(\frac{1}{\theta_i}\frac{\partial\theta_i}{\partial t_i}\right) \tag{2}$$

其次, 开发了低精度粒子群优化(PSO)算法与高精度牛顿法相结合的混合方法(PNEWCS)[26]. 如图1b所示, 该方法利用PSO的全局搜索能力, 广泛生成和评估覆盖度分布. 将适应度函数设定为式(2), 可为牛顿法局部优化过程提供高质量的初始猜测, 避免陷入极端解区域. 与SSIA类似, PNEWCS同样在指数空间中初始化覆盖度, 以增强采样多样性和对实际分布的表征能力. 大量数值实验证实, 该混合策略在求解稳定性与效率方面均有显著提升. 尽管PNEWCS具备优异的

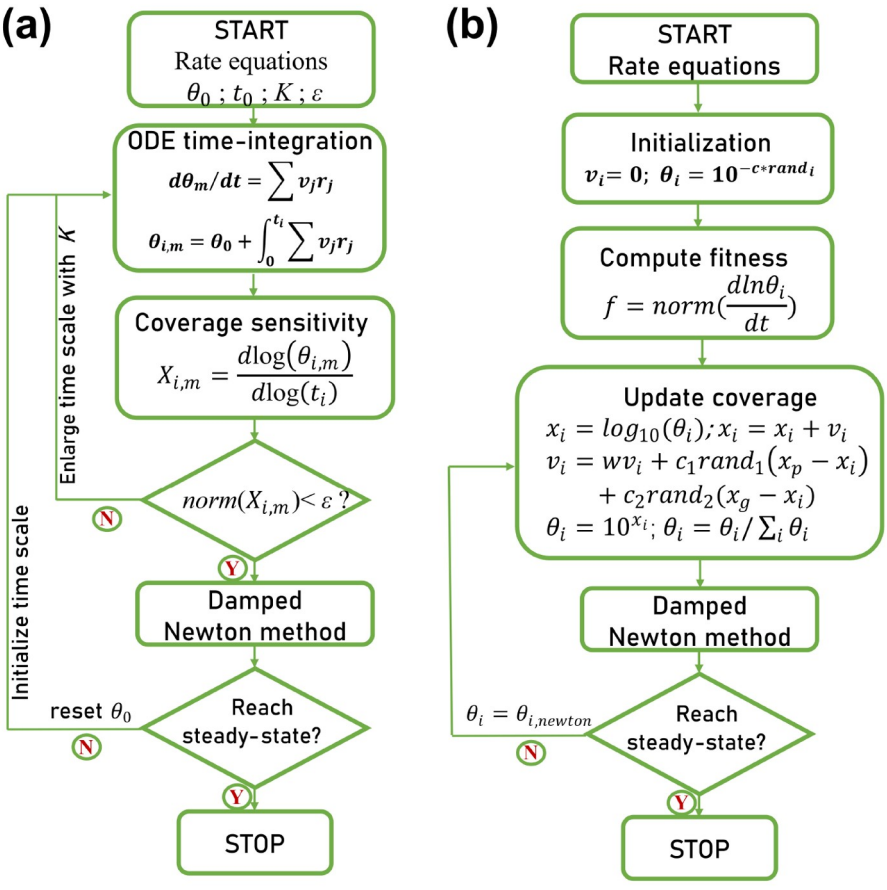


图 1　(网络版彩图) SSIA (a)和PNEWCS方法(b)工作流程[26]

Figure 1　(Color online) The workflow of SSIA (a) and PNEWCS method (b) [26].

收敛性能, 但其计算开销较为显著, 相应地CATKINAS进一步引入了并行处理机制, 以加速其整体求解流程.

最后, 发展了基于可逆度底层迭代算法(RIM)[30]. 该方法通过引入化学势表达形式简化动力学框架, 将反应速率表达式表达为电学欧姆定律形式(式(3)), 并可建立关于反应可逆度的解析表达式(式(4), z_i为基元步骤i的可逆度, 被定义为逆反应与正反应速率的比值[31]). 通过初始化可逆度参数, 可以直接计算反应速率与表面覆盖度, 无需显式求解微分方程组. 进一步, 通过迭代更新可逆度使覆盖度趋于稳态, 并结合高精度牛顿法可实现稳态解的高精度收敛. 与传统的修正牛顿迭代法相比, RIM方法对初值选择不敏感, 且通常具有更快的收敛速度. 此外, 该方法不依赖于任意精度计算流程, 在多个测试体系中表现出更高的求解成功率. 数值实验表明, RIM方法在收敛效率上较改进的牛顿迭代法提升可达3个数量级.

$$r=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\frac{\mathrm{e}^{\mu_{\mathrm{R}}/RT}(1-z_t)}{\sum_{i=1}^{m}\mathrm{e}^{\mu_i^{\neq}/RT}}\theta_*^{\,n}=\frac{U}{R_{K,\mathrm{tot}}}\theta_*^{\,n}=\frac{U}{R_{\mathrm{tot}}} \tag{3}$$

$$z_i=\frac{z_t\sum_{j=1}^{j=i}R_{K,j}+\sum_{j=i+1}^{j=m}R_{K,j}}{z_t\sum_{j=1}^{j=i-1}R_{K,j}+\sum_{j=i}^{j=m}R_{K,j}} \tag{4}$$

在CATKINAS的多级求解器架构中, 上述数值方法依据计算效率与收敛能力的协同优化原则进行层次化调用, 以实现求解速度与精度之间的有效平衡. 针对单点计算任务, SSIA算法凭借其在多数情形下良好的收敛效率被设定为首选求解策略, 而PNEWCS虽具有最优的收敛鲁棒性, 但由于其较高的计算开销, 被配置为多级求解流程的终极模块, 仅在其余方法无法收敛时启用. 该分级调用机制在保障全局收敛性的同时, 显著提升了CATKINAS的整体求解效能. 目前, 该求解器已在数十类典型反应体系及多种操作条件下完成系统性验证, 累计成功求解数百万个工况点, 在所有合理反应参数范围内均表现出良好的数值稳定性与物理合理性.

2.2 多功能特色及影响力

CATKINAS软件目前主要包括三大功能模块: 输入模块、求解器模块与后处理可视化模块. 如图2所示, 输入模块具备以下核心功能: (1) 支持用户自定义复杂反应网络的能垒与焓变信息, 允许以BEP/线性关系或函数形式进行灵活输入; (2) 自动实现反应条件下热力学自由能的校正; (3) 可根据具体催化体系自定义活性中心类型; (4) 兼容多种反应器模型; (5) 支持覆盖度依赖的动力学参数设置. 在求解器模块中, 程序集成并优化了多种数值算法的调用策略, 确保求解过程兼具稳定性、高效性与准确性. 在后处理模块中, CATKINAS提供灵活而强大的可视化功能, 可详细展示反应路径与性能指标, 包括反应活性与选择性分布、反应级数、表面物种覆盖度、基元反应可逆度、动力学与热力学敏感度分析、最优反应路径图、反应网络以及催化剂优化方向等. 用户可依据需求选择多种图形输出形式, 如饼图、条形图、曲线图、等高线图、势能面图及流程图等, 以直观呈现定量分析结果, 详细的示例可见文献[26]或CATKINAS手册(www.catkinas.com/manual).

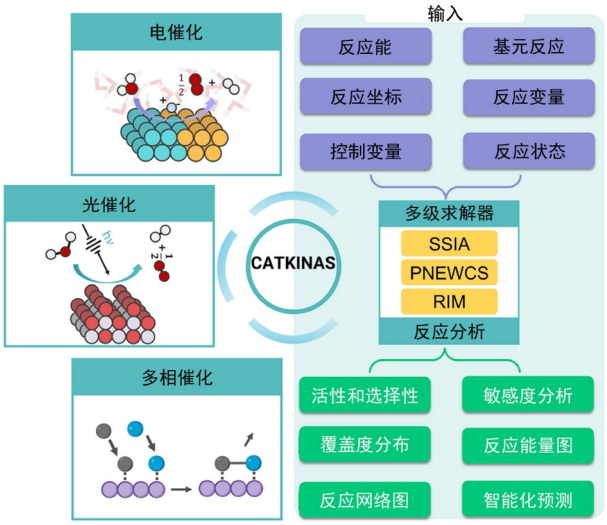


图 2 (网络版彩图) CATKINAS功能框架及应用场景[14]

Figure 2 (Color online) The abstract framework of CATKINAS and the corresponding application scenarios [14].

CATKINAS软件2020年10月正式上线(www.catkinas.com), 面向学术用户开放使用. 截至目前, 该软件已获得25个国家、188所科研机构的广泛使用. 该程序已有效助力国内外研究人员在光、电、热作用的复杂多相催化反应体系中取得系列研究成果[32~36]. 例如, Piccinin等[32]通过该软件系统解析了溶液环境中磁铁矿表面光催化析氧反应的全过程, 从微观层面揭示了多空穴协同反应机制的物理成因. 肖丰收等[33]结合实验与理论模拟, 发现钴硅沸石分子筛在丙烷脱氢反应

中表现出与工业铂催化剂相当的活性和选择性，为替代贵金属催化剂提供了新的可行路径. 肖建平等[34]则通过第一性原理计算与活性描述符分析，阐明了钴基催化剂在NO电还原反应中结构敏感性的物理化学起源，并进一步明确了最优活性中心应具备的配位环境与吸附能区间，为理性设计高选择性催化剂提供了理论依据.

3　CATKINAS在多相催化中的应用

多相催化反应体系具有高度复杂性，具体表现在反应网络路径多样、活性中心结构不均一，以及反应过程与局域微环境和活性位点之间存在动态耦合效应[8,37~40]. 在此背景下，利用微观动力学方法从复杂反应行为中抽提核心反应机制、催化作用模式与物理化学图像, 已成为实现催化剂理性设计的重要基础. 本节基于我们在光、热等典型催化体系中的前期研究，简要阐述微观动力学在反应机制解析中的具体案例应用. 进一步, 针对反应与催化剂耦合更为紧密的复杂体系，本节还将展示微观动力学在分析物种间相互作用、活性中心自适应演变、催化剂表面结构随反应环境动态重构等方面的能力. 需要说明的是, 研究中涉及的溶剂环境与电场等实际因素，均已整合至反应网络的自由能校正中，并作为微观动力学模拟的输入条件，实现了对真实反应环境下催化过程的动态模拟.

3.1　反应机制解析

3.1.1　室温下低浓度NO的氧化

氮氧化物(NO_x，主要成分为NO)是环境中主要污染物之一，如何在室温下实现低浓度NO_x的高效催化消除仍面临严峻挑战. 在多种NO_x处理技术中，NO催化氧化因其高效性与适用性广而被广泛关注，其中MnO_2基催化剂显示出潜在活性[41,42]. 然而, MnO_2的活性来源及其性能限制因素尚不明确，制约了该催化体系的进一步优化.

为此, 结合第一性原理计算与微观动力学分析, 系统研究了MnO_2在室温下催化低浓度NO氧化的反应过程[43,44]. 如图3a所示，通过构建包含Langmuir-Hinshelwood (LH)机理和Mars-van Krevelen (MvK)机理在内的复杂反应网络，基于DFT计算获得了各基元步骤的能垒和焓变，并在实际反应条件下将其校正为相应的自由能(表1). 进一步，将反应网络的能量参数作为输入文件，依托CATKINAS软件实现了系统的微观动力学分析.

表1列出了该室温NO氧化反应体系的微观动力学模拟结果，涵盖各基元步骤的反应速率、可逆度及敏感度等关键信息. 结果表明，NO分子优先吸附在五配位Mn位点(Mn_{5c})，而O_2则倾向于占据表面氧空位(O_{vac}). 随后，吸附态NO与O_2反应生成ONOO中间体，该物种进一步发生O–O断键释放NO_2, 残余O原子则继续参与NO氧化并伴随氧空位的再生, 构成完整催化循环. 上述路径分析表明，NO室温氧化的最优反应路径遵循涉及晶格氧(O_{bri})参与的MvK机理. 敏感度分析进一步指出, NO和O_2反应形成ONOO的步骤为整个反应的决速步, 同时揭示了五配位Mn位点与晶格氧在催化过程中的协同作用. 动力学模拟进一步明确, Mn_{5c}位点上NO的吸附能($E_{ads}(NO@Mn_{5c})$)以及氧空位(O_{vac})上O_2的吸附能($E_{ads}(O_2@O_{vac})$)是影响低温活性的关键描述符，提升任一吸附能均有助于增强MnO_2的催化性能. 此外，由于NO在O_{vac}上的强吸附会阻碍O_2的活化和进一步反应，所以，$NO@O_{vac}$也被识别为导致催化剂失活的关键中间物种.

为拓展对室温NO氧化活性趋势的认识并指导催化剂筛选与设计，进一步考察了一系列金红石型金属氧化物(MO_2，M = Mn、Ru、Ir、Rh)上的催化行为. 结果表明, MvK机理与LH机理中关键基元步骤的热力学性质与O_{bri}空位形成能($E_f(O_{vac})$)或O原子在M_{5c}位点的吸附能($E_{ads}(O@M_{5c})$)密切相关并呈现良好的线性关系. 以此作为描述符并结合微观动力学，构建了基于MvK机理的三维火山型曲面图(图3b). 基于$E_f(O_{vac})$和$E_{ads}(O@M_{5c})$识别出了最优活性区域，并强调了M_{5c}位点与O_{bri}的协同作用至关重要. 分析表明，MnO_2接近最优活性区域，因而表现出较高催化性能；而纯金红石型氧化物中M_{5c}与O_{bri}位点间存在线性制约关系，限制了其活性进一步提升. 为突破该限制，理论计算表明，在MnO_2(110)面中引入Ti掺杂可调节$E_{ads}(O@M_{5c})$与$E_f(O_{vac})$, 使其进入最优活性区域. 此外, 对不同金属氧化物的机理偏好分析显示(图3c)，从MnO_2到RhO_2，MvK机理总体上占主导地位；而在RuO_2与IrO_2上，随着$E_f(O_{vac})$增大，LH机理逐渐占优. 整体而言，MvK机理在室温低浓度NO氧化条件下更具优势, 表明晶格氧的参与是实现高效低温催化的必要条件.

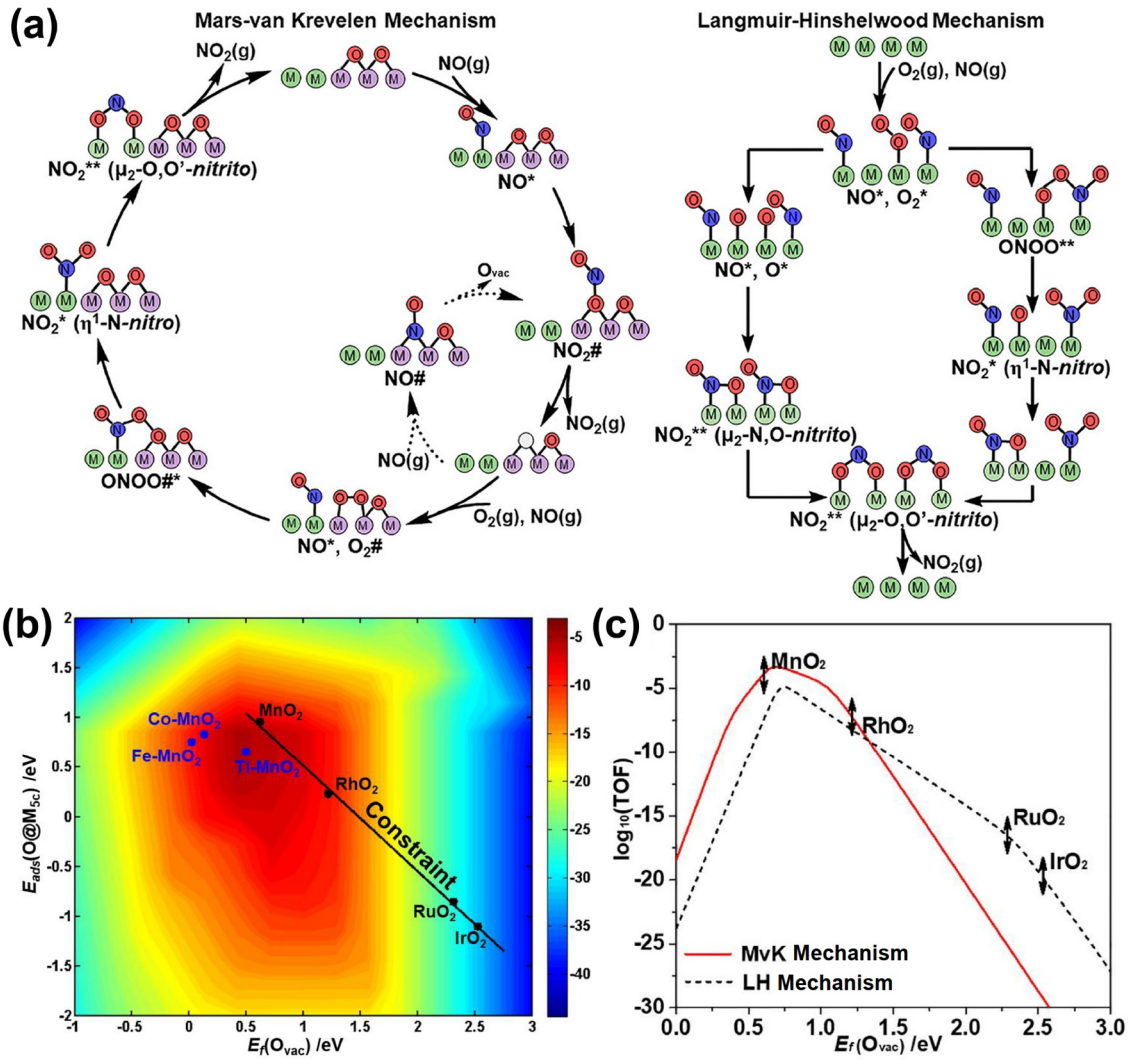


图 3 (网络版彩图) (a) 金红石型金属氧化物MO_2(110)表面NO氧化路径: MvK机理(左边), LH机理(右边). (b) 遵循MvK机理的三维活性趋势图(以$E_f(O_{vac})$和$E_{ads}(O@M_{5c})$为描述符). 黑线表示纯MnO_2、RhO_2、RuO_2和IrO_2上$E_{ads}(O@M_{5c})$和$E_f(O_{vac})$之间的线性关系. 蓝色点分别表示Fe、Co、Ti掺杂的MnO_2. (c) 室温下MO_2(110)表面上低浓度NO氧化火山型活性曲线: MvK机理(红线); LH机理(黑色虚线)[43,44]

Figure 3 (Color online) (a) NO oxidation pathways on rutile-type metal oxides MO_2(110) following the MvK mechanism (left) and LH mechanism (right), respectively. (b) Activity map of NO oxidation as a function of $E_f(O_{vac})$ and $E_{ads}(O@M_{5c})$ following the MvK mechanism. The inserted black line indicates the linear constraint between $E_f(O_{vac})$ and $E_{ads}(O@M_{5c})$ for pure MnO_2, RhO_2, RuO_2, and IrO_2 oxides. The blue points show MnO_2 doped with Fe, Co, and Ti, respectively. (c) Calculated volcano-typed activity trend for the low concentration NO oxidation on MO_2(110) surfaces at room temperature, obeying the MvK mechanism (red line) or LH mechanism (black dotted line) [43,44].

3.1.2 液固界面光催化析氧反应

液固界面光催化转化过程常涉及自由基的生成与转化等时间尺度悬殊的基元过程[45~49], 表现出显著的动力学刚性特征, 对数值求解的收敛性构成挑战. 为此, 首先通过发展基于从头算分子动力学(AIMD)模拟的多点采样平均方法, 实现了H_2O/TiO_2(110)界面光催化析氧反应(OER)的完整势能面构建, 提出了由自由基参与调控的双通道反应机制(表面Ti_{cus}机制与晶格氧机制) (图4a), 澄清了TiO_2体系中酸诱导荧光增强、表面光腐蚀等争议问题[45]. 进一步, 结合CATKINAS软件实现了光解水OER过程的系统动力学模拟(图4b), 综合考察了本征催化活性、光生空穴浓度与迁移能垒

表 1　各基元反应的能垒、焓变、反应速率和敏感度分析, 其中R1~R6和R7~R22分别表示LH机理和MvK机理[44]

Table 1　Listed are energy barrier (E_a), enthalpy change (ΔH), reaction rate (r_i), and degree of rate control ($X_{RC,i}$) for each elementary reaction step. Note that the R1–R6 and the R7–R22 represent the LH and MvK mechanisms, respectively [44]

	反应式	E_a	ΔH	r (s^{-1})	$X_{RC,i}$
R1	NO(g) +* ⇆NO*	0.00	−0.78	3.12×10^{-1}	3.74×10^{-4}
R2	O_2(g) + * ⇆O_2*	0.00	−0.13	4.82×10^{-13}	1.29×10^{-20}
R3	O_2* + * ⇆2O*	1.97	1.91	3.76×10^{-30}	4.81×10^{-29}
R4	O_2* + ON* ⇆OONO**	0.00	−0.05	4.82×10^{-13}	1.97×10^{-21}
R5	OONO** ⇆NO_2* + O*	0.87	0.10	4.82×10^{-13}	6.19×10^{-12}
R6	O* + ON* ⇆NO_2* +*	0.07	−1.96	5.12×10^{-13}	1.87×10^{-22}
R7	NO* + O# ⇆ONO# + *	0.13	−0.82	1.56×10^{-1}	-8.63×10^{-6}
R8	NO(g) + O# ⇆ONO#	0.00	−1.60	5.99×10^{-7}	6.48×10^{-10}
R9	ONO# ⇆NO_2(g) + #	1.04	1.04	1.56×10^{-1}	1.06×10^{-3}
R10	ONO# + O# ⇆NO_3# + #	1.06	−0.05	7.02×10^{-16}	4.80×10^{-18}
R11	NO_3# ⇆O# + NO_2(g)	0.99	0.10	7.72×10^{-9}	4.65×10^{-16}
R12	O_2(g) + # ⇆O_2#	0.00	−0.50	1.56×10^{-1}	1.03×10^{-6}
R13	O_2# + * ⇆O# + O*	1.30	0.82	2.99×10^{-14}	1.91×10^{-13}
R14	O_2# + NO* ⇆ONOO#*	0.42	−0.89	1.56×10^{-1}	9.99×10^{-1}
R15	ONOO#*+* ⇆NO_2*+O#	0.47	−0.87	1.56×10^{-1}	2.36×10^{-6}
R16	NO_2* ⇆NO_2(g) + *	0.77	0.77	1.56×10^{-1}	4.60×10^{-8}
R17	O_2# + ONO# ⇆$ONOO_2$##	0.94	0.20	7.72×10^{-9}	-7.10×10^{-11}
R18	$ONOO_2$## ⇆NO_3# + O#	0.44	−1.38	7.72×10^{-9}	5.65×10^{-13}
R19	NO(g) + # ⇆NO#	0.00	−0.98	3.85×10^{-4}	-8.19×10^{-6}
R20	NO# + O# ⇆ONO# + #	0.41	−0.62	3.85×10^{-4}	8.63×10^{-6}
R21	NO# + O_2# ⇆ONOO##	0.97	0.83	1.21×10^{-15}	4.60×10^{-25}
R22	ONOO## ⇆NO_2(g)+O#+#	0.63	−2.38	1.21×10^{-15}	1.61×10^{-17}

对反应速率的耦合影响. 如图4b所示, 研究结果突破了“TiO_2光催化活性低主要源于反应能垒过高”的传统认识, 定量揭示其关键限制因素为表面光生空穴浓度过低——在浓度低于10^{-4} ML阈值时, 提升空穴浓度是增强OER效率的主要途径, 为光催化剂的定向设计提供了理论依据.

此外, 基于CATKINAS软件算法优势, 本研究进一步定量揭示了固液界面微环境对反应活性与选择性的调控作用[46,47]. 以温度对TiO_2(110)表面光催化OER的影响为例[47], 研究表明, 其活性的提升主要并非源于传统意义上的热效应, 而是由温度诱导的界面微环境重构所主导. 特别是反应过程中形成的气泡-水/TiO_2(110)三相界面, 对优化OER动力学具有关键作用. 微观动力学定量证明, 该液气共存态在维持质子传递通道的同时, 诱导形成了一种无序且松散的氢键网络, 从而显著促进了半疏水性OH·自由基的生成与O–O键的形成, 大幅度提升了OER整体反应速率[47]. 类似的界面微环境调控机制也在其他催化体系中展现出对选择性的显著促进作用. 例如, 在板钛矿(b-TiO_2)与金红石(r-TiO_2)催化水氧化反应中, 通过解耦氢键环境与催化剂本征活性的影响, 发现水/b-TiO_2(210)界面处形成的zigzag型低水密度微环境, 有利于稳定OH·自由基并抑制其进一步去质子化, 从而提升了H_2O_2选择性, 这为高选择性H_2O_2光合成机制提供了定量依据[46].

3.2　原位条件下微观动力学模拟

3.2.1　覆盖度效应

在实际多相催化过程中, 表面动力学行为通常偏离Langmuir理想吸附模型, 呈现出非Langmuirian特征[50,51]. 这一现象主要源于吸附质-吸附质相互作用导致的表面能量非均匀性, 致使微观动力学模型预测的催化活性与实验观测值之间存在显著偏差. 例如, Hu

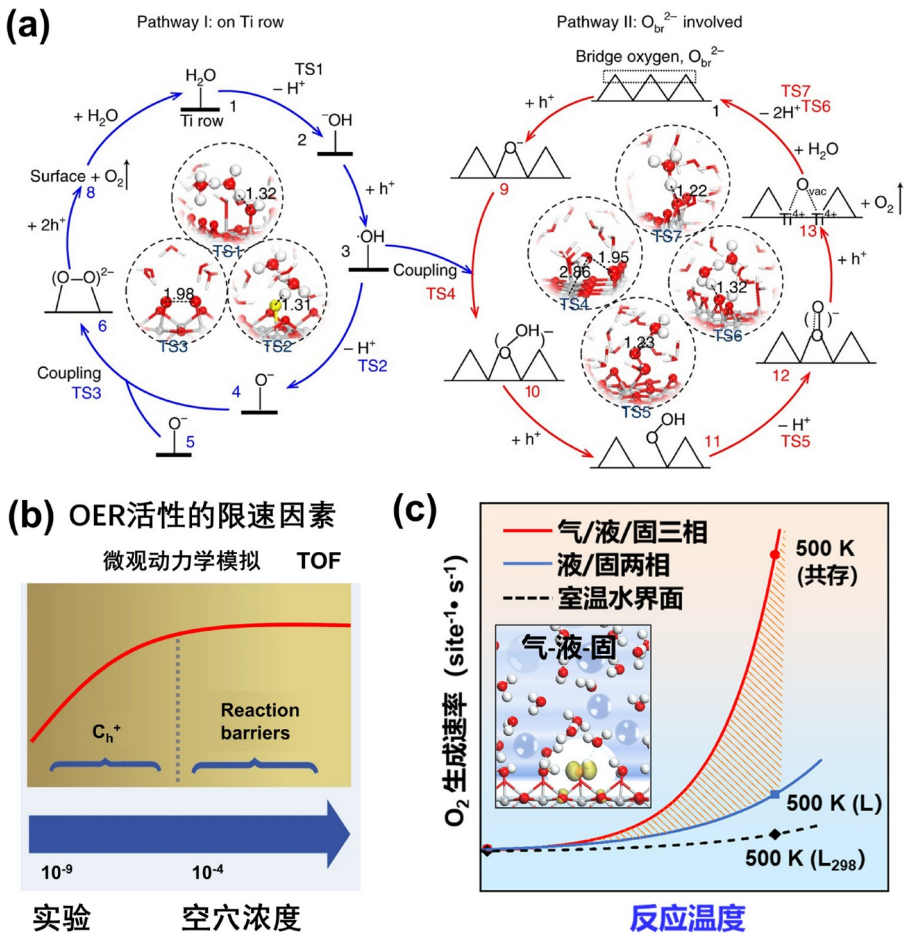


图 4 (网络版彩图) (a) TiO_2(110)表面光催化OER双通道机制[45]. (b) 空穴浓度对OER的活性调作用[45]. (c) 在不同H_2O/TiO_2(110)界面计算得到的OER速率随温度变化的情况[47]

Figure 4 (Color online) (a) TiO_2(110) surface photocatalytic OER dual-channel mechanism [45]. (b) The role of hole concentration in regulating the activity of OER [45]. (c) Calculated OER rates at different water/TiO_2(110) interfaces as a function of temperature [47].

等[52]研究表明, 在考虑吸附质-吸附质相互作用校正后, Rh(111)表面上CO氧化反应的理论活性与实验值高度吻合; 而忽略该效应时, 动力学分析可能得出与实际情况不符的活性趋势[53,54]. 因此, 在微观动力学分析中合理引入覆盖度依赖的能量校正, 是准确描述实际催化体系动态行为的关键.

为解决上述非Langmuirian动力学行为带来的活性偏差, 提出了一种表面中间体覆盖度与基元反应能量的"自洽迭代"策略[52]. 如图5a所示, 该策略以预设表面覆盖度为起点, 通过计算反应网络获取能量信息, 进而开展微观动力学分析并更新表面物种分布. 若所得覆盖度与初始预设值不符, 则以此更新值为新初始条件重新进行反应网络计算与动力学求解, 循环迭代直至覆盖度收敛至自洽状态. 该方法实现了微观动力学模拟与第一性原理能量计算的实时耦合, 从而有效表征了吸附质-吸附质相互作用对反应动力学的关键影响.

以Pt(111)催化NO氧化反应为模型体系, 系统研究了表面吸附物种(O与O、NO与NO、O与NO)之间的相互作用能, 及其在不同覆盖度条件下对O_2解离和NO+O耦合反应过渡态能量的影响[55]. 结果表明, 当表面物种覆盖度低于0.28 ML时, 吸附能随覆盖度变化呈现良好的线性关系; 而当覆盖度超过0.28 ML时, 则遵循另一线性规律, 体现出明显的覆盖度依赖行为. 进一步采用CATKINAS动力学软件, 结合覆盖度自洽迭代策略, 模拟了Pt催化NO氧化的反应活性. 如图5b所示,

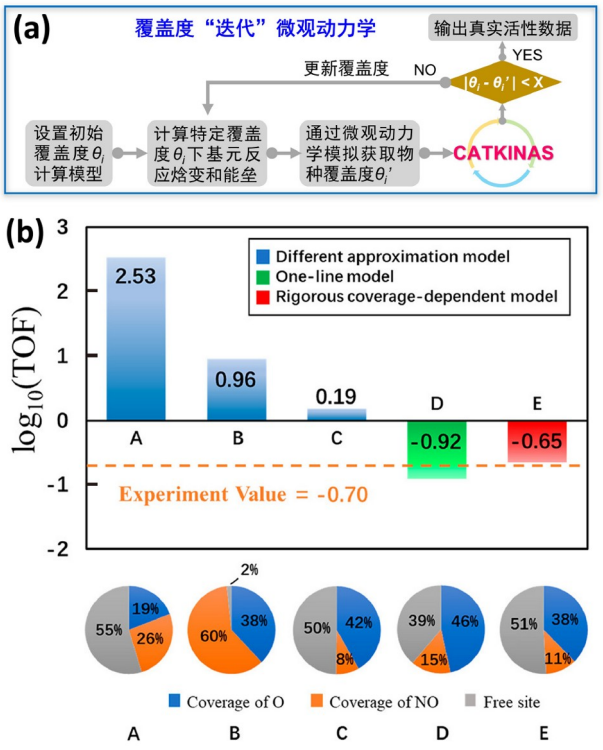


图 5　(网络版彩图) (a) 随覆盖度自洽迭代的微观动力学模型流程图[52]. (b) 不同方法下NO氧化反应的TOF: 分别表示采用(A) BEP关系、(B) 无覆盖度效应、(C) O_2解离的1/0模型和O-NO耦合的1/0模型、(D) 覆盖度依赖的单线假设模型和(E) 严格的覆盖度效应模型. 橙色线为实验值[55]

Figure 5　(Color online) (a) Flow chart of the coverage-dependent microkinetic modeling [52]. (b) TOF values and surface coverages of NO oxidation calculated by the methods of (A) BEP relations, (B) coverage-independent model, (C) 1/0 model for O_2 dissociation and 1/0 model for O-NO coupling, (D) one-line model, and (E) rigorous coverage-dependent model. The orange dashed line represents the experimental value [55].

理论计算获得的转换频率(TOF: 0.22 s^{-1})与实验测量值(~0.2 s^{-1})高度吻合, 验证了所提出方法的准确性, 同时也凸显了在微观动力学模型中考虑覆盖度效应的必要性.

3.2.2　真实活性中心的识别

在反应气氛或温度等外界条件驱动下, 催化剂表面可能发生结构组分演变, 引发活性中心改变, 进而使其物化性质显著变化. 以氧化还原体系为例, 当O_2分压较高时, 其解离形成的表面O原子可能在表面积累或向体相扩散, 形成表面氧化物层或体相氧化物结构, 从而实质性影响催化反应路径与性能[56]. 近年来, 尽管原位表征技术已取得极大的发展, 但观测反应条件下的真实活性中心仍十分有限. 在理论方法层面, AIMD模拟虽可用于研究结构演变过程, 但其在模拟涉及高能垒的稀有事件时效率较低. 因此, 阐明反应气氛等环境因素诱导的催化剂真实活性中心结构, 是当前催化基础研究中的重要挑战.

使用Pd催化CO氧化是一个典型的反应体系, 其中反应气氛与催化剂之间的相互作用较为复杂, 导致实际反应条件下的活性相结构仍存在争议. 例如, Toyoshima等[57]研究表明, 在Pd(111)表面形成的氧化物薄膜可显著提升CO氧化活性; Blomberg等[58]指出富氧条件下Pd(111)表面可形成热力学稳定的二维Pd_5O_4结构, 而Wang等[59]通过系统研究不同O/Pd比(1:4~7:4)的Pd_xO_y表面构型, 发现Pd_4O_3结构在CO氧化中表现出较高催化活性. 然而, 在真实的CO氧化反应环境中, 由于所有反应物种(CO、O_2等)均与催化剂表面存在动态相互作用, 实际形成的活性相结构应为动力学稳态结构, 而非单纯由氧化学势决定的平衡态Pd–O构型. 因此, 仅考察单一气氛组分对催化剂结构的影响, 难以准确揭示实际反应条件下催化剂的真实状态.

为解决上述难题, 通过结合CATKINAS软件在表面物种覆盖度与反应活性定量分析方面的优势, 以及遗传算法在结构空间全局搜索中的能力, 提出了一种自适应策略, 用于描述催化反应与催化剂结构之间的动态耦合关系, 进而探索Pd(111)在CO氧化反应体系中动力学稳态条件下的表面组成与构型演化[60]. 如图6a所示, 该策略借鉴量子力学中的“绝热近似”思想, 将催化剂结构(s_1)在初始阶段视为固定, 首先求解其表面稳态化学组成; 进而基于该稳态表面环境, 探索催化剂可能发生的结构演变(如形成s_2构型). 通过反应环境与催化剂结构之间的自我迭代与动态演化, 重复上述步骤直至二者达到收敛平衡, 即可获得动力学稳态条件下催化剂的最终结构状态.

如图6b所示, 以干净Pd(111)表面为初始模型, DFT计算表明O_2易于解离, 而CO与O反应生成CO_2能垒较高, 导致O物种易在表面积累. 进一步考察不同O预覆盖表面(θ_O)上的CO氧化行为, 发现表面O覆盖度会削弱CO、O_2等物种的吸附强度, 并影响后续解离与反应能垒.

为确定实际反应条件下的稳态表面组成, 系统计算了不同初始氧覆盖度(θ_i)下的CO氧化反应路径, 并

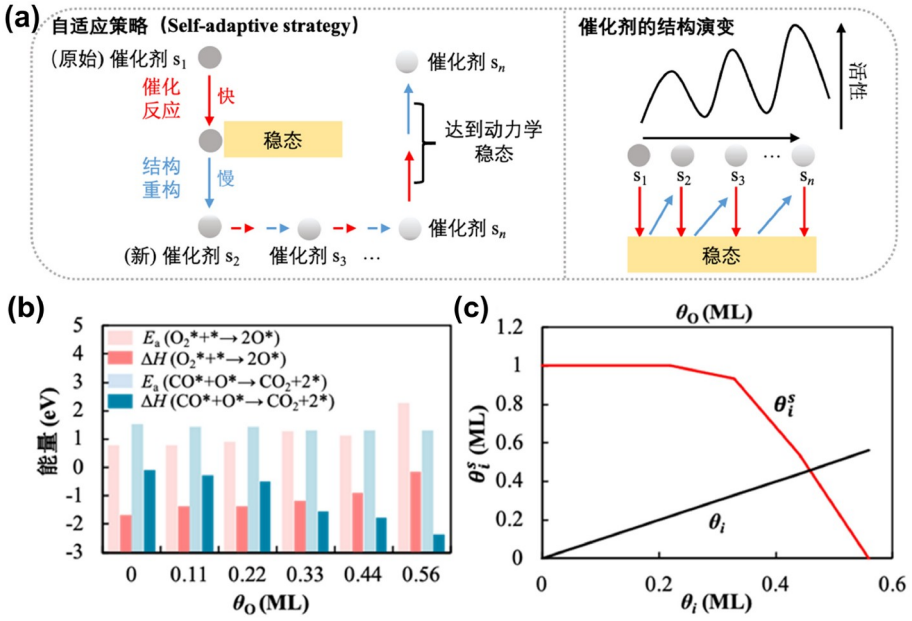


图 6 (网络版彩图) (a) 自适应策略示意图. (b) 不同O预覆盖度条件下O_2解离及CO/O耦合的能垒及焓变. (c) 表面初始O覆盖度(θ_i)与稳态O覆盖度(θ_i^s)的关系. θ_i为表面预覆盖O的设定值, θ_i^s为通过微观动力学模拟后得到的稳态覆盖度[60]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic diagram of the self-adaptive strategy. (b) Barriers and enthalpy change for O_2 dissociation and CO/O coupling reaction at different O coverages. (c) The relation between the initial O coverage (θ_i) and the steady-state O coverage (θ_i^s). θ_i is the coverage of O intermediate precovered on Pd(111), while θ_i^s is the calculated coverage from microkinetic simulation at the steady state [60].

借助微观动力学分析得到相应的稳态氧覆盖度(θ_i^s). 在覆盖度依赖的动力学过程中, 反应与表面化学环境相互影响, 当预设初始覆盖度与稳态覆盖度一致($\theta_i = \theta_i^s$)时, 即可获得自洽的反应-结构迭代图像. 如图6c所示, 结果表明, 随着θ_O升高, O_2解离能垒显著增加, 反应放热减弱; 而CO与O耦合能垒略有降低, 反应放热增强. 动力学分析进一步指出, 当θ_i < 0.44 ML时, 表面倾向于积累解离氧原子; 当θ_i > 0.44 ML时, CO更易与预吸附氧反应. 最终自洽收敛点出现在$\theta_i = \theta_i^s \approx$ 0.44 ML处, 表明在稳态条件下约有0.44 ML的O原子存留于Pd(111)表面.

为明确稳态条件下O原子在催化剂表面的存在形式, 进一步比较了其以化学吸附态($\Delta\mu_{ads}$)与表面氧化物态($\Delta\mu_{ox}$)存在的相对热力学趋势. 如图7a所示, 计算表明, 在O_2分压0.2 atm、温度600 K的实验条件下, $\Delta\mu_{ox} = -0.58$ eV. 当θ_O = 0.44 ML时, $\Delta\mu_{ads} = -0.24$ eV, 由于$\Delta\mu_{ads} > \Delta\mu_{ox}$, 说明在CO氧化反应达到稳态时, 体系倾向于形成热力学更稳定的表面氧化物结构Pd_9O_4.

随后, 采用遗传算法对Pd_9O_4的可能构型进行全局搜索, 共采样约12万种结构. 通过表面能计算筛选发现, 在$(3\times3\sqrt{3})$Pd(111)衬底上形成的氧化物(简称$(3\times3\times3\sqrt{3})$结构)具有最高稳定性. 如图7b所示, 该结构可划分为两个区域: reg_1由9个Pd和4个O原子组成, 形成类金属吸附区; reg_2中O浓度较高, 部分O原子进入次表层, 与周围Pd原子形成类体相PdO团簇, 并与金属基底相连.

基于此稳态结构, 进一步计算了reg_1和reg_2区域内Pd–O活性中心在CO氧化各基元过程的能量学, 并借助CATKINAS软件定量评估了$(3\times3\sqrt{3})$结构的整体催化活性. 结果如图7c所示, $(3\times3\sqrt{3})$氧化物表现出最高的CO氧化活性; 其中reg_1区域的活性为1.85×10^{-2} s^{-1}, reg_2区域为2.72×10^{-3} s^{-1}, 均显著高于纯Pd(111)和PdO(101)表面的活性. 该结果从结构-活性关联角度为Pd催化CO氧化中"PdO_x活性相"争议提供了合理解释. 本研究方法为理解实际多相催化过程中表面动态演化行为提供了理论基础与研究路径.

3.2.3 工况条件下活性中心的动态演变

在实际催化反应过程中, 催化剂表面的活性中心也可能处于动态演变状态[61,62]. 因此, 揭示其演化路

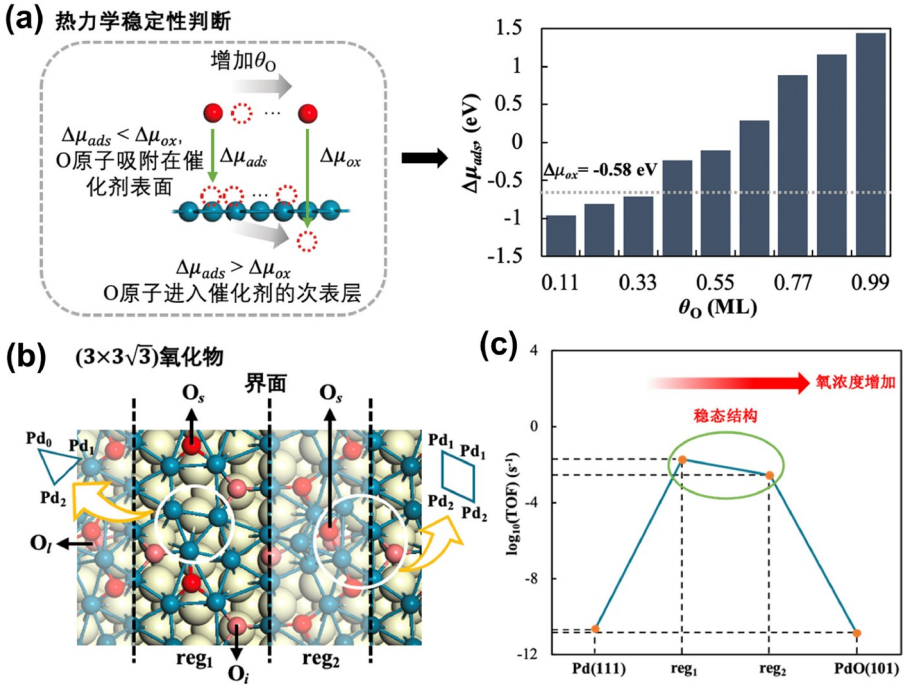


图 7　(网络版彩图) (a) 热力学稳定性判断的示意图和不同O覆盖度(θ_O)下吸附O的化学势($\Delta\mu_{ads}$). 氧化物态下O的化学势($\Delta\mu_{ox}$)已标出, 以1/2O_2为参考态时, μ_O = −0.65 eV. (b) 稳定的(3×3$\sqrt{3}$)氧化物结构, 包含区域reg$_1$和reg$_2$. (c) 不同催化剂表面上CO氧化的活性[60]

Figure 7　(Color online) (a) A schematic illustration of the thermodynamic evolution and the relationship between the O coverage (θ_O) and the chemical potential of adsorbed O ($\Delta\mu_{ads}$). The value of the oxygen chemical potential in the oxide ($\Delta\mu_{ox}$) is shown. μ_O = −0.65 eV is obtained when taking half a gas-phase oxygen as the reference. (b) The stable (3×3$\sqrt{3}$) surface oxides containing reg$_1$ and reg$_2$. (c) Activity of CO oxidation on catalysts with various oxygen concentrations [60].

径及其对催化活性的影响机制是理解反应本质与实现理性催化剂设计的关键. 可还原性金属氧化物因其丰富的氧化还原行为成为研究该类动态过程的典型体系. 其中, Fe_2O_3作为一种环境友好、资源丰富的催化材料受到广泛关注, 尤其在氨选择性催化还原氮氧化物(NH_3-SCR)的中高温反应条件下表现出优异性能[63]. 然而, 由于Fe元素具备可变价态特性, NH_3-SCR过程中活性中心的真实结构与动态行为仍存在争议, 阻碍了对反应机理的深入认识.

为厘清该问题, 首先基于DFT计算构建了Fe_2O_3表面以Fe^{3+}为活性中心的NH_3-SCR反应网络[64]. 关键发现表明, NH_3解离产生的氢原子转移至表面氧后, 可将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}, 从而改变表面的催化性质(图8). 这一现象促使我们进一步探究该体系中真实的反应路径与活性位点演化机制.

基于此, 借助CATKINAS软件提出了双位点微观动力学模型, 突破了传统模型在描述动态活性位点方面的局限, 实现了反应条件下催化剂表面活性中心自发演化过程的定量评估. 如图8所示, 将该模型应用于Fe_2O_3催化NH_3-SCR体系, 发现反应过程中表面会自发

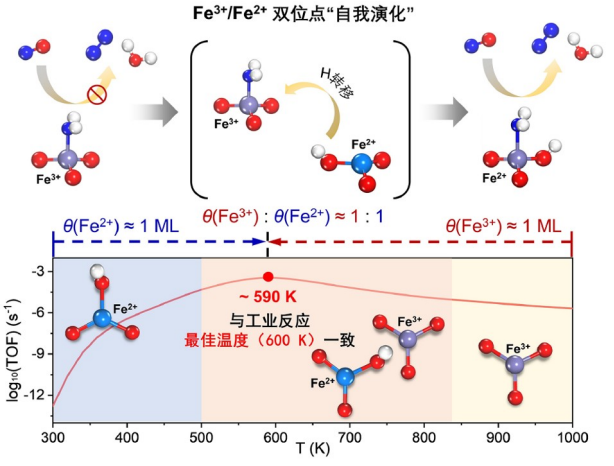


图 8　(网络版彩图) Fe_2O_3催化NH_3-SCR位点演化过程及随温度的活性趋势[64]

Figure 8　(Color online) The evolution process of the active sites on Fe_2O_3 surface for NH_3-SCR and the activity trend with reaction temperature [64].

形成Fe^{3+}@Fe^{2+}双位点活性中心. 二者协同作用实现了催化活性的自我优化, 理论预测的最佳工作温度(590 K)与工业运行条件(约600 K)高度吻合. 进一步分析表明, 该自促进效应的内在起源在于Fe^{2+}位点可显著稳定Fe^{3+}位点上NH_3解离生成的*NH_2中间体, 从而加速关键物种NH_2NO的形成, 提升整体反应速率. 本研究突破了以往对催化剂动态演化过程的宏观描述, 在原子层次上揭示了活性中心的自发演化规律及其对反应动力学的动态调控机制, 为深入理解真实催化过程与催化剂精准优化提供了理论基础.

4 基于微观动力学的催化活性优化规则

利用微观动力学分析识别催化反应网络中的关键中间体与决速步骤, 并对其进行优化是当前催化剂理性设计与性能优化的核心手段[65,66]. 正如早期Sabatier规则所揭示的规律, 理想催化剂对关键中间体的吸附能需处于适中强度, 过强或过弱均会限制其催化性能, 从而在活性与吸附能之间形成典型的火山型曲线关系[67]. 随着研究深入, 大量催化体系均表现出此类火山型趋势, 使得基于火山型曲线或曲面的描述符分析成为指导催化剂设计的重要策略.

然而, 催化反应体系种类繁多且部分反应存在较高相似性, 导致在构建火山型关系时面临计算量庞大、同类型反应重复执行等问题. 因此, 如何在理论层面统一理解反应的活性趋势并有效预测催化剂优化方向, 仍是该领域亟待解决的关键挑战. 构建具有普适性的催化反应模型, 是应对这一挑战的有效途径. 其可行性基础在于, 微观动力学分析表明, 即使对于表观复杂的催化反应网络, 实际对活性起主导作用的基元步骤通常十分有限, 绝大多数基元过程在稳态下趋于平衡, 从而使整个反应网络可被简化为由少数关键步骤所控制的等效反应模型.

4.1 单一活性位点体系

单活性位点催化剂体系(如金属及合金催化剂)作为最早被广泛研究和应用的多相催化系统, 其活性规律虽经长期探索, 但从理论层面系统阐释其中普适性物理机制的研究仍相对欠缺. 以火山型活性曲线为例, Nørskov等[68]指出在多数催化体系中, 最优吸附能通常分布于−2~−1 eV的窗口范围内; 本课题组[69]早期也通过构筑不同金属氧化物表面的NO氧化反应网络, 结合微观动力学分析绘制了活性与吸附能简单火山型曲线. 然而, 关于火山型曲线形成的内在成因、关键影响因素以及其峰值位置、形态特征与高度所对应的物理意义等基本问题, 仍有待深入阐释.

针对上述问题, 采用了一个涵盖吸附-脱附基本步骤的催化反应模型(反应坐标见图9a):

吸附: R(g) + n* → nI*

脱附: nI* → P(g) + n*

基于化学势理论[70], 推导出反应速率表达式(详细过程见参考文献[71]):

$$r=\frac{k_BT}{h}\times\frac{e^{\frac{\mu_R}{RT}}-e^{\frac{\mu_P}{RT}}}{\left(e^{\frac{\mu_R^{\neq,\circ}}{RT}}+e^{\frac{\mu_P^{\neq,\circ}}{RT}}\right)\left(1+\sqrt{\frac{e^{\frac{\mu_P-\mu_R}{RT}}e^{\frac{\mu_R^{\neq,\circ}}{RT}}+e^{\frac{\mu_P^{\neq,\circ}}{RT}}e^{\frac{\mu_R-\mu_I^{\circ}}{RT}}}{e^{\frac{\mu_R^{\neq,\circ}}{RT}}+e^{\frac{\mu_P^{\neq,\circ}}{RT}}}}\right)^n} \tag{5}$$

其中, 吸附与脱附能垒态可通过BEP关系描述:

$$\begin{aligned}\mu_R^{\neq,\circ}&=\alpha_R\mu_I^{\circ}+b_R\\ \mu_P^{\neq,\circ}&=\alpha_P\mu_I^{\circ}+(1-\alpha_P)\Delta H^{\circ}+b_P\end{aligned} \tag{6}$$

其中, 斜率α反映反应类型(通常介于0~1之间), 截距b与催化剂表面局部结构相关, ΔH°为反应焓变.

从式(5)可以看出, 反应速率表达式为关于中间体I化学势的复杂函数. 对其进行微分分析发现, $\partial\ln(r)/\partial\mu_I^{\circ}$为一连续函数, 且随$\mu_I^{\circ}$增大由正转负, 表明该函数存在极大值点, 即以$\mu_I^{\circ}$对$r$作图, 必然呈现火山型曲线(图9b). 为探究其本质, 以气相反应(R→I→P)进行对比: 发现其函数是单调递减, 无峰值出现. 这一差异源于多相催化中表面活性位点数量有限, 当吸附过强时, 空位浓度急剧下降, 导致反应速率在强吸附区间不升反降, 形成“自毒化”效应, 而气相中反应位点可视为无限, 故无此限制[72].

数值模拟进一步验证了上述解析结论(图9b). 结果表明, 在吸附较弱区间(火山右侧), 气固两相反应速率一致; 而在强吸附区间(火山左侧), 表面空位匮乏导致曲线偏离气相行为, 形成峰值. 此外, 反应级数n主要影响峰值附近的曲率, n值越大曲线越平缓. 进一步, 通过数学微分推导可明确: 火山左侧决速步为脱附过程, 斜率为$(1-\alpha_P)/RT$; 右侧决速步为吸附过程, 斜率为

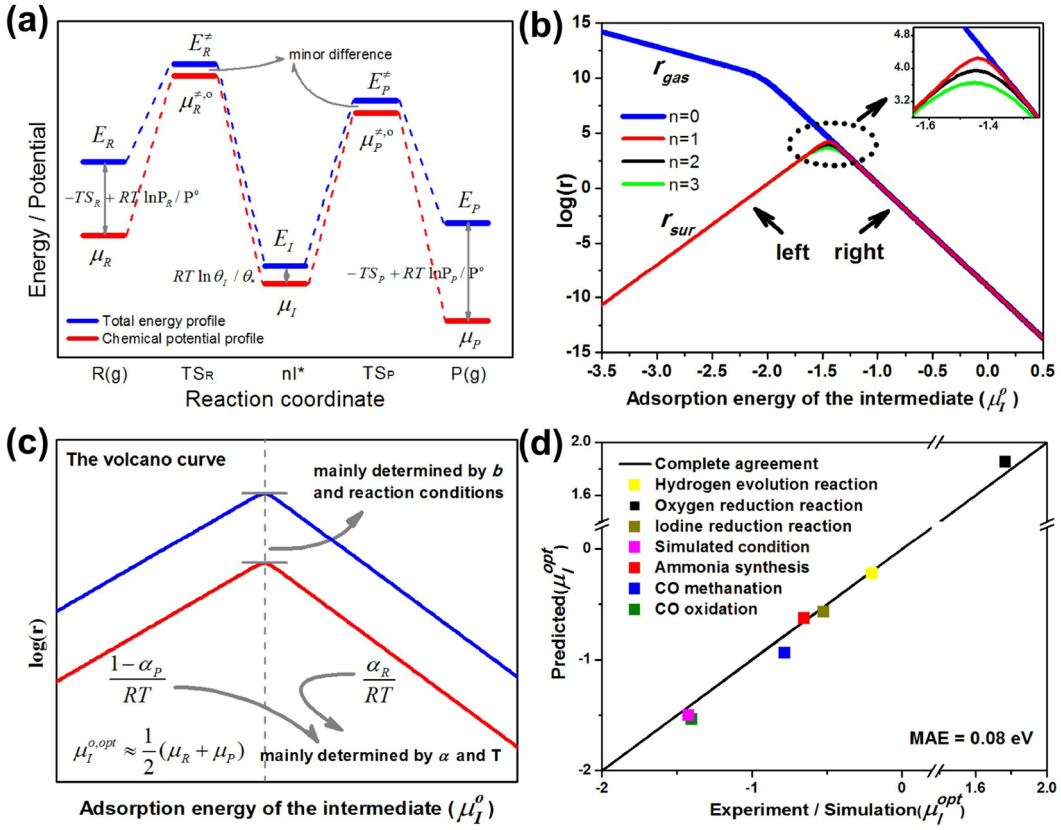


图 9　(网络版彩图) (a) 广义两步模型反应能量图. 蓝线代表总能, 红线代表化学势. (b) 相对于μ_1°数值模拟的log(r)曲线, 蓝线和红线分别表示气相和表面反应. (c) 影响火山型曲线参数示意图. (d) 理论预测与文献报道的最佳吸附能比较, 对角线表示完全吻合[71]

Figure 9　(Color online) (a) Energy profile of the generalized two-step model. The blue line stands for the profile of total energy, whereas the red line represents the profile of chemical potentials. (b) Numerical simulation of log(r) *versus* μ_1°. Blue lines indicate reaction in the gas phase, while red lines for surface. (c) Schematic illustration of the affecting parameters of the volcano curve. (d) Comparison of the predicted optimal adsorption energy of our method with that in previous literature. The diagonal line indicates complete agreement [71].

α_R/RT (图9c). 令$\partial\ln(r)/\partial\mu_I^\circ = 0$, 可获得火山顶点的位置, 即最优吸附能:

$$\mu_I^{\circ,\mathrm{opt}} \approx (\mu_R + \mu_P)/2 \tag{7}$$

进一步, 将最优吸附能带入反应速率表达式(式(5)), 可以确定活性的极值:

$$r'_{\max} \approx r_{\max} e^{-\Delta b/RT} \tag{8}$$

结果表明, 活性高度主要与BEP关系中的截距b成反比, 说明催化剂表面结构中活性中心的配位数越低, 其对应的活性越高.

基于上述理论, 对合成氨、CO甲烷化、CO氧化、碘还原、析氢及氧还原等重要工业催化反应进行了预测与验证[71]. 如图9d所示, 理论计算的最优吸附能与文献报道高度吻合, 证明了模型的准确性. 该理论框架的突出优势在于, 无需进行大量第一性原理计算以构建完整火山曲线, 即可通过解析表达式直接预测特定反应的最优吸附能, 为催化剂的理性筛选与设计提供了高效理论工具.

针对涉及多个关键中间体的催化反应体系, 基于关键中间体间的关联关系, 分别构建了连串反应与解离反应两类理论模型:

连串反应模型:

$R(g) + n^* \rightarrow nI_1^* \rightarrow nI_2^* \rightarrow P(g) + n^*$

解离反应模型: $R(g) + 2^* \rightarrow I_1^* + I_2^*$;

$I_1^* \rightarrow P_1(g) + *$; $nI_2^* \rightarrow P_2(g) + *$

以连串反应模型为例, 理论分析揭示了三维火山型活性曲面中复杂的动力学行为, 解析了曲面顶点位

置、结构拓扑特征以及活性最速上升方向等关键属性, 阐明了活性趋势中普遍存在的“可变”与“不变”特征, 为催化剂定向优化提供了理论指导[73]. 如图10a所示, 研究结果表明: (1) 活性曲面由6条特征线划分为6个平滑区域与1个顶点区域, 其中3条特征线(K_i)由动力学参数(BEP关系系数α_i与b_i)决定, 体现“可变”属性; 另外3条特征线(T_i)则由热力学参数(反应物R与产物P的化学势μ_R和μ_P)决定, 体现“不变”属性, 6条特征线均具备明确的数学表达式; (2) 曲面顶点始终位于由热力学限定的窗口区间($\mu_P \leqslant \mu_{I2}^\circ \leqslant \mu_{I1}^\circ \leqslant \mu_R$, “不变”属性), 该区间可直接由反应物与产物的化学势确定, 无需依赖量子化学计算; (3) 催化剂优化方向主要受反应类型调控, 属于“可变”属性.

对于工业中广泛存在的三步解离反应模型, 理论解析表明其活性最优区域同样受限于由反应物与产物化学势共同界定的热力学区间($\mu_{P1} \leqslant \mu_{I1}^\circ \leqslant \mu_R - \mu_{P2}$、$\mu_{P2} \leqslant \mu_{I2}^\circ \leqslant \mu_R - \mu_{P1}$、$\mu_{P1} + \mu_{P2} \leqslant \mu_{I1}^\circ + \mu_{I2}^\circ \leqslant \mu_R$)[74]. 进一步研究发现, 活性曲面中高活性区域的分布与反应物R解离过程的过渡态结构类型密切相关, 如图10b所示, 可划分为三类典型区域: 位于火山曲面左下方(α_1接近于1, 即类末态过渡态结构)、中心区域(α_1接近于0.5, 即中间型过渡态结构)或右上方(α_1接近于0, 即类初态过渡态结构). 该理论结果已在CO甲烷化、NO解离及水分解等多个重要催化反应中得到文献数据的广泛验证[74].

4.2 多活性位点体系

相比单一活性位点体系, 多组分催化剂或具有多位点结构的催化剂因其优异的催化性能而受到广泛关注[75~77]. 例如, Pt与$Ni(OH)_2$等金属氢氧化物结合可显著提升碱性析氢反应活性[76]; 由氧化物与沸石构成的复合催化剂在费托合成中也展现出高效催化性能[77].

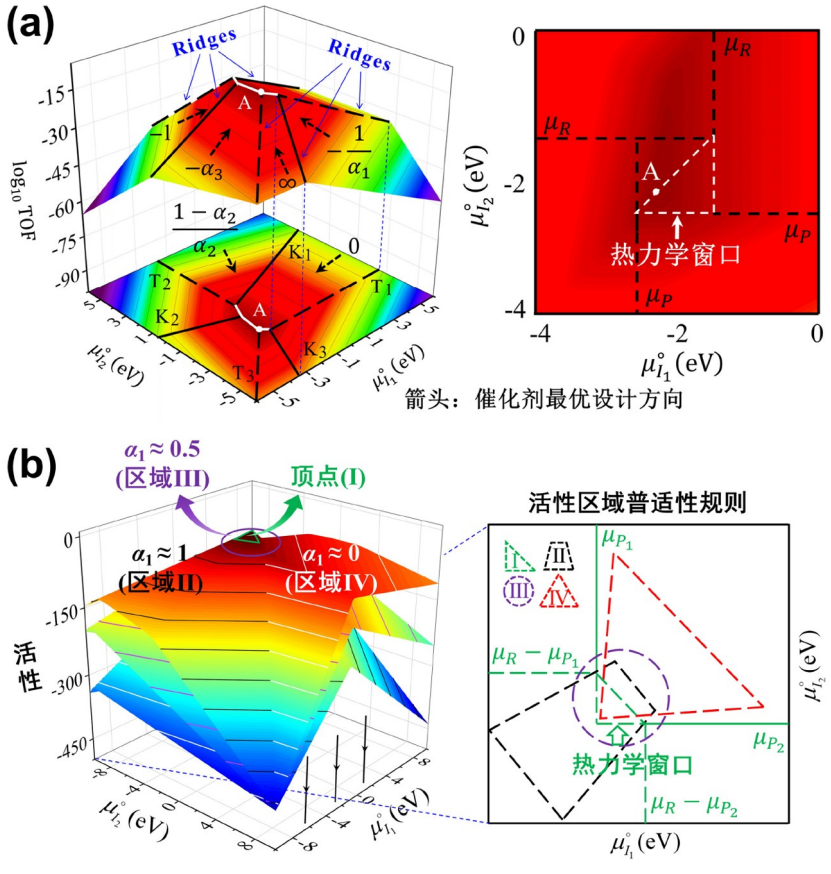


图 10 (网络版彩图) (a) 连串反应模型[73]和(b) 解离反应模型[74]下的活性变化趋势及最优热力学区间

Figure 10 (Color online) (a) Activity trends and the optimal thermodynamic window for a generalized three-step consecutive reaction model [73], and (b) a general dissociation reaction model [74].

尽管多组分催化剂已在多个反应体系中成功应用，其不同组分间的协同作用机制仍十分复杂，尚未得到系统阐明.

从广义上看, 组分间相互作用形式多样, 涵盖界面效应、中间体扩散等多种模式. 其中, 不同组分间通过表面中间体迁移(即“溢流效应”)实现的协同机制已在实验中被广泛观测并讨论. Wang等[78]通过理论模拟研究一系列双金属体系中的CO甲烷化反应, 发现某些组合中活性的提升可归因于中间物种的跨相扩散. Andersen等[79]基于微动力学模拟分析了双组分耦合催化剂的性能, 指出在包含中间体扩散的协同模式下, 其活性上限仍受限于最优单组分催化剂的性能. 尽管已有研究在实验与模拟层面取得一定进展，但中间体扩散行为的物理起源与调控规律仍缺乏深入的理论阐释.

为深入理解中间物种在多组分催化剂中的扩散效应，建立包含跨组分扩散的催化模型是一种有效的研究方法[80]. 该模型允许表面中间物种在不同组分间迁移，可视为描述多组分相互作用的基本单元，并能捕捉多相催化中的核心过程, 如吸附、脱附及表面反应.

组分M: R(g) + * → I* → P(g) + *

组分N: R(g) + # → I# → P(g) + #

扩散: I* + # → I# + *

其中R、I和P分别表示反应物、中间体和产物, *和#分别为组分M和N表面的空位. r_1和r_2为组分M上R消耗和P形成的反应速率，k_1和k_2分别对应其正反应速率常数. r_3和r_4为组分N上R消耗和P形成的反应速率，k_3和k_4分别对应其正反应速率常数. r_{diff}表示中间体I在两组分间的扩散速率, k_{d}为其正方向扩散速率常数.

引入中间体扩散后，多位点体系的动力学行为不再是各组分的简单叠加，其解析表达式趋于复杂. 为此，发展了一种拟微扰方法，将复合体系的反应动力学以简洁形式表达，从而便于分析双位点催化剂在扩散参与下的两步反应动力学行为及其物理内涵[80]. 该方法将扩散视为对两个独立单位点稳态体系的微扰, 将体系的复杂性归结于扰动项, 并通过引入扰动因子λ关联微扰前后中间体覆盖度的相对变化.

通过理论推演(详细过程见参考文献[80]), 确定中间体扩散的驱动力来源于其在组分M与N上的化学势差($\mu_{\mathrm{I}*}-\mu_{\mathrm{I}\#}$), 而非标准化学势. 如图11a, b所示, 当组分M对中间体I的吸附能力强于组分N时，稳态下组分M表面将被I占据，导致其化学势升高并超过组分N上的化学势, 从而驱动中间物种由M向N扩散.

$$r_{\mathrm{diff}} = k_d z_3 \left(\mathrm{e}^{\mu_{\mathrm{I}*} - \mu_{\mathrm{I}\#}/RT} - 1 \right) \theta_* \theta_\# \tag{9}$$

通过对比有无扩散介导的双组分体系的催化活性，揭示了中间物种扩散对整体反应性能的调控机制. 理论推导表明[80]，活性提升幅度主要由组分M与组分N对反应物R的吸附特征能力($K_1 = k_1/(k_1 + k_2)$与$K_3 = k_3/(k_3 + k_4)$)之间的差异决定. 严格解析证明, 当两相分别倾向于促进不同基元步骤——即M有利于吸附过程, N有利于脱附过程时, 中间体扩散将显著增强体系活性.

$$\Delta \mathrm{TOF} = \Delta r_1 + \Delta r_3 = r'_{\mathrm{diff}}(K_1 - K_3) \tag{10}$$

图11c以管道流动模型直观展示了双组分体系的扩散效应: 管道宽度代表催化剂对某一基元步骤的特征能力, 决定其最大流通量(即反应速率). 在单组分催化剂中, 吸附与脱附步骤相互制约, 总反应速率受限于能力较弱的步骤. 引入扩散后, 相当于在两组分间建立引流通道, 使反应物与中间体得以合理分配, 从而充分发挥各组分的本征优势, 提升整体反应效率.

为实现最优催化性能，需合理选择具有互补特性的组分. 根据式(10)推导，当K_1与K_3差异最大化时(接近于1)，活性增益趋近于扩散速率极限r'_{diff}. 为进一步确定最优吸附能配置，对中间体I在组分M与N上的吸附能($\mu^{\circ}_{\mathrm{I}*}$和$\mu^{\circ}_{\mathrm{I}\#}$)进行微分. 结果表明，当$\mu^{\circ}_{\mathrm{I}*} = \mu_{\mathrm{P}}$且$\mu^{\circ}_{\mathrm{I}\#} = \mu_{\mathrm{R}}$时(其中$\mu_{\mathrm{R}}$和$\mu_{\mathrm{P}}$分别为反应物和产物的化学势), 扩散对活性的提升效果最大，从而确立了双组分优化配置的基本准则.

$$\mathrm{M}: \mu^{\circ}_{\mathrm{I}*} \approx \mu_{\mathrm{P}} \tag{11}$$

$$\mathrm{N}: \mu^{\circ}_{\mathrm{I}\#} \approx \mu_{\mathrm{R}} \tag{12}$$

图11d以火山型曲线示意图总结了单位点与双位点催化剂的活性随吸附能变化的关系. 吸附步骤(蓝色曲线)与脱附步骤(橙色曲线)均存在本征最优吸附能: 吸附过程需避免表面毒化，脱附过程需保证足够反应物活化，因此各自形成火山型分布. 单位点催化剂的总活性(灰色曲线)受限于两基元步骤中的活性较低的过程，其最优吸附能由前期推导的“二分之一原理”给出, 即$\mu^{\circ}_{\mathrm{I}} = (\mu_{\mathrm{R}} + \mu_{\mathrm{P}})/2$. 而在双位点催化剂中, 中间体扩散打破了上述限制，实现了吸附与脱附步骤的空间分离，使得总活性可达两基元步骤最优值中的较高者.

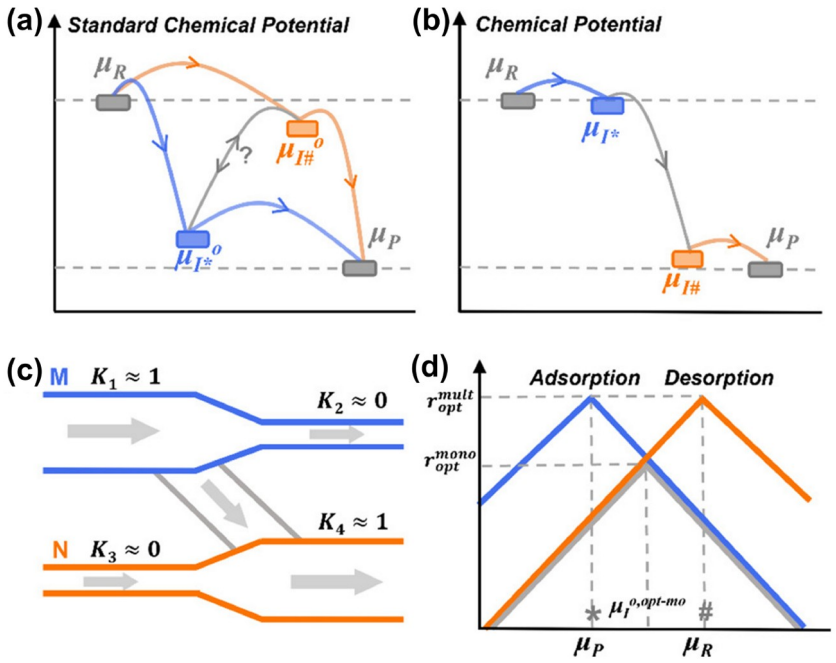


图 11 (网络版彩图) (a) 从反应物到产物的标准化学势变化曲线. (b) 从反应物到产物的化学势变化曲线. (c) 多位点催化体系的管道流动概念示意图. (d) 反应速率随I的化学势变化的火山型曲线. 其中蓝色、橙色、灰色的火山型曲线分别代表吸附过程、脱附过程, 以及总反应的活性变化趋势[80]

Figure 11 (Color online) (a) The energy profile from reactant to product in standard chemical potential. (b) The energy profile from reactant to product in chemical potential. (c) Schematic illustration of the "pipe-and-flow" concept in the multi-site catalytic system. (d) The activity volcano curves as a function of the chemical potential of intermediate I. The blue, orange, and grey volcano curves represent the activity trends for the adsorption process, the desorption process, and the overall reaction, respectively [80].

因此, 最优双组分配置应为吸附最优与脱附最优催化剂的组合.

上述理论结果在催化材料设计中的实用性已得到初步验证. 以碱性电解水析氢反应为例, 通过构建氢溢流耦合通道, 理论分析明确了双组分催化剂活性位点应具备的最佳吸附能区间, 进而预测出Cr_2S_3/Ni_3S_2体系具有理想的理论可行性: Cr_2S_3表现出优异的羟基吸附能力, 可有效促进水解离(Volmer步骤); 而Ni_3S_2则具备适中的氢吸附强度, 有利于氢脱附(Tafel步骤)的进行[81]. 该预测为高效碱性析氢催化剂的设计提供了理论依据与可行方案.

5 总结与展望

本文综述了近年来微观动力学在多相催化反应机制解析与催化剂理性设计方面的研究进展与应用实践. 作为连接微观过程与宏观性能的关键桥梁, 微观动力学通过构建第一性原理计算与实验观测之间的定量关联, 实现了对复杂反应网络的系统解析, 可准确识别最优反应路径, 预测反应活性与选择性, 辨识关键中间体与决速步骤等重要信息. 进一步地, 微观动力学方法能够针对特定催化体系, 揭示其内在的物理化学本质与动态行为机制. 例如, 在考虑实际非均匀催化表面的吸附质-吸附质相互作用、反应环境影响下的活性位点动态演化等复杂问题时, 微观动力学提供了从分子层面理解这些现象的理论工具. 尤为重要的是, 微观动力学能够通过解析反应机制构建出清晰的催化反应物理图像, 并从中提炼出具有普适性的催化反应模型. 通过自下而上地解析模型中的活性规律, 为高效催化剂的理性设计提供了坚实的理论基础.

尽管微观动力学研究已取得显著进展, 其在模型构建与理论框架方面仍面临诸多挑战. 在模拟层面: (1) 实际反应条件下, 催化剂受工况环境与中间体吸附作用的影响, 可能发生结构演化形成非晶或无序表面, 致使基于理想单晶模型获得的活性趋势与构效关系难以准确反映真实体系的催化行为, 制约了反应活

性的定量预测精度; (2) 催化剂形貌与尺寸效应导致表面活性中心的种类、数量及空间分布存在差异，如何构建能够精确描述实际催化剂结构的动力学模型，成为准确评估反应路径与选择性的关键; (3) 尽管平均场近似仍是目前应用最广的微观动力学方法，但其难以准确刻画表面物种间的局域相互作用. 虽然动力学蒙特卡罗方法能够有效描述此类非均一效应，但其高昂的计算成本限制了其广泛应用，因此发展兼具精度与效率的新型算法迫在眉睫. 其次, 在理论层面: (1) 随着催化体系日趋复杂，亟需发展能够处理多个关键中间体、多位点协同等复杂情形的催化反应模型; (2) 多组分耦合催化剂中由界面效应、物种扩散等引起的非线性动力学行为尚未形成统一的理论描述框架.

此外，在当前人工智能与大数据技术快速发展的背景下，将其与微观动力学分析深入融合，已成为提升模拟效率与预测能力的重要研究方向. 例如，可借助机器学习势函数加速动力学蒙特卡罗模拟，从而捕捉催化剂结构在真实化学环境中的动态演化路径，实现对催化体系的原位动态微观动力学模拟; 另一方面，也可基于不同环境下的催化结构数据，结合数据挖掘技术系统构建“能量-结构-性能”之间的映射关系，为预测实际反应条件下的活性结构提供理论依据. 展望未来，研究需着力弥合理想模型与实际催化体系之间的差距，发展能够更真实、高效描述复杂反应环境的微观动力学方法与理论，从而推动催化剂设计从理想体系向实际应用场景的深入拓展.

参考文献

1 Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley Online Library, 2003
2 Nørskov JK, Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014
3 Ziegler T. *Chem Rev*, 1991, 91: 651–667
4 Kohn W. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: 1253–1266
5 Kohn W, Becke AD, Parr RG. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12974–12980
6 Xiong D, Lai Z, Chen J, Yuan H, Wang H. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 17303–17314
7 Lai Z, Sun N, Jin J, Chen J, Wang H, Hu P. *ACS Catal*, 2021, 11: 12977–12988
8 Li W, Chen D, Lou Z, Yuan H, Fu X, Lin HY, Lin M, Hou Y, Qi H, Liu PF, Yang HG, Wang H. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 10446–10458
9 Shi YF, Kang PL, Shang C, Liu ZP. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 13401–13414
10 Chen D, Chen L, Zhao QC, Yang ZX, Shang C, Liu ZP. *Nat Catal*, 2024, 7: 536–545
11 Bhandari S, Rangarajan S, Mavrikakis M. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 1893–1904
12 Motagamwala AH, Ball MR, Dumesic JA. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2018, 9: 413–450
13 Motagamwala AH, Dumesic JA. *Chem Rev*, 2021, 121: 1049–1076
14 Xie W, Xu J, Chen J, Wang H, Hu P. *Acc Chem Res*, 2022, 55: 1237–1248
15 Deutschmann O. *Catal Lett*, 2015, 145: 272–289
16 Coltrin ME, Kee RJ, Rupley FM. *Int J Chem Kinet*, 1991, 23: 1111–1128
17 Andersen M, Plaisance CP, Reuter K. *J Chem Phys*, 2017, 147: 152705
18 Kunz L, Kuhn FM, Deutschmann O. *J Chem Phys*, 2015, 143: 044108
19 Chen Z, Wang H, Su NQ, Duan S, Shen T, Xu X. *ACS Catal*, 2018, 8: 5816–5826
20 Kee RJ, Miller JA, Jeffferson TH. *Chemkin: A General-Purpose Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package*. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1980
21 Medasani B, Kasiraju S, Vlachos DG. *J Chem Inf Model*, 2023, 63: 3377–3391
22 www.detchem.com
23 Goodwin DG, Moffat HK, Shoegel I, Speth RL, Weber BW. . *Zenodo*, 2024, 2024: doi: 10.5281/zenodo.742000
24 Medford AJ, Shi C, Hoffmann MJ, Lausche AC, Fitzgibbon SR, Bligaard T, Nørskov JK. *Catal Lett*, 2015, 145: 794–807
25 Maestri M, Cuoci A. *Chem Eng Sci*, 2013, 96: 106–117
26 Chen J, Jia M, Hu P, Wang H. *J Comput Chem*, 2021, 42: 379–391
27 Logadottir A, Rod TH, Nørskov JK, Hammer B, Dahl S, Jacobsen CJH. *J Catal*, 2001, 197: 229–231

28 Yang C, Fu X, Luan D, Xiao J. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202421552
29 Chen J, Jia M, Lai Z, Hu P, Wang H. *J Chem Phys*, 2021, 154: 024108
30 Chen JF, Mao Y, Wang HF, Hu P. *ACS Catal*, 2016, 6: 7078–7087
31 Dumesic JA. *J Catal*, 1999, 185: 496–505
32 Righi G, Plescher J, Schmidt FP, Campen RK, Fabris S, Knop-Gericke A, Schlögl R, Jones TE, Teschner D, Piccinin S. *Nat Catal*, 2022, 5: 888–899
33 Zhou H, Li H, Wang L, Chu S, Liu L, Liu L, Qi J, Ren Z, Cai A, Hui Y, Qin Y, Song L, Qin X, Shi J, Hou J, Ding Y, Ma J, Xu S, Tao X, Li L, Yang Q, Hu B, Liu X, Chen L, Xiao J, Xiao FS. *Nat Catal*, 2025, 8: 357–367
34 Guo P, Luan D, Li H, Li L, Yang S, Xiao J. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 13974–13982
35 Yao ZY, Ma S, Liu ZP. *Chem Sci*, 2025, 16: 8711–8720
36 Lv H, Dong X, Li R, Zeng C, Zhang X, Song Y, Liu H, Shao J, Ta N, Zhao Q, Fu Q, Xiao J, Wang G, Bao X. *Nat Chem*, 2025, 17: 695–702
37 Ulissi ZW, Medford AJ, Bligaard T, Nørskov JK. *Nat Commun*, 2017, 8: 14621
38 Zhang KX, Chen L, Liu ZP. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 35416–35426
39 Yuan H, Zhu C, Hou Y, Yang HG, Wang H. *JACS Au*, 2024, 4: 3038–3048
40 Cheng D, Zhao ZJ, Zhang G, Yang P, Li L, Gao H, Liu S, Chang X, Chen S, Wang T, Ozin GA, Liu Z, Gong J. *Nat Commun*, 2021, 12: 395
41 Huang HY, Yang RT. *Langmuir*, 2001, 17: 4997–5003
42 Wang M, Liu H, Huang ZH, Kang F. *Chem Eng J*, 2014, 256: 101–106
43 Yuan H, Chen J, Wang H, Hu P. *ACS Catal*, 2018, 8: 10864–10870
44 Yuan H, Chen J, Guo Y, Wang H, Hu P. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 25365–25373
45 Wang D, Sheng T, Chen J, Wang HF, Hu P. *Nat Catal*, 2018, 1: 291–299
46 Ren G, Zhou M, Wang H. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 6084–6093
47 Ren G, Zhou M, Hu P, Chen JF, Wang H. *Nat Commun*, 2024, 15: 2346
48 Zhang J, Peng C, Wang H, Hu P. *ACS Catal*, 2017, 7: 2374–2380
49 Liu Y, Wang H. *J Phys Chem C*, 2024, 128: 20878–20885
50 Chen Z, Liu Z, Xu X. *ACS Catal*, 2021, 11: 9333–9344
51 Zaera F. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 129–136
52 Guo C, Mao Y, Yao Z, Chen J, Hu P. *J Catal*, 2019, 379: 52–59
53 Wang J, Fan CY, Jacobi K, Ertl G. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3422–3427
54 Mhadeshwar AB, Vlachos DG. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15246–15258
55 Ding Y, Xu Y, Song Y, Guo C, Hu P. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 27594–27602
56 Lundgren E, Gustafson J, Mikkelsen A, Andersen JN, Stierle A, Dosch H, Todorova M, Rogal J, Reuter K, Scheffler M. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 046101
57 Toyoshima R, Yoshida M, Monya Y, Suzuki K, Mun BS, Amemiya K, Mase K, Kondoh H. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3182–3187
58 Blomberg S, Hoffmann MJ, Gustafson J, Martin NM, Fernandes VR, Borg A, Liu Z, Chang R, Matera S, Reuter K, Lundgren E. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 117601
59 Wang Z, Hu P. *Sci China Chem*, 2019, 62: 784–789
60 Wu J, Chen D, Chen J, Wang H. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 6262–6270
61 Yan G, Tang Y, Li Y, Li Y, Nguyen L, Sakata T, Higashi K, Tao FF, Sautet P. *Nat Catal*, 2022, 5: 119–127
62 Barroo C, Wang ZJ, Schlögl R, Willinger MG. *Nat Catal*, 2020, 3: 30–39
63 Mou X, Zhang B, Li Y, Yao L, Wei X, Su DS, Shen W. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2989–2993
64 Yuan HY, Sun N, Chen J, Yang HG, Hu P, Wang H. *JACS Au*, 2022, 2: 2352–2358
65 Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH. *Nat Chem*, 2009, 1: 37–46
66 Wolcott CA, Medford AJ, Studt F, Campbell CT. *J Catal*, 2015, 330: 197–207
67 Sabatier P. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1911, 44: 1984–2001
68 Bligaard T, Nørskov JK, Dahl S, Matthiesen J, Christensen CH, Sehested J. *J Catal*, 2004, 224: 206–217
69 Wang HF, Guo YL, Lu G, Hu P. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18746–18752

70 Cheng J, Hu P. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7650–7654
71 Chen JF, Mao Y, Wang HF, Hu P. *ACS Catal*, 2019, 9: 2633–2638
72 Mao Y, Chen J, Wang H, Hu P. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1596–1605
73 Lai Z, Chen J, Jia M, Hu P, Wang H. *ACS Catal*, 2022, 12: 247–258
74 Lai Z, Wang H. *J Catal*, 2023, 417: 453–461
75 Kumar G, Nikolla E, Linic S, Medlin JW, Janik MJ. *ACS Catal*, 2018, 8: 3202–3208
76 Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, Chang KC, Uchimura M, Paulikas AP, Stamenkovic V, Markovic NM. *Science*, 2011, 334: 1256–1260
77 Jiao F, Bai B, Li G, Pan X, Ye Y, Qu S, Xu C, Xiao J, Jia Z, Liu W, Peng T, Ding Y, Liu C, Li J, Bao X. *Science*, 2023, 380: 727–730
78 Wang Z, Wang HF, Hu P. *Chem Sci*, 2015, 6: 5703–5711
79 Andersen M, Medford AJ, Nørskov JK, Reuter K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5210–5214
80 Chen J, Jia M, Mao Y, Hu P, Wang H. *ACS Catal*, 2023, 13: 2937–2947
81 Fu HQ, Zhou M, Liu PF, Liu P, Yin H, Sun KZ, Yang HG, Al-Mamun M, Hu P, Wang HF, Zhao H. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6028–6039

From mechanism to material: enabling rational design of heterogeneous catalysts through microkinetic modeling

Zhuangzhuang Lai[1,2], Jianfu Chen[2], Peijun Hu[2,3,4], Haifeng Wang[2*]

[1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China*
[2] *State Key Laboratory for Green Chemistry Engineering and Industrial Catalysis, Centre for Computational Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*
[3] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AG, UK*
[4] *School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*
**Corresponding author (email: hfwang@ecust.edu.cn)*

Abstract: Elucidating microscopic reaction mechanisms and achieving precise activity prediction/optimization constitute a fundamental paradigm for the rational design of high-performance catalysts. Microkinetics, serving as a critical bridge connecting microscopic reaction processes with macroscopic material properties, has emerged as an indispensable tool for the rational design of catalysts. This review highlights the unique perspectives offered by microkinetic approaches in unraveling catalytic reaction mechanisms, identifying key determinants of material performance, and discerning real active sites under working conditions. Building on recent research advances, we discuss the pivotal role of microkinetic modeling in describing macroscopic catalytic behavior and its distinct advantages in guiding the rational design of heterogeneous catalysts. Furthermore, we mathematically elucidate the free energy adaptation principle and structural characteristics governing the optimal catalyst, thereby establishing a theoretical foundation for the targeted design and screening of advanced catalytic systems.

Keywords: heterogeneous catalysis, reaction mechanisms, microkinetics, activity theory, catalyst design

doi: 10.1360/SSC-2025-0257