符号回归机器学习发现简易催化描述子

刘忠范

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Simple Catalysis Descriptor Discovered by Symbolic Regression

Zhongfan Liu

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

Email: zfliu@pku.edu.cn

Published online: July 24, 2020.

氧化物钙钛矿析氧反应(OER)描述子的发展——从领域知识到机器学习。

描述子(descriptor)是描述复杂现象的简单标度。在催化领域,科学家们数十年来一直在寻找简单而准确的描述子,试图定量描述复杂的催化现象。这些描述子包括但不限于 d 能带中心,吸附自由能,形成焓等。一般来说,催化活性和这些描述子定量上呈现火山图(volcano curve)的关系。这是因为这些描述子的提出均是基于 Sabatier Principle——反应物(中间态)与催化剂之间的吸附能不能太强,也不能太弱¹。

Sabatier Principle与火山图的概念同样被应用到氧化物钙钛矿析氧反应(OER)的研究中。2011年,麻省理工学院Yang Shao-Horn研究组提出了过渡金属原子 e_g 轨道占据数作为OER描述子,并据此发现 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF)催化剂²。此后,诸如自由能³, Op 带位置⁴, 过渡金属与O的共价相互

作用⁵等描述子被相继提出。这些描述子基于人类物理和化学知识的经验总结,取得了一定的成功。然而,它们都需要密度泛函理论(DFT)计算。而DFT计算不仅耗时耗力,对诸如 d 带中心, e_g 轨道占据数等计算还依赖于计算设置(表面自旋态、 $3d$ 轨道on-site Coulomb U值选取等)⁶,从而不可避免地在结果中引入人为因素。因此,传统的描述子并不利于大规模材料设计与筛选。

近日,苏州大学能源学院、能源与材料创新研究院尹万健研究组以氧化物钙钛矿OER为例,提出利用符号回归机器学习方法,跳过DFT计算,直接建立催化活性与材料参数的构效关系⁷。这里的材料参数指的是组成元素化学配比、离子半径、电负性、价态、过渡金属离子 d 电子数等在教科书中查表可得的基本参数。他们的实验合作者美国托莱多大学Yanfa Yan教授研究组合成了18种已知

的氧化物钙钛矿，以产生具有一致性和可比较的数据集。基于该数据集，尹万健研究组采用符号回归方法寻找构效关系表达式，然后在这些表达式中选择一个简单而准确的描述子 μ/t ，其中 $\mu(r_B/r_O)$ 和 $t(\frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)})$ 分别是钙钛矿 ABO_3 的八面体因子和容忍因子。它们只是离子半径的函数，不需要DFT计算，因而更利于大规模材料设计与筛选。

新描述子 μ/t 表明 ABO_3 中A离子越大，B离子越小，催化活性越高。据此，他们设计用大的碱金属离子占据A位，小的过渡金属离子占据B位，以摩尔组分0.25为间隔构造合金，共产生三千多种可能的新材料。并进一步通过新描述子 μ/t ，同时兼顾元素和组分的多样性，从中选择了13种理论催化性能最高的材料进行合成。Yan实验组成功合成了5种，发现其中4种新材料($CS_{0.4}La_{0.6}Mn_{0.25}Co_{0.75}O_3$ 、 $CS_{0.3}La_{0.7}NiO_3$ 、 $SrNi_{0.75}Co_{0.25}O_3$ 和 $Sr_{0.25}Ba_{0.75}NiO_3$)的催化活性均高于之前的18种，同时也满足描述子 μ/t 的规律。同时，该描述子还可以被Shao-Horn研究组2011年*Science*论文的独立实验数据所证实²。尹等的工作评审过程中，审稿人(Reviewer #3)发现自己研究组积累的数据同样满足新描述子 μ/t 的线性规律(审稿意见见原文⁷链接)。这些事实表明描述子 μ/t 对氧化物钙钛矿OER具有普适性。

该工作中简易描述子 μ/t 的发现得益于符号回归机器学习方法的运用。一方面，基于传统的物理与化学知识，很难建立催化活性与离子半径的关系；另一方面，虽然机器学习已被广泛运用于材料、化学等领域，但其“黑箱(black-box)”模型常被认为不能发现新的“物理规律”，而只是对数据采取一种未知方式的统计拟合，限制了其广泛应用⁸。特别是对大多数不熟悉机器学习算法的实验工作者，机器学习指导实验存在事实上的困难。符号回归是一种可解释的机器学习方法^{9,10}，能够提供目标函数和自变量特征参数之间具体的数学表达式，变机器学习“黑箱”模型为“白箱”(glass-box)，为材料设计提供直接指导。尽管潜力巨大，

但在材料与化学科学领域的应用目前却很少。尹万健等的工作提供了符号回归在材料领域的一个应用实例，将激发更多的材料与化学研究者关注和利用符号回归机器学习加速新材料的发现。

上述研究工作近期在*Nature Communications*上在线发表⁷。

References

- (1) Sabatier, P. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1911**, *44* (3), 1984. doi: 10.1002/cber.19110440303.
- (2) Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. *Science* **2011**, *334* (6061), 1383. doi: 10.1126/science.1212858.
- (3) Man, I. C.; Su, H.-Y.; Calle-Vallejo, F.; Hansen, H. A.; Martínez, J. I.; Inoglu, N. G.; Kitchin, J.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J. *ChemCatChem* **2011**, *3* (7), 1159. doi: 10.1002/cctc.201000397.
- (4) Grimaud, A.; May, K. J.; Carlton, C. E.; Lee, Y. -L.; Risch, M.; Hong, W. T.; Zhou, J.; Shao-Horn, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 2439. doi: 10.1038/ncomms3439.
- (5) Simböck, J.; Ghiasi, M.; Schönebaum, S.; Simon, U.; de Groot, F. M. F.; Palkovits, R. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 652. doi: 10.1038/s41467-020-14305-0.
- (6) Jacobs, R.; Hwang, J.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (3), 785. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03840.
- (7) Weng, B.; Song, Z.; Zhu, R.; Yan, Q.; Sun, Q.; Grice, C. G.; Yan, Y.; Yin, W. -J. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3513. doi: 10.1038/s41467-020-17263-9.
- (8) Vellido, A.; Martín-Guerrero, J.; Lisboa, P. J. Making Machine Learning Models Interpretable. In *Proc ESANN*; 2012; Vol. 12, pp. 163–172. doi: 10.1.1.431.5382.
- (9) Ouyang, R.; Curtarolo, S.; Ahmetcik, E.; Scheffler, M.; Ghiringhelli, L. M. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2* (8), 083802. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.083802.
- (10) Wang, Y.; Wagner, N.; Rondinelli, J. M. *MRS Commun.* **2019**, *9* (3), 793. doi: 10.1557/mrc.2019.85.