

DOI: 10.11949/0438-1157.

氧掺杂二维硼烯催化苄胺氧化脱氢的 DFT 计算与机器学习研究

司超伟^{1,2}, 占洁^{1,2}, 徐文静^{1,2}, 李波³, 陈星秋^{1,2}

(¹ 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016; ² 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016; ³ 沈阳师范大学化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 本文基于密度泛函理论, 研究了氧掺杂量与掺杂位点对二维硼烯结构及性能的影响。计算结果表明, 适量氧掺杂能够优化硼烯几何与电子结构, 促进苄胺的高效吸附与低能垒脱氢。其中, 最上层氧掺杂量达 33 wt% 的二维硼烯催化剂活性最佳, 其催化苄胺氧化脱氢能垒仅为 0.33 eV, 且过度脱氢副反应的能垒高达 3.17 eV, 表明该催化剂对目标产物苯甲亚胺具有高选择性。基于机器学习方法构建的预测模型成功预测了不同取代基底物的性能趋势, 模型揭示的第一步脱氢能垒为最关键描述符。本研究结合理论计算与机器学习模型, 系统阐明了氧掺杂硼烯催化剂的构效关系, 为设计高效低维纳米催化体系提供了理论依据。

关键词: 硼烯材料; 苄胺; 机器学习预测; 第一性原理计算; 催化剂活化; 氧化; 纳米材料

中图分类号: TQ 032.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-16

DFT and machine learning study of oxygen-doped two-dimensional borophene catalyzed oxidative dehydrogenation of benzylamine

SI Chaowei^{1,2}, ZHAN Jie^{1,2}, XU Wenjing^{1,2}, LI Bo³, CHEN Xingqiu^{1,2}

(¹ School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, Liaoning, China; ² Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China; ³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, Liaoning, China)

Abstract: Using density functional theory (DFT), the effects of different doping amounts and doping sites on oxygen-doped two-dimensional borophene were systematically investigated. The calculation results show that an appropriate amount of oxygen doping can optimize the geometric and electronic structures of borophene, enabling efficient adsorption of benzylamine and low-energy-barrier dehydrogenation. The oxygen-doped two-dimensional borophene catalyst with 33 wt% oxygen doping on the top layer exhibits the best catalytic activity, with an energy barrier of only 0.33 eV for the oxidative dehydrogenation of benzylamine and an energy barrier as high as 3.17 eV for the over-dehydrogenation side reaction, indicating its high selectivity toward the target product, benzylideneimine. A prediction model based on machine learning successfully predicted the performance trends of substrates with different substituents, and the model revealed that the first-step dehydrogenation energy barrier is

收稿日期: 2026-04-07 修回日期: 2026-05-09

通信作者: 陈星秋(1975—), 男, 博士, 研究员, xingqiu.chen@imr.ac.cn; 李波(1978—), 男, 博士, 教授, boli@synu.edu.cn

第一作者: 司超伟(1998—), 女, 博士研究生, 494182855@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22372105)

引用本文: 司超伟, 占洁, 徐文静, 李波, 陈星秋. 氧掺杂二维硼烯催化苄胺氧化脱氢的 DFT 计算与机器学习研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–16

Citation: SI Chaowei, ZHAN Jie, XU Wenjing, LI Bo, CHEN Xingqiu. DFT and machine learning study of oxygen-doped two-dimensional borophene catalyzed oxidative dehydrogenation of benzylamine[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–16

the most critical descriptor. By combining theoretical calculations and machine learning predictions, this study systematically elucidates the structure - activity relationship of oxygen-doped borophene catalysts, providing a complete theoretical framework for the rational design of efficient non-noble metal catalytic systems.

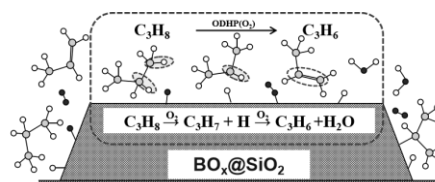
Keywords: borophene; benzylamine; machine learning prediction; first-principles calculations; catalyst activation; oxidation; nanomaterials

引 言

苯甲亚胺作为亚胺类精细化学品,其分子中的C=N键具有独特电子离域特征,表现出优异反应活性,因此苯甲亚胺也成为医药、农药及光电功能材料等领域的关键中间体^[1-3]。苄胺氧化脱氢是当前工业上合成苯甲亚胺的主要方法。该过程通常使用含贵金属的钌基催化剂,但存在生产成本低、反应条件苛刻等问题,且易导致苄胺过度脱氢生成腈类副产物^[4]。开发非贵金属基高效催化剂以替代传统钌基体系,对于降低苯甲亚胺的生产成本、实现温和条件下的高效转化具有重要意义。

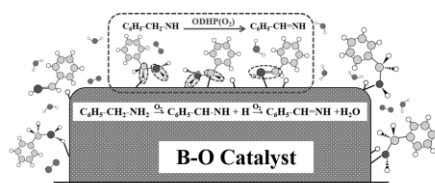
二维硼烯表面存在大量亲电性的配位不饱和硼原子,近年来在催化领域受到广泛关注^[5,6]。这类材料不仅保留了低维碳材料的结构特点,还在多种催化反应中表现出本征活性。此外硼烯材料的电子结构具备可调性,通过元素掺杂等修饰策略可进一步优化其催化性能^[7]。特别是氧掺杂二维硼烯材料^[8-10],其不仅可作为高效催化剂载体^[11-13],也可催化丙烷氧化脱氢(Oxidative dehydrogenation of propane, ODHP)等能源工业反应的催化剂^[14]。研究表明,负载在二氧化硅(SiO_2)表面的氧掺杂二维硼烯($\text{BO}_x@/\text{SiO}_2$)催化剂在丙烷脱氢反应中, $\text{BO}_x@/\text{SiO}_2$ 对丙烯的选择性达到45.50%,丙烯生成速率达3.14 $\text{g}_{\text{olefin}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 优于大部分硼基及金属催化剂^[15-17]。如图1a所示, $\text{BO}_x@/\text{SiO}_2$ 催化剂在反应中形成的 $\text{B}(\text{OH})_2$ (OSi)自由基可以有效活化丙烷中的C-H键并形成异丙基自由基,降低丙烷脱氢反应的反应能垒。由于苄胺分子具有相似的C-H/N-H键结构(图1b),我们推测氧掺杂二维硼烯材料同样有望高效催化苄胺氧化脱氢反应。

当前研究已从热力学稳定性、成键特征及掺杂位点等方面揭示了氧掺杂对二维硼烯结构的影响。Arnold等人指出^[18],氧掺杂的稳定结构是二配位的 BO_2 单元或桥氧结构。在氧掺杂的二维氧化硼烯(B_{1-x}O_x)体系的热力学相图中,低掺杂量时($x < 0.4$)O原子优先掺杂在硼烯片层边缘^[19],并形成B-O共



(a) $\text{BO}_x@/\text{SiO}_2$ 催化丙烷氧化脱氢反应

(a) Propane oxidative dehydrogenation catalyzed by $\text{BO}_x@/\text{SiO}_2$



(b) 苄胺氧化脱氢反应

(b) Oxidative dehydrogenation of benzylamine

图1 丙烷与苄胺氧化脱氢反应示意图

Fig.1 Schematic diagram of oxidative dehydrogenation of propane and benzylamine
虚线圆圈内为C-H及N-H键

价键以增强硼烯局部二维骨架结构的稳定性;当氧掺杂量达到0.6($x=0.6$)时出现 B_2O_3 片层结构,这种结构大多不稳定,容易自发分解为硼烯与 B_2O_3 ;而过高的氧掺杂量($x > 0.6$)破坏了硼烯原有的三角晶格稳定性,产生较大的晶格畸变。对于氧原子的掺杂位点,Shahrokhi等人^[20]对氧化硼烯的稳定性计算指出,虽然O原子在二维硼烯上的吸附是无势垒过程,但过高的掺杂量会极大降低硼烯结构的稳定性。因此在二维硼烯表面掺杂O原子并保留其内部的完整B-B键更有利于形成稳定的氧掺杂构型。氧掺杂硼烯材料的理论计算研究^[21]表明,氧原子在硼烯表面的吸附能约为-3 eV,且吸收光谱识别这些掺杂位点均位于硼烯结构的最上层。Qin等人^[9]对掺杂位点进行了系统分类,明确了O原子在硼烯材料中的掺杂位点分别为顶部硼原子位点(Top位点)以及底部硼原子位点(Valley bottom位点)。氧原子在自由态硼烯表面发生迁移的迁移势垒可达1.09 eV^[22],较高的迁移势垒表明氧原子吸附在表层活性位点

后难以继续向内迁移,因此在低氧掺杂量的初始氧化阶段均为表层掺杂。Alvarez 等人^[23]对硼烯的氧化过程进行研究,在屈曲结构的氧化过程可形成有序空位分布的平面结构,在该过程中可能会形成内层位点的O原子掺杂。

最近,本文部分作者通过理论计算与实验合作研究了氧掺杂的二维硼烯材料(BO-t,t对应超声时间)在苜胺氧化脱氢反应中的催化活性^[10]。通过超声氧化0.5–12小时得到BO-t材料的氧掺杂范围在8.63 wt%–49.67 wt%,反应速率最高可达29.7 mmol g_{catal}⁻¹ h⁻¹,亚胺选择性超过90%,活性最高的BO-0.5(即超声氧化0.5小时的样品)的催化活性超过碳纳米管等多种非金属催化剂。该研究主要集中于BO-t催化剂对苜胺的催化活性实验评价,未系统探究不同氧掺杂量的理论设计边界。在此基础上,本工作通过第一性原理计算细化了氧掺杂量的理论设计值,并对已报道的底物拓展进行系统的理论计算,进一步结合机器学习阐明B–O活性位点的形成与活化C–H/N–H键的作用机制,为设计高性能硼基催化剂提供新思路。

1 第一性原理计算方法

使用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)进行第一性原理计算以优化几何结构^[24, 25], VASP 软件包版本为 5.4.1。使用投影增广波 (Projector Augmented Wave, PAW) 赝势和 RPBE–D3 方法 (即修正 Perdew–Burke–Ernzerhof 交换相关函数^[26, 27] 结合 DFT–D3 范德华校正^[28]) 计算几何优化和自洽总能量。使用平面波基组计算价电子,平面波展开的截断能为 400 eV,电子自洽步收敛标准为 1×10⁻⁶ eV,原子弛豫的收敛标准为每个原子的受力小于 0.03 eV/Å。氧化硼烯的超胞中含有 95 个硼原子,在 x、y、z 方向上的尺寸为 20.00×9.07×18.55 Å³,在 z 方向上采用周期条件,真空层为 18.55 Å。布里渊区撒点采用 Monkhorst–Pack 方法,对氧化硼烯超胞分别采用 2×2×1、3×3×1 和 4×4×1 的 k 点网格计算总能量,3×3×1 与 4×4×1 的总能量差为 3.30 meV,折合每原子 0.04 meV/atom。在保证精度的前提下,为兼顾计算效率,结构优化的 k 点网格选择 3×3×1,电子结构计算的 k 网格设置为 9×9×1,苜胺等反应物小分子的结构优化计算 k 网格为 1×1×1。

不同催化剂的氧掺杂量(质量百分比, $O_{wt\%}$)通

过以下公式进行计算:

$$O_{wt\%} = \frac{M_o \times N_o}{M_o \times N_o + M_B \times N_B} \quad (1)$$

式中 $O_{wt\%}$ 为氧掺杂质量百分比; M_B 为标准硼原子质量,取值 10.81; M_o 为标准氧原子质量,取值 16.00; N_B 为单个超胞硼原子个数; N_o 为单个超胞氧原子个数。

使用 CI-NEB (Climbing image nudged elastic band method) 方法^[29] 计算了反应路径和动力学能垒,在初态和末态之间线性插入 6 个中间态 (image),所有中间态通过弹簧力耦合。CI-NEB 计算中,力的收敛标准设为 0.05 eV/Å,以确保鞍点构型的准确性。反应路径上的能量最高点通过频率计算确认无虚频后作为过渡态。吸附能 (ΔE) 和动力学能垒 (E_a) 的计算公式为:

$$\Delta E = E_{A-catalyst} - E_A - E_{catalyst} \quad (2)$$

$$E_a = E_{TS} - E_{IS} \quad (3)$$

其中 $E_{A-catalyst}$ 为催化剂吸附物种 A 结构 (A 包括苜胺和苜甲腈) 的能量, E_A 为游离苜胺、苜甲腈分子的能量, $E_{catalyst}$ 为单独催化剂结构的能量, E_{TS} 和 E_{IS} 是每个基元步骤中的过渡态和初始态能量。

2 结果与讨论

2.1 氧掺杂的二维硼烯材料催化苜胺氧化脱氢反应的催化活性计算

2.1.1 不同氧掺杂量的二维硼烯催化剂结构计算
二维硼烯材料的单体结构是 12 个硼原子构成的硼单元 (B_{12}), 共有上中下三层硼原子: 最上层 (TOP, 简称 T 层) 和最下层 (BOTTOM, 简称 B 层) 各有三个 B 原子, 中间层 (MIDDLE, 简称 M 层) 有六个 B 原子。在上述结构中, 每个 B_{12} 的 T/M/B 层可掺杂 1–6 个 O 原子, 形成多种理论可行的掺杂构型。为便于与实验样品的氧含量进行直观对比, 本研究采用质量百分数对掺杂量进行统一计算。综合氧掺杂硼烯的热力学相图与掺杂位点研究结果^[18], 本文将理论模型的氧掺杂量控制在 6 wt% 至 60 wt% 之间, 以完整覆盖实验活性区间并适当外延边界。在此基础上, 重点选取了四类具有代表性的掺杂量进行研究: 其中, 6 wt% 与 33 wt% 位于理论相图的低掺杂区 ($x < 0.4$), 根据文献^[18] 该区间内 O 原子倾向于形成桥氧结构, 可用于探究氧掺杂构型在低、中掺杂量下的结构特征; 42 wt% 与 60 wt% 则接近 B_2O_3 相产生的临界值, 用于考察高掺杂量下结构畸变对材料性质的影

响。在掺杂位点的选择上,一方面,考虑到低掺杂量下O原子优先吸附于表层且迁移势垒较高,低氧掺杂量位点应以表层掺杂为主,因此选取T层掺杂构型以模拟低、中掺杂量下的稳定状态;另一方面,在高氧化程度下氧原子可能通过晶格重组进入内层^[23],因此引入M层掺杂构型以考察内层掺杂的可行性;同时,为进一步探究上下表层掺杂的协同效应,构建了T层与B层共掺的TB层构型,用于模拟高掺杂量下氧原子在多层位点同时分布的情形。需要特别指出的是,33 wt%是该模型下表层掺杂所能达到的最高掺杂量,T层位点已完全饱和。由于表层位点已无法容纳更多氧原子,必须引入内层(M层)或双表层(TB层)掺杂才能达到高于33 wt%的氧掺杂量。

基于上述设计,对筛选得到的稳定结构进行了统一命名,规则为:掺杂元素-掺杂量-掺杂位置,例如“O-6%-T”名字表示氧掺杂量为6 wt%、掺杂位点位于TOP层;“O-42%-TB”则表示氧掺杂量为42%,氧原子同时掺杂在TOP层与BOTTOM层。图2中第一个构型为未掺杂的纯硼烯(Pure-B)作为空白对照,用于评估本征硼烯的催化性能。图2其余氧掺杂构型用于系统研究氧掺杂量与位置效应对催化活性的影响,其中:(1)O-6%-T/M/B用于对比分析低掺杂浓度下,氧原子位于不同位置时性能的差异性。6 wt%处于低掺杂区($B_{1-x}O_x$, $x < 0.4$),氧原子以表层掺杂为主且迁移势垒较高,因此选取T层与B层分别模拟氧原子在上下表层的分布,以探究表层位置效应对催化性能的影响。为系统对比验证,我们同时也考察了热力学上可能不利的内层掺杂构型O-6%-M。(2)O-33%-T与O-33%-B用于探究在中等掺杂浓度下的掺杂位置效应。33 wt%仍处于低掺杂区边界($B_{1-x}O_x$, $x \approx 0.35$),氧原子尚未向内层迁移,仍以表层掺杂为主。选取T层与B层构型,一方面与6 wt%形成掺杂量梯度对比,另一方面进一步验证中等掺杂量下表层位置效应的变化规律。(3)O-60%-M与O-42%-TB则用于比较高掺杂浓度下,氧原子嵌入M层及TB层时的电子结构调控作用。由于33 wt%已达表层掺杂上限,更高掺杂量必须依赖其他位点。掺杂量60 wt%($B_{1-x}O_x$, $x \approx 0.62$)略高于临界值,结构稳定性下降且可能发生晶格重构,表层已无法容纳,因此选取M层掺杂考察氧原子嵌入内层的可行性。掺杂量42 wt%($B_{1-x}O_x$, $x \approx 0.45$)略低于 B_2O_3 相产生临界值,单层掺杂容量有

限,选取TB层(T层与B层共掺)模拟高掺杂量下氧原子在上下表层同时分布的情形。二者共同用于探究高掺杂量下不同掺杂位点对电子结构的调控机制。

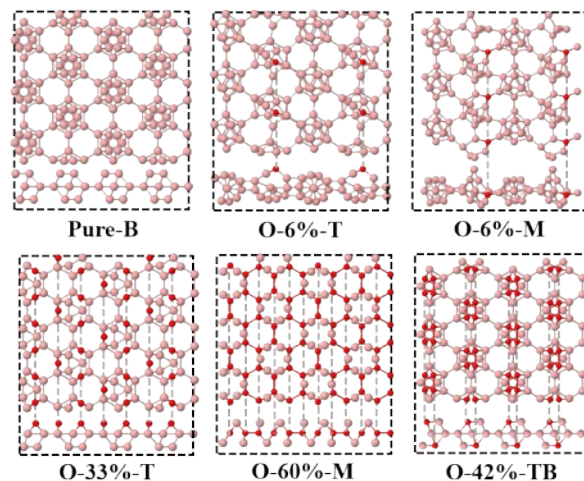
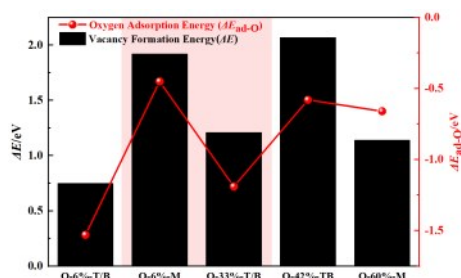


图2 不同掺杂量不同掺杂位置的氧掺杂二维硼烯材料结构图

Fig.2 Structural diagrams of oxygen-doped two-dimensional borophene materials with different doping amounts and doping sites

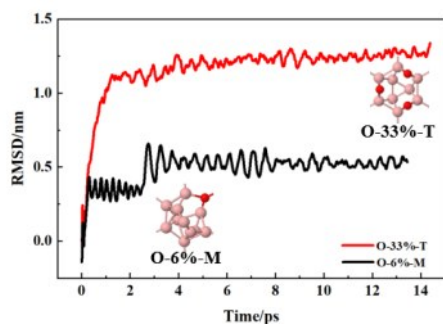
不同掺杂催化剂的空位形成能及氧掺杂吸附能见图3a,该图系统对比了不同氧掺杂构型硼烯催化剂的空位形成能与氧原子吸附能。比较各构型的空位形成能:O-42%-TB构型的空位形成能最高,为2.07 eV,不易产生空位缺陷;而O-6%-T以及O-6%-B构型的空位形成能最低(0.75 eV),相对最容易形成空位缺陷。所有构型氧原子吸附能均为负值,表明氧掺杂过程在热力学上是可行的,其中O-6%-T以及O-6%-B构型上氧掺杂位点的形成能均低于-2.00 eV,表明氧原子最容易掺杂在表层空位缺陷位点,这一结果与Guo等人^[21]的理论计算高度吻合。相比之下,O-6%-M构型的氧掺杂位点形成能最高,相对较难掺杂,且在结构优化后可以明显观察到该构型发生较大的晶格形变(图2中O-6%-M构型),且氧原子在表层具有较高的迁移势垒^[22],因此低掺杂量下将氧原子引入内层会显著增加体系能量,应表层掺杂为主^[20]。综合比较,低掺杂量(6%、33%)且掺杂位点位于表面层(T或B)的构型兼具较低的空位形成能与氧原子吸附,O-6%-T/B以及O-33%-T/B是热力学上更稳定的催化剂构型。图3b为两种代表性构型(O-33%-T和O-6%-M)在300 K下的动力学稳定性测试结果,以均方根偏差

(Root mean square deviation, RMSD) 随着时间的变化表征结构波动。O-33%-T 的 RMSD 曲线在初始 1 ps 内迅速从 0 升至约 1.20 Å, 之后在 1.20 - 1.25 Å 范围内缓慢波动并趋于平稳, 其结构保持稳定。O-6%-M 曲线初始的阶段在 0.40 Å 附近出现剧烈振荡, 随后在约 2.5 ps 时出现第二个峰值, 整体波动幅度较大且未呈现收敛趋势, 该构型热力学稳定性较差。O-33%-T 良好的动力学稳定性表明其具有较高的催化潜力, 而 O-6%-M 因结构易畸变, 可能不利于后续催化反应的进行。



(a) 空位形成能(柱状图)与氧吸附能(折线图)

(a) Vacancy formation energy (bar chart) and oxygen adsorption energy (line chart)



(b) 动力学测试

(b) Kinetic test

图3 不同氧掺杂量催化剂的稳定性

Fig.3 Stability of catalysts with different oxygen doping amounts

2.1.2 氧掺杂结构优化及活性来源 形成能分析从热力学角度指认了 O-6%-T/B 及 O-33%-T/B 是稳定性较高的催化剂构型, 然而催化性能不仅取决于热力学稳定性, 更与催化剂的电子结构密切相关。Kistanov 等人^[30]通过第一性原理计算研究了氧掺杂对硼烯纳米带(BNRs)电子性质的影响, 其研究表明, 当氧掺杂量达到 B_4O_1 (对应质量分数约 27 wt%) 时, BNRs 上的 B 原子在费米能级处出现带隙, 体系由金属性转变为半导体。基于这一结论, 为探

究不同掺杂浓度下硼烯电子结构的变化规律及其与催化性能的关联, 本部分选取了与 27% 相近的中等掺杂构型 O-33%-T, 以及低掺杂构型 O-6%-T 和更高掺杂量的 O-60%-M 构型作为研究对象, 与未掺杂的纯硼烯(Pure-B)进行分轨道态密度(Partial density of states, PDOS)对比分析。图 4 为 Pure-B、O-6%-T、O-33%-T 及 O-60%-M 构型四种构型中 B、O 原子的 PDOS 曲线, 图中红色曲线为 B 原子的 PDOS 曲线, 黑色曲线为 O 原子 PDOS 曲线。

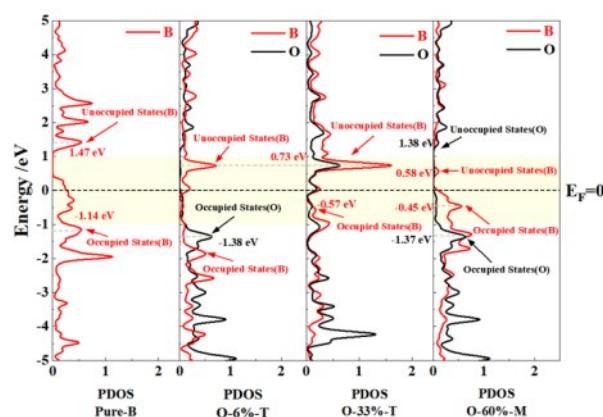


图4 氧掺杂二维硼烯催化剂中 B、O 原子的 PDOS 图

Fig.4 PDOS plots of B and O atoms in oxygen-doped two-dimensional borophene catalysts

图 4 中 Pure-B 构型的 B 原子 PDOS 曲线虽在 -1.95 eV 处具有强占据态(1.47), 但其未占据态位于 +1.47 eV, 远离费米能级, 缺乏有效的受电子中心。O-33%-T 构型中 B 原子在费米能级处具有较高的态密度(态密度值为 0.31), 表明 B 原子仍保持金属性。其占据态主要位于 -0.57 eV, 与 O 原子在 +0.73 eV 处的未占据态形成能量匹配的给-受体结构, 为苯胺分子的吸附与活化提供了有利的电子环境。同时 B、O 原子的 p 轨道 PDOS 峰位的能量匹配, 掺杂的 O 原子通过 p 轨道与相邻 B 原子成键。值得注意的是, 随着氧掺杂量从 6 wt% 增至 33 wt%, B-O 之间的电子耦合显著增强: O-6%-T 的 B 原子在费米能级处的态密度为 0.23, 略低于 O-33%-T, 但仍呈现一定的金属性特征。其占据态主要位于 -0.45 eV 处, 但峰值仅为 0.09, 给电子能力极弱; 其未占据态位于 +0.73 eV 处, 峰值高达 1.00, 具有较强的受电子能力。O 原子的占据态位于 -1.38 eV (态密度值为 0.76), 未占据态位于 +1.39 eV (态密度值为 0.13), 均远离费米能级, 难以参与近费米能级的电子转移过程, 表明其苯胺活性应低于 O-33%-T 构型。这一

趋势与氧化硼烯纳米片的X射线光电子能谱结果一致^[10],氧化硼烯纳米片的表面B-O物种对应的~189 eV峰强随氧掺杂量从8.63 wt%增加至30.66 wt%而逐渐增强,表明适量增加氧掺杂量有助于优化B-O电子结构,增强给-受体对的能量匹配程度。在图4 O-60%-M构型的PDOS曲线中,费米能级处的B原子PDOS显著下降趋近于零。O-60%-M构型的B原子占据态位于-0.45 eV(态密度值为0.71)、O原子占据态位于-1.37 eV(态密度值为0.76),但O原子的未占据态位于+1.38 eV远离费米能级,难以与B原子建立有效的给-受体结构。对于苄胺脱氢反应,过低的态密度会减弱催化剂与吸附分子之间的相互作用,不利于反应中间体的稳定转化。因此,氧掺杂对硼烯催化活性的调控呈现非单调的浓度依赖关系:低掺杂(6 wt%)时B-O轨道杂化程度低、给-受体能量匹配差,高掺杂(60 wt%)时因结构畸变破坏给-受体结构,而33 wt%的中等掺杂则能在保持硼烯金属性的同时,构建能量匹配的B-O给-受体结构,实现最优的催化潜力。因此,O-33%-T是最具苄胺氧化脱氢催化潜力的催化剂构型。

2.1.3 苯甲亚胺分子选择性筛选计算 在明确氧掺杂可有效调控二维硼烯材料中的B-O电子结构的基础上,本工作进一步深入研究氧掺杂二维硼烯材料对苄胺氧化脱氢生成苯甲亚胺反应的催化活性。图5为苄胺氧化偶联反应的完整反应路径示意图,首先由木质素衍生物解离得到的苄胺在氧化气氛下发生氧化脱氢反应,得到苯甲亚胺分子后继续发生氧化偶联反应生成N-苄亚甲基苄胺。氧化脱氢过程的基元反应为图5中的上半部分,主要过程为苄胺分子首先吸附在氧掺杂的二维硼烯材料表面的B-O位点上,经B-O位点活化苄胺分子中的C-H/N-H键后,脱去C-H/N-H键上的一个H原子,得到的自由基($C_6H_5-CH-NH\cdot$)在活性位点的作用下生成苯甲亚胺分子($C_6H_5-CH=NH$)。氧化偶联反应为图5的下半部分,主要过程为苄胺分子中的N-H键在B-O位点的作用下脱去一个H原子,并与吸附在B-O位点的苯甲亚胺分子成键,生成 $C_6H_5-CH_2NH-NH=CH-C_6H_5$ 偶联分子,再继续脱下一个 NH_3 分子,生成最终的N-苄亚甲基苄胺分子。在苄胺分子经氧化脱氢反应生成苯甲亚胺分子后,苯甲亚胺分子可能发生图5中右侧突出部分列出的过度脱氢副反应,苯甲亚胺在B-O位点没有与苄胺分子发生偶联反应,而是继续脱去H原子生成苯甲腈分

子。这个副反应会导致苯甲亚胺选择性下降,严重影响氧化偶联反应进程。因此需要比较不同构型催化剂对苄胺氧化脱氢反应的催化活性,筛选出高选择性的氧掺杂二维硼烯材料位点。

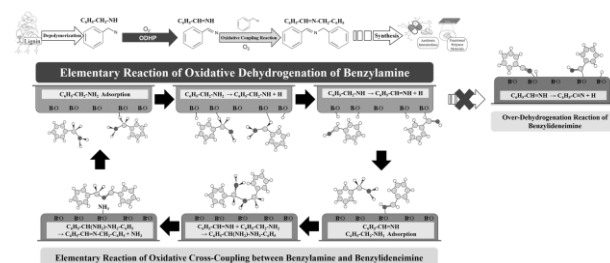


图5 苄胺氧化偶联反应循环路径

Fig.5 Reaction cycle of benzylamine oxidative coupling

在不同构型的氧掺杂二维硼烯材料表面进行苄胺的氧化脱氢反应,第一步基元反应为在活性位点上吸附苄胺分子。分别构建了苄胺分子平行于催化剂表面及垂直于催化剂表面的两种吸附构型,经结构优化计算得到的稳定吸附构型和苄胺单分子、双分子吸附能见图6。O-6%-M以及O-42%-TB构型在吸附苄胺分子后出现了较大的催化剂结构形变,对苄胺分子几乎没有催化活性。Pure-B、O-33%-B以及O-60%-M构型对不同吸附构型的苄胺吸附能均为正值,几乎没有苄胺吸附活性,O-6%-T/B以及O-33%-T构型的吸附能均为负值。图6中,O-6%-T/B与O-33%-T具有相似的苄胺吸附结构,但O-6%-T/B的吸附能(-3.43 eV)远低于O-33%-T(-1.17 eV)。Bader电荷转移计算表明,O-33%-T吸附后苄胺获得的净电荷为0.38 e,高于O-6%-T/B获得的净电荷0.22 e,表明O-6%-T/B对苄胺的强吸附并非源于电子转移。键长分析进一步显示:O-6%-T/B吸附后多个B-O键缩短0.03 - 0.04 Å、B-B键拉长0.02-0.03 Å,发生了显著的结构弛豫,释放晶格应变能;而O-33%-T吸附前后键长变化均 ≤ 0.008 Å,结构未发生明显弛豫。因此,O-6%-T/B吸附能更负的主要原因为苄胺吸附诱导硼氧原子的结构重排。此外,O-6%-T/B中只有一种苄胺与活性位点成键的化学吸附,而O-33%-T均为苄胺成键吸附。由此可见,二维硼烯上的氧掺杂量对苄胺吸附活性有显著影响。

选择稳定吸附结构继续进行脱氢反应,完整的氧化脱氢及过度脱氢反应的能量变化见图7a。图中共分为五个台阶,分别对应五个不同的基元反应,A台阶对应苄胺吸附态即苄胺氧化脱氢反应的

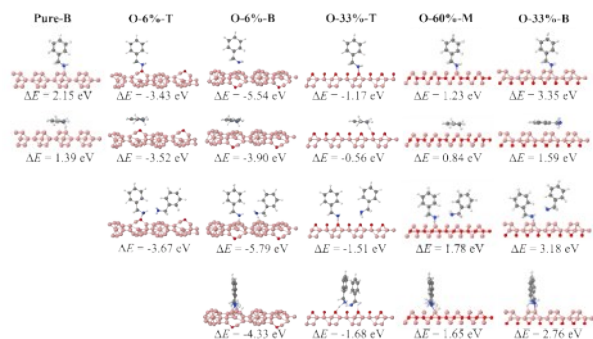


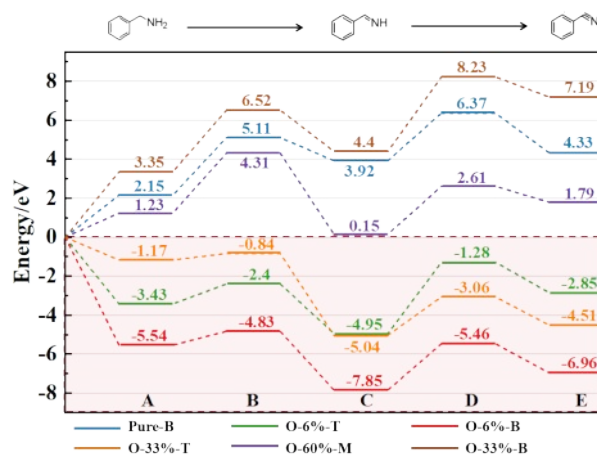
图6 苄胺单分子及双分子吸附构型和吸附能

Fig.6 Adsorption configurations and adsorption energies of benzylamine monomers and dimers

初态、B步骤为苄胺氧化脱氢生成苯甲亚胺的过渡态、C步骤对应苄胺氧化脱氢反应末态同时也是苯甲亚胺过度脱氢反应的初态、D步骤为苯甲亚胺过度脱氢生成苯甲腈的过渡态、E步骤对应苯甲亚胺过度脱氢生成苯甲腈的末态。

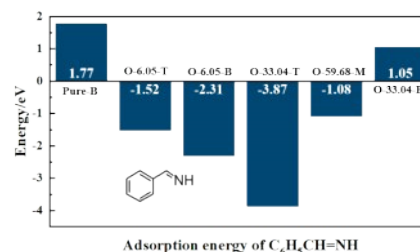
比较图7a中未掺杂的硼烯(Pure-B)与五种不同氧掺杂量和掺杂位点的氧掺杂二维硼烯材料在不同基元反应中的能量变化,其中Pure-B、O-33%-B以及O-60%-M构型在B步骤的反应能垒均在3 eV左右,表明在这些位点上的苄胺脱氢过程在动力学上难以发生。图7a中的红色区域部分为具有良好苄胺吸附活性的O-6%-T/B以及O-33%-T构型,这三种构型上的B步骤反应能垒最高仅为1.03 eV。O-33%-T催化剂上苄胺脱氢步骤的能垒仅为0.33 eV,是能垒极低的脱氢反应过程;苯甲亚胺吸附能为-1.14 eV,既有利于反应进行,又避免过度吸附;进一步脱氢生成副产物苯甲腈的能垒高达3.17 eV,在动力学上无法发生,因此可以有效抑制过度氧化路径。

为了更直观地比较反应过程中不同催化剂构型对苄胺氧化脱氢反应的目标产物苯甲亚胺以及过度脱氢副产物苯甲腈的吸附情况,绘制了图7b及c的苯甲亚胺以及苯甲腈的吸附能柱状图(其中苯甲亚胺及苯甲腈的吸附构型见图8)。除Pure-B及O-33%-B对苯甲亚胺的吸附能为正值,其余四种催化剂构型的吸附能均为负值;所有的催化剂构型对苯甲腈的吸附能均为正值,与图7a中步骤E的反应能趋势一致。通过比较步骤B的反应能垒以及苯甲腈吸附能,可以得到不同位点对苯甲亚胺分子的选择性:步骤B的苄胺氧化脱氢反应能垒越低、步骤E的苯甲亚胺过度脱氢能垒越高、苯甲腈的吸附能越高,对苯甲亚胺分子的选择性越高。比较活性较强



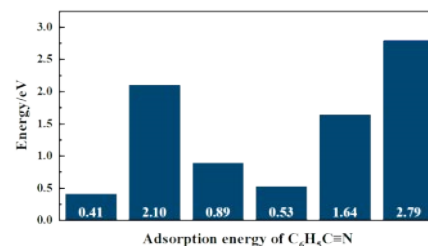
(a) 不同催化剂的苄胺氧化脱氢反应能量折线图

(a) Energy profiles for oxidative dehydrogenation of benzylamine over different catalysts



(b) 苯甲亚胺吸附能

(b) Adsorption energy of benzylidenimine



(c) 苯甲亚胺脱氢生成苯甲腈的反应能垒

(c) Reaction energy barrier for the dehydrogenation of benzylidenimine to benzonitrile

图7 苄胺氧化脱氢反应能量变化图

Fig.7 Energy profile for benzylamine oxidative dehydrogenation

的O-6%-T/B以及O-33%-T构型三种构型,O-6%-T及O-6%-B构型的苯甲亚胺继续脱氢能垒高达3.67 eV与2.39 eV,高于红色区域的O-33%-T构型(1.98 eV),对苄胺吸附活性更高的O-33%-T构型对苯甲亚胺的选择性略有下降。综合比较不同构型催化剂的电子结构及其催化活性,可以发现氧原

子的空间分布对催化选择性具有决定性影响,其中O-33%-T构型表现出最优的苄胺吸附性能,O-6%-T/B构型具有较高的苯甲亚胺选择性。这一结果与文献报道的实验结果一致:随着氧掺杂量增加,苄胺转化率不断增加,苯甲亚胺选择性不断降低^[10]。

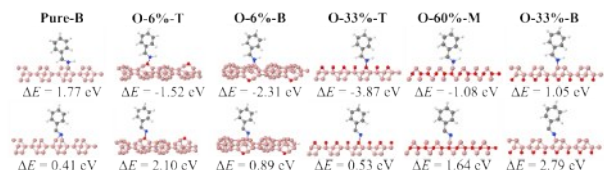


图8 苯甲亚胺以及苯甲腈的吸附构型和吸附能

Fig.8 Adsorption configurations and adsorption energies of benzylideneimine and benzonitrile

2.2 底物拓展研究及机器学习预测

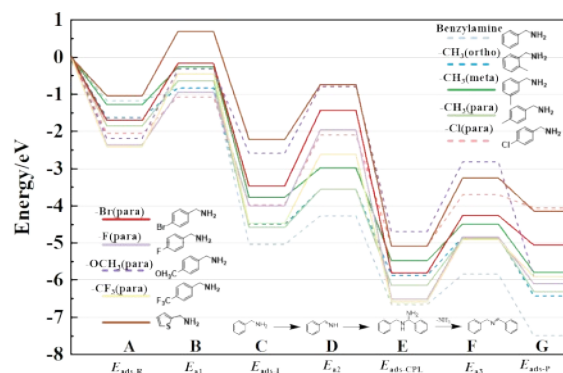
2.2.1 底物拓展研究及实验验证 为验证最优构型O-33%-T对苄胺类底物的催化普适性,使用O-33%-T催化剂对不同取代基苄胺底物的氧化偶联反应进行底物拓展研究。底物拓展研究测试了氧掺杂二维硼烯材料对给电子甲氧基($-\text{OCH}_3$)、卤素原子(Cl/Br/F)以及邻位、间位等具有不同空间位阻的取代基的催化活性,进一步探究该催化剂对苄胺类氧化偶联反应的催化机理与反应本质。如图9所示,底物拓展研究选取了十种不同取代基的底物分子,取代基分别为:邻位甲基($-\text{CH}_3(\text{ortho})$)、间位甲基($-\text{CH}_3(\text{meta})$)、对位甲基($-\text{CH}_3(\text{para})$)、对位氯($-\text{Cl}(\text{para})$)、对位溴($-\text{Br}(\text{para})$)、对位氟($-\text{F}(\text{para})$)、对位甲氧基($-\text{OCH}_3(\text{para})$)、对位三氟甲基($-\text{CF}_3(\text{para})$)和含硫杂环胺($-\text{CH}_2\text{H}_3\text{S}$),系统性地涵盖了从强给电子到强吸电子的完整电子效应谱系。图9a为苄胺及不同取代基底物的氧化偶联反应能量路径,初始反应物吸附能(A步骤)范围在 -0.84 eV 至 -2.41 eV 之间,其中对位三氟甲基取代底物的吸附最强,吸附能达到 -2.41 eV ,而含硫杂环胺的吸附最弱,为 -1.04 eV 。以图中蓝色虚线的苄胺($-\text{H}$)为基准分子,其反应路径中苄胺分子的反应物吸附能为 -1.04 eV ,决速步第一步脱氢反应能垒(E_{a1})为 1.73 eV ,其后续步骤能垒均衡且产物脱附能低。强吸电子的对位三氟甲基与高位阻的含硫杂环胺则分别表现出 -2.18 eV 与 -2.41 eV 的强吸附作用。

在A到C的第一脱氢步骤中,不同底物的第一步脱氢能垒值从 0.33 eV 到 1.96 eV 不等,吸附最强的三氟甲基衍生物同时具有最高的能垒 1.96 eV 和

较高的吸附能,苄胺的能垒最低,仅为 0.33 eV ,这表明过强的吸附作用阻碍了N-H键断裂。随后生成的亚胺中间体其吸附能范围在 -0.41 eV 到 -3.87 eV 之间,其中苄胺对应的中间体吸附最强,为 -3.87 eV ,而对位甲氧基取代的中间体吸附最弱,为 -0.41 eV ,吸附强度的差异会影响后续基元反应的发生。C到E的偶联反应步骤,不同底物的反应能垒介于 0.77 eV 和 2.04 eV 之间,对位溴原子与氟原子取代的底物在此步骤能垒均超过了 2.00 eV ,证实了取代基对分子间耦合过程的显著调控效应。E步骤的偶联产物吸附能则处于 -1.11 eV 到 -2.87 eV 的范围,其中含硫杂环胺对应的产物吸附能最强,达到 -2.87 eV ,导致产物难以脱附并阻碍催化剂的活性位点再生。E到G的第二步脱氢步骤为影响偶联反应产物选择性的关键步骤,其反应能垒范围在 0.82 eV 至 1.88 eV 区间。对位甲氧基取代的底物在该步骤能垒的最高(1.88 eV),在动力学上仍然可以发生。苄胺在该步骤的能垒最低,为 0.82 eV ,催化剂对该基元反应的活性最高。G步骤的偶联反应最终产物的吸附能数据进一步揭示了反应的终态,其中对位氯原子取代的产物吸附能为 1.02 eV ,易脱离催化剂表面。

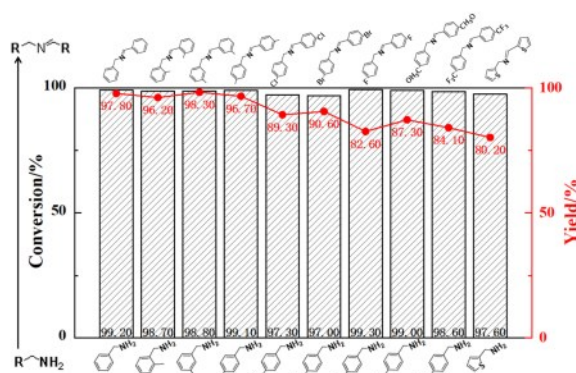
在给电子基团中,对位甲基($-\text{CH}_3(\text{para})$)底物的初始脱氢能垒为 1.21 eV ,反应物吸附能 -1.85 eV ,产物吸附能 -0.17 eV ,吸附与脱附特性较为平衡;间位甲基($-\text{CH}_3(\text{meta})$)虽初始能垒略低为 1.01 eV ,但中间体吸附较强至 -2.49 eV ;邻位甲基($-\text{CH}_3(\text{ortho})$)因空间位阻呈现最低初始能垒 0.79 eV ,但中间体吸附增强至 -2.88 eV 。卤素取代系列中,对位氟($-\text{F}(\text{para})$)能垒适中为 1.42 eV ;对位氯($-\text{Cl}(\text{para})$)与对位溴($-\text{Br}(\text{para})$)的偶联能垒显著升高至 1.87 eV 与 2.04 eV ,其中对位溴产物脱附需克服 0.75 eV 能垒,空间效应明显。强电子效应基团中,对位甲氧基($-\text{OCH}_3(\text{para})$)基初始能垒较高为 1.85 eV ,但第二步脱氢能垒达 1.88 eV ,有效抑制副反应;对位三氟甲基($-\text{CF}_3(\text{para})$)的各基元步骤能垒均高于甲基取代基,初始能垒达 1.96 eV ,反应最难发生。含硫杂环胺对偶联产物的吸附最强,吸附能达到 -2.87 eV ,产物脱附需 0.95 eV 能量,偶联反应产物难以脱附导致选择性大幅下降。这些数据表明,取代基通过电子与空间效应精准调控各基元步骤能垒,从而影响催化剂的活性。

根据文献中不同底物的催化性能数^[10]据绘制图



(a) O-33%-T 构型催化不同底物进行氧化偶联反应的能量折线图

(a) Energy line chart of the O-33%-T configuration for catalyzing oxidative coupling reactions of different substrates

(b) BO-0.5底物拓展实验性能对比^[10]

(b) Performance comparison of substrate scope expansion experiments for BO-0.5^[10]

图9 O-33%-T 催化剂的底物拓展性能

Fig.9 Substrate expansion performance of O-33%-T catalyst

图b蓝色柱状图对应左侧转化率,红色折线图对应右侧产率。

9b的转化率、产率分布柱状图,图中蓝色柱状图对应左侧转化率,红色折线图对应右侧产率。给电子基团取代的底物整体表现优异:间位甲基苄胺($-\text{CH}_3(\text{meta})$)的转化率达98.80%、产率98.30%,苄胺与对位甲基苄胺($-\text{CH}_3(\text{para})$)产率也分别达到97.80%与96.70%,转化率均高于99.00%。这表明甲基($-\text{CH}_3$)取代的位阻效应对偶联过程影响较小,氧掺杂的二维硼烯材料对弱给电子、低位阻的烷基取代基底物具有高转化率与高选择性。卤素取代系列中,对位氯($-\text{Cl}(\text{para})$)与对位溴($-\text{Br}(\text{para})$)取代的卤代苄胺产率分别为97.30%以及97.00%,而对位氟苄胺($-\text{F}(\text{para})$)虽转化率高达99.30%,产率仅为82.60%,说明其强电负性导致副反应发生,但氧掺杂的二维硼烯材料仍可高效催化卤代底物转化,且未观测到脱卤副产物。性能较差的底物失效

机制各异:含硫杂环胺受高位阻与吸电子效应双重限制,产率仅为80.20%;对位三氟甲基($-\text{CF}_3(\text{para})$)因强吸电子效应导致反应能垒大幅增加,产率仅为87.30%;对位甲氧基($-\text{OCH}_3(\text{para})$)的中间体过度吸附,导致产率降低。氧掺杂二维硼烯材料对弱给电子、低位阻的烷基取代基底物的催化效率与选择性最高;对卤素取代基底物也有良好活性且无脱卤副反应;而强给电子或强吸电子取代基及含硫杂环胺则因强吸电子效应导致产率显著下降。

综上所述,不同取代基底物生成的亚胺中间体吸附能范围在 -0.41 eV 到 -3.87 eV ,表明取代基电子效应能够有效调控中间体与催化表面的相互作用强度。理论预测的吸附强度差异与实验测得的产物产率变化趋势高度一致,验证了中间体稳定性对选择性的调控作用。

2.2.2 基于机器学习的催化性能预测与设计 在氧化硼烯催化苄胺氧化脱氢反应的基础上进行的底物拓展测试的基础上,对苄胺衍生物取代基位置、电子效应和空间位阻对氧化硼烯催化性能的影响进行分析。由于催化剂活性中心的电子云密度会影响催化反应的决速步的能垒,且反应中间体的稳定性与电子特性密切相关,同时催化剂与底物之间的相互作用本质上是由电子效应主导,因此选用定量描述取代基电子效应的经典参数 Hammett 常数(σ_p)描述取代基的基础性质。Hammett 常数(σ_p)的定义为:

$$\sigma_p = \log\left(\frac{K_x}{K_y}\right) \quad (4)$$

其中 K_x 和 K_y 分别代表对位取代苄胺和未取代苄胺在特定条件下的解离常数,这一参数能够准确量化取代基通过诱导效应和共振效应对整个分子电子分布的扰动。 σ_p 参数的负值表示给电子效应,有助于稳定缺电子中间体;正值表示吸电子效应,可能提高催化剂对亲核试剂的敏感性。

在苄胺氧化偶联催化反应中,邻位取代基的空间位阻直接影响底物在催化剂活性中心的吸附构型,不同取代基的空间构型可能阻碍或促进反应物接近活性位点,此外空间效应还会影响中间体在催化剂表面的取向和迁移能力。因此选用来源于酯水解反应动力学研究的 Taft 立体参数(E_s)作为另一基础性质的描述符。Taft 立体参数(E_s)的定义为:

$$E_s = \log(k_x) - \log(k_{BA}) \quad (5)$$

其中 k_x 和 k_{BA} 分别为苄胺取代基衍生物和苄胺的水解速率常数,通常用于描述取代基的空间体积对反应速率的影响。 E_s 值的负值表示较大的立体位阻,正值表示较小的立体位阻,这一参数与反应的空间要求密切相关。

能量描述符选用苄胺氧化脱氢催化循环的基元步骤(图 9a)对应能量值,完整覆盖从吸附到脱附的全过程,反应物吸附能(E_{ads-R})反映底物与催化剂表面的初始相互作用强度;第一步脱氢能垒(E_{a1})对应 C-H 键活化的动力学障碍;脱氢中间体吸附能(E_{ads-1})决定亚胺中间体的表面稳定性;偶联反应能垒(E_{a2})衡量两个中间体结合的难易程度;脱附能量参数(E_{ads-p})则描述了产物形成和脱附的全过程。每个描述符均具有明确的物理化学意义,属于基于反应先验知识的特征工程方法。这些能量参数结合取代基自身的 Hammett 常数以及 Taft 立体参数,由

反应能量、电子效应和空间结构多个维度学习氧化硼烯材料对不同底物催化性能的内在规律。本工作聚焦于底物取代基效应对不同底物催化性能的影响,催化剂模型固定为 O-33%-T,因此未引入其他催化剂相关的描述符。此外,受限数据集规模,描述符数量控制在 9 个,以避免过拟合。

研究系统比较了四种典型的机器学习算法:线性回归算法(Linear Regression, LR)^[31]、k 近邻算法(k Nearest Neighbors, kNN)^[32]、梯度提升决策树算法(Gradient Boosting Decision Tree, GBDT)^[33]以及随机森林算法(Random Forest, RF)^[34]。GBDT 用分类回归树算法作为基学习器,通过基尼不纯度进行节点分裂,树的最大深度在 {3, 5, 7} 中搜索最优值为 5,学习率在 {0.01, 0.05, 0.1, 0.2} 中搜索最优值为 0.1,子树数量通过早停法控制。kNN 采用欧氏距离度量,邻居数 k 在 {1, 3, 5, 7} 中通过 5 折交叉验证确定最优值为 3。RF 的树数量在 {50, 100, 200} 中搜索最优值为 100,每棵树的最大特征数设置为特征总数的平方根,采用自助采样法构建训练集。模型验证与评估方法采用适用于小样本数据集的留一交叉验证法,通过交叉验证评估模型性能。对于包含 N=10 个样本的数据集,进行 N 次迭代,每次使用 N-1 个样本作为训练集,剩余 1 个样本作为测试集。对于 GBDT 的早停法设置,在留一交叉验证的每次迭代中,将当前训练集(N-1 个样本)进一步按 9:1 的比例随机划分为内部训练集和内部验证集。模型在内部训练集上迭代训练,每增加一棵树后在内部验证集上评估性能,当连续 10 轮验证集损失函数未下降时停止训练,此时确定的子树数量即为该次交叉验证折中的最优值。最终模型的子树数量取所有折中早停值的平均值。所有超参数的选择均严格基于训练集信息,未使用测试集进行任何形式的调优。

为确保不同量纲的特征参数在机器学习模型中具有可比性,采用 Z-score 标准化方法对所有特征数据进行预处理。标准化过程严格在每次交叉验证的训练集上进行:对于每个特征参数 x ,计算当前训练集的均值 μ_{train} 和标准差 σ_{train} ,然后将该次训练集和对应的测试集均使用 μ_{train} 和 σ_{train} 进行标准化,以避免了使用整个数据集的统计量可能导致的“数据泄露”问题。对于每个特征参数 x ,其标准化值 x' 计算如下:

$$x' = \frac{(x - \mu)}{\sigma}$$
(6)

其中 μ 为特征的样本均值, σ 为对应的标准差,各特征值的标准化得分见表1。

表1 底物拓展标准化数据
Table 1 Standardized data for substrate scope expansion

底物名称	标准化得分				
	σ_p	产率	E_{a1}	E_{ads-P}	E_{ads-R}
苄胺	0.97	0.14	0.59	0.99	0.33
邻位甲基	0.88	1.00	0.00	0.93	0.63
间位甲基	1.00	0.72	0.80	0.42	0.75
对位甲基	0.91	0.58	0.73	0.82	0.63
对位氯	0.50	0.46	0.66	0.41	0.00
对位溴	0.57	0.59	1.00	0.25	0.00
对位氟	0.13	0.26	0.87	0.52	0.41
对位甲氧基	0.39	0.33	0.53	0.04	1.00
对位三氟甲基	0.22	0.07	0.61	0.17	0.07
含硫杂环胺	0.00	0.00	0.60	0.00	0.30

模型性能通过三个互补的指标进行评估:决定系数(R^2)衡量模型解释数据方差的能力,计算公式为:

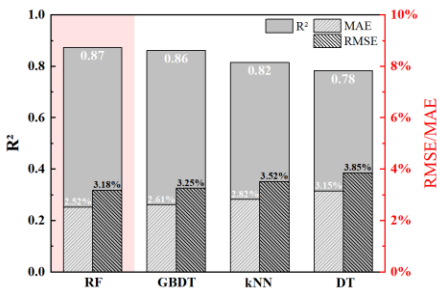
$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$$
(7)

平均绝对误差(MAE)反映预测值与真实值的平均偏差,计算公式为:

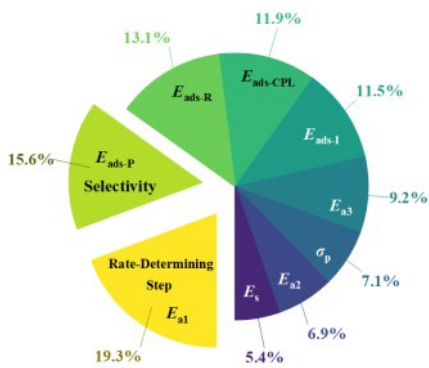
$$MAE = \frac{1}{n} \sum |y_i - \hat{y}_i|$$
(8)

均方根误差(RMSE)对较大预测误差更为敏感,计算公式为:

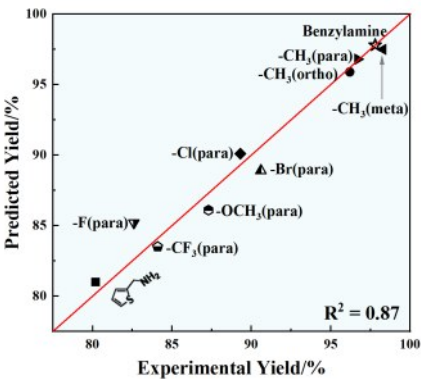
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (y_i - \hat{y}_i)^2}$$
(9)



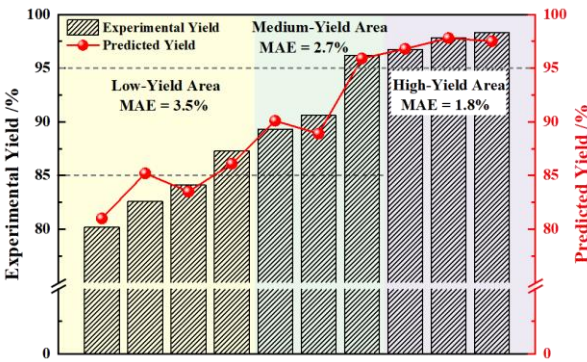
(a) 四种方法的精度对比柱状图
(a) Bar chart comparing the accuracy of four methods



(b) 随机森林描述符重要性饼状分布图
(b) Pie chart showing descriptor importance from random forest



(c) 随机森林方法预测产率
(c) Yield prediction using the random forest method



(d) 预测误差分析柱状图
(d) Bar chart of prediction error analysis

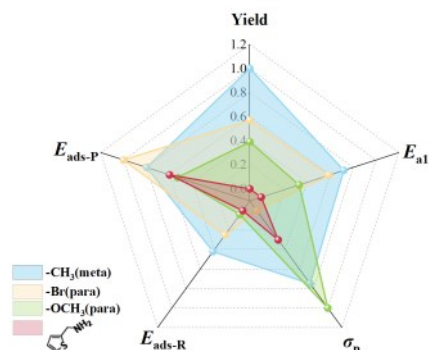
图10 机器学习不同方法比较及预测结果
Fig.10 Comparison of different machine learning methods and their predictive performance

四种机器学习算法的性能比较结果见图10a,比较四种机器学习模型的预测情况,RF模型的 R^2 达到0.87,MAE为2.52%,RMSE为3.18%,在各项指标上均表现最优。GBDT模型性能次之, R^2 为0.86,

MAE 为 2.61%, RMSE 为 3.25%。kNN 以及 DT 模型的 R^2 分别为 0.78 和 0.82。在图 10b 的 RF 模型描述符特征重要性分析中,影响最大的特征值是第一步脱氢反应的能垒值 E_{a1} 。第一步脱氢反应是氧化偶联反应的决速步,能垒值的大小直接决定了完整反应速率。当 E_{a1} 过高时,反应难以有效进行;而当 E_{a1} 较低时,反应所需活化能低,反应速率较大。影响选择性的中间产物吸附能 E_{ads-I} 重要性为第二,过强的吸附会导致活性位点阻塞和副反应增加。反应物吸附能 E_{ads-R} 与描述基团电子效应的 σ_p 的重要性相当;描述空间位阻的 E_s 和偶联反应能垒 E_{a2} 的重要性相对较低,说明这些参数在苯胺氧化偶联反应中不是主要限制因素。选用 RF 算法对不同底物的产率进行预测(图 10c),其中对边缘样本溴苄胺以及强吸附活性的对甲氧基苄胺的误差略高。模型预测精度呈现与产率区间相关的趋势(图 10d):在高产率区,即产率大于 95.00% 时,平均绝对误差为 1.80%;在中等产率区,即产率介于 85.00% 至 95.00% 之间时,平均绝对误差为 2.70%;在低产率区,即产率低于 85.00% 时,平均绝对误差增至 3.50%。由于研究数据集仅包含 10 个样本,本工作中的机器学习结论应视为趋势性预测,图 10c 中预测误差与产率区间的相关性及留一交叉验证 $R^2=0.87$ 表明模型在当前数据范围内具有一定的描述和预测能力。

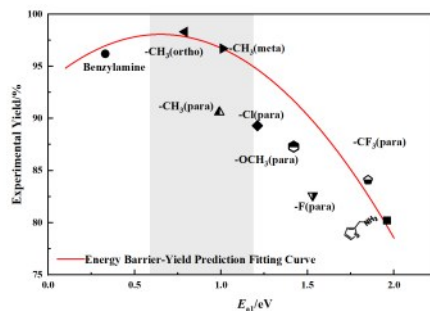
催化性能的多维特征分析结果如图 11a 所示,在图 11a 的雷达图中,高产率底物间位甲基苄胺在各维度上表现均衡,而低产率底物存在明显短板。对位甲氧基苄胺虽在电子效应维度得满分(1.00),但其反应物吸附能维度得分极低(0.04);对位溴苄胺在产物吸附能维度得满分(1.00),但电子效应维度得分为零;含硫杂环胺则在多个维度得分低于 0.60。标准化评分的雷达图表明,高产率底物需具备均衡的多维特性,单一维度的突出表现无法弥补其他维度的严重缺陷,而多重维度同时受限将导致产率严重下降。图 11b 中,根据 E_{a1} 特征值进行产率预测,二者之间呈现二次抛物线型拟合曲线,表明特征值具有高催化性能的理想参数区间。基于已构建的机器学习模型,筛选并预测其他底物的产率,预测结果见图 11c。具有弱给电子性的底物对位乙基苄胺,预测产率高达 96.52% 至 97.81%;具有适中位阻的间位甲氧基苄胺,预测产率在 95.14% 至 96.89% 之间。而带有强给电子基团如氨基或强吸

电子基团如氰基的底物,其预测产率则相对较低。如图 11d 所示,根据不同特征值对应的预测产率划分了高催化活性的特征值取值理想区间。 E_{a1} 存在明确的最优区间:当 E_{a1} 低于 0.80 eV 时,反应速率高但选择性下降;当 E_{a1} 高于 1.20 eV 时,反应速率明显下降。 E_{ads-P} 小于 -0.50 eV 以确保产物及时脱附,避免发生其他副反应。 E_{ads-R} 的理想区间为 -1.50 至 -2.00 eV,过弱不利于反应物活化,过强则导致催化剂毒化。 σ_p 的最佳范围为 -0.20 至 0.00,选取代基的电子环境为弱给电子至中性。



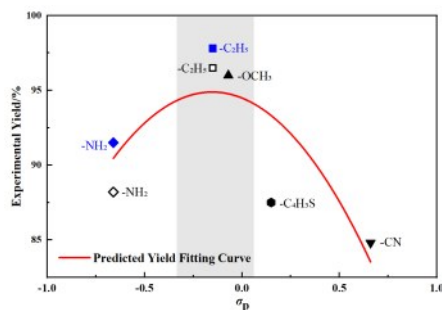
(a) 代表性底物催化性能多维特征雷达图

(a) Radar chart of multidimensional characteristics for catalytic performance of representative substrates



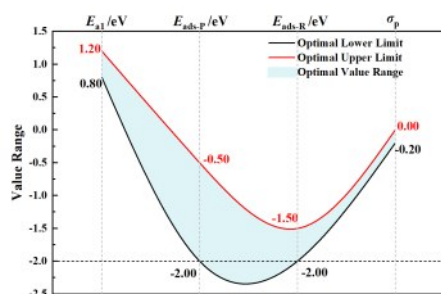
(b) 实验产率与第一步脱氢反应能垒的二次拟合曲线

(b) Quadratic fitting curve between experimental yield and the energy barrier of the first dehydrogenation step



(c) 预测产率与电子效应参数的二次拟合曲线

(c) Quadratic fitting curve between predicted yield and electronic effect parameters



(d) 重点参数理想区间分布图

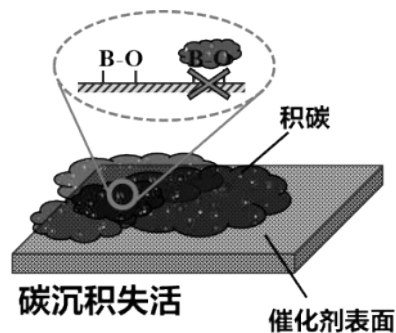
(d) Distribution diagram of ideal ranges for key parameters

图11 催化性能雷达图与RF算法预测结果

Fig.11 Catalytic performance radar chart and random forest prediction results

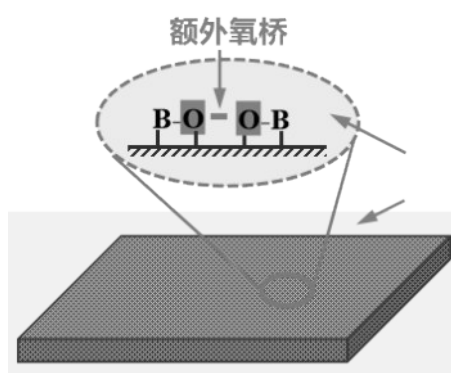
当前苄胺氧化脱氢工艺工业化面临的主要矛盾有以下几点:苛刻的反应条件难以平衡高选择性与环保要求;催化剂对C-H与C-N键的活化选择性不足,导致苄腈副产物难以抑制;同时催化剂易因烧结、积碳和过度氧化而失活,寿命短且成本高;贵金属依赖进一步加剧了资源与经济压力。其中,催化剂失稳与性能衰减是限制工业化的瓶颈。对于积碳问题,林等人^[35]提出的氢气解离-异丁烷洗涤交替再生法可在一定条件下使Pt/Y分子筛催化剂的活性得到部分恢复;针对深度氧化失活,程序升温还原法被用于将氧化的Fe₃O₄重新还原为活性 α -Fe^[36];此外,原子层沉积技术制备的ZnO、Al₂O₃等纳米保护层也被证明可提升催化剂的抗机械磨损性能^[37]。基于图12的失活机理分析(积碳失活、过度氧化形成B-O-O-B结构、机械磨损),可推测氧化硼烯催化剂在工程应用中可借鉴类似的再生思路,如氢气解吸-溶剂洗涤协同的热再生、氧化还原循环再生以及纳米保护层修饰等方法。需要指出的是,上述再生条件及效率均引自文献报道,并非本

研究计算结果。本催化剂的最优再生工艺尚需通过后续系统的实验与理论计算研究确定。



(a) 碳沉积失活

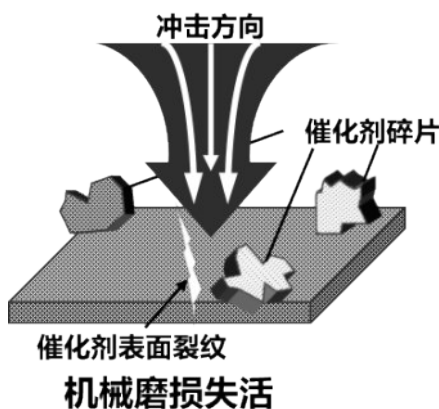
(a) Carbon deposition deactivation



过氧化失活

(b) 过氧化失活

(b) Overoxidation deactivation

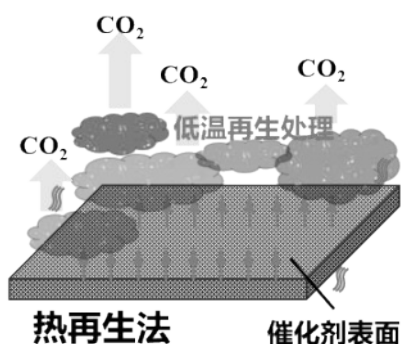


催化剂表面裂纹

机械磨损失活

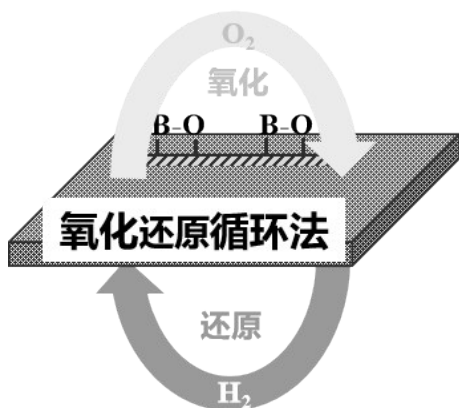
(c) 机械磨损失活

(c) Mechanical abrasion deactivation



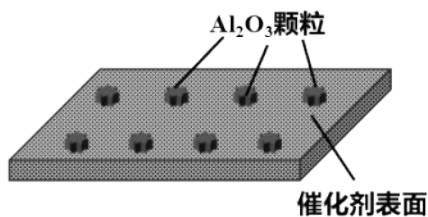
(d) 热再生法

(d) Thermal regeneration method



(e) 氧化还原循环再生法

(e) Redox cycle regeneration method



(f) 原子层沉积 (Atomic layer deposition, ALD) 保护层技术

(f) ALD protective layer technology (Atomic layer deposition, ALD)

图12 催化剂典型失活机制、应对策略与再生效果综合示意图

Fig.12 Comprehensive schematic diagram of typical catalyst deactivation mechanisms, countermeasures, and regeneration effects

3 结 论

本研究通过第一性原理计算与机器学习相结合,系统揭示了氧掺杂二维硼烯材料催化苄胺氧化脱氢生成苯甲亚胺的构效关系与调控机制。热力

学稳定性分析表明,低掺杂量且掺杂位点位于表层的O-6%-T/B及O-33%-T/B构型具有最低的形成能,是最稳定的催化剂构型。电子结构分析表明O-33%-T构型中B原子的占据态与O原子未占据态形成能量匹配的给-受体结构,为苄胺活化提供了有利的电子环境。O-33%-T对苄胺脱氢能垒仅0.33 eV,苯甲亚胺吸附能适中,过度脱氢生成苯甲腈的能垒高达3.17 eV,具有高催化活性与高选择性。底物拓展研究表明,该催化剂对不同电子效应的苄胺衍生物均具有良好的普适性,其中带有弱给电子取代基(-CH₃)的底物产率可达96.00%。基于底物拓展数据构建的机器学习模型准确预测了该催化剂对不同底物的催化性能,并确定了理想底物所对应取代基的关键参数区间:第一步脱氢能垒在0.80至1.20 eV、反应物吸附能-1.50至-2.00 eV、取代基电子效应参数(σ_p)-0.20至0.00。本研究从原子尺度阐明了氧掺杂调控硼烯电子结构的机制,确认O-33%-T为最具苄胺氧化脱氢催化潜力的构型,为苯甲亚胺的绿色合成提供了新策略,也为高性能硼基催化剂的设计奠定了理论基础。

符 号 说 明

- E_{a1} ——苄胺氧化偶联反应中第一步脱氢的动力学能垒, eV
 E_{a2} ——苄胺氧化偶联反应中偶联反应动力学能垒, eV
 $E_{ads-CPL}$ ——苄胺氧化偶联反应偶联产物吸附能, eV
 E_{ads-I} ——苄胺氧化偶联反应中脱氢中间体吸附能, eV
 E_{ads-P} ——苄胺氧化偶联反应中产物吸附能, eV
 E_{ads-R} ——苄胺氧化偶联反应中反应物吸附能, eV
 E_s ——Taft 立体参数
MAE——平均绝对误差
 $O_{wt\%}$ ——氧掺杂质量百分比
 R^2 ——决定系数
RMSD——均方根偏差
RMSE——均方根误差
 ΔE ——能量差值, eV
 ΔE_{ad-O} ——O原子吸附能, eV
 σ_p ——Hammett 常数

参考文献

- [1] Wu B H, Li X Y, Hou T L, et al. Oxygen-bridged Cu and V dual metal sites for enhanced photo-oxidative coupling of benzylamine [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(51):

- 46997–47007.
- [2] Daems N, Sheng X, Vankelecom I F J, et al. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(12): 4085–4110.
- [3] Tang C X, Bao T F, Li S M, et al. Rapid charge transfer endowed by hollow-structured Z-scheme heterojunction for coupling benzylamine oxidation with CO₂ reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, **35**(7): 2415280.
- [4] Wen X X, Prezhd O V, Xu L. Design of twisted two-dimensional heterostructures and performance regulation descriptor for electrocatalytic ammonia production from nitric oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(17): 14647–14658.
- [5] Sheng S X, Wu J B, Cong X, et al. Raman spectroscopy of two-dimensional borophene sheets[J]. *ACS Nano*, 2019, **13**(4): 4133–4139.
- [6] Santos-Putungan A B, Herrera M U, Putungan D B. Atomic hydrogen adsorption on freestanding α -borophene nanoribbons for hydrogen spillover applications: insights from density functional theory calculations[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, **2543**(1): 012012.
- [7] Li C Y, Liu X, Wu D D, et al. Theoretical study of transition metal doped α -borophene nanosheet as promising electrocatalyst for electrochemical reduction of N₂[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2022, **1213**: 113732.
- [8] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, et al. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs[J]. *Science*, 2015, **350**(6267): 1513–1516.
- [9] Qin X M, Yan W J, Li D X, et al. A first-principles study of gas molecule adsorption on carbon-, nitrogen-, and oxygen-doped two-dimensional borophene[J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2021, **2021**(1): 3760631.
- [10] Gu Q Q, Lin H J, Si C W, et al. Tuning the active oxygen species of two-dimensional borophene oxide toward advanced metal-free catalysis[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(44): 30574–30583.
- [11] Mabhlusa W, Sekhosana K E, Fuku X. Incorporation of Pd catalyst into highly effective borophene nanosheet co-catalyst for electrokinetics and electrochemical oxygen reduction reactions[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2024, **53**(7): 4236–4249.
- [12] Mortazavi B, Dianat A, Rahaman O, et al. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: a first-principle study [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, **329**: 456–461.
- [13] Liu M L, Rao F, Liao M Q, et al. Screening of borophene-supported highly active and selective single-atom catalysts for electrocatalytic nitrogen reduction reactions[J]. *Applied Materials Today*, 2024, **38**: 102166.
- [14] Zheng Y N, Chen W X, Liu Z K, et al. Tri-coordinated boron species in confined boron oxide catalysts for enhanced low-temperature oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(28): e202507525.
- [15] Liu Y M, Feng W L, Li T C, et al. Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulose silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, **239**(1): 125–136.
- [16] Grant J T, Love A M, Carrero C A, et al. Improved supported metal oxides for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, **59**(17–18): 1545–1553.
- [17] Lu W D, Gao X Q, Wang Q G, et al. Ordered macroporous boron phosphate crystals as metal-free catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, **41**(12): 1837–1845.
- [18] Arnold F M, Seifert G, Kunstmann J. Thermodynamic stability of borophene, B₂O₃ and other B_{1-x}O_x sheets[J]. *Journal of Physics Communications*, 2020, **4**(3): 031001.
- [19] Feng B, Sugino O, Liu R Y, et al. Dirac fermions in borophene[J]. *Physical Review Letters*, 2017, **118**(9): 096401.
- [20] Fazilaty M, Pourahmadi M, Shayesteh M R, et al. Investigating and comparing structural, electronic and optical properties of χ_3 -borophene in monolayer, nanoribbon and nanotube modes as a transparent metal[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, **148**: 109683.
- [21] Guo R Y, Li T, Shi S E, et al. Oxygen defects formation and optical identification in monolayer borophene[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **198**: 346–353.
- [22] 罗文崑. 硼烯的抗氧化性能及其电子特性调控的理论研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2020. Luo W W. Theoretical study on anti-oxidation and electronic properties regulation of borophene. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2020.
- [23] Alvarez-Quiceno J C, Miwa R H, Dalpian G M, et al. Oxidation of free-standing and supported borophene[J]. *2D Materials*, 2017, **4**(2): 025025.
- [24] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Physical Review B*, 1993, **47**(1): 558–561.
- [25] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [26] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, **50**(24): 17953–17979.
- [27] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758–1775.
- [28] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(11): 7413–7421.
- [29] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, **32**(7): 1456–1465.
- [30] Kistanov A A, Khadiullin S K, Dmitriev S V, et al. Effect of oxygen doping on the stability and band structure of borophene nanoribbons[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, **728**: 53–56.
- [31] Lu B Q, Zheng Z W, Liu T Z, et al. A global optimization algorithm based on multi-loop neural network control[J]. *Journal of Systems Engineering and Electronics*, 2019, **30**(5): 1007.
- [32] Chen S F. K-nearest neighbor algorithm optimization in text categorization[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, **108**(5): 052074.
- [33] Friedman J H. Stochastic gradient boosting[J]. *Computational Statistics & Data Analysis*, 2002, **38**(4): 367–378.
- [34] Breiman L. Random forests[J]. *Machine Learning*, 2001, **45**(1): 5–32.
- [35] 林梦, 周顺利, 张成喜, 等. 固体酸烷基化催化剂低温高效再生工艺优化[J]. *当代化工*, 2025, **154**(9): 2029–2034+2068.
- Lin M, Zhang C X, Zhou S L, et al. Optimization of low-

- temperature high-efficiency regeneration process for solid acid alkylation catalysts[J]. 当代化工, 2025, 54(09): 2029-2034+2068.
- [36] 雷亮. A110型氨合成催化剂的还原与探讨[J]. 中氮肥, 2004(2): 19-22.
- Lei L. Discussion on the reduction of A110 ammonia synthesis catalyst[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2004(2): 19-22.
- [37] 胡庆敏. 高效纳米催化剂及气体传感器的设计与制备: 原子层沉积与界面调控[D]. 上海: 上海大学, 2021.
- Hu Q M. High-performance nanocatalysts and gas sensors design with atomic layer deposition and interface tailoring[D]. Shanghai: Shanghai University, 2021.