

## CO<sub>2</sub>还原光催化剂设计及性质分析虚拟仿真实验

胡玉莲, 周欣\*, 韩晓军\*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

**摘要:** 针对CO<sub>2</sub>还原光催化剂合成的传统实验教学尚未能让学生充分理解光催化还原过程, 且未能接触到最新的科研前沿。对此, 通过高通量筛选及第一性原理方法模拟光催化剂的设计及性质分析, 创新建立了CO<sub>2</sub>还原光催化剂设计及性质分析的虚拟仿真实验教学方法, 为学生提供一个全程参与式、及时信息反馈与操作指导的多功能虚拟仿真平台。极大缩短了实验时间成本, 大幅度提高了实验效率。此教学方法, 不论从科学角度还是新颖角度都引起了学生的兴趣和关注, 经过操作实践后取得了优异的成效。

**关键词:** 虚拟仿真; 光催化; 高通量筛选; 第一性原理计算

**中图分类号:** G64; O6

## A Virtual Simulation Experiment on the Design and Property Analysis of CO<sub>2</sub> Reduction Photocatalyst

Yulian Hu, Xin Zhou\*, Xiaojun Han\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

**Abstract:** Given the traditional experimental teaching for the synthesis of CO<sub>2</sub> reduction photocatalyst has not yet fully enabled students to understand the photocatalytic reduction process, and failed to get in touch with the latest frontiers of scientific research. In this paper, a virtual simulation experiment of CO<sub>2</sub> reduction photocatalyst based on high-throughput screening and property analysis is developed. A multi-functional virtual simulation platform with full participation, timely information feedback and operation guidance is provided for students. The method significantly reduces the time cost of the experiment and greatly enhances the experimental efficiency. This virtual simulation has successfully captured students' interest from both scientific and innovative perspectives, and has achieved excellent outcomes following implementation.

**Key Words:** Virtual simulation; Photocatalysis; High throughput screening; The first principle calculation

### 1 前言

光催化是将光能直接转换为化学能的过程, 具有能耗低、工艺简单、反应彻底、操作条件易于控制和环保等特点, 被认为是具有极大发展潜力的新技术<sup>[1-5]</sup>。其中光催化CO<sub>2</sub>还原反应, 即以光为能量来源, 将CO<sub>2</sub>还原成CO、CH<sub>4</sub>、HCOOH等产物的反应。该反应可以利用太阳能这种清洁能源, 在减少CO<sub>2</sub>的同时产生可用作能源或化工原料的产物, 有助于应对能源危机和温室效应, 因此受到了人们广泛的关注<sup>[6]</sup>。为了提高CO<sub>2</sub>光还原产物的活性、选择性, 光催化剂的结构设计和性能调控至关重要<sup>[7]</sup>。因而, 如何设计并合成出高催化活性、长使用寿命、良好催化选择性且低成本的光催化

收稿: 2024-03-23; 录用: 2024-05-16; 网络发表: 2024-09-02

\*通讯作者, Emails: zhoux@hit.edu.cn (周欣); hanxiaojun@hit.edu.cn (韩晓军)

基金资助: 哈工大虚拟仿真实实践教学项目(223312); 哈工大研究生院教育教学改革项目(XYSZ2022037)

CO<sub>2</sub>还原反应催化剂成为了一个重要的研究课题。

哈尔滨工业大学(以下简称哈工大)化工与化学学院将BiOX (X = Cl, Br, I)光催化剂合成纳入到大四专业实验课体系中。BiOX是一类常见的CO<sub>2</sub>光催化还原剂。通过该实验,学生们掌握了利用水热法一步合成指定光催化剂的方法。但在有限的条件下,实验过程并没有让学生接触到最新的科研前沿,且仍存在以下未解决的问题:1. 实验中为学生指定了具体的催化剂,但是学生缺乏在众多半导体材料中筛选具有高选择性及活性的CO<sub>2</sub>还原光催化剂的标准;2. 催化剂表面形貌对学生认识催化剂以及对催化剂进行改性至关重要,虽然可以通过X射线衍射仪等仪器分析催化剂表面的形貌,但是其有限的精度不能让学生对催化剂表面原子的分布有直观的了解;3. 催化剂原子分布即使发生微小改变,也会影响带隙的大小和类型,进而影响催化反应的选择性和效率,而现有本科实验设备无法测出催化剂带隙;4. 学生对材料的电子结构和性质(比如电子转移方向、功函数等)不清楚,无法判断光吸收效率以及催化反应决速步骤的能垒。

因此,化学系开设了“基于数据库高通量筛选廉价CO<sub>2</sub>还原光催化剂及性质分析的分子虚拟仿真实验”,该实验教学聚焦CO<sub>2</sub>还原光催化剂的材料筛选、微观结构建模以及电子结构虚拟仿真,基于教学团队在CO<sub>2</sub>还原光催化剂研究领域的系列成果和数据积累,通过对光催化剂设计及性质分析的虚拟仿真,直观、生动呈现CO<sub>2</sub>还原光催化剂的相关性质以及光催化还原过程,解决了传统教学理论不深、实验消耗较多时间成本的痛点。此外,开展分子虚拟仿真实验不仅可以节省大量时间成本和昂贵的测试费用,还可以让学生更好、更快速地了解光化学的微观本质,通过接触前沿科研,掌握CO<sub>2</sub>还原光催化剂材料的构效关系和相关材料的设计与评价,并利用微观机理对宏观现象提供理论解释。该实验课程的构建,既是新型信息技术在高等教育教学中的有效实践,也是学院在实验教学中发展和创新的探索。

## 2 高通量筛选CO<sub>2</sub>还原光催化剂及性质分析的虚拟仿真

### (1) 催化剂高通量筛选的虚拟仿真及微观结构建模。

Matminer<sup>[8]</sup>是用于材料数据挖掘的基于Python开发的开源程序。它可以从各种数据库获取材料属性数据,训练机器学习模型,并分析数据挖掘的结果,同时Matminer可以生成可交互的图像。利用Matminer获取Materials Project (MP)<sup>[9]</sup> Citrine<sup>[10]</sup>数据库中能带带隙符合光催化还原CO<sub>2</sub>要求的材料,这些性质可以被转换成数值化的、可视化的特征量,该特征量可以被用于训练机器学习模型。此策略可以实现对现实场景中,高通量合成催化剂过程进行模拟仿真。图1为Matminer的工作流程。

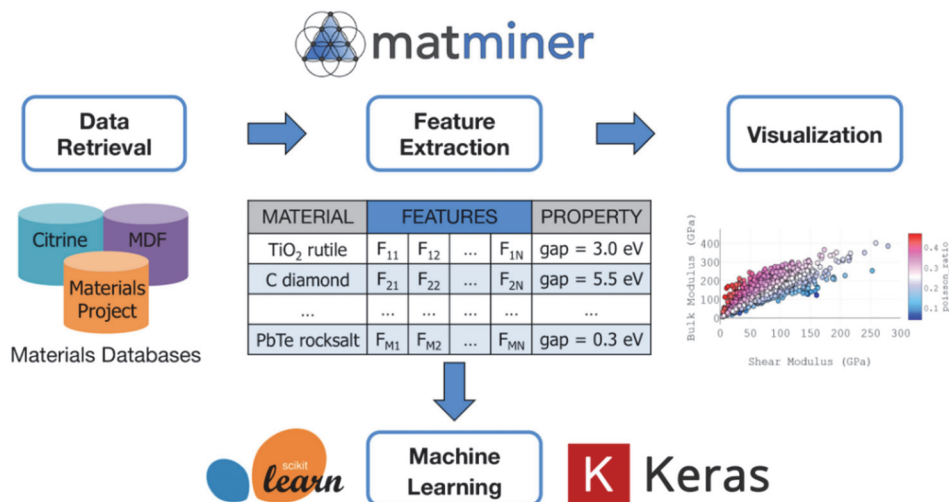


图1 利用Matminer软件筛选符合条件的半导体材料<sup>[8]</sup>

从Matminer筛选结果中选出候选材料,利用Materials Studio (MS)<sup>[11]</sup>中的Visualizer模块建立材料表面和分子模型。MS-Visualizer (MSV)是可用来搭建分子、晶体、界面、表面及高分子材料结构的免费建模软件,目前已经成为众多科研工作者的首选建模工具。因为该实验是对已有专业实验的虚拟仿真模拟,因此只需在待选材料中寻找与实验匹配的BiOX催化剂即可。通过MSV微观建模,从原子视角对材料特征表面(比如100, 010, 001晶面)进行建模,通过制造氧缺陷和掺杂调整其表面原子配位数,研究其对催化剂结构的影响。

### (2) 催化剂电子结构虚拟仿真。

半导体材料电子结构对太阳能的利用至关重要,虽然通过紫外可见漫反射光谱仪可以测量材料的带隙宽度,但是如果能在合成材料前通过理论模拟预测出带隙宽度范围,就可以有的放矢去合成材料。本实验中,先利用开源软件Quantum Espresso (QE)<sup>[12]</sup>程序模拟催化剂能带和态密度,逆推出适合催化CO<sub>2</sub>还原的光催化材料。该计算不仅可以虚拟仿真紫外可见漫反射光谱测得的带隙,而且还可以明确费米能级附近的掺杂元素以及氧缺陷对带隙的影响。利用QE完成CO<sub>2</sub>光催化还原性质的密度泛函理论(DFT)计算,主要步骤如下: 1. 在原材料基础上通过制造缺陷或者掺杂方式对材料进行改性,以适应其带隙达到光催化还原CO<sub>2</sub>的要求; 2. 通过DFT计算改性材料功能化前后的能带、态密度、功函数、差分电荷等性质,让学生明确了解材料功能化的作用; 3. 与已有实验结果进行对比,为今后光催化实验筛选更理想的催化材料提供设计思路。

电子在半导体材料中的束缚情况可通过材料功函数的大小进行表征,功函数越小,电子越容易从材料表面逃逸。因此本实验教学通过QE计算模拟材料的功函数,进一步加深学生对光催化过程的理解。

综上所述,通过高通量筛选CO<sub>2</sub>还原光催化剂以及对催化剂微观结构和电子结构的虚拟仿真,既加深了学生对于CO<sub>2</sub>还原光催化过程的理解,又大幅度降低了实验时间成本。对于化工专业的学生而言,通过本虚拟仿真实验的学习不仅可以接触到光催化的科研前沿,还可以培养自己的实验创新思维 and 实践能力,为未来学术研究技能打下了基础。

## 3 教学过程与实验方法

### 3.1 课程安排

#### 3.1.1 实验课前

实验课前学生需做如下准备:

(1) 通过老师下发及自己查找的相关资料,了解CO<sub>2</sub>光催化还原在碳达峰和碳中和计划中的重要作用以及目前光催化CO<sub>2</sub>科研方向与发展程度。

(2) 学生在自己电脑终端安装Anaconda3<sup>[13]</sup>,导入预装python模块的Jupyter Notebook插件<sup>[14]</sup>,从Windows界面点击Jupyter Notebook图标即可调用。

(3) 在Citrine网站注册并获得自己独立的网站API Key,以获取所需筛选材料数据库相应数据。

(4) 了解当前主流人工智能软件及电子结构计算软件的发展情况。通过提前发放的Matminer、MSV和QE的简版说明书,初步掌握以上几种软件使用方法,学习虚拟仿真结构的高通量筛选、建模、模拟光催化反应过程、分析后处理模拟结果等知识。提前熟悉每一步虚拟仿真的操作流程和相关注意事项。

#### 3.1.2 实验课中

(1) 在学生终端安装好的Anaconda3环境中导入Matminer模块。利用Citrine数据库预先得到的API Key,获取Citrine数据库中所有含有Bi、O、X(X = Cl, Br, I)化合物的能带实验数据。(以下为利用Matminer在Citrine数据库中获取含有Bi、O化合物能带数据的Python代码)

1. `pip install citrination_client`
2. `import pandas as pd`

3. `from matminer.data_retrieval.retrieve_Citrine import CitrineDataRetrieval`
4. `cdr= CitrineDataRetrieval(api key='your key')`
5. `df = cdr.get_dataframe(criteria={'formula':'Bi, O', 'data type': 'EXPERIMENTAL'},  
properties = ['Band gap'],  
secondary fields=True)`
6. `df`

(2) 在上述材料中，寻找符合带隙范围在1.5–2.5 eV之间的BiOX化合物。虚拟仿真实验以BiOBr和Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>作为案例进行材料电子性质的第一性原理计算。限制BiOX材料光催化应用的主要因素是材料导带位置较低、还原能力弱和对可见光利用率低。可以通过制造氧空位和掺杂碳原子建立结构改性以及吸附模型(图2)。

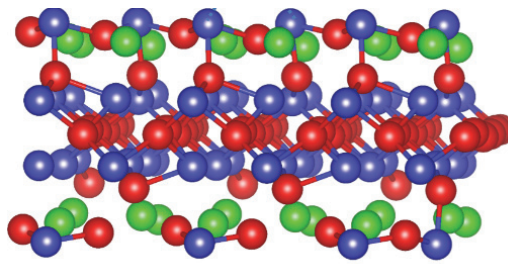


图2 BiOBr催化剂模型

(3) 在倒易空间中对研究体系选择高对称性k点，写出k点坐标并利用QE进行能带计算。根据能量和k点的对应关系模拟出倒易空间能带图(图3)。通过比较态密度和能带，明确筛选材料的能带特征，判断其是直接带隙还是间接带隙半导体，以及带隙值的相对大小。

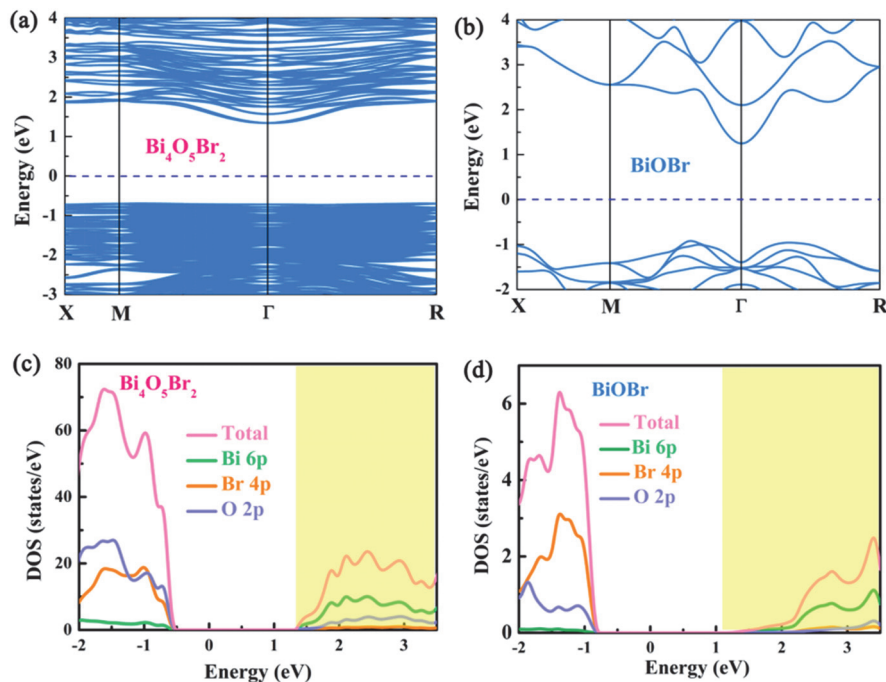


图3 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>和BiOBr电子结构计算

(a, b) 能带结构图; (c, d) DOS图

(4) 通过计算得到的费米能级和真空能级，绘制在一定能量范围内的静电势分布图(图4)，并通过将费米能级和真空能级作差，得到功函数值。半导体功函数的大小标志着电子在材料中被束缚的强弱，功函数越大，电子越不容易从表面逃逸。实验可以通过Kelvin探针等手段测量材料功函数，但是普通的本科专业实验室不具备该条件。因此，可通过QE计算模拟材料的静电势分布、费米能级和真空能级，得到在二维方向上的功函数模拟图，以加深让同学们对光催化剂物理性质的理解。

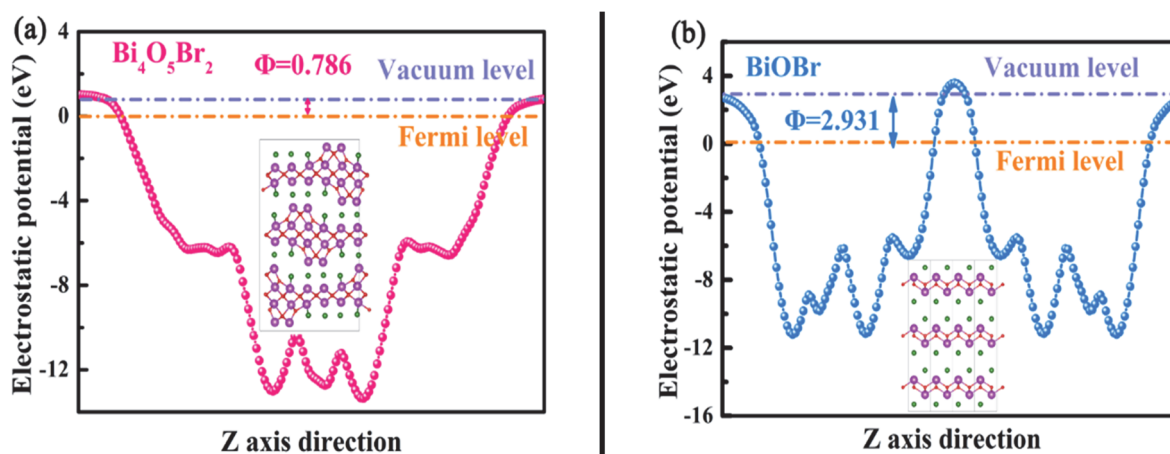


图4  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 $\text{BiOBr}$ 静电势图及功函数( $\Phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{fermi}}$ )

(5) 在QE计算中，输入静电势关键字和电荷关键字，可以得到材料在吸附 $\text{CO}_2$ 还原过程中的电荷密度文件。通过对电荷密度中的数据进行矩阵处理，得到如图5所示的差分电荷密度图。通过电荷二次差分模拟在吸附过程中电荷转移方向，并通过绘制静电势走向图分析取代原子对催化性能的影响，从而虚拟仿真催化过程中电子转移的过程。

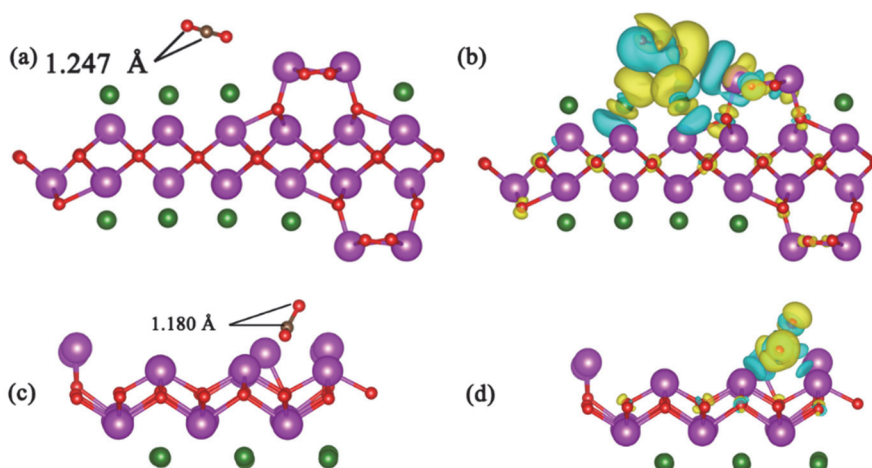


图5 (a, b)  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 吸附 $\text{CO}_2$ 表面结构及差分电荷密度图；  
(c, d)  $\text{BiOBr}$ 吸附 $\text{CO}_2$ 表面结构及差分电荷密度图

### 3.1.3 实验课后

本课程要求学生完成高通量筛选廉价 $\text{CO}_2$ 还原光催化剂及性质分析的虚拟仿真实验操作，总结并充分吸收实验的相关知识点，课后完成虚拟仿真实验报告。在学习过程中出现的问题可通过线上、

线下结合的方式反馈给任课教师；教师可选择线上平台或线下课堂的方式与学生交流，并提供答疑、讨论等活动，进一步加深学生对该课程的学习与理解。

通过以上虚拟仿真实验，学生不仅知道备选催化剂的筛选原则，合格的CO<sub>2</sub>光催化剂应该具有什么样的电子性质，同时可以将该催化剂作为后续研究课题的备选材料，拓宽了学生的科研视野。

### 3.2 考核与效果检验

本项目构建线上与线下相结合的教学方法。课前，任课教师录制完整仿真实验操作视频，并为学生讲解每一步操作知识点以及理论背景，极大扩展6学时实验课的深度，达到1+1>2的效果。本项目构建了多元评价体系，具有智能指导及评价功能。学生通过虚拟仿真实验平台进行实际操作，记录实验数据。教师利用局域网的网络通讯与控制软件可以方便地对项目进行监控，并对遇到的问题及时解答，在线实时掌握学生操作全过程。线下学生完成实验报告。教师还可以利用数据挖掘模块对学生的各种操作数据和实验报告及实验成绩进行分析，指导学生更好和更深入地了解与掌握实验原理与技能。这种客观、公平的评价体系不仅极大地提升了学生的学习兴趣，也对实验课程教学效果的提高起到了十分重要的引导作用。

## 4 结语

学生通过CO<sub>2</sub>还原光催化剂设计及性质分析虚拟仿真实验的学习，不仅学会了如何从众多材料中筛选合格的光催化剂，还进一步加深了对CO<sub>2</sub>还原光催化过程的了解。该虚拟仿真实验不仅让学生接触了光催化还原领域的科研前沿，还对学生认知角度的扩展提供了巨大的帮助。本项目以现有传统实验教学课程作为基础，利用当今国内外关注度非常高的高通量筛选及顶尖开源计算化学程序，通过催化剂筛选→建模→性质分析，为学生提供一全程参与式、及时信息反馈与操作指导的多功能虚拟仿真平台，进而全面提高学生综合素质。不但可以让学生深度理解光催化知识，还提高其综合实验能力，让学生可以在较短时间内通过虚拟仿真实验初步掌握催化过程本质，并且更早地接触到前沿科研成果，为哈工大在学校新百年培养更多的学术大师以及工业巨匠奠定了基础。

## 参 考 文 献

- [1] 胡国文, 汪宝堆. 云南化工, **2023**, *50* (4), 117.
- [2] 张艳峰, 赵梦玥, 崔红. 河北师范大学学报(自然科学版), **2023**, *47* (3), 259.
- [3] 欧阳述昕, 高云翔, 范源媛, 王灿, 原弘. 大学化学, **2024**, *39* (1), 218.
- [4] 叶朕, 罗皓霖, 江治, 上官文峰. 分子催化, **2023**, *37* (2), 174.
- [5] 赵炎, 郝雪薇, 时海南, 李佳慧, 李克艳, 郭新闻. 无机盐工业, **2023**, *55* (8), 21.
- [6] 陶雨, 欧鸿辉, 雷永鹏, 熊禹. 高等学校化学学报, **2022**, *43* (5), 153.
- [7] 李计鑫. 基于多孔材料的二氧化碳光还原催化剂的设计、合成与性能研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [8] Matminer程序. [2024-08-29]. <https://hackingmaterials.lbl.gov/matminer/>
- [9] Materials Project数据库. [2024-08-29]. <https://next-gen.materialsproject.org/>
- [10] Citrine数据库. [2024-08-29]. <https://citrine.io>
- [11] Materials Studio Visualizer建模软件包. [2024-08-29]. <https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio>
- [12] Quantum Espresso量子化学计算软件包. [2024-08-29]. <https://www.quantum-espresso.org/>
- [13] Anaconda软件包. [2024-08-29]. <https://www.anaconda.com/>
- [14] Jupyter Notebook软件. [2024-08-29]. <https://jupyter.org>