

报告正文（2026 版）

参照以下提纲撰写，要求内容翔实、清晰，层次分明，标题突出。申请书正文原则上不超过 30 页，鼓励简洁表达。请勿删除或改动下述提纲标题及括号中的文字。

（一）立项依据

（为什么要开展此项研究，研究的科学技术价值如何）

鉴于全球气候变化与环境污染问题日益严峻，我国提出了“双碳”目标（2030 年碳达峰、2060 年碳中和），亟需发展高效清洁能源技术以替代传统化石能源体系 [1, 2]。在此背景下，电催化技术作为连接可再生能源与高附加值化学品的核心桥梁，是应对未来清洁能源技术需求的关键选择 [3]。其战略地位主要体现在以下三方面：能源转换高效性、环境治理靶向性和技术集成灵活性。首先，电催化反应（如电解水制氢、二氧化碳还原（ CO_2RR ））可直接利用风电、光伏等间歇性绿色电源驱动，将电能转化为氢能或碳基燃料（如甲醇和甲酸），突破传统能源存储的时空限制，实现“绿电——绿氢——绿化工”的全链条闭环 [4]。其次，电催化技术通过原子级精准调控反应路径，可针对性地将 CO_2 、 NO_x 等环境污染物转化为高价值化学品 [5]，兼具碳减排与资源化双重功能。小分子基电催化是指利用电催化技术，通过催化剂与电场的协同作用，促进小分子（如 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、尿素、胂等）的氧化或还原反应，实现高效、绿色的化学转化或能源转换过程 [6–9]。

然而，当前小分子电催化技术仍面临两大核心挑战：反应速度缓慢，需要高效催化剂；催化剂成本高昂。以 CO_2RR 为例，其多电子转移过程涉及复杂的中间体吸附和脱附行为，导致过电位高和选择性差两大关键问题 [5]。在该类小分子电催化中，目前常见的工业和商用催化剂的活性成分都以铂（Pt）、钯（Pd）、钌（Ru）等贵金属为主 [10, 11]，虽然活性优异，但其稀缺性与高成本制约了大规模应用。尽管近年来利用铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）等相对廉价的过渡金属及碳基、氮化物等非金属材料作为小分子基电化学反应的催化剂的研究日益增多，贵金属催化剂仍因其独有的优势在小分子电催化中占据主导地位。首先，贵金属元素因其独特的 d 电子结构，对反应中间体（如 $\ast\text{H}$ 、 $\ast\text{OOH}$ 、 $\ast\text{COOH}$ ）往往具有适中的吸附强度，可显著

降低反应活化能。以酸性析氢反应（acidic HER）为例，Pt 基催化剂在酸性 HER 中表现出接近热力学平衡的过电位（ $\sim 10 \text{ mV}@10 \text{ mA/cm}^2$ ），远超过过渡金属硫化物或碳基材料 [4, 12]。其次，贵金属在电催化反应环境下具有本征的高化学稳定性，更有利于催化剂在实际工况中的部署，降低因催化剂失活而带来的额外成本。而且，其稳定性还能通过纳米工程手段进一步增强。例如，张涛等人通过 Ru 基催化剂的晶格应变工程，将 OER 过电位降低至 270 mV，且稳定性超过 100 小时，凸显贵金属在苛刻工况下的耐久性 [13]。相比之下，过渡金属催化剂常因活性位点易氧化或溶解而导致稳定性不足，而非金属材料（如石墨烯）则受限于导电性与活性位点密度低等问题 [14]。因此，贵金属催化剂仍是当前实现高效小分子电催化的热门选择。

与此同时，贵金属的稀缺性与高成本迫使研究者寻找进一步调控活性、提升原子利用率的方法。根据 Sabatier 原理，理想的催化剂需对反应中间体具有适中的吸附强度：过强会导致活性位点中毒，过弱则会阻碍反应动力学 [15]。因此，需要对贵金属催化剂的电子结构进行精准的调控，以使其表面吸附强度达到最优水平，降低反应活化能势垒。为实现这一目标，应力工程（strain engineering）作为一种精准调控催化剂表面电子结构与几何构型的关键技术，逐渐成为研究热点。与其他纳米工程手段（如尺寸控制、原子掺杂或合金化）相比，应力工程可通过对晶格常数的微调实现催化性能的定量优化 [16]。接下来，我们将从应力工程的具体定义与优势、历史发展、近期进展及现存挑战等方面，系统阐述应力工程在贵金属纳米催化剂中的应用及亟待进一步探索的科学问题。

应力工程通常指通过引入晶格应变（lattice strain）或对材料施加机械应力，调控材料表面原子间距，从而改变其电子结构与催化性能的技术。晶格应变的定义如下：

$$s = \left(\frac{a_{\text{shell}} - a_{\text{bulk}}}{a_{\text{bulk}}} \right) \times 100\%$$

其中， a_{shell} 为表面原子间距， a_{bulk} 为本体材料晶格常数。相较于其他纳米工程手段（如尺寸调控或形貌设计），应力工程具有显著优势。首先，其调控具有连续性与精细性，可通过调整应变幅度实现催化活性的线性优化 [16, 17]；其次，应变可通过核壳结构、缺陷工程、合金化等多种机制引入，

具有高度的设计灵活性 [1, 13, 14]。例如，核壳结构通过内核与外壳的晶格失配产生表面应变 [17–21]，而缺陷（如晶界或位错）则通过局部原子排列畸变改变吸附位点性质 [22, 23]。此外，纳米颗粒尺寸的变化亦可诱导应变：较小的颗粒因表面原子的自发压缩倾向，而呈现被压缩的晶格参数 [24]。这些特性使应力工程成为优化贵金属催化剂的有效策略，尤其在碳中性能源转化领域展现出广阔前景 [1]。

应力工程的理论基础可追溯至 20 世纪末的电子结构研究。1983 年, Taylor 等人首次发现 Pt 基合金的氧还原反应（ORR）活性与原子间距存在相关性，但当时仅基于几何模型，未阐明应变对吸附特性的影响机制 [25]。1998 年, Nørskov 团队提出 d 带中心模型，建立了表面应变与催化活性之间的定量关系 [26, 27]。该模型指出，拉伸应变使晚期过渡金属 d 带中心能级上移，增强与吸附物的相互作用，而压缩应变则下移 d 带中心能级，削弱吸附强度。这一理论为后期应变调控提供了重要指导。如 Mukerjee 等人通过调控 PtCo 纳米催化剂的成分引入压缩应变，其 ORR 动力学速率常数较未应变样品提升 52% [28]。2015 年, Bard 团队利用形状记忆合金基底对 Pt 纳米膜施加弹性应变，发现 5% 的压缩应变使 ORR 活性提升 90%，而拉伸应变则降低 40% [29]。

然而，随着纳米材料结构复杂性的增加，应变效应的解释面临新的挑战。2016 年, 郭少军等人发现 Pt 壳层的大幅拉伸应变削弱了 Pt-O 键合强度，从而提升了 ORR 活性。这一发现与“拉伸应变——d 带中心上移——增强吸附强度”的传统结论相悖 [19]。又如，2022 年王功名与洪勋等人研究表明，4% 的拉伸应变虽降低 d 带中心能级，但仍略微增强氢吸附自由能（ ΔG_{H^*} ），说明单一电子效应不足以解释所有实验现象 [30]。另外，近期已有多项研究表明，除了作用于催化剂的应力作用，反应中间体的表面吸附也会带来催化剂表面的局部变型，从而产生局域的应力作用，且该局域应力作用导致的电子结构变化不可被轻易忽视 [31–34]。此类结果说明，我们需要重新审视应变对电子结构与几何构型的协同影响，及过往理论模型的阐释。以黄小青等人对 PtPb/Pt 核壳纳米碟片的研究为例，他们发现拉伸应变导致的 Pt-Pt 间距增大可减少桥位点数量，从而抑制甲醇重构反应中催化剂活性位点 CO 中毒的现象 [21]。这表明，若要精准表征应力对贵金属催化材料表面活性的调控效果，除电子效应外，应变引起的几何位点变化同样不可忽视。

近年来，应力工程的研究焦点逐渐转向多机制协同作用与新型材料体系的开发。在合金体系方面，曾杰团队通过原子级构建拉伸应变的 PdFe 合金表面，发现应变与配体效应共同优化了氧中间体的吸附强度，使 ORR 质量活性提升 8.7 倍 [35]。类似地，蔡彬团队制备的 Ru-Au 双金属气凝胶通过微应变调控 d 带结构与表面电子密度，显著提升碱性条件下的 HER 活性 [12]。这些研究表明，应变与合金组分间的电荷再分布可产生协同催化效应。在核壳结构领域，郭少军团队通过精确调控 Ir/Pd 核壳纳米颗粒的拉伸应变，使 HER 过电位降低至 17 mV (10 mA/cm^2)，并证实适度的拉伸应变可减弱 H 吸附强度，突破传统 d 带中心模型的预测范围 [36]。此外，缺陷工程为应变引入提供了新思路。郭少军团队利用晶界处的局部应变调控 Pt 表面活性，发现高指数晶面因应变诱导的电子离域化表现出更优的甲醇氧化活性 [23]。与此同时，高传博团队开发的 Au-Ag-Pd 合金纳米线通过高拉伸应变优化了生物醇类的电氧化路径，展现出优异的催化选择性 [22]。这些进展凸显了应变调控手段的多样性与创新性。

尽管应力工程已取得显著成果，其理论基础与实际应用仍面临多重挑战。首先，初始提出的 d 带中心模型在解释复杂体系时存在局限性。例如，早期过渡金属的 d 带填充度较低，其应变响应趋势与晚期过渡金属相反，需结合轨道杂化与电荷转移效应综合分析 [37]。其次，应变效应的各向异性性质尚未得到充分重视。陈煜团队近期发现，Pd₃Pb 纳米线的拉伸应变会定向改变 Pd-Pd 轨道的杂化程度，从而选择性增强乙醇氧化反应的 C-C 键断裂效率 [38]。这一发现表明，应变方向与晶格畸变模式对催化路径具有决定性影响，而现有研究多基于均匀或单、双轴应变假设，亟需发展针对各向异性应变进行分析的理论模型。此外，在合金结构中，应变与电荷再分布的贡献需要进一步辨析。例如，在 Au-Ag-Pd 合金纳米线中，拉伸应变与组分间的电子转移共同调控醇类氧化活性，但二者相对权重尚不明确 [22]。值得关注的是，近期研究发现应力工程可突破反应物之间的吸附能线性关联关系（linear scaling relationship）的限制。例如 Peterson 等人提出“本征应力”（eigenstress）概念，通过局部应变差异化调控不同中间体的吸附能，从而打破吸附能的线性关联，使得精细化独立调控反应路径中的反应能垒成为可能，可大大提高催化剂的理论活性上限 [34]。最后，应变结构的稳定性是实际应用的瓶颈。崔屹团队

通过可调电池电极材料实现了催化应变的连续调控，为动态应变工程奠定了基础 [39]。未来研究需进一步探索催化反应进行时的应变弛豫机制 [40]，并通过高通量计算筛选高稳定性应变材料。这些研究为应变工程的理论深化提供了新视角。

以上回顾表明，应力工程通过精准调控贵金属催化剂的电子与几何结构，为优化并突破吸附能线性关联带来的活性限制提供了新途径。从早期的 d 带中心模型到近年来的多机制协同研究，该领域已实现从理论探索到实际应用的跨越。然而，复杂体系的应变响应机制、各向异性效应及稳定性问题仍需深入探究。

本项目正是在这样的研究背景下提出的。为了系统化、理性化、量化地分析与预测应力对贵金属电催化剂催化活性的调控效果，亟需建立贵金属应力行为数据库，将实验表征的应力数据与第一性原理计算建模相结合，分析预测贵金属催化材料电子结构在应力作用下的变化趋势与特征，从而为其在小分子基电催化中的活性提供理论预测。

这一数据库的构建将具有以下重要科学意义与关键问题解决能力：首先，现有理论模型对复杂应力效应的解释存在局限性，且目前依然停留在定性分析，缺乏根据电子结构参数变化定量预测吸附强度变化趋势的能力。尽管 d 带中心理论在多数情况下可定性解释压缩/拉伸应变对吸附强度的影响 [27]，但在实际体系中，应力作用常伴随配体效应、轨道杂化或局部几何畸变，导致电子结构变化超出传统理论假设。以王功名与洪勋团队研究为例，超薄贵金属纳米片的平面应变虽显著提升 HER 活性，但 d 带中心变化与吸附自由能 (ΔG_{H^*}) 的关联呈现非线性特征 [30]。此外，高传博团队在 Au-Ag-Pd 合金纳米线中观察到应变与电荷转移的协同作用，难以通过单一理论模型区分二者贡献 [22]。通过构建数据库，可整合不同应力条件下材料的电子结构参数（如 d 带中心、电荷密度分布）与吸附能数据，结合机器学习算法挖掘隐藏的量化规律，从而建立超越传统 d 带理论的多参数预测模型，探寻具体电子结构与几何结构参数变动对应的吸附强度变化关系，为解决“应力-吸附”关系的复杂性问题提供数据驱动的新思路。其次，实验研究中材料筛选的低效率亟待突破。目前应力调控研究多依赖经验性探索，如郭少军团队通过试错法优化 Ir/Pd 核壳结构的拉伸应变以提升 HER 活性 [36]，但此类方法难以

系统覆盖多元合金或复杂缺陷体系 [41]。若以第一性原理计算为主导，在数据库中系统模拟不同贵金属元素（如 Pt、Pd、Ru）及其组合在应变作用下的催化性能，则可实现“以点扩面”的高效筛选。比如，基于现有 PtNi 合金的拉伸应变研究 [42]，数据库可快速预测 PdFe 或 RuAu 体系的应力响应趋势，指导实验团队优先验证高潜力候选材料。这种“理论模拟先行、实验验证跟进”的模式，将显著减少试错成本，加速新型应变催化剂的开发进程。最后，高通量计算与数据库结合可揭示应力对催化选择性的调控机制。例如，通过分子动力学手段，模拟小分子（如CO₂、NH₃）在所有数据库收录的应变材料表面的吸附路径，并关联数据库中的活性位点参数，可定量解析应力对反应选择性的影响。最近，辛洪良等团队利用机器学习结合应变调控，成功打破硝酸盐还原反应中吸附能的线性标度关系 [43]，表明数据库支持下的多尺度模拟能精准预测应变对特定反应路径的调控效果。此外，针对碳中和小分子电催化耦合（如二氧化碳与含氮分子转化 [5]），数据库可整合应力作用下贵金属表面对不同中间体的吸附偏好性数据，为设计高选择性催化剂提供理论依据。这种数据驱动的分析模式，不仅能够总结普适性规律，还可为特定应用场景定制应变优化策略。

综上所述，贵金属应力行为数据库的建立，将从理论突破、材料筛选、反应优化三个维度推动应力工程研究的范式革新。其核心价值在于将分散的实验现象与理论预测转化为结构化知识体系，为理性设计高性能电催化剂提供坚实的科学基础。未来，结合原位表征技术与人工智能算法，这一数据库有望成为连接纳米材料设计与清洁能源应用的关键桥梁。

在本研究项目的前期准备中，我们通过对过渡金属及贵金属低指数面晶面及高指数面的理论计算建模，发现了应力作用对电子结构调控具有方向性的重要证据 [44]，并初步提出了预测高指数面纳米颗粒表面活性与稳定性的参数指标 [45]。对于我们的研究而言，这将是深入探寻应力作用对贵金属电子结构调控机理以及系统性归纳整理贵金属应力行为数据的序幕。

参考文献

- [1] Chen Z Y, Li L T, Zhao F M, et al. Advances in strain-induced noble metal nanohybrids for electro-catalysis: From theoretical mechanisms to practical use. ChemElectroChem, 2024, 11(15).

- [2] Xia R, Overa S, Jiao F. Emerging electrochemical processes to decarbonize the chemical industry. *JACS Au*, 2022, 2(5): 1054–1070.
- [3] Zhu C, Ang N W J, Meyer T H, et al. Organic electrochemistry: Molecular syntheses with potential. *ACS Central Science*, 2021, 7(3): 415–431.
- [4] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2060–2086.
- [5] Liu S, Wang M, Cheng Q, et al. Turning waste into wealth: Sustainable production of high-value-added chemicals from catalytic coupling of carbon dioxide and nitrogenous small molecules. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 17911–17930.
- [6] Peng X, Zeng L, Wang D, et al. Electrochemical c–n coupling of CO₂ and nitrogenous small molecules for the electrosynthesis of organonitrogen compounds. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(6): 2193–2237.
- [7] Wang T, Cao X, Jiao L. Progress in hydrogen production coupled with electrochemical oxidation of small molecules. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(51).
- [8] Zhang W, Lai W, Cao R. Energy-related small molecule activation reactions: Oxygen reduction and hydrogen and oxygen evolution reactions catalyzed by porphyrin- and corrole-based systems. *Chemical Reviews*, 2016, 117(4): 3717–3797.
- [9] Quan Y, Zhu J, Zheng G. Electrocatalytic reactions for converting CO₂ to value-added products. *Small Science*, 2021, 1(10).
- [10] Du R, Jin X, Hübner R, et al. Engineering self-supported noble metal foams toward electrocatalysis and beyond. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(11).
- [11] Nie Y, Li L, Wei Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2168–2201.
- [12] Wei W, Guo F, Wang C, et al. Strain effects in Ru–Au bimetallic aerogels boost electrocatalytic hydrogen evolution. *Small*, 2024, 20(25).
- [13] Hou Z, Cui C, Li Y, et al. Lattice-strain engineering for heterogeneous electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2023, 35(39).
- [14] Maiti S, Maiti K, Curnan M T, et al. Engineering electrocatalyst nanosurfaces to enrich the activity by inducing lattice strain. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(7): 3717–3756.
- [15] Hu S, Li W X. Sabatier principle of metal-support interaction for design of ultrastable metal nanocatalysts. *Science*, 2021, 374(6573): 1360–1365.
- [16] Hammer B, Nørskov J. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts// *Impact of Surface Science on Catalysis*. Elsevier, 2000: 71–129.
- [17] Strasser P, Koh S, Anniyev T, et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry*, 2010, 2(6): 454–460.
- [18] Xue S, Chen G, Li F, et al. Understanding of strain-induced electronic structure changes in metal-based electrocatalysts: Using PdPt core-shell nanocrystals as an ideal platform. *Small*, 2021, 17(30).

- [19] Bu L, Zhang N, Guo S, et al. Biaxially strained ptpb/pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis. *Science*, 2016, 354(6318): 1410–1414.
- [20] Moseley P, Curtin W A. Computational design of strain in core–shell nanoparticles for optimizing catalytic activity. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 4089–4095.
- [21] E B, Shao Q, Bu L, et al. Ordered ptpb/pt core/shell nanodisks as highly active, selective, and stable catalysts for methanol reformation to h₂. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16).
- [22] Zhang S, Liu K, Liu Z, et al. Highly strained au–ag–pd alloy nanowires for boosted electrooxidation of biomass-derived alcohols. *Nano Letters*, 2021, 21(2): 1074–1082.
- [23] Zhao X, Gunji T, Lv F, et al. Direct observation of heterogeneous surface reactivity and reconstruction on terminations of grain boundaries of platinum. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(5): 622–629.
- [24] Beyerlein K R, Snyder R L, Li M, et al. Simulation and modeling of nanoparticle surface strain. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 12(11): 8554 – 8560.
- [25] Jalan V, Taylor E J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, 130(11): 2299–2302.
- [26] Mavrikakis M, Hammer B, Nørskov J K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Physical Review Letters*, 1998, 81(13): 2819–2822.
- [27] Hammer B, Nørskov J. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 1995, 343(3): 211–220.
- [28] Jia Q, Liang W, Bates M K, et al. Activity descriptor identification for oxygen reduction on platinum-based bimetallic nanoparticles: In situ observation of the linear composition–strain–activity relationship. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 387–400.
- [29] Du M, Cui L, Cao Y, et al. Mechano-electrochemical catalysis of the effect of elastic strain on a platinum nanofilm for the orr exerted by a shape memory alloy substrate. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(23): 7397–7403.
- [30] Wu G, Han X, Cai J, et al. In-plane strain engineering in ultrathin noble metal nanosheets boosts the intrinsic electrocatalytic hydrogen evolution activity. *Nature Communications*, 2022, 13(1).
- [31] Shu D J, Liu F, Gong X G. Simple generic method for predicting the effect of strain on surface diffusion. *Physical Review B*, 2001, 64(24).
- [32] Pala R G S, Liu F. Determining the adsorptive and catalytic properties of strained metal surfaces using adsorption-induced stress. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120 (16): 7720–7724.
- [33] Francis M F, Curtin W A. Mechanical work makes important contributions to surface chemistry at steps. *Nature Communications*, 2015, 6(1).
- [34] Khorshidi A, Violet J, Hashemi J, et al. How strain can break the scaling relations of catalysis. *Nature Catalysis*, 2018, 1(4): 263–268.

- [35] Li X, Li X, Liu C, et al. Atomic-level construction of tensile-strained pdfe alloy surface toward highly efficient oxygen reduction electrocatalysis. *Nano Letters*, 2020, 20(2): 1403–1409.
- [36] Guo H, Li L, Chen Y, et al. Precise strain tuning boosts electrocatalytic hydrogen generation. *Advanced Materials*, 2023, 35(32).
- [37] Schnur S, Groß A. Strain and coordination effects in the adsorption properties of early transition metals: A density-functional theory study. *Physical Review B*, 2010, 81(3).
- [38] Miao B Q, Yuan Z H, Liu X L, et al. Tensile strain and interatomic orbital hybridization effects boost the electrocatalytic performance of intermetallic $\langle \text{sc} \rangle \text{Pd}_{3}\text{Pb} \langle / \text{sc} \rangle$ nanowires for ethanol electrooxidation†. *Chinese Journal of Chemistry*, 2024, 42(21): 2633–2640.
- [39] Wang H, Xu S, Tsai C, et al. Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials. *Science*, 2016, 354(6315): 1031–1036.
- [40] Chattot R, Martens I, Mirolo M, et al. Electrochemical strain dynamics in noble metal nanocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(41): 17068 – 17078.
- [41] Yao Q, Yu Z, Li L, et al. Strain and surface engineering of multicomponent metallic nanomaterials with unconventional phases. *Chemical Reviews*, 2023, 123(15): 9676–9717.
- [42] Zhao X, Xi C, Zhang R, et al. High-performance nitrogen-doped intermetallic PtNi catalyst for the oxygen reduction reaction. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18): 10637 – 10645.
- [43] Gao Q, Pillai H S, Huang Y, et al. Breaking adsorption-energy scaling limitations of electrocatalytic nitrate reduction on intermetallic CuPd nanocubes by machine-learned insights. *Nature Communications*, 2022, 13(1).
- [44] Wu T, Sun M, Huang B. Probing the irregular lattice strain-induced electronic structure variations on late transition metals for boosting the electrocatalyst activity. *Small*, 2020, 16(38).
- [45] Wu T, Sun M, Huang B. Atomic-strain mapping of high-index facets in late-transition-metal nanoparticles for electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42): 22996–23001.

（二）研究内容

（提纲不做限制，请按照研究工作的自身逻辑撰写。应提炼出特色与创新点、年度研究计划）

1. 研究内容

本项目拟基于第一性原理计算与分子动力学模拟手段，构建并整合贵金属催化材料的应力行为数据库。首先，我们将系统地获取不同应力条件（拉伸、压缩、多轴应变等）下贵金属催化材料（如合金、核壳结构材料）的电子结构参数，（例如 d 带中心、电荷密度分布、功函数等）与吸附能数据。接下来，我们将整合实验文献中已报道的应力调控催化性能数据（如过电位、质量活性、选择性），建立包含材料组成、应变幅度、活性位点几何构型等信息的结构化数据库。同时，开发批量建模、数据标注以及检索工具，支持多维度参数关联分析。比如，可以按照应变类型—吸附能相关性或合金组分—反应选择性等不同组合进行多角度的数据透视与分析。数据库初步建立后，我们将结合机器学习算法，挖掘数据库中海量数据的内在关联，建立应力作用与小分子基电化学反应催化性能的定量预测模型，进一步发展以 d 带中心理论为基础的分析体系。与此同时，还可以结合以密度泛函理论（DFT）为代表的第一性原理计算数据，训练机器学习模型直接预测吸附能计算结果，加速后续数据集的生成和准确度。我们还将基于数据库收录的信息，通过系统替换贵金属元素及模拟晶界、空位等缺陷工程，构建虚拟材料库。由此，我们可以通过高通量计算模式，模拟大量同类结构材料受应力调控后的催化活性与材料性质，筛选潜力候选材料。另外，我们还将结合第一性原理计算与分子动力学模拟手段，研究应力对关键中间体吸附能以及反应路径选择性的影响，建立应变—选择性关联规则，指导设计高选择性催化剂。

2. 研究目标

1. 构建首个面向小分子电催化的贵金属应力行为数据库。该数据库将从二维纳米贵金属催化材料与二氧化碳还原的单碳（C1）与双碳（C2）产物路径出发，逐步涵盖主流贵金属体系及典型小分子电催化反应（电解水、二氧化碳还原、氮还原等），提供电子结构、吸附能、动力学参数的标准化数据资源；
2. 开发数据驱动的应力效应建模与预测工具。通过编程开发自动化批量工

作流软件，进行高通量系统化的贵金属材料建模，并结合机器学习发掘数据内在关联性，实现从应变参数输入到催化性能输出的定量预测，突破“试错式”与“经验先导式”等传统研究范式的效率与成本瓶颈。

3. 通过数据库支持的材料筛选与反应路径优化，深化应力作用调控贵金属电催化剂设计的理论模型，结合先进实验表征技术，设计与筛选出兼具高活性、高选择性及稳定性的贵金属电催化剂。

3. 拟解决的关键科学问题

3.1 应力作用与催化性能的量化关联机制

d 带中心（d-band center）是理论计算领域中描述过渡金属的电子结构特征的一个重要参数，反映了 d 带电子态的平均能级水平，可以定性解释并预测过渡金属表面的吸附强度。d 带中心的定义如下：

$$\varepsilon_d = \frac{\int \rho E dE}{\int \rho dE}$$

其中， ε_d 即 d 带中心， E 为 d 带电子态对应的能量， ρ 为 d 带电子态密度（Density of States, DOS）。

由此可见，d 带中心的计算与电子态密度的取样范围（整个表面或仅反应位点原子）密不可分，同时也存在通过考虑原子 d 轨道的空间分量而进一步细化 d 带中心计算的可能。例如，当吸附物锚定于位点的上方时，应主要考虑 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{z^2} 的贡献。同样地，当应力作用于材料表面时，原子间距的改变也受应力来源的方向主导。例如， xy 方向的双轴应力作用，应当主要拉伸或压缩同一原子层内的原子，直接改变 xy 平面上的原子间距。而材料本身在 xy 方向受到外加应力作用后，为了平衡体系能量的变化，将会在正交于应力方向的 z 轴上产生类似泊松效应的自变形，从而也改变了 z 轴方向的原子间距。我们在本研究的前期准备中，通过 DFT 计算模拟了晚期过渡金属（Fe、Co、Ni、Pd、Pt）的（100），（110）与（111）晶面上的双轴应力作用。其中，我们发现在（100）与（110）上，泊松效应带来的 z 轴方向的原子层间距变化，反而主导了表面的 d 带中心的变化趋势 [Wu T, Sun M, Huang B. . Small, 16(38), 2020.]。如前所述，作用于 xy 方向的拉伸应力将诱发 z 方向的自发压缩，以稳定体系的能量状态。此时，（110）与（100）的

晶面模型中，d 带中含 z 方向的电子态重叠增强，且对 d 带中心能级变化的贡献更多，因此拉伸应力作用反而使这些晚期过渡金属的（100）与（110）的整体 d 带中心能级上升。此研究表明，对应力调控电子结构的机制解释上，d 带中心理论依然有进一步深化应用的广阔空间。

另外，当前 d 带中心理论在解释复杂应力体系（如多轴应变、缺陷诱导应变）的吸附能变化时，往往在建模环节采用了较小的超晶胞（supercell）尺寸，或者将大部分基底原子固定，这种设置无意中屏蔽了吸附物对活性表面带来的应力变化 [Francis M F, Curtin W A. . Nature Communications, 6(1), 2015.]，而该局域应力作用带来的电子结构变化不可被轻易忽视。因此，这类过于简单的计算模拟设置，不利于正确分析与预测实际催化过程中催化表面的应力分布情况与相应的电子结构活性变化。最后，当前对应力作用调控贵金属催化材料表面活性的理论计算研究，往往停留在对实验结果的后验分析。而从理论出发，推导具体应如何应用应力作用于给定的贵金属催化材料达到目标活性的工作，目前依然处于起步阶段。究其原因，正是因为应力对贵金属催化材料的理化性质调控涉及多方面的作用机制，所以难以通过单纯考虑电子结构或活性位点几何状态的方法进行预测。因此，需通过数据库建立多参数模型（如应变幅度、配位数、电荷转移），探索各项参数与催化活性的定量关系。

3.2 金属材料应力响应的高效筛选策略

当前应力调控研究多依赖于“试错式”实验探索，但此类方法难以系统拓展至多元合金或复杂缺陷体系，效率低下且成本高昂。本数据库的构建将重点解决以下瓶颈：

1. **理论驱动的材料组合预测：**基于第一性原理计算方法，系统模拟不同贵金属元素（如 Pd、Ru、Ir）及其合金在应变作用下的电子结构响应，构建“元素组合-应力响应”映射关系。我们可以从实验报道的材料为模板模型，进而生成大量不同贵金属元素而结构相似的模型。例如，通过获取 PtNi 合金的拉伸应变数据 [Zhao X, Xi C, Zhang R, Song L, Wang C, Spendelow J S, Frenkel A I, Yang J, Xin H L, Sasaki K. . ACS Catalysis, 10(18): 10637–10645, 2020.]，预测 PdFe、IrNi 或 RuAu 体系催化活性对外加应力的敏感性，指导实验优先验证高潜力候选材料。

2. **缺陷工程的高通量模拟**: 针对晶界、位错等缺陷诱导的局部应变, 开发自动化计算流程, 评估不同缺陷类型与密度对催化活性的影响规律。譬如, 结合晶界应变的实验数据 [Wu G, Han X, Cai J, Yin P, Cui P, Zheng X, Li H, Chen C, Wang G, Hong X. . Nature Communications, 13(1), 2022.], 模拟高指数晶面缺陷对还原选择性的调控作用。
3. **机器学习辅助的逆向设计**: 利用数据库中的海量数据训练生成对抗网络 (GAN), 生成满足目标性能 (如 HER 过电位 <50 mV) 的虚拟材料结构 (如特定应变幅度的核壳纳米线), 突破传统试错模式的局限性。

3.3 应变对催化选择性的动态调控规律

在复杂电催化反应 (如二氧化碳还原、氮还原) 中, 应力对选择性的调控虽有实验方面的报道 [Wei W, Guo F, Wang C, Wang L, Sheng Z, Wu X, Cai B, Eychmüller A. . Small, 20(25), 2024.; Hao J, Zhuang Z, Hao J, Cao K, Hu Y, Wu W, Lu S, Wang C, Zhang N, Wang D, Du M, Zhu H. . ACS Nano, 16(2): 3251–3263, 2022.], 但机制尚未明晰。因此, 本数据库将对应力对催化选择性的调控从理论计算角度进行初探, 将聚焦以下核心问题:

1. **应变-吸附路径关联建模**: 通过分子动力学模拟手段, 量化应变对关键中间体 (如二氧化碳还原中的 $^*\text{CO}$ 、 $^*\text{OCHO}$) 吸附构型的影响, 建立应变幅度与吸附位点偏好性的定量关系。例如, 拉伸应变可能扩大 Pt-Pt 间距, 抑制 $^*\text{CO}$ 的桥位吸附, 从而促进 C-C 键断裂 [Miao B-Q, Yuan Z-H, Liu X-L, Ai X, Zhao G-T, Chen P, Jin P-J, Chen Y. . Chinese Journal of Chemistry, 42(21): 2633–2640, 2024.]。
2. **选择性调控的电子-几何协同机制**: 结合电子结构参数 (d 带中心、电荷转移量) 与几何参数 (键长、表面曲率), 解析应变对反应路径分支点的调控作用。例如, 在 Pd_3Pb 纳米线中, 拉伸应变通过增强 Pd-Pd 轨道杂化, 选择性促进乙醇氧化的 C-C 键断裂而非脱氢路径 [Miao B-Q, Yuan Z-H, Liu X-L, Ai X, Zhao G-T, Chen P, Jin P-J, Chen Y. . Chinese Journal of Chemistry, 42(21): 2633–2640, 2024.]。
3. **多反应耦合场景下的动态优化**: 针对碳中和相关电催化反应中的小分子转化, 建立应变作用下多中间体竞争吸附的动力学模型, 预测最优应变条件以实现目标产物 (如尿素或氨气) 的高选择性合成。

4. 本项目特色与创新点

1. 数据驱动的应力效应量化模型

突破传统 d 带中心理论的单一框架，首次构建融合应变参数、电子结构及几何构型的多变量预测模型，通过机器学习解析复杂应力体系的非线性响应规律，实现催化性能的精准预测。

2. 高通量虚拟筛选与实验闭环验证

基于数据库开发“理论计算——机器学习——实验验证”全链条研发范式，系统性覆盖多元合金、缺陷工程等复杂体系，大幅提升新型应力催化剂的开发效率。

3. 应变-选择性动态调控机制解析

揭示应力对多反应路径分支点的动态调控规律，结合分子动力学与电子结构分析，为碳中和相关小分子电化反应设计高选择性催化剂提供理论工具。

5. 年度研究计划

本项目的年度研究计划如下：

2027 年 1 月至 12 月：

对文献进行调研，回顾近年来其他理论课题组和本课题组对于贵金属应力调控分析的理论研究工作，总结贵金属材料体系中应力工程的应用特点与理论计算建模方法，以及有关方向的理论基础和研究现状。

开发贵金属催化材料批量修改与生成和反应中间体布置于各式吸附位点的软件代码，理顺计算参数输入——计算任务执行——计算数据整理的自动化链条，为后续的高通量计算工作打下坚实的基础。同时，学习摸索利用 GPU 集群加速第一性原理计算的方式，促进数据库所需大量数据的高效生成。

2028 年 1 月至 12 月：

在所需的软件代码开发与调试完成后，开始根据文献调研中所得的实验数据与总结所得的理论建模方法，对二维贵金属纳米材料的应力调控进行建模计算。将所得的计算结果进行分析，对照其文献记载的活性调控结果，分析电子结构、材料结构等多维度的变量，探索应力增强的活性来源。其中，重点关注各向异性应力以及潜在的电荷转移现象对电子结构的影响，理清应

力的机械作用与其他电子转移作用对催化活性调控的贡献占比。

2029 年 1 月至 12 月：

结合已有的理论计算与结论，开始根据数据库已有数据集生成虚拟材料模型，利用机器学习方法，探索并预测应力作用中各种相关变量对贵金属催化活性的影响。同时，在各种材料模型上进行二氧化碳还原反应的相关中间体的吸附模拟计算，定量分析应力作用对反应活性与选择性的调控。建立友好的数据库查阅界面，将数据库向各实验课题组开放使用，联系紧密合作的课题组团队，对数据库预测的高活性材料进行实验合成与活性验证。参加国内外重要会议，在国际会议上报导我们的研究成果，完成结题报告，上报结题。

6. 预期研究结果

本项目预期取得如下研究结果：

1. 获得大量的高质量高精度贵金属应力下催化行为变化的理论计算数据；
2. 建立初步的预测应力调控催化活性效果的定量分析模型；
3. 揭示在贵金属二维材料上，各种性质的应力对催化活性与选择性的调控机制；
4. 对开发高选择性高活性小分子基电催化贵金属催化剂提供理论指导；
5. 在国内外著名学术刊物上发表高水平论文 5 篇以上。

针对项目所提问题，作出自己特色，努力使课题组在该领域的研究达到世界前沿水平。研究成果以论文和数据库网站形式发表。

（三）研究基础

1. 研究基础与可行性分析（与本项目相关的研究工作积累和已取得的研究工作成绩，研究风险的应对措施等）；

近几年来，项目申请人在导师黄勃龙教授指导下，对贵金属应力工程与小分子电催化方面进行了研究，奠定了一定的理论基础。理论研究基于经过创新改进的第一性原理方法进行计算，申请人与所属课题组成员均为从事第一性原理模拟计算多年的科研工作者，且有丰富的建模与计算经验。并且最近几年，申请人一直致力于对贵金属的晶相结构、各指数面与小分子基电催化的理论研究与计算方法的改进。

在理论准备工作方面，项目申请人对 Pd_3Cu 的氧还原反应活性进行了第

一性原理计算，发现了基于 (100)、(110)、(111) 指数面上各催化位点对氧还原中间体吸附选择性差异，判断 (111) 指数面将具有优秀的碱性环境氧还原活性 [Wu T, Sun M, Huang B. . *Materials Today Energy*, 12: 426–430, 2019.], 积累了以催化表面活性位点的几何与电子结构性质开展催化活性分析的宝贵经验。以此为基础，项目申请人对多种晚期过渡金属的三个低指数面的晶格应力于电子结构的调控进行了深入的理论计算分析，发现了此前同类理论计算研究下，可能因建模时对模型弛豫模拟不足而忽略的于晶格应力正交方向的模型伸缩变化。而该正交于双轴晶格应力的原子间距变化，被 d 带中心数据以及电子态密度分析证明是主导了电子结构变化的因素。项目申请人进一步向多种过渡金属的高指数面展开研究探索，通过理论推理分析以及参考新近报导的电化学材料制备手段，总结了各高指数面之间的内在几何相关性，提出了从原子尺度对高指数面乃至 fcc/hcp 晶相进行相互转化的理论方法 [Wu T, Sun M, Wong H H, Huang B. . *Nano Energy*, 85: 106026, 2021.]. 在此基础上，项目申请人还借助分子动力学模拟手段，对过渡金属的高指数面纳米颗粒的表面原子应力进行理论表征，并初步提出了表面位点比例 (surface sites-ratio) 与强应力反差位点密度 (strong-contrast density) 两个判断高指数面的催化活性与稳定性的指标，并结合二氧化碳还原中的关键中间体吸附计算，对高指数面的催化活性来源进行了初步的理论探索 [Wu T, Sun M, Huang B. . *Angewandte Chemie International Edition*, 60(42): 22996–23001, 2021.], 为该尚在起步阶段的领域抛砖引玉。因此，综上所述，项目申请人对于利用第一性原理计算分析材料性质具有一定经验积累，对过渡金属尤其是贵金属体系有较多的经验，同时初步探索了有个人特色的理论分析体系。

在理论计算代码与方法改进方面，项目申请人自本科毕设到博士攻读期间，在导师黄勃龙教授的带领下，针对本项目相关的贵金属材料与小分子基电催化等课题，对密度泛函理论计算代码进行了大量的自定义开发尝试与辅助功能开发。其中积累的软件开发、自动化流程规划与项目管理能力，为本研究项目提供了坚实的执行基础。

综上所述，本项目在实施前的理论准备基本就绪，在有关小分子基电催化、应力工程和贵金属体系的理论计算工作基础上是扎实的。

2. 工作条件（包括已具备的实验条件，尚缺少的实验条件和拟

解决的途径，包括利用国家实验室、全国重点实验室和部门重点实验室等研究基地的计划与落实情况);

工作条件（包括已具备的实验条件，尚缺少的实验条件和拟解决的途径，包括利用国家实验室、国家重点实验室和部门开放实验室等研究基地的计划与落实情况）

硬件：香港城市大学深圳研究院已经具备非常好的理论计算条件，如高性能工作站与服务器集群等，同时课题组还将购置当下最新配置的高性能 CPU 计算集群以及 GPU 计算集群，可以高效处理大型并行计算任务。课题组也拥有所需的第一性原理计算源代码。

软件：经过多年研究积累，项目申请人与所在黄勃龙教授课题组熟练掌握第一性原理密度泛函（DFT）计算程序（CASTEP）的使用，可对各种固体功能材料的电子结构、电子学性质、能带结构、缺陷态理论、应力作用等性质进行研究。同时，项目申请人有多年的针对理论计算软件的数据输入与分析进行自定义用途的编程开发经验，可为本项目所需的大量建模与数据处理工作节省大量的人力成本，也降低了人为介入带来的错误积累可能。

3. 正在承担的与本项目相关的科研项目情况（申请人正在承担的与本项目相关的科研项目情况，包括国家自然科学基金的项目和国家其他科技计划项目，要注明项目的资助机构、项目类别、批准号、项目名称、获资助金额、起止年月、与本项目的关系及负责的内容等);
无

4. 完成国家自然科学基金项目情况（对申请人负责的前一个已资助期满的科学基金项目（项目名称及批准号）完成情况、后续研究进展及与本申请项目的关系加以详细说明。另附该项目的研究工作总结摘要（限 500 字）和相关成果详细目录）。
无

（四）其他需要说明的情况

1. 申请人同年申请不同类型的国家自然科学基金项目情况（列明同年申请的其他项目的项目类型、项目名称信息，并说明与本项目之间的区别与联系；已收到自然科学基金委不予受理或不予资助决定的，无需列出）。

无

2. 具有高级专业技术职务（职称）的申请人是否存在同年申请或者参与申请国家自然科学基金项目的单位不一致的情况；如存在上述情况，列明所涉及人员的姓名，申请或参与申请的其他项目的项目类型、项目名称、单位名称、上述人员在该项目中是申请人还是参与者，并说明单位不一致原因。

无

3. 具有高级专业技术职务（职称）的申请人是否存在与正在承担的国家自然科学基金项目的单位不一致的情况；如存在上述情况，列明所涉及人员的姓名，正在承担项目的批准号、项目类型、项目名称、单位名称、起止年月，并说明单位不一致原因。

无

4. 同年以不同专业技术职务（职称）申请或参与申请科学基金项目情况（应详细说明原因）。

无

5. 其他。

无