

**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。https://nyxr-home.com/25012.html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[] 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2 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1 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在[]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[4,5], 自旋态[6,7], 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2 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等[18]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， ，XX等在[]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。  Yuanmiao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2 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。  **1.1用于催化OER的复杂氧化物的结构**  学界常用于析氧反应催化的复杂氧化物一般有钙钛矿结构[2-4]、尖晶石结构[5-7]等。  钙钛矿型氧化物的化学式为ABO3，其中A元素一般为贵金属或碱土金属，如Ba2+、Sr2+、镧系元素等，而B元素为过渡元素，如Ti4+、Ru4+等。钙钛矿结构具有简单的立方对称性，其中在A位阳离子和三个O原子面心立方堆积，而B位阳离子被六个氧离子包围，填充所有八面体间隙的1/4[8]。钙钛矿型氧化物可用于热电、光电、催化等领域，其中用于OER催化时，B位置一般为Co、Mn等第三周期过渡元素，作为主要催化位点。  尖晶石型氧化物的结构式为AB2O4，A、B元素一般为第四第五周期的过渡元素，也有Mg2+、Al3+等主族元素。两种元素占据在由氧离子堆积成的不相邻的八面体间隙和所有的四面体间隙中，根据元素种类与占据空隙的位置，可将二元尖晶石氧化物分为三类：正尖晶石、反尖晶石、混合尖晶石[8]。当A元素填充所有四面体空位时，称为正尖晶石，如MgAl2O4；当B元素填充所有四面体空位时，称为反尖晶石，如NiFe2O4；当A和B元素在四面体和八面体位置都有填充时，则为混合尖晶石，如CoFe2O4。尖晶石型氧化物的四面体位置和八面体位置都可能直接或间接参与了OER反应的催化，因而对尖晶石型氧化物可以存在多种性能调控的手段。  **1.2 提升复杂氧化物催化OER性能的手段**  提升氧化物的OER催化性能，主要有两种机制：改变催化剂的形态，使得更多的位点暴露于反应表面，进而提升性能；或者利用各种手段改变催化位点的电子分布状态，改善催化位点和吸附中间体的作用强弱关系，提升催化性能。前一种思路最常见的手段是减小氧化物的尺寸，制备氧化物的纳米颗粒或纳米薄层；而后者常用掺杂各种元素的方法实现。此外，也有一些兼有两种机制的改性手段，例如通过热处理或还原剂还原的方法，促进氧空位的形成。这些缺陷既增加了表面裸露的位点，又改变了配位中心原子的电子分布状态，有助于催化活性的提升[9]。下面主要介绍上述提到的三种改性的手段。  1.2.1 合成纳米级材料  将催化剂的尺寸粒径减小至纳米尺度，可以有效提升催化剂的性能。例如Thomas F. Jaramillo课题组[10]比较了不同粒径纳米颗粒的过电位，6 nm的CoFe纳米颗粒较和12 nm而言，过电位降低了73 mV。制备的纳米颗粒表面活性高，催化性能好，但稳定性不佳，容易团聚或在催化过程中发生结构转变。  1.2.2 掺杂原子  掺杂是改变活性位点原子电子分布以改善催化性能的一常见手段。掺杂原子的加入可以破坏晶格的周期性，形成局部的晶格畸变，而这种畸变已从实验和第一性原理计算两个角度被证明有助于提升材料的导电能力[11, 12]。由于OER是多电子步骤，因此电子的快速迁移有助于反应的动力学[13]。Johnny C. Ho组[14]向尖晶石Co3O4和NiFe2O4中掺入高价态的V原子后，电流密度为10 mA/cm2的过电位分别降低了51.0 mV和88.1 mV，其催化稳定性也大大上升。此外，掺杂原子的加入会改变催化中心原子的电子分布，Keith J. Stevenson等[4]向钙钛矿结构的LaCoO3-𝛿中掺杂Sr3+后发现，Co的3d带在少量的Sr3+加入后逐渐下移，使得晶格氧参与到了催化反应过程中，进而提升了OER的催化性能。  1.2.3 增加氧空位  通过各种手段处理材料，增加氧空位缺陷，是增强OER催化性能的另一有效方法。文献中常见的处理方法有利用还原剂还原[15]、惰性气体氛围下加热处理[16]、掺杂某些特定原子等等。Zhonghua Zhu课题组利用NaBH4溶液进行还原，得到富氧空位的铁钴氧化物纳米片层，其O的1s XPS峰中，O2峰的含量达到了56.5%，过电位达到了308 mV。增加氧空位虽然是提升OER催化性能行之有效的策略，但其作用机制并不明确。有一种说法认为，氧空位的形成使得表面附近某些本来满配位的原子变得不饱和，成为吸附中间体的新位点[9]；也有人认为氧空位参与到了吸附的过程中，有利于OER按晶格氧机制进行，提升了催化活性[17]。  近年来，研究者们一般采用多种方法来优化材料的OER性能，这些方法产生的协同作用可以进一步提升材料的催化性能。例如Rongzhong Jiang[6]等利用NaBH4溶液还原Fe掺杂的NiCo2O4并与MoS2形成异质结后发现，得到材料在XPS测试中，Ni3+和Co(3-𝛿)+含量大大提升。而这两种离子在八面体场的诱导极化下，eg轨道的填充接近1，很容易作为吸附位点[18]。研究者推测是因为还原过程和形成异质结的过程给予了大量电子，使得相邻八面体位置的中心离子Ni2+和Co3+的电子局局域程度下降，产生了电荷交换，得到了都很适合OER催化的位点。  前文中阐述了多种提升复杂氧化物OER催化性能的方法。但针对尖晶石型氧化物，这些调控手段仍然存在一些问题。首先，位点的复杂性使得在改性策略的选择上存在难度。与钙钛矿结构不同，尖晶石的四面体和八面体位置都有可能成为OER吸附的位点。因此，四面体和八面体位置的竞争问题是选择改性方式，尤其是选择掺杂原子的种类必须考虑的问题。  其次，尖晶石的定向合成与精准改善原子电子状态存在难度。合成过程中，往往无法通过参数的精确控制使得某些元素分布在特定的位置上。例如CoFe2O4根据制备条件的不同，得到的Co、Fe原子的占位也不同[19]。例如用Mössbauer光谱对(Co1−xFex)Tet[CoxFe2−x]OctO4测量表明，如果样品在1520 K下进行水淬退火，则x≈0.76；如果缓慢冷却，则x≈0.93。此外，合成后，必须要通过XANES等复杂昂贵的方法确定原子占位。这就为合成工艺的研究带来了许多挑战。  最后，尖晶石结构的稳定性也是在调控性能的过程中需要留意的问题。由于尖晶石结构只填充了一半的八面体空隙，因而晶格中的离子容易从未填充的八面体间隙中流失，进而引发结构转变，形成氢氧化物或羟基氧化物[20]。这种转变虽然可以小部分提升催化活性，但不利于材料的催化稳定性。因此，在改性时，应尽可能避免由于调控性能手段的引入造成催化过程中的结构转变，降低稳定性。  2 高熵氧化物  高熵的概念起源于高熵合金。所谓高熵合金，是指将多种元素作为主要元素并且按等摩尔或接近等摩尔的比例混合，所制备得到的合金。由于元素种类很多，原子在位点上占据的可能性有很多，因此根据配置熵公式[21]    说明这类多组元合金熵很高，故而得名高熵合金。  高熵化合物是将高熵这一概念运用到化合物中得名的。与高熵合金相似，这些化合物在某些位点上配置熵很高。因而较其他一般氧化物而言，在Gibbs自由能判据下，存在着在温度不高时仍以熵为主导因素的可能性。由于这种特殊的可能性，高熵化合物近年来成为了学术研究的热点之一。鉴于金属氧化物在析氧反应中的重要地位，高熵氧化物在OER催化研究中也越来越重要。下面介绍几种高熵氧化物的制备方法以及在OER催化方面的性能。  **2.1 高熵氧化物的制备**  2.1.1 机械合金化法  机械合金化又称为球磨法，是利用球磨的转动或振动,使硬球对原材料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,把粉末粉碎并使其发生反应得到预期产物的方法。球磨法是合成高熵氧化物的常用手段。Ye Pan课题组[22]利用行星球磨机以600 rpm的速度运行65 h，制备了(Co0.2Fe0.2Mn0.2Ni0.2Zn0.2)Fe2O4的尖晶石型氧化物颗粒。Dragoe等[23]以氧化物和碳酸盐（MgO, CuO, Co3O4, Ni2O3, ZnO, Li2CO3）为原料利用球磨机制得样品，并将所得混合物在250 MPa的压力下单轴压制成12×3×3 mm3的棒，然后在氧化铝坩埚中在空气中1000 ˚C下加热12 h，在空气或液氮中淬火，得到了几何密度在75～80％的范围内的氧化物棒。普通球磨法制备出的颗粒一般为微米级，如果希望制备更细的纳米颗粒，可以采用高能球磨法。Jian Luo[24]等将先驱体粉末混合在SPEX 8000D研磨机中的Si3N4小瓶中，高能球磨6小时后得到了Sr(Zr0.2Sn0.2Ti0.2Hf0.2Mn0.2)O3, Sr(Zr0.2Sn0.2Ti0.2Hf0.2Nb0.2)O3, Ba(Zr0.2Sn0.2Ti0.2Hf0.2Ce0.2)O3等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。球磨法虽然可以制备较多的粉末，且容易烧结成型，但制备周期长、粉末颗粒较大。  2.1.2 溶液燃烧法  溶液燃烧法是利用通电等各种手段短时间释放大量热，使混合溶液小液滴瞬时蒸发，溶质反应并结晶得到预期产物的一种方法。Ben Breitung课题组[25]利用雾化喷雾热解方法，将包含金属盐的溶液喷雾成雾状，然后借助含有O2的载气输送到管式炉的热区加热得到盐岩结构的(Co0.2Cu0.2Mg0.2Ni0.2Zn0.2)O颗粒。Liangbing Hu课题组[26]更是利用相似的方法合成了十元的高熵氧化物颗粒。这种方法可控性高，制备得到的粉末粒径小，催化性能好，但一次性制备的数量较少。  **2.2 高熵氧化物的析氧反应催化性能**  上文中已简述了掺杂对氧化物催化OER性能的提升，高熵化也可以理解为一种掺杂。但与之不同的是，高熵化各组元占比都很大，贡献并不像掺杂原子一样简单影响了布洛赫定理的应用。各研究表明，高熵氧化物具有优异的催化性能，例如Yue Zhang等人[27]制备的盐岩结构的(CoNiMnZnFe)3O3.2粉末过电位达到了336 mV；Ye Pan课题组[22]合成的微米级(Co0.2Fe0.2Mn0.2Ni0.2Zn0.2)Fe2O4和(Co0.25Fe0.25Mn0.25Ni0.25)Fe2O4粉末在电流密度为10 mA/cm2的情况下过电位分别达到了326 mV和334，Tafel斜率分别为53.6 mV·dec−1和 69.9 mV·dec−1，均优于商用的RuO2。目前对于高熵氧化物优异催化机制的解释并不清楚，推测可能是多种活性位点综合作用的结果。  此外，值得注意的是，高熵氧化物催化的稳定性十分优异。Ye Pan课题组对比了五元、四元和二元尖晶石的稳定性发现，经过10 h的计时电流法测试，电流密度分别下降至89.4%、74.1%和32.4%。Hua-Jun Qiu[28]等也发现在Pt上负载的(AlCoFeMoCr)3O4氧化物粉末在经过100 h的计时电流法测试后，电流密度仅下降了4.7%。这种优异稳定性与高熵合金在电催化中表现出来的情况十分类似[29]，有理由推测高熵对材料稳定性的提升十分显著。  **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，以及机器学习模型的训练。下面我们将分别介绍一下这三个部分。  **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[]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 Pluronic 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1毫米x 1毫米的点在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1.0 M NaOH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。在[]中，Jiang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%。并且发现第一电离能对其的过电位影响最大。考虑到一般的无机材料的机器学习的特征抽取，Ward  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，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。  **[1]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**  **[1] Ward, Logan and Agrawal, Ankit and Choudhary, Alok and Wolverton, Christopher A general-purpose machine learning framework for predicting properties of inorganic materials**  **3**  3 DFT计算在析氧反应中的应用  DFT计算是仅仅通过原子排列、晶格结构利用利用一系列近似手段求解多体薛定谔方程，获得波函数和电荷密度分布，进而获得材料性质的手段方法。通过DFT计算，研究者可以从原子角度理解反应机制，更好地选择调控性能等方法。  **3.1 机制解释**  DFT计算在OER催化中最常见的应用就是计算过电位。过电位的计算过程，主要是将OER反应分成四个得电子过程，计算吸附这些中间体前后的自由能能差。能量差最大者即为过电位。由于每一步都产生1个电子，我们认为电解水吸收的总能量4.92 eV被平均分配到每一步上，即每一步反应需要1.23 eV的能量。由于每一步只有一个电子的转移，故反应总共需要提供的理论电压为1.23 V。因此过电位 𝜂 可以表示为    对于OER反应中的各个步骤，学界中比较认同的是Norskov提出的四步反应机理，又称为吸附机制（Adsorbate Evolution Mechanism, AEM）在酸性条件下机理如下所示[30]：  H2O + \*→ \*OH + H+ + e-  \*OH → \*O + H+ + e-  H2O + \*O→ \*OOH + H+ + e-  \*OOH→ \*+ O2 + H+ + e-  其中\*表示吸附位点，\*OOH即OOH吸附在位点\*上。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1 两种OER机制  通过DFT计算，可以得知材料对这两种机制的偏好性，获得材料对过电位，进而正确选择改性机制。例如Xin Wang等利用第一性原理计算发现，向CoO2中掺入Zn后，Co-O键的共价性提升，费米能级附近出现了一些非成键态的O。通过计算不同含量Zn对材料态密度的影响，设计实验制备了以晶格氧机制为主导的材料Zn0.2Co0.8OOH，Tafel斜率仅为34.7 mV dec–1。  **3.2 性能预测**  利用DFT计算，可以低成本且快速得到材料的电子状态。辅以各种性能判标，就可以很轻松地筛选出高性能的催化剂。此外，将DFT计算结果作为机器学习的数据库，加以训练，更可以大大提升材料制备的针对性，节约研究成本。  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. | |
| 四、方案（设计方案、或研究方案、研制方案）论证：  材料合成：以NiO、CoO、MnO、ZnO和Fe3O4为原料，利用按各种配比球磨法合成((MnFeCoNi)1-*x* Zn*x* )Fe2O4 (*x=*0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)高熵尖晶石氧化物，其中Mn、Fe、Co、Ni含有的比例相同。  电化学测试：将粉末混合于Nation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。  结构表征：利用透射电镜对各种电化学调控方法前后的样品进行结构对比、元素分布对比，探究不同表面改性方案对样品结构转变的影响，推测高熵氧化物高催化稳定性的原因。  DFT计算：通过ATAT软件包利用准随机模型对高熵氧化物进行建模。经过参数测试、晶格参数优化、表面结构优化等过程，获得材料等表面模型。随后针对不同的OER反应机制（吸附机制与晶格氧机制），选择不同的吸附位点，计算出过电位，并比较材料对两种反应机制的偏好性。从态密度、轨道角度分析高熵氧化物具有高催化活性的原因，并找寻出可以调控吸附位点、提高催化活性的方法或预测性能的指标。  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。 |
|  |