

**本科毕业设计（论文）开题报告**

|  |  |
| --- | --- |
| 毕业设计 | 基于机器学习的复杂金属氧化物O |
| （论文）题目 | ER催化剂设计研究 |

|  |  |
| --- | --- |
| 学 号： | 12019311 |
| 姓 名： | 丁力 |
| 学 院： | 材料科学与工程 |
| 专 业： | 材料科学与工程 |
| 指导教师： | 陆韬 |
| 开题日期： | 2023.3 |

|  |
| --- |
| 一、选题背景和意义：  电解水是制取氢气的重要方法之一，但在电催化水分解过程中，阳极析氧反应的过电位较高，这使得催化反应变得更加困难。此外，现有的工业催化剂容易发生表面结构变化，影响其催化稳定性。由于高性能的催化剂往往非常昂贵，因此寻找成本更低且催化活性更高的OER电催化材料对于电解水的工业应用至关重要。  过渡金属氧化物因其优秀的析氧反应催化性能备受关注。研究者们将不同种类的过渡金属按不同比例组合，制备出了多种结构复杂的氧化物。这些复杂氧化物中，各种元素的协同作用进一步提高了析氧反应的催化性能。相较于普通复杂氧化物，多组元的高熵氧化物具有更复杂的内在特征，如熵稳定性等。电化学测试表明，高熵氧化物具有与普通复杂氧化物不同的催化性能和特征。因此，近年来高熵氧化物备受学界关注。  近年来，由于计算机技术和人工智能技术和深度学习的迅速发展，机器学习技术在化学，材料领域得到了广泛的应用。机器学习技术可以通过大量的数据进行训练，从而建立起数据与反应性能之间的关系，从而可以预测新的催化剂的性能。大量的实验数据也为机器学习提供了数据支撑，可以通过机器学习的方法来预测新的催化剂的性能，从而可以节省大量的实验成本。  本项目将实验与机器学习进行结合，通过诸如随机森林，CatBoost，SVM，XGBoost，KNN等传统机器学习算法，加上多层感知机，残差神经网络，Tab-Transformer等新兴的深度学习算法相结合，基于大量的OER复杂金属氧化的数据进行训练。建立过电位与金属氧化物催化剂配比之间的关系，找到复杂金属氧化对于OER反应的影响机制。然后通过实验对机器学习的结果进行验证。 |
| 1. 课题关键问题及难点：   关键问题：  1.找到满足要求的高熵氧化物实验数据集用于模型训练。  首先，应该充分阅读已有关于高熵氧化物催化实验的文献。其次，可以考虑使用数据库或在线平台来搜索可用数据集。从文献以及开源数据库中提取出可以用于模型训练的数据集，并根据要求进行清洗和处理。需要保证数据集的质量和多样性，以提高模型的精度和泛化能力。  2.选取合适的机器学习模型进行训练。  目前用于材料筛选相关的机器学习算法有很多，例如神经网络、支持向量机、随机森林等。可以根据数据集的特点和要求选取相应的模型。应该在训练和验证过程中进行适当的调参和优化，以提高模型的准确性和鲁棒性。同时也需要对模型进行评估和比较，选择最优的模型进行后续分析和应用。关于这个问题，在参考文献后可以进一步探索和比较不同机器学习算法的性能和优缺点，例如深度学习、决策树等。还可以考虑使用集成学习等方法，进一步提高模型的稳定性和可靠性。  3.提取适合机器学习模型的高熵氧化物特征。  对于高熵氧化物材料，可以从结构、成分、物理和化学性质等方面提取特征。例如，可以使用X射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）等技术获取结构和形貌信息；使用X射线光电子能谱（XPS）、能谱分析（ESCA）、原子力显微镜（AFM）等技术获取表面化学组成和形貌信息；使用拉曼光谱、吸收光谱等技术获取物理和化学性质信息。需要根据研究目的和机器学习模型的需求，选取合适的特征进行提取和处理。不同的论文中指出了不同的特征，在进行特征挑选的时候要考虑所使用的材料特征和与模型的契合性。  4.实验验证  在解决机器学习的模型训练前三个问题解决后，需要进行实验验证，以评估模型的性能和可靠性。在验证过程中，我们需要选取在机器学习建模过程中具有特点的材料组分进行实验验证。其中，需要考虑实验条件、实验方法以及实验结果的可重复性和可靠性。可以使用交叉验证等方法进行模型验证，同时需要与传统实验结果进行比较和分析，以评估机器学习模型在材料筛选中的应用价值和局限性。最终，应该将机器学习模型与实验结果相结合，在验证机器学习模型的前提下，进一步优化材料筛选的过程，提高新材料的研发效率。  难点：  1. 如何合理的选取材料特征用于机器学习模型的训练，如何合理的选取模型以及模型的参数得到准确率高的预测效果，如何平衡训练时间和训练精度之间的关系。  2. 在训练完成后，如何结合训练好的模型探讨催化中的材料组分对于OER反应过电位的影响机制，以及高效，准确的预测出高效的催化剂材料组分。 |

注：开题报告可单独装订，但在院（系）范围内，封面和装订格式必须统一。

|  |  |
| --- | --- |
| 三、文献综述（或调研报告）：  1 复杂氧化物与析氧反应  析氧反应是指在一定电压下，水在阳极分解为氧气的反应。虽然析氧反应可以在多种溶剂下发生，但大多数研究关注于水溶液条件下的析氧反应。在酸性条件下，析氧反应的方程式为：  2H2O → 4H+ + O2 + 4e-  电解水实质上是将电能转化为化学能的过程。学界通常从三个角度对催化剂的OER催化性能进行评价：一是在一定电流密度下测定的过电位，这反映了催化能垒的大小；二是在Tafel图中测定的斜率，这反映了极化时需要额外电压的大小；三是在恒定电压下长时间的电流密度变化，这反映了催化剂的稳定性[1]。此外，还有一些其他指标，如电化学活性面积和阻抗等，但这里不再详细阐述。  复杂氧化物是常见的OER催化剂之一。复杂氧化物中的金属元素通常属于过渡元素，其d层/f层电子赋予这些氧化物与众不同的物理化学性质。特别是含有第四周期过渡元素的复杂氧化物，其3d电子在催化OER反应中发挥了重要作用。此外，复杂氧化物中不同金属元素间存在的相互作用，也对提高OER反应的活性具有重要影响。  **1.1过电位的机制和影响因素**  OER反应是电解水的阳极反应，除此之外，还包括HER（析氢反应）。而过电位是指在OER催化反应过程中，催化反应达到一定电流密度时所需实际电压超过理论电压的部分。析氧反应中的过电位是由于该反应涉及四个电子转移步骤，动力学反应缓慢，需要克服较大的能垒，因此需要使用高活性的析氧催化剂加快电极反应速率。过电位就与这四个电子转移步骤相关。对于这四个电子转移步骤，我们可以通过计算吸附前后中间体的自由能差来确定过电位，即能量差最大的步骤。由于每个步骤都涉及一个电子的转移，我们认为电解水吸收的总能量4.92 eV被平均分配到这四个步骤上，因此每个步骤需要1.23 eV的能量。因此，理论上，反应需要提供1.23 V的电压才能完成。因此，过电位 𝜂 可以表示为：  在OER反应中，学界普遍认同Norskov[30]提出的四步反应机理，也称为吸附机制（Adsorbate Evolution Mechanism, AEM）。在碱性条件下，这四步机理的步骤如下所示：  其中M表示催化剂，MO, MOH都是反应的中间产物。  Yanying Liu[34] 等人给出了描述四个电子转移过程的示意图。如下图所示：    图1 四个电子转移过程反应能  随着研究的深入，研究者们发现了氧空位在OER中的作用，进而提出了晶格氧机制（Lattice Oxygen Mechansim, LOM）。AEM和LOM如下图所示[17]。  图示, 示意图  描述已自动生成图示  描述已自动生成  图2 两种OER机制  影响OER反应的过电位机制有很多，对于复杂高熵金属氧化物催化剂而言，Yuan[35]总结出了目前常见的。主要包括：火山曲线关系(表面吸附能描述符的结构，化学特征描述符的结构)，电荷分布[41,42], 自旋态[43,44], 磁序等固有特征。下面将分别介绍一下这些因素是怎么影响过电位的。  3.2.1 d带中心  d带中心理论最早由Norskov提出[31, 32]，是一种处理过渡金属表面和吸附物相互作用的简化模型，如图2所示。由于过渡金属的sp轨道都很宽，而d轨道很窄。d带与吸附物质的作用又对吸附能的大小有着重要的影响，因此可以通过引入d带中心这一指标评价过渡金属表面吸附的效果。当d带中心越靠近费米能级时，吸附物质的电子更容易与表面作用，吸附能就更低，吸附效果也越好。  图片包含 形状  描述已自动生成  图3 d带中心理论示意图  然而，d带中心理论只阐明了吸附物和基体之间的关系，且过于粗糙。根据刚刚好原则，如果吸附物与基体结合过强，则脱附进行下一步反应需要很大的能垒。因此用d带中心理论并不能很好地预测催化性能，但可以通过这一指标调控OER的性能。  3.2.2 火山曲线关系  对于火山曲线关系，主要是表面吸附能描述符的结构，化学特征描述符的结构与过电位的关系。  对于化学特征描述符的结构，2011年，Yang Shao-Horn[18]等研究表明，钙钛矿B位置元素的eg轨道电子占据情况与OER催化性能存在火山曲线关系。当eg电子占据数约等于1时，催化性能最佳。这是由于在八面体场极化分裂后，中心原子的吸附物轨道主要受到高能的eg轨道的作用。当只有一个电子占据时，这种作用对于吸附和反应都非常有利，从而导致材料的催化性能得到显著提高。利用第一性原理计算，可以轻松获得各种材料的eg轨道占据情况，从而筛选出具有优异催化性能的材料。对于不同的材料，其eg轨道电子占据情况不同。  对于表面吸附能描述符的结构，主要是吸附能， ，Yanying Liu[34]等中指出，表面吸附能与实验过电位有很强的相关性。远离火山峰顶的高熵金属催化剂(位于火山左支和火山右支)与氧相关中间体的结合亲和力分别太强和太弱。类似于OER的范例，在氧还原反应12 (ORR)、氯化物演化反应13 (CER)、CO2还原反应14,15 (CO2RR)和氮还原反应16 (NRR)中也建立了这样的火山图，其中\*OH、\*O、\*OH和\*NNH的吸附能分别作为描述符。  Yuan[35]总结出了目前已经被研究过的高熵金属氧化物eg占据情况以及表面吸附能和其对应的过电位大效关系如下图。    图4 表面吸附能以及eg电子占据和过电位的关系  3.2.3 M-O键的共价性  M-O键的共价性是研究者们关注的另一重要性质。M-O键最直接的表示方法是计算电子局域函数ELF，观察两原子之间电子局域的程度。局域程度越高，说明成键性质更倾向于离子键。在OER研究中，更常见的方法是计算O 2p带中心与M 3d带中心的能量差。已有研究表明这一能量差与OER两种机制的反应倾向性有关。通过这一指标，可以更精准地选择改性策略。  除此之外，成键共价性在尖晶石型氧化物催化OER中起到特殊的作用。Zhichuan J. Xu课题组[33]认为四面体—O—八面体这一骨架在催化过程中会发生断键，离子键性质较强的键会优先断裂，进而作为活性位点参与到反应中。据此，他们以原子半径、价电子数等为特征，进行机器学习训练，最终在超过300中尖晶石氧化物中筛选并制备出了起始过电位仅为240 mV的[Mn]T[Al0.5Mn1.5]OO4粉末。这说明机器学习在选择催化剂上是一种低成本高效率的手段。  2 高熵氧化物  高熵的概念源自于高熵合金，这是指将多种元素作为主要成分，按照等摩尔或接近等摩尔比例混合而制得的合金。由于这些合金包含多种元素，因此原子在位点上的排列方式非常复杂，从而导致配置熵公式[21]计算出的熵值较高，因而被称为高熵合金。  高熵化合物是将高熵这一概念应用到化合物中的一种新型材料。类似于高熵合金，这些化合物在某些位点上的排列方式也非常复杂，导致它们的配置熵很高。相对于一般的氧化物，这些高熵化合物在Gibbs自由能判据下，具有较高的熵因素，即使在温度较低的情况下也可能存在。由于这种特殊的可能性，近年来高熵化合物成为了学术研究的热点之一。由于金属氧化物在析氧反应中的重要性，高熵氧化物在OER催化研究中也越来越受到重视。以下是几种高熵氧化物的制备方法以及在OER催化方面的性能介绍。  **2.1 高熵氧化物的制备**  2.1.1 机械合金化法  机械合金化，也称球磨法，是一种将原材料置于球磨器中，在球磨器的转动或振动下，利用硬球的撞击、研磨和搅拌等力量，使原材料发生反应并生成预期产物的方法。球磨法是一种常用的制备高熵氧化物的方法。以前文献报道的研究为例，Pan[22]等使用行星球磨机在600 rpm的速度下运转65 h，成功制备出(Co0.2Fe0.2Mn0.2Ni0.2Zn0.2)Fe2O4尖晶石型氧化物颗粒。Dragoe[23]等利用氧化物和碳酸盐（MgO, CuO, Co3O4, Ni2O3, ZnO, Li2CO3）作为原料，通过球磨法制备出样品，并将混合物在250 MPa的压力下单轴压制成12×3×3 mm3的棒，然后在1000 ℃的氧化铝坩埚中加热12 h，在空气或液氮中淬火，得到了几何密度在75%～80%范围内的氧化物棒。如果需要制备更细的纳米颗粒，可以采用高能球磨法。Luo[24]等使用Si3N4小瓶在SPEX 8000D研磨机中高能球磨6小时，制备出了一系列钙钛矿结构的高熵氧化物粉末，粒径均在纳米范围内。尽管球磨法可以制备出较多的粉末，且易于烧结成型，但其制备周期长，且粉末颗粒较大。  2.1.2 溶液燃烧法  利用各种手段，如通电等方法，溶液燃烧法可在短时间内释放大量热能，使混合溶液中的微小液滴瞬间蒸发，从而促使溶质反应并结晶，得到预期产物。对此，Ben Breitung等人[25]采用雾化喷雾热解的方法，将含金属盐的溶液喷雾成雾状，再利用含O2的载气将其输送到管式炉的热区加热，以获得盐岩结构的(Co0.2Cu0.2Mg0.2Ni0.2Zn0.2)O颗粒。另外，Liangbing Hu[26]等人也采用类似的方法合成了高熵氧化物颗粒，其中包括十种不同元素。这种方法具有高度可控性，能够制备出粒径小、催化性能好的粉末，但一次只能制备较少数量的产品。  2.1.3 溶胶凝胶法  溶胶凝胶法（Sol-Gel）是一种常用于制备高熵合金氧化物的方法之一，溶胶凝胶法是通过将金属离子或有机金属化合物（例如金属醇盐）转化为可溶性溶胶，然后在水或有机溶剂中形成凝胶，最后通过干燥和烧结来制备陶瓷材料。具体步骤为，溶胶制备：将金属离子或有机金属化合物在溶剂中进行溶解或水解，形成可溶性溶胶。凝胶制备：将溶胶在特定条件下进行水解缩聚反应，形成三维网状凝胶。干燥：将凝胶进行干燥，去除其中的水或溶剂，使凝胶转化为干燥凝胶。烧结：将干燥凝胶进行高温烧结处理，形成陶瓷材料。在制备高熵合金氧化物时，可以通过选择不同种类的金属离子或有机金属化合物，以及调节水解缩聚反应条件来控制合金氧化物的成分和结构，从而实现高熵合金氧化物的制备。  Kaushik Gupta[36]等人在中分别使用了焙烧法和溶胶凝胶法制备了NCMO样品。对于烧结法，首先将硝酸铈铵和氯化锰混合，形成NCMO溶液。然后加入碳酸氢钠水解，生成金属碳酸盐。混合物老化后，生成的沉淀经过过滤和清洗，然后干燥得到NCMO样品。将NCMO样品分成3个组分，分别在不同温度（373、573和773 K）下进行焙烧。在这个过程中，样品经过3小时的加热处理，形成了NCMO-1a、NCMO-1b和NCMO-1c样品。对于溶胶凝胶法NCMO-2样品，在制备NCMO-2样品的过程中，首先将0.1 M ACN和0.1 M氯化锰混合在一起，然后将酒石酸混合进去。接着，将混合液在沸水浴中缓慢蒸发，使其形成黄色凝胶。最后将凝胶在773 K下煅烧6 h，转化为灰色粉末。总的来说，通过氧化还原转换共沉淀法和溶胶-凝胶法制备的NCMO材料都具有良好的晶相和表面形貌，但是前者制备的材料颗粒尺寸比后者大。在除砷实验中，NCMO-1b样品表现出良好的除砷效果，可以在中性pH和室温条件下去除测试溶液中98%的砷(V)。吸附反应是自发的吸热反应，随着熵的增加而发生，而磷酸离子会对NCMO-1b对砷(V)的吸附产生负面影响。砷(V)解吸率低，平均吸附能高，表明该吸附反应为化学吸附型。  2.1.4 喷墨打印法  喷墨打印法是一种常用的纳米材料制备方法之一，可以用来制备高熵纳米金属氧化物材料，相比前面的方法，该方法具有批量高效合成的优点，不过对于仪器的要求也较高。主要过程分为，通常使用金属有机化合物和氧化物作为前驱体，这些前驱体通常是可溶于有机溶剂的，比如乙醇和丙酮。将前驱体加入到有机溶剂中，用搅拌器搅拌混合均匀，得到高熵金属氧化物的墨水。将制备好的墨水放入喷墨打印机中，通过控制打印头的位置和速度，将墨水喷洒到所需的基底上，形成所需的图案。将印刷好的材料进行热处理，去除有机物质，将金属氧化物转化成金属氧化物纳米颗粒，并将这些颗粒烧结在一起，形成高熵纳米金属氧化物。需要注意的是，喷墨打印法制备高熵纳米金属氧化物的关键在于控制喷墨过程中的溶液浓度、墨水粘度、喷墨速度和基底性质等因素，以实现所需的纳米结构和形态。同时，也需要对烧结条件进行精细调控，以获得高质量的纳米金属氧化物材料。通过控制喷墨打印机的分辨率和喷墨速度，将金属前驱体混合成的墨水喷洒在所需的基底上，形成所需的图案。Haber等[37]人使用了该方法进行高通量的高熵金属氧化物催化剂的批量合成。在制备过程中，先将金属前驱体混合成的墨水打印在一组1mm×1mm的点上，然后经过煅烧和退火等过程，将金属前驱体转化为氧化物。这种方法可以通过调节金属前驱体的浓度、墨水的粘度等因素，来控制所得材料的形态和结构。通过这种方法，可以在基底上制备出高熵金属氧化物材料，并在电沉积等过程中用于制备电化学催化剂。  **3 机器学习在OER反应中的应用**  在OER反应中，机器学习可以用于预测催化剂的活性和稳定性，以帮助快速筛选出高效的催化剂，这里主要探讨的是催化剂组分对于反应的过电位的影响。常用的机器学习算法包括神经网络、支持向量机、随机森林等。在机器学习之前，需要对反应条件进行优化，以保证数据集的质量和可靠性。同时，需要对催化剂进行表征，以提取合适的特征用于模型训练。最终，需要通过实验验证机器学习模型的准确性和可靠性，以评估其在材料筛选中的应用价值和局限性。  对于OER反应过电位的机器学习主要包括数据集的收集，对于材料特征的抽取，机器学习模型的训练以及训练好的模型运用。下面我们将分别介绍一下这四个部分。  **3.1 OER反应催化剂数据集**  OER反应催化剂的数据集主要来自实验，2014年，Haber[37]等人采用高分辨率喷墨打印法合成了5456种含有Ni, Fe, Co, Ce元素的氧化物组合物催化剂。的条件下进行10s过电位实现得到过电位。其制备过程主要包括喷墨打印沉积、制备金属油墨、打印组合物库、煅烧和焙烧等步骤。具体制备步骤为以2880 x 1440 dpi的分辨率，将5456个完整的样品阵列通过喷墨打印沉积在三个10 cm x 15 cm的玻璃板上。制备金属油墨，将5 mmol的Ni、Fe、Co和Ce前驱体与0.80 g F127、1.0 mL冰醋酸、0.40 mL浓缩HNO3和30 mL 200级乙醇混合制成。将组合物库打印为一组1mm x 1mm的点在2毫米沥青上后，将墨水干燥。将金属前体在空气中在40°C下煅烧18小时，然后在70°C下焙烧24小时。在350°C下焙烧5小时和浸泡10小时将其转化为氧化物。  制备完成后进行电化学的过电位测量主要包括测量条件、电化学测试方法和评价材料稳定性等。具体测试过程为在NaOH溶液中，工作电极以1600 rpm的速度旋转，电极对包括碳棒（99.999％，Alfa Aesar）和商业饱和卡洛美电极（SCE）（CH-Instruments）。测量是在经过氧气饱和的NaOH中进行的，使用的是修改过的双室U型电池，第一个室中含有大约120毫升的溶液，其中包括工作和参考电极，第二个室中含有大约25毫升的溶液，其中包括辅助电极。两个室之间通过细孔玻璃隔板分隔。在每组实验之前，电池会用氧气净化约20分钟。  使用循环伏安法（CV）和电化学阻抗谱（EIS）测定电化学电容。评价OER活性的方法包括：使用10 mV/s扫描速率获取的CV、一系列30秒的恒定电流CP步骤和恒定电位CA步骤。  稳定性测试通过将催化剂材料保持在10 mA cm-2的恒定电流密度下2小时，并随时间测量电势来确定。  由于借助喷墨打印沉积的方法，他们可以在短时间内大量制备不同组分的催化剂，由此构建了一个较为完备的数据集。当然类似于Materials Project, Citrination, OQMD等平台也具有类似OER反应相关的数据。  **3.2 高熵氧化物材料特征抽取与机器学习模型**  对于高熵氧化物的材料特征抽取，主要需要将催化剂材料组分与影响OER反应的因素结合起来考虑。Jiang[38]等人分析了高熵氧化物的元素性质相关的物理因素，使用价电子数、相对原子质量、原子序数、原子半径(非键)、共价半径、电离能(第一)、电子亲和度、电负性(鲍林尺度) 、最外层d轨道电子数等特征构建了关于包含Ni，Co，Fe三种元素的高熵金属氧化物数据，利用类似于随机森林，KNN，弹性回归网等经典机器学习模型进行训练。  他们发现，基于提升类的树模型具有较好的拟合效果。最终得到的相对误差为1.2%。（图x所示）并且发现第一电离能对其的过电位影响最大。    图 5 模型选择过程中不同模型的均方误差  考虑到一般的无机材料的机器学习的特征抽取，Ward[39]等人在2016年提出了一种通用的抽取无机材料的特征的方法。考虑的元素的物理特征以及空间结构，他们分别提取了包含原子序列，原子质量，熔点，电负性，空间群，磁矩的平均值，众数，方程等130个特征。据此他们利用ICSD上的22667中化合物的能带隙能用于判断可以用于太阳能电池的带隙0.9-1.7eV材料筛选，他们发现基于此种通用特征筛选，对于材料的带隙是否处于这个范围的准确率达到了随机选择的5倍以上。同时他们还使用了机器学习算法来解决金属玻璃形成问题。具体来说，他们使用了145个属性集和随机森林分类器集成62来创建模型，该模型可以将材料数据分为两类：可以形成金属玻璃和不能形成金属玻璃。他们使用交叉验证来验证模型的准确性，并发现该模型在整个数据集上训练的情况下可以获得90%的准确率。为了测试他们的模型预测新合金的能力，他们使用训练数据集中不包含Al、Ni和Zr元素的化合物来预测Al-Ni-Zr三元体系的非晶态概率。他们发现他们的模型能够准确地预测这些区域的存在和位置，这表明他们的方法可以在尚未评估的合金体系中准确地定位有利成分。通过迭代地使用每个二元系统作为测试集，他们进一步验证了他们的模型外推到不包括在训练集中的合金系统的能力。他们发现他们的模型在测试集中可以获得80.2%的分类精度，表明他们的模型可以预测完全未评估的合金体系中的玻璃形成能力。最后，他们使用他们的模型来预测所有可能的三元合金的玻璃形成概率（如下图所示），并找到了具有最高潜力的八种合金。考虑到已知的金属玻璃的存在，其中一种合金（）被认为是几率最高。    图6 (a) 图例展示了对Al-Ni-Zr三元金属玻璃形成能力的实验测量结果。其中，绿色圆圈表示可以通过熔融纺丝形成完全非晶态条带的成分；蓝色方块表示只能形成部分非晶态条带的成分；红色十字表示不可能形成任何明显数量的非晶态相的成分。(b) 图例展示了使用机器学习模型预测Al-Ni-Zr三元金属玻璃形成能力的结果。每个点的颜色代表了玻璃形成的相对可能性，其中1表示最可能，0表示最不可能。这个模型是使用本工作中描述的方法开发的，并且没有对来自Al-Ni-Zr三元或其任何组成二元的任何测量进行训练。  2022年Jiang[40]等人从63篇文献中手动收集了88个氢氧根催化剂的样品数据，并记录了每个样品的25个特征，如Ni、Co、Fe等元素的摩尔分数，催化剂的相态和形貌信息，测量条件以及目标性能OP(在10 mA/cm2)。在收集数据后，去除了重复和不完整数据，最终得到了一个包含88个实例和1个目标属性的数据集。数据集中的化学元素空间是高维且稀疏的，包含了21种元素，其中Ni、Co和Fe是主要元素。作者还记录了样品的形态、相态和工作电极类型等信息。目标属性OP的变化范围为170 ~ 420 mV，平均值为282.22 mV。在特征构建过程中，他们使用数字编码方法对分类变量进行标签编码，如相位、形态和电极类型。然后，为了解决高维稀疏的问题，作者设计了一个密集表示的化学元素特征，将化学元素特征的维数从21降低到6。对于每个数据实例，作者选择前三个主要化学元素，并用原子序数和其摩尔分数表示它们。然后，通过特征变换得到一个新的数据集，其形状为88 × 10。在模型训练部分，他们使用转换后的特征作为输入，目标特性作为输出，并可以捕捉化学成分、相、形貌、pH、电极和OP之间的“黑箱”关系。作者将数据集按8:2分为训练集和测试集，并在训练集上使用不同的机器学习算法，包括K近邻回归(KNR)、支持向量回归(SVR)、贝叶斯脊回归(BR)、随机森林回归(RFR)、梯度增强回归(GBR)、AdaBoost回归(AdaBR)和极端梯度增强回归(XGBR)进行训练和网格搜索。通过五重交叉验证，作者发现RFR模型具有最小的平均均方误差(MSE)和不确定性，因此选择RFR模型作为OP预测模型。最终，RFR模型在训练集和测试集上分别获得6.74%和13.02%的平均相对误差。最后通过实验进行验证，实验使用了溶胶-凝胶法制备了四种均质NiCoFeCr氢氧化物，并使用扫描电镜(SEM)、EDS映射图和XRD进行了表征。机器学习模型的特征输入包括化学成分、相、形貌、pH、电极和OP。使用k近邻算法、五重交叉验证和网格搜索选择了最优的机器学习算法（随机森林回归）。在实验验证中，通过使用训练好的机器学习模型来预测实验的OP值，结果表明，该方法可用于预测氢氧根催化剂的OP，并具有泛化能力。通过计算Shapley加性解释值，研究了电解质的三种主要成分、相、形貌、pH值与性能OP之间的关系，并对已发表的文献中的更多实验数据进行了验证。结果表明，该机器学习方法对于预测氢氧根催化剂的OP值分布具有良好的预测能力。  **3.3 新材料发现以及过电位预测**  基于训练好的机器学习模型，可以预测数据集中不包含的材料的过电位。增加数据集的内容可以发现新的配比材料的新的性质，更可以大大提升材料制备的针对性，与实验相辅相成，节约研究成本。  除此之外，基于已有的模型，还可以分析不同特征与过电位之间的联系，用于探究新的影响机理。  参考文献  [1] BARD A J, FAULKNER L R. Fundamentals and applications [J]. Electrochemical Methods, 2001, 2(482): 580-632.  [2] SUNTIVICH J, GASTEIGER H A, YABUUCHI N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries [J]. Nat Chem, 2011, 3(7): 546-50.  [3] LEE H, GWON O, CHOI K, et al. Enhancing Bifunctional Electrocatalytic Activities via Metal d-Band Center Lift Induced by Oxygen Vacancy on the Subsurface of Perovskites [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(8): 4664-70.  [4] MEFFORD J T, RONG X, ABAKUMOV A M, et al. Water electrolysis on La(1-x)Sr(x)CoO(3-delta) perovskite electrocatalysts [J]. Nat Commun, 2016, 7(11053.  [5] LIU Z, WANG G, ZHU X, et al. Optimal Geometrical Configuration of Cobalt Cations in Spinel Oxides to Promote Oxygen Evolution Reaction [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(12): 4736-42.  [6] LI J, CHU D, DONG H, et al. Boosted Oxygen Evolution Reactivity by Igniting Double Exchange Interaction in Spinel Oxides [J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(1): 50-4.  [7] WEI C, FENG Z, SCHERER G G, et al. Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinels [J]. Adv Mater, 2017, 29(23):  [8] WANG Z, WILLE U, JUARISTI E. Encyclopedia of physical organic chemistry, 6 volume Set [M]. John Wiley & Sons, 2017.  [9] ZHU K, SHI F, ZHU X, et al. The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. Nano Energy, 2020, 73(  [10] STRICKLER A L, ESCUDERO-ESCRIBANO M A, JARAMILLO T F. Core–Shell Au@Metal-Oxide Nanoparticle Electrocatalysts for Enhanced Oxygen Evolution [J]. Nano Letters, 2017, 17(10): 6040-6.  [11] SZOTEK Z, TEMMERMAN W M, KÖDDERITZSCH D, et al. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles [J]. Physical Review B, 2006, 74(17):  [12] LIU Y, YING Y, FEI L, et al. Valence Engineering via Selective Atomic Substitution on Tetrahedral Sites in Spinel Oxide for Highly Enhanced Oxygen Evolution Catalysis [J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(20): 8136-45.  [13] SHI X, BERNASEK S L, SELLONI A. Oxygen Deficiency and Reactivity of Spinel NiCo2O4 (001) Surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(7): 3929-37.  [14] WEI R, BU X, GAO W, et al. Engineering Surface Structure of Spinel Oxides via High-Valent Vanadium Doping for Remarkably Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(36): 33012-21.  [15] ZHUANG L, GE L, YANG Y, et al. Ultrathin Iron-Cobalt Oxide Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies for the Oxygen Evolution Reaction [J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1606793.  [16] MIAO X, WU L, LIN Y, et al. The role of oxygen vacancies in water oxidation for perovskite cobalt oxide electrocatalysts: are more better? [J]. Chemical Communications, 2019, 55(10): 1442-5.  [17] HUANG Z-F, SONG J, DU Y, et al. Chemical and structural origin of lattice oxygen oxidation in Co–Zn oxyhydroxide oxygen evolution electrocatalysts [J]. Nature Energy, 2019, 4(4): 329-38.  [18] JIN, SUNTIVICH, KEVIN, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles [J]. Science, 2011,  [19] FRITSCH D, EDERER C. Epitaxial strain effects in the spinel ferritesCoFe2O4andNiFe2O4from first principles [J]. Physical Review B, 2010, 82(10):  [20] WANG H Y, HUNG S F, CHEN H Y, et al. In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co3O4 [J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(1): 36-9.  [21] TSAI M H, YEH J W. High-Entropy Alloys: A Critical Review [J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-23.  [22] ZHANG Y, LU T, YE Y, et al. Stabilizing Oxygen Vacancy in Entropy-Engineered CoFe2O4-Type Catalysts for Co-prosperity of Efficiency and Stability in an Oxygen Evolution Reaction [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020,  [23] BERARDAN D, MEENA A K, FRANGER S, et al. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 704(693-700.  [24] JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides [J]. Scripta Materialia, 2018, 142(116-20.  [25] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, et al. High entropy oxides for reversible energy storage [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3400.  [26] LI T, YAO Y, HUANG Z, et al. Denary oxide nanoparticles as highly stable catalysts for methane combustion [J]. Nature Catalysis, 2021, 4(1): 62-70.  [27] ZHANG Y, DAI W, ZHANG P, et al. In-situ electrochemical tuning of (CoNiMnZnFe)3O3.2 high-entropy oxide for efficient oxygen evolution reactions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868(  [28] JIN Z, LYU J, ZHAO Y-L, et al. Top–Down Synthesis of Noble Metal Particles on High-Entropy Oxide Supports for Electrocatalysis [J]. Chemistry of Materials, 2021,  [29] DAI W, LU T, PAN Y. Novel and promising electrocatalyst for oxygen evolution reaction based on MnFeCoNi high entropy alloy [J]. Journal of Power Sources, 2019, 430(104-11.  [30] NORSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-92.  [31] NORSKO J K. Chemisorption on metal surfaces [J]. Reports on Progress in Physics, 1990, 53(10): 1253-95.  [32] NORSKOV J K, ABILD-PEDERSEN F, STUDT F, et al. Density functional theory in surface chemistry and catalysis [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011, 108(3): 937-43.  [33] SUN Y, LIAO H, WANG J, et al. Covalency competition dominates the water oxidation structure–activity relationship on spinel oxides [J]. Nature Catalysis, 2020, 3(7): 554-63.  [34] Liu Y, Zhou D, Deng T, He G, Chen A, Sun X, Yang Y, Miao P. Research Progress of Oxygen Evolution Reaction Catalysts for Electrochemical Water Splitting. ChemSusChem. 2021 Dec 17;14(24):5359-5383. doi: 10.1002/cssc.202101898. PMID: 34704377. Epub 2021 Nov 23.  [35] Yuanmiao Sun, Gao Chen, Shibo Xi, and Zhichuan J. Xu ACS Catalysis 2021 11 (22), 13947-13954 DOI: 10.1021/acscatal.1c04393  [36] Gupta, K., Bhattacharya, S., Chattopadhyay, D., Mukhopadhyay, A., Biswas, H., Dutta, J., Ray, N.R., & Ghosh, U.C. (2011). Ceria associated manganese oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and arsenic(V) sorption behavior. Chemical Engineering Journal, 172(1), 219-229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.092>.  [37]Haber, J. A.; Cai, Y.; Jung, S.; Xiang, C.; Mitrovic, S.; Jin, J.;Bell, A. T.; Gregoire, J. M. Discovering Ce-rich oxygen evolutioncatalysts, from high throughput screening to water electrolysis. EnergyEnviron. Sci. 2014,682−688  [38] Xue Jiang, Yong Wang, Baorui Jia, Xuanhui Qu, and Mingli QinACS Omega 2022 7 (16), 14160-14164DOI: 10.1021/acsomega.2c00776  [39] Ward, Logan and Agrawal, Ankit and Choudhary, Alok and Wolverton, Christopher A general-purpose machine learning framework for predicting properties of inorganic materials  [40] Xue Jiang, Yong Wang, Baorui Jia, Xuanhui Qu, and Mingli QinACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (36), 41141-41148DOI: 10.1021/acsami.2c13435  [41] Xu, N.; Coco, C. A.; Wang, Y.; Su, T.; Wang, Y.; Peng, L.;Zhang, Y.; Liu, Y.; Qiao, J.; Zhou, X. D. Electro-conversion ofMethane to Alcohols on “Capsule-like” Binary Metal Oxide Catalysts.Appl. Catal., B 2021, 282, 119572.  [42] Sun, S.; Sun, Y.; Zhou, Y.; Xi, S.; Ren, X.; Huang, B.; Liao, H.;Wang, L. P.; Du, Y.; Xu, Z. J. Shifting Oxygen Charge TowardsOctahedral Metal: A Way to Promote Water Oxidation on Cobalt  Spinel Oxides. Angew. Chem. 2019, 131, 6103−6108.  [43] Sun, Y.; Ren, X.; Sun, S.; Liu, Z.; Xi, S.; Xu, Z. J. EngineeringHigh-Spin State Cobalt Cations in Spinel Zinc Cobalt Oxide for SpinCannel Propagation and Active Site Enhancement in Water Oxidation. Angew. Chem., Int. Ed. 2021, 60, 14536−14544.  [44] Sun, Y.; Sun, S.; Yang, H.; Xi, S.; Gracia, J.; Xu, Z. J. Spin-Related Electron Transfer and Orbital Interactions in Oxygen Electrocatalysis. Adv. Mater. 2020, 32, 2003297. | |
| 1. 方案（设计方案、或研究方案、研制方案）论证：   数据集构建：基于论文中实验数据集，经过数据清理以及数据补充构建配格式为这样的高熵氧化物催化剂。  特征抽取：考虑到论文中的实验合成环境，利用Python中的Matminer进行特征生成描述不同材料配比的特征，并进行相应的调整。  机器学习模型训练：基于前面提到的特征抽取，结合目前常见的机器学习算法，例如神经网络、支持向量机、随机森林等，并添加目前较为流行的深度学习算法，如多层感知机，  残差神经网络，Tab-Transformer等模型，在划分好的训练集和测试集上进行模型训练，得到最优的模型。然后进行模型的评估，包括模型的准确率、召回率、误差分布等。  实验验证：在得到最优模型后，利用该模型对论文中未提及的高熵氧化物催化剂进行预测，得到预测结果，并与实验结果进行对比，验证模型的准确性。具体来说，以NI、Co、Ce、Fe 的氧化物为原料，采用溶胶凝胶法合成高熵氧化物催化剂。然后通过XRD、SEM、TEM、XPS、XRF等方法对合成的催化剂进行结构、形貌、化学成分、电子结构等方面的分析。对于电化学测试方面，将粉末混合于乙醇混合液中，超声振荡后，将样品滴在碳纤维纸上，利用CHI660E电化学工作站对样品通过循环伏安法、线性扫描伏安法、计时电流法测试其OER催化性能，获得材料的过电位、Tafel斜率、电化学活性面积、反应稳定性等指标。最后对比电化学测试结果和模型预测结果。  流程图如下图所示： |
| 五、进度安排：  2022.9～2022.12：  完成课题文献调研和实验方案论证。阅读高熵化合物、高熵合金、析氧反应，机器学习相关概念，了解高熵氧化物的特性、制备以及测试OER催化性能等相关实验方法。同时知晓预测OER性能的相关指标，掌握如何利用DFT计算对材料的OER催化性能进行预测和解释。  掌握通用的用于高熵氧化物催化剂材料机器学习的模型。  2023.1～2023.2：  寒假期间在本期收集用于训练复杂高熵氧化物的数据，通过数据筛选得到高质量的训练数据。进行特征提取和初步的机器学习学习模型建立。  2023.3～2023.5：  （1）机器学习方面，在已有的训练的模型的基础上，分析不同模型对于数据集的训练效果，尝试提升不同模型对于数据集的拟合效果和泛化误差。尝试其他不同的模型带来的影响。  通过已有训练的模型，分析高熵氧化物的配比对于OER反应的影响机制以及和过电位的联系。  （2）实验方面，在前文的机器学习的模型基础上，挑选几组具有代表性的数据进行验证。主要包括通过溶胶凝胶法制备符合配比要求的催化剂，然后在设定电压下测量其对应的过电位和Tafel斜率与机器学习模型进行对比验证。  2023.5～2023.6：  汇总数据，撰写论文，准备毕设答辩。 |
|  |