

华北电力大学

专业硕士学位论文

MgH<sub>2</sub>储放氢能垒预测模型构建与双位点单  
原子催化剂设计

**Design of Dual-Site Single-Atom Catalysts Based on  
the Predictive Model of Energy Barriers in MgH<sub>2</sub>  
Hydrogenation/Dehydrogenation**

陈世龙

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

# MgH<sub>2</sub>储放氢能垒预测模型构建与双位点单 原子催化剂设计

硕 士 研 究 生：陈世龙

导 师：杨维结副教授

企 业 导 师：段志洁高级工程师

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's Degree

**Design of Dual-Site Single-Atom Catalysts Based on  
the Predictive Model of Energy Barriers in MgH<sub>2</sub>  
Hydrogenation/Dehydrogenation**

<b>Candidate:</b>	Chen Shilong
<b>Supervisor:</b>	Prof. Yang Weijie
<b>Enterprise mentor:</b>	Duan Zhijie
<b>Professional Degree Applied for:</b>	Master of Energy and Power Engineering
<b>Speciality:</b>	Power Engineering
<b>Cultivation ways:</b>	Full-time
<b>School:</b>	School of Energy Power and Mechanical Engineering
<b>Date of Defence:</b>	May, 2025
<b>Degree-Conferring-Institution:</b>	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《MgH<sub>2</sub>储放氢能垒预测模型构建与双位点单原子催化剂设计》，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： 陈世龙 日期： 2025 年 5 月 25 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： 陈世龙 日期： 2025 年 5 月 25 日

导师签名： 杨维结 日期： 2025 年 5 月 25 日

## 摘要

固态储氢作为一种很有前途的氢气储存和运输形式，具有巨大的发展潜力。在众多固态储氢材料中， $\text{MgH}_2$  因其资源丰富、价格低廉、储氢密度高等优点引起了广泛关注。然而，其缓慢的动力学特性和高脱氢温度限制了其商业化进程。面对这一挑战，碳基单原子催化剂凭借其高原子利用率和高催化反应活性等优势，已成为催化领域的研究热点，但是已报道的单原子催化剂催化活性还未能达到  $\text{MgH}_2$  商业化应用的标准。新兴的双位点单原子催化剂，在单原子催化优势的基础上，具有独特的位点间协同效应，有望进一步降低脱氢能垒。但是，在众多材料组合中，快速设计用于  $\text{MgH}_2$  储放氢的高效双位点单原子催化剂仍是挑战。为此，亟需建立  $\text{MgH}_2$  储放氢反应能垒的预测模型，为催化剂的理性设计提供必要的理论支撑。

因此，本文的研究重点在于构建与  $\text{MgH}_2$  储放氢相关的理论模型，同时寻找更高活性的双位点单原子催化剂。本文通过密度泛函理论（DFT）与数据驱动模型构建方法，构建了  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型。通过构建双位点单原子催化  $\text{MgH}_2$  脱氢体系并分析材料的电子结构，揭示反应能垒-反应焓变-电子结构三者间的密切关联。通过皮尔逊相关性分析和线性拟合，寻找能够预测双位点单原子催化剂性能的描述符模型，为储氢材料的设计提供理论指导。

首先，汇总了 138 组理论计算相关的  $\text{MgH}_2$  储放氢反应体系（包括纯  $\text{MgH}_2$ 、单原子催化剂引入、空位缺陷引入以及过渡金属原子掺杂等体系）的反应焓变和反应能垒数据，基于数据驱动的方法，首次构建了基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型。通过与报道的大量实验数据进行对比，发现预测模型具有较高的预测精度，误差平均值不超过 0.1 eV ( $R^2 > 0.85$ )。此外，通过对上述不同  $\text{MgH}_2$  体系反应模式的分析，揭示了该预测模型具有广泛适用性的根本原因，即核心反应模式均围绕 Mg-H 键的断裂与 H-H 键的形成这一普遍性的反应机制。

然后，构建了四类双位点单原子催化剂（四缺位掺杂八个/七个/六个氮原子的石墨烯负载两个过渡金属原子  $M_1$  和  $M_2$ ）： $M_1M_2\text{-N}_8\text{-C}$ 、 $M_1M_2\text{-N}_7\text{-C}$ 、 $M_1M_2\text{-N}_6\text{-C}$ 、 $M_1M_2\text{-N}_6\text{-C(s)}$ ，及其与  $\text{MgH}_2$  组合的总计 144 种异质结构型（包含过渡金属原子 V 到 Zn）。利用 DFT 计算，分析了不同催化体系下  $\text{MgH}_2$  的脱氢焓变。基于已构建的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，对四类催化剂的脱氢性能进行预测，发现四类催化剂均能显著提升  $\text{MgH}_2$  的脱氢性能，其中 Fe-Ni 与 Fe-Co 双位点单原子催化剂可使脱氢能垒降至 1.0 eV 以下。通过对催化剂吸附特性的分析可得， $\text{MgH}_2$  分子的吸附能与脱氢焓变具有较强的关联性，说明脱

氢焓变与异质结电子结构之间存在联系。进一步通过电子结构分析和皮尔逊相关性分析，揭示了两产生关联的原因。即双金属活性位点间存在的协同效应加速了催化剂与  $\text{MgH}_2$  之间的电荷转移过程，改变  $\text{MgH}_2$  表层的电子结构。同时削弱了表层  $\text{Mg-H}$  键的强度，促进表层氢原子的脱附过程，从而降低了脱氢过程的反应焓变。

最后，基于反应能垒-反应焓变-电子结构三者之间的联系，对  $\text{MgH}_2/\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  异质结材料电子结构特征参数与脱氢能垒进行相关性分析，绘制其相关性热区图。在兼顾描述符可预测性的同时，选取与脱氢能垒相关性较高的电子结构特征参数（价电子数和系统电负性），实现双位点单原子催化剂脱氢描述符模型的构建。该描述符模型同脱氢能垒之间具有显著的线性关系， $R^2$  高达 0.80，证明该模型具有较高的准确性。另外，利用此模型对  $3d$  和  $4d$  的过渡金属元素组成的 210 种催化剂活性进行了快速预测与筛选，发现  $\text{Pd-Cd}$  和  $\text{Pd-Ni}$  双位点单原子催化剂具有较好的脱氢性能（脱氢能垒可降至 0.9 eV 左右）。通过进一步的验证，模型预测值与 DFT 计算值间的误差仅为 0.06 eV。后续通过调研实验数据，构建了基于反应能垒的起始脱氢温度预测模型，与已构建的描述符模型相结合，可实现对材料起始脱氢温度的快速预测。

**关键词：**  $\text{MgH}_2$  储放氢；密度泛函理论；双位点单原子催化剂；反应能垒；描述符

---

## Abstract

Solid-state hydrogen storage has emerged as a highly promising approach for hydrogen storage and transportation, exhibiting significant development potential. Among various solid-state hydrogen storage materials,  $\text{MgH}_2$  has attracted considerable attention due to its abundant resources, low cost, and high hydrogen storage capacity. However, its sluggish kinetics and high dehydrogenation temperature hinder its commercialization. To address these challenges, carbon-based single-atom catalysts (SACs) have become a research hotspot in catalysis owing to their high atomic utilization and catalytic activity. Nevertheless, the catalytic performance of reported SACs still falls short of the requirements for  $\text{MgH}_2$  commercialization. Emerging dual-site single-atom catalysts (DSACs), which combine the advantages of SACs with unique inter-site synergistic effects, hold great potential to further reduce dehydrogenation energy barriers. However, the rational design of efficient dual-site single-atom catalysts for  $\text{MgH}_2$  hydrogenation/dehydrogenation remains challenging due to the vast combinatorial space of material systems. Therefore, establishing a predictive model for  $\text{MgH}_2$  dehydrogenation energy barriers is imperative to guide the design of high-performance catalysts.

This study focuses on constructing theoretical models for  $\text{MgH}_2$  hydrogenation/dehydrogenation and identifying highly active dual-site single-atom catalysts. By integrating density functional theory (DFT) calculations with data-driven modeling, a predictive model for  $\text{MgH}_2$  dehydrogenation energy barriers was developed. Through systematic analysis of electronic structures in dual-site catalytic  $\text{MgH}_2$  dehydrogenation systems, the intrinsic correlations among reaction energy barriers, reaction enthalpy changes, and electronic structures were elucidated. Pearson correlation analysis and linear fitting were employed to establish descriptor models for predicting dual-site single-atom catalyst performance, providing theoretical guidance for the design of hydrogen storage materials.

Firstly, 138 sets of DFT-calculated reaction enthalpy changes and energy barriers for  $\text{MgH}_2$  dehydrogenation systems (including pristine  $\text{MgH}_2$ , SAC-modified, vacancy-defective, and transition metal-doped systems) were compiled. A data-driven predictive model based on the Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) relationship was established for the first time. Validation against extensive experimental data demonstrated high prediction accuracy, with an average error below 0.1 eV ( $R^2 > 0.85$ ). Further analysis revealed the model's broad applicability stems from its universal reaction mechanism centered on Mg-H bond cleavage and H-H bond formation.

Subsequently, four types of dual-site single-atom catalyst heterojunction materials were constructed:  $M_1M_2-N_8-C$ ,  $M_1M_2-N_7-C$ ,  $M_1M_2-N_6-C$ , and  $M_1M_2-N_6-C(s)$ , comprising 144 configurations with transition metals from V to Zn. DFT calculations analyzed dehydrogenation enthalpy changes in these catalytic systems. The established predictive model identified Fe-Ni and Fe-Co dual-site single-atom catalysts as top performers, achieving dehydrogenation barriers below 1.0 eV. Adsorption analysis revealed a strong correlation between  $MgH_2$  adsorption energy and dehydrogenation enthalpy, linking electronic structure modulation to catalytic performance. Electronic structure analysis and Pearson correlation studies demonstrated that synergistic effects between dual-metal sites enhanced charge transfer at the heterojunction interface, weakening Mg-H bonds and facilitating hydrogen desorption.

Finally, based on correlations among energy barriers, enthalpy changes, and electronic structures, key electronic descriptors (valence electron count and system electronegativity) were identified through correlation heatmap analysis. A descriptor model with significant linearity to dehydrogenation barriers ( $R^2 = 0.80$ ) was established. This model enabled rapid screening of 210 configurations composed of  $3d$  and  $4d$  transition metal-based dual-site single-atom catalysts, predicting Pd-Cd and Pd-Ni systems with dehydrogenation barriers around 0.9 eV. Validation showed minimal deviation (0.06 eV) between predicted and DFT-calculated values. Furthermore, an empirical model correlating energy barriers with onset dehydrogenation temperatures was developed, enabling efficient prediction of onset dehydrogenation temperatures for candidate materials.

**Keywords:**  $MgH_2$  hydrogenation/dehydrogenation, density functional theory, dual-site single-atom catalysts, energy barrier, descriptor

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 固态储氢材料研究现状 .....	1
1.3 碳基单原子和双位点单原子催化剂 .....	2
1.4 $\text{MgH}_2$ 储放氢机理与能垒预测模型 .....	4
1.5 本文研究内容 .....	5
第 2 章 研究方法 .....	8
2.1 研究理论 .....	8
2.2 电子结构分析 .....	9
2.2.1 表面选取及主要计算公式 .....	9
2.2.2 电子局域函数 .....	10
2.2.3 晶体轨道哈密顿布居法 .....	11
2.3 本章小结 .....	12
第 3 章 基于 BEP 关系的 $\text{MgH}_2$ 储放氢能垒预测模型构建 .....	13
3.1 数据汇总 .....	14
3.2 $\text{MgH}_2$ 储放氢能垒预测模型 .....	15
3.3 反应模式关联性分析 .....	18
3.4 本章小结 .....	20
第 4 章 双位点单原子催化 $\text{MgH}_2$ 脱氢体系构建与电子结构分析 .....	21
4.1 双位点单原子催化剂及其异质结构型 .....	21
4.2 脱氢焓变计算与脱氢能垒预测 .....	24
4.3 双位点单原子催化剂脱氢机理分析 .....	26
4.3.1 吸附特性分析 .....	26
4.3.2 Bader 电荷分析 .....	28
4.3.3 电荷差分密度分析 .....	29
4.3.4 电子局域化函数分析 .....	31
4.3.5 晶体轨道哈密顿布居法分析 .....	32
4.4 反应焓变的电子结构分析 .....	33
4.5 本章小结 .....	34

第 5 章 双位点单原子催化剂脱氢能垒预测及其筛选设计 .....	36
5.1 数据汇总.....	37
5.2 催化活性描述符模型.....	40
5.3 脱氢性能预测 .....	42
5.4 描述符模型准确性验证 .....	43
5.5 起始脱氢温度预测模型 .....	44
5.6 本章小结.....	47
第 6 章 结论与展望 .....	48
6.1 结论.....	48
6.2 展望.....	49
参考文献.....	50
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果 .....	62
致谢 .....	63
附录 .....	64
华北电力大学学位论文答辩委员会情况 .....	68

# 第 1 章 绪论

## 1.1 引言

在全球能源格局深刻变化的今天，传统能源正面临资源枯竭、环境污染以及气候变化等诸多问题。石油、天然气、煤炭等化石能源的不可再生性及其本身所带来的环境污染问题，使得各国亟需寻找一种更加清洁和可持续的能源替代<sup>[1-3]</sup>。在此背景下，氢能作为一种绿色、清洁、可再生的新能源，受到了全球的广泛关注，其独特的优势使其具备了可持续发展的潜力<sup>[4]</sup>。与传统的化石能源相比，氢能的使用过程中不会排放二氧化碳、氮氧化物等有害物质，且燃烧后的唯一产物是水<sup>[5,6]</sup>，符合当前全球日益严格的环保标准。因此，发展氢能是实现全球能源转型的必要步骤<sup>[7]</sup>，符合我国碳达峰和碳中和的发展目标。

尽管氢能的制备与应用技术已经相对完善，但氢能的储存和运输依然是制约其进一步发展的关键瓶颈。由于氢气在常温常压下的密度极低，导致其储存和运输成本较高<sup>[8]</sup>。与液态或压缩气态氢气的方式相比，采用固态储氢材料能够通过物理吸附、化学吸附或化合反应等方式将氢气储存在材料中，从而实现在较小体积内储存高密度的氢气<sup>[9,10]</sup>。这种储氢方式不仅能有效降低氢气的运输成本和能量损失，还能避免高压气体和低温液体氢气存在的潜在风险，提高储氢过程的安全性。目前，固态储氢材料已成为储氢领域的重点研究方向之一，研究人员正积极通过各种方式探索新型的固态储氢材料。通过物理化学改性或引入催化剂的方法，努力提高材料的储氢容量。同时降低材料的设计成本，改善其储放氢的动力学性能。为了推进氢能各个领域的广泛应用，研究高效的固态储氢材料及其相关的优化措施成为推动氢能产业化的关键。

## 1.2 固态储氢材料研究现状

目前，固态储氢材料的研究方向主要集中在金属氢化物、配位氢化物和多孔材料三个方面。在众多固态储氢材料中，氢化镁（ $MgH_2$ ）因其显著的优势而受到广泛关注。 $MgH_2$ 具有资源丰富且开采成本低廉的优点，并且其储氢密度高达约 7.6 wt%，远高于其他类型的固体储氢材料，因此具有巨大的市场发展潜力<sup>[11]</sup>。然而， $MgH_2$ 在常规条件下的脱氢温度较高（约 450~550℃），脱氢反应的动力学性能也较为缓慢，这两点缺陷严重限制了其进一步商用化的进程。

为解决  $MgH_2$  脱氢温度高以及脱氢动力学缓慢这一技术难题，研究人员提出了多种优化措施。例如，采用机械改性、纳米化、合金化以及引入催化剂等

方法提升  $\text{MgH}_2$  的储放氢性能<sup>[14-20]</sup>。机械改性通过施加机械力（如采用球磨或高能研磨等措施）对  $\text{MgH}_2$  进行物理改性，降低材料的热力学稳定性从而改善其储放氢性能。研究表明，机械改性可使  $\text{MgH}_2$  的脱氢温度可从  $400^\circ\text{C}$  降低至  $300^\circ\text{C}$  以下。纳米化措施能够进一步改善  $\text{MgH}_2$  储放氢性能，通过将  $\text{MgH}_2$  制备成纳米尺度的颗粒，可以大幅度增加材料的比表面积，加快 H 原子在其内部的迁移和扩散速率，从而显著降低其脱氢温度<sup>[25]</sup>。合金化措施通过将过渡金属元素引入  $\text{MgH}_2$  中形成合金，改变了  $\text{MgH}_2$  内部的晶体结构提高其储放氢反应速率。相关研究表明，通过将 Pd、Al、Li 等元素引入  $\text{MgH}_2$  中，可将  $\text{MgH}_2$  的脱氢温度下降至  $270^\circ\text{C}$  以下。虽然上述优化措施各有其特点和优势，都能在一定程度上改善  $\text{MgH}_2$  的储放氢性能。但是这些措施在提高性能的同时，会导致材料的设计成本提高且热稳定性降低，仍无法满足商业化应用的需求。

引入催化剂是目前最有希望且最有效的优化措施之一。通过引入合适的催化剂，可以显著改善  $\text{MgH}_2$  的储放氢性能<sup>[20-24]</sup>。相关研究表明，通过采用贵金属催化剂如铂、钯等能够有效降低  $\text{MgH}_2$  的脱氢温度，甚至能将材料的起始脱氢温度降至  $200^\circ\text{C}$  以下，并在短时间内完成脱氢过程。另外，其他类型的催化剂同样具有良好的催化性能，如金属氧化物催化剂或有机催化剂等。研究人员也通过对催化剂的设计和优化，进一步提高催化活性位点的分散度和催化活性。尽管催化剂的引入在一定程度上解决了  $\text{MgH}_2$  脱氢温度过高的问题，但现有的各类催化剂的性能仍无法满足  $\text{MgH}_2$  的商业化需求<sup>[26-30]</sup>。

### 1.3 碳基单原子和双位点单原子催化剂

催化剂的引入虽然提高了  $\text{MgH}_2$  的脱氢性能，但也导致材料整体重量明显增加，导致储氢密度降低。因此，亟需寻找具有更高原子利用率和催化活性的新型催化剂材料。为解决这一问题，研究人员设计了金属-碳复合材料，将单个金属原子负载到碳基材料的载体上，形成了碳基单原子催化剂（SACs）。自 2011 年 Zhang 等人首次在  $\text{FeO}_x$  载体上合成单 Pt 原子以来，单原子催化剂已成为多相催化领域最耀眼的明星<sup>[31]</sup>。随后的研究将单原子催化剂引入到  $\text{MgH}_2$  中，以提高其储放氢性能。例如，Huang 等人设计了在氮掺杂碳基底负载高分散金属原子的单原子催化剂（M-N-C），并对其进行了结构分析，发现加入镍基单原子催化剂（Ni-N-C）后  $\text{MgH}_2$  脱氢反应能垒可降低至  $87.2 \text{ kJ/mol}$ <sup>[32]</sup>。Dong 等人设计并分析了含有三维过渡金属的  $\text{MgH}_2/\text{SACs}$  异质结体系<sup>[33]</sup>，采用范德华校正的自旋极化密度泛函理论计算，通过从头算分子动力学模拟分析了单原子催化剂的引入对  $\text{MgH}_2$  脱氢反应能垒的促进作用。

碳基单原子催化剂作为一种新型的催化剂材料，将金属原子以单原子的形式负载在碳基材料上，具有高度分散的催化活性位点。这种催化剂相比传统的金属颗粒催化剂，具有接近 100% 的金属原子利用率，同时分散的活性位点也避免了金属颗粒的聚集和中毒现象，从而提升了催化反应的效率<sup>[34]</sup>。碳基单原子催化剂凭借诸多优点，被广泛应用在析氢反应（HER）、析氧反应（OER）、氧还原（ORR）、二氧化碳还原（CO<sub>2</sub>RR）和氮还原（NRR）等众多领域<sup>[35-37]</sup>。尽管碳基单原子催化剂具有优异的催化性能，但这种单原子结构本身仍存在各种缺陷阻碍了其进一步的发展。其中最大的限制之一是在多种反应物共吸附的催化反应中，只有一个孤立的金属原子很可能导致活性位点不足的问题。解决这一问题的有效策略是引入另一个孤立原子构成双活性位点，即双位点单原子催化剂（DSACs）。相较于单原子催化剂，双位点单原子催化剂具有更高的金属原子负载量和更灵活的金属活性位点。此外，双位点单原子催化剂的双活性位点存在某种协同效应，通过调整催化剂表面的电子结构，优化反应物或中间体与催化活性位点的相互作用，进一步提升了催化性能。近年来，有越来越多的研究人员投入到对双位点或多位点单原子催化剂的探索，如图 1-1 所示。

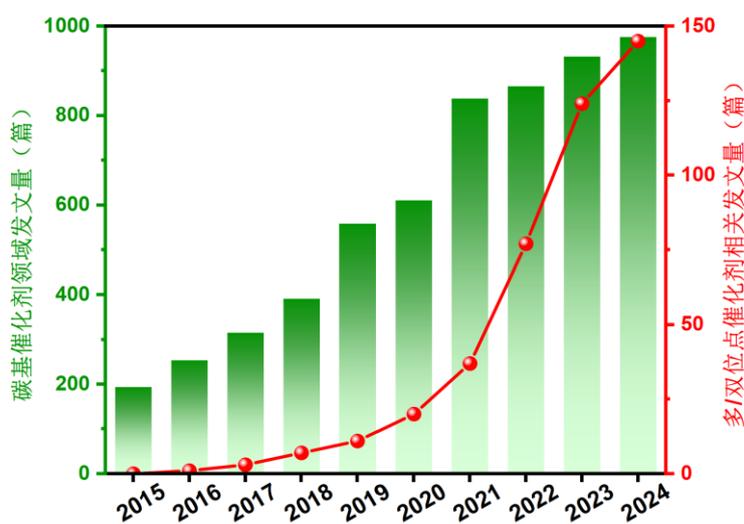


图 1-1 碳基催化剂领域及多/双位点单原子催化剂相关发文量

在许多催化反应中双位点单原子催化剂都表现出比单原子催化剂更高的催化活性<sup>[38-40]</sup>，如图 1-2 所示。Zhou 等人<sup>[41]</sup>构建了具有两个活性位点的催化剂 Ag<sub>2</sub>N<sub>6</sub>，相比于 AgN<sub>4</sub> 单原子催化剂其拥有更强的催化活性，通过进一步的密度泛函理论计算揭示了此类催化剂通过降低中间体的活化能显著提升了催化性能；2021 年 Yao 等人<sup>[42]</sup>构建了具有 Ni<sub>2</sub>N<sub>6</sub> 结构的双位点单原子催化剂，相较于 NiN<sub>4</sub> 结构的单原子催化剂表现出更加优异的催化活性。Chai 等人<sup>[43]</sup>开发了高性能的 Zn<sub>1</sub>Co<sub>1</sub> 异核双位点单原子催化剂，这种新型双位点单原子催化剂表

现出优于单原子催化剂的丙烷脱氢性能。Zhao 等人研发的 Ni/Fe-N-C 双位点单原子催化剂，与单原子催化剂 Ni-N-C 和 Fe-N-C 相比，由于存在 Ni-Fe 双活性位点，会对催化剂的电子结构产生影响，从而导致反应的中间体活化能降低，提高其电催化还原  $\text{CO}_2$  的性能<sup>[44]</sup>。分离的相邻活性位点不仅可以提供两个吸附位点，而且两者之间也存在着某种协同作用<sup>[45]</sup>，可以大大提高催化剂本身的催化活性和选择性。虽然双位点单原子催化剂的原子利用率略低于单原子催化剂，但与其他传统催化剂相比仍具有明显的优势。因此，双位点单原子催化剂是  $\text{MgH}_2$  脱氢的潜在有利催化剂。

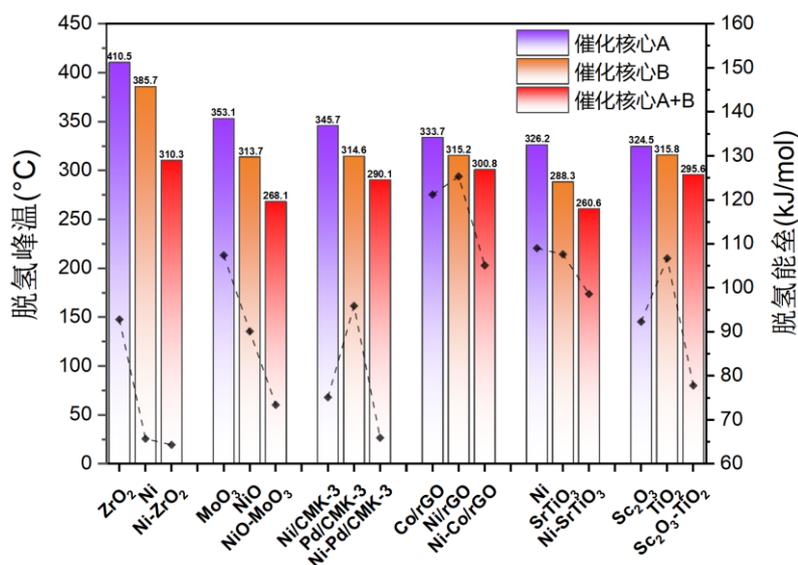


图 1-2 单核/多核催化剂催化  $\text{MgH}_2$  脱氢峰温和脱氢能垒对比

## 1.4 $\text{MgH}_2$ 储放氢机理与能垒预测模型

根据阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 公式，固态储氢材料及其催化反应体系的储放氢反应能垒是评价其性能的重要指标。因此，寻找能够预测储氢材料反应能垒的方法是探索如何提升  $\text{MgH}_2$  性能的首要目标。虽然经过历年的发展，传统的过渡态计算方法 (如 NEB 方法和 CI-NEB 方法) 的计算精度和效率得到了提高，但其计算过程仍相对耗时并且计算成本较高，限制了对大型体系的计算研究过程。因此，开发一种直接预测反应能垒的理论模型尤为重要。这不仅有助于确定固态储氢材料性能的决定因素，而且为设计高性能的催化剂材料提供理论支撑。

近年来，越来越多的研究人员开始基于  $\text{MgH}_2$  相关体系的反应机理，构建能够预测其储氢或脱氢性能的预测模型。重点研究方向也逐渐从基于实验结果的优化研究转向基于反应机理的数据驱动模型开发。例如，Yang 等人通过结合 Mg-H 键强度、氢原子位移、氢空位分布及局部电负性等相关材料特征参

数，构建了首个数据驱动的  $\text{MgH}_2$  脱氢能垒预测模型，揭示了  $\text{Mg-H}$  键的键强与脱氢能垒间的线性关系<sup>[46]</sup> ( $R^2 > 0.9$ )。通过进一步的实验验证，证明了该模型能有效预测不同催化体系的脱氢能垒，且误差仅为 0.04-0.11 eV，如图 1-3 所示。该模型利用晶体轨道哈密顿布居分析和原子碰撞理论，实现了对过渡态能量的定量分析，为储氢材料的优化设计提供了电子结构与动力学参数的关联模型。

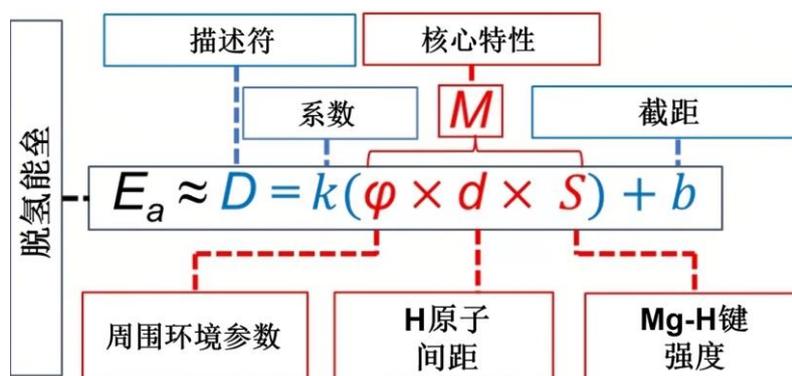


图 1-3  $\text{MgH}_2$  脱氢动力学描述符模型

然而，当前研究的理论模型仍存在许多缺陷。其一，多数模型依赖静态结构参数（如电负性、化学键强度、缺陷空位数量等参数）的输入，无法动态描述脱氢过程中催化活性位点与吸附物的反应过程或异质界面的相互作用过程，对催化反应的机理仍不够明确。例如 Yu 等人的研究发现，Cu-Ni 纳米合金在光热催化中的原位原子重组可显著降低能垒<sup>[47]</sup>，但现有模型无法对此类反应的动态过程进行准确描述；其二，模型适用性相对有限，大多数理论模型的适用性不够广泛，仅能适用在某个特定体系中；其三，大多数理论模型计算公式较为复杂，输入参数的获取难度较高。例如部分模型参数需要经过理论计算才能获取，这一缺陷严重限制了该模型的进一步应用。因此，构建基于微观反应机理和环境因素影响的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，是突破当前研究瓶颈的关键方向。

## 1.5 本文研究内容

目前，关于双位点单原子催化剂的研究仍处于早期阶段。虽然双位点单原子催化剂已在电催化等领域得到了广泛的应用，但其在  $\text{MgH}_2$  以及其他类型储氢材料中的应用仍不够充分，催化剂双活性位点间的协同效应及其与  $\text{MgH}_2$  相互作用的反应机理尚不明确。另外，关于储氢材料储放氢性能的理论模型构建方面，前人的工作大多具有较强的局限性，难以对同种材料不同体系的性能进行准确预测。因此，亟需构建一种能够适用于各类  $\text{MgH}_2$  体系的储放氢反应能垒预测模型，利用此理论模型探索更高活性的双位点单原子催化剂。进而通过

对材料的电子结构、吸附特性等整体性分析，揭示其高效催化的反应机理。寻找影响催化剂性能的关键因素，以此构建能够预测双位点单原子催化剂脱氢性能的描述符模型。

研究内容方面，首先基于催化反应的 Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) 概念中反应能垒与反应焓变之间的线性关系，通过汇总不同体系  $MgH_2$  储放氢过程的数据，构建了  $MgH_2$  储放氢能垒的预测模型。通过对不同  $MgH_2$  体系储放氢反应模式的分析，揭示了该模型具有广泛适用性的本质原因。为寻找性能更好的催化剂材料，构建了四类双位点单原子催化剂及其与  $MgH_2$  组合的异质结构型，计算了其脱氢反应焓变。引入上述构建的储放氢能垒预测模型中对其性能进行预测，得到了性能优异的双位点单原子催化剂材料。通过对催化剂的吸附特性分析发现了脱氢反应焓变与异质结电子结构间的联系，进一步的电子结构分析和皮尔逊相关性分析揭示了两者之间产生强关联性的原因，同时也得到了双位点单原子催化剂高催化活性的反应机理。最后基于“反应能垒-反应焓变-电子结构”三者之间的紧密联系，利用催化剂电子结构相关的特征参数，设计了一个可用于预测双位点单原子催化剂催化  $MgH_2$  脱氢性能的描述符模型。利用该模型对  $3d$  和  $4d$  过渡金属元素进行预测，筛选得到了预测性能最好的催化剂材料。最后通过汇总文献数据，得到了关于  $MgH_2$  的起始脱氢温度预测模型，从而实现了从微观尺度到宏观性能的快速预测。本文整体的研究思路如图 1-3 所示。

本文的主要研究内容如下：

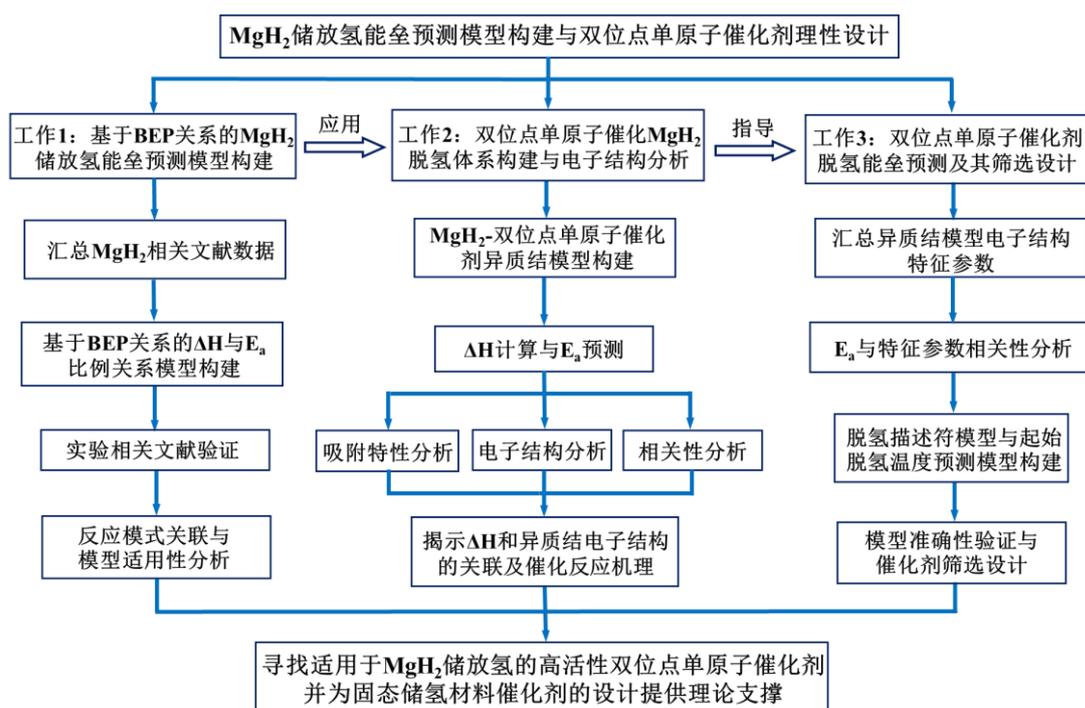


图 1-3 本文研究思路图

(1) 通过汇总不同体系（包括纯  $\text{MgH}_2$ 、碳基单原子和双位点单原子催化剂、引入空位缺陷以及过渡金属原子掺杂等体系）的  $\text{MgH}_2$  储放氢过程的理论计算相关文献数据，得到了 138 组反应焓变和反应能垒数据，以此构建了基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型。之后通过将实验相关的数据与模型预测值进行对比证明该模型较高的准确性，最后通过对上述各类  $\text{MgH}_2$  体系储放氢反应模式的分析揭示了该模型适用范围广泛的根本原因。该模型不仅为固态储氢材料的性能优化提供了理论指导，也为材料的性能预测提供新的思路。

(2) 为进一步完善对双位点单原子催化剂的研究，在关于双位点单原子催化剂  $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  的研究基础上，探索了另外三种类型的双位点单原子催化剂模型： $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_7\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_6\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_6\text{-C(s)}$ 。构建了这四类催化剂与  $\text{MgH}_2$  形成的异质结构型，计算了其脱氢反应焓变。将计算结果引入 (1) 中所构建的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，得到脱氢能垒的预测值，通过对部分异质结体系进一步的理论计算验证该模型的准确性。为揭示双位点单原子催化剂高催化活性的反应机理，对四类催化剂和异质结进行系统性研究。通过对催化剂吸附特性的研究，发现反应焓变和异质结材料的电子结构之间具有较强的相关性。而进一步的电子结构分析和皮尔逊相关性揭示了两者的产生密切关联的根本原因，同时阐释了双位点单原子催化剂高催化活性的反应机理：催化剂双活性位点间的协同效应会对  $\text{MgH}_2$  表层电子结构产生深刻影响，以此削弱表层  $\text{Mg-H}$  键的键强，从而促进脱氢过程的进行并降低反应焓变。

(3) 基于 (1) 和 (2) 的研究成果，发现“反应能垒-反应焓变-电子结构”三者之间的密切联系。因此，通过建立电子结构与反应能垒之间的联系，汇总 36 种  $\text{MgH}_2/\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  异质结材料的特征参数，将其与脱氢反应能垒建立皮尔逊相关性分析。根据相关系数同时考虑到配位环境对催化剂活性的影响，选取了两种异质结电子结构相关的特征参数：系统电负性和价电子数，以此构建了能够预测双位点单原子催化剂催化  $\text{MgH}_2$  脱氢过程的描述符模型。利用此模型对  $3d$  和  $4d$  的过渡金属元素相关催化剂的活性进行预测，从而筛选得到了催化活性优异的双位点单原子催化剂材料，后续通过理论计算验证了预测模型的准确性。之后通过进一步调研实验相关文献，得到了基于脱氢反应能垒的  $\text{MgH}_2$  起始脱氢温度预测模型。结合上述的描述符模型，形成了“电子结构参数→动力学能垒→宏观性能”的理论预测框架。仅需相对简单的参数输入即可快速预测  $\text{MgH}_2$  相关体系的起始脱氢温度，大幅度减少了后续理论计算和实验相关的工作量。

## 第 2 章 研究方法

随着科技的不断进步，量子化学相关的理论计算和建模软件也得到了很好的发展，不仅可以对材料体系的模型进行精确构建，也能从微观层面对模型吸附和催化等反应过程进行具体研究。这种理论计算方法相比于实验研究，其成本更低、可操作性和计算精度更高。目前已经有越来越多的研究人员采用理论计算的方法，对储氢材料进行性能优化以及催化剂的设计研发。本章将对本文中所涉及的研究理论、采用的研究方法、计算软件以及相关数据后处理软件进行简要介绍。

### 2.1 研究理论

本文中所有的相关计算均使用基于密度泛函理论（DFT）的 VASP（Vienna Ab-initio Simulation Package）软件（VASP-5.4.4 版本）。该软件的应用领域十分广泛，适用于计算各类准晶、晶体、无定性材料、纳米管以及表面体系等材料的原子排列结构、电子结构、光学性质等，在表面科学、光波、磁学等也有许多应用。VASP 软件的输入文件包含 INCAR、POSCAR、KPOINTS 和 POTCAR。其中，INCAR 决定了软件进行需要进行怎么样的计算和采用的算法以及计算精度等关键参数，是最重要的输入文件。POSCAR 为模型输入文件，包含结构的原子坐标和晶胞参数等信息。KPOINTS 文件确定了布里渊区 K 点网格的取样大小。POTCAR 为赝势文件，确定了计算过程所采用的赝势类型。本文计算数据的后处理和分析采用 VASPKIT（Visualization for Electronic and Structural Analysis）软件<sup>[48]</sup>，该软件对 VASP 软件具有良好的适配性，功能包括对 VASP 的输出数据进行虚频校正和态密度（DOS）提取等。另外，关于数据处理还涉及到其他的后处理软件，如 VESTA、P4VASP 和 Python 等。其中，VESTA 用于显示、建模、调整和优化晶体结构<sup>[49]</sup>；P4VASP 用于可视化和分析 VASP 的计算结果<sup>[50]</sup>；Python 则主要用于计算数据的分析和相关函数模型构建<sup>[51]</sup>。

根据前人的相关研究，在描述储氢材料表层氢原子的吸附和解离方面适合采用 PBE（Perdew-Burke-Ernzerhof）泛函<sup>[52,53]</sup>，因此本文采用广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）框架内的 PBE 泛函进行后续计算。另外，本文所有的 DFT 计算都考虑自旋极化，并使用 DFT-D3 方法<sup>[54]</sup>考虑范德华力校正。由于本文使用的模型与之前的研究相似，根据之前的截断能测试结果，截断能设置为 450 eV。在进行结构优化计算时，两原子之间的最

大单位受力不超过  $0.02 \text{ eV/\AA}$ ，K 点设置为  $2 \times 2 \times 1$ ，能量收敛精度为  $10^{-5} \text{ eV}$ 。在进行能量自洽和态密度计算时，K 点设置为  $4 \times 4 \times 1$ ，能量收敛精度为  $10^{-5} \text{ eV}$ 。在进行过渡态的搜索计算时，首先使用爬升图像推进的弹力带方法（Climbing Images Nudged Elastic Band, CI-NEB）<sup>[56,57]</sup>对可能的过渡态结构进行初步搜索，能量收敛精度为  $10^{-5} \text{ eV}$ ，力的收敛精度为  $0.5 \text{ eV/\AA}$ ，之后采用改进二聚体法<sup>[58]</sup>（Improved Dimer Method, IDM）对搜索到的过渡态结构进行进一步的精确计算，能量收敛精度设置为  $10^{-5} \text{ eV}$ ，力的收敛精度为  $0.05 \text{ eV/\AA}$ 。

## 2.2 电子结构分析

### 2.2.1 表面选取及主要计算公式

本文选择  $\text{MgH}_2$ （1 1 0）表面的超晶胞结构与不同双位点单原子催化剂构建异质结模型。 $\text{MgH}_2$ （1 1 0）具有三种类型的暴露表面，如图 2-1 所示。前人的相关研究已经证明图 2-1（a）所示的  $\text{MgH}_2$ （1 1 0）-1 表面为最稳定的表面<sup>[33]</sup>，因此本文选择该能量最低的表面进行后续异质结模型的构建。

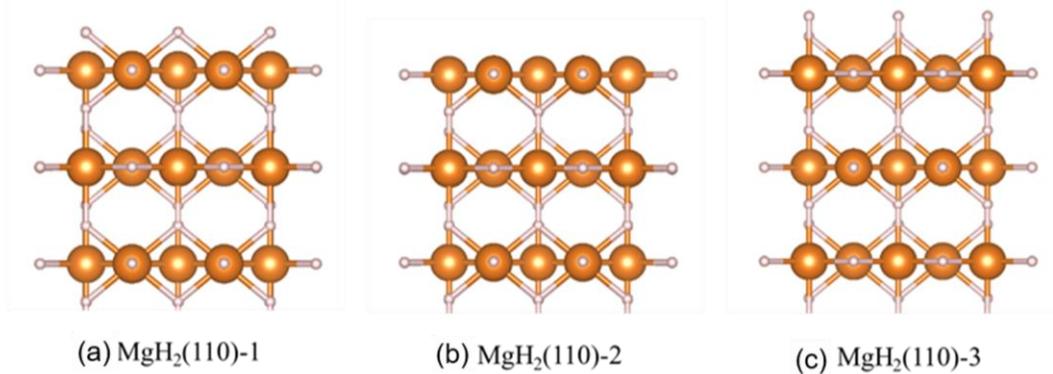


图 2-1  $\text{MgH}_2$ （1 1 0）不同暴露表面结构图

本文的所有结构计算出的能量都使用吉布斯自由能，单位为  $\text{eV}$ ，其计算方法如式 2-1 所示：

$$G = E_e + E_{ZPE} + TS \quad (2-1)$$

式子中  $G$  是吉布斯自由能， $E_e$  是 DFT 直接计算得到的能量， $E_{ZPE}$  是零点能， $T$  是温度， $S$  是熵。

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

$$E_b = E_{total} - E_{substrate} - E_{metal} \quad (2-2)$$

式子中  $E_b$  表示结合能,  $E_{total}$  表示金属原子与碳基材料基底结合形成的整体能量,  $E_{metal}$  表示金属原子的能量,  $E_{substrate}$  表示碳基材料基底的能量, 以上单位均为 eV。

吸附能是用于衡量吸附物与双位点单原子催化剂之间结合强度的能量值。其计算方法如式 2-3 所示:

$$E_{ads} = E_{system} - E_{slab} - E_{adsorbent} \quad (2-3)$$

式子中  $E_{ads}$  表示吸附能,  $E_{system}$  表示吸附后体系的总能量,  $E_{slab}$  表示双位点单原子催化剂的能量,  $E_{adsorbent}$  表示吸附物的能量, 以上单位均为 eV。

### 2.2.2 电子局域函数

Artmann 第一次引入了与电子局域函数 (Electron Localization Function, ELF) 相似概念<sup>[59]</sup>。他认为从量子力学的角度看, N 个粒子波函数的平方之和对应概率密度, 进而寻找概率密度最大值, 从而得到其存在于原子间成键位置。例如他在甲烷 (CH<sub>4</sub>) 分子中的 C 原子周围观察到四个以四面体形式排列的价电子对。而 Lennard Jones 观察到只有两个自旋相等的电子, 因此需要两个坐标对泡利原理进行检验。他还发现根据泡利原理空间可以被划分为很多个区域。如果一个电子驻留在某一特定区域, 那么另一个电子就无法靠近该区域。更准确地说, 若一个电子停留在一个地方  $\vec{r}$ , 则在其周围区域  $B(\vec{r})$  中找到另一个电子的概率会明显降低。

Luken 和 Culbertson 提出了一种关于电子密度的解<sup>[60]</sup>, 也就是本文中所描述的电子局域函数的先驱。他们使用一个新的邻近点代替原来的点  $\vec{r}$  并观察区域  $B(\vec{r})$  的变化。该点在配对区域中很小, 但离开该区域时会变得很大。因此, 通过这些变化可以确定配对区域的边界。可以使用重叠积分计算去测量变化。Becke 和 Edgecombe 提出了对泰勒展开式的验证<sup>[61]</sup>, 并进一步提出了一种新的方法, 即在小距离情况下相对关键的是等自旋电子对密度的二阶导数。因此, 之前提到的检验可以主要限制在值 C 上。

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 C(\vec{r}) + \dots \quad (2-4)$$

波函数满足泡利原理的最简单形式是斯莱特行列式 (式 2-4)。在这种情况下 C 可以由式 2-5 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:

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (2-5)$$

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i|^2 \quad (2-6)$$

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，如式 2-7 所示：

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) \sim \rho^{5/3} \quad (2-7)$$

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，如式 2-8 所示：

$$\text{ELF} = \left\{ 1 + \left[ \frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2-8)$$

### 2.2.3 晶体轨道哈密顿布居法

晶体轨道哈密顿布居法（Crystal Orbital Hamilton Populations, COHP）的前身是 Huggbanks 和 Hoffmann 在半经验扩展 Hückel 理论的框架内使用的方法，即晶体轨道重叠布居法（Crystal Orbital Overlap Population, COOP）[62-64]。

COOP 原理存在前置假设：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其分子轨道：

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

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来代替，因此分子轨道波函数中的电子分布如下：

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

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  $2c_1 c_2 S_{12}$  表示相互作用，因此称为重叠布居（overlap population）。由式 2-11 可以明显看出，若  $c_1$  和  $c_2$  同号，则重叠布居大于零（代表成键），若相反则重叠布居小于零（代表反键）。之后将重叠布居与其对应的态密度相乘，得到重叠布居权重的态密度，也就是上述提到的 COOP。COOP 费米能级以下部分的积分值 ICOOP 代表了两个原子之间共享的成键电子数，因此可以反映某个键强度的大小。

COHP 方法是基于平面波基组的第一性原理计算的发展而诞生的，在 1993 年由 Richard Dronskowski 和 Peter E. Blochl 共同发表<sup>[65]</sup>。COHP 方法是

基于 COOP 方法的进一步延申，使用哈密顿矩阵代替 COOP 方法中的重叠布居矩阵。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：

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

COHP 方法采用哈密顿矩阵的积分值，即 ICOHP，是表示化学键强度的重要指标。为了使数值便于理解和分析，本文采用此积分值的负值-ICOHP 来表示化学键的键强。在本文后续的 COHP 计算中使用 Richard Dronskowski 开发的 Lobster（龙虾）程序<sup>[66]</sup>，对材料的化学键和电子结构进行详细分析。。

## 2.3 本章小结

本章简单介绍了本文中所使用的研究方法，首先围绕研究理论介绍了基于密度泛函理论的计算软件 VASP，并解释其功能和参数设置。之后逐一介绍了密度泛函理论计算所需要的各类输入文件、截断能、K 点、能量与力的收敛标准、过渡态计算方法和模型参数等。此外，还对一些 VASP 输出数据的后处理软件及其功能进行了介绍，主要有 VESTA、P4VASP 和 Python 等。然后，本章还简单介绍了模型的选取、所使用的公式及数据分析方法。最后，说明了本文所使用的电子结构分析方法，包括电荷差分密度、电子局域函数和晶体轨道哈密顿布局等分析方法。

### 第 3 章 基于 BEP 关系的 $\text{MgH}_2$ 储放氢能垒预测模型构建

反应焓变 ( $\Delta H$ ) 与反应能垒 ( $E_a$ ) 是评价储氢材料性能的核心指标, 两种参数分别从热力学与动力学的角度对材料的储放氢性能进行描述。前人的相关研究表明, 反应焓变与反应能垒之间存在明显的线性关联。例如, 在催化反应的相关研究中, 基于 Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) 关系所建立的反应能垒与反应焓变的线性关系, 能够为较为精准的预测复杂反应体系的动力学特性<sup>[67]</sup>。这一概念已经在电化学反应等领域得到了广泛应用, 但在储氢材料领域相关的研究仍处在初期阶段。目前关于储氢材料性能的预测缺乏足够的理论支撑, 相关理论模型的构建也存在很大的局限性。多数研究的模型仅适用于单一类型的体系, 且涉及到的相关输入参数的获取也较为困难。因此, 建立基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  性能预测模型, 深入探讨反应焓变与反应能垒之间的联系, 对于指导储氢材料的高效设计与性能优化具有重要意义。

本章的工作围绕构建基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型展开研究。通过汇总不同类型体系  $\text{MgH}_2$  储放氢过程文献的计算数据, 根据线性拟合得到反应焓变和反应能垒的比例关系, 以此构建了基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型 (图 3-1)。后续通过进一步调研实验相关的  $\text{MgH}_2$  储放氢过程的文献数据, 将实验数据与模型预测值进行对比, 验证了该模型具有较高的准确性和广泛的适用性。最后通过对上述各类  $\text{MgH}_2$  体系反应模式的具体分析, 阐述了该模型具有广泛适用性的本质原因。

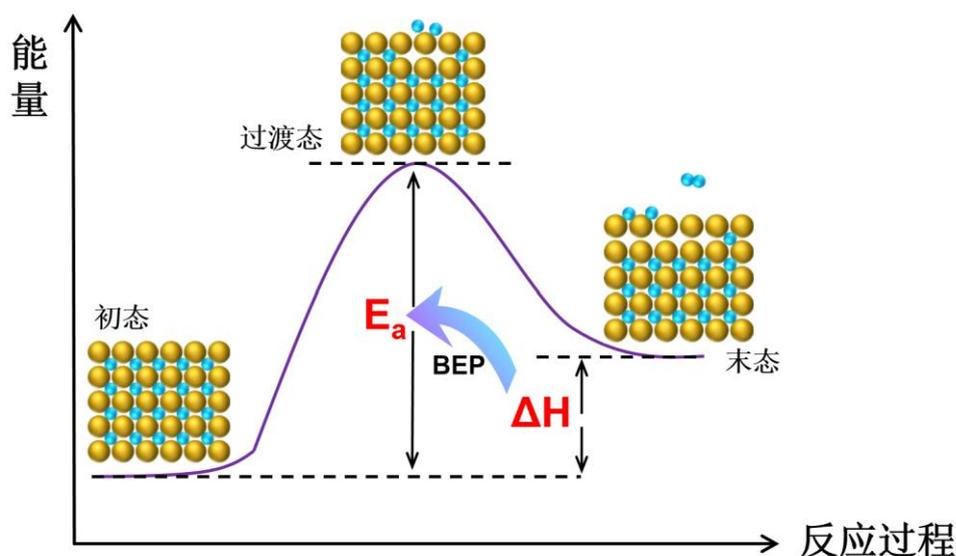


图 3-1  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型

### 3.1 数据汇总

本研究提出的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，汇总了纯  $\text{MgH}_2$  体系以及多种类型的脱氢催化剂（图 3-2）的系统性研究成果，包括石墨烯基单原子催化剂和双位点单原子催化剂、石墨炔基单原子催化剂、过渡金属原子掺杂以及引入空位缺陷等相关  $\text{MgH}_2$  体系。同时也通过调研理论计算相关的涉及  $\text{MgH}_2$  储氢过程的文献统计了相关体系反应焓变和反应能垒的数据。总计 138 组相关数据汇总在附录表 1 中。

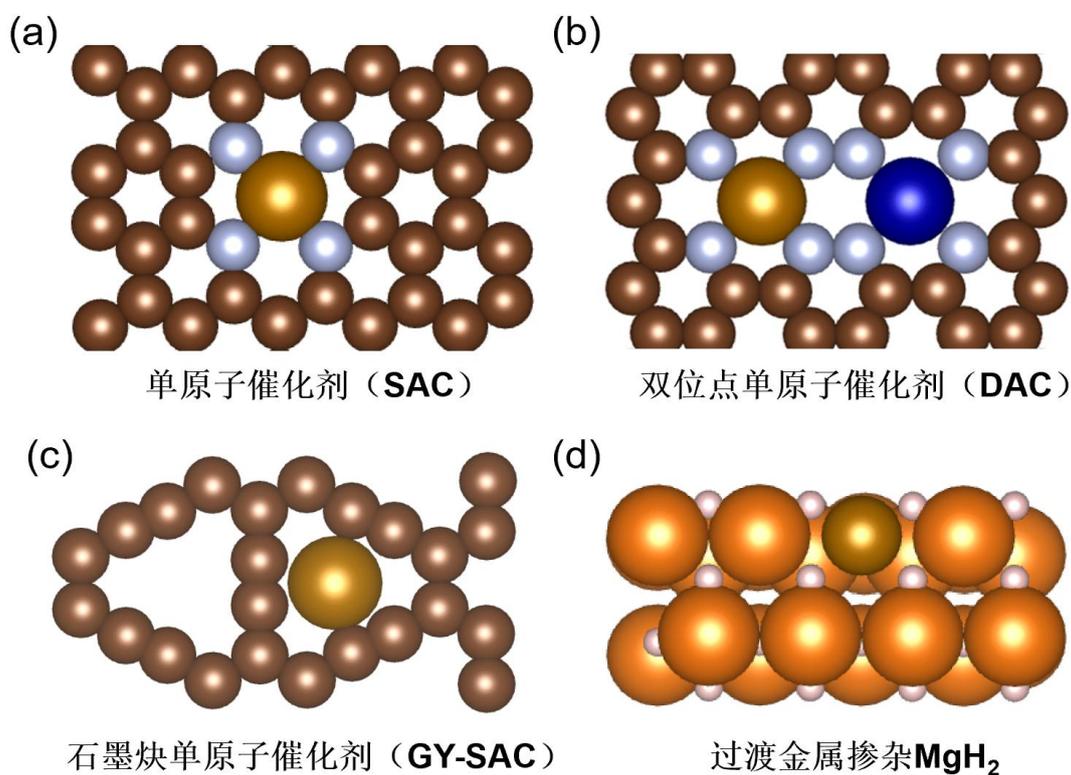


图 3-2  $\text{MgH}_2$  储放氢体系相关研究模型

$\text{MgH}_2$  脱氢过程的数据来源主要包含以下四类体系：

(1) 纯  $\text{MgH}_2$  脱氢体系：包含  $\text{MgH}_2$  第一层、第二层和第三层 H 原子的脱氢过程以及内部 H 原子的迁移过程<sup>[68]</sup>；

(2) 碳基单原子催化剂 (SACs) 体系：石墨烯和石墨炔负载的过渡金属单原子催化剂 ( $\text{MgH}_2/\text{SAC}$ <sup>[33]</sup>和  $\text{MgH}_2/\text{GY-SAC}$ <sup>[69]</sup>) 催化  $\text{MgH}_2$  的脱氢过程；

(3) 双位点单原子催化剂 (DACs) 体系：四缺位掺杂八个氮的石墨烯基底负载两个过渡金属原子的结构  $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  催化  $\text{MgH}_2$  的脱氢过程；

(4) 过渡金属原子掺杂 (TM-doping) 体系：过渡金属原子 (包含金属 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 掺杂  $\text{MgH}_2$  ( $\text{MgH}_2/\text{TM-doping}$ ) 中催化其脱氢过程<sup>[46]</sup>。

MgH<sub>2</sub> 储氢过程的数据来源主要包含以下四类体系：

(1) 纯 Mg 储氢体系：包含 Mg (0001) 表面和 Mg (1013) 表面上 H<sub>2</sub> 分子的解离和内部 H 原子的扩散过程<sup>[70-72]</sup>；

(2) 还原氧化石墨烯 (rGO) 催化体系：将还原氧化石墨烯引入 Mg (0001) 表面和 Mg (2' 1' 1 6) 表面形成的 Mg/rGO 异质结构型，对比分析其储氢性能的前后变化<sup>[73]</sup>；

(3) 空位缺陷位点体系：对比 H<sub>2</sub> 分子在无缺陷和存在空位缺陷位点的 Mg (0001) 表面上的解离、扩散以及内部 H 原子的扩散过程<sup>[74,75]</sup>；

(4) 过渡金属原子掺杂 (TM-doping) 体系：研究 H<sub>2</sub> 分子在过渡金属原子 (包含金属 Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 掺杂的 Mg (0001) 表面上的解离和扩散过程<sup>[76-81]</sup>。

### 3.2 MgH<sub>2</sub> 储放氢能垒预测模型

通过汇总上述研究内容的相关反应焓变和反应能垒数据，构建了两者的拟合曲线 (图 3-3)，得到了基于反应焓变预测 MgH<sub>2</sub> 储放氢反应能垒的预测模型 (R<sup>2</sup>=0.94)，具体的公式由下式 3-1 给出：

$$E_a = 0.73\Delta H + 0.70 \quad (3-1)$$

式中  $\Delta H$  为反应焓变， $E_a$  为反应能垒。

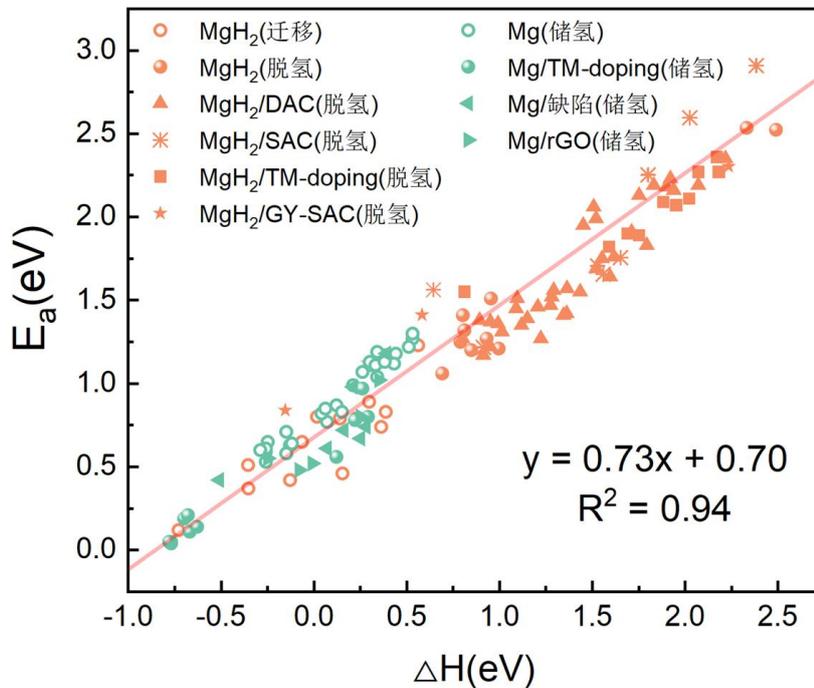


图 3-3 MgH<sub>2</sub> 储放氢能垒预测模型

为了验证该预测模型在实际应用中的准确性，本章进一步调研了实验相关的文献研究成果，分别统计了  $\text{MgH}_2$  储氢和脱氢过程的反应焓变和反应能垒的实验数据。通过系统收集文献中已报道的  $\text{MgH}_2$  相关体系的反应焓变实验值与反应能垒的实验值，将实验数据代入上述所建模型中，计算得到对应的反应能垒的模型预测值（具体的实验数据和模型预测值统计在表 3-1 和 3-2 中），通过对比可以发现实验测定值和模型预测值之间的误差平均值在 0.1 eV 以内。进而通过线性回归分析方法，对模型预测值与实验测定值进行相关性分析，结果表明二者呈现显著线性关系（图 3-4 和 3-5），其拟合程度也达到较高水平，决定系数  $R^2$  可达 0.85 以上，证明了该模型在实际应用中同样具有较高的准确性。

该预测模型有效证明了  $\text{MgH}_2$  储放氢过程的反应焓变与反应能垒之间的线性关联，并通过与实验测定值的对比，证明了该预测模型在真实反应过程中具有较高的准确性和广泛的适用性。利用该预测模型，仅需反应焓变的输入即可得到反应能垒的预测值，不仅大大降低后续进一步理论计算所需的资源成本，更从微观机制的层面揭示了固态储氢材料储放氢热力学与动力学性能之间的调控规律，同时为后续基于理论模型的固态储氢材料催化剂理性设计提供了可靠的理论支撑。

 表 3-1 实验相关  $\text{MgH}_2$  体系脱氢焓变和脱氢能垒及其模型预测值统计

脱氢体系	脱氢焓变 (eV)	脱氢能垒 (eV)	能垒-模型值 (eV)	文献
$\text{MgH}_2$	0.76	1.25	1.25	[82]
$\text{MgH}_2/\text{Fe-doping}$	0.78	1.17	1.26	[82]
$\text{MgH}_2/\text{Co-doping}$	0.74	1.10	1.23	[82]
$\text{MgH}_2/\text{Ni-doping}$	0.78	0.94	1.26	[82]
$\text{MgH}_2/\text{Cu-doping}$	0.64	0.96	1.16	[82]
$\text{MgH}_2/\text{Zn-doping}$	0.69	1.08	1.20	[82]
$\beta\text{-MgH}_2$	0.78	1.16	1.26	[83]
$\gamma\text{-MgH}_2$	0.60	0.95	1.13	[83]
$\text{MgH}_2/\text{Ni-MOF}$	0.72	1.29	1.25	[84]
$\text{MgH}_2/\text{CoS-NBs}$	0.71	1.25	1.21	[85]
$\text{MgH}_2/\text{TMA-Ni}$	0.82	1.31	1.29	[86]
$\text{MgH}_2/\text{GNS}$	0.77	1.34	1.26	[87]
$\text{MgH}_2/\text{HEA-3}$	0.82	1.38	1.30	[88]
$\text{MgH}_2/\text{Cr}_3\text{O}$	0.65	1.24	1.17	[89]
$\text{MgH}_2/\text{Ni-rGO}$	0.72	1.22	1.22	[90]
$\text{MgH}_2/\text{Ti-CoO}$	0.88	1.43	1.34	[91]
$\text{MgH}_2/\text{YH}_2$	0.77	1.33	1.26	[92]
$\text{MgH}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$	0.85	1.33	1.32	[93]
$\text{MgH}_2/\text{MnMoO}_4$	0.70	1.14	1.20	[94]
$\text{MgH}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$	0.81	1.19	1.29	[95]
$\text{MgH}_2/\text{VCl}_3$	0.79	1.28	1.27	[96]
$\text{MgH}_2/\text{FeNi}_3$	0.38	1.02	0.97	[97]
$\text{MgH}_2/\text{MoSe}_2$	0.58	1.19	1.12	[97]
$\text{MgH}_2/\text{MoSe}_2\text{-FeNi}_3$	0.35	1.01	0.94	[97]

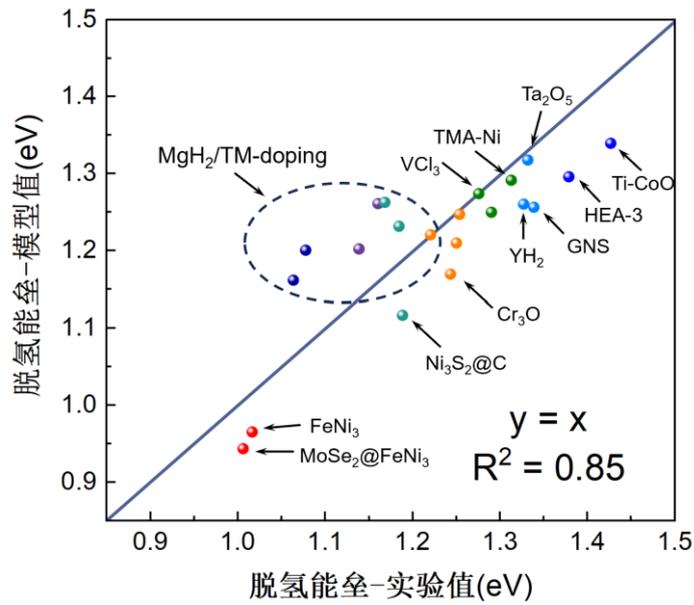


图 3-4 脱氢过程相关能垒模型值准确性验证

表 3-2 实验相关 MgH<sub>2</sub> 体系储氢焓变和储氢能垒及其模型预测值统计

储氢体系	储氢焓变 (eV)	储氢能垒 (eV)	能垒-模型值 (eV)	文献
MgH <sub>2</sub> /ZrMn <sub>2</sub>	-0.78	0.20	0.13	[98]
MgH <sub>2</sub> /Ni-MOF	-0.66	0.39	0.22	[84]
MgH <sub>2</sub> /Ni-doping	-0.70	0.29	0.19	[99]
MgH <sub>2</sub> /Ni-BC-3	-0.76	0.25	0.15	[100]
MgH <sub>2</sub> /NiV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-0.74	0.26	0.16	[101]
MgH <sub>2</sub> /Ni-pCNF	-0.73	0.26	0.17	[102]
MgH <sub>2</sub> /FCC	0.06	0.71	0.74	[103]
MgH <sub>2</sub> /FeCoS-C	-0.73	0.26	0.17	[104]
MgH <sub>2</sub> /Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZrO <sub>2</sub>	-0.78	0.13	0.13	[105]
MgH <sub>2</sub> /Ni-NiMoO <sub>4</sub>	-0.70	0.26	0.19	[106]
MgH <sub>2</sub> /Fe-doing	-0.73	0.40	0.17	[107]

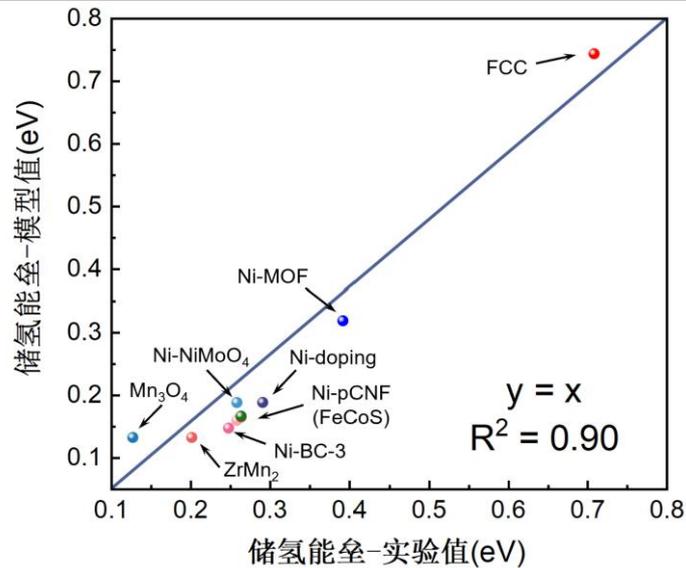


图 3-5 储氢过程相关能垒模型值准确性验证

### 3.3 反应模式关联性分析

为了探究上述构建的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型具有广泛适用性的根本原因，对该模型涉及到的不同类型  $\text{MgH}_2$  体系储放氢过程的反应模式进行分析。

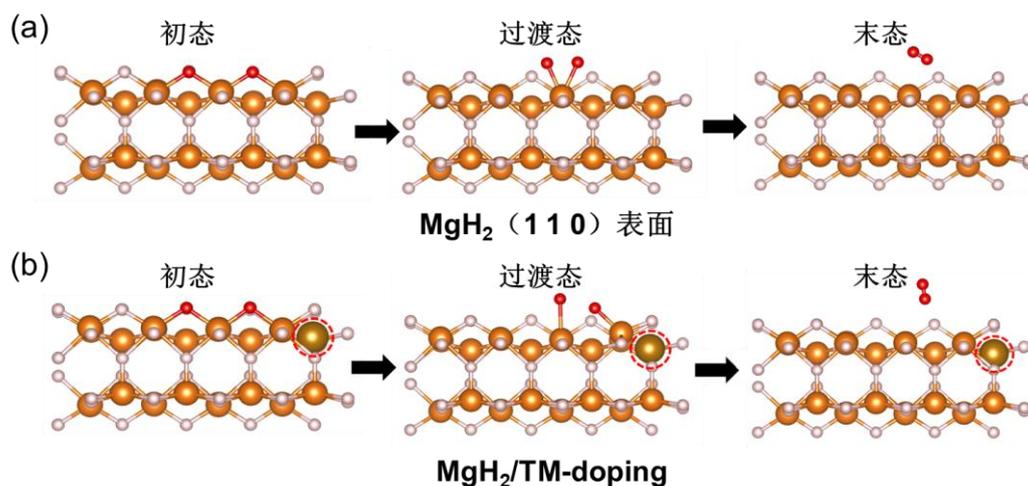


图 3-6 纯  $\text{MgH}_2$  和过渡金属掺杂的改性  $\text{MgH}_2$  的脱氢过程

首先，无论是纯  $\text{MgH}_2$  体系，还是通过单/双活性位点催化、掺杂过渡金属原子或引入空位缺陷等方式进行对  $\text{MgH}_2$  改性，其储放氢的反应模式基本相同。在储氢反应过程中， $\text{MgH}_2$  吸附并活化氢气分子，形成稳定的  $\text{Mg-H}$  键；在脱氢反应过程中， $\text{MgH}_2$  表层  $\text{Mg-H}$  键断裂，释放出氢气分子。而  $\text{H}$  原子在  $\text{MgH}_2$  内部迁移的过程也与上述储放氢过程的反应过程类似，这也是该预测模型同样适应于氢迁移过程的原因。尽管不同  $\text{MgH}_2$  体系通过采用各种改性方式使其几何结构和电子结构产生一定的变化，但其储放氢反应过程并未发生本质上的改变，各种改性方式的目的是为了加速这一反应过程。因此，该模型能够在有效适用于各类体系的原因之一在于，其描述的是反应焓变与反应能垒之间的线性关联，反映的是  $\text{Mg-H}$  键的断裂与  $\text{H-H}$  键的组合这一过程中能量变化规律，并非局限于某个特定体系。

接下来对相关体系的具体反应过程进行分析，如图 3-6 和 3-7 所示。首先，对于纯  $\text{MgH}_2$  (110) 及其过渡金属掺杂体系，可以发现金属原子的引入并未改变其反应过程，而是通过改变周围的电子结构加速反应的进行；空位缺陷位点的引入则是通过改变周围原子的排列方式，从而促进  $\text{H}$  原子在  $\text{MgH}_2$  内部的迁移和扩散过程；当引入碳基单原子催化剂时，金属活性位点首先活化  $\text{MgH}_2$  表层的  $\text{H-Mg}$  键。而双位点单原子催化剂则可同时活化两对  $\text{H-Mg}$  键，这也是其催化活性更高的原因之一。随后在金属活性位点的吸附作用下， $\text{H-Mg}$  键发生断裂，最后两个  $\text{H}$  原子组合形成  $\text{H}_2$  分子并脱离  $\text{MgH}_2$  表面。因此，在不同体系中，尽管反应焓变和反应能垒的具体数值可能随材料几何特性或电

子结构的不同而发生变化，但两者之间的比例关系仍然保持一定的规律性。从而使得上述基于 BEP 关系构建的预测模型可以跨越不同类型  $MgH_2$  储放氢反应体系，准确描述其储放氢反应过程中的能量变化规律。

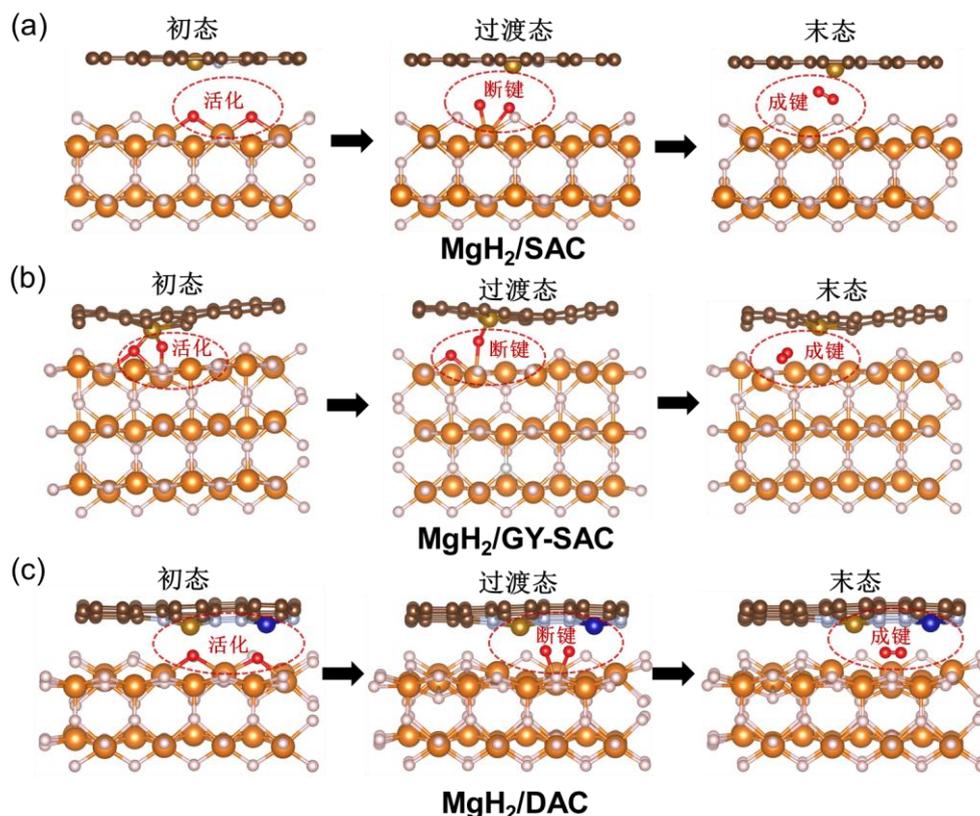


图 3-7  $MgH_2$  相关催化剂（单原子催化剂/双位点单原子催化剂）体系的脱氢过程

综上所述，本章构建的  $MgH_2$  储放氢能垒预测模型适用性广泛的根本原因在于，该理论模型是基于  $MgH_2$  储放氢反应过程的统一反应模式进行构建（如图 3-8 所示）。正是由于各类  $MgH_2$  相关的体系都遵循  $Mg-H$  键的断裂与  $H-H$  键的形成这一核心机制，其反应焓变和反应能垒之间存在的线性关联并未改变。因此，该模型能够有效适用于各类  $MgH_2$  体系，并在实际反应条件下仍保持较高的准确性。不仅证明了该理论模型构建方法的合理性，也为后续固态储氢材料的设计和 optimization 提供了重要的理论支撑。

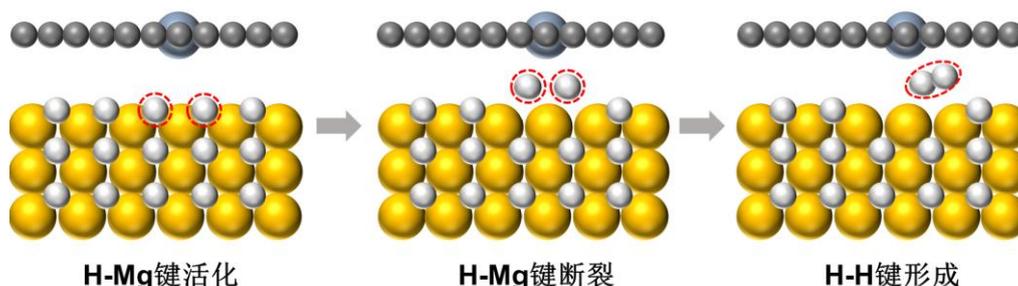


图 3-8  $MgH_2$  储放氢过程的基本反应模式（以单原子催化过程为例）

### 3.4 本章小结

本章构建了基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，汇总了包括纯  $\text{MgH}_2$  在内的各类  $\text{MgH}_2$  储放氢体系的反应焓变和反应能垒数据。通过数据拟合，得到了反应焓变与反应能垒之间的线性关系，从而确定模型公式为： $E_a=0.73\Delta H+0.70$ 。通过与实验相关的数据进行对比，发现模型预测值与实验真实值的误差普遍较小，表现出较高的预测准确性，验证了该模型在实际应用中也具有广泛的适用性。此外，通过对不同  $\text{MgH}_2$  体系的反应模式分析，揭示了该模型能有效适用与纯  $\text{MgH}_2$  及其不同类型改性体系的根本原因。本章得到的主要结论如下：

(1) 首先汇总了理论计算相关的纯  $\text{MgH}_2$  及多种改性体系的数据，涵盖了石墨烯和石墨炔基单原子催化剂、双位点单原子催化剂、掺杂过渡金属原子、引入空位缺陷位点等多种体系。通过数据拟合构建了反应焓变与反应能垒之间的比例关系，从而形成该  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型。拟合得到的预测模型具有较高的精确度，决定系数  $R^2$  可达 0.94，解释了反应焓变与反应能垒之间存在的定量关系。

(2) 通过调研  $\text{MgH}_2$  储放氢过程相关文献中的实验数据，与模型的预测值进行对比。结果表明，模型的预测值与实验值之间的误差大多数在 0.1 eV 以内，且两者呈显著的线性关系，决定系数  $R^2$  达到 0.85 以上，证明了该模型在实际应用中同样具有较高的准确性。

(3) 通过进一步分析上述  $\text{MgH}_2$  相关体系储放氢过程的反应模式，发现无论是本征  $\text{MgH}_2$  的储放氢过程或是内部氢原子的迁移过程，还是经过催化、掺杂等改性体系的反应过程，其核心反应模式均围绕 Mg-H 键的断裂与 H-H 键的形成这一过程。由于该模型基于这一普遍的反应机制，因此具有较强的适用性，能够有效描述不同体系中的储放氢过程，为储氢材料的设计与优化提供了重要理论支持。

## 第 4 章 双位点单原子催化 $\text{MgH}_2$ 脱氢体系构建与电子结构分析

在上一章节的研究中构建了基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，同时也证明了该模型在各类催化反应体系中也具有良好的适用性。而目前固态储氢材料催化剂的研究多集中于合金催化剂和碳基单原子催化剂，例如前人的研究发现通过将双缺位掺杂四个氮的石墨烯基底负载单个过渡金属原子（SAC- $\text{N}_4$ ）的单原子催化剂引入  $\text{MgH}_2$  中能够显著提升其脱氢性能<sup>[33]</sup>，当前关于双位点单原子催化剂在储氢材料的研究还不够充分。尽管双位点单原子催化剂在催化领域展现出巨大的潜力，但其具体的催化反应机理，尤其是在  $\text{MgH}_2$  脱氢反应中的作用机理尚未完全明确。当前的研究大多集中在催化剂的合成方法和对整体性能的评估上，缺乏对其高效催化反应机理的深入解析。而催化机理的明确不仅对于理解催化剂性能至关重要，更是指导催化剂优化设计的理论基础。为此，本章基于上一章节所构建的预测模型，对双位点单原子催化剂与  $\text{MgH}_2$  组合形成的异质结脱氢体系进行系统性分析，探讨双位点单原子催化剂在  $\text{MgH}_2$  脱氢反应中的催化机理，寻找影响  $\text{MgH}_2$  储氢性能的决定因素，尤其是反应焓变与催化剂电子结构之间的关系。

本章节的研究内容围绕双位点单原子催化  $\text{MgH}_2$  脱氢体系构建与电子结构分析展开。具体而言，构建了四类双位点单原子催化剂与  $\text{MgH}_2$  形成的异质结脱氢体系，计算了其脱氢反应焓变 ( $\Delta H$ )。基于上一章节所构建的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，将  $\Delta H$  引入该模型中从而得到相应双位点单原子催化剂脱氢能垒的预测值。根据四类双位点单原子催化剂的脱氢性能从中获取性能优异的催化剂模型。此后为进一步研究催化反应机理，对四类双位点单原子催化剂的吸附特性进行分析，计算了催化剂吸附  $\text{H}_2$  和  $\text{MgH}_2$  分子的吸附能。之后对催化剂及其异质结进行电子结构分析，同时将  $\Delta H$  与异质结电子结构相关的特征参数建立相关性分析。综合研究成果，发现了  $\Delta H$  和异质结电子结构之间的密切关联以及二者产生强关联性的根本原因，揭示了双位点单原子催化剂促进  $\text{MgH}_2$  高效脱氢的反应机理。

### 4.1 双位点单原子催化剂及其异质结构型

近年来，氮掺杂的碳材料作为碳基催化剂的载体备受关注。通过调节氮原子的配位方式，可以实现对活性位点电子结构的精准调控。例如，相关研究显示，当两个铁原子通过吡啶氮连接时，其协同作用可使  $\text{MgH}_2$  的脱氢温度降低

约  $50^{\circ}\text{C}$ <sup>[108]</sup>。然而，现有研究多集中于单一配位类型的同核双位点单原子催化剂，对其他配位模式及更小原子间距的体系研究仍不充分。这种局限性导致对双金属活性位点间的协同效应的认知不够全面，也限制了双位点单原子催化剂活性的进一步提升。

目前关于双位点单原子催化剂  $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  的研究已经较为充分，其构型为四缺位掺杂八个氮的石墨烯基底负载两个过渡金属原子（图 4-1a），金属间距为  $4.05 \text{ \AA}$ ，理论计算结果证明该类型的催化剂可以显著提升  $\text{MgH}_2$  的脱氢性能。但考虑到该类型的催化剂双金属活性位点间距较大导致二者间的协同作用可能较弱，若将金属间距缩短至  $3.5 \text{ \AA}$  以下，两个位点间的电子相互作用可能显著增强，从而更高效地活化  $\text{Mg-H}$  键。因此，本章在原有工作基础上，将双金属位点的间距压缩至  $2.2\text{-}3.2 \text{ \AA}$ ，通过改变氮原子掺杂的个数，拓展构建了另外三类新型双位点单原子催化剂模型（图 4-1b-d）： $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_7\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_6\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_6\text{-C(s)}$ ，并对这四类催化剂进行系统性研究。这一设计不仅完善了双活性位点催化剂的研究体系，更通过缩短原子间距探索更强的协同效应。

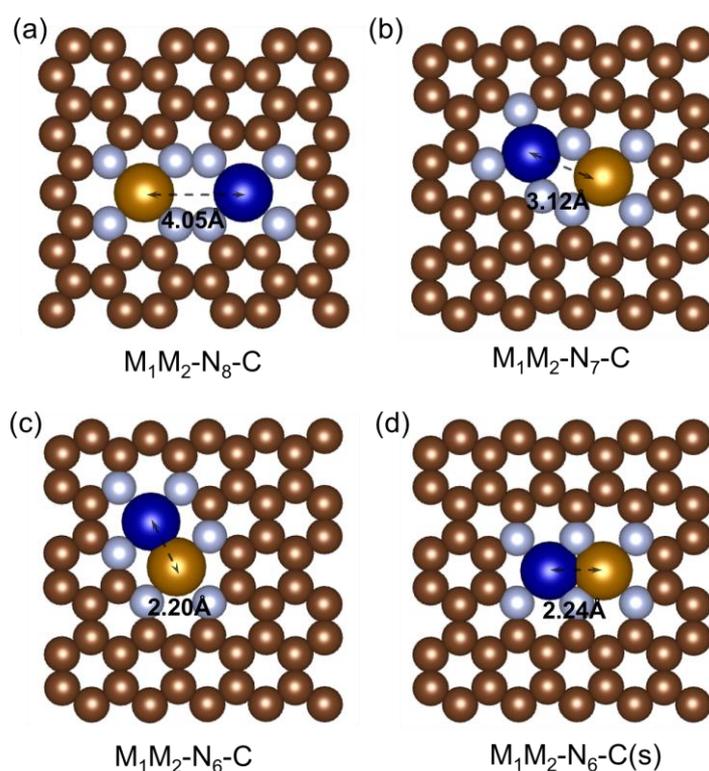


图 4-1 四类双位点单原子催化剂构型

金属活性位点的结合能是评估催化剂材料稳定性的关键指标之一，为了分析本章构建的催化剂模型的稳定性，对四类双位点单原子催化剂的双金属位点的结合能进行验证，计算了总计 144 种双位点单原子催化剂的金属活性位点

(V-Zn 原子) 和另外一个金属活性位点两两组合的结合能的平均值, 如图 4-2 所示。结果发现, 计算所得的催化剂的两个金属位点结合能远大于两个金属原子本身的内聚能相加的数值, 证明了这四类双位点单原子催化剂具有较强的稳定性。

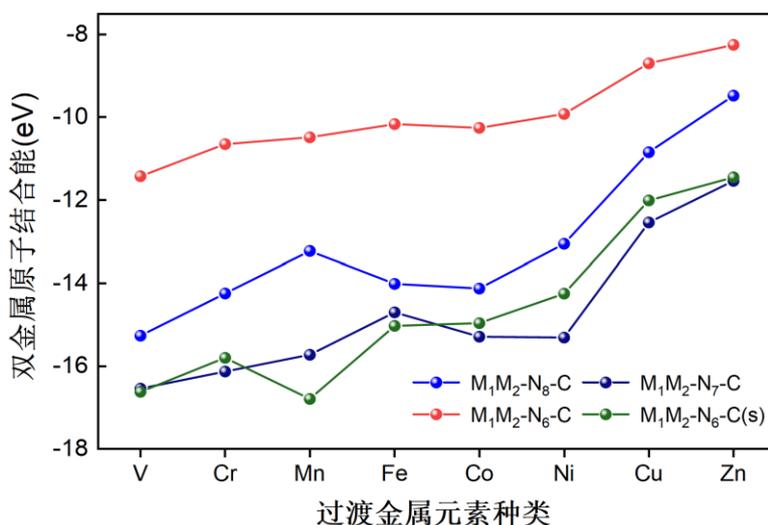


图 4-2 双位点单原子催化剂金属活性位点的结合能 (TM=V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)

异质结模型构建方面, 根据异质结材料最佳层间距的能量测试结果, 将  $MgH_2$  (1 1 0) 表面和双位点单原子催化剂之间的层间距设定为  $3.00 \text{ \AA}$ 。在 z 方向上设置了一个  $15 \text{ \AA}$  的真空层以分离图像, 最终的异质结构型 (以  $M_1M_2-N_6-C$  为例) 如图 4-3 所示。

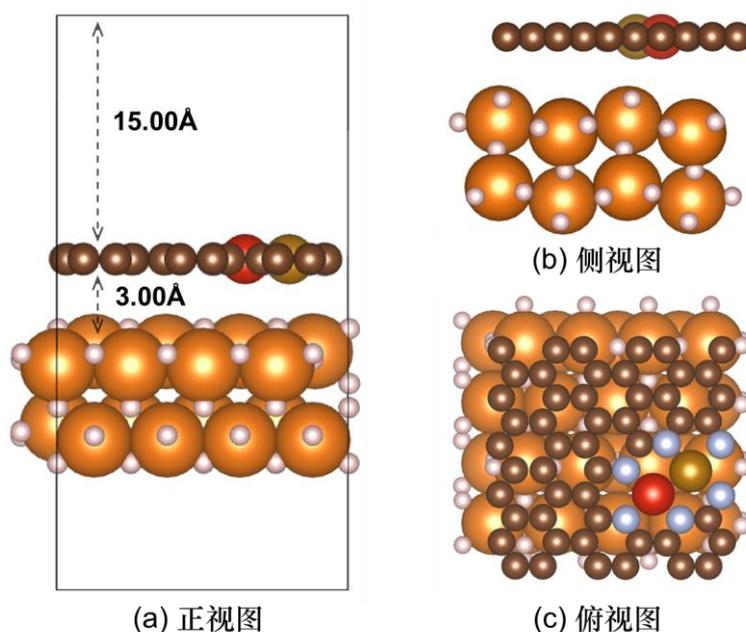


图 4-3  $MgH_2$ -双位点单原子催化剂异质结模型

## 4.2 脱氢焓变计算与脱氢能垒预测

基于第三章中构建的  $MgH_2$  储放氢能垒预测模型，计算了四类双位点单原子催化剂与  $MgH_2$  组合的异质结构型的脱氢焓变，利用上述模型预测脱氢能垒的数值，如图 4-4 所示。其中过渡金属原子包括 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn。每种双位点单原子催化剂包含同核和异核双位点的两两组合有 36 种不同的异质结构型，四类催化剂总计 144 种构型，具体数据统计在表 4-1 中。 $MgH_2/M_1M_2-N_8-C$ 、 $MgH_2/M_1M_2-N_7-C$ 、 $MgH_2/M_1M_2-N_6-C$ 、 $MgH_2/M_1M_2-N_6-C(s)$  四类异质结构型分别用催化剂<sup>1</sup>、催化剂<sup>2</sup>、催化剂<sup>3</sup>、催化剂<sup>4</sup>表示。

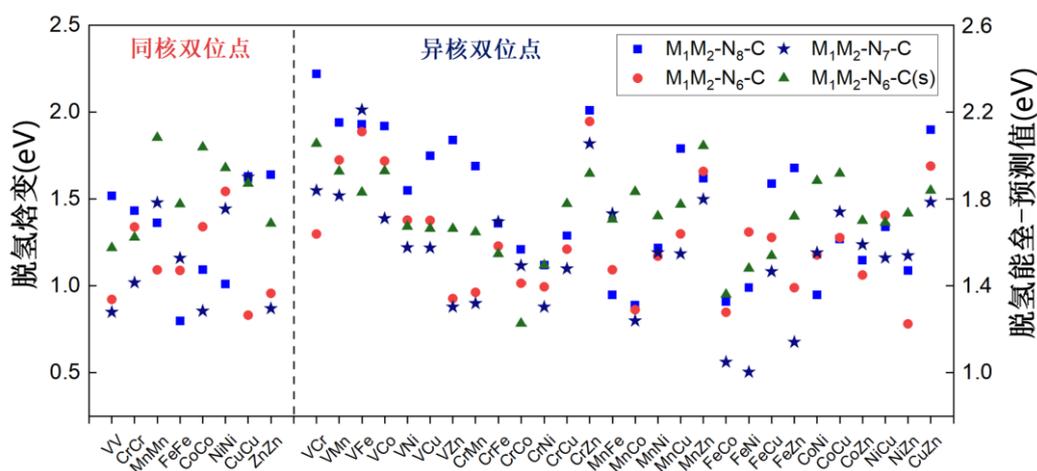


图 4-4  $MgH_2$ -双位点单原子催化剂异质结构型脱氢焓变与脱氢能垒预测值

根据前人的研究成果，纯  $MgH_2$  (1 1 0) 表面的脱氢能垒和脱氢焓变分别为 2.52 eV 和 2.49 eV<sup>[69]</sup>。通过分析图 4-4 可以发现，经过四类双位点单原子催化剂的催化作用， $MgH_2$  的脱氢焓变均有一定程度的降低，其中  $M_1M_2-N_7-C$  类型的催化剂性能最好，大多数异质结构型的脱氢焓值都在 1.0 eV 左右，预测脱氢能垒在 1.4 eV 左右。其中，预测效果最好的是  $MgH_2/FeNi-N_7-C$  和  $MgH_2/FeCo-N_7-C$  的脱氢体系，二者的脱氢焓值可降至 0.51 eV 和 0.56 eV。

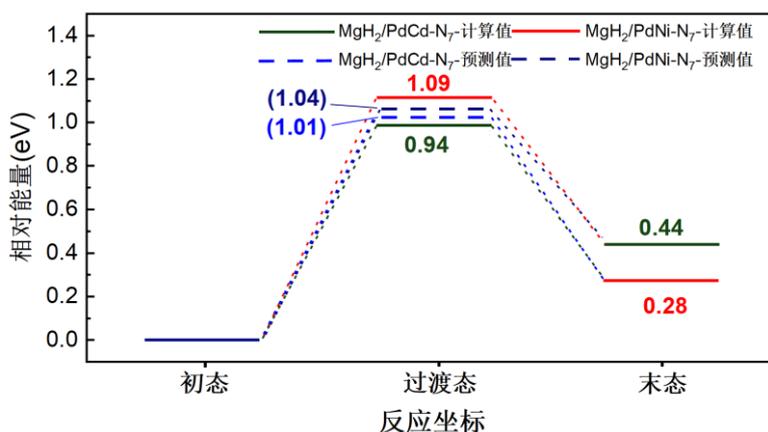


图 4-5  $MgH_2/PdCd-N_7-C$  和  $MgH_2/PdNi-N_7-C$  异质结脱氢反应能量及其预测值

根据实验相关的研究成果，通过将钯（Pd）基金属及其复合材料引入碳基催化剂中，可以显著提升  $MgH_2$  等储氢材料的性能。研究表明，将钯-镍（Pd-Ni）双金属团簇负载于金属烯基底，可将块体  $MgH_2$  的起始脱氢温度降至历史最低值<sup>[109]</sup>。此外，钯的纳米结构设计，例如构建直径为 1.2 nm 的“纳米巧克力”型颗粒可以大大增强表面氢原子的吸附与解离能力，而碳基载体（如活性炭、碳纳米纤维）则通过提高材料比表面积，进一步优化钯的分散度从而提升催化剂的催化活性<sup>[110]</sup>。综合上述研究成果，选择钯（Pd）元素-镉元素（Cd）或是钯元素-镍（Ni）元素作为双金属活性位点将大大提升催化剂的脱氢性能。因此，本章后续计算了  $MgH_2/PdCd-N_7-C$  和  $MgH_2/PdNi-N_7-C$  两种异质结构型的脱氢能垒和脱氢焓变，根据脱氢焓变得到了脱氢能垒的预测值，如图 4-5 所示。 $MgH_2/PdCd-N_7-C$  和  $MgH_2/PdNi-N_7-C$  两种异质结构型脱氢能垒的计算值分别为 0.94 eV 和 1.09 eV，而根据脱氢焓变预测得到脱氢能垒则为 1.01 eV 和 1.04 eV，误差在 0.05 eV 以内，由此也同样可以证明第三章所构建的模型具有较高的准确性。

表 4-1 四类双位点单原子催化剂- $MgH_2$  异质结构型脱氢焓变和预测脱氢能垒统计

双金属活性位点	催化剂 <sup>1</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>1</sup> 预测脱氢能垒	催化剂 <sup>2</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>2</sup> 预测脱氢能垒	催化剂 <sup>3</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>3</sup> 预测脱氢能垒	催化剂 <sup>4</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>4</sup> 预测脱氢能垒
V-V	1.52	1.82	0.85	1.32	0.92	1.37	1.22	1.60
Cr-Cr	1.43	1.75	1.02	1.45	1.34	1.69	1.28	1.64
Mn-Mn	1.36	1.70	1.48	1.79	1.09	1.50	1.85	2.07
Fe-Fe	0.80	1.28	1.16	1.55	1.09	1.50	1.47	1.78
Co-Co	1.09	1.50	0.86	1.33	1.34	1.69	1.80	2.03
Ni-Ni	1.01	1.44	1.44	1.76	1.54	1.84	1.68	1.94
Cu-Cu	1.63	1.90	1.63	1.90	0.83	1.30	1.59	1.87
Zn-Zn	1.64	1.91	0.87	1.33	0.96	1.40	1.36	1.70
V-Cr	2.22	2.35	1.55	1.84	1.30	1.66	1.82	2.05
V-Mn	1.94	2.14	1.52	1.82	1.73	1.98	1.66	1.93
V-Fe	1.93	2.13	2.01	2.19	1.89	2.10	1.54	1.84
V-Co	1.92	2.12	1.39	1.72	1.72	1.97	1.66	1.93
V-Ni	1.55	1.84	1.22	1.60	1.38	1.72	1.34	1.69
V-Cu	1.75	1.99	1.22	1.60	1.38	1.72	1.33	1.68
V-Zn	1.84	2.06	0.88	1.34	0.93	1.38	1.33	1.68
Cr-Mn	1.69	1.95	0.90	1.36	0.96	1.40	1.31	1.66
Cr-Fe	1.36	1.70	1.37	1.71	1.23	1.60	1.18	1.57
Cr-Co	1.21	1.59	1.12	1.52	1.02	1.45	0.78	1.27
Cr-Ni	1.12	1.52	0.88	1.34	1.00	1.43	1.12	1.52
Cr-Cu	1.29	1.65	1.10	1.51	1.21	1.59	1.47	1.78
Cr-Zn	2.01	2.19	1.82	2.05	1.95	2.14	1.65	1.92
Mn-Fe	0.95	1.39	1.42	1.75	1.09	1.50	1.38	1.72
Mn-Co	0.89	1.35	0.80	1.28	0.86	1.33	1.54	1.84
Mn-Ni	1.22	1.60	1.19	1.57	1.17	1.56	1.40	1.73
Mn-Cu	1.79	2.02	1.19	1.57	1.30	1.66	1.47	1.78
Mn-Zn	1.62	1.90	1.50	1.81	1.66	1.93	1.81	2.04
Fe-Co	0.91	1.36	0.56	1.10	0.85	1.32	0.95	1.39
Fe-Ni	0.99	1.42	0.51	1.06	1.31	1.66	1.10	1.51

表 4-1 (续表)

双金属活性位点	催化剂 <sup>1</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>1</sup> 预测脱氢能垒	催化剂 <sup>2</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>2</sup> 预测脱氢能垒	催化剂 <sup>3</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>3</sup> 预测脱氢能垒	催化剂 <sup>4</sup> 脱氢焓变	催化剂 <sup>4</sup> 预测脱氢能垒
Fe-Co	1.59	1.87	1.08	1.49	1.28	1.64	1.17	1.56
Fe-Zn	1.68	1.94	0.68	1.19	0.99	1.42	1.40	1.73
Co-Ni	0.95	1.39	1.19	1.57	1.18	1.57	1.61	1.89
Co-Cu	1.27	1.63	1.43	1.75	1.28	1.64	1.65	1.92
Co-Zn	1.15	1.54	1.24	1.61	1.06	1.48	1.38	1.72
Ni-Cu	1.34	1.69	1.16	1.55	1.41	1.74	1.36	1.70
Ni-Zn	1.09	1.50	1.18	1.57	0.78	1.27	1.42	1.75
Cu-Zn	1.90	2.11	1.48	1.79	1.69	1.95	1.55	1.84

### 4.3 双位点单原子催化剂脱氢机理分析

催化剂材料的吸附特性和电子结构是分析其催化反应机理的重点研究方向，吸附特性（如吸附能、吸附构型）直接决定了反应物分子在表面的反应路径和稳定性。根据 Sabatier 原理<sup>[111]</sup>（Sabatier principle），理想的催化反应需要反应物与催化剂表面形成适度的结合强度，吸附能过强或过弱都会影响催化剂的催化活性。通过计算吸附能，可定量评估催化剂表面与反应物（如 H<sub>2</sub>）的相互作用是否处于“中间强度”区间，从而平衡反应活化与产物脱附的动力学需求。在固态储氢材料中，氢气分子在催化剂表面的解离吸附与重组脱附过程需满足适中的吸附强度，既需削弱 Mg-H 键以降低脱氢能垒，又需保证氢气的快速释放，避免因表面氢滞留现象而导致的 MgH<sub>2</sub> 储氢容量降低。

催化剂与 MgH<sub>2</sub> 表面间的电子结构能够真实反映两者之间电子相互转移的过程。而双位点单原子催化剂中双金属活性位点的协同效应是当前催化领域的研究热点，其通过金属位点间的电子互补与功能分工显著提升催化性能。例如，在 Fe-Co 双活性位点体系中，Fe 活性位点会优先吸附并活化反应物，而 Co 活性位点则起到稳定中间产物的作用，二者协同作用共同降低反应能垒，相较于单原子体系催化活性得到显著提升<sup>[112]</sup>。这种双位点间的协同作用既加速了反应物吸附与产物脱附的过程，又通过改变催化剂的电子结构提升了催化活性和稳定性。因此，本章将通过分析催化剂表面的吸附特性和电子结构探究双位点催化剂高活性的本质。

#### 4.3.1 吸附特性分析

本章首先计算了四类双位点单原子催化剂对 H<sub>2</sub> 和 MgH<sub>2</sub> 分子的吸附能，如图 4-6 所示。经计算可得，催化剂 M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>-N<sub>6</sub>-C(s) 对 H<sub>2</sub> 的吸附能力明显强于另外三种催化剂，这可能是由于该类型的催化剂的双金属活性位点的间距较小而导致的，其双金属活性位点的“桥位”具有较强的吸附性<sup>[125]</sup>。但也正是由

于该类型的催化剂对  $H_2$  的吸附能力过强，当金属位点为某些原子的组合时， $H_2$  分子在吸附后会发解离，其中一个氢原子吸附在双金属活性位点的桥位上， $H_2$  和  $MgH_2$  分子在双位点单原子催化剂上吸附构型如图 4-7 所示。这种  $H_2$  分子直接解离的现象在  $M_1M_2-N_6-C$  类型的催化剂中也有发生。虽然这种吸附构型较为稳定，但并不利于催化剂的脱氢过程。另外三种催化剂对  $H_2$  的吸附效果大致相同。

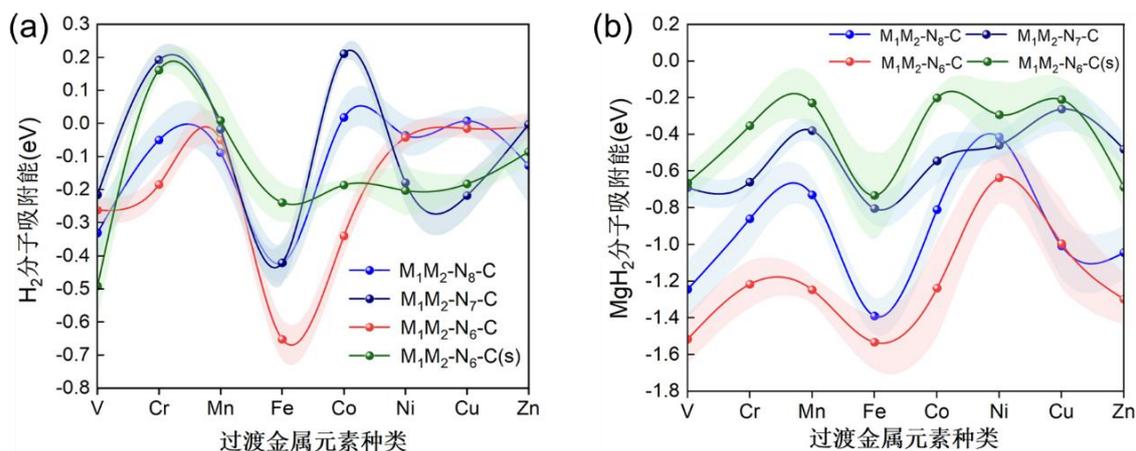


图 4-6 双位点单原子催化剂  $H_2$  和  $MgH_2$  吸附能计算

通过分析四类催化剂对  $MgH_2$  分子的吸附能，可以发现  $M_1M_2-N_6-C(s)$  和  $M_1M_2-N_8-C$  两种催化剂对  $MgH_2$  分子的吸附效果较强，吸附能数值大多在 -1 eV 左右，而另外两种催化剂的吸附性能适中。通过综合对比四类催化剂的吸附特性，可以发现当选择铁原子与其他金属原子组合时，催化剂对  $H_2$  和  $MgH_2$  分子的吸附效果明显增强。

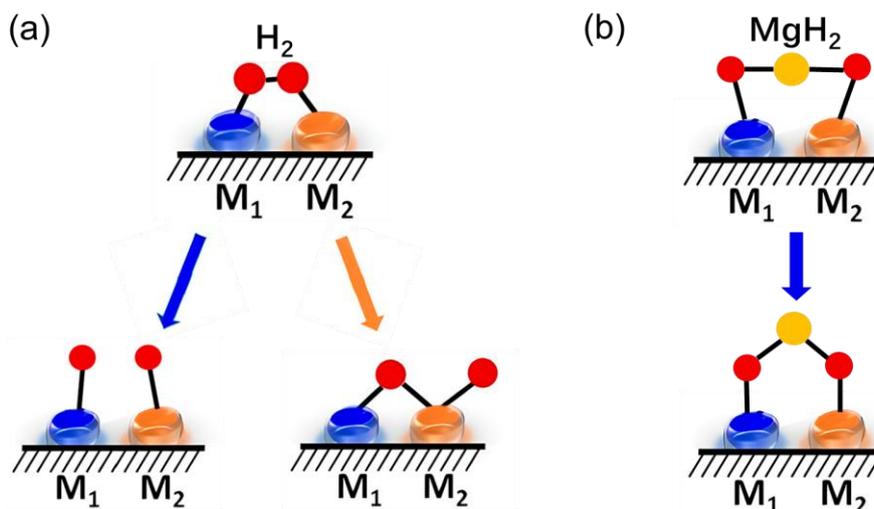


图 4-7  $H_2$  和  $MgH_2$  分子在双位点单原子催化剂上的吸附构型

根据多相催化领域的“Scaling relationship”概念，两种不同的吸附物在一系列晶面上的吸附能之间存在一定的线性关系。基于此想法，为了探究脱氢

焓变  $\Delta H$  和吸附能之间是否也存在某种线性联系，本章通过将  $H_2$  和  $MgH_2$  分子的吸附能与脱氢焓变  $\Delta H$  建立拟合曲线。结果发现  $MgH_2$  分子的吸附能与脱氢焓变  $\Delta H$  呈现较强的相关性 ( $R^2=0.74$ )，如图 4-8 所示。这表明催化剂表面对  $MgH_2$  分子的吸附强度直接影响脱氢过程的热力学能垒——吸附作用越强， $Mg-H$  键的弱化效应越显著，脱氢所需能量 ( $\Delta H$ ) 越低。这一关联性表明，双金属活性位点可能通过电子的相互作用（如加速电荷转移或优化轨道杂化）调控  $MgH_2$  表层的电子分布，因此脱氢焓变  $\Delta H$  很有可能与催化剂的电子结构具有某种关联。为了分析双位点单原子催化剂与  $MgH_2$  的作用机制，探究  $\Delta H$  与电子结构间的关系，后续将进一步对双位点单原子催化剂及其异质结构型的电子结构进行分析。

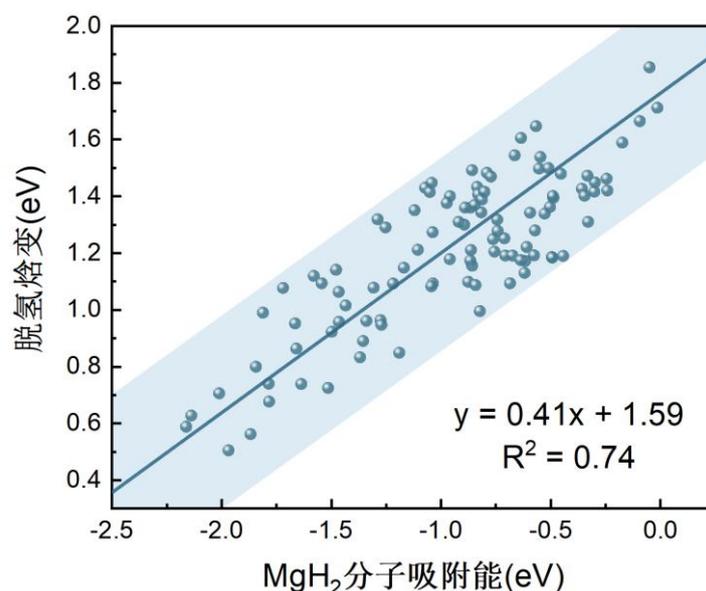


图 4-8  $MgH_2$  分子吸附能与异质结材料脱氢焓变的拟合曲线

#### 4.3.2 Bader 电荷分析

为了明确双位点单原子催化剂双金属活性位点的具体的电荷转移量，本章计算了四类双位点单原子催化剂的双金属活性位点的 Bader 电荷（其中每种原子的数值取平均值），如图 4-9 所示。通过分析计算结果，可以发现  $M_1M_2-N_8-C$  和  $M_1M_2-N_7-C$  以及  $M_1M_2-N_6-C(s)$  三种催化剂金属活性位点的电荷转移量较为接近，而  $M_1M_2-N_6-C$  类型的催化剂电荷转移量低于另外三种催化剂。另外，综合分析各金属元素电荷转移量，也可以发现四类催化剂  $V-Zn$  过渡金属活性位点的电荷转移量的变化趋势基本相同，其中  $Fe$  原子的电荷转移量最大，每种催化剂的  $Fe$  原子的电荷转移量都在  $1e$  以上，这也是导致该金属活性位点对  $H_2$  和  $MgH_2$  分子吸附效果更强的原因之一。

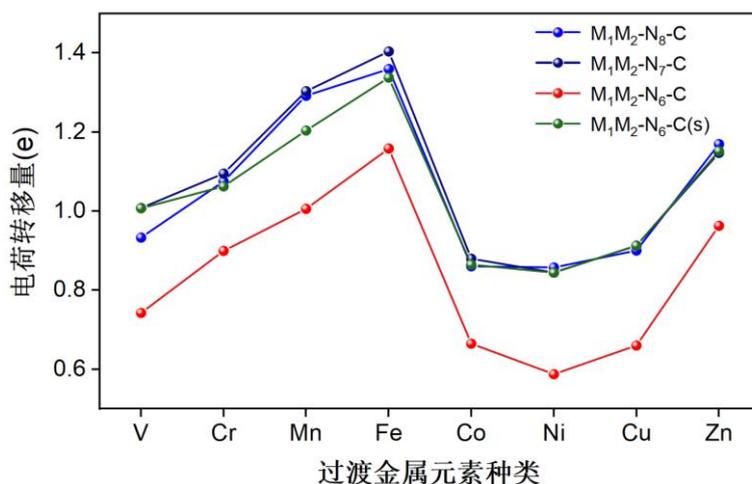


图 4-9 双位点单原子催化剂金属活性位点电荷转移量

### 4.3.3 电荷差分密度分析

为了从电子密度的层面揭示双活性位点的协同机制，本章对四种同核和异核的双位点单原子催化剂及其与  $\text{MgH}_2$  形成的异质结构型进行了电荷差分密度分析，如图 4-10 和 4-11 所示。电荷密度差分密度图可以直观的展现出双金属活性位点间的电荷转移情况以及  $\text{MgH}_2$  与催化剂之间的电子的转移情况，描述电子在空间中的分布。电荷差分密度图的等值面取  $0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ，青色的区域代表该区域失去电子，黄色区域代表该区域得到电子。其原理如式 4-1 所示：

$$n_{edd} = n_{ab} - n_a - n_b \quad (4-1)$$

其中  $n_{edd}$  表示电荷密度差分， $n_{ab}$  表示整个体系对应的电荷密度，在计算催化剂表面的电荷密度时， $n_a$  和  $n_b$  分别表示金属活性位点和石墨烯基底对应的电荷密度。在计算异质结材料的电荷密度时， $n_a$  和  $n_b$  分别表示催化剂和  $\text{MgH}_2$  对应的电荷密度。

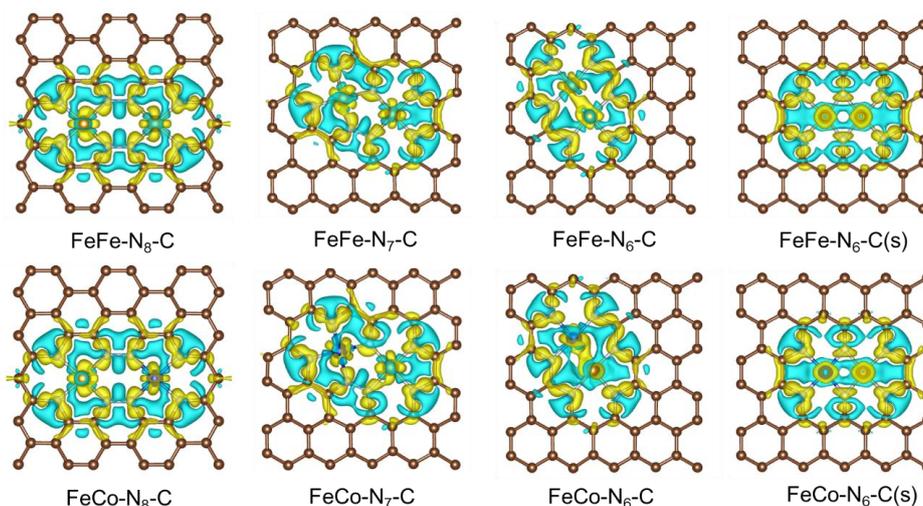


图 4-10 双位点单原子催化剂电荷密度差分图（同核以 Fe-Fe 为例，异核以 Fe-Co 为例）

通过观察双位点单原子催化剂表面的电荷密度差分图，可以发现对于同核双位点单原子催化剂，由于其对称结构导致其表面的电荷密度分布通常较为均匀，活性位点电子结构也呈对称分布；而异核双位点单原子的催化剂由于金属原子电负性的不同与电子轨道能级差异，会形成非对称的电荷分布，产生显著的电荷极化效应。这种差异会直接影响催化剂本身电荷转移情况，进而影响催化活性。另外通过对比四类双位点单原子催化剂可以发现， $M_1M_2-N_7-C$  和  $M_1M_2-N_8-C$  两种类型的催化剂金属活性位点原子周围大部分被青色区域包围，证明此时金属活性位点起到电子的作用<sup>[113]</sup>，更有利于电子转移的过程。

为了更为直观的显示双位点单原子催化剂与  $MgH_2$  表面间的相互作用，本章分析了 4 种同核和 4 种异核双位点单原子催化剂与  $MgH_2$  的异质结构型的电荷密度差分图（等值面为  $0.001 e/\text{\AA}^3$ ），计算了催化剂与  $MgH_2$  之间的电荷转移量，如图 4-11 所示。通过分析异质结材料的电荷密度差分图，可以看出  $MgH_2$  表面最靠近过渡金属原子的两个带负电的 H 原子受到很大的影响，说明双活性位点通过活化  $MgH_2$  表层的 H-Mg 键从而加速脱氢过程。另外通过对比催化剂与  $MgH_2$  之间的电荷转移量，可以发现异核双位点单原子催化剂明显大于同核的催化剂，这种现象是由于异核双活性位点不规则的电子结构加速了电荷转移的过程，从而导致同核双位点催化剂与  $MgH_2$  之间的电荷转移量小于异核双位点催化剂。综合以上研究成果，可以得出结论，即异核双位点单原子催化剂的优势来自于两种不同金属原子之间的电子“极化效应”。其不规则的电荷分布使得催化剂的表面同时具备了两种互补的活性位点，两者协同作用于  $MgH_2$  的表层 H-Mg 键，加速了电子转移过程，从而大幅度提升了  $MgH_2$  的脱氢性能。

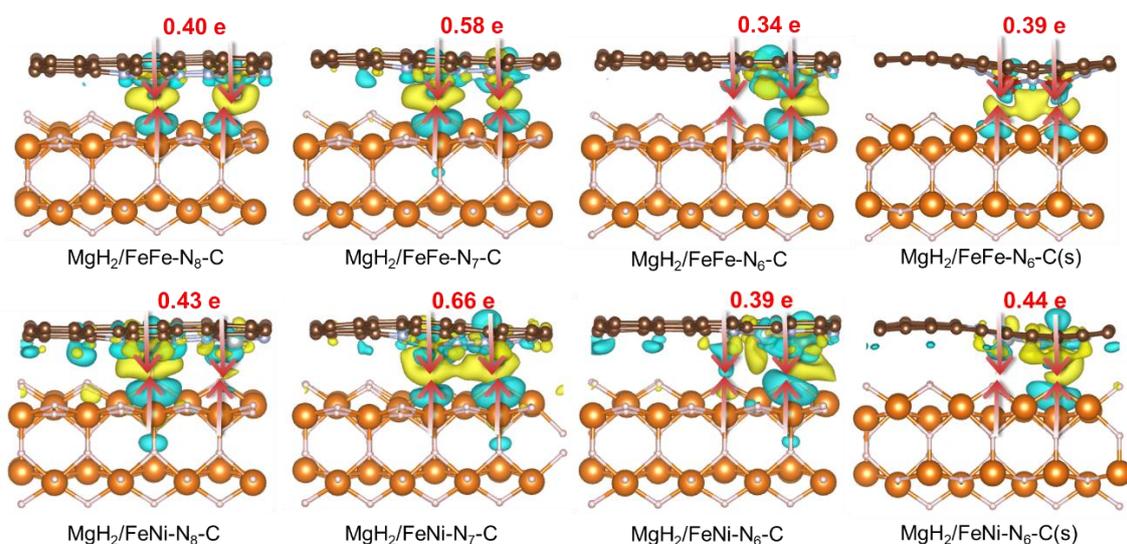


图 4-11  $MgH_2$ -双位点单原子催化剂异质结构型电荷密度差分图

#### 4.3.4 电子局域化函数分析

为了另一种电子结构层面理解 H-Mg 键弱化的机理，对 8 种  $\text{MgH}_2$ -同核和异核双位点单原子异质结构型进行电子局域化函数 (ELF) 分析 (图 4-12)，以此分析 H-Mg 键的强度。电子局域化程度越高则该区域红色越集中，电子局域化程度越低则该区域蓝色越集中。

通过观察催化剂对  $\text{MgH}_2$  表面 H 原子附近电子分布的影响，可以发现在没有催化剂影响的部分  $\text{MgH}_2$  表面上，H 原子周围具有较为完整的红色泪滴形状的区域，这意味着有较多的电子聚集在这一区域，表明此时的 H-Mg 键非常稳定。第二层  $\text{MgH}_2$  中 H 原子周围的红色区域略有减少，但这里的 H-Mg 键的结合仍然十分稳定。然而，在 8 种异质结材料中与距离两个金属活性位点最近的两个 H-Mg 键周围的红色区域收缩最多，因为该区域受到金属活性位点电子结构的影响最大。相反，在 8 种异质结材料中第二层中 H-Mg 键的周围红色区域只有很小的变化。因此，双位点单原子催化剂主要对  $\text{MgH}_2$  表层的电子分布产生更大的影响。通过电子局域化函数分析，可以证实  $\text{MgH}_2$  (110) 表面的 H-Mg 键在双位点单原子催化剂的催化下被削弱。综上所述，双位点单原子催化剂会导致  $\text{MgH}_2$  表面 H 原子失去电子，从而削弱 H-Mg 键，因此 8 种异质结材料拥有都较好的脱氢性能。另外一些研究指出，对于碳基单原子催化剂，其过渡金属原子不饱和的 d 轨道与 H 原子的价电子之间存在相互作用，这种反应机制会削弱 H-Mg 键的强度<sup>[114]</sup>，从而促进  $\text{MgH}_2$  的脱氢过程，这一研究成果与本文的研究结果一致。

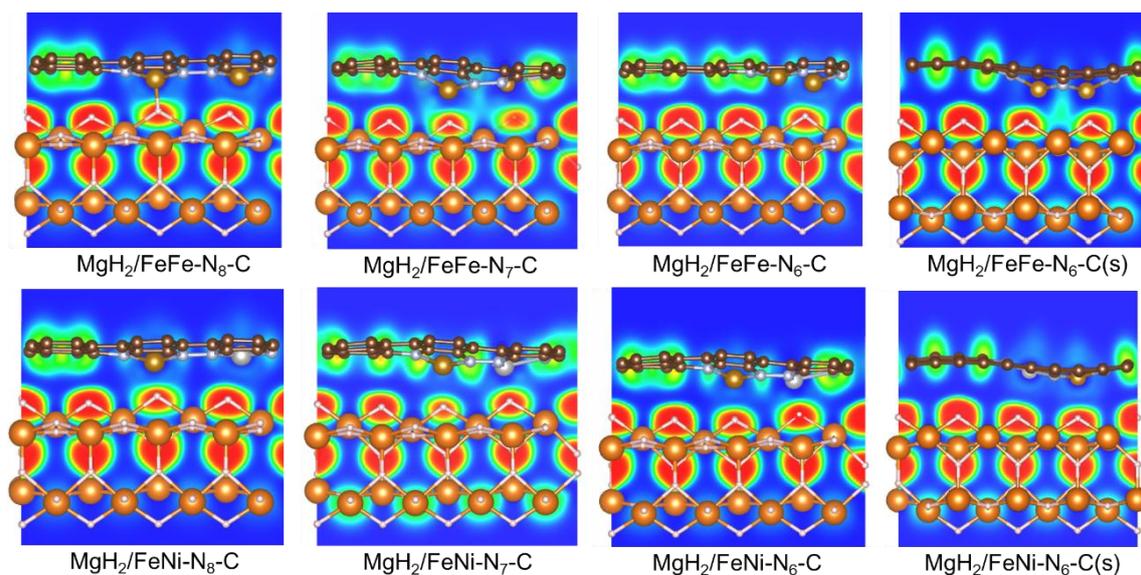


图 4-12  $\text{MgH}_2$ -双位点单原子催化剂异质结构型 ELF 图

### 4.3.5 晶体轨道哈密顿布居法分析

为了进一步从晶体轨道的角度探索双位点单原子催化剂对  $\text{MgH}_2$  表层 H-Mg 键的影响，利用晶体轨道哈密顿布居法 (COHP) 方法分析 H-Mg 键的强度。本章对 8 种同核和异核双位点单原子催化剂催化  $\text{MgH}_2$  脱氢过程中参与反应的表层 H-Mg 键进行 COHP 分析，并将其与纯  $\text{MgH}_2$  进行对比，如图 4-13 和 4-14 所示。通过分析 COHP 对比图可以发现，纯  $\text{MgH}_2$  的 H-Mg 键的 COHP 分布未出现反键轨道，表明此时 H-Mg 键处于稳定状态。而在图中所示的 8 种异质结材料中，H-Mg 键都出现了反键轨道，表面在催化剂的作用下 H-Mg 键的稳定性降低。

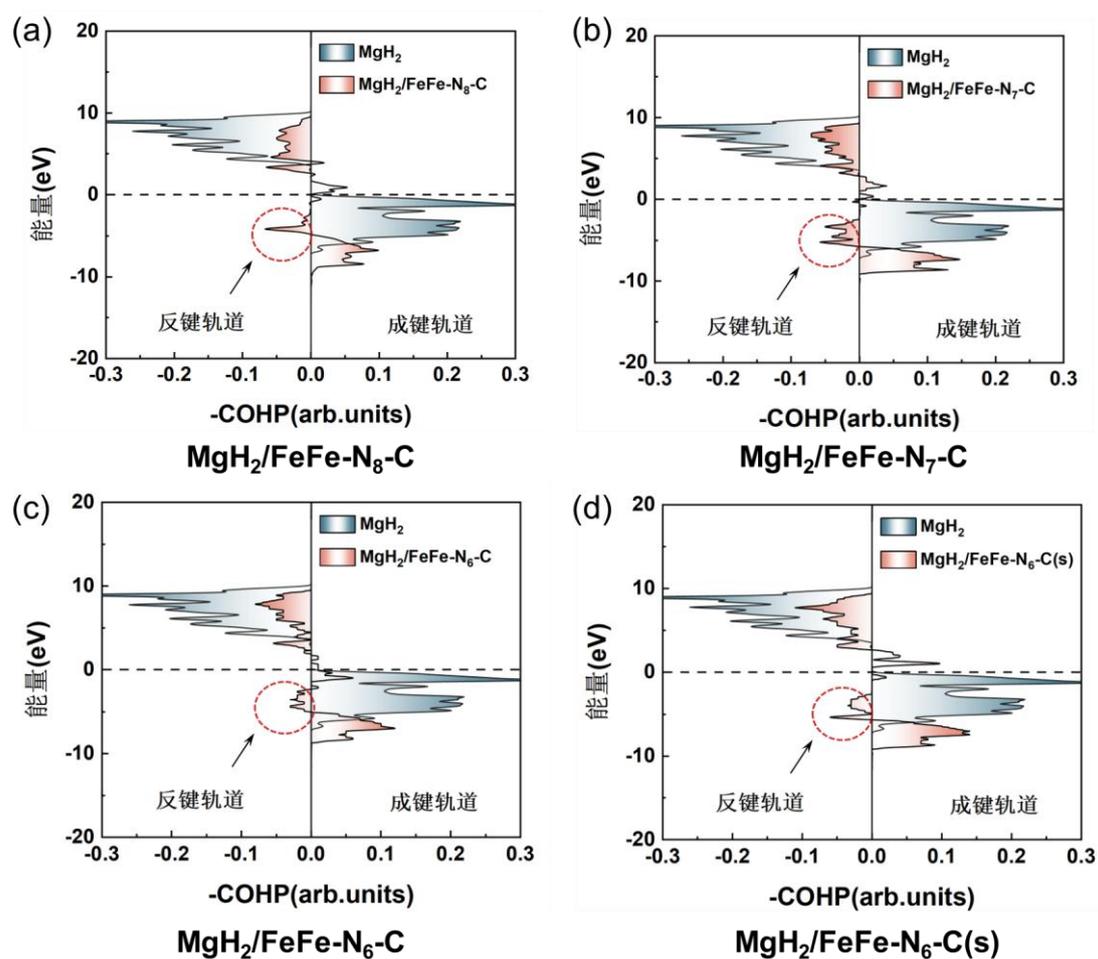


图 4-13 纯  $\text{MgH}_2$  和  $\text{MgH}_2$ -同核双位点单原子催化剂中 H-Mg 键的 COHP 对比图

另外，根据 COHP 方法计算 H-Mg 键的积分值 (ICOHP) 分析 H-Mg 键的强度。ICOHP 是基于特定能量范围内的 COHP 积分值，ICOHP 费米能级以下的值可以理解为原子对之间成键电子数目，在一定程度上可以反映化学键的强度。经过计算纯  $\text{MgH}_2$  的 H-Mg 键-ICOHP 值为 0.48，而  $\text{MgH}_2$ -双位点单原子催化剂的 H-Mg 键的-ICOHP 值在 0.20 左右，表明这四个 H-Mg 键均被削弱。

综上所述，COHP 方法证明双位点单原子催化剂的双活性位点能够显著活化  $\text{MgH}_2$  表层的 H-Mg 键，通过调整晶体轨道的方式削弱 H-Mg 键的强度，从而促进脱氢过程的进行。

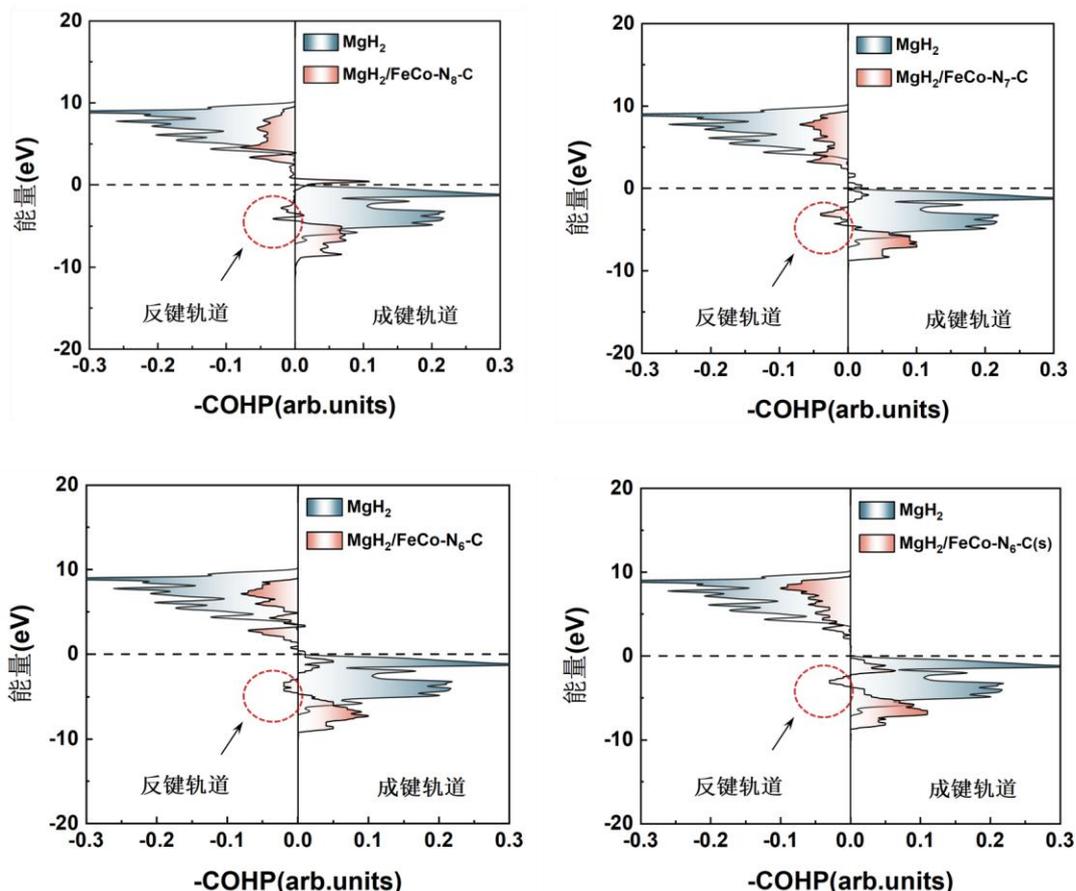


图 4-14 纯  $\text{MgH}_2$  和  $\text{MgH}_2$ -异核双位点单原子催化剂中 H-Mg 键的 COHP 对比图

#### 4.4 反应焓变的电子结构分析

上述研究中发现异质结材料的脱氢焓变  $\Delta H$  可能与其电子结构存在某种关联，因此后续的研究聚焦于验证两者的关联性，同时揭示双位点单原子催化剂的促进  $\text{MgH}_2$  表层高效脱氢的催化反应机理。首先对异质结材料  $\text{MgH}_2/\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  的  $\Delta H$  与异质结电子结构相关特征参数（包括 H-Mg 键的键强-ICOHP、双金属活性位点电荷转移量  $Q_M$ 、配位 N 原子电荷转移量  $Q_N$ 、 $\text{MgH}_2$  和催化剂的电荷转移量  $Q_{\text{MgH}_2}$ ）之间的联系进行了深入分析，通过皮尔逊相关性（Pearson correlation）分析<sup>[115]</sup>揭示了它们之间的相关系数（图 4-15）。皮尔逊相关性分析的核心原理是通过计算协方差与标准差的比值得到相关系数（取值范围为-1 到 1），相关系数的绝对值越大表示变量间线性关联越强，正值代表同向变化，负值则反映反向关联。热区图（又称热力图）则是将相关系数矩阵通过色彩编码进行可视化呈现，以渐变颜色（深红到深蓝）映射不同相关程

度与方向，其中圆形半径越大、颜色越深说明相关性越强，圆形半径越小、颜色越浅说明对应的两组数据之间相关性越弱。结果表明， $\Delta H$  与这些电子结构特征参数的相关系数大多在 0.5 以上，显示出较强的相关性。这一发现表明， $\Delta H$  与催化剂异质结的电子结构之间存在显著的关联性。

结合上述对双位点单原子催化剂电子结构分析的结果，揭示了双位点单原子催化剂提高  $MgH_2$  脱氢效率的内在机理：双金属活性位点存在协同效应通过调控  $MgH_2$  表层电子结构，尤其是通过电荷转移的作用，削弱了  $Mg-H$  键的键强，这一过程促进了脱氢反应的加速进行，从而降低了脱氢过程的反应焓变。综合来看，本章的分析提供了理论依据，进一步证明了  $\Delta H$  与异质结电子结构特征之间的强关联性，为后续催化剂的优化设计提供了重要指导。反应机理的明确不仅深化了对双位点单原子催化剂在  $MgH_2$  脱氢反应中的作用机理的认识，还为未来基于电子结构调控的新型催化剂设计奠定了基础。

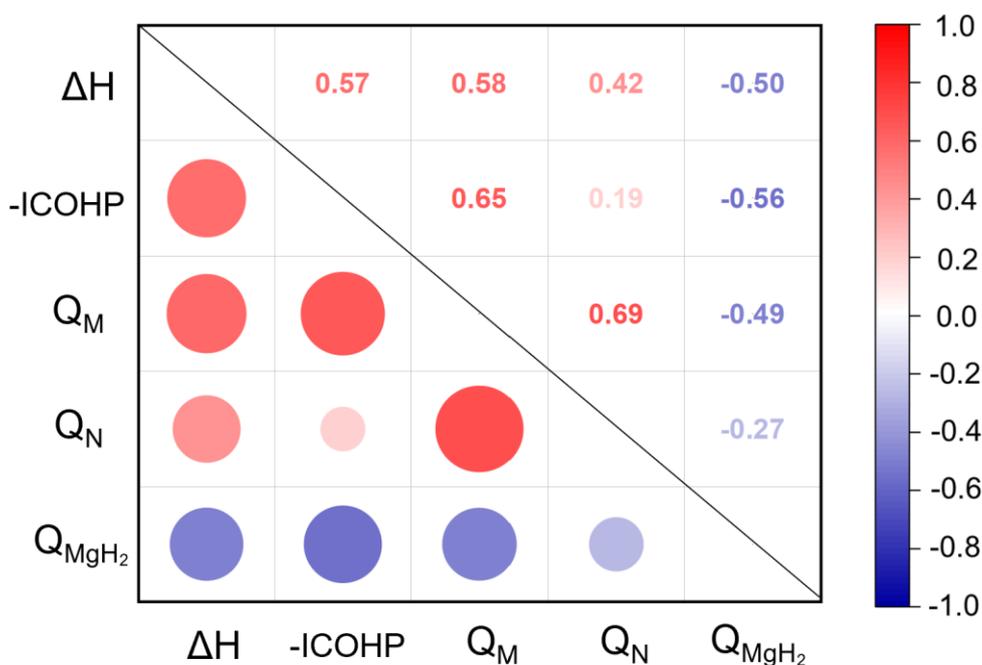


图 4-15  $MgH_2$ -双位点单原子异质结材料的脱氢焓变和电子结构相关特征参数相关性分析

## 4.5 本章小结

本章构建了四类双位点单原子催化剂及其与  $MgH_2$  组合的异质结构型，计算了总计 144 种异质结材料的  $\Delta H$ 。基于第三章中所构建的  $MgH_2$  储放氢能垒预测模型对四类催化剂的脱氢性能进行预测，发现四类催化剂都能显著降低  $MgH_2$  的脱氢能垒。为揭示催化反应机理，对催化剂的吸附特性和异质结的电子结构进行分析。通过建立  $\Delta H$  和异质结电子结构相关特征参数的相关性分

析，发现了  $\Delta H$  和异质结电子结构之间的密切联系。本章得到的主要结论如下：

(1) 异核双位点单原子催化剂的催化活性明显强于同核双位点单原子催化剂。核心原因在于异核的双金属活性位点因电负性的差异而导致不规则的电荷分布，这种特殊的电荷分布会产生显著的电荷极化效应，大大提升了催化剂的活性。

(2) 通过计算四类双位点单原子催化剂异质结构型的  $\Delta H$ ，发现  $M_1M_2-N_7-C$  类型的双位点催化剂相比与另外三种催化剂具有最好的脱氢性能。将脱氢焓变引入第三章构建的能垒预测模型中，发现  $FeNi-N_7-C$  和  $FeCo-N_7-C$  两种催化剂的脱氢性能最好，预测脱氢能垒可降至 1.0 eV 以下。

(3) 根据吸附能的计算结果结合 Sabatier 原理， $M_1M_2-N_7-C$  和  $M_1M_2-N_6-C$  两种催化剂很可能更适合用于  $MgH_2$  脱氢过程的双位点单原子催化剂。通过将吸附能和  $\Delta H$  相互拟合发现  $MgH_2$  分子的吸附能与  $\Delta H$  的关联性较强，说明催化剂表面对  $MgH_2$  分子的吸附能力会影响其对  $MgH_2$  的脱氢性能。

(4) 异质结材料的反应焓变  $\Delta H$  与电子结构之间存在密切关联。通过电子结构分析，揭示了双位点单原子催化剂高催化活性的机理：双位点单原子催化剂的双金属活性位点通过协同效应调控  $MgH_2$  表面的电子分布，促进电子在催化剂与  $MgH_2$  之间的相互转移过程，从而显著削弱  $Mg-H$  键的键强，降低反应焓变  $\Delta H$ 。另外通过对  $\Delta H$  和异质结电子结构特征参数的皮尔逊相关性分析，也能证明两者之间的强关联性。

## 第 5 章 双位点单原子催化剂脱氢能垒预测及其筛选设计

通过上一章对四类双位点单原子催化剂异质结构型的系统性研究，可以得到催化剂的作用机制和催化活性与其本身的配位方式、电子结构及其相关的反应路径密切相关。因此，基于催化剂材料本身的特征参数设计一个准确预测  $\text{MgH}_2$  脱氢过程的描述符模型，可以为固态储氢材料催化剂的设计和研发提供重要的理论依据<sup>[116]</sup>。另外，目前关于固态储氢材料脱氢温度的预测，仍缺乏足够的理论模型支撑。亟需寻找能够快速预测  $\text{MgH}_2$  脱氢温度的理论预测模型，从而降低后续理论计算与实验相关的时间和资源成本。

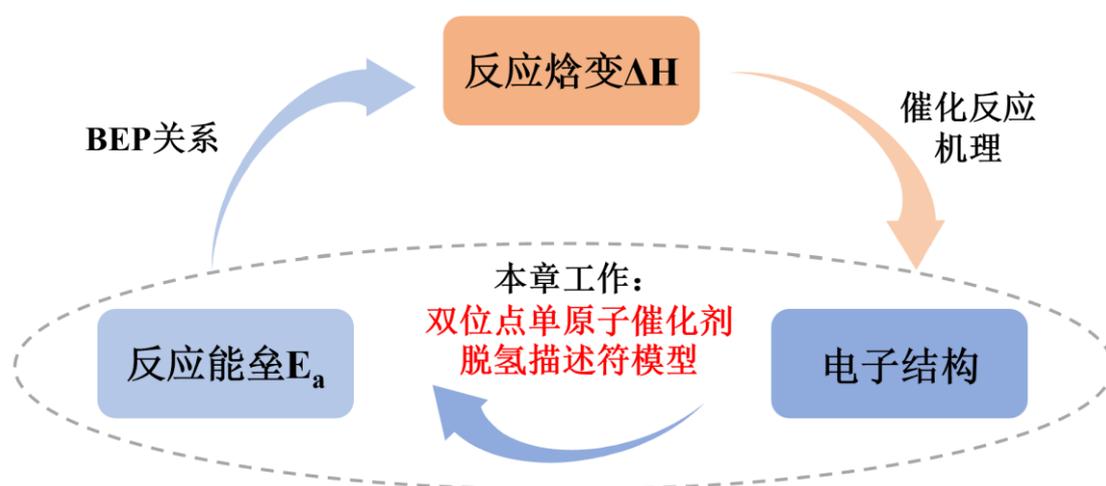


图 5-1 反应能垒-反应焓变-电子结构关联示意图

根据第三章和第四章的研究成果，发现  $\text{MgH}_2$  的反应能垒、反应焓变以及电子结构三者之间存在密切联系，如图 5-1 所示。因此，本章的研究目标是通过建立电子结构与脱氢能垒之间的关联，构建一个无需理论计算仅需参数输入即可预测  $\text{MgH}_2$  相关体系的脱氢能垒预测模型。具体的工作基于  $\text{MgH}_2/\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  异质结材料的脱氢能垒数据。过渡金属原子包括 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn，不同的金属活性组合共有 36 种不同的异质结构型，具体构型如图 5-2 所示。本章系统汇总了这些异质结材料的电子结构相关的特征参数，通过建立相关性分析研究了特征参数与脱氢能垒之间的相关性系数。在此基础上，选择了与脱氢能垒相关性较高的电子结构相关的特征参数，同时充分考虑了配位环境对催化剂活性的影响。以此构建了一个能够准确预测双位点单原子催化剂催化  $\text{MgH}_2$  脱氢性能的描述符预测模型。之后将 3d 和 4d 的过渡金属元素引入该模型中，对其金属组合的催化剂脱氢性能进行预测，筛选得到了预测

性能优异的催化剂材料。随后，通过进一步调研实验相关数据，确定了脱氢能垒与起始脱氢温度之间的比例关系。从而形成了“电子结构特性→动力学能垒→宏观性能”的理论模型框架，实现了对不同  $MgH_2$  体系起始脱氢温度的快速预测。

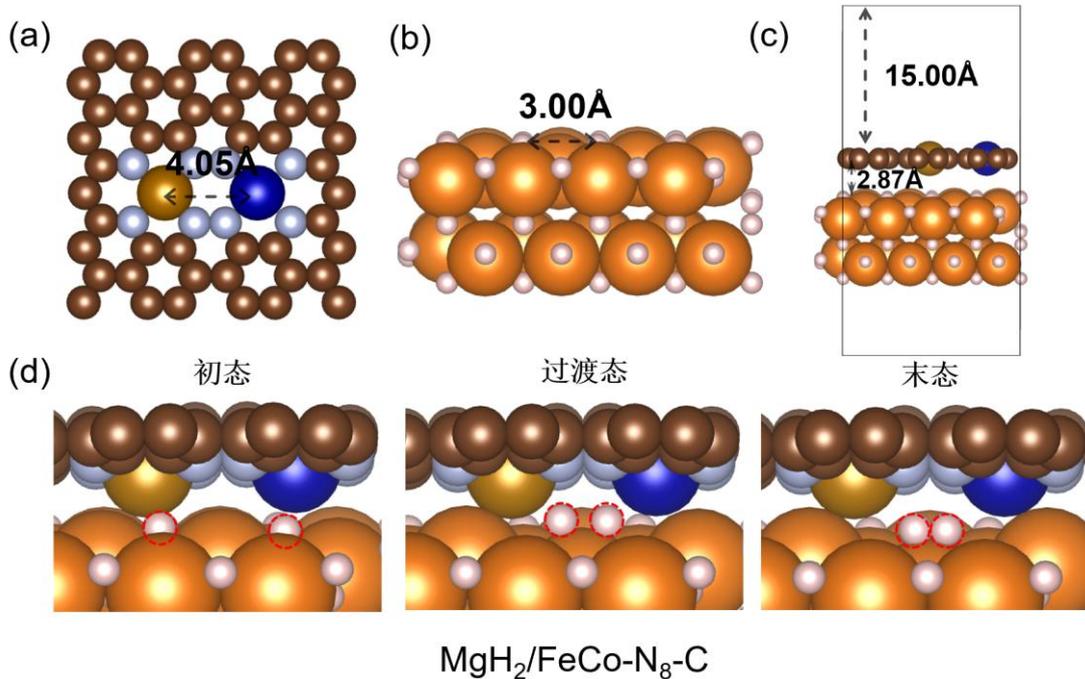


图 5-2  $MgH_2/M_1M_2-N_8-C$  异质结构型及其脱氢过程反应路径 (TM=V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)

## 5.1 数据汇总

为了探索适用于构建描述符模型的电子结构相关特征参数，本章汇总了包括同核和异核双位点单原子催化剂（过渡金属原子包括 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn），总计 36 种异质结材料相关的特征参数。包括催化剂本身特征参数以及理论计算所得的  $MgH_2$  和异质结材料相关的特征参数，具体分类如表 5-1 所示。其中，系统电负性是催化剂材料整体的电负性，考虑了金属活性位点周围 N 和 C 原子的影响，其具体计算公式由下式 5-1 给出：

$$X_S = (xX_C + yX_N - X_{M_1} - X_{M_2}) \times \frac{\theta_d}{n_d} \quad (5-1)$$

式中  $X_S$  表示双位点单原子催化剂的材料系统电负性，为无量纲参数。 $x$ 、 $y$  分别表示与过渡金属原子相邻的 C、N 原子个数， $X_C$ 、 $X_N$  分别表示 C、N 原子的电负性， $X_{M_1}$  和  $X_{M_2}$  分别双活性位点对应过渡金属原子的电负性， $\theta_d$ 、 $n_d$  分别表示两个过渡金属原子  $d$  轨道占据的电子总数和  $d$  轨道总电子数。系统电负性的计算方法综合考虑了配位环境对催化位点活性的影响。

表 5-1 异质结材料特征参数汇总表

分类	特征参数	符号
催化剂本身特征参数	系统电负性	$X_s$
	金属位点价电子总数	VP
	金属位点平均原子半径 (计算得到)	$\bar{R}$
电荷转移相关特征参数	金属位点电荷转移量	$Q_M$
	N 原子电荷转移量	$Q_N$
	MgH <sub>2</sub> 电荷转移量	$Q_{MgH_2}$
MgH <sub>2</sub> 相关特征参数	H-Mg 键的-ICOHP 值	-ICOHP
	金属原子偏移高度	H
	金属位点间距	$H_{M-M}$
	金属位点和 N 原子的平均间距	$H_{M-N}$
	金属位点和 H 原子的平均间距 (初态)	$H-M^{IS}$
	参与反应的两个 H 原子的 H-H 键长度 (初态)	$H-H^{IS}$
	H-Mg 键的平均长度 (初态)	$H-Mg^{IS}$
	金属位点和 H 原子的平均间距 (过渡态)	$H-M^{TS}$
	金属位点和 H 原子的平均间距 (过渡态)	$H-H^{TS}$

其中价电子数 VP 也即价层电子总数，计算方法为两个金属活性位点价层电子数的总和，考虑了过渡金属元素的 3d 轨道和 4s 轨道的电子总数，因此对于元素 V 到 Ni，其价电子数分别为 5、6、7、8、9、10。而对于 Cu 和 Zn 元素而言，由于其 3d 轨道处于全充满的稳定状态，因此只考虑其 4s 轨道电子，即价电子数为 1 和 2。金属原子偏移高度  $H_{M-M}$  统计了 DFT 计算后两个过渡金属原子偏移催化剂平面的距离。金属位点和 N 原子的平均间距  $H_{M-N}$  则统计了 DFT 计算后金属原子和 N 原子之间的键长的平均长度。

具体特征参数的数值汇总在表 5-2 和 5-3 中：

表 5-2 MgH<sub>2</sub>/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>-N<sub>8</sub>-C 特征参数统计表一

$E_a(eV)$	-ICOHP	$X_s$	VP	$Q_M(e)$	$Q_N(e)$	$Q_{MgH_2}(e)$	$\bar{R}$
1.69	0.26	12.64	10	2.51	7.92	0.26	1.71
1.55	0.24	21.00	12	2.53	7.84	0.32	1.66
1.57	0.25	21.22	14	2.56	7.75	0.32	1.61
1.27	0.24	24.79	16	2.01	7.45	0.41	1.56
1.51	0.24	28.78	18	1.71	7.34	0.39	1.52
1.31	0.23	32.80	20	1.66	7.43	0.28	1.49
2.19	0.32	41.04	2	2.54	7.39	0.28	1.45
1.91	0.29	42.04	4	2.34	7.67	0.15	1.42
2.35	0.32	16.82	11	2.69	7.91	0.28	1.69
2.16	0.34	16.91	12	2.55	7.70	0.28	1.66
2.13	0.33	18.77	13	2.45	7.55	0.29	1.64

表 5-2 (续表)

$E_a(\text{eV})$	-ICOHP	$X_S$	VP	$Q_M(\text{e})$	$Q_N(\text{e})$	$Q_{\text{MgH}_2}(\text{e})$	$\bar{R}$
2.23	0.34	20.81	14	2.29	7.50	0.32	1.62
1.75	0.29	22.86	15	2.27	7.57	0.24	1.60
1.99	0.29	27.03	6	2.29	7.52	0.32	1.58
2.06	0.31	27.35	7	2.44	7.76	0.33	1.57
1.95	0.27	21.11	13	2.47	7.83	0.29	1.64
1.42	0.24	22.91	14	2.22	7.61	0.31	1.61
1.46	0.24	24.94	15	2.13	7.58	0.35	1.59
1.35	0.26	26.98	16	2.09	7.67	0.34	1.58
1.56	0.26	31.14	7	2.08	7.57	0.34	1.56
2.19	0.33	31.52	8	2.39	7.74	0.31	1.54
1.22	0.24	23.03	15	2.07	7.54	0.41	1.59
1.38	0.25	25.07	16	2.09	7.52	0.38	1.57
1.27	0.22	27.12	17	2.08	7.60	0.39	1.55
1.83	0.27	31.31	8	2.01	7.72	0.34	1.53
1.76	0.25	31.68	9	2.29	7.78	0.35	1.52
1.17	0.23	26.79	17	1.81	7.46	0.51	1.54
1.36	0.27	28.81	18	1.82	7.36	0.33	1.53
1.64	0.24	32.94	9	1.97	7.43	0.34	1.51
1.52	0.23	33.34	10	2.06	7.73	0.41	1.49
1.37	0.25	30.80	19	1.86	7.31	0.32	1.51
1.47	0.24	34.92	10	1.93	7.40	0.40	1.49
1.39	0.23	35.34	11	1.94	7.65	0.31	1.47
1.41	0.25	36.92	11	1.89	7.38	0.30	1.47
1.45	0.23	37.37	12	1.97	7.65	0.38	1.46
2.18	0.30	41.54	3	2.19	7.57	0.26	1.44

表 5-3  $\text{MgH}_2/\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$  特征参数统计表二

$E_a(\text{eV})$	$H(\text{\AA})$	$H_{\text{M-M}}$	$H_{\text{M-N}}$	$H\text{-M}^{\text{IS}}$	$H\text{-H}^{\text{IS}}$	$H\text{-Mg}^{\text{IS}}$	$H\text{-M}^{\text{TS}}$	$H\text{-H}^{\text{TS}}$
1.69	0.51	4.09	1.98	1.74	3.41	1.92	2.02	1.22
1.55	0.62	4.06	1.96	1.76	3.42	1.96	1.99	1.06
1.57	0.55	4.06	1.94	1.82	3.38	1.96	2.01	1.25
1.27	0.94	4.04	1.91	1.74	3.44	1.95	1.93	1.26
1.51	1.16	4.03	1.96	1.70	3.40	1.98	1.99	1.39
1.31	1.23	4.06	2.02	1.89	3.25	1.92	1.97	1.35
2.19	0.41	3.99	2.19	1.59	3.35	1.96	2.18	1.29
1.91	0.62	4.04	1.96	2.36	3.36	1.95	2.04	1.14
2.35	0.32	4.07	2.00	1.76	3.43	1.95	2.16	1.19
2.16	0.46	4.08	1.98	1.81	3.38	1.94	2.19	1.21
2.13	0.52	4.07	1.97	1.82	3.38	1.94	1.92	1.11
2.23	0.54	4.08	2.10	1.76	3.41	1.95	2.18	0.82
1.75	0.65	4.11	1.95	2.02	3.23	1.92	2.06	1.19
1.99	0.62	4.07	1.99	1.66	3.40	1.89	2.09	1.1
2.06	0.53	4.06	1.99	1.71	3.35	1.97	2.06	0.97
1.95	0.54	4.06	1.97	1.81	3.38	1.95	2.08	1.5
1.42	0.69	4.05	1.96	1.81	3.39	1.96	1.94	1.04
1.46	0.79	4.06	1.96	1.75	3.42	1.96	1.96	1.24
1.35	0.84	4.09	1.94	2.00	3.26	1.92	1.97	1.25
1.56	0.77	4.06	1.96	1.71	3.42	1.91	2.04	1.23
2.19	0.52	4.06	1.98	1.68	3.43	1.89	2.15	1.25
1.22	0.92	4.06	1.94	1.73	3.45	1.95	1.93	1.2

表 5-3 (续表)

$E_a$ (eV)	H(Å)	$H_{M-M}$	$H_{M-N}$	H-M <sup>IS</sup>	H-H <sup>IS</sup>	H-Mg <sup>IS</sup>	H-M <sup>TS</sup>	H-H <sup>TS</sup>
1.38	0.86	4.06	1.94	1.75	3.40	1.96	1.98	1.36
1.27	0.87	4.08	1.93	2.01	3.25	1.94	1.94	1.15
1.83	0.83	4.08	2.05	1.71	3.37	1.95	2.03	1.08
1.76	0.62	4.08	2.01	1.74	3.39	1.96	1.98	1.16
1.17	1.12	4.03	1.93	1.67	3.41	1.97	1.92	1.26
1.36	1.11	4.06	1.92	1.89	3.30	1.93	1.99	1.25
1.64	0.94	4.08	2.02	1.59	3.43	1.93	2.00	1.13
1.52	0.89	4.07	2.00	1.65	3.44	1.94	1.98	1.18
1.37	1.14	4.07	1.97	1.69	3.38	1.95	2.03	1.41
1.47	1.01	4.07	2.02	1.61	3.37	1.94	1.96	1.2
1.39	1.06	4.08	2.00	1.66	3.42	1.96	1.97	1.32
1.41	0.93	4.08	2.02	1.80	3.27	1.92	1.99	1.18
1.45	0.89	4.06	2.05	1.66	3.39	1.94	2.04	1.27
2.18	0.54	4.08	2.05	2.78	3.36	1.99	2.19	1.23

## 5.2 催化活性描述符模型

为了更加方便地构建描述符模型，对脱氢能垒和异质结材料特征参数进行皮尔逊相关性分析，绘制了相关性热区图，如图 5-3 所示。

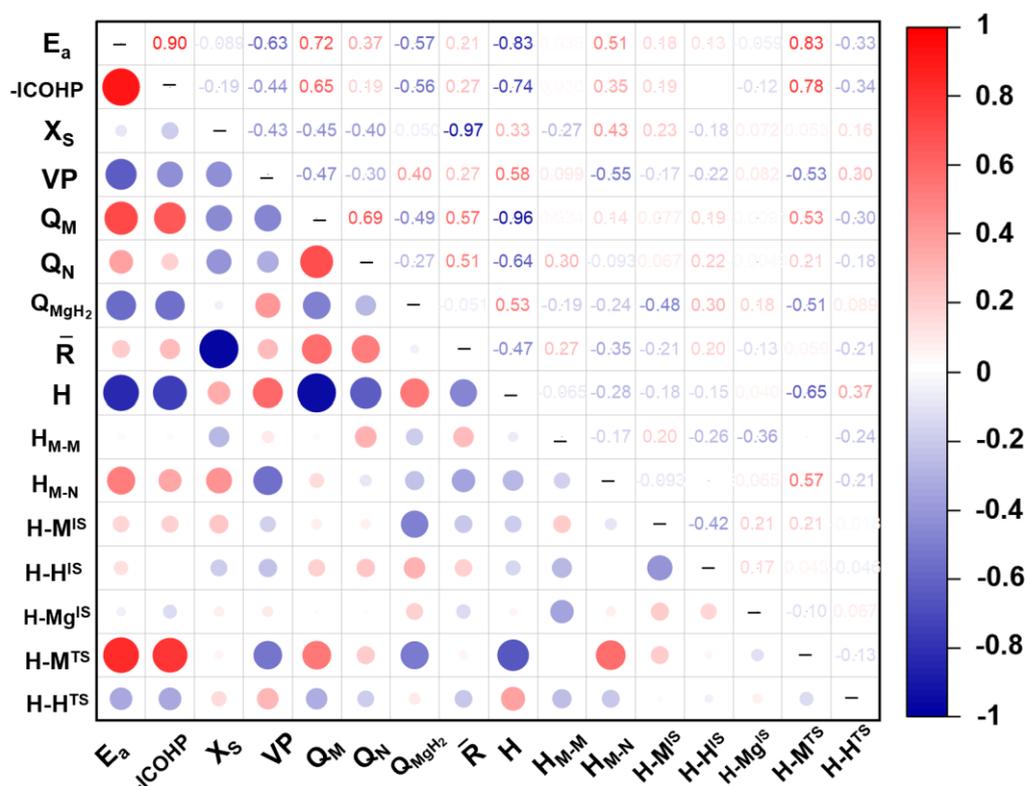


图 5-3 MgH<sub>2</sub>/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>-N<sub>8</sub>-C 异质结脱氢能垒和单原子催化剂特征参数相关性分析

根据相关热力图可以发现，脱氢能垒与-ICOHP、VP、 $Q_M$  以及 H 等特征参数具有较强的相关性。其中脱氢能垒与-ICOHP 的相关系数高达 0.90，呈现

出较强的正相关性。电荷转移量  $Q_M$  也与脱氢能垒以及-ICOHP 相关性较强，由此可以证明双位点单原子催化剂的高催化活性与催化剂本身的电子特性息息相关。但是考虑到以上提到的大部分参数都需要通过 DFT 计算后才能得到，因此为了使该描述符模型具有可预测功能，选择了与-ICOHP 和  $Q_M$  相关性都比较显著的价电子数  $VP$  来作为构建描述符模型的特征参数之一。另外，价电子数  $VP$  与脱氢能垒之间也呈现较强的负相关性，相关系数为-0.63，与-ICOHP 和  $Q_M$  的相关性系数分别为-0.44 和-0.47。同时，考虑到配位环境对催化剂活性位点的重要影响，将系统电负性  $X_S$  也作为构建描述符的特征参数之一。选择这两种特征参数构建描述符的优势在于，两种特征参数不需要通过理论计算，从元素周期表及数据库中即可轻易获取，同时系统电负性的计算方法也较为简单，大大降低了使用该描述符模型的难度。该描述符的构建主要基于 Python 编程平台，针对上述三种类型的特征参数数据构建系统性分析框架，通过数据清洗、特征工程及统计建模技术，结合机器学习算法挖掘变量间的潜在关联，借助交叉验证、误差评估等量化指标筛选出最优模型，具体的关系式由下式 5-2 给出：

$$\begin{aligned}
 D = & -0.12 \times VP^2 + 0.74 \times VP - 22.24 - 0.25 \times X_S^2 + 4.06 \times X_S \\
 & - 3.87 \times 10^{-3} \times VP \times X_S + 7.7 \times 10^{-3} \times VP^3 + 6.27 \times 10^{-3} \times X_S^3 \\
 & - 1.53 \times 10^{-4} \times VP^4 - 5.73 \times 10^{-5} \times X_S^4
 \end{aligned} \quad (5-2)$$

式中  $D$  为脱氢能垒描述符； $VP$  为双金属活性位点的价电子总数； $X_S$  为催化剂的系统电负性。最终获得  $D$  的值后，将其与对应的脱氢能垒进行线性拟合分析（图 5-4a）， $R^2$  的值为 0.80，证明该描述符与脱氢能垒之间有着较强的相关性。由此模型推导出的等值线图显示了异质结材料的脱氢能垒随系统电负性和价电子数的变化规律，具体结果如图 5-4b 所示。

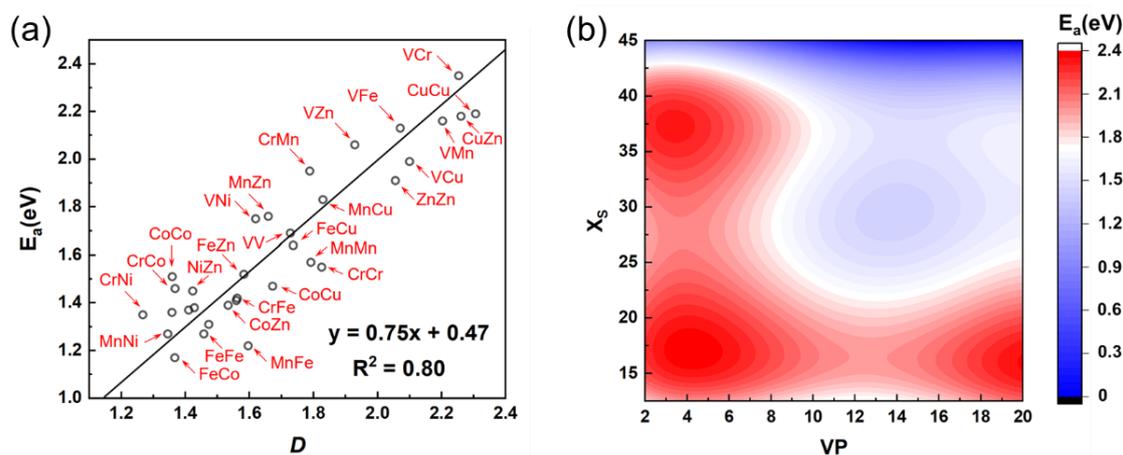


图 5-4  $MgH_2/M_1M_2-N_8-C$  异质结材料的脱氢能垒和描述符  $D$  相关性分析

### 5.3 脱氢性能预测

在得到描述符模型后，将  $3d$  过渡金属元素的钪 (Sc) 和钛 (Ti) 元素以及  $4d$  过渡金属元素的钇 (Y) 到镉 (Cd) 元素引入该模型中，对总计 210 种催化剂的脱氢性能进行预测 (图 5-5b)。由于理论计算和实验值存在一定的误差，因此针对有关  $MgH_2$  脱氢过程的实验和理论计算的相关文献进行调研统计，发现理论计算的结果明显高于实验值，导致这一现象的原因与  $MgH_2$  脱氢过程存在的“决堤效应”<sup>[68]</sup>有关。综合理论计算和实验的相关数据得到此误差值为  $0.82\text{ eV}$  (图 5-5c)。后续利用此误差值可对模型预测值进行校正。

通过对 20 种  $3d$  和  $4d$  的过渡金属元素相关脱氢性能的预测 (图 5-5d)，可以发现，对于  $3d$  过渡金属元素，Fe、Co 和 Ni 元素与其他元素相互组合的催化剂具有较好的脱氢性能，预测的脱氢能垒为  $0.5\sim 0.7\text{ eV}$ 。对于  $4d$  的过渡金属元素，与元素 Pd 相关的催化剂模型的预测脱氢能垒明显低于其他元素，其校正后的脱氢能垒平均值可低至  $0.42\text{ eV}$ ，其中与 Ni 或 Cd 元素的组合 (Pd-Ni 和 Pd-Cd) 预测脱氢性能最为显著，预测能垒最低的材料为 Pd 元素和 Cd 元素组合的催化剂材料 (PdCd-N<sub>8</sub>-C)，预测脱氢能垒的校正值为  $0.20\text{ eV}$ 。

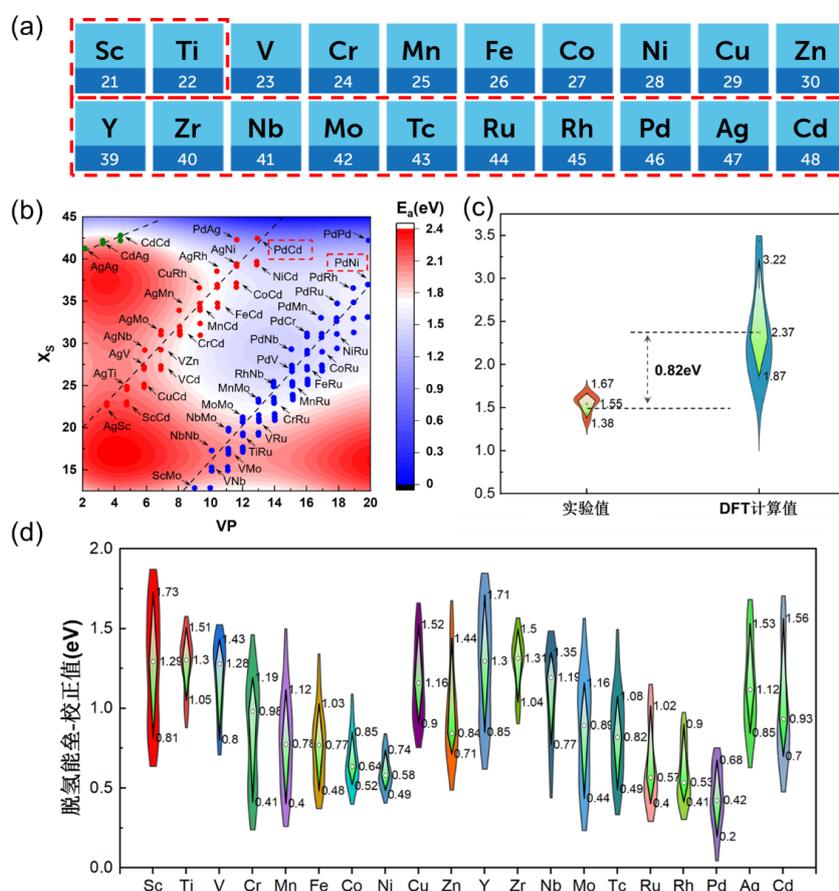


图 5-5  $3d$  和  $4d$  过渡金属的双位点单原子催化剂脱氢活性预测

## 5.4 描述符模型准确性验证

为了验证该描述符模型的准确性，本章调研了近 20 篇与 3d 和 4d 过渡金属元素相关的双活性位点催化剂促进  $\text{MgH}_2$  脱氢过程的文献，具体的文献相关数据及其模型预测值汇总在表 5-4 中。通过总结文献相关脱氢能垒的实验值，与模型预测的校正值进行线性拟合（图 5-6），结果发现二者之间的拟合系数  $R^2$  为 0.85，且误差的平均值在 0.1 eV 以内，证明了该模型在实际应用中也具有较高的准确性。

表 5-4 实验相关双位点催化剂催化  $\text{MgH}_2$  脱氢能垒和模型预测能垒数据统计

材料	脱氢能垒-实验值 (eV)	脱氢能垒-校正值 (eV)	文献
$\text{NiV}_2\text{O}_6$	0.82	0.79	[117]
$\text{NbTiC}$	0.86	0.95	[118]
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{rGO}$	0.92	0.80	[119]
$\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$	0.84	0.80	[120]
$\text{NiCu}/\text{rGO}$	0.60	0.55	[121]
$\text{Pd-Ni}$	0.65	0.68	[109]
$\text{PdNi}/\text{CMK3}$	0.70	0.68	[122]
$\text{NiCoN}$	0.59	0.59	[123]
$\text{CoNi}/\text{C}$	0.70	0.59	[124]
$\text{Co}/\text{Pd}@/\text{B-CNTs}$	0.79	0.58	[125]
$\text{Ni-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL}$	0.64	0.54	[126]
$\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{rGO}$	0.61	0.54	[127]
$\text{NiNb}/\text{rGO}$	0.60	0.55	[128]
$\text{NiCo}$	0.58	0.59	[129]
$\text{NiO}/\text{NiMoO}_4$	0.48	0.45	[130]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	0.62	0.54	[131]

此外，本章也针对此前预测性能最好的两种异质结模型（ $\text{MgH}_2/\text{PdCd-N}_8\text{-C}$  和  $\text{MgH}_2/\text{PdNi-N}_8\text{-C}$ ）进行理论计算相关的验证。采用 CI-NEB 的过渡态计算方法得到了  $\text{MgH}_2/\text{PdNi-N}_8\text{-C}$  和  $\text{MgH}_2/\text{PdCd-N}_8\text{-C}$  两种异质结模型的脱氢能垒，分别为 1.45 eV 和 0.90 eV（图 5-6），两者的模型预测值为 1.39 eV 和 0.94 eV，误差值在 0.06 eV 以内。通过调研与钯-镍（Pd-Ni）双活性位点催化剂相关的实验数据<sup>[68]</sup>，得到将 Pd-Ni 双金属团簇负载于金属烯基底，可将块体  $\text{MgH}_2$  的脱氢能垒降低至 0.65 eV。而基于本章构建的描述符模型，对于 Pd-Ni 双活性位点催化剂的脱氢性能进行预测，得到预测脱氢能垒为 1.39 eV，通过误差校正后实验预测值即为 0.57 eV，与实验所得结果较为相近，误差仅为 0.08 eV（图 5-6b）。由此可以证明本章所构建的脱氢描述符模型具有较高的准确性和广泛的适用性。

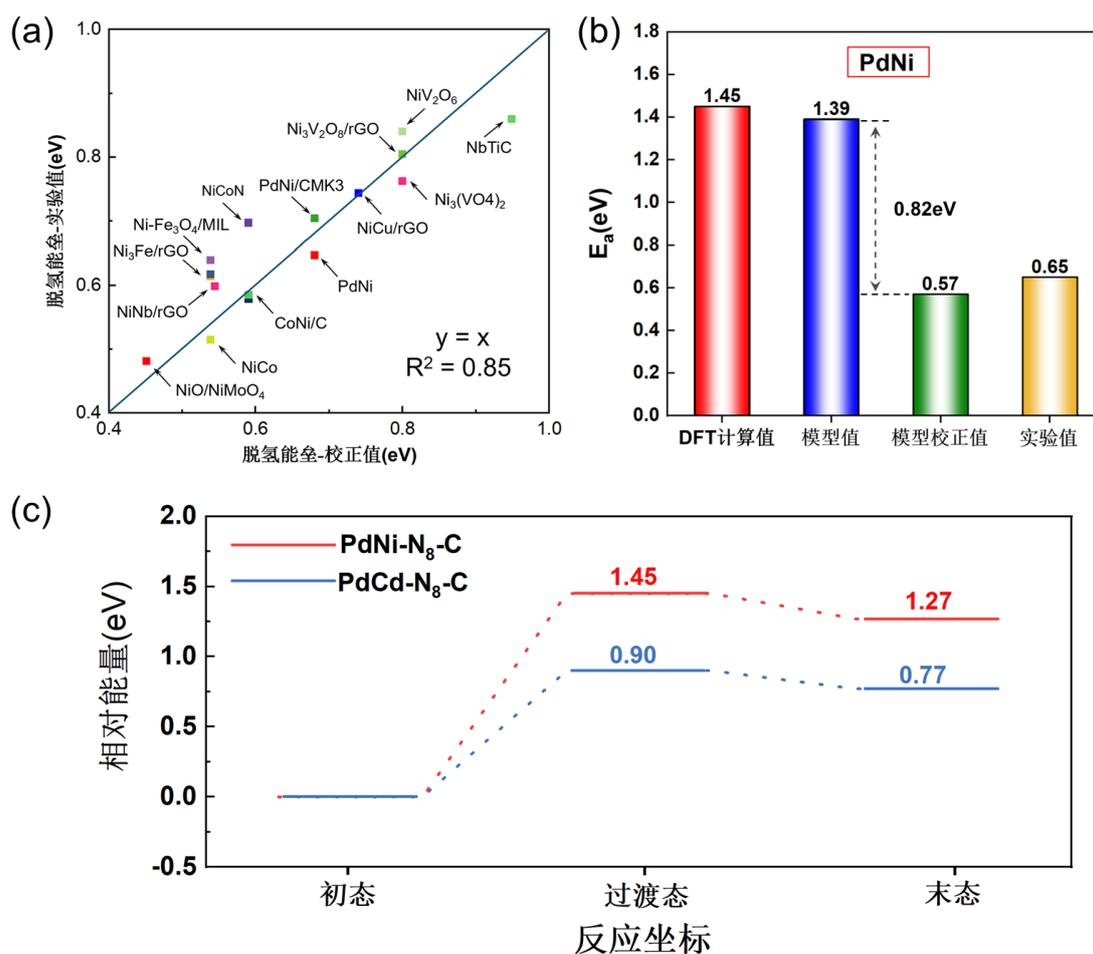


图 5-6 描述符模型准确性验证

## 5.5 起始脱氢温度预测模型

当前关于储氢材料性能理论计算的研究仅停留在微观层面，相关理论模型的构建大多也只能预测其反应的动力学性能，无法对材料整体的宏观性能进行准确预测。起始脱氢温度 ( $T_{\text{onset}}$ ) 是评价储氢材料实际应用性能的关键指标，目前仍缺乏对储氢材料脱氢温度预测模型的相关研究。前人的研究表明，通过微观反应的参数能够对相关体系的整体性能进行预测。例如在锂离子电池领域，电极材料内部锂离子的扩散能垒与电池整体的充放电倍率性能存在显著关联。在复合材料储氢罐的相关研究中，通过优化内部的纤维排布能够直接影响罐体的抗压性能。基于这种新的思路，本章通过调研材料反应能垒和起始脱氢温度之间的比例关系，进一步构建了基于反应能垒快速预测 MgH<sub>2</sub> 材料起始脱氢温度的预测模型。

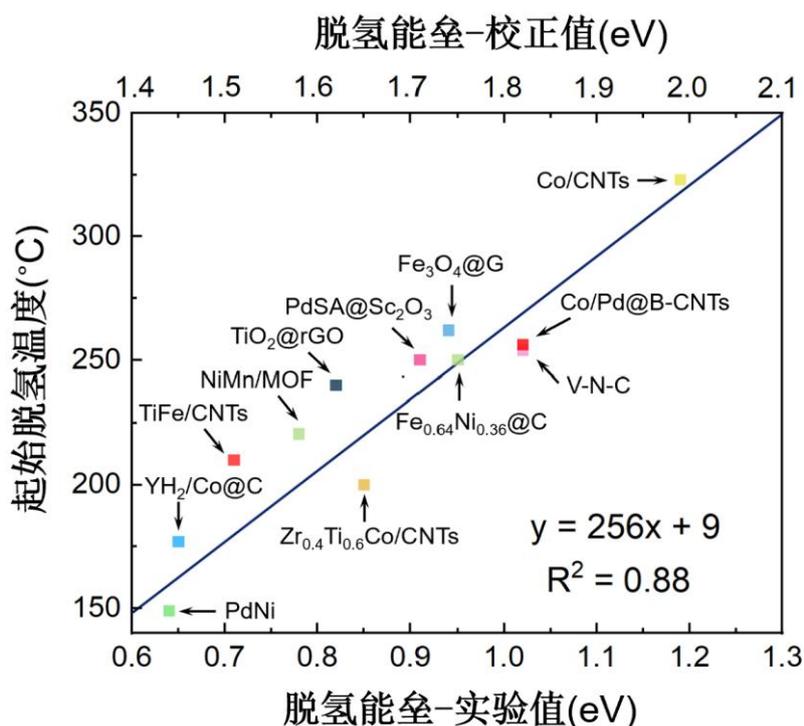


图 5-6 起始脱氢温度预测模型

本章基于文献中相关的实验数据（具体的实验数据汇总在表 5-5 中），系统分析了  $\text{MgH}_2$  不同材料体系脱氢能垒  $E_a$  与起始脱氢温度  $T_{\text{onset}}$  的定量关系。通过对实验数据的统计分析，同时也考虑到了上述提到的关于  $\text{MgH}_2$  脱氢过程实验和理论计算的误差值（将误差值 0.82 eV 引入实验数据中进行校正），以此建立了  $E_a$  与  $T_{\text{onset}}$  的线性关系模型（图 5-6）。具体公式由下式 5-3 给出，其中  $E_a$  为脱氢能垒的实验值：

$$T_{\text{onset}} = 256E_a + 9 \quad (5-3)$$

表 5-5 实验相关  $\text{MgH}_2$  脱氢体系脱氢能垒和起始脱氢温度数据统计

催化剂材料	脱氢能垒-实验值 (eV)	起始脱氢温度 (°C)	文献
$\text{TiO}_2@r\text{GO}$	0.82	240	[132]
$\text{YH}_2/\text{Co}@C$	0.65	177	[92]
$\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}@C$	0.95	250	[133]
$\text{TiFe}/\text{CNTs}$	0.71	210	[134]
$\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{Co}/\text{CNTs}$	0.85	200	[135]
Pd-Ni	0.64	149	[109]
V-N-C	1.02	254	[136]
$\text{PdSA}@Sc_2O_3$	0.91	250	[137]
Co/CNTs	1.19	323	[138]
Co/Pd@B-CNTs	1.02	256	[125]
NiMn-MOF	0.78	221	[139]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@G$	0.94	262	[140]

通过对上述模型进一步验证发现，该模型在复杂体系（如  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{rGO}-\text{MgH}_2$  复合材料）中仍保持较高的准确性（图 5-7），起始脱氢温度的预测值与实际值之间的拟合效果也较好（ $R^2=0.90$ ），平均误差值在  $15^\circ\text{C}$  以内。具体的实验和预测数据汇总在表 5-6 中。

表 5-6 实验相关  $\text{MgH}_2$  催化剂脱氢能垒和起始脱氢温度数据统计

材料	起始脱氢温度 ( $^\circ\text{C}$ )	起始脱氢温度-预测值 ( $^\circ\text{C}$ )	文献
Co@NiO	160.0	164.4	[141]
NiCu/rGO	205.8	203.1	[121]
Pd-Ni	149.0	187.7	[109]
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8-\text{rGO}$	208.0	218.7	[119]
$\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{rGO}$	185.0	171.0	[127]
Co/Pd@B-CNTs	198.9	161.6	[125]
$\text{NiV}_2\text{O}_6$	220.0	218.7	[117]
$\text{MnMoO}_4$	220.0	212.6	[94]
NiCoN	164.4	164.5	[123]
$\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$	210.0	218.7	[120]
NiPd/CeO <sub>2</sub>	219.0	188.1	[142]

此模型通过建立反应动力学参数（ $E_a$ ）与材料的宏观性能（ $T_{\text{onset}}$ ）之间的比例关系，从微观尺度对材料的整体性能进行预测。搭配本章中所研究的描述符模型使用，仅需简单的参数输入即可预测双位点单原子催化剂材料的宏观脱氢性能，从而形成了“电子结构特性→动力学能垒→宏观性能”的理论模型预测框架。为固态储氢材料  $\text{MgH}_2$  提供了快速评估材料脱氢温度的预测模型，也为新型催化剂的开发提供新的思路。

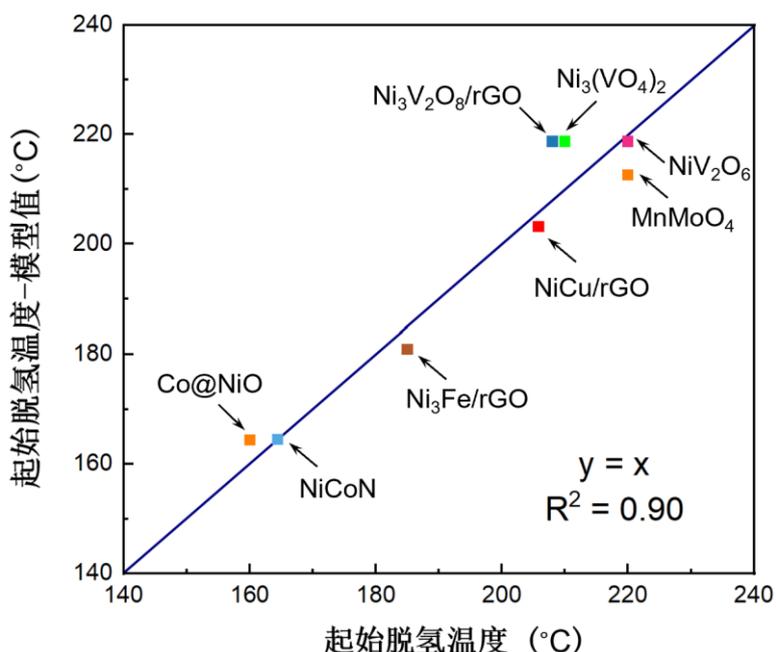


图 5-7 起始脱氢温度预测模型准确性验证

## 5.6 本章小结

基于反应能垒-反应焓变-电子结构三者间的关联性，本章利用异质结材料电子结构相关的特征参数，构建了可预测双位点单原子催化剂脱氢能垒的描述符模型。为了提升描述符模型的预测效果，本章选择了无需通过理论计算，从元素周期表中即可获取的简单特征参数来构建描述符，充分考虑了配位环境对催化活性位点的重要影响。之后通过对脱氢能垒和模型预测值进行线性拟合，两者间较高的相关系数也证明了该描述符模型较好的准确性。该描述符模型同样具有很好的预测功能。根据预测结果，过渡金属元素 Pd 是 4d 过渡金属元素中脱氢性能最好的元素之一。后续通过调研实验相关的文献，发现实验结果与描述符模型所预测的结果之间的误差较小，证明该描述符模型具有较高的准确性。另外，本章也根据实验文献的相关数据，通过建立脱氢能垒和起始脱氢温度的比例关系，构建了  $\text{MgH}_2$  体系起始脱氢温度的快速预测模型。将其与上述描述符模型组合使用即可实现从微观尺度到宏观性能的快速预测，大大节省了后续理论计算和实验相关的工作量。本章得到的主要结论如下：

(1) 脱氢能垒与  $-\text{ICOHP}$  和  $Q_M$  这类电子结构相关的特征参数具有较高的相关性（相关系数分别为 0.90 和 0.72），并且与金属活性位点的价电子数也呈现较高度度的负相关性（相关系数为 -0.63），是构建脱氢描述符模型的理想特征参数。

(2) 脱氢能垒与本章构建描述符模型预测值之间的相关系数可达到 0.80，说明该描述符比较符合脱氢能垒的变化规律。同时，描述符预测值和文献相关的实验结果之间的误差在 0.1 eV 以内，证明该描述符模型在实际应用中也具有较高的准确性。利用该描述符仅需通过简单的计算即可获得体系的脱氢能垒，从而在很大程度上降低了后续过渡态计算所消耗的时间和资源成本，该描述符广泛的适用性也为双位点和多位点催化剂的研究与设计提供新的思路。

(3) 根据描述符模型预测，将元素钯基双金属组合钯-镉（Pd-Cd）或是元素钯-镍（Pd-Ni）引入双位点催化剂中将大大提升  $\text{MgH}_2$  的脱氢性能，有望将脱氢能垒降至 1 eV 以下。

## 第 6 章 结论与展望

### 6.1 结论

本文的主要研究成果在于构建了  $\text{MgH}_2$  相关储放氢能垒的预测模型，为固态储氢材料的优化提供理论支撑。同时根据已构建的理论模型，筛选得到了具有更高催化活性的双位点单原子催化剂，显著提升了  $\text{MgH}_2$  的储放氢性能。本文首先通过汇总  $\text{MgH}_2$  不同体系的反应焓变和反应能垒数据，构建了基于 BEP 关系的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒的预测模型。后续构建了四类双位点单原子催化剂及其与  $\text{MgH}_2$  形成的异质结构型，将计算所得的脱氢反应焓变引入上述构建的储放氢能垒预测模型中，对其脱氢能垒进行预测，从而筛选得到了性能优异的催化剂模型。为探索双位点单原子高催化活性的反应机理，对催化剂的吸附特性进行分析发现催化剂对  $\text{MgH}_2$  分子的吸附能与反应焓变具有较强的关联性。为分析这一现象，对催化剂及其异质结进行电子结构分析，同时对反应焓变与异质结材料电子结构相关的特征参数建立皮尔逊相关性分析。综合分析的结果揭示了催化剂双位点协同催化的反应机理，证明了反应焓变和异质结电子结构之间密切联系。最后基于反应能垒-反应焓变-电子结构之间的密切关联，以催化剂电子结构相关的特征参数构建了能够预测双位点单原子催化剂脱氢性能的描述符模型。并对  $3d$  和  $4d$  的过渡金属原子的催化活性进行预测，得到了预测性能优异的催化剂材料。后续根据实验相关脱氢能垒和起始脱氢温度的线性关系，在脱氢描述符模型的基础上进一步拓展出了起始脱氢温度预测模型，实现对  $\text{MgH}_2$  起始脱氢温度的快速预测。从本文得到的主要研究结论如下：

(1) 通过对不同  $\text{MgH}_2$  体系储放氢过程反应机制进行分析，无论是纯  $\text{MgH}_2$  体系，还是经过催化或过渡金属掺杂的改性体系，其储放氢过程的核心机理均取决于  $\text{H-Mg}$  键的解离与  $\text{H-H}$  键组合的过程。各类改性措施并未改变反应焓变和反应能垒之间的线性关联，因此本文所构建的  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型具有较高的准确性和广泛的适用性。

(2) 本文所研究四类双位点单原子催化剂  $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_8\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_7\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_6\text{-C}$ 、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_6\text{-C(s)}$  均能显著提升  $\text{MgH}_2$  的脱氢性能。另外， $\text{M}_1\text{M}_2\text{-N}_7\text{-C}$  类型的催化剂在电荷转移和吸附特性方面都表现出一定的优势。相比于同核双金属位点，异核双金属位点因其不规则电荷分布产生的电荷极化效应，加速了电荷转移的过程，促进双活性位点间协同效应的提升。

(3) 双位点单原子催化剂对  $\text{MgH}_2$  分子的吸附能力会影响其对块体  $\text{MgH}_2$  的脱氢性能。结合反应焓变与异质结电子结构特征参数的相关性分析，证明了

反应焓变与电子结构之间的密切关联。双位点单原子催化剂及其异质结的电子结构分析表明，双位点单原子催化剂促进  $\text{MgH}_2$  高效脱氢的机理在于催化剂双金属活性位点的协同效应改变了  $\text{MgH}_2$  表层的电子结构，加速了催化剂和  $\text{MgH}_2$  的电荷转移过程，从而削弱  $\text{H-Mg}$  键的强度，使得表层  $\text{H}$  原子更容易脱离。

(4) 根据脱氢能垒与异质结材料特征参数的相关性分析，发现脱氢能垒与电子结构相关的特征参数具有较强的相关性，包括反映化学键强度的  $-\text{ICOHP}$  值、电荷转移量  $Q_M$  以及价电子数  $VP$ ，表明双位点催化剂的高催化活性与其本身电子结构特性息息相关。基于催化剂材料电子结构相关的特征参数系统电负性 ( $X_s$ ) 和价电子数 ( $VP$ ) 所构建催化描述符模型  $D$ ，实现了双位点催化剂脱氢能垒的高效预测。根据描述符模型预测，钯 ( $\text{Pd}$ ) 基组合 (如  $\text{Pd-Cd}$  和  $\text{Pd-Ni}$ ) 的双位点单原子催化剂具有优异的脱氢性能。

## 6.2 展望

本文研究了针对  $\text{MgH}_2$  储放氢过程的理论模型以及各类双位点单原子催化剂  $\text{MgH}_2$  表面脱氢过程。本文的研究成果大幅度节省了相关理论计算和实验的工作量，也为未来固态储氢材料的性能提升提供了理论基础。最后根据本文已完成的工作对未来关于固态储氢材料及其催化剂的研究设计提出一些新的展望：

(1) 本文基于 BEP 关系所构建  $\text{MgH}_2$  储放氢能垒预测模型，后续可以尝试将此研究方法应用至其他类型的固态储氢材料体系，探索其他类型的材料体系是否也存在类似的理论模型。

(2) 本文所构建描述符模型，后续可以应用在对三位点乃至多位点催化剂脱氢描述符的研究中。

(3) 对于本文中所涉及到的四类双位点单原子催化剂材料，后续可从实验角度对其脱氢性能进行验证。

(4) 本文主要针对双位点单原子催化剂对  $\text{MgH}_2$  表面的脱氢过程展开，后续可以进一步研究  $\text{MgH}_2$  内部  $\text{H}$  原子如何扩散至表面并脱离的过程。

(5) 本文研究得到了针对  $\text{MgH}_2$  表面脱氢催化性能优异的双位点单原子催化剂，后续可以应用到  $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  等更多性能优异的固态储氢材料，研究相关催化剂对其它类型固态储氢材料是否也具有较好的性能。

## 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] 丁朝, 杨维结, 霍开富.  $\text{LiBH}_4$  储氢热力学和动力学调控[J]. 化学进展, 2021, 33(9): 1586.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Ball M, Wietschel M. The future of hydrogen—opportunities and challenges[J]. International journal of hydrogen energy, 2009, 34(2): 615-627.
- [8] Hunt J D, Zakeri B, de Barros A G, et al. Buoyancy Energy Storage Technology: An energy storage solution for islands, coastal regions, offshore wind power and hydrogen compression[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 40: 102746.
- [9] Lv Y, Geng X, Luo W, et al. Review on influence factors and prevention control technologies of lithium-ion battery energy storage safety[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108389
- [10] Pasquini L, Sakaki K, Akiba E, et al. Magnesium-and intermetallic alloys-based hydrides for energy storage: modelling, synthesis and properties[J]. Progress in Energy, 2022, 4(3): 032007.
- [11] Zhang X L, Liu Y F, Zhang X, et al. Empowering hydrogen storage performance of  $\text{MgH}_2$  by nanoengineering and nanocatalysis[J]. Materials Today Nano, 2020, 9: 100064.
- [12] Schlapbach, Louis, and Andreas Z. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. nature, 2001, 353-358.
- [13] Nemukula E, Nemanwele F. Metal Hydrides for Sustainable Hydrogen Storage: A Review[J]. International Journal of Energy Research, 2025, 2(1): 6300225.

- [14] Zhang H, Zheng X, Wang T, et al. Significantly improved hydrogen desorption property of  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  alloy modified with Ni-Al nanocrystalline[J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 29-32.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Ma L P, Kang X D, Dai H B, et al. Superior catalytic effect of  $\text{TiF}_3$  over  $\text{TiCl}_3$  in improving the hydrogen sorption kinetics of  $\text{MgH}_2$ : Catalytic role of fluorine anion[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(7): 2250-2258.
- [18] Liu Y, Du H, Zhang X, et al. Superior catalytic activity derived from a dual-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  precursor towards the hydrogen storage reaction of magnesium hydride[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(4): 705-708.
- [19] Huang X, Fan X, Zhang W, et al. Transition metal (Co, Ni) nanoparticles wrapped with carbon and their superior catalytic activities for the reversible hydrogen storage of magnesium hydride[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(5): 4019-4029.
- [20] Zhang Q, Zang L, Huang Y, et al. Improved hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$  with Ni-based compounds[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 24247-24255.
- [21] Mao J, Guo Z, Yu X, et al. Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and Co-catalyzed  $\text{MgH}_2$ [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2010, 35(10): 4569-4575.
- [22] Ismail M, Mustafa N S, Ali N A, et al. The hydrogen storage properties and catalytic mechanism of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -doped  $\text{MgH}_2$  composite system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(1): 318-324.
- [23] Sazelee N A, Idris N H, Din M F M, et al. Synthesis of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  by solid state method and its effect on hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20853-20860.
- [24] Zhang X, Leng Z, Gao M, et al. Enhanced hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$  catalyzed with carbon-supported nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 398: 183-192.
- [25] Liang, Guo X, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2$ -Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 292.1-2: 247-252.

- [26] Kammerer, Jochen A, et al. Stabilizing  $\gamma$  -  $\text{MgH}_2$  at nanotwins in mechanically constrained nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33.11: 2008259.
- [27] Hanada, Nobuko, Takayuki I, and Hironobu F. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride  $\text{MgH}_2$  prepared by mechanical milling[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109.15: 7188-7194.
- [28] Sugai, Cody, et al. Kinetic enhancement of direct hydrogenation of  $\text{MgB}_2$  to  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  upon mechanical milling with THF,  $\text{MgH}_2$ , and/or Mg[J]. *ChemPhysChem*, 2019, 20.10: 1301-1304.
- [29] Konarova, Muxina, et al. Effects of nano-confinement on the hydrogen desorption properties of  $\text{MgH}_2$ [J]. *Nano Energy*, 2013, 2.1: 98-104.
- [30] Iyakutti K, et al. Effects of nanostructures on the hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$ -A first principles study[J]. *Computational Condensed Matter*, 2022, Matter 30: e00643.
- [31] Qiao, Botao, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using  $\text{Pt}_1/\text{FeO}_x$ [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3.8: 634-641.
- [32] 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.
- [33] Dong S, Li C, Lv E, et al.  $\text{MgH}_2$ /single-atom heterojunctions: effective hydrogen storage materials with facile dehydrogenation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(37): 19839-19851.
- [34] Cao L, et al. Identification of single-atom active sites in carbon-based cobalt catalysts during electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(2): 134-141.
- [35] Wang Y, et al. Theoretically revealing the activity origin of the hydrogen evolution reaction on carbon-based single-atom catalysts and finding ideal catalysts for water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(45): 24362-24372.
- [36] Hu J, et al. Carbon-based single atom catalysts for tailoring the ORR pathway: a concise review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(44): 24803-24829.
- [37] Zhang L, Yu F, et al. Carbon-based catalysts for selective electrochemical nitrogen-to-ammonia conversion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(23): 7687-7703.
- [38] Wang Q, et al. N-doped graphene-supported diatomic Ni-Fe catalyst for synergistic oxidation of CO[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125.10: 5616-5622.

- [39] Fang, Cong, et al. Synergy of dual-atom catalysts deviated from the scaling relationship for oxygen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2023, 14.1: 4449.
- [40] Jia C, et al. Toward rational design of dual-metal-site catalysts: catalytic descriptor exploration[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12.6: 3420-3429.
- [41] Li Y F, Chen C, Cao R, et al. Dual-atom Ag<sub>2</sub>/graphene catalyst for efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118747
- [42] Ding T, Liu X K, Tao Z N, et al. Atomically precise dinuclear site active toward electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(30): 11317-11324.
- [43] Chai Y, Chen S, Chen Y, et al. Dual-atom catalyst with N-colligated Zn<sub>1</sub>Co<sub>1</sub> species as dominant active sites for propane dehydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 146(1): 263-273.
- [44] Ren W H, Tan X, Yang W F, et al. Isolated diatomic Ni-Fe metal nitrogen sites for synergistic electroreduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 6972-6976.
- [45] Fang C, et al. Synergy of dual-atom catalysts deviated from the scaling relationship for oxygen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4449.
- [46] 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<sub>2</sub> Dehydrogenation[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(28): e202320151.
- [47] Zhang X, Ju S, Li C, et al. Atomic reconstruction for realizing stable solar-driven reversible hydrogen storage of magnesium hydride[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2815.
- [48] Wang V, Xu N, Liu J, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. *Computer Physics Communications*, 2021, 267: 108033.
- [49] Momma K, Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2008, 41(3): 653-658.
- [50] Yi W, Tang G, Chen X, et al. qvasp: A flexible toolkit for VASP users in materials simulations[J]. *Computer Physics Communications*, 2020, 257: 107535.
- [51] Van Rossum G, Drake Jr F L. *Python Tutorial*[J]. 1995.

- [52] Wellendorff J, Silbaugh T L, Garcia-Pintos D, et al. A benchmark database for adsorption bond energies to transition metal surfaces and comparison to selected DFT functionals[J]. *Surface Science*, 2015, 640: 36-44.
- [53] Zheng H, Li H, Song W, et al. Calculations of hydrogen associative desorption on mono-and bimetallic catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(22): 12028-12037.
- [54] Becke A D, Johnson E R. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction[J]. *The Journal of chemical physics*, 2005, 122(15): 154104.
- [55] Kubaib A, Imran P M, Basha A A. Applications of the Vienna Ab initio simulation package, DFT and molecular interaction studies for investigating the electrochemical stability and solvation performance of non-aqueous NaMF<sub>6</sub> electrolytes for sodium-ion batteries[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2022, 1217: 113934.
- [56] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9901-9904.
- [57] Henkelman G, Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9978-9985.
- [58] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953.
- [59] Artmann K. Zur quantentheorie der gewinkelten valenz, i. mitteilung: Eigenfunktion und valenzbetätigung des zentralatoms[J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1946, 1(8): 426-432.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] Hughbanks T, Hoffmann R. Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: metal-metal bonding in extended systems[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(11): 3528-3537.
- [63] Hoffmann R. An extended Hückel theory. I. hydrocarbons[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, 39(6): 1397-1412.
- [64] Hoffmann R, Lipscomb W N. Theory of polyhedral molecules. I. Physical factorizations of the secular equation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 36(8): 2179-2189.

- [65] Dronskowski R, Bloechl 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.
- [66] Maintz S, Deringer V L, Tchougréeff A L, et al. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane - wave based DFT[Z]. *Wiley Online Library*. 2016: 1030-1035.
- [67] Bligaard T, Nørskov J K, Dahl S, et al. The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis[J]. *Journal of catalysis*, 2004, 224(1): 206-217.
- [68] Dong S, Li C, Wang J, et al. The “burst effect” of hydrogen desorption in MgH<sub>2</sub> dehydrogenation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(42): 22363-22372.
- [69] Dong S, et al. Facile dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> enabled by  $\gamma$ -graphyne based single-atom catalyst[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 74: 109484.
- [70] Ye J H, Zhao Y J, Fang Y X, et al. Hydrogen adsorption, dissociation, and diffusion on high-index Mg (1013) and their comparisons with Mg (0001): A systematic first-principles study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(10): 4897-4906.
- [71] Wang J, Han B, Zeng Z, et al. Understanding the dehydrogenation properties of Mg(0001)/MgH<sub>2</sub>(110) interface from first principles[J]. *Materials Reports: Energy*, 2024, 4(1): 100254.
- [72] Zhang J, Dou Y, Zheng Y. Twin-boundary segregation energies and solute-diffusion activation enthalpies in Mg-based binary systems: a first-principles study[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 80: 17-20.
- [73] Dun C, Jeong S, Kwon D H, et al. Hydrogen storage performance of preferentially oriented Mg/rGO hybrids[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(7): 2963-2971.
- [74] Han Z, Chen H, Zhou S. Dissociation and diffusion of hydrogen on defect-free and vacancy defective Mg(0001) surfaces: A density functional theory study[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394: 371-377.
- [75] Wu G, Zhang J, Wu Y, et al. The effect of defects on the hydrogenation in Mg(0001) surface[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 46-51.
- [76] Wang Z, Guo X, Wu M, et al. First-principles study of hydrogen dissociation and diffusion on transition metal-doped Mg(0001) surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 40-45.
- [77] Han Z, Wu Y, Yu H, et al. Location-dependent effect of nickel on hydrogen dissociation and diffusion on Mg(0001) surface: Insights into hydrogen

- storage material design[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(6): 1617-1630.
- [78] Banerjee S, Pillai C G S, Majumder C. First-principles study of the H<sub>2</sub> interaction with transition metal (Ti, V, Ni) doped Mg(0001) surface: implications for H-storage materials[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(17).
- [79] Tao S X, Notten P H L, Van Santen R A, et al. DFT studies of hydrogen storage properties of Mg<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>[J]. *Journal of alloys and Compounds*, 2011, 509(2): 210-216.
- [80] Yu H, Bennici S, Auroux A. Hydrogen storage and release: Kinetic and thermodynamic studies of MgH<sub>2</sub> activated by transition metal nanoparticles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(22): 11633-11641.
- [81] Liu B, Zhang B, Chen X, et al. Remarkable enhancement and electronic mechanism for hydrogen storage kinetics of Mg nano-composite by a multi-valence Co-based catalyst[J]. *Materials Today Nano*, 2022, 17: 100168.
- [82] Yu H, Bennici S, Auroux A. Hydrogen storage and release: Kinetic and thermodynamic studies of MgH<sub>2</sub> activated by transition metal nanoparticles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(22): 11633-11641.
- [83] Zhang J, Li Z, Wu Y, et al. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(1): 408-428.
- [84] Ma Z, Zhang Q, Panda S, Zhu W, Sun F, Khan D, et al. In situ catalyzed and nanoconfined magnesium hydride nanocrystals in a Ni-MOF scaffold for hydrogen storage. *Sustainable Energy & Fuels* 2020, 4(9): 4694-4703.
- [85] Ma Z, Panda S, Zhang Q, Sun F, Khan D, Ding W, et al. Improving hydrogen sorption performances of MgH<sub>2</sub> through nanoconfinement in a mesoporous CoS nano-boxes scaffold. *Chemical Engineering Journal* 2021, 406: 126790
- [86] Ma Z, Zhang Q, Zhu W, et al. Nano Fe and Mg<sub>2</sub>Ni derived from TMA-TM (TM= Fe, Ni) MOFs as synergetic catalysts for hydrogen storage in MgH<sub>2</sub>[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(5): 2192-2200.
- [87] Bolarin J A, Zou R, Li Z, et al. Recent path to ultrafine Mg/MgH<sub>2</sub> synthesis for sustainable hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 251-274.
- [88] Wang L, Zhang L, Lu X, et al. Surprising cocktail effect in high entropy alloys on catalyzing magnesium hydride for solid-state hydrogen storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142766.

- [89] Singh P K, Shinzato K, Gi H, et al. Systematic study on catalysis of group 4–6 element oxide for magnesium hydride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170630.
- [90] Yao P, Jiang Y, Liu Y, et al. Catalytic effect of Ni@rGO on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(2): 461-471.
- [91] Zhang L, Zhao C, Wu F, et al. Carbon-wrapped Ti-Co bimetallic oxide nanocages: Novel and efficient catalysts for hydrogen storage in magnesium hydride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 952: 170002.
- [92] Xu C, Lin H J, Liu J, et al. Improved hydrogen absorption/desorption properties of MgH<sub>2</sub> by Co-catalyzing of YH<sub>2</sub> and Co@C[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(26): 7709-7714.
- [93] Mehrabi M, Rajabi M, JamalHosseinipour S. Effect of Tantalum Oxide Addition on Hydrogen Treatment of Magnesium Hydride Nano-Composite Produced by Mechanical Alloying[J]. *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, 2020, 31(2).
- [94] Zhang J, Hou Q, Chang J, et al. Improvement of hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub> by MnMoO<sub>4</sub> rod composite catalyst[J]. *Solid State Sciences*, 2021, 121: 106750.
- [95] Zeng L, Lan Z, Li B, et al. Facile synthesis of a Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>@C composite using cation exchange resin as an efficient catalyst to improve the kinetic properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(12): 3628-3640.
- [96] Da Conceição M O T, Brum M C, Dos Santos D S. The effect of V, VCl<sub>3</sub> and VC catalysts on the MgH<sub>2</sub> hydrogen sorption properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: S101-S104.
- [97] Gao S, Wang H, Wang X, et al. MoSe<sub>2</sub> hollow nanospheres decorated with FeNi<sub>3</sub> nanoparticles for enhancing the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154631.
- [98] Zhang L, Cai Z, Yao Z, Ji L, Sun Z, Yan N, et al. A striking catalytic effect of facile synthesized ZrMn<sub>2</sub> nanoparticles on the de/rehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7(10): 5626-5634.
- [99] Yang X, Hou Q, Yu L, Zhang J. Improvement of the hydrogen storage characteristics of MgH<sub>2</sub> with a flake Ni nano-catalyst composite[J]. *Dalton transactions* 2021, 50(5): 1797-1807.
- [100] Hou Q, Zhang J, XinTao G, Xu G, Yang X. Synthesis of low-cost biomass charcoal-based Ni nanocatalyst and evaluation of their kinetic enhancement

- of MgH<sub>2</sub>[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, 47(34): 15209-15223.
- [101] Liang H, Xie Z, Zhao R, Wen X, Hong F, Shi W, et al. Facile synthesis of nickel-vanadium bimetallic oxide and its catalytic effects on the hydrogen storage properties of magnesium hydride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, 47(77): 32969-32980.
- [102] Ren L, Zhu W, Zhang Q, Lu C, Sun F, Lin X, et al. MgH<sub>2</sub> confinement in MOF-derived N-doped porous carbon nanofibers for enhanced hydrogen storage[J]. *Chemical Engineering Journal* 2022, 434: 134701.
- [103] Zhang L, Yu H, Lu Z, Zhao C, Zheng J, Wei T, et al. The effect of different Co phase structure (FCC/HCP) on the catalytic action towards the hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub>[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2022, 43: 343-352.
- [104] Fu Y, Zhang L, Li Y, Guo S, Yu Z, Wang W, et al. Catalytic effect of MOF-derived transition metal catalyst FeCoS@C on hydrogen storage of magnesium[J]. *Journal of Materials Science & Technology* 2023, 138: 59-69.
- [105] Guemou S, Gao D, Wu F, Zheng J, Wei T, Yao Z, et al. Enhanced hydrogen storage kinetics of MgH<sub>2</sub> by the synergistic effect of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Dalton Transactions* 2023, 52: 609-620.
- [106] Zhang J, Hou Q, Liu Y, Yang X. A fancy hydrangea shape bimetallic Ni-Mo oxide of remarkable catalytic effect for hydrogen storage of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2023, 118: 393-406.
- [107] Kumar S, Singh A, Tiwari GP, Kojima Y, Kain V. Thermodynamics and kinetics of nano-engineered Mg-MgH<sub>2</sub> system for reversible hydrogen storage application[J]. *Thermochimica Acta* 2017, 652: 103-108.
- [108] Shi X, Li Y, Zhang S, et al. Precious trimetallic single-cluster catalysts for oxygen and hydrogen electrocatalytic reactions: Theoretical considerations[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 8042-8050.
- [109] Xu N, et al. PdNi biatomic clusters from metallene unlock record - low onset dehydrogenation temperature for bulk - MgH<sub>2</sub>[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(38): 2303173.
- [110] Jeon H, Chung Y M. Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd/C catalysts: Effect of metal and support properties on the catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 212-222.

- [111] Zhao Z, Zhou W, Lin D, et al. Construction of dual active sites on diatomic metal (FeCo-N/C<sub>x</sub>) catalysts for enhanced Fenton-like catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121256.
- [112] Gao Z, Sun Y, Li M, et al. Adsorption sensitivity of Fe decorated different graphene supports toward toxic gas molecules[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 351-359.
- [113] Gibbs G V, Cox D F, Ross N L, et al. Comparison of the electron localization function and deformation electron density maps for selected earth materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(44): 10022-10027.
- [114] Liu T, Zhang T, Zhang X, et al. Synthesis and hydrogen storage properties of ultrafine Mg-Zn particles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(5): 3515-3520
- [115] Cohen I, Huang Y, et al. Pearson correlation coefficient[M]. *Noise Reduction in Speech Processing*, 2009, 1-4.
- [116] Jon F, et al. Reaction mechanisms, kinetics, and improved catalysts for ammonia synthesis from hierarchical high throughput catalyst design[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(8): 1124-1134.
- [117] Liang H, et al. Facile synthesis of nickel-vanadium bimetallic oxide and its catalytic effects on the hydrogen storage properties of magnesium hydride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(77): 32969-32980.
- [118] Wang Z, et al. In situ formed ultrafine NbTi nanocrystals from a NbTiC solid-solution MXene for hydrogen storage in MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14244-14252.
- [119] Gao D, et al. Graphene-loaded nickel– vanadium bimetal oxides as hydrogen pumps to boost solid-state hydrogen storage kinetic performance of magnesium hydride[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(8): 2645-2657.
- [120] Zang J, et al. Ni, beyond thermodynamic tuning, maintains the catalytic activity of V species in Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> doped MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(13): 8341-8349.
- [121] Zhang J, et al. Catalytic effect and mechanism of NiCu solid solutions on hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Renewable Energy*, 2020, 154: 1229-1239.
- [122] Cheng H, et al. Boosting low-temperature de/re-hydrogenation performances of MgH<sub>2</sub> with Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported by mesoporous carbon[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 10777-10787.

- [123] Zhang H, et al. Effect of bimetallic nitride NiCoN on the hydrogen absorption and desorption properties of MgH<sub>2</sub> and the catalytic effect of in situ formed Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>Co phases[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 965: 171431.
- [124] Xing X, et al. Hierarchical structure carbon-coated CoNi nanocatalysts derived from flower-like bimetal MOFs: enhancing the hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub> under mild conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(12): 4825-4837.
- [125] Liu M, et al. Facile synthesis of Co/Pd supported by few-walled carbon nanotubes as an efficient bidirectional catalyst for improving the low temperature hydrogen storage properties of magnesium hydride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5277-5287.
- [126] Ren S, et al. An improved hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub> enabled by core-shell structure Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 892: 162048.
- [127] Liu J, et al. Synergistic effect of rGO supported Ni<sub>3</sub>Fe on hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub>[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(33): 16622-16633.
- [128] Guemou S, et al. Exceptional catalytic effect of novel rGO-supported Ni-Nb nanocomposite on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 172: 83-93.
- [129] Wang, Ying, et al. Bimetallic NiCo functional graphene: an efficient catalyst for hydrogen - storage properties of MgH<sub>2</sub>[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2014, 9(9): 2576-2583.
- [130] Zhang J, et al. A fancy hydrangea shape bimetallic Ni-Mo oxide of remarkable catalytic effect for hydrogen storage of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 118: 393-406.
- [131] Chen Y, et al. MOF-derived Ni<sub>3</sub>Fe/Ni/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C for enhanced hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 101: 333-344.
- [132] Liu G, Wang L, Hu Y, et al. Enhanced catalytic effect of TiO<sub>2</sub>@rGO synthesized by one-pot ethylene glycol-assisted solvothermal method for MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881: 160644.
- [133] Chen L, Sui J, Waterhouse G I N, et al. Fe<sub>0.64</sub>Ni<sub>0.36</sub>@ C and Mo<sub>2</sub>C@C heterojunction embedded in N-doped carbons as microwave absorbers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170820.
- [134] Lu X, Zhang L, Yu H, et al. Achieving superior hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> by the effect of TiFe and carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130101.

- [135] Daulbayev C, Lesbayev B, Bakbolat B, et al. A mini-review on recent trends in prospective use of porous 1D nanomaterials for hydrogen storage[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2022, 39(1): 52-61.
- [136] Hong F F, Shi W T, Zhao R L, et al. Improvement in hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub> by vanadium doped with ZIF-8 derived a single-atom catalyst V–N–C[J]. Rare Metals, 2024, 43(6): 2623-2635.
- [137] Han C, Qin Y, Fu H, et al. Cu<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bimetallic catalyst collaboratively improves the hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub>[J]. Available at SSRN 5061389.
- [138] Liu M, Xiao X, Zhao S, et al. ZIF-67 derived Co@CNTs nanoparticles: remarkably improved hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> and synergetic catalysis mechanism[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(2): 1059-1069.
- [139] Huang T, Zhao Y, Wang B, et al. MOFs derived Ni-Mn bimetal nanocatalysts with enhanced hydrogen pump effect for boosting hydrogen sorption performance of MgH<sub>2</sub>[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2024.
- [140] Comanescu C. Graphene Supports for Metal Hydride and Energy Storage Applications [J]. Crystals, 2023, 13: 878.
- [141] Zhang Y, Zheng J, Lu Z, et al. Boosting the hydrogen storage performance of magnesium hydride with metal organic framework-derived Cobalt@Nickel oxide bimetallic catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 52: 161-171.
- [142] Xu Y, Xiao H, Xu J, et al. NiPd Nanoparticles Deposited on CeO<sub>2</sub> Nanorods as Catalysts for Enhancing Hydrogen Storage in MgH<sub>2</sub>[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(23): 27426-27435.

## 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] Lijun Fang, ChenKai Liu, Yonghong Feng, Zefan Gao, Shilong Chen, Mingye Huang, Han Ge, Linbin Huang, Zhengyang Gao, Weijie Yang\*.Size-dependent nanoconfinement effects in magnesium hydride, International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 96: 783-793. 除导师外第四作者。
- [2] Zhengyang Gao, Yixiao Sun, Ziwei Miao, Yuanzheng Qu, Xiang Li, Shilong Chen, Weijie Yang\*.Promotion mechanism of SO<sub>2</sub> on the catalytic oxidation of NO by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(2): 115439. 除导师外第五作者。

## 致谢

时光如白驹过隙，站在毕业的门槛回望，最珍贵的收获是这一路同行的温暖。在此谨以朴素文字，向那些托起我求学时光的人们郑重致谢。

春晖寸草，难报万一，感谢父母的养育之恩。二十余年求学路，是你们用最深沉的爱筑起港湾，让我得以心无旁骛地追寻知识。是你们日复一日的操持供养我和弟弟都进入理想的学校成为一名硕士研究生。你们或许不懂何为学术，却用最朴实的行动教会我坚持的意义。

师恩如霖，润物无声，感谢导师杨维结副教授的悉心栽培。从文献研读到框架搭建，从课题探讨到行文规范，您总能为我拨开迷雾。您严谨的治学态度与开放包容的学术胸襟，让我领悟到真正的学者风范。特别感谢您在疫情期间仍坚持线上指导，凌晨回复的信息里承载着沉甸甸的师者匠心。

同舟共济，幸甚至哉，感谢室友刘晨凯、高航、王向仁的并肩前行。晨凯的规律作息为我树立榜样，高航的乐观幽默常化解焦虑，向仁的科研思维让研究事半功倍。那些围坐夜话的时光，那些相伴出游的回忆，都是青春最鲜活的注脚。感谢同门甘志冉、李翔、师瑞阳、刘鑫塬、黄明烨、葛晗、杨龙飞、高天祥、孙逸啸、魏子涵、刘飞洋、陈雨涛、孙婷婷的陪伴。无论是课题上的思维碰撞，还是研究时的资源共享，亦或是低谷时的真诚鼓励，是你们的陪伴让这段旅程不再孤单。感谢刘昊、陈刘刚、贾振贺、周炳辉等师兄的宝贵经验，从论文写作到职业选择，都为我点亮了前行的明灯。

纸短情长，唯以此刻的铭记作为对这段时光最好的致敬。愿将收获的每一份善意继续传递，让温暖如星火永续。

## 附录

附表 1 MgH<sub>2</sub> 储放氢过程相关理论计算文献数据汇总

序号	反应能垒 (eV)	反应焓变 (eV)	体系	文献
1	0.12	-0.73	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
2	0.80	0.02	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
3	0.89	0.30	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
4	0.75	-0.49	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
5	0.65	-0.08	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
6	0.37	-0.35	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
7	0.42	-0.13	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
8	0.74	0.36	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
9	0.83	0.39	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
10	0.79	0.14	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
11	0.46	0.15	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
12	0.51	-0.36	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
13	1.23	0.56	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
14	0.79	0.23	MgH <sub>2</sub> (迁移)	[68]
15	2.52	2.49	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
16	2.54	2.33	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
17	1.51	0.95	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
18	1.21	0.99	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
19	1.27	0.93	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
20	1.06	0.69	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
21	1.25	0.79	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
22	1.32	0.81	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
23	1.20	0.85	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
24	1.41	0.80	MgH <sub>2</sub> (脱氢)	[68]
25	1.69	1.52	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
26	1.55	1.43	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
27	1.57	1.36	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
28	1.27	0.80	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
29	1.51	1.09	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
30	1.31	1.01	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
31	2.19	1.83	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
32	1.91	1.71	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
33	2.35	2.22	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
34	2.16	1.94	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
35	2.13	1.75	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
36	2.23	1.92	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
37	1.75	1.55	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
38	1.99	1.52	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
39	2.06	1.51	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
40	1.95	1.45	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
41	1.42	1.36	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
42	1.46	1.21	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
43	1.35	1.12	MgH <sub>2</sub> /DAC	-

附录表 1 (续表)

序号	反应能垒 (eV)	反应焓变 (eV)	体系	文献
44	1.56	1.29	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
45	2.19	2.07	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
46	1.22	0.95	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
47	1.38	0.89	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
48	1.27	1.22	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
49	1.83	1.79	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
50	1.76	1.62	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
51	1.17	0.91	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
52	1.36	0.99	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
53	1.64	1.60	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
54	1.52	1.28	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
55	1.37	0.95	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
56	1.47	1.27	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
57	1.39	1.15	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
58	1.41	1.34	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
59	1.45	1.09	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
60	2.18	1.90	MgH <sub>2</sub> /DAC	-
61	1.22	0.91	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
62	1.71	1.53	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
63	1.66	1.56	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
64	1.76	1.65	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
65	1.56	0.64	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
66	2.25	1.80	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
67	2.91	2.38	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
68	2.69	1.86	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
69	2.60	2.02	MgH <sub>2</sub> /SAC	[33]
70	2.07	1.95	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
71	1.90	1.69	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
72	1.55	0.81	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
73	1.82	1.59	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
74	2.27	2.18	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
75	1.89	1.75	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
76	2.36	2.17	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
77	2.09	1.88	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
78	2.11	2.02	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
79	2.27	2.07	MgH <sub>2</sub> /TM (脱氢)	[46]
80	2.30	2.23	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
81	1.54	0.34	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
82	1.12	0.29	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
83	0.79	0.63	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
84	1.27	1.08	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
85	0.84	-0.16	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
86	2.43	1.57	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
87	1.41	0.58	MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	[69]
88	-0.13	0.63	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]
89	-0.25	0.65	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]
90	-0.26	0.59	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]
91	-0.26	0.61	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]

附录表 1 (续表)

序号	反应能垒 (eV)	反应焓变 (eV)	体系	文献
92	-0.29	0.60	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]
93	0.07	0.77	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]
94	-0.15	0.71	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[70]
95	0.04	0.82	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[71]
96	0.12	0.87	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[71]
97	0.06	0.85	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[71]
98	0.38	1.17	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
99	0.53	1.27	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
100	0.53	1.30	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
101	0.30	1.11	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
102	0.44	1.18	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
103	0.30	1.13	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
104	0.34	1.19	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
105	0.33	1.11	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
106	0.21	0.99	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
107	0.43	1.12	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
108	0.26	1.07	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
109	0.51	1.22	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
110	0.34	1.04	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
111	0.15	0.83	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
112	0.38	1.13	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
113	-0.26	0.53	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
114	-0.15	0.58	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
115	-0.12	0.64	MgH <sub>2</sub> (储氢)	[72]
116	0.26	0.97	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[76]
117	0.29	0.8	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[76]
118	0.12	0.56	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[76]
119	0.22	0.78	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[77]
120	-0.77	0.04	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[77]
121	-0.77	0.05	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[78]
122	-0.78	0.05	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[79]
123	-0.67	0.11	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[79]
124	-0.70	0.19	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[80]
125	-0.68	0.21	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[80]
126	-0.63	0.14	MgH <sub>2</sub> /TM (储氢)	[81]
127	0.28	0.74	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[74]
128	0.07	0.61	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[74]
129	0.16	0.72	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[74]
130	0.25	0.67	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[74]
131	-0.51	0.42	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[75]
132	0.21	0.98	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[75]
133	0.39	1.18	MgH <sub>2</sub> /空位缺陷	[75]
134	0.25	0.8	MgH <sub>2</sub> /rGO	[73]
135	-0.25	0.55	MgH <sub>2</sub> /rGO	[73]
136	0.35	1.02	MgH <sub>2</sub> /rGO	[73]
137	-0.01	0.52	MgH <sub>2</sub> /rGO	[73]
138	-0.08	0.48	MgH <sub>2</sub> /rGO	[73]

附表 2 本文主要符号对照表

符号	含义
MgH <sub>2</sub>	氢化镁
DFT	密度泛函理论
SACs	单原子催化剂
GY-SACs	石墨炔单原子催化剂
DSACs	双位点单原子催化剂
TM-doping	过渡金属原子掺杂体系
rGO	还原氧化石墨烯
MgH <sub>2</sub> /SAC	由 MgH <sub>2</sub> (110)与单原子催化剂构建的异质结材料
MgH <sub>2</sub> /GY-SAC	由 MgH <sub>2</sub> (110)与石墨炔单原子催化剂构建的异质结材料
MgH <sub>2</sub> /DSAC	由 MgH <sub>2</sub> (110)与双位点单原子催化剂构建的异质结材料
M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> -N <sub>8</sub> -C	四缺位掺杂八个 N 原子的石墨烯负载两个过渡金属原子 M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 的双位点单原子催化剂 (M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 间距为 4.05Å)
M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> -N <sub>7</sub> -C	四缺位掺杂七个 N 原子的石墨烯负载两个过渡金属原子 M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 的双位点单原子催化剂 (M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 间距为 3.12Å)
M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> -N <sub>6</sub> -C	四缺位掺杂六个 N 原子的石墨烯负载两个过渡金属原子 M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 的双位点单原子催化剂 (M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 间距为 2.20Å)
M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> -N <sub>6</sub> -C(s)	四缺位掺杂六个 N 原子的石墨烯负载两个过渡金属原子 M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 的双位点单原子催化剂 (M <sub>1</sub> 和 M <sub>2</sub> 间距为 2.24Å)
BEP	Brønsted-Evans-Polanyi 概念
ΔH	MgH <sub>2</sub> 相关体系储放氢过程的反应焓变
E <sub>a</sub>	MgH <sub>2</sub> 相关体系储放氢过程的反应能垒
T <sub>onset</sub>	MgH <sub>2</sub> 相关体系的起始脱氢温度
COHP	晶体轨道哈密顿布局
ICOHP	基于特定能量范围内的 COHP 积分值
Q <sub>M</sub>	双位点单原子催化剂双金属活性位点电荷转移量
VP	双位点单原子催化剂双金属活性位点价电子数
X <sub>S</sub>	双位点单原子催化剂的系统电负性

## 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	材料科学与工程
答辩委员 1	郭世海	教授级高工	钢铁研究总院功能材料研究所	材料科学与工程
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	材料科学与工程
答辩委员 3	李媛	教授	燕山大学环境与化学工程学院	材料科学与工程
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	动力工程及工程热物理