

华北电力大学

学术硕士学位论文

LiBH₄ 脱氢反应机理及其动力学提升机制

Dehydrogenation Reaction Mechanism and Kinetic
Enhancement Strategies of LiBH₄

葛晗

2025 年 6 月

国内图书分类号：TB3

国际图书分类号：620

学校代码：10079

密 级：公开

学术硕士学位论文

LiBH₄ 脱氢反应机理及其动力学提升机制

硕 士 研 究 生：葛晗

导 师：杨维结副教授

申 请 学 位：工学硕士

学 科：动力工程及工程热物理

专 业：动力工程及工程热物理

所 在 学 院：能源动力与机械工程学院

答 辩 日 期：2025 年 5 月

授予学位单位：华北电力大学

Classified Index: TB3

U.D.C: 620

Thesis for the Academic Master's Degree

**Dehydrogenation Reaction Mechanism and Kinetic
Enhancement Strategies of LiBH_4**

Candidate:	Ge Han
Supervisor:	A/Prof. Yang Weijie
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Subject:	Power Engineering and Engineering Thermophysics
Speciality:	Power Engineering and Engineering Thermophysics
School:	School of Energy Power & Mechanical Engineering
Date of Defence:	May, 2025
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本本人郑重声明：此处所提交的学位论文《LiBH₄ 脱氢反应机理及其动力学提升机制》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：

葛晗

日期： 2025 年 5 月 27 日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。
本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

本学位论文属于（请在相应方框内打“√”）

☒公开 ☐内部 ☐秘密 ☐机密 ☐绝密

作者签名：

葛晗

日期： 2025 年 5 月 27 日

导师签名：

杨维强

日期： 2025 年 5 月 27 日

摘要

固态储氢材料因具备高质量储氢密度和良好安全性，成为储氢领域研究热点。其中，硼氢化锂 (LiBH_4) 因其高质量储氢密度 (18.5 wt%) 而被视为极具潜力的储氢材料。然而，缓慢的动力学以及较高的脱氢温度阻碍了其实际应用。尽管已有大量实验研究尝试降低 LiBH_4 的脱氢温度，但仍与美国能源部设定的车载氢系统脱氢温度目标 (60 °C) 存在较大差距。因此，从微观层面揭示 LiBH_4 的脱氢反应机理对实验研究具有重要意义。目前理论研究主要两点不足：(1) 计算的脱氢能垒与实验偏差较大；(2) 对 LiBH_4 脱氢动态过程研究不足。本文采用从头算分子动力学 (ab initio molecular dynamics, AIMD) 模拟 LiBH_4 在高温条件下的结构演变以及原子迁移特性。在此基础上，创新性地提出计算 LiBH_4 脱氢能垒的新方法：具有统计特性的平均力势 (potential of mean force, PMF) 算法，从而获得更接近实验的结果。此外，通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 探究缺陷、掺杂以及单原子催化剂 (single atom catalysts, SACs) 对于 LiBH_4 脱氢动力学的影响。研究表明，三者均通过电荷转移提升动力学性能，机制可分为两类：(1) Li 缺陷和 SACs 促使 B-H 键电子流失，从而削弱其共价键强度；(2) 过渡金属 (Transition Metal, TM) 掺杂使 B-H 键获得额外电子，从而占据反键轨道，降低其稳定性。本研究为今后优化 LiBH_4 脱氢动力学以及降低脱氢温度提供了研究思路与理论指导。

首先，通过 AIMD 模拟研究了 LiBH_4 的相变过程，并进一步探究了原子迁移与脱氢能垒的关系。基于 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 图，选取了 (002)、(011)、(020)、(200) 和 (101) 作为 LiBH_4 主要暴露表面进行研究。然后，对不同表面进行 AIMD 模拟并揭示了结构的相变过程，该现象与实验结果一致。原子迁移分析表明，在熔融态下，Li 原子的迁移速率高于 H 原子，且两者存在协同作用。接着，本文采用具有统计特性的 PMF 算法计算 LiBH_4 的脱氢能垒，结果分布在 110.84~122.96 kJ/mol，与实验报道值 (101~156 kJ/mol) 一致，从而验证了该方法的准确性。此外，不同表面之间的能垒差值较小 (~12 kJ/mol)，这与熔融态时表面特性不显著的实验现象相一致。最后，进一步通过拟合脱氢能垒与 Li 原子的扩散系数，发现 Li 原子的迁移对脱氢过程有促进作用。

然后，基于 DFT 计算探讨了两种通过改变 Li 原子结构来提升 LiBH_4 脱氢性能的措施。基于 Li 迁移可促进脱氢来引入 Li 缺陷，并分别构建了表层和内部 Li 缺陷构型。研究表明，内部 Li 缺陷的形成能更低，但二者脱氢能垒差异较小。随着 Li 缺陷浓度 (0~12.5%) 的增加，脱氢能垒也随之显著降低

(110.84→70.6 kJ/mol)。电子结构分析表明, Li 缺陷导致 B-H 键上共价电子的流失, 从而弱化其键强。通过计算 B-H 键的平均 Mayer 键级, 发现 Mayer 键级能有效地表征能垒变化。此外, TM 掺杂同样可有效降低 LiBH₄ 的脱氢能垒 (110.84→74.28 kJ/mol), 其中 Co 掺杂效果最优, 结果与实验一致。电子结构分析表明, TM 掺杂会使 B-H 键获得电子, 而结合 COHP 分析发现 B-H 键上的额外电子会占据反键轨道, 从而削弱键强。此外, 掺杂体系的脱氢能垒与 -ICOHP 值之间呈现显著的线性拟合关系。

最后, 研究了 SACs 催化对 LiBH₄ 脱氢动力学的提升机制。本文构建了以氮掺杂石墨烯为基底并负载单个 TM 原子 (SAC-TM, TM=Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Mn、Ni) 的催化体系, 并与 LiBH₄ 形成 LiBH₄/SACs 异质结。计算结果表明, 所有异质结材料均可降低 LiBH₄ 的脱氢能垒 (92.38~106.58 kJ/mol), 其中 SAC-Ti、V、Cr、Fe 体系表现出较强的催化活性, 而 SAC-Mn、Co、Ni、Cu 体系的效果较弱, 这与实验中 Fe 的催化活性要高于 Mn、Co、Ni、Cu 等体系的现象相一致。电子结构分析表明, SACs 促进脱氢的本质机制在于 B-H 键的电子流失, 其中 SAC-Ti、V、Cr、Fe 的作用更显著。进一步计算发现, LiBH₄/SACs 体系的脱氢能垒与 TM 正下方 BH₄ 基组中的 B-H 键 Mayer 键级拟合度更高。综上所述, 本文揭示了两种不同的提升机制均能显著降低 LiBH₄ 脱氢能垒, 为未来实验中进一步优化脱氢动力学并降低脱氢温度提供了新理论视角和研究思路。

关键词: LiBH₄; Li 缺陷; 过渡金属掺杂; 单原子催化剂; 密度泛函理论

Abstract

Solid-state hydrogen storage materials have attracted considerable attention due to their high gravimetric hydrogen densities and intrinsic safety. Among them, lithium borohydride (LiBH_4) is considered a highly promising candidate owing to its high hydrogen content (18.5 wt%). However, its practical application is hindered by sluggish kinetics and high dehydrogenation temperatures. Despite extensive experimental efforts to reduce the dehydrogenation temperature, a significant gap remains between current performance and the U.S. Department of Energy's (DOE) target for onboard hydrogen storage systems (60 °C). Therefore, elucidating the dehydrogenation mechanism of LiBH_4 at the atomic level is of great significance for guiding further experimental improvements.

Current theoretical studies face two main limitations: (1) a large deviation between calculated dehydrogenation barriers and experimental values, and (2) insufficient insight into the dynamic process of LiBH_4 dehydrogenation. In this work, *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations were employed to investigate the structural evolution and atomic migration behavior of LiBH_4 under elevated temperatures. Based on this, we proposed a novel method to calculate the dehydrogenation barrier using the potential of mean force (PMF) approach, which incorporates statistical characteristics and yields results more consistent with experimental data. Furthermore, density functional theory (DFT) calculations were performed to explore the effects of lithium vacancies, transition metal (TM) doping, and single-atom catalysts (SACs) on the dehydrogenation kinetics of LiBH_4 . The results indicate that all three strategies improve kinetics through charge transfer, with the underlying mechanisms classified into two types: (1) Li vacancies and SACs promote electron depletion from B–H bonds, weakening their covalent strength; (2) TM doping induces electron donation to the B–H bonds, occupying antibonding orbitals and thereby reducing bond stability. This study offers new theoretical insights and guidance for future experimental efforts to enhance LiBH_4 dehydrogenation kinetics and reduce operation temperatures.

First, AIMD simulations were conducted to investigate the phase transition behavior of LiBH_4 and the relationship between atomic diffusion and dehydrogenation barriers. Based on X-ray diffraction (XRD) patterns, the (002), (011), (020), (200), and (101) facets were selected as the major exposed surfaces of LiBH_4 . Simulations on these surfaces revealed structural transitions consistent with experimental observations. Analysis of atomic migration showed that Li atoms exhibit higher mobility than H atoms in the molten phase, and their movements are

synergistically correlated. Using the PMF method, the calculated dehydrogenation barriers ranged from 110.84 to 122.96 kJ/mol, aligning well with the experimental range (101–156 kJ/mol), thereby validating the reliability of the PMF approach. In addition, energy barrier differences between surfaces were small (~ 12 kJ/mol), consistent with the experimental observation that surface effects diminish in the molten state. A fitted correlation between the diffusion coefficient of Li atoms and dehydrogenation barrier further confirmed that Li migration facilitates the dehydrogenation process.

Next, DFT calculations were carried out to evaluate two strategies for enhancing LiBH_4 dehydrogenation by modifying its Li sublattice. Based on the concept that Li migration can promote hydrogen release, both Li vacancies in surface and bulk configurations were constructed. Results show that bulk Li vacancies have lower formation energies than surface ones, although the difference in their dehydrogenation barriers is minimal. As Li vacancy concentration increases (0–12.5%), the dehydrogenation barrier decreases significantly (from 110.84 to 70.6 kJ/mol). Electronic structure analysis revealed that Li vacancies lead to electron depletion from B–H bonds, weakening their covalent interactions. The average Mayer bond order of the B–H bonds was calculated and found to effectively describe the changes in energy barriers.

Similarly, TM doping also reduced the dehydrogenation barrier (110.84 $\rightarrow$ 74.28 kJ/mol), with Co showing the best performance, consistent with experimental findings. Further electronic analysis indicated that TM doping introduces excess electrons into the B–H bonds. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) analysis showed that these electrons occupy antibonding orbitals, thereby weakening B–H bond strength. Moreover, a strong linear correlation was observed between the dehydrogenation barrier and the $-\text{ICOHP}$ values of the doped systems.

Finally, the catalytic effect of single-atom catalysts (SACs) on LiBH_4 dehydrogenation was explored. SAC systems were constructed by anchoring single TM atoms (TM = Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Mn, Ni) onto N-doped graphene, and heterostructures with LiBH_4 were formed. The calculated dehydrogenation barriers for all heterostructures ranged from 92.38 to 106.58 kJ/mol, indicating improved kinetics. Among them, SAC-Ti, V, Cr, and Fe exhibited stronger catalytic effects, whereas SAC-Mn, Co, Ni, and Cu showed weaker activity—consistent with experimental trends where Fe demonstrated superior catalytic performance. Electronic structure analysis showed that SACs enhance dehydrogenation by promoting electron depletion from B–H bonds, with SAC-Ti, V, Cr, and Fe being the most effective. Further analysis found a stronger correlation between the dehydrogenation barrier and the Mayer bond order of the B–H bonds in the BH_4

group directly below the TM atoms.

In summary, this study uncovers two distinct mechanisms that effectively lower the dehydrogenation barrier of LiBH_4 and provides new theoretical perspectives and guidance for designing advanced hydrogen storage materials with improved kinetics and lower operational temperatures.

Keywords: LiBH_4 , Li vacancy, transition metal doping, single-atom catalysts, density functional theory

目录

摘要.....	I
Abstract	I
第 1 章 绪论	1
1.1 课题研究背景.....	1
1.2 储氢技术	2
1.2.1 气态储氢.....	2
1.2.2 低温液态储氢	2
1.2.3 有机液态储氢	3
1.2.4 固态储氢.....	3
1.3 LiBH_4 储氢的研究现状	5
1.3.1 实验研究.....	5
1.3.2 理论计算研究	7
1.4 本文研究内容.....	9
第 2 章 理论计算的研究方法	12
2.1 密度泛函理论.....	12
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理	12
2.1.2 Kohn-Sham 方程.....	13
2.2 计算软件及参数设置	13
2.3 本文主要计算公式.....	15
2.4 电子结构分析.....	16
2.4.1 Mayer 键级	17
2.4.2 电子密度差.....	17
2.4.3 晶体轨道哈密顿布局法.....	18
2.5 本章小结	19
第 3 章 不同表面下 LiBH_4 的脱氢特性与微观机理	20
3.1 切面的选取	20
3.2 从头算分子动力学模拟	21
3.2.1 体相结构的转变	21
3.2.2 原子迁移的促进作用	25

3.2.3 能垒的计算	26
3.3 本章小结	28
第 4 章 缺陷和掺杂对 LiBH₄ 脱氢动力学的提升机制	29
4.1 Li 缺陷的选取	29
4.2 不同 Li 缺陷浓度下能垒与电子结构的分析	31
4.2.1 表层 Li 缺陷	31
4.2.2 内部 Li 缺陷	32
4.2.3 两种不同位置 Li 缺陷的对比	33
4.3 过渡金属掺杂时体系的介绍与能垒的分析	38
4.4 电子结构分析	40
4.4.1 电荷分布	40
4.4.2 共价键轨道相互作用分析	42
4.4.3 分子动力学模拟	44
4.5 对比 Li 缺陷和掺杂 TM 的不同提升机制	45
4.6 本章小结	46
第 5 章 催化对 LiBH₄ 脱氢动力学的提升机制	48
5.1 引言	48
5.2 LiBH ₄ /SACs 异质结构型	49
5.3 LiBH ₄ /SACs 异质结能垒的计算与分析	52
5.4 电子结构分析	53
5.4.1 电子局域化函数分析	53
5.4.2 电子密度差分析	55
5.4.3 Mayer 键级分析	56
5.5 LiBH ₄ 脱氢动力学的提升机制	59
5.6 本章小结	59
第 6 章 结论与展望	61
6.1 结论	61
6.2 展望	62
参考文献	63
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	71
致谢	72
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	73

第 1 章 绪论

1.1 课题研究背景

随着经济的快速发展和人口数量的增长，人类对能源的需求也在不断上升。在经济发展、科技进步的同时，人类也面临一系列亟需解决的能源问题。能源短缺、资源分配不均以及过度使用化石燃料造成的环境污染等问题威胁着人类的生存与发展^[1-3]。能源安全问题和环境污染已迫使人们逐渐对各种新能源进行探索和利用。

研究表明，到 2100 年人类对能源的需求量是目前的六倍以上，因此寻找安全、经济、高效、清洁的新型能源已迫在眉睫^[4]。氢能作为一种公认的清洁能源，不仅具有灵活高效、应用广泛的特点，还是推动传统化石能源清洁高效利用和促进可再生能源消纳的重要媒介。此外，氢能作为连接一次能源和消费终端的重要桥梁，既能方便地转换成电能和热能，转化效率较高，并且有多种来源途径。同时，氢能作为理想的清洁二次能源载体，通过可再生能源制氢、储氢材料储氢以及氢燃料电池发电，构成“净零排放”可持续利用的氢能体系，这将成为可再生能源之外实现“深度脱碳”的重要路径。采用可再生能源实现大规模制氢，通过氢气的桥接作用，既可为燃料电池提供氢源，又可将绿色能源转化为液体燃料，从而有可能实现由化石能源顺利地过渡到可再生能源的可持续循环，催生可持续发展的氢能经济。通过对 2020 年以来氢气的产生量进行统计和未来的预测，如图 1-1 a 所示。结果表明，随着能源结构转型的推进，氢能的产量以及需求量将会在未来大幅增长，所以对于氢能的开发和利用是能源发展的趋势。综上所述，氢能因其来源广泛、能效高和清洁安全性好^[5]，已成为推进能源结构优化和实现“碳中和”目标的关键途径^[6]。

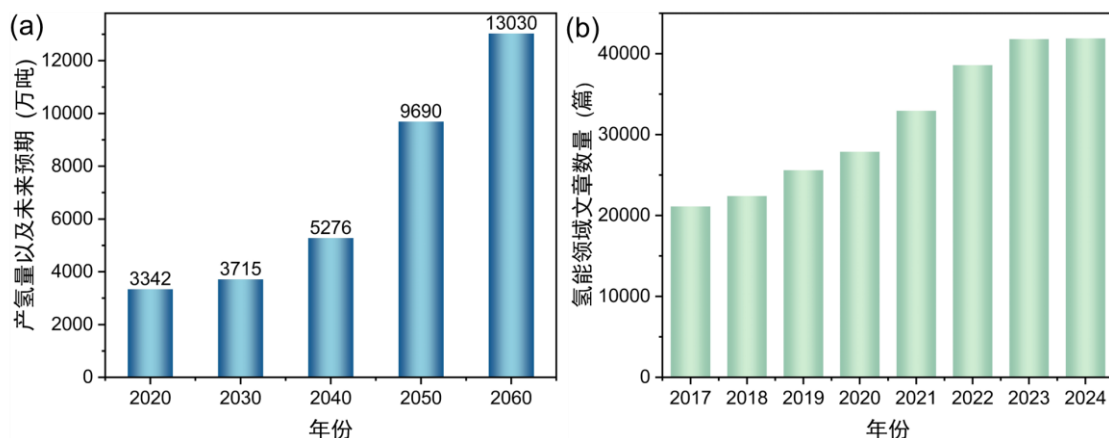


图 1-1 a)对于产氢量统计以及未来产氢量预测；b)氢能领域总的发文量统计

1.2 储氢技术

氢能具有能量存储密度高、来源广泛、环境友好、可再生性强、燃烧净热值高等优势，是连接各种二次清洁能源的理想载体，因此其应用前景十分广阔。近年来，在氢能领域相关的研究文献数量显著增长，如图 1-1 b 所示。这表明氢能的开发和利用已成为科研领域重要的关注方向。氢能产业主要包括氢能制取、氢能储存和氢能利用三个主要环节，目前氢能的制取和氢能利用技术相对成熟，但是在氢能储存和输送过程中仍存在连续性不足、稳定性差和分散性高等问题限制了其应用^[7-9]。因此，发展高效且安全的氢储存技术，是推动氢能广泛应用的核心所在。

氢的储存是指将制得的氢气以合适的方式加以保存，以便后续的输运及使用。目前氢的储存方式根据其存在状态可分为四种：气态储氢，低温液态储氢、有机液态储氢和固态储氢^[10, 11]。下面将分别简要说明这四种储氢方式。

1.2.1 气态储氢

气态储氢是利用压缩机将氢气压缩至高压状态后储存于特定容器中，具有设备简单、充放氢迅速、温度适应性强的优势，但存在质量体积密度低、安全隐患较大的问题，常见于加氢站及氢燃料电池汽车车载储氢等领域，是当前应用较为广泛的储氢方式之一。高压气态储氢具有技术成熟、设备简单、充放氢迅速、温度适应性强的优势，但存在质量体积密度低、安全隐患较大的问题，存在氢气泄漏和爆炸的风险^[10]。氢能储运中我国以 35 MPa 的高压气态储氢为主，而高压储气罐故障是氢能安全事故的主要原因之一。同时，氢气还会致金属容器的“氢脆”现象，降低容器强度与安全性，缩短使用寿命。因此，对于储氢瓶的制造需特殊材料、工艺制造耐高压容器，这就导致制造成本高、生产难度大、良品率低等问题。

1.2.2 低温液态储氢

液态储氢是把氢气冷却到超低温使其液化后存于绝热真空容器内，其储存条件是常压下 21.2 K，相较于高压气态储氢而言，液态储氢具有高的体积储氢密度，为 70.8 kg H₂/m³；而且也可以通过专门的液态氢运输槽罐车进行长距离运输，并且在一些大规模的储氢设施中，液态储氢可以有效地利用空间，减少储存占地面积。但氢气液化能耗大、容器要求苛刻、泄露后安全性欠佳、成本较高，这些因素限制了液态储氢方式的更广泛应用。目前主要适用于像重型商用车、飞机、火箭等对储氢空间和重量有严格要求的运载工具^[12]。

1.2.3 有机液态储氢

有机液态储氢是通过不饱和液体有机物的可逆加脱氢反应实现储氢，常见的有环己烷-苯，乙基咔唑，甲基环己烷-苯等^[13]。这种储氢材料具有高的质量和体积储氢密度，储运安全方便，可长距离运输，但技术操作条件较为严苛，脱氢反应效率低，且易发生副反应，导致释放的氢气不纯^[14]。

1.2.4 固态储氢

固态储氢是通过化学或物理方法将氢气存储于固体材料里的方式，具有在常温常压下稳定储存的优势。相比于气态储氢，固态储氢具有更高的安全性和单位体积储氢密度，其密度是相同温度、压力条件下气态储氢的 1000 倍以上；与液态储氢相比，固态储氢成本更低，无需绝热容器，其安全性也更高。从图 1-2 中各项指标的综合对比可见，固态储氢所占的区域面积最大，表明其在各项指标中都表现优异。因此，固态储氢凭借其高安全性以及高储氢密度成为当前储氢技术研究中的重点。

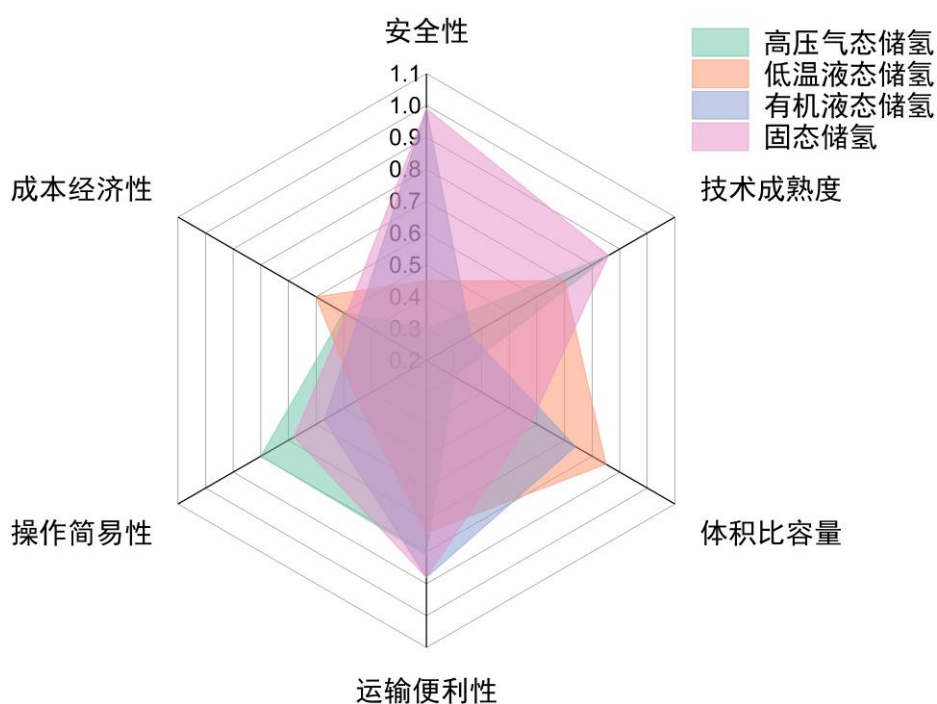


图 1-2 各种储氢技术的指标对比^[15, 16]

根据氢与材料间的结合强度，固态储氢材料可分为物理吸附型和化学吸附型两大类（如图 1-3 所示）。物理吸附型储氢材料主要包括金属有机框架材料（MOFs）和碳基材料。化学吸附型储氢材料中主要包括金属氢化物与非金属氢化物（如氨硼烷），其中金属氢化物可以分为简单金属氢化物和复杂配位金属氢化物。相对于物理储氢方式，化学储氢是目前储氢领域中最受关注、最多研

究的一种储氢方法，其储氢的原理是氢气分子参与化学反应，形成化学键或配位络合，以氢化物的形式来实现储氢^[17]。在吸氢过程中，氢分子先被吸附于储氢材料表面，并解离为氢原子，再与材料发生化学反应形成氢化物；在放氢过程中，氢化物断键释放氢原子，氢原子再结合形成氢分子并释放氢气。其中金属氢化物由于其种类多样化以及储氢密度高被广泛研究。

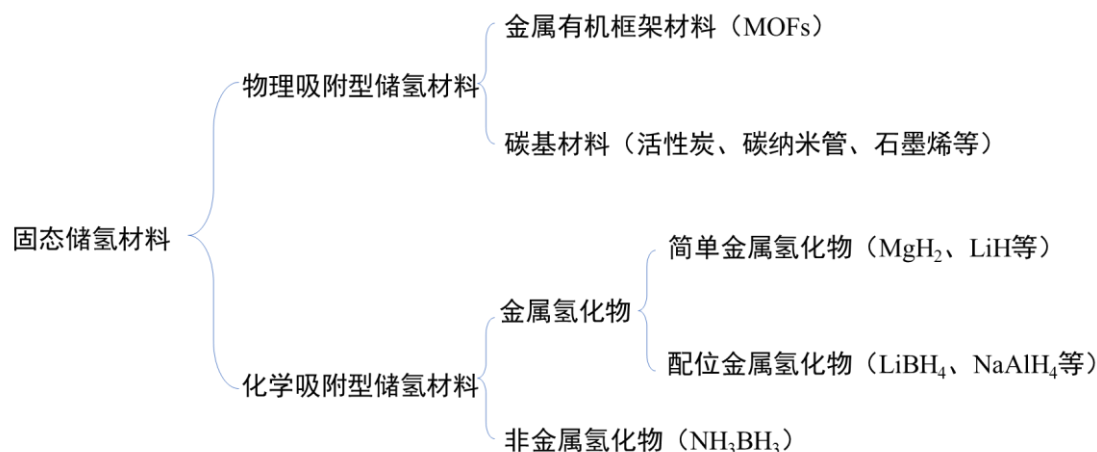


图 1-3 固态储氢材料的分类

本课题组内已经在简单金属氢化物方面积累了较多研究经验，尤其是对于氢化镁 (MgH_2) 体系做了大量的深入研究，并已经发现了 MgH_2 表面的脱氢存在“决堤效应”，即最表面层的 H 原子脱氢能垒最高，内部的反而比表层更容易脱氢^[18]。由于简单金属氢化物的储氢容量要明显小于复杂金属氢化物，因此需要在对于简单金属研究经验的基础上，进一步探索复杂的金属氢化物的内在脱氢机理。通过大量的调研文献^[19-21]，本文对比了常见的配位金属氢化物的储氢性能，如表 1-1 所示。从表中统计来看硼氢化锂 (LiBH_4) 因其高质量和体积储氢密度而备受关注，因此本文也将选取其作为主要研究对象。

表 1-1 常见配位金属氢化物的储氢性能

	密度 (g/cm^3)	质量储氢密 度 (wt%)	体积储氢密 度 (g/L)	分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应焓变 (kJ/mol)
LiBH_4	0.67	18.51	122.5	380	-194
NaBH_4	1.07	10.66	113.1	505	-191
KBH_4	1.17	7.47	87.1	585	-229
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	0.99	14.94	146.5	320	--
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	--	11.56	--	260	--
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	0.79	16.91	132.0	-64.5	--
LiAlH_4	0.92	10.62	--	190	-119

表 1-1(续表)

	密度 (g/cm ³)	质量储氢密 度 (wt%)	体积储氢密 度 (g/L)	分解温度 (°C)	反应焓变 (kJ/mol)
NaAlH ₄	1.28	7.47	--	178	-113
KAlH ₄	--	5.75	53.2	--	--
Mg(AlH ₄) ₂	--	9.34	72.3	--	--
Ca(AlH ₄) ₂	--	7.90	70.4	> 230	--

1.3 LiBH₄ 储氢的研究现状

LiBH₄ 作为一个典型的复杂配位金属氢化物，其理论储氢容量高达 18.5 wt%，被认为是最有发展前景的储氢材料^[19, 21, 22]。LiBH₄ 属于正交晶系结构，其中 B 原子与周围的 4 个 H 原子以共价键形式结合形成(BH₄)⁻四面体，再以离子键形式结合 Li⁺形成 LiBH₄ 晶体，其中每个 Li⁺被 4 个(BH₄)⁻包围，构成稳定的四面体空间结构。2003 年，Züttle 等人^[23]首次报道了 LiBH₄ 的储氢性能。通过实验研究，发现 LiBH₄ 的主要脱氢温度在 380~500 °C 之间^[21, 23]，相应的理论计算脱氢能垒范围为 101~156 kJ/mol^[24-26]。显然，这样的脱氢性能难以满足车载储氢系统的应用要求。此外，纯 LiBH₄ 的放氢产物 LiH 和 B，需要在非常严苛的条件下才能实现氢化，例如 600 °C 和 35 MPa 压力的吸氢条件^[21]。因此，LiBH₄ 如今仍然面临着脱氢温度高、可逆性差以及动力学反应缓慢等问题，严重阻碍了其工程应用。

1.3.1 实验研究

为了促进 LiBH₄ 的进一步开发和利用，大量的实验研究聚焦于改善 LiBH₄ 的动力学和热力学稳定性，如纳米限制^[27-29]、催化剂催化^[30, 31]、离子替代^[32, 33]、和组分混合^[34, 35]等方法。例如，Vajo 等人^[35, 36]通过向 LiBH₄ 体系中添加 MgH₂ 发现 2LiBH₄-MgH₂ 体系可以有效地降低 LiBH₄ 的热力学稳定性，并且可以实现 8-10 wt% 的可逆储氢容量，该体系可以使 LiBH₄ 的脱氢焓从 67 降低到 43 kJ/mol H₂；脱氢温度从 380 °C 降低到 265 °C。Bardají 等人^[37]通过实验测试 LiBH₄-Mg(BH₄)₂ 体系，当 LiBH₄ 与 Mg(BH₄)₂ 的混合比例为 1:1 时，此时可将 LiBH₄ 的熔化温度由 280 降低到 180 °C，并且测得该体系脱氢温度为 270 °C，这要比纯 LiBH₄ (380 °C^[21]) 和 Mg(BH₄)₂ (310 °C^[38]) 的脱氢温度要低。

在化学反应过程中，加入催化剂可以显著提高反应速率。在改善储氢材料的吸氢和脱氢动力学的背景下，催化剂掺杂是增强动力学反应的重要途径。Liu

等人^[31]通过在 LiBH_4 中加入 SrH_2 , 使得 LiBH_4 脱氢温度从 347°C 降低到 217°C 。 $\text{LiBH}_4/\text{SrH}_2$ 体系可以将脱氢焓从 67 降低到 48 kJ/mol H_2 , 活化能从 156 降低到 64 kJ/mol ^[35]。此外, Zhao 等人^[39]通过实验研究 SrF_2 催化 LiBH_4 , 发现 $\text{LiBH}_4/\text{SrF}_2$ 脱氢温度从 380°C 降低到 140°C , 脱氢焓从 74 降低到 52 kJ/mol H_2 。

离子替代是指通过离子交换改变分子结构, 使一个离子取代另一个离子, 产生新的化合物, 这对改善 LiBH_4 的脱氢性能也是一个有效措施。Fang 等人^[32]通过将 LiBH_4 与 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 进行 1:1 球磨形成 $\text{LiCa}(\text{BH}_4)_3$ 双阳离子硼氢化物, 通过实验测试, 最终产物的脱氢温度为 200°C , 要比纯 LiBH_4 (380°C) 与 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (300°C) 的脱氢温度都要低。Rude 等人^[40]通过球磨 LiBH_4 和 LiI , 发现 I^- 会取代 $(\text{BH}_4)^-$ 从而形成 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ 结构, 并通过实验数据得出碘化物取代可以将脱氢温度从 467°C 降低到 332°C 。

结构纳米化是改善 LiBH_4 动力学性能十分优秀的方法。例如, Gross 等人^[28]通过将 LiBH_4 纳米化并将其装进多孔碳纳米框架结构中有效地改善了 LiBH_4 的动力学稳定性, 活化能从 146 降低到 103 kJ/mol , 脱氢温度可以从 380°C 降低到 300°C 。Li 等人^[41]发现将 LiBH_4 放入具有可控的表面积和官能团的弯曲纳米石墨烯中进行纳米约束, 可以使得脱氢温度从 450°C 降低到 327°C , 而且可以使其活化能从 150 降低到 107 kJ/mol 。

为了总结实验中改善 LiBH_4 脱氢温度的措施, 选取体系的活化能为横坐标, 绘制了图 1-4。

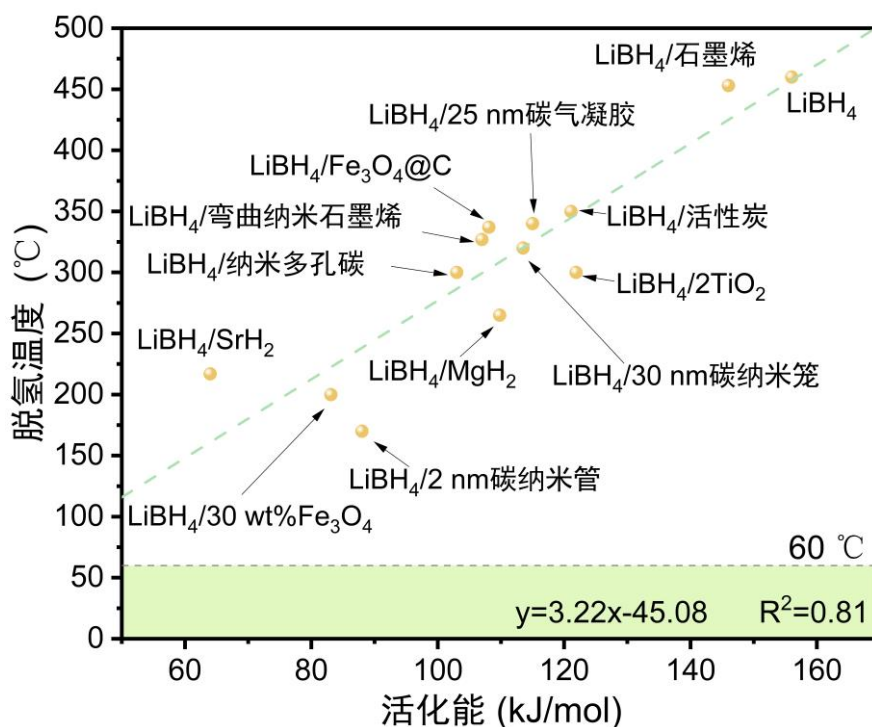


图 1-4 实验中改善 LiBH_4 脱氢温度的措施

图中结果显示不同体系的脱氢温度与活化能之间存在显著的线性关系，因此为了改善 LiBH_4 脱氢温度可以从降低活化能的角度进行研究。尽管已有诸多实验手段用于改善 LiBH_4 的脱氢性能，但从上述实验研究现状以及图 1-4 来看，目前的实验结果与美国能源部提出应用于车载氢系统的脱氢温度目标（60 °C）之间仍存在一定差距。

由于目前实验中观察到的现象缺少微观层面的解释，从而很难找到突破所处困境的有效措施。因此深入理解 LiBH_4 脱氢过程的微观机理，将是进一步降低 LiBH_4 的脱氢温度以实现工程化应用的关键。

1.3.2 理论计算研究

近年来，密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）计算已被广泛应用于揭示脱氢过程的微观机理，如 MgH_2 脱氢的“决堤效应”^[18]和金属氢化物的动力学模型^[42]。因此，将 DFT 计算应用于揭示 LiBH_4 脱氢的微观机理是有效且有益的。

实验表明 $3\text{LiBH}_4\text{-TiF}_3$ 混合体系可显著降低 LiBH_4 的脱氢温度，Huang 等人^[43]猜测其内部原因是由 Ti 和 F 进行离子掺杂替换导致的，因此通过 DFT 计算进行模拟验证。研究结果表明，Ti 和 F 共同掺杂可以将 LiBH_4 中 H 原子的解离能由 2.349 降低到 -0.65 eV。此外，为了探究 Cu 掺杂对于 LiBH_4 的影响，Mo 等人^[44]通过 DFT 计算对比了在 LiBH_4 不同位置处掺杂 Cu 的体系，结果表明 Cu 掺杂会导致 B-H 键的强度减弱，当 Cu 替换 Li 时，会使得 LiBH_4 中 B-H 键的解离能从 2.412 降低到 1.882 eV。为了揭示碳材料催化剂对于金属氢化物脱氢过程的催化机理，Zhang 等人^[45]通过 DFT 计算 LiBH_4 的 H 原子解离能为 2.615 eV，并且通过对比四种不同的石墨片段发现石墨结构可以将 H 原子解离能降低为 1.75 eV。此外，Huang 等人^[46]创新性地提出用 Mg 和 N 共同掺杂替换 LiBH_4 提升脱氢性能。通过 DFT 计算，结果表明 N 掺杂可以将 LiBH_4 中 H 原子的解离能由 2.35 降低到 2.3 eV，而 Mg 和 N 共同掺杂可以将 LiBH_4 中 H 原子的解离能从 2.35 降低到 -1.58 eV。

为更好地与实验数据作对比，过渡态理论（Transition State Theory, TST）是计算储氢体系中脱氢能垒的常用方法^[42]。在 LiBH_4 体系中，2007 年 Du 等人^[47]通过使用(010)表面模型和爬升图像推动弹性带（Climbing Image Nudged Elastic Band, CI-NEB）方法，寻找到 LiBH_4 在脱氢过程中的过渡态结构并计算出对应的脱氢能垒值为 349.44 kJ/mol，该结果比实验结果^[21]高出约 194 kJ/mol。此外，Du 等人^[47]首次提出通过制造 Li 缺陷来改变 Li^+ 和 $(\text{BH}_4)^-$ 之间的电荷关系，而且计算结果表明 Li 缺陷的存在确实可以有效地降低 LiBH_4 的脱氢能垒为

146.88 kJ/mol，这一现象与本文研究结论一致。2017 年，Wang 等人^[24]同样选取 $\text{LiBH}_4(010)$ 表面模型并采用 CI-NEB 算法研究了 Li 缺陷和 Ti 掺杂共同作用对 LiBH_4 脱氢性能的影响。通过选择两条不同的 H 解离路径分别计算出 LiBH_4 的脱氢能垒为 357.12 和 193.92 kJ/mol，结果仍明显大于实验数据（156 kJ/mol）。计算结果表明，通过 Li 缺陷和 Ti 掺杂共同作用，可以将 LiBH_4 的两条脱氢路径对应的脱氢能垒分别降低为 128.64 和 119.04 kJ/mol。

尽管已有大量研究通过 DFT 计算探索 LiBH_4 的微观机制，但现有的理论结论对实验的指导意义仍较有限。如图 1-5 所示，通过统计相关文献中 DFT 计算 LiBH_4 的脱氢能垒数据，结果表明通过 DFT 计算证明了改善 LiBH_4 的结构有助于降低脱氢能垒，但现有的 DFT 计算与实验数据之间的仍存在显著差异。

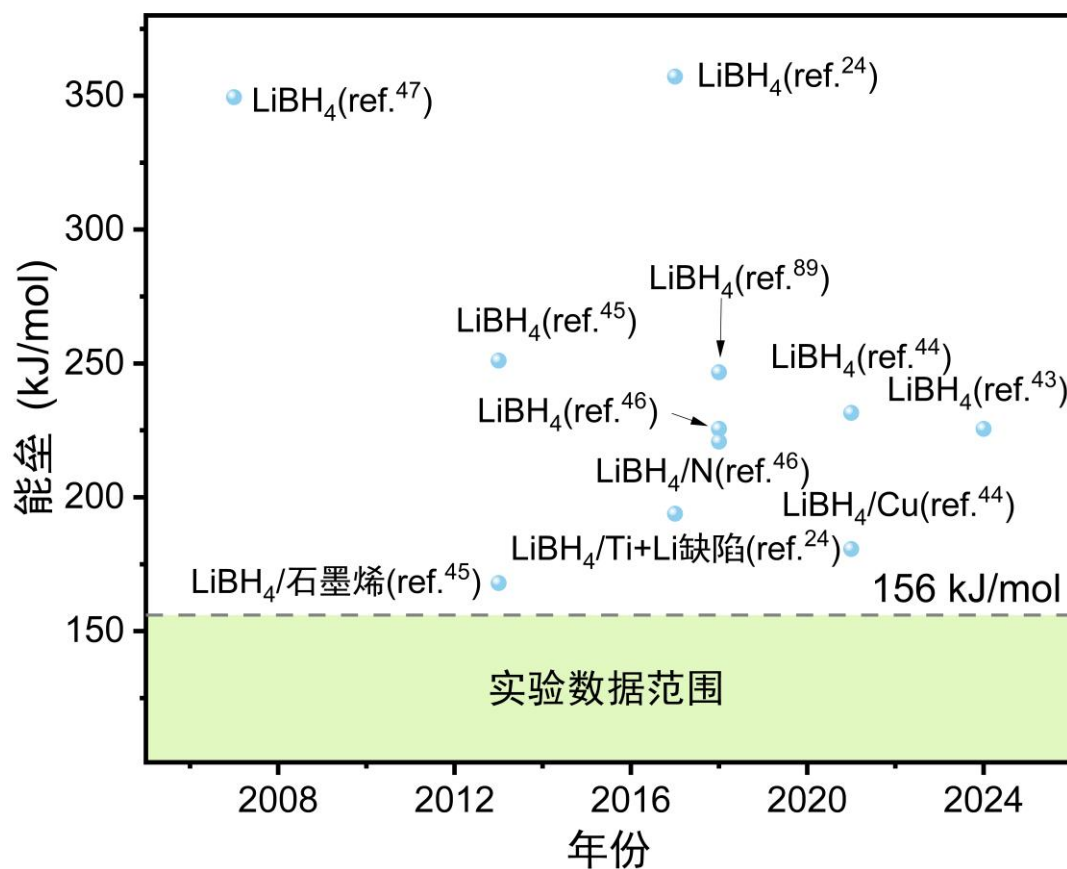


图 1-5 已有文献中 DFT 计算中有关 LiBH_4 脱氢能垒的统计图

首先，DFT 计算与实验中研究的体系状态不同，即实验中的熔融无序结构^[48]和 DFT 计算中的有序晶体结构之间存在本质差异^[24, 49]。其次，大多数的 DFT 研究都是基于静态的 LiBH_4 结构进行分析的，未能体现实验中 LiBH_4 在脱氢过程中发生动态相变的现象。最后，与 LiBH_4 实验中复杂的脱氢路径和多样的中间体相比，通过 TST 获得的脱氢路径具有一定的随机性和偶然性，从而导致代表性不足。特别是 Wang 等人^[24]通过 CI-NEB 方法找到了两种不同的反应路径，

并且结果表明不同的反应路径得到的脱氢能垒之间差异较大,进一步验证了 CI-NEB 算法的随机性。上述内容是目前 DFT 研究中存在一些问题,从而导致了目前 DFT 计算与实验结果之间的显著差异。

通过前文对 LiBH_4 研究现状的梳理, LiBH_4 因自身脱氢温度高、动力学反应缓慢等问题限制其广泛应用。尽管已有大量实验研究来尝试改善其性能,但最终与实际应用于车载氢系统的目标仍存在明显差距。为了深入理解影响 LiBH_4 脱氢性能的内在因素,需要从微观机理层面开展理论分析,因此大量的 DFT 计算被广泛应用于揭示 LiBH_4 微观机理的研究。然而,目前的 DFT 研究由于未能充分考虑 LiBH_4 的相变、动态过程等问题与实验数据存在显著差距,同时目前的 DFT 计算中尚未建立有效的描述符来解释改善 LiBH_4 脱氢性能的内在机制,因而难以为材料的实验制备提供有效的指导。因此,需要选择一种能够基于熔融态结构并具有统计特征的方法,可以准确地描述 LiBH_4 的脱氢性能,从而更精准的揭示提升 LiBH_4 脱氢性能的微观机理。此外,进一步揭示 LiBH_4 动力学提升机制的本质原因,并总结出可靠的性能描述符为今后优化 LiBH_4 脱氢动力学相关实验提供研究思路与理论指导。

1.4 本文研究内容

本文以 LiBH_4 为研究对象,使用第一性原理计算软件 CP2K 对 LiBH_4 不同表面结构以及引入缺陷、掺杂和催化剂后的体系进行系统研究。由于前人对于 LiBH_4 体系的研究多使用静态结构或者具有一定随机性的 CI-NEB 方法来计算脱氢能垒,这导致所得的结果普遍高于实验数据。这主要源于该类算法并未考虑 LiBH_4 在实验中脱氢之前发生相变的行为,难以准确反应实验过程,从而对实验的指导意义有限。

因此,本文首先通过从头算分子动力学模拟(ab initio molecular dynamics, AIMD)探究 LiBH_4 的相变过程,接着提出采用具有统计特性的平均力势(Potential of Mean Force, PMF)算法来计算脱氢能垒。然后根据 Li 原子的迁移能促进脱氢,从 Li 缺陷和过渡金属(Transition Metal, TM)掺杂两方面出发来提升 LiBH_4 的脱氢性能,并对内部的电子结构进行分析,揭示了 LiBH_4 脱氢动力学两种不同的内在提升机制。最后,为了研究单原子催化剂(Single atom catalysts, SACs)对 LiBH_4 催化性能的研究,构建了氮掺杂的 SACs 结构来催化 LiBH_4 ,并通过对 LiBH_4 /SACs 异质结结构进行电子结构分析来揭示其对 LiBH_4 的提升机制。通过本文的研究,能够对 LiBH_4 体系有更深刻的认知,并且从微观角度层面揭示 Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化提升动力学反应的微观机制,为今后实验上更进一步降低 LiBH_4 的脱氢温度提供了理论依据和策略

支撑。本文整体研究思路如下图 1-6 所示。

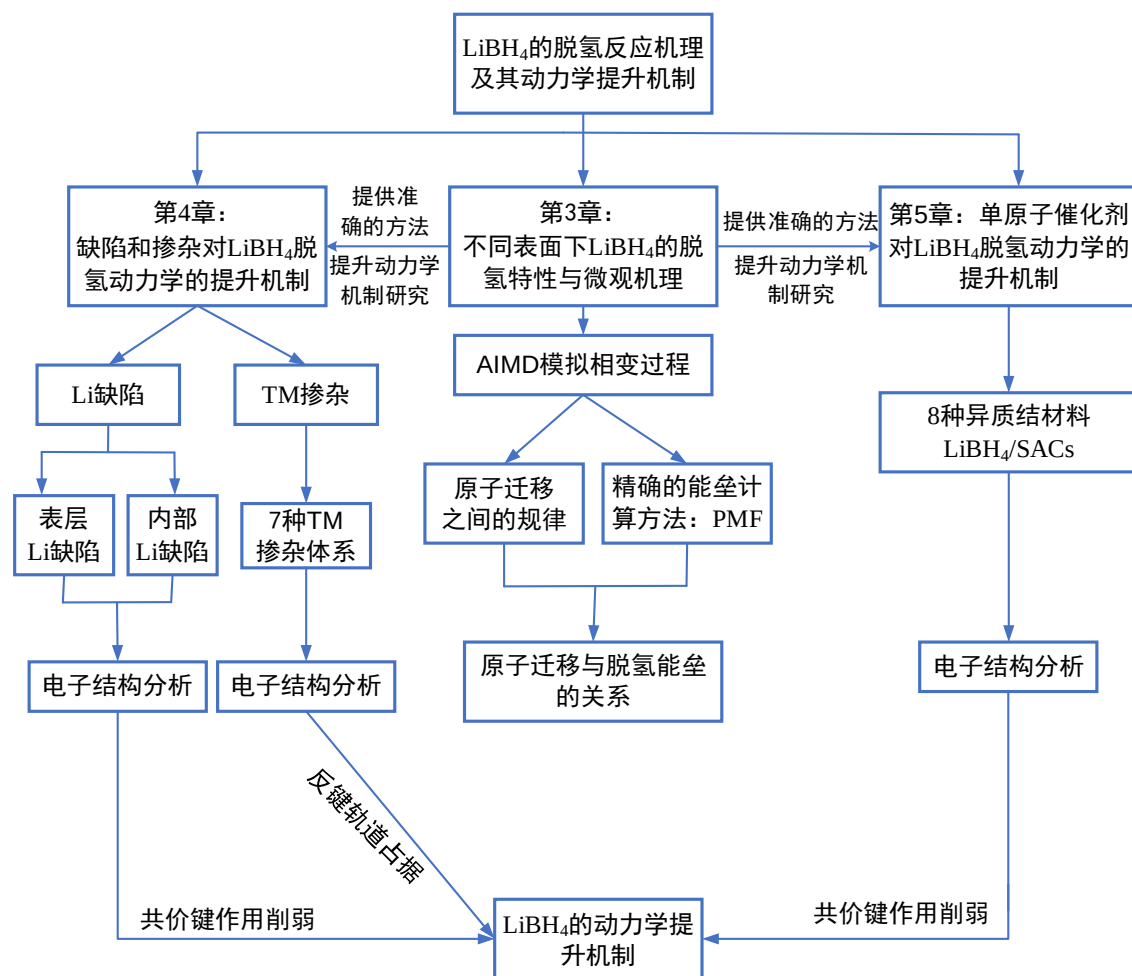


图 1-6 本文研究思路图

本文主要研究内容如下：

(1) 根据实验 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 所揭示的主导暴露表面来选取具有代表性的研究表面。然后通过 AIMD 动态模拟成功地观察到 LiBH₄ 在脱氢过程中从有序晶体结构向熔融无序结构转变。基于动态模拟的结果，进一步采用具有统计平均特性的 PMF 方法计算了 LiBH₄ 的脱氢能垒。此外，AIMD 模拟还揭示了 Li 原子的迁移对 H 原子的迁移具有促进作用，从而验证了 Li 迁移对于 LiBH₄ 脱氢的促进作用。

(2) 基于 Li 迁移促进脱氢的启发，接下来通过改变 LiBH₄ 中 Li 原子的结构来改善其脱氢性能。一方面通过构造 Li 缺陷，探索 Li 缺陷的存在对于 LiBH₄ 脱氢的影响。另一方面，通过掺杂 TM 替换 Li 原子的方法来研究其促进脱氢的内部原因。具体地，首先根据表面之间的对比选取了一个代表性的表面来研究 LiBH₄ 的脱氢机理，通过改变该结构的内部结构（构造缺陷和掺杂 TM）来分析对 LiBH₄ 脱氢的影响。接着从电子结构层面进行分析，分析方法包括电子密

度差分、Mayer 键级以及晶体轨道哈密顿布局等。最后通过分析，结果表明 Li 缺陷和 TM 掺杂是从两个不同的角度来提升 LiBH_4 脱氢动力学反应。

(3) 在研究 SACs 催化对 LiBH_4 脱氢性能的影响方面，本文首先构建了 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结结构，其中 SACs 结构由 $\text{M-N}_4\text{-C}$ 组成，M 代表不同的 TM。然后通过计算脱氢能垒，发现 SACs 对于 LiBH_4 脱氢的促进效果，并且进一步结合电子结构分析，包括电子密度差分、电子局域化函数（Electron Localization Function, ELF）和 Mayer 键级等，深入挖掘 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 内部的提升机制。最后，将 Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化三种提升机制进行对比总结，从电子结构层面提出提升 LiBH_4 动力学反应机制。

第 2 章 理论计算的研究方法

2.1 密度泛函理论

DFT 计算是处理多电子体系的一种重要方法。其核心思想是利用基态电子密度分布代替多体波函数来表示基态信息，进而可以将多电子系统的行为简化为单个电子系统的行为^[50]。DFT 是量子化学、计算化学中最流行的第一性原理。由于其计算量低于其他量子化学方法，因此在计算模拟领域具有实际的应用价值，本文也主要采用其进行相关计算。Hohenberg-Kohn 定理^[51]和 Kohn-Sham 方程^[52]的出现使得 DFT 得到了飞速的发展。目前在描述复杂系统的能量和几何结构方面具有较高的精度，特别是对于金属和半导体等材料，DFT 可以给出相当准的预测。因此，DFT 计算被广泛应用于材料科学、物理和表面科学等领域来研究材料的电子结构和物理性质等。相较于传统的实验研究，DFT 研究方法能够更精准的获得目标材料的电子密度、吸附特性等信息。与分子动力学不同，DFT 可以模拟平衡条件下分子和固体的静态性质以及电荷分布等，在化学和生物医药领域也得到了广泛的应用。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理是 DFT 的基石，使得其得到了飞速发展与应用。该定理表明，对于一个多电子系统其基态性质可以由其基态电子密度唯一确定，这就为后续多电子问题的解决提供了理论基础。Hohenberg-Kohn 定理包括唯一性定理和变分定理。其中唯一性定理表明，多电子系统的基态电子密度与对应系统的外势存在相关性，表明了可以通过优化电子密度来求解之前的多电子问题。而变分定理证明了存在一个泛函，可以使得基态能量可以通过计算电子密度手段来得到。以上分析表明，可以通过求解最小化能量泛函的问题来寻找到系统的基态密度。

其定义方程为：

$$E(\rho, V) = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-1)$$

Hohenberg-Kohn 定理的提出为 DFT 提供了强有力的理论基础，同时证明了电子密度是可以作为一个适用性强的描述符^[53]，用于求解多电子问题。

2.1.2 Kohn-Sham 方程

为了能够有效求解电子密度, DFT 引入了 Kohn-Sham 方程来描述电子波函数和电荷密度。该方程思想为将多体问题转为为一个单粒子问题, 以此为基础可以有效简化求解过程。在 Kohn-Sham 理论中, 对于一个多电子体系可以被视为由一系列具有非相互作用得单电子体系的集合, 每一个单电子体系可由一个单电子波函数来描述。为了简化多体问题, Kohn-Sham 理论构造了一个与真实电子系统具有相同自选密度的单粒子有效势能。该势能可以通过一个泛函导出^[54]。交换关联泛函是密度泛函论的核心, 它的输入是电子密度, 输出是电子有效势能。泛函的输入为电子密度, 输出为电子有效势能。该泛函被称为交换互

Kohn-Sham 方程式的形式为:

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(r)] &= V(r) + V_{Coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \\ &= V(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \end{aligned} \quad (2-2)$$

Kohn-Sham 方程是目前材料物理计算以及反应过程探索领域的常用手段, 具有极高的准确性和高效效率。同时也可应用于设计新型材料、预测材料性质和探索微观反应路径方面的研究^[55]。

2.2 计算软件及参数设置

在本文研究中, 块状 LiBH₄ 结构如图 2-1 所示, 其晶格参数为 a=7.14 Å, b=4.29 Å, c=6.748 Å, 这与实验报告^[21, 26, 48]一致 (误差小于 5%, 与实验数据对比结果如表 2-1 所示)。

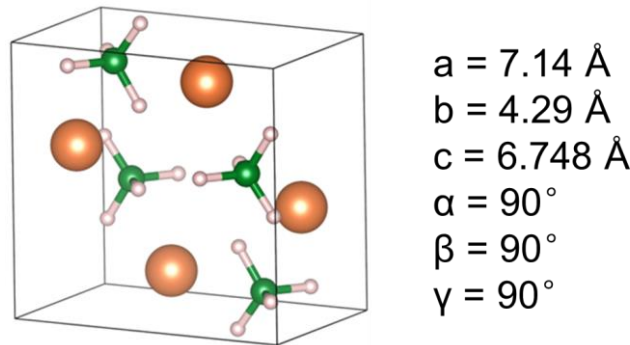


图 2-1 LiBH₄ 原胞结构图以及具体晶胞参数

本文使用 CP2K 软件进行 DFT 计算, 该软件功能非常全面, 支持的理论方法特别丰富 (包括 Hartree-Fock、DFT 和经典力场等等)。因为计算速度快以及开源免费等优点, 发展速度迅猛。在当前主流的第一性原理计算程序中, CP2K

在处理大型体系（尤其是原子数达上千规模的体系）时具有极高的计算效率，其在 DFT 计算中的速度优势显著优于其他多数程序，通常可提升一个数量级以上的速度。因此，CP2K 被广泛用于固体、液体、分子、周期、材料、晶体和生物系统等领域的模拟。本文所有的计算输入文件以及部分计算数据的处理分析均使用 Multiwfn3.8(dev)^[56]，该程序是一款功能强大的量子化学波函数分析工具，支持几乎所有主流的波函数分析方法^[57]，并具有易学易用、高效率、灵活、开源免费等优点。

 表 2-1 本文与其他实验中研究 LiBH₄ 晶胞边长

晶胞边长	a (Å)	b (Å)	c (Å)
文献 ^[21]	7.173	4.434	6.798
文献 ^[26]	7.140	4.290	6.850
文献 ^[48]	7.179	4.437	6.803
本文工作	7.141	4.431	6.748

在 CP2K 软件中使用 Quickstep^[58]模块进行 DFT 计算，其计算是基于混合高斯平面波方案，轨道由原子中心高斯型基组描述，并使用辅助平面波基组重新扩展倒易空间中的电子密度。由于 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数在描述储氢体系脱氢过程方面的计算十分准确^[59]，因此本文使用 PBE 泛函描述交换相关函数，并且所有计算都包含 GrimmeD3 (DFT-D3)^[60, 61]色散校正。在结构优化以及 AIMD 计算中使用 Goedecker-Teter-Hutter (GTH) 赝势^[62, 63]，以及具有一组极化函数、高斯基组为双 ζ 的 DZVP 基组^[64]。在几何优化时使用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 优化算法。此外，通过截断能以及 K 点测试，在优化初始结构的计算中将平面波截止能量设置为 400 Ry，并采用 5×5×5 的 K 点网格设置，K 点和截止参数测试结果如图 2-2 所示。

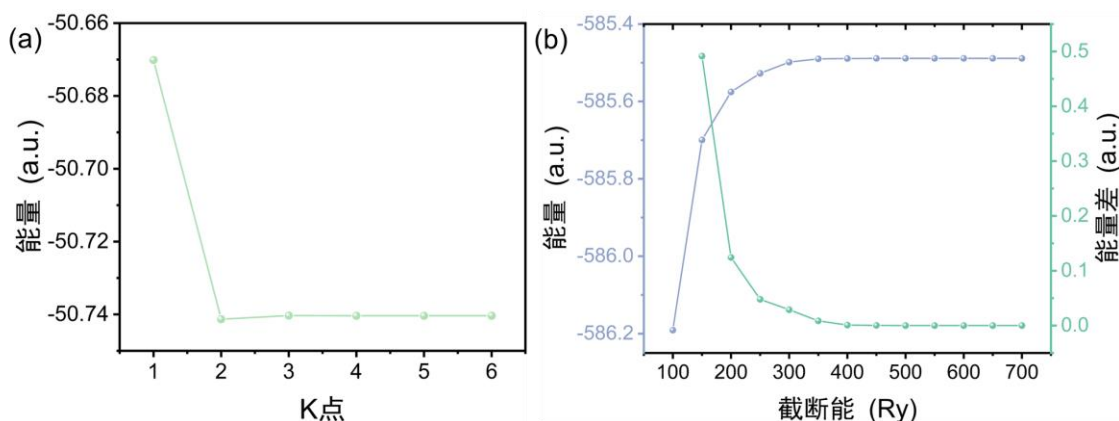


图 2-2 a) K 点测试；b) 截断能测试

计算中 self-consistent field (SCF) 的能量收敛标准设定为 10^{-6} a.u.。在结构优化中，原子的最大位移和力的收敛标准分别设定为 0.003 Bohr 和 0.000 45

Hartree/Bohr 每个原子的均方根位移和力的收敛性分别设定为 0.001 5 Bohr 和 0.000 3 Hartree/Bohr。当所有四个标准均满足时，该结构可被认为是合理的。

2.3 本文主要计算公式

本文将优化后的 LiBH₄ 结构切成不同的表面，每个面在 Z 方向上都有一个 15 Å 的真空层，以避免周期性效应。为了提高模拟的真实性，所有表面都进行了扩胞，具体的扩展倍数和原子数如表 2-2 所示。此外，对于具体参数的设置也都进行截断能测试，其结果也如表 2-2 所示。由于已对不同表面进行扩胞处理，体系结构较大，因此在结构优化过程中采用了 OT 算法以替代默认的对角化算法，并且 K 点使用 Γ 点进行计算。

表 2-2 LiBH₄ 不同表面的扩胞数、原子数以及计算参数设置

表面	扩胞数	原子数	截断能 (Ry)	结构类型
(002)	241	384	700	正交晶系
(020)	321	288	650	正交晶系
(011)	331	432	700	正交晶系
(200)	331	432	800	正交晶系
(101)	251	480	1 000	正交晶系
(111)	331	432	550	单斜晶系

实验研究表明^[21]，LiBH₄ 的脱氢过程伴随着相变，即其有序晶体结构在高温作用下转变为无序的熔融态结构。在理论计算中，为了对 LiBH₄ 的熔融结构进行有效采样，本文采用了 AIMD 模拟。在 AIMD 计算中，使用的是基于速度缩放规范采样（CSVR^[65]）的热浴对体系加热，并采用正则系综（NVT）保持体系体积恒定。AIMD 的时间步长设置为 1 fs，总时长为 10 000 fs。此外，所有 AIMD 计算中离子步的计算均采用 OT 算法，K 点设置 Γ 点并且将截断能设置为 300 Ry。

AIMD 的后处理分析使用可视化程序 Visual Molecular Dynamics（VMD^[66]）计算 B-H 键的径向分布函数（Radial Distribution Function，RDF^[67]）。通过使用公式 2-3 进一步处理 B-H 键的 RDF，从而获得 B-H 键之间的 PMF^[68, 69]。PMF 可计算如下

$$\Delta G_a(r) = k_B T \ln \frac{g_{\max}(r)}{g_{\min}(r)} \quad (2-3)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是环境温度（K）， $\Delta G_a(r)$ 是 B-H 键的解离能（kJ/mol）， $g_{\max}(r)$ 和 $g_{\min}(r)$ 分别是 RDF 的最大值和最小值。此外，为获得不

同原子的均方位移（Mean Square Displacement, MSD）曲线及其扩散系数，本文使用 GROMACS 程序^[70]对 AIMD 轨迹进一步处理。计算扩散系数的公式如式 2-4 所示：

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2dt} \left\langle \left[\vec{r}(t) \right]^2 \right\rangle \right] \quad (2-4)$$

其中 d 是维度（d=3），t 是模拟时间（fs）。

形成能是指在化学反应或结晶过程中，形成一个物质或晶体的能量变化。其计算方法如式 2-5 所示：

$$E_f = E(\text{LiBH}_4 - n\text{Li} + m\text{TM}) + nE(\text{Li}) - E(\text{LiBH}_4) - mE(\text{TM}) \quad (2-5)$$

式子中 E_f 表示形成能， $E(\text{LiBH}_4 - n\text{Li} + m\text{TM})$ 表示缺陷或者掺杂体系的能量， $E(\text{Li})$ 表示单个 Li 原子的能量， $E(\text{LiBH}_4)$ 表示纯 LiBH_4 的能量， $E(\text{TM})$ 表示单个 TM 原子的能量，n, m 分别表示缺陷或者掺杂中替换掉 Li 原子的数量以及加入 TM 原子的数量，以上能量单位均为 a.u.。

结合能是用于判断金属原子与碳基二维材料基底结合稳定性的能量值。其计算方法如式 2-6 所示：

$$E_b = E_{A+B} - E_A - E_B \quad (2-6)$$

式子中 E_b 表示结合能， E_{A+B} 表示 A 和 B 结合后的能量， E_A 表示 A 部分的能量， E_B 表示 B 部分的能量，以上能量单位为 a.u.。在本文计算异质结结合能时，A 代表 SACs，B 代表 LiBH_4 基底。

为了更好的描述在 SACs 中金属原子的电荷，系统电负性在基于原子电负性（X）的基础上被引入作为金属原子电荷的描述符^[71]。这有助于分析金属原子以及相邻原子的贡献，其计算公式如式 2-7 所示：

$$X = (xX_C + yX_N - X_M) \times \frac{\theta_d}{n_d} \quad (2-7)$$

式中，x 是与金属相连接的 C 原子数量， X_C 是 C 的电负性，y 是与金属相连接的 N 原子数量， X_N 是 N 的电负性， X_M 是嵌入金属的电负性， θ_d 是占据 d 轨道的电子数， n_d 是 d 轨道中最多电子数。

2.4 电子结构分析

在现代科学研究的广阔领域中，从微观的原子、分子层面到宏观的材料体系，物质的性质与行为始终是核心关注点。在能够被人为观测的表象下，总是存在微观之间的深奥秘密。为了进一步探索未知的领域，电子结构分析就是一把开启微观世界大门的钥匙，能够有助于深入理解物质的内在本质，包括原子

间相互作用、化学键特性及能带结构等，从而为今后的实验研究铺平道路、提供有价值的理论支持与方法指导。

2.4.1 Mayer 键级

Mayer 键级是 Wiberg 键级的自然扩展，事实证明，它在使用半经验计算方法的键分析以及从头算理论的 Mulliken 总体分析中非常有用^[72]。Mayer 键级计算公式是一种用于有机化学中分子键级评估的重要方法。Mayer 键级计算公式基于分子中的原子轨道相互作用，通过计算原子间的重叠积分来评估键的强度，对于理解分子的性质和反应具有重要意义。

在详细介绍 Mayer 键级计算公式之前，需要先了解一些基本概念。首先，分子中的化学键是由两个原子的电子云重叠形成的。这种重叠可以是 σ 键（sigma 键）或 π 键（pi 键）， σ 键是由两个原子的轨道沿着原子核间的连线方向重叠形成的，而 π 键则是由两个原子的轨道沿着垂直于原子核间连线方向重叠形成的。

Mayer 键级计算公式将分子的键级定义为所有原子间重叠积分的总和。具体来说，该公式可以表示为： $K = \sum(i \neq j) [\rho(i, j) - \sigma(i, j)]$ ，其中 K 是键级， $\rho(i, j)$ 是原子 i 和原子 j 之间的重叠积分， $\sigma(i, j)$ 是原子 i 和原子 j 之间的 Pauli 排斥项。这个公式中的 $\rho(i, j)$ 和 $\sigma(i, j)$ 可以通过量子化学计算方法得到。

Mayer 键级计算公式的关键在于正确计算 $\rho(i, j)$ 和 $\sigma(i, j)$ 。 $\rho(i, j)$ 反映了原子 i 和原子 j 之间电子云的吸引作用，而 $\sigma(i, j)$ 则反映了电子云之间的排斥作用。这两者的差值即为键级，它决定了化学键的稳定性。

在实际应用中，Mayer 键级计算公式可以帮助化学家预测分子的物理和化学性质，比如分子的稳定性、反应活性以及分子的几何结构。此外，通过比较不同分子间的键级，可以更好地理解化学键的本质和化学变化的机制。本文的 Mayer 键级数值均是使用 Multiwfn 3.8(dev) 后处理得到的。

2.4.2 电子密度差

电子在空间的分布是一团电子云，电子分析就是为了能用一种简洁的方法来描述这种混沌不清的电子云分布，以及体系中原子周围电荷数的多少。电子分布被广泛地应用于需要描述体系电荷状态的研究中。为了更直观地表示出结构中电子的分布状态以及原子之间的成键状态，可以通过绘制电子密度（Electron Density）图的方法来进行显示。但对于发生比较大结构改变的情况下，电子密度图可以分析出来的结论很少，于是可以在已知整体结构以及各部分组成结构的电子密度之后，绘制其电子密度差（Electron Density Difference）。

即通过公式 2-8 所得

$$\rho_{cdd} = \rho_{ab} - \rho_a - \rho_b \quad (2-8)$$

其中 ρ_{cdd} 表示电子密度差, ρ_{ab} 表示整体结构对应的电子密度, ρ_a 和 ρ_b 表示整体结构的不同组成部分, 比如在 SACs 与 LiBH_4 构成的异质结结构中, 该异质结对应的电子密度为 ρ_{ab} , ρ_a 和 ρ_b 分别表示 SACs 的电子密度和 LiBH_4 的电子密度。

电子密度差作为研究电子结构的重要手段之一, 可以直观的得到各个片段相互作用后的电子流向, 并发现电子聚集与流失的区域^[73, 74]; 也可以集中于分析结构优化后模型的原子间成键情况, 尤其在界面计算中, 通过电子密度差分析, 可以初步直观的判断界面的结合方式^[75]; 同时对于吸附催化的体系, 通过计算电子密度差可以发现影响反应选择性和活性的关键因素, 如催化剂表面的电子分布、活性位点的电子结构等, 为设计高效催化剂和优化反应条件提供理论依据。

2.4.3 晶体轨道哈密顿布局法

晶体轨道重叠布居法 (Crystal Orbital Overlap Population, COOP) 是由 Highbanks 和 Hoffmann 在半经验扩展 Hückel 理论的框架内引入的一种特殊的重叠紧束缚方法^[76]。

在说明 COOP 原理有前置假设: 若存在两个孤立的 H 原子, 则原子轨道可以通过 1s 轨道基函数表示, 而当这两个 H 原子接近时, 可以用原子轨道的线性组合表示分子轨道如式 2-9 所示:

$$\Phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (2-9)$$

式 2-10 为分子轨道波函数进行线性展开:

$$\Phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \dots \quad (2-10)$$

若将其展开后归一化且不相互正交, 则使用波函数的平方代替元素, 因此分子轨道波函数中的电子分布如下:

$$1 = \int |\Phi|^2 d\tau = \int |c_1\chi_1 + c_2\chi_2|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12} \quad (2-11)$$

其中 S_{12} 是重叠积分。 c_1^2 、 c_2^2 分别代表分配到中心 1 和 2 上的部分, 而 $2c_1c_2S_{12}$ 表示相互作用, 所以叫做重叠布居 (overlap population)。由式 2-11 可知, 若 c_1 、 c_2 同号, 则重叠布居为正 (即成键), 相反则为负 (即反键)。进一步将重叠布居与其对应的态密度相乘可得到重叠布居权重的态密度, 即前文所说的 COOP。

COOP 可以研究周期性体系中的局域化学键性质, 在上个世纪配合

semiempirical extended Huckel (EH) theory 取得了巨大的成功。但是 COOP 还是存在一些问题：COOP 计算有很强的基组依赖性；在 EH 的理论框架下，如果研究 p-p 和 d-d 相互作用，由于原子轨道的空间延展方向复杂，会有一些问题。所以引入晶体轨道哈密顿布居法（Crystal Orbital Hamilton Populations, COHP^[77]），把 COOP 中的重叠布局矩阵用哈密顿矩阵代替。

COHP 是根据轨道对贡献对能带结构能量进行的划分，因此它是基于局部基础的（所谓的紧束缚方法）。对于一个波函数，用 LCAO 写成原子轨道线性组合的形式如式 2-12 所示：

$$|\psi_j\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle u_{RL,j} \quad (2-12)$$

R 代表原子， L 代表原子轨道， j 代表能带（分子轨道），其中哈密顿矩阵元的形式如式 2-13 所示：

$$H_{RL,RL'} \equiv \langle \chi_{RL} | \hat{H} | \chi_{RL'} \rangle = \langle \chi_{RL} | -\nabla^2 + v(\vec{r}) | \chi_{RL'} \rangle \quad (2-13)$$

假设以相邻原子为中心的两个轨道（即 μ 和 ν 轨道）之间的相互作用可用它们的哈密顿矩阵元来描述，并将其态密度矩阵相乘，可以作为键强度的定量度量，因为乘积降低（成键）或提高（反键）能带结构能。然而引入的能量为负值，所以对于负值对应的是成键态，正值对应的是反键态，这个和 COOP 相反，而哈密顿矩阵的积分值（ICOHP）则是表示化学键强度的重要指标，所以为了方便理解，本文在 COHP 在前面加个负号（-COHP），最后还是正值为成键态，负值为反键态。在本文 COHP 计算中使用 Hoffmann 的学生 Richard Dronskowski 教授开发的 Lobster（龙虾）程序^[78, 79]。

2.5 本章小结

本章主要介绍了本文所采用的研究理论与方法，首先阐述了量子化学计算理论与 DFT 的发展背景与基本原理。接着，介绍了所用第一性原理计算软件 CP2K，包括其主要功能模块以及相关计算参数的设置原则，如截断能、K 点、SCF 迭代收敛的标准等。此外，还对一些 CP2K 输出数据后处理软件及其功能进行了介绍，主要有 VESTA（Visualization for Electronic and Structural Analysis）、VMD、Multiwfn 3.8(dev)和 Python 等。最后，本章还简单介绍了模型的结构、相关的公式及采用的电子结构分析方法，包括电 Mayer 键级分析、电子密度差分 and COHP 分析等。

第 3 章 不同表面下 LiBH_4 的脱氢特性与微观机理

LiBH_4 因其高储氢密度（18.5 wt%）而成为当前热门的固态储氢材料之一。然而，其较高的脱氢温度以及缓慢的脱氢动力学严重制约了实际应用。尽管已有多种实验策略尝试提升其脱氢性能，但仍难以达到商业化应用的标准，亟需从微观层面深入揭示其脱氢机制。当前多数的 DFT 研究忽略了 LiBH_4 在实验条件下经历的相变过程，且缺乏动态研究而难以为实验提供有效的理论指导。

因此，本章从 LiBH_4 的表面结构出发，根据实验中 XRD 图所揭示的主要暴露表面，选取对应的表面来进行建模和分析。为了深入揭示 LiBH_4 的内在脱氢机理，本章开展了针对不同表面的 AIMD 模拟，并且结合能够表征整个相变过程的能垒计算方法，以提升计算结果的准确性与代表性。最后，通过对原子迁移行为的分析，揭示了促进 LiBH_4 脱氢性能提升的关键原因。

3.1 切面的选取

为确保采用的 LiBH_4 结构模型的准确与可靠性，本文首先利用 VESTA 软件对本文使用的 LiBH_4 原胞进行 XRD 测试，并将所得结果与已有文献中^[21, 26] 的实验数据进行对比分析，如图 3-1 a)所示。

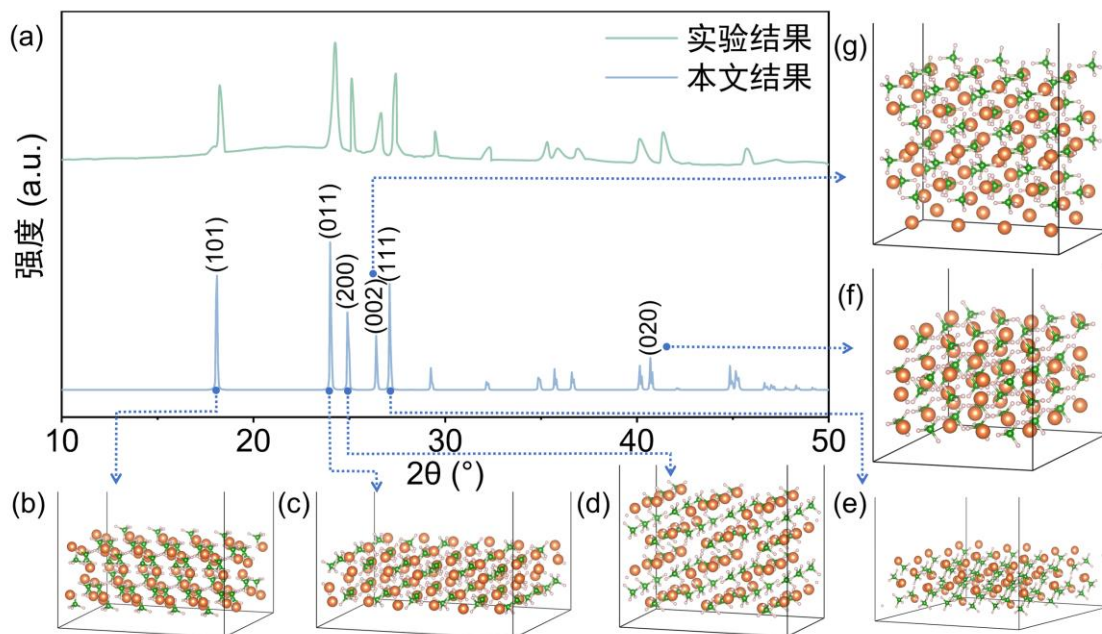


图 3-1 a) LiBH_4 在实验和 DFT 中的 XRD 对比图；b-g) LiBH_4 (101)、(011)、(200)、(111)、(020) 和 (002) 结构图

从图中 XRD 曲线对比显示，本文与实验数据在主要的衍射峰对应的位置

上是高度一致的,表明本文采用的 LiBH_4 结构能够较好地反映实验中真实的晶体学特征,验证了模拟初始结构的准确性,为后续理论计算奠定了坚实基础。此外,基于主要暴露衍射峰对应的位置,并结合文献中对应的表面信息,确定了 LiBH_4 的主要暴露表面为(101)、(011)、(200)、(002)、(111)和(020)。于是本文通过晶面切割以及扩胞操作构建了相应的表面结构模型,具体的结构参数见表 2-2,对应的表面结构示意图如图 3-1 b-g)所示。此外,考虑到不同晶系的对称性及其对模拟计算参数对于结果可比性带来的影响,为保证后续研究中各表面模型间结构的一致性与可比性,本章统一选取正交晶系的(101)、(011)、(200)、(002)和(020)表面作为研究对象。

3.2 从头算分子动力学模拟

AIMD 不仅能够原子层面实时模拟体系中原子的动态运动与电子结构的同步演变,可用于捕捉化学键的形成与断裂、材料相变、生物分子的构象变化等动态过程;还能有效考量溶剂效应、温度和压力等外界环境因素的影响,从而更真实地反映体系在实际条件下的变化状态。相比静态电子结构计算,AIMD 可揭示体系随时间演化的微观机制,如原子迁移、能量变化及非平衡态行为,从而被广泛应用于热传导、扩散等物理化学反应的研究。由于 LiBH_4 体系在高温脱氢过程中存在从有序晶体向无序熔融态的相变行为,且伴随着显著的原子迁移现象,因此本文的理论计算中采用大量的 AIMD 模拟来研究 LiBH_4 体系的动态变化过程,并在接下来的章节中围绕 LiBH_4 在熔化过程中的结构演变和原子迁移展开讨论。

3.2.1 体相结构的转变

大量实验结果^[23, 48]表明, LiBH_4 在脱氢过程中受高温作用会发生由晶态向熔融态的相变。然而,该现象在已有的理论计算研究中经常被忽略,导致目前有关 LiBH_4 理论计算的研究结论仍待完善。为观察 LiBH_4 在高温加热环境下的动态变化过程,本文采用具有时间演化特性的 AIMD 模拟来观察其动态变化。根据实验结果^[23], LiBH_4 的熔化温度约为 280 °C,脱氢温度约为 380 °C。因此,为了便于对比观察实验现象,模拟的目标温度选择为 500 K、700 K、900 K 和 1 100 K。图 3-2 展示了 AIMD 过程中(002)表面在 $T=1\ 100\ \text{K}$ 时温度和能量随着时间的变化曲线。图中显示在初始阶段,温度和能量呈现上升阶段,属于非平衡阶段,通常被称之为预平衡阶段。因此为了得到更可靠的结果,本文舍弃了前 2 ps 的模拟数据,选取了后 8 ps 的轨迹结构用于后续的计算。本文主要研究

对象为 H 原子，为了观察 H 原子在高温作用下的运动情况，绘制了不同表面在不同温度下 H 原子的 MSD，如图 3-3 a-e)所示。

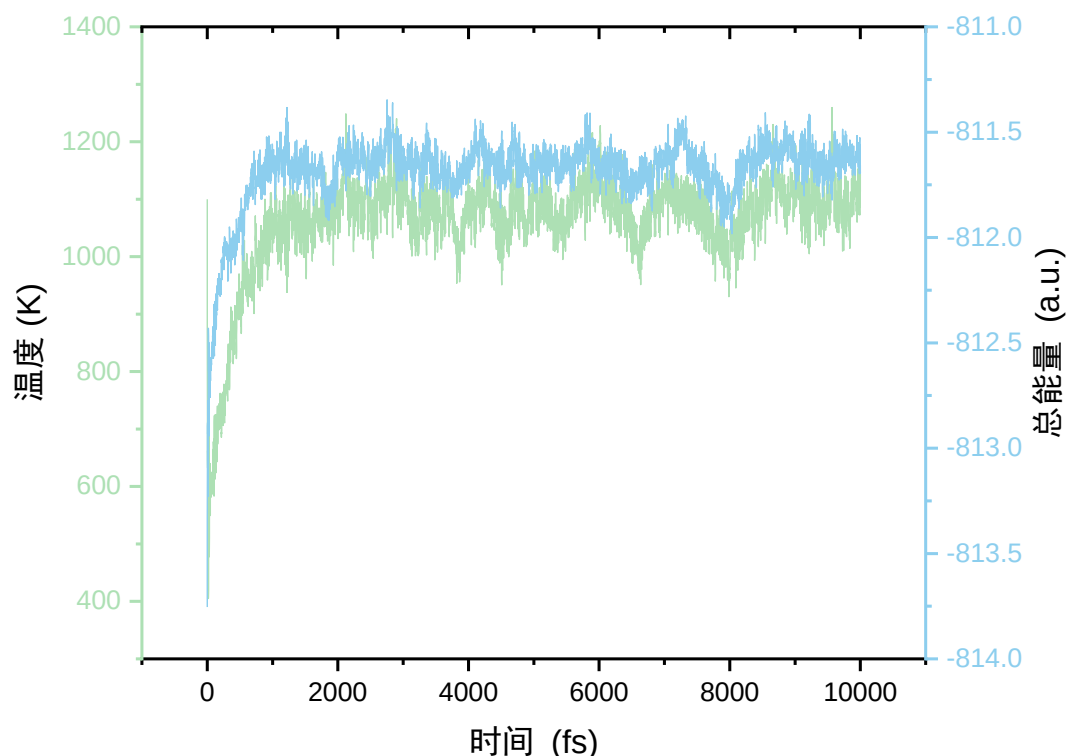


图 3-2 LiBH₄(002)在 AIMD 过程中温度和总能量随时间的变化曲线

由于每个表面均在四种不同温度下进行了 AIMD 模拟，因此其 MSD 图中分别展示了对应的四条温度曲线。结果显示，随着温度的升高，MSD 曲线的斜率显著增加，这表明氢原子的扩散速率随温度上升而增大。如图 3-3 a-e 所示，T=500 K 时，所有表面对应的 H 原子 MSD 曲线近似呈水平趋势，这表明了在该温度下 H 原子的迁移并不显著。这一现象表明体系尚未发生结构相变，H 原子仍被 B 原子所束缚。该结果与文献中报道的相变起始温度（553 K）一致，进一步验证了模拟的合理性。此外，为了进一步探讨在高温条件下的结构演变特征，本文选择了在 T=1 100 K 时对应 t=0、3 333、6 666 和 10 000 fs 时的结构图作为代表观察结构的变化过程，并以红色圆圈标注突出显示。从结构图中可以明显观察到，在 t=0 fs 时不同表面的原子都排列整齐，晶体结构保持有序；而在 t=3 333 fs 时结构开始逐渐出现明显的晶格振动与结构紊乱。随后在 t=6 666 fs 和 10 000 fs 时无序结构进一步拓展并稳定维持，该现象就揭示了 AIMD 模拟过程中出现了显著的结构相变，结构由有序向无序转变的过程。这一过程，揭示了高温下 LiBH₄ 晶体结构的剧烈演变。结构无序化不仅会影响脱氢过程的反应路径与反应速率，也将会导致脱氢过程中间产物的多样性和复杂性的增加，这是制约 LiBH₄ 高效储氢性能实现的关键因素之一。通过 AIMD 模拟，本文成

成功地捕捉到了 LiBH_4 从有序到无序的微观相变过程，从而加深了对潜在微观机制的理解。

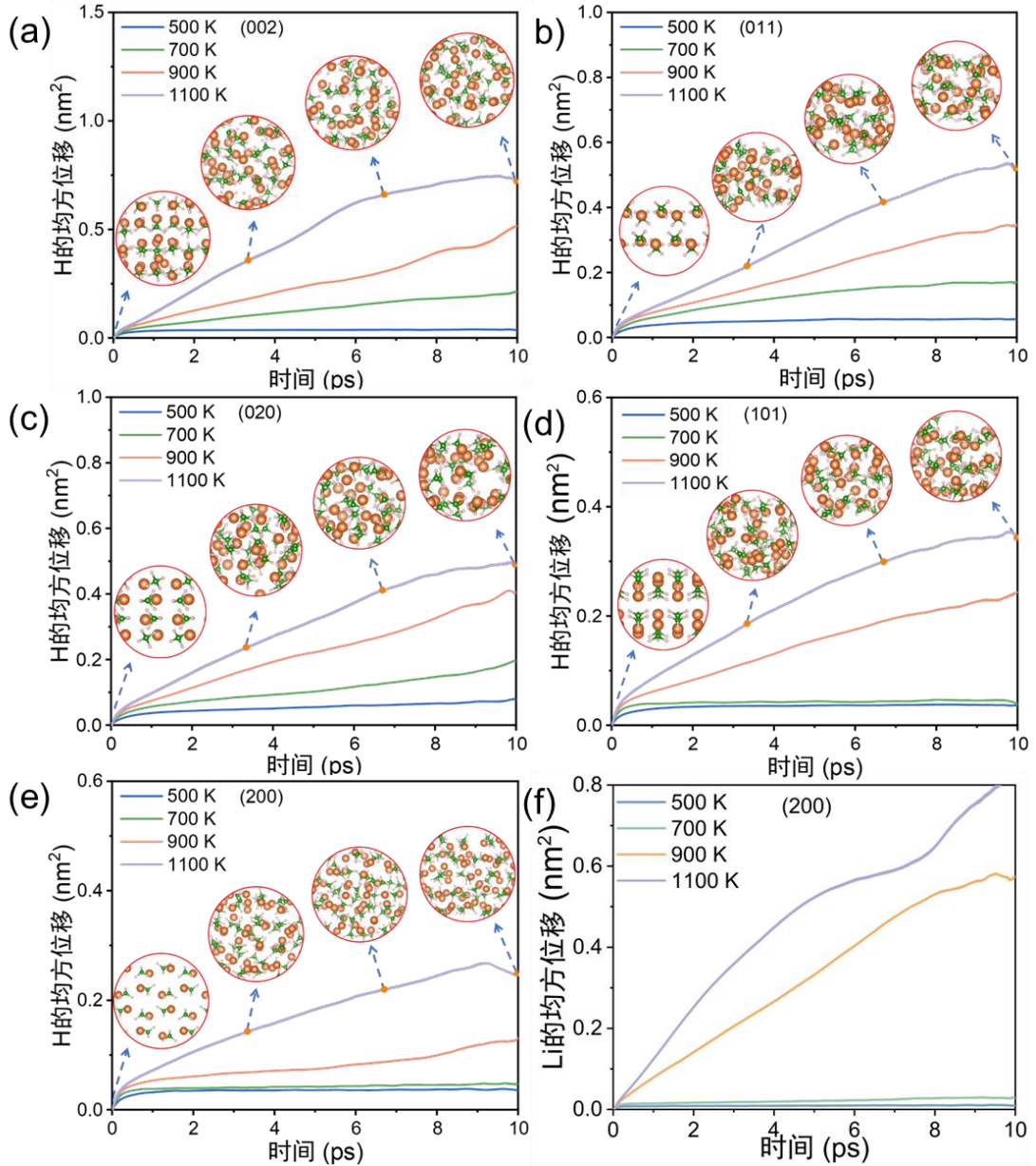


图 3-3 a)-e)(002)、(011)、(020)、(101)和(200)表面结构下 H 的均方位移曲线图；f) (200) 表面结构下 Li 的均方位移曲线图

为分析不同热力学条件下材料结构的演化特征，本文计算了 LiBH_4 的不同表面在初始 (0 fs) 和在 $T=700\text{ K}$ 、 900 K 和 1100 K 下末态结构 (10 000 fs) 的 RDF，如图 3-4 所示。图 3-4 a-e)显示，当选取 B 与 H 之间的距离作为横坐标时，无论是初始结构还是不同温度下的末态结构，RDF 曲线最显著的峰对应的横坐标均出现在 1.22 Å 处，这对应于 LiBH_4 结构中 B-H 键的平均键长。此外，与最终结构相比，所有表面在初始结构中的 RDF 曲线呈现出更高且更陡峭的主

峰，这反映出初始结构中的晶体有序性。然而，当初始结构被加热到 700 K、900 K 和 1 100 K 的温度时，有序结构会融化成无序结构，导致对应温度下 RDF 曲线中峰值减低并且趋于平滑。

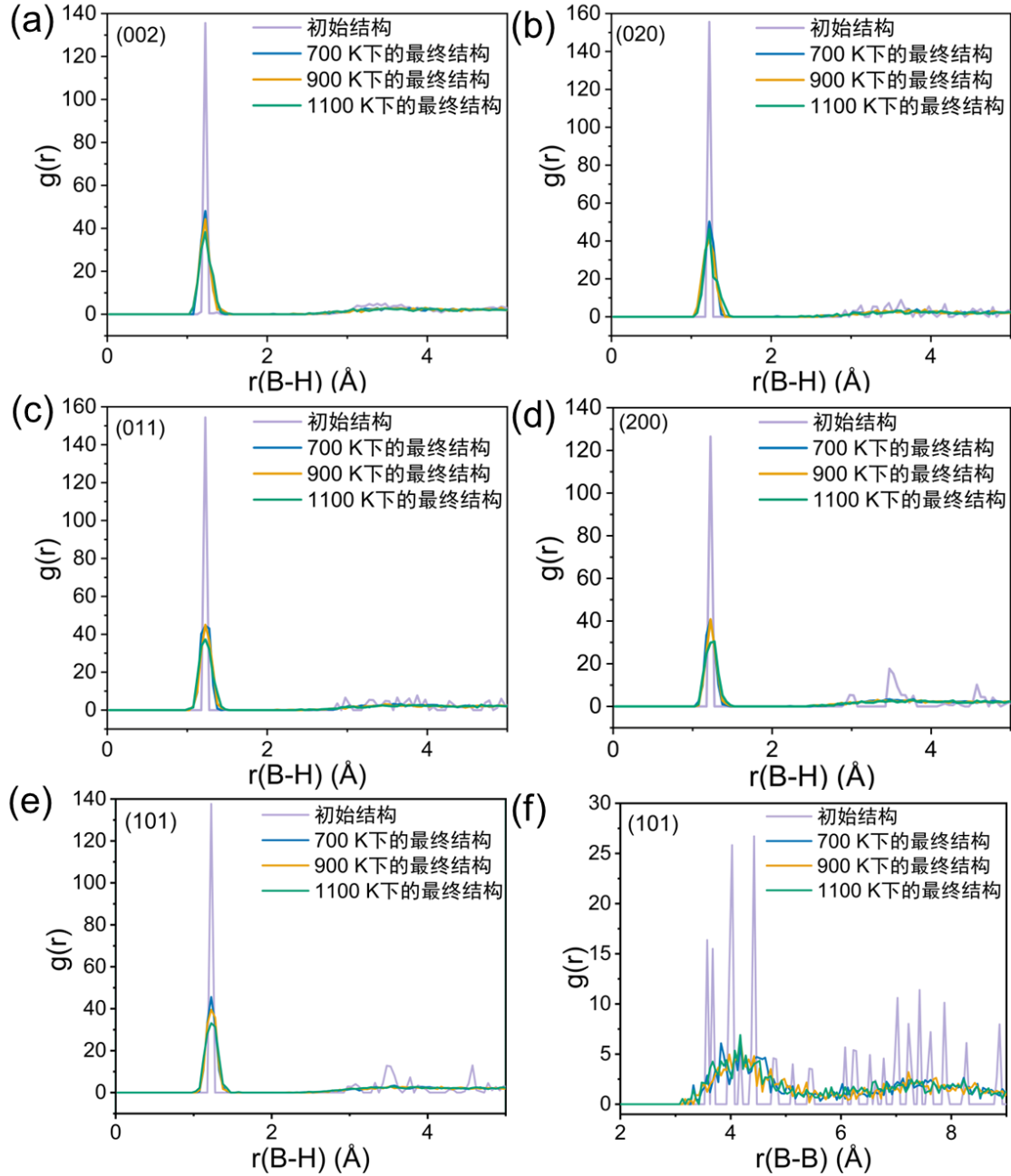


图 3-4 a)-f) LiBH_4 不同表面在不同温度下 RDF 对比图

如图 3-4 f) 所示，当选取 B 原子之间的距离作为横坐标时，初始结构的 RDF 峰有多个尖峰，但随着温度的升高，RDF 曲线逐渐变得平滑且尖峰明显削弱，表明结构逐步转变为无序态，且该现象随着温度升高更加显著。这一变化进一步验证了在 AIMD 过程中捕捉到的结构与实验观察到的结果相符合，为后文能准确地计算能垒作铺垫。

3.2.2 原子迁移的促进作用

AIMD 的模拟结果表明, LiBH_4 的内部原子在高温下表现出明显的无序状态。其中, Li 原子的运动要比 H 原子更剧烈, 于是本文选取 $\text{LiBH}_4(200)$ 表面为代表绘制了 Li 原子的 MSD 曲线, 如图 3-3 f) 所示。结果显示, 在较低温度下, Li 原子扩散程度较小; 随着温度的升高, Li 原子的迁移速率迅速增加。然而, Li 和 H 原子之间迁移的内在机制尚不清楚。因此, 本节将会深入分析 LiBH_4 内原子迁移的内在机理。由于 LiBH_4 是由 Li^+ 与 $(\text{BH}_4)^-$ 组合而成的, 其中 B 和 H 原子由于共价键作用而协同运动, 因此本节选择 H 和 Li 原子作为代表来重点研究原子迁移规律, 相应的 MSD 曲线如图 3-5 a-e) 所示。图中实线和虚线分别代表 Li 原子和 H 原子的 MSD 随着时间变化曲线。

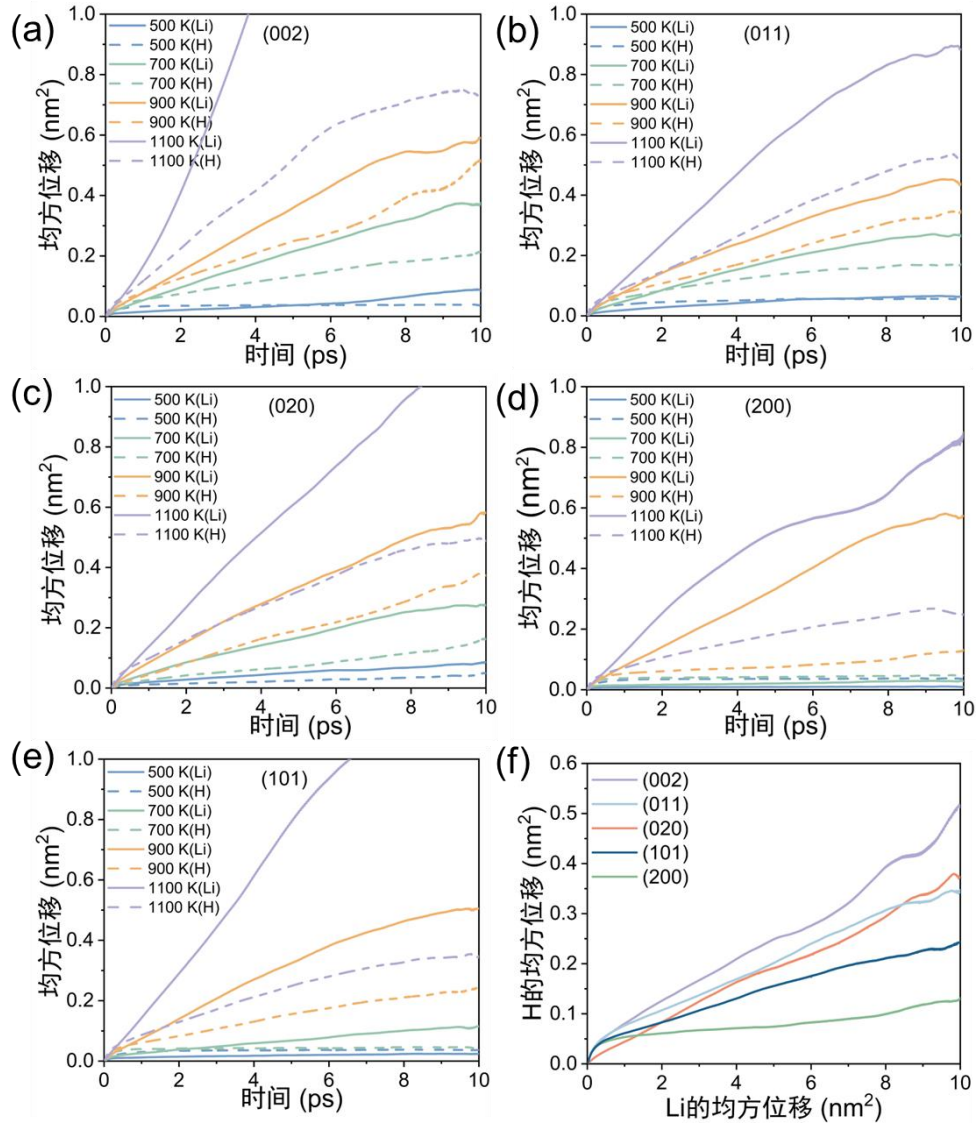


图 3-5 a)-e)(002)、(011)、(020)、(200)和(101)表面中 H 和 Li 原子在 MSD 曲线; f)不同表面下 H 原子的均方位移与 Li 原子的均方位移的关系

从图中可以观察到，H 和 Li 原子在低温（ $T=500\text{ K}$, 700 K ）下的迁移行为较弱，而在高温（ $T=900\text{ K}$, $1\ 100\text{ K}$ ）条件下，二者的 MSD 斜率显著增大，并且不同表面之间存在一定的差异性。此外，对于任意一个表面，在相同温度下，Li 原子的 MSD 曲线斜率均要大于 H 原子，并且该趋势随着温度升高而更加显著。根据此现象，可以初步推测 Li 原子的迁移可能会对 H 原子的迁移产生一定的促进作用。为进一步揭示不同表面内 H 和 Li 原子之间迁移的相关性，本文绘制了所有不同表面在 $T=900\text{ K}$ 条件下 H 原子的 MSD 随着 Li 原子的 MSD 变化趋势（如图 3-5 f)所示）。根据图中结果显示，所有表面的 H 与 Li 原子之间均呈现出高度线性的拟合关系，表明 H 原子的 MSD 随着 Li 的 MSD 增加而增加，体现出明显的 Li-H 原子之间的协同扩散效应。纵向对比会发现，不同表面之间协同效应差异较小，这与此时 LiBH_4 经历高温作用下发生相变而削弱表面结构之间的差异性有关。其中， $\text{LiBH}_4(002)$ 的表面表现出略强的协同作用，因此在后文关于缺陷、掺杂和催化体系促进 LiBH_4 动力学反应的研究中选取该表面作为主要研究对象。

3.2.3 能垒的计算

由于 LiBH_4 的脱氢机制复杂，使用传统的 TST 方法难以捕捉到全面的反应路径，甚至会由于随机性导致捕捉到的路径偏离实际实验观察到的主要反应路径。这使得目前已有的理论计算和实验之间计算得到的脱氢能垒之间存在显著差异，从而限制了其作为指导实验研究的可靠依据。鉴于 LiBH_4 在高温脱氢过程中需要经历相变过程，而且上文的 AIMD 模拟结果已经体现出该结构的相变过程，所以本文采取一种基于 AIMD 轨迹计算反应能垒的算法：PMF。PMF 方法能够综合考虑反应过程中所施加的温度、溶剂环境及体系的动态和热力学行为，尤其适用于液态体系中能垒的计算。相较于通过简化的有序结构模型计算过渡态得到的能垒，PMF 方法对各种因素考虑地明显更全面。在本研究中，PMF 算法是基于 B-H 之间的 RDF 计算 LiBH_4 的脱氢能垒，其中 RDF 是选取 AIMD 轨迹在 $T=1\ 100\text{ K}$ 时整个平衡过程的统计平均获得。为了避免预平衡阶段以及体系在初始阶段尚未发生相变而对最终结果的干扰，本文能垒的计算会舍去前 2 ps 的预平衡阶段对应的 AIMD 轨迹。最终计算得到的能垒结果如图 3-6 a)所示，图中柱状图表示的是本文使用 PMF 算法计算得到的能垒，柱状图上方的绿点代表的是前人通过静态计算以及 CI-NEB 算法得到的能垒，浅灰色背景表示 LiBH_4 在实验中被测量的脱氢能垒范围。如图 3-6 a)所示，本文计算 LiBH_4 的脱氢能垒分布在 $110.84\sim122.96\text{ kJ/mol}$ 之间，正好在实验测量值 $101\sim156\text{ kJ/mol}$ 的区间内^[21, 25, 28]。

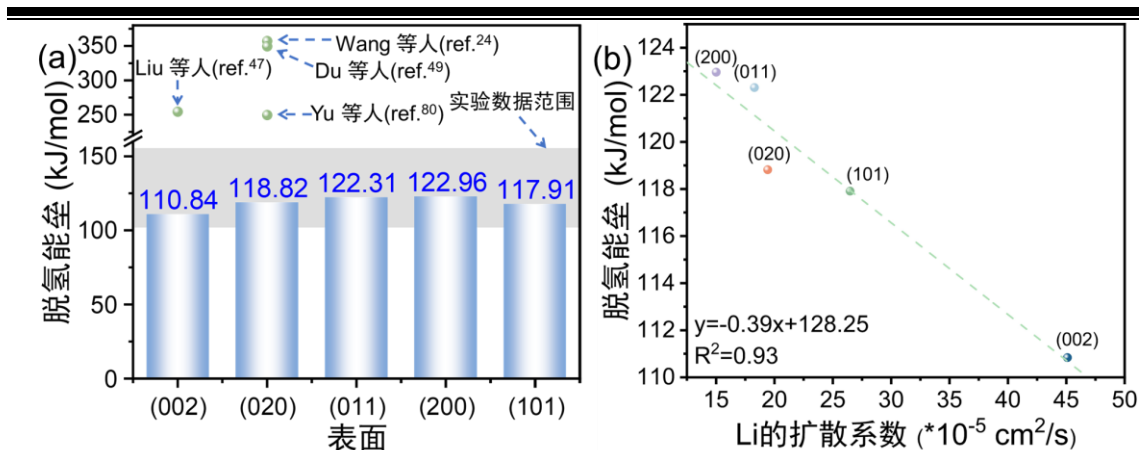


图 3-6 a) LiBH₄ 不同表面的能垒柱状图；b) 不同表面能垒与其对应的 Li 扩散系数关系图

该现象表明，本文的 DFT 计算以及使用的 PMF 算法描述 LiBH₄ 脱氢行为方面具有良好的合理性与准确性。与前人基于静态结构的 DFT 计算结果相比^[24, 47, 49, 80]，本文的计算结果由于考虑了相变过程而更贴近于实验结果，进一步验证了考虑熔融态的必要性以及 PMF 算法在计算 LiBH₄ 能垒的准确性。实验结果表明^[21]，LiBH₄ 的脱氢发生在熔融之后，表明不同表面在脱氢时都处于熔融态，各个表面之间的差异性会被显著削弱。尽管不同的表面在结构上存在一定的差异，但其对应的脱氢能垒差异较小（最大值约为 12 kJ/mol），这一现象与前文的原子之间的协同迁移作用相一致。这也从侧面印证了本文计算结果的合理性。通过使用 PMF 算法，既考虑了 LiBH₄ 在高温条件下相变的因素，又可以利用统计特性避免路径搜索的随机性，从而提升能垒的计算结果与实验数据之间的一致性与可信度。在计算 LiBH₄ 体系的脱氢能垒方面，本文获得与实验报告最为接近的理论计算结果，这也将为下文研究内容的可靠性奠定了基础。

基于上文发现 Li 和 H 原子之间存在协同作用，为了进一步定量分析原子迁移对 LiBH₄ 脱氢行为的影响，本文利用公式 2-4 对上文的 AIMD 数据进行后处理计算了 Li、H 和 B 原子的扩散系数如表 3-1 所示。

表 3-1 LiBH₄ 不同表面结构内 Li、H 和 B 原子的扩散系数

表面	Li 扩散系数(×10 ⁻⁵	H 扩散系数(×10 ⁻⁵	B 扩散系数(×10 ⁻⁵
	cm ² /s)	cm ² /s)	cm ² /s)
(002)	45.09	6.83	6.84
(020)	19.42	8.72	8.72
(011)	18.29	9.71	9.24
(200)	15.01	4.01	4.61
(101)	26.48	6.81	6.24

表中结果表明不同表面之间，H 和 B 原子的扩散系数差距较小，均分布在

$4\sim 10\times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ 范围内,而且同一表面 B 与 H 原子的扩散系数相近;相比之下, Li 原子的扩散系数在不同表面之间存在显著差异。为了进一步探索 Li 原子迁移对 LiBH_4 脱氢性能的影响,本文分析了不同表面的脱氢能垒与对应的 Li 扩散系数之间的关系,如图 3-6 b)所示。结果表明,脱氢能垒与对应的 Li 扩散系数之间存在明显的线性负相关性。随着 Li 扩散系数的增大,脱氢能垒逐渐降低,表明 Li 的迁移能力增强有助于降低脱氢能垒,该趋势与已有实验结果一致^[81]。

3.3 本章小结

本章首先通过对比 DFT 与实验测得的 XRD 数据,确定 LiBH_4 主要的暴露表面。根据结构一致性,本章的选取的主要研究对象为 $\text{LiBH}_4(002)$ 、 (011) 、 (020) 、 (200) 和 (101) 表面。然后基于 AIMD 模拟,动态地观察不同表面在高温下的结构演化,并从微观角度探索 LiBH_4 的内在脱氢机理。目前有关 LiBH_4 的大多理论计算中忽略了 LiBH_4 在脱氢过程中的相变的行为,导致其计算结果与实验数据之间存在较大偏差。所以本章重点揭示通过 AIMD 的方法来观察 LiBH_4 的反应过程,从而提高了体系模拟与实验现象的一致性。本章结合 LiBH_4 体系在实验中揭示的脱氢过程存在的相变过程,引入了更适用于熔融态体系的能垒计算方法,从而获得更具物理意义的计算结果。本章从表面入手,比较了 LiBH_4 的不同表面的特性,并且引入适应于该体系的能垒计算方法,为下文的计算分析提供保障。本章得到的主要结论如下:

(1) 通过 AIMD 模拟,可以观察到 LiBH_4 体系不同表面结构在高温作用下均会发生相变(由固态变成熔融态),这一现象与实验结果相符,进一步验证了本文研究的可靠性。

(2) 在熔融态下,同一表面 Li 原子的迁移速率要大于 H 原子并且温度越高现象越明显。Li 和 H 原子之间的扩散行为存在协同效应,即 Li 原子的扩散可以促进 H 原子的扩散。

(3) 基于 PMF 算法计算了 LiBH_4 的脱氢能垒介于 $110.84\sim 122.96\text{ kJ/mol}$ 之间,处于实验测量值的范围($101\sim 156\text{ kJ/mol}$)内,表明该方法能够反映真实反应 LiBH_4 体系的脱氢性能。进一步分析表明,不同表面之间, H 和 B 原子的扩散系数差异较小,而 Li 原子的扩散系数存在明显差异。通过拟合不同表面能垒与其对应的 Li 原子的扩散系数之间的关系,发现 Li 的扩散系数越大,对应的脱氢能垒就越低。该结果表明, Li 的迁移有助于降低 LiBH_4 的脱氢能垒,这一结论与目前实验研究相一致。

第 4 章 缺陷和掺杂对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制

上一章根据 AIMD 模拟揭示了 LiBH_4 在高温作用下发生的熔融相变过程，从而引出原子迁移之间的协同作用。为了更加合理地评估在高温作用下 LiBH_4 的结构变化，本文采用基于 PMF 的脱氢能垒计算方法。最后结合原子迁移和能垒之间的关系，结果表明 Li 原子的迁移有助于降低脱氢能垒。根据上述结论，本文提出机理推测：在外界高温作用下，Li 离子容易脱离离子键的束缚而发生迁移，进而导致 BH_4 基组稳定的电子结构发生改变，导致部分 B-H 键的强度削弱，最终降低脱氢能垒。

因此，本章旨在通过调控 LiBH_4 中 Li 原子的结构，探索其对 LiBH_4 脱氢动力学性能的影响机制。本章主要从两个方向调控 LiBH_4 的结构：（1）引入不同浓度和位点的 Li 缺陷；（2）使用 TM 掺杂替换 Li 原子。由于 $\text{LiBH}_4(002)$ 具有最高的 Li 扩散系数和最低的脱氢能垒，因此本章选取该表面为主要研究对象，并在此基础上系统地研究 Li 缺陷和 TM 掺杂对于 LiBH_4 脱氢性能的内在提升机制。对于 Li 缺陷的研究，主要通过改变 Li 缺陷的浓度以及位点的分布来分析其对脱氢性能的影响。在 TM 掺杂方面，选取了 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Cu 这 7 种 TM 来进行系统对比研究。同时结合电子结构分析，深入对比 Li 缺陷和 TM 掺杂在调控 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制的异同。

4.1 Li 缺陷的选取

鉴于 Li 原子在高温作用下迁移后会引发局部结构的不均匀，进而形成 Li 缺陷，因此本章首先将详细探讨 Li 缺陷对于 LiBH_4 脱氢性能的影响机制。

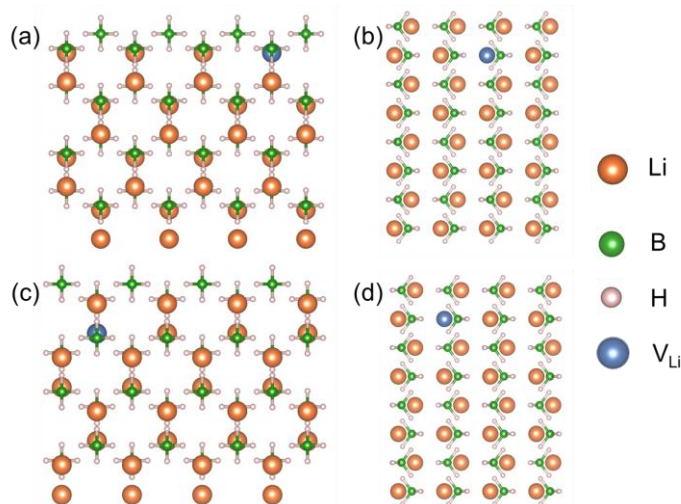


图 4-1 引入表层 Li 缺陷 a)主视图与 b)俯视图，以及内部 Li 缺陷 c)主视图与 d)俯视图

本章首先从两个角度对 Li 缺陷的类型进行分析对比，一方面是对比 Li 缺陷位于不同层（表层与内部）对脱氢性能的影响，分别构建了第一层（表层）以及第二层（内部）Li 缺陷模型，结构如图 4-1 所示，其中蓝色球体代表 Li 缺陷所在位置；另一方面是分析不同 Li 缺陷浓度对其 LiBH₄ 脱氢性能的影响，考虑到所选模型中每一层仅含有 8 个 Li 原子，共 64 个原子，所以本章设定的 Li 缺陷浓度从 0 到 12.5% 范围内变化。鉴于引入 Li 缺陷后导致体系电子分布失衡，从而打破 LiBH₄ 内部原有的稳定性，因此需要对引入 Li 缺陷的结构进行结构优化寻找稳定的结构。结构完全优化后，缺陷模型会发生比较明显的变化，对应的结构图如图 4-2 所示。

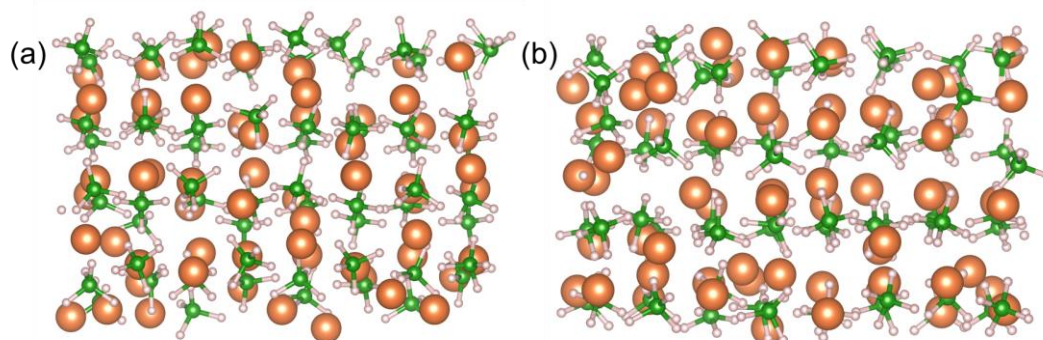


图 4-2 a) 表层 Li 缺陷结构优化后的结构图；b) 内部 Li 缺陷结构优化后的结构图

结果表明，优化后的原子结构有序性降低，Li 原子会从原有的位置发生偏移，导致体系内的电子分布重新调整。同时，原本稳定的 BH₄ 基组在位置和构型上也都发生了改变，表明 Li 缺陷的引入会破坏 BH₄ 基组的稳定性。

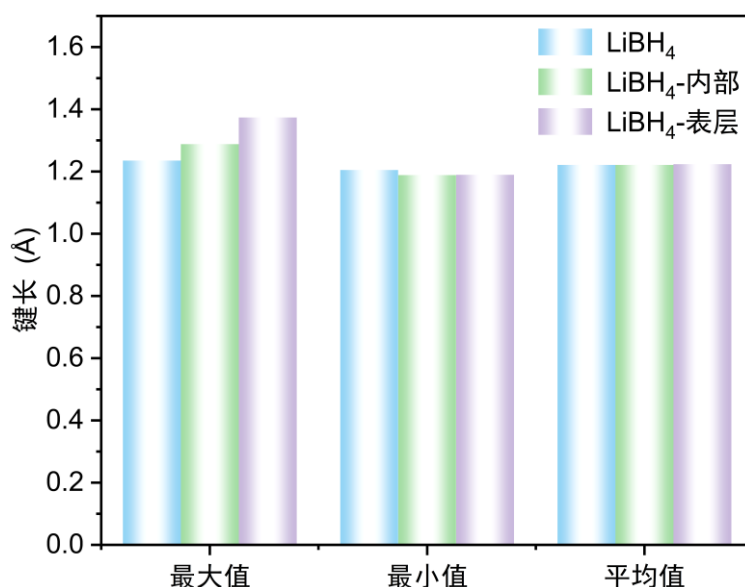


图 4-3 LiBH₄ 以及引入 Li 缺陷的 LiBH₄ 体系中 B-H 键键长的对比

为了进一步量化 Li 缺陷对 BH₄ 基组的影响，本章统计分析了 Li 缺陷对于 B-H 键长的影响。图 4-3 展示了纯 LiBH₄、含有表层 Li 缺陷（图中显示 LiBH₄-

表层) 以及含有内部 Li 缺陷 (图中显示 LiBH_4 -内部) 三个结构中 B-H 键中的最大值、最小值以及平均值。数据表明, 引入 Li 缺陷的体系中 B-H 键的最大值要比原始结构中的要大, 表明引入 Li 缺陷时, 部分 B-H 键被拉长。此外, 引入 Li 缺陷的体系 B-H 键的最小值要略小于原始结构中的 B-H 键, 表明部分键会变得更加稳定, 但最终平均值变化不大。上述结果表明, Li 缺陷仅对部分 B-H 键的长度产生显著的影响。接着, 本文从电子结构角度来分析这一现象的内在原因。

4.2 不同 Li 缺陷浓度下能垒与电子结构的分析

本节使用 PMF 算法计算引入 Li 缺陷时 LiBH_4 的脱氢能垒。为了进一步从电子结构层面深入理解 Li 缺陷对于 B-H 键的影响机制, 本章对引入 Li 缺陷的 LiBH_4 体系进行了电荷量计算、电子密度差分析、Mayer 键级以及分子动力学模拟等分析。

4.2.1 表层 Li 缺陷

本文首先计算了表层 Li 缺陷结构的脱氢能垒, 并绘制了其不同 Li 缺陷浓度的关系图如图 4-4 所示。图中选择了浓度为 0%、3.13%、6.25%、9.38%、12.5% 的结构进行展示。

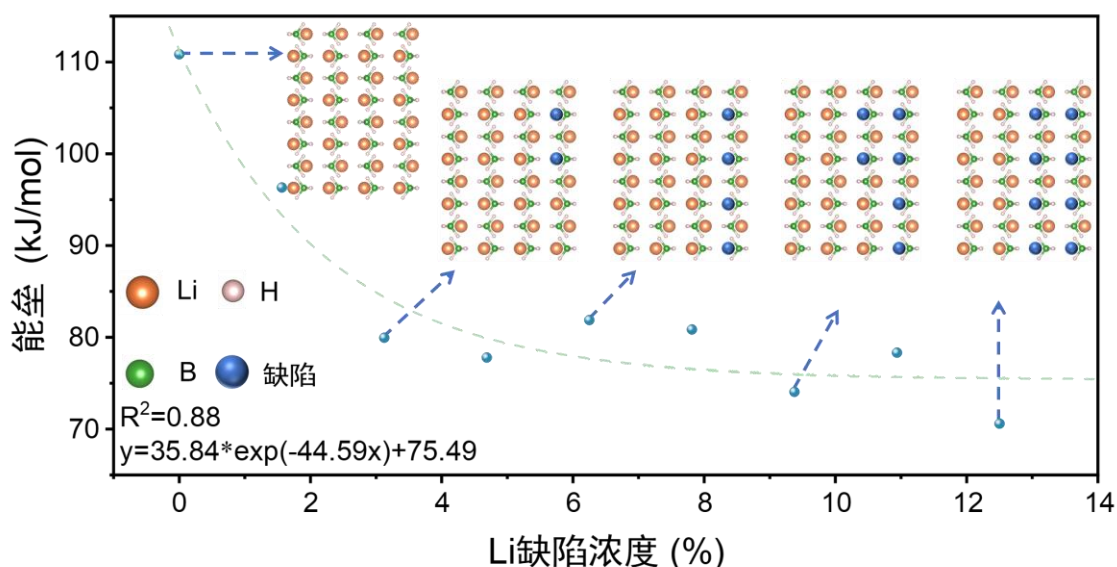


图 4-4 含有表层 Li 缺陷时 LiBH_4 的脱氢能垒与 Li 缺陷浓度的关系

结果表明, 当 Li 缺陷浓度达到 1.56% 时, LiBH_4 的脱氢能垒降低至 96.33 kJ/mol, 比初始结构降低了 14.51 kJ/mol。随着 Li 缺陷浓度增加到 3.13% 时, 脱氢能垒降低到 79.96 kJ/mol, 比 1.56% 浓度时的能垒降低了 16.37 kJ/mol。随着

Li 缺陷浓度的增加, 能垒的变化幅度逐渐减小。从拟合曲线得出, 当 Li 缺陷浓度较低时, 能垒的变化幅度比较显著。当 Li 缺陷浓度超过 4.69% 时, 能垒的变化趋于稳定。综上所述, Li 缺陷的引入会显著降低 LiBH_4 的脱氢能垒, 即 Li 缺陷的引入会促进脱氢。研究结果表明, 增加 Li 缺陷的浓度来降低脱氢能垒是一种非常有效的措施^[24, 47], 本文发现 Li 缺陷可以将原始能垒降低 36.3%。

4.2.2 内部 Li 缺陷

基于上一小节表层 Li 缺陷脱氢能垒计算结果, 本节采用同样的方法计算了含有内部 Li 缺陷时 LiBH_4 的脱氢能垒, 最终的能垒与 Li 缺陷浓度的关系如图 4-5 所示。结果表明, 当 LiBH_4 内部引入 Li 缺陷时, 其对整体 LiBH_4 脱氢能垒的影响与表层 Li 缺陷相似, 拟合曲线方程也具有相似性。

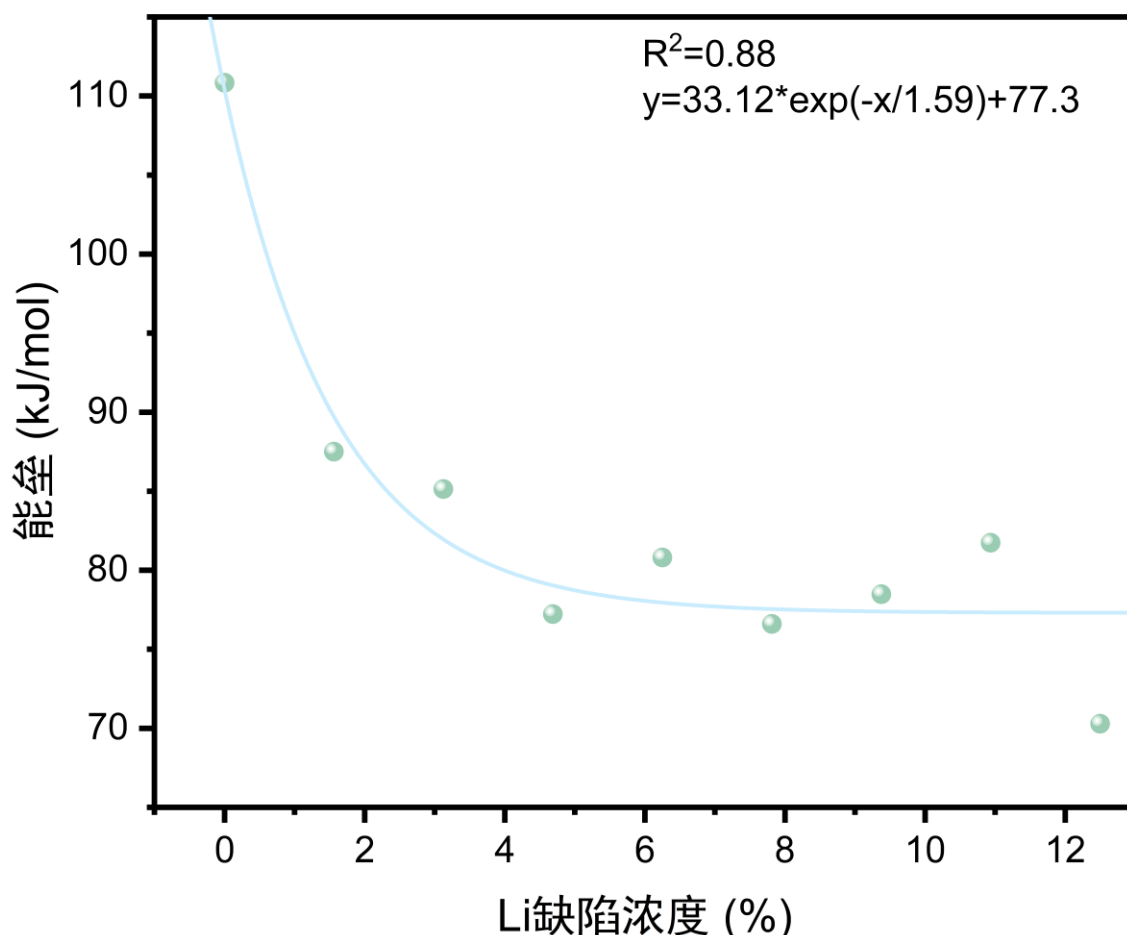


图 4-5 含有内部 Li 缺陷时 $\text{LiBH}_4(002)$ 的脱氢能垒与 Li 缺陷浓度的关系

更具体地说, 当 Li 缺陷浓度增加至 1.56% 时, 体系的脱氢能垒降低至 87.5 kJ/mol, 比初始体系降低了 23.34 kJ/mol。当 Li 缺陷浓度超过 1.56% 时, 能垒的下降趋势逐渐变的平缓, 并出现一定的波动。结果表明, 当 Li 缺陷浓度较低时, 曲线斜率较大; 浓度较高时, 曲线趋于平缓。这一结论进一步证明了引入 Li

缺陷可以很高效的降低 LiBH_4 的脱氢能垒。

4.2.3 两种不同位置 Li 缺陷的对比

4.2.3.1 Li 缺陷形成能以及脱氢能垒的对比

在计算了两种不同位置处 Li 缺陷的脱氢能垒后，发现 Li 缺陷确实能够显著地降低 LiBH_4 的脱氢能垒并改善其脱氢性能。为了详细探讨缺陷位置对于 LiBH_4 的影响，本节将计算不同位置 Li 缺陷的形成能。根据缺陷形成能公式 2-5 计算出表层和内部在不同 Li 缺陷浓度下的缺陷形成能，如图 4-6 a) 所示。结果表明，随着 Li 缺陷浓度的增大，表层 Li 缺陷要比内部 Li 缺陷的形成能呈现出更显著的上升趋势。通过对比表层与内部 Li 缺陷的形成能，发现在同一 Li 缺陷浓度情况下表层 Li 缺陷的缺陷形成能要大于内部 Li 缺陷，这表明在 LiBH_4 内部的 Li 缺陷要比表层的 Li 缺陷更容易形成。因此， LiBH_4 内部的 Li 原子要比表层更容易发生迁移。

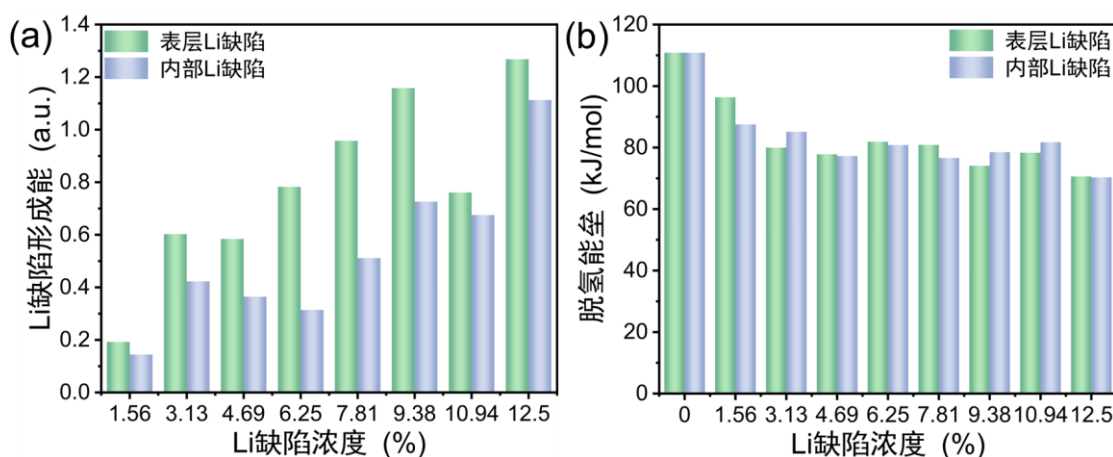


图 4-6 a)缺陷形成能与 Li 缺陷浓度的关系对比图；b)缺陷的脱氢能垒与 Li 缺陷浓度的关系对比图

上一节研究了表层和内部 Li 缺陷存在时 LiBH_4 脱氢能垒的变化，并分析了不同 Li 缺陷浓度对于脱氢能垒的影响，本节为了讨论 Li 缺陷的位置对于 LiBH_4 脱氢能垒的影响，对比了在不同位置处引入 Li 缺陷体系的脱氢能垒，如图 4-6 b) 所示。从柱状图中可以清楚地看到，Li 缺陷的引入显著地降低了 LiBH_4 的脱氢能垒，而且表层和内部 Li 缺陷对于降低能垒的作用效果相似。具体而言，当 Li 缺陷浓度增加到 12.5% 时，使得初始能垒降低了 36.3%。为了进一步分析 Li 缺陷的存在对于 LiBH_4 的影响以及不同位置之间的差异，接着要对引入 Li 缺陷的体系进行电子结构分析。

4.2.3.2 电子结构分析

考虑到 Li 缺陷的引入会破坏 BH_4 内部原有的电荷分布，因此本节首先分

析 BH_4 基组在引入 Li 缺陷后电荷的分布状态, 如图 4-7 a) 和 b) 所示。

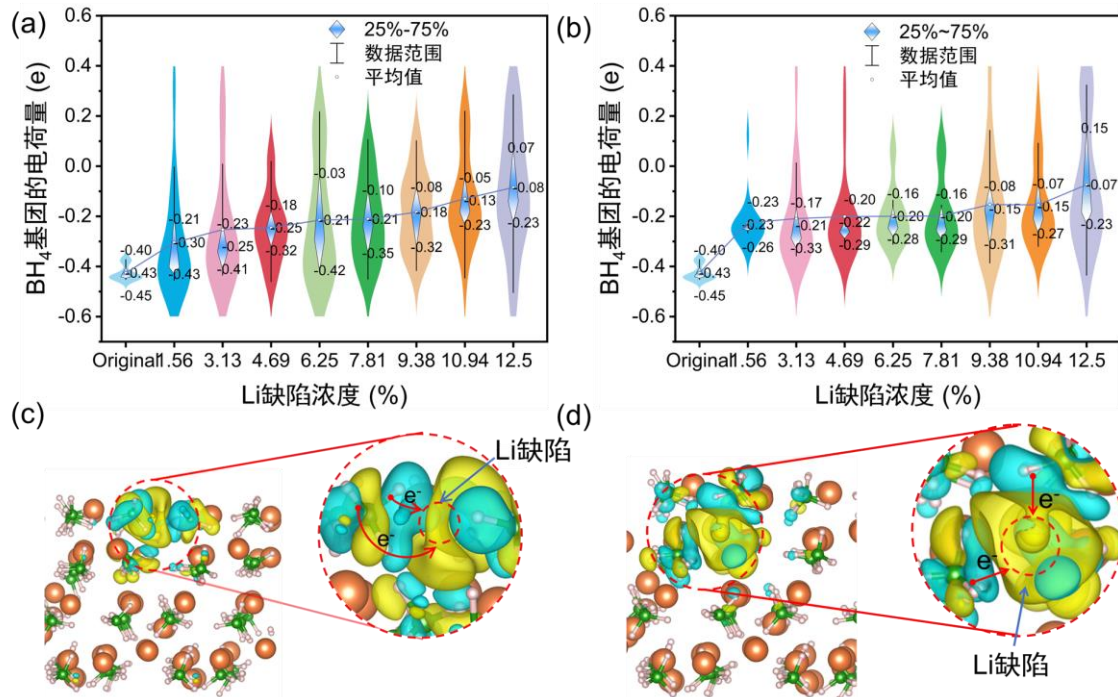


图 4-7 a-b) 表层和内部引入 Li 缺陷时 BH_4 基组的电荷量分布情况; c-d) 表层和内部 Li 缺陷对应的电子密度差图

从图中可以清楚地看到, 与初始结构相比, 引入 Li 缺陷后的结构对应的电荷分布范围变得更广泛。这表明, LiBH_4 内部 BH_4 基组的电荷分布发生了显著的变化。为了更清晰地展示变化趋势, 本文选取了不同 Li 缺陷浓度下 BH_4 基组电荷的平均值为代表并绘制连线。结果表明, 随着 Li 缺陷浓度的增加, 整体 BH_4 基组的电荷逐渐向正电荷方向偏移, 这表明 BH_4 基组在引入 Li 缺陷后会失去更多的电子, 从而自身带有更少的电荷。通过对比图 4-7 a) 与 b) 可以看出, 在相同 Li 缺陷浓度下, BH_4 基组所带电荷的平均值相近, 这表明 Li 缺陷所处位置对于 BH_4 基组的所带电荷影响较小。

为了进一步探讨 Li 缺陷的引入对 BH_4 基组中电子转移方向的影响, 本文绘制了引入 Li 缺陷后的电子密度差图, 如图 4-7 c) 和 d) 所示。图中左侧展示了电子密度差的结构图, 为了更清晰地展示更多信息, 将对应等值面局部区域放大并显示在结构图的右侧。在放大后的等值面图中, 红色虚线圈代表 Li 缺陷的位置。如图所示, 在 Li 缺陷处呈现出大片黄色等值面, 代表着在该位置积聚了大量的电子, 而其周围 B-H 键却呈现着青色等值面, 表明这些 B-H 键失去了电子。电子密度差图揭示了 Li 缺陷附近电子的分布情况, 因此图中还画有红色箭头代表着电子的转移方向。由此可以得出结论, Li 缺陷的存在会使得 B-H 键上的电子转移到 Li 缺陷处。

前文的能垒计算结果表明, Li 缺陷的引入能够显著降低 LiBH_4 的脱氢能垒。此外, 本节通过电子结构分析进一步表明, Li 缺陷会使得 BH_4 基组中的电子转移到 Li 缺陷处, 从而使得 BH_4 基组所带的电荷逐渐趋向于正值。为了进一步揭示 LiBH_4 的脱氢能垒与 BH_4 基组电荷之间的关系, 绘制了图 4-8。结果表明, 无论是表层还是内部 Li 缺陷, 能垒与对应的 BH_4 基组的平均电荷量之间呈现出明显的负相关线性关系, 即 BH_4 基组的平均电荷量越趋向于正值, 对应的 LiBH_4 的能垒就会越低。相对于内部 Li 缺陷而言, 表层 Li 缺陷存在时能垒与电荷量的拟合度更高。综合考虑上述两种情况, 图 4-8 c) 表明 Li 缺陷的存在会使得大部分的 BH_4 基组的平均电荷分布在 $-0.3 \sim -0.1 \text{ e}$ 之间, 且对应的能垒分布在 $75 \sim 85 \text{ kJ/mol}$ 之间, 而且整体结果仍然满足能垒与 BH_4 基组电荷量的负线性关系。由于 BH_4 基组电荷量越趋于正值, 代表其失去更多的电子。因此可以得出 BH_4 基组流失电子越多, 对应的脱氢能垒就会越低的结论。

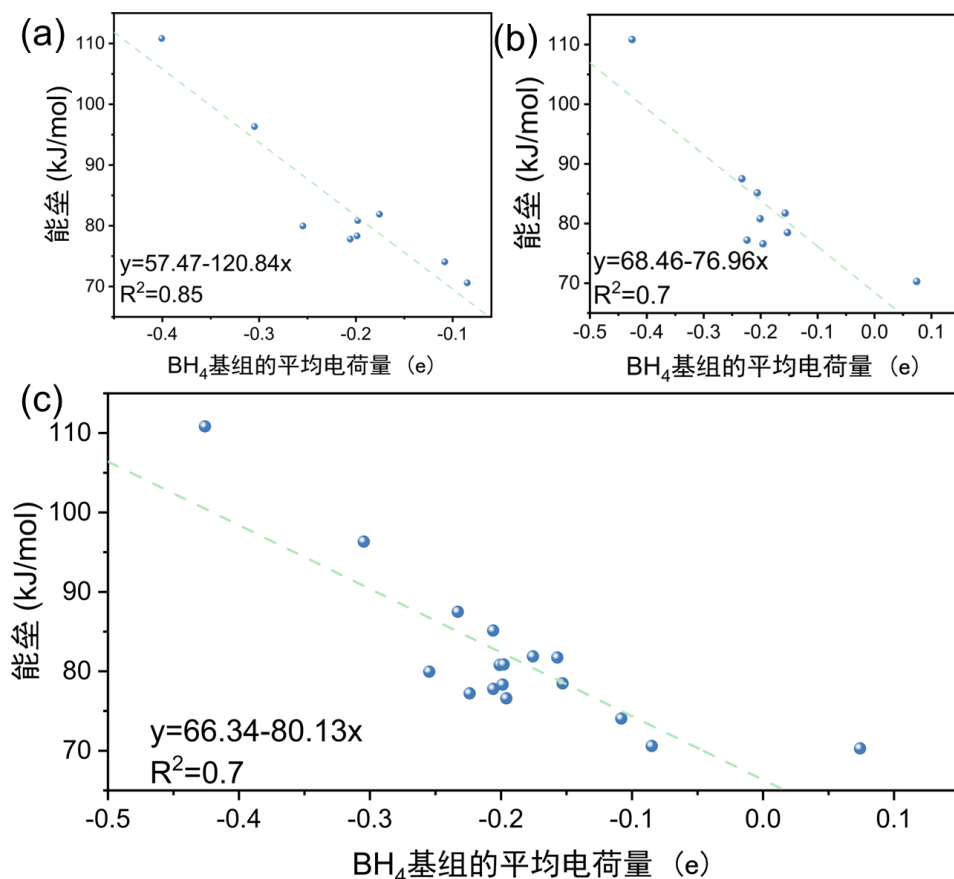


图 4-8 a-b) 表层和内部引入 Li 缺陷时能垒与对应 BH_4 基组平均电荷的关系; c) 综合表层和内部引入 Li 缺陷时能垒与对应 BH_4 基组平均电荷的关系。

LiBH_4 中 H 原子的束缚主要由 B-H 之间的稳定共价键所决定。基于上述分析, 本文推测 Li 缺陷的引入会导致稳定的 B-H 共价键中的电子数量减少, 从而削弱 B-H 成键作用。为了验证上述推测, 本节进一步计算了不同 Li 缺陷浓

度下 B-H 键的 Mayer 键级，如图 4-9 a)和 b)所示。Mayer 键级的物理本质反映了原子之间共享的电子数量^[82]。在相同类型的成键中，键级数值大小和成键强度之间存在正相关关系。

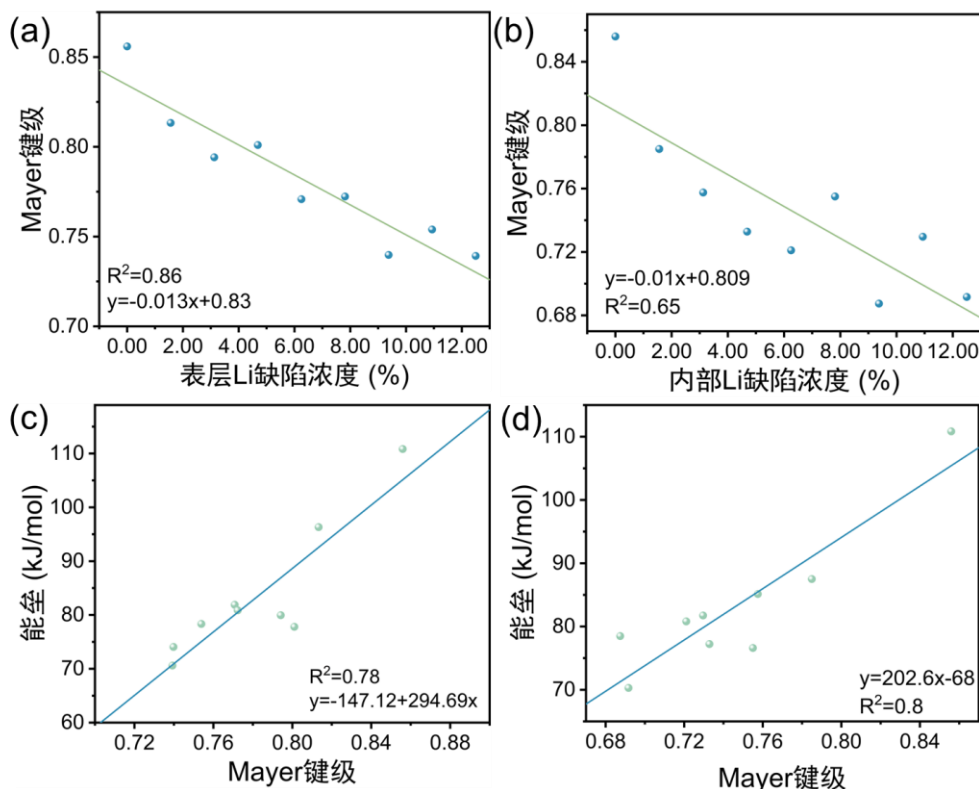


图 4-9 a-b)表层和内部引入 Li 缺陷时 Mayer 键级与 Li 缺陷浓度的关系；c-d)表层和内部引入 Li 缺陷时脱氢能垒与 Mayer 键级的关系

结果表明，随着 Li 缺陷浓度的增加，B-H 键的 Mayer 键级显著下降趋势。这表明 Li 缺陷的引入会削弱 B-H 键的强度，而且表层 Li 缺陷要比内部 Li 缺陷与 Mayer 键级相关性更强。为了深入探究 B-H 键的共价强度与脱氢能垒之间的内在关系，绘制了 LiBH_4 的脱氢能垒与 Mayer 键级的关系图，如图 4-9 c)和 d)所示。结果表明，脱氢能垒与 Mayer 键级之间存在显著的正相关性，即 Mayer 键级越大，则对应的脱氢能垒越高。综合图 4-9 的分析结果可知，Li 缺陷的存在会导致 Mayer 键级降低，从而会削弱了 B-H 键之间的共价作用，最终降低 LiBH_4 的脱氢能垒。基于上述电荷以及 Mayer 键级的分析，可以总结出引入 Li 缺陷使得 BH_4 基组失去电子，减少 B-H 键中共享电子数，从而削弱 B-H 共价键的强度，最终促进 LiBH_4 脱氢，上述分析结果验证了本章提出的初步假设。

4.2.3.3 分子动力学模拟

经过静态的电子结构分析，本文发现引入 Li 缺陷的 LiBH_4 体系会导致内部电子的重新分布，导致 B-H 键的共享电子对减少从而弱化键强。前文能垒的计算需要大量的 AIMD 模拟，另一方面亦可以从动态分析的角度观察 Li 缺陷对

于 LiBH_4 体系的影响。由于上一章得出 Li 的迁移会促进 H 的迁移，从而有助于降低脱氢能垒的结论，因此，本节首先对比分析了引入 Li 缺陷后体系内 H 原子的位移情况，如图 4-10 所示。

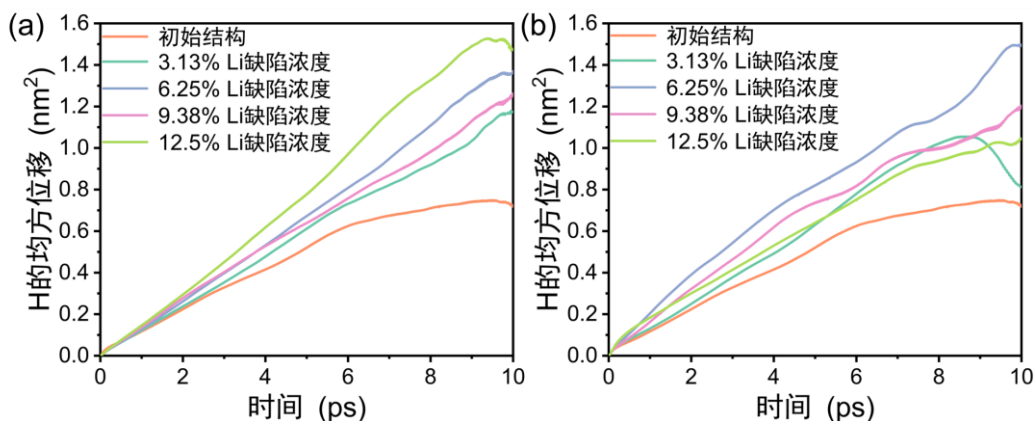


图 4-10 a)引入表层 Li 缺陷时；(b) 引入内部 Li 缺陷时，H 原子的 MSD 曲线对比图

本文选取了 3.13%，6.25%，9.38%，12.5% 四个 Li 缺陷浓度与初始结构的 MSD 曲线进行对比，图中结果表明引入 Li 缺陷时，H 原子的 MSD 曲线斜率显著增加，表明原子位移更剧烈。这与前文得出引入 Li 缺陷能有效降低脱氢能垒的结论一致。此外，通过观察 AIMD 动画可知，引入 Li 缺陷的体系都会使得在高温加热过程中均会发生明显的脱氢现象，如图 4-11 所示。

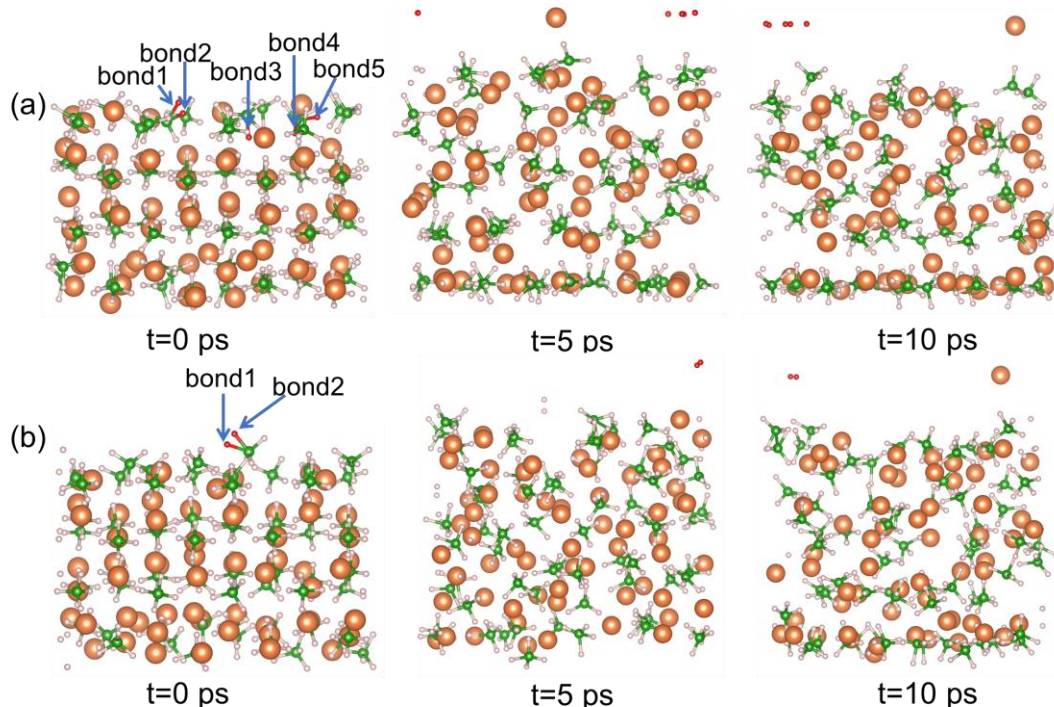


图 4-11 a)表层 Li 缺陷和 b)内部 Li 缺陷在缺陷浓度为 3.15%时的 AIMD 构型演变

图中红色小球代表的是在 AIMD 过程中脱离 B 原子束缚的 H 原子，并在真空层中形成 H_2 分子。相对于原始结构，该现象充分体现了 Li 缺陷的引入会

促进脱氢反应的发生。为了进一步研究断裂 B-H 键的结构特征，在表 4-1 中对其键长进行了统计。结果显示，这些发生断裂的 B-H 键其键长都明显大于无 Li 缺陷时的 B-H 键的平均键长（1.22 Å）。前文已指出，Li 缺陷的存在会导致 B-H 键上共价电子数减少，进而削弱其键强，使得 B-H 键被拉长，最终在高温作用下会发生断裂，促进脱氢过程的产生。

表 4-1 引入 Li 缺陷时部分 B-H 键的键长统计表

	表层 Li 缺陷 (Å)	内部 Li 缺陷 (Å)
bond1	1.35	1.42
bond2	1.36	1.33
bond3	1.36	--
bond4	1.34	--
bond5	1.37	--

4.3 过渡金属掺杂时体系的介绍与能垒的分析

前述结论表明，Li 缺陷是通过引导 B-H 键的电子转移到 Li 缺陷处，从而削弱共价键强度促进脱氢。然而，已有实验研究表明^[83]，掺杂 TM 可有效降低 LiBH₄ 的脱氢温度。采用更高价位的 TM 来替换 Li 原子，有助于向 LiBH₄ 体系中 BH₄ 基组提供更多的电子，这一现象与 Li 缺陷的作用机制相反。为了对比二者对于 LiBH₄ 脱氢性能的差异性，本文从理论计算层面开展计算分析 TM 金属掺杂对于 LiBH₄ 脱氢性能的影响。本文构建掺杂体系的结构如图 4-12 所示。

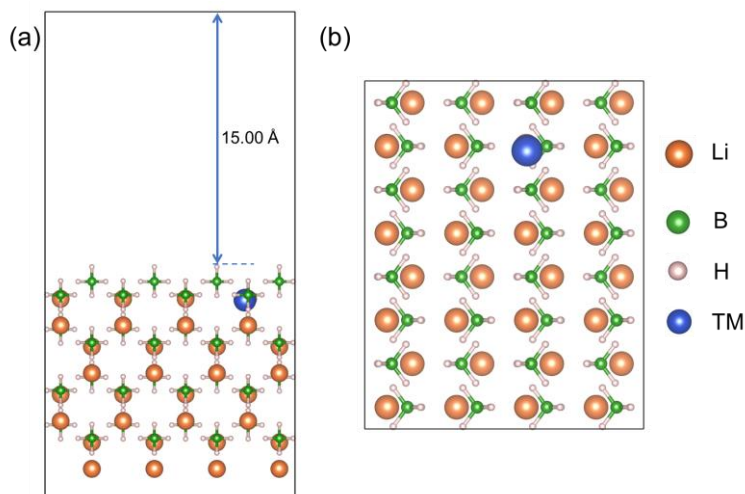


图 4-12 LiBH₄ 掺杂体系的 a)主视图；b)俯视图

为了更直接比较 TM 掺杂和 Li 缺陷对 LiBH₄ 脱氢性能的影响，本文将 TM 掺杂的位置与表层 Li 缺陷的位置保持一致。图中蓝色球体代表掺杂 TM 元素所在位置，本文主要选取 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Cu 七种 TM 作为代表，系

统研究掺杂对于 LiBH_4 脱氢性能的影响。高价态 TM 金属掺杂后会破坏 LiBH_4 原结构的稳定性，因此，首先研究掺杂体系后体系的稳定性，选取了 Co 掺杂为代表对比优化前后的结构变化，如图 4-13 所示。

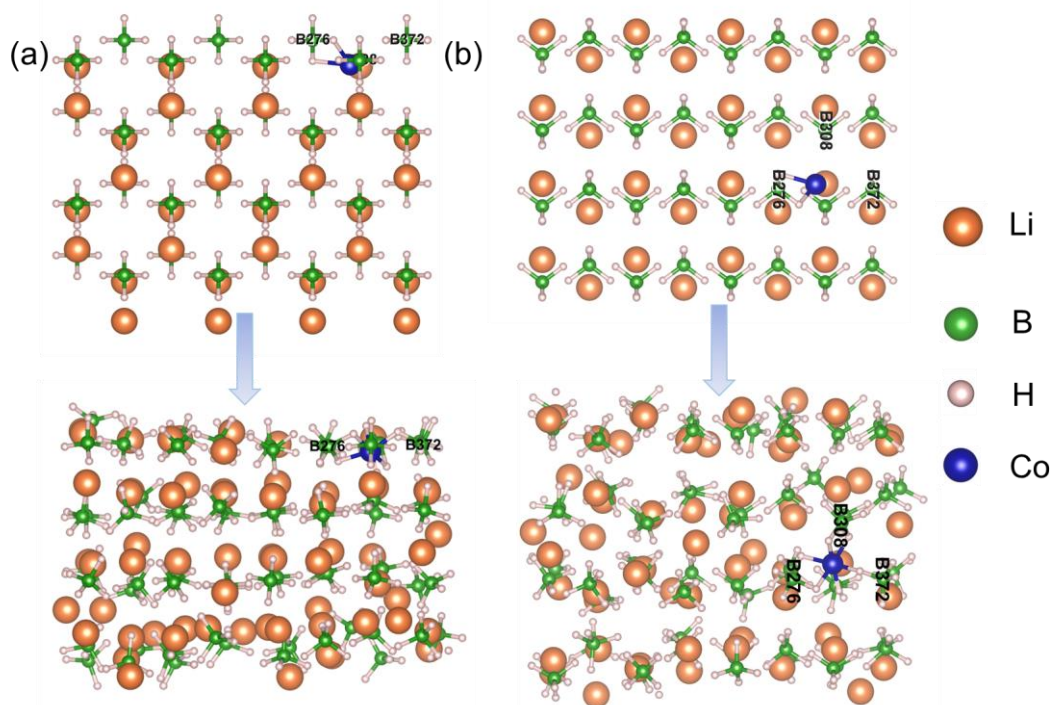


图 4-13 Co 掺杂 LiBH_4 结构优化前后的对比图 a)主视图；b)俯视图。

结果表明，优化后的结构不再具有原始 LiBH_4 的规整排列。为了深入的研究 Co 原子对 LiBH_4 局部结构的影响，本文选取了 Co 原子附近的三个 BH_4 基组为研究对象，观察其结构变化情况，并在图中已经标出。从结构优化后的俯视图中可以清晰看到，Co 原子与周围的三个 BH_4 基组中的 H 原子都产生成键作用。为了进一步量化 Co 对周围 BH_4 基组的影响，本文测量了 Co 与周围三个 BH_4 基组中 B 原子的距离，见表 4-2 所示。结果表明，结构优化后，Co 原子拉近了与周围的三个 BH_4 基组的距离，加强 Co 对 BH_4 基组的作用，促使部分 H 原子与 Co 形成新键。

表 4-2 结构优化前后 Co 原子与周围三个 BH_4 基组的距离

	优化前 (Å)	优化后 (Å)
Co-B276	2.13317	2.03899
Co-B308	2.58962	2.04918
Co-B372	2.90940	2.49587

Yang 等人^[83]通过实验发现，Ti、V 和 Cr 掺杂可将 LiBH_4 脱氢温度从 450 °C 降低至 400~420 °C 左右。此外，大量实验^[84-88]采用 LiBH_4 掺杂 MCl_n (M=Ti、Mn、Fe、Co、Ni、V、Cr) 形成 $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ 化合物，在反应过程中 M 会代替 Li

原子从而有效降低 LiBH_4 的稳定性和脱氢温度。实验研究表明，掺杂 MCl_2 可使 LiBH_4 的脱氢温度有效降低至 $230\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ，其中过渡金属的高价态和未充满的 d 轨道在调控电子结构和促进反应中起到关键作用。为了从理论角度揭示 TM 掺杂对于 LiBH_4 脱氢性能的影响机制，本节进一步计算了掺杂体系的形成能与脱氢能垒，研究了掺杂 TM 后 LiBH_4 的变化。其中形成能的计算公式为式 2-5，脱氢能垒的计算采用 PMF 算法，计算结果如图 4-14 所示。

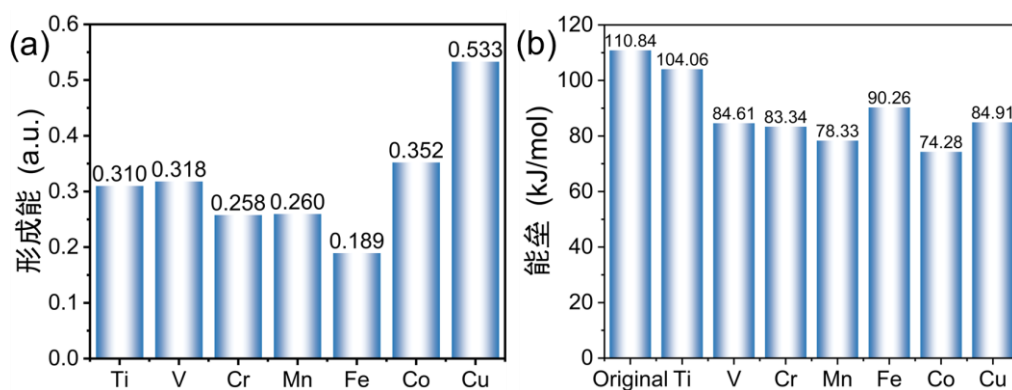


图 4-14 LiBH_4 掺杂 TM 的 a) 形成能；b) 脱氢能垒柱状图

图 4-14 a) 显示，所有掺杂体系的形成能均为正值，这表明在掺杂体系的形成过程中需要从外界吸收一定的能量。这一结论与实验文献中^[83]在研究 TM 掺杂时要施加一定压力和外界高温条件相一致。对比不同 TM 的形成能可发现，Fe 掺杂 LiBH_4 时形成能最低，Cu 掺杂时形成能最高，这表明 Fe 掺杂体系更容易形成，所需需的外界能量最少。从图 4-14 b) 中可知，掺杂体系能垒的范围为 $74.28\sim 104.06\text{ kJ/mol}$ 之间，均低于原始体系的能垒，进一步验证了 TM 掺杂降低 LiBH_4 脱氢能垒的有效性，这与实验中 TM 掺杂后脱氢温度降低的现象高度一致^[83, 84]。其中，Co 掺杂体系的脱氢能垒最低，这一现象与 Chen 等人^[84, 85]的实验结果相符：与 MnCl_2 和 FeCl_2 相比， CoCl_2 的掺杂能最有效地将 LiBH_4 的脱氢温度从 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 降低到 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.4 电子结构分析

4.4.1 电荷分布

实验研究表明，TM 掺杂有助于显著降低 LiBH_4 的脱氢温度，为解释这一现象，诸多研究已经开展关于 Ti, Fe, Co, Ni, Cu 等掺杂 LiBH_4 体系的 DFT 计算^[43, 89, 90]。尽管这些研究从不同的微观角度解释了 TM 掺杂对 LiBH_4 脱氢的促进作用，但仍存在两方面不足：一方面，缺少了与实验相匹配的数据支撑和系统性分析；另一方面，尚未建立一种可统一解释 TM 掺杂内在机制的有效描述符。因此本节将系统探讨 TM 掺杂对 LiBH_4 脱氢性能的内在提升机制，并寻

找能够刻画 TM 掺杂的合理描述符。与引入 Li 缺陷时的分析相似，本节首先从电荷分布入手，研究 TM 掺杂后对 LiBH_4 中 BH_4 基组电荷的分布。如图 4-15 a) 所示，掺杂 TM 后，整个体系内 BH_4 基组的电荷分布整体趋于更负，表明 TM 掺杂使得整个体系的 BH_4 基组都带有更多的负电荷。与 Li 缺陷导致的电荷分布广泛不同，TM 掺杂后使得 BH_4 基组的电荷主要集中在保持在 $-2.35 \sim -2.22$ e 内，呈现出更为集中和稳定的分布特征。

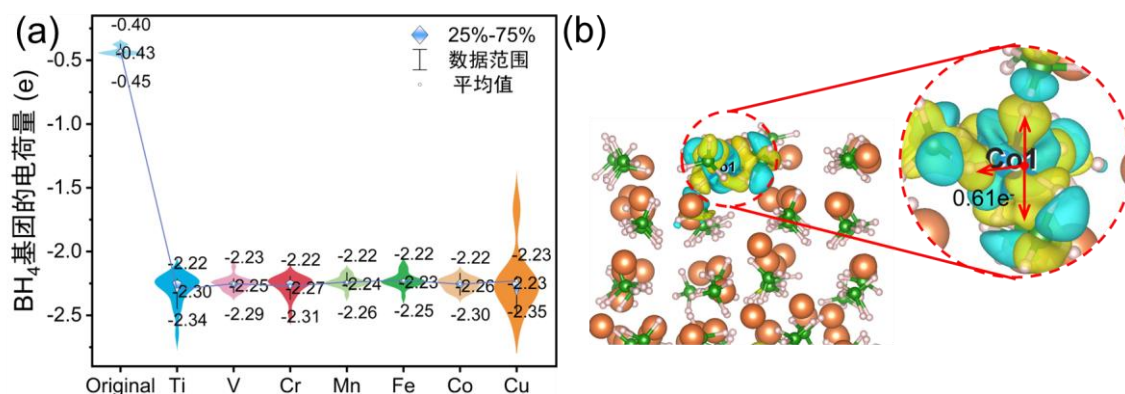


图 4-15 a)TM 掺杂 LiBH_4 时 BH_4 基组的电荷分布情况；b)Co 掺杂 LiBH_4 时电子密度差图

为了进一步明确掺杂体系中电子的转移方向，本文绘制了 TM 掺杂体系的电子密度差图，如图 4-15 b)和图 4-16 所示。从电子密度差图中可以直观展现出 TM 与周围 BH_4 基组之间的电荷的转移情况，以及电子在空间中的分布情况。

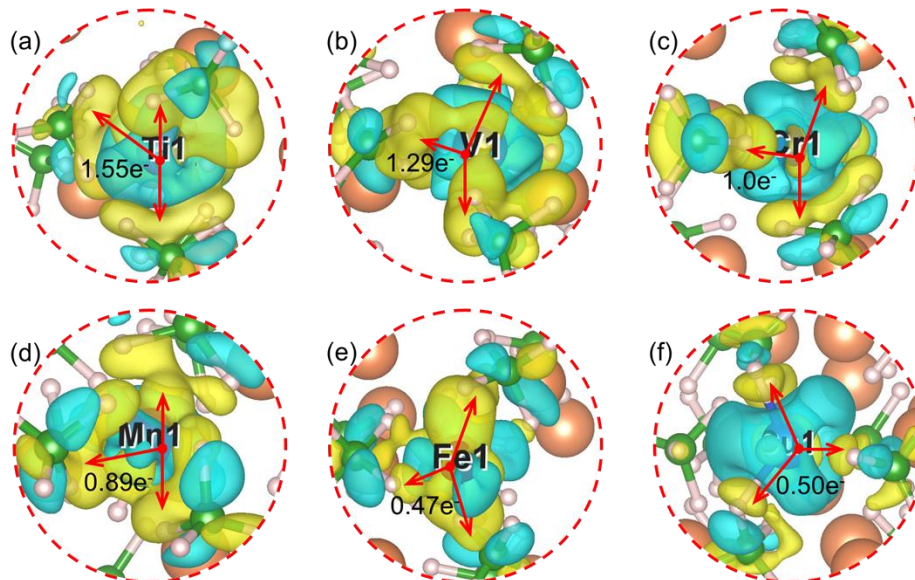


图 4-16 a)-f)Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Cu 掺杂 LiBH_4 时电子密度差图

电子密度差图的等值面取 $0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ，其中青色的区域代表该区域电子密度减少，黄色区域代表该区域电子密度增加。如图所示，TM 原子表面呈现出青色等值面，表明 TM 原子失去大量的电子，而其周围的 B-H 键上则显示着黄色等值面，说明 B-H 键上会得到电子。图中红色箭头表示着电子的转移方向，

可以看出掺杂 TM 会诱导电子从金属原子转移到 B-H 键上，这与前人结论相一致^[89, 91]。此外，图中还标注了 TM 掺杂后对应的电子转移量，结果表明 Ti 掺杂导致的电子转移量最高，为 $1.55 e^-$ 。而 Fe 掺杂对应的电子转移量最小吗，仅为 $0.47 e^-$ 。这一趋势与图 4-15 a) 中电荷分布结果相一致：Ti 掺杂导致 BH_4 平均电荷最大（即越负），Fe 掺杂导致 BH_4 基组平均电荷最小。

4.4.2 共价键轨道相互作用分析

在明确了 TM 掺杂导致的电子转移方向后，发现该现象与引入 Li 缺陷时的电子行为完全相反：Li 缺陷使得 B-H 键失去电子，而 TM 掺杂使 B-H 键得到电子，这也与前文的理论预期一致。然而，目前有关 TM 掺杂对 $LiBH_4$ 脱氢性能的提升机制仍缺乏系统的解释。因此，为了进一步揭示电子转移对 $LiBH_4$ 脱氢性能的影响机制，本章利用 COHP 方法对比了纯 $LiBH_4$ 和 TM 掺杂时的 $LiBH_4$ 中 B-H 键的轨道占据情况，如图 4-17 和图 4-18 所示。考虑到上文中 Co 掺杂体系展现出最低的脱氢能垒，因此本文首先选取 Co 掺杂为代表进行详细介绍。

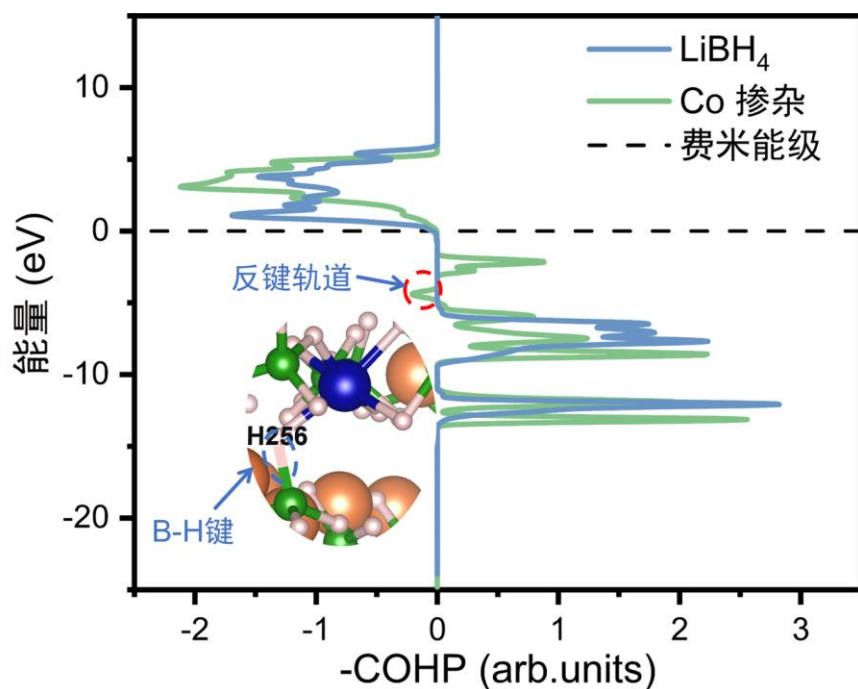


图 4-17 纯 $LiBH_4$ 和 Co 掺杂时的 $LiBH_4$ 结构中 B-H 键的 COHP 对比图

图中左下角展示了对应的 B-H 键结构图，其中红色虚线圈中表示 Co 掺杂而引起 B-H 键中被占据的反键轨道。由于 COHP 为正代表反键作用，为负代表成键作用，这与正常认知相违背，因此本文绘图选取 -COHP 为横坐标，以便更直观地理解成键与反键行为。相对于纯 $LiBH_4$ 而言，Co 掺杂时会引起 B-H 键中部分电子填充反键轨道，从而削弱 B-H 键强度，这进一步解释了 B-H 键得到电子而被削弱的内在原因。其余 6 种金属掺杂对应的 COHP 曲线对比图如图

4-18 所示, 结果表明, 不同的金属掺杂均在一定程度上导致反键轨道的形成, 但其强度存在明显差异, 这与前人研究结论一致^[89]。

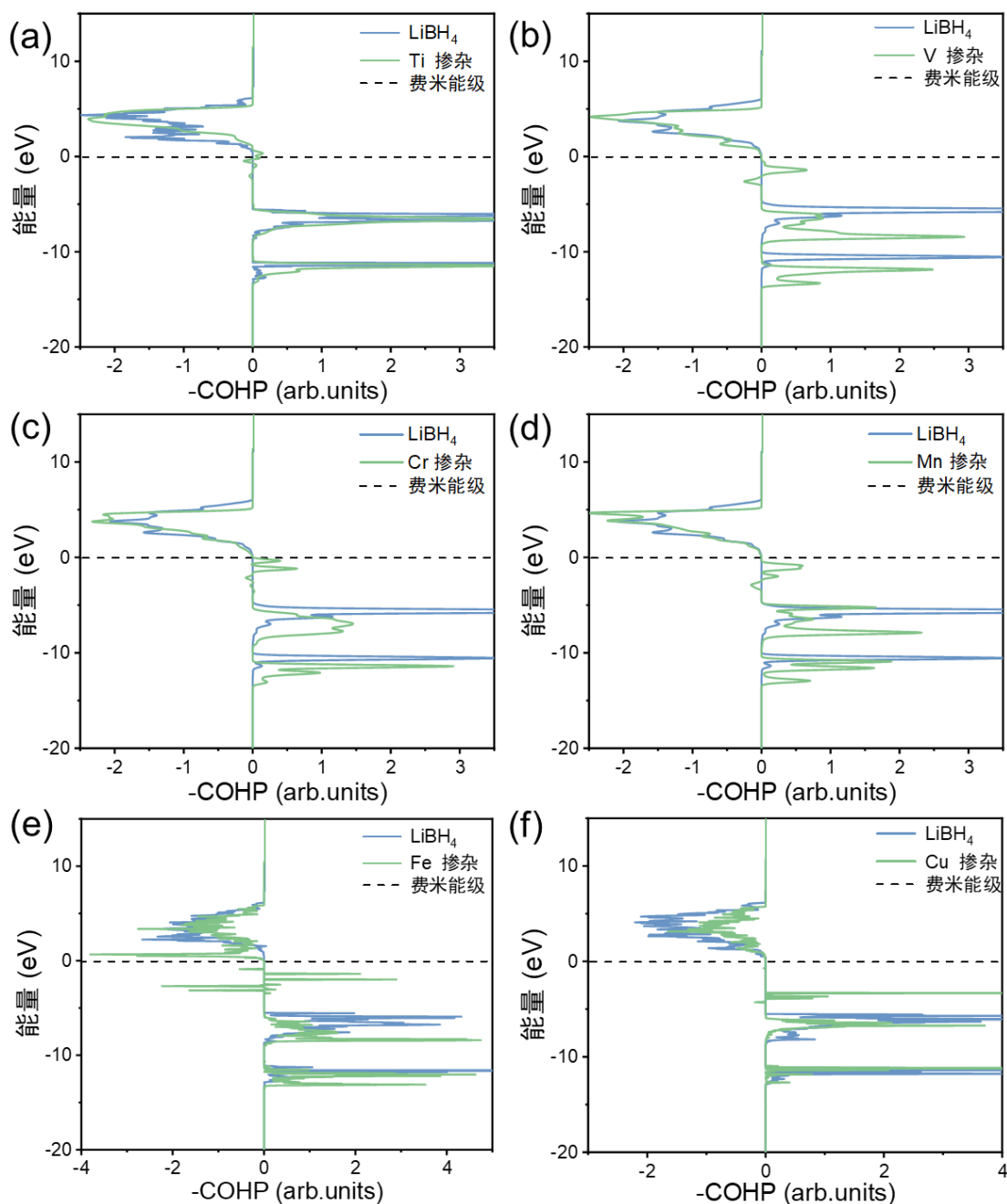


图 4-18 纯 LiBH_4 和 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu 掺杂 LiBH_4 结构中 B-H 键的 COHP 对比图

将上述 COHP 曲线进行积分可以得到 ICOHP, 其相反数 (-ICOHP) 可以用于量化 B-H 键的强度。为了进一步定量分析 TM 掺杂导致电子占据反键轨道对 B-H 键强的影响, 本文计算了纯 LiBH_4 和 TM 掺杂时的 LiBH_4 结构中所有 B-H 键的 -ICOHP 值, 结果分布图如图 4-19 a) 所示。结果表明, 纯 LiBH_4 的 -ICOHP 值集中分布在 5~5.6 eV 内, 表明体系内 B-H 键整体为强键。而在掺杂 TM 后,

体系内 B-H 键的-ICOHP 范围明显扩大, 而且整体往更小的-ICOHP 值偏移, 说明掺杂引起了 B-H 键强度的显著削弱, 这与前人研究一致^[89]。

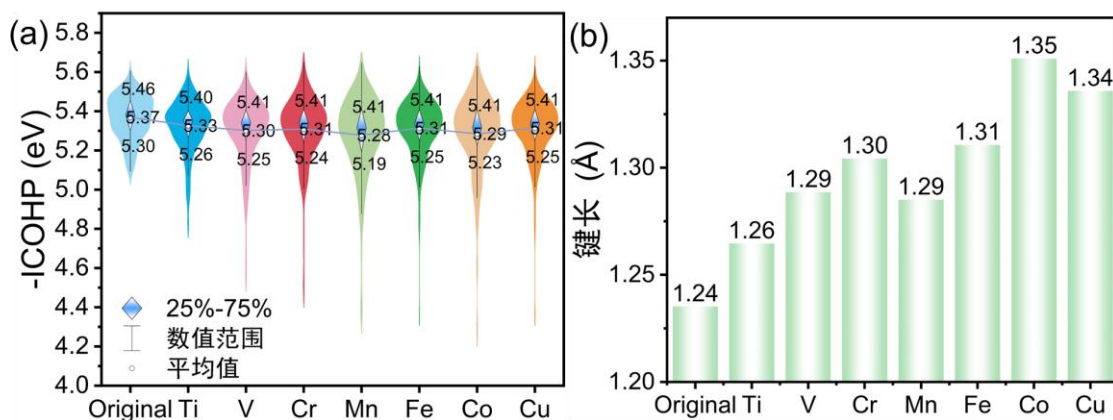


图 4-19 纯 LiBH_4 和掺杂 TM 时的 LiBH_4 结构中 a)B-H 键的-ICOHP 分布 b)最大 B-H 键长统计图

此外, 为了进一步验证 TM 掺杂后对 B-H 键长度的影响, 本章统计了掺杂 TM 后体系内 B-H 键的最大键长, 如图 4-19 b)所示。结果表明, 初始结构中最大 B-H 键长为 1.24 Å, 而掺杂 TM 后体系中 B-H 键的最大键长均明显增大, 从而表明该 B-H 键强度被削弱, 这与上文的-ICOHP 分析结论一致。此外, 在 Co 掺杂体系中, 最大 B-H 键长为 1.35 Å, 且对应的-ICOHP 值最小。表明该 B-H 键的键强最弱, 最容易发生 B-H 键断裂, 这与能垒计算中 Co 掺杂具有最低能垒相一致。

本节从电子结构角度出发, 系统地分析了 TM 掺杂导致 LiBH_4 能垒显著降低的内在原因。研究表明, TM 元素由于自身带有更高的价电子数, 在代替 Li 原子后, 其多余的电子会向 B-H 键上转移, 从而使得 BH_4 基组都带有更多的负电荷。进一步 COHP 分析发现, B-H 键得到的电子会占据反键轨道, 从而弱化 B-H 键强, 并且同时会导致部分 B-H 键长度增加, 最终促进脱氢。

4.4.3 分子动力学模拟

为了从动态角度深入分析 TM 掺杂对于 LiBH_4 脱氢性能的影响, 本节对比纯 LiBH_4 与 Co 掺杂 LiBH_4 在 1 100 K 条件下使用 AIMD 模拟所得结果, 如图 4-20 所示。图中纵坐标表示 H 原子的均方位移, 横坐标为模拟时间。图中蓝色曲线代表纯 LiBH_4 材料中 H 原子运动状态, 绿色曲线代表加入 Co 掺杂后 H 原子的运动状态, 并分别选取了 $t=0, 5, 10$ ps 三个时刻对应的结构来对比 AIMD 过程中的结构变化, 红色球体代表模拟过程中发生脱离的 H 原子。模拟结果表明, 纯 LiBH_4 体系中 H 原子位移随着时间的变化比较小, 整体结构正在从有序

向无序结构发生演变。而在 Co 掺杂体系时，H 原子的位移显著增大，说明其结构中 H 的迁移能力更强，动力学活性更高。

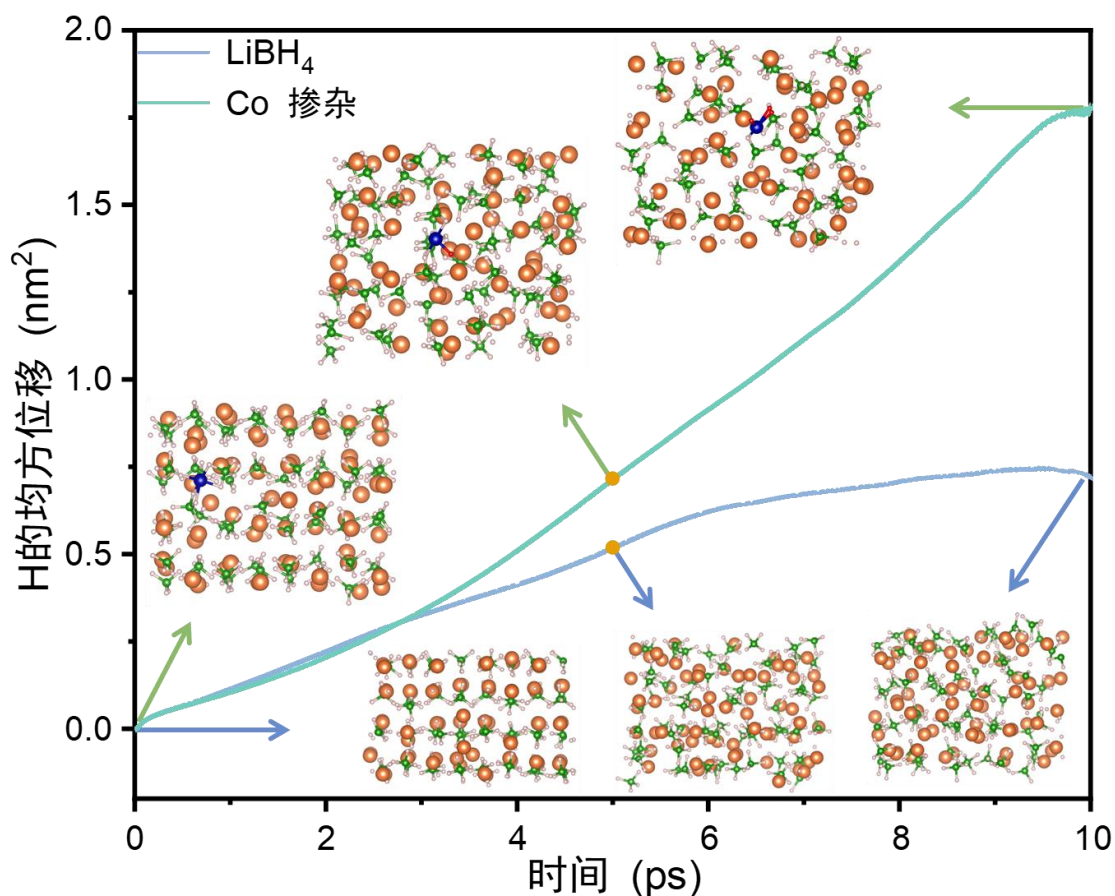


图 4-20 分子动力学模拟结果

从结构图演变可以发现当模拟进行到 5 ps 时，Co 掺杂体系发生一个 B-H 键的断裂。当模拟到 10 ps 时，三个 B-H 键发生断裂。正是由于 B-H 键的断裂，才导致 Co 掺杂时 H 原子的位移明显增大，这一现象进一步解释了 Co 掺杂可以降低 LiBH₄ 脱氢能垒的原因。

4.5 对比 Li 缺陷和掺杂 TM 的不同提升机制

通过上述分析可以得出，对于 LiBH₄ 来说，Li 缺陷与 TM 掺杂体系是通过两种不同的机制促进 B-H 键弱化及脱氢能垒的降低。Li 缺陷通过使 B-H 键失去电子，从而弱化共价键作用，最终促进 LiBH₄ 脱氢。而 TM 掺杂则是将金属原子上的电子转移到 B-H 键上，并使这些电子会占据 B-H 键的反键轨道从而弱化 B-H 键的强度，最终促进脱氢。为进一步阐明两种促进机制的差异，并为 TM 掺杂体系寻找一个合理的描述符，根据上述分析表明，TM 掺杂导致 B-H 键的 ICOHP 发生变化。因此，本节通过定量分析 B-H 键的 ICOHP 来对 Li 缺

陷和 TM 掺杂体系进行对比研究，如图 4-21 所示。图中展示了 Li 缺陷与 TM 掺杂体系中脱氢能垒与-ICOHP 值的关系。

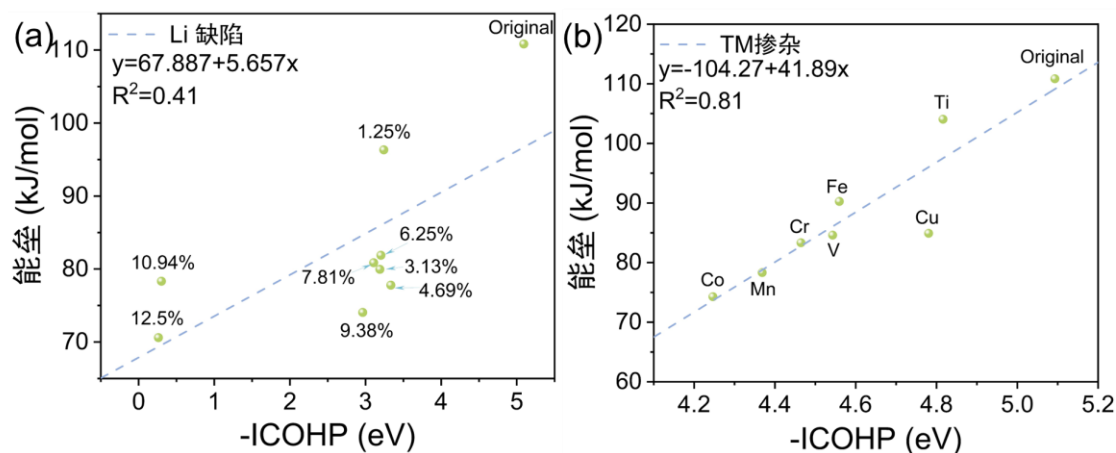


图 4-21 a) Li 缺陷与 b) TM 掺杂体系中脱氢能垒与-ICOHP 值的关系

在 Li 缺陷的体系中，拟合曲线的 $R^2=0.41$ ，表明脱氢能垒与-ICOHP 值之间的线性关系较弱，这意味着对于 Li 缺陷而言，反键轨道占据并非主导因素。而根据前文分析可知，Mayer 键级与 Li 缺陷浓度以及脱氢能垒与 Mayer 键级之间均存在显著的线性关系，这表明 B-H 键中共价电子数的减少才是 Li 缺陷存在时弱化 B-H 键强度的关键因素。在 TM 掺杂体系中，脱氢能垒与-ICOHP 值呈现显著的正相关性，即随着-ICOHP 值降低（B-H 键强度减弱），脱氢能垒也会随之下降，这一规律验证了掺杂体系中反键轨道电子占据是促进 LiBH_4 脱氢的主导因素。上述图形的差异再次证明了 Li 缺陷与 TM 掺杂体系的促进机制存在本质区别。

4.6 本章小结

在上一章分析 LiBH_4 的脱氢机理时发现，Li 原子的迁移对 LiBH_4 脱氢有促进作用。因此本章节探索通过调控 LiBH_4 中 Li 原子的结构后对脱氢性能的影响。本章主要从两个方面进行研究：一方面引入 Li 缺陷；另一方面通过 TM 掺杂替换 Li 原子。本章首先研究 Li 缺陷对于 LiBH_4 脱氢性能的影响，并通过电子结构分析进一步挖掘其内在的提升机制。此外，文献中表明 TM 掺杂是改善 LiBH_4 脱氢性能的有效手段，但目前对于 TM 掺杂的内在提升机制尚不明确，并且相关研究较少。因此，本章将通过 DFT 计算掺杂 TM（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Cu）的七种体系，并通过电子结构分析进一步探讨其内在机制。研究表明，Li 缺陷与 TM 掺杂通过两种不同机制实现 B-H 键弱化及脱氢能垒降低，并分别找到描述其提升 LiBH_4 脱氢性能的描述符。本章得到的主要结论如下：

（1）相对于表层 Li 缺陷而言，内部 Li 缺陷的形成能较低，表明内部更容

易形成缺陷，但不同位置的 Li 缺陷对脱氢能垒影响不大。通过对比 BH_4 基组的电荷量以及 B-H 键的 Mayer 键级与脱氢能垒的关系，发现 Mayer 键级的大小与脱氢能垒具有更显著的线性关系。

(2) 能垒计算结果表明，Li 缺陷和 TM 掺杂均是改善 LiBH_4 脱氢性能的有效措施，分别可以将 LiBH_4 脱氢能垒从 110.84 kJ/mol 降低至 70.6 kJ/mol 和 74.28 kJ/mol。通过分析发现，脱氢能垒和 Li 缺陷浓度之间存在显著的线性关系，而且在 Li 缺陷浓度较低时，能垒变化较为明显；而浓度较高时，变化区域平缓。在 TM 掺杂体系时，Co 掺杂时的脱氢能垒最低，这一结论与实验中得到的 CoCl_2 掺杂要比 MnCl_2 和 FeCl_2 更有效地降低 LiBH_4 脱氢温度相一致。

(3) AIMD 模拟结果表明，Li 缺陷和 TM 掺杂都会导致 B-H 键的断裂，从而引起 H 原子的快速迁移。本章从动力学的角度分析了 Li 缺陷和 TM 掺杂导致的脱氢现象。

(4) 在 Li 缺陷体系中，内在的提升机制是电子从 BH_4 基组向 Li 缺陷转移，从而减少 B-H 键的共享电子对数目，进而削弱共价键强度，最终促进脱氢。

(5) 在 TM 掺杂体系中，内在的提升脱氢机制是导致电子从掺杂金属向 BH_4 基组转移，这一结论与前人研究一致。通过 COHP 分析发现，得到的电子占据 B-H 键的反键轨道，进而弱化键的强度，最终促进脱氢。

(6) Li 缺陷和 TM 掺杂分别导致了两种不同的电子转移方向，这两种电子迁移方向的差异从根本上揭示了不同策略对 LiBH_4 储氢体系脱氢动力学的差异化提升机制。此外，本章分别为 Li 缺陷和 TM 掺杂确立了描述其提升 LiBH_4 脱氢性能的描述符：Mayer 键级和 ICOHP。

第 5 章 催化对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制

上一章节研究了 Li 缺陷和 TM 掺杂对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制。研究表明, Li 缺陷使 B-H 键失去电子而弱化 B-H 键的共价作用, 进一步削弱键强, 促进脱氢。TM 掺杂使得 B-H 键得到电子, 但得到的电子占据 B-H 键的反键轨道从而削弱成键, 最终促进脱氢。然而, 目前关于催化剂对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制尚缺乏深入研究。

因此本章重点研究催化剂对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制。本文选择活性中心单一的单原子催化剂 (SACs-TM) 作为催化剂模型, 系统研究催化剂对 LiBH_4 的催化作用。本章构建了 8 种 SACs 催化剂以及 LiBH_4 /SACs 的异质结模型。为进一步探究不同 SACs 的催化性能, 对 8 种异质结材料开展电子密度差、ELF 和 Mayer 键级等电子结构分析, 以揭示不同 SACs 催化对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制。

5.1 引言

单原子催化剂通常由发生反应的活性中心与载体两部分构成, 其中活性中心通过改变反应物分子的电子分布来活化它们, 同时可以改善结构稳定性。氮掺杂石墨烯材料因其表面活性高、高电导性等优点被常用来作催化剂载体。分散的金属原子固定在氮掺杂石墨烯材料 (N-C) 中, 并且通常与比邻的氮原子形成四个配位键 ($\text{M-N}_4\text{-C}$)。SACs 因其在电化学反应中的优异催化性能而备受关注, 而这些材料的催化效率与其电子结构密切相关, 电子结构又因金属类型、配位原子和周围环境而异。TM 和氮掺杂的碳复合物 ($\text{TM-N}_4\text{-C}$, 其中 $\text{TM}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 等) 被 zhang 等人^[92]首次提出并揭示了其在许多领域内具有非常大的发展潜力。在 2015 年, Y.C.Lin^[93]通过理论计算和低压 STEM 技术研究了 SACs, 发现 TM 元素 Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe 更倾向于与氮掺杂石墨烯中的缺陷点结合。在氮掺杂石墨烯的情况下, Liu 等人^[94]通过第一性原理计算为研究 Fe-N_4 催化剂的氧还原反应 (ORR) 活性提供了理论依据, 同时也为提高 $\text{Fe-N}_4\text{-C}$ 催化剂的活化性能做了铺垫。Zhao 等人^[95]发现通过调控中心金属原子、配位原子、环境原子和客体基组可以提高单原子催化剂固有电催化 ORR 活性, 并且发现还原活性能力大小的顺序为 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni}$ 。

随着越来越多理论与实验成功设计与制备 $\text{TM-N}_4\text{-C}$ 催化剂, 这些催化剂因其特殊的电子结构和孔洞结构逐步成为近阶段催化领域的研究热点。然而, 固态储氢材料中关于 $\text{TM-N}_4\text{-C}$ 催化剂的讨论相对较少, 尤其是 LiBH_4 体系。于是

本文将 SACs 与 LiBH_4 相结合，研究 SACs 对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制。

5.2 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结构型

为了研究 SACs 催化剂对于 LiBH_4 脱氢性能的影响，本章选取表面能为 0.347 J/m^2 的(002)表面为主要研究对象^[96]，并且该表面在前述能垒的计算中展现出最低的能垒。为成功构建 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结构，本章基于单原子催化剂的晶格矢量，将 $\text{LiBH}_4(002)$ 构建为 2×3 超晶胞结构。接着将石墨烯由初始的六方晶胞转换为四方晶胞，并调整其尺寸为 $14.76 \times 17.04 \text{ \AA}$ ，以降低晶格失配率，最终二者晶格失配率仅为 0.98% ，远小于 5% 的要求，满足构建异质结的条件。基于实验中广泛报道的典型 SAC 结构^[97]，8 种 TM 单原子被嵌入到有缺陷的石墨烯表面的 N_4 位点，对应的 8 种 SACs 构型完全优化后的结构如下图 5-1 所示。

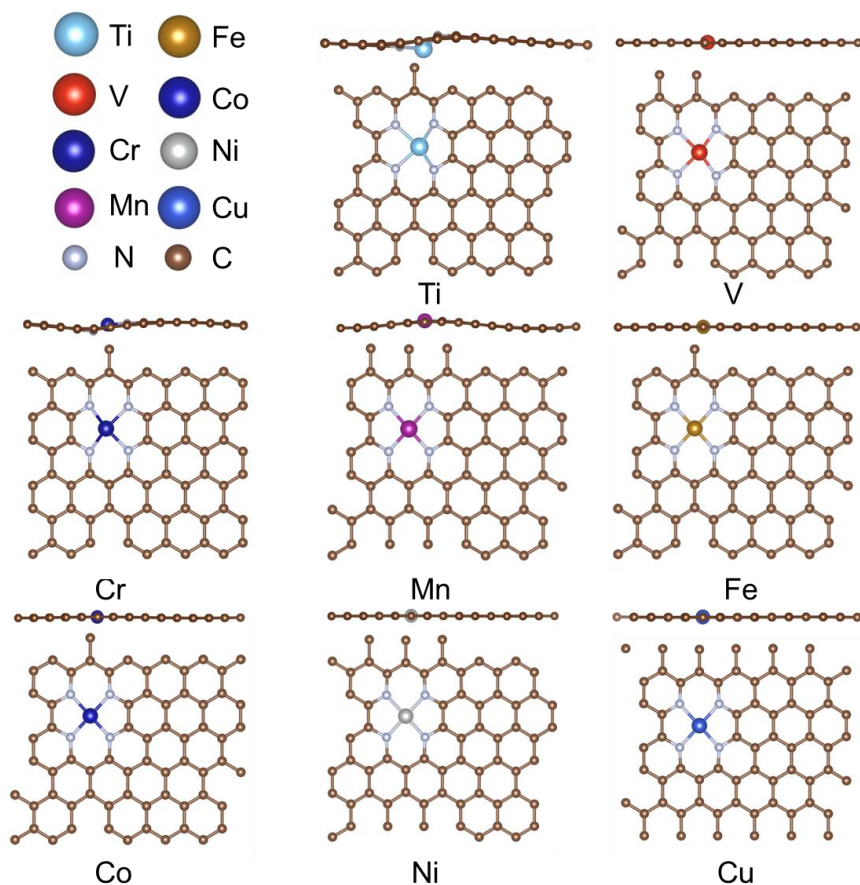


图 5-1 单原子催化剂 SACs 构型图

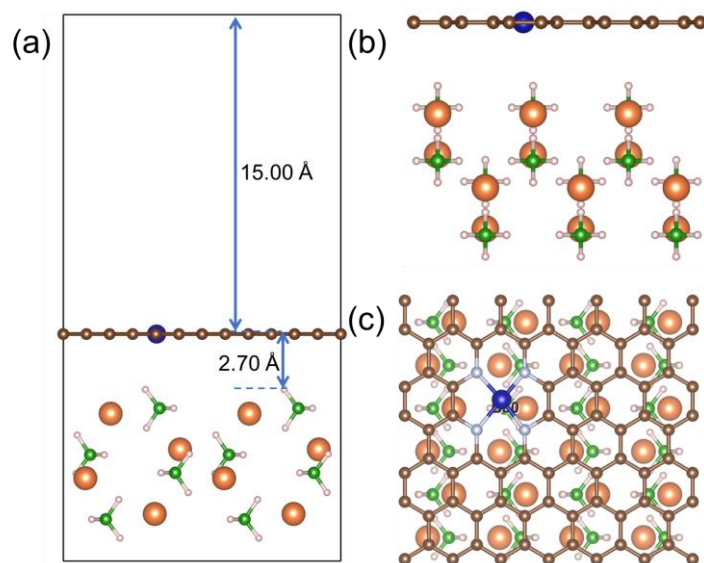
结果表明，8 种单原子催化剂的基底均采用 N_4 掺杂的石墨烯，并将 TM 原子负载到 N_4 位点的中心位置。8 种构建完成的单原子催化剂经过结构优化后，其几何结构均发生了不同程度的变化，主要体现在 TM 原子与基底平面产生了高度差以及 C 原子发生周期性偏移。其中，Ti、Cr、Mn 三种 TM 原子相对基

底的高度差较为显著: Ti 和 Cr 金属是向下凹陷, 而 Mn 金属则向上凸处于表面。为确定异质结材料各组分之间的最佳间距, 本章以 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Cu}$ 为代表结构, 通过调节 SAC-Cu 和 LiBH_4 表面之间的层间距进行优化, 获得不同间距下的能量和几何信息, 具体计算数据统计在表 5-1 中。

表 5-1 异质结在不同层间距下的能量统计表

优化前层间距 ($\text{\AA}$)	优化后金属与基底间距 ($\text{\AA}$)	优化后层间距 ($\text{\AA}$)	能量 (a.u.)
2.5	2.566	1.763	-769.082
2.7	2.710	1.609	-769.104
2.9	2.758	1.986	-769.103
3.1	2.782	1.932	-769.065
3.3	2.705	1.471	-769.087
3.5	2.713	1.619	-769.104
3.7	2.766	1.932	-769.102
3.9	2.736	1.909	-769.071
4.4	2.747	1.855	-769.076

结果表明, 优化后的金属与基底之间的垂直距离稳定在 $2.7 \text{ \AA}$, 而整体层间距的变化幅度比较大, 难以作为界面构建的可靠参考。因此, 本文确定 $\text{LiBH}_4(002)$ 基底和 SACs 之间的最佳距离为 $2.7 \text{ \AA}$, 并且此时对应的能量为 -769.104 a.u. 是测试结构中的最低值, 表明该结构最稳定, 最终异质结的模型如图 5-2 所示。图中蓝色球体代表 TM, 其周围的银白色球体为配位的 N 原子。为了防止 Z 方向周期性影响, 在异质结构型引入一个 $15 \text{ \AA}$ 的真空层。


 图 5-2 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结构型图。a)主视图, b)侧视图, c)俯视图

为了分析催化剂以及异质结构型的稳定性，本章分别计算了 SACs 以及整体 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结的结合能（表 5-2）。计算结果显示，所有的结合能均是负值，表明所构建的 SACs 以及异质结均具有良好的化学稳定性。

表 5-2 催化剂以及异质结构型的结合能统计表

金属	催化剂结合能 (a.u.)	异质结结合能 (a.u.)	异质结能量 (a.u.)
Ti	-0.134	-0.271	-769.082
V	-0.071	-0.234	-769.104
Cr	-0.06	-0.237	-769.103
Mn	-0.134	-0.168	-769.065
Fe	-0.102	-0.179	-769.087
Co	-0.105	-0.144	-769.104
Ni	-0.101	-0.16	-769.102
Cu	-0.06	-0.147	-769.071

此外，对所有的异质结构型进行了结构优化，如图 5-3 所示。结果表明，SACs 经过结构优化后均会偏离原始平面出现不同程度的弯曲。部分金属原子（Ti、V、Cr、Fe）朝向 LiBH_4 一侧偏移，其中 V 原子的偏移最为显著；而 Mn、Co、Ni、Cu 都向远离 LiBH_4 一侧偏移。为更清晰展示金属原子弯曲程度的变化，图中标记了各金属原子的偏移距离。金属原子朝远离 LiBH_4 方向偏移的构型，其金属原子与 LiBH_4 之间的相互作用可能减弱，从而弱化其催化性能。

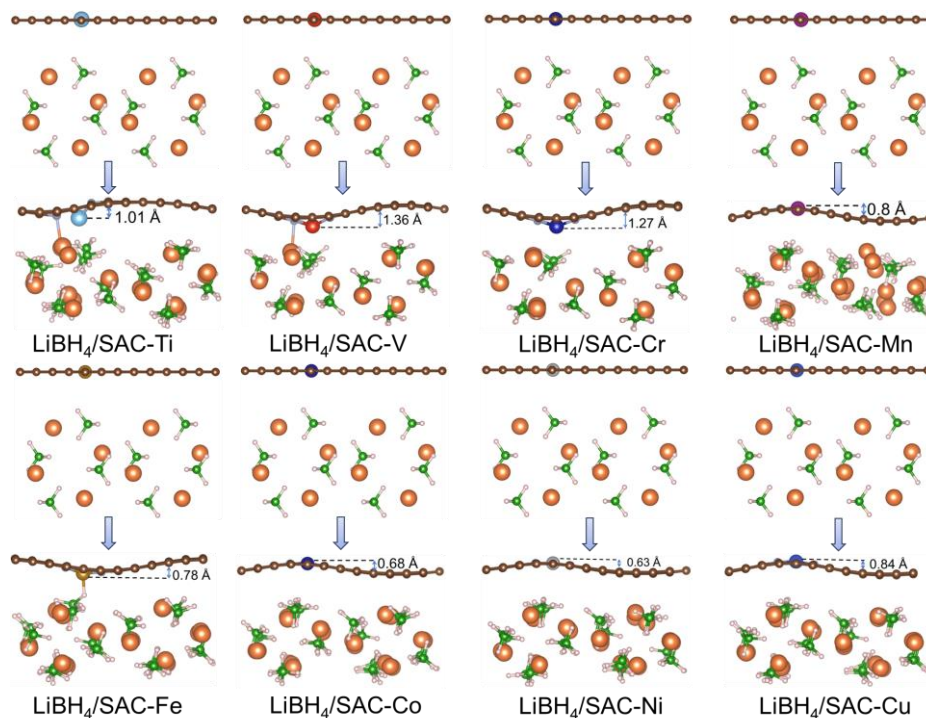


图 5-3 优化前后的 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结构型图

因此,本文初步预测 SAC-Ti、V、Cr、Fe 构型展现出良好的催化性能。值得注意的是,优化结构显示 Fe 原子在向下偏移的过程中与 BH_4 基组的 H 原子发生相互作用而成键,导致 B-H 键被显著拉长。据测量结果显示此时 B-H 键长为 $1.3 \text{ \AA}$,要远大于 LiBH_4 的平均键长: $1.22 \text{ \AA}$ 。这一现象也将会在下文结合电子结构分析进一步讨论。

5.3 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结能垒的计算与分析

为了进一步分析 SACs 对于 LiBH_4 脱氢性能的影响,本章以纯 LiBH_4 作为参照。首先通过 PMF 算法计算了 8 种异质结构型的脱氢能垒,计算结果如图 5-4 所示。

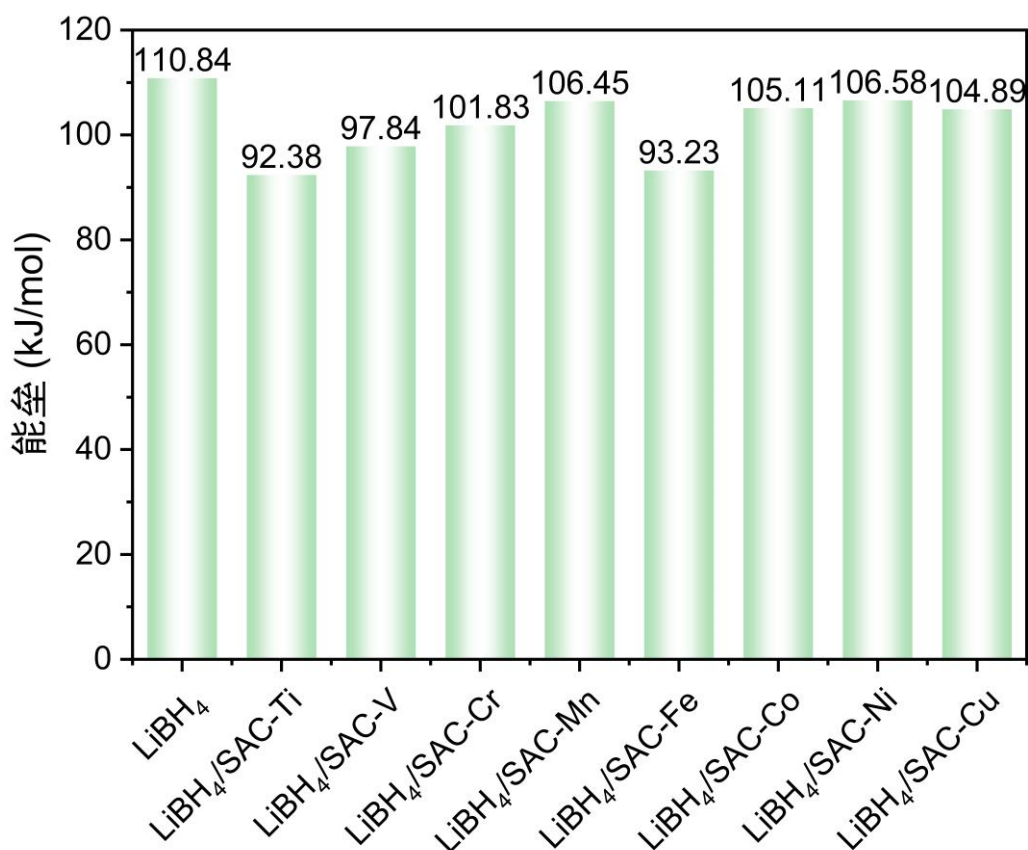


图 5-4 纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 结构的脱氢能垒

计算结果表明,8 种异质结材料的脱氢能垒均低于纯 LiBH_4 ,说明本文研究的所有催化剂对于 LiBH_4 脱氢有着一定的促进效果。其中 Ti、V、Cr、Fe 催化剂有着较为显著的催化作用,而 Mn、Co、Ni、Cu 催化剂的催化效果较弱,仅能使 LiBH_4 的能垒降低 5 kJ/mol 左右。从能垒结果来看,Fe 催化效果要远高于 Mn、Co、Ni、Cu。这一结论与实验^[95]中报道的 Fe 的催化活性要高于 Mn、Co、Ni、Cu 相一致,进一步验证本研究的合理性。此外,这一现象与上文结

构优化后 TM 的移动趋势呈现一致性：结构优化后朝向 LiBH_4 方向移动的 TM 原子催化效果较好，反之较弱。结构分析表明，Fe 催化剂在优化后会与一个 H 原子形成共价键，从而拉长 B-H 键，对应的能垒计算结果也表明 Fe 催化剂具有较强的催化活性。

为讨论 B-H 键长是否能够作为 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 体系催化活性的描述符，本章选取了 TM 正下方的 BH_4 基组作为研究对象，统计了 B-H 键的平均键长，由于基组中 B 序号为 80，所以将其记作 B_{80}H_4 ，如图 5-2 中的俯视图所示，并将键长结果统计在表 5-3 中。结果表明，从平均键长来看，SAC-Mn、Co、Ni、Cu 体系中 B-H 键的平均键长几乎无明显变化。而 SAC-Ti、V、Cr、Fe 体系中 B-H 键发生一定程度的拉长，这与能垒结论相一致。在能垒计算结果显示，Ti 催化剂的催化效果要比 Fe 催化更好，但是在 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Fe}$ 体系中 B-H 的平均键长又大于 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Ti}$ 的。这一现象说明，B-H 键长并不能作为衡量该体系脱氢能垒的有效描述符。为进一步揭示 SACs 的催化提升机制，下文将从电子结构层面进一步挖掘 SACs 与 LiBH_4 之间的关系。

表 5-3 不同 SACs 催化下 B_{80}H_4 的键长以及平均值变化

	LiBH_4 (Å)	Ti (Å)	V (Å)	Cr (Å)	Mn (Å)	Fe (Å)	Co (Å)	Ni (Å)	Cu (Å)
$\text{B}_{80}\text{-H}_{86}$	1.226	1.240	1.237	1.230	1.226	1.301	1.219	1.221	1.221
$\text{B}_{80}\text{-H}_{92}$	1.235	1.190	1.208	1.215	1.220	1.211	1.227	1.225	1.227
$\text{B}_{80}\text{-H}_{44}$	1.214	1.231	1.212	1.217	1.225	1.213	1.223	1.216	1.219
$\text{B}_{80}\text{-H}_8$	1.213	1.241	1.246	1.257	1.218	1.232	1.219	1.224	1.223
平均值	1.222	1.225	1.226	1.230	1.223	1.239	1.222	1.225	1.222

5.4 电子结构分析

5.4.1 电子局域化函数分析

为深入理解 SACs 提升 LiBH_4 脱氢性能的机制，本节对纯 LiBH_4 和 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料进行了电子局域化函数分析 (ELF)。ELF 是研究电子结构和分析 B-H 键强度的主要工具之一^[98]。纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 的 ELF 图像对比说明了单原子催化剂对 LiBH_4 电子结构的影响。电子局域化的水平用红色和蓝色表示，红色和蓝色分别表示该区域中较高和较低电子密度。数值较高的 ELF 等值面区域，其内部电子定域性较强，通常出现在共价键、孤对电子等区域。而 ELF 数值较低的区域，电子定域性弱，其内部电子容易发生离域。纯 LiBH_4 和 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料优化后结构的 ELF 图像展示在图 5-5

中，考虑到本文研究关注的是 TM 催化对于 LiBH_4 表面的脱氢反应，因此本文选取穿过 TM 所在位置垂直平面进行 ELF 分析。

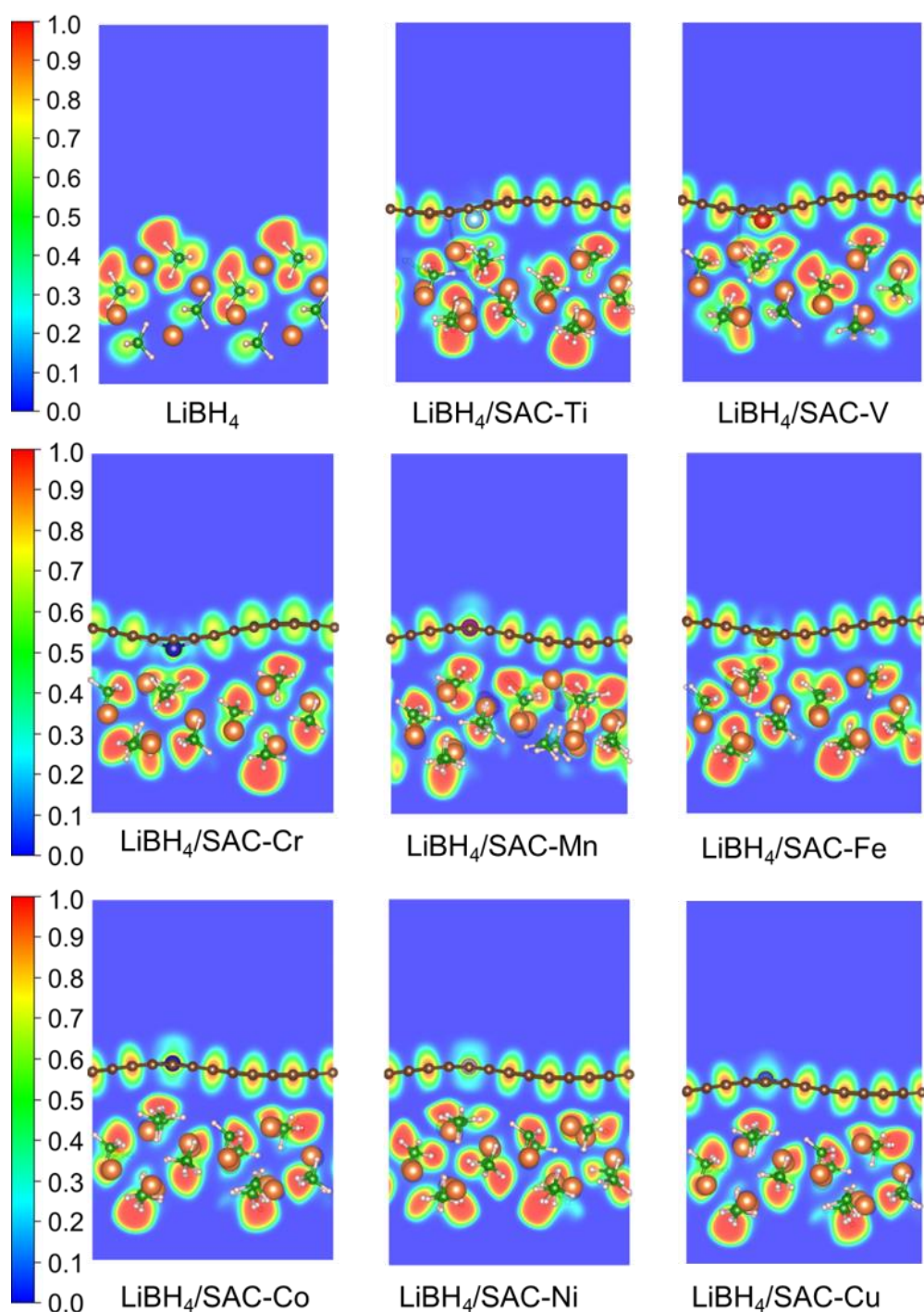


图 5-5 纯 LiBH_4 与 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结的 ELF 对比图

ELF 图显示，纯 LiBH_4 表面 H 原子周围存在显著红色区域，表明该区域内的电子高度局域，所以此处的 B-H 键结合牢固，H 原子难以脱除。与之相反，8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料中 LiBH_4 表面 H 原子周围的红色区域明显削弱，

这表明 H 原子周围的电子定域化程度下降从而导致电子数量减少, B-H 键强度被削弱。与纯 LiBH_4 相比, 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结中除了靠近 SACs 的 H 原子受到比较明显的影响外, 其他的 H 原子的定域化程度基本维持不变。值得注意的是, 在 $\text{LiBH}_4/\text{SACs-Fe}$ 体系中, Fe 和底层 LiBH_4 中的 H 原子之间存在 $\text{ELF}=0.5$ 的等值面区域, 进一步证实二者之间存在共价键作用的结论。综上所述, SACs 会弱化 LiBH_4 表面 H 原子的电子定域化程度, 从而削弱 B-H 键。

5.4.2 电子密度差分析

为了更进一步地从电子结构层面揭示 B-H 键弱化的机制, 本节对 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料进行了电子密度差分析。电子密度差图可用于直观展现出 LiBH_4 与 SACs 之间的电子转移情况, 描述电子在空间中的分布特征。本章的电子密度差分图的等值面取 $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 其中青色的区域代表电子导致电子密度减少, 黄色区域代表电子密度增加。图 5-6 展示了 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料的电子密度差图, 蓝色箭头表示的电子的转移方向, 并在图的上方标注了对应的电子转移量, 便于对电子转移强度与方向进行比较。

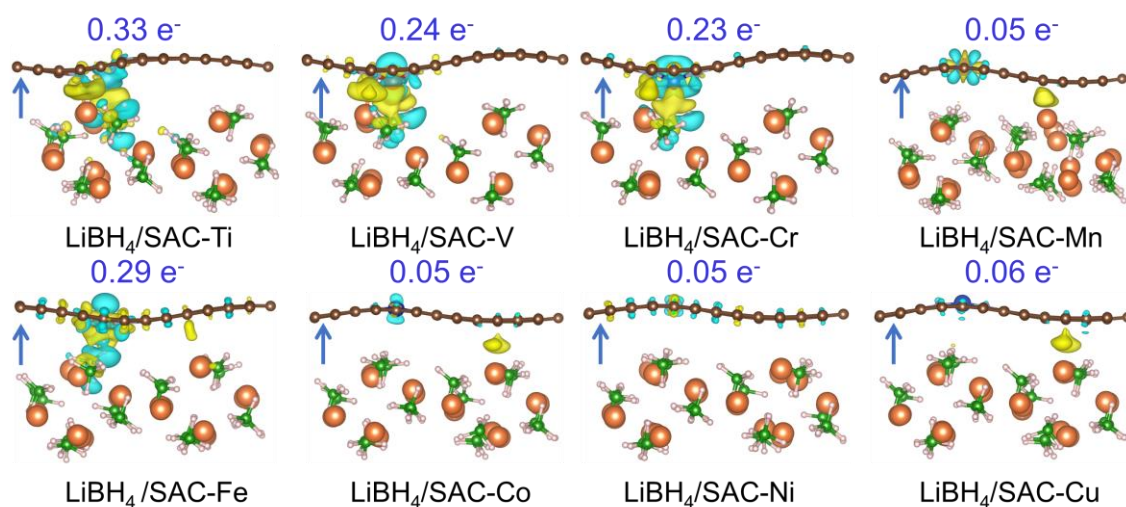


图 5-6 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结的电子密度差分图

如图 5-6 所示, 当添加单原子催化剂后, 原始的 LiBH_4 的电子分布发生改变, 尤其体现在 TM 下方的 B_{80}H_4 基组中的 B-H 键上。从图中可以观察到, SACs 下表面以及其与基底中间的空隙区域被黄色等值面所覆盖, 表明这些区域得到了电子; 而部分 B-H 键被青色等值面所覆盖, 说明 B-H 键上失去了电子, 从而弱化 B-H 键强度, 有助于降低 LiBH_4 的脱氢能垒。此外, 在 8 种 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料中, 电子均是从基底 LiBH_4 向单原子催化剂 SACs 方向转移。但不同的催化剂导致的电子转移量之间存在明显差异。通过对比 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结中的电荷转移量可以发现, $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Ti}$ 、 V 、 Cr 、 Fe 体系中电子转移量明

显高于 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Mn}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 体系。这一现象与上文计算的能垒结果一致，为了进一步讨论 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 电子转移量与脱氢能垒之间的关系，本文绘制了图 5-7 a)。

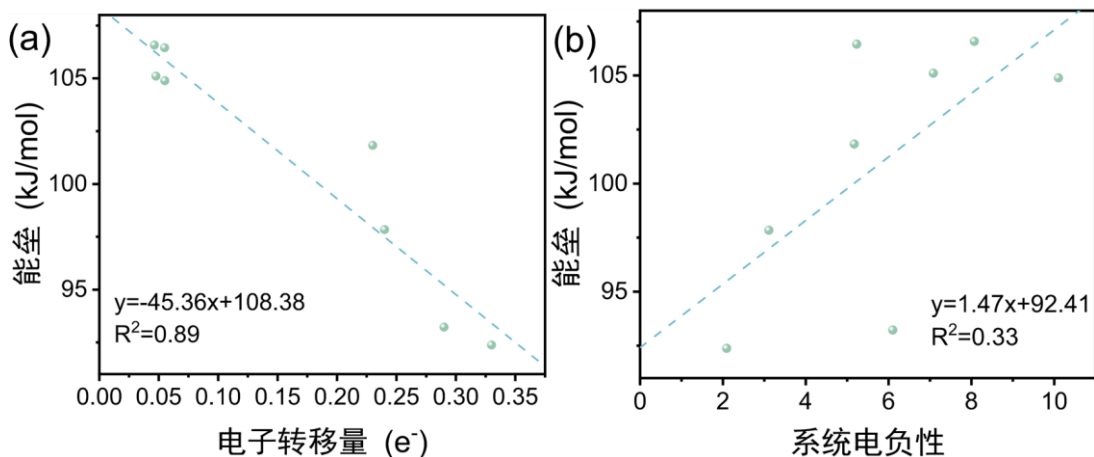


图 5-7 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料的脱氢能垒与 a) 电子转移量；b) 系统电负性之间的关系

结果表明， $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料的脱氢能垒与电子转移量之间呈现出良好的线性关系，即随着电子转移量的增加，对应的脱氢能垒显著越低。该趋势说明电子转移量可作为反应 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料催化性能的有效描述符，这与组内关于 MgH_2/SACs 的研究结论一致^[73]。

由于组内先前研究表明 SACs 对于 MgH_2 有比较显著的促进效果，并发现系统的电负性可以合理地衡量 MgH_2 的脱氢能垒^[73]。于是本文用式 2-7 计算了 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 的系统电负性，见表 5-4 所示。

表 5-4 计算系统电负性的相关参数汇总表

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
电负性	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90
d 轨道占据电子数	2	3	5	5	6	7	8	10
d 轨道总电子数	10	10	10	10	10	10	10	10
系统电负性	2.09	3.11	5.17	5.23	6.10	7.08	8.07	10.10

为了验证上述结论是否适应于 LiBH_4 体系，本文进一步将 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 的脱氢能垒与系统电负性进行线性拟合，如图 5-7 b) 所示。结果表明，二者之间呈正相关性，但此时的拟合度仅有 0.33。因此系统电负性不能够作为评估催化剂脱氢性能的有效描述符。

5.4.3 Mayer 键级分析

通过上文的电子密度差分析发现，在 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结催化体系中， B-H 键会失去电子，这一现象与上一章中 Li 缺陷引发的弱化 B-H 键强的结论一致。

为了进一步衡量 B-H 键中共享电子数量，因此本章计算了 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 中 B-H 键的 Mayer 键级，并考察其与 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结中脱氢能垒的关系。首先，本章对所有 B-H 键的 Mayer 键级进行统计，其分布情况如图 5-8 所示。

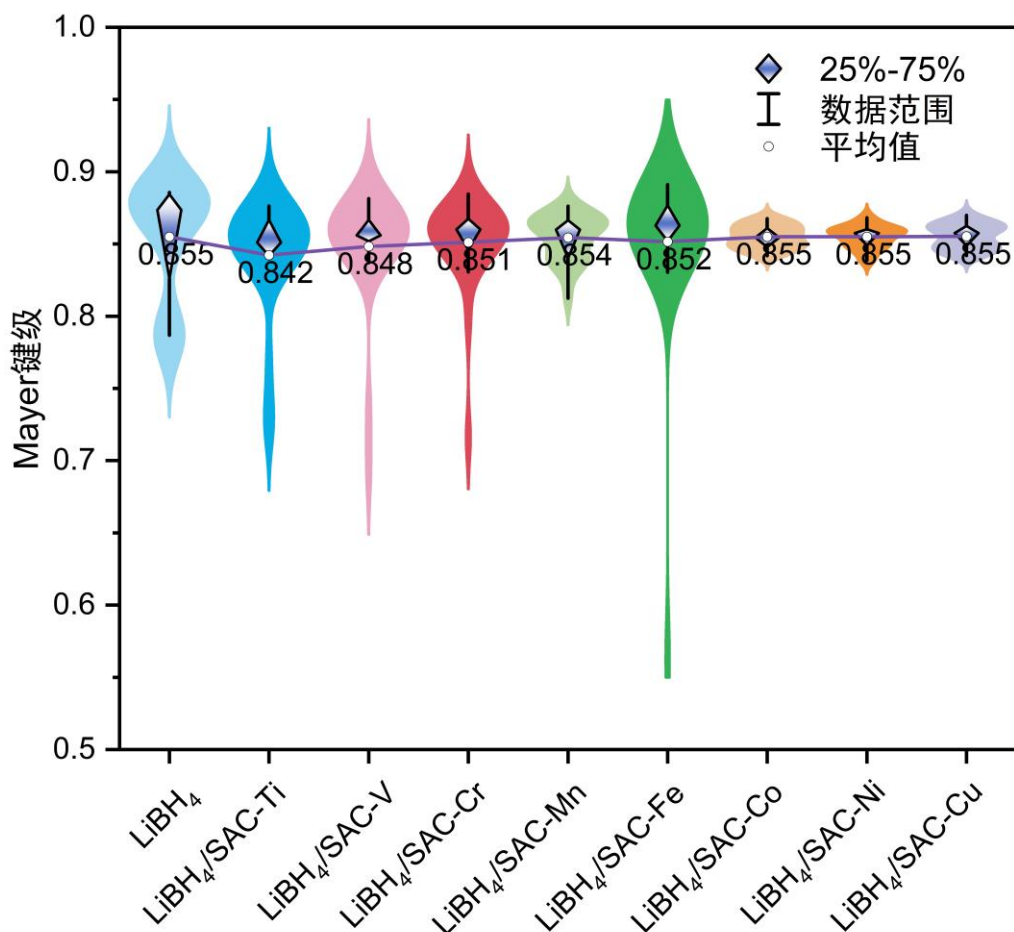


图 5-8 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 异质结材料 Mayer 键级分布图

结果表明， LiBH_4 中 B-H 键的 Mayer 键级主要分布在 0.75-0.95 之间，对于 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Mn}$ 、Co、Ni、Cu 催化体系而言，B-H 键的 Mayer 键级分布在 0.8-0.9 之间，并且其整体平均值与纯 LiBH_4 体系中的 Mayer 键级值相近。表明此时 B-H 键中电子数量变化不大，这与上述电子密度分析结果相对应。相比之下， $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Ti}$ 、V、Cr、Fe 中 B-H 键的 Mayer 键级分布范围要比纯 LiBH_4 体系更广，而且整体更倾向于向 Mayer 键级值更小的方向分布。其中 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Fe}$ 体系表现的最为显著，而且其 Mayer 键级的最小值达到 0.56。值得注意的是，这个 Mayer 键级对应的 B-H 键为 $\text{B}_{80}\text{-H}_{86}$ ，其键长为 1.3 Å，进一步验证了该键被显著削弱。从平均值上来看，虽然 $\text{LiBH}_4/\text{SAC-Ti}$ 、V、Cr、Fe 体系中的平均 Mayer 键级与 LiBH_4 体系相比存在一定差异，但是相差值最大也只有 0.01。基于上述分析，为了验证这个整体的平均键级能否合理地作为 SACs 催化 LiBH_4 体系脱氢能垒的描述符，本文进一步拟合了 $\text{LiBH}_4/\text{SACs}$ 脱氢能垒与整体 B-H

键平均键级的关系，如图 5-9 a)所示。

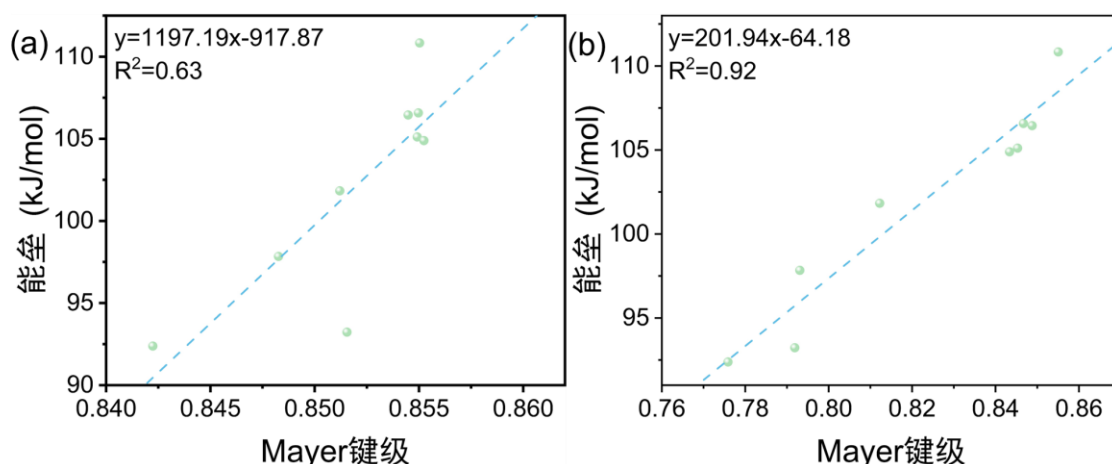


图 5-9 LiBH₄/SACs 异质结材料脱氢能垒与 a)整个体系内平均 B-H 键的 Mayer 键级关系图；
b)B₈₀H₄ 基组中平均 Mayer 键级关系图

结果表明，此时的脱氢能垒与 Mayer 键级的拟合度仅为 0.63，表明二者之间的相关性很弱，说明平均 Mayer 键级在此情形下并不能有效预测脱氢能垒。进一步分析发现，Mayer 键级变化显著的值主要集中在 B₈₀H₄ 基组中的 B-H 键。所以为了进一步增强不同体系之间 Mayer 键级的差异性，本章进一步提取 B₈₀H₄ 基组中的 B-H 键 Mayer 键级，并计算其平均值如表 5-5 所示。

表 5-5 不同 SACs 催化下 B₈₀H₄ 中 B-H 的 Mayer 键级以及平均值变化

	LiBH ₄	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
B ₈₀ -H ₈₆	0.865	0.727	0.734	0.797	0.852	0.562	0.843	0.830	0.841
B ₈₀ -H ₉₂	0.787	0.876	0.866	0.868	0.845	0.891	0.845	0.851	0.839
B ₈₀ -H ₄₄	0.882	0.771	0.879	0.867	0.841	0.884	0.847	0.868	0.846
B ₈₀ -H ₈	0.886	0.729	0.693	0.716	0.856	0.83	0.847	0.838	0.849
平均值	0.855	0.776	0.793	0.812	0.849	0.792	0.845	0.847	0.843

基于表中的数据，发现 B₈₀H₄ 对应的 Mayer 键级平均值差异要显著得多，这表明 SACs 对于 LiBH₄ 基底的影响主要集中在 B₈₀H₄ 基组中。通过平均值的对比，LiBH₄/SACs 催化剂的平均键级要小于纯 LiBH₄，这表明催化剂对于 B-H 键存在一定的削弱作用。其中 LiBH₄/SAC-Ti 催化剂对应的平均 Mayer 键级最小，表明其弱化效果最显著，这与上文的脱氢能垒计算结果相对应。为了进一步验证 B₈₀H₄ 基组平均 Mayer 键级在描述脱氢能垒方面的优势，本文拟合了脱氢能垒与 B₈₀H₄ 基组平均 Mayer 键级的关系，如图 5-9 b)所示。结果表明，脱氢能垒与 B₈₀H₄ 基组平均 Mayer 键级之间呈现出更强的线性关系，拟合度高达 0.92。因此，B₈₀H₄ 基组的平均 Mayer 键级可以作为有效的描述符预测 LiBH₄/SACs 体系的脱氢能垒。

5.5 LiBH₄ 脱氢动力学的提升机制

本章系统地分析了 SACs 对于 LiBH₄ 的脱氢性能的影响, 研究表明, SACs 的引入会使得 B-H 键失去电子, 从而弱化 B-H 共价键强度, 最终有效地降低 LiBH₄ 的脱氢能垒。综合上文对 Li 缺陷和 TM 掺杂 LiBH₄ 体系的电子结构分析可知, 尽管缺陷、掺杂和催化三类调控策略在具体机制上存在差异, 但其本质均是通过调控电荷的分布, 改善了体系的脱氢行为。因此, 本章对上述调控机制进行总结, 如图 5-10 所示。

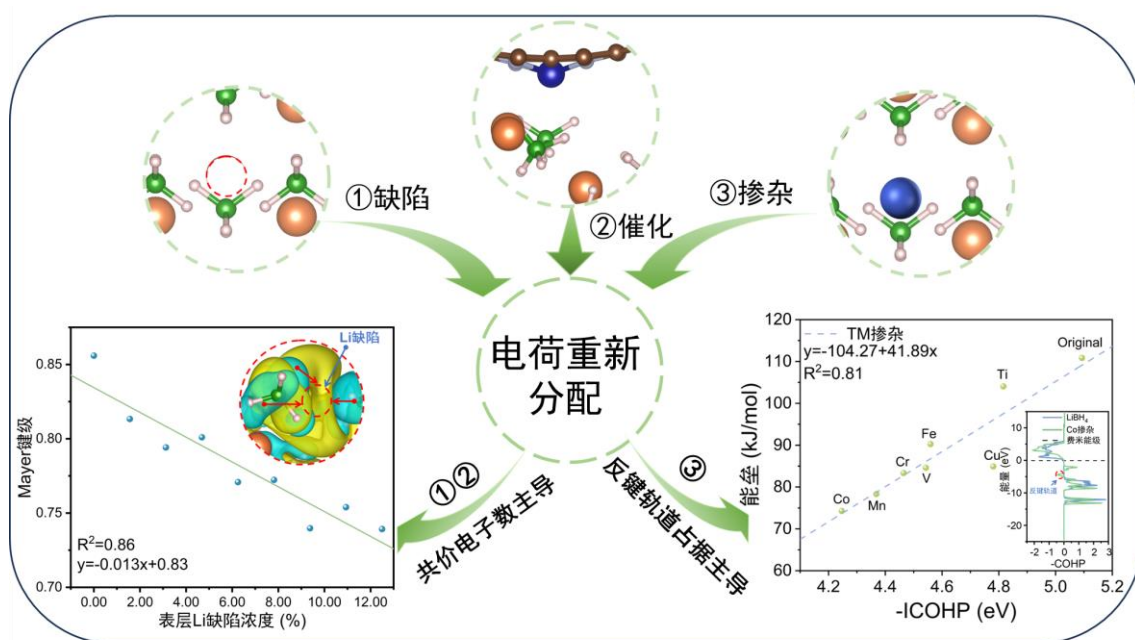


图 5-10 缺陷、掺杂和催化提升 LiBH₄ 脱氢动力学的内在机制

图中归纳总结了缺陷、掺杂和催化中三类调控策略所涉及两种不同机制原理图。其中, Li 缺陷和 SACs 催化会导致 B-H 键共价电子数减少, 此时共价电子数主导着弱化 B-H 键原因, 从而促进 LiBH₄ 脱氢。TM 掺杂会使得金属原子上的电子转移至 B-H 键上, 部分电子会占据 B-H 键的反键轨道, 此时反键轨道占据主导着弱化 B-H 键的原因, 从而会促进 LiBH₄ 脱氢。总体而言, 尽管两种机制原理不同, 均通过改变 B-H 键上的电荷分配而弱化 B-H 键强度, 最终会有效提升 LiBH₄ 脱氢动力学。

5.6 本章小结

为了研究 SACs 对于 LiBH₄ 脱氢性能的影响, 本章节首先构造 8 种以石墨烯为基底并掺杂 N₄ 结构的 SACs, 在此基础上创新性的构建了 8 种 LiBH₄/SACs 异质结材料。通过 DFT 理论以及 AIMD 模拟, 比较了纯 LiBH₄ 和 8 种异质结

材料的脱氢能垒差异。同时，结合电子结构分析，深入探索了 SACs 催化促进 LiBH_4 脱氢的内在机制及影响催化效果的本质因素。本章得到的主要结论如下：

(1) 在 TM- N_4 -C 基底构建的 SAC 中，8 种 TM 掺杂单原子催化剂对 LiBH_4 的脱氢过程均有促进作用，体现出一定的催化活性。其中 SAC-Ti、V、Cr、Fe 催化剂有着较为显著的催化效果，SAC-Mn、Co、Ni、Cu 的催化效果相对较弱，使 LiBH_4 的能垒降低仅为 5 kJ/mol 左右。这一现象既与已有实验中 Fe 催化活性要优于 Mn、Co、Ni、Cu 的结论相一致；又与 LiBH_4 /SACs 体系结构优化前后金属原子运动方向规律一致，即优化后金属原子朝向 LiBH_4 基底方向移动的催化剂对应的催化效果更好。

(2) 通过 ELF 和电子密度差分图可以发现，SACs 的存在会使得 LiBH_4 中的 B-H 键失去电子，特别是位于金属原子正下方的 B_{80}H_4 基组中的 B-H 键。电子的流失导致 B-H 键强度的弱化，成键能力减弱，最终促进脱氢。进一步拟合分析显示，异质结体系的脱氢能垒与其电子转移量之间呈现出良好的线性关系，即电子转移量越多，异质结体系的脱氢能垒越低，这一趋势与课题组内先前对 MgH_2 /SACs 体系的研究结论一致。然而，脱氢能垒与系统电负性之间正相关性较弱，说明系统电负性难以作为可靠的描述符来探讨催化剂的性能。

(3) 通过计算 LiBH_4 /SACs 体系中的 Mayer 键级，结果表明整体 B-H 键平均的 Mayer 键级差距很小，并且与脱氢能垒的拟合度不高。考虑到电子转移主要发生在 B_{80}H_4 基组上，进一步分析了其内部 B-H 键平均 Mayer 键级。结果表明，局部 Mayer 键级与脱氢能垒之间具有良好的拟合关系，并可作为反应催化剂催化性能的重要描述符。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文围绕着探索 LiBH_4 的脱氢机理以及脱氢动力学的提升机制展开研究。首先, 基于 AIMD 模拟捕捉了 LiBH_4 的相变过程, 并分析了原子迁移之间协同效应; 接着, 采用具有统计特性的 PMF 算法, 精确地计算出 LiBH_4 的脱氢能垒, 并进一步揭示了原子迁移与脱氢能垒的内在联系。然后, 为进一步揭示通过调控 Li 原子结构变化对 LiBH_4 脱氢性能的影响, 本文构建了 Li 缺陷和 TM 掺杂体系。根据电子结构分析, 对比总结出缺陷和掺杂对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制, 并为其找到合理的描述符。最后, 本文通过对比 8 种 SACs 体系对 LiBH_4 的催化性能, 进一步通过电子结构分析提出 SACs 对 LiBH_4 脱氢动力学的提升机制。本文研究不仅加深了对 LiBH_4 体系的理解, 并且揭示了缺陷、掺杂以及催化措施提升 LiBH_4 脱氢动力学的内在机制, 为今后实验上更进一步降低 LiBH_4 的脱氢温度提供了理论依据。本文得到的主要结论如下:

(1) 在熔融态下, Li 原子的迁移速率要高于 H 原子, 并且温度越高现象越显著。Li 原子与 H 原子的迁移存在协同效应, 即随着 Li 原子迁移越快, H 原子的迁移也越显著。

(2) PMF 计算结果显示, LiBH_4 不同表面的脱氢能垒分布于 110.84~122.96 kJ/mol, 与实验值 (101~156 kJ/mol) 高度一致。此外, 由于 LiBH_4 在脱氢过程中已经变成了熔融态, 所以此时的表面差异性削弱, 这与计算中不同表面之间的能垒差值仅为 12 kJ/mol 相呼应。通过拟合不同表面能垒与其对应的 Li 原子的扩散系数之间的关系, 发现 Li 的扩散系数越大, 对应的脱氢能垒就越低。该结果表明, Li 的迁移有助于降低 LiBH_4 的脱氢能垒, 这一结论与目前实验研究相一致。

(3) Li 缺陷与 TM 掺杂均能可降低 LiBH_4 的脱氢能垒。计算结果表明, Li 缺陷在内部时的形成能较低, 但不同位置的 Li 缺陷对脱氢能垒影响不大。当 Li 缺陷浓度增加至 12.5% 时, 脱氢能垒由 110.84 降至 70.6 kJ/mol; 相比之下, TM 掺杂亦表现出良好效果, 最低脱氢能垒可达 74.28 kJ/mol。其中, Co 掺杂时的脱氢能垒最低, 这一趋势与实验现象一致。

(4) 对于 LiBH_4 /SACs 异质结材料, 其脱氢能垒计算介于 92.38~106.58 kJ/mol 之间。具体而言, SAC-Ti、V、Cr、Fe 催化剂有着较为显著的催化效果, SAC-Mn、Co、Ni、Cu 催化剂的催化效果相对较弱, 仅能使 LiBH_4 的能垒降低

约为 5 kJ/mol 左右。该趋势与实验中 Fe 的催化性能优于 Mn、Co、Ni、Cu 的报道相一致。

(5) 电子结构分析表明, Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化对 LiBH₄ 脱氢性能的改善, 均源于体系内电荷的重新分布。然而, 不同调控方式引发的电子转移方向存在差异, 从而表现出两种不同的微观反应机制: (1) Li 缺陷和 SACs 催化会导致 B-H 键电子流失, 削弱其共价键强度; (2) TM 掺杂使 B-H 键获得额外电子, 这些电子占据反键轨道进而弱化共价键稳定性。两种机制的本质均通过改变电荷分布从而弱化 B-H 键强度, 最终降低脱氢能垒。此外, 本文针对两种不同的提升机制筛选出两个有效的描述符: Mayer 键级和 ICOHP, 二者分别可以较好地拟合不同调控方式下脱氢能垒的变化。

总之, 研究发现, 熔融态下 LiBH₄ 中 Li 与 H 原子迁移协同, 且 Li 迁移更快、温度越高越明显; PMF 计算表明 LiBH₄ 不同表面脱氢能垒在 110.84~122.96 kJ/mol, 并且 Li 扩散系数与脱氢能垒呈负相关。Li 缺陷、TM 掺杂及 SACs 催化均能降低脱氢能垒, Li 缺陷浓度达到 12.5% 时能垒降至 70.6 kJ/mol, Co 掺杂的 TM 体系以及 SAC-Ti、V、Cr、Fe 催化效果优异。本质上, 这些调控措施均是通过改变电荷分布来弱化 B-H 键, 存在电子流失以及电子占据反键轨道两种机制, 对应的 Mayer 键级和 ICOHP 值均可有效描述脱氢能垒变化, 为降低脱氢温度提供理论支撑。

6.2 展望

本文研究了 LiBH₄ 的内在脱氢机理, 并揭示了原子迁移的协同效应, 进而提出引入 Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化来提升 LiBH₄ 的脱氢动力学性能, 最后通过 DFT 计算和电子结构分析其脱氢性能的优异性和差异性。本文揭示了 Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化的不同提升机制, 为后续进一步优化 LiBH₄ 脱氢性能以及降低脱氢温度提供了理论指导方向。根据本文已完成的工作进展对未来固态储氢材料提出一些新的展望:

(1) 本文通过大量的计算研究了 Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化提升 LiBH₄ 脱氢性能的内在机理, 后续应围绕相关的实验验证开展工作。

(2) 第四章中有关 TM 掺杂的工作中, 已经计算出 Co 掺杂时效果最好, 后续可以选择 Co 掺杂体系进一步探讨不同的掺杂浓度以及掺杂位置对于脱氢性能的影响。

(3) 本文已经揭示了 Li 缺陷、TM 掺杂以及 SACs 催化的不同提升机制。因此, 后续可以在此机制的基础上进一步开展有关 LiBH₄ 脱氢动力学的优化, 比如增加催化剂的活性位点等。

参考文献

- [1] Ouyang L, Chen K, Jiang J, et al. Hydrogen storage in light-metal based systems: a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154597.
- [2] Hirscher M, Yartys V A, Baricco M, et al. Materials for hydrogen-based energy storage—past, recent progress and future outlook[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 153548.
- [3] Yue M, Lambert H, Pahon E, et al. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 146: 111180.
- [4] Kothari R, Tyagi V V, Pathak A. Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(9): 3164-3170.
- [5] Salehabadi A, Dawi E A, Sabur D A, et al. Progress on nano-scaled alloys and mixed metal oxides in solid-state hydrogen storage; an overview[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106722.
- [6] Evro S, Oni B A, Tomomewo O S. Carbon neutrality and hydrogen energy systems[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 78: 1449-1467.
- [7] 张林海, 丁学强, 张新, 等. 储氢技术研究现状及进展[J]. *中外能源*, 2024, 29: 17-27.
- [8] Hassan I, Ramadan H S, Saleh M A, et al. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 149: 111311.
- [9] 廖红波, 张雪霞, 岳嘉玲, 等. 氢气储运技术发展及展望[J]. *太阳能学报*, 2024, 45: 691-699.
- [10] 刘木子, 史柯柯, 赵强, 等. 固体储氢材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42: 4746-4769.
- [11] 王宁波, 张少辉, 范晓杰, 等. 储氢材料的发展及应用现状[J]. *世界有色金属*, 2024: 11-13.
- [12] Barthélémy H. Hydrogen storage—Industrial perspectives[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37(22): 17364-17372.
- [13] Meille V, Pitault I. Liquid organic hydrogen carriers or organic liquid hydrides: 40 years of history[J]. *Reactions*, 2021, 2(2): 94-101.
- [14] 花飞, 龚朝兵, 孔令健, 等. 有机液体储氢材料的研究与应用[J]. *石油化工技术与经济*, 2022, 38: 53-56.
- [15] 丁镠, 唐涛, 王耀萱, 等. 氢储运技术研究进展与发展趋势[J]. *天然气化工*

-
- C1 化学与化工, 2022, 47: 35-40.
- [16] Anwar N, Shakeel N, Ahamed M I. Solid-state materials for hydrogen storage [M]. Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. Elsevier. 2021: 205-223.
- [17] Lee S Y, Lee J H, Kim Y H, et al. Recent progress using solid-state materials for hydrogen storage: a short review[J]. Processes, 2022, 10(2): 304.
- [18] Dong S, Li C, Wang J, et al. The “burst effect” of hydrogen desorption in MgH_2 dehydrogenation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(42): 22363-22372.
- [19] Yang X, Su J, Lu X, et al. Application and development of LiBH_4 hydrogen storage materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1001: 175174.
- [20] Huang Y, Zheng Y, Li J, et al. Li- and Mg-based borohydrides for hydrogen storage and ionic conductor[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 153: 181-204.
- [21] Züttel A, Rentsch S, Fischer P, et al. Hydrogen storage properties of LiBH_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 356: 515-520.
- [22] Zhang W, Zhang X, Huang Z, et al. Recent development of lithium borohydride-based materials for hydrogen storage[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2021, 2(10): 2100073.
- [23] Züttel A, Wenger P, Rentsch S, et al. LiBH_4 a new hydrogen storage material[J]. Journal of Power Sources, 2003, 118(1-2): 1-7.
- [24] Wang H C, Yao X J, Yang Y, et al. Synergic effects of V_{Li} and Ti doping on hydrogen desorption on $\text{LiBH}_4(010)$ surface: A first-principles investigation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(29): 18442-18451.
- [25] He Z, Liu H Z, Gao S C, et al. Enhanced dehydrogenation kinetic properties and hydrogen storage reversibility of LiBH_4 confined in activated charcoal[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1618-1625.
- [26] Kang J K, Kim S Y, Han Y S, et al. A candidate LiBH_4 for hydrogen storage: Crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(11): 111904.
- [27] Liu X, Peaslee D, Jost C Z, et al. Systematic pore-size effects of nanoconfinement of LiBH_4 : elimination of diborane release and tunable behavior for hydrogen storage applications[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(5): 1331-1336.
- [28] Gross A F, Vajo J J, Van Atta S L, et al. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH_4 in nanoporous carbon scaffolds[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(14): 5651-5657.
- [29] Le T T, Pistidda C, Nguyen V H, et al. Nanoconfinement effects on hydrogen

- storage properties of MgH_2 and LiBH_4 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(46): 23723-23736.
- [30] Wu M, Gao M, Qu S, et al. LiBH_4 hydrogen storage system with low dehydrogenation temperature and favorable reversibility promoted by metallocene additives[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108679.
- [31] Liu D, Huang W, Si T, et al. Hydrogen storage properties of LiBH_4 destabilized by SrH_2 [J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 551: 8-11.
- [32] Fang Z Z, Kang X D, Luo J H, et al. Formation and hydrogen storage properties of dual-cation (Li, Ca) borohydride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(51): 22736-22741.
- [33] Puzskiel J, Gasnier A, Amica G, et al. Tuning LiBH_4 for hydrogen storage: Destabilization, additive, and nanoconfinement approaches[J]. Molecules, 2019, 25(1): 163.
- [34] Zheng J, Yao Z, Xiao X, et al. Enhanced hydrogen storage properties of high-loading nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ composites with porous hollow carbon nanospheres[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(1): 852-864.
- [35] Vajo J J, Skeith S L, Mertens F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(9): 3719-3722.
- [36] Ding Z, Li H, Shaw L. New insights into the solid-state hydrogen storage of nanostructured $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ system[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123856.
- [37] Bardají E G, Zhao Karger Z, Boucharat N, et al. $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$: A Physical Mixture of Metal Borohydrides as Hydrogen Storage Material[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 6095-6101.
- [38] Matsunaga T, Buchter F, Maunon P, et al. Hydrogen storage properties of $\text{Mg}[\text{BH}_4]_2$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 459(1): 583-588.
- [39] Zhao S, Wang C, Liu D, et al. Destabilization of LiBH_4 by SrF_2 for reversible hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 5098-5103.
- [40] Rude L H, Groppo E, Arnbjerg L M, et al. Iodide substitution in lithium borohydride, $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(33): 8299-8305.
- [41] Li Z, Xian K, Chen H, et al. Enhanced reversible hydrogen storage properties of wrinkled graphene microflowers confined LiBH_4 system with high volumetric hydrogen storage capacity[J]. Materials Reports: Energy, 2024, 4(1): 100249.
- [42] Li C, Yang W, Liu H, et al. Picturing the Gap Between the Performance and

-
- US-DOE's Hydrogen Storage Target: A Data-Driven Model for MgH_2 Dehydrogenation[J]. *Angewandte Chemie*, 2024: e202320151.
- [43] Huang Y, Mo X, Hu C, et al. Enhanced dehydrogenation of LiBH_4 with Ti or/and F additives: Insight from first-principles calculations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 148-159.
- [44] Mo X, Long L, Tan W, et al. First-principles investigation of dehydrogenation of Cu-doped LiBH_4 [J]. *Solid State Communications*, 2021, 326: 114184.
- [45] Zhang Y, Ding H, Liu C, et al. Significant effects of graphite fragments on hydrogen storage performances of LiBH_4 : A first-principles approach[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(31): 13717-13727.
- [46] Huang Z, Wang Y, Wang D, et al. Synergistic Effects of Mg and N Cosubstitution on Enhanced Dehydrogenation Properties of LiBH_4 : A First-Principles Study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(3): 1550-1558.
- [47] Du A, Smith S C, Yao X, et al. Role of lithium vacancies in accelerating the dehydrogenation kinetics on a $\text{LiBH}_4(010)$ surface: An ab initio study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(32): 12124-12128.
- [48] Soulié J-P, Renaudin G, Černý R, et al. Lithium boro-hydride LiBH_4 : I. Crystal structure[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2002, 346(1-2): 200-205.
- [49] Liu C, Huang S. A first-principles study of the tuning effect of a Fe_2O_3 cluster on the dehydrogenation properties of a $\text{LiBH}_4(001)$ surface[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(27): 10954-10959.
- [50] Orio M, Pantazis D A, Neese F. Density functional theory[J]. *Photosynthesis research*, 2009, 102: 443-453.
- [51] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical review*, 1964, 136(3B): B864.
- [52] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical review*, 1965, 140(4A): A1133.
- [53] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Physical review A*, 1988, 38(6): 3098.
- [54] Argaman N, Makov G. Density functional theory: An introduction[J]. *American Journal of Physics*, 2000, 68(1): 69-79.
- [55] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. *Physical review B*, 1992, 45(23): 13244.
- [56] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of computational chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [57] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 161(8): 082503.

-
- [58] Vandevondele J, Krack M, Mohamed F, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach[J]. *Computer Physics Communications*, 2005, 167(2): 103-128.
- [59] Bello M, Bamidele O H, Terejanu G, et al. Investigation of Ethane Dehydrogenation and Hydrogenolysis on Pt(111), Pt(211), and Pt(100): Bayesian Quantification and Correction of DFT-Based Enthalpic and Entropic Uncertainties[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(20): 15528-15544.
- [60] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical review letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [61] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *The Journal of chemical physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [62] Hartwigsen C, Gødecke S, Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(7): 3641.
- [63] Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(3): 1703.
- [64] Vandevondele J, Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases[J]. *The Journal of chemical physics*, 2007, 127(11): 114105.
- [65] Hutter J, Iannuzzi M, Schiffmann F, et al. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2014, 4(1): 15-25.
- [66] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [67] Nguyen M T, Glezakou V A, Lonergan J, et al. Ab initio molecular dynamics assessment of thermodynamic and transport properties in (K, Li)Cl and (K, Na)Cl molten salt mixtures[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 326: 115262.
- [68] Sedghi M, Goual L, Welch W, et al. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(18): 5765-5776.
- [69] Headen T F, Boek E S, Skipper N T. Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(3): 1220-1229.
- [70] Van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, et al. GROMACS: fast, flexible, and free[J]. *Journal of computational chemistry*, 2005, 26(16): 1701-1718.
- [71] Yang W, Xu S, Ma K, et al. Geometric structures, electronic characteristics,

- stabilities, catalytic activities, and descriptors of graphene-based single-atom catalysts[J]. *Nano Materials Science*, 2020, 2(2): 120-131.
- [72] Bridgeman A J, Cavigliasso G, Ireland L R, et al. The Mayer bond order as a tool in inorganic chemistry[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001, (14): 2095-2108.
- [73] Dong S, Li C, Lv E, et al. MgH_2 /single-atom heterojunctions: effective hydrogen storage materials with facile dehydrogenation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(37): 19839-19851.
- [74] Yu D, Zhou W, Liu Y, et al. Magnetic and optical properties of Al-doped anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface from density functional theory[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 404: 7-13.
- [75] Wang Y G, Mei D, Glezakou V A, et al. Dynamic formation of single-atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles[J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 6511.
- [76] Dronskowski R, Blöchl P E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(33): 8617-8624.
- [77] Deringer V L, Tchougréeff A L, Dronskowski R. Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2011, 115(21): 5461-5466.
- [78] Maintz S, Deringer V L, Tchougréeff A L, et al. Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids[J]. *Journal of computational chemistry*, 2013, 34(29): 2557-2567.
- [79] Maintz S, Deringer V L, Tchougréeff A L, et al. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT[M]. *Wiley Online Library*. 2016: 1030–1035.
- [80] Yu S, Ju X, Wan C, et al. Nb-doped $\text{LiBH}_4(010)$ surface for hydrogen desorption: First-principles calculations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(19): 6365-6372.
- [81] Ma Z, Zang J, Hu W, et al. From Back to Stage: Superior Cycling Stability of $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$ Enabled by Anion Tuning[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(25): 2401156.
- [82] Lu T, Chen F. Bond order analysis based on the Laplacian of electron density in fuzzy overlap space[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2013, 117(14): 3100-3108.
- [83] Yang J, Sudik A, Wolverton C. Destabilizing LiBH_4 with a metal (M= Mg, Al,

- Ti, V, Cr, or Sc) or metal hydride ($MH_2 = MgH_2, TiH_2, \text{ or } CaH_2$)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(51): 19134-19140.
- [84] Zhang B J, Liu B H. Hydrogen desorption from $LiBH_4$ destabilized by chlorides of transition metal Fe, Co, and Ni[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(14): 7288-7294.
- [85] Liu R, Reed D, Book D. Decomposition behaviour of $Mn(BH_4)_2$ formed by ball-milling $LiBH_4$ and $MnCl_2$ [J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 515: 32-38.
- [86] Chen K, Ouyang L, Wang H, et al. A high-performance hydrogen generation system: Hydrolysis of $LiBH_4$ -based materials catalyzed by transition metal chlorides[J]. Renewable Energy, 2020, 156: 655-664.
- [87] Au M, Jurgensen A, Zeigler K. Modified lithium borohydrides for reversible hydrogen storage (2)[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(51): 26482-26487.
- [88] Nakamori Y, Li H-W, Kikuchi K, et al. Thermodynamical stabilities of metal-borohydrides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446: 296-300.
- [89] Huang Z, Wang Y, Wang D, et al. Influence of transition metals Fe, Co, Ni, Cu and Ti on the dehydrogenation characteristics of $LiBH_4$: A first-principles investigation[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2018, 1133: 33-39.
- [90] Liu J, Ge Q. Hydrogen interaction in Ti-doped $LiBH_4$ for hydrogen storage: a density functional analysis[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, 5(11): 3079-3087.
- [91] Jing Y, Zhou S, Liu J, et al. Unveiling the destabilization of sp^3 and sp^2 bonds in transition metal-modified borohydrides to improve reversible dehydrogenation and rehydrogenation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 661: 185-195.
- [92] Wang A, Li J, Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis[J]. Nature Reviews Chemistry, 2018, 2(6): 65-81.
- [93] Lin Y-C, Teng P-Y, Yeh C-H, et al. Structural and chemical dynamics of pyridinic-nitrogen defects in graphene[J]. Nano letters, 2015, 15(11): 7408-7413.
- [94] Liu K, Fu J, Lin Y, et al. Insights into the activity of single-atom Fe-NC catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2075.
- [95] Zhao C X, Li B Q, Liu J N, et al. Intrinsic electrocatalytic activity regulation of M-N-C single-atom catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4448-4463.
- [96] Ge Q. Structure and energetics of $LiBH_4$ and its surfaces: a first-principles

- study[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(41): 8682-8690.
- [97] Huang Y, An C, Zhang Q, et al. Cost-effective mechanochemical synthesis of highly dispersed supported transition metal catalysts for hydrogen storage[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105535.
- [98] Liu C, Zhang S, Wang P, et al. Confinement effects on structural, electronic properties and dehydrogenation thermodynamics of LiBH_4 [J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(20): 8367-8375.

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

（一）发表的学术论文

- [1] Promotion mechanisms of LiBH_4 dehydrogenation dominated by charge redistribution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(2): 1014-22. SCI 收录号: 001368295800001, IF: 10.7, 除导师外第一作者。
- [2] Size-dependent nanoconfinement effects in magnesium hydride [J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2024, 96(783-93). SCI 收录号: 001370869400001, IF: 8.1, 除导师外第六作者。

致谢

合笔时，暮色正漫过窗棂。回望这段蜿蜒的学术之路，那些照亮旅程的温暖，值得我细细珍藏与诉说。

饮水思其源，学成念吾师。感谢我的导师杨维结老师对我的悉心教导和付出，感谢刘彦丰教授和高正阳教授对我的指导和教诲。正是因为你们对待科研求实的态度和对学生高标准的要求，使我在研究生三年始终保持敬畏的态度对待科研。你们为我的学业倾注了大量的心血，你们为人师表的风范令人敬仰。几位恩师对学术和生活理想的热爱与追求，值得学生用一生来感悟和学习。

爱子心无尽，三生报答轻。感谢我的父母用半生烟火，换我一盏孤灯写春秋。感谢你们在我人生成长道路上给我无尽与无私的温暖与爱，让我暖衣饱食，全力支持我的选择并提供后援。那些没能陪你们的节日，那些匆匆挂断的电话，终会化作未来的星辰，照亮我们相伴的每一个晨昏。往后的路，换我做你们的依靠，让你们幸福平安、健康快乐！

平时感知己，方寸岂悠悠。感谢课题组内的同门、师弟师妹们以及舍友们，同窗三载，朝夕相处，一起努力搞科研的日子弥足珍贵，必将终身难忘。山水一程，三生有幸，祝我们保持热爱，一起奔赴星辰大海。此去前程似锦，再相逢依然如故！

写尽千山，落笔是你。感谢我的灵魂伴侣邱苗苗女士，相逢喜，相识亦相知。感谢你的包容和体贴让我在枯燥的科研中更进一步，感谢你的耐心和鼓励让我在进退维谷时能够砥砺前行，感谢你的真诚和专一让我坚信所爱隔山海，山海皆可平！希望我们未来能够相濡以沫，相伴到老！

更要感谢那些并非同窗却胜似手足的好基友们：王闯、杜子轩、周子轩、曹英杰、时柱。记得许多枯燥烦闷的日夜，你们拉着我在王者峡谷里闯荡，并聆听我聒噪的吐槽。这些无关学业、只关情谊的瞬间，是我在学术征途上治愈的补给站。谢谢你们，用十几年如一日的陪伴告诉我，真正的兄弟，是能穿越时光、跨越山海的牵挂。祝我们前途似锦，情谊永存。

“万里飞腾仍有路，莫愁四海正风尘。”谨以此文，献给我沸腾而又热烈的青葱岁月，献给我的学生时代，献给我的 25 岁。我的研究生时代，用了三年时间，落幕了，散场了，只愿往后的日子里，我们都能光芒万丈，熠熠生辉，再见。

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	鲁杨帆	教授	重庆大学	固态储氢
答辩委员 1	郭世海	教授级高工	钢铁研究总院	固态储氢
答辩委员 2	朱亚坤	教授	北京科技大学	固态储氢
答辩委员 3	李 媛	教授	燕山大学	固态储氢
答辩委员 4	黄建媚	副教授	北京航空航天 大学	固态储氢