

分类号:

学号: 20222018014

密级: 公开

单位代码: 10759

石河子大学 硕士学位论文



基于 DFT 与机器学习的双金属催化剂设计及其 氮还原反应性能研究

学位申请人 **李青柳**

指导教师 **高艳教授**

申请学位门类级别 **理学硕士**

学科、专业名称 **物理学**

研究方向 **凝聚态物理**

所在学院 **理学院**

中国·新疆·石河子

2025年5月

分类号:

学号: 20222018014

密级: 公开

单位代码: 10759

石河子大学 硕士学位论文



基于 DFT 与机器学习的双金属催化剂设计及其 氮还原反应性能研究

学位申请人	李青柳
指导教师	高艳教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	物理学
研究方向	凝聚态物理
所在学院	理学院

中国·新疆·石河子
2025年5月

**Design of bimetallic catalysts based on DFT and machine learning and
their performance in NRR/NORR**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Natural Science

By

Li Qing-Chen

Condensed matter physics

Dissertation Supervisor: Prof. Gao Yan

March, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：李青娜

时间：2025年5月13日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：李青娜

时间：2025年5月13日

导师签名：高艳

时间：2025年5月13日

摘要

随着工业化中能源的大量消耗，导致大气中氮的含量不断升高，引发严峻的环境问题。通过电化学氮还原反应合成氨，因其在温和条件下削弱但不直接破坏惰性 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键，被认为是生产 NH_3 最有吸引力的替代方案之一。然而，开发合适的催化剂材料是应用的主要挑战。最近，碳基二维材料因其电子传导能力强、成本较低、来源丰富在催化反应中存在巨大潜力。

本论文基于第一性原理计算与机器学习方法，系统研究了碳基二维材料负载过渡金属原子的催化特性，重点探索其在氮气还原反应和一氧化氮还原反应中的活性调控机制。通过对过渡金属原子在氮掺杂二维载体表面行为的深入分析，揭示了电子结构特征与催化性能之间的构效关系，为碳基材料在清洁能源转化与污染治理中的应用提供了理论依据。研究主要结论如下：

(1)通过应用自旋极化密度泛函理论和从头算分子动力学模拟，本章系统地探索了锚定在最近开发的二维联苯片上的 28 种过渡金属多原子催化剂结构稳定性和氮还原性能。经过严格的六步筛选策略，发现负载在联苯片上的 W_2 、 Ru_2 团簇显示出优异的氮还原潜力，其起始电位较低，分别为 -0.26 V 与 -0.36 V ，电子结构分析表明，这些多原子催化剂有效捕获和还原 N_2 分子的能力增强，这可以归因于过渡金属原子的 d 轨道和吸附的 N_2 的分子轨道之间通过“回馈-捐赠”机制进行的双向电荷转移。研究结果突出了联苯片作为设计双原子氮还原反应催化剂基材的价值。

(2)采用密度泛函理论与六种机器学习算法相结合，以直接准确地预测此类反应的吉布斯自由能。本章评估了 729 种双原子催化剂的催化活性，其中包括 27 种过渡金属二聚体负载氮掺杂石墨烯的复合催化剂，从而促进了快速筛选过程。最后，采用三步筛选策略鉴定 109 种高活性的氮还原反应和 80 种一氧化氮还原反应的催化剂。模型训练结果表明，梯度增强回归是预测催化活性最有效的机器学习模型，决定系数为 0.9785，均方根误差为 0.081 eV 。本研究为复杂反应过程的设计和具有高活性和选择性的双金属电催化剂的大规模快速筛选提供了重要的见解。

本论文本研究基于第一性原理计算及机器学习方法，系统探讨双金属原子催化剂在电催化氮还原反应中的应用。研究筛选出具有优异活性的催化剂，分析了电荷转移机制。结合六种机器学习算法大规模预测催化活性，并验证梯度增强回归模型表现最佳。本研究为高效双金属催化剂的筛选与设计提供了重要理论依据。

关键词：碳基二维材料；电催化氮还原反应；第一性原理计算；机器学习

Abstract

With the significant energy consumption associated with industrialization, the concentration of nitrogen in the atmosphere has increased, leading to serious environmental issues. The electrochemical nitrogen reduction reaction for ammonia synthesis is regarded as one of the most promising alternatives for the production of NH_3 , as it weakens, but does not directly break, the inert $\text{N}\equiv\text{N}$ bond under mild conditions. However, the development of suitable catalyst materials remains a major challenge for practical applications. Recently, carbon-based two-dimensional materials have shown great potential in catalytic reactions due to their excellent electron conduction capabilities, low cost, and abundant availability.

Based on first-principles calculations and machine learning methods, this thesis systematically investigates the catalytic properties of carbon-based two-dimensional materials loaded with transition metal atoms, focusing on the mechanisms of activity regulation in the nitrogen reduction reaction and the nitric oxide reduction reaction. Through an in-depth analysis of the surface behavior of transition metal atoms on nitrogen-doped two-dimensional carriers, the study reveals the structure–activity relationship between electronic structure characteristics and catalytic performance. This provides a theoretical foundation for the application of carbon-based materials in clean energy conversion and pollution control. The main conclusions of the study are as follows:

(1) By employing spin-polarized density functional theory and ab initio molecular dynamics simulations, this chapter systematically investigates the structural stability and nitrogen reduction performance of 28 transition metal polyatomic catalysts anchored on the recently developed two-dimensional biphenyl sheet. Through a rigorous six-step screening strategy, it was determined that the W_2 and Ru_2 clusters supported on the biphenyl sheet exhibited exceptional nitrogen reduction potential, with remarkably low onset potentials of -0.26 V and -0.36 V, respectively. The electronic structure analysis revealed that the ability of these polyatomic catalysts to effectively capture and reduce N_2 molecules is enhanced, which can be attributed to the two-way charge transfer between the d orbitals of the transition metal atoms and the molecular orbitals of the adsorbed N_2 via a “donation-backdonation” mechanism. These results underscore the significance of the biphenyl sheet as a catalytic substrate for the design of diatomic nitrogen reduction reactions.

(2) Density functional theory was integrated with six machine learning algorithms to directly and accurately predict the Gibbs free energy of various reactions. The catalytic activity of 729 diatomic catalysts, including 27 transition metal dimers supported on nitrogen-doped graphene, was evaluated, facilitating rapid screening. Ultimately, a three-step screening strategy was employed to identify 109 highly active catalysts for nitrogen reduction and 80 catalysts for nitric oxide reduction. The model training results indicate that gradient boosting regression is the most effective machine learning model for predicting catalytic activity,

achieving a coefficient of determination of 0.9785 and a root mean square error of 0.081 eV. This study offers valuable insights for the design of complex reaction processes and the large-scale, rapid screening of bimetallic electrocatalysts with high activity and selectivity.

In this thesis, the application of diatomic catalysts in the electrocatalytic nitrogen reduction reaction is systematically discussed, utilizing first-principles calculations and machine learning methods. Catalysts with exceptional activity were identified, and the charge transfer mechanism was analyzed. By combining six machine learning algorithms to predict catalytic activity on a large scale, it was determined that the gradient boosting regression model yielded the best performance. This study provides a significant theoretical foundation for the screening and design of efficient bimetallic catalysts.

Key words: Carbon-based two-dimensional materials; Electrocatalytic nitrogen reduction reaction; First-principles calculations; Machine learning

目录

摘要.....	II
Abstract.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 电催化还原反应.....	1
1.2.1 电催化 N_2 还原反应.....	2
1.2.2 电催化 NO 还原反应.....	4
1.3 碳基二维材料.....	5
1.3.1 二维联苯材料.....	5
1.3.2 氮掺杂石墨烯材料.....	6
1.4 负载型催化剂.....	7
1.4.1 单原子催化剂.....	7
1.4.2 双原子催化剂.....	8
1.5 本文主要研究思路和内容.....	8
第 2 章 理论研究的计算方法.....	10
2.1 引言.....	10
2.2 量子力学基础.....	10
2.2.1 Schrödinger 方程.....	10
2.2.2 Born–Oppenheimer 近似.....	10
2.2.3 Hartree–Fock 近似.....	11
2.3 密度泛函理论.....	11
2.3.1 Thomas–Fermi 模型.....	11
2.3.2 Hohenberg–Kohn 定理.....	12
2.3.3 Kohn–Sham 方法.....	12
2.4 交换关联泛函.....	13
2.4.1 局域密度近似.....	13
2.4.2 广义梯度近似.....	13
2.5 计算使用的软件包.....	13
2.6 机器学习.....	14
2.6.1 k 近邻回归算法模型.....	16

2.6.2 支持向量回归算法模型.....	16
2.6.3 随机森林回归算法模型.....	16
2.6.4 梯度增强回归算法模型.....	17
2.6.5 自适应提升回归算法模型.....	17
2.6.6 Bagging 回归算法模型.....	17
第 3 章 基于联苯双金属原子高效 NRR 电催化剂的研究.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 计算方法.....	20
3.3 结果与讨论.....	20
3.3.1 二维联苯的几何结构.....	20
3.3.2 $TM_2@BPN$ 的稳定性.....	21
3.3.3 N_2 在 $TM_2@BPN$ 的吸附和活化.....	22
3.3.4 竞争机制与选择性分析.....	24
3.3.5 NRR 反应的活化与路径分析.....	25
3.3.6 NRR 反应的电子结构分析与反应机制探讨.....	27
3.4 本章小结.....	31
第 4 章 基于 DFT 和机器学习的 NRR/NORR 双金属原子电催化剂的研究.....	33
4.1 引言.....	33
4.2 计算细节.....	34
4.3 结果与讨论.....	35
4.3.1 $M_A M_B-N_6Gr$ 的结构稳定性.....	35
4.3.2 特征工程.....	37
4.3.3 回归模型训练与超参数优化.....	41
4.3.4 吸附能预测.....	45
4.3.5 三步筛选策略.....	47
4.3.6 DFT-ML 框架稳健性验证.....	52
4.4 本章小结.....	54
第 5 章 结论与展望.....	56
5.1 结论.....	56
5.2 展望.....	57
参考文献.....	58
致谢.....	70
作者简介.....	71

第1章 绪论

1.1 引言

氮作为地球上最丰富的元素之一，在自然界中以多种化学形态存在，包括分子氮(N_2)、氮氧化物(NO_x)、硝酸根(NO_3^-)和亚硝酸根(NO_2^-)在内的多种化合物。这些氮化合物可通过氮气固定、硝化及反硝化作用在环境中实现相互转化，构成了生物地球化学中的氮循环系统。氨(NH_3)是一种农业与工业的重要原料，广泛应用于制药、军事和工业^[1]。此外，由于其高能量密度^[2]、易于储存和运输以及高安全系数^[3, 4]， NH_3 也可以用作储氢的能源载体^[5-7]。目前，商业化的 NH_3 生产技术广泛依赖于传统的 Haber-Bosch(H-B)工艺，但此工艺通常需要苛刻的反应条件(300-550 °C, 200-350 atm) ^[8]，因为 $N\equiv N$ 三键具有极高的键能(226kcal/mol)、非极性分子结构、负电子亲和势(-1.8eV)和高电离能(15.58eV)^[9, 10]，这使得 N_2 在常规催化剂表面的活化极为困难。通过高温高压下催化氮气(N_2)与氢气(H_2)合成 NH_3 ^[11]，不仅能耗巨大，还不可避免得伴随着二氧化碳及其他温室气体的排放^[12]。因此，开发低成本、可持续的替代性合成 NH_3 技术已成为当下研究的重点方向之一。

近年来研究者广泛探索高效的 N_2 还原反应(Nitrogen Reduction Reaction, NRR)和 NO 还原反应(Nitric Oxide Reduction Reaction, NORR)催化体系。然而，目前发展中的催化剂仍面临多重挑战。贵金属催化剂的催化活性较高，但因资源稀缺性且成本高昂而限制了其大规模应用^[13]；过渡金属类催化剂因与析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)竞争严重，导致法拉第效率普遍低于 40%^[14]；非金属类材料虽然成本较低，但在稳定性和催化活性方面受到限制^[15]；目前实验室催化剂的催化速率与工业需求之间仍存在差距，长期操作下易出现活性位点烧结或催化面钝化等失活问题^[16]。近年来，开发新型、高效的氨合成技术正成为国际研究焦点。光催化、电催化、生物催化及等离子体催化技术具有较低能耗及可再生能源协同利用等优势，逐渐成为当下研究的重点方向之一^[17, 18]。

1.2 电催化还原反应

近年来，电催化技术作为一种高效的能源转换手段，在可持续合成 NH_3 领域引起了广泛关注^[19, 20]。该技术通过在电化学界面上发生电子-质子的协同转移机制，将 N_2 还原为 NH_3 。还原反应中电子来源于外部电路，质子则由水或电解质提供，从而在常温

常压下促进了 $N\equiv N$ 三键的活化与断裂。这种反应路径显著降低了整体能耗，同时减少了碳排放。如图 1-1 所示，电催化合成 NH_3 体系最突出的优势在于其对能源类型的高度兼容性。该系统通过直接利用光伏、风电、水电等可再生能源所产生的电力作为驱动力，有效避免了对传统化石能源的依赖及其带来的环境负担^[21]。

除 N_2 的还原外，电催化还原反应体系还可处理多种氮氧化物，如 NO_3^- 、 NO_2^- 甚至 NO 等，扩展了氮源的选择范围，特别是在含氮废水处理方面展现出广泛前景^[22]。近年来的研究表明，某些过渡金属催化剂不仅对 NRR 表现出优异活性，也能在 $NORR$ 反应中展现高选择性^[23]，这为构建一类适用于多种氮源的催化剂材料提供了理论基础。

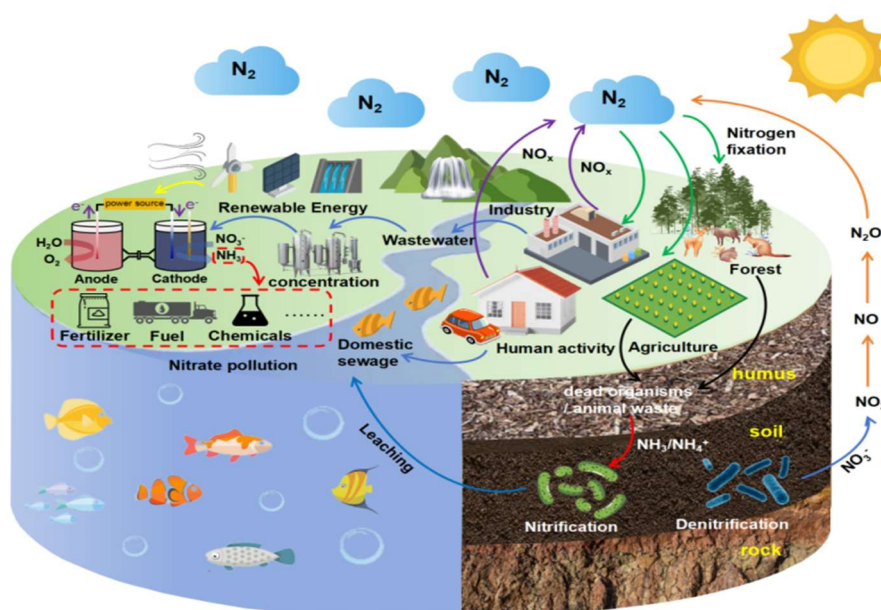


图 1-1 传统生态系统氮循环的主要形式和转化过程^[24]

Figure 1-1 Main forms and transformation processes of the nitrogen cycle in ecosystems

电催化还原过程中，催化剂的电子结构特征在很大程度上决定了其反应效率与产物选择性。一个理想的催化材料应同时满足多个关键条件：能够有效吸附并活化氮源分子；具备稳定中间体、促进反应向目标产物方向进行的能力；在反应过程中能够抑制竞争性副反应的发生。此外，催化剂还应具备良好的电子传导性能、热力学稳定性以及较强的结构稳定性与耐久性。因此，如何实现对催化剂的精确调控，从而构建兼具高选择性与低能耗反应路径的高效催化体系，仍是当前电催化氮转化领域面临的重要挑战之一。

1.2.1 电催化 N_2 还原反应

电催化技术通过构建金属掺杂的催化体系，可以在常温常压条件下实现氮气的高效活化，理论碳排放强度较传统 H-B 工艺降低 91.3%^[25-29]。