



基于结构描述符的催化剂理论设计研究进展

王甲一^{1†}, 车春霞^{2†}, 朱吉钦¹, 许昊翔¹, 程道建^{1*}

1. 北京化工大学, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029

2. 中国石油化工研究院兰州化工研究中心, 兰州 730060

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: chengdj@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2024-06-26; 接受日期: 2024-09-14; 网络版发表日期: 2024-10-14

国家重点研发计划(2021YFA1500501)资助项目

摘要 非均相催化剂在化学工业中占有十分重要的地位, 但其表面结构较为复杂, 采用传统“试错法”研发高效非均相催化剂会耗费大量的实验或者计算资源。根据密度泛函理论(DFT)构建“结构描述符”定量表示催化剂“表面结构-催化性能”间的关联, 通过调控催化剂结构特征即可完成催化剂的理论设计, 可大幅提高催化剂的研发效率。本文以单原子催化剂、合金催化剂、颗粒催化剂为例, 展示了催化剂元素组成、形貌尺寸等对催化性能的本质影响, 详细介绍了不同尺度催化剂上常见的电子结构、几何结构特征参数和“结构描述符”构建过程, 阐述了近些年基于“结构描述符”的非均相催化剂的理论设计研究进展, 并讨论了“结构描述符”在催化剂理论设计中的局限性和未来发展方向。

关键词 密度泛函理论, 非均相催化剂, 催化剂设计, 描述符

1 引言

非均相催化剂因易于分离、可回收和再利用的优点而广泛应用于化学工业中, 开发合适的催化剂是催化过程工业化的关键环节, 但由于非均相催化剂复杂的表面结构和有限的原位表征方法, 采用传统的“试错法”进行催化剂设计具有效率低、成本高、周期长等问题^[1]。

采用基于密度泛函理论(DFT)的计算手段, 从分子水平研究催化剂表面上的反应过程, 建立催化材料与反应中间体间的关联, 可有效缩短催化剂研发周期。Sabatier等人^[2]提出, 反应物与催化剂的结合不能太强

也不能太弱; 例如Nørskov等人^[3]发现析氢反应(HER)中的H吸附能与电流密度呈火山图分布, 当H吸附能接近0 eV时, 对应的催化剂具有最优的HER活性。此外Brønsted–Evans–Polanyi (BEP)关系^[4–6]说明, 催化剂表面上吸附物和过渡态能量都受表面金属的影响, 因此反应热和活化能之间存在一定的线性关系, 可通过计算反应中相关物质的吸附能来预测各步骤反应能垒; Nørskov课题组^[7]指出, 过渡金属表面上各分子的吸附能与其中心原子吸附能间存在明显线性关系。采用一系列的拟合关系, 只需要计算特定分子的吸附能即可完成催化剂性能理论预测, 研究人员将吸附能作为“描述符”大范围应用于催化剂设计中。例如, Nørskov课题

引用格式: Wang J, Che C, Zhu J, Xu H, Cheng D. Research progress on the theoretical design of catalysts based on structure descriptors. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2071–2082, doi: 10.1360/SSC-2024-0142

组^[8]以甲基吸附能为“描述符”评估合金在乙炔选择性加氢反应中的选择性, 结合催化剂成本和稳定性发现了潜在的NiZn催化剂; Janik等人^[9]以苯吸附能为“描述符”预测Ni₅Ga₃和Ni₃Ga金属间化合物可应用在苯加氢生成环己烯反应中, 在Michel等人^[10]以碳原子和氧原子的吸附能为“描述符”, 从294种稀释合金中筛选出了12种潜在的高活性醇脱氢催化剂. 虽然采用吸附能为“描述符”可大幅度提高催化剂研发效率, 但吸附能的获取仍需要一定的计算资源, 在实验测定上也存在困难, 且这一方法未从本质上揭示催化剂的构效关系.

20世纪90年代, Hammer和Nørskov^[11]联合提出d带中心理论, 即金属的d带中心越接近费米能级, 对应吸附物与金属间的作用力越强, 这一理论成功将吸附物的吸附能与催化剂表面电子结构关联起来, 考虑到电子填充数^[11]、配位数^[12]、原子间距离^[13]等因素都会影响d轨道位形状, 导致d带中心发生迁移, 进而改变吸附能, 因此研究人员基于d带中心理论引入“结构描述符”(ϕ)^[14], 即以催化剂表面结构固有性质为自变量, 在结构和催化性能间建立具有物理化学意义的数学模型, 定量描述“表面结构-催化性能”间的关联, 节省了获取吸附能所需的实验或计算资源, 有望在较短时间内实现催化剂的高通量筛选或理论设计. 本文主要综述近年来“结构描述符”在单原子、合金、颗粒等不同构型催化剂上的应用, 以简要介绍“结构描述符”在不同尺度催化材料领域的研究进展.

2 “结构描述符”设计原则

对于催化剂来说, 表面结构对催化性能的影响主要分为“几何效应”和“电子效应”^[15]. “几何效应”通过调控活性原子周围的几何环境改变催化剂的性能或反应物质在表面的吸附情况, “电子效应”则是通过调控活性原子的电子状态来改变催化剂的性能或反应物质在表面的吸附情况. “结构描述符”的设计整体流程为首先根据化学反应特征和反应中间物质间的线性关系找到反应关键物质, 如Jiao等人^[16]通过计算发现氮气还原反应(NRR)中的决势步是NNH*的形成步骤, 由此认为NRR的活性会受到NNH吸附强度的影响; Studt^[8]因为甲基(CH₃)吸附能与碳氢化合物吸附能线性相关而假设CH₃为乙炔选择性加氢反应的关键物质; Liu等人^[17]计算发现氧还原反应(ORR)中各含氧物质吸附能

均可通过O和OH的吸附能表示, 因此将O和OH作为单、双、三原子催化剂在ORR中的关键物质. 然后选取催化剂某些特定结构特征参数关联关键物质的吸附能, 基于BEP关系定量描述催化剂的构效关系.

目前主要存在两种“结构描述符”构建方法, 一种采用半经验的方式选取代表催化剂电子结构或几何结构的特征参数, 通过加减乘除的方式将其组合为“结构描述符”^[18-21], 另一种是基于机器学习筛选独立的特征参数预测催化剂性能. 例如, Wang等人^[22]通过机器学习预测碳原子和氧原子的吸附能, 进而筛选适用于C1催化的二元合金材料; Huang等人^[23]基于15000个数据集, 采用预测了原子催化剂在CO₂电还原反应中的表现. 通过机器学习“黑盒子”方式预测催化剂性能, 预测结果缺乏一定的物理化学意义, 因此研究人员进一步尝试通过机器学习建立具有明确物理化学意义的“结构描述符”. 例如, Andersen等人^[24]通过皮尔森相关系数筛选出包括d带宽度、电荷迁移能在内的24种特征参数, 并通过SISSO构建了可以描述掺杂IrO₂和RuO₂上析氧反应(OER)中各中间物质吸附能的“结构描述符”; Li等人^[25]结合机器学习和第一性原理数据库, 以价电子数、晶格常数和拓扑配位不饱和度构建“结构描述符”描述金属催化剂在中的结构敏感性问题, 预测各种分子在金属催化剂上的活化能垒.

3 单原子催化剂

自2011年张涛院士课题组^[26]提出“单原子催化”的概念后, 单原子催化剂(SAC)因其金属利用率高、活性位点组成均一等特点在反应过程中表现出了较高的催化性能^[27,28], 并逐渐成为非均相催化剂的研究热点. 如图1所示, 中心原子以孤立原子形态分布在催化剂中, 反应物通常直接与中心原子直接相互作用进行反应, 所以中心原子性质会显著影响催化剂的催化性能. 另外, 近邻原子与中心原子进行配位, 所以近邻原子与中心原子间存在较强的电子相互作用, 通过调控中心原子附近的局域环境也可以改变催化剂的催化性能^[29]. 研究人员通过价电子、电负性、配位数等结构参数^[30]构建“结构描述符”, 进行单原子催化剂的理论设计. 根据基底材料的不同, 可以将单原子催化剂大致分为两类, 一类是MoS₂负载型单原子催化剂, 另一类是石墨烯负载型单原子催化剂.

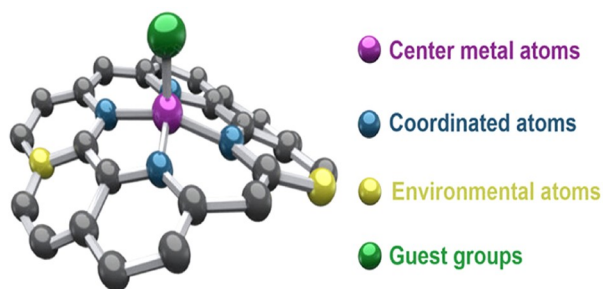


图 1 (网络版彩图)单原子催化剂示意图^[29]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration for single atom catalysts [29].

3.1 MoS₂负载型单原子催化剂

Xu等人^[30]采取DFT计算了28种MoS₂边缘位点负载的单原子催化剂(图2a)在水解离反应中的性能, 采用中心原子d轨道填充电子数(θ_d)、中心原子电负性(E_{TM})、第一近邻Mo原子和S原子的电负性和配位数(E_{Mo} , E_S , n_{Mo} , n_S)构建了反映活性中心及其局域环境的 ϕ , 并预测MoS₂基单原子催化剂的OER活性, 结果发现当 ϕ 位于110~120区间时, 催化剂的OER活性与IrO₂相当(图2b), 由此筛选出了Pt修饰的T1型MoS₂基催化剂。

$$\phi = \theta_d \times (E_M + \alpha \times (n_{Mo} \times E_{Mo}) + (n_S \times E_S)) \quad (1)$$

Zhang等人^[31]通过向MoS₂层间掺杂过渡金属原子(图2c)的方式来调控中催化剂表面吸附的Fe原子自旋态, 进而改变MoS₂负载型Fe单原子催化剂在电催化氮还原反应(eNRR)的活性。计算发现掺杂金属会通过S-Mo-S层向表面Fe原子转移电荷, 导致Fe的自旋态发生变化, 因此作者选取掺杂金属的d轨道填充电子数(θ_d)和电负性(χ_{TM})构建 ϕ 来预测催化剂活性, 并提出当 ϕ 位于2.75附近时Fe单原子的eNRR活性达到最优(图2d)。

$$\phi = \sqrt{\theta_d \times \chi_{TM}} \quad (2)$$

3.2 石墨烯负载型单原子催化剂

随着计算机技术的迅速发展, 通过机器学习(ML)进行结构参数敏感性分析也成为构建 ϕ 的一种有效手段。Xu等人^[14]选取与中心原子、局域环境电子结构和几何结构有关的15个特征参数(表1)揭示不同石墨烯负载型单原子催化剂结构与HER、OER和ORR活性之间的关系, 通过皮尔森相关系数可知 θ_d , $L-1$, E_S , pKa是影响水解离反应的最重要参数, 由此构建“结构

表 1 机器学习模型初始参数

Table 1 Initial features for a machine learning model

种类	特征参数	参数缩写
中心原子性质	原子数	Num
	相对原子质量	M
	d轨道价电子数	θ_d
	泡利电负性	E_M
	第一电离能	IE
	电子亲和能	EA
	共价半径	R_M
	元素周期数-1	$L-1$
局域环境性质	族序数	B
	配位数	n_C, n_N
	近邻原子泡利电负性之和	E_S
	活性中心泡利电负性平均值	E_{ave}
	近邻原子原子半径之和	R_s
	近邻原子pKa之和	pKa
	近邻原子价电子数之和	V_s

描述符” ϕ'_{OH} 和 ϕ'_{H^+} 单原子催化剂结构如图3a所示。

如图3b, c所示, 对于吡啶-4N石墨烯单原子催化剂, 当 ϕ'_{OH} 位于9~13区间时催化剂表现出较高的ORR活性, 如Ir/Fe/Rh/Zn单原子催化剂; 对于吡咯-4N石墨烯单原子来说, 当 ϕ 位于8~11区间时则表现出优越的ORR活性, 如Fe/Cr单原子催化剂。图3d, e预测了OER的活性, 在10~13的区间内单原子催化剂的OER活性优于IrO₂催化剂。另外, 作者基于“结构描述符”预测了其他结构的石墨烯单原子催化剂, 发现Cu/Ag-SV-3C, Ni/Pd-DV-4C, Rh/Ir-吡啶-4N和Mn/Rh-吡咯-4N等都具有较高的OER活性; 对于HER, 图3f, g显示, 当 ϕ'_{H^+} 达到最优时, 催化剂的过电势可达到0 eV, Nb/Rh/Au-SV-3C, Mo-DV-4C, Y/Cd-吡啶-4N和Ti/Y/Rh/Ir-吡咯-4N的HER活性与Pt相当。该组“结构描述符”不仅适用于石墨烯负载型单原子催化剂, 还可推广到小型、中型和大型环状复合物负载型单原子催化剂以及其他碳化物负载型单原子催化剂。

$$\phi'_{OH} = \alpha_g \theta_d \times \frac{E_M + \frac{1}{L-1}(n_N \times E_N + n_C \times E_C)}{E_O} \quad (3)$$

$$\phi'_{H^+} = \alpha_g \theta_d \times \frac{E_M + \frac{1}{L-1}(n_N \times E_N + n_C \times E_C)}{E_H} \quad (4)$$

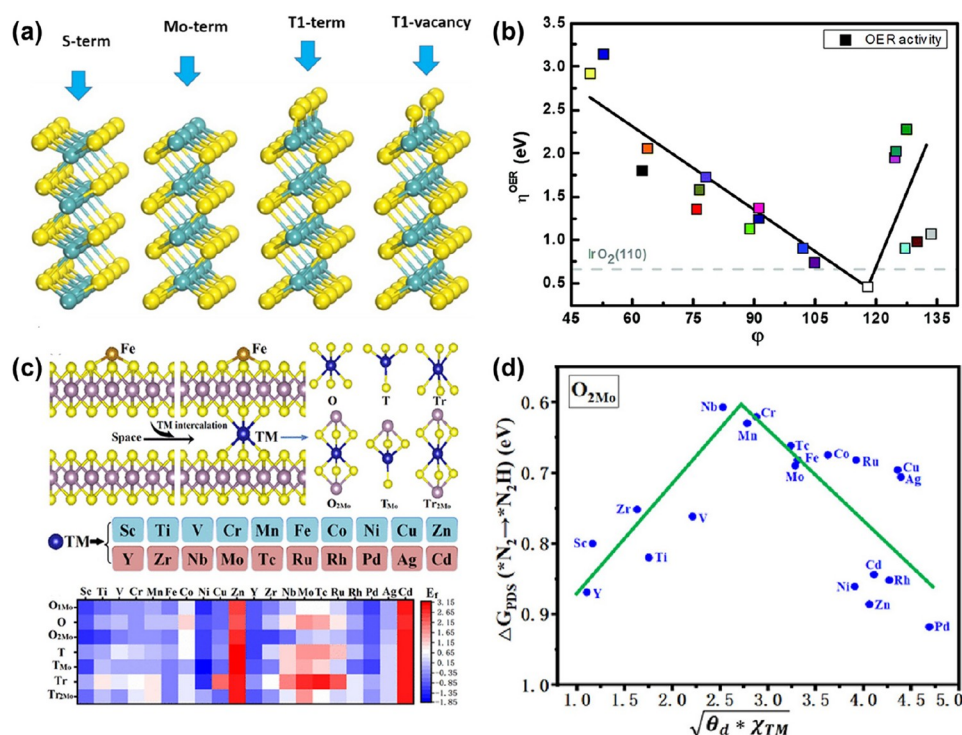


图2 (网络版彩图) (a) MoS₂边缘位点负载的SAC结构示意图^[30], (b) ϕ 与OER过电势的火山型关系图^[30], (c)过渡金属掺杂MoS₂负载型Fe SAC结构示意图^[31], (d) ϕ 与决势步(PDS)反应热的火山型关系图^[31]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic illustration for MoS₂ edge supported SAC [30], (b) the volcano relationship for OER overpotentials versus ϕ [30], (c) schematic illustration for transition metal atom doped MoS₂ bilayer supported Fe SAC [31], (d) the volcano relationship for free energy changes of the potential-determining step versus ϕ [31].

除了表1中提及的结构特征参数外, Bader电荷^[32]、中心原子与配位原子间距离^[33]等也可作为自变量构建 ϕ 。虽然采用的结构参数大致相同, 但不同构型载体对应的“结构描述符”表达式略有不同。例如Deng等人^[34]以吸附态OOH中O—O键长度为 ϕ ($\phi = R_{O-O}$)分析了酸性/碱性条件下石墨C₃N₄负载型单原子催化剂的ORR活性; Chen等人^[35]采用d带中心(ε_d)、最外层电子数(N_e)、氧化物生成焓($H_{O,xf}$)、d带和p带电子数(θ_{dp})、原子半径(r)、电负性(χ)等参数构建 ϕ ($\phi = \frac{\varepsilon_d d}{N_e H_{O,xf} \theta_{dp}} \left(\frac{r_M}{\chi_M} + \frac{r_N}{\chi_N} \right)$)关联掺杂了4个N原子的氮化碳负载型单原子催化剂的ORR/OER过电势; Niu等人^[36]以中心原子d带电子数(N_e)和电负性(N_m)乘积为 ϕ ($\phi = N_e \times N_m$)描述ORR/OER活性。

对于石墨烯负载型单原子催化剂, 除了调控第一近邻配位外, 缺陷工程、杂原子掺杂等方式也会改变局域电子分布情况, 进而影响活性中心催化性能。例

如Jiang等人^[37]发现在ORR中缺陷型Fe-N-C催化剂的Fe位点上预吸附的OH会改变Fe(OH)N₄和反应中间体*OH之间的电子分布情况, 从而影响ORR活性, 因此作者选取Fe—OH的键长和Fe与缺陷的距离构建 ϕ 来预测缺陷Fe-N-C催化剂的ORR活性。Liu等人^[38]通过DFT计算分析了100种掺杂了S、P、B的Fe-N-C单原子催化剂的ORR活性, 发现配位环境和杂原子会影响Fe与*O₂/OH中间体间的杂化轨道, 进而改变催化剂的ORR活性, 作者选取Fe—O键长、Fe的自旋态d轨道能隙、d带中心和Fe的价态作为 ϕ 来描述ORR活性, 预测并证实了第一配位P和第二配位S间的协同作用可以明显提高ORR活性。

3.3 其他负载型单原子催化剂

除了常见的MoS₂和石墨烯负载型单原子催化剂外, 还存在许多其他类型的单原子催化剂, 如金属有机框架材料负载型单原子催化剂^[39]、共价有机框架负

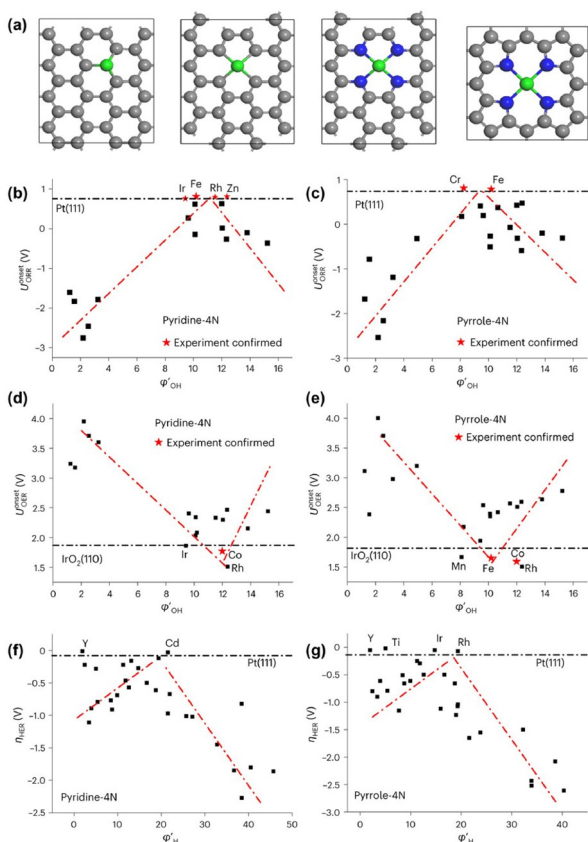


图 3 (网络版彩图) (a) 石墨烯负载型SAC示意图: 与三个碳原子相邻的单缺陷结构(SV-3C), 与四个碳原子相邻的双缺陷结构(DV-4C), 四个吡啶氮原子结构(吡啶-4N)和四个吡咯氮原子结构(吡咯-4N)。其中绿色、蓝色和灰色球分别表示过渡金属、N和C原子; (b, c) 吡啶-4N和吡咯-4N结构的石墨烯负载型SAC ORR理论起始电位和描述符 ϕ'_{OH} 间的关系; (d, e) 吡啶-4N和吡咯-4N结构的石墨烯负载型SAC OER理论起始电位和描述符 ϕ'_{OH} 间的关系; (f, g) 吡啶-4N和吡咯-4N结构的石墨烯负载型SAC HER理论起始电位和描述符 ϕ'_{H} 间的关系^[14]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic of graphene-supported SACs: single vacancy with three carbon atoms (SV-3C), double vacancy with four carbon atoms (DV-4C), four pyridine nitrogen atoms (pyridine-4N) and four pyrrole nitrogen atoms (pyrrole-4N). Green, TM; blue, N; grey, C; (b, c) theoretical onset potential for the ORR versus the descriptor ϕ'_{OH} for graphene-supported SACs with pyridine-4N and pyrrole-4N local coordination; (d, e) theoretical onset potential for the OER versus the descriptor ϕ'_{OH} for graphene-supported SACs with pyridine-4N and pyrrole-4N local coordination; (f, g) theoretical overpotential for the HER versus the descriptor ϕ'_{H} for graphene-supported SACs with pyridine-4N and pyrrole-4N local coordination ^[14].

载型单原子催化剂^[40]、氧化物负载型催化剂^[41]或单原子合金催化剂^[42]等,“结构描述符”构建流程与MoS₂或石墨烯负载型单原子催化剂基本类似。例如, Gong

等人^[43]通过DFT计算研究了含卟啉SAC在CO₂电还原反应(CO₂RR)中的反应路径,发现CO吸附能与过电势之间存在火山型关系,因此作者选取CO作为关键反应物质,并利用金属的价电子数(V_{M})、原子半径(r_{M})和电负性(E_{M})构建 ϕ 来筛选高效催化剂。

$$\phi = V_{\text{M}} \times E_{\text{M}} / r_{\text{M}} \quad (5)$$

由图4a可知,以 $\phi=5.0$ 为分界线,过电势随 ϕ 呈现火山型变化趋势,且预测性能排序为Co > Fe > Mn > Ni > Cu,与实验结果一致。考虑到CO₂活化解离步骤在CO₂RR中十分重要,因此Iyemperumal等人^[41]尝试寻找可以关联CO₂吸附能的“结构描述符”来进一步预测催化剂在CO₂RR中的表现,并通过Lasso回归发现功函、凝聚能这两个描述符与CO₂吸附能间的关联性最强,拟合方差为0.76。如图4b所示,金属凝聚能、功函与CO₂吸附能均呈现正相关关系。

4 合金催化剂

金属材料作为优秀的催化材料,在石油化工、精细化工、能源化工、绿色化工等领域都具有不可替代的重要地位^[15]。Gao等人^[44]发现采用金属催化剂表面原子价电子、电负性、活性位点配位数等参数可以很好的关联小分子物质的吸附能(CO、CH_x、COH、OH、NH_x、P、F、Cl等),因此在金属材料领域,也可以通过“结构描述符”实现催化剂的理论设计。

向活性金属中掺杂其他过渡金属制备合金催化剂是一种常见的金属催化剂改性方法^[45~48],根据合金催化剂的组成,可将其大致分为贵金属合金催化剂和非贵金属合金催化剂。贵金属合金催化剂是指含有Pd、Pt、Rh、Ag、Ru等贵金属成分的合金材料,由于贵金属价格昂贵、储量稀少,研究人员尝试通过开发经济高效的非贵金属合金催化剂来替代贵金属合金,常见的非贵金属合金催化剂有Co基催化剂^[49]、Ni基催化剂^[48,50]、Cu基催化剂^[51~53]等。“结构描述符”在贵金属合金和非贵金属合金领域都有着较为广泛的应用。

4.1 贵金属合金催化剂

d基合金而广泛应用于乙炔选择性加氢、甲酸分解等一系列反应中^[19,45,54,55]。Yang等人^[19]考虑了五种构型,涉及7种掺杂原子(Ag, Au, Cu, Ni, Ir, Pt和Rh)的Pd基

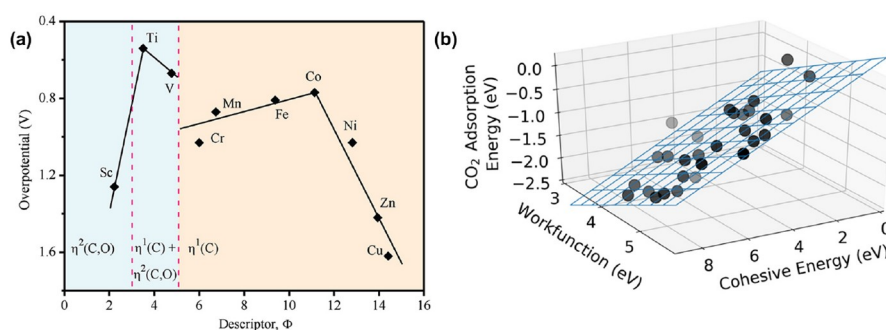


图4 (网络版彩图) (a) CO生成步骤过电势随描述符变化规律^[43]; (b) CO₂吸附能随描述符—过渡金属凝聚能和功函的变化规律^[41]

Figure 4 (Color online) (a) Overpotential for CO formation as a function of the intrinsic descriptor [43]; (b) CO₂ adsorption energies compared with two predictors, transition metal cohesive energy and workfunction [41].

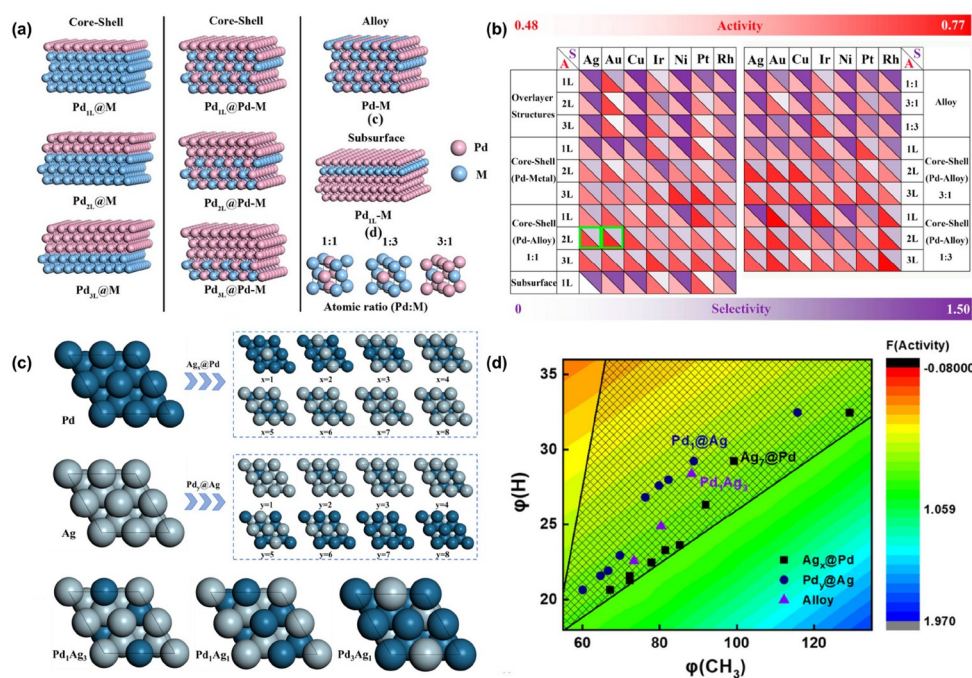


图5 (网络版彩图) 甲酸分解制氢反应^[19]中(a) Pd基金属催化剂结构示意图, (b)活性和选择性随催化剂结构变化趋势图; 乙炔选择性加氢反应^[20]中(c) PdAg催化剂结构示意图, (d)以 ϕ_{CH_3} 和 ϕ_H 为基准的活性火山图, 阴影部分表示高选择性区域

Figure 5 (Color online) (a) Schematic of Pd-based alloy catalysts, (b) activity and selectivity on the catalyst surface structures for the hydrogen formation via HCOOH decomposition [19]; (c) schematic of PdAg catalysts, (d) the activity volcano plot as functions of ϕ_{CH_3} and ϕ_H for the selective hydrogenation of acetylene [20]. Shadow area represents high selectivity.

双金属合金催化剂模型(图5a). 结合DFT计算结果和微观动力学模型, 选取表面Pd原子平均Bader 电荷和表面原子平均键长两个结构参数表示Pd基金属催化剂的电荷分布和表面应力对甲酸分解制氢反应性能的影响. 综合考虑催化剂的活性、选择性和稳定性, 最终基于Pd基金属构效关系筛选出Pd_{2L}@Pd₁Ag₁和Pd_{2L}@

Pd₁Au₁两种潜在的高效甲酸分解合金催化剂(图5b). Wang等人^[20]针对乙炔选择性加氢中常见的PdAg催化剂, 搭建了不同比例的PdAg核壳结构和体相合金结构模型(图5c), 考虑价电子(*V*)、电负性(*E*)、配位数、原子半径(*R*)等参数构建了可描述关键小分子物质甲基(CH₃)和H吸附能的 ϕ (公式6和7), 并绘制了以 ϕ_{CH_3} 和 ϕ_H

为基准的PdAg催化性能火山图。根据PdAg结构特征即可进行催化性能比较, 并由此发现表面Pd以孤立原子形式存在时有利于乙炔选择性加氢反应进行, 其中Pd₁Ag₃的表现最优(图5d)。

$$\varphi_{\text{CH}_3} = \frac{\frac{V}{E} \times \sum \frac{V_1}{E_1} \times \sum \frac{V_2}{E_2}}{R} \quad (6)$$

$$\varphi_{\text{H}} = \frac{V}{E} \times \sum \frac{V_1}{E_1} \quad (7)$$

“合金化效应”根据其调控对象的不同, 可以分为“几何效应”和“电子效应”^[56]。为了更清楚的揭示合金催化剂的“几何效应”和“电子效应”, 可采用控制变量法分别研究与“几何效应”和“电子效应”相关的结构特征参数。Chang等人^[18]以丙烷脱氢为探针反应, 由于Pd

位点的电子密度增加会填充Pt-C键的反键轨道导致丙烷的吸附减弱, 而过渡金属的原子半径可能促使催化剂发生应变, 进而影响催化剂电子结构, 所以作者选取Pt和过渡金属间的电负性之差($\Delta\chi$)和归一化的原子半径($r_{\text{M}}/r_{\text{Pt}}$)乘积来描述Pt单位点合金催化剂的“电子效应”; 用Pt原子间距离(Δd)来描述“几何效应”对Pt-C间相互作用力的影响, 最终得到了半经验的“结构描述符”表达式, 其中 n 为过渡金属的电子壳层数。

$$\varphi = (r_{\text{M}}/r_{\text{Pt}})\Delta\chi\Delta d/n \quad (8)$$

如图6a所示, 以 $\Delta G_{\text{dehydro-further}} - \Delta G_{\text{des}}$ 评估Pt单位点合金的丙烷脱氢选择性, 发现选择性与 φ 呈现火山型关系, 图6b右侧的金属(Cu, Ag, Au)更加惰性, 导致M-C间排斥作用比较明显, 这些金属与Pt混合后, Pt-C的

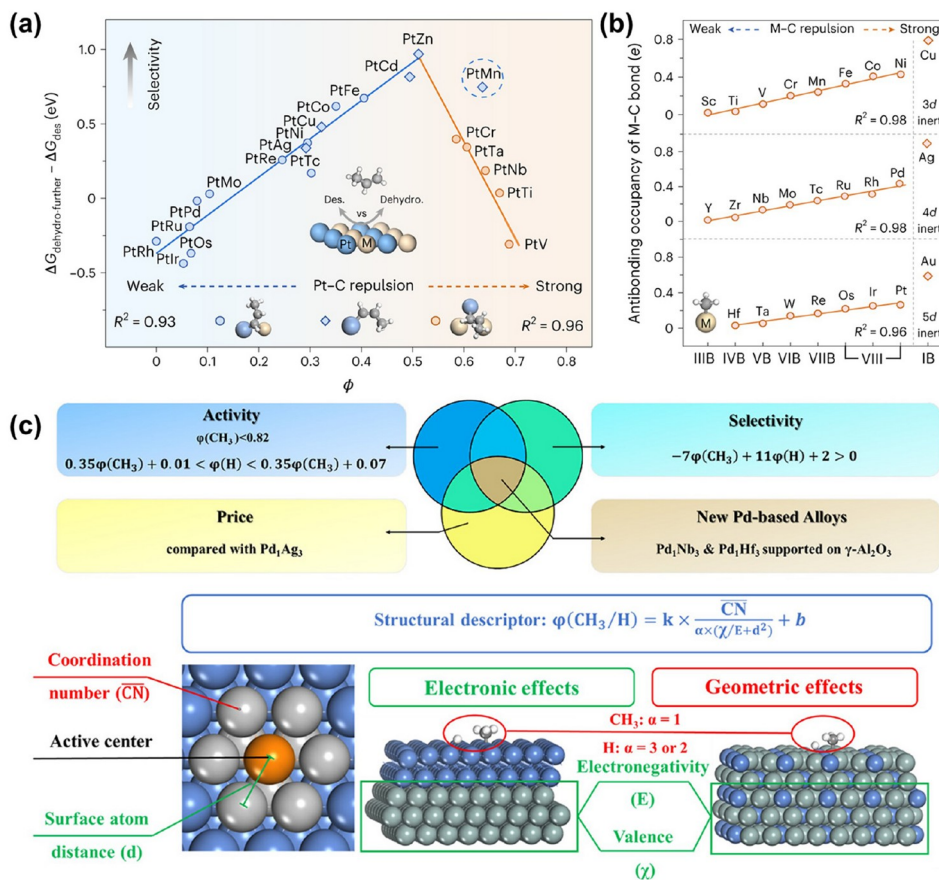


图6 (网络版彩图) (a)丙烷脱氢选择性随 φ 变化规律^[18]; (b)吸附态CH₃在M最密堆积表面上的M-C键反键态占据情况^[18]; (c)乙炔选择性加氢反应中高效Pd基催化剂筛选方案及 $\varphi_{\text{CH}_3/\text{H}}$ 构建过程示意图^[21]

Figure 6 (Color online) (a) The relationship between selectivity of propane dehydrogenation and φ [18]; (b) the antibonding occupancy of the M-C bond for adsorbed CH₃ on the most close-packed surface of M [18]; (c) schemes of screening criteria to identify promising Pd-based alloy catalysts and $\varphi_{\text{CH}_3/\text{H}}$ construction process for the selective hydrogenation of acetylene [21].

作用力适中, 因此 C_3H_5 倾向于通过Pt-C键与表面相互作用, 而火山顶左侧其他合金中Pt-C与M-C排斥作用共存, 所以 C_3H_5 倾向吸附在合金的桥位, 但PtMn是个例外, 脱离了火山型区域, C_3H_5 仅与Pt相互作用, 因此PtMn可作为高选择性的丙烷脱氢催化剂使用。

Wang等人^[21]以乙炔选择性加氢反应为探针反应, 基于“结构描述符”进行了双金属合金催化剂的理论设计。根据活性金属与掺杂金属间的电荷转移情况及催化剂表面电子结构, 选取合金组成元素的电子平均值与电负性平均值之比(χ/E)与原子间距离的平方(d^2)来描述合金“电子效应”, 并采用合金催化剂广义配位数($\overline{CN}$)和吸附物与表面原子间配位情况(α)描述合金“几何效应”, 由此得到可定量描述合金催化剂表面 CH_3 和H吸附能的 $\varphi_{CH_3/H}$, 其中 k 和 b 的值与催化剂构型和吸附物种种类有关。

$$\varphi_{CH_3/H} = k \times \frac{\overline{CN}}{\alpha \times \left(\frac{\chi}{E} + d^2 \right)} + b \quad (9)$$

以 Pd_1Ag_3 为高效催化剂筛选标准, 结合催化剂成本、稳定性、活性和选择性, 最终从489种候选催化剂中筛选出了 Pd_1Nb_3 和 Pd_1Hf_3 两种潜在的高效乙炔选择性加氢催化剂(图6c), 并通过实验进行了验证。

4.2 非贵金属合金催化剂

电催化反应目前已成为实现环保碳中和循环的最有前途的方法之一^[57], 负载型催化剂因比表面积大、使用寿命长, 活性位点暴露充分等优点^[58,59], 在电催化领域展现出了十分广阔的发展前景, 但负载型催化剂的界面情况较为复杂, 若采用传统“试错法”进行催化剂设计, 则催化剂研发效率较低。Ren等人^[60]以二维材料负载的双原子催化剂为研究对象, 揭示催化剂结构与电催化还原反应, 如 CO_2RR 活性及选择性之间的

关联, 从而发现高效的 CO_2RR 催化剂。作者采用梯度提升回归(GBR)算法发现, d 带电子数(N_d)对活性、选择性的影响最为显著, 接下来引入金属和配位原子的电负性($\chi_M + \sum \chi_x$), 并通过C原子电负性(χ_C)和价电子数(N_C)对 N_d 和 $\chi_M + \sum \chi_x$ 进行归一化处理得到 φ_1 , 可以很好的评估双原子催化剂 CO_2RR 生成 CH_4 或 CH_3OH 的活性; 此外, 作者引入金属双聚体的p轨道价电子数(N_p)进一步优化“结构描述符”, 得到 φ_2 来评估双原子催化剂 CO_2RR 生成HCOOH的活性, 并以 $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ 评估双原子催化剂选择性。“结构描述符”构建过程如图7所示。

基于“结构描述符”可快速预测双原子催化剂在 CO_2RR 中针对不同产物的活性和选择性, 为电催化剂的理论设计提供了较高的指导意义。

$$\varphi_1 = \frac{\chi_M + \sum \chi_x}{\chi_C} + \frac{N_d}{N_C} \quad (10)$$

$$\varphi_2 = (\chi_M + \sum \chi_x) + N_p \quad (11)$$

5 颗粒催化剂

颗粒催化剂的关键结构参数之一是配位数(CN)^[61]。Calle-Vallejo等人^[61]发现氧或者含氧物种在特定位点的吸附能与活性位点配位数之前存在一定的线性关系, 因此通过计算活性位点的配位数据就可以预测反应物质与催化剂的作用响应。但受到纳米颗粒尺寸效应的干扰, 普通的配位数对小尺寸纳米颗粒的预测并不准确, Calle-Vallejo等人^[62]进而提出了广义配位数的概念, 表达式如下所示。

$$\overline{CN}(i) = \sum_{j=1}^{n_i} cn(j)n_j / cn_{\max} \quad (12)$$

其中 n_i 表示活性原子 i 的第一近邻原子数, $cn_{\max}$ 代表对

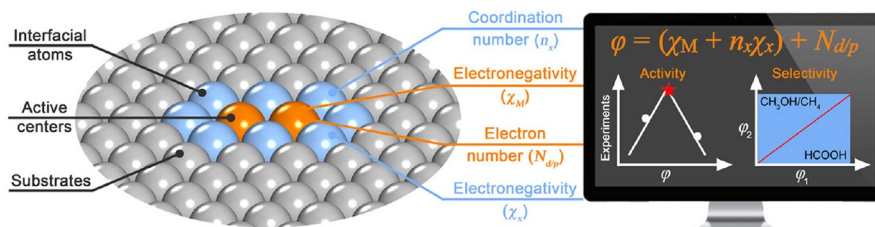


图7 (网络版彩图) “结构描述符” φ 构建过程示意图^[60]

Figure 7 (Color online) Schematic of the proposed structure descriptor φ [60].

应金属晶胞的最大原子配位数. 以Pt颗粒上OH吸附能为例, 图8a显示, $\overline{CN}$ 与OH吸附能的线性拟合情况明显高于CN.

2015年Calle-Vallejo等人^[63]以 $\overline{CN}$ 为“结构描述符”描述Pt催化剂与ORR间的构效关系, 发现当 $\overline{CN} = 8.3$ 时催化剂ORR性能最好, 并由此提出了三种Pt催化剂实验改性方案(图8b, c). 虽然广义配位数可较为精确的描述颗粒与催化性能间的关系, 但它仅展示了几何结构与吸附能之间的关系, Ma等人^[64]同时考虑活性位点几何结构和电子结构, 提出了轨道配位数(CN^a)概念, 量化了金属原子配位情况和通过特定吸附位点 α 轨形成新键的趋势, 成功将配位数结构特征参数推广到更加复杂的颗粒模型中.

除配位数外, 曲率角也可以作为纳米颗粒的一个几何结构特征参数^[65]. 例如, Xu等人^[66]在构建Au纳米颗粒体系的“结构描述符”时, 除了采用 $\overline{CN}$ 外, 还引入了表面位点曲率角(CA_r), 发现 $\overline{CN}$ 和 CA_r 都与CO和O₂结合能间存在明显的线性关系, 因此可采用 $\overline{CN}$ 和 CA_r 来定量描述Au纳米颗粒在CO氧化反应中的催化性能, 且这一构效关系可推广到具有更宽尺寸范围(0.5~3.5 nm)和不同形状的Au纳米颗粒当中. 另外, 还可采用与电子结构相关的参数来构建纳米颗粒“结构描述符”.

例如, Mao等人^[67]在发现HER活性与 $|\Delta G_H| < 0.1$ eV的活性位点数存在正相关关系, 且大多数团簇的HER活性位点为表面的边缘位置或顶点位置后, 作者研究了顶点Cu和边缘Cu原子的Bader电荷随团簇组成变化情况, 发现随着Cu团簇中过渡金属含量增加, 边缘位Cu正电荷量增加, 相邻边缘位和顶点位Cu的电荷差随之增大. 定义临近Cu原子间电荷差的平均值(ΔQ_{Cu-Cu})为“结构描述符”, 表达式如下所示.

$$\Delta Q_{Cu-Cu} = \frac{\sum_i^n (\sum_j^m |q_{Cu_{V,i}} - q_{Cu_{E,j}}|)}{N_{VE}} \quad (13)$$

其中 $q_{Cu_{V,i}}$ 是第*i*个顶点位Cu原子的电荷量, $q_{Cu_{E,j}}$ 是团簇壳层中第*j*个与顶点位Cu原子相邻的Cu原子所带电荷量, *n*和*m*分别对应顶点位Cu原子数和与之相连的壳层中Cu原子数, N_{VE} 是顶点Cu和边缘Cu原子之间的Cu-Cu键总数. 拟合发现 ΔQ_{Cu-Cu} 与Cu团簇活性位点数之间存在正相关线性关系, 即说明 ΔQ_{Cu-Cu} 可用来定量描述HER活性.

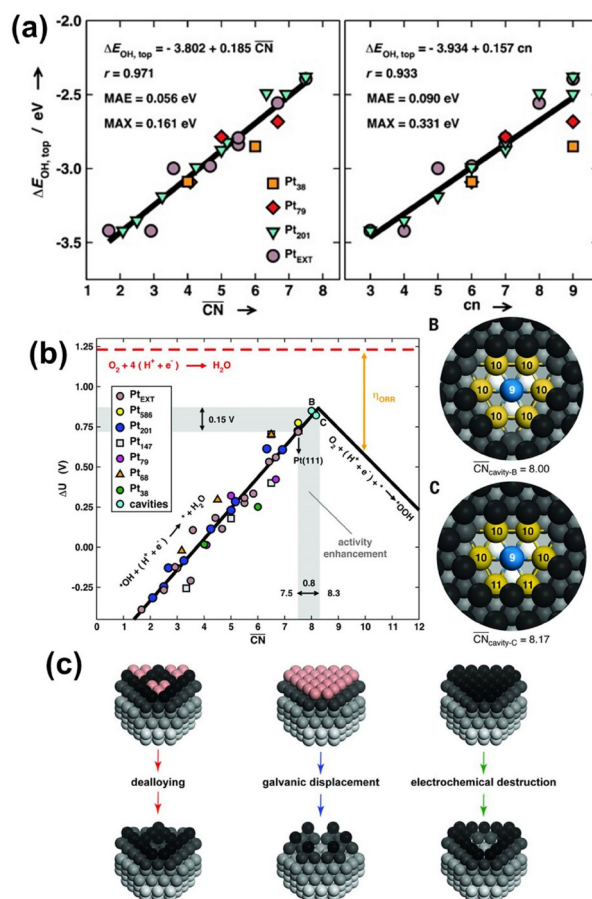


图 8 (网络版彩图) (a)由广义配位数(左)和普通配位数(右)描述的OH吸附能^[62]; (b)表面和纳米颗粒上决势步电势变化图, B和C为Pt(111)上两种空穴情况^[63]; (c)在Pt(111)上创造空穴的实验方案示意图^[63]

Figure 8 (Color online) (a) Adsorption energies of *OH, described by generalized (left) and usual (right) coordination numbers of the sites to which the adsorbate is bound ^[62]; (b) potentials for the two limiting steps on extended surfaces and nanoparticles, points B and C (in light blue) are given for two cavities on Pt(111) ^[63]; (c) schematics of the approaches used to create defects at Pt(111) ^[63].

6 总结与展望

本文概述了近些年“结构描述符”在不同尺度催化剂理论设计领域的工作进展. 虽然各体系采用的结构特征参数和“结构描述符”表达式略有不同, 其核心目的都是定量解释活性组分及其局域环境几何结构和电子结构变化对催化性能的影响.

虽然“结构描述符”很好的解决了传统“试错法”存在的研发效率低、周期长的问题, 但该方法在应用过程中也存在诸多不足: 目前提出的“结构描述符”大都针对某种特定体系或特定反应, 缺少可推广性; 另外,

实际反应过程中存在催化剂重构问题, 采用催化剂静态结构预测其催化性能, 可能导致催化剂预测性能与实际性能间存在较大偏差. 因此, 在研究过程中需补充反应条件对催化剂结构的影响, 使催化剂模型尽可能贴近实际情况. 为扩大结构特征参数种类, 还可以考虑引入部分简单易得的实验数据, 与计算领域已提

出的结构特征参数共同参与构建具有普适性的通用“结构描述符”.

综合来看, 虽然“结构描述符”仍存在一定的局限性, 但“结构描述符”的引入大幅度降低了研发过程中所耗费的计算资源与实验资源, 为制备高效催化剂提高了理论指导, 具有非常广阔的发展前景.

参考文献

- 1 Chen BWJ, Xu L, Mavrikakis M. *Chem Rev*, 2021, 121: 1007–1048
- 2 Sabatier P. *La catalyse en chimie organique*. Place Published: C. Béranger, 1920
- 3 Nørskov JK, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin JR, Chen JG, Pandelov S, Stimming U. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: J23
- 4 Bligaard T, Nørskov JK, Dahl S, Matthiesen J, Christensen CH, Sehested J. *J Catal*, 2004, 224: 206–217
- 5 Wang S, Temel B, Shen J, Jones G, Grabow LC, Studt F, Bligaard T, Abild-Pedersen F, Christensen CH, Nørskov JK. *Catal Lett*, 2011, 141: 370–373
- 6 Loffreda D, Delbecq F, Vigné F, Sautet P. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8978–8980
- 7 Abild-Pedersen F, Greeley J, Studt F, Rossmeisl J, Munter TR, Moses PG, Skúlason E, Bligaard T, Nørskov JK. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 016105
- 8 Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sørensen RZ, Christensen CH, Nørskov JK. *Science*, 2008, 320: 1320–1322
- 9 He H, Meyer RJ, Rioux RM, Janik MJ. *ACS Catal*, 2021, 11: 11831–11842
- 10 Wang T, Sha J, Sabbe M, Sautet P, Pera-Titus M, Michel C. *Nat Commun*, 2021, 12: 5100
- 11 Hammer B, Nørskov JK. *Nature*, 1995, 376: 238–240
- 12 Schnur S, Groß A. *Phys Rev B*, 2010, 81: 033402
- 13 Wang H, Xu S, Tsai C, Li Y, Liu C, Zhao J, Liu Y, Yuan H, Abild-Pedersen F, Prinz FB, Nørskov JK, Cui Y. *Science*, 2016, 354: 1031–1036
- 14 Xu H, Cheng D, Cao D, Zeng XC. *Nat Catal*, 2024, 7: 207–218
- 15 Nakaya Y, Furukawa S. *Chem Rev*, 2023, 123: 5859–5947
- 16 Jiao D, Liu Y, Cai Q, Zhao J. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 1240–1251
- 17 Liu J, Xu H, Zhu J, Cheng D. *JACS Au*, 2023, 3: 3031–3044
- 18 Chang X, Zhao ZJ, Lu Z, Chen S, Luo R, Zha S, Li L, Sun G, Pei C, Gong J. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 611–616
- 19 Yang Y, Xu H, Cao D, Zeng XC, Cheng D. *ACS Catal*, 2019, 9: 781–790
- 20 Wang J, Xu H, Che C, Zhu J, Cheng D. *ACS Catal*, 2022, 13: 433–444
- 21 Wang J, Xu H, Wu J, Zhang F, Che C, Zhu J, Feng J, Cheng D. *ACS Catal*, 2024, 14: 1220–1230
- 22 Liu X, Cai C, Zhao W, Peng HJ, Wang T. *ACS Catal*, 2022, 12: 4252–4260
- 23 Sun M, Huang B. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2301948
- 24 Xu W, Andersen M, Reuter K. *ACS Catal*, 2020, 11: 734–742
- 25 Shu W, Li J, Liu JX, Zhu C, Wang T, Feng L, Ouyang R, Li WX. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 8737–8745
- 26 Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- 27 Lang R, Li T, Matsumura D, Miao S, Ren Y, Cui Y, Tan Y, Qiao B, Li L, Wang A, Wang X, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 16054–16058
- 28 Li T, Liu F, Tang Y, Li L, Miao S, Su Y, Zhang J, Huang J, Sun H, Haruta M, Wang A, Qiao B, Li J, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 7795–7799
- 29 Zhao C, Li B, Liu J, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 4448–4463
- 30 Xu X, Xu H, Cheng D. *Nanoscale*, 2019, 11: 20228–20237
- 31 Zhang Y, Wang D, Wei G, Li B, Mao Z, Xu SM, Tang S, Jiang J, Li Z, Wang X, Xu X. *JACS Au*, 2024, 4: 1509–1520
- 32 Fung V, Hu G, Wu Z, Jiang D. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 19571–19578
- 33 Li D, Zhang A, Feng Z, Wang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, acsami.3c14995

- 34 Deng H, Deng D, Jin S, Tian Z, Yang LM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 17617–17625
- 35 Chen Y, Cui H, Jiang Q, Bai X, Shan P, Jia Z, Lu S, Song P, Feng R, Kang Q, Liang Z, Yuan H. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 7694–7703
- 36 Niu H, Wan X, Wang X, Shao C, Robertson J, Zhang Z, Guo Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 3590–3599
- 37 Jiang R, Qiao Z, Xu H, Cao D. *Chin J Catal*, 2023, 48: 224–234
- 38 Liu J, Zhu J, Xu H, Cheng D. *ACS Catal*, 2024, 14: 6952–6964
- 39 Kornienko N, Zhao Y, Kley CS, Zhu C, Kim D, Lin S, Chang CJ, Yaghi OM, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14129–14135
- 40 Diercks CS, Lin S, Kornienko N, Kapustin EA, Nichols EM, Zhu C, Zhao Y, Chang CJ, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1116–1122
- 41 Iyemperumal SK, Pham TD, Bauer J, Deskins NA. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 25274–25289
- 42 Jin HL, Li QN, Tian YY, Wang SA, Chen X, Liu JY, Wang CH. *Rare Met*, 2024, doi: 10.1007/s12598-024-02833-3
- 43 Gong L, Zhang D, Lin CY, Zhu Y, Shen Y, Zhang J, Han X, Zhang L, Xia Z. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902625
- 44 Gao W, Chen Y, Li B, Liu SP, Liu X, Jiang Q. *Nat Commun*, 2020, 11: 1196
- 45 Vignola E, Steinmann SN, Le Mapihan K, Vandegehuchte BD, Curulla D, Sautet P. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 15456–15463
- 46 Pei GX, Liu XY, Wang A, Lee AF, Isaacs MA, Li L, Pan X, Yang X, Wang X, Tai Z, Wilson K, Zhang T. *ACS Catal*, 2015, 5: 3717–3725
- 47 Cai H, Chin YHC. *ACS Catal*, 2021, 11: 1684–1705
- 48 Bai J, Tamura M, Nakayama A, Nakagawa Y, Tomishige K. *ACS Catal*, 2021, 11: 3293–3309
- 49 Zhang YC, Han C, Gao J, Pan L, Wu J, Zhu XD, Zou JJ. *ACS Catal*, 2021, 11: 12485–12509
- 50 Zhou S, Kang L, Zhou X, Xu Z, Zhu M. *Nanomaterials*, 2020, 10: 509
- 51 Fajín JLC, Cordeiro MNDS. *ACS Catal*, 2022, 12: 512–526
- 52 Roy S, Tiwari AK. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 13819–13835
- 53 Li J, Zhang Z, Hu W. *Green Energy Environ*, 2022, 7: 855–857
- 54 Li XT, Chen L, Shang C, Liu ZP. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 6281–6292
- 55 Jiang L, Liu K, Hung SF, Zhou L, Qin R, Zhang Q, Liu P, Gu L, Chen HM, Fu G, Zheng N. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 848–853
- 56 Zerdoumi R, Matselko O, Rößner L, Sarkar B, Grin Y, Armbrüster M. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 8379–8388
- 57 Seh ZW, Kibsgaard J, Dickens CF, Chorkendorff I, Nørskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 58 Frontera P, Macario A, Ferraro M, Antonucci PL. *Catalysts*, 2017, 7: 59
- 59 Parastaev A, Muravev V, Huertas Osta E, van Hoof AJF, Kimpel TF, Kosinov N, Hensen EJM. *Nat Catal*, 2020, 3: 526–533
- 60 Ren C, Lu S, Wu Y, Ouyang Y, Zhang Y, Li Q, Ling C, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 12874–12883
- 61 Calle-Vallejo F, Loffreda D, Koper MTM, Sautet P. *Nat Chem*, 2015, 7: 403–410
- 62 Calle-Vallejo F, Martínez JI, García-Lastra JM, Sautet P, Loffreda D. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 8316–8319
- 63 Calle-Vallejo F, Tymoczko J, Colic V, Vu QH, Pohl MD, Morgenstern K, Loffreda D, Sautet P, Schuhmann W, Bandarenka AS. *Science*, 2015, 350: 185–189
- 64 Ma X, Xin H. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 036101
- 65 Mpourmpakis G, Andriotis AN, Vlachos DG. *Nano Lett*, 2010, 10: 1041–1045
- 66 Xu H, Cheng D, Gao Y, Zeng XC. *ACS Catal*, 2018, 8: 9702–9710
- 67 Mao X, Wang L, Xu Y, Wang P, Li Y, Zhao J. *npj Comput Mater*, 2021, 7: 46

Research progress on the theoretical design of catalysts based on structure descriptors

Jiayi Wang^{1†}, Chunxia Che^{2†}, Jiqin Zhu¹, Haoxiang Xu¹, Daojian Cheng^{1*}

¹ State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

² Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author (email: chengdj@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Heterogeneous catalysts play a key role in the chemical industry, and present complex surface structures. The traditional “trial and error” method to develop efficient heterogeneous catalysts takes lots of experimental and computing resources, to accelerate the process of catalyst study. It is a good choice to build “structure descriptor” based on the density functional theory (DFT), which quantitatively describes the relationship between “surface structure-performance” of catalysts, and the catalyst theoretical design can be completed by changing structure characteristics of catalysts. Herein, taking single atom catalysts, alloy catalysts and nanoparticle catalyst as examples, we display the initial influence of element composition, morphology and sizes of catalysts on catalytic performance, introduce in detail common features of electronic and geometric structures and the building process of “structure descriptor”, illustrate the progress of theoretical design research on heterogeneous catalysts based on “structure descriptor” in recent years, and discuss the limitations and future development directions of “structure descriptor” in theoretical catalyst design.

Keywords: density functional theory, heterogeneous catalyst, catalyst design, descriptor

doi: [10.1360/SSC-2024-0142](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0142)