

二维材料催化活性描述符的研究进展

李嘉辉^{1,2}, 练 成^{1,2}, 刘洪来^{1,2}

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学化工学院联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 人类日常生活中使用的化学化工产品约有 80% 的生产制造过程中涉及非均相催化反应, 如何缩短催化剂开发周期, 高效筛选性能优异的催化剂成为一大重要议题。在诸多催化剂中, 二维材料因其独特的结构与电子特性备受关注, 从种类繁多的二维材料中筛选出满足特定反应需求的类型需要明晰催化剂结构与功能的关系。描述符能够关联起催化剂的结构性质、电子性质与催化剂的性能, 通过描述符, 催化剂的构效关系能够被揭示与衡量。结构描述符预测二维碳材料催化活性时性能较好, 电子描述符较之于结构描述符, 与催化反应性能的特征参数更为匹配, 而融合两者特色的二元描述符是催化剂性能描述符未来发展的重要方向。在大数据的时代背景下, 描述符的发展逐渐与机器学习等新兴方法融合, 包含多维度参数的性能预测模型崭露头角, 随着人工智能技术的更迭, 大数据驱动的性能描述符将助力二维材料催化剂的蓬勃发展。

关键词: 描述符; 二维材料; d 带中心; 密度泛函理论; 机器学习

中图分类号: O799 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0520-11

网络出版时间: 2022-12-29



Research Progress on Heterogeneous Catalytic Reaction Activity Descriptors for Two-Dimensional Materials

LI Jiahui^{1,2}, LIAN Cheng^{1,2}, LIU Honglai^{1,2}

(1. School of Chemical and Molecular Engineering East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. National Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Approximately 80% of chemical products used in daily life involve heterogeneous catalytic reactions. How to shorten the catalyst development cycle and efficiently screen catalysts with the superior performance has become a challenge. Among various types of catalysts, two-dimensional materials have attracted recent attention due to their unique structure and electronic properties. It is thus necessary for two-dimensional materials with some specific reaction requirements to clarify the relationship between catalyst structure and function. Descriptors can correlate the structural properties, electronic properties and performance of catalysts, and the structure-activity relationship of catalysts can be revealed through descriptors. The principle of each descriptor's association with catalyst performance and its mechanism were introduced. Structural descriptors have a better performance in predicting the activity of two-dimensional carbon materials. Compared with the structural descriptors, electronic descriptors can match the parameters of catalytic performance. It is possible to develop the binary descriptors that combine the merits of both structural and electronic descriptors. In the era of big data, the development of descriptors is gradually integrated with emerging methods such as machine learning, and some performance prediction models for multi-dimensional parameters need to be developed. With the progress of artificial intelligence technology, big data-driven performance descriptors will facilitate the development of 2D material catalysts.

Keywords: descriptor; two-dimensional materials; d -band center; density functional theory; machine learning

催化反应是人类赖以生存所需的诸多化学化工产品生产中至关重要的反应, 人类现代社会的发展与

进步都离不开催化剂与催化反应^[1-9]。催化反应可根据反应物与催化剂所属的相态分为 2 类, 即均相催

收稿日期: 2022-10-28。 修订日期: 2022-11-11。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1906702); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2022ZFJH004)。

第一作者: 李嘉辉(1994—), 男, 助理研究员。

通信作者: 练 成(1989—), 男, 研究员。

Received date: 2022-10-28. Revised date: 2022-11-11.

First author: LI Jiahui (1994—), male, Assistant Professor.

E-mail: jiahui.li@ecust.edu.cn

Correspondent author: LIAN Cheng (1989—), male, Professor.

E-mail: liancheng@ecust.edu.cn

化反应与非均相催化反应。二维材料由于比表面积大,活性位点多,广泛地应用于多种非均相催化反应中。非均相催化反应与均相催化反应不同,通常发生在固体催化剂的表面,完整的催化反应历程包含 5 个阶:首先,体相中的活性物质会向催化剂表面扩散;而后到达催化剂表面的物质会由于与催化剂底物间的相互作用程度差异发生吸附;吸附的一部分活性物质会在催化剂作用下发生活化并与扩散至催化剂界面的其他活性物质反应;反应产生的物质从催化剂表面发生解吸;解吸的产物进一步从近催化剂表面处向体相扩散。从以上五步可以看出,在非均相催化反应中,催化剂表面的性质对催化反应的性能至关重要,正是因为如此,对于非均相催化剂性能提升的突破点在于催化剂表面性质的调控。而面对数量繁多的催化剂种类,如何避免大量重复性的尝试,科学定向地调控催化剂的表面性质以高效地筛选出面向特定反应的高性能催化剂已成为非均相催化研究中的一大重要议题。

随着技术的发展,通过计算机模拟理性地设计催化剂并探索催化剂表面性质修饰的合理策略日益成为非均相催化研究中不可或缺的一环^[10-14]。使用基于量子化学方法(QM)^[15-17]、密度泛函理论(DFT)^[18-20]等其他理论方法的计算工具,能够从原子与分子水平明确非均相反应的反应机制,高效地探索不同表面性质调控手段对反应机制与反应性能的影响。在这一研究范式下,催化剂自身的性质与反应活性中间体稳定性之间的关联被的进一步明确。这些关联加深了研究人员对非均相催化反应性能的认识,并希望通过这些关联进一步揭示催化剂空间结构与电子结构和催化剂性能间的构效关系。为了建立这种构效关系,研究人员选择催化剂的一项或多项属性,以关联催化反应性能,这类催化剂的属性被称为催化剂活性的描述符(Reactivity Descriptors)^[12]。通过这种方式,完整催化反应活化和反应能的模型被简化为由描述符进定量衡量。

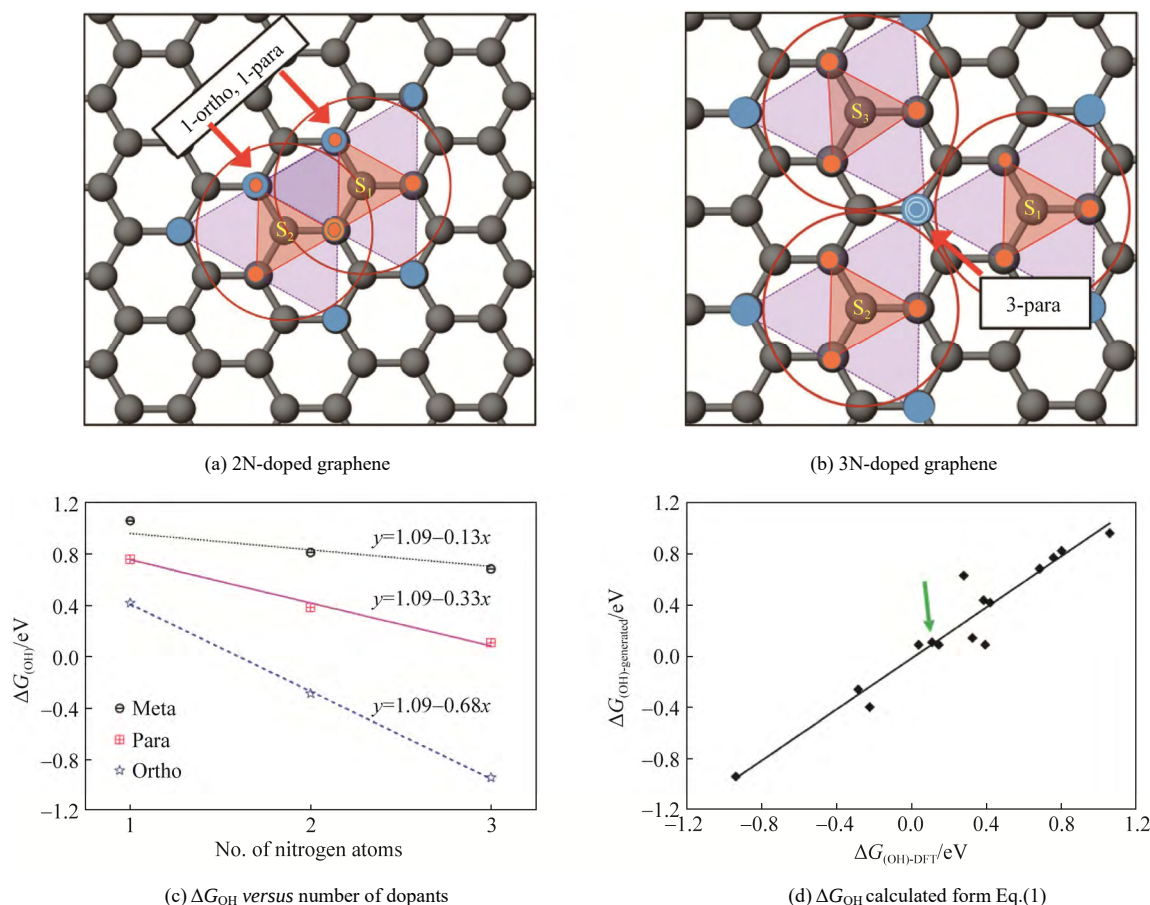
描述符可分为结构性描述符^[21-28],电子性质描述符^[29-35],综合了结构与电子性质的二元描述符^[36-39]等。不论描述符是属于哪种类型,描述符与催化性能间的关联关系都是描述符发挥功能的核心,描述符的相关研究多集中于建立这类关系。一种建立这类关联关系的做法是使用回归分析,得到所选取的描述符与表征催化剂性能的热力学或动力学参数的显性关联式,依据这一关联式对催化剂的性能进行预测。这种处理方式能够得到可定量的计

算公式,受到了研究人员的青睐。但这类描述符也存在一定的局限性,能够得到回归方程的描述符-性能关联关系多为单变量模型,虽然这一做法能把握构效关系中最主要的因果关联,但是对其他因素的处理过于简化。虽然已出现了多变量回归的关联关系,但是其残差较之于单变量回归,很难降低,若为了降低残差,使预测性质接近于理论预期,往往需要构建较为复杂的关联式^[40-42],这类关联式的实际意义值得思考。为了建立包含多因素的描述符-性能关联关系,基于机器学习方法建立描述符-性能关联数据库逐渐崭露头角^[43-47]。在大数据的驱动下,不同算法的机器学习策略可以将多种描述符考虑在内,建立起描述符-性能关联数据库^[48]。机器学习建立的催化剂构效关系数据库较之于简单回归分析,包含更多的信息,但是需要大量的基础数据驱动,同时机器学习是“黑箱”操作,描述符与性能关联关系的理论性有所减弱^[49],此外,机器学习策略下的描述符-性能关联关系是隐性的,虽然可以通过工具包^[50-52]处理低维描述符以获得多描述符-性能关联的解析表达式,但这类解析式预测的性能指标只能在特定指标与机器学习获得的模型预测值吻合,很难做到多项指标均与机器学习的结果吻合。

目前,非均相催化反应活性描述符的研究蓬勃发展,但仍然面临着诸多问题和挑战。总体来说可以概述为 2 个层面:一方面,如何高效准确地归纳出影响非均相催化反应性能的因素,发掘能够作为描述符的催化剂属性;另一方面,如何选取表征催化剂性能的参数指标,建立合理的描述符-性能关联关系。现有的描述符类综述往往局限于特定一类描述符而忽视了不同类型描述符间的关联。因而,本研究从已有的非均相催化反应活性描述符研究进展出发,挖掘描述符背后蕴藏的理论内涵,剖析不同方法建立的描述符-性能关联关系的优势与不足,进一步推动大数据背景下机器学习等方法在构建描述符-性能关联关系中的应用,展望在信息技术进一步发展的未来,描述符研究将何去何从。

1 结构描述符及其应用

结构描述符是几类描述符中最为直观的一类,其出发点是从催化剂的结构特征出发,构建这些属性与催化性能的关联。在石墨烯、掺杂石墨烯,缺陷石墨烯及类石墨烯二维材料的催化研究中,结构描述符有着良好的预测能力(图 1)。Sinthika 等^[53]发现在掺杂石墨烯催化的氧还原反应(ORR)中,羟基

图1 N原子掺杂数可作为氮杂石墨烯 ORR 性能的描述符^[53]Fig. 1 Number of doping N atom as a descriptor of ORR performance of N doped graphene^[53]

中间体形成过程的吉布斯自由能变(ΔG_{OH})与反应过电势的关系符合 Sabatier 关系,即存在最佳的 ΔG_{OH} 窗口,使得催化反应的过电势最小。研究进一步发现 ΔG_{OH} 与石墨烯底物中 N 原子的掺杂的数目与位置呈现线性关系:

$$\Delta G_{OH} = 1.09 - 0.13 \cdot n_m - 0.33 \cdot n_p - 0.68 \cdot n_o \quad (1)$$

式中: n_m 、 n_p 、 n_o 分别是 Meta 位点、Para 位点、Ortho 位点(图 1a~图 1b)的 N 原子掺杂数目,根据这一公式预测得到的 ΔG_{OH} 与 DFT 计算值较为吻合(图 1c),表明氮掺杂石墨烯中, N 原子的掺杂数量与位置可以作为这种催化剂 ORR 性能的结构描述符。作者认为该描述符具有预测性能的原因在于 N 原子的掺杂位点与数量改变了底物中垂直于表面的 p_z 轨道与 ORR 过程中间产物的作用强度。这表明,一些结构描述符本质上体现的是催化反应中间体与催化剂底物间的作用强度。需要指出的是,式(1)这类关联公式中的系数多为拟合得到,虽然公式预测性能良好,但其蕴含的物理意义薄弱,以结构描述符获得的这类关联式可推广性不高。

Liu 等在研究含 Fe 单原子的 N 掺杂石墨烯催化

的 ORR 中^[54],对比 42 种不同缺陷位点对催化性能的影响,发现 O_2 吸附后与 Fe 单原子间的键长(L_{Fe-O})与 ORR 中反应限制步的吉布斯自由能变呈现线性关系,这一关系的相关系数可达 0.95,这一方法为预测过渡金属掺杂的单原子石墨烯基催化剂 ORR 性能的预测提供了新的思路。同时,该研究也进一步阐明了 Fe—O 键长度直接影响了石墨烯掺杂位点 FeN_4 中 Fe 的磁矩,而这一性质也可作为该催化剂性能的描述符。

上述的描述符都是直接关联催化反应过程中吉布斯自由能变,除了这类描述符外,结构描述符还可以与催化反应中底物的扩散性质关联^[55]。谢在库团队的研究^[56]表明,醇类分子在催化剂表面的扩散性质在醇制烯烃(MTO)的非均相催化中扮演着重要角色。研究表明乙醇分子在 7 种不同的分子筛中的扩散性质与分子筛中 Si—O 环的孔径呈线性相关。通过提出的结构描述符,能够量化笼状结构中乙醇分子扩散的本征动力学,基于结构描述符的分析表明,分子筛中含 8 个 Si 的环的开口尺寸每缩小 1 Å,扩散所需的活化能增加 15~20 kJ/mol。相似的结构描

述符也可以在金属氧化物催化剂中起到预测作用, 研究表明, 金属氧化物中金属-氧配位体的构型与空间排列方式与催化反应中形成的中间体的扩散机制密切相关^[57-59], 然而如何找到合适的参数, 描述配位体的结构特征以构建这一结构性质与催化性能的关联是结构描述符研究中的一大难题。

值得注意的是, 目前结构型描述符预测催化性能较好的体系多集中在石墨烯、掺杂石墨烯、类石墨烯二维材料等, 这类材料的特点是结构中包含的非金属原子较多, 它们的电子结构较为简单, 使得它们的结构性质与催化性质关联度较强, 而通过之前的分析表明, 不论何种结构描述符, 其预测催化性能的深层次原理仍要归因于不同结构因素改变了催化剂底物与活性中间体的作用强度, 这一强度差异本质上是电子相互作用发生了改变, 因而, 研究人员逐渐将描述符的搜索从催化剂的结构性质转向催化剂的电子性质。

2 电子描述符及其应用

电子描述符较之于结构描述符, 能够更直接地体现不同催化剂与反应中间体间相互作用程度的差异, 并且可推广性较之于结构描述符更强, 不仅适用于电子结构较为简单的非金属催化剂体系, 还能在如过渡金属氧化物等具有复杂电子结构的催化剂性能预测中发挥功能。在诸多电子描述符中, d 带中心由于具有优异的预测催化性能的能力, 受到了研究人员的广泛关注。 d 带理论是 Hammer 与 Nørskov 于 20 世纪 90 年代在过渡金属催化剂的研究中提出的^[60], 该模型能够诠释过渡金属表面与吸附物质成键过程中电子能级的变化(图 2), 该理论描述了吸附质价电子和过渡金属的电子相互作用, 过渡金属在与吸附质发生作用后, 由于成键态和反键态的形成, 过渡金属的电子能级分布发生改变, 在这一过程中, 由于反键态总是在 d 电子态之上, Hammer 与

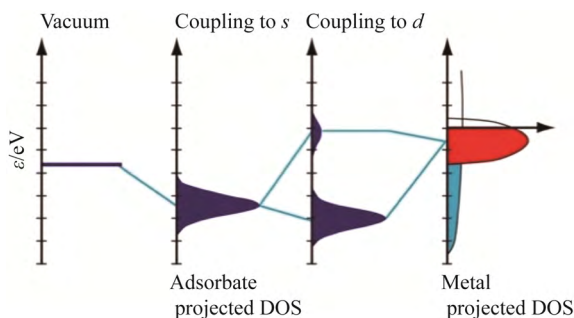


图 2 吸附后金属 d 带电子的变化情况^[60]

Fig. 2 Changes of metal d -band after molecules adsorption^[60]

Nørskov 提出^[61]以 d 电子态的能量(d 带中心)刻画底物与吸附质间的作用强度。 d 带中心越高(d 带中心越接近 Fermi 能级), 反键能级越高, 键合作用越强。该理论将吸附前后电子性质的改变与吸附强度直接关联了起来, 鉴于非均相催化中活性物质与中间体吸附对于反应性能有着重要影响, d 带中心在电子描述符研究中扮演着重要的角色。

目前 d 带中心理论被广泛的用于诸多重要的非均相催化研究中, 如 ORR^[62-67]、析氧反应(OER)^[68-73]、析氢反应(HER)^[74-78]、二氧化碳还原反应(CO₂RR)^[79-83]、氮还原反应(NRR)^[84-87]等。值得注意的是, 大量研究表明, 反应活性物质与中间体的吸附强度并非是单纯的正相关或负相关, 而存在一定的最适区间。以锂氧电池的反应机理为例^[88], 在 Li 形成放电产物 Li₂O₂ 的过程中, 往往会先形成 LiO₂。若 LiO₂ 的吸附强度过弱, 放电电压较低; 若 LiO₂ 的吸附强度过强, 在充电过程中, 过电势较高; 只有当 LiO₂ 在催化剂底物上的吸附强度适宜时, 才能确保锂氧电池有优越的电压窗口(图 3)。制约这一问题解决的一大重要因素在于如何定量确定非均相催化剂发挥最佳性能时的最适区间。目前, 将 d 带中心理论与 Sabatier 关系结合, 以 d 带中心为描述符, 探索非均相催化剂发挥最佳性能时的 d 带中心范围, 理性设计催化剂已成为 d 带中心这一电子描述符最为重要的应用。

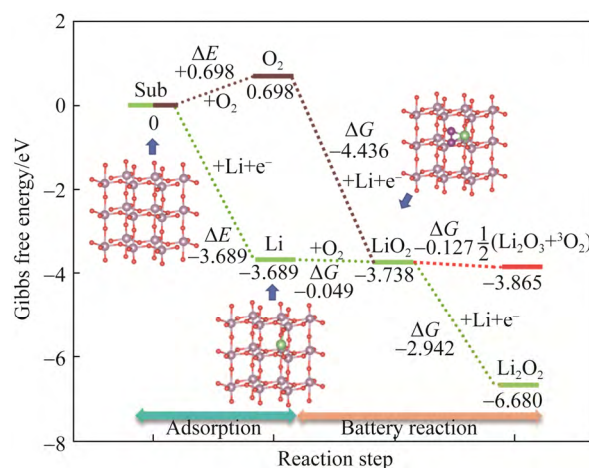
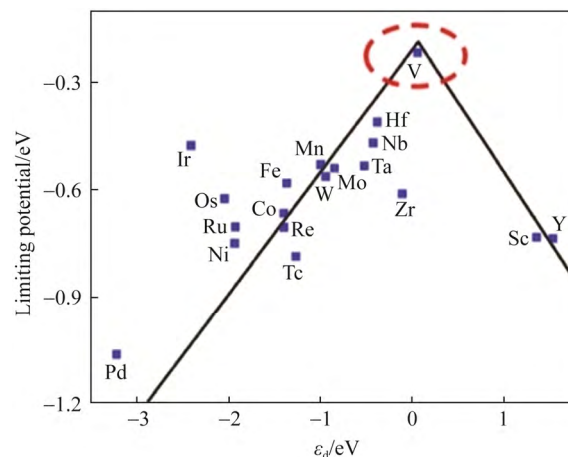


图 3 二维 MoO₃ 催化 LiO₂、Li₂O₂ 形成过程的能量变化^[88]
Fig. 3 Energy variation in the formation of LiO₂ and Li₂O₂ catalyzed by two-dimensional MoO₃^[88]

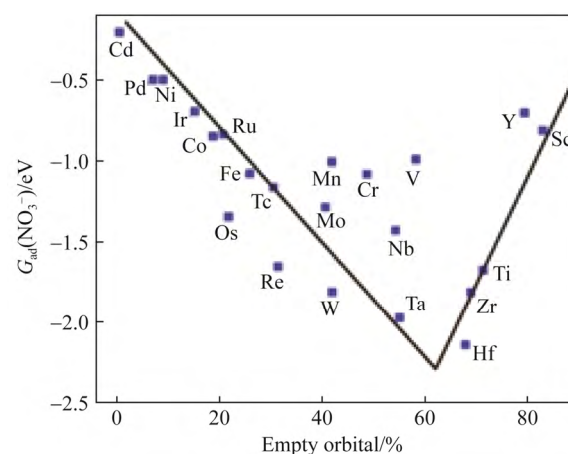
Lee 等通过在钙钛矿型金属氧化物 SmSrCo₂O₆ 中引入不同浓度的氧缺陷后, 发现氧缺陷的存在会改变氧化物的 d 带中心, 研究进一步揭示了对于 ORR 与 OER 过程, 催化剂的 d 带中心与 O 的 p 带

中心差值与催化剂的性能紧密相关^[89], 当 d 带中心向 Fermi 能级靠近后, 底物的 ORR 活性显著提升; 若 O 的 p 带中心向费米能级靠近程度低于过渡金属 d 带中心向 Fermi 能级靠近的程度, d 带中心与 p 带中心差值进一步减小, 在这种情况下, 催化剂的 OER 性能才能得到提升。这一研究表明, 仅仅依靠 d 带中心对催化性能进行描述有时不够全面, 需要综合考虑其他描述符才能达到更好的预测性能。在非均相电催化反应中, d 带中心常与 d 轨道占用率一同被用来预测催化性能。Wu 等的研究报道了以 d 带中心与 d 轨道占用率共同预测六方 BN 中过渡金属杂原子对 NO_3RR 催化的影响^[90]。研究选取了 $3d$ 区的 Sc~Zn、 $4d$ 区的 Y~Cd、 $5d$ 区的 Hf~Hg 为 BN 表面的掺杂的单原子, 以催化反应的限制电位为指标, 发现当杂原子的 d 带中心接近 Fermi 能级时, 反应具有最低的限制电位, 限制电位与 d 带中心呈现“火山型”关系(图 4a), 当限制电位最低时, 对应的掺杂过渡金属原子为 V, 其 d 轨道占用率为 40%, 依图 4b 的关系可知, NO_3^- 的最佳吸附吉布斯自由能变为 -1 eV 。这表明通过 d 带中心关联 d 带占用率, 可以推知催化剂发挥最佳性能时对应的活性物质的吸附强度。

电子描述符不仅可以推测催化剂的性能, 还能促进新型非均相催化剂的开发与筛选, 理论研究助力实验研究, 缩短催化剂开发的周期。为了提升 Cu 晶面在 CO_2RR 过程中的催化性能, 清华大学陆奇团队提出在 CO_2 气氛中添加额外的活性物质, 以促进 CO_2 在还原过程中形成长碳链产物^[91]。研究表明, 长碳链产物的形成与 CO 二聚体的形成过程吉布斯自由能变相关, 为了促进 CO 二聚体的形成, 研究通过构建 289 种活性物质组合, 提出了 52 种可能的描述符, 基于极端梯度提升算法(XGBoost)^[92], 揭示了吸附质组合的平均价电子数、吸附质组合中基团的价电子差、吸附质组合中基团的共价半径差、吸附质组合的电离能、吸附质组合的共价半径、吸附质组合间的亲和能差, 6 种性能描述符在吸附质组合的筛选中最为有效。根据提出的 6 种描述符, 研究最终挑选出 81 种吸附质组合以促进 CO 的二聚反应。研究表明, 催化剂的局部结构和成分导致的 d 带的宽度和形状的改变在确定过渡金属合金的表面反应性方面具有重要作用^[93–94]。吸附质与合金底物的相互作用强度与过渡态能量和底物的 d 带中心之间存在一定的关联性, 这是由于吸附态和过渡态能量主要由表面的固有电子结构特性控制, 因此, 可



(a) NO_3RR volcano plot of the M-doped h-BP SACs with a descriptor of d -band center



(b) Relationship between the percentage of empty d -orbital and (the adsorption Gibbs free energy of NO_3^-)

图 4 d 带中心可作为 NO_3RR 催化性能描述符^[90]

Fig. 4 d -band center as a performance descriptor for NO_3RR ^[90]

将 d 带中心作为连接吸附态与过渡态的纽带, 建立合金表面的非均相催化反应能变和活化能之间的关联[Brønsted-Evans-Polanyi (BEP)关系^[95–96]], 预测催化剂的性能^[97–98]。将 d 带中心等电子描述符与 BEP 关系结合, 可以先计算不同改性手段后催化剂 d 带中心的改变, 根据描述符-性能的关联, 确定适宜的吸附强度, 再根据 BEP 关系预测反应的能垒, 这一模式可以较为精准的调控催化剂的性能, 促进催化剂的理性设计。然而, BEP 关系仅能聚焦于整个催化反应中的一步过渡态, 这一点限制了以上模式的推广^[14], 如何打破这种关联的限制也是基于 d 带中心相关的电子描述符研究中亟待解决的问题。

由于过渡金属的电子性质较为复杂, d 带中心往往不能全面地从电子结构描述催化剂的性能, 虽然已出现了 d 带- p 带中心距离, d 分轨道带中心等描述符, 但它们都是从 d 带中心衍生出的描述符,

本源上仍是基于 d 带中心理论。目前, 区别于 d 带中心的电子描述符有功函数描述符^[99–101], 自旋描述符^[102–103]等。功函数是刻画催化剂表面静电势性质的参数, 在电催化等与表面静电性质密切相关的非均相催化反应中扮演了重要的角色。Aleksandar 等^[104]从功函数的定义出发, 认为 HER 反应中活化能垒将随着催化剂功函数的上升而增加。然而这一结论却与 Trasatti 等的实验结果^[105]相反, 实验表明, 随着金属功函数的增加, HER 反应的交换电流显著提升。Aleksandar 等认为上述实验观察到的 HER 交换电流与金属功函数之间的关系是功函数与活化能间的二次效应。较高的功函数可以维持在可逆电位下的析氢反应双电层中的质子浓度。因此, HER 的启动步(即 Volmer 步)易于发生, 这一过程的过电势很低。这是由于金属的电子转移率都大大高于双电层中的质子转移率, 换句话说, HER 的性能受到质子转移率的限制。从动力学的角度来看, 虽然功函数的增加会使得活化能增加, 但它也会增大指前因子, 这使得 HER 的总交换电流在表观上会随着金属功函数的增加而增加。吸附质子后, 金属表面的功函数发生显著变化, 其功函数变化值与交换电流密度呈现“火山型”关系, 根据这一关系, 可知当底物吸附质子后, 功函数变化值为 0.3 eV 时, 金属具有良好的 HER 性能。这一原理揭示了功函数对质子参与的非均相反应影响的机理, 功函数及其变化值能够量化催化剂表面性质对催化性能的影响, 因而功函数也是极具潜力的催化性能电子描述符。

对于含有过渡金属原子的催化剂, 其磁矩与催化活性亦存在一定的关联^[29]。不同 C 缺陷位点的 Fe-N₄ 掺杂石墨烯中的单原子 Fe 在吸附 O₂ 后, 磁矩发生了不同程度的增加或减小, 研究表明, Fe 的磁矩与反应限制步的吉布斯自由能变呈现线性关系^[54]。需要指出的是, 目前有许多研究揭示了不同改性方式对催化剂中过渡金属原子磁矩的影响, 但是如何选取适当的特征参数, 沟通起磁矩与催化性能仍然是磁矩描述符在推广应用前需要解决的问题。

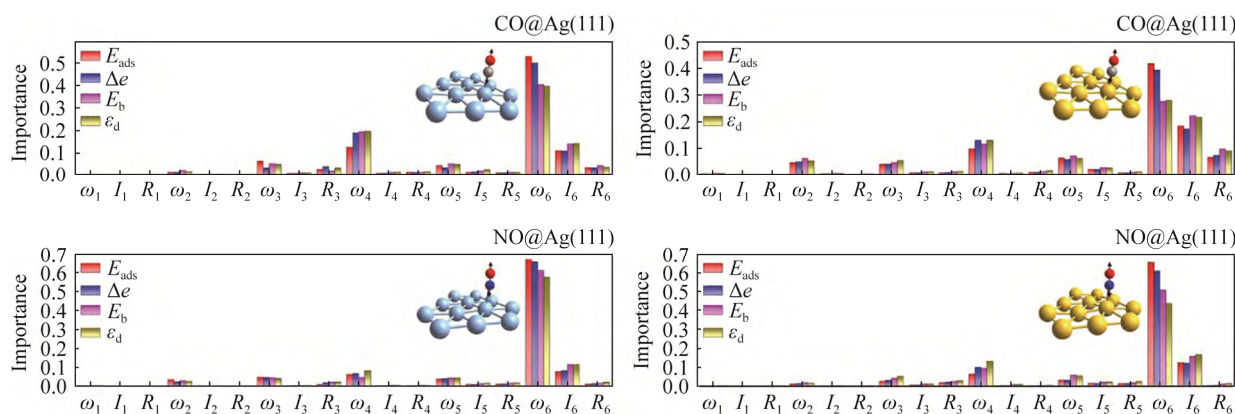
较之于结构描述符, 电子描述符的原理性更强, 与催化反应性能的特征参数匹配性更强。电子描述符还可以量化不同改性手段对于催化性能的影响, 助力催化剂的理性设计, 这表明电子描述符能够发挥双向功能, 是描述符中的“圣杯”。然而, 即使电子描述符的功能强大, 在其实际应用过程中也存在着一定的难度。电子性质描述符与实验的关联性较弱, 较之于结构描述符, 实验中往往难以直接获得,

如 d 带中心, 虽然功函数可以通过实验测量^[106], 但是反应中间体吸附后造成的功函数改变却很难测量, 这就造成了理论与实验的部分割裂, 为了弥补电子描述符的不足, 研究人员着手探究兼顾结构描述符易得特性与电子描述符强关联性特性的描述符。

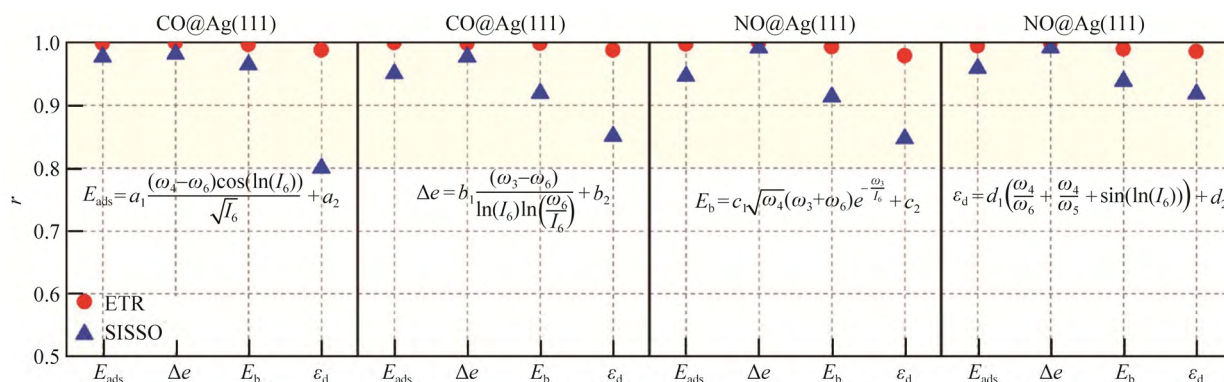
3 二元描述符及其应用

二元描述符^[14] (Binary descriptor) 结合了催化剂的结构性质与电子性质, 兼备了易得性与原理性, 是催化剂性能描述符未来发展的方向。中科大江俊研究组提出以振动光谱为描述符, 衡量不同金属表面对 CO 与 NO 的吸附的强度^[107] (图 5)。这一描述符的出发点在于分子偶极对于吸附过程的重要意义, 但是偶极实验测量困难, 考虑到其与红外光谱、Raman 光谱的关联, 研究利用机器学习的方法, 对吸附后系统谱学性质进行分析, 建立了能够定量预测吸附能等性质的模型。研究选取了 6 种特定的吸附分子-底物振动模式, 每种模式以振动频率(ω)、红外光谱强度(I)、Raman 光谱强度(R) 3 个参数为指标, 构建了定量计算 CO 与 NO 在 Ag(111) 与 Au(111) 的吸附能、电子转移数、吸附质分子键能、金属表面的 d 带中心的模型(图 5)。通过重要性分析, CO 与 NO 吸附后分子中 C—O 键或 N—O 键的伸缩频率与强度是模型中影响预测性能最为重要的参数(图 5a)。该模型对于吸附能、电子转移数、吸附质分子键能预测性较好而对 d 带中心预测性能一般(图 5b), 表明振动光谱不能完全体现系统的电子性质。值得注意的是, 该模型具有优良的推广性, 研究人员把 NO@Ag 的模型参数使用到 NO@Au 的情况时, 对于吸附能的预测的相关系数仍大于 0.9, 表明以振动光谱中的特征峰作为一种二元描述符, 具有优良的预测能力。

二元描述符的另一大类是用反应中间体的吸附能关联催化反应的性能指标(如过电势, 反应绝速步的吉布斯自由能变)。这类描述符在研究中报道的较为普遍。Tao 等使用氧原子吸附能与羟基吸附能之差为描述符, 关联了金属氧化物催化剂在 OER 中的过电势, 明确了金属氧化物底物与氧原子和羟基的作用差异应在 1.8 eV 左右, 并以此描述符确定了 TiO₂ 中 Ti 的配位数^[108]。Guo 等以 N₂H 中间体的吸附能作为描述符, 从超过 900 种二维酞菁上双过渡金属原子掺杂方案中筛选出 31 种, 提升酞菁分子的 NRR 活性^[109], 结果表明, 当 N₂H 中间体的吸附



(a) Importance analyses of total 18 spectral features



(b) Comparison of features calculated by ETR (Extra-Trees Regression) method and SISSO (Sure independence screening and sparsifying operator) method

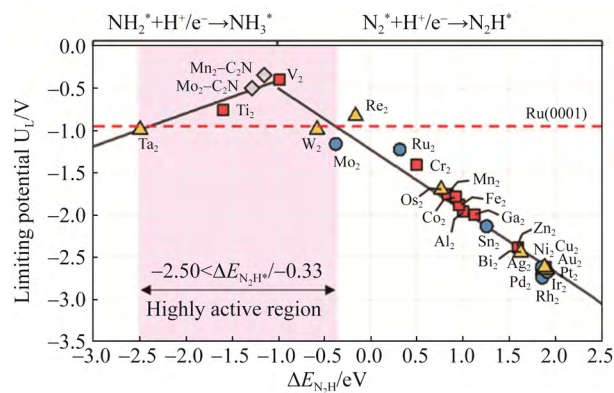
图5 光谱性质作为二元描述符预测吸附性质^[107]Fig. 5 Spectral properties as binary descriptors to predict adsorption behaviours^[107]

能在 $-2.50 \sim -0.33$ eV 时, 双原子掺杂的酞菁在 NRR 催化过程中的限制电位小于 1 V (图 6)。Xu 等在研究石墨基过渡金属单原子掺杂催化剂的 ORR 与 HER 活性时提出了一种基于过渡金属杂原子及其邻近活性中心结构与电子性质的二元描述符 φ [式 (2)]^[110]。

$$\varphi = \theta_d \times \frac{E_M + \alpha \times (n_N \times E_N + n_C \times E_C)}{E_{O/H}} \quad (2)$$

这一描述符将过渡金属杂原子的 d 轨道价电子数(θ_d)、元素电负性(E_M 、 E_N 、 E_C 、 $E_{O/H}$)、活性中心处 N 原子数(n_N)与 C 原子数(n_C)等考虑在内, 能够预测石墨基过渡金属单原子掺杂材料的 ORR 与 HER 的性能。该研究进一步指出, 这一二元描述符与传统的轨道能量理论描述符和功函数描述符等电子描述符相比, 与材料自身特性更直接相关, 可以方便地用于预测二维单原子掺杂石墨的催化活性。但是, 基于吸附能的二元描述符有一显著短板, 较之于结构描述符、电子描述符或其他类型的二元描述符, 吸附能的计算需要耗费较多的算力。在计算过程中需要构建多种可能的吸附剂-吸附质结构,

才能准确的搜索到反应中间体吸附的稳定构型以获取吸附能, 整个过程需要较大的算力。但是, 基于吸附能的二元描述符与催化反应性能间的关联显性程度较高, 与催化性能指标的关联性强, 如何平衡吸附能描述符的不足与优势将是这一描述符的未来潜在的研究方向。随着大数据的时代背景以及人工

图6 理论限制电位与 N_2H^* 中间体吸附能的火山型关系^[109]Fig. 6 Volcano-shaped relationship between the theoretical limiting potential and the adsorption energy of N_2H^* intermediate^[109]

智能技术、计算机技术的发展,这一制约因素或许会被打破。

4 总结与展望

二维材料由于具有大比表面积、褶皱状表面、等诸多特点,受到了催化剂研究者的广泛关注,而其结构与性能间的关系多为定性关系,缺乏定量衡量。本研究系统地阐释了 3 种不同类型的二维材料非均相催化反应性能描述符之间的区别与联系,探讨了不同描述符作用的机制,揭示结构描述符虽然直观,但是缺乏原理性;电子描述符能够弥补这一缺点,但在其实际应用过程中与实验的关联性较弱,很难测量,造成了理论与实验的部分割裂;而融合两者长处的二元描述符是描述符未来发展的重要方向。需要指出的是,描述符研究是大数据时代应运而生的产物,通过描述符可以在一定程度上规避传统催化剂研究中的试错模式,大大缩短催化剂的研发时间成本。但是,一项预测性能优异的描述符离不开大量数据的支持,如何高效获取大量数据以支持描述符的归纳分析已成为制约描述符发展的一大瓶颈。描述符之所以能够在二维材料催化活性预测中发挥作用,是因为二维材料结构较之于三维简单,这一特点在一定程度上减弱了催化剂性质与活性间多因素关联的复杂性。

目前已出现了基于主动学习^[111–112]等方法的小样本学习机器学习方法,这类方法可以有效减小学习样本量,但通过这类方法获得的描述符可能对特定体系预测性能良好,而推广性一般。这一点在描述符研究中应当特别留心,需要根据实际需求,选择适当的数据样本量以获得满足预期效果的性能描述符。积极开发包含二维材料结构与电子性质的相关的数据库,加强数据的流通与共享。在描述符–性能关联关系的数据处理时,需要避免过拟合等问题;在构建性能–描述符关联关系时,注重挖掘描述符的深层物理化学意义,避免机器学习等方法“黑箱”操作使得描述符实际意义的缺失。

随着催化理论与计算机技术的发展,相信在不久的未来,一大批具有预测性和推广性的非均相催化剂性能描述符能够被提出,推动二维材料催化剂性能的精细化调控,从原理层面推动催化剂理性设计与改良。

参考文献:

[1] CHEN B W J, XU L, MAVRIKAKIS M. Computational methods in

heterogeneous catalysis[J]. Chem Rev, 2021, 121(2): 1007–1048.

- [2] DENG D, NOVOSELOV K S, FU Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures[J]. Nat Nanotechnol, 2016, 11(3): 218–230.
- [3] LIU L, CORMA A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles[J]. Chem Rev, 2018, 118(10): 4981–5079.
- [4] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Adv Mater, 2017, 29(20): 1601694.
- [5] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321).
- [6] WANG A, LI J, ZHANG T. Heterogeneous single-atom catalysis[J]. Nat Rev Chem, 2018, 2(6): 65–81.
- [7] ZOU X, ZHANG Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(15): 5148–5180.
- [8] 姜海洋, 刘慧玲. 半导体复合材料光催化还原 CO₂ 的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(7): 2024–2055.
- JIANG Haiyang, LIU Huiling. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(7): 2024–2055.
- [9] 勾明雷, 韩志远, 刘一君, 等. 多级孔 ZSM-5 沸石的制备及其催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 805–811.
- GOU Minglei, HAN Zhiyuan, LIU Yijun, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 805–811.
- [10] ULISSI Z W, MEDFORD A J, BLIGAARD T, et al. To address surface reaction network complexity using scaling relations machine learning and DFT calculations[J]. Nat Commun, 2017, 8: 14621.
- [11] ZHENG Y, JIAO Y, JARONIEC M, et al. Advancing the electrochemistry of the hydrogen-evolution reaction through combining experiment and theory[J]. Angew Chem-Intl Ed, 2015, 54(1): 52–65.
- [12] GREELEY J. Theoretical heterogeneous catalysis: Scaling relationships and computational catalyst design. In Annual review of chemical and biomolecular engineering[C]. vol 7, Prausnitz, J. M., Ed. 2016, 7: 605–635.
- [13] GREELEY J, JARAMILLO T F, BONDE J, et al. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution[J]. Nat Mater, 2006, 5(11): 909–913.
- [14] ZHAO Z J, LIU S, ZHA S, et al. Theory-guided design of catalytic materials using scaling relationships and reactivity descriptors[J]. Nat Rev Mater, 2019, 4(12): 792–804.
- [15] SHAO Y H, GAN Z T, EPIFANOVSKY E, et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package[J]. Molecul Phys, 2015, 113(2): 184–215.
- [16] VANDEVONDELE J, KRACK M, MOHAMED F, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach[J]. Computer Phys Commun, 2005, 167(2): 103–128.
- [17] KUEHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package—quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations[J]. J Chem Phys, 2020, 152(19): 194103.
- [18] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys-Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [19] KRESSE F. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, Condensed

- Matter, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [20] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [21] CHATTOT R, LE BACQ O, BEERMANN V, et al. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(9): 827–833.
- [22] SIGMAN M S, HARPER K C, BESS E N, et al. The development of multidimensional analysis tools for asymmetric catalysis and beyond[J]. *Account Chem Res*, 2016, 49(6): 1292–1301.
- [23] CHATTOT R, MARTENS I, SCOHY M, et al. Disclosing Pt-bimetallic alloy nanoparticle surface lattice distortion with electrochemical probes[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(1): 162–169.
- [24] GRACIA J. Itinerant spins and bond lengths in oxide electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reactions[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(15): 9967–9972.
- [25] MAO X, WANG L, XU Y, et al. Computational high-throughput screening of alloy nanoclusters for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *npj Comput Mater*, 2021, 7(1): 46.
- [26] ROLING L T, ABILD-PEDERSEN F. Structure-sensitive scaling relations: ddsorption energies from surface site stability[J]. *Chem Cat Chem*, 2018, 10(7): 1643–1650.
- [27] ROSSI K, ASARA G G, BALETTO F. A genomic characterisation of monometallic nanoparticles[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(9): 4888–4898.
- [28] SUN X, ZHENG J, GAO Y, et al. Machine-learning-accelerated screening of hydrogen evolution catalysts in mbenes materials[J]. *Appl Surface Sci*, 2020, 526: 146522.
- [29] SUN F, LI F, TANG Q. Spin state as a participator for demetalation durability and activity of Fe–N–C electrocatalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2022, 126(31): 13168–13181.
- [30] HONG W T, RISCH M, STOERZINGER K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(5): 1404–1427.
- [31] KATTEL S, WANG G A. density functional theory study of oxygen reduction reaction on Me–N₄ (Me=Fe, Co, or Ni) clusters between graphitic pores[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(36): 10790–10797.
- [32] LIU X, JIAO Y, ZHENG Y, et al. A computational study on Pt and Ru dimers supported on graphene for the hydrogen evolution reaction: New insight into the alkaline mechanism[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(8): 3648–3654.
- [33] MEDFORD A J, VOJVODIC A, HUMMELSHOJ J S, et al. From the sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis[J]. *J Catal*, 2015, 328: 36–42.
- [34] VOJVODIC A, HELLMAN A, RUBERTO C, et al. From electronic structure to catalytic activity: A single descriptor for adsorption and reactivity on transition-metal carbides[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(14): 146103.
- [35] WANG H, TSAI C, KONG D, et al. Transition-metal doped edge sites in vertically aligned MoS₂ catalysts for enhanced hydrogen evolution[J]. *Nano Res*, 2015, 8(2): 566–575.
- [36] BAGGER A, JU W, SOFIA VARELA A, et al. Electrochemical CO₂ reduction: A classification problem[J]. *Chem Phys Chem*, 2017, 18(22): 3266–3273.
- [37] MAN I C, SU H Y, CALLE-VALLEJO F, et al. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces[J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3(7): 1159–1165.
- [38] SUBBARAMAN R, TRIPKOVIC D, CHANG K C, et al. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M (Ni, Co, Fe, Mn) hydr(oxy)oxide catalysts[J]. *Nat Mater*, 2012, 11(6): 550–557.
- [39] WU J, LI J H, YU Y X. Single Nb or W atom-embedded BP monolayers as highly selective and stable electrocatalysts for nitrogen fixation with low-onset potentials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(8): 10026–10036.
- [40] FOPPA L, GHIRINGHELLI L M, GIRGSDIES F, et al. Materials genes of heterogeneous catalysis from clean experiments and artificial intelligence[J]. *Mrs Bull*, 2021, 46(11): 1016–1026.
- [41] CAO X, CHEN C, MIN Y, et al. Prediction of bimetal embedded in two-dimensional materials for CO₂ reduction electrocatalysis with a new integrated descriptor[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(46): 26241–26249.
- [42] LIU C Y, ZHANG S, MARTINEZ D, et al. Using statistical learning to predict interactions between single metal atoms and modified MgO(100) supports[J]. *npj Comput Mater*, 2020, 6(1): 102.
- [43] FALIVENE L, CAO Z, PETTA A, et al. Towards the online computer-aided design of catalytic pockets[J]. *Nat Chem*, 2019, 11(10): 872–879.
- [44] LI Z, WANG S, CHIN W S, et al. High-throughput screening of bimetallic catalysts enabled by machine learning[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(46): 24131–24138.
- [45] 刘悦, 邹欣欣, 杨正伟, 等. 材料领域知识嵌入的机器学习[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(3): 863–876.
- LIU Yue, ZOU Xinxin, YANG Zhengwei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 863–876
- [46] 张丽艳, 李洪, 陈树彬, 等. 玻璃的成分和性质的模拟方法[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(8): 2338–2350.
- ZHANG Yanli, LI Hong, CHEN Shubin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(8): 2338–2350.
- [47] 马思聪, 刘智攀. 神经网络全局势函数在多相催化中的应用[J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3433–3443.
- MA Sicong, LIU Zhipan. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2020, 39(9): 3433–3443.
- [48] 练成, 程锦, 黄盼, 等. 新能源化工热力学[J]. *化工进展*, 2021, 40(9): 4711–4733.
- LAN Cheng, CHENG Jin, HUANG Pan, et al. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2021, 40(9): 4711–4733.
- [49] ANDERSEN M, REUTER K. Adsorption enthalpies for catalysis modeling through machine-learned descriptors[J]. *Account Chem Res*, 2021, 54(12): 2741–2749.
- [50] OUYANG R, AHMETCIK E, CARBOGNO C, et al. Simultaneous learning of several materials properties from incomplete databases with multi-task SISSO[J]. *J Phys-Mater*, 2019, 2(2): 024002.
- [51] OUYANG R, CURTAROLO S, AHMETCIK E, et al. SiSSO: A compressed-sensing method for identifying the best low-dimensional descriptor in an immensity of offered candidates[J]. *Phys Rev Mater*, 2018, 2(8): 083802.
- [52] TIBSHIRANI R. Regression shrinkage and selection via the LASSO: A retrospective[J]. *J Royal Statist Soc Series B-Statist Methodol*, 2011, 73: 273–282.
- [53] SINTHIKA S, WAGHMARE U V, THAPA R. Structural and electronic descriptors of catalytic activity of graphene-based materials: first-principles theoretical analysis[J]. *Small*, 2018, 14(10): 1703609.
- [54] LIU K, FU J, LIN Y, et al. Insights into the activity of single-atom Fe–N–C catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Nat Commun*, 2022,

- 13(1): 2075.
- [55] 黄凯, 王思洁, 苏海萍, 等. 石墨烯层间距调控抑制锂枝晶生长的第一性原理研究[J]. 化工学报, 2022, 73(8): 3501–3510.
HUANG Kai, WANG Sijie, SU Jaiping, et al. J Chem, 2022, 73(8): 3501–3510.
- [56] YANG G, WANG C M, LI Y, et al. Simple structure descriptors quantifying the diffusion of ethene in small-pore zeolites: insights from molecular dynamic simulations[J]. Inorg Chem Front, 2022, 9(8): 1590–1602.
- [57] WANG X Y, YE R P, DUYAR M S, et al. Design of mesoporous ZnCoSiO_x hollow nanoreactors with specific spatial distribution of metal species for selective CO_2 hydrogenation[J]. Nano Res, 2021. Doi: 10.1007/s12274-021-4013-8.
- [58] GUO S, ZHANG G M, HAN Z K, et al. Synergistic effects of ternary $\text{PdO-CeO}_2\text{-OmS}_2$ catalyst afford high catalytic performance and stability in the reduction of no with CO[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(1): 622–630.
- [59] LI J H, YU Y X. How do oxygen vacancies influence the catalytic performance of two-dimensional Nb_2O_5 in lithium- and sodium-oxygen batteries?[J]. Chem Sus Chem, 2021, 14(24): 5488–5498.
- [60] HAMMER B, NRSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. Nature, 1995, 376(6537): 238–240.
- [61] NØRSKOV J K, ABILD-PEDERSEN F, STUDET F, et al. Density functional theory in surface chemistry and catalysis[J]. Proc Nation Academy Sci USA, 2011, 108(3): 937–943.
- [62] CHENG Q, HAN S, MAO K, et al. Co nanoparticle embedded in atomically-dispersed Co-N-C nanofibers for oxygen reduction with high activity and remarkable durability[J]. Nano Energy, 2018, 52: 485–493.
- [63] LI W, HU Z Y, ZHANG Z, et al. Nano-single crystal coalesced PtCu nanospheres as robust bifunctional catalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. J Catal, 2019, 375: 164–170.
- [64] MUN Y, LEE S, KIM K, et al. Versatile strategy for tuning ORR activity of a single Fe- N_4 site by controlling electron-withdrawing/donating properties of a carbon plane[J]. J Amm Chem Soc, 2019, 141(15): 6254–6262.
- [65] PARK S A, LIM H, KIM Y T. Enhanced oxygen reduction reaction activity due to electronic effects between ag and Mn_3O_4 in alkaline media[J]. ACS Catal, 2015, 5(7): 3995–4002.
- [66] STAMENKOVIC V R, FOWLER B, MUN B S, et al. Improved oxygen reduction activity on $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ via increased surface site availability[J]. Science, 2007, 315(5811): 493–497.
- [67] WU J, YANG H. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts[J]. Account Chem Res, 2013, 46(8): 1848–1857.
- [68] CHEN S, HUANG H, JIANG P, et al. Mn-doped RuO_2 nanocrystals as highly active electrocatalysts for enhanced oxygen evolution in acidic media[J]. ACS Catal, 2020, 10(2): 1152–1160.
- [69] DUAN Y, SUN S, SUN Y, et al. Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation[J]. Adv Mater, 2019, 31(12): 1807898.
- [70] RETUERTO M, PASCUAL L, CALLE-VALLEJO F, et al. Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media[J]. Nat Commun, 2019, 10: 2041.
- [71] WANG Z, LIN Z, DENG J, et al. Elevating the d-band center of six-coordinated octahedrons in Co_9S_8 through Fe-incorporated topochemical deintercalation[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(5): 2003023.
- [72] ZHANG J, QIAN J, RAN J, et al. Engineering lower coordination atoms onto $\text{NiO/Co}_3\text{O}_4$ heterointerfaces for boosting oxygen evolution reactions[J]. ACS Catal, 2020, 10(21): 12376–12384.
- [73] ZHOU Y, GAO G, KANG J, et al. Transition metal-embedded two-dimensional C_3N as a highly active electrocatalyst for oxygen evolution and reduction reactions[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(19): 12050–12059.
- [74] CHEN Z, SONG Y, CAI J, et al. Tailoring the d-band centers enables Co_4N nanosheets to be highly active for hydrogen evolution catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(18): 5076–5080.
- [75] DENG S, LUO M, AI C, et al. Synergistic doping and intercalation: Realizing deep phase modulation on MoS_2 arrays for high-efficiency hydrogen evolution reaction[J]. Angew Chem-Int Ed, 2019, 58(45): 16289–16296.
- [76] PAN Y, SUN K, LIN Y, et al. Electronic structure and d-band center control engineering over M-doped cop (M=Ni, Mn, Fe) hollow polyhedron frames for boosting hydrogen production[J]. Nano Energy, 2019, 56: 411–419.
- [77] WEI C, SUN Y, SCHERER G G, et al. Surface composition dependent ligand effect in tuning the activity of nickel-copper bimetallic electrocatalysts toward hydrogen evolution in alkaline[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(17): 7765–7775.
- [78] YU F, GAO Y, LANG Z, et al. Electrocatalytic performance of ultrasmall Mo_2C affected by different transition metal dopants in hydrogen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2018, 10(13): 6080–6087.
- [79] HAO J, ZHU H, LI Y, et al. Tuning the electronic structure of AuNi homogeneous solid-solution alloy with positively charged Ni center for highly selective electrochemical CO_2 reduction[J]. Chem Eng J, 2021, 404: 126523.
- [80] PAN F, LI B, SARNELLO E, et al. Pore-edge tailoring of single-atom iron-nitrogen sites on graphene for enhanced CO_2 reduction[J]. ACS Catal, 2020, 10(19): 10803–10811.
- [81] XIONG B, YANG Y, LIU J, et al. Electrochemical conversion of CO_2 to syngas over Cu-M (M=Cd, Zn, Ni, Ag and Pd) bimetal catalysts[J]. Fuel, 2021, 304: 121341.
- [82] LUO T, LIU K, FU J, et al. Tandem catalysis on adjacent active motifs of copper grain boundary for efficient CO_2 electroreduction toward C_2 products[J]. J Energy Chem, 2022, 70: 219–223.
- [83] REN M, GUO X, HUANG S. Coordination-tuned Fe single-atom catalyst for efficient CO_2 electroreduction: The power of B atom[J]. Chem Eng J, 2022, 433: 134270.
- [84] GUO H, LI L, WANG X, et al. Theoretical investigation on the single transition-metal atom-decorated defective MoS_2 for electrocatalytic ammonia synthesis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(40): 36506–36514.
- [85] TONG W, HUANG B, WANG P, et al. Exposed facet-controlled N_2 electroreduction on distinct Pt_3Fe nanostructures of nanocubes, nanorods and nanowires[J]. Natl Sci Rev, 2021, 8(1): nwa088.
- [86] YU B, LI H, WHITE J, et al. Tuning the catalytic preference of ruthenium catalysts for nitrogen reduction by atomic dispersion[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(6): 1905665.
- [87] ZHENG G, LI Y, QIAN X, et al. High-throughput screening of a single-atom alloy for electroreduction of dinitrogen to ammonia[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(14): 16336–16344.
- [88] LI J H, WU J, YU Y X. Singlet oxygen vs. Triplet oxygen: Functions of 2d- MoO_3 catalysts in conquering catastrophic parasitic-reactions in

- lithium- and sodium-oxygen batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(16): 10186–10198.
- [89] LEE H, GWON O, CHOI K, et al. Enhancing bifunctional electrocatalytic activities *via* metal d-band center lift induced by oxygen vacancy on the subsurface of perovskites[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(8): 4664–4670.
- [90] WU J, LI J H, YU Y X Theoretical exploration of electrochemical nitrate reduction reaction activities on transition-metal-doped h-BP[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(16): 3968–3975.
- [91] WU D, ZHANG J, CHENG M J, et al. Machine learning investigation of supplementary adsorbate influence on copper for enhanced electrochemical CO₂ reduction performance[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(28): 15363–15372.
- [92] CHEN T, GUESTRIN C. Xgboost: A scalable tree boosting system. In *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining[C]*//Association for Computing Machinery: San Francisco, California, USA, 2016: 785–794.
- [93] XIN H, VOJVODIC A, VOSS J, et al. Effects of d-band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys[J]. *Phys Rev B*, 2014, 89(11): 115114.
- [94] VISIKOVSKIY A, MATSUMOTO H, MITSUHARA K, et al. Electronic d-band properties of gold nanoclusters grown on amorphous carbon[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83(16): 165428.
- [95] BRONSTED J N. Acid and basic catalysis[J]. *Chem Rev*, 1928, 5(3): 231–338.
- [96] EVANS M G, POLANYI M. Inertia and driving force of chemical reactions[J]. *Transact Faraday Soc*, 1938, 34: 11–24.
- [97] LOGADOTTIR A, ROD T H, NØRSKOV J K, et al. The brønsted–evans–polanyi relation and the volcano plot for ammonia synthesis over transition metal catalysts[J]. *J Catal*, 2001, 197(2): 229–231.
- [98] WANG S, TEMEL B, SHEN J, et al. Universal brønsted-evans-polanyi relations for C–C, C–O, C–N, N–O, N–N, and O–O dissociation reactions[J]. *Catal Lett*, 2011, 141(3): 370–373.
- [99] GAO Z Y, YANG W J, DING X L, et al. Support effects on adsorption and catalytic activation of O₂ in single atom iron catalysts with graphene-based substrates[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(10): 7333–7341.
- [100] EICHELBAUM M, HAEVECKER M, HEINE C, et al. The electronic factor in alkane oxidation catalysis[J]. *Angew Chem-Intl Ed*, 2015, 54(10): 2922–2926.
- [101] SHEN X, PAN Y, LIU B, et al. More accurate depiction of adsorption energy on transition metals using work function as one additional descriptor[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(20): 12628–12632.
- [102] FULLER J, FORTUNELLI A, GODDARD W A, et al. Discovery of dramatically improved ammonia synthesis catalysts through hierarchical high-throughput catalyst screening of the Fe(211) surface[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(23): 9914–9924.
- [103] XIA D, YANG X, XIE L, et al. Direct growth of carbon nanotubes doped with single atomic Fe-N₄ active sites and neighboring graphitic nitrogen for efficient and stable oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(49): 1906174.
- [104] ZERADJANIN A R, VIMALANANDAN A, POLYMEROS G, et al. Balanced work function as a driver for facile hydrogen evolution reaction–comprehension and experimental assessment of interfacial catalytic descriptor[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(26): 17019–17027.
- [105] TRASATTI S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: Iii. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1972, 39(1): 163–184.
- [106] JIA J F, INOUE K, HASEGAWA Y, et al. Variation of the local work function at steps on metal surfaces studied with STM[J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(3): 1193–1196.
- [107] WANG X, JIANG S, HU W, et al. Quantitatively determining surface-adsorbate properties from vibrational spectroscopy with interpretable machine learning[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(35): 16069–16076.
- [108] TAO H B, FANG L, CHEN J, et al. Identification of surface reactivity descriptor for transition metal oxides in oxygen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(31): 9978–9985.
- [109] GUO X, GU J, LIN S, et al. Tackling the activity and selectivity challenges of electrocatalysts toward the nitrogen reduction reaction *via* atomically dispersed biatom catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(12): 5709–5721.
- [110] XU H X, CHENG D J, CAO D P, et al. A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts[J]. *Nat Catal*, 2018, 1(5): 339–348.
- [111] LI J, LOPEZ S A. A look inside the black box of machine learning photodynamics simulations[J]. *Account Chem Res*, 2022, 55(14): 1972–1984.
- [112] PENG J, SCHWALBE-KODA D, AKKIRAJU K, et al. Human- and machine-centred designs of molecules and materials for sustainability and decarbonization[J]. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 991–1009.