

特约专栏

## Pt 掺杂 $\text{CaTiO}_3$ 体系相平衡的理论研究

李白海<sup>1,2</sup>, 张秋杰<sup>1</sup>, 陈亮<sup>2</sup>

(1. 电子科技大学能源科学与工程学院, 四川 成都 611731)

(2. 中国科学院宁波材料工程与技术研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 已有实验表明贵金属 Pt 能够随外界氧化还原条件的改变, 自发地在钙钛矿  $\text{CaTiO}_3$  内部和表面之间迁移, 有效抑制贵金属颗粒的烧结, 使得贵金属长期保持高效的催化活性, 因此该体系被称为汽车尾气“智能催化剂”。但当前对该体系中贵金属与载体之间的相互作用, 以及贵金属迁移特性发生的条件以及程度的研究很少。采用第一性原理计算方法与集团展开法以及蒙特卡洛方法相结合构建  $\text{PtO}_x\text{-CaO-TiO}_x$  三元相图, 对可再生汽车尾气催化剂 Pt 掺杂  $\text{CaTiO}_3$  体系进行了理论研究。第一性原理相图分析表明, Pt 能够以不同浓度取代  $\text{CaTiO}_3$  中的 Ti 原子; 而热力学相图分析表明, Pt 掺杂到  $\text{CaTiO}_3$  中将形成固溶体, 更重要的是 Pt 能够在氧化还原条件下与  $\text{CaTiO}_3$  形成固溶体或者析出, 与“智能催化剂”的概念相一致。此外, 相图分析还预测了其它一些氧化物以及合金结构的存在, 并得到了这些物质之间的相变规律。这些结果将为实验工作提供有益的帮助, 有利于开发高效的汽车尾气催化剂。

**关键词:** 催化剂; 量化计算; 相图; 热力学平衡; Pt 掺杂  $\text{CaTiO}_3$  体系

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)04-0264-08

## A Theoretical Study of Phase Equilibria of Pt Doped Calcium Titanate

LI Baihai<sup>1,2</sup>, ZHANG Qiujie<sup>1</sup>, CHEN Liang<sup>2</sup>

(1. School of Energy Science and Technology, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

(2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** Previous Experiments reported that precious-metal Pt is able to migrate between perovskite  $\text{CaTiO}_3$  surface and bulk with change of the external redox conditions. This novel process can efficiently suppress the agglomeration of precious-metal particles, and maintain the high performance of the so-called “intelligent catalysts” for a long period. However, the study of the interactions between precious-metal and  $\text{CaTiO}_3$  substrate is rather limited. The first-principles calculations combined with cluster expansion and Monte Carlo methods were employed to construct the  $\text{PtO}_x\text{-CaO-TiO}_x$  pseudo-ternary phase diagrams to explore the properties of Pt-doped  $\text{CaTiO}_3$  system. The first-principles phase diagrams show that Pt can be doped in  $\text{CaTiO}_3$  and occupy the Ti-site at various concentrations, and the thermodynamic phase diagrams indicate that the doped  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  structures evolve to solid solutions at ambient temperatures. More importantly, Pt tends to dissolve into  $\text{CaTiO}_3$  substrate under oxidizing conditions while precipitating from the perovskite matrix and exist as metallic particles under reducing conditions, which is consistent with the concept of “intelligent catalyst”. Furthermore, the investigations of the phase diagram indicate the existence of some other oxides and metal alloys in the catalyst system at various conditions. The results might inform the experiments and be helpful for preparing highly efficient catalysts for elimination of harmful exhaust gas.

**Key words:** catalyst; *ab initio* calculation; phase diagram; thermodynamic equilibria; Pt doped calcium titanate

收稿日期: 2014-10-09

基金项目: 国家重点基础研究项目(2013CB934800); 国家自然科学基金(11104287); 宁波市自然科学基金(2012A610099)

第一作者: 李白海, 男, 1981年生, 副教授

通讯作者: 陈亮, 男, 1979年生, 研究员, Email: chenliang@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.04.02

## 1 前言

采用以贵金属钯(Pd), 铂(Pt), 铑(Rh)为主要活性组分的三效催化剂[Three-Way Catalyst (TWC)]将尾气中的有害成分( $\text{H}_x\text{C}_y$ 、 $\text{NO}_x$ 、CO)有效地转化为对人体无害的气体( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ )是过去几十年汽车尾气净化的主要手段。然而, 传统三效催化剂也逐渐显露出了一

些问题。首先是全球汽车保有量非常巨大, 每年生产的贵金属绝大部分都使用在了尾气净化方面, 进而也导致贵金属价格的升高和其他领域(比如工业催化、首饰品加工)的需求受到限制。此外, 原有三效催化剂在使用过程中容易发生贵金属烧结长大的现象, 从而导致贵金属的催化活性降低, 一段时间之后尾气的排放就达不到要求。目前, 人们在如何控制贵金属烧结方面已经做了很多工作, 期望增强贵金属催化剂的耐用性和控制尾气净化器的成本。据已有文献报道<sup>[1]</sup>, 金属颗粒烧结的问题导致催化剂的有效利用率仅为 1% 左右。虽然这些贵金属在 TWC 中是必不可少的成分, 但如果金属颗粒粗化这一长期存在的问题能够解决的话, 则将有效地提高贵金属的效率, 从而极大地降低贵金属的消耗量。近年来比较显著的进展是日本 Daihatsu 汽车公司提出的所谓“智能催化剂”, 其基本思想是贵金属能够随汽车尾气的氧化还原气氛变化而在钙钛矿内部和表面之间不断进出从而保持高效的催化活性, 以达到严格的尾气排放要求<sup>[2-3]</sup>。不过, 虽然这个体系引发了人们很大的兴趣, 但目前“智能催化剂”并没有在工业界得到广泛的认同或者真正实用化<sup>[4-7]</sup>。密歇根大学潘晓晴教授课题组在 2012 年发表了两篇相关论文。他们采用先进的高分辨 TEM 研究了这类体系, 包括 Pd: LaFeO<sub>3</sub>、Pt: CaTiO<sub>3</sub> 和 Rh: CaTiO<sub>3</sub> 等, 发现这种“迁进/迁出”的现象确实存在, 但是贵金属的迁移能力很有限, 并不能成为真正意义上的“智能催化剂”。一旦贵金属从钙钛矿载体内部迁移出来就会沉积在钙钛矿氧化物表面而很难再迁移回去<sup>[8-9]</sup>。而在 Pt: CaTiO<sub>3</sub> 体系中还发现了一系列比较新奇的现象, 样品在不同氧化还原条件下不仅出现了 Pt 金属、Pt 金属氧化物、CaTiO<sub>3</sub> 等, 还有其他结构, 比如 TiO<sub>2</sub> (Anatase)、富 Pt 合金等<sup>[9]</sup>。对于这些情况的发生, 单从实验上很难解释。因此在本文中采用第一性原理计算、热力学模拟对该体系进行深入分析, 揭示 Ca-Ti-Pt-O 体系在氧化还原条件下的热力学平衡条件以及相变过程, 为研发一种更有效的催化剂提供有效的帮助。

## 2 研究方法

### 2.1 第一性原理总能计算

本章所有结构的总能计算都是采用第一性原理计算软件 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 来实现的<sup>[10]</sup>。电子之间的交换关联函数采用广义梯度近似 GGA (Generalized Gradient Approximation) 中的 PW91 (Perdew-Wang) 方法<sup>[11]</sup>, 而电子与原子核之间的相互作用采用的是 PAW (Projector-Augmented-Wave) 方法<sup>[12]</sup>。为了用更低的截断能达到足够高的精确度而同时减少计算量, 选用了更

软的氧元素赝势 (Os, 截断能为 250 eV), 而对所有 DFT 计算采用的截断能为 400 eV。对于体积大小不同的晶胞, 则采用了不同的 K 点来描述, 以确保在优化晶格常数和原子坐标过程中每个原子上受力小于 0.2 eV/nm。

Pt 在 CaTiO<sub>3</sub> 表面和内部之间的可逆循环主要取决于外界的氧化还原条件。在氧化还原过程中整个体系可能吸收或者释放出 O<sub>2</sub> 气体, 即反应熵决定于 O<sub>2</sub> 的熵值大小。在做有限温度条件下的第一性原理计算时, 温度效应则主要体现为氧化化学势 ( $\mu_o$ ) 的变化, 即  $\mu_o$  可以表征氧化还原条件的强弱。但众所周知, 第一性原理计算会高估 O<sub>2</sub> 结合能, 从而导致在计算氧化还原反应能量时出现较大的误差<sup>[13-15]</sup>。为了补偿这样的误差, 采用跟 Lee 等人一样的方法, 把 O<sub>2</sub> 的总能增加 0.33 eV<sup>[16]</sup>。因此  $\mu_o$  与温度 ( $T$ ) 和氧分压 ( $p$ ) 之间的关系可以由公式 (1) 描述<sup>[17]</sup>:

$$\begin{aligned}\mu_{o_2}(T, p) &= \frac{1}{2} [\mu_{o_2}(T) + kT \ln(p)] \\ &= -\frac{1}{2} kT \ln \left[ \left( \frac{4\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p_0} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} kT \left( \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) - \ln \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} + \frac{h\nu}{2kT} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} kT \left( \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) - \frac{|D_e|}{kT} - \ln \omega_{el} \right) \quad (1)\end{aligned}$$

其中  $k$  是玻尔兹曼常数,  $m$  是氧原子质量,  $h$  是普朗克常数,  $p_0$  是标准大气压,  $I$  是氧气分子的转动惯量,  $D_e$  是氧气分子被修正后的第一性原理计算总能, 其值为 -8.75 eV, 与 Lee 等人计算的结果一致<sup>[16]</sup>。在公式 (1) 中, 原子振动和电子激发项对化学势的贡献可忽略, 因此公式 (1) 可改为:

$$\begin{aligned}\mu_o(T, p) &= -\frac{1}{2} kT \ln \left[ \left( \frac{4\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p_0} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} kT \left( \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) - \ln \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} - \frac{|D_e|}{kT} \right) \quad (2)\end{aligned}$$

从公式 (2) 可看出更正的氧化化学势对应于更低的温度和 (或) 更高的氧分压, 更负的氧化化学势对应于更高的温度和 (或) 更低的氧分压。反之亦可, 通过公式 (2) 能将氧化化学势转换为指定氧分压下的温度或指定温度下的氧分压。

### 2.2 构建第一性原理相图

各相结构的相对稳定性取决于其形成能的大小, 计算公式如式 (3):

$$\begin{aligned}\Omega(x_{Ca}, x_{Ti}, x_{Pt}) &= \frac{(E_0 - N_{Ca} E_{Ca} - N_{Ti} E_{Ti} - N_{Pt} E_{Pt}) - N_0 \mu_o}{N_{Ca} + N_{Ti} + N_{Pt}} \\ x_i &= \frac{N_i}{N_{Ca} + N_{Ti} + N_{Pt}} \quad (i = Ca, Ti, Pt) \quad (3)\end{aligned}$$

其中  $E_0$  为该相结构的总能,  $E_{\text{Ca}}$ 、 $E_{\text{Ti}}$  与  $E_{\text{Pt}}$  分别为各元素单个原子体相能量(元素化学势),  $N_{\text{Ca}}$ 、 $N_{\text{Ti}}$ 、 $N_{\text{Pt}}$ 、 $N_0$  分别为该相结构中各元素原子个数,  $x_i$  为各金属原子所占原子总数比例。通过凸包法(Convex Hull)对所有结构的形成能做出封闭图形, 然后投影到以 Ca-Ti-Pt 为基点的二维平面即可得到在特定条件下的第一性原理相图。

### 2.3 集团展开法预测结构和蒙特卡洛模拟

在本研究工作中将第一性原理计算与统计热力学方法<sup>[18-21]</sup>相结合来研究 Pt-Ca-Ti-O 体系各相稳定性。首先用集团展开(Cluster Expansion, CE)方法产生一系列的有序结构, 并选取其中少量结构用第一性原理计算方法得到总能; 然后利用这些能量构建有效哈密顿量作为集团展开法的参数预测基态构型和体系性质。对于  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  体系中 Ti 和 Pt 的占位情况可采用类似自旋  $\sigma_i$  的方法来描述, 比如规定  $\sigma_i = +1, -1$  分别代表 Pt 和 Ti, 即可将整个 Pt-Ca-Ti-O 体系的构型用占位变量  $\vec{\sigma} = \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_i, \dots, \sigma_m\}$  来完全确定。根据集团展开理论, 体系总能可扩展为如式(4)的多项式:

$$E(\vec{\sigma}) = V_0 + \sum_i V_i \sigma_i + \sum_{i,j} V_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_{i,j,k} V_{ijk} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + \dots \quad (4)$$

其中系数  $V_i$ ,  $V_{ij}$ ,  $V_{ijk}$ ,  $\dots$ , 分别为二、三、四、 $\dots$ 等构型之间相互作用的有效常数(ECI)。原则上, Pt-Ca-Ti-O 体系中所有可能的构型都可根据这种方式展开得到。然而, 对于数值计算则需要保持对整个体系性质准确描述的前提下将公式(4)在某个最大值处截断。再将公式(4)与此前用第一性原理计算得到的一组总能进行均方根拟合即可得到多组系数。采用遗传算法<sup>[22]</sup>对 CV 项进行优化得到最好的系数, 从而确定哪些能量点应该用于集团展开进行预测拟合<sup>[18, 23-24]</sup>。在得到最佳 ECI 系数以及有效哈密顿量后, 即可进行准确预测其他不同掺杂浓度结构的能量并找到正确的基态。再将拟合后的 ECI 系数进行巨正则蒙特卡洛模拟计算得到整个体系在一定温度下的自由能以及相应的相平衡。由此, 即可得到氧化化学势与钙钛矿固溶体  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  中 Pt 浓度之间的关系。

## 3 结果与讨论

首先通过第一性原理计算与数学上的凸包法相结合, 得到了 Ca-Ti-O 和 Pt-Ca-Ti-O 体系的第一性原理相图。在创建 Ca-Ti-O 体系第一性原理相图时计算了如下一些结构的形成能: 完整的、含阴阳离子空位的正交、立方、四方的  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构, Ruddlesden-Popper 系列  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , 新型氧化物  $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$ ,

锐钛矿  $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{A})]$ , 金红石  $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{R})]$ , 板钛矿  $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{B}')]$ , 青铜矿  $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{B})]$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  等结构。而研究 Ca-Ti-Pt-O 第一性原理相图时则进一步考虑了单、双 Pt 原子掺杂到如下结构的阳离子位和原子间隙位: 无缺陷和含氧空位的  $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{TiO}_2$  系列、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  以及 Pt-Ti、Pt-Ca 合金晶体, Pt 氧化物等。

选取六角结构 Ti 和面心立方 Ca 为整个体系的参考点, 通过对所有结构的形成能做凸包, 然后再投影到二维平面即可得到第一性原理相图, 如图 1 所示。为了研究在氧化条件下体系随温度的变化而发生的相变, 氧气压强设定在  $0.2 p_0$ , 该压强与空气中的氧分压一致。图 1 a 的相图表明在氧化条件(373 K,  $0.2 p_0$ )下  $\text{TiO}_2(\text{A})$ 、正交相  $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$  和  $\text{CaO}$  都是稳定的结构。当温度升高到 1 073 K, 这 4 个稳定的相仍然处在相图上, 只是形成能变得更高一些(稳定性降低)(图 1b)。在计算相图过程中也考虑了含有序氧空位的结构, 但这些结构都没出现在相图上。当然, 可以预料在实验上  $\text{CaTiO}_3$  表面会出现一些无序氧空位, 但这种表面效应在第一性原理相图计算中不考虑。此外, 有序阳离子空位结构也不出现在相图上, 即说明这些结构也是不稳定的。在更强的还原条件(1 073 K,  $10^{-28} p_0$ )下,  $\text{TiO}_2(\text{A})$  被还原为  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 而  $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$  从相图上消失。继续增强还原条件, 则  $\text{CaTiO}_3$  也从相图上消失而被还原为  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , 如图 1d 所示。值得注意的是,  $\text{TiO}_2$  系列中相对稳定性的顺序是  $\text{TiO}_2(\text{R}) < \text{TiO}_2(\text{B}') < \text{TiO}_2(\text{B}) < \text{TiO}_2(\text{A})$ 。 $\text{TiO}_2(\text{A})$  基态能量比  $\text{TiO}_2(\text{R})$  更低, 与实验上发现低温条件下  $\text{TiO}_2(\text{A})$  比  $\text{TiO}_2(\text{B})$  更稳定的结论相一致。以  $\text{TiO}_2(\text{A})$  的总能为参考, 则另外三个结构的能量分别比  $\text{TiO}_2(\text{A})$  高 89.7, 52.1, 13.5 meV/f. u.。

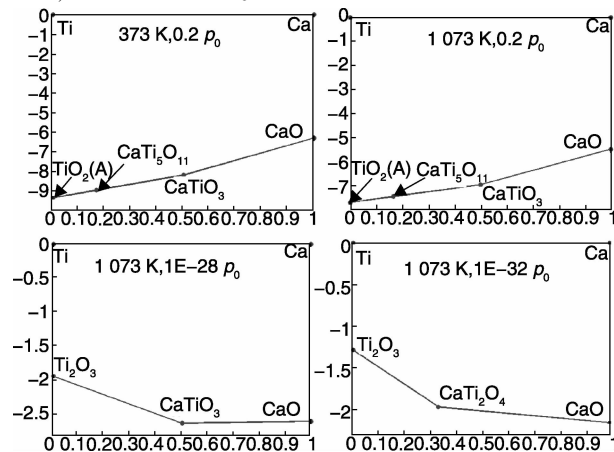


图 1 不同氧化还原条件下 Ca-Ti-O 第一性原理相图

Fig. 1 First-principles calculated Ca-Ti-O phase diagrams under the specific redox conditions

由于第一性原理计算没有考虑晶格振动、电子跃迁等各种因素引起的激发,则可以预料第一性原理计算得到的结果总是与实验值有一定的差别。例如 Ruddlesden-Popper 系列结构  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  就没有出现在第一性原理相图上。

原则上, Pt-Ca-Ti-O 四元相图是一个三维的凸包。为了研究方便,通常需要把三维的凸包投影到一个平面内做成二维三元相图,如图 2 所示。与 Ca-Ti-O 相图一致,  $\text{TiO}_2(\text{A})$ 、 $\text{CaTiO}_3$  (正交)、 $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{CaO}$  等

结构也出现在 Pt-Ca-Ti-O 相图上。此外, Jacob 等人<sup>[25]</sup>发现  $\text{Ca}_4\text{PtO}_6$  在 940 ~ 1 400 K 范围内能稳定存在,而该结构也出现在计算相图上。更重要的是,在氧化条件下 Pt 进入正交  $\text{CaTiO}_3$  结构占据 Ti 位置,形成不同掺杂浓度的结构,如  $\text{Ca}_{16}\text{Ti}_{13}\text{PtO}_{48}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{PtO}_{12}$ 、 $\text{CaPtO}_3$  等;随着还原条件增强,这些掺杂结构按照 Pt 浓度从高到低顺序逐渐从相图上消失。此外 Pt 替代 Ca, O 以及填隙掺杂  $\text{CaTiO}_3$  的结构也没有出现在相图上,即这样的掺杂结构不稳定。

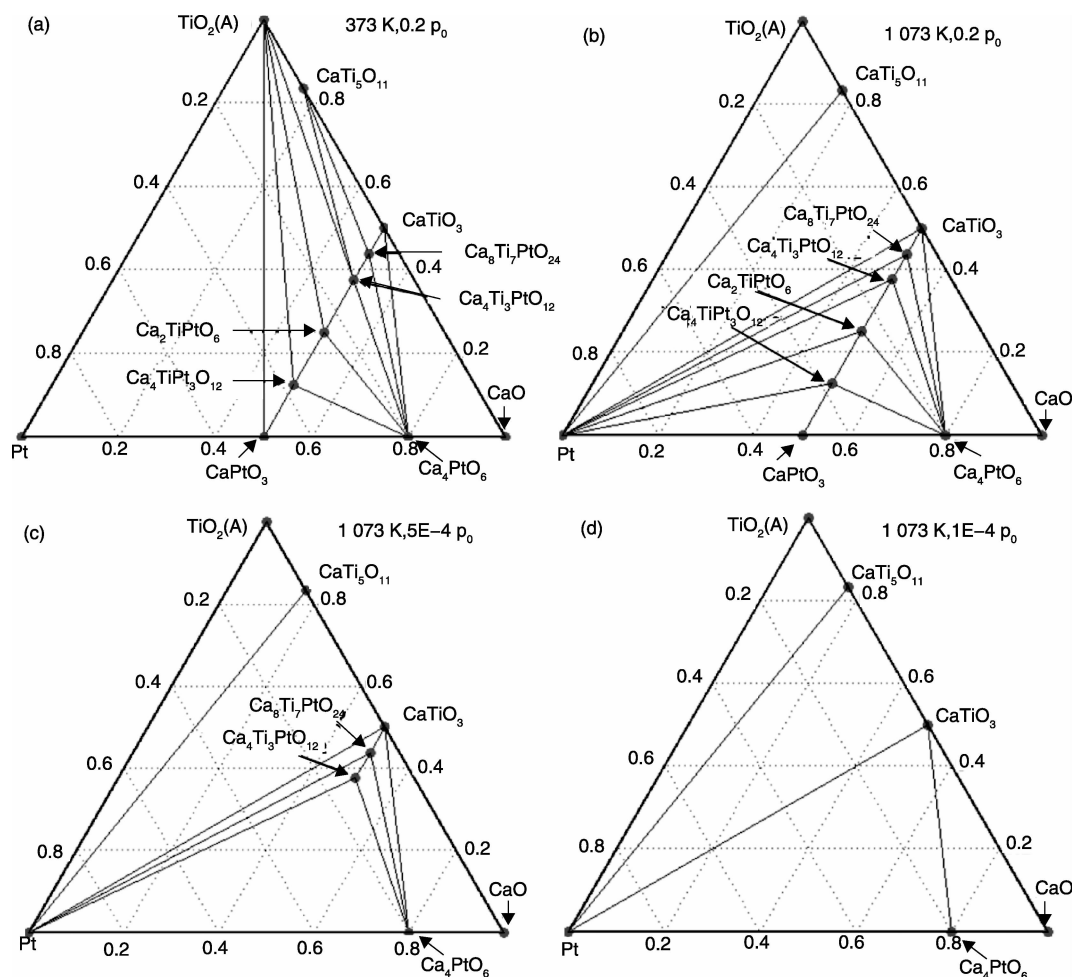


图2 氧化还原条件下 Pt- $\text{CaTiO}_3$  第一性原理相图, 不包含任何  $\text{PtO}_x$ : (a) 和 (b) 的氧分压固定在 0.02 MPa, (c) 和 (d) 相图的温度固定在 800 °C

Fig. 2 First-principles calculated Pt- $\text{CaTiO}_3$  phase diagrams under various redox conditions, discounting any oxides of Pt. The oxygen partial pressure in (a) and (b) is fixed at 0.02 MPa, the temperature in (c) and (d) is fixed at 800 °C

为了研究  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  结构的稳定性, 以及为接下来的蒙特卡洛模拟提供精确的参数, 采用集团展开方法进行了研究。如图 3a 所示, 通过对比预测的与第一性原理计算的晶格能发现, 集团展开计算结果 (灰点线) 能够很好的收敛, 并精确再现了第一性原理所计算出的基态 (黑点线)。在拟合过程中, 从 92 个候

选构型中挑选出 28 种相互作用, 包括: 无连接、点、11 个单键结、9 个三角键结和 6 个四角键结, 用以拟合 ECI 参数, 拟合过程中得到的集团展开权重值 (CV) 为 3.3 meV/f. u., 均方误差 (rms) 为 1.4 meV/f. u.。但是, 发现基态形成能仅比激发态低几个 meV/f. u., 这很可能导致  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  有序结构在高温下转变为无序固

溶体。这种推测随后被对巨正则系综进行蒙特卡洛模拟的结果所证实。通过对 Pt 化学势积分, 得到 373 K 时系统的自由能呈二次函数抛物线形态(图 3a)。图 3b 中, 体系化学势随 Pt 含量增加而逐渐增大, 373 K 和

1 073 K 温度下的两个图像均没有出现明显的台阶, 与固溶体的化学势图特征一致。CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 体系的形成能可根据固定温度下 Pt 化学势的积分计算得到, 如式(5):

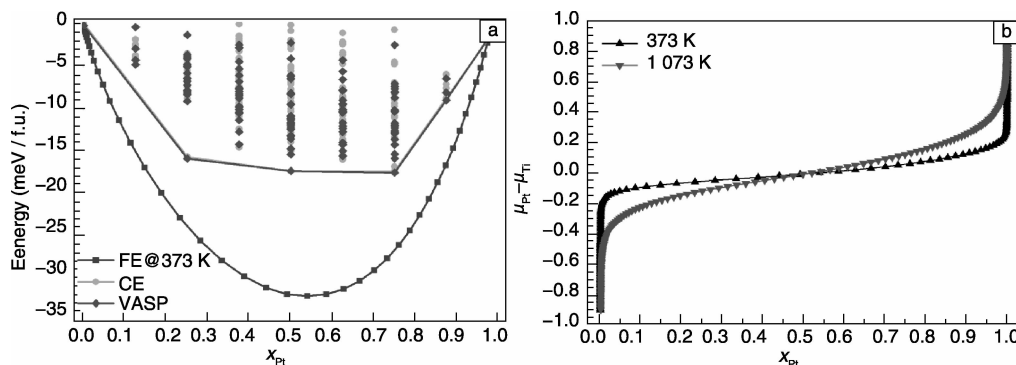


图 3 第一性原理计算的与集团展开式方法预测的形成能的对比和从蒙特卡洛模拟结果得出的 Pt 掺杂 CaTiO<sub>3</sub> (CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) 系统在 373 K 的自由能曲线(a), 373 K 和 1 073 K 下, 体系化学势随着 Pt 在 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系统的浓度的变化曲线(b)

Fig. 3 The comparison of the first-principles calculated and cluster expansion (CE) predicted formation energies and the free energy (FE) at 373 K derived from Monte Carlo simulation of Pt doped CaTiO<sub>3</sub> (CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) system (a), the curves of chemical potential difference as a function of Pt concentration in CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system at 373 K and 1 073 K (b), calculated by grand canonical Monte Carlo simulations

$$\Omega_{\text{CTPO}} = \frac{x E_{\text{CaPtO}_3} + (1-x) E_{\text{CaTiO}_3}}{2} + \frac{\int_0^x \mu_{\text{Pt}} dx - E_{\text{Ca}} - x E_{\text{Pt}} - (1-x) E_{\text{Ti}} - 3\mu_0}{2}, 0 \leq x \leq 1 \quad (5)$$

其中,  $E_{\text{CaTiO}_3}$  和  $E_{\text{CaPtO}_3}$  分别为每单位式 CaTiO<sub>3</sub> 和 CaPtO<sub>3</sub> 的总能,  $\mu_{\text{Pt}}$ 、 $\mu_0$  和  $x$  分别为 Pt 在蒙特卡洛模拟中的化学势、O 与外部温度相关的化学势和氧分压及 Pt 在每单位式 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 中的含量。另外,  $E_{\text{Ca}}$ 、 $E_{\text{Ti}}$  和  $E_{\text{Pt}}$  为其各自体相中单个原子的能量。分母值由单位式 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 当中  $N_{\text{Ca}} + N_{\text{Ti}} + N_{\text{Pt}} = 2$  决定。进一步将计算得到的吉布斯形成能与其他相的第一原理计算形成能进行结合用以构建三元相图。根据如上所述集团展开结果, CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 可以看作是考虑了所有条件连续-可变的固溶体。

图 4 是 873 ~ 1 373 K 氧化条件下(氧分压 0.2  $p_0$ ) Pt-Ca-Ti-O 体系相图。Pt-Ca-Ti-O 体系相图可划分为数个特征温度, 用于分析整个过程中不同温度下相的演变规律。由图 4a 可知, 在 873 K 时, 几乎全部的 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 固溶体与 CaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 共存, 且 TiO<sub>2</sub>(A) 在一侧, 而 Ca<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub> 和 CaO 在另一侧。在更强的氧化条件下, 例如当温度下降至 373 K, 相图不发生改变(本文中未予显示)。当温度超过 873 K, Pt 逐渐与 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 固

溶体形成两相区域且面积越来越大, 而 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 和 CaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 及 TiO<sub>2</sub>(A) 共相区域越来越小。在 1 273 K, 当体系仅剩 CaTiO<sub>3</sub> 和 CaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 及 TiO<sub>2</sub>(A) 时完成转变。由 1 173 K 开始, TiO<sub>2</sub>(A) 不再与 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 形成共相, 而与 CaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 和金属 Pt 形成三相共存。在超过 1 273 K 的更高温度, 环境还原性变得更强, 导致具有高掺杂浓度的钙钛矿型相从相图中消失, 随后 Pt 浓度更低的 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 结构也逐渐消失, 最后是 Ca<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub> 相消失, 如图 4e 和 f 所示。这些结果表明, 在温度较低时的氧化状态下 Pt 能够迁移进入到钙钛矿基体内形成不同掺杂浓度的 CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 固溶体, 但是, 将在高温时从钙钛矿中脱出。573 ~ 1073 K 还原条件下 ( $1 \text{E} - 8 p_0$ ) 的相图如图 5 所示。与图 4a 相似, CaTi<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 最初在 573 K 及更低温度时与 CaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>、TiO<sub>2</sub>(A)、Ca<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub> 和 CaO 共存, 当温度上升至 673 K 时, 与 TiO<sub>2</sub>(A) 的连接被 Pt-CaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 连接线分开, 随后由 673 K 时的 CaPtO<sub>3</sub> 组元开始, 在升温时逐渐增加其与 Pt 的共存程度。通过这些数据证实了 Pt 可在还原过程中由钙钛矿相中析出至金属相。当温度继续升高, Pt 掺杂的钙钛矿组元与 Ca<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub> 一样, 变得完全不稳定, Pt 在温度达到 973 K 时全部转变为纯金属。

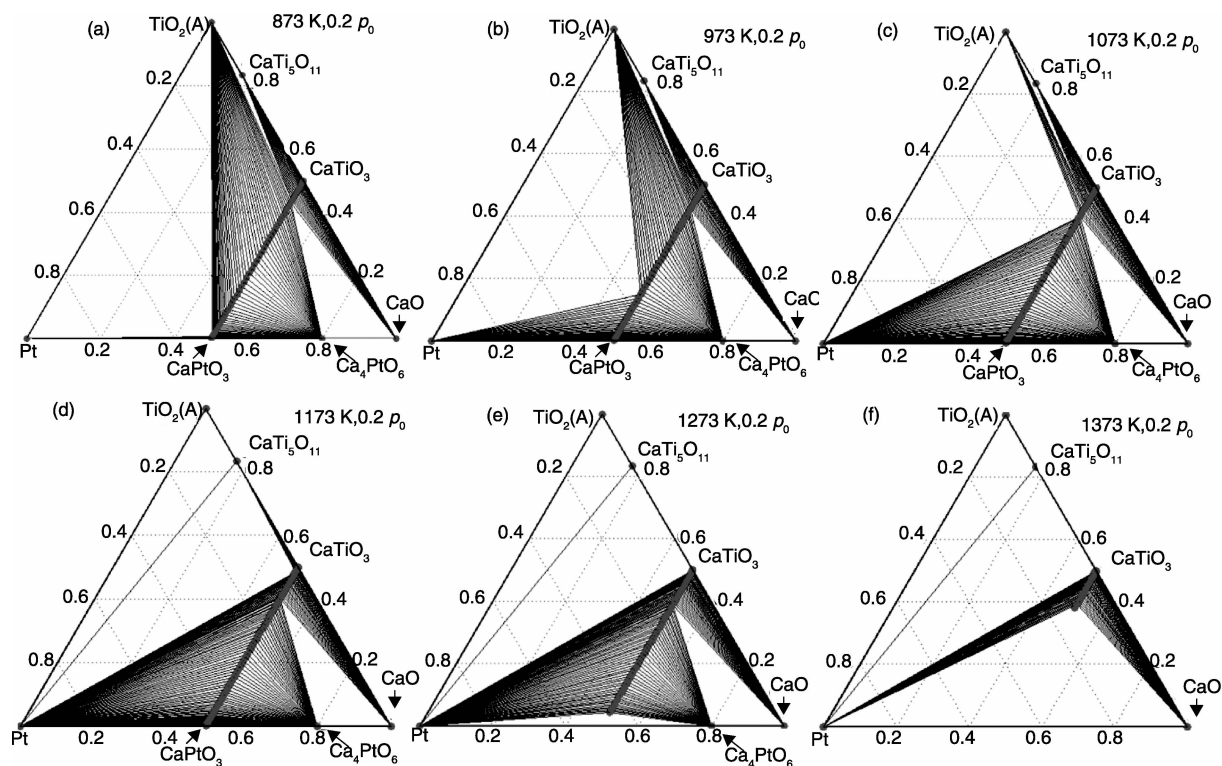


图4 氧化条件下的 Pt- $\text{CaTiO}_3$  的相图: 氧分压为 0.02 MPa, 温度增量为 100 K

Fig. 4 The Pt- $\text{CaTiO}_3$  phase diagrams under oxidizing conditions as a function of temperature at fixed oxygen partial pressure of 0.02 MPa. The increment of temperature is 100 K

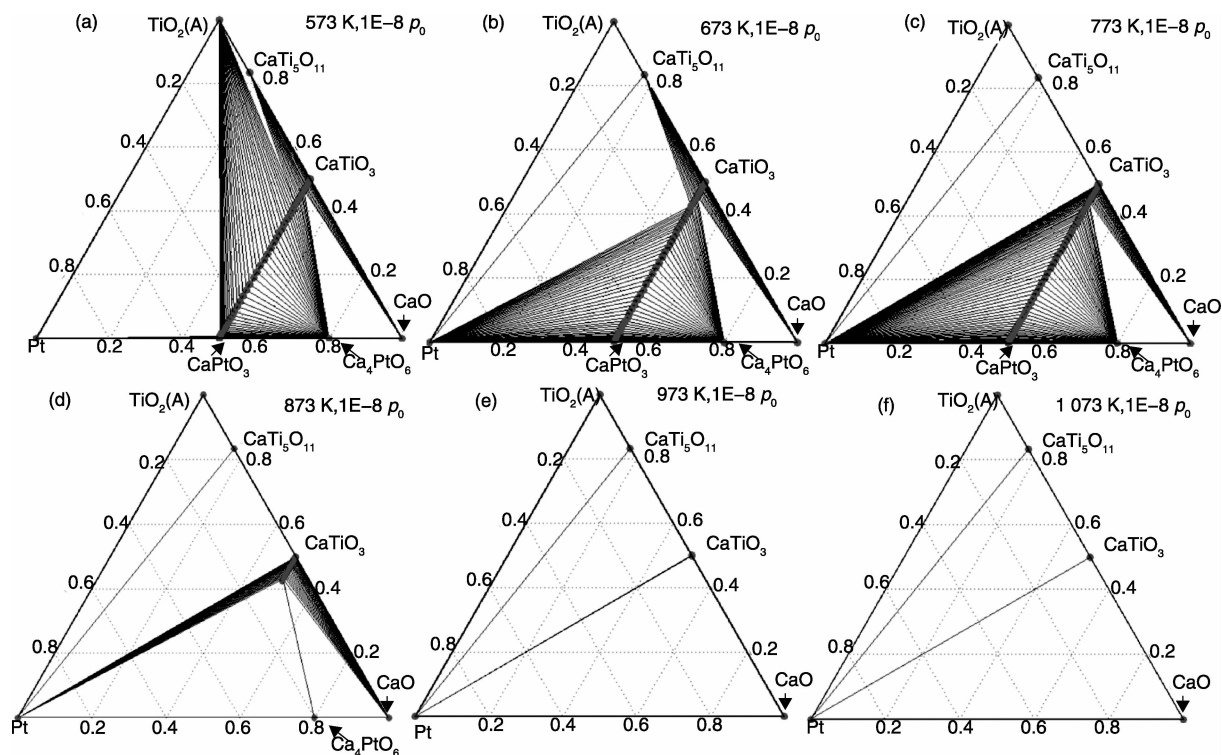


图5 还原条件下 Pt- $\text{CaTiO}_3$  相图: 氧分压为  $10^{-9}$  MPa, 温度增量为 100 K

Fig. 5 The Pt- $\text{CaTiO}_3$  phase diagrams under reducing conditions as a function of temperature at fixed oxygen partial pressure of  $10^{-9}$  MPa. The increment of temperature is 100 K

我们注意到计算中所假设还原条件所对应的氧分压为  $1\text{E-}8\ p_0$ , 可能比实际情况下 (例如,  $10\%\ \text{H}_2/\text{N}_2$ ) 还原条件所对应的氧分压更高。因此, 进一步研究了固定温度 ( $1\ 073\ \text{K}$ ) 下, 体系相图随氧分压降低的变化规律, 如图 6 所示。由计算结果可知, 在  $1\text{E-}8 \sim 1\text{E-}20\ p_0$  间没有相的消失, 或者新相的生成; 直到  $1\text{E-}20\ p_0$  相图上出现

了二元金属合金结构  $\text{Pt}_8\text{Ti}_1$ 。在更强的还原条件下,  $\text{Pt-Ca}$  二元合金 ( $\text{Ca}_1\text{Pt}_5$  和  $\text{Ca}_2\text{Pt}_4$ ), 以及  $\text{Pt}_5\text{Ti}_3$  在相图中逐步出现。在  $1\text{E-}28\ p_0$  条件下,  $\text{TiO}_2(\text{A})$  可被还原为  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 但  $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$  消失。另外,  $\text{CaTiO}_3$  在极低的氧分压情况下将被还原至  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , 但这在本次试验中没被观察到, 可把它当成氧的下界含量。

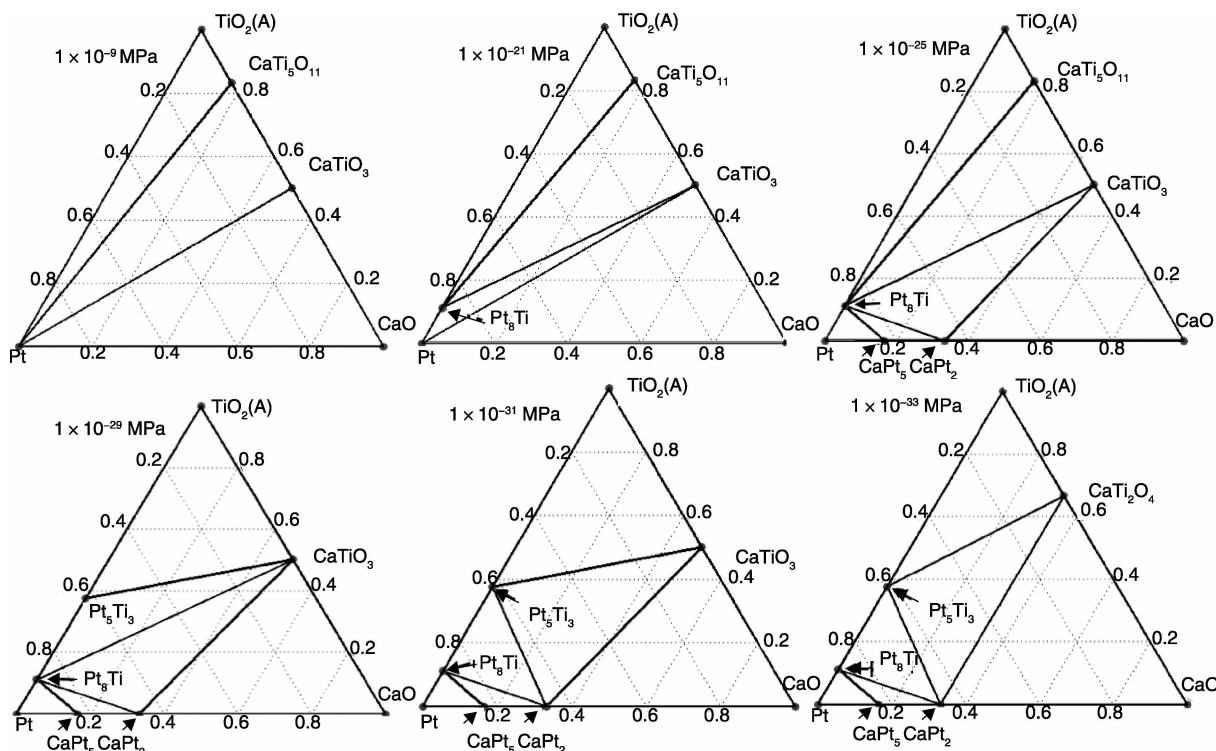


图 6 强还原条件下 Pt-CaTiO<sub>3</sub> 相图, 温度固定为  $800\ ^\circ\text{C}$

Fig. 6 The Pt-CaTiO<sub>3</sub> phase diagrams under extremely reducing conditions at fixed temperature of  $800\ ^\circ\text{C}$

## 4 结 论

采用第一性原理方法、集团展开法以及蒙特卡洛方法相结合, 研究了 Pt-CaTiO<sub>3</sub> 体系的热力学性质。首先计算了这个四元体系所有结构的形成能, 得到了第一性原理相图, 其结果表明 Pt 确实能够被掺杂到 CaTiO<sub>3</sub> 中 Ti 的位置。然后再对掺杂体系  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  进行集团展开和蒙特卡洛拟合可知  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_3$  在一定温度下形成固溶体, 进而得到了体系的热力学相图。不同温度和氧分压情况下相图的分析表明 Pt 确实能够在氧化还原条件下进入 CaTiO<sub>3</sub> 或者从钙钛矿结构中析出。此外对相图的分析, 还得到了该体系中含有  $\text{TiO}_2(\text{A})$ 、 $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ca}_4\text{PtO}_6$  等结构。这些结构都对体系热平衡产生了一定的影响。

## 参考文献 References

[1] Lloyd S M, Lave L B, Matthews H S. Life Cycle Benefits of Using Nanotechnology to Stabilize Platinum-Group Metal Particles in Au-

tomotive Catalysts [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, (39): 1 384 - 1 392.  
 [2] Nishihata Y, Mizuki J, Akao T, *et al.* Self-Regeneration of A Pd-Perovskite Catalyst for Automotive Emissions Control [J]. *Nature*, 2002, (418): 164 - 167.  
 [3] Tanaka H, Taniguchi M, Uenishi M, *et al.* Self-Regenerating Rh- and Pt-Based Perovskite Catalysts for Automotive-Emissions Control [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, (45): 5 998 - 6 002.  
 [4] Zhou K B, Chen H D, Tian Q, *et al.* Pd-Containing Perovskite-Type Oxides Used for Three-Way Catalysts [J]. *J Mol Catal A*, 2002, (189): 225 - 232.  
 [5] Singh U G, Li J, Bennett J W, *et al.* A Pd-Doped Perovskite Catalyst,  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , for CO Oxidation [J]. *J Catal*, 2007, (249): 349 - 358.  
 [6] Chiarello G L, Ferri D, Grunwaldt J D, *et al.* Flame-Synthesized LaCoO<sub>3</sub>-Supported Pd 2. Catalytic Behavior in the Reduction of NO by H<sub>2</sub> under Lean Conditions [J]. *J Catal*, 2007, (252): 137 - 147.

- [7] Rodriguez G C M, Ochrombel R, Saruhan B. Meta-Stability and Microstructure of the  $\text{LaFe}_{0.65}\text{Co}_{0.3}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  Perovskite Compound Prepared by A Modified Citrate Route [J]. *J Eur Ceram Soci*, 2008, (28): 2 611 – 2 616.
- [8] Katz M B, Graham G W, Duan Y W, *et al.* Self-Regeneration of Pd-LaFeO<sub>3</sub> Catalysts: New Insight from Atomic-Resolution Electron Microscopy [J]. *J Amer Chem Soc*, 2011, (133): 18 090 – 18 093.
- [9] Katz M B, Zhang S, Duan Y, *et al.* Reversible Precipitation/Dissolution of Precious-Metal Clusters in Perovskite-Based Catalyst Materials: Bulk Versus Surface Re-Dispersion [J]. *J Catal*, 2012, (293): 145 – 148.
- [10] Kresse G, Hafner J. Ab-Initio Molecular-Dynamics for Open-Shell Transition-Metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, (48): 13 115 – 13 118.
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, (77): 3 865 – 3 868.
- [12] Blochl P E. Projector Augmented-Wave Method [J]. *Phys Rev B*, 1994, (50): 17 953 – 17 979.
- [13] Ong S P, Wang L, Kang B, *et al.* Li-Fe-P-O<sub>2</sub> Phase Diagram from First Principles Calculations [J]. *Chem Mater*, 2008, (20): 1 798 – 1 807.
- [14] Wang L, Maxisch T, Ceder G. A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials [J]. *Chem Mater*, 2007, (19): 543 – 552.
- [15] Wang L, Maxisch T, Ceder G. Oxidation Energies of Transition Metal Oxides within the GGA + U Framework [J]. *Phys Rev B*, 2006, (73): 195 107
- [16] Lee Y L, Kleis J, Rossmeisl J, *et al.* Ab Initio Energetics of La-BO<sub>3</sub>(001) (B = Mn, Fe, Co, and Ni) for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes [J]. *Phys Rev B*, 2009, (80): 224 101.
- [17] McQuarrie D A. *Statistical Mechanics* [M]. Sausalito-California: University Science Books, 2000: 91 – 108.
- [18] Van de Walle A, Ceder G. Automating First-Principles Phase Diagram Calculations [J]. *J Phase Equilib*, 2002, (23): 348 – 359.
- [19] Van der Ven A, Thomas J C, Xu Q C, *et al.* Linking the Electronic Structure of Solids to Their Thermodynamic and Kinetic Properties [J]. *Math Comput Simul*, 2010, (80): 1 393 – 1 410.
- [20] Sanchez J M, Ducastelle F, Gratias D. Generalized Cluster Description of Multicomponent Systems [J]. *Physica A*, 1984, (128): 334 – 350.
- [21] Van der Ven A, Yu H C, Ceder G, *et al.* Vacancy Mediated Substitutional Diffusion in Binary Crystalline Solids [J]. *Prog Mater Sci*, 2010, (55): 61 – 105.
- [22] Hart G L W, Blum V, Walorski M J, *et al.* Evolutionary Approach for Determining First – Principles Hamiltonians [J]. *Nature Mater*, 2005, (4): 391 – 394.
- [23] Xu Q, Van der Ven A. First-Principles Investigation of Metal-Hydride Phase Stability: The Ti-H System [J]. *Phys Rev B*, 2007, (76): 064 207.
- [24] Bhattacharya J, Van der Ven A. Phase Stability and Nondilute Li Diffusion in Spinel  $\text{Li}(1+x)\text{Ti}_2\text{O}_4$  [J]. *Phys Rev B*, 2010, (81): 104 304.
- [25] Jacob K T, Okabe T H, Uda T, *et al.* Determination of Thermodynamic Properties of  $\text{Ca}_4\text{PtO}_6$  and  $\text{CaPtO}_3$  Using Solid State Cells with Buffer Electrodes [J]. *Z Metallkd*, 1999, (90): 491 – 498.

(编辑 惠 琼)