

华北电力大学

专业硕士学位论文

数据驱动的单原子催化 NO 与 Hg^0 的催化剂

材料筛选

Screening of catalyst materials for data-driven single-
atom catalysis of NO and Hg^0

周炳辉

2024 年 6 月

国内图书分类号: [TK16]
国际图书分类号: 621.1

学校代码: 10079
密 级: 公开

专业硕士学位论文

数据驱动的单原子催化 NO 与 Hg^0 的催化剂 材料筛选

硕 士 研 究 生: 周炳辉

导 师: 杨维结 (副) 教授

企 业 导 师: 马洪科

申 请 学 位: 能源动力硕士

专 业 领 域: 能源动力

培 养 方 式: 全日制

所 在 院 系: 动力工程系

答 辩 日 期: 2024 年 5 月

授予学位单位: 华北电力大学

Classified Index: [TK16]

U.D.C: 621.1

Thesis for the Professional Master's Degree

**Screening of catalyst materials for data-driven single-
atom catalysis of NO and Hg⁰**

Candidate:	Zhou Binghui
Supervisor:	Prof. Yang Weijie
Enterprise Mentors:	Ma Hongke
Professional Degree Applied for:	Master of Energy and Power
Speciality:	Energy and Power
Cultivation ways:	Full-time
School:	Department of Power Engineering
Date of Defence:	May, 2024
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《数据驱动的单原子催化 NO 与 Hg⁰ 的催化剂材料筛选》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：

日期： 年 月 日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘要

将 NO 和 Hg^0 催化氧化为易溶于水的 NO_2 和 Hg^{2+} ，是燃煤电站污染物协同脱除的有效途径。理论和实验研究均表明，以单个金属为活性中心的碳基单原子催化剂（SACs）具有比传统金属和金属氧化物催化剂更高的催化活性和选择性，是一种极具发展潜力的催化剂。然而，由于载体和活性中心类型多样，快速筛选出对 NO 和 Hg^0 具有高活性的单原子催化剂仍是挑战。近来，基于数据科学的第四类科学范式（数据驱动科学）为催化剂快速筛选提供了新途径，但由于缺乏公开单原子催化剂数据库，使得催化剂的高效设计陷入僵局。为此，构建了包含 1197 种单原子催化剂的公开数据库，基于催化活性火山图，筛选出 4 种具有高催化活性的单原子催化剂；进一步训练了可快速预测催化剂电子结构性质和关键物种吸附能的机器学习模型，对数据库外的催化剂进行快速预测，获得了 3 种潜在的优势单原子催化剂。本研究建立的公开数据库可为单原子催化剂设计提供数据支撑，所开发的机器学习模型可为催化氧化 NO 和 Hg^0 的高效催化剂的快速筛选提供理论指导。

首先，通过对活性中心的 3d 金属替换（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn）和对配位非金属原子的掺杂（B、N、O、P 和 S），构建了 1197 种单原子催化剂结构。通过高通量密度泛函理论（DFT）计算，计算了具有稳定几何结构催化剂的金属 Bader 电荷、*d* 带中心、体系电负性、结合能及其对 O_2 、O 等物种的吸附能，并利用 Streamlit 工具搭建了单原子催化剂数据库。基于对数据库分析可得，活性中心金属种类对金属 Bader 电荷、*d* 带中心和体系电负性等关键性质的影响远大于配位原子类型的影响，例如，不同活性中心金属下体系电负性变化范围为 1.22~12.11，不同配位环境下 Ti 单原子催化剂体系电负性变化范围为 1.22~2.44。另外，随着活性中心金属原子序数的增加，其对 O_2 、O 等物种的吸附能逐渐减小，且配位原子类型对吸附能的影响范围逐渐增大。

其次，基于前人催化氧化 NO 和 Hg^0 的活性火山图模型，对数据库内所有单原子催化剂进行了快速筛选，获得了具有潜力的 4 种不同配位结构的单原子 Co 催化剂，分别为 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ （C-P 配位）、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ （C-N-P 配位）、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ （C-N-S 五连环配位）和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ （C-N-S 六连环配位）。采用 DFT 计算，研究了其催化氧化 NO 和 Hg^0 的反应路径和微观动力学。结果表明：在 4 种催化剂中，C-P 配位的单原子 Co 催化剂具有最佳催化氧化活性，其催化氧化 NO 和 Hg^0 的决速步反应能垒分别为 0.98 和 2.14 eV，其活性优于目前实验上报道的 N 配位单原子 Fe 催化剂。微观动力学计算表明，C-P 配位单原子 Co 催化剂在模拟燃煤电站烟气条件下，催化氧化 NO 和 Hg^0 反应的 TOF 值分别为 $6.70 \times 10^6/\text{s}$ 和 $3.23 \times$

$10^{-18}/s$ 。

最后, 基于催化剂配位环境组分构造了机器学习的结构特征, 训练了机器学习模型, 对催化剂的金属 Bader 电荷、体系电负性、 d 带中心和吸附能等性质进行了预测。该模型可对 Bader 电荷、体系电负性和 d 带中心等重要性质进行准确预测, 其在测试集上的决定系数 (R^2) 均高于 0.880, 预测误差 (MAE) 分别为 0.071、0.308 和 0.141。同时, 可对 NO 和 Hg^0 催化活性有显著影响的 O_2 和 O 吸附能进行理论预测, 其在测试集上的 R^2 分别为 0.845 和 0.745, 预测误差分别为 0.326 和 0.535。基于此, 对数据库外的 684 种单原子催化剂的 O_2 和 O 原子吸附能进行了快速预测, 从中快速筛选出了 4 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜力催化剂。DFT 计算表明, 4 种催化剂对 O_2 和 O 原子的吸附能理论计算值与模型预测值间平均误差分别为 0.13 和 0.15 eV, 且其中的 $Zn_1S_1N_2$ (-0.81 和 -0.39 eV)、 $Zn_1B_1P_1C_1$ (-0.67 和 -0.61 eV) 和 $Zn_1O_2N_1$ (-0.34 和 -0.36 eV) 3 种催化剂可能是催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性催化剂。

关键词: 单原子催化剂; 数据库; NO 与 Hg^0 氧化; 微观动力学模型; 机器学习

Abstract

The catalytic oxidation of NO and Hg^0 to water-soluble NO_2 and Hg^{2+} is an effective way for the synergistic removal of pollutants in coal-fired power plants. Theoretical and experimental studies have shown that carbon based single-atom catalysts (SACs) with a single metal as the active center have higher catalytic activity and selectivity than traditional metal and metal oxide catalysts, making them a highly promising catalyst for development. However, due to the diverse types of carriers and active centers, the rapid screening of single-atom catalysts with high activity for NO and Hg^0 remains a challenge. Recently, the fourth scientific paradigm based on data science (data-driven science) has provided a new approach for rapid screening of catalysts, but the lack of publicly available single-atom catalyst databases has led to a deadlock in the efficient design of catalysts. To this end, a public database containing 1197 single-atom catalysts was constructed, and based on the catalytic activity volcano map, 4 single-atom catalysts with high catalytic activity were screened out. Further trained machine learning models that can quickly predict the electronic structure properties of catalysts and the adsorption energy of key species, enabling rapid prediction of catalysts outside the database and obtaining 3 potential advantageous single-atom catalysts. The public database established in this study can provide data support for the design of single-atom catalysts, and the developed machine learning models can provide theoretical guidance for the rapid screening of efficient catalysts for catalytic oxidation of NO and Hg^0 .

Firstly, 1197 single-atom catalyst structures were constructed by 3d metal substitution of active centers (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) and non-metallic doping of coordination atoms (B, N, O, P, and S). By using high-throughput density functional theory (DFT) calculations, the metal Bader charge, *d*-band center, system electronegativity, binding energy, and adsorption energy for O_2 , O and other species of catalysts with stable geometric structures were calculated. A single-atom catalyst database was constructed using the Streamlit tool. Based on database analysis, it can be concluded that the influence of active center metal types on key properties such as Bader charge, *d*-band center, and system electronegativity is much greater than that of coordination atom types. For example, the range of electronegativity variation in systems with different active center metals is 1.22-12.11, and the range of electronegativity variation in Ti single-atom catalyst systems with different coordination environments is 1.22-2.44. In addition, as the number of metal atoms in the active center increases, its adsorption energy for

species such as O₂ and O gradually decreases, and the influence range of coordination atom types on adsorption energy gradually increases.

Secondly, based on the activity volcano diagram model of previous catalytic oxidation of NO and Hg⁰, all single-atom catalysts in the database were quickly screened, and 4 potential single-atom Co catalysts with different coordination structures were obtained, namely Co₁P₂C₂-pen (C-P coordination), Co₁N₁C₁P₂-pen (C-N-P coordination), Co₁S₁N₁C₂-pen (C-N-S pentacyclic coordination), and Co₁S₁N₁C₂-hex (C-N-S hexacyclic coordination). The reaction pathway and microkinetics of its catalytic oxidation of NO and Hg⁰ were studied using DFT calculations. The results showed that among the 4 catalysts, the single-atom Co catalyst with C-P coordination had the best catalytic oxidation activity, with a rate determining reaction energy barrier of 0.98 eV and 2.14 eV for the catalytic oxidation of NO and Hg⁰, respectively. Its activity was superior to the single-atom Fe catalyst with N coordination reported in current experiments. Microkinetic model calculations show that the TOF values of the C-P coordinated single atom Co catalyst for catalytic oxidation of NO and Hg⁰ under simulated coal-fired power plant flue gas conditions are 6.70×10⁶/s and 3.23×10⁻¹⁸/s, respectively.

Finally, based on the composition of the catalyst coordination environment, the structural features of machine learning were constructed, and machine learning models were trained to predict the metal Bader charge, system electronegativity, *d*-band center, and adsorption energy of the catalyst. The models can accurately predict important properties such as Bader charge, system electronegativity, and *d*-band center. Its coefficient of determination (R²) on the test set is higher than 0.880, with prediction errors (MAE) of 0.071, 0.308, and 0.141, respectively. Meanwhile, the adsorption energies of O₂ and O, which have a significant impact on the catalytic activity of NO and Hg⁰, can be theoretical predicted. The R² values on the test set are 0.845 and 0.745, respectively, with prediction errors of 0.326 and 0.535. Based on this, the adsorption energies of O₂ and O atoms of 684 single-atom catalysts outside the database were rapidly predicted, and 3 potential catalysts for catalytic oxidation of NO and Hg⁰ were screened out. DFT calculations indicate that the average errors between theoretical and model predicted adsorption energies of O₂ and O atoms for the 4 catalysts are 0.13 and 0.15 eV, respectively. Additionally, Zn₁S₁N₂ (-0.81 and -0.39 eV), Zn₁B₁P₁C₁ (-0.67 and -0.61 eV) and Zn₁O₂N₁ (-0.34 and -0.36 eV) catalysts may be potential high activity catalysts for catalytic oxidation of NO and Hg⁰.

Keywords: Single-atom catalysts; Database; NO and Hg⁰ oxidation; Microkinetic model;

Machine learning

目录

摘要	I
Abstract	I
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 催化氧化 NO	4
1.2.2 催化氧化 Hg^0	5
1.2.3 碳基单原子催化剂配位工程	6
1.2.4 数据驱动的催化剂材料筛选	7
1.3 本文研究内容	7
第 2 章 研究方法与内容	10
2.1 密度泛函理论	10
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理	10
2.1.2 Kohn-Sham 方程	11
2.2 计算软件及计算参数	11
2.3 微观动力学模型	12
2.4 机器学习与 Matminer	14
2.4.1 机器学习	14
2.4.2 Matminer	14
2.5 本章小结	14
第 3 章 碳基单原子催化剂数据库构建	15
3.1 催化剂结构设计	15
3.1.1 催化剂基底构建	15
3.1.2 催化剂配位环境设计	16
3.2 数据库构建	17
3.2.1 Steamlit 简介	17
3.2.2 数据库构建	18
3.3 催化剂电子结构性质分析	19
3.3.1 金属原子 Bader 电荷	19

3.3.2 d 带中心	20
3.3.3 体系电负性	21
3.4 催化剂稳定性分析	23
3.5 催化剂吸附能分析	24
3.5.1 O_2 的吸附	25
3.5.2 O 原子的吸附	26
3.5.3 NO 的吸附	27
3.6 本章小结	28
第 4 章 基于数据库的催化剂筛选	30
4.1 高活性催化剂筛选	30
4.2 NO 的催化氧化机理	31
4.2.1 NO 的催化氧化路径	31
4.2.2 NO 的催化氧化能量变化分析	33
4.3 Hg^0 的催化氧化机理	34
4.3.1 Hg^0 的催化氧化路径	34
4.3.2 Hg^0 催化氧化能量变化分析	35
4.4 微观动力学分析	36
4.4.1 催化氧化 NO 微观动力学分析	36
4.4.2 Hg^0 催化氧化微观动力学分析	38
4.4.3 TOF 分析	38
4.5 催化剂活性优势分析	40
4.5.1 Fe_1N_4 氧化路径	40
4.5.2 Fe_1N_4 与 $Co_1P_2C_2$ -pen 活性差异来源分析	41
4.5.3 催化剂活性对比	42
4.6 本章小结	43
第 5 章 基于机器学习模型的催化剂快速筛选	44
5.1 机器学习特征构建	44
5.2 特征工程	44
5.2.1 特征相关性分析	44
5.2.2 特征重要性分析	45
5.3 机器学习数据集构建	46
5.4 机器学习模型构建	46
5.4.1 机器学习模型选择	46

5.4.2 机器学习模型参数调整	47
5.4.3 机器学习模型评估指标	47
5.4.4 机器学习模型展示	48
5.5 数据库外潜在催化剂快速筛选	57
5.5.1 数据库外催化剂材料设计	57
5.5.2 潜在催化剂材料快速筛选	57
5.6 本章小结	58
第 6 章 总结与展望	60
6.1 总结	60
6.2 展望	61
参考文献	62
附录	71
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	75
致谢	77
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	78

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

我国在能源分布方面是一个典型的“富煤、贫油、少气”的国家，煤炭在我国能源消费市场上占据着举足轻重的地位^[1]。随着我国经济与综合国力的快速发展，各行业对能源的消耗量也在逐年增加。其中煤炭资源是火力发电、钢铁冶炼等行业领域重要的燃料来源。然而，煤炭燃烧带来了一系列的环境问题（例如污染物排放、温室效应等），严重威胁了人类身体健康和生态环境^[2]。为此，我国在国际上积极做出了“30·60”双碳目标承诺：力争在 2030 年前碳排放达到峰值，争取 2060 年前实现碳中和。党的二十大报告强调：“实现碳达峰、碳中和是一场广泛而深刻的经济社会系统性变革。立足我国能源资源禀赋，坚持先立后破，有计划分步骤实施碳达峰行动。完善能源消耗总量和强度调控，重点控制化石能源消费，逐步转向碳排放总量和强度“双控”制度。”燃煤电站是煤炭消耗“大户”，同时也是污染物排放“大户”^[3]。燃煤电站煤炭燃烧所产生的烟气中含有氮氧化物（NO_x）、重金属等大量污染物，因此国家在 2011 年对燃煤电站制定了极其严格的烟气排放标准^[4]。

虽然新能源发电技术如水力发电、太阳能发电、风力发电和核能发电等可以克服传统燃煤火力发电带来的环境不友好问题，但从国家能源局发布的 2023 年 1-10 月全国电力工业统计数据中可以发现（如图 1-1 所示），目前燃煤火力发电依然在我国现存的发电装机容量中占据着“半壁江山”。如此多的燃煤机组在运行过程中势必会带来大量的烟气污染物排放问题，给生态环境保护带来巨大压力。

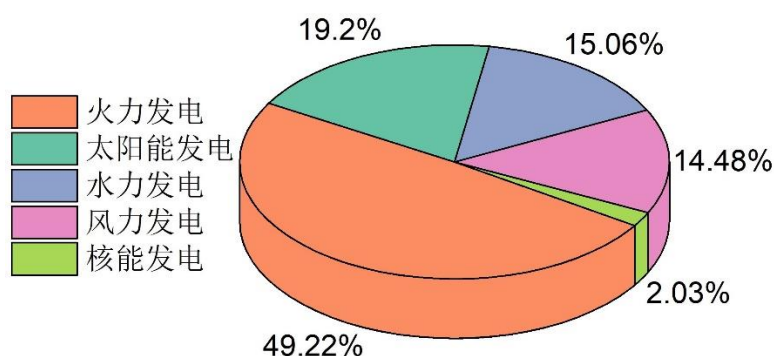


图 1-1 2023 年 1-10 月全国电力工业统计数据（数据来源：国家能源局官网）

NO 是高温烟气中氮氧化物的主要成分，其含量占比超过了 95%^[5]。人体不慎吸入一定量的 NO 后将会对机体产生严重损害。NO 与人体血液中的血红蛋白相结合，会使血液运送及结合氧的能力降低，导致人体缺氧^[6]。另外，NO 摄入人体还存在麻痹大脑中枢神经的风险，甚至威胁人类生命。而 NO₂ 直接摄入人体则会损坏人体的呼吸系统，导致哮喘、肺气肿等呼吸系统疾病^[7]。NO₂ 直接排入大气会与

水发生反应(NO_2 易溶于水)形成酸雨,进而腐蚀土壤、地表植被和建筑物等。

汞(Hg^0)作为燃煤烟气中典型的重金属污染物之一,不加以处理直接排放到大气中,随着大气流动循环会在空气、水和土壤中逐渐累积,最后经过生态循环被人体吸收^[8]。人体即使接触少量的汞也会带来严重的健康问题,例如对胎儿和幼儿的发育构成威胁等^[7]。另外,汞会对人体的神经、消化和免疫系统造成危害,甚至对肺、肝、肾、皮肤和眼睛都会产生毒副作用^[9]。世界卫生组织认为,汞属于重大公共卫生关切的十大化学品或化学品类之一。

《关于汞的水俣公约》(简称《水俣公约》)拟定初衷即希望全世界携手减少汞金属对环境和人类健康的影响。该多边公约要求一百多个国家在各自领土范围内采取一定的措施减少甚至消除汞的使用。《水俣公约》采用了生命周期方法,并要求各缔约国家在汞矿开采、汞的国际贸易、含汞产品的处置、使用汞的工业流程、汞排放和释放以及汞废物等各个方面采取措施减少汞的排放^[10]。随着该公约的生效,使得各国必须在工业和社会各个行业采取高成本措施来减少汞的排放。另外,联合国环境署发布的 2018 年全球汞评估报告指出:化石燃料和生物质的静态燃烧约占全球汞排放的 24%,其主要来自煤炭燃烧且大部分汞排放发生在亚洲地区,其次是南美和撒哈拉以南的非洲地区。

因此,从燃煤电站烟气排放源头减少 NO_x (以 NO 为主)和重金属汞的排放对人体健康和生态环境保护具有重要意义。

1.2 国内外研究现状

针对烟气中 NO_x 排放控制,目前应用最为广泛的是烟气脱硝技术,其工艺方法与技术相对成熟,主要由湿法脱硝和干法脱硝两种技术^[11-14]。

湿法脱硝技术将燃煤烟气通入液体吸收剂,使烟气中的 NO_x 被液体吸收剂洗涤干净。常见的湿法脱硝技术有酸液吸收法、碱液吸收法、氧化吸收法、液相吸收还原法、络合吸收法和微生物法等^[15, 16]。

烟气干法脱硝技术利用还原剂的还原特性,将 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O 等物质,进而实现燃煤烟气 NO_x 无害化脱除。干法脱硝技术具有较理想的脱硝效果和较低的工程实现难度,因此在实际的燃煤电站运行中得到了大规模实践应用。目前常见的干法脱硝技术主要包括选择性催化还原法($\text{NH}_3\text{-SCR}$)、选择性非催化还原法(SNCR)、活性炭吸附法和等离子法等^[17-19]。 NO_x 脱除技术路线与优缺点如表 1-1 所示。

表 1-1 NO_x 的脱除方法其技术优缺点

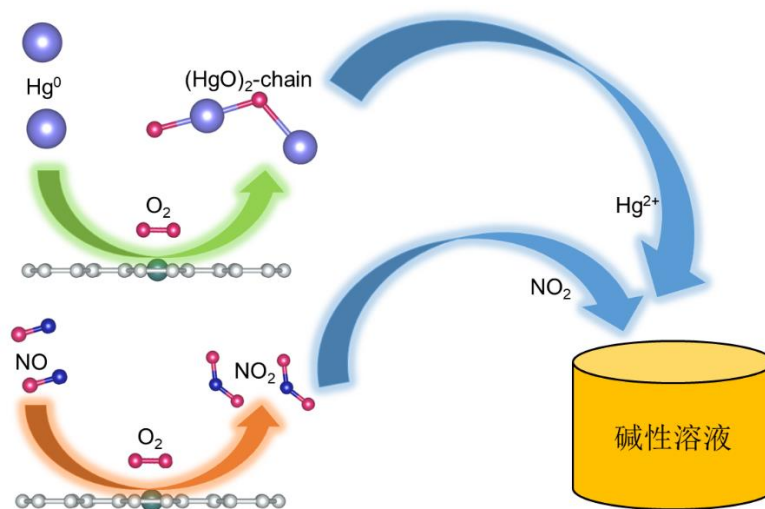
技术路线	湿法/干法	优点	缺点
酸液吸收法	湿法	脱硝效率高	能耗相对较高
碱液吸收法	湿法	脱硝效率高	NO 吸收不完全
氧化吸收法	湿法	NO 氧化效率高	氧化剂相对较贵
液相吸收还原法	湿法	相对效率高	不适用于燃煤锅炉
络合吸收法	湿法	无 NO ₂ /NO 比例要求	工业运用效率低
微生物法	湿法	环境友好	未实现工业化
NH ₃ -SCR	干法	脱硝效率高	存在氨逃逸现象
SNCR	干法	运行成本低	存在氨逃逸现象
活性炭吸附法	干法	可多污染物一体脱除	系统造价高

燃煤电站炉膛烟气温度的会达到上千度左右，汞高温蒸发后以气态元素汞 (Hg^0) 的形态存在于烟气中。随着烟气在锅炉各受热面和烟道内复杂燃烧和流动后， Hg^0 发生一系列热化学反应并生成高价态的氧化汞 (Hg^{2+}) 和颗粒结合汞 (Hg^p) 等。因此，汞在燃煤烟气中有 3 种存在形式：元素汞 (Hg^0)、氧化汞 (Hg^{2+}) 和颗粒汞 (Hg^p)^[20]。 Hg^p 吸附在颗粒物表面，可以通过除尘设备随颗粒物实现脱除。 Hg^{2+} 通过湿式烟气脱硫系统 (WFGD) 进行脱除。另外， Hg^{2+} 也可以转为 Hg^p 后吸附在飞灰颗粒上，再使用空气污染控制装置 (APCDs) 进行高效脱除。静电除尘器 (ESP) 也可以有效地脱除 Hg^{2+} 和 Hg^p ^[21]。但是， Hg^0 由于同 NO 一样不易溶于水，且具有强挥发性，因此使用传统方法很难实现高效脱除。针对燃煤烟气中 Hg^0 的脱除，目前主要有吸附法和催化氧化法两种^[22-25]。 Hg^0 的脱除方法其技术优缺点如表 1-2 所示。

表 1-2 Hg^0 的脱除方法其技术优缺点

技术路线	湿法/干法技术	优点	缺点
吸附法	干法技术	吸附效率高	吸附剂较难循环利用
催化氧化法	湿法技术	氧化效率高	高活性催化剂成本高

在催化剂催化作用下，利用燃煤烟气自身存在的 O_2 作为氧化剂，将烟气中难溶于水的 NO 和 Hg^0 催化氧化为易溶于水的 NO_2 和 Hg^{2+} ，随后通过碱性溶液进行湿法脱除，是一种非常有前景的烟气污染物脱除方法（如图 1-2 所示）。


 图 1-2 NO 和 Hg^0 催化氧化为 NO_2 和 Hg^{2+} 协同脱除示意图

1.2.1 催化氧化 NO

传统 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝技术中存在氨逃逸现象，会导致除尘设备、空气预热器等受热面堵塞以及环境污染问题^[26]。将 O_2 作为氧化剂，将 NO 催化氧化为 NO_2 的氧化法脱硝技术可以有效克服传统 SCR 脱硝技术的缺点。然而，在燃煤电站实际烟气氛围中，由于 NO 浓度较低，因此 NO 和 O_2 之间的反应非常缓慢；外加锅炉尾部烟道温度较低，进一步阻碍了该反应的进行。而高活性催化剂的催化作用可以有效促进该反应的进行。因此，开发高活性脱硝催化剂对于催化氧化法脱除 NO 的工程应用具有重要意义。

2011 年，Qiao 等人^[27]首次提出了由 Pt 负载氧化铁 (Pt/FeO_x) 构筑的单原子催化剂 (Single-atom catalysts, SACs) 的概念，并使用该催化剂实现了 CO 的高效催化氧化。他们的研究发现， Pt/FeO_x 在催化氧化 CO 的过程中表现出高催化活性和催化剂结构本身的高稳定性。SACs 将单个金属原子负载在碳基材料（石墨烯等）或者金属氧化物上，金属原子在整个催化反应过程中作为反应活性位点，相比传统的金属或金属氧化物催化剂具有更高的原子利用率和反应选择性^[28]。

碳基材料由于具有大比表面积和独特的物理化学性质等优点^[29]。因此，以石墨烯作为碳基底而负载金属原子的 SACs 得到了广泛关注。Gao 等人^[30]通过密度泛函理论 (DFT) 计算，系统研究了不同 N 原子配位碳基单原子 Fe 催化剂对燃煤烟气成分的吸附性能和催化活性。研究表明，不同的碳基底对 SACs 的稳定性、吸附行为和能垒均有影响。Tong 等人^[31]通过调节热解温度，实验合成了 Fe-N_4 和 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 构型的碳基单原子 Fe 催化剂，实验结果和理论计算表明 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 是一种良好的氧还原反应 (ORR) 电催化剂。Yi 等人^[32]在 N 掺杂的碳基单原子 Co 催化剂上负载 TiO_2 纳米带合成了 Co-NG/TiO_2 光催化剂，发现含 3.5 wt% Co-NG/TiO_2

的复合光催化剂最大产氢速率高达 $677.44 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。其认为 Co 和 N 掺杂石墨烯之间的协同作用，提高了电荷分离效率，延长了载流子寿命并加速了电子-空穴对的表面转移反应。以上报道表明，碳基 SACs 在热催化、电催化和光催化等各个催化领域得到了广泛应用。

在 SACs 催化氧化 NO 方面。Dong 等人^[33]探索了碳基底中掺杂不同数量 N 原子的单原子 Co 催化剂对 NO 和 O₂ 的吸附特性，发现 Co₁N₃ 是催化氧化 NO 的潜在高活性催化剂。Enger B C 等人^[34]制备的 Pt/Al₂O₃ 催化剂具有较高的 NO 氧化速率。然而，该催化剂上氧化产物 NO₂ 脱附过程中表现出较高的脱附能垒，限制了该催化剂的活性。Tang 等人^[35]理论探究了在单缺位碳基单原子 Fe 催化剂上 NO 和 CO 的催化氧化过程。研究发现，Eley-Rideal (ER) 反应机制下生成产物的能垒较小 ($<0.3 \text{ eV}$)。Yang 等人^[36]对催化氧化 NO 的单缺位碳基 SACs 进行了研究，为燃煤电站 NO 脱除提供了新的见解。Si 等人^[37]在碳纳米管上分别负载 Fe、Co、Ni 和 Pt 原子构建了四种 SACs，探究了其对 NO 的催化氧化性能。结果表明，Co/CNT-N₃ 具有较低的反应决速步能垒 (1.65 eV) 和较高的 TOF (0.33 s^{-1})，是其中活性表现最好的 SACs。Yang 等人^[38]以掺 Fe 的 ZIF-8 前驱体为原材料，通过控制热解方法制备了具有丰富配位不饱和 Fe₁N₄ 位点的碳基单原子 Fe 催化剂。结果表明，Fe₁N₄ 催化剂无论是在实验探究还是理论计算方面均对 NO 表现出较好的催化氧化活性。可见，目前利用 SACs (尤其是碳基 SACs) 催化氧化 NO 的研究已经有所报道。

1.2.2 催化氧化 Hg⁰

前人对 SACs 催化氧化 Hg⁰ 也有了一定的研究。Liu 等人^[39]从理论计算角度研究了 Mn/g-C₃N₄ 催化氧化 Hg⁰ 的反应机理，结果表明该反应需要分别克服 2.84 和 3.13 eV 的能垒。Li 等人^[40]通过实验制备的单原子 Mn 催化剂原子尺寸接近 0.2 nm，在 200 °C 下具有较高的 Hg⁰ 去除效率和超过 13 mg/g 的 Hg⁰ 吸附量。DFT 计算表明，调控单原子 Mn 催化剂的配位环境可以显著改变元素 Hg⁰ 对碳基材料的亲和能力。此外，获得的碳基单原子材料具有良好的高温吸附性能和抗 SO₂ 中毒性能。Ji 等人^[41]通过 DFT 计算研究了燃煤烟气中典型成分 Hg⁰、O₂ 和 HgO 在碳基单原子 Pt 催化剂上的反应行为，Pt/3N-GN 对这三种烟气成分的吸附能均高于 Pt/SV-GN。Pt/3N-GN 上 Hg⁰ 催化氧化反应能垒为 2.016 eV，远低于已报道的 SCR 催化剂。Yang 等人^[42]研究了 4 种碳基单原子 Fe 催化剂对 Hg⁰ 的氧化。结果表明，双缺位掺杂 4 个 N 原子的 Fe₁N₄ 具有最高的催化活性，其决速步能垒为 2.34 eV。另外，Ji 等人^[43]研究了汞在碳基单原子 Pt 催化剂上的吸附机理，吸附能范围为 0.555~3.792 eV。Pt/3N-GN 对 Hg⁰ 的吸附平衡常数高于 Pt/SV-GN，在较低的温度

范围内具有较好的吸附效果。可见，SACs 在催化氧化 Hg^0 过程中，目前依然存在反应能垒过高、催化剂制备成本高的问题。

根据前人在 SACs 催化氧化 NO 和 Hg^0 方面的研究可以发现，碳基 SACs 在催化氧化 NO 和 Hg^0 方面表现出一定的催化活性，但是仍存在贵金属催化剂成本高、非贵金属催化剂活性低等问题。因此，如何通过催化剂改性获得高活性、低成本的非贵金属 SACs 成为了研究热点。其中对碳基 SACs 进行配位环境调控(配位工程)是一种重要的催化剂改性方式^[44]。

1.2.3 碳基单原子催化剂配位工程

碳基 SACs 的配位环境调控主要围绕两个方面开展：(1) 对 SACs 的中心金属原子进行合理替换；(2) 在与中心金属原子直接配位的位置掺杂非金属原子 (p 区非金属原子：B、N、O、P 和 S 等)。这两种方法可以通过调节 SACs 反应活性位点及周围微环境达到调节 SACs 催化活性的目的。

目前，通过调控 SACs 配位环境实现催化剂活性调节的研究已经在各催化领域有所报道。Tang 等人^[45]制备了 O 和 S 共掺杂的碳基单原子 Mo 催化剂，发现该 SACs 可以显著促进氧还原反应 (ORR) 的进行。Li 等人^[46]通过冷等离子体技术改变气体种类和合成持续时间调整催化剂中 N 和 O 配位比例，成功合成了 N 和 O 共配位的碳基单原子 Pt 催化剂。催化性能测试结果表明，该催化剂对析氢反应 (HER) 具有高电催化活性。Zhang 等人^[47]制备了 N 和 S 共掺杂的单原子 Fe 催化剂，该催化剂在氧电催化反应中表现出高催化活性。Yuan 等人^[48]实现了 N 和 P 共掺杂单原子 Fe 催化剂的制备，该催化剂具有良好 ORR 催化活性。Hou 等人^[49]合成了 N 和 S 共配位的碳基单原子 Ni 催化剂，该催化剂在 10 mA/cm^2 的电流密度下表现出优异的 OER 活性和耐久性。Chen 等人^[50]将 N、S 和 P 成功引入了碳基单原子 Fe 催化剂中，发现非金属原子掺杂催化剂下的 Tafel 斜率达到 51 mV/dec ，ORR 性能得到显著提高。Tang 等人^[51]通过在单原子 Co 催化剂中掺杂 B 和 N 调节配位环境，结果发现掺杂后的催化剂对 NO 和 CO 的氧化具有优异的催化活性。Li 等人^[40]通过在单原子 Mn 催化剂中嵌入 N 和 O 调节配位原子种类，研究发现 Mn 配位环境中 N 和 O 原子数目决定了 Hg^0 吸附能。

前人的理论计算和实验研究均表明，通过在碳基 SACs 配位环境中掺杂 B、N、O、P 和 S 等非金属原子或替换活性中心金属原子，都可以达到调节催化剂活性的目的。因此，可以通过调控碳基 SACs 的配位环境，获得用于催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性 SACs。

1.2.4 数据驱动的催化剂材料筛选

目前,基于数据科学的第四类科学范式(数据驱动科学)为催化剂材料的快速筛选提供了新的途径。

Shun Nishimura 等人^[52]基于高通量筛选和文献数据集结合机器学习的方法,设计了多组分 La_2O_3 基甲烷氧化偶联催化剂。Mohammad Khatamirad 等人^[53]利用高通量计算创建了氧空位形成能数据库并探索了大量的候选材料。测试结果表明,与 In_2O_3 体系相比,候选材料在 CO_2 加氢制甲醇反应中的性能有所提高。Hwanyeol Park 等人^[54]利用 Materials Project 数据库和 DFT 计算方法相结合,研究了酸性条件下稳定材料的 OER 催化活性,高通量筛选出了稳定的用于 OER 的过渡金属氧化物电催化剂。Luo 等人^[55]通过高通量筛选特征选择,建立了双磷酸铬(Cr-PNP)催化剂的 XGBoost 机器学习模型,其可以预测乙烯三/四聚化的选择性,进而完成数据驱动策略下 Cr-PNP 乙烯三/四聚化催化剂设计。Kajjana Boonpalit 等人^[56]通过结合晶体图卷积神经网络(CGCNN)和 DFT 计算的方法,从 435 种 N 掺杂石墨烯基双原子催化剂(DACs)中筛选出了两种高性能 HER 催化剂($\text{AuCo@N}_6\text{Gr}$ 和 $\text{NiNi@N}_6\text{Gr}$)。Wei 等人^[57]将高通量 DFT 计算和机器学习相结合,开发了机器学习模型,并以高精度预测了 17000 左右的掺杂硼的石墨烯基 DACs 的 HER (ΔG^*_H) 的活性;另外,利用简单特征的机器学习模型预测了 DACs 在 CO_2 还原反应中的吉布斯自由能(ΔG^*_H)和 DACs 本身的结合能。Zhou 等人^[58]通过理论计算和基于拓扑的多尺度卷积和机器学习算法相结合,提出了一种数据驱动的高通量原理;经过 25 组数据的合理训练和 168 组 SACs 的预测,筛选得到了 Pt_1C_4 和 $\text{Sc}_1\text{C}_1\text{N}_3$ 两种用于 HER 的高活性催化剂。

可见,利用高通量理论计算构建材料数据库或搜索文献构建数据集,并结合机器学习方法的数据驱动筛选策略,目前已经在催化剂材料设计、搜索与筛选方面得到了一定的应用。

1.3 本文研究内容

由于目前没有关于建立碳基单原子催化剂(SACs)数据库的报道,严重阻碍了催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性 SACs 的高效筛选。因此,构建一个碳基 SACs 数据库并进行数据挖掘,对实现数据驱动策略下筛选催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性 SACs 具有重要意义。

为了实现高活性碳基 SACs 的高效筛选。本文首先通过设计配位环境和高通量 DFT 计算构建了含有 1197 种催化剂信息的碳基 SACs 数据库;其次,根据数据库中的吸附能信息快速筛选出了 4 种高活性单原子 Co 催化剂;最后,根据数据库中

的信息训练了机器学习模型；利用模型快速预测了数据库外 684 种不同配位构型的单缺位 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能，从中快速筛选出了 3 种潜在的高活性单缺位 SACs 材料。本文整体研究框架如图 1-3 所示：

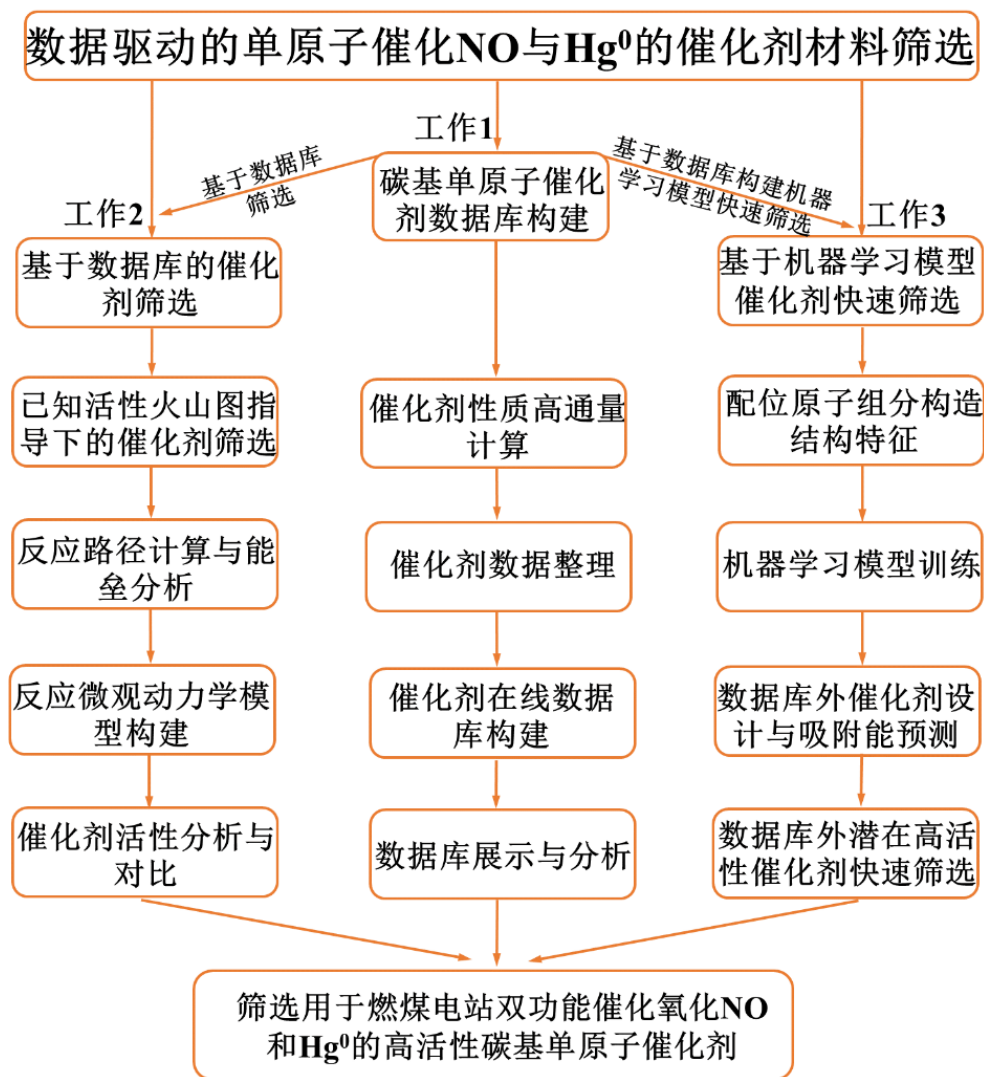


图 1-3 本文整体研究框架

具体研究内容如下：

(1) 通过替换不同 3d 过渡金属原子 (Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn) 作为 SACs 活性中心和掺杂不同配位非金属原子 (B、N、O、P 和 S) 进行配位环境调控，设计并构建了 1197 种碳基 SACs (9 种金属原子各对应 133 种非金属原子配位构型)。通过高通量 DFT 计算，得到了催化剂金属原子 Bader 电荷、 d 带中心、体系电负性、结合能以及吸附能 (O_2 、 O 原子和 NO) 等性质，并利用 Streamlit 工具建立了公开的碳基 SACs 在线数据库。

(2) 根据数据库中 O_2 和 O 原子吸附能信息，在前人活性火山图的指导下，筛选出了 4 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性单原子 Co 催化剂。利用过渡态计算分

析了这 4 种催化剂上 NO 和 Hg^0 的催化氧化路径，发现 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ (C-P 配位) 在这 4 种催化剂中具有最低的决速步能垒。微观动力学模型和 TOF 计算进一步表明 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 具有良好的催化氧化活性。另外，通过与碳基单原子 Fe 催化剂 (Fe_1N_4) 对比分析，从电子结构角度阐明了 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 具有高催化活性的来源。最后，与前人报道的十余种催化剂进行对比，发现 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 表现出显著的催化活性优势。

(3) 根据数据库中催化剂配位原子组分构造结构特征，结合数据库中催化剂电子结构性质、结合能和吸附能等信息构建数据集。经过对机器学习模型进行训练，得到了可以快速预测催化剂电子结构性质和吸附能的机器学习模型。另外，通过配位环境调控，新设计了 684 种数据库外的单缺位 SACs 构型；使用机器学习模型快速预测了其对 O_2 和 O 原子的吸附能，快速筛选出了 3 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性催化剂 ($\text{Zn}_1\text{S}_1\text{N}_2$ 、 $\text{Zn}_1\text{B}_1\text{P}_1\text{C}_1$ 和 ZnO_2N_1)。

第 2 章 研究方法 with 内容

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 是一种利用电子密度分布作为基本变量研究多电子体系基态性质的方法。密度泛函理论的基础是求解薛定谔 (Schrödinger) 方程中的波函数, 但是波函数的求解较为复杂, 因此科研人员对此进行了一定的简化处理。二十世纪二十年代, Thomas 和 Fermi 将体系波函数简化为体系基态下的电子密度 (n), 使用电子密度描述体系性质, 从而将三维波函数问题简化为三维电子密度问题^[59]。该理论发展到二十世纪中叶, Slater 进一步考虑了电子间的交换相互作用, 并在 Thomas 和 Fermi 研究的基础上对外电子势场进行平均处理, 使得问题得到进一步简化。但是其没有考虑相互关联作用, 直到后来 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程的出现才使密度泛函理论得到了进一步发展与应用^[60, 61]。截至目前, 密度泛函理论已成为处理相互作用多电子体系电子结构最强有力的工具, 在计算凝聚态物理、计算材料科学和量子化学等多个领域得到了广泛应用。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理^[60, 62]认为, 多电子体系中的所有物理量都可以由只包含电子密度的变量唯一决定, 通过变分原理进而求解体系基态。该理论主要针对非均匀电子气模型, 并由以下两条子定理组成:

- (1) 处于除电子相互作用以外的势下的任何相互作用多电子体系, 其外势可通过电子密度来唯一决定;
- (2) 对于特定条件的外势下, 系统的精确基态能量即为能量泛函的全局最小值。

基于 Hohenberg-Kohn 定理, 体系的能量泛函可由下式描述:

$$E(\rho, V) = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-1)$$

其中, 等式右边四项分别为外部势场中的电子势能、动能、电子间的库伦作用和交换关联势能。

但是, 此定理并未给出电子密度函数、动能泛函和交换关联泛函的具体表达式, 因此无法求得具体解。

2.1.2 Kohn-Sham 方程

1965 年, Kohn 和 Sham 在研究非均匀电子气基态问题时建立了 Kohn-Sham 方程^[61], 并给出了各项的具体描述, 使得密度泛函理论在实际研究工作中得到了一定的应用。他们针对动能泛函提出使用无相互影响的电子动能泛函来进行近似代替, 而将二者的差异纳入交换关联泛函的未知项中^[63]。定义密度函数为对 ρ 的变分采用 $\Phi_i(\mathbf{r})$ 的变分代替, 拉格朗日乘子用 E_i 代替; 则单电子方程可表示为:

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(r)] &= V(r) + V_{Coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \\ &= V(r) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \end{aligned} \quad (2-2)$$

以上即为 Kohn-Sham 方程。

Kohn-Sham 方程将交换关联泛函以外的各项都进行了明确描述与表达, 并把复杂作用项也囊括在此项中。这使得计算难度得到极大的降低, 求解重点变为如何精确描述交换关联泛函。同时, 交换关联势的近似形式也会对密度泛函理论精度产生直接影响。

2.2 计算软件及计算参数

本文计算软件使用维也纳从头计算模拟包 (Vienna ab-initio simulation package, VASP), 该软件在原子尺度材料模拟方面具有丰富的功能, 在材料表面科学、光电性质、力学和磁学等研究领域具有广泛应用^[64-67]。时至今日, VASP 已经成为材料科学计算研究中最常用的商用软件之一。本文所有 DFT 计算均采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数和投影仪增强波 (PAW) 方法^[64]。为了获得气体分子和催化剂表面之间更精确的相互作用描述, 使用 DFT-D3 框架包括范德华相互作用^[68]。采用真空层为 20 Å、5×3√3×1 (12.33×12.88×20.00 Å) 大小的石墨烯模拟碳基 SACs 活性中心邻近区域。综合考量了计算时间和精度, 进行 K 点和截断能测试 (如图 2-1 所示) 作为 K 点和截断能的选择依据。几何优化 K 点采用 2×2×1, 静态电子能量计算 K 点采用 4×4×1, 截断能设置为 450 eV。以 10⁻⁵ eV 自洽电子迭代作为电子收敛标准, 以获得电子能量基态信息。在结构优化时, 将每个原子的力收敛准则设置为 -0.02 eV/Å。

为了验证计算软件参数设置和理论计算结果的合理性, 本文利用设置的参数计算了目前广泛报道的 Fe₁N₄ 催化剂对 O₂ 的吸附能, 并与前人的计算结果进行对比。本文 Fe₁N₄ 对 O₂ 的吸附能计算结果为 -0.77 eV, 而 Gao 等人^[69]的理论计算结果为 -0.76 eV (误差仅为 0.01 eV), 确保了本文计算软件参数设置的合理性及后续计算结果的正确性。

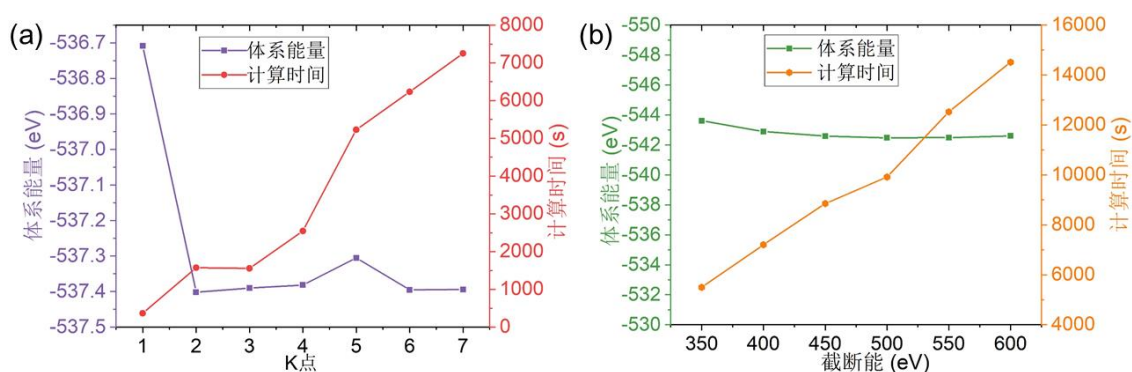


图 2-1 K 点与截断能测试；a)K 点测试；b)截断能测试

VASPKIT 作为一款开源的 VASP 后处理软件，其可以实现对 VASP 输出数据的分析处理，主要包括态密度提取、虚频矫正、原子坐标固定和指定温度下吉布斯自由能矫正等^[70]。VESTA 软件（Visualization for Electronic and Structural Analysis）可以实现晶体结构建模、显示结构信息、电子结构可视化、输出可视化图片以及计算文件数据格式转换等一系列功能^[71]。P4vasp 软件可以实现绘制和调整能带-态密度、提取指定原子不同电子轨道信息以及查看电子结构 DOS 等功能。

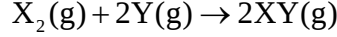
在过渡态计算时，为了准确获得催化氧化 NO 和 Hg^0 过程中的过渡态构型和能量，综合采用了轻推爬升图像弹性带（Climbing Image Nudged Elastic Band, CI-NEB）方法和改进的二聚体方法（Improved Dimer Method, IDM）^[72, 73]。首先，CI-NEB 方法采用 $0.5 \text{ eV/\AA}$ 的力收敛标准用于获得粗略的过渡态结构。随后，IDM 方法采用 $-0.05 \text{ eV/\AA}$ 的力收敛标准来获得精确的过渡态构型^[74]。此外，为了保证所获得过渡态构型的正确性，在计算频率时将有限位移标准设置为 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ ，确保所获得的过渡态有且仅有一个在正确振动方向上的虚频。

Bader 电荷分析用于计算金属原子电荷和吸附系统中的电荷转移量^[75]。每个原子的价电子值可以通过 DFT 计算得到，然后减去从每个相应原子伪势中计算出的价电子值，从而得到相应的 Bader 电荷值。采用投影晶体轨道哈密顿种群(pCOHP)方法分析原子间化学键稳定性（成键强度），利用 LOBSTER 软件包进行 IpCOHP 计算^[76-78]。

2.3 微观动力学模型

微观动力学分析是将一个催化过程分解为一系列发生在活性位点上的基元反应，并综合考虑宏观催化性能和基元反应网络的联系^[79]。微观动力学分析可以模拟实际反应条件下催化反应的真实状况，为高活性催化剂的合理设计提供一定的理论指导。本文采用了基于 Sabatier 分析的微观动力学模型框架，从而找到氧化反应的总反应速率上限^[80]。Sabatier 速率假设每个基本反应都保持最佳反应速率，可以很好地描述催化反应效果^[81]。

以简单的催化反应为例：



并假设反应通过以下两个基本步骤进行：



基本反应 (R1) 和 (R2) 的速率为：

$$r_1 = p_{\text{X}_2} k_1 + \theta_*^2 - k_1^- \theta_{\text{X}}^2 = p_{\text{X}_2} \theta_*^2 k_1^+ (1 - \gamma_1) \quad (2-3)$$

$$r_2 = p_{\text{Y}} k_2^+ \theta_{\text{X}} - k_2^- p_{\text{XY}} \theta_* = p_{\text{Y}} \theta_{\text{X}} k_2^+ (1 - \gamma_2) \quad (2-4)$$

其中 p_{X_2} , p_{Y} 和 p_{XY} 是气相分压, θ_* 和 θ_{X} 分别是自由位点 (*) 和反应中间物 X 的表面覆盖度, γ_i 是基本反应 (Ri) 的平衡值。

基本步骤的速率常数 k_i 为：

$$k_i = v_i \exp\left[\frac{-\Delta G_{ai}}{k_B T}\right] = v_i \exp\left[\frac{-(E_{ai} - T\Delta S_{ai})}{k_B T}\right] \quad (2-5)$$

其中 v_i 是前置因子, 假设前因子 v_i 是独立的, $v_i = k_B h$ 。 ΔE_{ai} 为反应的活化势垒, ΔS_{ai} 为熵变, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。

平衡常数为：

$$K_i = \frac{k_i^+}{k_i^-} = \exp\left(\frac{-(\Delta E_i - TS_i)}{k_B T}\right) \quad (2-6)$$

整个气相反应的平衡方法为：

$$\gamma = \frac{1}{K_{eq}} \frac{P_{\text{XY}}^2}{P_{\text{X}_2} P_{\text{Y}}^2} \quad (2-7)$$

因此, 反应速率 R1 的一个确定的上限为：

$$r_1 = 2p_{\text{X}_2} k_1^+ (1 - \gamma) \quad (2-8)$$

对于活性更高的金属活性位点, 表面覆盖度会很高, θ_{X} 为 1, 解吸反应 (R2) 是速率决定步骤 ($\gamma_1 = \gamma$, $\gamma_2 = 1$), 而这个速率的一个精确上限为：

$$r_2 = k_2^+ p_{\text{Y}} (1 - \sqrt{\gamma}) \quad (2-9)$$

由于表面覆盖度的上限为 1, 所以整个反应的稳定反应速率必须受到 R1 和 R2 的制约：

$$R = \min\{2p_{\text{X}_2} k_1^+ (1 - \gamma), k_2^+ p_{\text{Y}} (1 - \sqrt{\gamma})\} \quad (2-10)$$

2.4 机器学习与 Matminer

2.4.1 机器学习

机器学习是一门多学科交叉的工具，主要包含了概率论、统计学、数据科学、近似理论和复杂算法等知识。目前机器学习在材料科学、理论计算方面已经得到了广泛应用^[82]。

Scikit-learn 项目^[83]来源于 scikits.learn，它是 David Cournapeau 的 Google Summer of Code 项目，且是 SciPy 独立开发和分布式第三方扩展，在 GitHub 上受到了广泛欢迎^[84]。Scikit-learn 项目主要是使用 Python 语言编写的，且大量使用 numpy 进行高性能线性代数和数组运算。本文研究中所使用的极限梯度提升算法（XGBoost）由 Scikit-Learn 库实现。

XGBoost 的全称是 eXtreme Gradient Boosting（极限梯度提升算法）。它由陈天奇设计，致力于让提升树突破自身计算极限，从而达到运算快速、性能优秀的工程目标^[85]。和传统的梯度提升算法相比，XGBoost 已经进行了诸多改进，其比其他使用梯度提升的集成算法更加快速。大量的实践结果表明 XGBoost 无论是在分类还是回归问题上都是一种性能优异的先进评估器^[86-88]。

2.4.2 Matminer

Matminer 是基于 Python 语言的开源软件，可以用于材料数据挖掘^[89]。其可以从各种数据库中获取材料属性数据，将复杂材料属性（如成分、晶体结构、能带结构等）表征为与物理相关的特征量，训练机器学习模型，并分析数据挖掘结果。

Matminer 使用 pandas 数据格式，可以输出可交互式的图像。Matminer 可以访问 Citrine、Materials Project 和 MDF 等材料数据库从而获得材料结构、能带、力学性能等多种性质，也可以使用自建的数据库获取需要的材料信息。本文即使用 Matminer 获得自建数据库中的信息，数据库中材料性质可以被转换为数值化的特征量，该特征量可以被进一步用于训练机器学习模型。

2.5 本章小结

本章首先介绍了密度泛函理论的基本概念和基础公式，包括 HohenbergKohn 定理和 Kohn-Sham 方程。其次，介绍了本文在理论计算方面用到的计算软件和后处理软件，并对计算软件中主要计算参数的设置进行了说明与验证。再者，介绍了微观动力学模型的基本概念和有关主要公式。最后，介绍了机器学习的基本概念、本工作所用到的 Scikit-Learn 项目库、XGBoost 模型以及 Matminer 工具包等。

第 3 章 碳基单原子催化剂数据库构建

前文的研究背景和现状指出，由于目前催化氧化 NO 和 Hg^0 的碳基单原子催化剂(SACs)普遍存在催化活性低、成本高等劣势，因此筛选高活性非贵金属 SACs 具有重要意义。然而，碳基 SACs 数据库的缺乏，使得数据驱动策略下高活性 SACs 筛选陷入了僵局。因此，建立碳基 SACs 数据库对于高活性 SACs 的高效筛选具有重要意义。

本章基于配位环境调控（主要涉及 3d 过渡金属对催化剂中心原子替换和 B、N、O、P 和 S 配位非金属原子的掺杂）设计了 1197 种碳基 SACs。通过高通量 DFT 计算获得了催化剂电子结构性质（金属原子 Bader 电荷、*d* 带中心和体系电负性）、结合能和吸附能（ O_2 、O 原子和 NO）等信息。经过对催化剂信息整理汇总，借助 Streamlit 工具构建了公开的碳基 SACs 数据库。

3.1 催化剂结构设计

3.1.1 催化剂基底构建

石墨烯作为一种碳基材料，具有比表面积大、物理化学性质独特等特点^[29]。因此，以石墨烯作为基底进而负载金属原子的碳基 SACs 材料在各催化领域得到了广泛应用。本文在 $5 \times 3 \sqrt{3} \times 1$ ($12.33 \times 12.88 \times 20.00 \text{ \AA}$) 大小的完整石墨烯上去除了一个或两个相邻的碳原子分别构成单缺位和双缺位碳基底，随后在缺位处负载一个 3d 过渡金属原子 (Transition Metal, TM)，从而形成单缺位 SACs (TM_1C_3) 和双缺位 SACs (TM_1C_4)，催化剂模型视图分别如图 3-1 和 3-2 所示。从图中可以发现，单缺位催化剂存在 3 个配位非金属原子，而双缺位催化剂存在 4 个配位非金属原子，可见双缺位催化剂的配位环境相对于单缺位催化剂更加复杂。

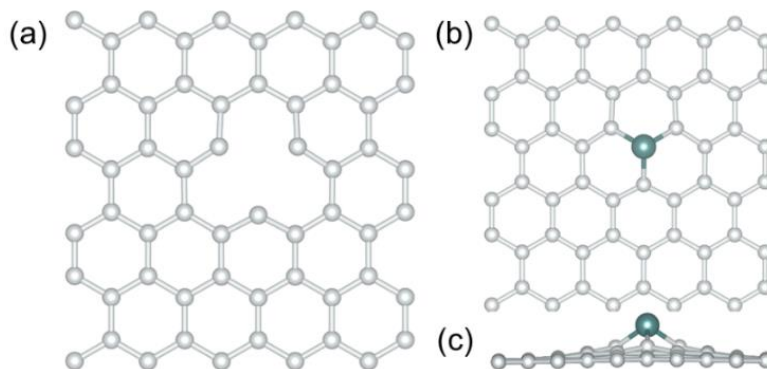


图 3-1 单缺位单原子催化剂：a)单缺位碳基底；b)优化后的 TM_1C_3 结构的俯视图；c)侧视图

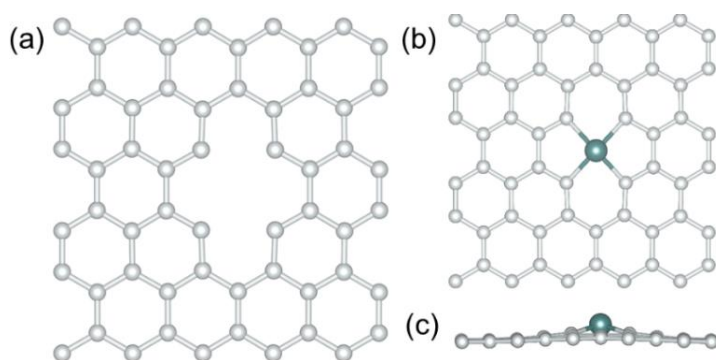


图 3-2 双缺位单原子催化剂：a) 双缺位碳基底；b) 优化后的 TM_1C_4 结构的俯视图；c) 侧视图

从两图对比中可以发现：在单缺位 SACs 中，结构优化后金属原子相对石墨烯平面高度提升较为明显；而双缺位 SACs 中，金属原子相对于石墨烯平面高度只有略微提升。这主要因为单缺位碳基底与双缺位碳基底相比，留给金属原子的嵌入位置更小，且过渡金属原子半径较大，导致单缺位 SACs 无法将金属原子固定在石墨烯平面，进而使金属原子高度提升，前人的研究也发现了类似现象^[90]。

3.1.2 催化剂配位环境设计

对碳基 SACs 的配位环境设计主要涉及两个方面：（1）催化剂中心金属原子替换；（2）与金属原子配位的非金属原子掺杂。本文利用 3d 过渡金属 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 作为 SACs 活性中心原子；对单缺位 SACs 配位非金属原子主要采用 N 原子进行掺杂，对双缺位 SACs 配位非金属原子则采用 B、N、O、P 和 S 进行掺杂。催化剂配位环境中的非金属原子、活性中心金属原子如图 3-3 a 所示，单缺位与双缺位 SACs 配位环境如图 3-3 b 与 3-3 c 所示：

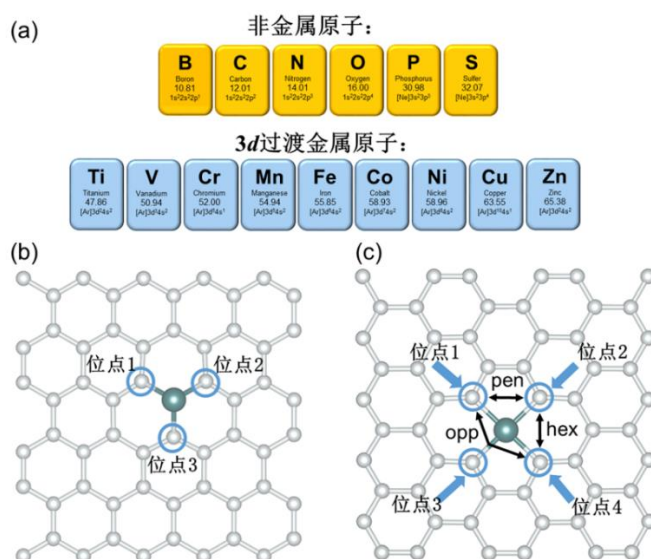


图 3-3 单原子催化剂配位环境：a) 配位非金属原子与中心金属原子；b) 单缺位 SACs 配位；c) 双缺位 SACs 配位

在双缺位 SACs 中,当掺杂两个相同的非金属原子时,由于石墨烯的结构特点会产生 3 种不同的配位基底构型。根据两个相同非金属原子的相对位置关系,可以分为五连环、六连环以及对位配位形式,分别命名为-pen、-hex 和-opp^[91],如图 3-3 c 所示。而在单缺位催化剂中则不存在这种情况。本文以双缺位单原子 Co 催化剂中 O 原子掺杂体系为例,展示了催化剂构型的设计与命名,如图 3-4 所示。通过对 3d 过渡金属原子在 SACs 中的调整和配位非金属原子的掺杂,构建了 1197 种单缺位/双缺位碳基 SACs 结构。

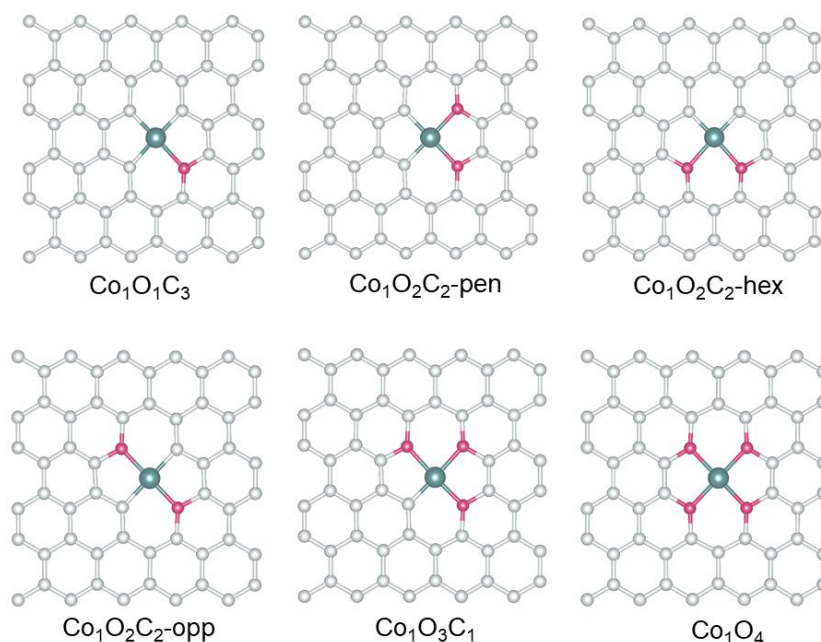


图 3-4 优化后的双缺位单原子 Co 催化剂掺杂 O 原子体系的俯视构型及命名

3.2 数据库构建

对这 1197 种 SACs 进行高通量 DFT 计算,获得了其电子结构性质(金属原子 Bader 电荷、 d 带中心和体系电负性)、结合能和吸附能(O_2 、O 原子和 NO)等信息,并对信息进行汇总整理。为了便于催化剂数据的查询与应用,借助信息化工具构建一个公开的碳基 SACs 数据库具有重要意义。因此,本文利用 Streamlit 工具进行了碳基 SACs 在线数据库的构建。

3.2.1 Streamlit 简介

Streamlit 是基于 Python 语言框架,用于数据科学的开源工具^[92]。其提供了非常简便的方式来构建在线交互式应用程序,使数据科学家和机器学习工程师们可以更轻松地将自己的数据成果快速、便捷地分享给其他人。

Streamlit 作为基于 Python 的可视化 Web 构建工具,和常规的 Web 框架相比有较大区别^[92]。例如,与传统的 Flask、Django 不同,Streamlit 不需要编写客户端代码,例如超文本标记语言 (HyperText Markup Language, HTML)、层叠样式表 (Cascading Style Sheets, CSS) 和 JavaScript 等,只需要编写普通的 Python 模块,就可以在短时间内创建显示美观并具有高度交互性的界面,从而快速生成数据分析结果。另外,由于 Streamlit 更多地考虑到非计算机专业使用者的需求,因此 Python 模块代码的编写也比较简便。Streamlit 最大的优势在于使用者虽然抛弃复杂的回调、异步代码以及服务器和客户端之间复杂的通信连接过程,但是创建的在线程序仍然可以实现页面实时、动态更新。只要后台数据发生改变,前端在线程序的显示就会在网页刷新后发生相应变化,操作十分简便。总结起来,Streamlit 主要特点可以概括为以下几点:

(1) 应用程序编程接口 API 简洁明了; API 对待使用者非常友好,可以在短时间内上手;

(2) 无须学习复杂的前端知识 (HTML、CSS 和 JavaScript 等),上手简单; Streamlit 基于 Tornado 框架,其中封装了大量的互动组件,同时支持对大量表格、图表和数据表等对象的渲染,并且支持了栅格化响应式布局;

(3) 支持 Markdown 和 HTML 文本渲染; Streamlit 默认渲染语言是 Markdown; 另外, Streamlit 也支持 HTML 文本渲染,可以将 HTML 代码嵌入 Streamlit 应用中。

3.2.2 数据库构建

本文碳基 SACs 在线数据库的具体构建过程如下:

(1) 数据库信息汇总

数据库中主要包含 1197 种 SACs 的电子结构信息:金属原子 Bader 电荷 (Mental Charge)、金属原子 d 带中心 (d -band center) 和体系电负性 X (electronegativity); 1197 种 SACs 的结合能 (E_{bind}); 基于结合能从 1197 种筛选出的 657 种稳定催化剂对 O_2 、O 原子和 NO 的吸附能等信息。对信息进行统计汇总,整理为 excel 表格文件。

(2) 编写 Streamlit 项目 Python 模块代码

Python 模块代码可以对在线程序的可视化页面进行设计,例如设置需要的元素特征、颜色、字体样式等,也可以加入个性化的图片元素。在进行数据处理时,为了解决信息由于正负值差异在界面中的显示问题,对于同时含有正负值的信息 (如 d 带中心等) 进行取 e^x 自然指数处理。

(3) Streamlit Cloud 部署

Streamlit Cloud 可以将本地构建的 Streamlit 项目进行在线分享与公开传播。将 excel 表格文件、Python 代码以及 requirement.txt 文件上传至 Github 仓库（其中 requirement.txt 为运行 Streamlit 项目所需的库文件版本信息）。Github 仓库与 Streamlit 进行绑定后即可生成该碳基 SACs 数据库项目公开的专属在线应用程序链接：<https://catalysis-ncepu-hvkydg736ykqeq26d5gxrn.streamlit.app/>。通过该链接可以实现对碳基 SACs 数据库的访问。在线数据库的主界面如图 3-5 所示，通过左侧灰色选项栏的下拉选项框，可以任意选择四个维度（横坐标、纵坐标、散点颜色和散点大小）展示催化剂信息，也可以将鼠标箭头放置在任意散点位置处查看该催化剂具体信息。

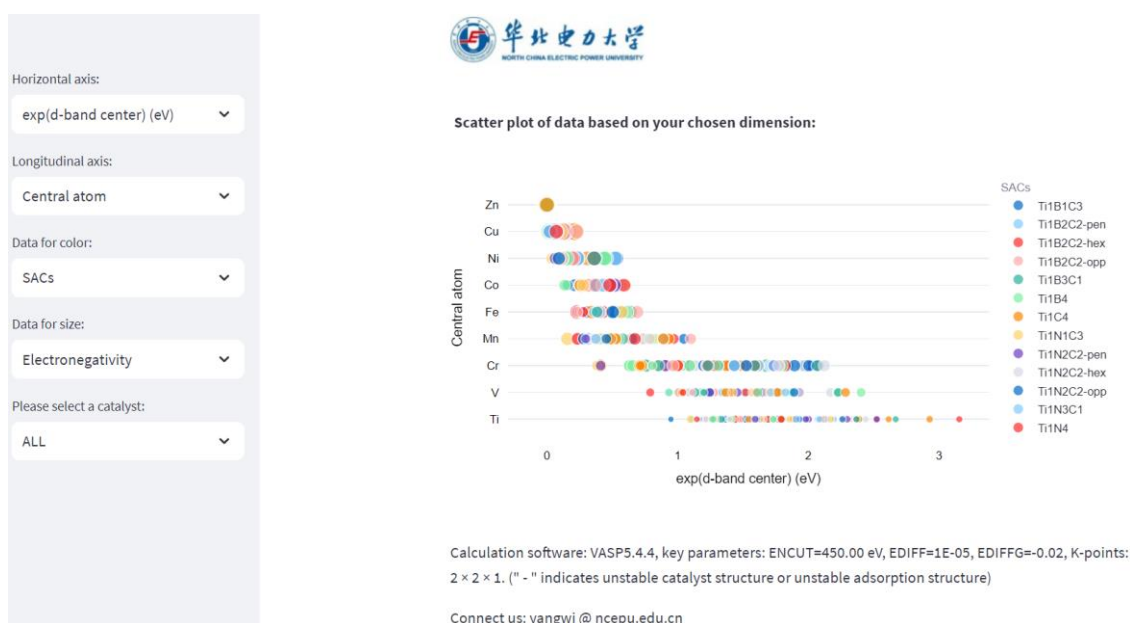


图 3-5 含有 1197 种碳基 SACs 信息的在线数据库应用程序主界面

3.3 催化剂电子结构性质分析

3.3.1 金属原子 Bader 电荷

在 SACs 碳基底嵌入金属原子时，金属原子与催化剂之间将会发生电荷转移，因此获得电荷转移量对于理解碳基底与金属原子之间结合的内在机制具有重要意义。麦克马斯特大学的 Richard Bader 发明了一种将分子分解为原子的直观方法^[93]。其对原子的定义是基于电荷密度使用零通量表面对原子进行分割。其中，零通量表面代表的是一个二维表面，其电荷密度是垂直于表面的最小值。在分子体系中，原子间电荷密度最小的位置是原子间彼此分离的自然位置。Bader 不但使用直观的方法可视化分子中的原子，而且其对电荷的简化处理也为电荷分析提供了理论基础。其认为封闭在 Bader 体积内的电荷可以近似为一个原子的总电子电荷。电荷分布

可用于确定相互作用的原子或分子的多极矩。在分析催化剂结构的电荷特性时，利用 VASP 软件可以计算得到金属原子 Bader 电荷。

本文通过高通量 DFT 计算获得了 1197 种碳基 SACs 几何优化后的稳定构型，再通过静态电子自洽计算得到了催化剂电子结构性质。Henkelman 课题组开发了一套快速分析程序，可读取 VASP 计算得到的 CHGCAR 文件，从而提取催化剂中金属原子的 Bader 电荷变化情况^[75, 94, 95]。

DFT 计算结果表明，在碳基 SACs 的形成过程中，催化剂表面的金属原子都在不同程度上失去了部分电子，即催化剂上的金属原子电子转移到了碳基底上。图 3-6 展示了数据库中随着催化剂种类的改变金属原子 Bader 电荷的变化情况。如图所示，催化剂金属原子电荷转移量在取了自然指数后随金属原子序数的增加呈现出了先增加后减小的趋势。其中以 Co、Ni 和 Cu 作为中心金属原子的 SACs 电荷转移量相对较小，说明在形成催化剂过程中这 3 种金属原子周围的电子转移到碳基底上相对困难，前人针对不同 SACs 中金属原子电荷转移量的研究也发现了类似特点^[96]。可见，金属原子种类的不同对于其 Bader 电荷转移量的影响要大于配位非金属原子的影响。

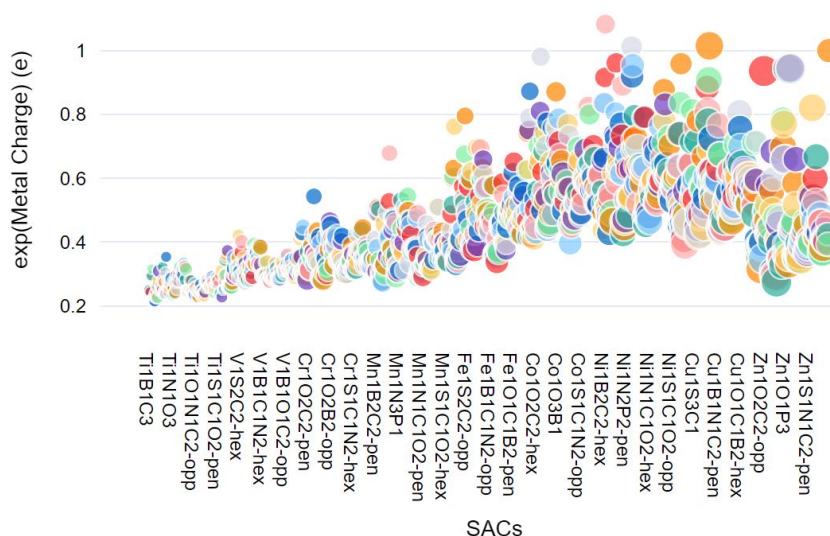


图 3-6 随着 SACs 种类变化金属原子 Bader 电荷转移量取自然指数的变化趋势

3.3.2 d 带中心

在多相催化领域中，由 Hammer 和 Nørskov 在 1995 年提出的 d 带理论在实际研究中被证明是用来预测过渡金属催化活性比较实用的理论之一^[97-99]。对于 SACs 中心过渡金属原子而言，其价电子层存在 d 轨道。一般而言，中间体的 p 轨道与过渡金属 d 轨道相互作用，使得过渡金属 d 轨道分裂成一个 $d-p$ 反键轨道（能级较大）和 $d-p$ 成键轨道（能级较小）。 d 带靠近费米能级，反键轨道会被抬高，直至越

过费米能级（电子能填充到最高能级），使得电子无法填充到反键轨道。通过该理论，可以定性地理解过渡金属活性位点是如何调控中间体吸附能的。 d 带中心的能级高低反映了反键轨道可以被电子填充的程度，从而决定了吸附成键强度和稳定性，可见催化剂的 d 带中心会影响催化剂对气体分子的吸附能。另外， d 带理论指出，过渡金属表面催化剂的催化活性主要与过渡金属的 d 带相关，并且 d 带中心（ d -band center, ε_d ）是催化活性的有效描述符之一。因此，获取催化剂中心金属原子的 d 带中心对于指导高活性催化剂的设计与合成具有重要意义。 d 带中心的计算方法如下：

$$\varepsilon_d = \frac{\int E \cdot D(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} D(E) dE} \quad (3-1)$$

式中： $D(E)$ 为过渡金属原子的 d 轨道态密度分布； E 为相对于费米能级的能量(eV)。

如图 3-7 所示，在数据库中将 SACs 种类设置为横坐标，将 d 带中心设置为纵坐标。可以发现随着 SACs 中心金属原子序数的增加，金属原子 d 带中心自然指数越靠近 0 附近。这表明，随着金属原子序数由 Ti~Zn 金属原子序数逐渐增加，催化剂金属原子的 d 带中心逐渐由正变负且负值越来越大；这意味着催化剂的 d 带中心主要是由金属原子种类所决定的。前人针对 N 原子配位的 SACs 研究中，也指出了这一点^[96]。从电子轨道角度理解，这是因为金属原子存在 d 轨道，而配位非金属原子不存在 d 轨道，因此非金属原子对 d 带中心影响较小。

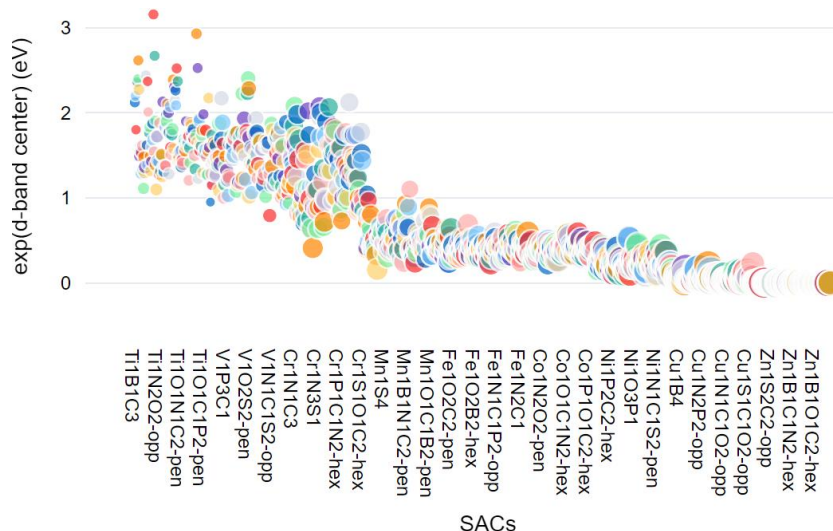


图 3-7 随着 SACs 种类的变化催化剂 d 带中心取自然指数的变化趋势

3.3.3 体系电负性

在多原子构成的分子体系中，各原子间通过化学键相互“连接”，而化学键是

由各原子中的键合电子构成的。为了描述不同元素种类的原子对键合电子吸引力的大小，提出了“电负性”的概念。原子电负性越强，说明其对周围原子及电子的吸引能力就越强。

针对碳基 SACs，前人提出了体系电负性（ X ）的概念^[100]。碳基 SACs 的体系电负性主要由中心金属原子电负性和配位非金属原子电负性而共同决定，其计算公式如下：

$$X = (xX_C + yX_E - X_M) \times \frac{\theta_d}{n_d} \quad (3-2)$$

式中： x 为与中心过渡金属原子配位的相邻碳原子数； X_C 为配位碳原子电负性； y 为与中心过渡金属原子配位的非金属原子数； X_E 为非金属原子电负性； X_M 为中心过渡金属原子电负性； θ_d 为中心过渡金属原子 d 轨道占据电子数； n_d 为中心过渡金属原子 d 轨道最大占据电子数。

在计算双缺位催化剂体系电负性时，由于 -pen、-hex 和 -opp 三种构型具有相同的配位原子数和种类，因此这三种催化剂具有相同的体系电负性。如图 3-8 所示，在数据库中将 SACs 种类设置为横坐标，将催化剂体系电负性设置为纵坐标。从图中可以发现，从 Ti~Zn 随着中心金属原子序数的增加，催化剂的体系电负性也在逐渐增加，说明 SACs 的体系电负性主要是由中心金属原子的种类主导的，而配位非金属原子对体系电负性的影响则相对较小。例如，中心金属原子从 Ti 到 Zn 的变化导致所有 SACs 体系电负性在 1.22~12.11 内变化；而以 Ti 原子为中心，不同配位碳基底的 133 种 SACs 其体系电负性则在 1.22~2.44 内变化。

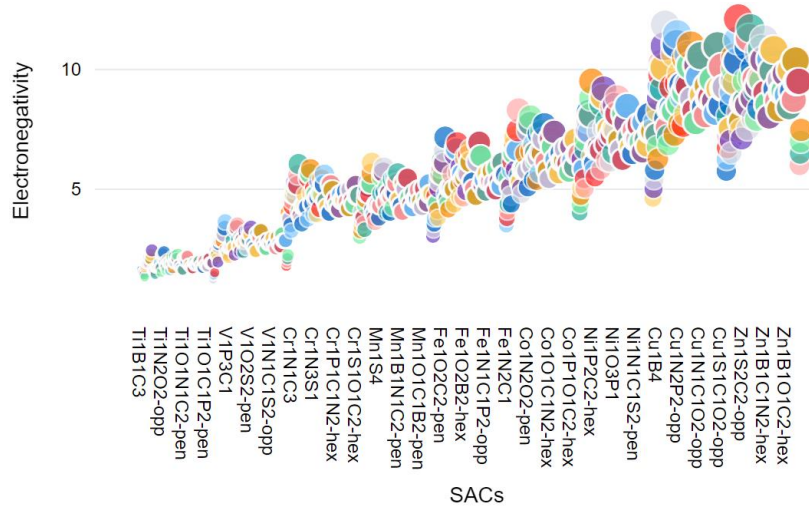


图 3-8 随着 SACs 种类变化催化剂体系电负性 X 的变化趋势

通过对不同催化剂的金属原子 Bader 电荷、 d 带中心和体系电负性趋势分析可以发现，碳基 SACs 的中心金属原子种类对 SACs 整体的电子结构性质具有显著影响，而非金属原子掺杂对催化剂电子结构性质影响相对较小。

3.4 催化剂稳定性分析

催化剂稳定性是保证其是否可以应用于催化领域的因素之一。催化剂稳定性研究对于评估催化剂合成的难易程度有着重要意义。只有在催化反应过程中始终保持良好的稳定性，其才具有工程应用意义。

在碳基 SACs 中，金属原子呈单个原子分散的形式嵌入碳基底中。而若干个相同的金属原子在原子级别尺度可能会发生团聚，呈现出团簇或颗粒的现象，进而破坏 SACs 结构特征。因此，在这里使用结合能 (E_{bind}) 衡量催化剂稳定性，其计算公式如下：

$$E_{bind} = E_{SACs} - E_{sub} - E_M \quad (3-3)$$

式中： E_{SACs} 为 SACs 整体能量； E_{sub} 为除去金属原子后的碳基底能量； E_M 为中心过渡金属原子能量 (eV)。

结合能表征了碳基底对金属原子锚定能力的强弱，其值越负证明碳基底对金属原子的锚定能力越强，催化剂越稳定。另外，需要考虑金属原子在碳基表面发生团聚的可能，因此使用内聚能这一概念衡量金属原子团聚成团簇或颗粒的难易程度^[101]。当金属原子在碳基底上的结合能大于金属原子的内聚能（结合能更负）则表明金属原子可以被更加稳定地锚定在碳基底上，证明该催化剂结构具有较高的结构稳定性。

经过对 1197 种催化剂结合能高通量计算，发现了 657 种相对稳定的催化剂结构。本文以双缺位单原子钴催化剂为例，在图 3-9 中展示了不同非金属原子配位下单原子 Co 催化剂结合能的变化情况。

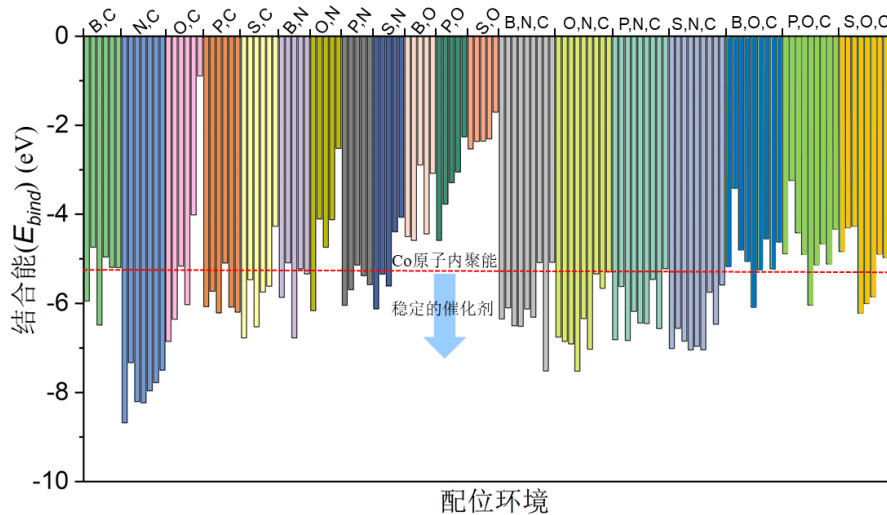


图 3-9 双缺位单原子 Co 催化剂结合能随配位环境的分布情况，图中红色虚线表示 Co 原子的内聚能数值-5.27 eV，红色虚线以下为稳定的单原子 Co 催化剂

通过图 3-9 可以发现，O 原子配位的催化剂相当一部分表现出了较低的结合

能, 在其余 8 种过渡金属原子作为催化剂中心时也发现了类似现象。可见, O 原子在配位环境中的掺杂可能不利于催化剂保持结构稳定性, 这与前人的研究结果也是一致的^[102]。另外, N 原子作为催化剂配位非金属原子时, 催化剂表现出了相对较高的结合能; 可见, N 原子的掺杂相对于其他非金属原子更有利于提高催化剂结构稳定性。

另外, 在数据库中以中心金属原子种类作为横坐标, 催化剂结合能取自然指数后作为纵坐标, 如图 3-10 所示。可以发现以 Zn 作为中心原子的 SACs 其结合能变化范围较大 (1.91~5.06 eV), 说明 Zn 原子为中心的 SACs, 其结合能受配位非金属原子掺杂的影响更大。

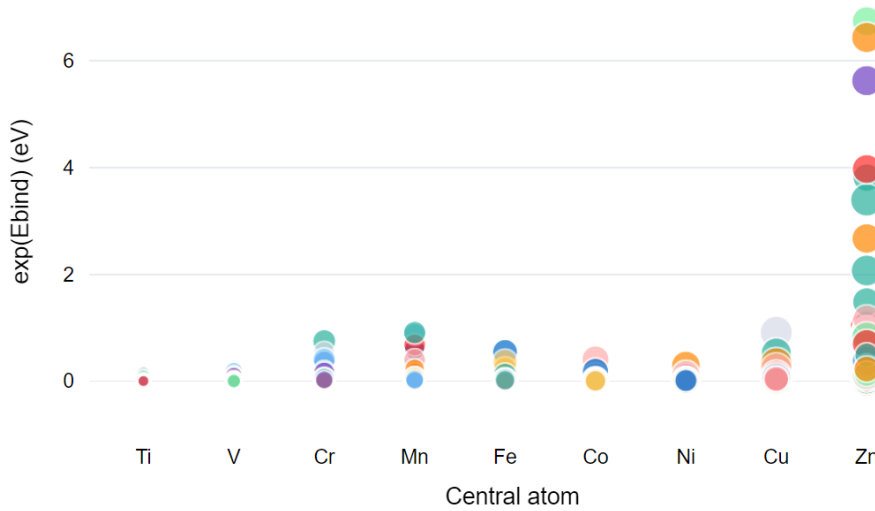


图 3-10 不同金属原子的 SACs 与结合能 E_{bind} 取自然指数的变化趋势

3.5 催化剂吸附能分析

吸附过程往往是多相催化反应得以顺利进行的基础, 因此研究参与催化氧化 NO 和 Hg^0 各反应物种的吸附能对于指导高活性 SACs 的设计与筛选具有重要意义^[30]。本文重点研究了基于结合能得到的 657 种稳定催化剂上 O_2 、O 和 NO 的吸附能。吸附能的计算公式如下:

$$E_{ads} = E_{sys} - E_{SACs} - E_{gas} \quad (3-4)$$

式中: E_{sys} 为催化剂吸附气体后整个体系的能量; E_{SACs} 为 SACs 能量; E_{gas} 为自由气体分子的能量 (eV)。

需要注意的是, 在计算 O 原子吸附能时, O 原子能量采用 O_2 分子能量的一半; 因此, 当 O 原子吸附能过弱时, 吸附能计算结果也可能为正值。计算公式如下:

$$E_{ads}(O) = E_{SACs+O} - E_{SACs} - E_{O_2/2} \quad (3-5)$$

3.5.1 O₂ 的吸附

催化氧化 NO 和 Hg⁰ 的过程中，可以利用燃煤烟气中的 O₂ 作为氧化剂，O₂ 是一种重要的反应物。前人的研究表明 O₂ 的吸附能大小可以指导高活性碳基 SACs 的筛选^[103, 104]。因此，获得 O₂ 在催化剂表面的吸附能，对于后续高活性催化剂的筛选以及反应机理的探究具有重要作用。对于 O₂ 的吸附，由于 O₂ 吸附后与金属原子间成键情况的不同，将会产生侧面和端面两种不同的吸附构型，其吸附能分别命名为 $E_{ads}(O_{2side})$ 和 $E_{ads}(O_{2end})$ 。本文以 O₂ 在 Fe₁N₃O₁ 催化剂上的吸附来说明这两种构型情况，如图 3-11 所示。

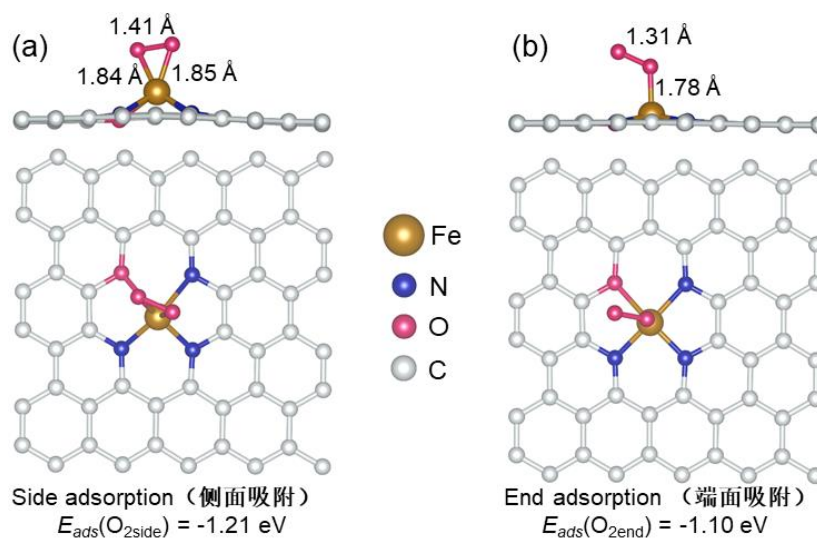


图 3-11 Fe₁N₃O₁ 催化剂上 O₂ 的侧面吸附与端面吸附构型

DFT 计算结果发现，Fe₁N₃O₁ 催化剂上 O₂ 侧面构型的吸附能为-1.21 eV，端面构型的吸附能为-1.10 eV，这表明催化剂上 O₂ 更倾向于以侧面吸附的形式吸附在中心金属原子上。计算发现，数据库中绝大多数稳定的 SACs 侧面吸附构型 O₂ 的吸附能大于端面吸附构型 O₂ 的吸附能，这与前人针对不同 N 配位下单原子 Fe 催化剂对 O₂ 的吸附能研究结果基本一致^[69]。另外，吸附在催化剂上的 O₂ 分子其 O-O 键长相比于单独 O₂ 分子的 O-O 键长（1.21 Å）均发生了一定程度的增加，证明 O₂ 分子在催化剂表面发生了活化现象。O₂ 分子的活化为后续催化反应的进行奠定了基础。

图 3-12 展示了数据库中以金属原子种类作为横坐标，侧面吸附构型的 O₂ 吸附能取自然指数值为纵坐标的散点图。可以发现，随着催化剂中心金属原子序数的增加，催化剂对 O₂ 的吸附能也在逐渐减小。这表明 O₂ 在催化剂表面的吸附能大小主要是由金属原子种类决定的；另外，随着金属原子序数的增加，催化剂的非金属原子配位环境对 O₂ 吸附能的影响范围逐渐变大。

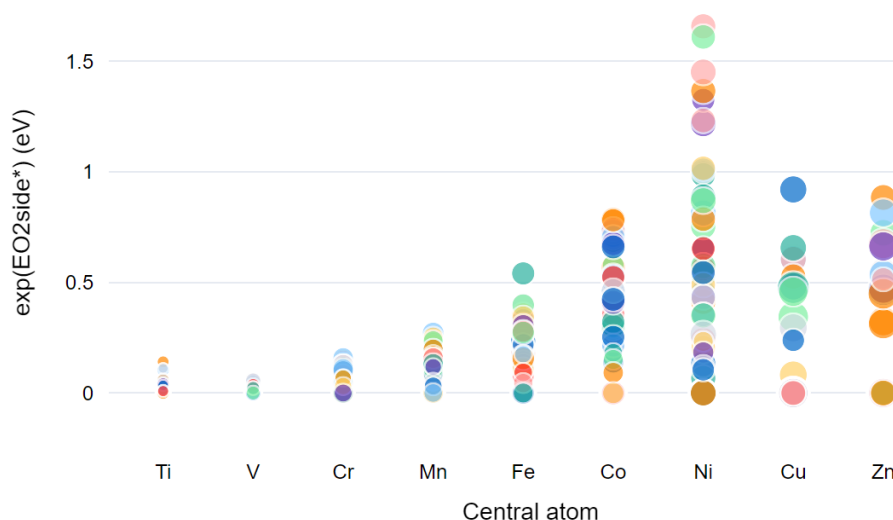
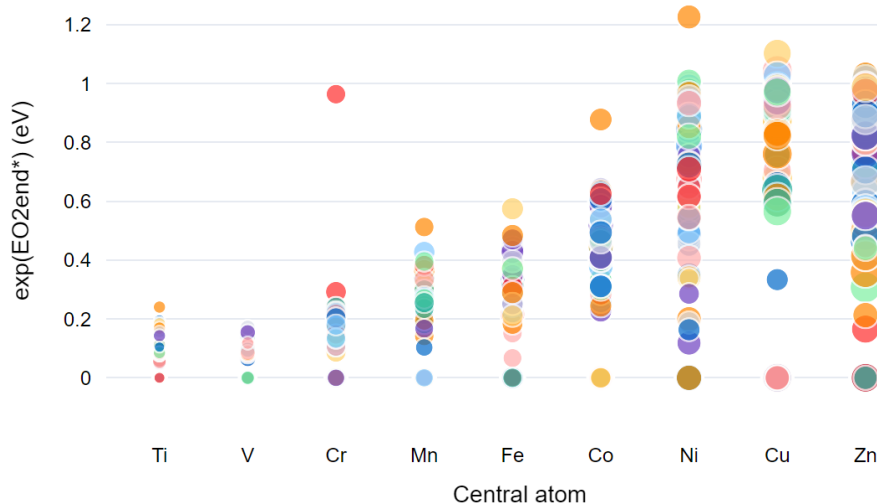

 图 3-12 不同金属原子的 SACs 与侧面构型 O_2 吸附能取自然指数的变化趋势

图 3-13 展示了数据库中以金属原子种类作为横坐标，端面吸附构型的 O_2 吸附能取自然指数值为纵坐标的散点图。如图所示，大部分催化剂随着中心金属原子序数的增加，其对端面构型的 O_2 吸附能逐渐减小，其变化规律与侧面吸附构型的吸附能基本一致。


 图 3-13 不同金属原子的 SACs 与端面构型 O_2 吸附能取自然指数的变化趋势

3.5.2 O 原子的吸附

O 原子作为催化氧化 NO 和 Hg^0 过程中的重要中间体，前人的研究表明，O 原子的吸附能大小对于指导高活性催化的筛选具有重要作用^[104]。另外，O 原子也是氧还原反应、析氧反应等重要催化反应的关键中间体。因此，获得 O 原子吸附能对于碳基 SACs 数据库中的催化剂进行高效筛选具有重要意义。

如图 3-14 所示，在数据库中以催化剂中心金属原子种类作为横坐标，O 原子吸附能取自然指数作为纵坐标。可以发现，随着金属原子序数的增加，催化剂对 O

原子吸附能逐渐减小，其变化趋势与 O_2 的吸附能类似；且 Ni、Cu 和 Zn 为中心的 SACs，其 O 原子吸附能受配位非金属原子掺杂的影响明显更大。例如，以 Ti 原子为中心不同非金属原子配位碳基底的 SACs 其 O 原子吸附能在 -1.63~-4.63 eV 内变化。而以 Cu 原子为中心不同非金属原子配位碳基底的 SACs 其 O 原子吸附能在 1.97~3.67 eV 内变化，其 O 原子受到不同非金属配位基底的影响范围更大。这是因为以 Ni、Cu 和 Zn 为代表的 SACs 其中心金属原子对 O 原子的吸附逐渐变弱，从而凸显出了非金属原子配位的影响。

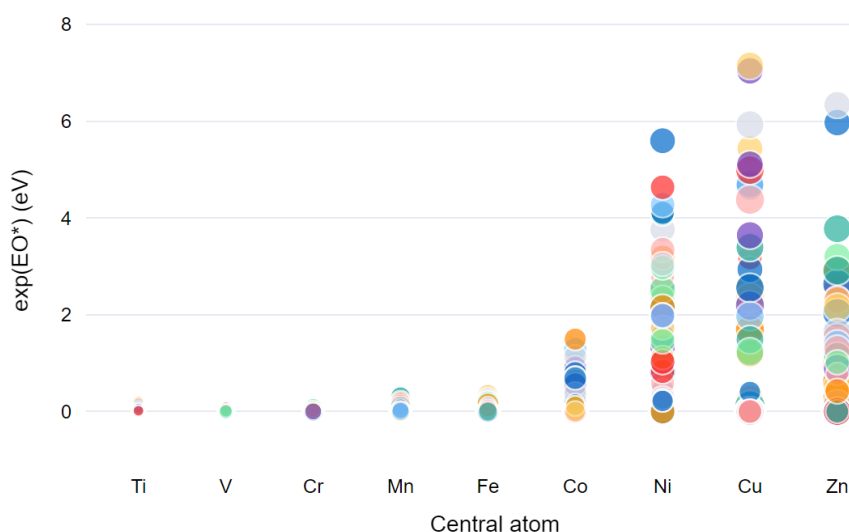


图 3-14 不同金属原子的 SACs 与 O 原子吸附能取自然指数间的变化趋势

3.5.3 NO 的吸附

NO 是本文重点研究的脱除目标污染物之一。获得 NO 的吸附能一方面可以研究 NO 在催化剂表面的吸附特性；另一方面，其吸附能在 NO 电催化还原、 NH_3 -SCR 等催化领域也具有重要应用^[105]。因此，获得 NO 吸附能对数据库在催化领域的广泛应用具有重要作用。

如图 3-15 所示，在数据库中以金属原子种类作为横坐标，NO 吸附能取自然指数值作为纵坐标。可以发现由 Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Co 作为中心金属原子的 SACs 对 NO 具有较大的吸附能，变化相对不明显；而 Ni、Cu 和 Zn 作为中心金属原子的 SACs 对 NO 的吸附能相对较小。其变化趋势与 O 原子吸附能的变化趋势基本一致，以 Ni、Cu 和 Zn 为中心的 SACs 其 NO 吸附能更易受不同非金属原子配位基底的影响，其 NO 吸附能变化范围更大。

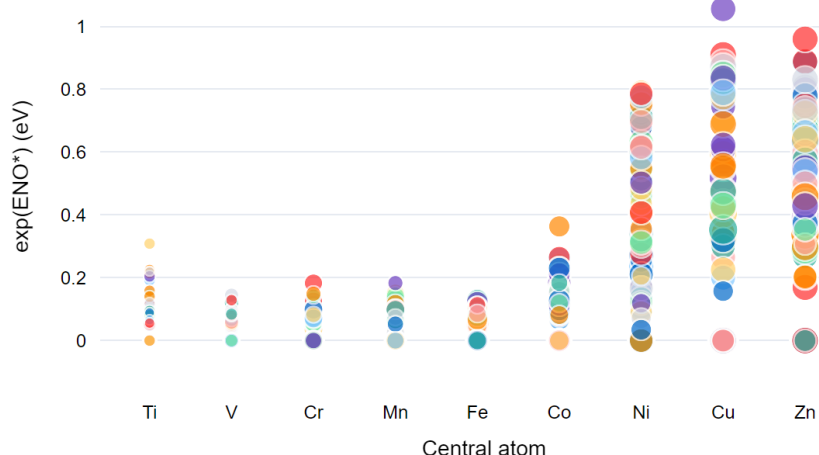


图 3-15 不同金属原子的 SACs 与 NO 吸附能取自然指数值之间的关系

通过对不同中心金属原子的碳基 SACs 其 O_2 、O 原子和 NO 吸附能变化趋势分析可以发现，SACs 的中心金属原子种类在很大程度上影响催化剂对吸附质的吸附能。另外，随着金属原子序数的增加（Co、Ni、Cu 和 Zn），配位非金属原子对吸附能的影响范围逐渐扩大。

3.6 本章小结

本章基于碳基单原子催化剂（SACs）结构，通过调控配位环境（中心过渡金属原子替换和配位非金属原子掺杂）设计了 1197 种 SACs 构型。经过高通量 DFT 计算，得到了 1197 种 SACs 的几何优化结构，并获得了催化剂电子结构性质。通过结合能计算，从 1197 种催化剂中得到了 657 种稳定结构。计算了这 657 种稳定催化剂对 O_2 、O 原子和 NO 的吸附能。对 SACs 信息进行整理，构建了含有 1197 种碳基 SACs 的公开在线数据库并进行了分析。本章主要结论如下：

（1）本章构建的碳基 SACs 公开在线数据库及运行界面，可通过如下链接进行访问：<https://catalysis-ncepu-hvkydg736ykqeq26d5gxrn.streamlit.app/>。

（2）对数据库中催化剂电子结构性质趋势分析发现：调节催化剂的配位环境，尤其是中心金属原子种类对催化剂性质有重要影响，而配位非金属原子的影响则相对较小。以催化剂体系电负性为例，中心金属原子从 Ti~Zn 的变化导致所有 SACs 体系电负性在 1.22~12.11 内变化；而以 Ti 原子为中心，133 种不同非金属原子配位碳基底的 SACs 其体系电负性仅在 1.22~2.44 内变化。

（3）对数据库中催化剂吸附能趋势分析发现：随着 SACs 中金属原子序数的增加，其对 O_2 、O 原子和 NO 等物种的吸附能逐渐减小，且不同非金属原子配位环境对吸附能的影响范围逐渐增大（Ni、Cu 和 Zn 尤为显著）。以 O 原子吸附能为例，以 Ti 原子为中心的不同 SACs 其 O 原子吸附能在 -1.63~-4.63 eV 内变化；而以 Cu 原子为中心的不同 SACs 其 O 原子吸附能在 1.97~-3.67 eV 内变化，其 O 原子

吸附能受到不同非金属原子配位基底的影响范围更大。

第 4 章 基于数据库的催化剂筛选

第 3 章构建的碳基单原子催化剂 (SACs) 公开数据库, 为数据驱动的催化氧化 NO 和 Hg^0 的 SACs 筛选提供了坚实的理论基础。前人的活性火山图表明, O_2 和 O 原子吸附能大小对描述 SACs 催化氧化 NO 和 Hg^0 的活性具有重要作用, 因此可以根据数据库中 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能进行筛选, 从而快速获得高活性 SACs。

本章基于数据库中 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能大小, 在双缺位单原子 Co 催化剂中发现了 4 种高活性催化剂材料 ($\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$)。通过 DFT 计算, 分析了 4 种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的反应路径和决速步能垒。借助微观动力学模型, 分析了 4 种催化剂在模拟烟气温度和压力下的活性表现。另外, 通过电子结构特性分析揭示了催化剂的高活性来源。最后, 通过对比分析发现, 筛选出的单原子 Co 催化剂相较目前报道的大多数催化剂具有显著的活性优势。

4.1 高活性催化剂筛选

Yang 等人^[103, 104]构建的活性火山图表明, 当 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能分别达到 -0.41 和 -0.47 eV 时, SACs 对 NO 和 Hg^0 表现出理论最低的催化氧化能垒, 可见 O_2 和 O 原子的吸附能大小对 SACs 催化活性具有重要影响。基于前人研究, 本文发现在数据库 657 种结构稳定的 SACs 中, 双缺位单原子 Co 催化剂中存在 4 种潜在的高活性催化剂, 即 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ (C-P 配位)、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ (C-N-P 配位)、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ (C-N-S 五连环配位) 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ (C-N-S 六连环配位)。其构型如图 4-1 所示。

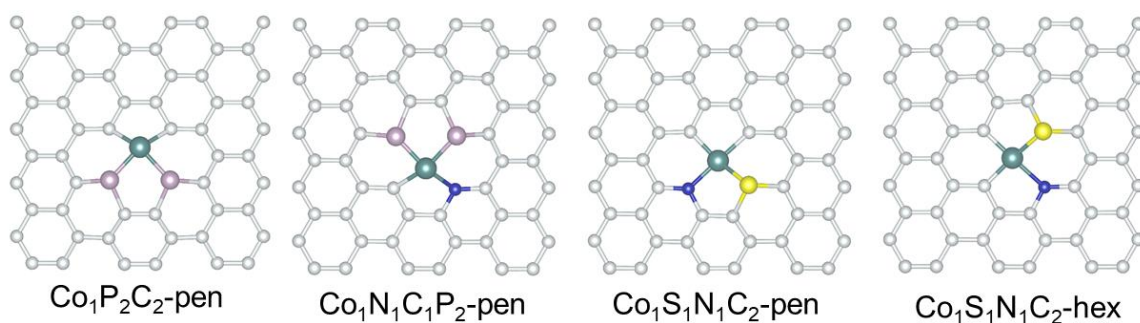


图 4-1 四种高活性单原子 Co 催化剂的配位构型

这 4 种单原子 Co 催化剂电子结构性质、吸附能等信息如表 4-1 所示。从表中可以发现, 4 种催化剂中 O_2 侧面吸附构型的吸附能均大于其端面构型, 表明 O_2 更倾向于以侧面吸附的形式吸附在催化剂上。因此, 在随后对 NO 和 Hg^0 的催化氧化

机理探究中，以 O_2 侧面吸附构型为基础进行讨论。另外，可以发现 4 种催化剂对 O_2 和 O 原子吸附能非常接近催化剂最佳活性对应的吸附能理论值（-0.41 和 -0.47 eV）。而数据库中其余催化剂对 O_2 和 O 原子吸附能偏离较大，因此不再详细讨论。

表 4-1 四种高活性单原子 Co 催化剂电子结构性质与 O_2 和 O 的吸附能（eV）

SACs	Δq_{Co} (e)	d 带中心	电负性	$E_{ads}(O_{2side})$	$E_{ads}(O_{2end})$	$E_{ads}(O)$
Co ₁ P ₂ C ₂ -pen	-0.36	-1.36	5.30	-0.55	-0.44	-0.60
Co ₁ N ₁ C ₁ P ₂ -pen	-0.36	-1.12	5.64	-0.65	-0.61	-0.47
Co ₁ S ₁ N ₁ C ₂ -pen	-0.65	-0.62	6.17	-0.63	-0.62	-0.45
Co ₁ S ₁ N ₁ C ₂ -hex	-0.60	-0.53	6.17	-0.65	-0.47	-0.41

4.2 NO 的催化氧化机理

催化反应的反应能垒（ E_b ）可以直观反映催化反应进行的难易程度，反应能垒由如下公式计算：

$$E_b = E_{TS} - E_{IS} \quad (4-1)$$

式中： E_{IS} 表示初始态能量； E_{TS} 表示过渡态能量（eV）。

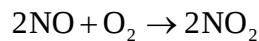
由于本文的催化氧化过程是在气固界面上进行的异相催化反应，因此需要考虑气体分子的吉布斯自由能，其计算公式如下：

$$G(T, P) = E_{ele} + ZPE + \Delta H - TS(T, P) + K_B T \ln \frac{P}{P^0} \quad (4-2)$$

式中： T 为指定的温度， P 为指定的压力， E_{ele} 为 0 K 下体系的静态电子能量， ZPE 为零点校正能量， ΔH 为从 0 K 到指定温度的焓值变化， $TS(T, P)$ 为体系的熵， K_B 是波尔兹曼常数，其值为 8.6173303×10^{-5} eV/K， P^0 为标准大气压。

4.2.1 NO 的催化氧化路径

根据前人的研究，利用 O_2 对 NO 进行氧化的过程是以 Eley-Rideal（ER）机制为主导的^[37]。整体的反应公式如下式所示：



该催化氧化反应的详细过程如下：

- （1） O_2 分子首先吸附在催化剂表面的活性位点（中心过渡金属原子）上；
- （2）NO 与吸附的 O_2 分子中的一个 O 原子反应，生成第一个 NO_2 ；
- （3）催化剂表面剩余的另一个 O 原子与第二个 NO 反应生成第二个 NO_2 。

4 种催化剂催化氧化 NO 的反应路径如图 4-2 到 4-5 所示。

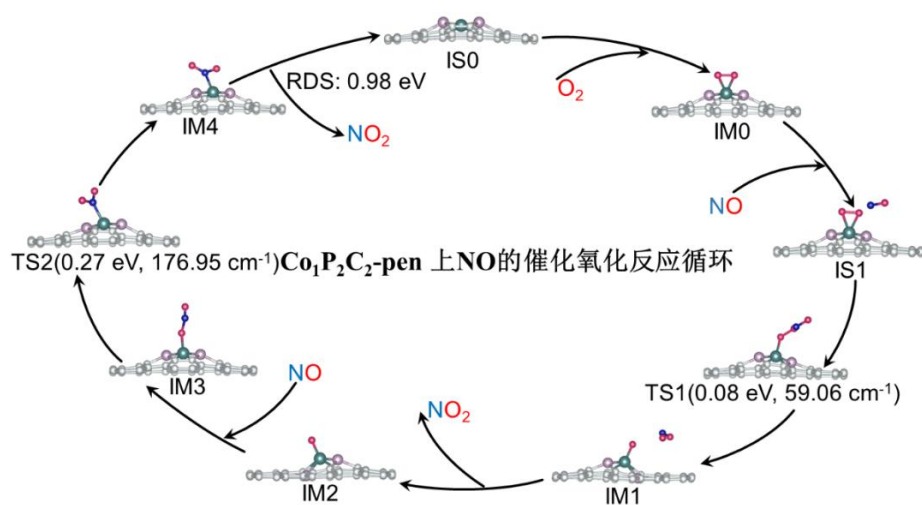


图 4-2 Co₁P₂C₂-pen 上的催化氧化循环路径

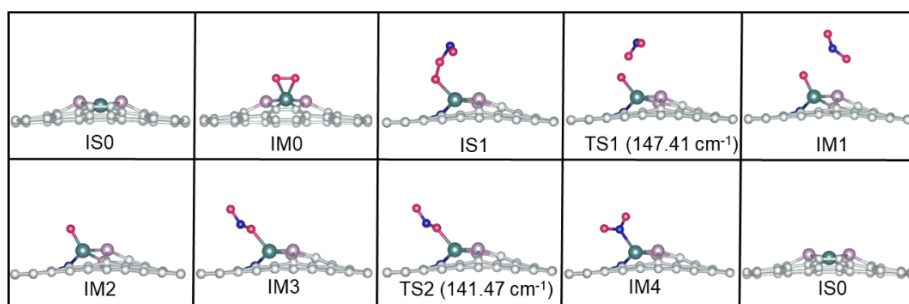


图 4-3 Co₁N₁C₁P₂-pen 上 NO 的催化氧化反应路径

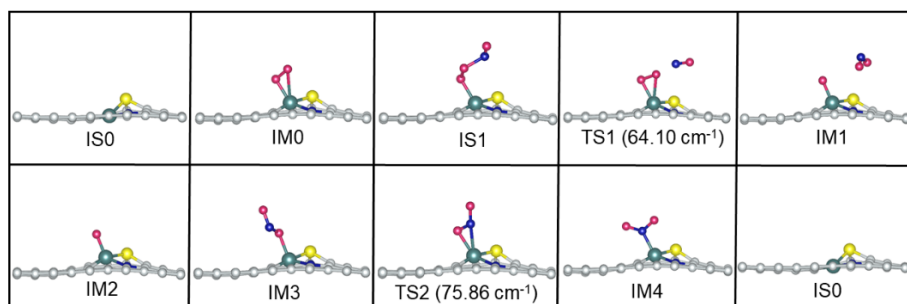


图 4-4 Co₁S₁N₁C₂-pen 上 NO 的催化氧化反应路径

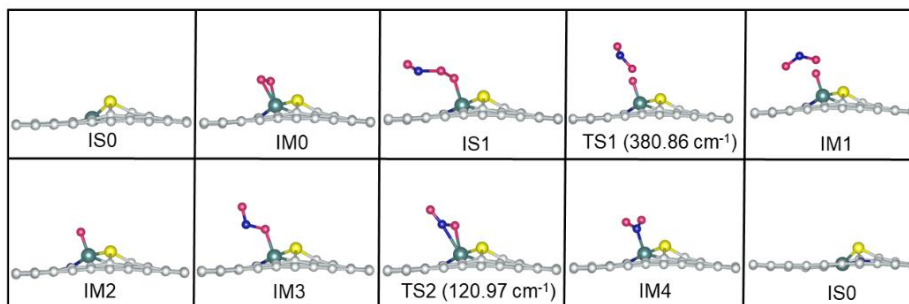


图 4-5 Co₁S₁N₁C₂-hex 上 NO 的催化氧化反应路径

4 种催化剂上 NO 的催化氧化过程都遵循 ER 反应机制。首先，O₂ 分子以侧面

吸附的形式吸附在 Co 原子上；其次，第一个 NO 分子夺走 O₂ 分子中的一个 O 原子并生成第一个 NO₂ 分子；随后，第二个 NO 分子进攻 Co 原子上剩余的 O 原子生成第二个 NO₂ 分子；最后，第二个 NO₂ 分子从 Co 原子上脱附，进而完成催化氧化反应循环。

4.2.2 NO 的催化氧化能量变化分析

为了对比 4 种催化剂上 NO 的氧化难易程度，本文分析了催化氧化过程中的能量变化，如图 4-6 所示。在整个反应路径中，将一个完整的催化反应中最大的过渡态能垒步骤称为决速步（Rate-determining step, RDS）。决速步能垒的大小直观反映了催化反应发生的难易程度，决速步能垒越高表明反应越难进行。

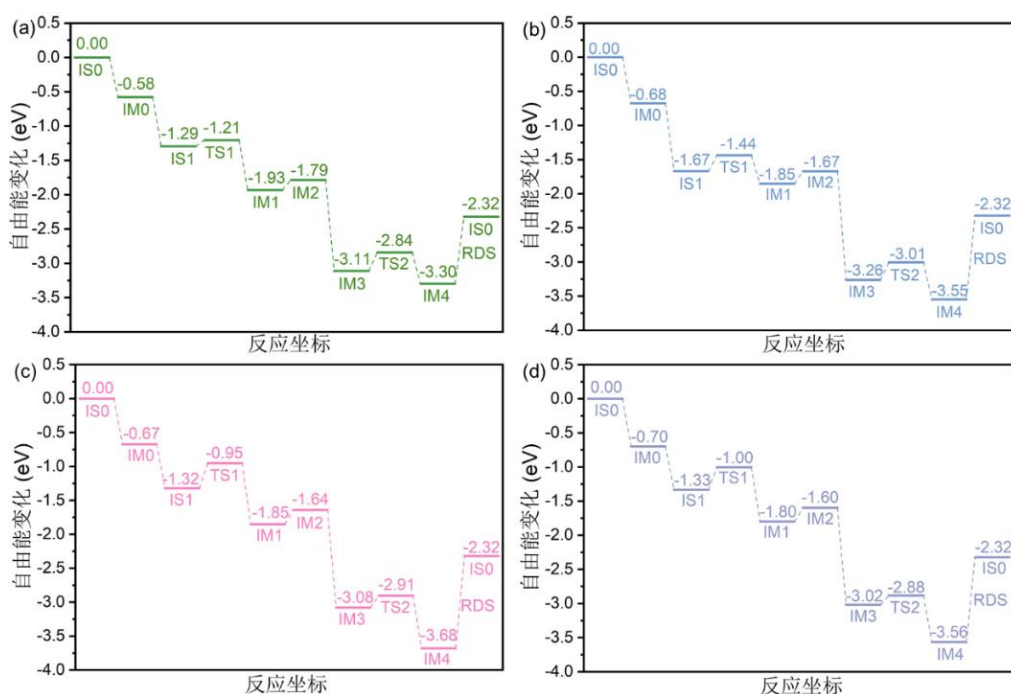


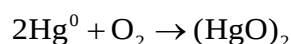
图 4-6 四种单原子 Co 催化剂的 NO 氧化为 NO₂ 的能量变化；a)-d)分别为 Co₁P₂C₂-pen、Co₁N₁C₁P₂-pen、Co₁S₁N₁C₂-pen 和 Co₁S₁N₁C₂-hex 对应能量变化

通过能量变化图可以发现，催化氧化 NO 过程中存在两个反应能垒（两个 NO₂ 分子生成过程）和一个脱附能垒（第二个 NO₂ 分子脱附过程）。4 种催化剂上生成第一个 NO₂ 分子的能垒 TS1 分别为 0.08、0.23、0.37 和 0.33 eV；生成第二个 NO₂ 分子的能垒 TS2 分别为 0.27、0.25、0.17 和 0.14 eV；第二个 NO₂ 分子脱附能垒分别为 0.98、1.23、1.36 和 1.24 eV。可见 4 种催化剂对 NO 氧化的整个催化反应中，第二个 NO₂ 分子的脱附过程均具有最高的脱附能垒，是整个催化反应的决速步。Co₁P₂C₂-pen 催化剂在这 4 种催化剂中具有最低的反应决速步能垒（0.98 eV）。可见对于催化氧化 NO，Co₁P₂C₂-pen 在这 4 种催化剂中具有最高的活性优势。

4.3 Hg⁰ 的催化氧化机理

4.3.1 Hg⁰ 的催化氧化路径

Hg⁰ 的氧化过程中，其氧化产物可能是氧化汞 (HgO) 或氧化汞簇 ((HgO)₂)。而 (HgO)₂ 又分为两个类型：(HgO)₂-chain 和 (HgO)₂-ring。前人的研究表明在这 3 种汞的氧化产物中，(HgO)₂-chain 表现出最高的热力学稳定性^[42]。因此，Hg⁰ 的氧化过程中，本文将 (HgO)₂-chain 确定为最终的氧化产物，其反应式为：



该催化氧化反应的详细过程如下：

- (1) O₂ 分子首先吸附在催化剂表面的活性位点（中心过渡金属原子）上；
- (2) 第一个 Hg 原子与吸附的 O₂ 分子中的一个 O 原子反应，生成 O-Hg-O；
- (3) 第二个 Hg 原子催化吸附在 O-Hg-O 的 O 端生成 (HgO)₂。

4 种催化剂上 Hg⁰ 的催化氧化路径如图 4-7 到 4-10 所示。

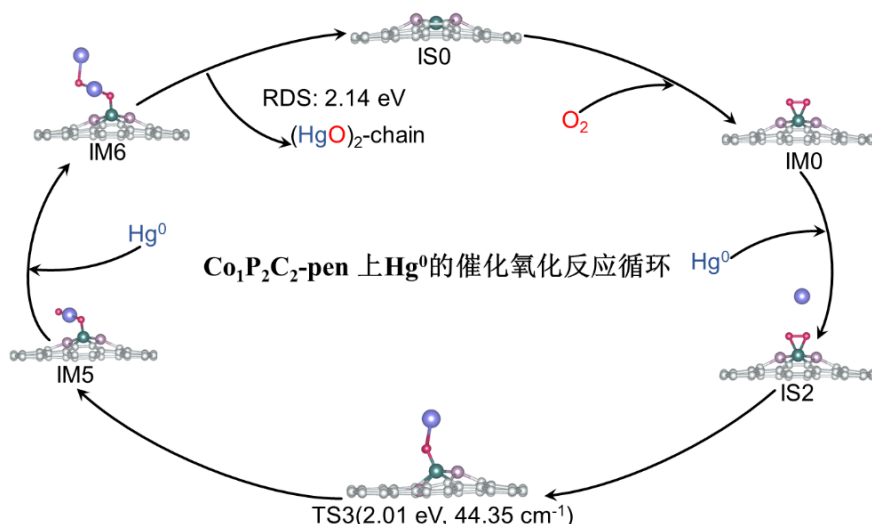


图 4-7 Co₁P₂C₂-pen 上 Hg⁰ 的催化氧化循环路径

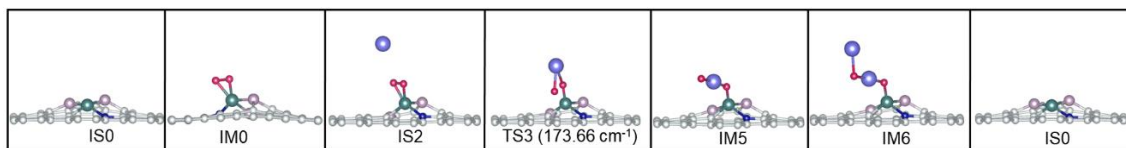


图 4-8 Co₁Ni₁C₁P₂-pen 上 Hg⁰ 的催化氧化反应路径

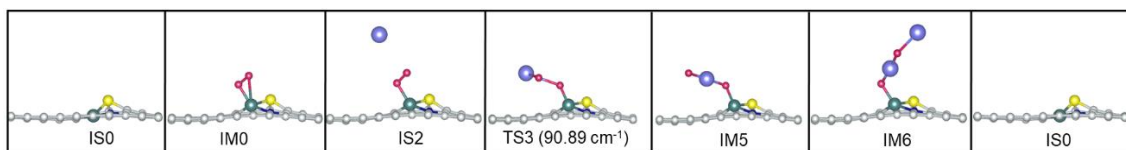
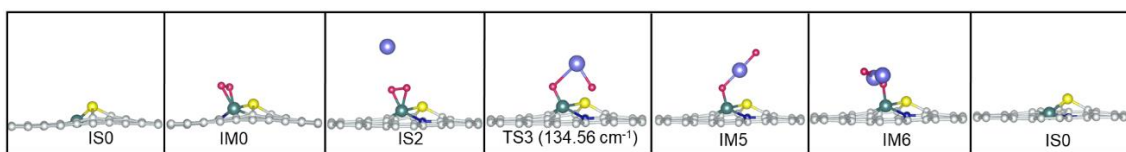


图 4-9 Co₁S₁N₁C₂-pen 上 Hg⁰ 的催化氧化反应路径


 图 4-10 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ 上 Hg^0 的催化氧化反应路径

4 种催化剂上 Hg^0 的催化氧化过程均遵循 ER 反应机制。首先, O_2 分子以侧面吸附的形式吸附在 Co 原子上; 其次, 第一个 Hg 原子进攻 O_2 分子的 O-O 键生成 O-Hg-O 结构; 随后, 第二个 Hg 原子吸附在 O-Hg-O 结构的 O 端生成 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 团簇; 最后, $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 团簇从 Co 原子上脱附, 完成催化循环。

4.3.2 Hg^0 催化氧化能量变化分析

为了对比 4 种催化剂上 Hg^0 氧化过程的难易程度, 本文分析了其在催化氧化反应过程中的能量变化, 如图 4-11 所示。

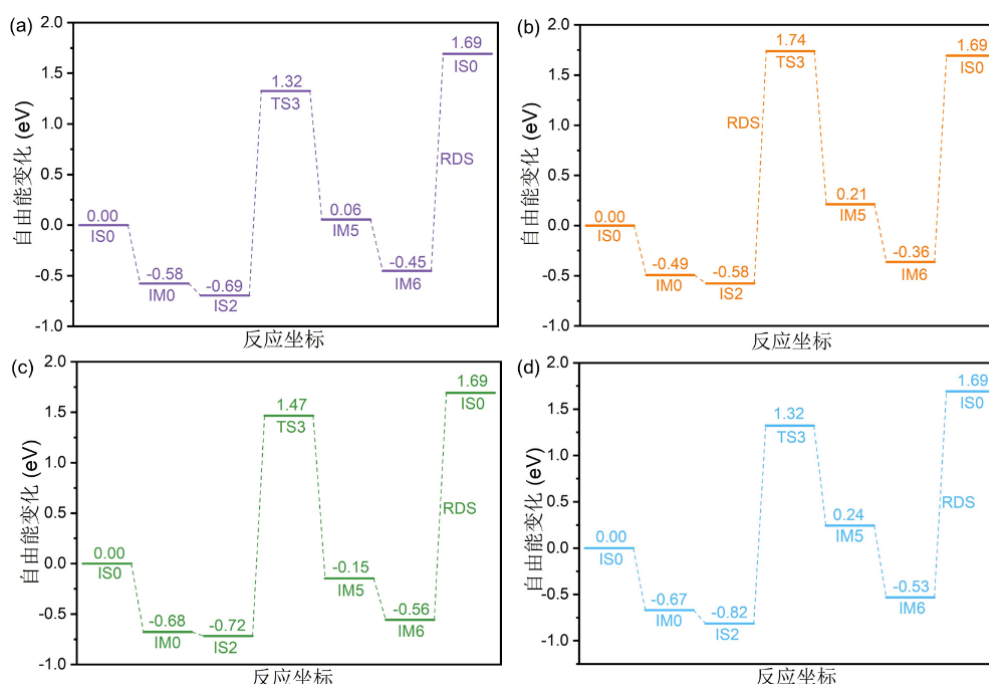


图 4-11 四种单原子 Co 催化剂的 Hg^0 氧化为 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 的能量变化: a)-d) 分别为 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ 对应能量变化

分析能量变化图可以发现, 在催化氧化 Hg^0 过程中存在一个反应能垒 (生成 O-Hg-O 结构过程) 和一个脱附能垒 ($(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 团簇脱附过程)。4 种催化剂上生成 O-Hg-O 结构的能垒 TS3 分别为 2.01、2.32、2.19 和 2.14 eV; 氧化产物 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 团簇脱附能垒分别为 2.14、2.05、2.25 和 2.22 eV。可以发现, $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ 催化剂上生成 O-Hg-O 结构的能垒 TS 为反应决速步能垒, 而其余三种催化剂上 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 团簇的脱附能垒为反应决速步能垒。在 4 种催化剂中, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 催

化氧化 Hg^0 的过程中具有最低的决速步能垒 (2.14 eV)，表明 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 在 4 种催化剂中对 Hg^0 具有最高的催化氧化活性。

综上所述， $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 催化剂在催化氧化 NO 和 Hg^0 的过程中，是 4 种催化剂中 ($\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$) 活性表现最高的 SACs。

4.4 微观动力学分析

前文利用过渡态计算得到了 4 种单原子 Co 催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的各步骤反应能垒。然而，仅通过反应能垒角度揭示催化剂的催化活性是不够全面的。因为催化氧化 NO 和 Hg^0 是一个热力学和动力学相结合的过程，所以还需要综合考虑在实际反应条件下温度 (T) 和压力 (P) 等因素对反应速率的影响，从而进一步揭示催化反应过程中催化剂的活性表现。

Sabatier 原理^[81]作为多相催化中的一个基本概念，它为设计指导高活性催化剂的筛选提供了依据。通过微观动力学方法中的 Sabatier 分析可以找到整个催化反应过程的反应速率上限。通过 Sabatier 分析得到的反应速率可以很好地描述催化剂表面的催化反应过程。

4.4.1 催化氧化 NO 微观动力学分析

根据前文的讨论与分析，NO 在 SACs 表面的催化氧化反应可以分为以下四个基本过程：



四个基本反应过程中，假设 R1 处于平衡状态。则该步骤的正向反应速率常数由以下公式确定：

$$k_i = v_i \exp\left[\frac{-\Delta G_{ai}}{k_B T}\right] = v_i \exp\left[\frac{-(E_{ai} - T\Delta S_{ai})}{k_B T}\right] \quad (4-3)$$

其中， v_i 为前因子， E_{ai} 为活化能， ΔS_{ai} 是过渡态和初态之间的熵差， k_B 为玻尔兹曼常数 8.6173303×10^{-5} eV/K， T 为温度。 v_i 可以通过 KT/h 估算得到，其 h 为普朗克常数 $6.582119514 \times 10^{-16}$ eV·s。

R1 处于平衡阶段，则可以得到：

$$\theta_{O_2} = \frac{1}{1 + K_1 p(O_2)} \quad (4-4)$$

其中 K_1 为 R_1 的平衡常数, $p(O_2)$ 为 O_2 的分压。 K_1 的计算公式为:

$$K_1 = \exp\left[\frac{-G_1}{KT}\right] \quad (4-5)$$

其中 $-G_1$ 为 R_1 的自由能。总反应 (r_s) 的 Sabatier 速率 ($r_i^{Smax} = \theta_i k_i$) 由 R2-R4 之间的最小反应速率用 O 原子吸附能的函数进行确定:

$$r_s = \text{Min}\left[r_2^{Smax}, r_3^{Smax}, r_4^{Smax}\right] \quad (4-6)$$

基于微观动力学方法, 构建了 4 种催化剂催化氧化 NO 过程中烟气压力和温度与反应速率之间的微观动力学模型, 如图 4-12 所示。

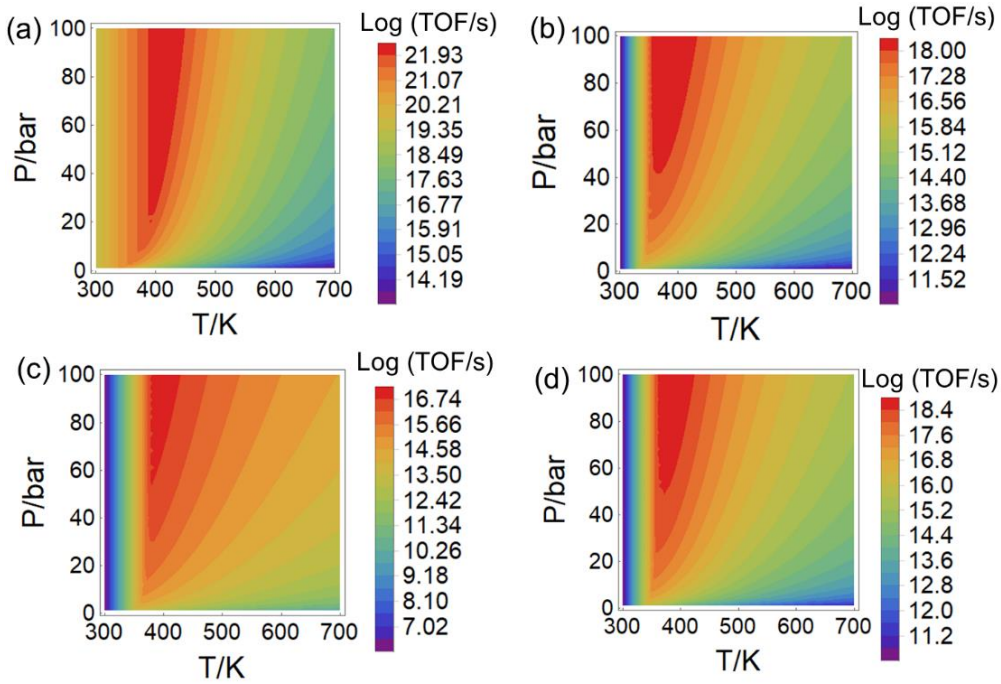


图 4-12 四种催化剂上 NO 氧化过程中总体烟气压力和温度函数的微观动力学模型; a)-d) 分别 $Co_1P_2C_2\text{-pen}$ 、 $Co_1N_1C_1P_2\text{-pen}$ 、 $Co_1S_1N_1C_2\text{-pen}$ 和 $Co_1S_1N_1C_2\text{-hex}$ 对应微观动力学模型

图中颜色越红的区域对应催化剂在该特定烟气压力和温度下具有越高的整体反应速率。燃煤电站尾部烟气压力为 1 bar 左右, 温度为 400 K 左右, 因此本文重点关注 4 种催化剂在该热力学区域的催化活性。

从图 4-12 中可以发现, 在烟气温度 400 K 左右的范围内, 随着烟气压力的升高, 图中区域越来越红 (即催化剂活性越来越高)。对比 4 种催化剂, $Co_1P_2C_2\text{-pen}$ 具有更广的高活性区域 (红色区域)。可见 $Co_1P_2C_2\text{-pen}$ 对 NO 在这 4 种催化剂中具有最高的催化氧化活性。

4.4.2 Hg^0 催化氧化微观动力学分析

Hg^0 在 SACs 表面的催化氧化过程可以分为以下四个过程：



其微观动力学分析方法与 4.4.1 小节所讨论的一致。本文构建了 4 种催化剂催化氧化 Hg^0 过程中烟气压力和温度与反应速率之间的微观动力学模型，如图 4-13 所示。

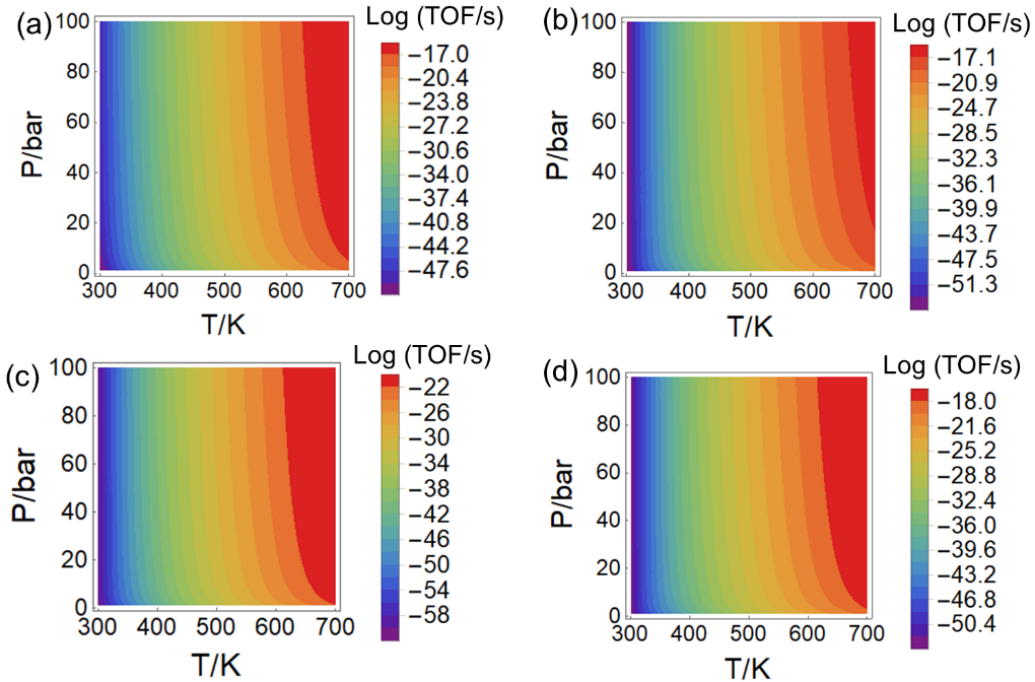


图 4-13 四种催化剂上 Hg^0 氧化过程中总体烟气压力和温度函数的微观动力学模型；a)-d) 分别 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ 对应微观动力学模型

从图 4-13 中可以发现，与 NO 氧化微观动力学模型不同的是，催化剂对 Hg^0 的催化氧化活性主要受到烟气温度的影响，且催化剂活性随烟气温度的升高而升高，而烟气压力对催化剂活性的影响相对较小。

4.4.3 TOF 分析

为了更加直观的比较 4 种催化剂的催化氧化活性，本文计算了 4 种催化剂的周转频率 (Turnover Srequency, TOF)。TOF 可以直观的反映出催化剂在一定的热力学条件下的催化活性，其可以衡量催化反应速率，表示催化剂的本征活性。利用

能量跨度模型 (Energetic Span Model, ESM) 对反应路径进行 DTF 理论计算, 可以确定催化循环的 TOF^[106]。Shaik 和 Kozuch^[106]认为催化循环的动力学过程并不是由单一反应确定的。ESM 表明动力学依赖于反应过程中所有中间态和过渡态的相对自由能。其确定了对 TOF 影响最大的两种状态, 即 TOF 决定的过渡状态 (Turnover frequency Determining Transition State, TDTS) 和 TOF 决定的中间状态 (Turnover frequency Determining Intermediate, TDI)。利用 DFT 计算得到的自由能结果, 可以通过 ESM 计算 TOF, 从而将 DFT 计算中的吉布斯自由能转换为催化反应的速率常数。可以通过以下公式计算 TOF^[106]:

$$TOF = \frac{k_B T}{h} \frac{\exp(-\Delta G_r / RT) - 1}{\sum_{i,j=1}^N \exp(T_i - I_j - \delta G'_{i,j}) / RT} \quad (4-7)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为反应温度, h 为普朗克常数, ΔG_r 为整个催化氧化反应的吉布斯自由能, R 为气体常数, T_i 和 I_j 分别为第 i 过渡态和第 j 中间体的自由能。 $\delta G'_{i,j}$ 由如下公式计算:

$$\delta G'_{i,j} = \begin{cases} \Delta G_r (T_i \text{ 在 } I_j \text{ 之后}) \\ 0 (T_i \text{ 在 } I_j \text{ 之前}) \end{cases} \quad (4-8)$$

为了模拟锅炉尾部烟道内催化反应的实际工况, 本文采用 400 K 的温度和 1 bar 的压力 (其中 O_2 的分压为 0.05 bar^[107]) 条件下计算了 4 种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的 TOF 值, 如表 4-2 所示。

表 4-2 四种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的决速步能垒和 TOF

SACs	决速步能垒 (eV)		TOF/s	
	氧化 NO	氧化 Hg^0	氧化 NO	氧化 Hg^0
Co ₁ P ₂ C ₂ -pen	0.98	2.14	6.70×10^6	3.23×10^{-18}
Co ₁ N ₁ C ₁ P ₂ -pen	1.23	2.25	1.57×10^6	3.17×10^{-19}
Co ₁ S ₁ N ₁ C ₂ -pen	1.36	2.32	1.51×10^4	4.09×10^{-21}
Co ₁ S ₁ N ₁ C ₂ -hex	1.24	2.22	8.63×10^4	1.35×10^{-18}

由表 4-2 可以发现, Co₁P₂C₂-pen 催化剂在 4 种催化剂中具有最低的决速步能垒和最高的 TOF。可见 4 种催化剂的催化氧化能垒分析与微观动力学分析结果是一致的, 这进一步说明了 Co₁P₂C₂-pen 对 NO 和 Hg^0 具有显著的催化氧化活性优势。

4.5 催化剂活性优势分析

4 个 N 原子配位的碳基单原子 Fe 催化剂 (Fe_1N_4) 目前在多个催化领域均表现出了较为理想的催化性能, 因此本文将 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 与 Fe_1N_4 催化剂对 NO 和 Hg^0 催化氧化过程进行了对比分析。

4.5.1 Fe_1N_4 氧化路径

NO 和 Hg^0 在 Fe_1N_4 催化剂上的催化氧化路径如图 4-14 所示, 其依然遵循 ER 反应机制。

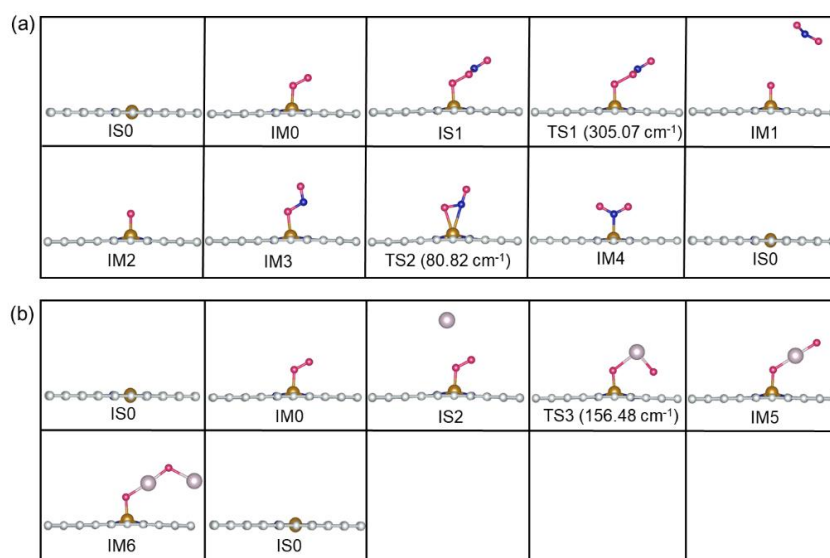


图 4-14 Fe_1N_4 上的 NO 和 Hg^0 催化氧化反应路径: a)-b) 分别为 NO 和 Hg^0 的反应路径

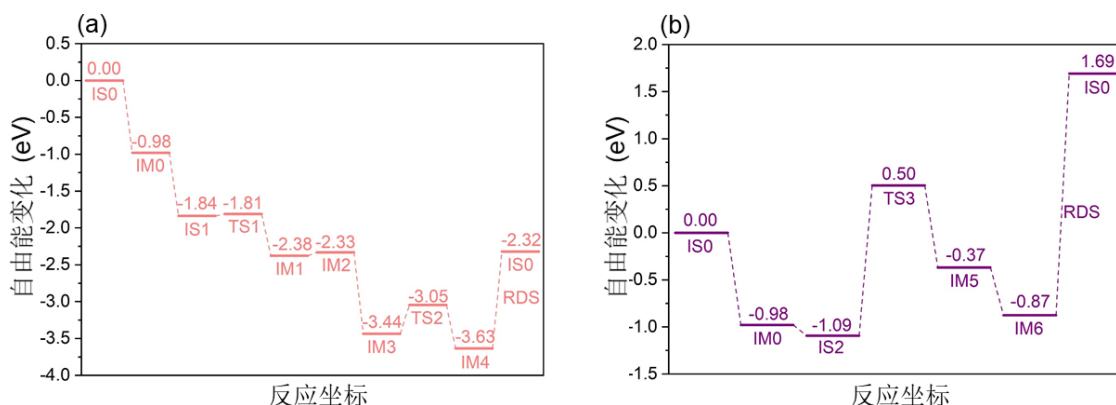


图 4-15 Fe_1N_4 上的 NO 和 Hg^0 催化氧化反应能量变化: a)-b) 分别为 NO 和 Hg^0 的反应能量变化

NO 和 Hg^0 在 Fe_1N_4 催化剂上的催化氧化能量变化如图 4-15 所示, Fe_1N_4 催化氧化 NO 和 Hg^0 的反应决速步能垒分别为 1.31 和 2.56 eV, 这与前人 Fe_1N_4 催化氧化 NO 和 Hg^0 的决速步能垒 1.33 和 2.40 eV 的计算结果基本一致^[103, 104], 证明了本

文计算工作的合理性与正确性。 Fe_1N_4 催化氧化 NO 和 Hg^0 的反应决速步能垒高于 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 的 0.98 和 2.14 eV, 可见 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 对比目前广泛应用的 Fe_1N_4 催化剂依然具有显著的活性优势。

4.5.2 Fe_1N_4 与 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 活性差异来源分析

通过对 Fe_1N_4 与 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 两种催化剂的反应能垒对比分析可以发现, 其催化氧化 NO 和 Hg^0 的决速步分别为第二个 NO_2 分子脱附和 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 团簇脱附过程。因此, 有必要分析两种催化剂在这两个过程中对氧化产物的成键强度。

投影晶体轨道哈密顿群 (pCOHP) 分析可以定量地描述体系原子间的结合强度。原子之间的积分 pCOHP (IpCOHP) 是对费米能级以下区域的电子填充轨道进行积分得到的。如图 4-16 所示, 费米能级以下左边区域产生反键贡献, 费米能级以下右边区域产生成键贡献; 而费米能级以上的区域则代表空轨道, 因此不参与 pCOHP 积分过程。IpCOHP 得到的积分值可以定量地描述氧化产物与催化剂之间的成键强度。

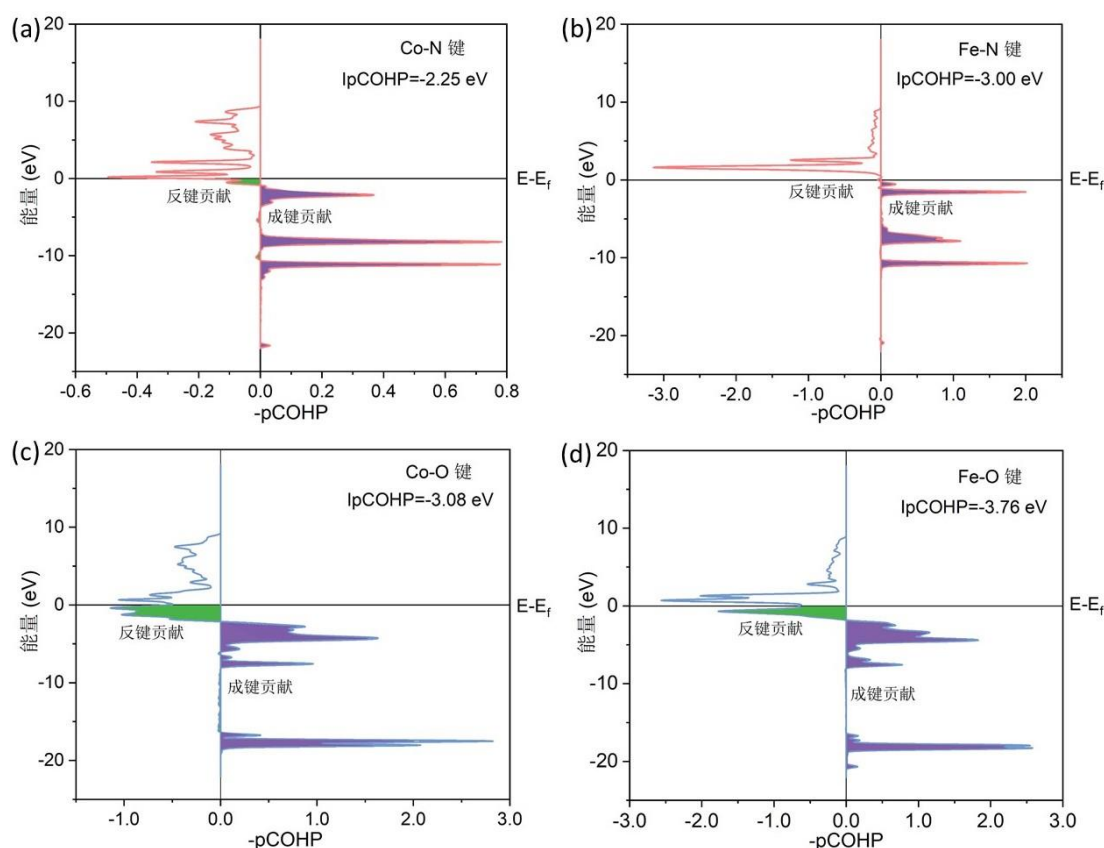


图 4-16 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 与 Fe_1N_4 对氧化产物的 pCOHP 分析; a)-b) $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 与 Fe_1N_4 对 NO_2 的 pCOHP 分析; c)-d) $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 与 Fe_1N_4 对 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 的 pCOHP 分析
 Fe_1N_4 与 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 两种催化剂对 NO_2 和 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 两种氧化产物的

pCOHP 图和 IpCOHP 计算值如图 4-16 所示。从图中可以发现，Fe₁N₄ 对两种氧化产物的 IpCOHP 值（-3.00 和 -3.76 eV）明显大于 Co₁P₂C₂-pen 对两者的 IpCOHP 值（-2.25 和 -3.08 eV）。表明与 Co₁P₂C₂-pen 相比，Fe₁N₄ 对两种氧化产物具有更强的成键作用，导致 Fe₁N₄ 上两种氧化产物脱附更加困难，进而产生了更高的脱附能垒，制约了催化剂活性。可见，两种催化剂的活性差异正是由于对氧化产物脱附难易程度不同而导致的。

另外，两种催化剂对氧化产物的 Bader 电荷分析如表 4-3 所示。从表中可以发现，与 Fe₁N₄ 相比，Co₁P₂C₂-pen 与两种氧化产物间具有更少的电荷转移量（0.06 e），这表明其与氧化产物间的相互作用更弱（成键强度更小），这与 pCOHP 的分析结论也是一致的。Bader 电荷分析进一步从电子结构角度揭示了两种催化剂的活性差异来源。

表 4-3 两种催化剂与两种氧化产物之间的电荷转移（e）

催化剂	Δq (Metal atom)	Δq (NO ₂)	Δq ((HgO) ₂ -chain)
Co ₁ P ₂ C ₂ -pen	-0.48/-0.63	+0.41	+0.43
Fe ₁ N ₄	-1.09/-1.29	+0.47	+0.49

4.5.3 催化剂活性对比

为了进一步展示 Co₁P₂C₂-pen 的催化活性优势，本文将 Co₁P₂C₂-pen 催化剂与目前已广泛报道的用于催化氧化 NO 和 Hg⁰ 的催化剂决速步能垒进行了对比，如表 4-4 所示。可见 Co₁P₂C₂-pen 与目前广泛报道的各类催化剂相比，具有明显的低决速步能垒优势；其作为非贵金属高活性碳基 SACs，具有进一步在燃煤电站 NO 和 Hg⁰ 的脱除中实现工程应用的潜力。

表 4-4 文献中报道的各种催化剂催化氧化 NO 和 Hg⁰ 的 RDS（eV）

催化剂	氧化 NO	氧化 Hg ⁰	泛函	计算软件
LaMnO ₃ (001) ^[108]	2.29	/	PBE	CASTEP
Co ₁ CNT-N ₃ ^[37]	1.65	/	PBE	VASP
LaCoO ₃ (011) ^[109]	2.63	/	PBE	DMol ³
Ce-doped LaCoO ₃ (011) ^[109]	2.50	/	PBE	DMol ³
Fe ₁ V _B -BN ^[110]	/	2.91	PBE	CASTEP
Mn ₁ g-C ₃ N ₄ ^[39]	/	2.84/3.13	PBE	VASP
Ni ₁ g-C ₃ N ₄ ^[111]	/	2.59	PBE	VASP
Co ₁ g-C ₃ N ₄ ^[111]	/	2.92	PBE	VASP
Sc ₁ N ₄ ^[103, 104]	/	4.89	PBE	VASP

$\text{Ti}_1\text{N}_4^{[103, 104]}$	3.60	4.98	PBE	VASP
$\text{V}_1\text{N}_4^{[103, 104]}$	2.85	4.98	PBE	VASP
$\text{Cr}_1\text{N}_4^{[103, 104]}$	1.74	3.12	PBE	VASP
$\text{Fe}_1\text{N}_4^{[103, 104]}$	1.33	2.40	PBE	VASP
$\text{Co}_1\text{N}_4^{[103, 104]}$	1.49	2.73	PBE	VASP
$\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ [本文]	0.98	2.14	PBE	VASP

4.6 本章小结

本章在前人活性火山图的指导下,对碳基 SACs 数据库中的催化剂进行了快速筛选,发现了 4 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性单原子 Co 催化剂,即 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ (C-P 配位)、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ (C-N-P 配位)、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ (C-N-S 五连环配位)和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ (C-N-S 六连环配位)。对 4 种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的反应路径进行了计算,并构建了微观动力学模型。通过 pCOHP 和 Bader 电荷转移分析从电子结构角度揭示了 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 的高活性来源。最后,将 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 与迄今为止报道的 10 余种各类催化剂在催化氧化 NO 和 Hg^0 过程中的决速步能垒进行了对比。本章主要结论如下:

(1) $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ 、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ 四种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的决速步能垒分别为 0.98 和 2.14 eV、1.23 和 2.32 eV、1.36 和 2.25 eV 以及 1.24 和 2.22 eV, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 在 4 种催化剂中具有最低的决速步能垒,表现出了最高的活性优势。

(2) 微观动力学模型和 TOF 计算分析表明,在模拟烟气温度和压力条件下, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 在 4 种催化剂中具有最高的 TOF 值(对 NO 和 Hg^0 分别为 $6.70 \times 10^6/\text{s}$ 和 $3.23 \times 10^{-18}/\text{s}$)。

(3) 与目前广泛报道的 Fe_1N_4 催化剂相比, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 对催化氧化 NO 和 Hg^0 具有更低的决速步能垒优势。pCOHP 和电荷转移分析表明: $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 对两种氧化产物(NO_2 和 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$)具有更低的成键贡献(IpCOHP 相较于 Fe_1N_4 分别低 0.75 和 0.68 eV)和更少的电荷转移量(Bader 电荷相较于 Fe_1N_4 分别低 0.06 e),进一步揭示了 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 高催化活性来源。

(4) $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 与目前广泛报道的 10 余种各类催化剂相比,其在催化氧化 NO 和 Hg^0 方面具有显著的低决速步能垒优势。

第 5 章 基于机器学习模型的催化剂快速筛选

第 4 章围绕碳基单原子催化剂 (SACs) 数据库筛选出了 4 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性单原子 Co 催化剂。然而, 高通量 DFT 计算非常费时费力; 因此, 构建机器学习模型对催化剂电子结构性质、吸附能等信息进行快速预测, 对数据驱动策略下快速筛选催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性 SACs 具有重要意义。

本章利用数据库中 DFT 计算得到的催化剂信息构建数据集, 借助机器学习工具训练了可以合理预测催化剂电子结构性质、吸附能等信息的机器学习模型。利用模型快速预测了数据库外新构建的 684 种单缺位 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能, 从中快速筛选出了 2 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性催化剂 SACs。

5.1 机器学习特征构建

第 3 章构建的碳基 SACs 数据库中包含 1197 种催化剂配位环境的原子组分信息, 利用 Matminer 中 `matminer.featurizers.composition` 软件包的 `ElementProperty` 功能, 根据催化剂配位环境原子组分生成结构特征^[89]。本文针对 SACs 生成了 132 个特征, 各个特征的详细描述如文末附录中附表 1 所示, 特征使用 Magpie 方法生成^[112], 其主要根据 SACs 配位环境中过渡金属原子 (Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn) 和配位非金属原子 (B、N、O、P 和 S) 的元素组成和原子数目得到。对于配位环境中石墨烯本身含有的 C 原子, 在生成 Magpie 特征时本文也计入配位非金属原子组成中。

对于生成的 132 个 Magpie 特征, 本文剔除掉了其中常量、零值以及具有明显线性关系的无效特征, 最终确定了 24 个初步用于后续机器学习数据集构建的 Magpie 特征。

5.2 特征工程

5.2.1 特征相关性分析

对于机器学习特征的选取, 实质上是对预测对象描述符的选取。因此, 需要将相互具有高相关性的一对特征剔除掉其中一个, 确保用于机器学习模型训练的特征是弱相关性的。本文对 24 个 Magpie 特征进行了皮尔逊相关性分析, 确定了 15 个相互间相关性绝对值小于 0.8 的特征^[86], 并构建了 15 个特征间的皮尔逊相关性系数热力图 (如图 5-1 所示)。从图中可以发现 15 个 Magpie 特征间已不再具有相关性绝对值大于 0.8 的特征, 确保了用于训练机器学习模型特征的有效性。

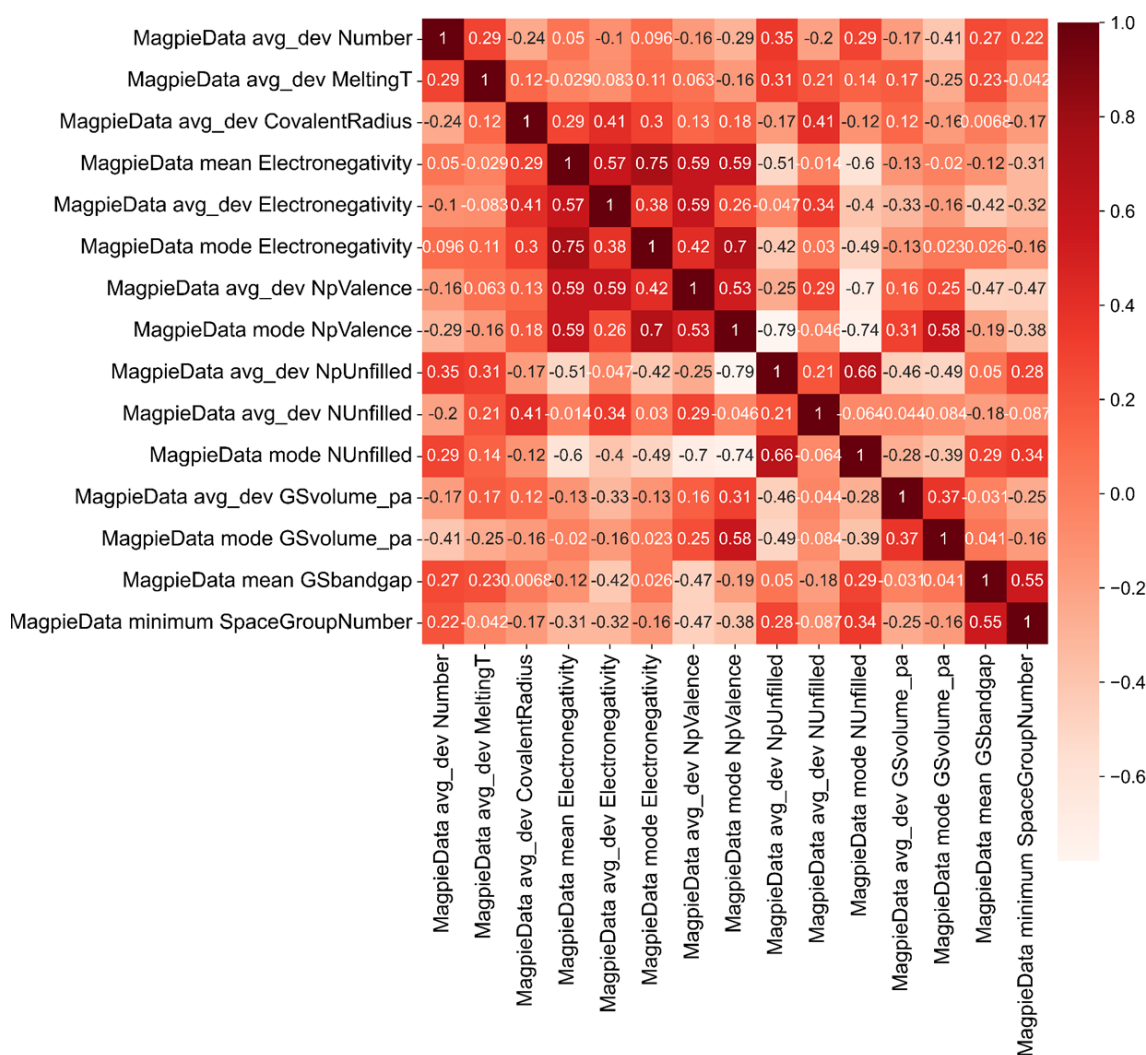


图 5-1 15 个具有弱相关性的 Magpie 特征相关性系数热力图

5.2.2 特征重要性分析

特征重要性分析用于了解每个特征（变量或输入）对预测的有效性和影响程度，可以确定对模型输出影响最大且最重要的特征，其在机器学习领域得到了广泛应用。另外，通过特征重要性分析可以加深对模型和数据的理解，增强模型的可解释性。

15 个 Magpie 特征对各目标预测变量（金属原子 Bader 电荷、金属 d 带中心、体系电负性、结合能和吸附能等）的特征重要性分数次序分布基本一致。本文展示了 XGBoost 回归模型中 15 个 Magpie 特征对结合能预测过程中的特征重要性分析，如图 5-2 所示。可见“MagpieData avg_dev Number”（原子序数平均偏差）在这 15 个特征中具有 728.0 的最高特征分，说明该特征对于机器学习模型构建具有重要影响。而“MagpieData mode NpValence”（ p 轨道填满数的模）则只有 8.0 的最低特征

分,说明该特征对机器学习模型的影响较小。鉴于该特征在 15 个特征中打分最低,因此剔除掉该特征(过多的特征反而会导致模型训练过程中出现严重过拟合)。最终,选择图 5-2 中除“MagpieData mode NpValence”外的 14 个 Magpie 特征用于后续机器学习模型训练。

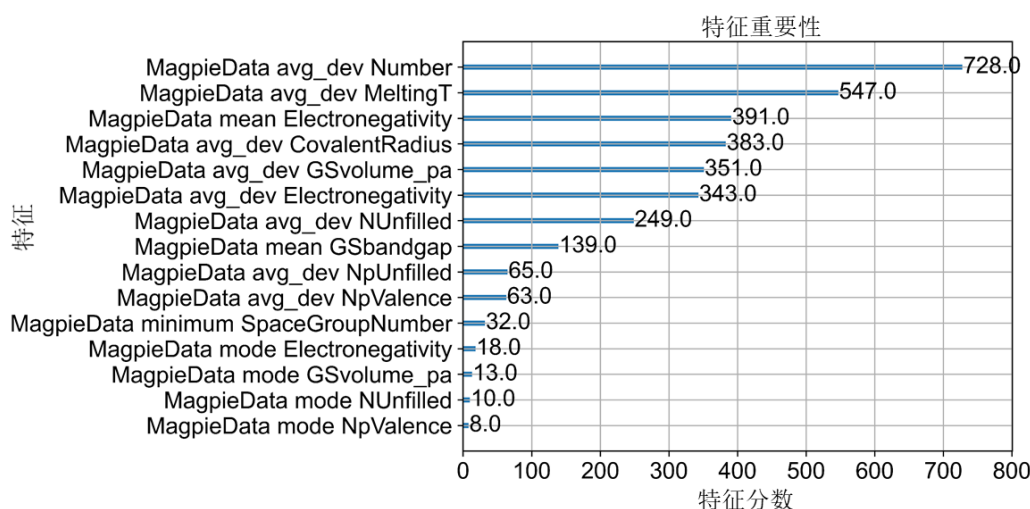


图 5-2 XGBoost 回归模型中 15 个 Magpie 特征对 E_{bind} 预测过程的特征重要性分析

5.3 机器学习数据集构建

在构建催化剂电子结构性质预测模型时,本文利用数据库中 1197 种碳基 SACs 对应 14 个 Magpie 特征、金属原子 Bader 电荷、金属原子 d 带中心、体系电负性和结合能等信息构建数据集。在构建吸附能预测模型的数据集时,包含了 657 种稳定催化剂 14 个 Magpie 特征、对 O_2 的吸附能(侧面吸附和端面吸附两种)、对 O 原子的吸附能以及 NO 吸附能等信息。分别采用 7:3 的划分比例将对应数据集划为训练集和测试集。

5.4 机器学习模型构建

使用 14 个 Magpie 特征作为输入变量,数据库中催化剂的金属原子 Bader 电荷、金属原子 d 带中心、体系电负性、 E_{bind} 、 $E_{ads}(O_{2side})$ 、 $E_{ads}(O_{2end})$ 、 $E_{ads}(O)$ 和 $E_{ads}(NO)$ 分别作为需要预测的目标变量用于机器学习模型训练。

5.4.1 机器学习模型选择

XGBoost (Extreme Gradient Boosting) 模型是一种基于梯度提升树的机器学习算法,其在规模性、高效性和准确性上具有显著优势。XGBoost 主要用来解决有监督学习问题,此类问题利用包含多个特征的训练数据 x_i 来预测目标变量 y_i 。在监督

学习中模型表示一种数学函数，通过给定的 x_i 来预测 y_i 。

XGBoost 作为一种高效的梯度提升决策树算法，其在原有的 GBDT (Gradient Boosting Decision Tree) 即梯度提升决策树的基础上进行了改进，使得模型效果得到大幅度提升^[85]。作为一种前向加法模型，其核心是采用集成思想—Boosting，将若干个弱学习器通过一定的方法结合为一个强学习器。即用多棵树实现共同决策，每棵树的结果都是目标值与先前所有树的预测结果之差；并将所有的结果进行累加即得到最终结果，以此达到提升整个模型效果的目的^[85]。XGBoost 是由多棵 CART (Classification And Regression Tree) 即分类回归树组成，因此其可以处理分类、回归等问题。XGBoost 模型的主要优点可以总结为以下几点：

(1) 高性能：处理大规模数据时表现优异，可以实现并行处理，具有较高的效率；

(2) 准确性：通过迭代方式优化模型，在预测精度上通常优于其他算法；

(3) 可解释性：能够提供特征重要性评估，帮助理解模型的预测过程。

鉴于本文所研究的数据集包含多个特征的输入变量 x_i 和多个预测目标变量 y_i 以及 XGBoost 回归模型自身的优点，因此选择该模型用于后续机器学习模型训练。

5.4.2 机器学习模型参数调整

在构建机器学习模型的过程中，超参数的选择会在一定程度上影响模型的预测准确性。所谓超参数是在机器学习模型算法运行之前需要手动设置的模型参数，而不是通过训练得到的参数数据。超参数的选择会影响到模型的训练速度、收敛性、容量和泛化能力等多个方面。本文对 XGBoost 回归模型中的弱评估器个数 (`n_estimators`)、叶子结点中样本的数目 (`min_child_weight`)、树的最大深度 (`max_depth`)、复杂度的惩罚项 (`gamma`)、每次生成树时随机抽样特征的比例 (`colsample_bytree`)、每次生成树的一层时随机抽样特征的比例 (`colsample_bylevel`)、有放回随机抽样 (`subsample`)、L1 正则项的参数 (`reg_alpha`)、L2 正则项的参数 (`reg_lambda`) 和学习率 (`learning_rate`) 等 10 个超参数进行了调整。

在机器学习参数模型调整过程中使用网格搜索优化法寻找超参数^[113]，网格优化寻找超参数的主要方法是每次调整一个或两个超参数，然后将找到的最优超参数代入到模型中继续调整剩余超参数。

5.4.3 机器学习模型评估指标

决定系数 (R -Squared, R^2)、均方误差 (Mean Squared Error, MSE) 和平均绝对

误差（Mean Absolute Error, MAE）通常作为评估机器学习模型好坏的指标^[86]。

（1） R^2 ：决定系数反映的是模型的拟合程度。根据 R^2 的取值，来判断模型的好坏，其取值范围为 0~1。如果结果是 0，说明模型拟合效果很差；结果是 1，说明模型精确无误。一般来说， R^2 越大，表示模型效果越好。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_i (\bar{y} - y_i)^2} \quad (5-1)$$

式中： $\hat{y}_i - y_i$ 为预测值与真实值之差； $\bar{y} - y_i$ 为真实值的平均值与真实值之差。

（2）MSE：先求真实值与预测值差值的平方，求和后再取平均值。一般用于评估模型的预测值和真实值之间的偏差，其对异常值比较敏感。MSE 越小，表明模型偏差越小。MSE 计算公式如下：

$$MSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5-2)$$

式中： $y_i - \hat{y}_i$ 为真实值与预测值之差。

（3）MAE：先求真实值与预测值差值的绝对值，求和后再取平均值。MAE 常用于评估模型预测误差，其对异常值不敏感。MAE 越小，表明模型预测误差越小。MAE 计算公式如下：

$$MAE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |y_i - \hat{y}_i| \quad (5-3)$$

另外，为了降低由于训练集和测试集因单次划分而导致的预测偶然性；充分利用现有数据集进行多次划分，从而避免因为特殊划分而选择了不具有泛化能力的偶然超参数和模型；因此采用交叉验证降低偶然性，提高泛化能力^[114]。交叉验证的具体做法是将整个数据集划分为 k 个小数据集，其中 $k-1$ 个作为训练集，剩下的 1 个作为测试集。在训练和测试时，分别选择训练集和其对应的测试集，这种方法也被叫做 k 折交叉验证（ k -fold cross validation）。10 次交叉验证是目前最常用的，因此本文同时展示了模型 10 折交叉验证后得到的 R^2 、MSE 和 MAE。

5.4.4 机器学习模型展示

（1）金属原子 Bader 电荷预测

14 个 Magpie 特征对 SACs 金属原子 Bader 电荷预测的 XGBoost 回归模型参数如表 5-1 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-3 所示，橙色和蓝色数

据点分别表示该模型在训练集和测试集上的表现。在训练集上该模型 R^2 为 0.981、MSE 为 0.002、MAE 为 0.030；在测试集上该模型 R^2 为 0.880、MSE 为 0.013、MAE 为 0.07；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.901、MSE 为 0.011、MAE 为 0.065。

Wang 等人^[115]利用初始结构特征构建了碳基单原子 Fe 催化剂 Bader 电荷的机器学习预测模型，其 R^2 为 0.73、MSE 为 0.017。通过与前人模型对比可以发现，本文构建的 SACs 金属原子 Bader 电荷预测模型可以对催化剂金属原子 Bader 电荷进行更加准确的预测（ R^2 更大，MSE 更小）。

表 5-1 SACs 金属原子 Bader 电荷预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	150
learning_rate	0.15
max_depth	8
min_child_weight	13
gamma	0
subsample	0.9
colsample_bytree	0.7
colsample_bylevel	0.4
reg_lambda	0.05
reg_alpha	0.04

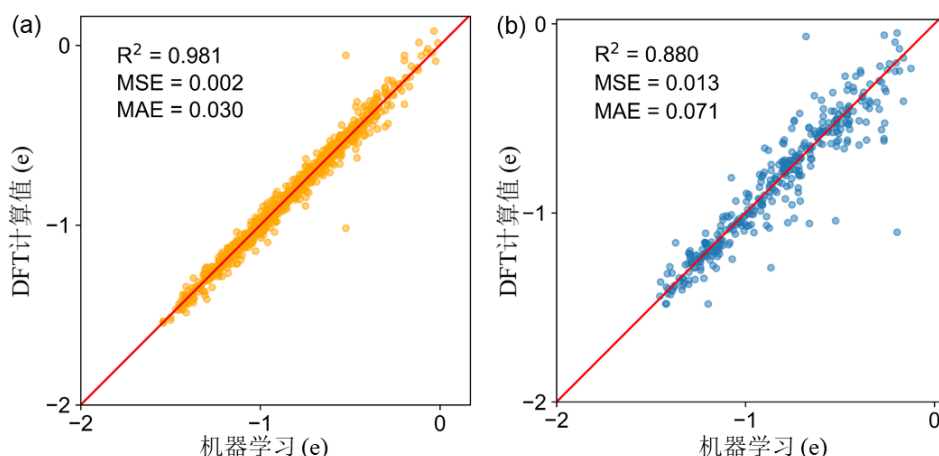


图 5-3 SACs 金属原子 Bader 电荷预测模型表现；a)SACs 金属原子 Bader 电荷预测模型在训练集上的表现；b)SACs 金属原子 Bader 电荷预测模型在测试集上的表现

(2) 金属原子 d 带中心预测

SACs 金属原子 d 带中心预测模型参数如表 5-2 所示。该模型在训练集和测试

集上的表现如图 5-4 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.990、MSE 为 0.047、MAE 为 0.150；在测试集上该模型 R^2 为 0.954、MSE 为 0.243、MAE 为 0.308；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.955、MSE 为 0.223、MAE 为 0.304；表明该模型可以准确预测 SACs 的 d 带中心。

前人利用机器学习模型预测了 Ag、Au 等合金中金属原子 d 带中心，其 MAE 为 0.14^[116]；其相较于本文预测模型误差更低，这可能是由于研究体系的差异造成的。另外，从图 5-4 中可以发现，数据库中催化剂的 d 带中心数据分布具有一定的特点，大部分催化剂 d 带中心主要分布在 -9~-5 eV 和 -4~1 eV 范围内，而在 -5~-4 eV 内的分布则较少。

表 5-2 SACs 金属原子 d 带中心电荷预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	240
learning_rate	0.1
max_depth	4
min_child_weight	3
gamma	0
subsample	1
colsample_bytree	0.8
colsample_bylevel	0.6
reg_lambda	1
reg_alpha	0

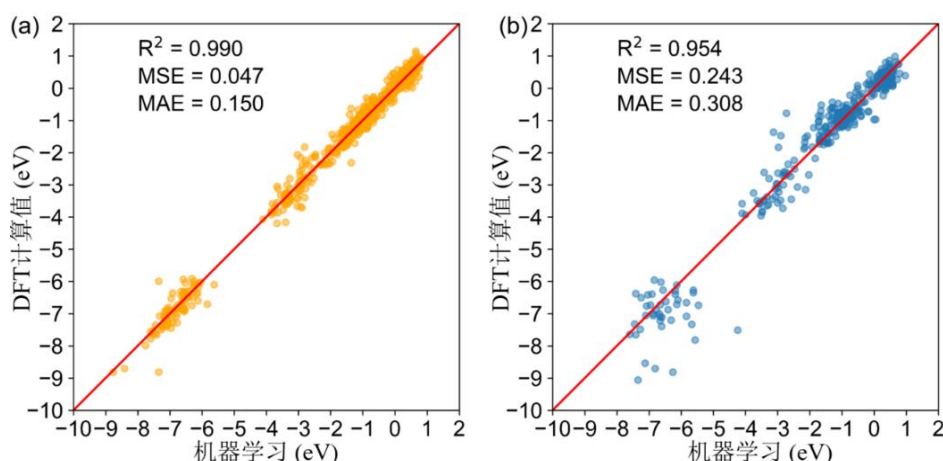


图 5-4 SACs 金属原子 d 带中心预测模型表现：a)SACs 金属原子 d 带中心预测模型在训练集上的表现；b)SACs 金属原子 d 带中心预测模型在测试集上的表现

(3) 体系电负性预测

SACs 体系电负性预测模型参数如表 5-3 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-5 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.99998、MSE 为 0.000073、MAE 为 0.005；在测试集上该模型 R^2 为 0.982、MSE 为 0.113、MAE 为 0.141；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.987、MSE 为 0.081、MAE 为 0.108。可以发现，该模型在测试集上表现出了很高的 R^2 和很小的预测误差，表明该模型可以准确预测催化剂的体系电负性。

表 5-3 SACs 体系电负性预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	2600
learning_rate	0.1
max_depth	4
min_child_weight	11
gamma	0
subsample	0.8
colsample_bytree	0.8
colsample_bylevel	0.8
reg_lambda	1
reg_alpha	0.09

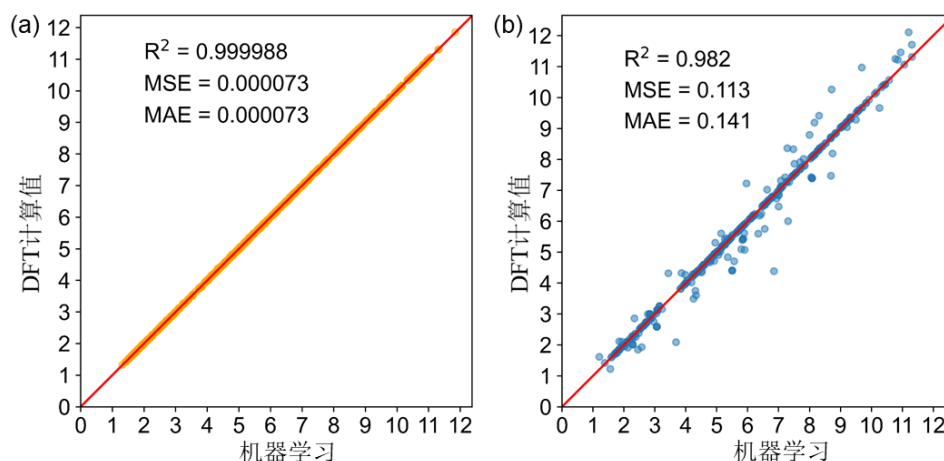


图 5-5 SACs 体系电负性预测模型表现；a)SACs 体系电负性预测模型在训练集上的表现；

b)SACs 体系电负性预测模型在测试集上的表现

(4) 催化剂结合能 (E_{bind}) 预测

SACs 的结合能预测模型参数如表 5-4 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-6 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.928、MSE 为 0.280、MAE 为 0.398；在测试集上该模型 R^2 为 0.843、MSE 为 0.619、MAE 为 0.608；在 10 折交叉验证

过程中，该模型 R^2 为 0.851、MSE 为 0.553、MAE 为 0.563。

前人利用机器学习模型预测了多孔石墨烯为基底的 SACs 结合能，其在测试集上 R^2 为 0.865、MAE 为 0.307^[117]。相比较而言，本文结合能预测模型的 MAE 较大，这可能是由于催化剂结合能的计算过程中不仅涉及到催化剂本身的能量，还涉及到去除金属原子后的碳基底的能量；进而导致在预测催化剂 E_{bind} 时，预测值与 DFT 计算值之间存在一定的误差。另外，本文所研究的催化剂结合能分布区间更广（2~-10 eV），也会导致预测误差有所增加。

表 5-4 SACs 的 E_{bind} 预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	80
learning_rate	0.1
max_depth	5
min_child_weight	12
gamma	0.08
subsample	0.8
colsample_bytree	0.8
colsample_bylevel	0.9
reg_lambda	1.1
reg_alpha	0.06

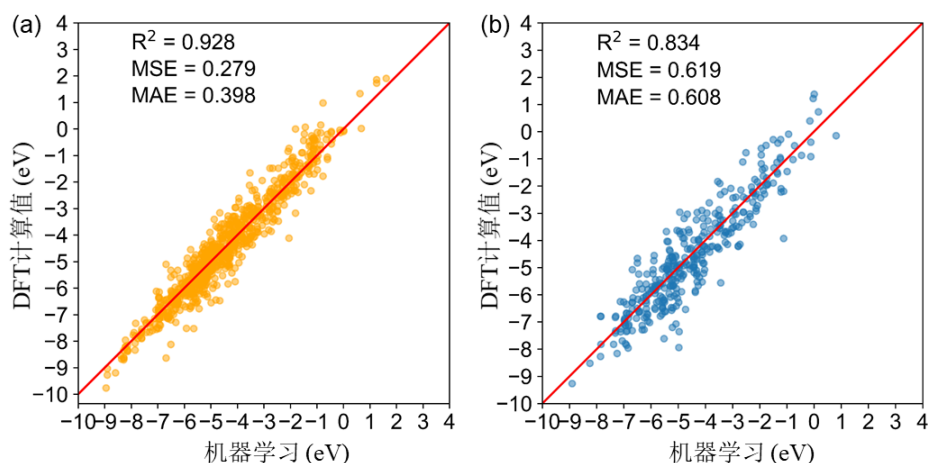


图 5-6 SACs 的 E_{bind} 预测模型表现；a)SACs 的 E_{bind} 预测模型在训练集上的表现；b)SACs 的 E_{bind} 预测模型在测试集上的表现

(5) O_{2side} 吸附能预测

SACs 的 O_{2side} 吸附能预测模型参数如表 5-5 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-7 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.946、MSE 为 0.070、MAE 为

0.195；在测试集上该模型 R^2 为 0.845、MSE 为 0.185、MAE 为 0.326；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.846、MSE 为 0.188、MAE 为 0.323。

Wang 等人^[118]基于机器学习模型提出了一种预测 SACs (N 原子配位) 上 O_2 吸附能的数据驱动描述符，其线性关系的 R^2 达到了 0.764。通过对比可以发现，本文所构建的 O_2 吸附能预测模型预测效果较好。在吸附能预测过程中，由于其 DFT 计算过程涉及到吸附体系和催化剂本身两个部分，因此预测值和 DFT 计算值之间的误差相较于催化剂电子结构性质有了一定程度的增加。

表 5-5 SACs 的 $E_{ads}(O_{2side})$ 预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	60
learning_rate	0.1
max_depth	8
min_child_weight	9
gamma	0
subsample	0.67
colsample_bytree	1
colsample_bylevel	0.5
reg_lambda	1
reg_alpha	0

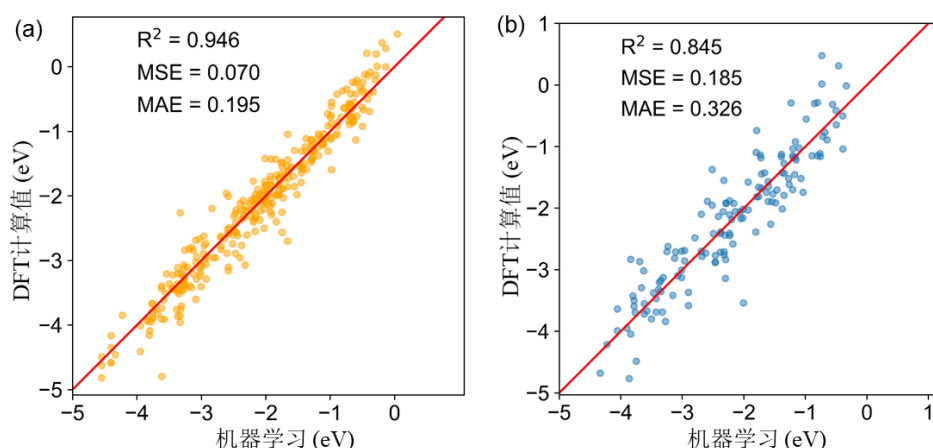


图 5-7 SACs 的 $E_{ads}(O_{2side})$ 预测模型表现；a)SACs 的 $E_{ads}(O_{2side})$ 预测模型在训练集上的表现；

b)SACs 的 $E_{ads}(O_{2side})$ 预测模型在测试集上的表现

(6) O_{2end} 吸附能预测

SACs 的 O_{2end} 吸附能预测模型参数如表 5-6 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-8 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.968、MSE 为 0.022、MAE 为

0.075；在测试集上该模型 R^2 为 0.869、MSE 为 0.089、MAE 为 0.211；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.835、MSE 为 0.109、MAE 为 0.226。与 $E_{ads}(O_{2side})$ 模型相比， $E_{ads}(O_{2end})$ 模型预测误差有所降低。

表 5-6 SACs 的 $E_{ads}(O_{2end})$ 预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	350
learning_rate	0.06
max_depth	5
min_child_weight	3
gamma	0
subsample	0.8
colsample_bytree	0.8
colsample_bylevel	0.9
reg_lambda	1
reg_alpha	0

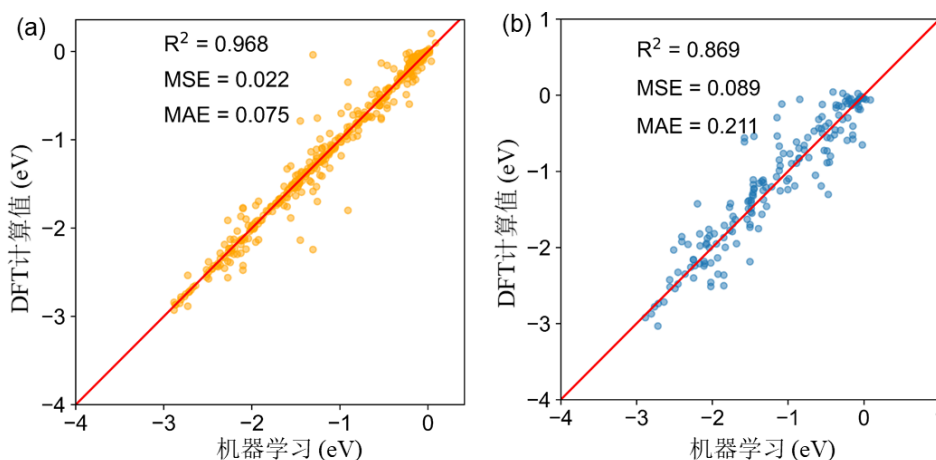


图 5-8 SACs 的 $E_{ads}(O_{2end})$ 预测模型表现；a)SACs 的 $E_{ads}(O_{2end})$ 预测模型在训练集上的表现；
b)SACs 的 $E_{ads}(O_{2end})$ 预测模型在测试集上的表现

(7) O 原子吸附能预测

SACs 的 O 原子吸附能预测模型参数如表 5-7 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-9 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.870、MSE 为 0.337、MAE 为 0.383；在测试集上该模型 R^2 为 0.745、MSE 为 0.597、MAE 为 0.535；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.710、MSE 为 0.724、MAE 为 0.570。

Shambhawi 等人^[119]基于钙钛矿催化剂几何特征，训练了预测 O 原子吸附自由能的高斯过程回归模型（GPR），其测试集上的 MAE 为 0.67。可以

发现，本文预测 O 原子吸附能模型的 MAE 更小，预测误差相较于前人的研究有了一定程度的降低。

表 5-7 SACs 的 $E_{ads}(O)$ 预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	90
learning_rate	0.1
max_depth	4
min_child_weight	11
gamma	0.1
subsample	0.8
colsample_bytree	0.8
colsample_bylevel	0.9
reg_lambda	0.6
reg_alpha	0.3

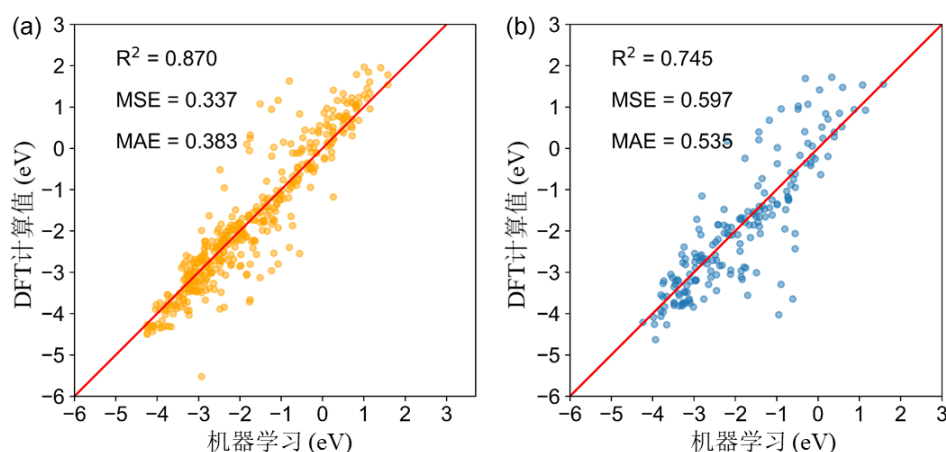


图 5-9 SACs 的 $E_{ads}(O)$ 预测模型表现；a) SACs 的 $E_{ads}(O)$ 预测模型在训练集上的表现；b) SACs 的 $E_{ads}(O)$ 预测模型在测试集上的表现

(8) NO 吸附能预测

SACs 的 NO 吸附能预测模型参数如表 5-8 所示。该模型在训练集和测试集上的表现如图 5-10 所示，在训练集上该模型 R^2 为 0.958、MSE 为 0.031、MAE 为 0.127；在测试集上该模型 R^2 为 0.768、MSE 为 0.168、MAE 为 0.307；在 10 折交叉验证过程中，该模型 R^2 为 0.788、MSE 为 0.154、MAE 为 0.282。

Panapitiya Gihan 等人^[120]通过机器学习模型预测了 CO 分子 (CO 与 NO 具有很多类似性质) 在不对称 Au_{36} 纳米团簇表面的吸附能，其 R^2 为 0.65。通过对比可以发现，本文构建的 NO 分子吸附能预测模型具有更高的 R^2 ，

表明模型预测过程中的拟合效果更好。

表 5-8 SACs 的 $E_{ads}(\text{NO})$ 预测模型参数

超参数	参数值
n_estimators	200
learning_rate	0.1
max_depth	5
min_child_weight	15
gamma	0.02
subsample	0.8
colsample_bytree	0.8
colsample_bylevel	0.9
reg_lambda	0.8
reg_alpha	0.09

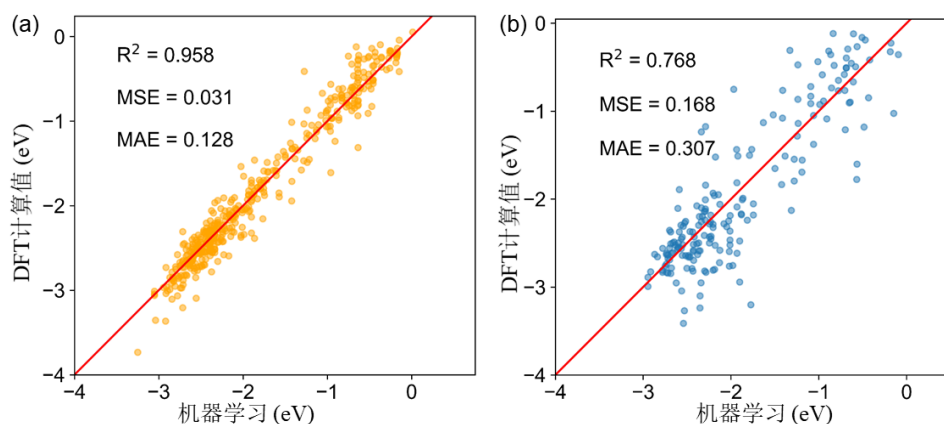


图 5-10 SACs 的 $E_{ads}(\text{NO})$ 预测模型表现：a) SACs 的 $E_{ads}(\text{NO})$ 预测模型在训练集上的表现；
b) SACs 的 $E_{ads}(\text{NO})$ 预测模型在测试集上的表现

通过图 5-3 到 5-10 的模型表现可以发现，14 个特征对碳基 SACs 自身电子结构性质（金属 Bader 电荷、 d 带中心和体系电负性）的预测效果良好，特别是对 SACs 体系电负性的预测表现非常出色；同时，构建的预测模型也可以合理预测 SACs 的结合能和吸附能（ O_2 、 O 原子和 NO ）。

Malone Walter 等人^[121]在利用机器学习工具预测 H、N 原子等物质在过渡金属表面的吸附能时，发现模型训练过程中的误差主要由过渡金属表面大量屈曲的构型产生并决定的。因此，本文推测结合能与吸附能在预测过程中的误差，一方面可能是由于 P、S 等具有大原子半径的非金属原子掺杂破坏了石墨烯结构的规则性（造成石墨烯结构发生严重不规则的形变），进而影响了催化剂结构和吸附体系的电子结构分布（吸附能）；另一方面，在结合能和吸附能的计算过程

中不仅涉及催化剂本身的结构能量，还涉及到外加体系（无金属原子的碳基底、吸附体系等）的能量。从而使模型对结合能和吸附能等性质进行预测时，相对于催化剂本身电子结构性质的预测精度受到了一定程度的扰动。

5.5 数据库外潜在催化剂快速筛选

通过构建的机器学习模型，可以快速预测催化剂电子结构性质和吸附能。而根据碳基 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能大小（分别为 -0.41 和 -0.47 eV^[103, 104]）可以筛选催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性催化剂材料。因此，借助构建的机器学习模型对数据库外催化剂 O_2 和 O 原子吸附能进行快速预测，可以实现对数据库外潜在高活性催化剂快速筛选的目的。

5.5.1 数据库外催化剂材料设计

第 3 章中所有 DFT 理论计算的碳基 SACs 主要是以 $3d$ 过渡金属作为中心原子掺杂非金属原子构建的双缺位 SACs，单缺位碳基 SACs 仅涉及到了 N 原子掺杂。然而，单缺位 SACs 的配位环境调控在催化领域也得到了广泛应用^[51, 122, 123]。因此，对单缺位 SACs 进行配位环境调控，在数据库外筛选催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性 SACs 材料同样具有重要意义。本文以 $3d$ 过渡金属作为碳基 SACs 中心原子，并掺杂配位非金属原子，经过配位原子排列组合设计了 684 种单缺位 SACs 结构，用于数据库外潜在催化剂材料快速筛选。

5.5.2 潜在催化剂材料快速筛选

使用机器学习模型对数据库外 684 种催化剂 O_2 和 O 原子的吸附能进行快速预测，探索 O_2 和 O 原子的吸附能分别处于 -0.41 和 -0.47 eV 附近的潜在高活性催化剂材料^[103, 104]。考虑到数据库中 DFT 计算得到的绝大多数催化剂，其 O_2 侧面构型的吸附能大于端面构型；因此，预测 O_2 吸附能时，采用 O_2 侧面构型的机器学习预测模型。经过对催化剂吸附能预测值进行分析，发现了 4 种可能的高活性单缺位 SACs 材料（ $Cu_1S_2N_1$ 、 $Zn_1S_1N_2$ 、 $Zn_1B_1P_1C_1$ 和 $Zn_1O_2N_1$ ）。其对 O_2 和 O 原子的吸附能预测值分别处于 -0.41 和 -0.47 eV 附近，具有潜在的高活性趋势，如表 5-9 所示。

表 5-9 四种催化剂对 O_2 和 O 原子的吸附能模型预测值和 DFT 计算值及预测误差（eV）

SACs	预测值	计算值	预测误差 的绝对值	预测值	计算值	预测误差 的绝对值
	$E_{ads}(O_2)$	$E_{ads}(O_2)$		$E_{ads}(O)$	$E_{ads}(O)$	
$Cu_1S_2N_1$	-0.55	-0.52	0.03	-0.32	-0.12	0.20
$Zn_1S_1N_2$	-0.73	-0.81	0.08	-0.63	-0.39	0.24

Zn ₁ B ₁ P ₁ C ₁	-0.46	-0.67	0.21	-0.47	-0.61	0.14
Zn ₁ O ₂ N ₁	-0.54	-0.34	0.20	-0.33	-0.36	0.03

对比了 4 种催化剂 O₂ 和 O 原子吸附能的模型预测值和 DFT 计算值间的差异。经过 DFT 计算发现, 4 种催化剂对 O₂ 和 O 原子的吸附能计算值与机器学习模型预测值间平均误差分别为 0.13 和 0.15 eV, 证明机器学习模型可以合理预测数据库外的催化剂吸附能性质。

表 5-10 进一步列出了三种催化剂 O₂ 和 O 原子的吸附能 DFT 计算值与火山图对应最优值的偏离绝对值。从表中可以发现, Cu₁S₂N₁ 由于对 O 原子的吸附能较小, 会在氧化过程中产生较高的反应能垒, 不利于催化氧化反应的进行^[104]。因此, Zn₁S₁N₂、Zn₁B₁P₁C₁ 和 Zn₁O₂N₁ 三种单缺位 SACs 可能是潜在的催化氧化 NO 和 Hg⁰ 的高活性催化剂材料。

表 5-10 四种催化剂 O₂ 和 O 原子吸附能 DFT 计算值与活性火山图对应最优值的偏离绝对值

SACs	计算值	火山图	与火山图 的偏离值	计算值	火山图	与火山图 的偏离值
	$E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$	$E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$		$E_{\text{ads}}(\text{O})$	$E_{\text{ads}}(\text{O})$	
Cu ₁ S ₂ N ₁	-0.52	-0.41	-0.09	-0.12	-0.47	0.35
Zn ₁ S ₁ N ₂	-0.81	-0.41	-0.40	-0.39	-0.47	0.08
Zn ₁ B ₁ P ₁ C ₁	-0.67	-0.41	-0.25	-0.61	-0.47	-0.14
Zn ₁ O ₂ N ₁	-0.34	-0.41	0.07	-0.36	-0.47	0.11

5.6 本章小结

本章根据数据库中 SACs 的配位原子组分信息, 利用 Matminer 工具构造了 132 个 Magpie 结构特征。通过特征工程从 132 个 Magpie 特征中选取了 14 个有效特征。利用 14 个 Magpie 特征作为输入变量, 数据库中催化剂的电子结构性质、结合能和吸附能的 DFT 计算值作为输出变量用于 XGBoost 回归模型训练。利用网格寻优法调整了 XGBoost 回归模型的超参数, 训练了可以快速预测催化剂性质的机器学习模型。利用机器学习模型对数据库外 684 种催化剂 O₂ 和 O 原子的吸附能进行了快速预测, 结合 DFT 计算快速筛选出了 3 种潜在的高活性单缺位 SACs。本章主要结论如下:

(1) 构建的机器学习模型可对 SACs 的金属原子 Bader 电荷、体系电负性和 *d* 带中心等重要性质进行准确预测, 其在测试集上的 R² 均高于 0.880, 预测误差分别为 0.071、0.308 和 0.141。同时, 可对 NO 和 Hg⁰ 催化活性有显著影响的 O₂ 和 O 吸附能进行预测, 其在测试集上的 R² 分别为 0.845 和 0.745, 预测误差分别为 0.326 和 0.535。

(2) 利用机器学习模型, 从数据库外 684 种单缺位 SACs 中快速筛选出了 3 种 O_2 和 O 原子吸附能分别处于 -0.41 和 -0.47 eV 附近的 SACs, 即 $Cu_1S_2N_1$ (-0.55 和 -0.32 eV)、 $Zn_1S_1N_2$ (-0.73 和 -0.63 eV)、 $Zn_1B_1P_1C_1$ (-0.46 和 -0.47 eV) 和 $Zn_1O_2N_1$ (-0.54 和 -0.33 eV)。

(3) DFT 计算结果表明, 4 种预测得到的催化剂对 O_2 和 O 原子的吸附能计算值与预测值间平均误差分别为 0.13 和 0.15 eV; 其中 $Zn_1S_1N_2$ (-0.81 和 -0.39 eV)、 $Zn_1B_1P_1C_1$ (-0.67 和 -0.61 eV)、和 $Zn_1O_2N_1$ (-0.34 和 -0.36 eV) 3 种催化剂可能是催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性催化剂材料。

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

本文主要围绕数据驱动策略下催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性碳基单原子催化剂 (SACs) 筛选开展研究。首先, 通过调控配位环境构造了 1197 种碳基 SACs, 计算得到了催化剂几何优化构型、电子结构性质、结合能和吸附能等信息, 并构建了一个公开的碳基 SACs 在线数据库。其次, 在数据库的双缺位单原子 Co 催化剂中快速筛选出了 4 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性 SACs。分析了 4 种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的反应路径和能量变化, 得到了反应过程的过渡态构型和决速步能垒。另外, 建立了微观动力学模型, 计算了 4 种催化剂催化氧化 NO 和 Hg^0 的 TOF。最后, 基于数据库构建了机器学习预测模型; 使用模型对数据库外 684 种催化剂 O_2 和 O 原子的吸附能进行了快速预测, 筛选出了 3 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性催化剂材料。本文建立的碳基 SACs 在线数据库与机器学习模型, 为数据驱动策略下高活性 SACs 快速筛选奠定了理论基础; 筛选出的若干种高活性 SACs 为燃煤电站催化氧化法脱除 NO 和 Hg^0 提供了新的见解。本文主要结论如下:

(1) 分析本文所构建的碳基 SACs 在线数据库 (<https://catalysis-ncepu-hvkydg736ykqeq26d5gxrn.streamlit.app/>) 发现, 中心金属原子种类对催化剂电子结构性质 (金属原子 Bader 电荷、 d 带中心和体系电负性等) 具有显著影响, 而配位非金属原子对催化剂性质影响相对较小。以 SACs 的体系电负性为例, 中心金属原子从 Ti~Zn 的变化导致所有 SACs 体系电负性在 1.22~12.11 内变化; 而以 Ti 原子为中心, 133 种不同非金属原子配位的 SACs 其体系电负性则在 1.22~2.44 内变化。另外, 随着 SACs 中心金属原子序数的增加, 其对 O_2 和 O 原子等物种的吸附能逐渐减小, 不同非金属原子配位环境对吸附能的影响逐渐凸显 (Ni、Cu 和 Zn 等为中心的催化剂)。以 O 原子吸附能为例, 以 Ti 原子为中心的不同 SACs 其 O 原子吸附能在 -1.63~4.63 eV 内变化。而以 Cu 原子为中心的不同 SACs 其 O 原子吸附能在 1.97~3.67 eV 内变化, 其 O 原子吸附能受不同非金属配位环境的影响范围更大。

(2) 基于数据库中 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能信息并结合前人推导的活性火山图, 快速筛选出了 4 种催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性单原子 Co 催化剂, 即 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ (C-P 配位)、 $\text{Co}_1\text{N}_1\text{C}_1\text{P}_2\text{-pen}$ (C-N-P 配位)、 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-pen}$ (C-N-S 五连环配位) 和 $\text{Co}_1\text{S}_1\text{N}_1\text{C}_2\text{-hex}$ (C-N-S 六连环配位)。对反应路径的过渡态计算发现, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 在这 4 种催化剂中具有最低的决速步能垒 (对 NO 和 Hg^0 的氧化决速步能垒分别为 0.98 和 2.14 eV)。建立的微观动力学模型进一步表明, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 在这 4 种催化剂中表现出最高的 TOF 值 (对于 NO 和 Hg^0 的氧化分别

为 $6.70 \times 10^6/\text{s}$ 和 $3.23 \times 10^{-18}/\text{s}$ 。

(3) 与目前广泛报道的碳基单原子 Fe 催化剂 (Fe_1N_4) 相比 (对 NO 和 Hg^0 的氧化决速步能垒分别为 1.31 和 2.56 eV), $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 对催化氧化 NO 和 Hg^0 具有更低的决速步能垒。pCOHP 和电荷转移分析表明: $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 催化剂对 NO_2 和 $(\text{HgO})_2\text{-chain}$ 两种氧化产物具有更低的成键贡献 (IpCOHP 相较于 Fe_1N_4 分别低 0.75 和 0.68 eV) 和更少的电荷转移量 (Bader 电荷转移量相较于 Fe_1N_4 分别低 0.06 e), 这进一步从电子结构角度揭示了 $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 的高活性来源。与迄今为止报道的 10 余种各类催化剂相比, $\text{Co}_1\text{P}_2\text{C}_2\text{-pen}$ 在催化氧化 NO 和 Hg^0 方面表现出显著的低决速步能垒优势, 是一种高活性非贵金属催化剂。

(4) 根据数据库中的催化剂信息, 构建了预测 SACs 电子结构性质、结合能和吸附能的机器学习模型。该模型可对 Bader 电荷、体系电负性和 d 带中心等重要性进行准确预测, 其在测试集上的 R^2 均高于 0.880, 预测误差分别为 0.071、0.308 和 0.141。同时, 可对 NO 和 Hg^0 催化活性有显著影响的 O_2 和 O 吸附能进行合理预测, 其在测试集上的 R^2 分别为 0.845 和 0.745, 预测误差分别为 0.326 和 0.535。利用机器学习模型快速预测了数据库外 684 种单缺位 SACs 对 O_2 和 O 原子的吸附能, 从中快速筛选出了 4 种潜在的高活性单缺位 SACs, 即 $\text{Cu}_1\text{S}_2\text{N}_1$ 、 $\text{Zn}_1\text{S}_1\text{N}_2$ 、 $\text{Zn}_1\text{B}_1\text{P}_1\text{C}_1$ 和 $\text{Zn}_1\text{O}_2\text{N}_1$ 。DFT 计算表明, 3 种催化剂对 O_2 和 O 原子的吸附能计算值与预测值间平均误差分别为 0.13 和 0.15 eV, 且 $\text{Zn}_1\text{S}_1\text{N}_2$ (-0.81 和 -0.39 eV)、 $\text{Zn}_1\text{B}_1\text{P}_1\text{C}_1$ (-0.68 和 -0.61 eV) 和 $\text{Zn}_1\text{O}_2\text{N}_1$ (-0.34 和 -0.36 eV) 3 种催化剂可能是催化氧化 NO 和 Hg^0 的潜在高活性催化剂材料。

6.2 展望

本文研究了数据驱动策略下催化氧化 NO 和 Hg^0 的高活性 SACs 材料筛选, 本研究仍有进一步完善与提升之处, 在本研究基础上还可以进行如下几个方面的研究:

(1) 本文所构建的碳基 SACs 数据库主要包含电子结构性质、结合能和部分吸附能(O_2 、O 和 NO)信息。后续可以再向数据库中补充其他吸附能信息, 如 *OH 、 *OOH 和 *H 等。从而筛选得到在其他催化领域具有高催化活性的 SACs。

(2) 在本文所构建的数据库基础上, 可以继续探索如何直接将催化剂本身的电子结构性质与催化活性联系起来, 从而进一步加快高活性催化剂的筛选。

(3) 本文用于机器学习模型训练的特征主要是根据 SACs 配位原子组分得到的。因此, 探索更多可以精确描述碳基 SACs 配位环境的特征 (描述符), 对于进一步优化机器学习模型表现具有重要意义。

参考文献

- [1] 黄晟, 王静宇, 郭沛, et al. 碳中和目标下能源结构优化的近期策略与远期展望[J]. 化工进展, 2022, 41(11): 5695
- [2] Chen C, Shen A, Duan Y, et al. Removal characteristics of particulate matters and hazardous trace elements in a 660 MW ultra-low emission coal-fired power plant[J]. Fuel, 2022, 311: 122535
- [3] 李博, 王卫良, 姚宣, 等. 煤电减排对中国大气污染物排放控制的影响研究[J]. 中国电力, 2019, 52(1): 110
- [4] 酆建国, 朱法华, 孙雪丽. 中国火电大气污染防治现状及挑战[J]. 中国电力, 2018, 51(6): 2
- [5] 龚艳艳. 煤燃烧过程中燃料型 NO_x 生成还原机理研究进展[J]. 煤质技术, 2022, 37(3): 9
- [6] 肖飞. 氮氧化物的危害及其卫生检测方法研究[J]. 检验检疫学刊, 2020, 30(2): 95
- [7] Yuan B, Zhao Y, Mao X, et al. Simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg^0 from flue gas using vaporized oxidant catalyzed by Fe/ZSM-5[J]. Fuel, 2020, 262: 116567
- [8] 周枫然, 张体强, 王德发. 气态汞污染防治及测量技术研究进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(6): 97
- [9] 杨水莲, 李晓军, 冯克玉, 等. 我国汞中毒临床研究概况[J]. 中国职业医学, 2004, 31(6): 50
- [10] 叶旌, 许涓, 王玉晶, 等. 中国含汞废物现状及履约对策建议[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(5): 616
- [11] 陈秀芳, 阎寒冰. 低温烟气脱硝技术在火电机组灵活性改造中的应用[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 3027
- [12] Yan J, Zhou F, Zhou Y, et al. Wet oxidation and absorption procedure for NO_x removal[J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 11: 41-48
- [13] Yang W. Summary of flue gas denitration technology for coal-fired power plants[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 300(3): 032054
- [14] Lefan M, Zhiquan T, Junfeng Z. Removal of NO_x from Flue Gas with Iron Filings Reduction Following Complex Absorption in Ferrous Chelates Aqueous Solutions[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, 54(12): 1543-1549
- [15] 杨加强, 梅毅, 王驰, 等. 湿法烟气脱硝技术现状及发展[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 695
- [16] 王莉, 吴忠标. 湿法脱硝技术在燃煤烟气净化中的应用及研究进展[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(3): 73

- [17] 李雪飞, 张文辉, 杜铭华. 干法烟气脱硝综述[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(3): 43
- [18] 王大卫. 活性焦干法烟气净化技术应用于燃煤电厂的适应性分析[J]. 中国电力, 2015, 48(1): 153
- [19] 沈伯雄, 韩永富, 刘亭. 氨选择性非催化还原烟气脱硝研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1323
- [20] Wilcox J, Rupp E, Ying S C, et al. Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 90-91: 4-20
- [21] Zhou Z, Liu X, Zhao B, et al. Elemental mercury oxidation over manganese-based perovskite-type catalyst at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288: 701-710
- [22] 汪远, 郭华军, 邵雁, 等. Mn 活化铁盐絮凝污泥制备磁性吸附剂脱除烟气中 Hg^0 [J]. 环境工程, 2023, 41(3): 74
- [23] 曲立涛, 李彩亭, 陶莉. 商用 SCR 催化剂对单质汞(Hg^0)的氧化作用研究[J]. 中国电力, 2019, 52(4): 151
- [24] 齐萌, 赵毅. 催化氧化法脱除燃煤烟气中的单质汞[J]. 中国电力, 2020, 53(3): 147
- [25] 王璇, 王超, 汪浩, et al. 燃煤烟气中单质汞的净化脱除技术综述[J]. 化学世界, 2010, 1(17): 57
- [26] Liu X, Yang Q. Research on the deactivation mechanism of a denitration catalyst $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ at a coal-fired power plant[J]. RSC Advances, 2020, 10(72): 44025-44033
- [27] Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(8): 634-641
- [28] Single atom catalysts push the boundaries of heterogeneous catalysis[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 5884
- [29] Sur U K. Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science[J]. International Journal of Electrochemistry, 2012, 2012: 1-12
- [30] Gao Z Y, Yang W J, Ding X L, et al. Support effects on adsorption and catalytic activation of O_2 in single atom iron catalysts with graphene-based substrates[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(10): 7333-7341
- [31] Tong M, Yu P, Xie Y, et al. Atomically Dispersed Fe- N_3 C Sites Induce Asymmetric Electron Structures to Afford Superior Oxygen Reduction Activity[J]. Small, 2022, 18(22): e2201255
- [32] Yi L, Lan F, Li J, et al. Efficient Noble-Metal-Free Co-NG/ TiO_2 Photocatalyst for H_2 Evolution: Synergistic Effect between Single-Atom Co and N-Doped Graphene for Enhanced Photocatalytic Activity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(10): 12766-12775
- [33] Dong J, Gao Z, Yang W, et al. Adsorption characteristics of Co-anchored different graphene

- p substrates toward O
- ₂
- and NO molecules[J].
- Applied Surface Science*
- , 2019, 480: 779-791
- [34] Salman A U R, Enger B C, Auvray X, et al. Catalytic oxidation of NO to NO₂ for nitric acid production over a Pt/Al₂O₃ catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 564: 142-146
- [35] Tang Y, Zhou J, Chen W, et al. Theoretical evaluation on single-atom Fe doped divacancy graphene for catalytic CO and NO oxidation by O₂ molecules[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 476: 110524
- [36] Yang W, Gao Z, Liu X, et al. Single-atom iron catalyst with single-vacancy graphene-based substrate as a novel catalyst for NO oxidation: a theoretical study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(16): 4159-4168
- [37] Si C, Yang M, Li B. Revealing the Tunable Effects of Single Metal Atoms Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes during NO Oxidation from Microkinetic Simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(43): 18275-18281
- [38] Yang W, Liu X, Chen X, et al. A Sulfur-Tolerant MOF-Based Single-Atom Fe Catalyst for Efficient Oxidation of NO and Hg⁰[J]. *Advanced Materials*, 2022: e2110123
- [39] Liu S, Xu M, Chen Y, et al. DFT study of the oxidation of Hg⁰ by O₂ on an Mn-doped buckled g-C₃N₄ catalyst[J]. *Current Applied Physics*, 2022, 40: 83-89
- [40] Li J, Xu H, Liao Y, et al. Atomically Dispersed Manganese on a Carbon-Based Material for the Capture of Gaseous Mercury: Mechanisms and Environmental Applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 5249-5257
- [41] Ji W, Meng Y, Fan X, et al. Theoretical insights into the oxidation of elemental mercury by O₂ on graphene-based Pt single-atom catalysts[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134178
- [42] Yang W, Li L, Zhao M, et al. Theoretical prediction of graphene-based single-atom iron as a novel catalyst for catalytic oxidation of Hg⁰ by O₂[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145035
- [43] Ji W, Xiao X, Li F, et al. Theoretical insight into mercury species adsorption on graphene-based Pt single-atom catalysts[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(10): 5797-5806
- [44] Zhang Y, Yang J, Ge R, et al. The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 461: 214493
- [45] Tang C, Jiao Y, Shi B, et al. Coordination Tunes Selectivity: Two-Electron Oxygen Reduction on High-Loading Molybdenum Single-Atom Catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(23): 9171-9176
- [46] Li J, Zhou Y, Tang W, et al. Cold-plasma technique enabled supported Pt single atoms with tunable coordination for hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119861

-
- [47] Zhang J, Zhang M, Zeng Y, et al. Single Fe Atom on Hierarchically Porous S, N-Codoped Nanocarbon Derived from Porphyrin Enable Boosted Oxygen Catalysis for Rechargeable Zn-Air Batteries[J]. *Small*, 2019, 15(24): e1900307
 - [48] Yuan K, Lutzenkirchen-Hecht D, Li L, et al. Boosting Oxygen Reduction of Single Iron Active Sites via Geometric and Electronic Engineering: Nitrogen and Phosphorus Dual Coordination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(5): 2404-2412
 - [49] Hou Y, Qiu M, Kim M G, et al. Atomically dispersed nickel-nitrogen-sulfur species anchored on porous carbon nanosheets for efficient water oxidation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1392
 - [50] Chen Y, Ji S, Zhao S, et al. Enhanced oxygen reduction with single-atomic-site iron catalysts for a zinc-air battery and hydrogen-air fuel cell[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5422
 - [51] Tang Y, Chen W, Shi J, et al. Nitrogen and boron coordinated single-atom catalysts for low-temperature CO/NO oxidations[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(27): 15329-15345
 - [52] Nishimura S, Dinh S, Miyazato I, et al. High-throughput screening and literature data-driven machine learning-assisted investigation of multi-component La₂O₃-based catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(9): 2766
 - [53] Khatamirad M, Fako E, De S, et al. Data-driven Design of Enhanced In-based Catalyst for CO₂ to Methanol Reaction[J]. *ChemCatChem*, 2023, 15(16): e202300570
 - [54] Park H, Kim Y, Choi S, et al. Data driven computational design of stable oxygen evolution catalysts by DFT and machine learning: Promising electrocatalysts[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 91: 645-655
 - [55] Luo Z, Peng J, Mu Y, et al. Design of Cr-PNP catalysts for ethylene tri-/tetramerization assisted by a data-driven approach[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 428: 115127
 - [56] Boonpalit K, Wongnongwa Y, Prommin C, et al. Data-Driven Discovery of Graphene-Based Dual-Atom Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction with Graph Neural Network and DFT Calculations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(10): 12936-12945
 - [57] Wei C, Shi D, Yang Z, et al. Data-driven design of double-atom catalysts with high H₂ evolution activity/CO₂ reduction selectivity based on simple features[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(34): 18168-18178
 - [58] Zhou L, Tian P, Zhang B, et al. Data-driven rational design of single-atom materials for hydrogen evolution and sensing[J]. *Nano Research*, 2023, 17(4): 3352-3358
 - [59] 李震宇, 贺伟, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. *化工进展*, 2005, 17(2): 192

- [60] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864-B871
- [61] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133-A1138
- [62] Gilbert T L. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials[J]. Physical Review B, 1975, 12(6): 2111-2120
- [63] Argaman N, Makov G. Density functional theory: An introduction[J]. American Journal of Physics, 2000, 68(1): 69-79
- [64] Kresse G F J. Efficient iterative schemes for abinitio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186
- [65] Kresse G F J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(2): 15–50
- [66] Krause M, Dent E W, Bear J E, et al. Ena/VASP proteins: regulators of the actin cytoskeleton and cell migration[J]. Annual Review of Cell and Developmental Biology, 2003, 19: 541-564
- [67] Butt E, Abel K, Krieger M, et al. cAMP- and cGMP-dependent protein kinase phosphorylation sites of the focal adhesion vasodilator-stimulated phosphoprotein (VASP) in vitro and in intact human platelets[J]. Journal of Biological Chemistry, 1994, 269(20): 14509-14517
- [68] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. J Chem Phys, 2010, 132(15): 154104
- [69] 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]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(10): 7333-7341
- [70] Wang V, Xu N, Liu J-C, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. Computer Physics Communications, 2021, 267: 108033
- [71] Momma K, Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. Journal of Applied Crystallography, 2011, 44(6): 1272-1276
- [72] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9901-9904
- [73] Henkelman G, Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000,

- 113(22): 9978-9985
- [74] Heyden A, Bell A T, Keil F J. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(22): 224101
- [75] Tang W, Sanville E, Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(8): 084204
- [76] Deringer V L, Tchougreeff A L, Dronskowski R. Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(21): 5461-5466
- [77] Han X, Zhang Z, Xu X. Single atom catalysts supported on N-doped graphene toward fast kinetics in Li-S batteries: a theoretical study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 12225-12235
- [78] Maintz S, Deringer V L, Tchougreeff A L, et al. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2016, 37(11): 1030-1035
- [79] Bustillo-Lecompte C. *Advanced Oxidation Processes Applications, Trends, and Prospects*[M]. IntechOpen, 2020
- [80] Medford A J, Vojvodic A, Hummelshøj J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 36-42
- [81] Bligaard T, Nørskov J K, Dahl S, et al. The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(1): 206-217
- [82] 夏杰桢, 曹蓉, 吴琪. 机器学习结合密度泛函理论计算在材料科学中的研究进展[J]. *化学通报*, 2022, 85(10): 1224
- [83] Kramer O. *Machine Learning for Evolution Strategies*[M]. 2016
- [84] Varoquaux G, Buitinck L, Louppe G, et al. Scikit-learn: Machine Learning Without Learning the Machinery[J]. *GetMobile: Mobile Computing and Communications*, 2015, 19(1): 29-33
- [85] Chen T, Guestrin C. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System [Z]. *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*. 2016: 785-794.10.1145/2939672.2939785
- [86] Gao Z, Zhang H, Mao G, et al. Screening for lead-free inorganic double perovskites with suitable band gaps and high stability using combined machine learning and DFT calculation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150916
- [87] Gong J, Chu S, Mehta R K, et al. XGBoost model for electrocaloric temperature change prediction in ceramics[J]. *npj Computational Materials*, 2022, 8(1): 140

- [88] Chattoraj J, Hamadicharef B, Kong J F, et al. Theory-Guided Machine Learning to Predict the Performance of Noble Metal Catalysts in the Water-Gas Shift Reaction[J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(16): e202200355
- [89] Ward L, Dunn A, Faghaninia A, et al. Matminer: An open source toolkit for materials data mining[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 152: 60-69
- [90] Yang W, Gao Z, Ding X, et al. The adsorption characteristics of mercury species on single atom iron catalysts with different graphene-based substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 940-951
- [91] Liu M, Liu C, Gouse Peera S, et al. Catalytic oxidation mechanism of CO on FeN₂-doped graphene[J]. *Chemical Physics*, 2022, 559: 111536
- [92] Khorasani M, Abdou M, Fernández J H. *Web Application Development with Streamlit*[M]. Apress, 2022
- [93] Bader R F W. *Atoms in Molecules*[J]. American Chemical Society, 1985, 18: 9-15
- [94] Sanville E, Kenny S D, Smith R, et al. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2007, 28(5): 899-908
- [95] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. *Computational Materials Science*, 2006, 36(3): 354-360
- [96] Yang W, Xu S, Ma K, et al. Geometric structures, electronic characteristics, stabilities, catalytic activities, and descriptors of graphene-based single-atom catalysts[J]. *Nano Materials Science*, 2020, 2(2): 120-131
- [97] Hammer B, Norskov J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. *Nature*, 1995, 376(20): 238-240
- [98] Hammer B, Norskov J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces[J]. *Surface Science*, 1995, 343(3): 211-220
- [99] Hammer B, Nørskov J K. *Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculations and Concepts*[J]. *Advances in Catalysis*, 2000, 45: 71-129
- [100] Xu H, Cheng D, Cao D, et al. A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(5): 339-348
- [101] Janthon P, Kozlov S M, Vines F, et al. Establishing the Accuracy of Broadly Used Density Functionals in Describing Bulk Properties of Transition Metals[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(3): 1631-1640
- [102] Yang W, Zhou B, Chen L, et al. Coordination engineering for single-atom catalysts in bifunctional oxidation NO and mercury[J]. *Fuel*, 2023, 349: 128751
- [103] Yang W, Feng Y, Chen X, et al. Understanding Trends in the NO Oxidation Activity of Single-

- Atom Catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108744
- [104] Yang W, Chen X, Feng Y, et al. Understanding trends in the mercury oxidation activity of single-atom catalysts[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(6): 2041-2050
- [105] Yang W, Zhou B, Zhang Y, et al. A novel low-temperature Fe-Fe double-atom catalyst for a “fast SCR” reaction[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 533: 112769
- [106] Kozuch S, Shaik S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model[J]. *Account of Chemical Research*, 2011, 44(2): 101–110
- [107] Artanto Y, Jansen J, Pearson P, et al. Performance of MEA and amine-blends in the CSIRO PCC pilot plant at Loy Yang Power in Australia[J]. *Fuel*, 2012, 101: 264-275
- [108] Xiang C, Peng C, Xu X, et al. Catalytic oxidation of NO over LaMnO₃(001) surface: A DFT-based study[J]. *Physica Scripta*, 2021, 96(12): 125406
- [109] Li X, Gao H. Influence of Ce doping on catalytic oxidation of NO on LaCoO₃ (011) surface: A DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 499: 143866
- [110] Liu H, Zhang Z, Yuan Q, et al. New frontiers in heterogeneous Hg⁰ oxidation by O₂ over catalytic single-Fe site on boron-vacancy of h-BN: A density functional theory study[J]. *Fuel*, 2023, 333: 126335
- [111] Liu S, Xu M, Chen Y, et al. DFT simulation-based screening of single transition metals supported on g-C₃N₄ for the catalytic oxidation of Hg⁰[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121456
- [112] Zhou Y, Gao J, Gui Y, et al. Prediction of formation energies of UC₄C₄-type compounds from Magpie feature descriptor-based machine learning approaches[J]. *Optical Materials: X*, 2022, 16: 100196
- [113] Tarwidi D, Pudjaprasetya S R, Adytia D, et al. An optimized XGBoost-based machine learning method for predicting wave run-up on a sloping beach[J]. *MethodsX*, 2023, 10: 102119
- [114] 范永东. 模型选择中的交叉验证方法综述[D]; 山西大学, 2017
- [115] Wang Z, Jin J, Liu M. Atomic Charge Schemes Comparison for Fe Single Atom in Graphitic Carbon: Insights from Quantum Simulations and Machine Learning[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(35): 17345-17354
- [116] Montemore M M, Nwaokorie C F, Kayode G O. General screening of surface alloys for catalysis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(13): 4467-4476
- [117] Melisande Fischer J, Hunter M, Hankel M, et al. Accurate prediction of binding energies for two-dimensional catalytic materials using machine learning[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(20): 5109-5120
- [118] Wang Z, Zhong W, Jiang J, et al. Decoupling Analysis of O₂ Adsorption on Metal–N–C

- Single-Atom Catalysts via Data-Driven Descriptors[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(20): 4760-4765
- [119] Shambhawi S, Csányi G, Lapkin A A. Active Learning Training Strategy for Predicting O Adsorption Free Energy on Perovskite Catalysts using Inexpensive Catalyst Features[J]. Chemistry–Methods, 2021, 1(10): 444-450
- [120] Panapitiya G, Avendaño-Franco G, Ren P, et al. Machine-Learning Prediction of CO Adsorption in Thiolated, Ag-Alloyed Au Nanoclusters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(50): 17508-17514
- [121] Malone W, Kara A. Predicting adsorption energies and the physical properties of H, N, and O adsorbed on transition metal surfaces: A machine learning study[J]. Surface Science, 2023, 731: 122252
- [122] Jia G, Ling L, Zhang R, et al. Insights into the relationship between the CO activation over single-atom catalysts and the unpaired d-electronic number of doped transition metal[J]. Applied Surface Science, 2023, 638: 158081
- [123] Tang Y, Chen W, Chai H, et al. Metal- and Nonmetal-Atom-Modified Graphene as Efficient Catalysts for CO Oxidation Reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(17): 10926-10939

附录

附表 1 由 Matminer 生成的 132 个 Magpie 特征及其描述

序号	Magpie 特征	Magpie 特征描述（含义）
1	MagpieData minimum Number	最小原子序数
2	MagpieData maximum Number	最大原子序数
3	MagpieData range Number	原子序数范围
4	MagpieData mean Number	平均原子序数
5	MagpieData avg_dev Number	原子序数平均偏差
6	MagpieData mode Number	原子序数的模
7	MagpieData minimum MendeleevNumber	最小门捷列夫数
8	MagpieData maximum MendeleevNumber	最大门捷列夫数
9	MagpieData range MendeleevNumber	门捷列夫数范围
10	MagpieData mean MendeleevNumber	平均门捷列夫数
11	MagpieData avg_dev MendeleevNumber	门捷列夫数平均偏差
12	MagpieData mode MendeleevNumber	门捷列夫数的模
13	MagpieData minimum AtomicWeight	最小原子质量
14	MagpieData maximum AtomicWeight	最大原子质量
15	MagpieData range AtomicWeight	原子质量范围
16	MagpieData mean AtomicWeight	平均原子质量
17	MagpieData avg_dev AtomicWeight	原子质量平均偏差
18	MagpieData mode AtomicWeight	原子质量的模
19	MagpieData minimum MeltingT	最低熔化温度
20	MagpieData maximum MeltingT	最高熔化温度
21	MagpieData range MeltingT	熔化温度范围
22	MagpieData mean MeltingT	平均熔化温度
23	MagpieData avg_dev MeltingT	熔化温度平均偏差
24	MagpieData mode MeltingT	融化温度的模
25	MagpieData minimum Column	最小元素周期表列
26	MagpieData maximum Column	最大元素周期表列
27	MagpieData range Column	元素周期表列范围
28	MagpieData mean Column	平均元素周期表列
29	MagpieData avg_dev Column	元素周期表列平均偏差
30	MagpieData mode Column	元素周期表列的模

31	MagpieData minimum Row	最小元素周期表行
32	MagpieData maximum Row	最大元素周期表行
33	MagpieData range Row	元素周期表行范围
34	MagpieData mean Row	平均元素周期表行
35	MagpieData avg_dev Row	元素周期表行平均偏差
36	MagpieData mode Row	元素周期表行的模
37	MagpieData minimum CovalentRadius	最小共价半径
38	MagpieData maximum CovalentRadius	最大共价半径
39	MagpieData range CovalentRadius	共价半径范围
40	MagpieData mean CovalentRadius	平均共价半径
41	MagpieData avg_dev CovalentRadius	共价半径平均偏差
42	MagpieData mode CovalentRadius	共价半径的模
43	MagpieData minimum Electronegativity	最小电负性
44	MagpieData maximum Electronegativity	最大电负性
45	MagpieData range Electronegativity	电负性范围
46	MagpieData mean Electronegativity	平均电负性
47	MagpieData avg_dev Electronegativity	电负性平均偏差
48	MagpieData mode Electronegativity	电负性的模
49	MagpieData minimum NsValence	最小填满 s 轨道数
50	MagpieData maximum NsValence	最大填满 s 轨道数
51	MagpieData range NsValence	s 轨道数填满范围
52	MagpieData mean NsValence	平均 s 轨道填满数
53	MagpieData avg_dev NsValence	s 轨道填满数平均偏差
54	MagpieData mode NsValence	s 轨道填满数的模
55	MagpieData minimum NpValence	最小填满 p 轨道数
56	MagpieData maximum NpValence	最大填满 p 轨道数
57	MagpieData range NpValence	p 轨道数填满范围
58	MagpieData mean NpValence	平均 p 轨道填满数
59	MagpieData avg_dev NpValence	p 轨道填满数平均偏差
60	MagpieData mode NpValence	p 轨道填满数的模
61	MagpieData minimum NdValence	最小填满 d 轨道数
62	MagpieData maximum NdValence	最大填满 d 轨道数
63	MagpieData range NdValence	d 轨道数填满范围
64	MagpieData mean NdValence	平均 d 轨道填满数

65	MagpieData avg_dev NdValence	d 轨道填满数平均偏差
66	MagpieData mode NdValence	d 轨道填满数的模
67	MagpieData minimum NfValence	最小填满 f 轨道数
68	MagpieData maximum NfValence	最大填满 f 轨道数
69	MagpieData range NfValence	f 轨道数填满范围
70	MagpieData mean NfValence	平均 f 轨道填满数
71	MagpieData avg_dev NfValence	f 轨道填满数平均偏差
72	MagpieData mode NfValence	f 轨道填满数的模
73	MagpieData minimum NValence	最小价电子数
74	MagpieData maximum NValence	最大价电子数
75	MagpieData range NValence	价电子数范围
76	MagpieData mean NValence	平均价电子数
77	MagpieData avg_dev NValence	价电子数平均偏差
78	MagpieData mode NValence	价电子数的模
79	MagpieData minimum NsUnfilled	最小未填满 s 轨道数
80	MagpieData maximum NsUnfilled	最大未填满 s 轨道数
81	MagpieData range NsUnfilled	未填满 s 轨道数范围
82	MagpieData mean NsUnfilled	平均未填满 s 轨道数
83	MagpieData avg_dev NsUnfilled	未填满 s 轨道数平均偏差
84	MagpieData mode NsUnfilled	未填满 s 轨道数的模
85	MagpieData minimum NpUnfilled	最小未填满 p 轨道数
86	MagpieData maximum NpUnfilled	最大未填满 p 轨道数
87	MagpieData range NpUnfilled	未填满 p 轨道数范围
88	MagpieData mean NpUnfilled	平均未填满 p 轨道数
89	MagpieData avg_dev NpUnfilled	未填满 p 轨道数平均偏差
90	MagpieData mode NpUnfilled	未填满 p 轨道数的模
91	MagpieData minimum NdUnfilled	最小未填满 d 轨道数
92	MagpieData maximum NdUnfilled	最大未填满 d 轨道数
93	MagpieData range NdUnfilled	未填满 d 轨道数范围
94	MagpieData mean NdUnfilled	平均未填满 d 轨道数
95	MagpieData avg_dev NdUnfilled	未填满 d 轨道数平均偏差
96	MagpieData mode NdUnfilled	未填满 d 轨道数的模
97	MagpieData minimum NfUnfilled	最小未填满 f 轨道数
98	MagpieData maximum NfUnfilled	最大未填满 f 轨道数

99	MagpieData range NfUnfilled	未填满 f 轨道数范围
100	MagpieData mean NfUnfilled	平均未填满 f 轨道数
101	MagpieData avg_dev NfUnfilled	未填满 f 轨道数平均偏差
102	MagpieData mode NfUnfilled	未填满 f 轨道数的模
103	MagpieData minimum NUnfilled	最小未填满价轨道数
104	MagpieData maximum NUnfilled	最大未填满价轨道数
105	MagpieData range NUnfilled	未填满价轨道数范围
106	MagpieData mean NUnfilled	平均未填满价轨道数
107	MagpieData avg_dev NUnfilled	未填满价轨道数平均偏差
108	MagpieData mode NUnfilled	未填满价轨道数的模
109	MagpieData minimum GSvolume_pa	元素固体最小 DFT 计算体积
110	MagpieData maximum GSvolume_pa	元素固体最大 DFT 计算体积
111	MagpieData range GSvolume_pa	元素固体 DFT 计算体积范围
112	MagpieData mean GSvolume_pa	平均元素固体 DFT 计算体
113	MagpieData avg_dev GSvolume_pa	元素固体 DFT 计算体积平均偏差
114	MagpieData mode GSvolume_pa	元素固体 DFT 计算体积的模
115	MagpieData minimum GSbandgap	元素固体最小 DFT 带隙
116	MagpieData maximum GSbandgap	元素固体最大 DFT 带隙
117	MagpieData range GSbandgap	元素固体 DFT 带隙范围
118	MagpieData mean GSbandgap	平均元素固体 DFT 带隙
119	MagpieData avg_dev GSbandgap	元素固体 DFT 带隙平均偏差
120	MagpieData mode GSbandgap	元素固体 DFT 带隙的模
121	MagpieData minimum GSmagmom	元素固体最小磁矩
122	MagpieData maximum GSmagmom	元素固体最大磁矩
123	MagpieData range GSmagmom	元素固体磁矩范围
124	MagpieData mean GSmagmom	平均元素固体磁矩
125	MagpieData avg_dev GSmagmom	元素固体磁矩平均偏差
126	MagpieData mode GSmagmom	元素固体磁矩的模
127	MagpieData minimum SpaceGroupNumber	最小空间组数
128	MagpieData maximum SpaceGroupNumber	最大空间组数
129	MagpieData range SpaceGroupNumber	空间组数范围
130	MagpieData mean SpaceGroupNumber	平均空间组数
131	MagpieData avg_dev SpaceGroupNumber	空间组数平均偏差
132	MagpieData mode SpaceGroupNumber	空间组数的模

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

发表的学术论文

- [1] Coordination engineering for single-atom catalysts in bifunctional oxidation NO and mercury[J]. *Fuel*, 2023, 349, 128751 (SCI 收录号: 001009847300001, 影响因子: 7.4), 导师外第一作者
- [2] Coordination Engineering of Single-Atom Iron Catalysts for Oxygen Evolution Reaction[J]. *ChemCatChem*, 2022, e202201016 (SCI 收录号: 000872148500001, 影响因子: 4.5), 导师外第一作者
- [3] A novel low-temperature Fe-Fe double-atom catalyst for a “fast SCR” reaction[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 533, 112769 (SCI 收录号: 000882527500004, 影响因子: 4.6), 导师外第一作者
- [4] Precise Coordination of High-Loading Fe Single-Atom with Sulfur Boosts Selective Generation of Nonradicals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2024, 121(4): e2309102121 (SCI 收录号: 00116484140000, 影响因子: 12.8), 第二作者
- [5] Why Is C–C Coupling in CO₂ Reduction Still Difficult on Dual-Atom Electrocatalysts?[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13, 9695-9705 (SCI 收录号: 001025899000001, 影响因子: 12.9), 导师外第二作者
- [6] NO Oxidation Using H₂O₂ at a Single-Atom Iron Catalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127, 13011-13020 (SCI 收录号: 001019011000001, 影响因子: 3.7), 导师外第二作者
- [7] Surface states of dual-atom catalysts should be considered for analysis of electrocatalytic activity[J]. *Communications Chemistry*, 2023, 6, 6 (SCI 收录号: 000945709900001, 影响因子: 5.9), 导师外第二作者
- [8] Rapid Hierarchical Screening for Promising Ternary and Quaternary Inorganic Solid-State Electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126, 15996-16005 (SCI 收录号: 000854512400001, 影响因子: 3.7), 导师外第三作者
- [9] Effects of Intermetal Distance on the Electrochemistry-induced Surface Coverage of M–N–C Dual-Atom Catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2023, 59, 10761 (SCI 收录号: 001049281800001, 影响因子: 4.9), 导师外第三作者
- [10] Design of single-atom catalysts for NO oxidation using OH radicals[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11, 23249 (SCI 收录号: 001082554200001, 影响因子: 11.9), 导师外第三作者
- [11] The CatMath: an online predictive platform for thermal + electrocatalysis[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, <https://doi.org/10.1007/s>

- 11705-023-2371-3 (SCI 收录号: 001119292100001, 影响因子: 4.8), 第四作者
- [12] 配位环境调控的催化氧化 NO 单原子铁催化剂筛选, 2022 年中国工程热物理学会学术会议论文[C]. 燃烧学, 224464 第一作者
- [13] 轴向配位调控的催化氧化 NO 单原子铁催化剂筛选, 2023 年中国工程热物理学会学术会议论文[C]. 燃烧学, 234540 第一作者

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	刘彦丰	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 1	高正阳	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 2	马凯	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 3	叶陈良	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 4	陈嵩涛	高级工 程师	苏州西热节能 环保技术有限 公司	动力工程及工程 热物理