

华北电力大学

专业硕士学位论文

碳基限域下 MgH_2 脱氢性能的孔径与粒径间
尺寸匹配机制

**Particle size and pore size matching mechanism for
 MgH_2 dehydrogenation performance under carbon-
based confinement**

刘晨凯

2025 年 6 月

国内图书分类号：TK91
国际图书分类号：620

学校代码：10079
密 级：公开

专业硕士学位论文

碳基限域下 MgH_2 脱氢性能的孔径与粒径间 尺寸匹配机制

硕 士 研 究 生：刘晨凯

导 师：方立军副教授

企 业 导 师：徐平平高级工程师

申 请 学 位：能源动力硕士

专 业 领 域：动力工程

学 习 方 式：全日制

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: TK91

U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master Degree

Particle size and pore size matching mechanism for MgH₂ dehydrogenation performance under carbon- based confinement

Candidate:	Liu Chenkai
Supervisor:	Prof.Fang Lijun
Enterprise mentor :	Xu Pingping
Academic Degree Applied for:	Master of Energy and Power
Speciality:	Power Engineering
Cultivation ways:	Full-time
School:	School of North China Electric Power
Date of Defence:	June, 2025
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《碳基限域下 MgH_2 脱氢性能的孔径与粒径间尺寸匹配机制》，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：刘晨凯

日期：2025 年 05 月 28 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：刘晨凯

日期：2025 年 05 月 28 日

导师签名：丁

日期：2025 年 05 月 28 日

摘 要

氢能作为一种清洁高效的替代能源，已经引起了相当大的关注。固态储氢以其高密度、安全性和稳定性而闻名，具有广阔的应用前景。然而，氢吸收速率慢、储存温度升高和成本高等不足阻碍了其在实际工程中的应用。因此，安全高效的氢气储存和运输已成为首要的研究重点。在固态材料中，氢化镁（ MgH_2 ）具有高的理论存储容量、优异的可逆性和高储氢密度（7.69 wt%）。然而，其高脱氢温度（ $>300^\circ\text{C}$ ）和缓慢的储氢动力学严重阻碍了其商业化进程。因此，已经提出了 MgH_2 结构纳米化和空间限域等策略来调节和优化 MgH_2 的脱氢动力学和热力学。纳米约束效应对于提高 MgH_2 的脱氢动力学和热力学至关重要。然而，碳基载体对 MgH_2 团簇纳米约束效应的潜在微观机制仍然不明确，阻碍了碳基限域 MgH_2 团簇的设计。

为了解决这一难题，本文应用密度泛函理论（DFT）计算研究了碳基载体和 MgH_2 团簇之间的相互作用，核心目标是为了揭示碳基限域下 MgH_2 团簇的粒径孔径尺寸匹配机制。为此，通过 DFT 计算筛选出最稳定的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇（ $n=1\sim9$ ），构建了三种不同孔径（1.17、1、0.92 nm）的原始/掺杂 B 的碳纳米管，以及两种不同孔径（1.34、1.2 nm）的原始/掺杂 B、P 的富勒烯限域结构。通过电荷转移量、脱氢动力学和热力学性能的计算，量化粒径孔径比值对 MgH_2 团簇脱氢性能的影响，并通过电子结构分析阐述碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢机制，为镁基固态储氢材料的研究与设计提供思路和理论指导。

首先，通过理论计算，筛选出 200 种 $(\text{MgH}_2)_n$ （ $n=1\sim9$ ）团簇中能量最低最稳定的构型，发现其 Mg-H 键长在 1.7~1.9 Å，与已有研究结果相符。随着粒径增大， MgH_2 团簇的形成能越来越负，表明其更倾向于形成大尺寸团簇。并进一步构建了 12 种碳纳米管限域结构、14 种富勒烯限域结构，发现所用的碳基载体的 C-C 键长（1.44~1.45 Å）均同样与前人实验所得到的碳基载体的数据相吻合。通过三维（3D）与二维（2D）的电荷密度差图分析表明，限域作用下电荷会由碳基载体向 MgH_2 团簇转移，之后电荷会进一步向 MgH_2 团簇中心的 H 原子转移；由电子局域化分析（ELF）发现，H 原子附近的电子局域化程度得到了明显的增强，有利于脱氢。

其次，针对不同粒径孔径比值下 26 种碳基限域 MgH_2 团簇在结合能、Mg-H 键的键长和 Mayer 键级、电荷模型 5（CM5）方法计算的电荷转移量进行计算。计算发现随着粒径孔径比值的增加，碳基限域 MgH_2 团簇的结合能越来越负，说明结构越来越稳定；Mg-H 键的键长越来越长、Mg-H 键的 Mayer 键级越来越小，表明碳基载体对 Mg-H 键的削弱效果越来越强，Mg-H 键趋向于断

裂导致脱氢；CM5 电荷转移量越来越负，表明存在着更多的电荷转移。其中，1.01 wt% B 掺杂的 C₁₈₀ 限域 Mg₉H₁₈ 的结构有更好的效果，此结构具有最稳定的结合能（-5.7 eV），Mg-H 键键长达到了 1.92 Å，Mayer 键级为 0.37。

最后，对挑选出的 5 种最优的限域结构的初始脱氢温度和压力稳定性进行研究。计算结果表明，随着粒径孔径比值的增加，初始脱氢温度显著降低，其中，最低初始脱氢温度的结构是 1.01 wt% B 掺杂的 C₁₈₀ 限域 Mg₉H₁₈ 的结构，预测得出在粒径孔径比值 0.89 时可到达 71.10°C，而实验中最优的 CMK-3 材料在相同粒径孔径比值下只能达到 102°C，证实了碳基限域材料超低温脱氢的可能。此外，在 500 K 和 700 K 的条件下，5 种碳基限域 MgH₂ 团簇的脱氢稳定性均保持在 2~20 bar 的范围内，与前人的计算结果范围吻合。发现初始脱氢温度与粒径孔径比值的拟合函数 k 值均相同为 -184.39； b 值与碳基载体的单点能存在强相关性， $R^2=0.89$ ，拟合函数 $y=-0.56x+118.98$ ，据此可以通过计算碳基载体的单点能快速预测碳基限域 MgH₂ 团簇的初始脱氢温度，为优化碳基限域 MgH₂ 储氢材料的设计提供理论依据。

关键词：MgH₂；密度泛函理论；尺寸匹配；粒径/孔径；电荷转移

Abstract

Hydrogen energy, as a clean and efficient alternative energy source, has attracted considerable attention. Solid state hydrogen storage is renowned for its high density, safety, and stability, and has broad application prospects. However, the slow hydrogen absorption rate, increased storage temperature, and high cost have hindered its practical application in engineering. Therefore, safe and efficient hydrogen storage and transportation have become the primary research focus. In solid materials, magnesium hydride (MgH_2) has high theoretical storage capacity, excellent reversibility, and high hydrogen storage density (7.69 wt%). However, its high dehydrogenation temperature ($>300^\circ\text{C}$) and slow hydrogen storage kinetics severely hinder its commercialization process. Therefore, strategies such as nanoscale MgH_2 structure and spatial confinement have been proposed to regulate and optimize the dehydrogenation kinetics and thermodynamics of MgH_2 . The nano confinement effect is crucial for improving the dehydrogenation kinetics and thermodynamics of MgH_2 . However, the potential microscopic mechanism of the nano confinement effect of carbon-based carriers on MgH_2 clusters is still unclear, which hinders the design of carbon based confined MgH_2 clusters.

To solve this problem, this article applies density functional theory (DFT) to study the interaction between carbon-based carriers and MgH_2 clusters, with the core goal of revealing the particle size and pore size matching mechanism of MgH_2 clusters under carbon-based confinement. For this reason, the most stable $(\text{MgH}_2)_n$ clusters ($n=1\sim9$) were screened through DFT calculations, and three different pore sizes (1.17, 1, 0.92 nm) of original/doped B carbon nanotubes were constructed, as well as two different pore sizes (1.34, 1.2 nm) of original/doped B and P fullerene confinement structures. By calculating the charge transfer amount, dehydrogenation kinetics, and thermodynamic properties, the influence of particle size to pore size ratio on the dehydrogenation performance of MgH_2 clusters is quantified. The dehydrogenation mechanism of carbon based confined MgH_2 clusters is elucidated through electronic structure analysis, providing ideas and theoretical guidance for the research and design of magnesium based solid-state hydrogen storage materials.

Firstly, through theoretical calculations, the lowest energy and most stable configuration among 200 $(\text{MgH}_2)_n$ clusters ($n=1\sim9$) was selected, and it was found that the Mg-H bond length ranged from 1.7 to 1.9 Å, which is consistent with previous research results. As the particle size increases, the formation energy of MgH_2 clusters becomes increasingly negative, indicating that they are

more inclined to form large-sized clusters. Furthermore, 12 types of carbon nanotube confinement structures and 14 types of fullerene confinement structures were constructed, and it was found that the C-C bond lengths (1.44~1.45 Å) of the carbon-based carriers used were consistent with the data obtained from previous experiments. The analysis of the charge density difference between three-dimensional (3D) and two-dimensional (2D) shows that under confinement, charges will transfer from the carbon-based carrier to the MgH_2 cluster, and then further transfer to the H atom at the center of the MgH_2 cluster; According to electronic localization analysis (ELF), The degree of electron localization near the H atom has been significantly enhanced, which is beneficial for dehydrogenation.

Secondly, the binding energy, bond length of Mg-H bonds, Mayer bond order, and charge transfer amount calculated by the Charge Model 5 (CM5) method were calculated for 26 carbon-based confined MgH_2 clusters with different particle size to aperture ratios. Calculations have shown that as the ratio of particle size to pore size increases, the binding energy of carbon based confined MgH_2 clusters becomes increasingly negative, indicating that the structure becomes more stable; The bond length of Mg-H bond becomes longer and the Mayer bond order of Mg-H bond becomes smaller, indicating that the carbon based support has a stronger weakening effect on Mg-H bond, and Mg-H bond tends to break, leading to dehydrogenation; The increasing negative charge transfer of CM5 indicates the presence of more charge transfer. Among them, the C_{180} confined Mg_9H_{18} structure doped with 1.01 wt% B has better performance, with the most stable binding energy (-5.7 eV), Mg-H bond length up to 1.92 Å, and Mayer bond order of 0.37.

Finally, the initial dehydrogenation temperature and pressure stability of the selected 5 optimal confinement structures were studied. The calculation results indicate that, with the increase of particle size to pore size ratio, the initial dehydrogenation temperature significantly decreased. Among them, the structure with the lowest initial dehydrogenation temperature was the C_{180} confined Mg_9H_{18} structure doped with 1.01 wt% B. It was predicted that the temperature could reach 71.10°C at a particle size to pore size ratio of 0.89, while the optimal CMK-3 material in the experiment could only reach 102°C at the same particle size to pore size ratio, confirming the possibility of ultra-low temperature dehydrogenation of carbon-based confined materials. In addition, under the conditions of 500 K and 700 K, the dehydrogenation stability of the five carbon-based confined MgH_2 clusters remained within the range of 2~20 bar, which is consistent with previous calculations. The fitting function k -value between the

initial dehydrogenation temperature and the ratio of particle size to pore size was found to be -184.39; There is a strong correlation between the b -value and the single point energy of carbon based carriers, $R^2=0.89$, The fitting function $y=-0.56x+118.98$ can be used to quickly predict the initial dehydrogenation temperature of carbon based confined MgH_2 clusters by calculating the single point energy of carbon based carriers, providing a theoretical basis for optimizing the design of carbon based confined MgH_2 hydrogen storage materials.

Keywords: MgH_2 , density functional theory, size matching, particle size/pore size, charge transfer

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 MgH_2 储氢研究现状	2
1.3 碳基限域 MgH_2 储氢研究现状	3
1.4 本文研究内容	7
第 2 章 研究方法	10
2.1 研究理论	10
2.2 电子结构分析	11
2.2.1 碳基与 MgH_2 团簇结合能的计算	11
2.2.2 Mg-H 键级的分析	12
2.2.3 电荷密度的分析	12
2.2.4 电子局域函数	13
2.3 本章小结	14
第 3 章 碳基限域 MgH_2 团簇的模型搭建	15
3.1 MgH_2 团簇的模型搭建	15
3.2 碳基载体的模型搭建	17
3.2.1 碳纳米管的结构分析	17
3.2.2 富勒烯的结构分析	20
3.3 碳基限域 MgH_2 团簇的电荷分析	25
3.3.1 碳纳米管的电荷分析	25
3.3.2 富勒烯的电荷分析	27
3.4 本章小结	29
第 4 章 基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢动力学性能研究	30
4.1 碳基限域 MgH_2 团簇的稳定性	30
4.1.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的稳定性	30
4.1.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的稳定性	32
4.2 碳基限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键和性能	34
4.2.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键和性能	35
4.2.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键和性能	38

4.3 碳基限域 MgH_2 团簇的键和性能与电荷性能的拟合	42
4.4 本章小结.....	43
第 5 章 基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢热力学性能研究	45
5.1 碳基限域 MgH_2 团簇的热力学焓熵表	45
5.2 碳基限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度	47
5.2.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度	47
5.2.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度	49
5.3 碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性	53
5.3.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性	53
5.3.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性	56
5.4 碳基限域 MgH_2 脱氢性能对比	57
5.5 本章小结.....	60
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	70
致谢	71
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	72

第 1 章 绪 论

1.1 引言

当前，化石能源仍是全球主导能源，但其燃烧产生的环境负担不容忽视。氢能作为未来国家能源体系的重要组成部分，是用能终端实现绿色低碳转型的重要载体，可支撑我国碳达峰、碳中和的战略目标，引领全球新一轮的科技革命和产业变革^[1,2]。氢储运是连接氢能生产端和消费端的关键桥梁，深刻影响氢能产业规模和发展速度。由此可见，氢能的安全高效储运已成为国家重要的战略方向之一^[3]。

氢能的存储形式包括高压气态储氢、低温液态储氢、有机物液态储氢和固态材料储氢，其中固态材料储氢具有安全性高、体积储氢密度高、操作条件温和等优势^[4]。固态储氢，以其高储氢密度、出色的安全性及稳定性，展现出巨大的应用潜力。然而，吸氢速度慢、储氢温度高以及成本高昂等问题，成为其商业化应用的瓶颈。因此，氢能的安全高效储运已成为科研工作的重中之重。在众多的固态储氢材料中，氢化镁(MgH_2)^[5]以其高理论存储容量和出色的可逆性^[6]以及高储氢密度(7.69 wt%)^[7]，被公认为极具发展潜力的商用固态储氢材料^[8]，但其放氢温度高($>300^\circ\text{C}$)^[9,10]、储氢动力学缓慢^[11]，严重制约了其商业化的进程。

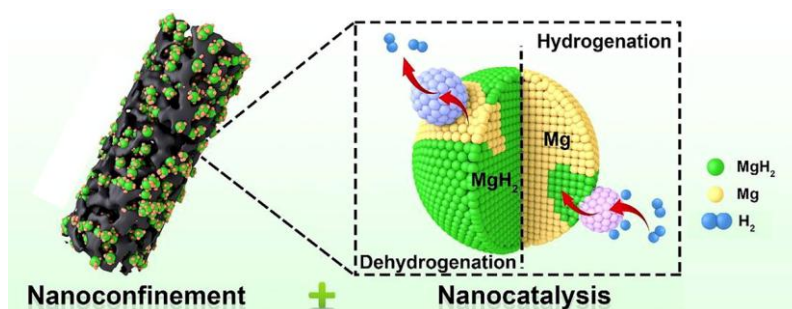


图 1-1 碳基限域 MgH_2 的限域机理示意图^[6]

其中，碳基限域 MgH_2 纳米颗粒的储氢材料^[12]更是结合了碳材料的导电性与 MgH_2 的高储氢量^[13]，优化了储放氢动力学及热力学稳定性，成为科研人员的研究热点。特别是碳纳米管(CNT)和富勒烯碳球(C_n)，以其独特的结构和性能，在限域储氢领域展现出显著优势。

1.2 MgH_2 储氢研究现状

随着氢能的快速发展，聚焦于改善固态储氢材料脱氢性能的工作越来越多。氢能可以被认为是最具有潜力的清洁、环保能源系统之一。为了更广泛、更常规地使用氢气，需要克服的问题主要在于：生产、储存、运输方面的一些限制。而储氢的主要缺点在于氢气的体积密度较低。储氢又可分为三大类：高压气态、低温液态和固态^[14]。与气态和液态储氢相比，固态储氢系统的物理和化学组合是一种有效的安全储氢技术^[15]。在众多固态储氢材料中， MgH_2 凭借丰富的资源、低廉的价格、良好的可逆性及高储氢密度（质量储氢密度为 7.69 wt% 和体积储氢密度为 106 kg/m^3 ）被公认为最有希望商用的固态储氢材料之一^[14-16]。引起了越来越多的关注。

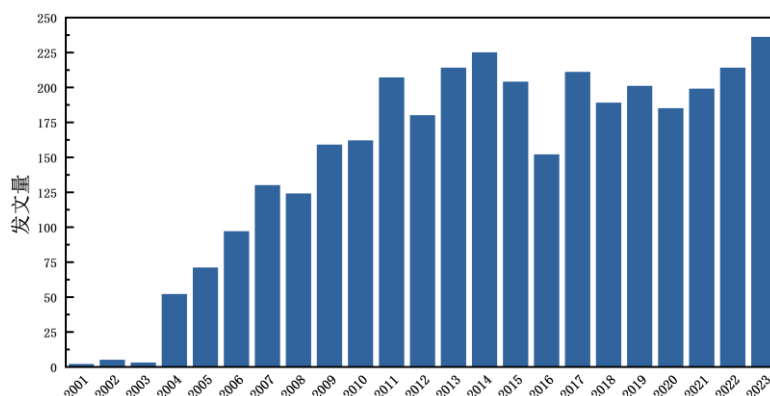


图 1-2 MgH_2 年发文量的统计

首先， MgH_2 具有良好的热力学稳定性，氢气只能在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度之下才能开始缓慢脱氢。与此相同， Mg 只能在高温（ $300\sim 400^\circ\text{C}$ ）和大于 3 MPa 的压力下才能与 H_2 反应生成 MgH_2 。此反应的反应焓大约为 75 kJ/mol ，熵值的变化范围约为 $126\sim 146 \text{ J/(mol} \cdot \text{k)}$ ^[15]。另外， MgH_2 拥有很稳定的 Mg-H 键和 H-H 键，减缓了固态储氢的脱氢动力学。总之，稳定的脱氢热力学因素和缓慢的脱氢动力学限制了 MgH_2 的进一步发展^[16]。

虽然 MgH_2 拥有如此多的优势，但是在动力学和热力学上仍然存在很多的问题亟需改善，方能满足实际的商业应用需求。首先， MgH_2 拥有高的热稳定性，其脱氢焓值 $\Delta H_d = 75 \text{ kJ/mol-H}_2$ ，过高的脱氢焓导致其脱氢动力学缓慢，且需要更高的温度（ $450\sim 500^\circ\text{C}$ ）才能达到脱氢的条件。为了解决这一问题，研究发现，通过将大块的 MgH_2 研磨成粉末，可以使拥有更多的缺陷，增加了氢气的反应位点，缩短了脱氢的反应路径等。即将块状 MgH_2 通过结构纳米化^[17,18]策略可以有效的增强脱氢效果，当纳米级的 MgH_2 脱氢时，如果氢化物的表面能大于金属材料的表面能，多出的表面能将会储存起来，导致热力学焓能

的降低。实验中运用球磨法可将 MgH_2 块体从粒径 $35\ \mu\text{m}$ 降低 $600\ \text{nm}$ ，对应的初始脱氢温度从 406°C 降低到了 342°C 。然而，纳米级的极易燃烧结节，导致脱氢循环稳定性衰减明显。因此，运用碳基材料将 MgH_2 限域成为了有效的策略，不仅可以利用碳基材料的多孔特性，作为“笼子”将 MgH_2 封装放入其中，防止其发生团聚，还可以通过碳基的限制效果进一步降低 MgH_2 的纳米粒径，同时碳基载体的壁面上的 C 原子也可以起到催化效果，提升 MgH_2 的脱氢性能^[19]。

1.3 碳基限域 MgH_2 储氢研究现状

作为典型的固态储氢材料之一，碳基限域 MgH_2 复合材料结合了碳材料的导电性与 MgH_2 的高储氢量，优化了储放氢动力学及热力学稳定性，成为科研人员的研究热点，已经引起了越来越多的关注，而且在近几年的增长非常迅速，如图 1-3 所示。

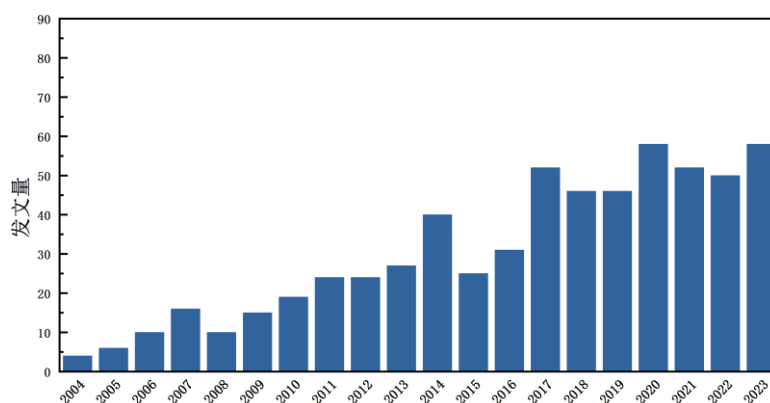


图 1-3 碳基限域 MgH_2 年发文量的统计

碳基限域 MgH_2 复合材料有优秀的比表面积和吸附性能，提供了更多的活性位点，从而为氢气的存储与脱附提供了显著的优势 MgH_2 作为一种极好的储氢材料，因其高储氢密度而备受关注^[20]。但其在脱氢过程中存在较慢的动力学和较高的脱氢温度等问题，限制了其在实际应用中的广泛使用^[21]。碳基限域材料的引入，通过结构纳米化^[17,18]与纳米限域^[19]两种策略，可以有效改善这些问题。首先，结构纳米化是提升 MgH_2 脱氢性能的一个有效策略。通过将 MgH_2 颗粒尺寸缩小到纳米级，可以极大的增加材料的比表面积，从而为氢气的吸附提供更多的活性位点^[22]。实验中，常常采用球磨法^[23]、化学浸渍还原法等方法制备 MgH_2 纳米颗粒^[24]，如图 1-4 列举的不同文献中的不同碳材料限域下两种方法对脱氢温度的影响。这些纳米颗粒相比于块体材料，具有更多的晶界和缺陷，能够缩短氢气扩散路径，提高氢气的扩散速率，并使得反应过程中的活性位点显著增加，进而提升脱氢的动力学性能^[25]。然而，纳米化 MgH_2

材料也面临一些挑战^[26]。首先，由于纳米颗粒的高比表面积，它们容易发生团聚，导致循环稳定性下降和性能衰退^[27]。纳米颗粒在储存过程中易受高温等环境因素的影响，导致颗粒烧结，减弱纳米化结构的优势，进而影响其性能的长期保持^[28]。此外，纳米颗粒的制备难度较高，微小颗粒的均匀性和稳定性难以保障，这也是阻碍其广泛应用的一大问题^[29,30]。为了解决这些问题，空间限域策略应运而生。通过碳基材料（如活性炭^[31]、石墨烯^[32]、碳纳米管^[33]等）作为载体，将 MgH_2 纳米颗粒封装在“笼子”状的孔隙中，可以有效防止颗粒团聚现象的发生^[34]。这种结构不仅抑制了颗粒的烧结，还通过限制 MgH_2 的自由扩散空间，进一步减少颗粒的尺寸，使其在纳米尺度上的优势得以保持。碳基材料本身良好的导电性和导热性，还能促进 MgH_2 与氢气之间的电子和热量传递，从而加速脱氢过程，提升脱氢速率。通过这种空间限域的设计， MgH_2 的储氢性能和循环稳定性都得到了显著改善^[9]。在实践中，研究人员还探索了将不同类型的碳基材料与 MgH_2 复合的方式。例如，将碳纳米管（CNTs）与 MgH_2 结合，能够提供一条高效的电子传输通道，增强脱氢反应的速度^[33]。而石墨烯等二维材料则能通过提供更为广泛的接触表面，提高储氢材料的稳定性和循环寿命^[32]。总之，碳基限域 MgH_2 复合材料结合了纳米化和空间限域两种优异的储氢策略，不仅能显著提高 MgH_2 的脱氢动力学性能，还能有效改善其循环稳定性和储氢能力，是一种极具潜力的储氢材料。这一策略的应用为氢能的储存和利用提供了新的思路，并为推动氢能技术的实际应用提供了有力支持^[28]。

对此，进行了大量的文献调研发现碳基限域 MgH_2 纳米颗粒确实对于 MgH_2 的脱氢性能存在有效的提升，而且提升的效果随着粒径孔径的变化存在着一定的规律。例如：吴志刚等^[35]（2006 年）深入研究了碳纳米管（SWNTs）的限域效应，所使用的碳纳米管的孔径范围在 9.5-34.9 nm 之间，成功限域了 1~20 wt% 的 MgH_2 纳米颗粒（粒径为 5.9~15.7 nm）。发现，随着 MgH_2 粒径与碳纳米管孔径比从 0.41 增加至 0.61，初始脱氢温度显著地从 369°C 下降至 337°C，并呈现出逐级下降的趋势。同样地，Priscilla Huen 等^[36]（2017 年）利用碳气凝胶（孔径 15~26 nm）限域 MgH_2 纳米颗粒（粒径 8-13 nm），观察到随着粒径孔径比从 0.52 提升至 0.77，初始脱氢温度由 250°C 降低至 210°C。Yuen S. Au 等^[37]（2014 年）的研究也显示，在孔径 6.3~12.9 nm 的碳气凝胶材料限域粒径为 6~12.39 nm 的 MgH_2 纳米颗粒时，随着粒径孔径比从 0.66 增加至 1，初始脱氢温度实现了从 275°C 至 253°C 的下降。此外，Jia 等^[38]（2013 年）探索了孔径为 3.5~4 nm 的有序介孔碳（CMK-3）材料限

域 MgH_2 纳米颗粒的性能，他们发现随着粒径孔径比从 0.5 减小到 0.18，初始脱氢温度由 152°C 降低至 102°C 。

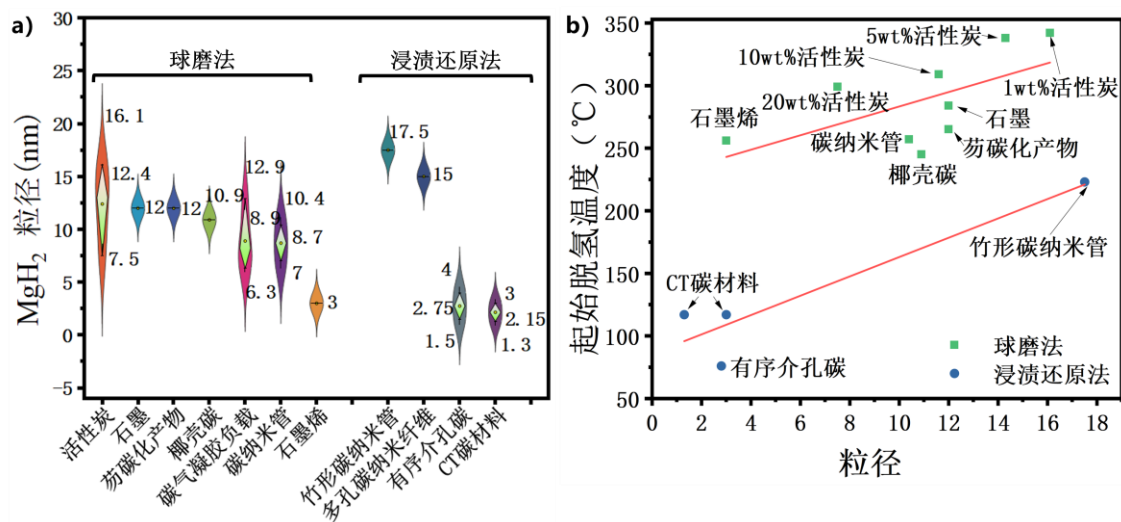


图 1-4 a)不同方法制成的碳基限域 MgH_2 纳米颗粒的粒径分布；b)不同粒径下的碳基

限域 MgH_2 的初始脱氢温度分布

更值得一提的是，Zlotea 等^[39]（2015 年）利用粒径孔径接近 1.3 nm 的 CT 碳材料，实现了极低的初始脱氢温度，仅为 117°C 。将以上的碳纳米管、碳气凝胶、有序介孔碳、石墨烯、CT 碳材料等的作为限域基底的实验性文献进行了汇总，绘制成表 1-1。如图 1-5 所示，发现随着粒径孔径比值的变化，碳基限域 MgH_2 纳米颗粒的初始脱氢温度也会随之变化，即研究尺寸匹配对碳基限域 MgH_2 纳米颗粒的脱氢性能成为此前研究的重中之重。

此外，Zhang 等^[40]研究了掺杂不同元素(B,N,Si,P,S,Fe,Co,Ni,Al)的改性石墨烯对 MgH_2 脱氢能的影响，发现 B,N,Si 和 P 掺杂的石墨烯纳米片对 Mg_4H_8 团簇的脱氢起催化作用，而空位,S,Fe,Co,Ni 和 Al 掺杂的石墨烯纳米片则不同程度地表现出负面影响。对于较大的 Mg_6H_{12} 团簇，B,Si,P,S,Ni 和 Al 掺杂的石墨烯纳米片对其脱氢起催化作用，而空位,N,Fe 和 Co 掺杂的石墨烯纳米片则表现出负面影响。值得注意的是，B 掺杂的石墨烯纳米片对 Mg_4H_8 或 Mg_6H_{12} 团簇的催化作用比其他修饰的石墨烯更显著。因此，在碳基载体中掺杂杂元素碳基限域 MgH_2 纳米颗粒的脱氢性能存在一定的影响，而掺杂浓度作为一项重要的指标常常用来调节脱氢性能的影响。这对于本文中将会以此为启发，在碳纳米管及富勒烯碳球的基础上进行不同浓度的 B 掺杂，以研究不同浓度的 B 掺杂对碳基载体限域 MgH_2 团簇的脱氢性能的影响。Xu 等人^[41]制备的 $\text{MgH}_2+5 \text{ wt \% CNT}$ 复合材料在 10 次循环中保持了 6.3 wt % 的稳定容量，没有明显的降解。 $\text{MgH}_2@\text{BCNTs}$ 在 10 次循环后，保持了 5.78 重量%的高可逆容量（相当

于原始容量的 99.8%)，动力学没有明显退化^[42]。然而，文献中碳载体对 MgH_2 脱氢和循环稳定性的增强作用有限。这种不足的原因可能是对碳载体限制的 MgH_2 脱氢机理的理解不足^[43]。

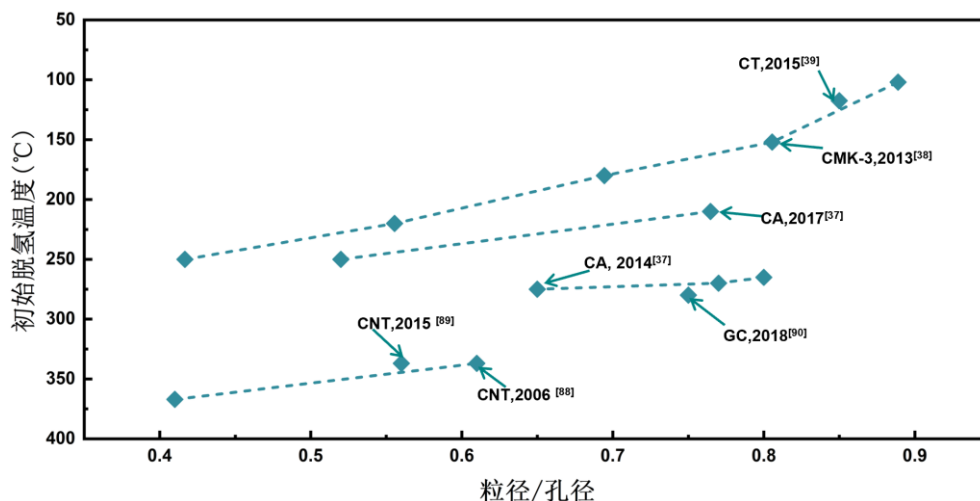


图 1-5 不同粒径孔径比值下不同碳基限域材料的 MgH_2 初始脱氢温度的变化

表 1-1 各类碳基载体@ MgH_2 体系的粒径孔径及脱氢温度

材料	孔径	粒径	初始脱氢温度 (°C)	参考文献
MgH_2	-	21.5	350	[35]
MgH_2	-	-	416	[44]
MgH_2	-	7.9	375	[45]
碳纳米管 CNT	26.1	10.8	367	[35]
CNT	11.6	7.1	337	[35]
CNT	9.5	5.3	337	[35]
有序介孔碳 CMK-3	4	1.5	50	[46]
20wt%CMK-3	3.6	1.5	102	[38]
40wt%CMK-3	3.6	2	152	[38]
60wt%CMK-3	3.6	2.5	180	[38]
80wt%CMK-4	3.6	2.9	220	[38]
90wt%CMK-3	3.6	3.2	250	[38]
CT 碳材料	1.3	1.3	117	[39]
碳气凝胶 CA	9	7.2	265	[37]
CA	6	6.3	253	[37]
CA	20	12.9	275	[37]
CA	12	9.2	270	[37]
活性炭 AC	-	7.5	299	[44]
AC	-	11.6	309	[44]
AC	-	14.3	338	[44]
AC	-	16.1	342	[44]
分层多孔碳纳米纤维	-	15	245	[47]

1.4 本文研究内容

通过上述对固态储氢材料 MgH_2 的碳基载体在实验中的研究现状进行了综合性的梳理, 可以发现固态储氢技术发展主要受限于块状的 MgH_2 团簇的脱氢温度高、循环稳定性差, 固态储氢材料的脱氢动力学、热力学缓慢是制约商用的重要因素之一。目前碳基限域 MgH_2 材料的研发设计多依赖实验手段, 没有考虑碳基载体材料对质量储氢密度的副作用, 且碳基载体对其储/放氢动力学的提升机制尚不清晰。对此, 亟需从微观上理解碳基限域载体对储氢材料的提升机制, 快速研发合适的碳基载体, 形成碳基限域 MgH_2 的复合储氢体系, 助力氢能产业的快速发展。

碳基空间限域是提升 MgH_2 储放氢性能的有效途径, 但其内在的储放氢微观机理与材料合成调控优化策略尚不明确, 限制了该技术在现实生产中的应用推广。针对 MgH_2 纳米颗粒脱氢过程中的难题, 本文研究了不同孔径的碳纳米管及富勒烯碳球限域不同粒径的 MgH_2 团簇的新方法, 探明脱氢过程中 MgH_2 纳米颗粒的氢原子脱氢动力学、热力学方面的机制与脱氢氢微观反应机理, 明确碳基载体材料对 MgH_2 纳米颗粒的锚定作用, 合理设计掺杂适宜浓度的杂元素的碳基载体限域 MgH_2 的材料是提升其脱氢性能; 最后, 阐释碳基载体孔径与 MgH_2 纳米颗粒粒径间的尺寸匹配机制, 建立碳基限域 MgH_2 纳米颗粒的材料合成调控优化方法。为碳基限域的固态储氢材料的设计研发提供新方法和理论支撑。

本文的研究内容主要分为以下三点:

(1) 碳基限域 MgH_2 纳米颗粒材料的模型搭建

利用 Materials Studio2019^[48]、Avogadro^[49]与 GaussView^[50]等量子化学软件构建一系列不同孔径的碳纳米管及富勒烯载体和一系列不同粒径的 MgH_2 团簇; 合成碳基空间限域 MgH_2 纳米颗粒的储氢材料, 探究碳材料孔径同 MgH_2 纳米颗粒粒径间的合成匹配特性;

分析限域储氢体系的形貌特征、反应位点、价态分布等界面结构信息, 原位表征储放氢过程中 MgH_2 颗粒界面的成键特性与关键反应中间体结构, 通过绘制电荷密度差图^[51]、电子局域化分析 (ELF)^[52,53]图探究碳纳米管及富勒烯限域 MgH_2 团簇的脱氢反应机理。

(2) 基于尺寸匹配效应下的碳基限域下 MgH_2 脱氢动力学性能研究

测试分析不同粒径孔径尺寸比值 (MgH_2 颗粒粒径/碳基材料孔径) 下 MgH_2 的脱氢性能, 系统模拟计算不同尺寸比值下 MgH_2 团簇的能量分析、振

动分析、Mg-H 键键性分析，探明碳基载体孔径与 MgH_2 纳米颗粒粒径间的尺寸匹配对脱氢动力学性能的影响机制；

研究碳基限域 MgH_2 团簇的机理分析，探明碳基限域作用下 MgH_2 团簇与周围碳基载体的电荷转移情况，计算电荷模型 5 (CM5) 电荷转移量。从电荷等微观机理方面揭示碳基限域对尺寸匹配的影响机制；

阐释碳基载体孔径与 MgH_2 纳米颗粒粒径间的尺寸匹配机制，进一步优化材料合成，建立基于尺寸匹配机制的碳基限域 MgH_2 脱氢动力学性能调控机制。

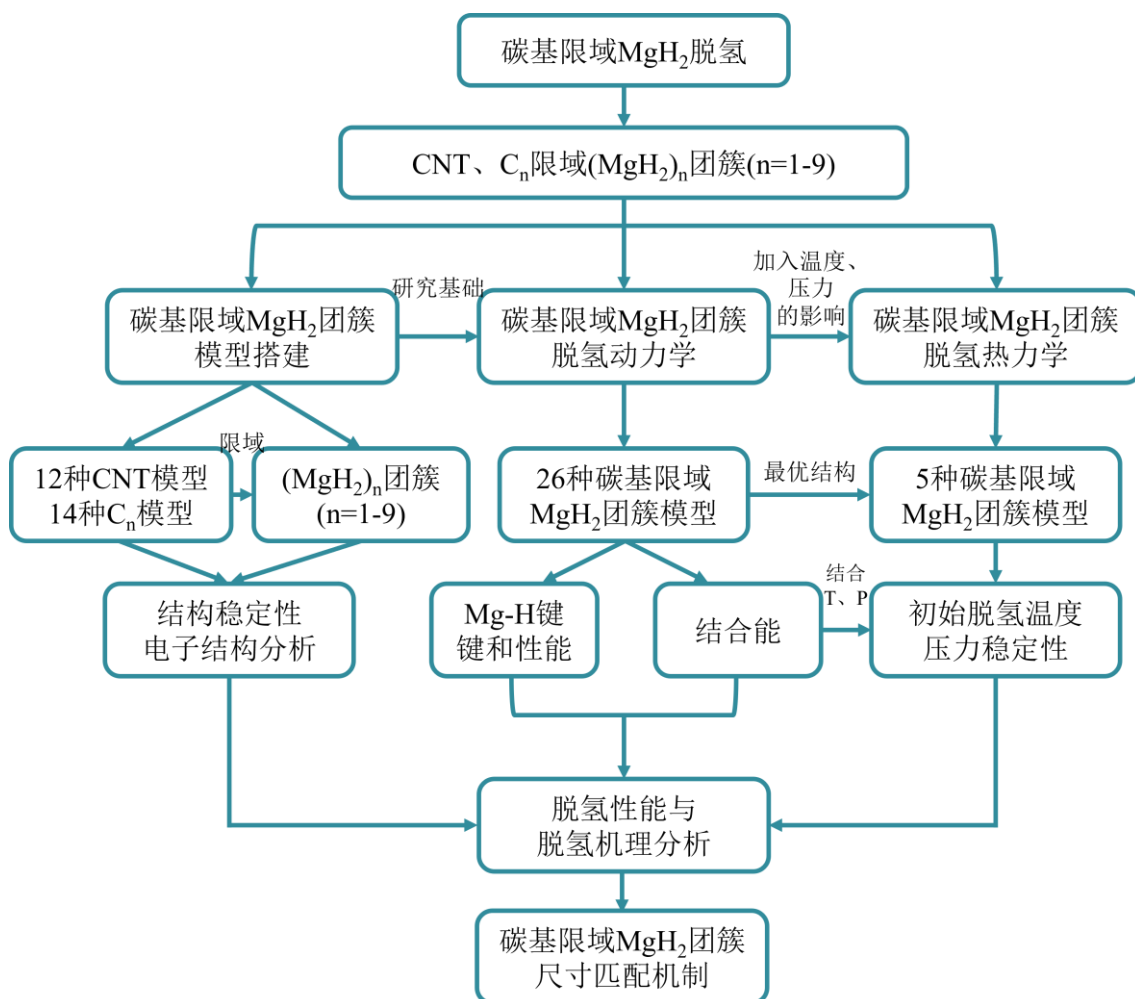


图 1-6 本文研究思路图

(3) 基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢热力学性能研究

基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢动力学性能，加入温度 (T)、压力 (P) 等热力学物性参数，与之前计算得到的碳基限域 MgH_2 团簇及碳基载体、 MgH_2 团簇本身的能量相结合。计算基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢热力学性能：在固定压力下，不同粒径孔径比值的碳基限域

MgH_2 团簇的初始脱氢温度；在固定温度的情况下，不同粒径孔径比值的碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性。

通过将计算所得的初始脱氢温度同总结所得的前人实验中的初始脱氢温度相对比的分析，探究理论计算结果的准确性，明确碳基限域 MgH_2 团簇在脱氢热力学方面的尺寸匹配机制，探明碳基载体对 MgH_2 纳米颗粒的锚定作用，揭示空间限域下脱氢机理。

第 2 章 研究方法

上一章描述了我国能源发展的规划、国内外 MgH_2 和碳基限域 MgH_2 的研究现状，以及氢能商业化的受限条件。碳基限域 MgH_2 储放氢作为一种极具潜能的材料受到了广泛的研究。尽管在实验中对碳基限域 MgH_2 进行了广泛的研究，但由于实际反应很难控制、量子化学计算量大、微观机理的未知：包括电荷转移、脱氢动力学、热力学难以调控等，给碳基限域材料脱氢性能的分析带来了很大困难。随着科技的发展，量子化学的计算得到了很好的发展，不仅可以对大体系碳基限域材料进行理论计算，同时可以在机理层面对碳基限域材料的电荷转移进行分析。这将帮助我们在理论层面上对碳基限域材料的设计和开发提供理论指导。

2.1 研究理论

在这项研究中，所有量子化学方面的结构优化、振动频率分析、单点能量的计算均使用基于密度泛函理论（DFT）的 ORCA 5.0.3 软件包进行计算^[54,55]。VMD^[56]软件用于可视化和结果绘图。使用 PBE0-D3^[57]函数结合 def2-TZVP(-f)基组（包括 DFT-D3）进行结构优化和频率分析。使用 B3LYP-D3^[58-60]杂化泛函和 def2-TZVP（-f）基组（包括 DFT-D3）进行单点能量计算，这已被证明是一种适用于小型有机系统的准确方法。优化混合泛函，特别是振动分析，是非常昂贵的。与能量计算相比，优化和振动分析对计算水平的敏感度要低得多。在结构优化和振动分析中使用 PBE0-D3 等普通泛函可以有效地节省时间和计算成本，而在单点能量计算中使用 B3LYP-D3 等混合泛函可以确保更好的精度。为了加速计算，使用了 RIJCOX 方法^[61]。

ORCA 是一个高效、通用的量子化学软件包，并且在波函数技术、多参考方法、光谱学和开壳层过渡金属有着突出的优势，可以执行计算化学常规应用程序中的几乎所有主流任务。ORCA 的优势有很多，例如耦合簇计算支持 DLPNO-CCSD(T)^[62]方法，使得耦合簇方法计算中型体系成为可能。对于较大基组的 DFT 计算 ORCA 可以完美地支持密度拟合技术(RI, Resolution of the Identity)，从而在保证计算精度的前提下节省计算资源。密度拟合技术由 ORCA 的开发者 Frank Neese 提出，是一种充分利用计算资源的技术，在计算时，密度拟合技术会给原有基组加上一个辅助基组 (Auxiliary basis sets)^[63,64]，把原先基函数的乘积通过辅助基函数的线性组合来近似表达。因

此可以在基本上不损失计算精度的情况下实现双电子积分上的计算消耗的大大降低。本文所有 DFT 计算均借助 ORCA 程序包进行。

同时为了减少计算量的要求，在正式使用 ORCA 计算之前均会使用 Molclus_1.9.9.9^[65]软件中的 PM6^[66]泛函进行初始计算，这样既保证了结构的稳定，还节省了计算所使用的时间成本。PSI 4 是支持对称匹配微扰理论计算的程序包中代码效率最高的，可以使用高阶 SAPT2+(3)方法。PSI4 支持很多基于 SAPT0 的变体，可以基于原子或者官能团来做能量分解。本文使用 psi4 1.3.2 程序包进行 SAPT 能量分解^[67]。对于实际的化学问题研究，波函数分析 (wavefunction analysis) 是量子化学中的必不可少的手段，Multiwfn 作为目前市面上最强大的波函数分析软件^[68,69]，由卢天开发，可以对诸如 AIM、NBO、前线轨道理论、概念密度泛函理论、化学键键级、电荷布居、轨道分析等。

2.2 电子结构分析

2.2.1 碳基与 MgH₂ 团簇结合能的计算

使用的 CNT 结构是在 Materials Studio 和 Avogadro 软件^[39,40]中构建的，其中消除了周期性，并在 CNT 的入口和出口位置进行了氢化。(MgH₂)_n 纳米粒子簇最初是使用 Molclus 程序结合 MOPAC 程序生成的^[70]，利用 PM6 功能，从 200 个候选结构中生成 (MgH₂)_n (n=1~9) 纳米簇的 10 个最低能量构型。CNT 和 MgH₂ 的自旋多重数均指定为 1。使用 B3LYP 混合泛函结合 def2-TZVP (-f) 基组 (包括 DFT-D3) 进行几何优化和单点能量计算后，选择了能量最低的最终结构。MgH₂ 团簇的形成能使用以下公式(2-1)计算^[71]：

$$E_F = E[(MgH_2)_n] - nE(Mg) - nE(H_2) \quad (2-1)$$

其中 E_F 是 MgH₂ 纳米簇的形成能， $E[(MgH_2)_n]$ 是 MgH₂ 纳米团簇的总的单点能， $E(Mg)$ 是单个 Mg 原子的单点能量， $E(H_2)$ 是单个 H₂ 分子的单点能量。

为了进一步研究原始/改性碳基载体对 MgH₂ 纳米颗粒的抗聚集或纳米约束效应，使用公式(2-2)、(2-3)、(2-4)计算了 (MgH₂)_n 簇(结构 A)和原始/改性碳基载体 (结构 B) 之间的结合能 E_B ^[72]：

$$E_B = E(AB) - E(A) - E(B) + E_{BSSE} \quad (2-2)$$

$$E_{BSSE} = [E(A) - E_{AB}(A)] + [E(B) - E_{AB}(B)] \quad (2-3)$$

$$E_B = E(AB) - E_{AB}(A) - E_{AB}(B) \quad (2-4)$$

其中 $E(AB)$ 是原始/改性碳基载体内纳米结构的 MgH_2 纳米粒子的总能量, $E(A)$ 是 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的能量, $E(B)$ 是原始/改性碳基载体的能量, $E_{AB}(A)$ 是校正了基组叠加误差 (BSSE) 的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的能量, 而 $E_{AB}(B)$ 则是校正了 BSSE 的原始/改质碳基载体的能量。

2.2.2 Mg-H 键级的分析

为了进一步证明不同粒径比对碳纳米管内纳米包覆的 $(\text{MgH}_2)_n (n=1\sim9)$ 纳米粒子脱氢性能的影响, 基于莫尔登波函数文件的分析, 使用卢天开发的 Multiwfn^[69] 波函数分析程序分析了 Mg-H 键的键长、Mayer 键级、电荷密度差图和 ELF 图。

A 和 B 之间的 Mayer 键级计算方法:

$$I_{AB} = I_{AB}^\alpha + I_{AB}^\beta = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \left[(P^\alpha S)_{ba} (P^\alpha S)_{ab} + (P^\beta S)_{ba} (P^\beta S)_{ab} \right] \quad (2-5)$$

其中 P^α 和 P^β 分别是 α 和 β 密度矩阵, S 是重叠矩阵。上述公式(2-5)可以用总密度矩阵 $P = P^\alpha + P^\beta$ 和自旋密度矩阵 $P^S = P^\alpha - P^\beta$ 。

$$I_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \left[(PS)_{ba} (PS)_{ab} + (P^S S)_{ba} (P^S S)_{ab} \right] \quad (2-6)$$

对于受限的闭壳情况, 由于自旋密度矩阵为零, 该公式可以简化为

$$I_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (PS)_{ab} (PS)_{ba} \quad (2-7)$$

一般来说, Mg-H 键的 Mayer 键级与传统的 Mg-H 键键强的大小一致; 对于单键、双键和三键, 其值分别接近 1.0、2.0 和 3.0。对于无限制或受限的开壳波函数, 将分别输出 α 、 β 和总 Mayer 键级。从物理角度来看, 迈耶能级是两个原子之间共享电子数量的指标。对于可比的化学键, Mayer 键级和键强度之间存在正相关关系。在这项研究中, 只有那些超过 0.05 的 Mayer 键级才会被视为有效并纳入后续计算。

2.2.3 电荷密度的分析

本文中的电荷转移量是使用电荷模型 5 (CM5)^[73] 方法计算的, 通过映射密度泛函电子电荷分布的 Hirshfeld 方法^[74] 的分析获得的电荷, 得到 IV 类部分原子电荷。CM5 电荷的表达式为:

$$q_i^{CM5} = q_i^{Hirsh} + \sum_{j \neq i} T_{ij} B_{ij} \quad (2-8)$$

$$B_{ij} = \exp[-\alpha(r_{ij} - R_i - R_j)] \quad (2-9)$$

如公式(2-8)、(2-9)所示，其中 r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的距离， B_{ij} 可以被视为它们的鲍林键序， R_i 和 R_j 是它们的原子共价半径，定义如下：对于 $Z=1\sim 96$ ，使用 CSD 半径和 Pyykkö 半径之间的平均值，而对于 $Z=97\sim 118$ ，使用 Pyykkö 半径。全局参数 α 等于 $2.47 \text{ \AA}^{-1}$ 。

2.2.4 电子局域函数

电子局域函数（Electron Localization Function，ELF）^[52,75]的分析主要是从量子力学领域着手的，通过计算概率密度（即 N 粒子波函数的平方和），寻找此密度的最大值，找出原子键的位置。根据泡利原理可以很好的解释这个方法，将整个空间随机的区分为多个空间，如果一个空间里面存在电子的占据，那么这个空间将不在容许其他电子进入这个空间的周围。这个理论早前有 Luken 和 Culbertson 等提出^[77]，他们使用 $\vec{r}$ 代表已经占据空间的电子，通过观察此电子周围的环境 $B(\vec{r})$ 的变化，使用积分计算变化。

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 C(\vec{r}) + \dots \quad (2-10)$$

波函数满足泡利原理的最简单形式是斯莱特行列式^[78]。在这种情况下 C 可以由式 2-4 计算。并且，电子密度以及在点 $\vec{r}$ 处轨道的等自旋电子对密度的二阶导数和 ρ 都可以计算出来：

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (2-11)$$

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i|^2 \quad (2-12)$$

Becke 和 Edgecombe 还额外提出了两个缩放规则：使用均相电子气作为参考。在该系统中， C 的值取决于电子密度，如公式(2-13)所示：

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) \sim \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2-13)$$

最后引入一个定义在 0 到 1 之间的值并把这个缩放函数命名为电子局域函数，如公式(2-14)所示：

$$ELF = \left\{ 1 + \left[\frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2-14)$$

2.3 本章小结

本章简单介绍了本文所使用的研究方法，首先围绕研究理论列举了密度泛函理论计算软件 ORCA 及其实现功能，并解释其参数设置。并对即使算结果的后续处理软件及使用方法进行了介绍：包括不限于 Multiwfn、VMD、Mcluse、Avogadro、Gassview 等软件。逐一介绍了碳基限域 MgH_2 团簇结合能、Mg-H 键键级分析、电荷密度分析、电子局域化分析等的计算所使用的函数及方法，并对荷密度分析、电子局域化分析等所使用的功能原理进行了展示。

第 3 章 碳基限域 MgH_2 团簇的模型搭建

MgH_2 作为当前最热门的固态储氢材料之一，缓慢的脱氢动力学和过高的脱氢温度成为限制其商业化应用的主要障碍。碳基限域 MgH_2 团簇的方法的提出，通过结构纳米化以及空间限域两方面对 MgH_2 团簇进行处理，有效的从动力学、热力学方面对 MgH_2 团簇的脱氢性能进行了改善，但是还未能达到 MgH_2 商业化应用的标准。

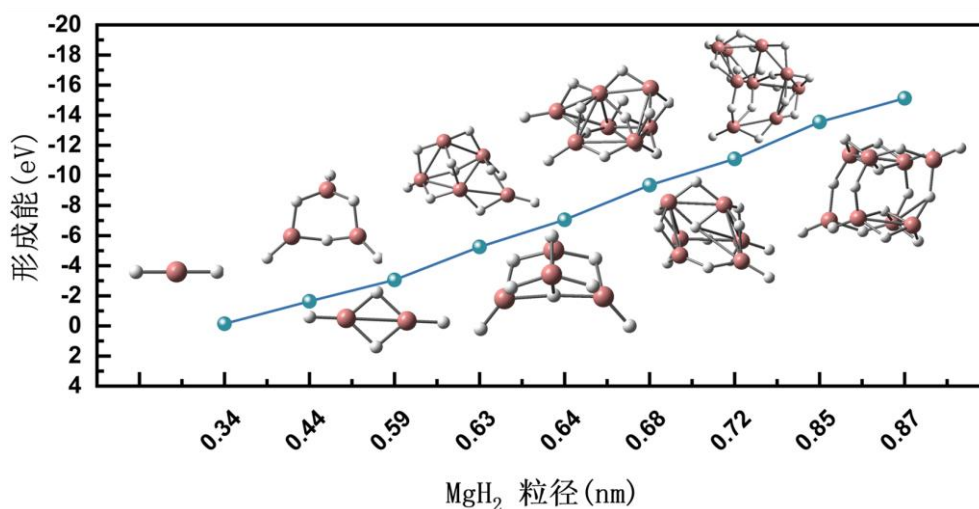
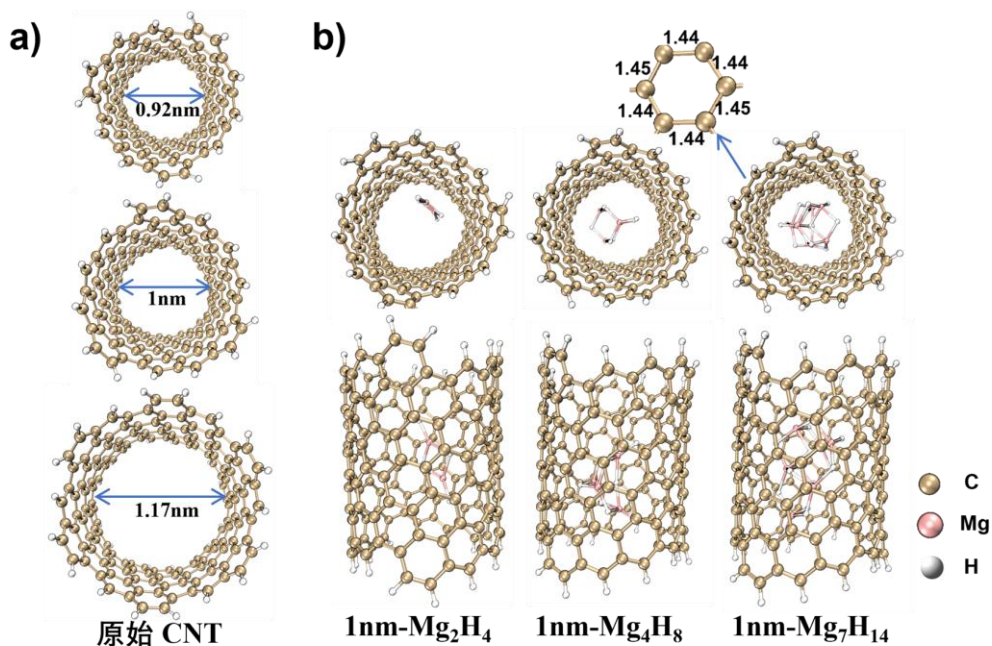
为了提升 MgH_2 的脱氢性能，首先计算出具有纳米尺度的 MgH_2 团簇以及碳纳米管（CNT）和富勒烯（ C_n ）的结构，分析所构建结构的准确合理性。从碳纳米管、富勒烯碳球两种碳基载体对 MgH_2 团簇进行限域处理，对整体的复合结构进行结构优化、频率分析。确保结构的稳定性后，从电荷层面分析，碳基限域复合结构的电荷密度差图分析及电荷局域化分析（ELF 图）等。

3.1 MgH_2 团簇的模型搭建

关于 MgH_2 团簇的模型搭建，本文采用了由卢天开发的 Moclus1.9.9.9 软件中的 Genmer 功能对 MgH_2 团簇的初始构型进行指向性的猜想（即要求在球形范围内随机的发射 Mg、H 原子，并控制每个 Mg-H 键键长必须在 1.2 Å 以上），以此为根据每个 MgH_2 团簇输出 200 个初始猜想。对上一步的结构，用 Molclus 结合 OpenBabel 通过 MMFF94 力场快速优化，得到 200 能量最低构象。接下来使用 molclus 结合 MOPAC 程序通过 PM6^[66]半经验方法进一步优化，筛出十几或几十个能量最低构象。这时候所得到的结构将会少很多，这时将所有的 MgH_2 团簇结构用 molclus 结合 ORCA 用 PBE0-D3 泛函对这些构象进行结构优化、频率分析，基组用 6-311G*，最终得到的能量最低的 MgH_2 团簇如图 3-1 所示。之后使用精度更高的 B3LYP-D3 泛函计算能量最低的 MgH_2 团簇的单点能量，与能量计算相比，优化和振动分析对计算水平的敏感度要低得多。在结构优化和振动分析中使用 PBE0-D3 等普通泛函可以有效地节省时间和计算成本，而在单点能量计算中使用 B3LYP-D3 等混合泛函可以确保更好的精度。为了加速计算，使用了 RIJCXO 方法。

并通过公式(2-1)计算 MgH_2 团簇的形成能，其中 E_F 是 MgH_2 团簇的形成能， $E((\text{MgH}_2)_n)$ 是 MgH_2 团簇的总的单点能量， $E(\text{Mg})$ 是单个 Mg 原子的能量， $E(\text{H}_2)$ 是 H_2 的能量。如图 3-1 显示为 $(\text{MgH}_2)_n (n=1\sim9)$ 团簇的形成能的分布曲线。计算结果显示， $(\text{MgH}_2)_n (n=1\sim9)$ 团簇的粒径分别为 0.34 nm、0.44 nm、0.51 nm、0.59 nm、0.63 nm、0.64 nm、0.68 nm、0.72 nm、0.85 nm 和 0.87

nm。可以看出,随着 n 值的增大,形成能越来越负,这表明在标准条件下,纳米级的 MgH_2 团簇总是趋向于生成更大的团簇,也证实了 MgH_2 团簇具有明显的团聚性质,若是不采取措施, MgH_2 团簇总是会团聚形成更大的 MgH_2 块体。此外,计算得出的 Mg-H 键长范围为 1.7~1.9 Å,这与目前对 MgH_2 团簇的认知一致^[79]。Palumbo 等的研究发现: Mg-H 键在实验中的键长为 1.87 Å,在理论计算中的键长为 1.89 Å^[80],和本文的计算相符。根据文献总结,镁氢化物簇与不同碳基载体的结合能的绝对值大约在 0.1 到 6.9 eV 之间,这一结果与本研究的计算结果一致^[81]。


 图 3-1 MgH_2 团簇的构型及形成能

 图 3-2 a) 0.92 nm、1 nm、1.17 nm 孔径碳纳米管的构型; b) 1 nm 孔径碳纳米管限域 MgH_2 团簇的结构

3.2 碳基载体的模型搭建

本文的碳基载体采取的为碳纳米管及富勒烯碳球两种，其中碳纳米管主要分为 0.92 nm、1 nm、1.17 nm 三种孔径的尺寸，并进行三种浓度 B 的掺杂；富勒烯碳球主要分为 1.2 nm、1.34 nm 两种孔径的尺寸，掺杂三种浓度的 B、P。

3.2.1 碳纳米管的结构分析

为了阐明 MgH_2 团簇粒径尺寸与碳纳米管孔径之间的相互作用，以及如何优化 MgH_2 团簇在碳纳米管（CNTs）内的脱氢性能，本文构建了具有不同孔径的碳纳米管模型。所使用的碳纳米管模型均使用 Materials Studio2019 软件生成，其中要在碳纳米管的两端加 H 原子以中和负电荷对碳基限域 MgH_2 团簇体系的影响。所选的碳纳米管包括孔径为 0.92 nm、1 nm、1.17 nm 的碳纳米管。其中，0.92 nm 的 CNT 由 142 个碳原子和 26 个氢原子构成；1 nm 的 CNT 由 160 个碳原子和 28 个氢原子构成；1.17 nm 的 CNT 由 156 个碳原子和 36 个氢原子构成。此外，为了研究不同掺 B 浓度对结构的影响，本文合成了孔径为 0.92 nm、1 nm 和 1.17 nm 的碳纳米管，并掺入 0.29-1.18 wt% B、0.26-1.04 wt% B 和 0.26-1.06 wt% B 的不等的 B 含量。掺 B 方式为在碳纳米管结构中引入 1-4 个 B 原子，具体细节如图 3-1 所示。

在所研究的这些结构中，绝大多数情况下自旋多重度被设定为 1，唯一的例外是在以下几种情况下：孔径为 0.92 nm 的 CNT 掺入 0.58 wt% 的 B，1 nm 的 CNT 掺入 0.52 wt% 的 B，以及 1.17 nm 的 CNT 掺入 0.58 wt% 的 B 时，所有这些情况下自旋多重度设定为 2。其中所得到的碳纳米管的 C-C 键进行了分析，得到的 C-C 键长与实验及其他文献所得相同，均处于 1.44~1.45 的范围内^[81]。其中未掺杂的原始 1.17 nm 孔径的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n(n=1\sim9)$ 团簇的限域结构展示于图 3-3；其中未掺杂的原始 1 nm 孔径的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n(n=1\sim7)$ 团簇的限域结构展示于图 3-4；其中未掺杂的原始 0.92 nm 孔径的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n(n=1\sim7)$ 团簇的限域结构展示于图 3-5。这些结构均使用 PBE0-D3 泛函进行结构优化、频率分析，而单点能的计算则使用精度更高的 B3LYP-D3 泛函进行计算，这样计算的好处在于使用小泛函对大体系进行结构优化、频率分析，再用大泛函计算单点能不仅做到了计算资源的合理化，同时也更好的保证了计算的精度。可以看到随着粒径孔径比值的增加，三种孔径的碳纳米管的管壁处的形变会越来越明显，回朝向 MgH_2 团簇的方向凸起，这可能是由于大 MgH_2 团簇更容易与碳纳米管管壁发生反应，引起周围孤立 H 原

子向管壁吸附。掺杂 0.53 wt%B 的 1.17 nm 孔径碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇 ($n=1\sim 9$) 的限域结构展示于图 3-6；掺杂 0.52 wt% B 的 1 nm 孔径碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 7$) 团簇的限域结构展示于图 3-7；掺杂 0.58 wt% B 的 0.92 nm 孔径碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 7$) 团簇的限域结构展示于图 3-8。可以观察到管壁处掺杂的 B 原子相较于平滑的碳纳米管管壁会呈现出明显的突起状态，且位于掺杂 B 周围的 MgH_2 团簇其吸附作用更好。

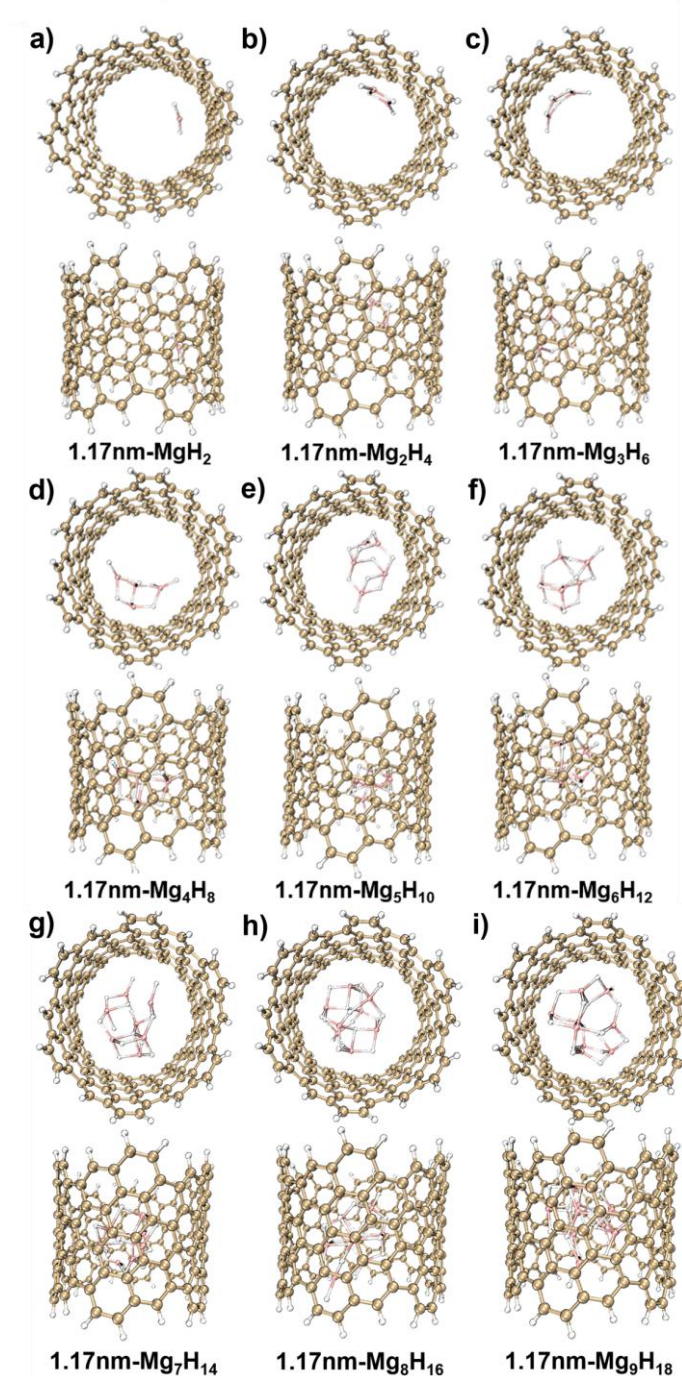


图 3-3 原始 1.17nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 9$) 团簇的正视图和俯视图

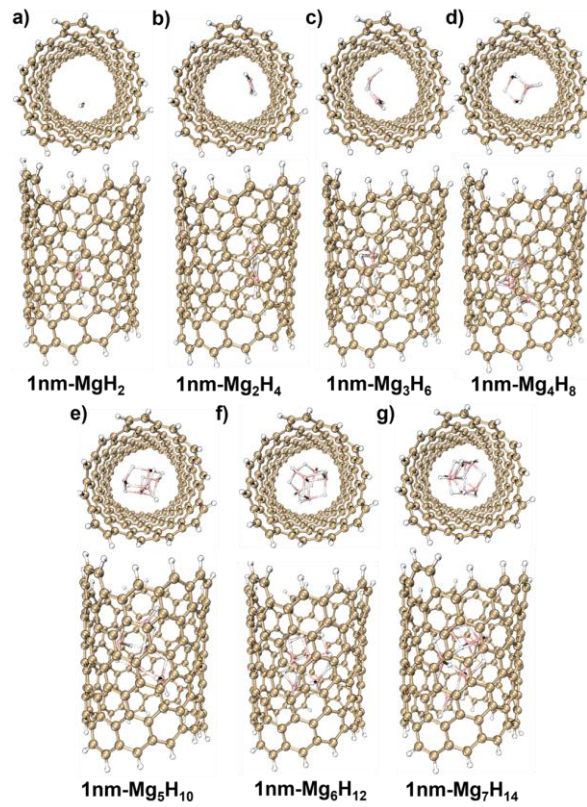


图 3-4 原始 1nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 7$)团簇的正视图和俯视图

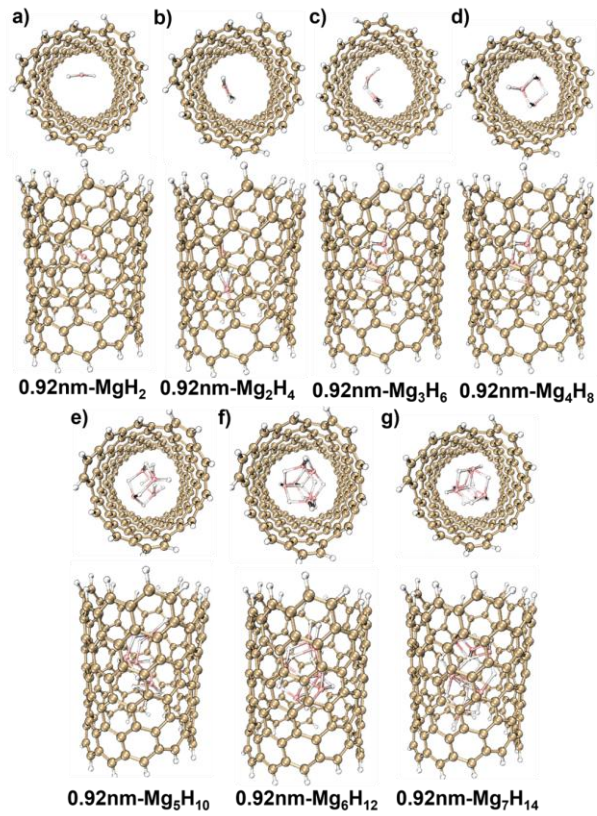


图 3-5 原始 0.92nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 7$)团簇的正视图和俯视图

3.2.2 富勒烯的结构分析

为了阐明 MgH_2 团簇粒径尺寸与碳纳米管孔径之间的相互作用，以及如何优化 MgH_2 团簇在富勒烯碳球 (C_n) 内的脱氢性能，本文构建了具有不同孔径的碳纳米管模型。所使用的富勒烯碳球模型均使用为 C_n Fullerenes 网站^[82,83] 下载所得，之后将所得的 1.2 nm 的 C_{180} 及 1.34 nm 的 C_{240} 均采用 ORCA 进行结构优化、频率分析后使用。其中，1.2 nm 的 C_{180} 由 180 个碳原子构成；1.34 nm 的 C_{240} 由 240 个碳原子构成。在所研究的这些结构中，绝大多数情况下自旋多重度被设定为 1。

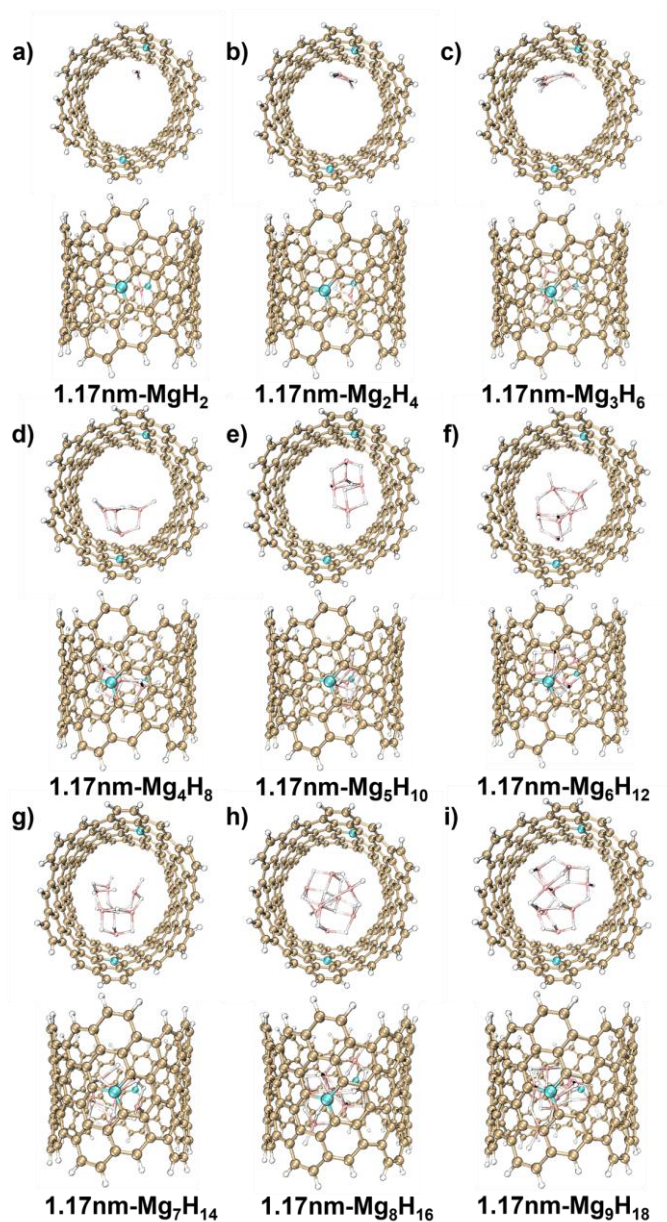


图 3-6 0.53 wt% B 掺杂 1.17 nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n (n=1\sim9)$ 团簇的正视图和俯视图

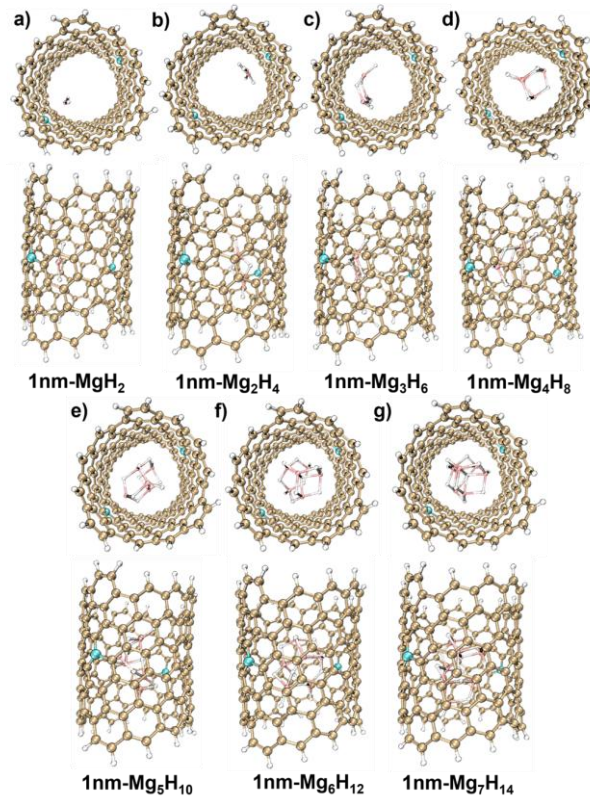


图 3-7 0.52 wt% B 掺杂 1 nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim7$)团簇的正视图和俯视图

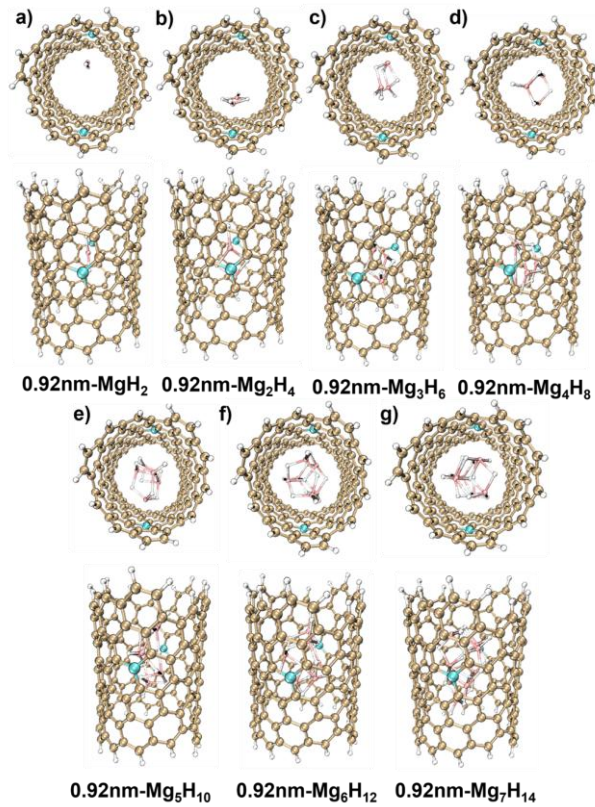


图 3-8 0.58 wt% B 掺杂 0.92nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim7$)团簇的正视图和俯视图

存在的例外是在以下几种情况下：孔径为 1.2 nm 的富勒烯掺入 1.01 wt% B，以及 1.34 nm 的富勒烯掺入 0.75 wt% B，这些情况下自旋多重度设定为 2。此外，为了研究不同掺 B、P 浓度对结构的影响，本文并掺入 0.38-2.01 wt% B、1.07-5.54 wt% P。掺杂方式为在 CNT 结构中引入 1-4 个 B、P 原子，具体细节如图 3-9 所示。经测量结构优化后的两种富勒烯碳球的苯环中的 C-C 键长在 1.44-1.45 Å 的范围内，这与实验中所得的 C-C 键长相一致，这证实了本文构建的富勒烯结构是准确的^[81]。

此外，为了研究不同掺 B、P 浓度对结构的影响，并掺入 0.38-2.01 wt% B、1.07-5.54 wt% P。掺杂方式为在 CNT 结构中引入 1-4 个 B、P 原子，具体细节如图 3-9 所示。经测量结构优化后的两种富勒烯碳球的苯环中的 C-C 键长在 1.44-1.45 Å 的范围内，这与实验中所得的 C-C 键长相一致，这证实了本文构建的富勒烯结构是准确的。

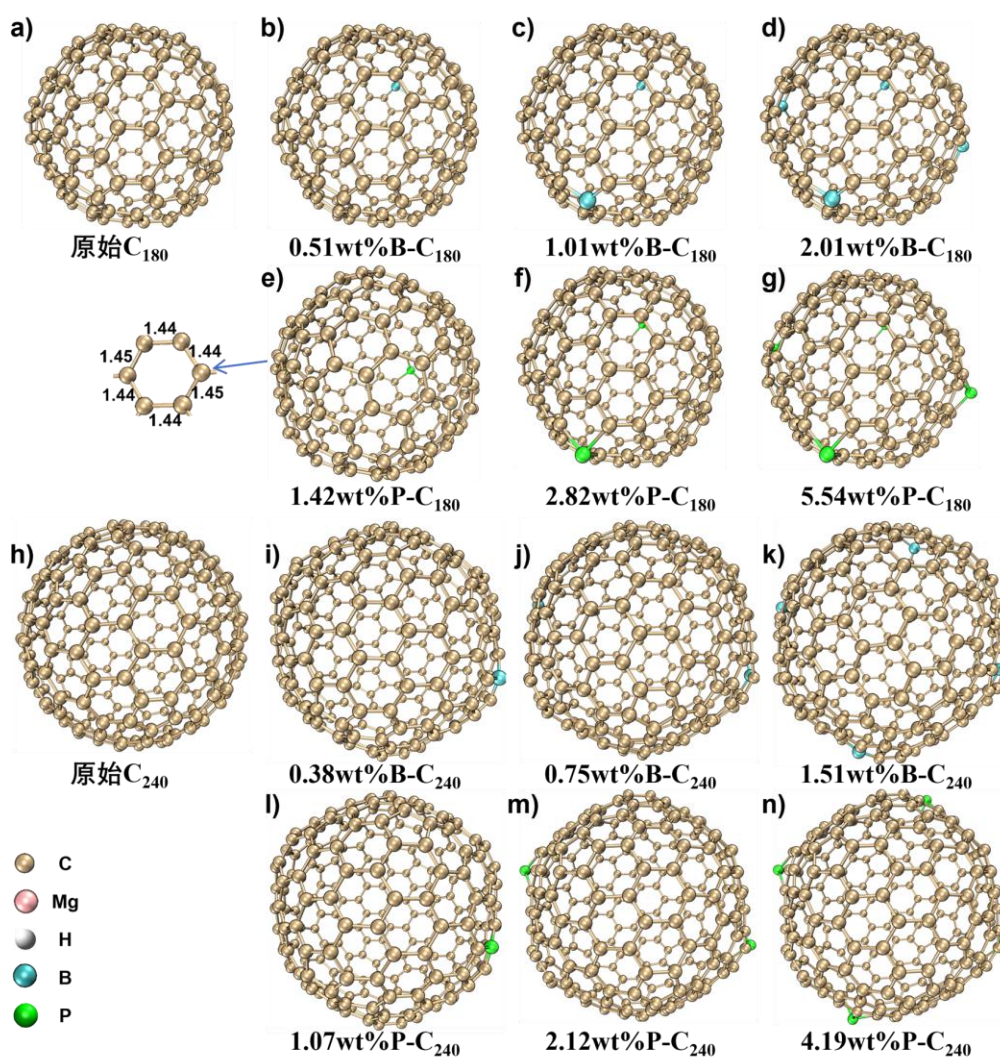


图 3-9 原始/掺杂不同浓度 B、P 的富勒烯碳球示意图

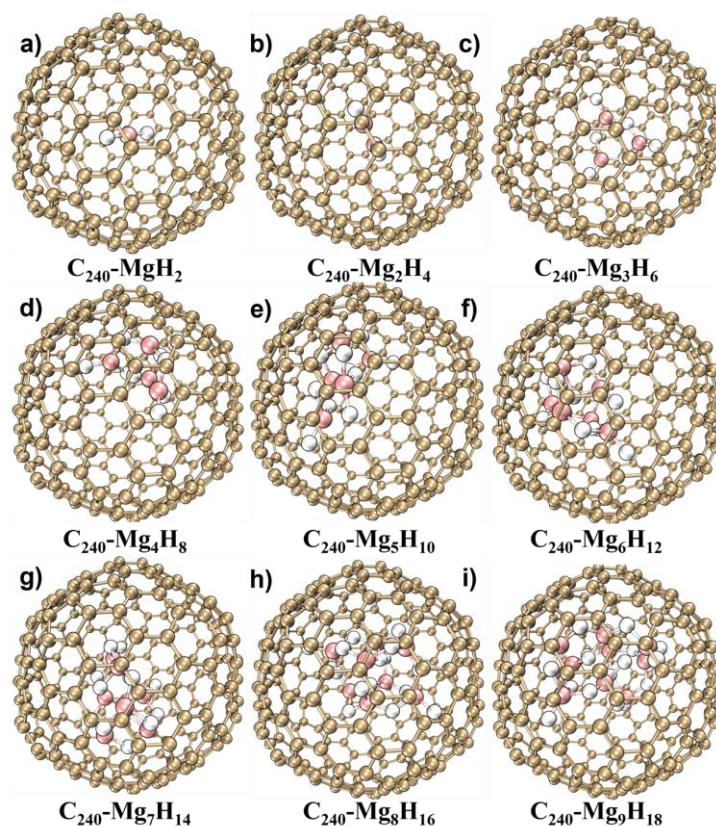


图 3-10 原始 C_{240} 富勒烯限域 $(MgH_2)_n (n=1\sim9)$ 团簇的结构示意图

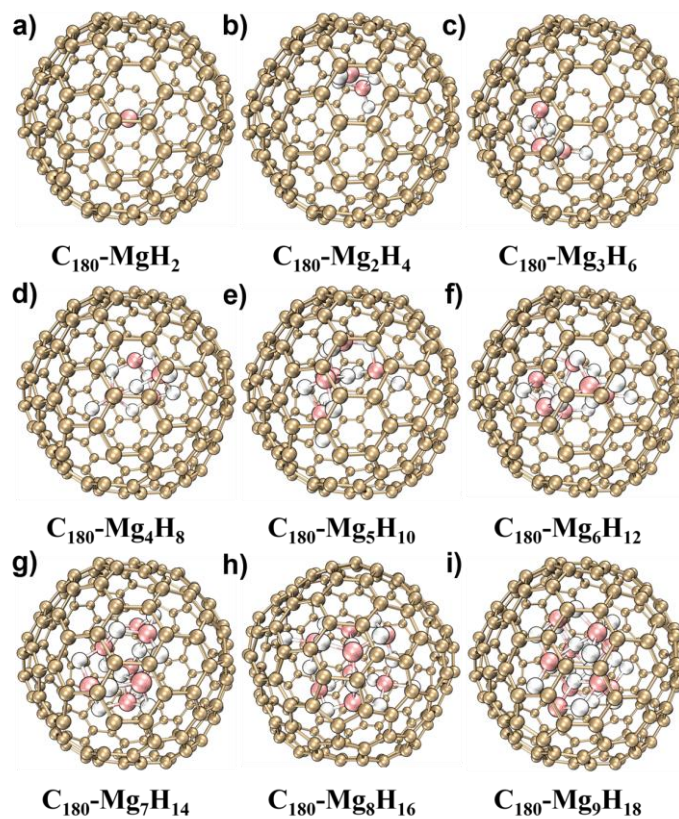


图 3-11 原始 C_{180} 富勒烯限域 $(MgH_2)_n (n=1\sim9)$ 团簇的结构示意图

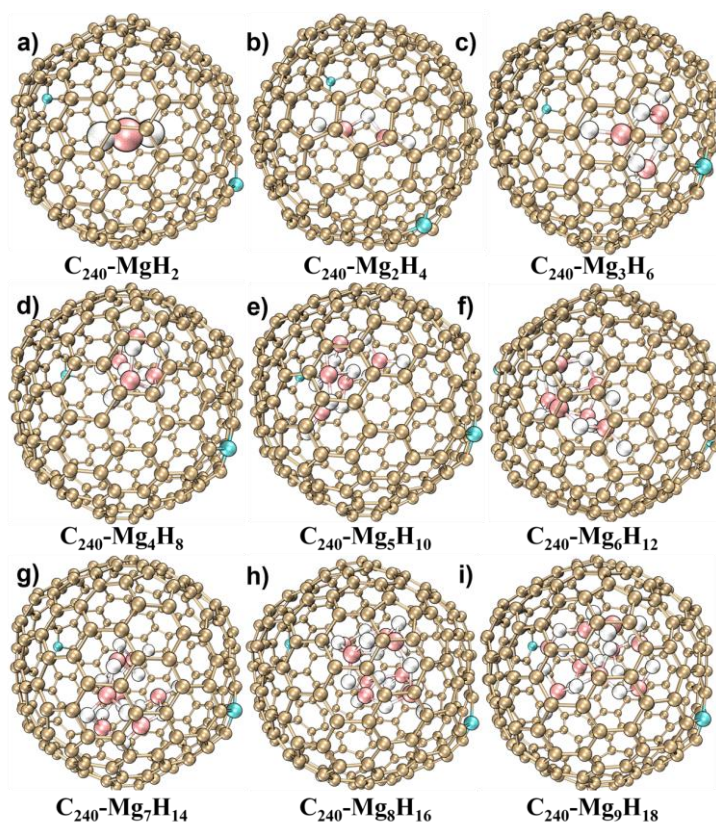


图 3-12 掺杂 0.75 wt% B- C_{240} 富勒烯限域 $(MgH_2)_n$ ($n=1\sim9$)团簇的结构示意图

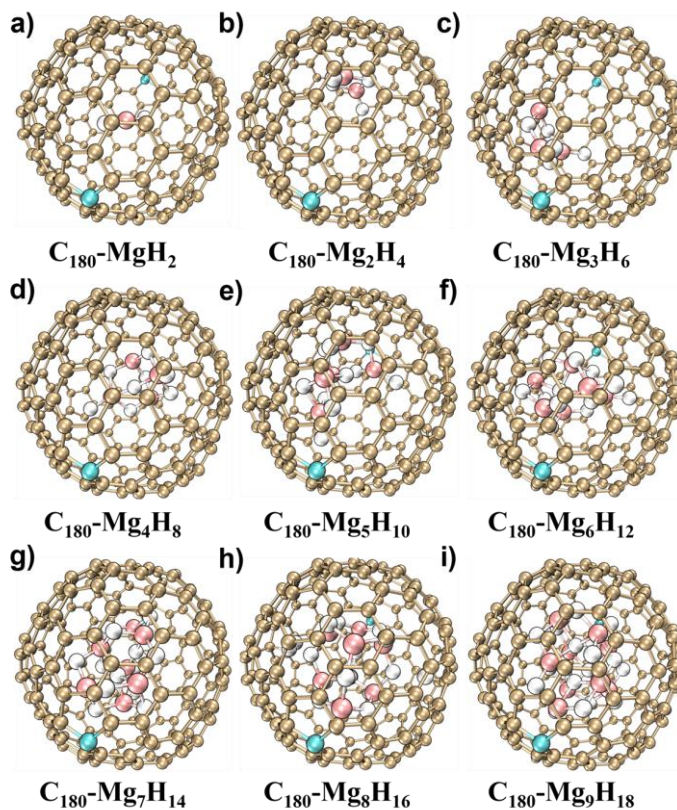


图 3-13 掺杂 1.01 wt% B- C_{180} 富勒烯限域 $(MgH_2)_n$ ($n=1\sim9$)团簇的结构示意图

其中未掺杂的原始 1.34 nm、1.2 nm 孔径的碳纳米管限域(MgH_2)_n($n=1\sim9$)团簇的限域结构展示于图 3-10,11; 掺杂 0.75 wt% B 的 1.34 nm C_{240} 、掺杂 1.01 wt% B 的 1.2 nm C_{180} 富勒烯限域(MgH_2)_n($n=1\sim9$)团簇的限域结构展示于图 3-12,13。这些结构均使用 PBE0-D3 泛函进行结构优化、频率分析, 而单点能的计算则使用精度更高的 B3LYP-D3 泛函进行计算, 优化混合泛函, 特别是振动分析, 非常昂贵, 而且结构优化和振动分析对计算水平的敏感度远低于能量计算。在结构优化和振动计算中使用 PBE0-D3 等普通泛函可以有效地节省时间和计算成本, 而在单点能量计算中使用 B3LYP-D3 等混合泛函可以确保更好的准确性。与上节的碳纳米管的限域复合结构相比, 富勒烯复合结构在限域大结构时管壁的形变并没有那么严重, 这可能由于富勒烯作为完全覆盖的限域结构, 其稳定性要优于碳纳米管结构。而在掺杂 B、P 原子后, 相似的掺杂的 B 原子会出现向管壁外突起的现象。

3.3 碳基限域 MgH_2 团簇的电荷分析

3.3.1 碳纳米管的电荷分析

此外, 对于碳纳米管限域的(MgH_2)_n($n=1\sim9$)团簇的限域结构的脱氢过程可能涉及电荷转移机制。因此, 选择了一系列 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 孔径的碳纳米管限域(MgH_2)_n 团簇的结构, 使用 Multiwfn 软件强大的功能生成 3D 和 2D 的电荷密度差图, 图中红色字体的是电荷模型 5 (charge model 5, CM5) 方法计算的电荷转移量, 将其标注在 3D 版的电荷密度差分图的上方, 如图 3-14 所示。

图 3-30 i)描绘了碳纳米管原始 1.17 nm 孔径内纳米结构的(MgH_2)_n 团簇的 3D 电荷密度差异。3D 的电荷密度差分图中分别用绿色和蓝色表示出电荷累计层度的正负, 其等值面大小为 $\pm 0.05 \text{ electron/bohr}^3$ 。在这些图中, 本文观察到(MgH_2)_n 团簇和碳纳米管管壁之间的界面附近以(MgH_2)_n 团簇上存在电荷密度的显著累积。并且存在一定的规律, 即随着粒径孔径比值的增大, 该系列碳纳米管限域(MgH_2)_n 团簇的电荷密度累积层度呈现出逐步上升的趋势, 并且其 CM5 电荷密度转移量的绝对值也越来越大。同时, 还展示了碳纳米管的电荷迁移过程, 在储氢的过程中, 电荷会从碳纳米管的管壁向(MgH_2)_n 团簇的内部转移。

图 3-30 j)-r)描绘了碳纳米管原始 1.17 nm 孔径内纳米结构的(MgH_2)_n 团簇的 2D 电荷密度差异, 该图所示的横截面为 C-38 ,C-89 ,C-141 三个原子所在的坐标点作为内切圆所得到的横截面, 红色字符表示出 Mg、H、C 三种原子在

该横截面所处的位置。对照与 3D 的电荷密度差分图，2D 的电荷密度差分图中
的正负电荷等值面大小分别使用红色实线与蓝色虚线表示。可以清晰的看到电
荷随着壁面处的 C 原子处向着(MgH₂)_n 团簇的内部 H 原子的转移。

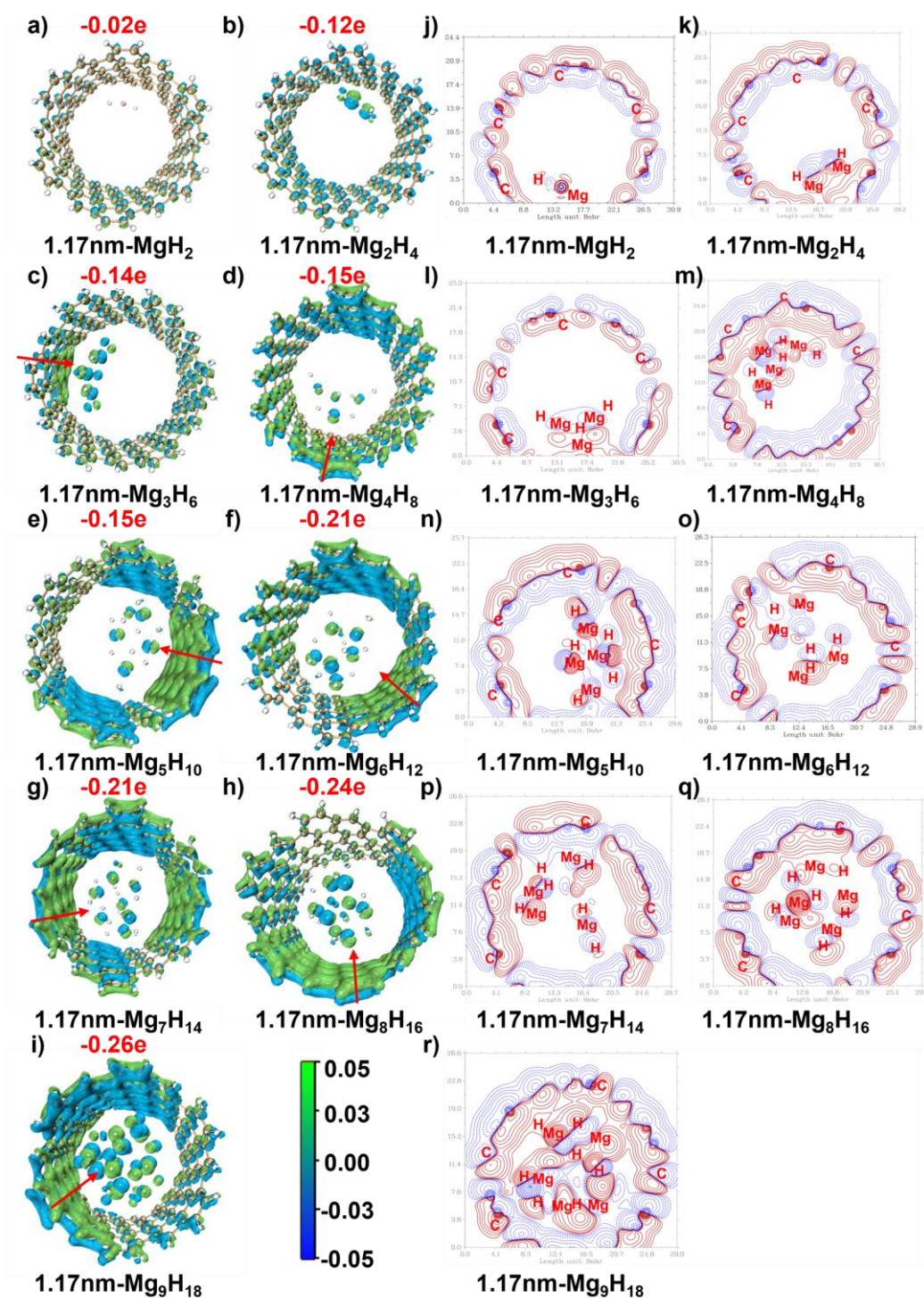


图 3-14 掺杂 0.53 wt% B 的 1.17 nm 孔径碳纳米管限域(MgH₂)_n(n=1~9)团簇的
a)-i)3D 版, j)-r)2D 版电荷密度差分图和 CM5 电荷转移量（等值面大小为±0.05
electron/bohr³）

3.3.2 富勒烯的电荷分析

与碳纳米管的处理相同，本节将富勒烯限域复合结构中的 1.01 wt%浓度的 B 掺杂的 C₁₈₀ 系列结构进行电荷层面的分析，按照等差的规律选择了 C₁₈₀ 限域 MgH₂、Mg₃H₆、Mg₅H₁₀、Mg₇H₁₄、Mg₉H₁₈ 的五种限域结构，绘制了其 3D 和 2D 的电荷密度差图。

如图 3-15 a)-j)所示。正负电荷附着颜色及等值面的设置和上节相同。可以看到随着粒径孔径比值的增大，电荷在富勒烯球壁和 MgH₂ 团簇上的附着效果越来越明显，且 CM5 电荷转移量的绝对值也越来越大。

与上节相同的时在 3D 电荷密度差图的上方用红色的字体标示出了 CM5 电荷密度转移量，有趣的是，因为上文碳纳米管与本次研究的富勒烯碳球的孔径相似，研究得到的 CM5 电荷密度转移量也得到了相似的结果：不仅计算范围相同-0.02~-0.26 e；且在相似的粒径孔径比值下，计算得出的 CM5 电荷密度转移量也得到了相似的结果。

并且由图 3-15 f)-j)可以看出，周围的富勒烯球壁处的线条较为稀疏，线条密集处多为 MgH₂ 团簇的内部存在的 H 原子，图中的红色实线和蓝色虚线代表正负电荷，而线条的密集程度代表电荷转移量的大小。所以，本文可以发现电荷转移的路径：电荷总是会由着富勒烯的球壁向着 MgH₂ 团簇外部的 H 转移，之后会持续向 MgH₂ 团簇内部的 H 原子转移，并附着在 MgH₂ 团簇内部的 H 原子附近。

本文还通过 2.2.4 节所示的方法绘制了五种富勒烯限域 MgH₂ 团簇的复合结构的电子局域化分析图（ELF），如图 3-15 k)-o)。图中蓝色红色代表电子局域化程度的多少，有蓝色向红色的变化代表着电子局域化程度由 0 到 1 的大小，电子局域化程度越高则该区域红色越集中。

图 3-15 可以看出 MgH₂ 团簇的内部 H 原子处会呈现处“水滴状”的鲜红色，这代表 H 原子处电子局域化程度很高，存在更多的电子，Mg-H 键非常稳定。而周围的富勒烯球壁几乎时翠绿色的“光环”，代表这此时为电中性。通过电子局域化函数分析，可以证实 MgH₂ 团簇内部的 Mg-H 键在碳基载体的限域下发生反应被削弱。为了更好的分析 Mg-H 键的弱化效果，后续本文将研究碳基限域体系的平均 Mg-H 键键长及 Mayer 键级。

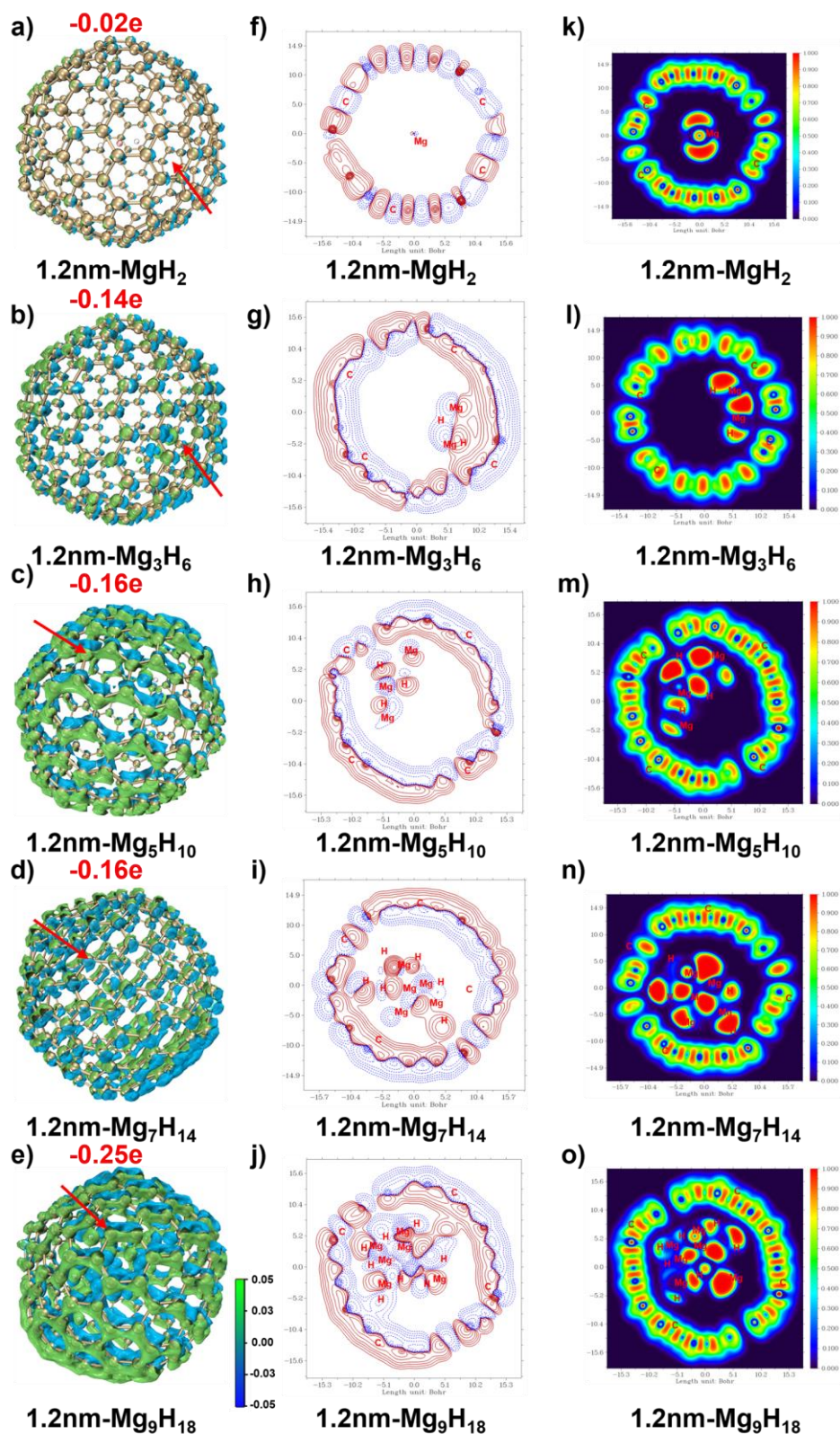


图 3-15 掺杂 1.01 wt% B 的 1.2 nm 孔径 C₁₈₀ 限域(MgH₂)_n(n=1~9)团簇的 a)-e)3D 版, f)-j)2D 版电荷密度差图和 CM5 电荷转移量(等值面大小为±0.05 electron/bohr³), k)-o) 电子局域化分析(ELF)图

3.4 本章小结

本章围绕碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$)团簇为中心的思想,通过两种载体限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇为系统研究其粒径孔径尺寸对其基本结构性质的影响。因此,第一节使主要介绍了 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$)团簇的九种结构的流程以及最终所得能量最低的结构其所展现性质;第二节构建了原始/掺杂 B、P 元素的碳纳米管及富勒烯碳球的建模流程以及基本性质,并将这 12(碳纳米管)+14(富勒烯碳球)种碳基载体材料与 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇相结合,从而分析碳基限域结构对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢性能的影响。然后,第三小节通过电子结构分析碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢机理并揭示其脱氢性能优异的内在原因。本章得到的主要结论如下:

(1) 对于所得能量最低的 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$)团簇,9种 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的形成能随着 n 值的升高呈现出越来越负的趋势,这证实了 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇在未处理时会倾向于自身的团聚、生长。且本文得到的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的 Mg-H 键长在 1.7~1.9 Å 的范围内,统计前人文献中的 Mg-H 键长在 1.87 Å,与本文的计算相符,这证实了本文模型的合理。

(2) 原始/掺杂 B、P 元素的碳纳米管及富勒烯碳球限域下的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇,载体材料的 C-C 键键长在 1.44~1.45 Å 的范围内,符合实验发现。而且,碳基载体的限制不仅对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的团聚起到了很好的抑制作用,而且碳基载体的管壁以及掺杂的 B、P 等元素也对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢性能起到了催化作用。

(3) 对于碳基载体限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的机理层面做了分析,发现电荷转移总是倾向于沿着碳基载体的壁面上的 C 原子向 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的内部转移,且随着粒径孔径比值的升高,碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的 CM5 电荷密度转移量的绝对值也越来越大,证明随着粒径孔径比值的升高,碳基载体与 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇之间存在更多的电荷转移,且对 Mg-H 键存在弱化效果,倾向于脱氢。

第 4 章 基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢动力学性能研究

上一章构建了 26 种碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的材料，发现所有碳基限域结构对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的团聚都有抑制作用，但对于脱氢性能的改善程度的影响尚未可知。结合能的大小取决于反应载体与 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇原子之间的几何特性和电子特性，从另一个角度来看，结合能产生的可能间接显示出碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的稳定性及脱氢特性。而 Mg-H 键的键和性能作为衡量影响 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇脱氢动力学性能的重要指标，更能彰显出 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇脱氢性能

因此，本章在之前工作的基础之上，对 26 种碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的材料结合能、碳基限域的体系中 Mg-H 键的平均键长、 Mg-H 键的平均 Mayer 键级、CM5 电荷转移量等进行汇总，分析规律以及产生这种规律的原因。并进一步通过线性拟合确定其相关系数。最后基于相关性较好的特征参数，准确描述出碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇在脱氢动力学方面的尺寸匹配机制。

4.1 碳基限域 MgH_2 团簇的稳定性

结合能的算法在本文的 2.2.1 节展示，计算所使用的公式方法均出自于公式(2-2)到(2-4)与其中的方法。主要表现为以 B3LYP-D3 泛函计算的碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇系统的单点能量与碳基载体和 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇自身的单点能量做差值得到的稳定性能。

4.1.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的稳定性

利用 3.2 章节结构优化后的碳纳米管/富勒烯碳球限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇模型，计算出每个结构的结合能，经过汇总将所有的结合能数据绘制成图 4-1，其中 a)图中的四条曲线分别为原始/掺杂不同浓度 B 元素的 0.92 nm 孔径碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的结合能，b)、c)图中的四条曲线分别表示 1 nm、0.92 nm 孔径碳纳米管限域结构的相应数据。从图中可得：碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的结合能范围均被界定在-0.3 电子伏特（eV）至-3.5 eV 之间。值得注意的是，随着粒径与孔径比值在 0.25 至 0.8 的范围内逐渐增加，几乎所有的原始/掺杂 B 的碳纳米管限域结构的结合能均在往更负的方向增长，而且相同孔径

的碳纳米管限域结构其增长趋势变化不大：0.92 nm 孔径的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的结构在粒径孔径比值 0.35~0.65 的范围内增长迅速，在此之后到 0.8 的范围内增长较为平缓；而 1 nm 孔径的也表现出相似的现象，在粒径孔径比值 0.3~0.65 的范围内增长迅速，在此之后增长较为平缓；反观 1.17 nm 孔径的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的结构，其结合能的变化趋近于一条直线，随着粒径孔径比值在 0.3-0.8 的范围内变化，其结合能的增长较为迅速。

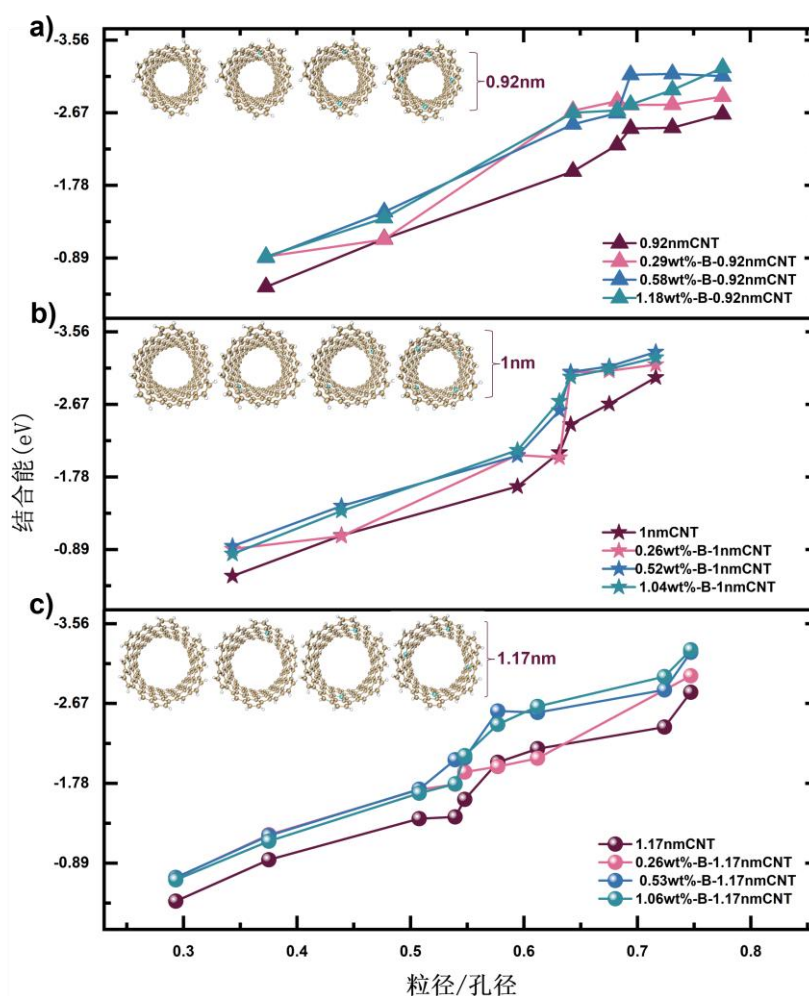


图 4-1 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B 的 a)1.17 nm,b)1 nm,c)0.92 nm 碳纳米管孔径之比与碳基限域结构的结合能之间的关系图

进一步的研究还发现，掺杂不同浓度的硼(B)元素对结合能同样产生了不可忽视的影响。具体而言，几乎所有经过 B 元素掺杂的限域结构，其结合能相较于未掺杂的原始碳纳米管均有所降低。这一发现揭示了 B 元素掺杂作为一种有效的调控手段，能够改变限域结构的能量稳定性。尤为引人注目的是，

在 0.52 至 0.58 wt% 这一狭窄的 B 掺杂浓度区间内，催化影响表现得尤为剧烈，对结合能的降低效果最为显著。这一点在图 4-2 中得到了直观的展示，该图通过详实的数据点描绘了不同 B 掺杂浓度下结合能的变化趋势。综上所述，随着粒径与孔径之比的增加，碳纳米管限域(MgH_2) $_n$ 团簇的结合能越来越负。且掺杂 B 的浓度在 0.53 wt% 左右对于碳纳米管限域(MgH_2) $_n$ 团簇的结合能的优化效果更好。这说明碳纳米管限域(MgH_2) $_n$ 团簇的系统结构随着粒径孔径比值的增加，其结构稳定性更好，(MgH_2) $_n$ 团簇的团聚抑制作用更强。并进一步证实了特定浓度区间内 B 掺杂对限域结构结合能的显著调控作用，同时掺杂 B 元素的碳纳米管限域结构稳定性也更好。

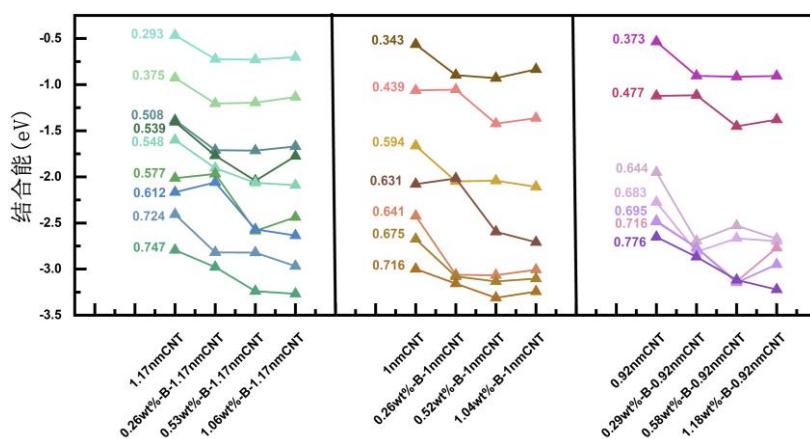


图 4-2 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B 的碳纳米管孔径之比与碳基限域结构的结合能之间的关系

4.1.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的稳定性

利用 3.2 章节结构优化后的富勒烯碳球限域(MgH_2) $_n$ 团簇模型，计算出每个结构的结合能，经过汇总将所有的结合能数据绘制成图 4-3，其中 a) 图中的七条曲线分别为原始/掺杂不同浓度 B、P 元素的 1.34 nm 孔径 C_{240} 限域(MgH_2) $_n$ 团簇的结合能，b) 图中的七条曲线分别表示 1.2 nm 孔径 C_{180} 限域结构的相应数据。从图中可看到：随着粒径孔径比值在 0.2~0.8 的范围内的增加，几乎所有系列的富勒烯 C_n 结构限域(MgH_2) $_n$ 团簇的复合结构，其结合能都遵循越来越负的趋势，这与上节所得到的碳纳米管限域(MgH_2) $_n$ 团簇的复合结构所得到的结论一致。

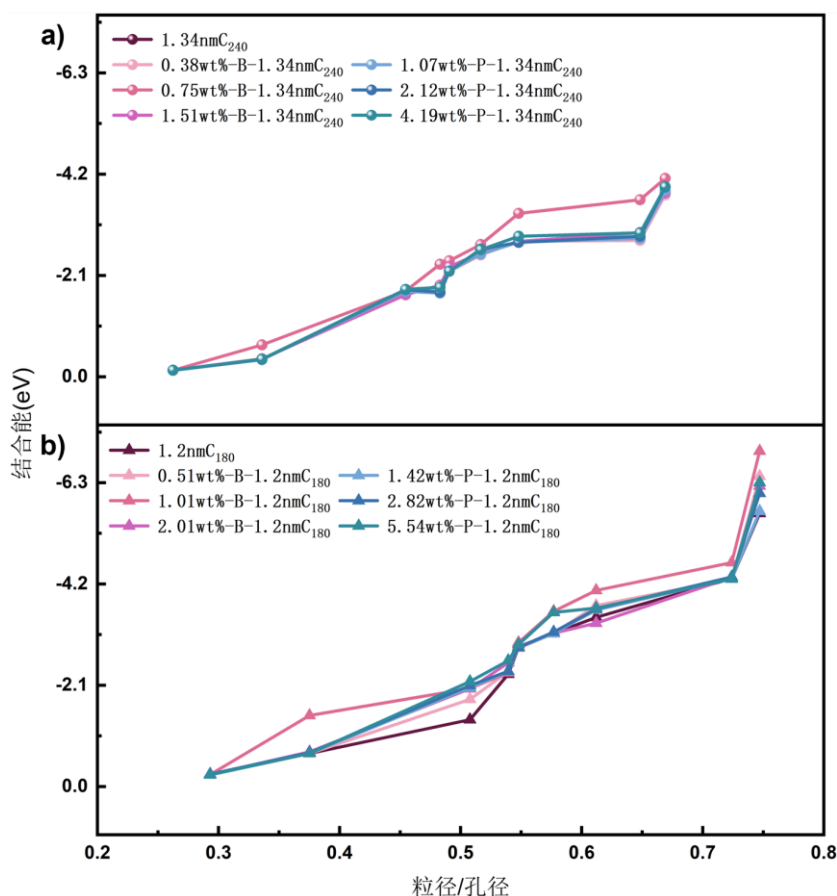


图 4-3 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B、P 的(a)1.34 nm C_{240} , (b)1.2 nm C_{180} 孔径之比与碳基限域结构的结合能之间的关系图

值得注意的是，随着粒径与孔径比值在 0.25~0.8 的范围内逐渐增加，几乎所有的原始/掺杂 B、P 的碳纳米管限域结构的结合能均在往更负的方向增长，而且相同孔径的碳纳米管限域结构其增长趋势变化不大：图 4-3 a) 中 1.34 nm 孔径 C_{240} 限域复合结构在 0.25~0.55 的粒径孔径比值的范围内会迅速从 -0.1 eV 增长到 -2.4 eV，之后会进入一段平缓增长的区间，在 0.65 的粒径孔径比值之后，会再次迅速增长到 -4 eV 左右；图 4-3 b) 中 1.2 nm 孔径 C_{180} 限域复合结构，其在 0.3-0.73 的粒径孔径比值区间保持近似于直线的增长速率，从 -0.1 eV 增长到 -4 eV 左右，并于 0.73 之后会以更高的速率继续增长到 -6 eV 左右。同时可以明显观察到暗红色的 0.75-1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域复合结构对结合能的改善效果要明显很多。如图 4-4 所示，进一步分析发现，在富勒烯 C_n 结构限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的复合结构中，掺杂 P 元素的结合能改善效果要比原始富勒烯限域结构要好，但是增长效果并不显著；掺杂 B 元素结合能改善效果中，掺

杂 B 浓度在 0.75~1.01 wt% 的范围所呈现出的稳定效果更好，而且随着粒径孔径比值的增加，改善效果也会有一定的提升。

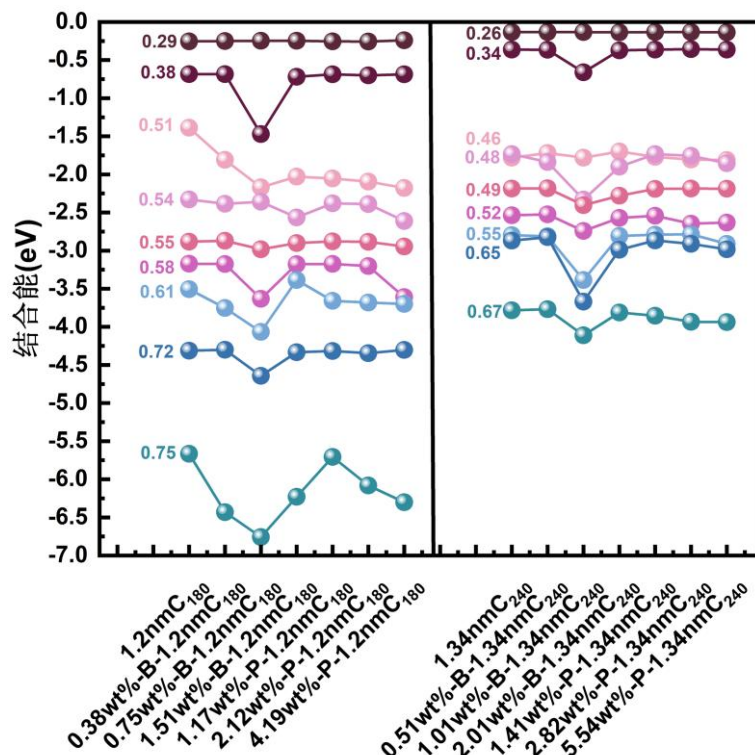


图 4-4 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B、P 的(a)1.34 nmC₂₄₀, (b)1.2 nmC₁₈₀ 孔径之比与碳基限域结构的结合能之间的关系图

综上所述，相比于碳纳米管限域(MgH_2)_n 团簇的结合能范围，富勒烯 C_n 结构的结合能范围更广，涵盖了 -0.1 eV~-6.3 eV 的范围，并且 1.2 nm 孔径 C₁₈₀ 限域结构在同样粒径孔径比值的区间，其结合能要比碳纳米管的更加负的多，在结构方面没有边界加氢对反应的影响。这证明全包覆型的富勒烯结构其对结合能的影响更深，且对于 MgH_2 团簇的生长、团聚的抑制效果更加明显。

4.2 碳基限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键能和性能

碳基限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键能和性能包括计算 23 种系列中的所有结构的 Mg-H 键键长、Mayer 键级等性能，再通过平均值的计算方法，统计随着粒径孔径比值的变化，对碳基限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键能和性能的影响。其中计算所使用的方法是通过 Multiwfn 中的子功能通过 ORCA 结构优化、振动分析所产生的 molden 波函数文件带入计算所产生包含的 Mg-H 键键长、Mayer

键级的 gfj 文件后通过 GaussView 6.0.16 软件进行统计计算得出。Mg-H 键键长、Mayer 键级不仅反映了碳基载体限域下 MgH_2 团簇对 Mg-H 键的影响，同时也反映出碳基限域下 MgH_2 团簇脱氢性能的影响。

4.2.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键和性能

在已经优化后的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构的基础上，对所有结构的 Mg-H 键键长、Mayer 键级进行了统计分析，计算了每个复合结构中 Mg-H 键键长的算术平均值，并绘制了这些值与粒度与孔径之比之间的关系，如图 4-5 所示。可以看出所有结构的 Mg-H 键键长均处于 1.7~1.9 Å 的范围，这个计算结果符合前文整理的实验文献中所得到的结果，从而验证了本文计算范围的准确性。图 4-5 a)所示，在 0.47 之后，0.92 nm 纳米晶受限结构及其掺杂有 0.29~1.18 wt% B 元素的结构总体生长是平缓的，其中在 0.7 的比率之后，掺杂有 0.58 wt % B 元素的纳米晶受限结构的生长趋势显著高于其它结构；如图 4-5 b)所示，1 nm 纳米限制结构和掺杂有 0.26~1.04 wt %B 的结构表现出相同的趋势，其中平台期的比率为 0.44~0.6 和 0.63~0.8；如图 4-5 c)所示，在急剧增加之后，1.17 nm 纳米限制结构及其掺杂的 B 元素结构都进入平台期。在粒径与孔径比逐渐增加到 0.37-0.5 之后，结构再次快速增加，然后在 0.55 之后再次缓慢增加。同时综合比较了所有结构的 Mg-H 键的 Mayer 键级本文得出掺杂 0.53 wt% B 的孔径为 1.17 nm 的碳纳米管限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构其 Mg-H 键的键长是总体来看最优分布模型，将其标注在图中的相应位置，并表示出其 Mg-H 键的键长的数值（保留两位有效数字）。

由于掺杂不同浓度 B 对于 Mg-H 键键长的影响较小，为了便于观察，特绘制图 4-6。如图 4-6 a)所示，1.17 nm 限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构，在 0.3~0.53 的粒径孔径比值范围内，掺杂 B 的作用并不明显，在粒径孔径比值达到 0.54 之后，掺杂 B 可以明显增长 Mg-H 键键长；如图 4-6 b)所示，1 nm 限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构中，除了 0.675 的粒径孔径尺寸比值中掺杂三种浓度 B 的影响相似外，其他尺寸比值的 0.52 wt% B 的掺杂均产生了更优的结果；如图 4-6 c)所示，0.92 nm 限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构中也可以看到相似的结论，大部分的结构 0.58 wt% B 的掺杂效果更好。综合所得，随着粒径孔径比值的增大，Mg-H 键键长越来越长，这证实了粒径孔径比值越大（及碳纳米管限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇负载得更满一些）的情况下，更有利于 Mg-H 键的断裂，此时碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢性能更好；且掺杂 0.53 wt% B 左右对于 Mg-H 键键长的断裂催化作用更好一些，脱氢性能也更好。

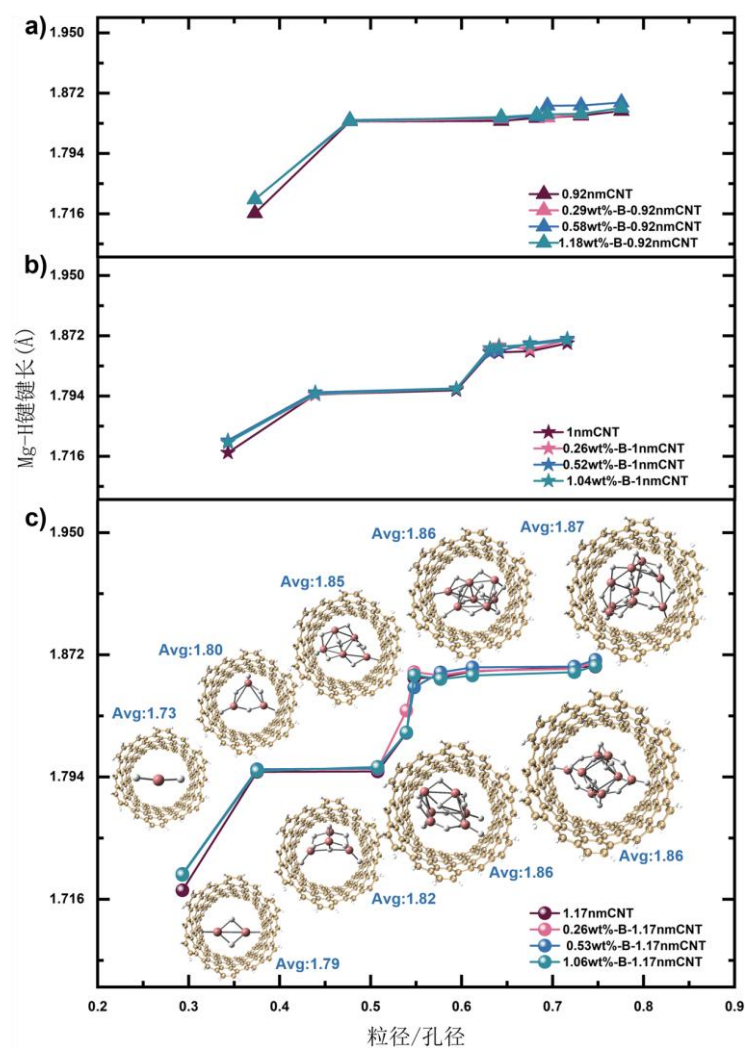


图 4-5 MgH₂ 团簇粒径与原始/掺杂 B 的 a)1.17 nm, b)1 nm, c)0.92 nm 碳纳米管孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键键长之间的关系图

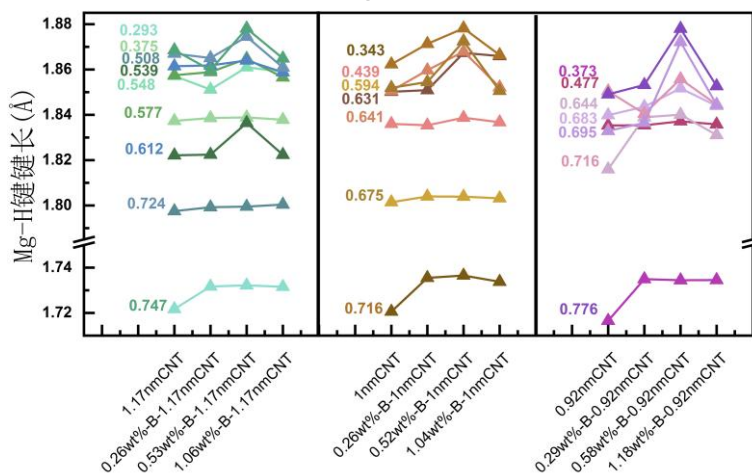


图 4-6 MgH₂ 团簇粒径与原始/掺杂 B 的碳纳米管孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键键长之间的关系

此外，Mg-H 键键长作为脱氢的键合属性过于单一，本文又研究计算了 Mg-H 键的 Mayer 键级，如图 4-7。且所有 Mg-H 键的 Mayer 键级的范围在 0.35-0.5，如图 4-7 a)，孔径为 0.92 nm 的碳纳米管限域(MgH₂)_n 团簇复合结构，粒径孔径比在 0.2~0.53 和 0.5~0.9 范围内下降趋势严重；如图 4-7 b)，具有 1 nm 孔径的 Mg-H Mayer 水平显示出在 0.3~0.42 和 0.6~0.45 的范围内粒度与孔径比的显著降低；如图 4-7 c)，具有 1.17 nm 孔径的 Mg-H Mayer 水平在 0.2~0.35 和 0.5~0.55 的范围内表现出粒度与孔径比的显著降低。同时综合比较了所有结构的 Mg-H 键的 Mayer 键级本文得出掺杂 0.53 wt% B 的孔径为 1.17 nm 的碳纳米管限域的(MgH₂)_n 团簇复合结构其 Mg-H 键的 Mayer 键级是总体来看最优分布模型，将其标注在图中的相应位置，并表示出其 Mg-H 键的 Mayer 键级的数值。

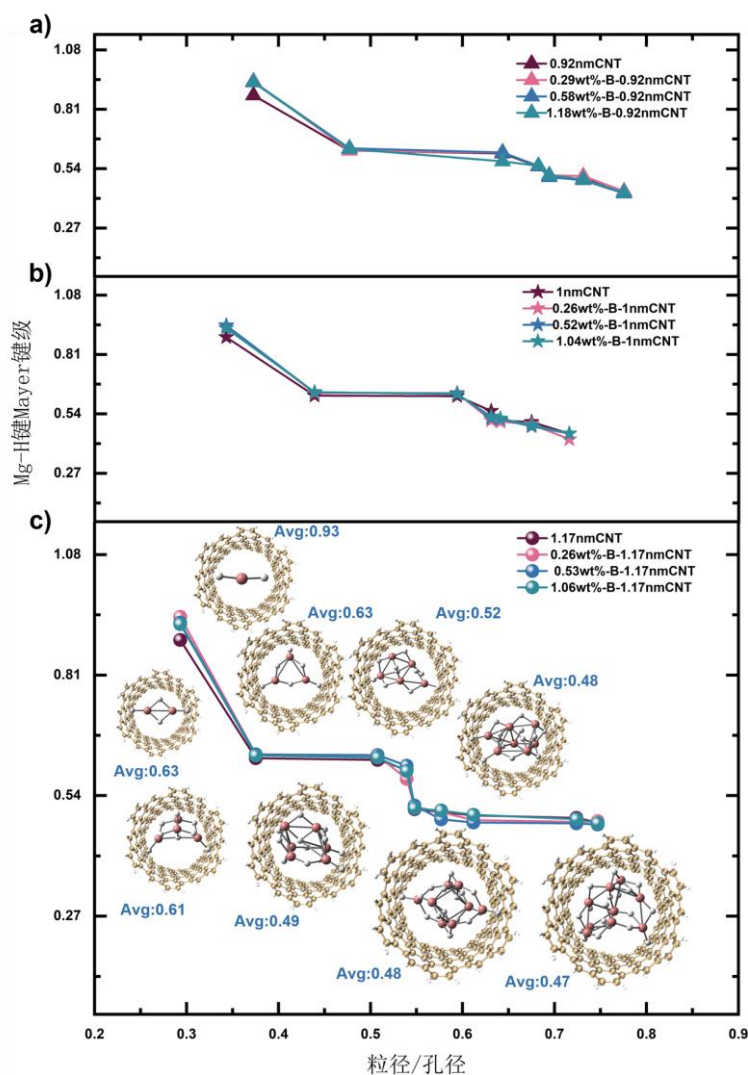


图 4-7 MgH₂ 团簇粒径与原始/掺杂 B 的 a)1.17 nm, b)1 nm, c)0.92 nm 碳纳米管孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键 Mayer 键级之间的关系图

可以清楚地观察到：在所有的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇结构中，位于孤立团簇外围的 Mg-H 键的 Mayer 键级最高，为 0.9；与远离碳纳米管壁的 Mg-H 键相比，靠近碳纳米管壁的 Mg-H 键的 Mayer 键级较小。0.25~0.8 时，Mg-H 键的 Mayer 键级逐渐降低，表明 Mg-H 键的弱化效果较好。而靠近碳纳米管管壁的 Mg-H 键的 Mayer 键级较小，说明碳纳米管壁对 Mg-H 键的分离会起到一定的催化作用。综上所述，随着粒径与孔径比在 0.25~0.8 范围内的增加，碳纳米管的纳米约束对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢动力学具有良好的促进作用。

同时也为了更好的观察 B 元素掺杂对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢性能的影响，绘制了图 4-8，纵向表示不同浓度 B 元素掺杂的影响。如图 4-8 a)，1.17 nm 限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构，在 0.3~0.53 的粒径孔径比值范围内，掺杂 B 的作用并不明显，在粒径孔径比值达到 0.54 之后，掺杂 B 可以明显观察到 Mg-H 键 Mayer 键级的减少；图 4-8 b)和 c)中也可以看到，1 nm 和 0.92 nm 孔径的碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的结构在掺杂 0.53 wt% B 下有更好的效果。综上，随着粒径孔径比值的增加，Mg-H 键 Mayer 键级会越来越低，又因为 Mayer 键级与键的键强拥有正相关的相互关系。即证实，碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的粒径孔径比值越高，Mg-H 键的键强越弱，Mg-H 键更容易断裂，脱氢效果更好。

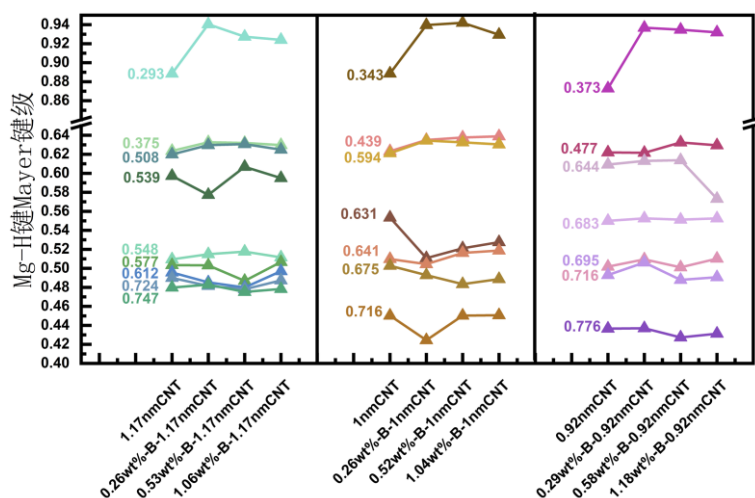


图 4-8 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B 的碳纳米管孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键 Mayer 键级之间的关系

4.2.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键键和性能

在已经优化后的富勒烯限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构的基础上，对所有结构的 Mg-H 键键长、Mayer 键级进行了统计分析，计算了每个复合结构中 Mg-H 键键长的算术平均值，并绘制了这些值与粒度与孔径之比之间的关系，如图 4-9 所示。可以看出所有结构的 Mg-H 键键长也均处于 1.7~1.9 Å 的范围。图 4-9

a)所示, 1.34 nm 的 C_{240} 限制结构 Mg-H 键键长增长情况近似与一条直线稳定增长; 如图 4-5 b)所示, 1.2 nm 纳米的 C_{180} 限制结构在 0.3~0.4 快速增长后, 会在 0.4~0.5 存在一段增长缓慢的平台期, 之后继续迅速增长。同时综合比较了所有结构的 Mg-H 键的 Mayer 键级本文得出掺杂 1.01 wt% B 的孔径为 1.2 nm 的富勒烯限域的 $(MgH_2)_n$ 团簇复合结构其 Mg-H 键的键长是总体来看最优分布模型, 将其标注在图中的相应位置, 并表示出其 Mg-H 键的键长的数值 (保留两位有效数字)。

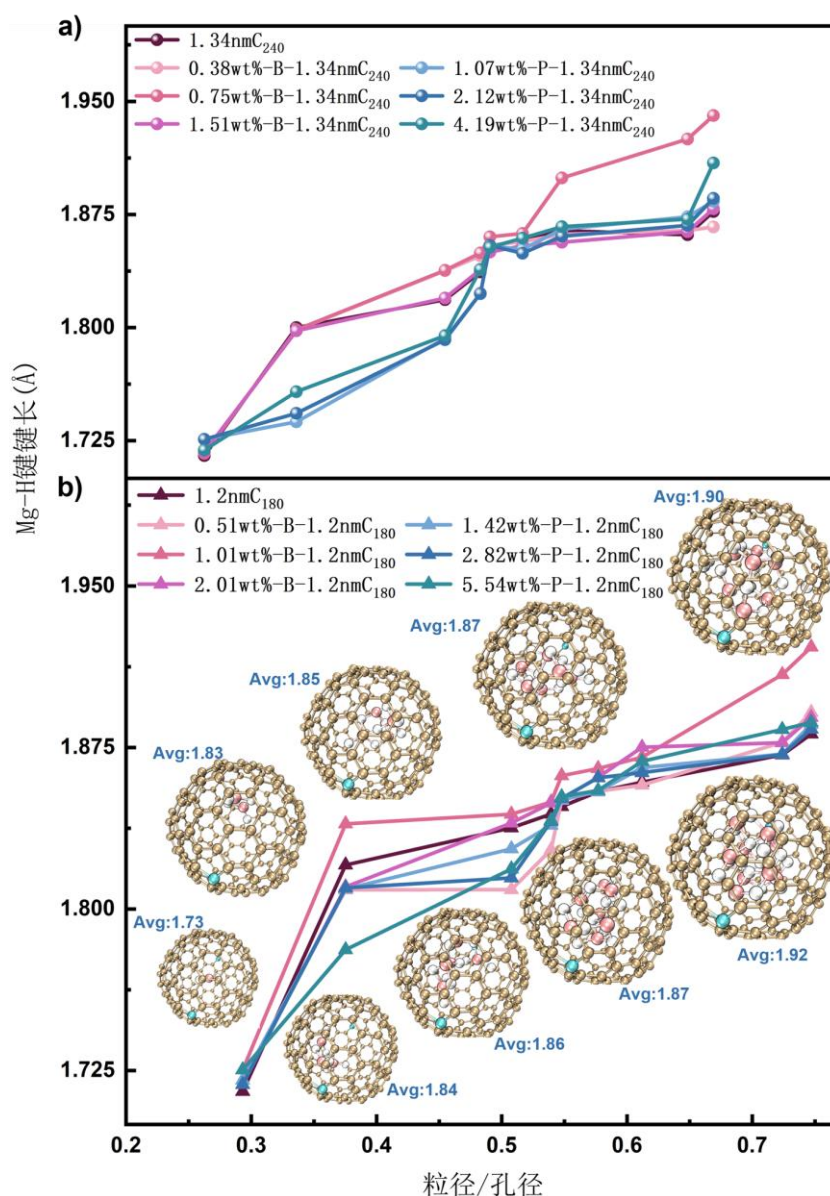


图 4-9 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B、P 的(a)1.34 nm,(b)1.2 nm 富勒烯孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键键长之间的关系图

由于掺杂不同浓度 B 对于 Mg-H 键键长的影响较小，为了便于观察，特绘制图 4-10。与碳纳米管的区别小不同，富勒烯碳球限域的大部分结构显示掺杂 0.75~1.01 wt% B 的结构显著优于其他结构，这可能由于富勒烯作为一个球体，对 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的限制、催化作用是来自 360 度的四周作为影响，而碳纳米管的影响在两端存在缺口。

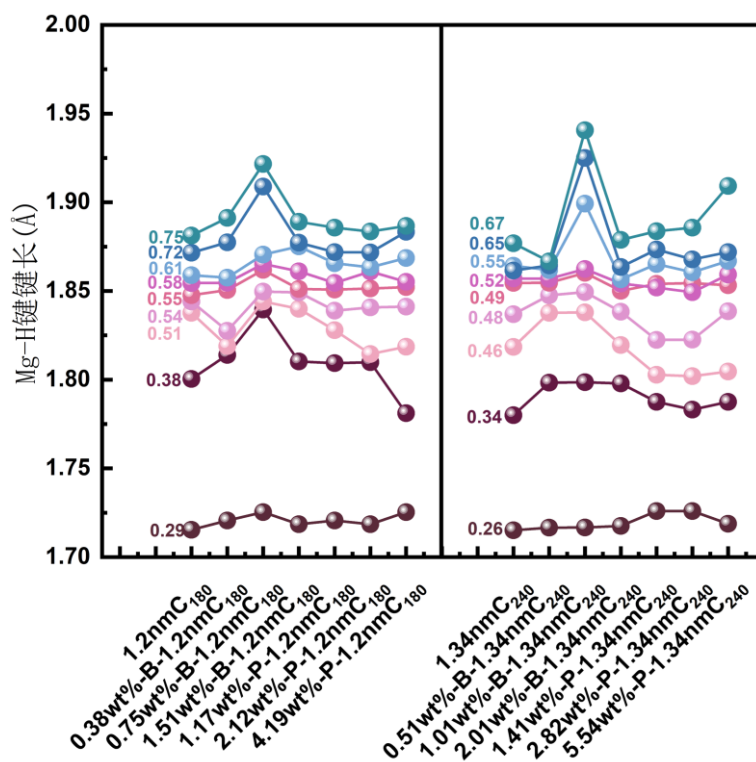


图 4-10 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B、P 的富勒烯孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键键长之间的关系

综合所得，随着粒径孔径比值的增大，Mg-H 键键长越来越长，这证实了粒径孔径比值越大（及富勒烯限域的 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇负载得更满一些）的情况下，更有利于 Mg-H 键的断裂，此时富勒烯限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢性能更好；且掺杂 1.01 wt% B 左右对于 Mg-H 键键长的断裂催化作用更好一些，脱氢性能也更好。综上所述，随着粒径孔径比值的增加，Mg-H 键 Mayer 键级会越来越低，又因为 Mayer 键级与键的键强拥有正相关的相互关系。即证实，碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的粒径孔径比值越高，Mg-H 键的键强越弱，Mg-H 键更容易断裂，脱氢效果更好。

此外，又研究计算了富勒烯限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的 Mg-H 键的 Mayer 键级，如图 4-11。且所有 Mg-H 键的 Mayer 键级的范围在 0.35~0.5，如图 4-11 a)，孔径为 1.34 nm 的富勒烯限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构，粒径孔径比在 0.2~0.53 和 0.5~0.9 范围内下降趋势严重；如图 4-11 b)，具有 1.2 nm 孔径的富勒烯限域

(MgH₂)_n 团簇 Mg-H 键 Mayer 键级显示在 0.3~0.42 和 0.45~0.6 的范围内粒度与孔径比的显著降低同时综合比较了所有结构的 Mg-H 键的 Mayer 键级本文得出掺杂 1.01 wt% B 的孔径为 1.2 nm 的 C₁₈₀ 富勒烯限域的 (MgH₂)_n 团簇复合结构其 Mg-H 键的 Mayer 键级是总体来看最优分布模型，将其标注在图中的相应位置，并表示出其 Mg-H 键的 Mayer 键级的数值（保留两位有效数字）。

同时也为了更好的观察 B 元素掺杂对(MgH₂)_n 团簇的脱氢性能的影响，绘制了图 4-12，纵向表示不同浓度 B 元素掺杂的影响。如图 4-12 a)和 b)，与前文相同的是，大部分的 Mg-H 键 Mayer 键级均产生了很大的差别，相较于其他结构，效果更好。

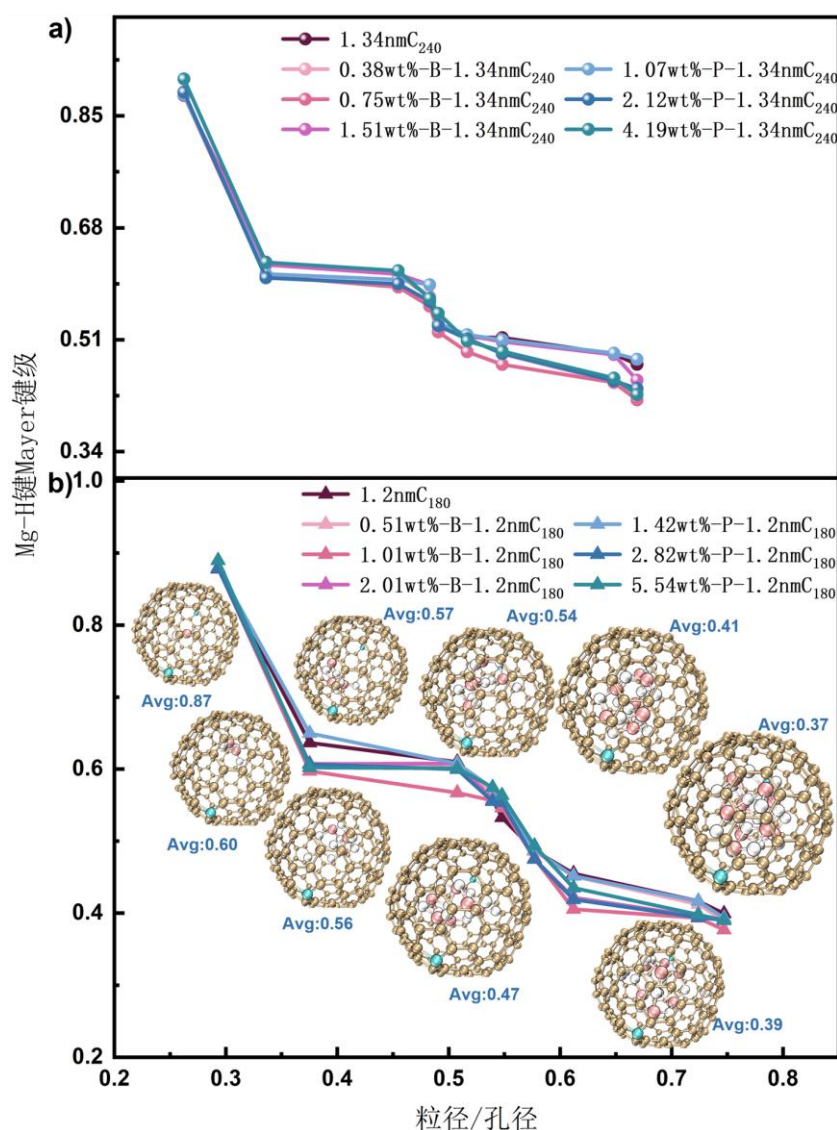


图 4-11 MgH₂ 团簇粒径与原始/掺杂 B、P 的 a)1.34 nm, b)1.2 nm 富勒烯的孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键 Mayer 键级之间的关系图

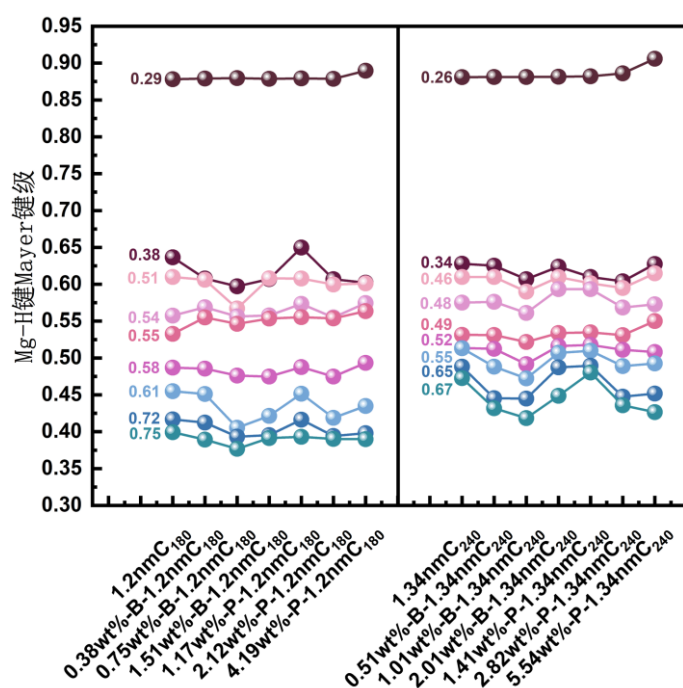


图 4-12 MgH_2 团簇粒径与原始/掺杂 B、P 的富勒烯的孔径之比与碳基限域结构的 Mg-H 键 Mayer 键级之间的关系

4.3 碳基限域 MgH_2 团簇的键和性能与电荷性能的拟合

CM5 电荷密度转移量的提出是和 ADCH 电荷^[84]一样都是对 Hirshfeld 电荷的后校正，对大部分情况都能使得它的原子电荷变得更大、更符合化学直觉，对静电势的重现性也明显变得更好。CM5 最初是用于分子体系的，如今在应用于晶体方面也已经有了有一定探索。CM5 大小介中，Hirshfeld 电荷最小。

此外，将 Mg-H 键的 Mayer 键级同 CM5 电荷转移量进行了线性拟合分析，以检查 CM5 电荷转移量与不同孔径和掺杂不同浓度硼（B）原子的 CNT 内纳米包覆的 MgH_2 纳米颗粒中 Mg-H 键的 Mayer 键序之间的关系。具体来说，对于原始孔径为 1.17 nm、1 nm 和 0.92 nm 的碳纳米管的纳米结构，CM5 电荷转移量与 Mg-H 键的 Mayer 键级之间关系的拟合结果为 $y=1.61x+0.88$ ， R^2 值为 0.88。然而，而加入掺 B 的 CNT 纳米结构，相同关系的拟合结果为 $y=1.39x+0.88$ ， R^2 值降低为 0.76。对于原始的 C_n 限域结构 CM5 电荷转移量与 Mg-H 键的 Mayer 键级之间关系的拟合结果为 $y=1.65x+0.83$ ， R^2 值为 0.93；而加入掺杂 B、P 的 C_n 限域结构，相同关系的拟合结果为 $y=1.67x+0.81$ ， R^2 值降低为 0.84。所有的线性拟合相关系数均大于 0.8，存在良好的拟合效果。沿着图中的红线从上到下，表示粒径与孔径比的增加，结构中 CM5 的电荷转移变得越来越负，Mg-H 键的 Mayer 能级降低。

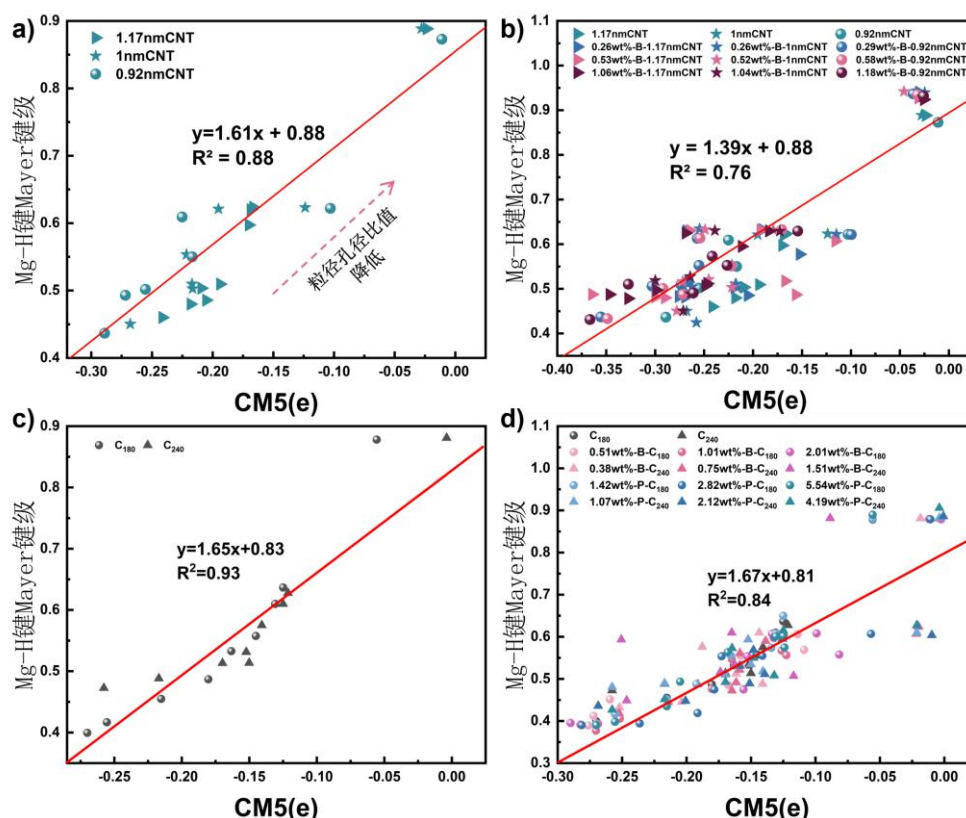


图 4-13 a)原始的碳纳米管; b)原始/掺杂 B 的碳纳米管; c)原始富勒烯; d) 原始/掺杂 B、P 富勒烯限域 MgH_2 结构的 Mg-H 键 Mayer 键级与 CM5 电荷转移量的线性拟合

4.4 本章小结

通过上述的汇总分析，本章发现了碳基限域 MgH_2 团簇的粒径孔径尺寸匹配机制。基于上一章第二部分的建模计算结果与分析，本章汇总了 26 种碳基限域 MgH_2 团簇材料的结合能、Mg-H 键键长、Mayer 键级和 CM5 电荷转移量等参数，将这些参数同粒径孔径比值之间的关系进行匹配分析。将能代表碳基限域 MgH_2 团簇材料的脱氢动力学的性能的相关特征参数进行了线性拟合。本章得到的主要结论如下：

(1) 对于 26 种碳基限域 MgH_2 团簇材料，通过特定的公式计算其结合能用以判断碳基限域 MgH_2 团簇复合结构的稳定性分析，随着粒径孔径比值的增大，碳纳米管和富勒烯碳球的复合结构的结合能均呈现出越来越负的趋势，代表着随着粒径孔径比值的增大碳基限域 MgH_2 团簇越来越稳定。并且相似的 1.17nm 碳纳米管与 1.2nm 的富勒烯碳球相比，富勒烯碳球的结合能区间更广，在相似的粒径孔径比值下，富勒烯碳球的结合能更负，证明全包覆的富勒烯结构对 MgH_2 团簇的限域稳定性更好。

(2) 对于 26 种碳基限域 MgH_2 团簇复合结构, 通过计算出了所有复合结构的 Mg-H 键键长、Mayer 键级, 判断 MgH_2 团簇 Mg-H 键的键和性能, 反映出碳基限域下 MgH_2 团簇的脱氢动力学性能。发现随着粒径孔径比值的增大, Mg-H 键键长越来越长、Mayer 键级越来越小, 并且在相似的情况下, 富勒烯碳球的 Mg-H 键键长更长、Mayer 键级更小, 代表了富勒烯碳球有更好的限域效果。而 Mg-H 键键长越长, 代表 MgH_2 团簇 Mg-H 键更易于断裂; 而 Mg-H 键 Mayer 键级与键强的大小呈正相关, Mg-H 键 Mayer 键级越小, Mg-H 键越弱, 这些都有助于脱氢。即随着粒径孔径比值的增大, MgH_2 团簇的 Mg-H 键更易于断裂, 导致脱氢。

(3) 将原始/掺杂 B、P 的碳基限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键 Mayer 键级同计算出的 CM5 电荷转移量进行拟合分析, 存在良好的拟合效果。

第 5 章 基于尺寸匹配效应下的碳基限域 MgH_2 脱氢热力学性能研究

上一章分析 26 种碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇的材料稳定性与 Mg-H 键键和性能, 发现随着粒径孔径比值的增大, 所有复合结构的稳定性越来越好, Mg-H 键键长越来越长, Mg-H 键 Mayer 键级越来越弱, 脱氢效果越来越好。但是, 以上的分析均属于脱氢动力学方面的研究, 并没有比较粒径孔径比值对于脱氢热力学方面的影响, 并没有对于焓值 (H)、熵值 (S)、温度 (T) 和压力 (p) 的应用。因此, 在这一章的计算中, 碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇包含焓熵值、吉布斯自由能 (G) 等热力学参数将会使用, 以计算脱氢热力学性能。

本章将从碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢热力学的粒径孔径尺寸匹配机制作为出发点, 通过计算 0.1 MPa、0.5 MPa、1 MPa 三种固定压力下, 所有的碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构的初始脱氢温度; 以及在固定的 500 K、700 K 的温度下, 随着压力的变化, 所有复合结构的脱氢稳定性分析。以确定碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的脱氢热力学的尺寸匹配机制。因此, 本章在之前工作的基础之上, 对上章中最优的 5 种碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的材料初始脱氢温度等进行汇总, 分析规律以及产生这种规律的原因。并进一步通过线性拟合确定其与上一章节电荷转移量的相关度。最后准确描述出碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇在脱氢热力学方面的尺寸匹配效应。

5.1 碳基限域 MgH_2 团簇的热力学焓熵表

上一章的分析结果和分析均基于标准 DFT 计算, 无法描述实际操作条件下 (高温高压下) H_2 吸附的行为, 这些计算均采用 ORCA 的结构优化、单点能计算得出的结合能、Mg-H 键键级, 这些数据与粒径孔径比值的的关系均为脱氢动力学分析。缺少热力学方面的数据应用。为此, 计算碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构的脱氢温度用以从脱氢热力学方面的研究, 将温度、压力等参数输入 Shermo 软件^[85]中生成碳基限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇包含焓熵值信息的温度、压力曲线, 同之前计算的能量相结合。

上述所有 H_2 在给定温度和压力下的吸附和解吸行为可以用相对能量 (E_r)^[86]来描述, 定义为:

$$E_r = E(AB) - E(A) - nE(Mg) - n[E(H_2) + \mu_{H_2}(T, P)] \quad (5-1)$$

其中, $E(AB)$ 代表碳基限域 $(MgH_2)_n$ 团簇复合结构的总能量, $E(A)$ 代表碳基载体的能量, $E(Mg)$ 和 $E(H_2)$ 分别代表单个 Mg 原子和单个 H_2 分子的能量, $\mu_{H_2}(T, P)$ 代表在给定的温度 T 和压力 p 的情况下 H_2 分子的化学势^[85], 可以通过以下公式得出:

$$\mu_{H_2}(T, P) = \Delta H - T\Delta S + k_B T \ln \frac{P}{P_0} \quad (5-2)$$

其中, P_0 代表了标准大气压力, k_B 代表了斯蒂芬玻尔兹曼常数^[87], H 和 S 表示焓和熵的变化。为了通过与碳基限域 MgH_2 团簇相结合来分析脱氢热力学方面的影响, 需要将压力、温度等因素加入到碳基限域 MgH_2 团簇的能量计算过程中。特别绘制在固定压力下的热化学表用于获得 $\Delta H - T\Delta S$ 的值, 如表 5-1 所示。

表 5-1 固定压力下 H_2 的热化学表

T(K)	0.1MPa		0.5MPa		1MPa	
	H(eV)	S(J/mol/K)	H(eV)	S(J/mol/K)	H(eV)	S(J/mol/K)
0	-31.34		-31.34		-31.34	
100	-31.31	118.08	-31.31	104.70	-31.31	98.93
200	-31.28	138.25	-31.28	124.87	-31.28	119.10
298.15	-31.25	149.87	-31.25	136.49	-31.25	130.72
300	-31.25	150.06	-31.25	136.67	-31.25	130.90
400	-31.22	158.42	-31.22	145.04	-31.22	139.27
500	-31.19	164.92	-31.19	151.53	-31.19	145.77
600	-31.16	170.23	-31.16	156.84	-31.16	151.08
700	-31.13	174.72	-31.13	161.33	-31.13	155.57
800	-31.10	178.63	-31.10	165.24	-31.10	159.47
900	-31.07	182.09	-31.07	168.70	-31.07	162.93
1000	-31.03	185.20	-31.03	171.81	-31.03	166.05
1100	-31.00	188.05	-31.00	174.66	-31.00	168.90
1200	-30.97	190.67	-30.97	177.28	-30.97	171.52
1300	-30.94	193.29	-30.94	179.90	-30.94	174.14
1400	-30.91	195.94	-30.91	182.52	-30.91	176.76
1500	-30.88	198.59	-30.88	185.14	-30.88	179.38
1600	-30.85	201.24	-30.85	187.76	-30.85	182.00

5.2 碳基限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度

因为在上章的计算中 0.53 wt% 左右浓度的 B 掺杂后的碳纳米管限域结构在所有的碳纳米管系列中最稳定，且对 Mg-H 键弱化效果最好，所以在做初始脱氢温度的计算时，选取这 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nmCNT、0.52 wt% B 掺杂的 1 nmCNT、0.58 wt% B 掺杂的 0.92 nmCNT 这三种碳纳米管的限域复合结构作为代表来计算初始脱氢温度。

同样的，因为 0.75 wt% B 掺杂的 C_{240} 限域复合结构和 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域复合结构在第四章中表现出了良好的效果，所以在本章中的所有计算均使用上诉的五种系列的碳基限域 MgH_2 团簇复合结构。

5.2.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度

为了计算碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇($n=1\sim9$)的初始脱氢温度，本文借助公式 5-1 通过固定压力 0.1、0.5、1 Mpa 下，计算相对能量。理论计算中认为，在固定压力下，随着温度的升高，碳基限域系统的相对能量会越来越大，当相对能量由负数增长到 0 eV 时，所对应的温度即为此结构的初始脱氢温度。如图 5-1 所示，为 1.17 nm 孔径碳纳米管限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇复合结构在 0.1、0.5、1 Mpa 压力下，相对能量 E_r 随温度的变化曲线，如图 5-1 所示。可以看出，三种压力下，0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 孔径 CNT 的相对能量均会随着温度的升高而越来越趋向于正方向。在 1 Mpa 压力下，CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇复合结构的初始脱氢温度由 n 从 1~9 分别为：605.73 K、602.41 K、600.86 K、588.73 K、571.54 K、562.5 K、547.28 K、534.41 K、529.7 K；在 0.5 MPa 下，CNT 限域复合结构的初始脱氢温度由 n 从 1~9 分别为：490.32 K、487.66 K、486.42 K、477.02 K、463.71 K、456.72 K、444.94 K、434.98 K、431.33 K；在在 0.1 MPa 下，CNT 限域复合结构的初始脱氢温度由 n 从 1~9 分别为：479.95 K、450.64 K、449.4 K、439.98 K、426.66 K、419.66 K、407.87 K、397.81 K、394.01 K。可以看出，随着粒径孔径比值的增加，初始脱氢温度越来越低，且有压力越低的情况下初始脱氢温度越低。

图 5-2 中绿粉渐变带标注的即为在 1 MPa、0.5 MPa、0.1 MPa 下的 0.52 wt% B 掺杂的 1 nm 孔径 CNT 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim7$) 团簇复合结构的初始脱氢温度区间。可以看出在 1 MPa 压力下， n 由 1~7 的顺序下 CNT 限域复合结构初始脱氢温度分别为：599.05 K、595.61 K、561.91 K、554.34 K、535.77 K、533.84 K、520.92 K；在 0.5 MPa 下， n 由 1~7 的顺序下 CNT 限域复合结构初始脱氢温度分别为：491.91 K、489.03 K、460.84 K、454.5 K、438.96

K、437.35K、426.54 K；在 0.1 MPa 下， n 由 1~7 的顺序下 CNT 限域复合结构初始脱氢温度分别为：447.98 K、445.31 K、419.21 K、413.34 K、398.91 K、397.35 K、386.92 K。

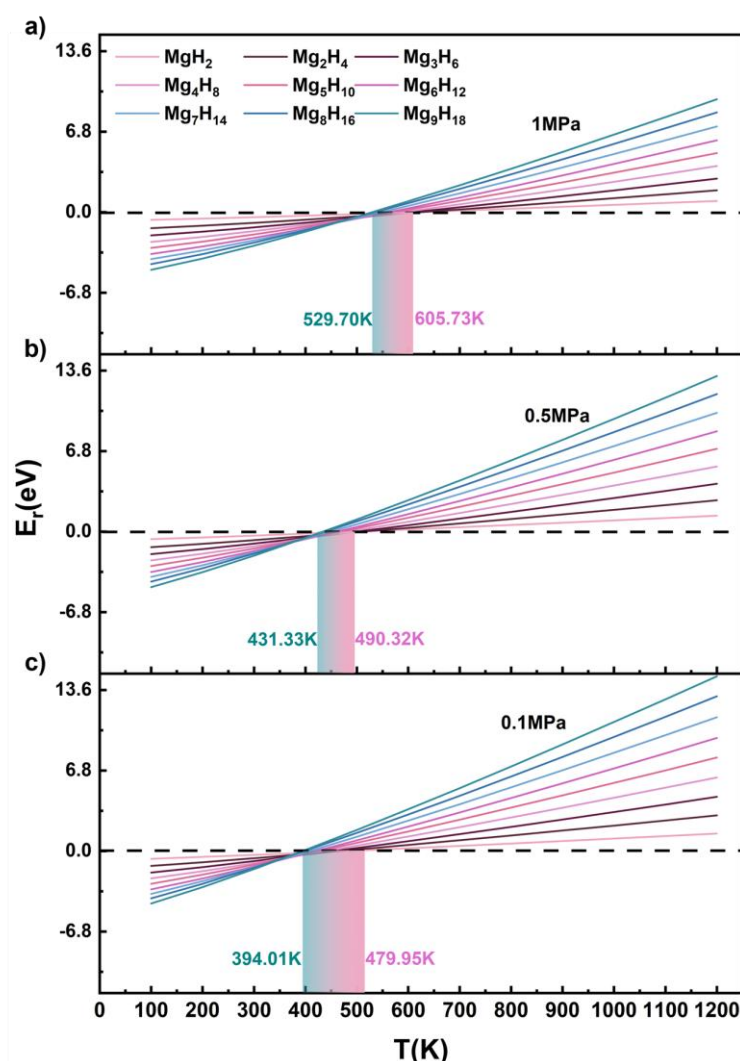


图 5-1 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 孔径 CNT 在 a)1 MPa, b) 0.5 MPa, c)0.1 MPa 下相对能量与温度的关系

图 5-3 表示着 0.58 wt% B 掺杂的 0.92 nm 孔径 CNT 限域(MgH_2) $_n$ ($n=1\sim7$) 团簇复合结构的初始脱氢温度的分布曲线。可以看出在 1 MPa 压力下， n 由 1~7 的顺序下 CNT 限域复合结构初始脱氢温度分别为：592.17 K、591.14 K、575.67 K、545.74 K、530.27 K、522.37 K、516.99 K；在 0.5 MPa 下， n 由 1~7 的顺序下 CNT 限域复合结构初始脱氢温度分别为：486.15 K、485.29 K、472.35 K、447.31 K、434.36 K、427.75 K、423.25 K；在 0.1 MPa 下， n 由 1~7 的顺序下 CNT 限域复合结构初始脱氢温度分别为：442.65 K、441.85 K、429.86 K、406.68 K、394.46 K、388.09 K、383.74 K。

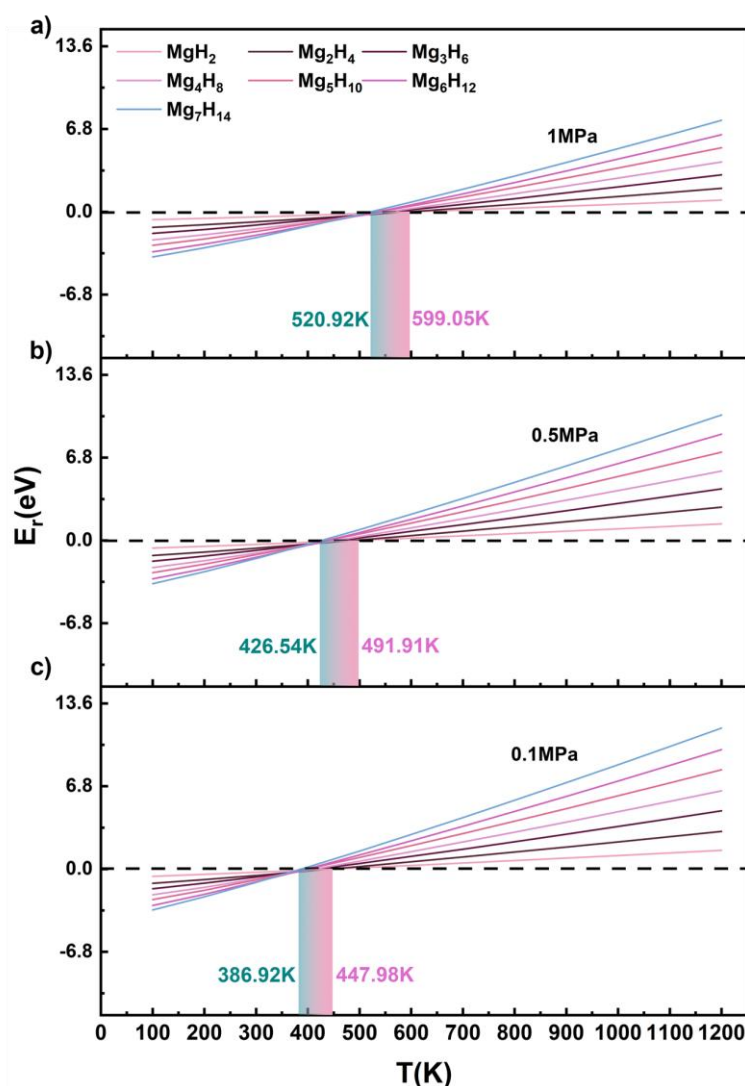


图 5-2 0.52 wt% B 掺杂的 1 nm 孔径 CNT 在 a)1 MPa,b) 0.5 MPa, c)0.1 MPa 下相对能量与温度的关系

综上所述，无论何种压力下，随着粒径孔径比值的增加，初始脱氢温度会呈现出越来越低趋势，这与上一章的 Mg-H 键的键长、Mayer 键级得出相似的规律；而在温度相同的条件下，压力越低初始脱氢温度越低。这可能是由于随着粒径孔径比值的增加，复合结构的稳定性更好，而碳纳米管对其内部的 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 9$) 团簇的 Mg-H 键的削弱效果更强，更有利于脱氢。

5.2.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度

在第四章中，富勒烯 C_n 的限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim 9$) 团簇复合结构的稳定性、Mg-H 键键性分析中发现，在 C_n 中掺杂两个 B 原子的结构，即 0.75 wt% B 掺杂的 C_{240} 限域结构和 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域结构分别在 C_{240} 和 C_{180} 的所

有系列中保持了最为优异的稳定性，且对复合结构内 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇的 Mg-H 键的削弱效果更好。

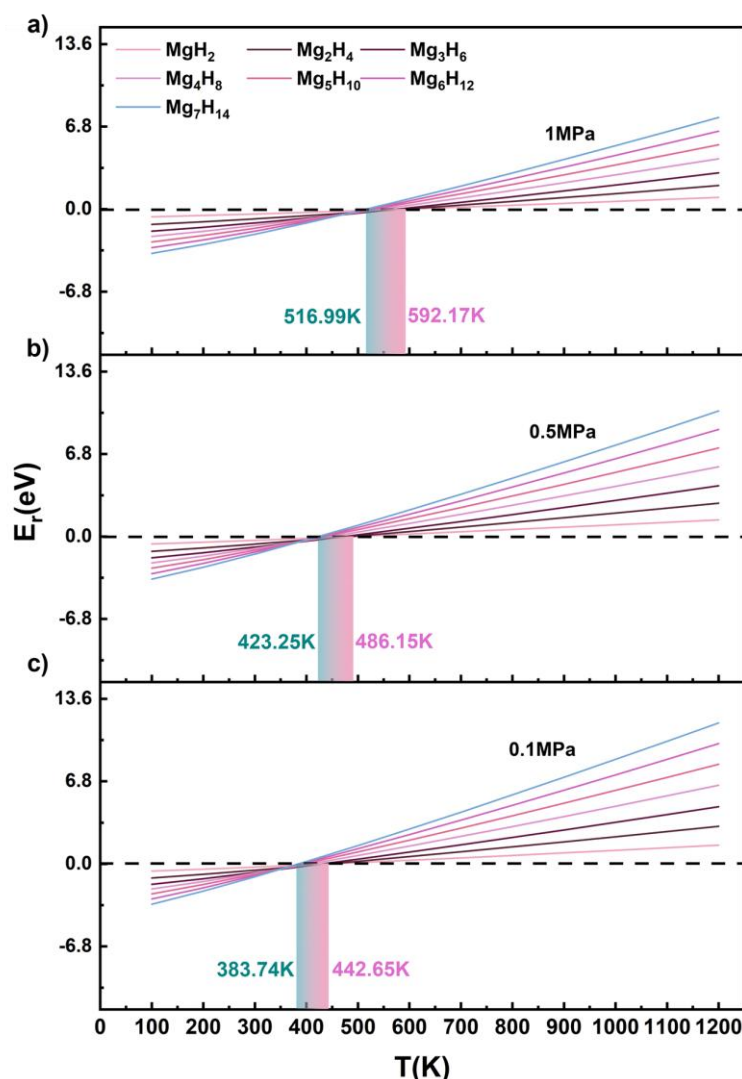


图 5-3 0.58 wt% B 掺杂的 0.92 nm 孔径 CNT 在 a)1 MPa,b) 0.5 MPa, c)0.1 MPa 下相对能量与温度的关系

本节中将以此两种系列为基础，研究富勒烯 C_n 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ 团簇复合结构脱氢热力学性能的尺寸匹配效应。为了计算 C_n 限域 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇的初始脱氢温度，本文借助公式 5-1 通过固定压力 0.1、0.5、1 MPa 下，计算相对能量。如图 5-4 所示，为 0.75 wt% B 掺杂的 C_{240} 限域复合结构的相对能量随温度的变化曲线。

发现当压力处于 1 MPa 时，该系列的 C_{240} 限域复合结构由 $n=1$ 到 9 的顺序下的初始脱氢温度分别为：704.46 K、674.31 K、673.27 K、663.82 K、656.64 K、633.28 K、627.97 K、615.98 K、598.25 K；当压力处于 0.5 MPa 时，该系列的 C_{240} 限域复合结构由 $n=1$ 到 9 的顺序下的初始脱氢温度分别为：

580.45 K、555.12 K、554.25 K、546.34 K、540.33 K、520.79 K、516.35 K、506.32 K、491.24 K；当压力处于 0.1 MPa 时，该系列的 C_{240} 限域复合结构由 $n=1$ 到 9 的顺序下的初始脱氢温度分别为：531.55 K、508.03 K、507.22 K、499.88 K、494.12 K、476.16 K、471.14 K、461.52 K、447.36 K。可以看到与 CNT 限域复合结构的相似之处在于，无论何种压力下，复合结构的初始脱氢温度均会随着粒径孔径比值的增加而降低；不同之处在于，可以看到，有着更大孔径 1.34 nm 的 C_{240} 富勒烯结构限域后的 MgH_2 团簇在与 CNT 限域结构相比之下，较大孔径的 C_{240} 对初始脱氢温度的影响没有 CNT 的效果显著。

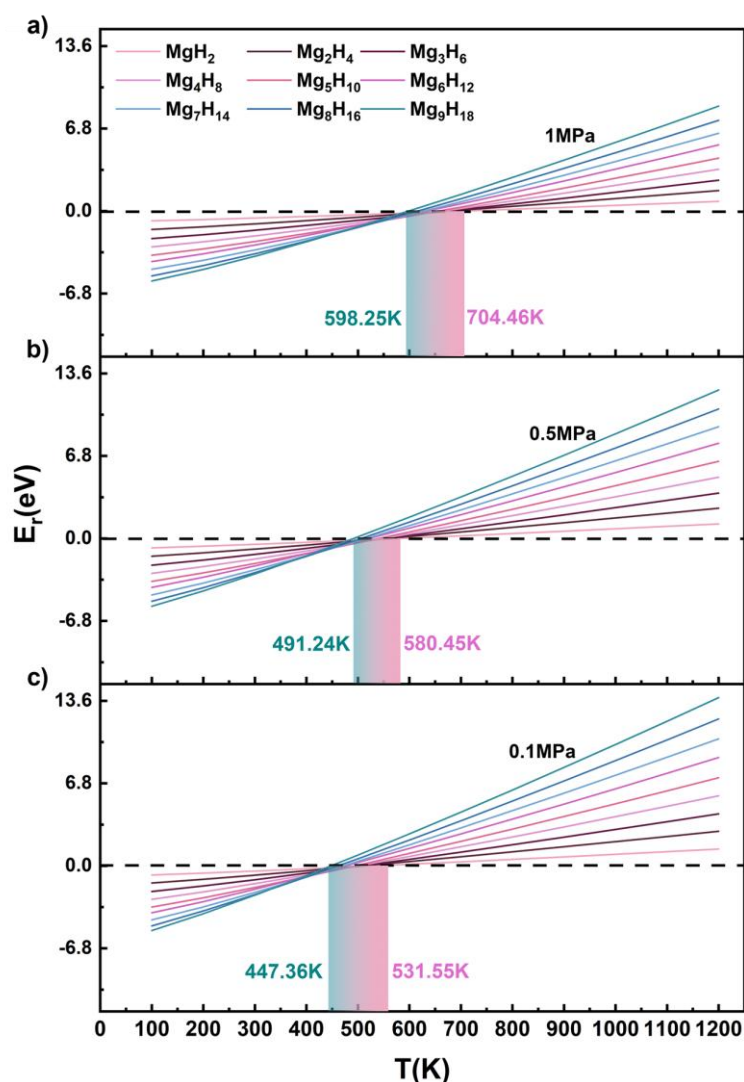


图 5-4 0.75 wt% B 掺杂的 1.34 nm 孔径 C_{240} 在 a)1 MPa, b) 0.5 MPa, c)0.1 MPa 下相对能量与温度的关系

图 5-5 所示为 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域 $(MgH_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇复合结构的相对能量随着温度的变化曲线，当压力处于 1 MPa 时，该系列的 C_{180} 限域复合结构由 $n=1$ 到 9 的顺序下的初始脱氢温度分别为：599.05 K、592.17

K、568.79 K、564.48 K、547.28 K、546.44 K、527.63 K、519.95 K、511.09 K；当压力处于 0.5 MPa 时，该系列的 C_{180} 限域复合结构由 $n=1$ 到 9 的顺序下的初始脱氢温度分别为：491.91 K、486.16 K、466.59 K、462.98 K、448.6 K、447.89 K、432.15 K、425.75 K、418.32 K；当压力处于 0.1 MPa 时，该系列的 C_{180} 限域复合结构由 $n=1$ 到 9 的顺序下的初始脱氢温度分别为：447.98 K、442.65 K、424.54 K、421.19 K、407.87 K、407.22 K、392.65 K、386.13 K、378.97 K。

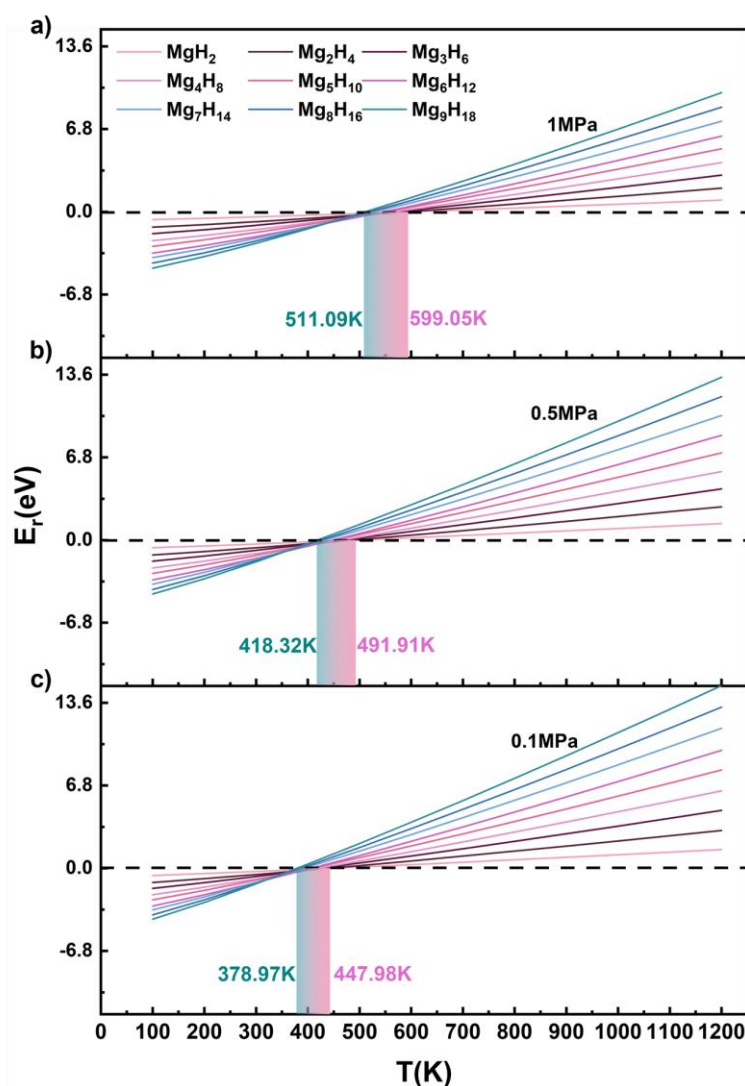


图 5-5 1.01 wt% B 掺杂的 1.2 nm 孔径 C_{180} 在 a) 1 MPa, b) 0.5 MPa, c) 0.1 MPa 下相对能量与温度的关系

综上所述，可以看出无论是 CNT 的限域复合结构还是 C_n 限域复合结构，其中初始脱氢温度均会随着粒径孔径比值的增加而降低。不同孔径下的碳基材料对 MgH_2 团簇的初始脱氢温度也会有影响，而且在相似的粒径孔径比值范围内，富勒烯限域结构的脱氢性能要比碳纳米管的限域结构优秀。

5.3 碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性

在计算了碳基限域的 MgH_2 团簇复合结构在 1 MPa、0.5 MPa、0.1 MPa 下具有良好的脱氢性能后，在高压环境是否能继续保持脱氢成为本文下一步研究的重中之重。由于上节的研究中，0.1 MPa 下最高初始脱氢温度在 500 K 左右，1 MPa 下最高初始脱氢温度在 700 K 左右，本文将温度控制在 500 K、700 K 研究不同压力下的脱氢稳定性。

5.3.1 碳纳米管限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性

上一节中本文已经分析了在三种压力下的碳纳米管限域复合结构的初始脱氢温度，发现与前人实验中的数据相当，且更为优秀。为了测试碳纳米管限域 MgH_2 团簇复合结构在不同压力下的脱氢表现，本文计算了 H_2 在固定的 500 K、700 K 的温度下，随着压力的变化的热力学参数，绘制为表 5-2。在表中设定压力范围在 0.1-3 eV，增长区间在 0.1 eV。上文总结发现，随着压力的升高，碳纳米管限域复合结构的相对能量会越来越负，初始脱氢温度会越来越高。据此，本文认为，在压力不断升高达到某一值后，复合结构的相对能量会从正值降到零值，此时复合结构将不能达成脱氢的要求。

本文测试了 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 孔径 CNT 复合结构、0.52 wt% B 掺杂的 1 nm 孔径 CNT 复合结构、0.58 wt% B 掺杂的 0.92 nm 孔径 CNT 复合结构在 500 K、700 K 下相对能量 E_r 随着压力的变化，如图 5-7。可以看出在 700 K 的温度下，0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 孔径 CNT 限域 Mg_9H_{18} 复合结构可以保持在 15 bar 的压力下仍然可以脱氢；该结构在 500 K 的温度下的可脱氢的最大压力可以达到 19 bar；而 0.52 wt% B 掺杂的 1 nm 孔径 CNT 稳定性最好的是限域 Mg_7H_{14} 的复合结构，此结构在 700 K 下最高的脱氢温度可以达到 11 bar，在 500 K 的温度下可以达到 17 bar；0.58 wt% B 掺杂的 0.92 nm 孔径 CNT 限域 Mg_7H_{14} 的复合结构在 700 K 下最高的脱氢温度可以达到 12 bar，在 500 K 的温度下可以达到 18 bar。

呈现出这种现象可能是由于 1.17 nm 孔径 CNT 限域 Mg_9H_{18} 复合结构的粒径孔径比值为 0.77，1 nm 孔径 CNT 限域 Mg_7H_{14} 的复合结构粒径孔径比值为 0.71，0.92 nm 孔径 CNT 限域 Mg_7H_{14} 的复合结构粒径孔径比值为 0.74，同时观察到 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 孔径 CNT 限域 Mg_8H_{16} 复合结构的脱氢压力稳定性在 500 K 下可达到 17 bar，这与相似粒径孔径比值的 1 nm 孔径 CNT 限域 Mg_7H_{14} 的复合结构的稳定性相同。证实了随着粒径孔径比值的增加，碳

纳米管限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性越来越好。并且本文的压力稳定性范围均处于 2~20 bar 的范围，这与前人在计算脱氢稳定性方面的研究相符合。

表 5-2 500 K、700 K 下不同压力的热物性参数

P(Mpa)	500K		700K	
	H(eV)	S(J/mol/K)	H(eV)	S(J/mol/K)
0.1	-31.1865	164.9149	-31.1261	164.9149
0.2	-31.1865	38.038	-31.1261	38.038
0.3	-31.1865	37.232	-31.1261	37.232
0.4	-31.1865	36.66	-31.1261	36.66
0.5	-31.1865	36.217	-31.1261	36.217
0.6	-31.1865	35.854	-31.1261	35.854
0.7	-31.1865	35.548	-31.1261	35.548
0.8	-31.1865	35.283	-31.1261	35.283
0.9	-31.1865	35.049	-31.1261	35.049
1	-31.1865	34.839	-31.1261	34.839
1.1	-31.1865	34.65	-31.1261	34.65
1.2	-31.1865	34.477	-31.1261	34.477
1.3	-31.1865	34.318	-31.1261	34.318
1.4	-31.1865	34.171	-31.1261	34.171
1.5	-31.1865	34.034	-31.1261	34.034
1.6	-31.1865	33.905	-31.1261	33.905
1.7	-31.1865	33.785	-31.1261	33.785
1.8	-31.1865	33.671	-31.1261	33.671
1.9	-31.1865	33.564	-31.1261	33.564
2	-31.1865	33.462	-31.1261	33.462
2.1	-31.1865	33.365	-31.1261	33.365
2.2	-31.1865	33.273	-31.1261	33.273
2.3	-31.1865	33.184	-31.1261	33.184
2.4	-31.1865	33.1	-31.1261	33.1
2.5	-31.1865	33.018	-31.1261	33.018
2.6	-31.1865	32.941	-31.1261	32.941
2.7	-31.1865	32.866	-31.1261	32.866
2.8	-31.1865	32.793	-31.1261	32.793
2.9	-31.1865	32.724	-31.1261	32.724
3	-31.1865	32.656	-31.1261	32.656

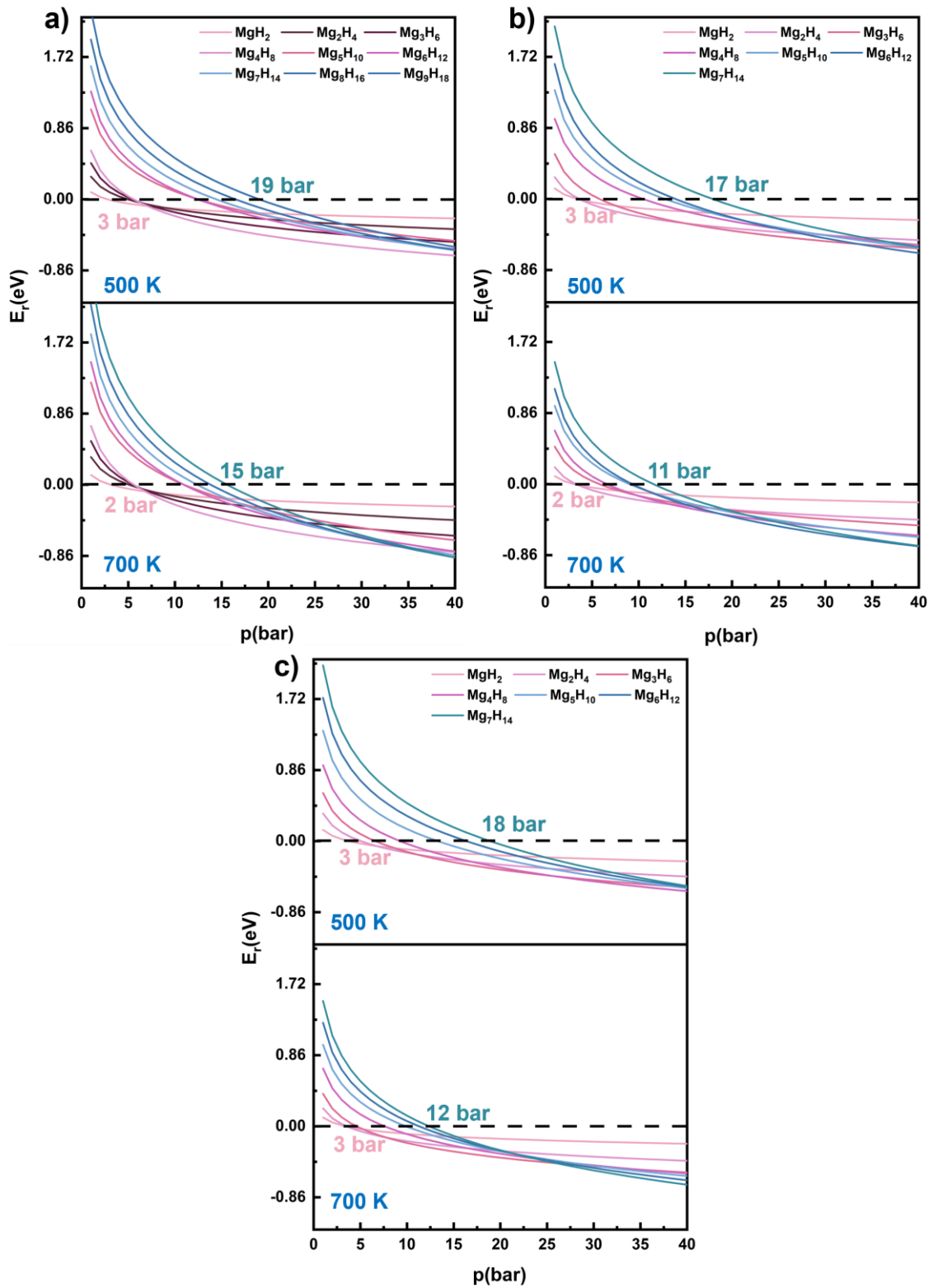


图 5-6 500 K、700 K 下 a) 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nmCNT; b) 0.52 wt% B 掺杂的 1 nmCNT; c) 0.58 wt% B 掺杂的 0.92 nmCNT 限域 MgH₂ 团簇的相对能量随着压力的变化

5.3.2 富勒烯限域 MgH_2 团簇的脱氢稳定性

与上节相同，依据表 5-2，本文也测试了 0.75 wt% B 掺杂的 C_{240} 限域复合结构与 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域复合结构的相对能量 E_r 随着压力的变化趋势，如图 5-7 所示。可以看到，0.75 wt% B 掺杂的 C_{240} 限域 Mg_9H_{18} 复合结构的稳定性最好，在 700 K 时复合结构的最大可脱氢压力达到 10 bar，在 500 K 时最大可脱氢压力可达到 11 bar；而 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域复合结构中，700 K 时复合结构的最大可脱氢压力达到 16 bar，在 500 K 时更是达到了 20 bar 的最优效果。

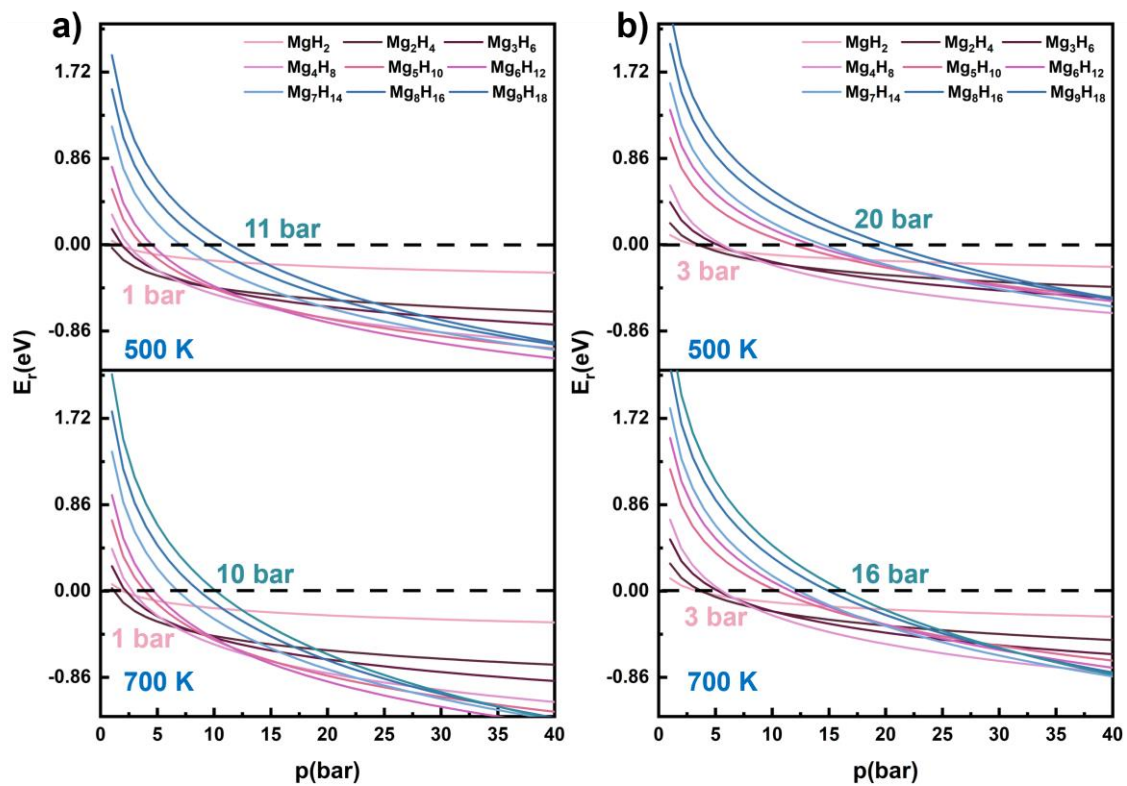


图 5-7 500 K、700 K 下 a) 0.75 wt% B 掺杂的 1.34 nm C_{240} ; b) 1.01 wt% B 掺杂的 1.2 nm C_{180} 限域 MgH_2 团簇的相对能量随着压力的变化

与上节中相似的 0.53 wt% B 掺杂的 1.17 nm 的碳纳米管限域 Mg_9H_{18} 相比，1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域 Mg_9H_{18} 复合结构的粒径孔径比值为 0.73，比碳纳米管的复合结构的粒径孔径比值低 0.02 左右。但是在脱氢稳定性层面，却比碳纳米管的复合结构的最大可脱氢压力高了 2 bar。这时，脱氢压力的范围仍然在 1~20 bar，这与前人得到的结果相符^[85]。这证实了本文在 5.2 节中的结果，随着粒径孔径比值的增加，碳基限域复合结构的初始脱氢温度越来越低，脱氢稳定性也越来越好；而富勒烯因其优秀的稳定性和限域能力，使得富

勒烯限域的 MgH_2 团簇的脱氢性能要比相同的粒径孔径比值下的碳纳米管的限域结构更好。

5.4 碳基限域 MgH_2 脱氢性能对比

最后，本文首先总结了先前研究中不同 MgH_2 粒径与不同孔径的碳材料限制 MgH_2 团簇的各种碳基载体（有序介孔碳 CMK-3^[38]、碳气凝胶 CAs^[37]、碳纳米管 CNTs^[35,88,89]、石墨烯 GC^[90]、CT 碳材料^[39]）的初始脱氢温度（图中绿色区域），并将具体粒径孔径比值以及初始脱氢温度汇总至表 5-3。本文对限制在掺杂 0.53 wt% 左右浓度 B 原子的 1.17 nm、1 nm 和 0.92 nm 碳纳米管中的 MgH_2 团簇（图中粉色线条）与限制在 0.75~1.01 wt% 浓度的 B 原子的 C_{240} 与 C_{180} 的 MgH_2 团簇中（图中蓝色线条）的 Mg-H 键的 Mayer 键级进行了比较分析（图 5-8）。很明显，有一个共同的趋势：随着粒径与孔径之比在 0.1~0.8 的范围内增加，Mg-H 键的 Mayer 键级和限制在碳基载体中的 MgH_2 团簇的初始脱氢温度都随之逐渐降低，表明在碳基限域下的 MgH_2 团簇脱氢动力学性能有所提高，且与实验中初始脱氢温度减低的趋势相同，证实本文计算所得到的结果是准确的。

表 5-3 文献及计算中的碳基限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度

碳基载体材料	粒径/孔径	初始脱氢温度(°C)	参考文献
CAs	0.52~0.8	210~265	[39]
CT 碳材料	0.85	117	[37]
CMK-3	0.41~0.89	102~250	[38]
CNTs	0.41~0.61	337~367	[35,88,89]
GC	0.75	280	[90]
CNTs(计算)	0.29~0.77	111~206	本文
C_n (计算)	0.26~0.73	106~258	本文

为了对比分析 5 种碳基限域 MgH_2 的脱氢性能，将所得的 0.1 MPa 下的所有初始脱氢温度做了总结，如图 5-9 所示，粉色的三条曲线是 0.1 MPa 下 CNT 限域 MgH_2 团簇初始脱氢温度随着粒径孔径比值的变化，可以看出在粒径孔径比值在 0.25~0.45 的区间下，0.92 nm 孔径 CNT 的结构对初始脱氢温度的影响更优，这可能是此时的 MgH_2 团簇粒径小，小孔径的 CNT 的管壁的限域、催化效果更好；在粒径孔径比值达到 0.6 之后，1 nm 孔径的 CNT 的结构对初始脱氢温度的影响更优，此时的 MgH_2 团簇粒径达到 0.72 nm 以上接近于满的负载， MgH_2 团簇周围有更多的 H 原子可以和 CNT 的管壁发生反应。

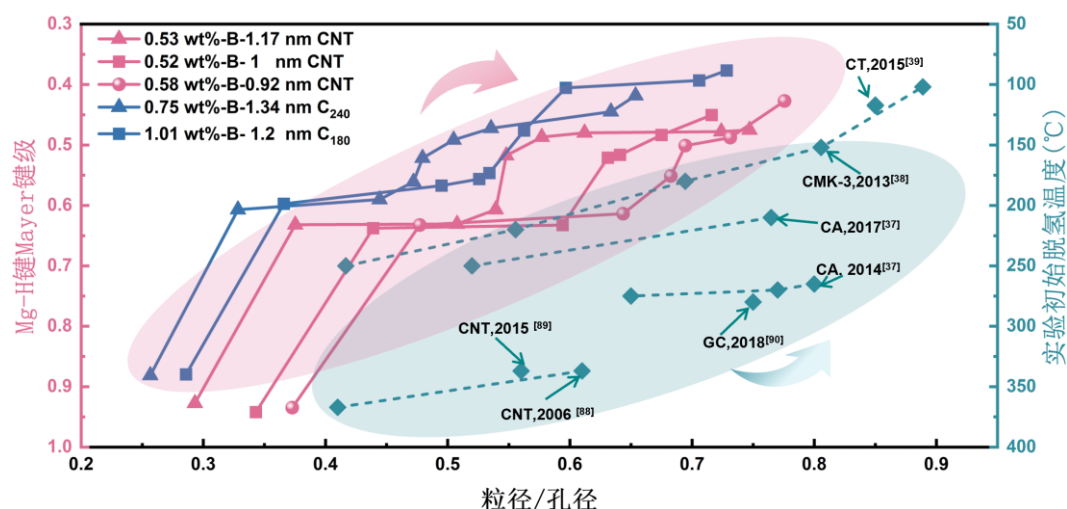


图 5-8 碳基限域 MgH_2 团簇的 Mg-H 键 Mayer 键级随粒径孔径比值的变化同实验中的初始脱氢温度的对比

而 C_n 复合结构因为其较大的孔径而发生了有趣的现象：1.2 nm 孔径的 C_{180} 复合结构的初始脱氢温度要比相似孔径的 1.17 nm 孔径 CNT 对初始脱氢温度的影响效果更好，这可能是由于 C_{180} 复合结构作为全包型的碳材料其本身更稳定，且供给 MgH_2 团簇发生反应的活性位点更多。这与第四章中结合能和 Mg-H 键的键和性能的分析一致；有趣的是，1.34 nm 的 C_{240} 复合结构对初始脱氢温度的优化效果要远小于 1.2 nm 孔径的 C_{180} 复合结构，甚至要远小于上文中 1.17 nm 的 CNT 复合结构，这可能是由于大孔径的 C_n 复合结构其碳球表面要原理 MgH_2 团簇，导致 MgH_2 团簇的 H 原子难以同碳发生反应，同时在前人的分析中，本文也发现了 MgH_2 团簇的粒径在小于 1 nm 时脱氢效果会发生质的飞跃，这同样证明了可能 1.34 nm 的 C_{240} 复合结构的限制可以起到相反的作用。

最后，本文总结了先前研究中不同 MgH_2 粒径与不同孔径的限制 MgH_2 纳米颗粒的各种碳基载体（的初始脱氢温度与本文计算的理论初始脱氢温度做对比，将同一文献下的同一材料作为一组进行绘图，如图 5-9。随着粒径与孔径之比在 0.1~0.8 的范围内增加，无论是理论初始脱氢温度还是实验初始脱氢温度，均随着粒径孔径比值的增加而降低，表明本文的计算是可靠的。随着 MgH_2 团簇的粒径与碳基载体孔径比的增加，Mg-H 键的弱化作用变得更加明显，初始脱氢温度也越来越低，表明粒径与孔径比值的增加不仅增强了 MgH_2 纳米粒子的脱氢动力学，同时，脱氢热力学也得到了增强。

通过分析计算得出的初始脱氢温度以及总结前人文献中得到的初始脱氢温度数据，发现不仅初始脱氢温度会随着粒径孔径比值的增加而增加，而且每种碳基限域 MgH_2 系列的线性拟合所得到的函数 $y=kx+b$ 中多得到的 k 值均相同，

为-184.39，如图 5-10。其中，1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域结构取得了更好的效果，拟合函数为 $y=-184.39x+235.21$ ，拟合相关度 R^2 为 0.94，根据拟合曲线对该系列的初始脱氢温度进行预测，在图 5-10 a 使用红色五角星标示出粒径孔径比值在 0.8-0.9 的三个点，此时的初始脱氢温度可达到 69.26~87.70°C。与虚线表示的调研实验数据相比，在相似的粒径孔径比值 0.89 下，CMK-3 限域结构可达到 102°C^[38]，而本文的预测结果可达到 71.10°C，标志着超低温脱氢温度的可实现。

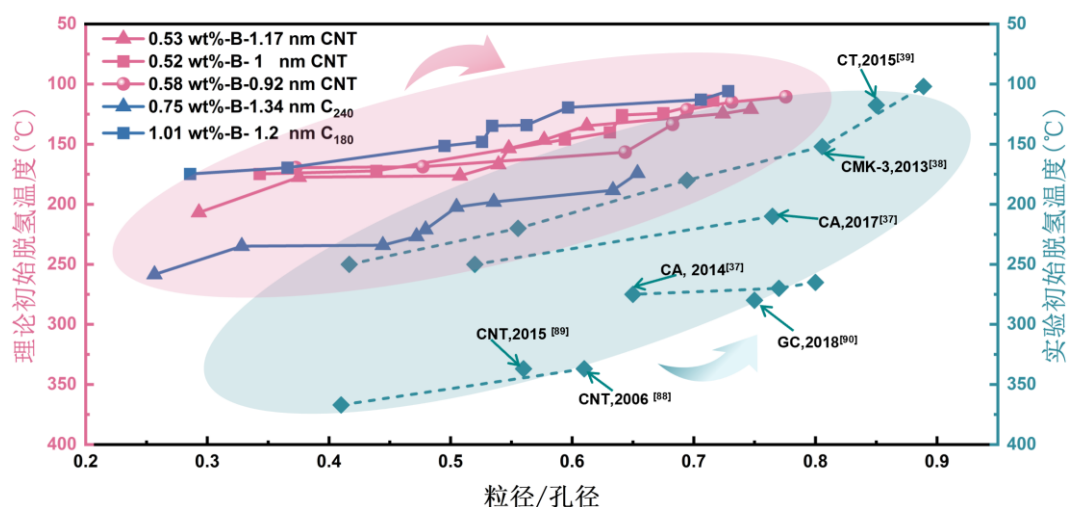


图 5-9 0.1 MPa 下碳基限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度随粒径孔径比值的变化同实验中的初始脱氢温度的对比

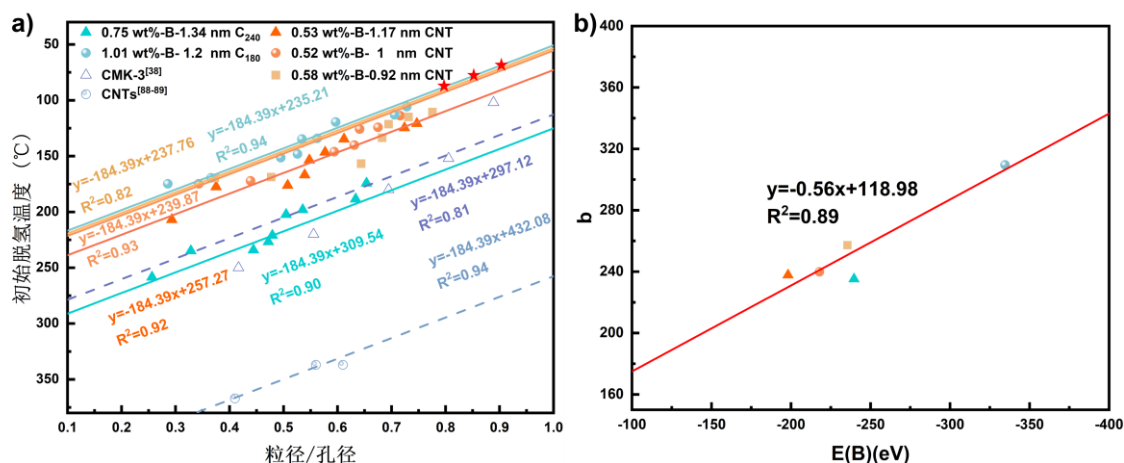


图 5-10 a)不同碳基限域系列中粒径孔径比值同初始脱氢温度之间的线性拟合; b) b 值同碳基载体单点能量之间的线性拟合

以此为基础，本文认为可以根据每种系列的唯一变数，碳基载体本身的性质作为 b 值变化的根据。通过确定，发现 b 值的变化与碳基载体本身的单点能量 ($E(B)$) 存在良好的线性关系，拟合函数为 $y=118.95-0.56x$ ，拟合相关度 R^2 达到了 0.89，可以看出存在强相关性。据此，本文可以通过计算碳基载体

的单点能量预测碳基限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度，达到快速预测到脱氢性能的效果。这很大程度上降低了 DFT 计算量大的难题，为碳基限域 MgH_2 团簇的研究提供理论依据。

5.5 本章小结

本章围绕碳基限域 MgH_2 团簇脱氢性能与粒径-孔径比值的尺寸匹配机制展开研究，基于上一章最优 5 种碳基限域结构，结合脱氢动力学参数及温度、压力等热力学物性参数进行计算，分析初始脱氢温度、压力稳定性，并拟合电荷转移量探究脱氢机理及影响因素，还与前文及前人实验数据对比分析。主要结论如下：

（1）对于加入温度、压力影响下的 H_2 的物性参数进行计算统计。

（2）固定压力为 0.1、0.5、1 MPa 计算初始脱氢温度，发现随粒径-孔径比值增大，所有复合结构初始脱氢温度降低；随压力降低，初始脱氢温度也降低。富勒烯结构在孔径相似时初始脱氢温度比碳纳米管低约 10 K，1.2 nm 孔径富勒烯限域结构因能更好与周围碳原子发生限域、催化反应，脱氢效果更优。

（3）当固定温度为 500、700 K 时，对 5 种碳基限域的系列结构的脱氢稳定性进行计算。发现在两种温度下，5 种系列的可持续脱氢压力均处在 2~20 bar 的范围，这与前人分析的范围相吻合，前人计算的 MgH_2 的稳定性在 17 bar 的范围内。

（4）整理前文结构 Mg-H 键 Mayer 键级、0.1 MPa 下初始脱氢温度等关键数据，与前人实验数据对比，发现趋势一致，即随粒径孔径比值增加，初始脱氢温度和 Mg-H 键 Mayer 键级均降低，证实计算结果可靠。初始脱氢温度与粒径孔径比值的拟合函数为 $y = -0.56x + 118.98$ ($R^2 = 0.89$)， b 值与碳基载体单点能量强相关。本文计算材料在粒径孔径比值为 0.89 时初始脱氢温度可达 71.70 °C，低于实验中 CMK-3 限域 MgH_2 团簇结构 (100 °C)，表明本文计算材料具有超低温脱氢潜力，在碳基限域脱氢领域前景广阔。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文主要围绕碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢性能同粒径孔径比值之间的尺寸匹配机制展开研究。通过计算选出最小能量的 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇、具有稳定结构的碳基载体（碳纳米管、富勒烯），根据需要将 MgH_2 团簇限域在两种碳基载体中。构建出了原始/掺杂 B 的 1.17、1、0.92 nm 三种不同孔径的碳纳米管限域系列，以及原始/掺杂 B、P 的 1.34、1.2 nm 两种不同孔径的富勒烯系列，通过理论计算分析其脱氢性能。并通过电子层面的分析阐述其电荷转移机理。与前人的各种碳限域 MgH_2 团簇的结构分析进行对比，从脱氢动力学、热力学两个角度总结分析在不同粒径孔径比值下碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢性能的尺寸匹配机制。

本文的主要结论如下：

（1）通过理论计算得到 200 种 $(\text{MgH}_2)_n$ ($n=1\sim9$) 团簇中能量最小的构型，发现其 Mg-H 键键长在 1.7~1.9 Å，与目前对 MgH_2 团簇的认知相符。同时，随着粒径的增大， MgH_2 团簇的形成能越来越负，代表着越来越倾向于生成更大的 MgH_2 团簇。构建的碳纳米管、富勒烯的苯环的 C-C 键的键长范围在 1.44~1.45 Å，这与目前的认知相符。

对碳纳米管、富勒烯限域 MgH_2 团簇的电子结构分析，发现电荷总是会由碳基载体的碳原子向内部限域的 MgH_2 团簇转移，之后继续向 MgH_2 团簇内部的 H 原子移动。而且由 ELF 图分析， MgH_2 团簇内部的 H 原子处电子局域化程度很高，存在更多的电子。

（2）对于碳基限域 MgH_2 团簇的结合能、Mg-H 键的键性进行分析，随着粒径孔径比值的增加，所有系列的碳基限域结构的结合能均会而越来越负，Mg-H 键键长越来越长，Mg-H 键 Mayer 键级越来越小。其中最优的 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域 Mg_9H_{18} 的结构结合能为 -5.7 eV，Mg-H 键键长、Mayer 键级分别为 1.87 Å、0.47。说明随着粒径孔径比值的增加，碳基限域 MgH_2 团簇的结构越来越稳定，Mg-H 键更容易发生断裂，导致 H 原子的脱离。

（3）对碳基限域 MgH_2 团簇的初始脱氢温度进行了计算，发现随着粒径孔径比值的增加，初始脱氢温度会越来越低。最优的 1.01 wt% B 掺杂的 C_{180} 限域 Mg_9H_{18} 的结构在 0.1 MPa 下初始脱氢温度为 378.97 K。对 500、700 K 温度下复合结构的脱氢稳定性进行分析，发现碳基限域结构的脱氢稳定性保持在

2~20 bar 的压力位范围内，与前人的研究相吻合。且随着粒径孔径比值的增加，稳定性越来越好。

本文计算的初始脱氢温度在粒径孔径比值的拟合函数 $y=kx+b$ 中的 k 值相同，通过拟合曲线预测出当粒径孔径比值达到 0.89 时初始脱氢温度可达到 71.70°C，而实验中的最优材料 CMK-3 限域 MgH_2 团簇的结构在 0.89 时能降低到 100°C，这证实了本文计算的材料具有超低温脱氢的可能；拟合函数中的 b 值同碳基载体的单点能量存在强相关性，拟合函数为 $y=-0.56x+118.98$ ，相关度 $R^2=0.89$ ，这证明可以通过计算碳基载体的单点能量预测初始脱氢温度，很大程度上降低了 DFT 计算量大、周期长的难题，为碳基限域 MgH_2 团簇的研究提供理论依据。

6.2 展望

本文通过 DFT 理论计算和电子结构对比分析碳基限域 MgH_2 团簇脱氢性能，找到了碳基限域 MgH_2 团簇的粒径孔径尺寸匹配机制，为固态储氢材料的脱氢性能的提升提供了理论基础和较为新颖的思路。虽然取得了相应的成果，但是由于作者的学术水平和研究时间有限，对本文的研究仍然具有深入挖掘的潜力，后续可从以下这些方面开展深入研究：

（1）在实验中搭建相应的碳基限域模型，对其脱氢性能进行实验验证。

（2）在第五章的工作中，对于最好的 5 种碳基限域 MgH_2 团簇系列的脱氢能垒进行计算。后续可以进一步研究 MgH_2 内部 H 原子如何扩散至表面并脱除，找寻其中具体 MgH_2 团簇的 H 原子的脱氢位点，包含哪个或者哪几个 H 原子脱氢，脱氢后 H 原子所附着的位点等。

（3）本文针对碳基限域 MgH_2 团簇的脱氢过程展开，为了加强催化效果进行了 B、P 的掺杂。此外，还可以细分掺杂的影响，包括更多元素以及更大面积的杂元素掺杂。

参考文献

- [1] 朱凯, 张艳红. “双碳” 形势下电力行业氢能应用研究[J]. 发电技术, 2022, 43(1): 65-72.
- [2] 邹才能, 薛华庆, 熊波, 等. “碳中和” 的内涵、创新与愿景[J]. 天然气工业, 2021, 41(08): 46-57.
- [3] 张轲, 刘述丽, 刘明明, 等. 氢能的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(09): 116-119.
- [4] 侯全会, 汪金辉, 熊永莲, 等. 碳材料对 MgH_2 储氢性能改善的研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(12): 1614-1623.
- [5] 王为术, 张向薪, 姚紫琨, 等. MgH_2 反应器储氢反应速度特性[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(05): 1543-1550.
- [6] Allendorf M D, Stavila V, Snider J L, et al. Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen[J]. Nature Chemistry, 2022, 14(11): 1214-1223.
- [7] Zhang S, Lee L H, Sun Y, et al. Materials for Hydrogen Mobile Storage Applications[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021, 632(5): 052087.
- [8] Dong S, Liu H, Liu X, et al. Facile dehydrogenation of MgH_2 enabled by γ -graphyne based single-atom catalyst[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 74: 109484.
- [9] 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.
- [10] Li W, Li C, Ma H, et al. Magnesium nanowires: enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(21): 6710-6711.
- [11] 丁朝, 杨维结, 霍开富. LiBH_4 储氢热力学和动力学调控[J]. 化学进展, 2021, 33(9): 1586.
- [12] 史柯柯, 刘木子, 赵强, 等. 镁基储氢材料的性能及研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(09): 4731-4745.
- [13] 张晓飞, 蒋利军, 叶建华, 等. 固态储氢技术的研究进展[J]. 太阳能学报, 2022, 43(6): 345-354.
- [14] Ball M, Wietschel M. The future of hydrogen-opportunities and challenges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(2): 615-627.

- [15] Lai Q, Paskevicius M, Sheppard D A, et al. Hydrogen storage materials for mobile and stationary applications: current state of the art[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(17): 2789-2825.
- [16] Zou Y, Xiang C, Qiu S, et al. Nanoconfined materials for hydrogen storage[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(01): 115.
- [17] Kim K C, Dai B, Johnson J K, et al. Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the Wulff construction[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(20): 204001.
- [18] Norberg N S, Arthur T S, Fredrick S J, et al. Size-dependent hydrogen storage properties of Mg nanocrystals prepared from solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28): 10679-10681.
- [19] Sui Y, Yuan Z, Zhou D, et al. Recent progress of nanotechnology in enhancing hydrogen storage performance of magnesium-based materials: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(71): 30546-30566.
- [20] Niaz S, Manzoor T, Pandith A H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50: 457-469.
- [21] Pukazhselvan D, Kumar V, Singh S K. High capacity hydrogen storage: basic aspects, new developments and milestones[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(4): 566-589.
- [22] Zhang X L, Liu Y F, Zhang X, et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH_2 by nanoengineering and nanocatalysis[J]. *Materials Today Nano*, 2020, 9: 100064.
- [23] Ibrahim K S. Carbon nanotubes? properties and applications: A review[J]. *Carbon letters*, 2013, 14(3): 131-144.
- [24] Yang H B, Neal L, Flores E E, et al. Role and impact of surfactants in carbon nanotube dispersions and sorting[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2023, 26(5): 607-622.
- [25] Peng J, He Y, Zhou C, et al. The carbon nanotubes-based materials and their applications for organic pollutant removal: A critical review[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(5): 1626-1636.
- [26] Punetha V D, Rana S, Yoo H J, et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 67: 1-47.
- [27] An K H, Lee Y H. Electronic-structure engineering of carbon nanotubes[J]. *Nano*, 2006, 1(02): 115-138.

-
- [28] Alapati S V, Johnson J K, Sholl D S. Identification of destabilized metal hydrides for hydrogen storage using first principles calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(17): 8769-8776.
 - [29] Zhou C, Peng Y, Zhang Q. Growth kinetics of MgH_2 nanocrystallites prepared by ball milling[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 50: 178-183.
 - [30] Le TT, Pistidda C, Nguyen VH, Singh P, Raizada P, Klassen T, 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.
 - [31] Cho Y, Kang S, Wood BC, Cho ES. Heteroatom-doped graphenes as actively interacting 2D encapsulation media for Mg-based hydrogen storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(18): 20823-20834.
 - [32] Amirkhiz BS, Danaie M, Barnes M, Simard B, Mitlin D. Hydrogen sorption cycling kinetic stability and microstructure of single-walled carbon nanotube (SWCNT) magnesium hydride (MgH_2) nanocomposites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 3265-3275.
 - [33] Ren L, Zhu W, Zhang Q, Lu C, Sun F, Lin X, et al. MgH_2 confinement in MOF-derived N-doped porous carbon nanofibers for enhanced hydrogen storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134701.
 - [34] Liang J-j, Kung WCP. Confinement of Mg– MgH_2 Systems into carbon nanotubes changes hydrogen sorption energetics[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(38): 17837-17841.
 - [35] Wu C Z, Wang P, Yao X, et al. Hydrogen storage properties of MgH_2 /SWNT composite prepared by ball milling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(1-2): 278-282.
 - [36] Huen P, Paskevicius M, Richter B, et al. Hydrogen storage stability of nanoconfined MgH_2 upon cycling[J]. Inorganics, 2017, 5(3): 57.
 - [37] Au Y S, Obbink M K, Srinivasan S, et al. The Size Dependence of Hydrogen Mobility and Sorption Kinetics for Carbon-Supported MgH_2 Particles[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(23): 3604-3611.
 - [38] Jia Y, Sun C, Cheng L, et al. Destabilization of Mg–H bonding through nano-interfacial confinement by unsaturated carbon for hydrogen desorption from MgH_2 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(16): 5814-5820.
 - [39] Zlotea C, Oumellal Y, Hwang S J, et al. Ultrasmall MgH_2 nanoparticles embedded in an ordered microporous carbon exhibiting rapid hydrogen

- sorption kinetics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(32): 18091-18098.
- [40] Zhang J, Xia G, Guo Z, et al. Synergetic effects toward catalysis and confinement of magnesium hydride on modified graphene: A first-principles study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(34): 18401-18411.
- [41] Xu Y, Zhou Y, Li Y, et al. Carbon-based materials for Mg-based solid-state hydrogen storage strategies [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 69: 645-659.
- [42] Liu M, Zhao S, Xiao X, et al. Novel 1D carbon nanotubes uniformly wrapped nanoscale MgH₂ for efficient hydrogen storage cycling performances with extreme high gravimetric and volumetric capacities [J]. Nano Energy, 2019, 61: 540-549.
- [43] Neese F, Wennmohs F, Becker U, et al. The ORCA quantum chemistry program package[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(22): 224108.
- [44] Jia Y, Guo Y, Zou J, et al. Hydrogenation/dehydrogenation in MgH₂-activated carbon composites prepared by ball milling[J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(9): 7579-7585.
- [45] Wang K, Wu G, Cao H, et al. Improved reversible dehydrogenation properties of MgH₂ by the synergetic effects of graphene oxide-based porous carbon and TiCl₃[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(15): 7440-7446.
- [46] Xia K, Gao Q, Wu C, et al. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3[J]. Carbon, 2007, 45(10): 1989-1996.
- [47] Ren L, Zhu W, Zhang Q, et al. MgH₂ confinement in MOF-derived N-doped porous carbon nanofibers for enhanced hydrogen storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134701.
- [48] Meunier M, Robertson S. Materials studio 20th anniversary[J]. Molecular Simulation, 2021, 47(7): 537-539.
- [49] Hanwell M D, Curtis D E, Lonie D C, et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform[J]. Journal of Cheminformatics, 2012, 4: 1-17.
- [50] García-Valverde M, Cordero N A, de la Cal E S. GAUSSVIEW® as a tool for learning organic chemistry[C]//EDULEARN15 proceedings. IATED, 2015: 4366-4370.

-
- [51] Cremer D, Kraka E. Chemical bonds without bonding electron density—does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond? [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1984, 23(8): 627-628.
 - [52] Fuster F, Grabowski S J. Intramolecular hydrogen bonds: the QTAIM and ELF characteristics[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(35): 10078-10086.
 - [53] Rizhikov M R, Kozlova S G, Konchenko S N. Electron Structure of Iron Chalcogenide Clusters $\{\text{Fe}_3\text{Q}\}$ from AIM and ELF Data: Effect of Hydrogen Atoms on Interatomic Interactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(2): 474-479.
 - [54] Neese F. The ORCA program system[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2012, 2(1): 73-78.
 - [55] Neese F, Wennmohs F, Hansen A, et al. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange[J]. *Chemical Physics*, 2009, 356(1-3): 98-109.
 - [56] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
 - [57] Moellmann J, Grimme S. DFT-D3 study of some molecular crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(14): 7615-7621.
 - [58] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model[J]. *The Journal of chemical physics*, 1999, 110(13): 6158-6170.
 - [59] Tirado-Rives J, Jorgensen W L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules[J]. *Journal of chemical theory and computation*, 2008, 4(2): 297-306.
 - [60] Zhang I Y, Wu J, Xu X. Extending the reliability and applicability of B3LYP[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(18): 3057-3070.
 - [61] Neese F, Wennmohs F, Hansen A, et al. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange[J]. *Chemical Physics*, 2009, 356(1-3): 98-109.
 - [62] Sandler I, Chen J, Taylor M, et al. Accuracy of DLPNO-CCSD (T): Effect of basis set and system size[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(7): 1553-1563.
 - [63] Stoychev G L, Auer A A, Neese F. Automatic generation of auxiliary basis sets[J]. *Journal of chemical theory and computation*, 2017, 13(2): 554-562.

-
- [64] Eichkorn K, Treutler O, Öhm H, et al. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials[J]. Chemical physics letters, 1995, 240(4): 283-290.
 - [65] Tian L. Molclus Program, Version 1.9[EB/OL].
 - [66] Stewart J J P. Application of the PM6 method to modeling proteins[J]. Journal of Molecular Modeling, 2009, 15(7): 765-805.
 - [67] Stewart J J P. Application of the PM6 method to modeling the solid state[J]. Journal of Molecular Modeling, 2008, 14: 499-535.
 - [68] Turney J M, Simmonett A C, Parrish R M, et al. Psi4: an open-source ab initio electronic structure program[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012, 2(4): 556-565.
 - [69] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
 - [70] Stewart J J P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program[J]. Journal of computer-aided molecular design, 1990, 4(1): 1-103.
 - [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] Delley B, Ellis D E, Freeman A J, et al. Binding energy and electronic structure of small copper particles[J]. Physical Review B, 1983, 27(4): 2132.
 - [73] 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.
 - [74] Marenich A V, Jerome S V, Cramer C J, et al. Charge model 5: An extension of Hirshfeld population analysis for the accurate description of molecular interactions in gaseous and condensed phases[J]. Journal of chemical theory and computation, 2012, 8(2): 527-541.
 - [75] Hirshfeld F L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities[J]. Theoretica chimica acta, 1977, 44: 129-138.
 - [76] Artmann K. Zur quantentheorie der gewinkelten valenz, i. mitteilung: Eigenfunktion und valenzbetätigung des zentralatoms[J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 1946, 1(8): 426-432.
 - [77] Luken W L, Culberson J C. Mobility of the fermi hole in a single-determinant wavefunction[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1982, 22(S16): 265-276.
 - [78] Becke A D, Edgecombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems[J]. The Journal of chemical physics, 1990, 92(9): 5397-5403.

-
- [79] Sadhasivam T, Kim H T, Jung S, et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 72: 523-534.
 - [80] Palumbo M, Torres F J, Ares J R, et al. Thermodynamic and ab initio investigation of the Al-H-Mg system[J]. Calphad, 2007, 31(4): 457-467.
 - [81] Grierson D S, Carpick R W. Nanotribology of carbon-based materials[J]. Nano Today, 2007, 2(5): 12-21.
 - [82] Guan J, Jin Z, Zhu Z, et al. Local curvature and stability of two-dimensional systems[J]. Physical Review B, 2014, 90(24): 245403.
 - [83] Tománek D. Guide through the Nanocarbon Jungle: Buckyballs, nanotubes, graphene and beyond[M]. Morgan & Claypool Publishers, 2014.
 - [84] Yamagata Y, Yamada Y, Muto M, et al. 915nm high-power broad area laser diodes with ultra-small optical confinement based on Asymmetric Decoupled Confinement Heterostructure (ADCH)[C]//High-Power Diode Laser Technology and Applications Xiii. SPIE, 2015, 9348: 119-128.
 - [85] Lu T, Chen Q. Shermo: A general code for calculating molecular thermochemistry properties[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2021, 1200: 113249.
 - [86] Wang J, Yong D, and Lixian S. Ca-decorated novel boron sheet: a potential hydrogen storage medium[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(10): 5276-5283.
 - [87] Cercignani C, Cercignani C. The boltzmann equation[M]. Springer New York, 1988.
 - [88] Zhang Q, Huang Y, Ma T, et al. Facile synthesis of small MgH₂ nanoparticles confined in different carbon materials for hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 825: 153953.
 - [89] Ullah Rather S, Taimoor A A, Muhammad A, et al. Kinetics of hydrogen adsorption on MgH₂/CNT composite[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 77: 23-28.
 - [90] Wang K, Wu G, Cao H, et al. Improved reversible dehydrogenation properties of MgH₂ by the synergetic effects of graphene oxide-based porous carbon and TiCl₃[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(15): 7440-7446.

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

（一）已发表（或正式接受的）学术论文

- [1] Fang Lijun, Liu Chenkai, Feng Yonghong, et al. Size-dependent nanoconfinement effects in magnesium hydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 96: 783-793. 除导师外第一作者。
- [2] 方立军,高泽璠,张硕,等. 超超临界火电机组耦合熔盐储热系统调峰特性研究 [J/OL]. 华北电力大学学报(自然科学版), 2025:1-9. 除导师外第三作者。

致谢

时光荏苒，三年的硕士研究生生涯即将落下帷幕。回首这段求索之旅，我深知自己的成长离不开众多良师益友的悉心指导与无私帮助。在此，我谨向所有给予我关怀、支持与帮助的人们，致以最诚挚的谢意。

首先，衷心感谢我的导师方立军老师与杨维结老师。在研究生阶段，两位导师不仅在科研方向上给予了我细致入微的指导，还在学术思维培养、论文写作以及科研态度等方面提供了宝贵的建议和深远的影响。方老师治学严谨、视野开阔、专业素养深厚，使我受益匪浅，也让我深刻领悟到科研的严谨与探索精神。杨老师的悉心指导与鼓励，让我在科研过程中更加坚定自信，勇于挑战未知。两位导师的谆谆教诲，将成为我未来学习与工作的宝贵财富。

同时，衷心感谢实验室的师兄师姐们在科研与生活中的帮助。特别感谢焦少辉、刘昊、牛欣玮等师兄以及王嘉莹等师姐，在课题研究过程中，他们不仅给予了我宝贵的建议，还在实验方法、数据分析等方面提供了耐心指导，使我在科研道路上少走了许多弯路。感谢与我并肩奋斗的高泽璠、谢浩宇、尹秋钰、陈世龙、葛晗等同门，在科研攻坚的关键时刻，你们的陪伴与鼓励让我充满动力，也让这段求学之旅更加充实而温暖。此外，感谢室友跑友董雷鸣，在繁忙的科研之余，你们的陪伴与鼓励让我在运动中释放压力，收获健康与快乐。

此外，衷心感谢我的家人一直以来的理解、支持与包容。正是家人的鼓励与关怀，让我能够安心求学，专注科研，勇敢追寻自己的梦想。感谢我的朋友们，在我遇到困难时给予鼓励，在我取得进步时分享喜悦，使我的生活充满温暖与动力。

最后，感谢华北电力大学以及相关研究项目的资助，使我得以顺利开展研究并完成学业。

学海无涯，求索不止。求学之路虽已接近终点，但这段经历赋予我的学识、能力与精神财富，将成为我未来人生道路上的基石。再次向所有给予我帮助和支持的人们，致以最衷心的感谢！

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	重庆大学材料科学与工程学院	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	北京科技大学材料科学与工程学院	固态储氢
答辩委员 3	李媛	教授	燕山大学环境与化学工程学院	固态储氢
答辩委员 4	黄建媚	副教授	北京航空航天大学能源与动力工程学院	固态储氢