

催化电子捐赠的机器学习描述符: 预测 氮固定中的吸附能和极限电位

赵迎¹, 杨海迪^{1,2}, 柴玉春^{1,2}, 高帅帅¹, 原鹏飞¹, 陈雪波^{1,3}

(1. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 烟台 264000;

2. 哈尔滨工程大学烟台研究院, 烟台 264000;

3. 北京师范大学化学学院, 北京 100091)

摘要 通过高通量密度泛函计算筛选出一系列具有氮还原反应(NRR)活性的B和双金属原子组成的CN-B@M₂催化剂. CN-B@Fe₂, CN-B@Te₂, CN-B@Os₂和CN-B@Re₂被认为是具有良好选择性和NRR活性的催化剂, 其极限电位(U_l)分别为-0.24, -0.34, -0.31和-0.38 V. 计算结果表明, N₂在B@M₂上的吸附呈周期性演变, 吸附构型和能量受d带中心调节. U_l 随转移电荷呈火山型分布. 具有中等电子给体能力(中等电荷转移)的B@M₂催化剂表现出优异的NRR活性. 通过量化催化剂的原子电子特性和拓扑结构, 构建了用于描述给电子能力的描述符 Φ . 结果表明, 给电子能力与氮还原反应的极限电位呈火山关系. 使用描述符 Φ 和催化剂的内在特性作为特征预测了吸附能和极限电位, 由于R²值为0.99, 梯度提升回归(GBR)被认为是构建机器学习预测模型的最恰当方法.

关键词 氮还原; 高通量计算; 机器学习; 供电子能力描述符

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250266

Machine Learning Descriptors for Catalytic Electron Donation : Predicting Adsorption Energies and Limiting Potentials in Nitrogen Fixation

ZHAO Ying^{1*}, YANG Haidi^{1,2}, CHAI Yuchun^{1,2}, GAO Shuaishuai¹,

YUAN Pengfei¹, CHEN Xuebo^{1,3*}

(1. Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai, Yantai 264000, China;

2. Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264000, China;

3. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100091, China)

Abstract In this work, a series of CN-B@M₂ catalysts composed of B and bimetallic atoms with nitrogen reduction reaction (NRR) activity were screened by high-throughput density functional calculations. CN-B@Fe₂, CN-B@Te₂, CN-B@Os₂, and CN-B@Re₂ were considered as catalysts with good selectivity and NRR activity, with the limiting potentials (U_l) of -0.24, -0.34, -0.31 and -0.38 V, respectively. Calculation results show that the adsorption

收稿日期: 2025-09-17. 网络首发日期: 2025-10-30.

联系人简介: 赵迎, 男, 博士, 助理研究员, 主要从事机器学习辅助的催化剂设计和筛选、电化学界面机器学习反应势函数开发方面的研究. E-mail: yingz@amgm.ac.cn

陈雪波, 男, 博士, 教授, 主要从事计算、数据和实验融合的光电功能材料设计方面的研究. E-mail: xuebochen@bnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22503078)、山东省重点研发计划项目-竞争性创新平台(批准号: 2024CXPT036)和山东省泰山学者工程项目(批准号: tstp20240844)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22503078), the Key Research and Development Program of Shandong Province-Competitive Innovation Platforms, China(No. 2024CXPT036) and the Program of Taishan Scholars of Shandong Province, China (No. tstp20240844).

configuration of N_2 at $B@M_2$ shows a periodic evolution, and adsorption configuration and energy are regulated by d -band center. U_L shows a volcanic distribution with adsorbed N_2 charge. $B@M_2$ catalyst with moderate electron donor capacity shows excellent NRR activity. Descriptor Φ used to describe electron donating ability is constructed by quantifying atom electronic properties and topology structure of catalysts. Φ shows a strong linear correlation with adsorption energy, and describes limiting potential of NRR by volcano diagram. Φ and intrinsic properties of catalyst are used as features to predict the adsorption energy and U_L . Gradient boosting regression (GBR) is considered the most appropriate method for building a machine learning prediction model due to an R^2 of 0.99. This work provides novel insights into the design of rational and efficient NRR catalysts and construction of their descriptors.

Keywords Nitrogen reduction; High-throughput computing; Machine learning; Descriptor of supply electrons ability

氮作为化工产品的重要原料,在国民经济中扮演着关键角色.传统的哈伯-博世合成氨技术存在能耗高、二氧化碳排放密集缺点,不符合当前世界“绿色低碳”发展趋势^[1,2].因此,亟需寻找一种能够在常温常压下替代哈伯-博世法的合成氨工艺.电催化氮气还原反应(NRR)在常温常压下将氮气转化为氨,可显著降低能耗和二氧化碳排放,是一种极具前景的氨合成途径^[3].

氮气是地球大气中最丰富的分子,其活化与转化一直备受关注^[4-7].但由于氮气分子具有极高的三键键能(约941 kJ/mol)、较大的最高占据分子轨道/最低未占分子轨道能隙(10.82 eV)以及高电离能(15.58 eV)^[8,9].因此,实现常温常压下的氮还原反应是一项重大挑战^[10,11].高效实现NRR反应取决于所用催化剂的活性和选择性.在多相催化领域,金属负载催化剂因其卓越的催化性能已被广泛研究^[12].其中,金属-载体相互作用的关键机制为设计高性能催化剂材料提供了可能^[13-15].负载型催化剂通常具备多种功能,包括提高金属分散度、促进电荷转移等,通过对金属颗粒的几何结构与电子性质的调控,最终实现催化活性和稳定性的优化^[16-19].在此背景下,负载小金属团簇的催化体系已被证明是一种理想的模型研究方法,该类催化剂表现出优异的催化活性和选择性.如, Jiang等^[20]通过设计基于 C_3N 的双原子催化剂,打破了NRR中传统的线性关系, $VV-C_6$ 和 $TiV-C_6$ 催化剂同时具备高活性、高选择性和高稳定性. Chen等^[21]设计的二维 W_2N_3 负载 $VNiCu$ 三金属团簇催化剂也表现出优异的氮气催化活性.其它小金属团簇(如 Mo_4 , Fe_{1-19} , V_{2-13} , Ta_6)对氮气的吸附也显示出显著的活化效果^[22-25].越来越多的研究表明,金属团簇负载型催化剂具有良好的催化活性、原子经济性以及空位、桥位和顶位的高效利用率^[26-30].金属团簇催化剂优异催化活性的重要来源之一是金属原子间的协同效应.金属间 d 轨道电子的杂化耦合在催化活性中起到关键作用,然而,全金属团簇的增强吸附往往使得产物难以解吸,为了解决这个问题,将半金属原子引入金属团簇,引入 p 轨道状态来调节三聚体过渡金属 d 轨道状态,这有助于调整对中间体的吸附强度并促进产物的释放.通过 p 轨道与 d 轨道的杂化,有望实现催化活性和选择性的新突破,一些研究表明半金属原子——硼(B)原子在调节反应中间体的吸附特性方面起着关键作用.负载型催化剂的另一个关键在于载体的选择,其直接影响催化活性和稳定性.石墨烯作为一种特殊的二维材料,具有高导电性、高比表面积以及优异的化学和机械稳定性,在催化领域作为载体已被广泛应用.此外,氮掺杂石墨烯通过引入氮原子改善了石墨烯的电化学性能,同时增强了其生物相容性、灵敏性与催化活性,被认为是一种更优异的电催化载体.

本文引入B原子与两种过渡金属原子形成 $B@M_2$ 团簇,并将其负载于氮掺杂石墨烯基底上,基于密度泛函理论(DFT)研究了该催化剂的NRR性能.通过高通量DFT计算筛选出具有优异NRR性能的 $B@M_2$ 催化剂,并希望构建描述其活性的特征描述符.同时,引入机器学习方法研究 $B@M_2$ 催化剂结构与性能之间的构效关系,建立了用于预测NRR极限电位的机器学习模型.最终,根据筛选规则选取了28个体系,对其关键反应路径进行了计算. $B@Fe_2$, $B@Re_2$, $B@Tc_2$ 和 $B@Os_2$ 体系表现出最佳性能.还发现了一个包含拓扑与原子性质的新型火山型描述符,可用于描述氮气的吸附与活化能力.最终,将所构建的描述符及其它属性作为机器学习训练的特征,得到了对吸附能和极限电位预测精度高达

$R^2=0.99$ 的预测模型.

1 理论部分

1.1 计算方法与细节

所有自旋极化计算均采用DMOL3软件包中的广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函进行^[31,32]. 色散校正选用TS方法^[33]. 核心处理参数设为“All electron”, 以控制最低层原子轨道中的电子. 电子波函数描述采用双数值极化(DNP)基组. 布里渊区内采样使用 $3\times 3\times 1$ Monkhorst-Pack k点. 能量、最大作用力和最大位移的收敛标准分别为 5.44×10^{-4} eV, 1.088 eV/nm 和 0.05 nm.

在酸性介质(pH =0)中, 各基元反应步骤的自由能变(ΔG , eV)基于计算氢电极(CHE)模型^[34], 按下式计算:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (1)$$

式中: ΔE (eV)为DFT计算得到的反应能; ΔZPE (eV)和 $T\Delta S$ (eV) ($T=298.15$ K)分别为零点能和熵对 ΔG 的贡献. 在所有结构优化收敛后, 通过振动频率计算获得体系的ZPE(eV)和 S (eV \cdot mol $^{-1}\cdot$ K $^{-1}$). 极限电位(U_L)定义为 $-\Delta G_{\max}/e$, 其中 ΔG_{\max} (eV)为电位决定步骤(PDS)的自由能变.

为了评估原子位点的实验可行性, 通过下式计算形成能(E_f , eV):

$$E_f = E_{\text{catalyst}} - E_{\text{carrier}} - E_{\text{TM}} - E_{\text{B}} \quad (2)$$

式中: E_{carrier} (eV)为催化剂载体的总能量; E_{TM} (eV)为两个过渡金属原子的总能量; E_{B} (eV)为B原子的能量; E_{catalyst} (eV)为催化剂的总能量.

1.2 建模和筛选过程

为了探究不同 $\text{B}@M_2$ 团簇修饰氮掺杂石墨烯后催化NRR的可能性, 在石墨烯中构建了一个去除3个碳原子的空位缺陷, 并在缺陷边缘用5个氮原子取代碳原子. 催化剂 $\text{CN-B}@M_2$ 由两个过渡金属原子和一个B原子组成, 负载于载体的空位中心. 所有 $\text{B}@M_2$ 团簇以三角形构型固定于空位中心, 如图1(A)所示. 随后, 依据图1(B)所示的筛选规则, 基于密度泛函理论对所有设计的催化剂进行了筛选.

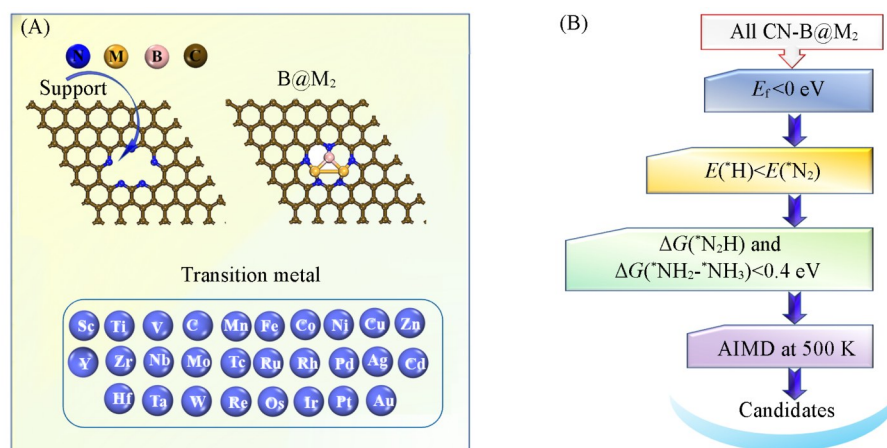


Fig. 1 Modeling details(A) and screening procedures(B) of $\text{CN-B}@M_2$ catalysts
AIMD: *Ab initio* molecular dynamics.

2 结果与讨论

2.1 初始筛选

为了评估 $\text{CN-B}@M_2$ 催化剂结构的稳定性, 首先通过形成能计算进行初步结构筛选. 仅考虑形成能为负值的 $\text{CN-B}@M_2$ 结构, 因为这表明其具有热力学稳定性. 图2(A)展示了不同 $\text{CN-B}@M_2$ 结构的形成能, 所有构型均具有负的形成能, 说明它们的结构稳定, 均可用于后续计算.

在NRR过程中, 析氢反应(HER)是主要的竞争反应. 因此, 需要比较 N_2 与 H^+ 在反应位点的吸附

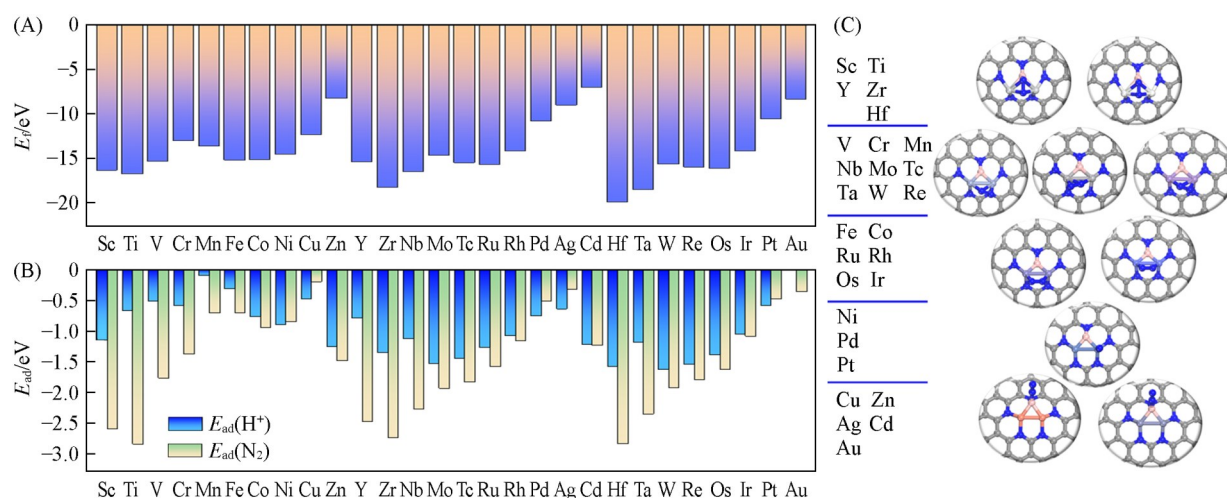


Fig. 2 Formation energy of all CN-B@M₂ catalysts(A), adsorption energy of H⁺ and N₂ in all CN-B@M₂ catalysts(B) and the most stable adsorption configuration of N₂ on all N-B@M₂ catalysts(C)

倾向。对所有结构进行了N₂和H⁺吸附能的计算[图2(B)],结果显示,在CN-B@Ni₂, CN-B@Cu₂, CN-B@Pd₂, CN-B@Ag₂, CN-B@Ir₂和CN-B@Pt₂结构上,H⁺的吸附能比N₂更负,表明反应过程中H⁺将优先占据反应位点,从而阻碍氮气吸附。因此,这些结构被排除在NRR催化剂候选体系之外,其余构型进入下一轮筛选。在吸附计算中,由于B@M₂团簇呈三角形吸附构型,存在多种合理的N₂吸附模式,但不同吸附构型的强度存在明显差异。计算了可能的N₂吸附方式(表S1,见本文支持信息),并通过综合比较确定了更稳定的氮气吸附构型。总体上,吸附方式可分为侧吸附(Side-on)和端吸附(End-on)两类。其中,侧吸附包含3种模式:N₂平铺于B@M₂团簇平面,两个N原子同时与B和M₂成键,具体包括N—N键垂直于M—M键和平行于M—M键两种构型;第三种为N₂仅吸附于M₂上方且仅与M成键。端吸附则包括5种模式:N₂分别吸附在B@M₂团簇的空位、M—M桥位、M—B桥位、M顶位和B顶位。

需要注意的是,并非所有CN-B@M₂催化剂都具备这8种N₂吸附模式。此外,一个有趣的现象是,N₂最稳定的吸附模式随过渡金属原子数量的变化呈周期性变化规律[图2(C)]。如,对于前部金属元素Sc, Ti, Y, Zr和Hf构成的催化剂,N₂以第一种侧吸附模式吸附;对于V, Cr, Mn, Nb, Mo, Tc, Ta, W和Re构成的催化剂,N₂以端吸附模式落在M₂上,形成3个N—M键;在Fe, Co, Ru, Rh, Os和Ir构成的催化剂中,N₂以侧吸附模式平行吸附于M₂,形成两个N—M键;在Ni, Pd和Pt构成的催化剂中,N₂仅与M顶位形成一个N—M键,呈端吸附构型;而对于Cu, Zn, Ag, Cd和Au金属催化剂体系,N₂则以端吸附模式与B原子形成一个N—B键。值得注意的是,随着元素周期从左到右的推进,N₂与CN-B@M₂之间形成的化学键数量逐渐减少。

2.2 吸附与活化机制

为了探究N₂在CN-B@M₂催化剂上的吸附、演化与活化机制,计算了d带中心、差分电荷密度、轨道态密度以及电荷转移情况,结果如图3和图4所示。已有研究表明,N₂的吸附与活化遵循“电子给予-反馈”机制:在吸附过程中,N₂的电子填入活性位点的电子轨道,同时N₂的轨道也接受来自活性位点的电子^[35-37]。众所周知,在吸附发生时,反键轨道的电子占据程度显著影响吸附能。反键轨道中过多的电子占据会导致吸附不稳定。因此,较高d带中心越接近费米能级,电子越难填充反键轨道,从而增强吸附作用。d带中心的计算结果也印证了B@M₂催化剂对N₂的吸附规律。如图3(A)所示,B@Sc₂, B@Ti₂, B@Y₂, B@Zr₂和B@Hf₂催化剂的d带中心明显高于其它体系,因而表现出极强的N₂吸附能力。同时,这些催化剂成键轨道能级较低,可容纳更多的电子,从而支持N₂形成最大数量的N—M键。而Cu, Zn, Ag, Cd和Au金属催化剂体系的d带中心极低,意味着金属位点难以吸附N₂;相反,B原子的p带中心高于金属的d带中心,因此最优吸附位点为B而非M₂,N₂只能被迫吸附在B位点上。差分电荷密度和态密度分布结果表明,所有催化剂均遵循N₂吸附的“给予-反馈”机制[图3(B)]。该机制不仅发生在

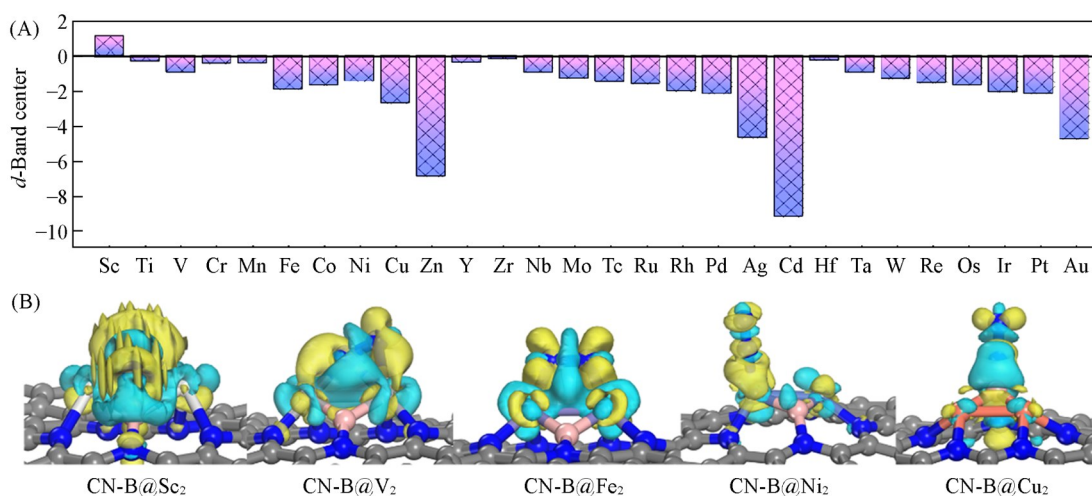


Fig. 3 *d* Band centers for all catalyst(A), differential charge density distribution of N_2 after adsorption to $CN-B@Sc_2$, $CN-B@V_2$, $CN-B@Fe_2$, $CN-B@Ni_2$ and $CN-B@Cu_2$ (B)

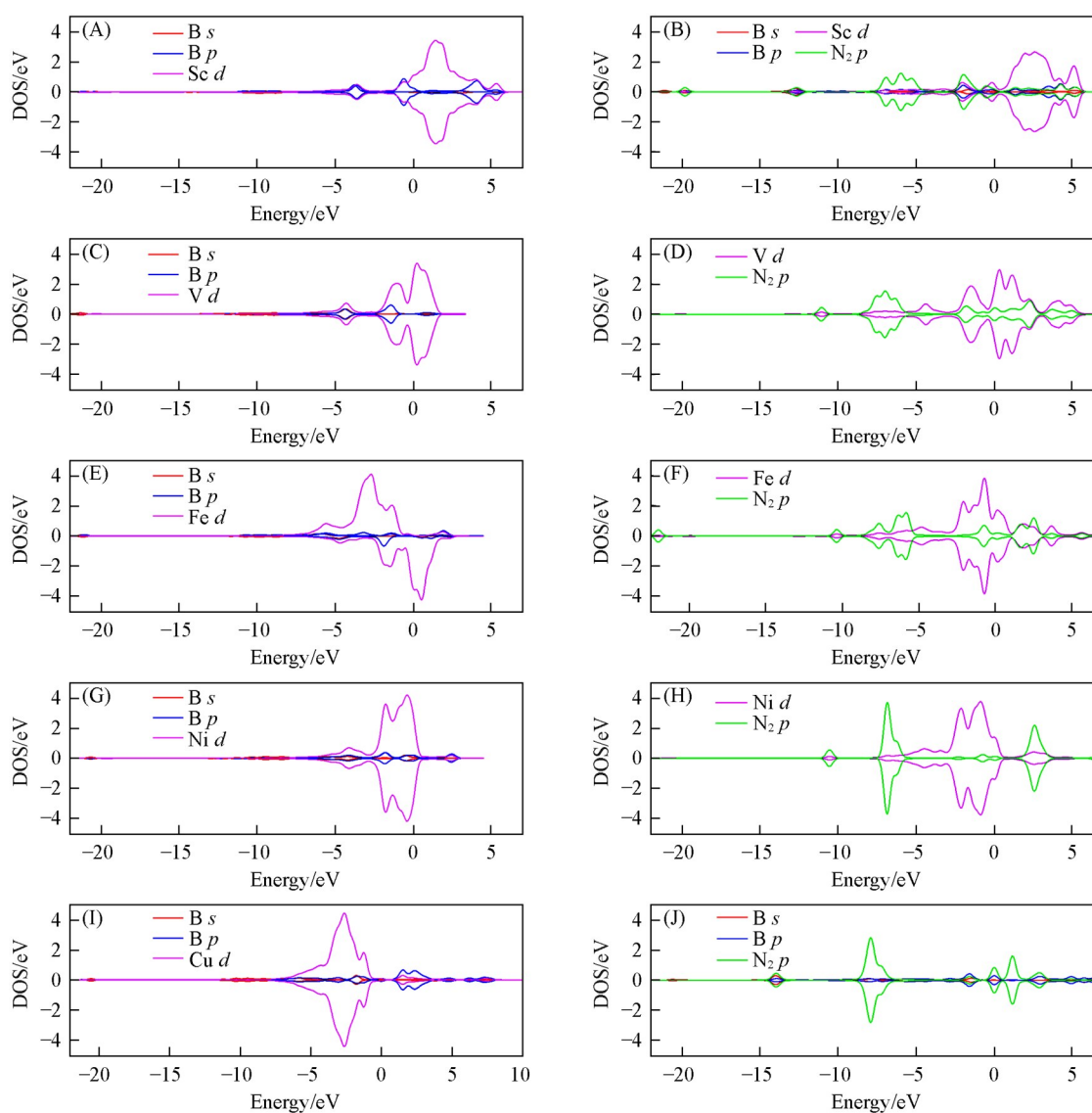


Fig. 4 Density of states(DOS) of N_2 before(A, C, E, G, I) and after(B, D, F, H, J) adsorption on $CN-B@Sc_2$ (A, B), $CN-B@V_2$ (C, D), $CN-B@Fe_2$ (E, F), $CN-B@Ni_2$ (G, H) and $CN-B@Cu_2$ (I, J) catalysis

金属位点对 N_2 的吸附过程中,也出现在B原子参与 N_2 吸附的反应中.如,在 $CN-B@Sc_2$, $CN-B@Ti_2$, $CN-B@Y_2$, $CN-B@Zr_2$ 和 $CN-B@Hf_2$ 中,B的 sp 轨道、金属 d 轨道与 N_2 的 p 轨道均表现出显著的杂化作用(图4),正负电荷密度分布于 $B@M_2$ 团簇及吸附的 N_2 周围.对于 $CN-B@Ni_2$, $CN-B@Cu_2$, $CN-B@Zn_2$, $CN-B@Pd_2$, $CN-B@Ag_2$, $CN-B@Cd_2$, $CN-B@Pt_2$ 和 $CN-B@Au_2$ 等体系,尽管仅存在单一金属或B吸附位点,但电荷的积累与缺失仍出现在 $B@M_2$ 整体区域,表明电子通过B—M键发生转移.在其余同时被 M_2 吸附的构型中,正负电荷仅分布于 M_2 及吸附的 N_2 周围,金属 d 轨道与 N_2 的 p 轨道强烈杂化,说明电子在 M_2 与 N_2 之间直接转移.这些结果揭示了NRR过程中的电子相互作用,阐明了 $N\equiv N$ 活化的机制.

2.3 活性与热稳定性筛选

无论NRR遵循何种催化反应路径,其首个质子耦合电子转移(PCET)步骤($^*N_2 + H^+ + e^- \rightarrow NNH$)以及最后的PCET步骤($NH_2 + H^+ + e^- \rightarrow ^*NH_3$)是固定的.这两步反应的缓慢动力学也决定了它们通常成为NRR的速率决定步骤.因此,这两步反应的自由能变(ΔG)被用作催化剂筛选的一项标准.计算了所有催化剂在这两步反应中的 ΔG ,并设定阈值为0.4 eV(表S2~表S5,见本文支持信息).将PCET步骤中 $\Delta G > 0.4$ eV的催化剂排除,因其不具备优异的催化活性.最终,筛选出 $CN-B@Fe_2$, $CN-B@Tc_2$, $CN-B@Os_2$ 和 $CN-B@Re_2$ 作为具有优异NRR活性的候选体系.随后,在500 K的正则系综(NVT)下进行了10 ps的从头算分子动力学(AIMD)模拟,以进一步验证 $CN-B@Fe_2$, $CN-B@Tc_2$, $CN-B@Os_2$ 和 $CN-B@Re_2$ 的热稳定性,时间步长设为5.0 fs,并使用Nosé-Hoover热浴维持系统恒温.如图5(A)所示,这些催化剂的温度在较小范围内波动,且在500 K下经历10 ps后仍保持初始结构[图5(B)],表明它们具有优异的热力学稳定性,可作为进一步筛选的候选对象.

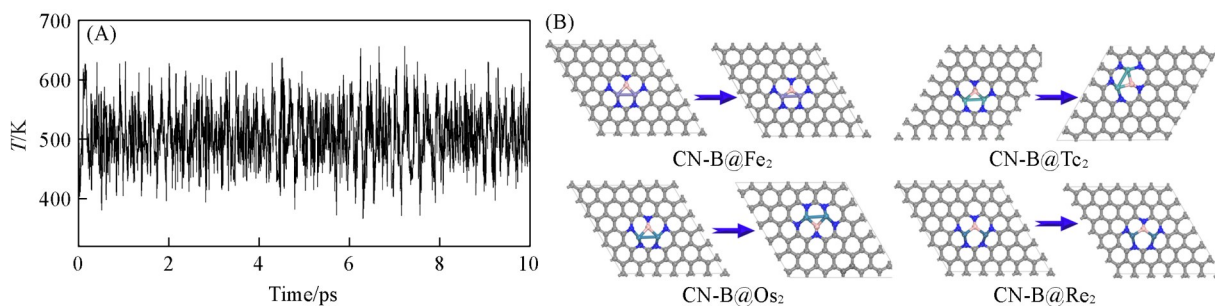


Fig. 5 Temperature fluctuations in AIMD simulations for 10 ps(A) and structure of catalyst before and after 10 ps AIMD simulation(B)

计算得到这4种催化剂上的NRR极限电位分别为-0.24, -0.34, -0.31和-0.38 V,表明它们兼具良好的NRR活性和选择性.其NRR反应路径的结构演变与各步骤的 ΔG 分别如图6(A)~(D)所示.

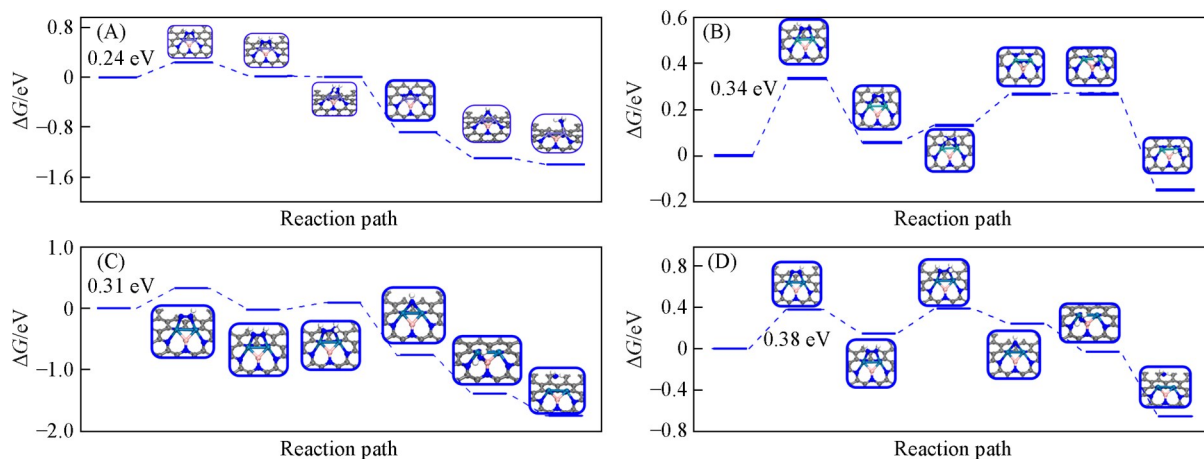


Fig. 6 NRR reaction paths on $CN-B@Fe_2$ (A), $CN-B@Tc_2$ (B), $CN-B@Re_2$ (C) and $CN-B@Os_2$ (D)

Insets: structural diagram represents the adsorption configuration of each step of reaction.

可以看出, 4种催化剂的决速步骤均为NRR的第一个PCET步骤, 反应遵循交替质子化路径. 在反应早期和中期, NRR过程主要发生在 M_2 位点; 反应位点在 NH_2 至 NH_3 步骤发生变化: CN-B@Fe₂的 NH_3 仅与一个Fe原子结合; 在CN-B@Tc₂, CN-B@Re₂和CN-B@Os₂中, NH_2 吸附在M—B位点, 而 *NH_3 则以物理吸附方式存在于金属位点. $^*NH_2 \rightarrow ^*NH_3$ 步骤通常是NRR反应的共性限制环节. 由于B@M₂催化剂具有多位点可参与质子化过程, 打破了该步骤的热力学限制, 从而提升了整体反应效率.

2.4 活性描述符和机器学习模型的构建

为了探究影响CN-B@M₂催化剂NRR活性的起源, 计算了所有催化剂的极限电位(U_L), 以寻找其描述符. 由图7(A)和(B)可见, U_L 随氮气吸附后的电荷变化呈火山型分布. 氮气吸附后的电荷转移量可反映其被活化的能力. 已有研究表明, 优异的催化剂对氮气具有适中的活化能力, 正如上文筛选出的4种催化剂所示. CN-B@Fe₂, CN-B@Tc₂, CN-B@Os₂和CN-B@Re₂在吸附后对氮气表现出适中的电子给予能力[图7(A)]. 基于此, 尝试构建一个特征描述符, 用以表征CN-B@M₂催化剂的电子给予能力, 从而描述其NRR活性. 可认为, 该催化剂的电子给予能力与原子的电负性有关, 在催化反应过程中, 价电子通常是被活化和转移的电子, 同时氮气的吸附受到活性位点结构的影响, 因此活性位的暴露面积也是影响因素之一. 综合考虑这些因素, 通过下式将其量化, 构建了用于表示催化剂给电子能力的描述符 Φ :

$$\Phi = \frac{2V_{e,M}\chi_M + V_{e,B}\chi_B}{3S} \quad (3)$$

式中: χ_M 和 χ_B 分别为金属原子和B原子的电负性; $V_{e,M}$ 和 $V_{e,B}$ 分别是金属原子和B原子的价电子数; $S(\text{nm}^2)$ 为三原子所构成三角形的面积. 如图7(C)和(D)所示, 氮气吸附能(E_{ad})和 U_L 分别与描述符 Φ 呈线性关系和火山型分布. Φ 可有效预测氮气吸附能力并描述NRR活性, 该结果表明原子电子特性与拓扑结构的有效结合可用于表征催化剂活性, 也为构建NRR描述符提供了新策略. 这种描述符构建策略还有助于节省大量的计算资源.

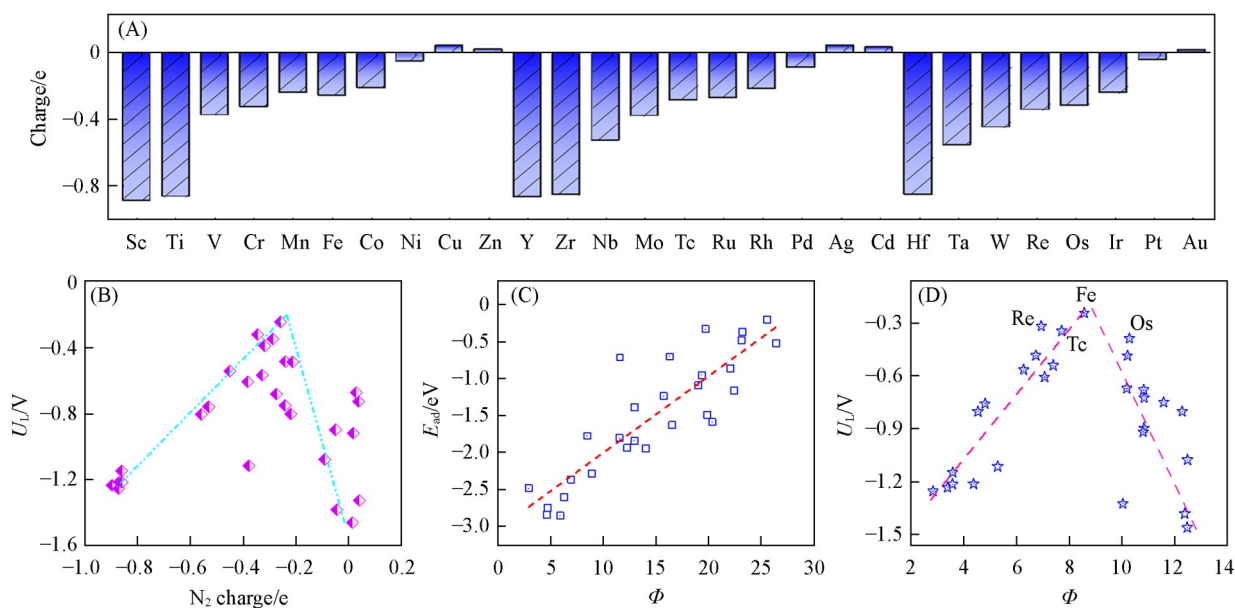


Fig. 7 Mulliken charge of adsorbed N₂(A), volcanic relation between U_L and N₂ charges(B), linear relationship between E_{ad} and Φ (C), volcanic relation between U_L and Φ (D)

构建能够准确预测NRR催化活性的机器学习模型, 是一种有望替代大量DFT计算的有效策略. 在训练机器学习模型之前, 对数据集进行特征选择以识别最具影响力的因素至关重要. 此外, 为了避免涉及催化剂的DFT计算, 特征输入应仅选择原子的本征属性和催化剂的拓扑结构. 最终, 选取了金属和B原子的本征属性作为特征集1, 包括总电负性(χ)、金属原子的功函数(W_M)、金属的电子亲和能

(EA_M)、金属的电离能(IE_M)、总价电子数(V)、金属的族数、总原子质量(M)以及原子半径(R)；将 $B@M_2$ 团簇的三角形面积(S)和高度(h)作为拓扑结构特征集2；并将描述符 Φ 作为特征集3。

分别采用极端梯度提升决策树(XGB)、随机森林(RF)、决策树(DT)和梯度提升回归(GBR)方法(图8), 研究特征描述符与 E_{ad} 及 U_L 之间的关系, 排列重要性(Permutation importance)方法被用来进行模型的可解释性分析, 以突出关键特征. 这种方法通过随机打乱单个特征的值并观察模型性能的变化来评估特征重要性, 它能识别特征与目标变量间的复杂依赖关系, 而不仅限于线性或单调关系, 通过单特征置换, 减少多重共线性对重要性评估的干扰; 能够直接反映特征对模型性能的实际影响, 结果易于解释. 首先, 通过 Pearson 相关性分析评估各描述符与吸附能之间的关联强度(图S1, 见本文支持信息). 从图S1可见, 价电子数(VP)与吸附能的相关性强度为0.85, 与电负性的相关性为0.46, 与催化剂拓扑结构特征——面积的相关性也为0.47. 图8(A)还展示了这些描述符与吸附能之间的特征重要性分析, 结果同样突出了VP和面积的重要性, 进一步验证了催化剂的 N_2 吸附能在很大程度上取决于原子的电子性质和拓扑特征. 因此, 所构建的描述符 Φ 与吸附能具有高达0.83(图S1)的强相关性.

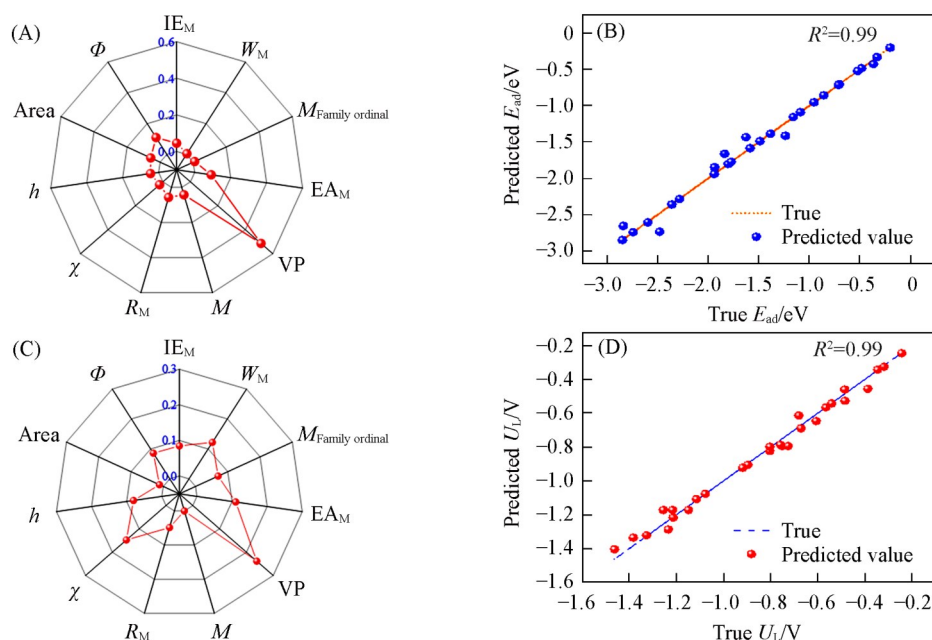


Fig. 8 Feature importance analysis of descriptor(A) and prediction of adsorption energy under GBR method(B), feature importance analysis of descriptor(C) and prediction of U_L under GBR method(D)

在使用多种机器学习方法进行训练后(图S2~图S4, 见本文支持信息), 发现GBR对吸附能的预测精度最高, R^2 达到99%[图8(B)]. 随后, 利用这些特征构建了预测 U_L 的机器学习模型. 相关性分析结果表明, 拓扑特征 Φ 和 h 、 $B@M_2$ 的 R_M 及金属的主族序数与 U_L 均具有较强相关性, 进一步说明催化剂拓扑结构对决定催化活性的重要性. 同时, 特征重要性分析也揭示了VP和 χ 的重要性[图8(C)], 表明原子电子属性在决定催化活性中起到关键作用. 同样, GBR在预测 U_L 时也表现出优异的准确性[图8(D)].

3 结 论

通过高通量密度泛函理论计算, 筛选出具有氮还原反应(NRR)活性 $CN-B@M_2$ 催化剂. 其中, $CN-B@Fe_2$, $CN-B@Tc_2$, $CN-B@Os_2$ 和 $CN-B@Re_2$ 表现出良好的选择性和NRR活性, 其极限电位(U_L)分别为-0.24, -0.34, -0.31和-0.38 V. 计算结果表明, N_2 的吸附构型与吸附能受 $CN-B@M_2$ 催化剂 d 带中心的调控, 并且吸附构型呈周期性变化规律. N_2 所带电荷与极限电位之间的关系表明, NRR活性与催化剂的电子给予能力密切相关, 具有适中电子给予能力的催化剂往往表现出更优的NRR催化性能. 该

电子给予能力由原子电子属性及其拓扑构型共同决定。基于电子给予能力构建的描述符 Φ 可有效预测 N_2 吸附能并表征 NRR 的极限电位。将 Φ 与催化剂本征属性共同作为梯度提升回归 (GBR) 方法的特征输入, 能够准确预测 N_2 吸附能和 NRR 极限电位。本研究为构建精确的 NRR 活性描述符和机器学习模型提供了一种新策略。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250266>。

参 考 文 献

- [1] Service R. F., *Science*, **2014**, 345(6197), 610
- [2] Erisman J. W., Sutton M. A., Galloway J., Klimont Z., Winiwarter W., *Nat. Geosci.*, **2008**, 1(10), 636—639
- [3] Wang Q. R., Guo J. P., Chen P. J., *Energy Chem.*, **2019**, 36, 25—36
- [4] Wu Z. Y., Song Y. H., Liu Y. B., Luo W., Li W., Yang J. P., *Chem. Catal.*, **2023**, 3(11), 100786
- [5] Guo C. X., Ran J. R., Vasileff A., Qiao S. Z., *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(1), 45—56
- [6] Guo W. H., Zhang K. X., Liang Z. B., Zou R. Q., Xu Q., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(24), 5658—5716
- [7] Bhunia K., Sharma S. K., Satpathy B. K., Pradhan D., *Mater. Adv.*, **2022**, 3(2), 888—917
- [8] Van der Ham C. J. M., Koper M. T. M., Hettterscheid D. G. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(15), 5183—5191
- [9] Jia H. P., Quadrelli E. A., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(2), 547—564
- [10] Minter S. D., Christopher P., Linic S., *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4(1), 163—166
- [11] Liu H. M., Wei L., Liu F., Pei Z. X., Shi J., Wang Z. J., He D. H., Chen Y., *ACS Catal.*, **2019**, 9(6), 5245—5267
- [12] Yin P., Yan Q. Q., Liang H. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(24), e202302819
- [13] Jones C. W., *Top. Catal.*, **2010**, 53(13/14), 942—952
- [14] Cammarota R. C., Clouston L. J., Lu C. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 334, 100—111
- [15] Gates B. C., *Trends Chem.*, **2019**, 1(1), 99—110
- [16] Li Y. Y., Zhang Y. S., Qian K., Huang W. X., *ACS Catal.*, **2022**, 12(2), 1268—1287
- [17] Yu J., Yang Y. D., Li Y. L., Cao C. Y., Song W. G., *Nano Res.*, **2024**, 17(4), 2223—2233
- [18] Wang Y. F., Xiao Z. M., Wu L., *Curr. Org. Chem.*, **2013**, 17(12), 1325—1333
- [19] Fukuoka A., Dhepe P. L., *Chem. Rec.*, **2009**, 9(4), 224—235
- [20] Hu R. M., Yu Y. A., Li Y. C., Wang Y. R., Shang J. X., Nie Y., Jiang X. C., *Nano Res.*, **2022**, 15(9), 8656—8664
- [21] Chen S. Y., Gao Y. Q., Wang W. G., Prezhdo O. V., Xu L., *ACS Nano*, **2023**, 17(2), 1922—1932
- [22] Tan L., Liu F. Y., Armentrout P. B. J., *Chem. Phys.*, **2006**, 124(8), 084302
- [23] Wu G. F., Yang M. L., Guo X. Y., Wang J. L. J., *Comput. Chem.*, **2012**, 33(23), 1854—1861
- [24] Mafuné F., Tawaraya Y., Kudoh S. J., *Phys. Chem. A*, **2016**, 120(24), 4089—4095
- [25] Wang X. W., Qiu S. Y., Feng J. M., Tong Y. Y., Zhou F. L., Li Q. Y., Song L., Chen S. M., Su P. P., Ye S., Hou F., Dou S. X., Liu H. K., Lu G. Q., Sun C. H., Liu J., Liang J., Wu K. H., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(40), 2004382
- [26] Liu B., Manavi N., Deng H., Huang C. R., Shan N. N., Chikan V., Pfrohm P. J., *Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12(28), 6535—6542
- [27] Ji S. F., Chen Y. J., Fu Q., Chen Y. F., Dong J. C., Chen W. X., Li Z., Wang Y., Gu L., He W., Chen C., Peng Q., Huang Y., Duan X. F., Wang D. S., Draxl C., Li Y. D. J., *Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(29), 9795—9798
- [28] Porto V., Borrajo E., Buceta D., Carneiro C., Huseynova S., Domínguez B., Borgman K. J. E., Lakadamyali M., Garcia-Parajo M. F., Neissa J., García-Caballero T., Barone G., Blanco M. C., Busto N., García B., Leal J. M., Blanco J., Rivas J., López-Quintela M. A., Domínguez F., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(33), 1801317
- [29] Liu J. C., Xiao H., Zhao X. K., Zhang N. N., Liu Y., Xing D. H., Yu X. H., Hu H. S., Li J., *CCS Chem.*, **2023**, 5(1), 152—163
- [30] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C., *Phys. Rev. B*, **1993**, 48(7), 4978
- [31] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 7(18), 3865—3868
- [32] Tkatchenko A., Scheffler M., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102(7), 073005
- [33] Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jónsson H. J., *Phys. Chem. B*, **2004**, 108(46), 17886—17892
- [34] Umer M., Umer S., Zafari M., Ha M. R., Anand R., Hajibabaei A., Abbas A., Lee G., Kim K. S. J., *Mater. Chem. A*, **2022**, 10(12), 6679—6689
- [35] Cui C. N., Zhang H. C., Cheng R., Huang B. B., Luo Z. X., *ACS Catal.*, **2022**, 12(24), 14964—14975
- [36] Nørskov J. K., *Physica B+C*, **1984**, 127(1—3), 193—202
- [37] Braga C., Travis K. P., *Chem. Phys.*, **2005**, 123(13), 134101

(Ed.: Y, K, S)