

华北电力大学

学术硕士学位论文

氢在 TiFe 晶粒与晶界的传输微观机理及其
动力学预测模型

**Microscopic mechanism and kinetic prediction
model of hydrogen transport in TiFe grains and
grain boundaries**

李翔

2025 年 6 月

国内图书分类号：TB3
国际图书分类号：620

学校代码：10079
密 级：公开

学术硕士学位论文

氢在 TiFe 晶粒与晶界的传输微观机理及其 动力学预测模型

硕 士 研 究 生：李翔

导 师：杨维结副教授

申 请 学 位：工学硕士

学 科 专 业：动力工程及工程热物理

所 在 院 系：能源动力与机械工程学院

答 辩 日 期：2025年6月

授 予 学 位 单 位：华北电力大学

Classified Index: TB3

U.D.C: 620

Thesis for the Master Degree

Microscopic mechanism and kinetic prediction model of hydrogen transport in TiFe grains and grain boundaries

Candidate:	Li Xiang
Supervisor:	Prof. Yang Weijie
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Speciality:	Power Engineering and Engineering Thermophysics
School:	School of Energy Power and Mechanical Engineering
Date of Defence:	June, 2025
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《跨维度碳基-氮化硼纳米结构的热整流调控》，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：李翔

日期：2025年5月30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：李翔

日期：2025年5月30日

导师签名：杨维结

日期：2025年5月30日

摘要

氢能高效安全的储存是推动氢能产业发展的关键环节。金属氢化物储氢方式因其具有体积储氢密度高、操作条件安全的优点，逐渐成为固态储氢领域的研究热点。在各种固态储氢材料中，TiFe 合金凭借 105 kg/m^3 的体积储氢密度、室温下储放氢以及低成本的优势，受到广泛的关注。然而，TiFe 合金易中毒失活、活化困难等问题阻碍了其实际应用发展。针对这一问题，研究发现 TiFe 合金活化过程中因颗粒细化、掺杂改性等处理方式，导致合金表面产生的晶界结构能够促进 TiFe 合金的储氢动力学性能。然而，当前关于晶界结构对 TiFe 合金储氢过程的调控作用和晶界表面的微观传输机理研究仍较为匮乏。

因此，本文围绕着氢气分子在 TiFe 晶粒和晶界表面的微观传输机理展开研究。根据重合位置点阵理论构建了 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 两种倾斜对称晶界模型，以及与其晶格取向一致的 TiFe (110) 晶粒表面作为对比模型。采用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 计算了氢气分子在三种表面上吸附、解离、浸入、迁移的完整微观传输过程。通过分析晶粒和晶界表面上氢气分子吸附特性和动力学机制，揭示了晶界结构对氢气传输动力学的促进作用。研究了掺杂金属元素对 TiFe 晶界面氢气传输过程决速步能垒的调控作用，并基于 BEP (Brønsted-Evans-Polanyi relation) 关系建立了决速步能垒的动力学预测模型，从而为 TiFe 合金储氢性能优化提供了理论指导。

首先，利用 DFT 计算方法，系统地研究了氢气分子、氢原子在 TiFe 晶粒和晶界表面上的吸附特性。讨论了氢气分子和氢原子在三种表面上的吸附位点、吸附能以及不同覆盖度下，晶粒和晶界表面氢原子平均吸附能、自由能的变化情况。研究发现表面 Ti 位点对氢气分子的吸附能力较强，氢气分子在其上方吸附时，存在一种稳定的中间吸附态。然而氢气分子在 Fe 位点上不存在中间吸附态且吸附作用较弱。其中， $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面上 T1 位点对氢气分子吸附作用最强，吸附能为 -0.32 eV 。氢原子在三种表面上均发生化学吸附。相对于 (110) 晶粒表面， $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面提供了更丰富的吸附位点。其表面上 H3 位点吸附氢原子最稳定，吸附能为 -3.3 eV 。对吸附构型进行电子结构分析，探究了吸附作用强弱差异的深层次原因。此外，在表面覆盖度低于 0.5 时，氢原子倾向于优先吸附在 $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面上。

然后，结合过渡态理论和 DFT 计算方法，探究了氢气分子在晶粒和晶界表面上解离、浸入和迁移机理。基于氢原子吸附位点和溶解位点类型，讨论了

在三种表面上可能形成的十一种解离末态和体相内十九种溶解位点。随后，计算并讨论了氢气分子吸附解离、氢原子穿过表层原子浸入体相以及氢原子在体相迁移的九条完整反应路径。结果表明，浸入过程是反应路径的关键决速步，能垒变化范围为 0.93~2.03 eV。其中浸入过程的最优路径为 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面上第四条反应路径，浸入能垒为 0.93 eV。通过电子密度分析发现， $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面上的低电子密度区域能够降低氢原子穿越表层原子受到的空间位阻，促进表面浸入过程的发生。

最后，根据 BEP 关系的思想框架，确立了解离、浸入和迁移过程反应能垒的描述符，并建立了简单的动力学预测模型。通过微观动力学分析，探究了反应路径决速步骤“浸入过程”的反应活性，揭示其反应活性趋势。浸入过程的反应活性随着浸入位点氢原子溶解能的增加而增强。随后，针对浸入过程的最优路径，选取第三周期九种过渡金属进行掺杂改性。结果表明，掺杂 V、Cr、Ni 可以有效降低最优路径的浸入能垒，分别降低至 0.89、0.8 和 0.77 eV。通过将 DFT 计算得到的掺杂浸入能垒与预测模型结果进行对比，验证了动力学预测模型的准确性，表明该预测模型具有良好的普适性。

关键词： TiFe；储氢；晶界；密度泛函理论；微观机理；

Abstract

Efficient and safe storage of hydrogen energy is a key link in promoting the development of the hydrogen energy industry. The metal hydride hydrogen storage method has gradually become a research hotspot in the field of solid-state hydrogen storage, due to its high volumetric capacity and safe operating conditions. Among various solid-state hydrogen storage materials, TiFe alloy has attracted widespread attention due to its high volumetric hydrogen storage density (105 kg/m^3), hydrogen absorption and desorption at room temperature, and low cost. However, TiFe alloys are prone to poisoning, deactivation, and exhibit poor activation behavior, which hinder their practical application. In response to this issue, research has found that the grain boundary formed on the surface of TiFe alloys during the activation process can promote their hydrogen storage kinetics. These structures are typically induced by treatment methods such as particle refinement and doping modification. However, there is still a lack of research on the influence of grain boundary on the hydrogen storage process of TiFe alloys and the microscopic transport mechanism on grain boundary surfaces.

This study focuses on the microscopic transport mechanism of hydrogen molecules on the surface of TiFe grains and grain boundaries. Two tilted symmetric grain boundary models, TiFe $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ and $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$, were constructed based on the coincidence site lattice theory. The TiFe (110) grain surface with a consistent lattice orientation was used as a comparative model. The complete microscopic transport process of hydrogen molecules adsorbed, dissociated, immersed, and migrated on three surfaces was investigated using density functional theory (DFT). By analyzing the adsorption characteristics and kinetic mechanisms of hydrogen molecules on grain and grain boundary surfaces, the promoting effect of grain boundary on hydrogen transport kinetics was revealed. Furthermore, the regulatory effect of doped metal elements on the rate determining step energy barrier during hydrogen transport at the TiFe crystal interface was systematically studied. A kinetic energy barrier prediction model based on the Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) relationship was established, providing theoretical guidance for optimizing the hydrogen storage performance of TiFe alloys.

The first part of this work systematically investigates the adsorption characteristics of hydrogen molecules and hydrogen atoms on TiFe grain and grain boundary surfaces using DFT calculation. The adsorption sites and adsorption energies on three surfaces were analyzed. And the changes in average

adsorption energy and free energy under different coverages. The results indicate that the Ti sites on TiFe surface have a strong adsorption capacity for hydrogen molecules. A stable intermediate adsorption state was observed during hydrogen molecules adsorb above them. However, hydrogen molecules do not exist in an intermediate state at the Fe site on TiFe surface and have weak adsorption. Among the studied surfaces, the T1 site on the $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ grain boundary surface has the strongest adsorption effect on hydrogen molecules, with an adsorption energy of -0.32 eV. Hydrogen atoms are chemisorbed on all three surfaces. Compared to the (110) grain surface, the $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ grain boundary surface provides more abundant adsorption sites. The H3 site on this surface demonstrates the most stable adsorption of hydrogen atoms, with an adsorption energy of -3.3 eV. Electronic structure analysis was conducted on the adsorption configuration to explore the underlying reasons for the strength of adsorption. In addition, when the surface coverage is less than 0.5, hydrogen atoms tend to preferentially adsorb on the surface of $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ and $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ grain boundary.

Subsequently, by combining transition state theory and DFT calculation methods, the dissociation, penetration, and migration mechanisms of hydrogen molecules on grain and grain boundary surfaces were explored. Based on the types of hydrogen atom adsorption sites and solution sites, eleven dissociation final states and nineteen solution sites were analyzed across the three surfaces. Then, nine reaction pathways were calculated and discussed, including the adsorption and dissociation of hydrogen molecules, the penetration of hydrogen atoms through the surface into the bulk phase, and the migration of hydrogen atoms in the bulk phase. The results indicate that the penetration process is the rate-determining step of the reaction pathway, with an energy barrier variation range of 0.93-2.03 eV. The optimal path for the penetration process is the fourth reaction path on the $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ grain boundary, with an energy barrier of 0.93 eV. The electron density analysis reveals that the low electron density region on the $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ grain boundary can reduce the spatial hindrance for hydrogen atoms crossing the surface layer, thereby facilitating the penetration process.

Finally, based on the conceptual framework of BEP relationship, energy barriers descriptors for the dissociation, penetration, and migration processes were established, and a simple kinetic prediction model was developed. Through microkinetic analysis, the reaction activity of the rate-determining step in the reaction pathway was explored, revealing its reaction activity trend. The reactivity of the penetration process increases with the increase of the solution energy of hydrogen atoms at the penetration site. Then, nine transition metals

from the fourth period were selected for doping based on the optimal path for the penetration process. The results indicate that doping with V, Cr, and Ni can effectively reduce the penetration energy barrier of the optimal path, reducing it to 0.89, 0.8, and 0.77 eV, respectively. By comparing the doping penetration energy barrier calculated by DFT with the predicted model results, the accuracy of the kinetic prediction model was verified, indicating that the prediction model has good universality.

Keywords: TiFe ; Hydrogen storage ; Grain boundary ; Density functional theory ; Micro-mechanism

摘要	I
Abstract	I
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 TiFe 合金储氢研究现状	4
1.2.1 实验方面研究进展.....	5
1.2.2 理论计算方面研究进展.....	7
1.3 本文研究内容	9
第 2 章 研究方法	11
2.1 研究理论.....	11
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理	11
2.1.2 Kohn-Sham 方程.....	12
2.2 计算方法.....	12
2.2.1 计算软件及计算参数	12
2.2.2 模型选择	13
2.2.3 计算公式	17
2.3 本章小结.....	18
第 3 章 氢气在 TiFe 晶粒和晶界表面的吸附特性	19
3.1 氢气分子在晶粒和晶界表面的吸附特性	19
3.1.1 氢气分子在 TiFe (110) 表面的吸附特性.....	19
3.1.2 氢气分子在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 晶界面的吸附特性.....	21
3.1.3 氢气分子在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (112) 晶界面的吸附特性.....	24
3.2 氢原子在晶粒和晶界表面的吸附特性	26
3.2.1 氢原子在不同表面上的吸附位点	26
3.2.2 氢原子在 TiFe (110) 表面的吸附特性	28
3.2.3 氢原子在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 晶界面的吸附特性	30
3.2.4 氢原子在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (112) 晶界面的吸附特性	34
3.2.5 覆盖度对不同表面氢原子吸附能的影响	37
3.3 本章小结.....	41
第 4 章 氢气在 TiFe 晶粒和晶界表面微观传输机理	43
4.1 晶粒和晶界表面解离末态、浸入和迁移位点汇总	43
4.1.1 解离末态汇总	43

4.1.2 浸入、迁移位点汇总	47
4.2 氢气在 TiFe (110) 表面上的解离、浸入和迁移	51
4.2.1 反应路径一	52
4.2.2 反应路径二	54
4.3 氢气在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 晶界面上的解离、浸入和迁移	55
4.3.1 反应路径一	56
4.3.2 反应路径二	57
4.3.3 反应路径三	58
4.3.4 反应路径四	60
4.4 氢气在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (112) 晶界面上的解离、浸入和迁移	61
4.4.1 反应路径一	61
4.4.2 反应路径二	63
4.4.3 反应路径三	64
4.4.4 反应路径四和五	66
4.5 路径总结及电子结构分析	67
4.5.1 路径总结	67
4.5.2 电子结构分析	70
4.6 本章小结	72
第 5 章 TiFe 表面微观传输的动力学预测模型	74
5.1 BEP 比例关系	74
5.2 微观动力学模型与分析	76
5.3 浸入过程最优路径的掺杂改性研究	78
5.3.1 掺杂模型构建	78
5.3.2 反应路径分析	80
5.3.3 动力学能垒预测	82
5.4 本章小结	86
第 6 章 结论与展望	88
6.1 结论	88
6.2 展望	89
参考文献	90
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	97
致谢	98
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	99

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

氢能，作为传统能源的一种替代能源，具有清洁无污染、能量密度大(142 MJ/kg)等优势，正逐步成为全球能源转型的主要载体之一（见图 1-1）。作为能源，氢的优势十分突出。一是，氢元素分布广泛，约占宇宙物质总量的 81.75%，在地球水体中储量也极为丰富；二是，氢气的燃烧热值高，达到焦炭的 4.5 倍^[1]；三是，氢气燃烧的产物只有水，对环境不产生二次污染。可持续生产的氢能源是应对气候变化的全球性解决方案。以绿色电力、绿色氢气等零排放的一次、二次能源载体取代目前化石能源主导地位，能够实现能源系统的逐步脱碳。

在我国“碳达峰、碳中和”战略目标的时代背景下，氢能作为连接化石能源与可再生能源之间的桥梁，不可或缺的关键角色。其产业链的开发既有助于提高可再生能源的消纳能力，又能满足跨季节、跨地区的储能需求。同时，氢能产业的发展也需要以“双碳”目标为导向，发挥氢能作为能源载体和工业原料的双重身份，推动工业、交通、电力部门的深度减排，构建氢—电系统的终端用能体系^[2]。

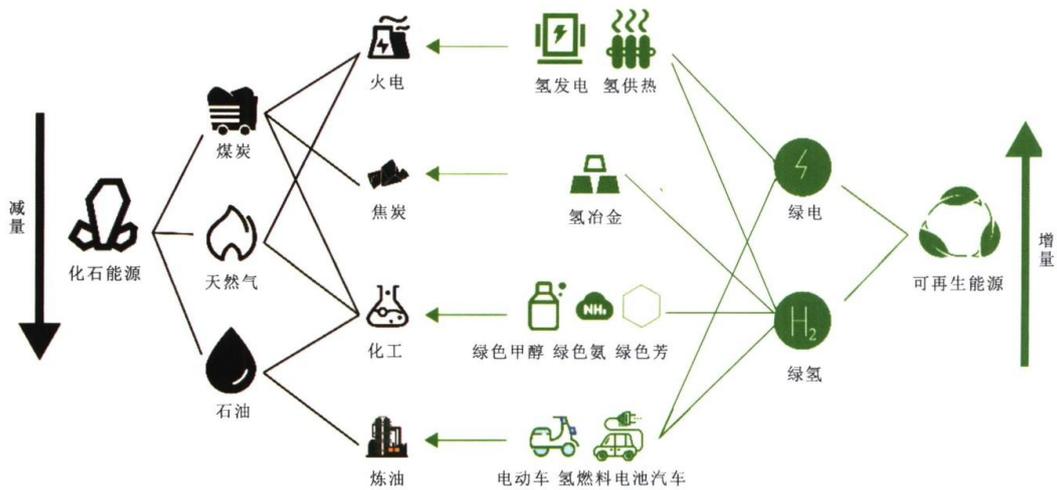


图 1-1 氢能对传统能源的替代图^[2]

氢能产业链主要包括制取、储运和利用三个关键环节。目前，在政策支持和市场需求的双重推动下，我国氢能产业正处于高速发展阶段。在能源与化工行业，氢能的制取和应用已具备成熟的技术路线。然而，由于可再生能源的间歇性和波动性，能源供应和需求之间难以同步。因此，在能源领域和工业体系

中，为移动端（公路、铁路等）和固定端（大型发电厂、工业住宅等）提供高效储存氢气的技术方案至关重要。

作为氢能产业链的中游环节，储氢技术已然成为制约氢能产业发展的关键因素。因此，开发安全、高效且经济的储氢技术始终是氢能领域研究的热点方向。根据氢的物理特性与储存特点，储氢方式主要分为：压缩气态储氢^[3]、低温液态储氢^[4]、有机液态储氢^[5]和固态储氢^[6]这四类。压缩气态和低温液态是目前两种较为成熟的传统储氢方式，但二者普遍存在能量消耗大、安全性低等问题。有机液态储氢可在常温常压下进行储放氢操作，具备较高的安全性。但是，这种方式在催化剂稳定性、反应条件以及有机物循环使用等方面操作较为复杂，尚难实现全面技术推广。相比之下，固态储氢则是通过吸附作用将氢气存储在固体材料中的技术，其储氢密度显著高于传统储氢技术，在相同条件下可达到气态储氢密度的 1000 倍^[7]。同时，固态储氢材料通常具有较为稳定的吸放氢速率，可以保证储氢过程的可控性和安全性。相较于传统储氢方式，固体储氢技术不仅储氢密度高，安全性也更好，具有广阔的应用前景。但这种储氢方式的发展和高度应用高度依赖储氢材料的开发和优化，目前仍然处于试验研究阶段。

金属氢化物储氢^[8]是一种具有广泛应用前景的固态储氢方式，因其具备体积储氢密度高、操作压力适宜、适用范围广等优势，在固态储氢领域逐渐成为研究热门方向。当氢气分子与金属合金表面接触时，二者发生氢化反应形成稳定的化学键，从而实现储氢的效果。在放氢过程中，通过外部加热和降低压力等方法，金属与氢之间的化学键断裂，使氢气得以释放。如图 1-2 所示，氢气与金属之间发生相互作用是一个复杂的过程^[9]，主要包括以下步骤：1、在外部压力下，氢气分子逐渐接近金属表面；2、在范德华力作用下，氢气分子被物理吸附于金属表面，进而被限制在其附近的微小区域内；3、在外界温度或压力作用下，物理吸附的氢气分子发生解离，并与金属结合；4、解离产生的氢原子被金属表面吸附（化学吸附），随后占据亚表层的间隙位；5、氢原子进一步扩散进入金属晶格，形成 α 相固溶体（ $H/M < 0.1$ ）；6、当存在于晶体结构中的氢原子浓度达到临界值时，形成 β 相的氢化物。

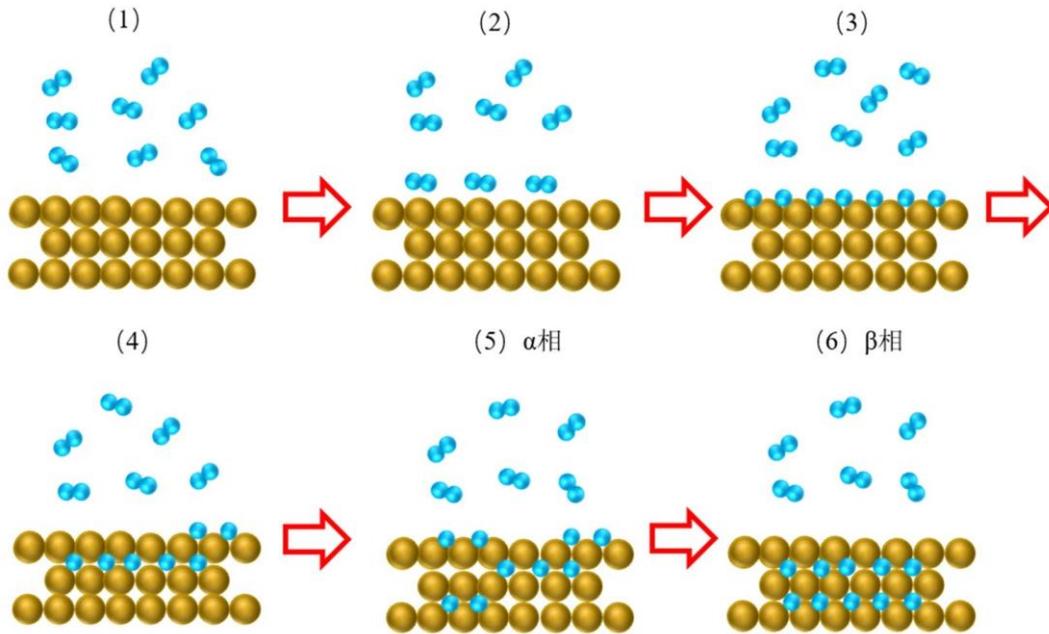


图 1-2 氢与金属相互作用示意图

储氢合金 A_mB_n 一般由两大类元素组成，其中 A 元素容易与氢发生反应生成稳定的氢化物，并释放一定的热量。B 元素本身不与氢发生反应，但在合金中起到吸放氢过程的催化作用。表 1-1 中总结了四类典型的储氢合金。第一类是以 $LaNi_5$ 为代表的稀土合金^[10]，它的理论质量储氢量为 1.4 wt%，具有室温下吸放氢、吸放氢平衡压差小、初期活化容易等优点。但是这类合金昂贵的价格成本，成为了限制其大范围应用的关键因素。为了降低成本，研究人员尝试使用 Ce、Pr 等稀土元素来取代 La，制取混合稀土合金 $MmNi_5$ 。第二类储氢合金为 AB 型 $TiFe$ ^[11]和 AB_2 ^[12]型 $ZrMn_2$ 、 $TiMn_2$ 等，其中 $TiFe$ 合金储氢量为 1.86 wt%。这类合金最大的优点是储氢量大、原料价格便宜。但其缺点是对杂质气体较为敏感，抗中毒能力弱。一般在首次储氢前需要在高温和高真空条件下进行预处理并经过多次吸放氢循环后才具备良好的储放氢性能。第三类合金为 Mg_2Ni ^[13]，该类合金具有相对吸氢量大(3.6 wt%)、原料资源丰富、价格便宜的特点。然而，该类合金需要在高温条件下才能吸放氢和活化困难等问题限制了实际的应用。

一种理想的储氢合金需要满足高储氢容量、快速的氢吸附动力学、较低的放氢温度、良好的吸放氢可逆性、稳定的循环寿命以及低价格成本等。然而，目前还没有一种材料能够满足上述所有的要求。尽管如此，不同类型的储氢合金因其独特的储氢特性，可满足实际生活中移动端或固定端的应用需求。例如， AB_2 型储氢合金 $TiMn_2$ 、 $TiCr_2$ 和 AB_5 型合金 $LaNi_5$ 已经应用于潜艇氢储罐、燃料电池叉车等移动设备；对于固定式储氢应用，储氢合金因其较高的体

积储氢密度而备受关注，适用于家庭/居民区、离网系统、备用系统和大规模季节性储能等应用场景^[14]。

表 1-1 典型储氢合金种类总结

类型	AB ₅ ^[10]	AB ₂ ^[12]	AB ^[11]	A ₂ B ^[13]
典型代表	LaNi ₅	TiMn ₂ 、ZrMn ₂	TiFe	Mg ₂ Ni
质量储氢含量	1.4%	1.8~2.4%	1.86%	3.6%
活化性能	容易活化	初期活化困难	活化困难	活化困难
吸放氢性能	室温吸放氢快	室温可吸放氢	室温吸放氢	高温下吸附氢
抗中毒性	不易中毒	一般	抗杂质气体中毒能力差	一般
价格成本	相对较高	价格便宜	价格便宜，资源丰富	价格便宜，资源丰富

1.2 TiFe 合金储氢研究现状

AB 型储氢合金的典型代表是 TiFe 合金，该合金是由美国布鲁克海文国家研究所的 Reilly 和 Wiswall 于 1974 年发现^[11]。TiFe 合金在工业应用中有很大的前景，特别适合于固定式储能系统，如可再生能源储能系统、零排放建筑、氢气压缩机等。该合金可以在室温下可逆地吸收和解吸大量的氢气，其理论吸氢容量高达 1.86 wt%，体积储氢密度为 105 kg/m³，且合金原料价格低廉^[15]。这些优点使得 TiFe 合金在储氢合金领域的关注度逐年上升，越来越多的学者加入到 TiFe 体系储氢研究中（图 1-3）。

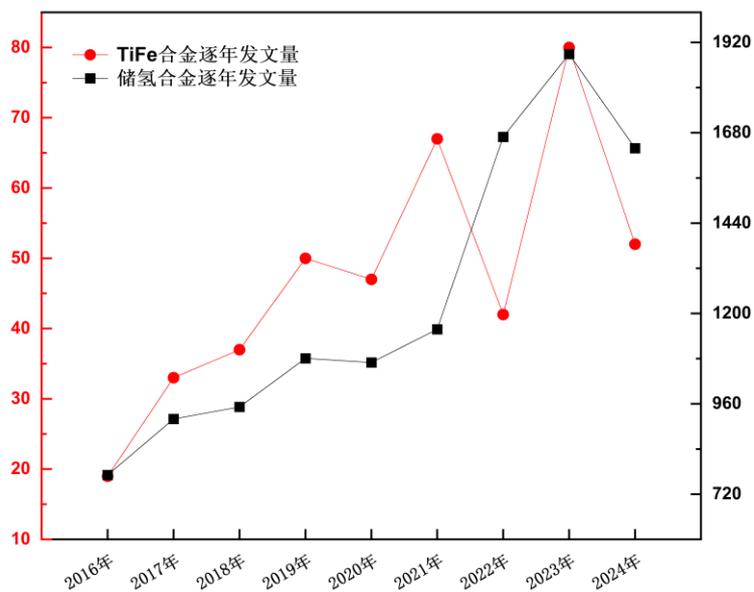


图 1-3 TiFe 年发文量与储氢合金领域总发文量统计

在加氢反应中，氢气分子在合金表面的解离是氢化过程的核心步骤。但是在氢气最初接触 TiFe 合金时，氢化反应通常不会立即发生。这是因为 TiFe 合金中的 Ti 原子优先与空气中的杂质气体结合，在表面形成致密的 TiO₂ 氧化层，导致合金失去活性，无法吸收氢气。Sandrock^[16]等发现，暴露在空气中的 TiFe 合金表面会形成一层厚度约为 20-30 nm 富氧薄膜，氧化层的成分会根据原料中的氧杂质含量、合成气氛和热处理条件的不同存在差异。目前，实验上检测得到的氧化物成分还包括 Ti₇Fe₅O₂₇^[17]、Ti₃Fe₃O₈^[18]、Ti₄Fe₂O₉^[19]等 Ti-Fe-O 三元氧化物。同时，TiFe 合金块体在常温条件下的低氢扩散系数^[20]和高断裂韧性^[21]也使得其首次吸氢变得困难。为了克服这一问题，在 TiFe 合金储氢前会对其进行活化处理，在高温 400-450°C 和氢气压力 65 bar 条件下，通过多次吸放氢循环来去除合金表面的氧化层^[22]，这一缺点也是其工业规模应用上的重大阻碍。因此，绝大多数研究都集中在了解 TiFe 合金活化机制和寻找提升其活化效率的方法。针对 TiFe 合金活化行为和提升机制的研究中，国内外研究学者在调整 Ti/Fe 原子计量比、表面掺杂元素改性、机械球磨等方面做了大量研究。

1.2.1 实验方面研究进展

在调整 TiFe 合金中 Ti 元素含量的过程中，除 TiFe 主相外，还会生成 α -Ti 或 β -Ti 等第二相。在吸氢过程中， α -Ti 或 β -Ti 相优先于 TiFe 主相和氢气反应生成 TiH、TiH₂ 等氢化物。这些第二相吸氢后产生的体积膨胀会使 TiFe 基体开裂，从而显著降低 TiFe 合金的断裂韧性。这些表面的裂纹为氢气提供了更多的渗透通道，使其更容易接触到 TiFe 表面，TiFe 合金活化性能因此得以改善。此外，这些富钛合金在首次吸氢时表现出更高的储氢容量。但是，由于钛氢化物在低温下很难分解，脱氢后 TiFe 合金中会有部分氢气残留，导致合金循环吸氢容量低于第一次活化时的水平^[23]。Lee 等^[24]研究了 Ti_{1+x}Fe (0≤x≤0.5) 合金的微观结构和吸氢动力学。X 射线衍射分析表明 Ti_{1+x}Fe 合金中同时存在 TiFe 主相和 β -Ti 相，光学显微镜观察到两者是以共晶带条的形式存在于样品表面。通过扫描电镜观察样品不同吸氢阶段的表面样貌发现，Ti_{1+x}Fe 合金样品表面的裂缝逐步增多。X 射线能谱分析样品裂缝周围化学成分发现，大裂缝周围 Ti 含量较高，而小的裂缝区域 Fe 的含量相对更高。表明大中型裂缝是 β -Ti 氢化反应产生的体积膨胀所导致，而小型裂缝的形成是因为 TiFeH、TiFeH₂。Matsumoto 等人^[25]采用原位 X 射线衍射技术研究了含有 TiFe 主相和 β -Ti 相的合金在 5 MPa 氢气压力下的氢化行为。分析发现 β -Ti 吸氢形成氢化钛要早于 TiFe 氢化，其氢化过程中产生的体积膨胀约为 30%。

Park 等人^[26]通过真空电弧熔炼的方法制备了 $\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}$ 合金，发现其形成的多相组织包括 TiFe 、 Ti_2Fe 和 Ti_4Fe 相。与 TiFe 合金活化性能对比发现， $\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}$ 合金首次吸氢不需要进行任何热处理。氧化层分析结果表明，合金表面的富钛氧化层能够改善 TiFe 基合金的活化表现。Dematteis 等人^[27]报道称 $\text{TiFe}_{0.9}$ 合金在 2.5 MPa 氢气压力、25°C 温度下能够被成功活化。虽然不同的 TiFe 基合金表现出相似的活化性能，但是其相组成却不相同。感应熔化合成的 $\text{TiFe}_{0.9}$ 合金是由 TiFe 、 $\beta\text{-Ti}$ 和 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 相组成。Huang Liu 等人^[28]采用粉末冶金法，以 Ti 和 Fe 粉末为原料，添加 TiO_2 合成了不同氧含量的 TiFe 合金，发现较高的含氧量能够提高 TiFe 合金的初始吸氢速率。氧的加入促进了 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 、 TiFe_2 和 $\beta\text{-Ti}$ 等第二相的形成。其中 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 在室温和低氢气压力的体积下即可吸收氢气，无需经过任何活化处理。 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 的氢化反应不仅促进了氢的扩散，同时由于体积膨胀形成的裂纹也暴露出更多新鲜的 TiFe 表面。综上所述，这些优先与氢气反应的第二相及其体相膨胀所导致的裂纹是提升 TiFe 合金活化性能的关键因素之一。

元素替代是用一种或多种合金元素对 TiFe 合金中 Ti 或 Fe 进行部分替换，或者直接添加至 TiFe 基体中，从而改善其储氢性能的有效手段。由于方法简单、效果显著，元素替代一直是 TiFe 领域的研究热点。多种金属元素被用于 TiFe 合金的改性研究，包括过渡金属、稀土金属等。替代元素提升合金活化性能的机制可能与其在晶界处形成的第二相密切相关。新形成的第二相不仅增强了合金表面与氢气之间的相互作用，提高了对氢气的反应活性；并且在氢化反应中因体积膨胀而产生裂纹，使得氢气更容易渗透至合金内部。Peng 等人^[29]报道了电弧熔炼制备的 $\text{TiFe}+x \text{ wt}\% \text{ZrMn}$ ($x=2, 4, 8, 12$) 合金的显微组织和储氢性能。研究发现，样品合金的首次吸氢动力学随着 ZrMn 含量的增加而加快，这是因为富锆第二相的精细分布为氢气进入 TiFe 主相提供了通道。Ha 等人^[30]研究了含少量 Ce 元素的 $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{48}\text{V}_2$ 储氢合金的储氢行为和显微组织特征。XRD 和 SEM-EBSD-TKD 技术分析得出， TiFe 基体中分散了 $\gamma\text{-Ce}$ 和氧化铈混合成分的细小球形颗粒，在吸氢初始阶段这些颗粒会在其周围诱导微小裂纹的产生，使得合金活化性能显著提高。晶界数量的增加、结构缺陷的引入和合金颗粒的细化也是 TiFe 合金首次吸氢动力学提升的重要因素。Li 等人^[31]设计的 $\text{Ti}_{1.1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ ($x=0-0.08$) 的合金，可以在 15 分钟内实现 1.81 wt% 的可逆储氢容量。Pr 含量为 0.04 的合金样品可以不经过活化处理直接吸氢。Pr 元素的加入显著细化了晶粒，引入了大量晶界和位错，提高了合金活化速率。Zhang 等人^[32]采用真空感应熔炼法制备了 $\text{Ti}_{1.1-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Sm}_x$ ($x=0-0.08$)，实验发现 Sm 元素的加入会使样品成分

中出现一个富 Sm 相，在吸氢过程中会转化为氢化物 Sm_3H_7 。同时，添加 Sm 会使合金的晶粒明显细化，有利于合金的非均相形核过程，增加了氢的扩散路径，从而改善了 TiFe 基合金的活化性能。总的来说，元素替代方法通过在 TiFe 合金中形成高活性的第二相、晶粒细化及引入缺陷等多重机制，使得 TiFe 合金首次吸氢性能得以提升。

通过晶粒细化或机械加工等技术在 TiFe 合金合成过程中对其进行微观结构改性是近年来活化性能改善的研究热点。这些技术主要包括机械球磨、高压扭转、轧制等。在处理过程中产生剧烈的塑性形变，不仅可以在 TiFe 合金的微观结构中引入非平衡相、纳米结构、晶界以及其他结构缺陷，还能有效破坏表面氧化层，暴露更多新的氢气活性反应位点，从而改善 TiFe 合金首次吸氢动力学性能。Manna 等人^[33]研究了在球磨法中添加氯化钾对 TiFe 首次吸氢动力学的影响。在经过球磨处理后，TiFe 合金在未经过热处理的情况下吸收了 1.5 wt% 的氢。通过扫描电镜观察到球磨使得合金颗粒和晶粒尺寸减小。晶粒尺寸的减小意味着晶界数量的增加，而晶界可以作为合金表面氢扩散的快速通道，从而提升 TiFe 合金的活化性能。Peng 等人^[34]报道了高温和低温球磨对 TiFe+4 wt%Zr 合金首次储氢性能的影响。发现经过球磨处理后，TiFe 合金的首次吸氢动力学得以改善，但其有效储氢容量却呈现下降趋势。动力学的改善归因于球磨处理使得晶粒尺寸减小，增强了合金表面与氢气的反应活性；储氢容量的降低是由于球磨时间过长导致晶粒过度细化，晶界数量和晶格应变的进一步增加所导致。这一现象也在 Hanada 等人^[35]研究机械球磨所制备的纳米结构 MgH_2 储氢量与晶体学性能关系时被观察到。Emami 等人^[36]对比了退火、轧制、高压扭转、球磨四种不同处理方式下，TiFe 合金晶粒尺寸和吸氢活性的关系。退火处理后的合金晶粒尺寸仍处于微米级，样品不能吸收氢气。轧制处理的样品晶粒尺寸在亚微米到微米级别之间，样品被部分活化^[37]。经过高压扭转处理的样品晶粒尺寸在亚微米到纳米之间，在大于 3 MPa 的氢压下合金能够完全活化^[38]。在球磨处理的样品中，晶粒尺寸进一步细化为纳米级，并且样品能够在低至 1 MPa 的压力下被充分活化。由此可知，TiFe 合金颗粒细化过程中所引起的结构缺陷增加、氧化层破坏都有效地增强了合金表面与氢气的反应活性，从而改善其活化动力学特性。

1.2.2 理论计算方面研究进展

根据上述实验研究结果表明，晶界在 TiFe 储氢合金的储氢过程中具有重要作用。晶界不仅是氢原子扩散的快速通道，还能通过其独特的结构缺陷和电子特性影响氢气分子的吸附、解离、扩散等行为。但是，氢气分子在合金表面

的解离、氢原子向合金块体内部的扩散以及氢化物相的成核与生长等过程，仍难以在原子层级进行实验观测。在实验层面上已有多种方法可用于分析材料氢化前后的状态变化，例如电化学^[39]、机械松弛^[40]、核磁共振^[41]和准弹性中子散射^[42]等，但这些方法大多只能提供氢化过程前后材料的信息。即便是在原位实验中，受限于氢扩散的跳跃率与实验时间尺度之间的差异，仍难以捕获氢在合金表面的扩散和氢化物的形成机制^[43]。

从这个角度来看，理论计算作为研究 TiFe 合金储氢特性的重要补充手段，在研究合金表面氢气分子、氢原子吸附，氢在块体上渗透的表面势垒，氢在体相间隙的扩散势垒等方面能够提供强大的技术支持。在 TiFe 合金储氢领域，已有大量研究学者开展了理论计算方面的研究。Kumar 等人^[44]利用密度泛函理论研究了在 TiFe (111) 表面和掺杂 3d 过渡金属的 TiFe (111) 表面上氢原子的吸附行为。发现 Co 和 V 分别是最适合掺杂在 Ti 端和 Fe 端的元素，能够增强表面对氢原子的吸附作用。Khadraoui 等人^[45]通过 SIESTA 模型框架研究了 TiFe 金属间化合物的结构、电子性质以及氢化作用下 TiFe 内部的化学相互作用。结果表明氢化物的形成是由于金属 *d* 轨道和氢 *s* 轨道的杂化完成的。同时，氢化伴随着费米能降低和费米能级态密度的增加。Izanlou 等人^[46]通过第一性原理计算研究了氢气分子在 TiFe (001)、(110)、(111) 表面的解离吸附。讨论了 TiFe 表面有利的吸附位点，并探究了氢气分子可能的解离路径。最后通过弛豫动力学和攀爬图像推进的弹力带方法对解离能垒进行了计算。Bakulin 等人^[47]通过密度泛函理论研究了氢气分子在 TiFe 合金中的扩散路径，并讨论不同金属掺杂对扩散能垒的影响。Kulkova 等人^[48]采用密度泛函的方法针对对称倾斜晶界 $\Sigma 5$ (310) 及其对应的金属表面 (310) 的金属化合物 TiM (M=Ni, Co, Pd)，研究了表面的吸氢行为以及氢在界面吸附后对合金电子特性的影响。发现在钛合金中，氢的吸附降低了格里菲斯功，有利于沿着倾斜晶界的脆性断裂。Ko 等人^[49]研究了三元合金元素在 TiFe $\Sigma 3$ [1 $\bar{1}$ 0] (111) 晶界处偏析对晶界脆化的影响，为增强 TiFe 基储氢合金的活化性能提供了理论指导。

综上所述，目前 TiFe 合金领域理论计算研究主要集中于合金表面氢的吸附和扩散行为，关于氢气分子在晶界结构上吸附解离及其扩散迁移机制的理论研究较为匮乏。然而，实验层面上研究表明，晶界作为微观结构的高能区域，对于 TiFe 活化性能提升有显著作用。因此，晶界在 TiFe 合金储氢过程中的作用尚未被充分揭示，其表面上氢气的微观传输机制仍是一个亟待研究的科学问题。

1.3 本文研究内容

本文主要研究了氢气分子在 TiFe (110) 晶粒表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 以及 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面上的微观传输机理。通过密度泛函和过渡态理论计算了氢气分子在三种表面上吸附、解离、浸入和迁移行为。通过分析晶粒和晶界表面上氢气分子吸附特性和动力学机制，揭示了晶界结构对氢气吸附特性和传输动力学的影响。此外，还研究了掺杂改性对 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面上氢原子浸入过程能垒的影响，提出了动力学能垒的预测模型，为 TiFe 合金储氢性能优化提供了理论指导。

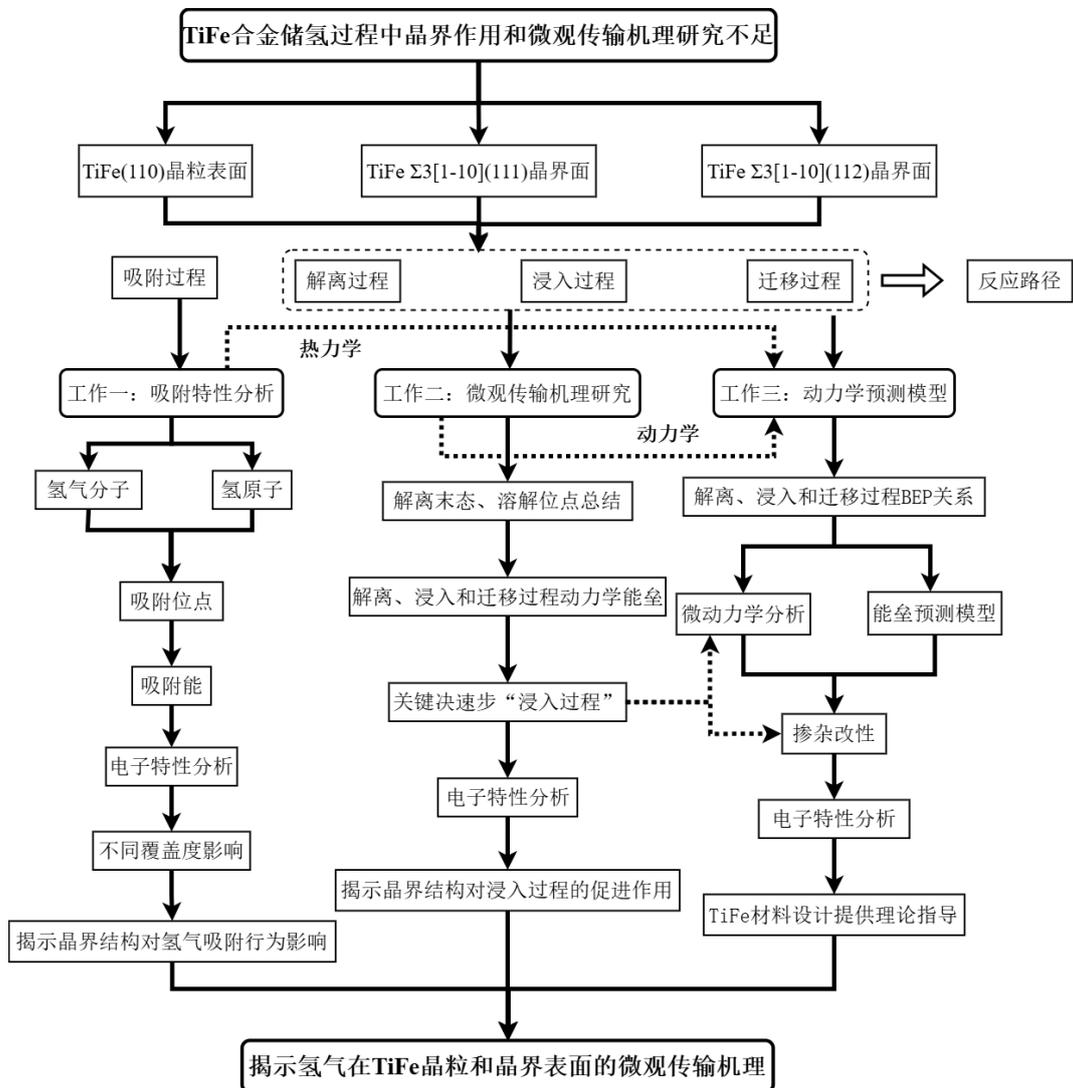


图 1-3 本文研究思路图

本文主要研究内容如下：

(1) 采用密度泛函理论计算研究了氢气分子和氢原子在 TiFe (110) 表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 以及 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面上的吸附行为。探究了氢气分

子在三种表面上的吸附位点、吸附能，分析了在不同位点上的吸附机制，并通过态密度分析了氢气分子与 Ti、Fe 原子的轨道杂化作用。接着，研究了氢原子在三种表面上吸附位点、吸附能，结合电子特性分析，探讨了不同位点吸附作用强弱差异更深层次的原因。此外，还考虑了不同覆盖度下，三种表面上氢原子平均吸附能的变化以及在 5~50 bar、300~320 K 的实际操作条件下，氢原子吸附的自由能变化情况。

(2) 根据过渡态理论和密度泛函理论，计算了氢气分子在晶粒和晶界表面上解离、浸入和迁移的九条完整反应路径。即氢气分子吸附后解离为两个氢原子的解离过程；氢原子穿过表层原子间隙，进入体相的浸入过程；氢原子向亚表层溶解位点移动的迁移过程。通过三个反应步骤动力学能垒的对比，确定了反应路径的关键决速步。同时，结合电子密度分析和态密度分析方法，探讨了晶粒和晶界表面之间的电子特性差异，以及晶界结构对决速步能垒的促进作用。

(3) 基于 BEP 关系的思想框架，确立了反应路径下解离、浸入和迁移过程反应能垒的描述符，建立了简单的动力学能垒预测模型。通过微观动力学分析，解释了决速步“浸入过程”的反应活性。同时，针对浸入反应最优路径，即 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面上第四条反应路径，进行了九种过渡金属 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 的掺杂改性，探讨了不同金属元素对浸入过程反应能垒的调控作用。最后，对比浸入能垒的 DFT 计算值和预测值，验证了动力学预测模型的准确性。

第 2 章 研究方法

随着高性能计算技术的发展，以密度泛函理论为基础的第一性原理计算为材料微观性质模拟和预测提供了可行的研究策略，从而引起研究学者的广泛关注。基于第一章所介绍研究内容，本章系统阐述了本研究所采用的理论研究方法。主要内容包括：密度泛函理论的发展背景和基础理论、理论计算软件和计算参数的介绍以及理论模型的构建思路与选取依据。

2.1 研究理论

众所周知，薛定谔（Schrödinger）方程是可以用来描述多粒子体系中微观粒子随时间变化的基本方程，如式 2-1 所示，但是想要精确求解是非常困难的。式中 r 和 R 分别表示电子的坐标和原子核的坐标， \hat{H} 为哈密顿变量， Ψ 为波函数， E 为能量。对于包含 N 个电子的体系，波函数 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 的变量维度高达 $3N$ ，计算难度程度随着电子数量增加呈指数型增长。然而，密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）通过变量降维的思路突破了这一困境。DFT 是一种处理多粒子体系的近似方法，能够研究多粒子体系基态性质。它采用将三维空间电子密度函数替换薛定谔方程中的变量波函数作为研究基本参数，从而将变量维度从 $3N$ 降至 3，很好的解决了复杂体系求解困难的瓶颈问题^[50]。

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2-1)$$

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理^[51]是密度泛函理论的两大基础理论之一，它是由霍恩伯格和科恩于 1964 年提出。该定理包含两部分，其一是多粒子体系中，除电子相互作用之外的外场势是电子密度的唯一泛函；其二是在系统粒子数不变的情况下，对于给定的外势，系统基态能量为能量泛函的全局最小值。根据 H-K 定理，多粒子体系的能量泛函表示为式 2-2。式中右边的四项依次为电子势能、动能项、电子间的库仑作用以及电子与电子间的交换关联能。

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

虽然，H-K 定理提出了通过电子密度函数来计算多粒子体系的基态能量，但是并未给出电子密度函数、动能泛函和交换关联泛函的具体表达形式，具体求解还是无法实现。

2.1.2 Kohn-Sham 方程

直到 1965 年，科恩和沈吕九提出的 Kohn-Sham 方程中，给出了 H-K 定理表达式中各项的具体描述形式^[52]。K-S 方程的提出标志着密度泛函理论进入实际应用阶段。K-S 方程的核心是将真实的相互作用多电子体系映射为一个有相同电子密度但无相互作用的虚拟多电子体系，并将两者的差异作为交换关联泛函的未知项。在以上的假设下，多电子体系的电子密度泛函通过单电子波动方程求解得出。K-S 方程的表达式为 2-3，它不仅包含了电子之间的交换相互作用，也考虑了电子的关联相互作用，所以计算结果更加准确。

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(r)] &= V(r) + V_{Coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \\ &= V(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \end{aligned} \quad (2-3)$$

2.2 计算方法

2.2.1 计算软件及计算参数

本文使用 DFT 计算软件 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 研究了 TiFe-H 体系相互作用。该软件是由维也纳大学 Hafner 小组开发的一款基于量子力学的材料模拟软件，能够用于周期性边界条件下的块体和表面晶体模型理论计算，并实现对材料的力学、光学、晶格动力学性质以及电子结构的预测。该软件在凝聚态物理、材料力学、化学等领域有着广泛的应用。本文部分数据处理采用 VASPKIT^[53]进行，它能够简单高效地调整晶体结构、进行电子特性计算分析，是一款强大的 VASP 后处理工具。本文使用了 VESTA 软件^[54]对 VASP 计算晶体模型进行构建、模型可视化、电子结构分析等。使用 P4vasp 软件对模型电子态密度进行查看、绘制。

根据已有研究表明，在计算金属表面上氢气分子与金属原子相互作用方面 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[55]具有较高的准确性，因此本文在改进的广义梯度近似函数 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 框架下，使用 PBE 泛函来处理交换关联函数。对于电子与离子之间的相互作用，本文采用投影缀加波 (PAW) 的处理方法^[56]。本文理论计算分为结构优化和能量

自洽计算两部分。结构优化计算的目的是对原子位置进行弛豫迭代，得到系统能量最低的稳定构型。本研究结构优化收敛标准为，两原子之间的最大单位受力不超过 0.02 eV/\AA ，能量收敛精度为 10^{-5} eV 。能量自洽计算是在结构优化的基础上，固定体系中原子坐标，仅对体系中的电子进行调整，从而得到体系能量的最低值和电子结构信息。该过程中能量的收敛精度为 10^{-5} eV 。为了更准确地描述分子间弱相互作用，本文所有的 DFT 计算都考虑了自旋极化，并使用了 DFT-D3 方法^[57]对范德华力进行校正。在过渡态的计算中，首先使用攀爬图像推进的弹力带方法^[58, 59]（Climbing Images Nudged Elastic Band, CI-NEB）初步搜索反应路径中可能的过渡态结构，能量收敛精度为 10^{-5} eV ，力的收敛精度为 0.5 eV/\AA 。然后使用改进二聚体法^[60]（Improved Dimer Method, IDM）对 CI-NEB 搜索到的过渡态结构进行精确计算，力的收敛精度为 0.05 eV/\AA ，能量的收敛标准为 10^{-5} eV 。

2.2.2 模型选择

TiFe 合金的晶格结构为体心立方类型，采用具有 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221) 空间群对称性的 CsCl 结构。在本文中，TiFe 单胞的晶格常数为 2.945 \AA ，这与前人理论计算中使用的晶格常数一致^[46]。实验上所测得的 TiFe 合金的晶格常数为 2.972 \AA ^[61]，与本文使用的参数相近。为了验证单胞结构的稳定性，将 TiFe 单胞晶格常数同比扩大和缩小，随后进行能量自洽计算。这部分计算中，采用的 K 点为 $8 \times 8 \times 8$ ，截断能为 450 eV 。由图 2-1 可以得出，在晶格常数为 2.945 \AA 时体系能量达到最低值，后续使用该晶格参数的 TiFe 单胞进行模型构建。

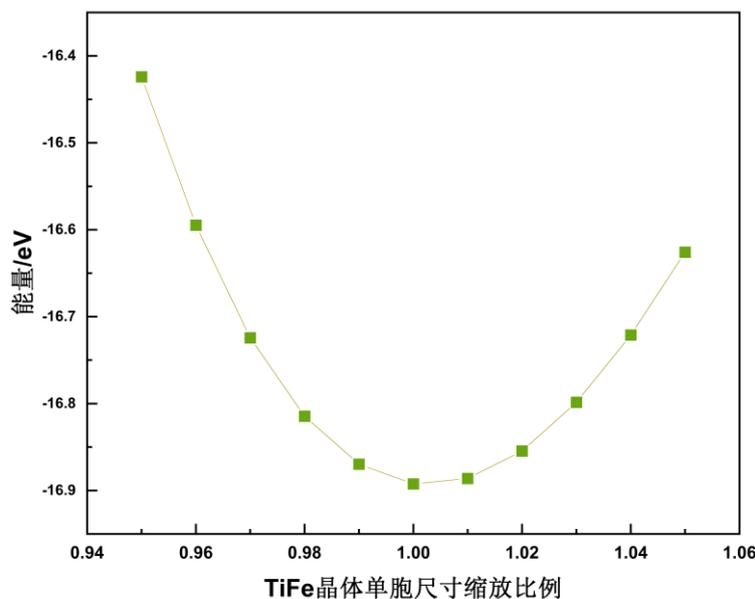


图 2-1 TiFe 单胞能量随晶格常数缩放的变化图

根据晶体结构的对称性，在 TiFe (001)，(110) 和 (111) 三种不同晶面中进行了表面能的计算，表面能计算公式^[62]表示为式 2-4。式中 $E_{[surface]}$ 是表面模型的总能量， $E_{[bulk]}$ 是单胞模型的总能量， n 为表面模型所包含的单胞模型数量， A 为表面模型的表面面积。表面能表示相对应表面的能量，表面能的大小影响着表面模型的稳定性。

$$\gamma = \frac{1}{2A} (E_{[surface]} - nE_{[bulk]}) \quad (2-4)$$

构建了 TiFe (001)、(110) 和 (111) 表面模型，并进行了 2×2 的扩胞。在模型 c 轴的方向上加入了 10 \AA 的真空层以避免周期性镜像的相互作用。图 2-2 为三个表面模型的示意图，模型的原子数量均为 72 个。由于 TiFe (001) 和 (111) 表面模型不同层之间的元素组成不同，所以分别构建了 Ti 终端和 Fe 终端的模型。计算这三种模型所选择的截断能为 450 eV ，结构优化计算 k 点选择为 $2 \times 2 \times 1$ 和能量自洽计算的 k 点为 $4 \times 4 \times 1$ 。

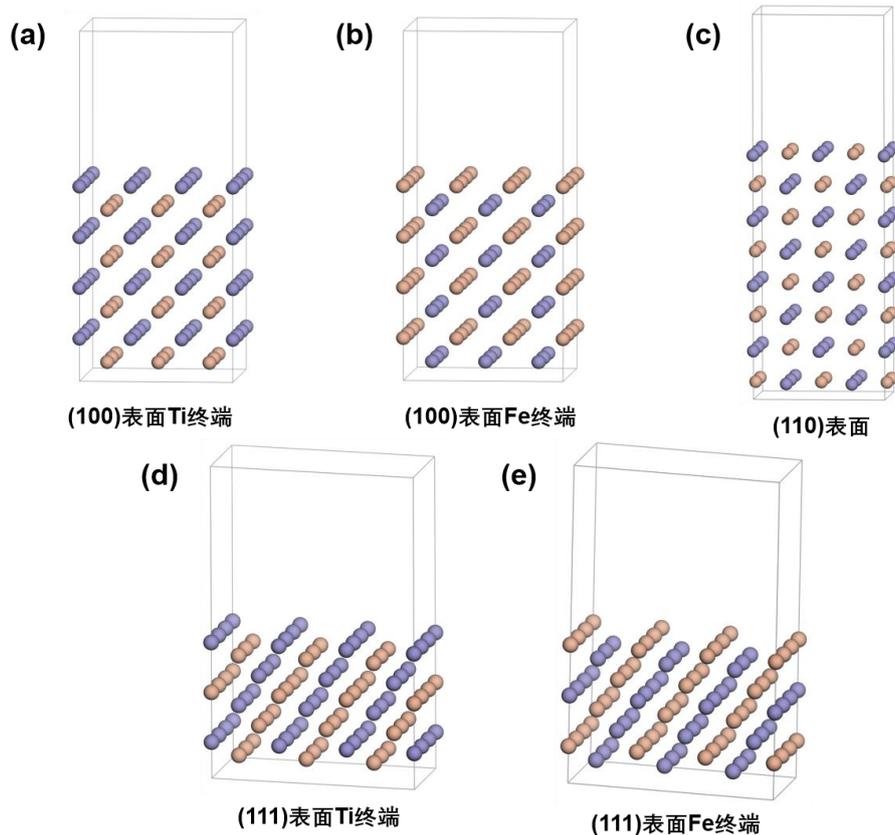


图 2-2 不同的 TiFe 表面模型图：(100) 表面 (a) Ti 终端 (b) Fe 终端；(110) 表面 (c)；(111) 表面 (d) Ti 终端 (e) Fe 终端；图中红色代表 Fe 原子，紫色代表 Ti 原子

在图 2-3 中汇总了计算得到的表面能，(100) 表面 Ti 和 Fe 终端的表面能为 0.182 和 $0.183 \text{ eV/\AA}^{-2}$ ；(110) 表面的表面能为 $0.157 \text{ eV/\AA}^{-2}$ ；(111) 表

面 Ti 和 Fe 终端的表面能均为 $0.175 \text{ eV}/\text{Å}^{-2}$ 。可以发现，(110) 表面的表面能最低。一般来说，TiFe 合金块体结构中每个原子有 8 个配位，而在 (100) 和 (111) 表面上有 4 个配位，在 (110) 表面上有 6 个配位。这意味着在形成 (001) 和 (111) 表面时，表面原子需要比 (110) 表面多断掉两个键，要消耗更多的能量，所以 (110) 表面更加稳定。因此，在后续研究中选择 TiFe (110) 表面。

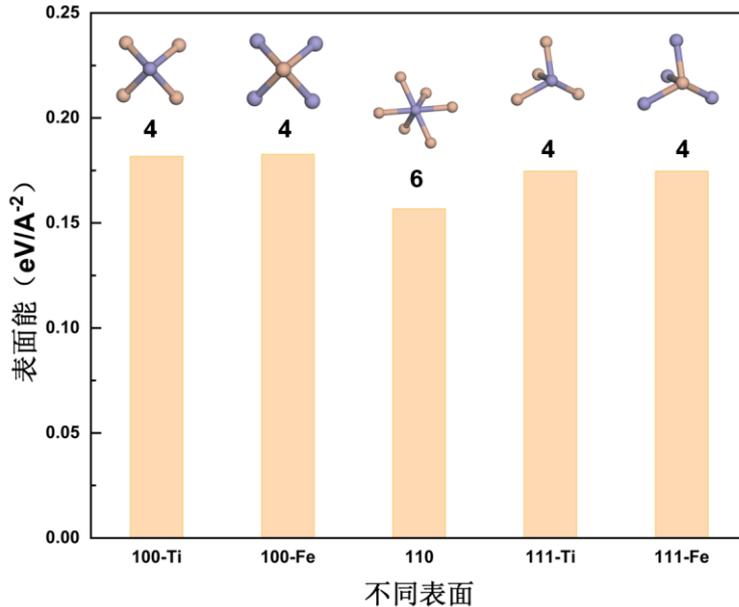


图 2-3 不同的 TiFe 表面的表面能和配位数量示意图

在理论计算研究中，重合位置点阵理论（Coincidence Site Lattice, CSL）模型已被广泛接受^[63, 64]，并且被证明是一种合理的晶界建模方法。在 CSL 模型中，相邻两晶体绕着旋转轴旋转到特定角度时，两晶体中部分原子位置会周期性重合，形成一个新的晶格，即为 CSL 点阵。该模型通过“重合位置密度”（ Σ 值）参数表征晶界模型特征。 Σ 值定义为原始晶格点数与重合位置点数的比值。因此， Σ 值越小，意味着重合位点越多，晶格结构变得有序。

构建晶界模型时，本文选择了在体心立方结构的金属体系中研究比较热门的 $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ ^[65] 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ ^[66] 两种对称倾斜晶界。主要基于其在金属材料中广泛存在、结构稳定性高，且界面原子重复周期短，便于在理论建模中有效控制模型原子数。在构建 $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界模型时，首先利用两个结构优化后的 TiFe 合金单胞模型沿着 $[1\bar{1}0]$ 轴分别切出 (111) 面和 $(11\bar{1})$ 面。随后将两个晶粒沿着 $[1\bar{1}0]$ 轴以轴对称方式的结合在一起，两晶粒之间共面的区域即为 TiFe $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界； $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界模型构建方法类似，不同之处在于，两个 TiFe 单胞模型沿着 $[1\bar{1}0]$ 轴分别切出 (112) 面和 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面。TiFe $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 表示的是一个完整晶粒受

到外部作用力使得晶粒的一部分相对于另一部分沿着 $[1\bar{1}0]$ 轴分别旋转 109.47° 和 70.53° 后得到的界面。最后，经过结构优化计算得到总能量最低，两晶粒界面间距最优的 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界模型。

在与晶界面垂直的方向，即 $[1\bar{1}0]$ 晶向上，添加了 10 \AA 的真空层，以构建两种类型晶界的表面模型，并展示在图 2-4 (b) 和 (c) 中。为了对比氢气分子在晶界面和晶粒表面分子运动特性，构建了与两种晶界模型晶格取向相同的 (110) 晶粒表面模型，如图 2-4 (a) 所示。 $\text{TiFe}(110)$ 表面模型的晶格尺寸分别为 $a=10.201 \text{ \AA}$ ， $b=14.427 \text{ \AA}$ ， $c=14.164 \text{ \AA}$ ； $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面模型的晶格尺寸分别为 $a=14.427 \text{ \AA}$ ， $b=10.201 \text{ \AA}$ ， $c=14.164 \text{ \AA}$ ； $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面模型的晶格尺寸分别为 $a=10.201 \text{ \AA}$ ， $b=14.427 \text{ \AA}$ ， $c=14.164 \text{ \AA}$ 。这三个表面模型均为三层结构，原子个数为 72 个，在后续章节中分别表示为 s1(surface model 1)、g1(grain boundary model 1)和 g2 (grain boundary model 2)。

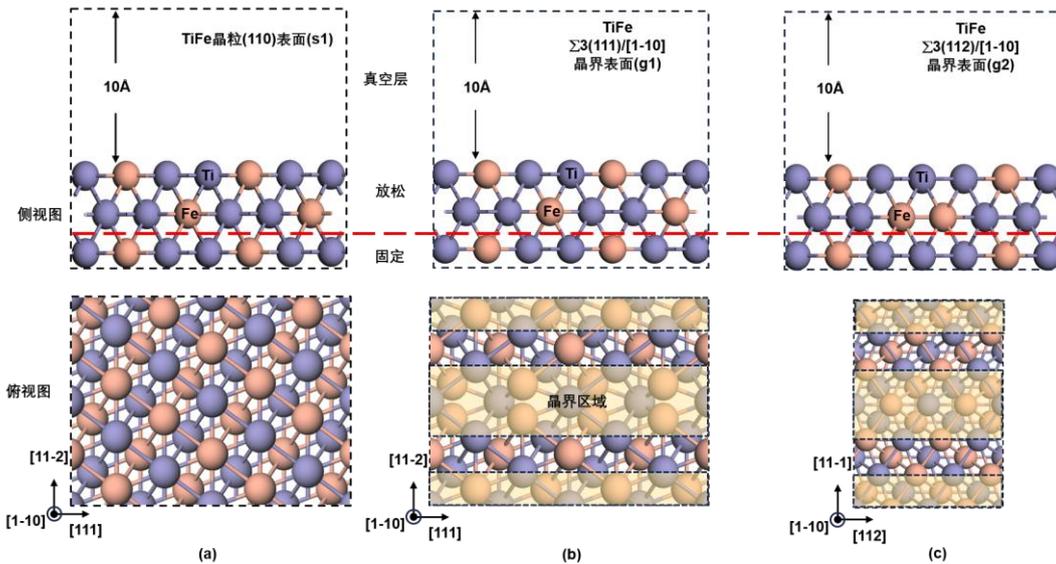


图 2-4 (a) TiFe 晶粒 (110) 表面模型；(b) $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 表面模型；(c) $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 表面模型侧视图和俯视图。

根据图 2-5 所示的截断能和 k 点测试结果，三个模型的截断能均选择 450 eV ，模型 s1 和 g2 在结构优化和能量自洽计算中的 k 点选择为 $3 \times 2 \times 1$ ，模型 g1 选择的 k 点为 $2 \times 3 \times 1$ 。为了节省计算资源，降低计算复杂性，在后续的计算中表面模型最底端一层原子被固定，其余两层原子放开。

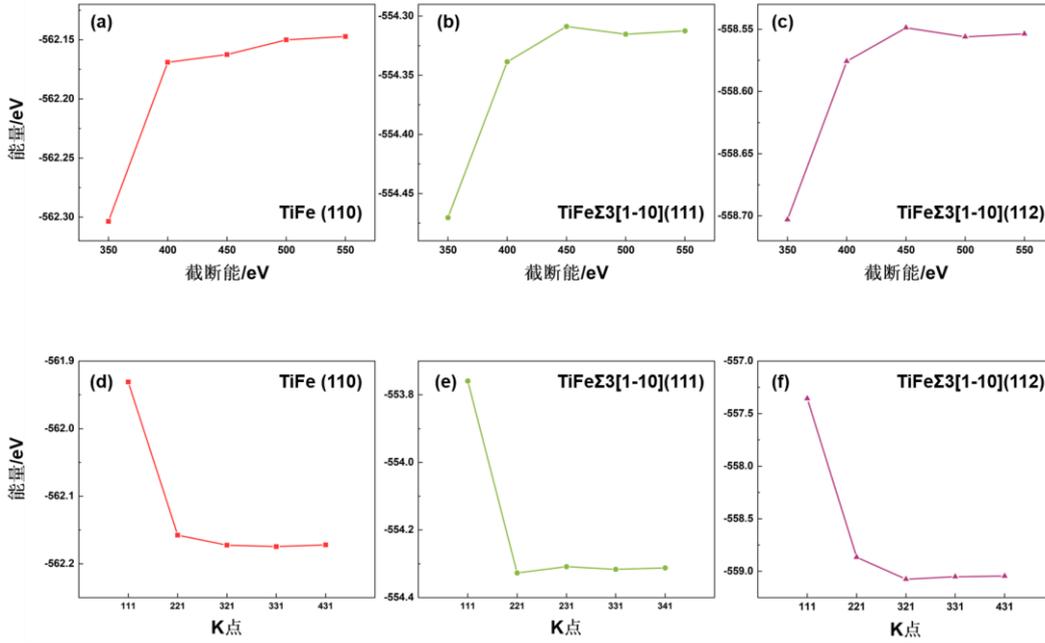


图 2-5 模型截断能测试和 K 点测试

2.2.3 计算公式

氢气分子在 TiFe 表面吸附解离的自由能变化公式表示为式 2-5，式中等号右边依次为吸附氢原子的 TiFe 表面自由能、TiFe 表面自由能、氢气分子自由能。

$$\Delta G(p, T, nH) = G_{[\text{TiFe}(\text{surface})+n\text{H}_{\text{ads}}]} - G_{[\text{TiFe}(\text{surface})]} - \frac{1}{2}nG_{[\text{H}_2]} \quad (2-5)$$

由于固相中原子受到晶格束缚，平动和转动自由度被冻结，其对自由能的运动贡献远小于气相氢气分子。因此，忽略固相的运动熵贡献，固相的自由能由 DFT 计算的总能量 E 表示，如 2-6 所示。

$$\Delta G(p, T, nH) = E_{[\text{TiFe}(\text{surface})+n\text{H}_{\text{ads}}]} - E_{[\text{TiFe}(\text{surface})]} - \frac{1}{2}nG_{[\text{H}_2]} \quad (2-6)$$

考虑气相氢气分子运动对自由能的贡献，氢气分子的自由能公式为 2-7。公式右侧依次表示 DFT 计算的氢气分子能量、运动贡献和气相的温度压力校正。其中 k_B 为玻尔兹曼常数， p_{H_2} 和 p_0 分别为氢气分压和标准压力。

$$G_{[\text{H}_2]} = E_{[\text{H}_2]} + \tilde{\mu}_{\text{H}_2} + k_B T \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_0} \quad (2-7)$$

气态氢气分子自由能公式中运动贡献项表达式为式 2-8，其中 Z 是配分函数，它进一步可分为振动项 Z_{vib} 、转动项 Z_{rot} 和平动项 Z_{trans} 。式中 h 为普朗克常数， ν 为 H-H 键的伸缩频率， I 是氢气分子的转动惯量， σ 为对称因子（氢气分子为 2）， m_{H_2} 为氢气分子质量。

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_{H_2} &= -k_B T \ln Z = -k_B T \ln (Z_{vib} + Z_{rot} + Z_{trans}^{3D}) \\
 &= -k_B T \ln \left(\left(\frac{2\sigma m_{H_2} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k_B T}{p_{H_2}} \right) - k_B T \ln \left(\frac{e^{-hv/2k_B T}}{1 - e^{-hv/k_B T}} \right) \\
 &\quad - k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)
 \end{aligned} \tag{2-8}$$

将式 2-7、2-8 带入 2-6 后得出氢气分子在 TiFe 表面吸附解离的总表达式 2-9^[67]。

$$\begin{aligned}
 \Delta G(p, T, nH) &= E_{[TiFe(surface)+nH_{ads}]} - E_{[TiFe(surface)]} \\
 &\quad - \frac{1}{2} n \left(E_{[H_2]} - k_B T \ln \left(\left(\frac{2\sigma m_{H_2} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k_B T}{p_{H_2}} \right) - k_B T \ln \left(\frac{e^{-hv/2k_B T}}{1 - e^{-hv/k_B T}} \right) - k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right) \right) \\
 &\quad - \frac{1}{2} n + k_B T \ln \frac{p_{H_2}}{p_0}
 \end{aligned} \tag{2-9}$$

2.3 本章小结

首先，介绍了本文研究所涉及的密度泛函理论，着重描述了密度泛函理论中的两大基础理论 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程。随后，针对本研究使用的理论计算软件 VASP 和后处理软件 VASPKIT、VESTA、P4vasp 进行了功能应用的简单介绍。接着，对于本文研究表面模型的选择、晶界模型构建以及 VASP 计算参数的选取做出了解释说明。最后，列举出了本文使用到的氢气分子在 TiFe 表面吸附解离的自由能变化公式。

第 3 章 氢气在 TiFe 晶粒和晶界表面的吸附特性

TiFe 合金因其体积储氢容量高、成本低廉和室温下储放氢的优势，被视为一种极具应用潜力的固态储氢材料。然而，TiFe 合金初始活化困难、易中毒失活（如氧气、二氧化碳等）的缺点是限制其在实际生产应用的关键因素。因此，研究学者采取了机械合金化、元素掺杂和热处理等方法^[68]解决 TiFe 合金的活化问题，并针对活化机制提出了不同的观点。其中，通过球磨等机械处理方法诱导 TiFe 颗粒纳米化并产生高密度晶界的方法^[69]受到广泛关注。晶界促进 TiFe 合金首次吸氢的活化机制推断也成为主流研究观点。但是，实验层面直接研究晶界结构对 TiFe 储氢过程的影响较为麻烦，尤其是晶界的精准调控和表征存在较大困难。DFT（Density Functional Theory）计算为原子层面上探究晶界面对储氢过程的影响提供了方便的研究策略。目前 TiFe 领域理论计算研究主要集中于表面，涉及晶界面的研究较为匮乏。然而，研究 TiFe 晶界面上氢气分子吸附特性可以进一步揭示晶界结构在储氢过程中的促进作用。

在第二章中，介绍了本文模型选取的依据、TiFe 晶粒和晶界表面模型的构建以及计算软件和计算参数的选择。本章采用第一性原理计算，研究了氢气分子和氢原子在 TiFe (110) 表面、TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 以及 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (112) 晶界面上的吸附行为，讨论了氢气分子和氢原子在晶粒表面和晶界面上吸附位点和吸附能的差异变化。研究了不同覆盖度下，三种表面氢原子平均吸附能、自由能的变化情况。此外，还对氢气分子、氢原子吸附构型进行电子结构分析，研究了电子结构与吸附能的关联性。

3.1 氢气分子在晶粒和晶界表面的吸附特性

3.1.1 氢气分子在 TiFe (110) 表面的吸附特性

在本节研究中，考虑了 TiFe (110) 表面氢气分子可能的高对称性吸附位点，包括顶位 (Top)、桥位 (Bridge)、洞位 (Hollow)，如图 3-1 (a) 所示。由于 TiFe (110) 表面包含 Ti 和 Fe 两种原子，因此分别将 Ti 的顶位记作 T1，Fe 的顶位记作 T2；将两个 Fe 原子距离为 2.945 Å 的洞位记作 H1，两个 Ti 原子距离为 2.945 Å 的洞位记作 H2；将 Ti 和 Fe 原子之间的桥位则记作 B。氢气分子作为线性分子，可以通过不同的取向吸附在表面位点上。如图 3-1 (b) 所示，虚线 1 表示氢气分子垂直放置，实线 2、3 表示水平放置的不同方向。计算前，氢气分子 H-H 键键长为 0.75 Å，被初始放置在距离表面位点 3 Å 的高度上。氢气分子的吸附能由公式 3-1 计算得出^[70]，其中 $E_{[surface+nH_2]}$ 是

TiFe 表面模型吸附氢气分子的总能量， $E_{[surface]}$ 是 TiFe 表面模型的总能量， n 是吸附氢气分子的个数。 $E_{[H_2]}$ 是单个氢气分子的总能量。吸附能为负值时，表明氢气分子的吸附为放热过程，即吸附是稳定的；反之，若吸附能为正值，则表明氢气分子的吸附为吸热过程，即吸附状态是不稳定的。

$$E_{ads}(H_2) = \frac{1}{n} (E_{[surface+nH_2]} - E_{[surface]} - nE_{[H_2]}) \quad (3-1)$$

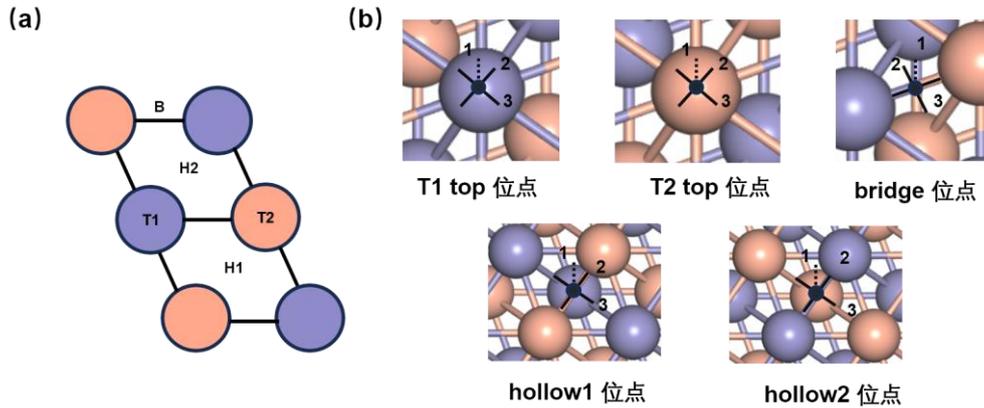


图 3-1 TiFe (110) 表面 (a) 氢气吸附位点示意图；(b) 氢气分子放置方向；图中实线表示水平方向，图中虚线表示垂直方向；图中紫色和红色分别代表 Ti 和 Fe 原子

根据式 3-1 计算了氢气分子在 TiFe (110) 表面（简称 s1）上的吸附能，结果列在表 3-1 中。可以发现，氢气分子吸附在 Fe 原子顶位 T2 和洞位 H1、H2 的吸附能在 -0.01~0 eV 范围内，但是在 Ti 原子顶位 T1 的吸附能为 -0.2 eV，明显要大于前者。从 H-H 键键长变化来看，氢气分子在 T1 位点上吸附后的键长为 0.79 Å，而在 T2、H1 和 H2 位点上吸附后的键长在 0.75 Å 左右。同时，氢气分子在 T1 位点上吸附后距离表面的垂直高度为 2.01 Å，在其他位点上吸附后距离表面的垂直距离为 3.55~3.78 Å。这些现象都表明在 s1 表面 T1 位点上的吸附机制与其他位点上的吸附机制是不同的^[71]。吸附在 Ti 位点上方时，氢气分子在位点上会存在一个稳定的中间吸附态，定义为机制一；在 Fe 位点上吸附时，氢气分子距离表面位点距离较远，仍以氢气分子的形式存在于位点上方，定义为机制二。

表 3-1 TiFe (110) 表面的氢气分子吸附能，H-H 键键长 (d_{H-H})，氢气分子中心到表面的高度 (d_{H_2-surf})

计算前的位点-放置方向	计算后的位点-吸附方向	吸附能(eV)	$d_{H-H}(\text{Å})$	$d_{H_2-surf}(\text{Å})$	数据来源
T1-1、2、3	T1-2	-0.2	0.79	2.01	This work
T1-2	T1-2	-0.16	0.75	-	Ref. ^[46]
T1-3	T1-3	-0.2	0.75	-	Ref. ^[46]
T2-1	T2-1	-0.01	0.75	3.59	This work

表 3-1 (续表)

计算前的位点-放置方向	计算后的位点-吸附方向	吸附能(eV)	$d_{H-H}(\text{Å})$	$d_{H_2-surf}(\text{Å})$	数据来源
T2-1	T2-1	-0.01	0.75	-	Ref. ^[46]
T2-2	T2-2	0.04	0.75	3.78	This work
T2-3	T2-3	0	0.75	3.61	This work
B-1、2、3	T1-2	-0.2	0.79	2.01	This work
H1-1、3	H1-1	-0.01	0.75	3.6	This work
H1-1	H1-1	0	0.75	-	Ref. ^[46]
H1-2	H1-2	0	0.75	3.55	This work
H1-2	H1-2	0.09	0.75	-	Ref. ^[46]
H2-1、2、3	H2-3	0	0.75	3.2	This work
H2-3	H2-3	-0.137	0.75	-	Ref. ^[46]

图 3-2 表示了 s1 表面吸附氢气分子的态密度和 T1、T2 两种吸附位点金属原子 d 轨道的部分态密度图。可以观察到 Ti 和 Fe 原子 d 轨道的主峰都跨越了费米能级，这表明它们均具有较强的金属性。(a) 图中 Ti 的 d 轨道与氢气分子的 s 轨道在 -8 eV 处有部分重叠，而在 (b) 图中氢气分子的态密度峰与 Fe 的 d 轨道没有明显的重叠，说明氢气分子在 Ti 位点上的相互作用显著强于 Fe 位点。这也就解释了为何氢气分子在 Ti 原子顶位上会存在一个稳定的中间吸附态。此外，在桥位上放置的氢气分子经过结构优化计算后都被吸附到相邻的 T1 位点上。综上所述，氢气分子在 s1 表面上倾向于吸附在 T1 位点上。

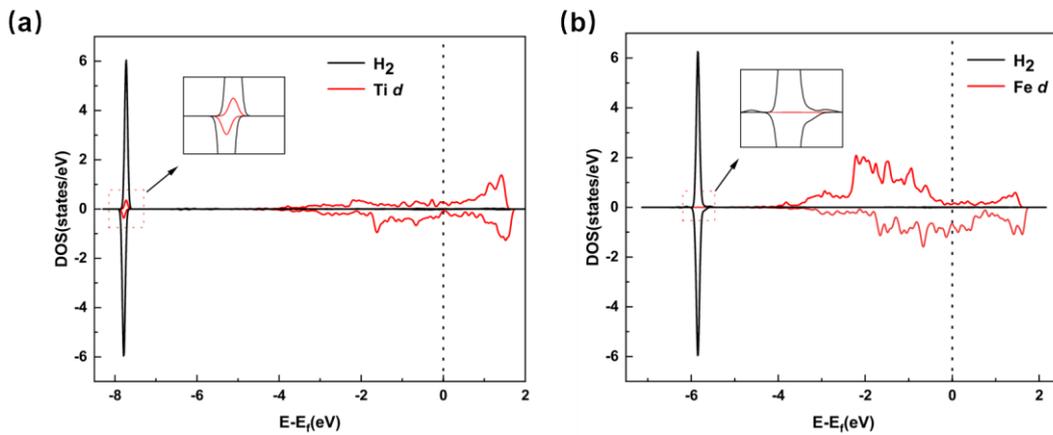


图 3-2 TiFe (110) 表面上氢气分子和不同位点金属原子 d 轨道的部分态密度图 (a) T1 位点 (b) T2 位点；图中虚线代表费米能级

3.1.2 氢气分子在 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面的吸附特性

由图 3-3 (a) 所示，本节研究中考虑了在 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面及其边缘上可能的氢气分子吸附位点，包括 Ti 原子顶位 T1、T3；Fe 原子顶位

T2、T4；桥位 B1~B4；洞位 H1~H3。同时，氢气分子在不同吸附位点中的放置方向在图 3-3 (b) 中表示，分为水平和垂直放置。

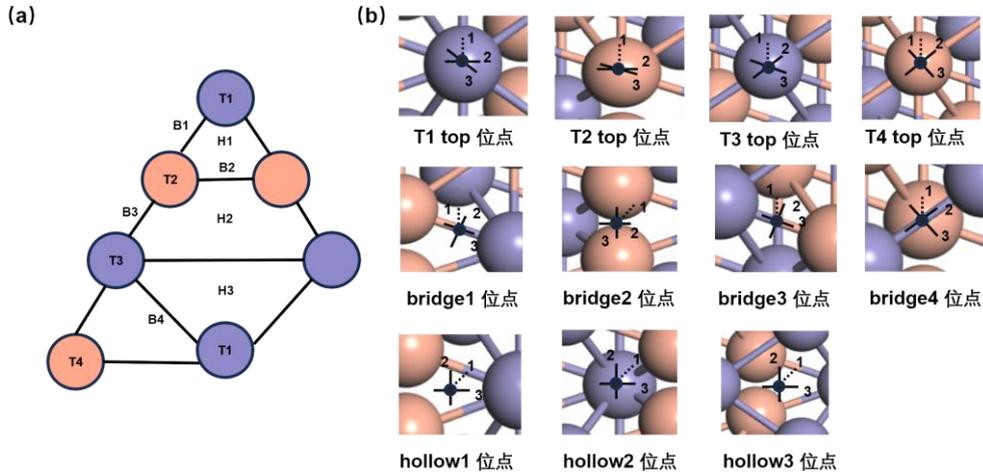


图 3-3 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 晶界面 (a) 氢气吸附位点示意图；(b) 氢气分子放置方向；图中实线表示水平方向，图中虚线表示垂直方向；图中紫色和红色分别代表 Ti 和 Fe 原子

由表 3-2 可得出，氢气分子在 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 晶界面（简称 g1）Ti 顶位 T1、T3 上的吸附能分别为-0.32、-0.26 eV，均大于 s1 表面 Ti 位点上的吸附能（-0.2 eV）。这表明 g1 晶界面上的 Ti 原子对氢气分子的反应活性高于 s1 晶粒表面。氢气分子吸附在这两个位点上，H-H 键从初始的 0.75 Å 变化为 0.8 Å 左右，氢气分子中心距离表面的高度分别为 1.95、1.97 Å。结果表明，在 g1 晶界面的 Ti 位点上，氢气分子的吸附也存在一种稳定的中间吸附态，这一现象与氢气分子在 s1 表面 Ti 原子上的吸附行为相同。对于 Fe 顶位 T2 和 T4、桥位 B2 和 B4 以及洞位 H3 位点来说，氢气分子与这些位点的相互作用较弱，吸附能变化范围为 0~-0.08 eV。氢气仍以分子的形式存在于表面位点上，距离表面的高度变化范围为 3.17~4.32 Å。

表 3-2 Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 表面的氢气分子吸附能，H-H 键键长 (d_{H-H})，氢气分子中心到表面的高度 ($d_{H2-surf}$)

计算前的位点- 放置方向	计算后的位点- 吸附方向	吸附能(eV)	$d_{H-H}(\text{Å})$	$d_{H2-surf}(\text{Å})$
T1-1、2、3	T1-3	-0.32	0.8	1.95
T2-1、2、3	T2-1	-0.08	0.75	3.65
T3-1、2、3	T3-2	-0.26	0.81	1.97
T4-1	T4-1	-0.07	0.75	3.64
T4-2	T4-2	0	0.75	4.32
T4-3	T4-3	-0.06	0.75	4.05
B1-1、2、3	T1-3	-0.32	0.8	1.95

表 3-2 (续表)

计算前的位点- 放置方向	计算后的位点- 吸附方向	吸附能(eV)	$d_{H-H}(\text{Å})$	$d_{H2-surf}(\text{Å})$
B2-1、2、3	B2-1	-0.08	0.75	3.99
B3-1、2、3	T3-2	-0.26	0.81	1.97
B4-1、2、3	B4-3	-0.07	0.75	3.17
H1-1、2、3	T1-3	-0.32	0.8	1.95
H2-1、2、3	T3-2	-0.26	0.81	1.97
H3-1、2、3	H3-2	0	0.75	3.32

在图 3-4 中展示了 $g1$ 晶界面上氢气分子与不同位点的金属原子 d 轨道的部分态密度投影。(a)、(c) 两图为 $g1$ 晶界面上的 Ti 原子顶位 T1 和 T3, 图中 Ti 原子的 d 轨道与氢气分子 s 轨道在 -8 eV 能量范围内存在部分重叠。这表明氢气分子与 Ti 原子存在较强的轨道相互作用, 从而提供了更稳定的吸附。但在 (b)、(d) 图中, Fe 原子的 d 轨道态密度主要集中在费米能级附近, 与氢气分子 s 轨道没有明显的重叠。这与氢气分子在 $g1$ 晶界面 Fe 原子上吸附作用较弱的结果相一致, 为物理吸附。此外, 放置在桥位 B1 和 B3、洞口 H1 和 H2 上的氢气分子在结构优化过程中被吸附到相邻的 Ti 位点上。

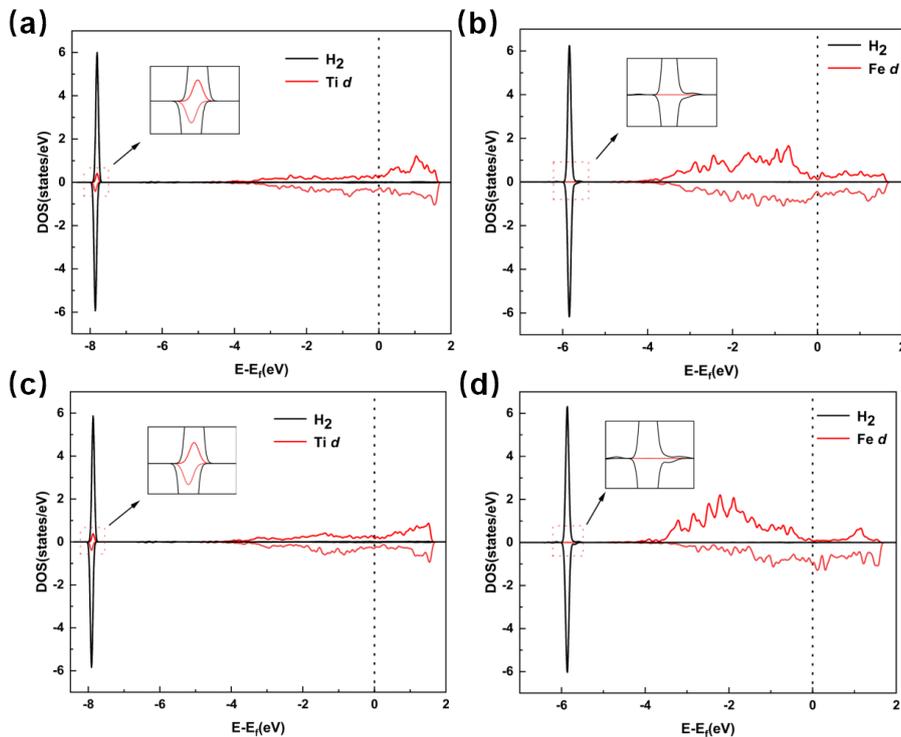


图 3-4 TiFe Σ 3[1 $\bar{1}$ 0] (111) 表面上氢气分子和不同位点金属原子 d 轨道的部分态密度图
(a) T1 位点 (b) T2 位点 (c) T3 位点 (d) T4 位点; 图中虚线代表费米能级

3.1.3 氢气分子在 $\text{TiFe}_3\text{Zr}[\bar{1}10]$ (112) 晶界面的吸附特性

在本节中，考虑了氢气分子在 $\text{TiFe}_3\text{Zr}[\bar{1}10]$ (112) 晶界表面上可能的吸附位点，包括了 Ti 原子顶位 T1、T2；Fe 原子顶位 T3、T4；桥位 B1~B4；洞口 H1、H2，并展示在图 3-5 (a)。同时，在每个吸附位点上，分别将氢气分子沿垂直方向和不同水平方向进行放置。

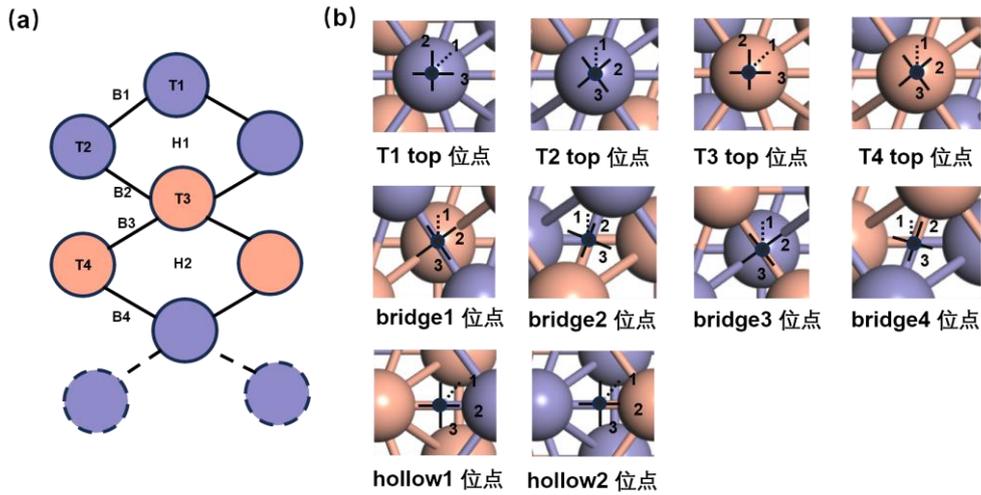


图 3-5 $\text{TiFe}_3\text{Zr}[\bar{1}10]$ (112) 表面模型 (a) 氢气吸附放置位点示意图；(b) 氢气分子放置方向；图中实线表示水平方向，图中虚线表示垂直方向；图中紫色代表 Ti 原子，红色代表 Fe 原子

通过表 3-3 可以得出，在 $\text{TiFe}_3\text{Zr}[\bar{1}10]$ (112) 晶界面（简称 g2）上，氢气分子吸附在 Ti 原子顶位 T1、T2 上的吸附能均大于在表面上其他位点的吸附能。在 T1 位点 2 方向上的吸附能为 -0.22 eV；3 方向上的吸附能为 -0.14 eV。在 T2 位点上经过结构优化后，氢气分子只有一个吸附方向 3，对应的吸附能为 -0.21 eV。氢气分子吸附在 Ti 位点上时 H-H 键键长的范围是 0.78~0.8 Å，吸附后距离表面的高度变化范围为 1.98~2.07 Å。相对于 Ti 原子顶位来说，在 g2 晶界面的其他位点上氢气分子吸附作用较弱，吸附能范围为 0~-0.02 eV。在这些位点上吸附后的氢气分子键长仍与初始状态相同，并以物理吸附的吸附在位点上方。

表 3-3 $\text{TiFe}_3\text{Zr}[\bar{1}10]$ (112) 表面的氢气分子吸附能，H-H 键键长 (d_{H-H})，氢气分子中心到表面的高度 ($d_{H2-surf}$)

计算前的位点- 放置方向	计算后的位点- 吸附方向	吸附能(eV)	$d_{H-H}(\text{Å})$	$d_{H2-surf}(\text{Å})$
T1-1、2	T1-2	-0.22	0.8	1.98
T1-3	T1-3	-0.14	0.78	2.07
T2-1、2、3	T2-3	-0.21	0.79	2.02

表 3-3 (续表)

计算前的位点- 放置方向	计算后的位点- 吸附方向	吸附能(eV)	$d_{H-H}(\text{\AA})$	$d_{H2-surf}(\text{\AA})$
T3-1、3	T3-1	-0.01	0.75	3.66
T3-2	T3-2	0	0.75	3.79
T4-1、2	T4-1	-0.02	0.75	3.41
T4-3	T4-3	-0.01	0.75	4.2
B1-1、2、3	T2-3	-0.21	0.79	2.02
B2-1、2、3	T2-3	-0.21	0.79	2.02
B3-1、2、3	B3-1	0	0.75	3.45
B4-1、2、3	T1-2	-0.22	0.8	1.98
H1-1、2、3	T1-2	-0.22	0.8	1.98
H2-1、2、3	T1-2	-0.22	0.8	1.98

根据图 3-6 中 g2 晶界面上不同位点的 Ti 原子和 Fe 原子 d 轨道与氢气分子 s 轨道的态密度显示, Ti 的 d 轨道与氢气分子的 s 轨道存在部分重叠, 而与 Fe 原子 d 轨道上并没有重叠部分。这表明 Ti 位点对氢气分子的吸附作用要强于 Fe 位点。总的来说, 氢气分子在 s1、g1 和 g2 表面 Ti 位点上吸附能最大值分别为-0.2、-0.32 和-0.22 eV, 这表明 g1、g2 晶界面上 Ti 位点对氢气分子的反应活性高于 s1 晶粒表面。

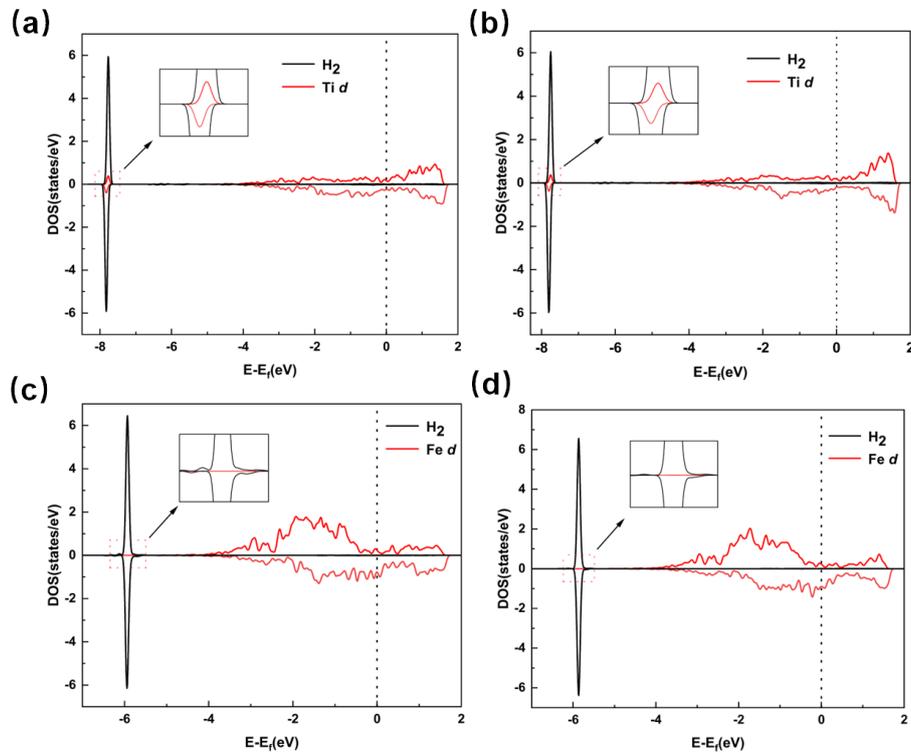


图 3-6 TiFe₃[1 $\bar{1}$ 0] (112) 表面上氢气分子和不同位点金属原子 d 轨道的部分态密度图
(a) T1 位点 (b) T2 位点 (c) T3 位点 (d) T4 位点; 图中虚线代表费米能级

3.2 氢原子在晶粒和晶界表面的吸附特性

3.2.1 氢原子在不同表面上的吸附位点

在微观储氢过程中，氢气分子在 TiFe 表面吸附解离后，产生的氢原子会被吸附在表面不同位点上。因此，深入探讨 TiFe 表面上氢原子的吸附特性，是理解氢气分子微观下反应机理的关键一步。因此，在本节中重点分析了氢原子在三种表面上的吸附行为。

首先，基于本章 3.1 节中讨论的 TiFe (110) 晶粒表面（简称 s1）、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111)（简称 g1）和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面（简称 g2）的氢气分子吸附位点，如图 3-1、3-3 和 3-5 所示，初始时将氢原子放置在距离表面 1.5 Å 的高度上。经过结构优化，氢原子可能被吸附到相邻作用力更强的位点上。这会导致一些新的稳定吸附位点的出现。根据计算结果，在图 3-7 中总结了氢原子在三种表面上稳定的吸附位点，并对其进行了重新命名，以方便后续讨论。图 3-7 (a) 中表示了 s1 表面氢原子稳定的吸附位点，分别为一个 Fe 原子和两个距离为 2.945 Å 的 Ti 原子组成的洞位，记作 H1；还有两个距离 2.945 Å 的 Fe 原子和两个距离 4.165 Å 的 Ti 原子组成的洞位 H2。

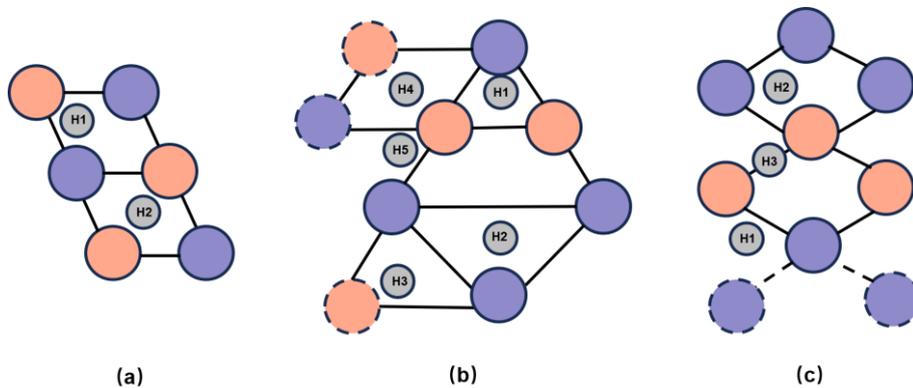


图 3-7 氢原子在三个表面上吸附位点示意图 (a) s1 表面 (b) g1 晶界面 (c) g2 晶界面；图中灰色代表被吸附的氢原子，紫色代表 Ti 原子，红色代表 Fe 原子；图中虚线代表相邻的原子。

氢原子在 g1 晶界面及其边缘上的吸附位点在图 3-7 (b) 中表示，g1 晶界面上的吸附位点包括一个 Ti 原子和两个距离为 2.221 Å 的 Fe 原子组成的洞位 H1，以及由三个 Ti 原子组成的洞位 H2。在晶界面边缘上的吸附位点包括了由两个 Ti 原子和一个 Fe 原子组成的洞位 H3、H5，两个 Ti 原子的距离分别为 3.03、2.943 Å；两个距离 2.802 Å 的 Fe 原子和两个距离 4.1 Å 的 Ti 原子组成的洞位 H4。

在 g2 晶界面上的吸附位点 H1、H2 洞位是由一个 Fe 原子和两个距离为 2.964 Å 的 Ti 原子组成的，洞位 H3 位于两个距离 2.994 Å 的 Fe 原子和两个距离 4.172 Å 的 Ti 原子中心。公式 3-2 为氢原子吸附能的计算公式^[70]，其中 $E_{[surface+nH]}$ 为表面上吸附 n 个氢原子后的总能量，n 为氢原子个数， $E_{[surface]}$ 为纯表面的总能量， $E_{[H]}$ 为单个氢原子的能量。在表 3-4 中，总结了三个表面上氢原子的吸附能，对应的吸附位点以及吸附氢原子距离表面的高度。同时将不同吸附位点上氢原子吸附能总结在图 3-8 中。

$$E_{ads}(H) = \frac{1}{n}(E_{[surface+nH]} - E_{[surface]} - nE_{[H]}) \quad (3-2)$$

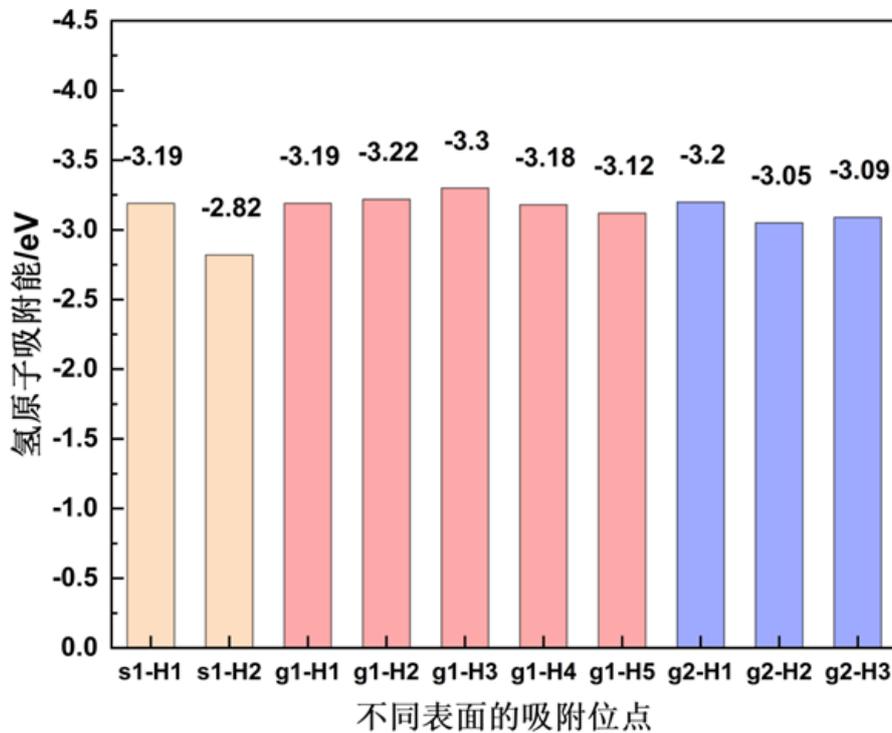


图 3-8 不同表面氢原子吸附能总结

表 3-4 三种表面上氢原子吸附能，吸附位点以及氢原子距离表面的高度 (d_{H-surf})

模型	位点	吸附能 (eV)	d_{H-surf} (Å)	数据来源
s1 表面	H1	-3.19	1.19	This work
s1 表面	H1	-2.91	1	Ref. ^[72]
s1 表面	H1	-3.26	1	Ref. ^[46]
s1 表面	H2	-2.82	0.89	This work
s1 表面	H2	-2.85	0.8	Ref. ^[72]
s1 表面	H2	-3.12	-	Ref. ^[46]
g1 晶界面	H1	-3.19	1.15	This work
g1 晶界面	H2	-3.22	0.97	This work
g1 晶界面	H3	-3.3	1.11	This work

表 3-4 (续表)

模型	位点	吸附能 (eV)	d_{H-surf} (Å)	数据来源
g1 晶界面	H4	-3.18	0.96	This work
g1 晶界面	H5	-3.12	1.11	This work
g2 晶界面	H1	-3.2	1.09	This work
g2 晶界面	H2	-3.05	1.11	This work
g2 晶界面	H3	-3.09	0.89	This work

3.2.2 氢原子在 TiFe (110) 表面的吸附特性

由图 3-7 (a) 中可知, 在 TiFe (110) 表面 (简称 s1) 上共有两个稳定吸附位点 H1 和 H2。氢原子在 H1 位点上的吸附能为-3.19 eV, 在 H2 位点上的吸附能为-2.82 eV, 这说明氢原子在 s1 表面上更倾向于吸附在 H1 位点上。图 3-9 给出了氢原子在 s1 表面两个位点上吸附的总态密度、相邻的 Ti 原子、Fe 原子 d 轨道的态密度和氢原子 s 轨道的态密度图。可以看出, 在费米能级以下的低能量范围内, 氢原子 s 轨道和 Ti 原子、Fe 原子 d 轨道发生明显的杂化, 表明氢原子与相邻的金属原子均发生了较强的相互作用。同时, 对比 3-9 (a) 和 (b) 两图中的氢原子 s 轨道主峰位置能够发现, H1 位点上吸附的氢原子 s 轨道主峰在-5 eV 左右, 更接近费米能级。这表明在 H1 位点上氢原子与相邻金属原子发生了比 H2 位点上更强的杂化, 从而导致了吸附作用的增强。

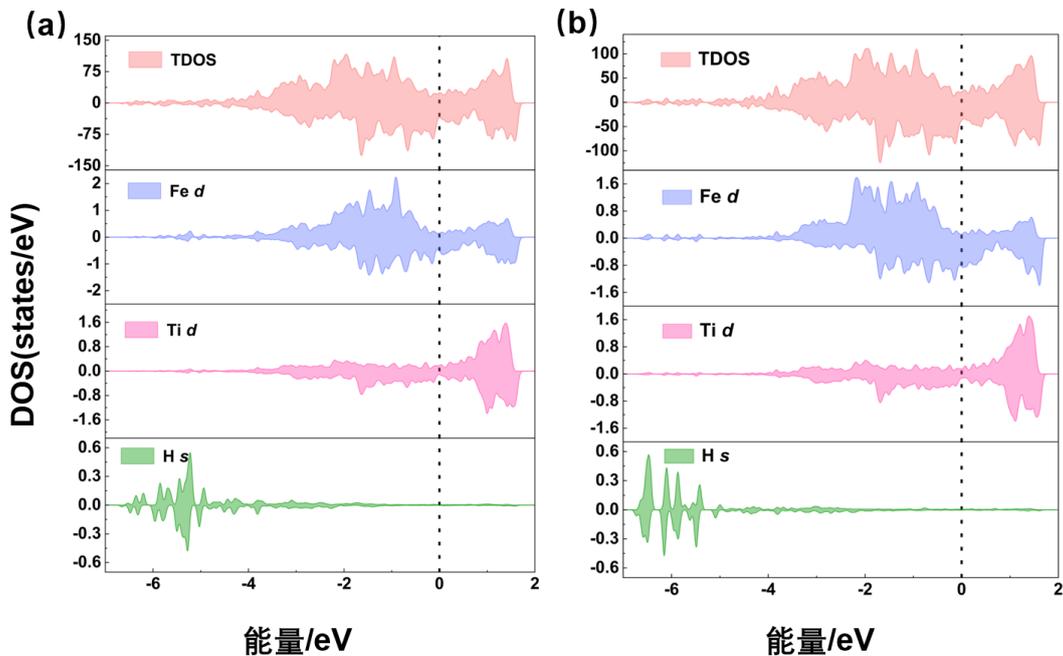


图 3-9 氢原子吸附在 s1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点上的态密度图

图 3-10 为 s1 表面上 H1 和 H2 位点上吸附氢原子的电荷密度差分图，其中，黄色的区域表示电荷密度的增加，青色区域表示电荷密度减小。可以看出，表面上金属原子失去电子，呈现出大范围的青色球形区域。而在这个区域的中心存在部分黄色区域，表示电子转移到氢原子周围。通过计算 Bader 电荷转移量得出，H1 位点上的转移量为 0.47 e，在 H2 位点上的电荷转移量为 0.42 e。H1 位点上氢原子获得更多电子，表明了其吸附作用更强。这进一步验证了 H1 位点相比 H2 位点对氢原子具有更高的吸附能力。

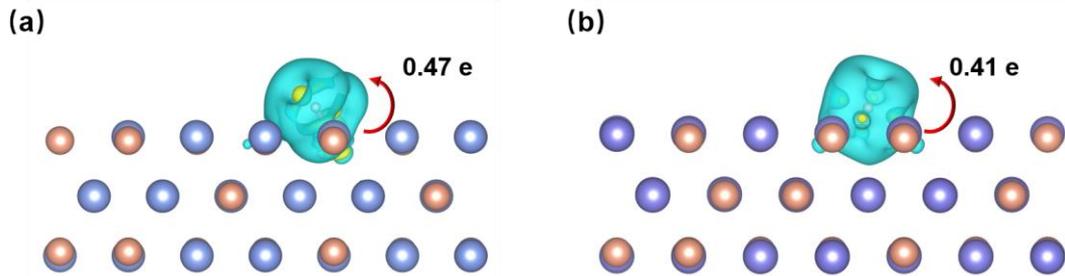


图 3-10 氢原子吸附在 s1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点上的电荷差分密度图

通过晶体轨道哈密顿布居 (COHP) 方法^[73]对氢原子在 s1 表面位点的吸附成键特性进行了分析。在表 3-5 中总结了氢原子吸附在 H1、H2 吸附位点上与相邻金属原子成键的键长及其对应成键强度的积分晶体轨道哈密顿布居值 (ICOHP)。根据 COHP 理论，ICOHP 的负值表征成键相互作用，其绝对值越大，则代表成键越强。计算结果表明，氢原子在 H1 位点上吸附时，与最近邻的 Fe 原子形成键长为 1.66 Å 的 Fe-H 键，ICOHP 值为-0.18。相对于 H1 位点，H2 位点上吸附的氢原子与相邻的 Ti 原子成键较强。形成的 Ti-H 键键长为 2.27 Å，ICOHP 值为-0.1，该值明显低于 H1 位点的成键强度。

表 3-5 氢原子吸附在 s1 表面上的成键信息

模型	位点	成键类型	键长/Å	ICOHP
s1 表面	H1	Fe-H	1.66	-0.18
s1 表面	H1	Ti-H	2.04	-0.13
s1 表面	H1	Ti-H	2.04	-0.13
s1 表面	H2	Fe-H	1.74	-0.07
s1 表面	H2	Fe-H	1.74	-0.07
s1 表面	H2	Ti-H	2.27	-0.1
s1 表面	H2	Ti-H	2.27	-0.1

为进一步揭示成键差异，在图 3-11 中展示了 H1 位点上的 Fe-H 键和 H2 位点上的 Ti-H 的 COHP 分析图谱。为了方便理解，图中纵坐标为部分 COHP 的负值，所以氢原子与金属原子成键的成键态为能量负值区的正向峰面积，反键态则体现为能量正值区的负向峰面积。从图中能够发现，(a) 中的成键态

COHP 区域面积是大于 (b) 中的成键态区域面积, 这说明在 H1 位点上的 Fe-H 键通过更强的轨道杂化作用形成了更稳定的化学键。

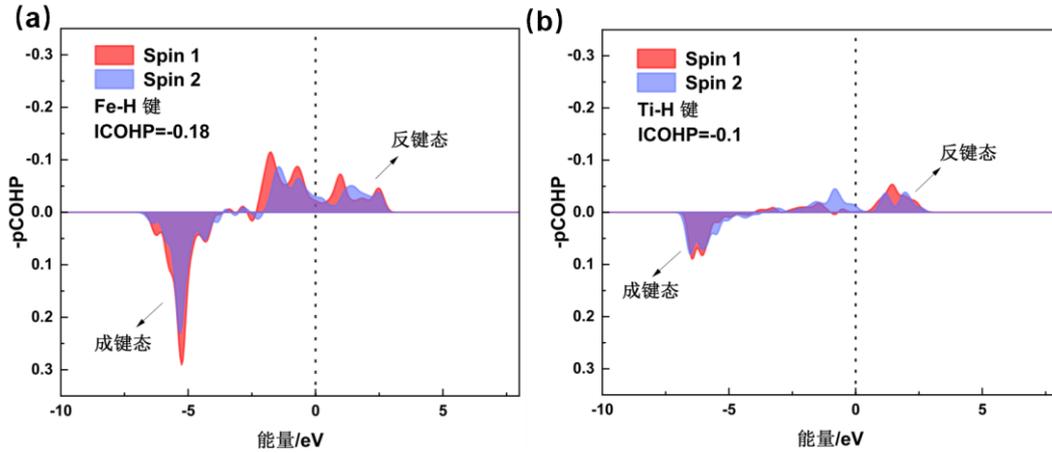


图 3-11 氢原子吸附 s1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点上的 COHP 分析

3.2.3 氢原子在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面的吸附特性

图 3-7 (b) 表示了氢原子在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面 (简称 g1) 上五种相对稳定的吸附位点。根据图 3-8 中显示的各个位点上的吸附能大小, 可以得出 H3 位点上吸附能最大, 为 -3.3 eV。在 H1、H2 和 H4 位点上的吸附能大小相近, 为 3.2 eV 左右。在 H5 位点上的吸附能最小, 为 -3.12 eV。

图 3-12 中汇总了 g1 表面上不同位点吸附氢原子的总态密度、金属原子 *d* 轨道和氢原子 *s* 轨道的部分态密度图。可以看出, 氢原子 *s* 轨道与 Ti 原子和 Fe 原子 *d* 轨道在较低的能量区域内存在明显的重叠部分, 这表明三者之间存在着较强的相互作用。图 3-12 (b) 中表示的是 H2 位点, 该位点是由三个 Ti 原子组成, 所以图中不包含 Fe 原子的 *d* 轨道态密度图。对比图 3-12 (c) 和 (e) 图, g1 晶界面上两个吸附能相差较大的位点, 发现两图的氢原子 *s* 轨道态密度趋势大体相同, 但 (c) 图中的氢原子 *s* 轨道主峰更接近费米能级。这意味着氢原子与相邻金属原子轨道更高的杂化程度, 从而产生更强的吸附作用。

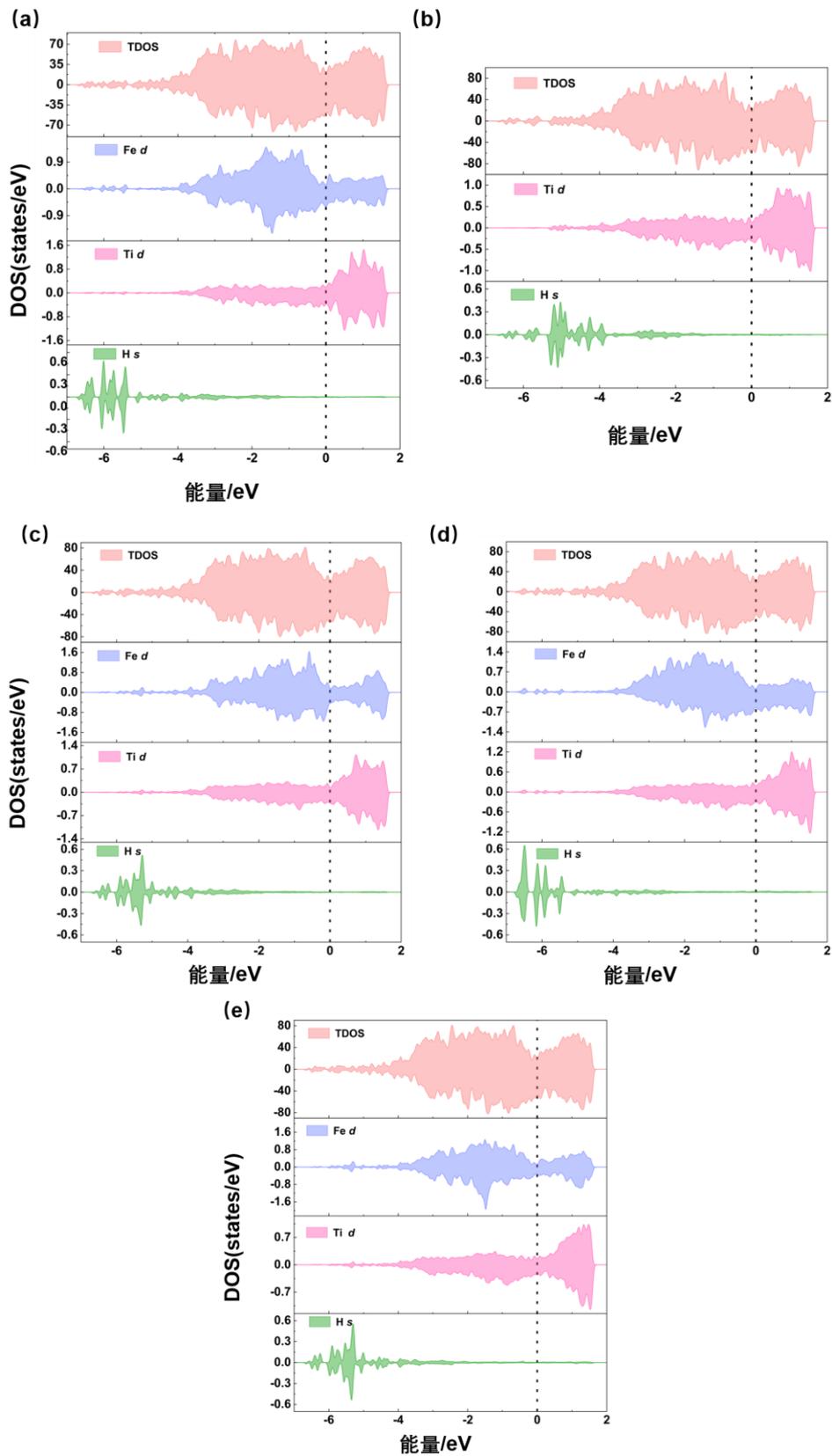


图 3-12 氢原子吸附在 g1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点 (c) H3 位点 (d) H4 位点 (e) H5 位点上的态密度图

图 3-13 是氢原子吸附在 g1 晶界面不同位点上的电荷密度差分图，图中黄色区域代表电荷密度的聚集，青色区域代表电荷密度的减少。氢原子吸附在 g1 表面形成一个球形的青色区域，在这个区域中心存在着部分黄色的电荷聚集区域，这表示 TiFe 表面金属原子的电荷转移到氢原子周围。此外，通过统计吸附位点的 Bader 电荷转移量得出，H1~H5 位点上氢原子电荷转移量分别为 0.43、0.49、0.5、0.4 和 0.39 e。可以发现 H3 位点上的电荷转移量最多，这意味着该位点对氢原子有更强的吸附作用。

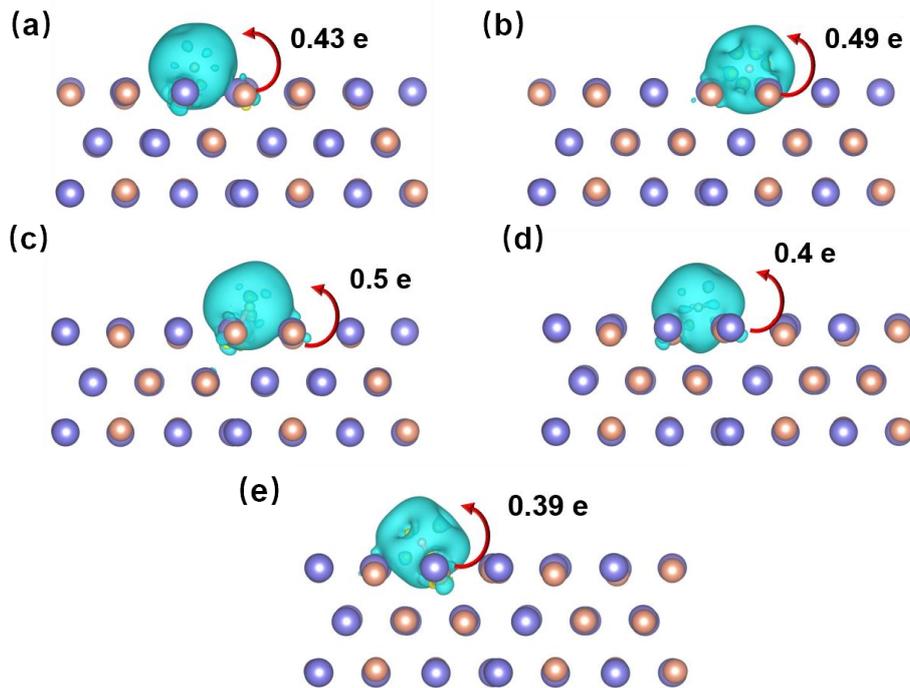


图 3-13 氢原子吸附在 g1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点 (c) H3 位点 (d) H4 位点 (e) H5 位点的电荷差分密度图

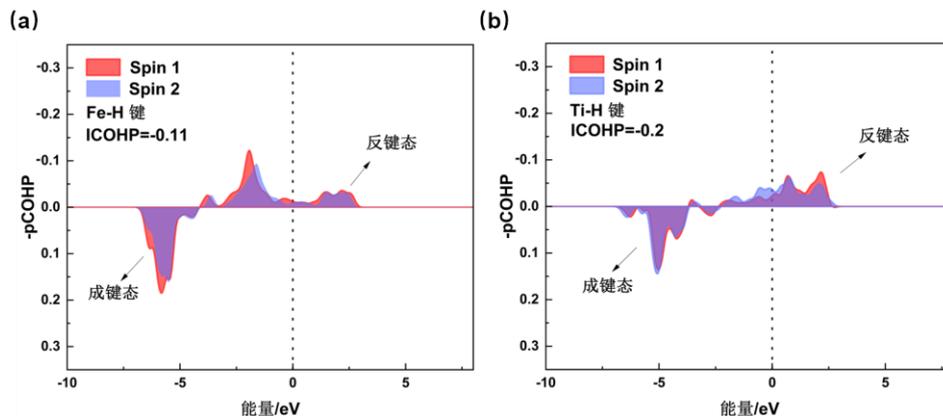
为了分析氢原子在 g1 表面吸附后成键的强弱差异，对 H1~H5 吸附位点进行了 COHP 分析，并将相关的 ICOHP 值和键长参数总结在表 3-6 中。ICOHP 作为 COHP 能量积分值，其绝对值能定量表征原子间成键的强度，其负值对应成键作用。具体而言，氢原子与组成吸附位点的金属原子均有成键作用。为了方便讨论，选取每个位点上成键最强的金属-氢键进行分析。其中，H1、H3、H5 位点上 Fe-H 键的成键更强。在 H1 位点，Fe-H 键键长为 1.71 Å，ICOHP 值为-0.11。H3 位点上 Fe-H 键键长缩短至 1.63 Å，相应的 ICOHP 值提升至-0.17，这说明该位点的 Fe 原子有更强的氢吸附能力。H5 位点上 Fe-H 键键长为 1.68 Å，ICOHP 值为-0.14，成键强度介于 H1 和 H3 位点之间。H2、H4 位点上 Ti-H 键的成键更强。氢原子与 H2 位点上 Ti 原子形成的 Ti-H 键键长为

1.93 Å，ICOHP 值为-0.2。H4 位点上 Ti-H 键键长增加至 2.13 Å，ICOHP 值降低为-0.11，这符合键长增加导致成键作用变弱的化学键理论。

表 3-6 氢原子吸附在 g1 表面上的成键信息

模型	位点	成键类型	键长/Å	ICOHP
g1 晶界面	H1	Fe-H	1.71	-0.11
g1 晶界面	H1	Fe-H	1.73	-0.09
g1 晶界面	H1	Ti-H	2.1	-0.1
g1 晶界面	H2	Ti-H	2.05	-0.1
g1 晶界面	H2	Ti-H	1.93	-0.2
g1 晶界面	H2	Ti-H	2.05	-0.11
g1 晶界面	H3	Fe-H	1.63	-0.17
g1 晶界面	H3	Ti-H	2.02	-0.16
g1 晶界面	H3	Ti-H	2.06	-0.1
g1 晶界面	H4	Fe-H	1.75	-0.07
g1 晶界面	H4	Fe-H	1.78	-0.06
g1 晶界面	H4	Ti-H	2.13	-0.11
g1 晶界面	H4	Ti-H	2.22	-0.1
g1 晶界面	H5	Fe-H	1.68	-0.14
g1 晶界面	H5	Ti-H	2.01	-0.13
g1 晶界面	H5	Ti-H	2.06	-0.1

为进一步验证上述结论，在图 3-14 中展示了不同位点的吸附构型 COHP 分析谱图。其中，H1、H3、H5 位点上最强的成键为 Fe-H 键，对应图 (a)、(c)、(e)。H2、H4 位点上最强的成键为 Ti-H 键，对应图 (b)、(d)。通过比较相同成键类型的 COHP 谱图能够发现，随着 ICOHP 绝对值的增加，成键态积分面积要显著增大。此外，对比图 (a) 和 (d) 可发现，虽然两者的 ICOHP 值均为-0.11，但由于成键类型不同，COHP 的峰值的高度和形状存在较大差异。这只要归因于 Fe 和 Ti 的 d 轨道与氢原子 s 轨道的杂化方式不同，导致电子态分布及成键特性有所变化。



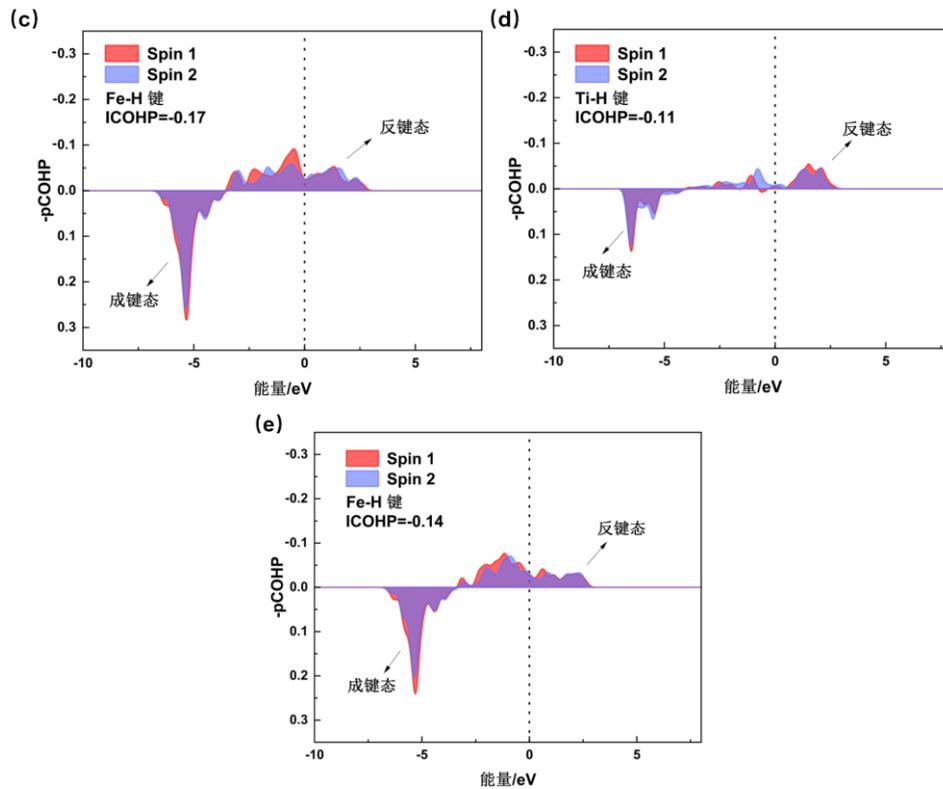


图 3-14 氢原子吸附 g1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点 (c) H3 位点 (d) H4 位点 (e) H5 位点上的 COHP 分析

3.2.4 氢原子在 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面的吸附特性

由图 3-7 (c) 可知, 氢原子在 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面 (简称 g2) 上存在三个稳定的吸附位点, 对比吸附能大小可知, H1 位点的吸附能最大, 为 -3.2 eV。H2 和 H3 位点的吸附能相近, 分别为 -3.05 和 -3.09 eV。综合表 3-4 中三个表面上的氢原子吸附能数据来看, g1 晶界面 H3 位点具有最高的氢原子吸附能, 为 -3.3 eV。值得注意的是, g1 晶界面上 H2、H3 和 H4 位点的氢原子吸附能与 s1 表面和 g2 晶界面上氢原子吸附能的最大值相近, 约为 -3.2 eV。相对于 s1 晶粒表面, g1 晶界面提供了更丰富的氢原子吸附位点, 且这些位点对氢原子的吸附能力普遍优于 s1 表面的吸附位点。

通过图 3-15 对 g2 晶界面上三个吸附位点的态密度分析发现, 在低能量区域 -7~-5 eV 范围内, 氢原子的 s 轨道与相邻的 Ti、Fe 原子 d 轨道发生明显的杂化, 表明氢原子在三个位点上均与周围金属原子产生相互作用。对比 g2 晶界面上的 H1 和 H2 位点, 可以发现, 图 (a) 中氢原子 s 轨道态密度主峰位置更靠近费米能级。这表明该位点的氢原子与相邻的金属原子作用更紧密, 从而导致 H1 位点上氢原子吸附能更大。

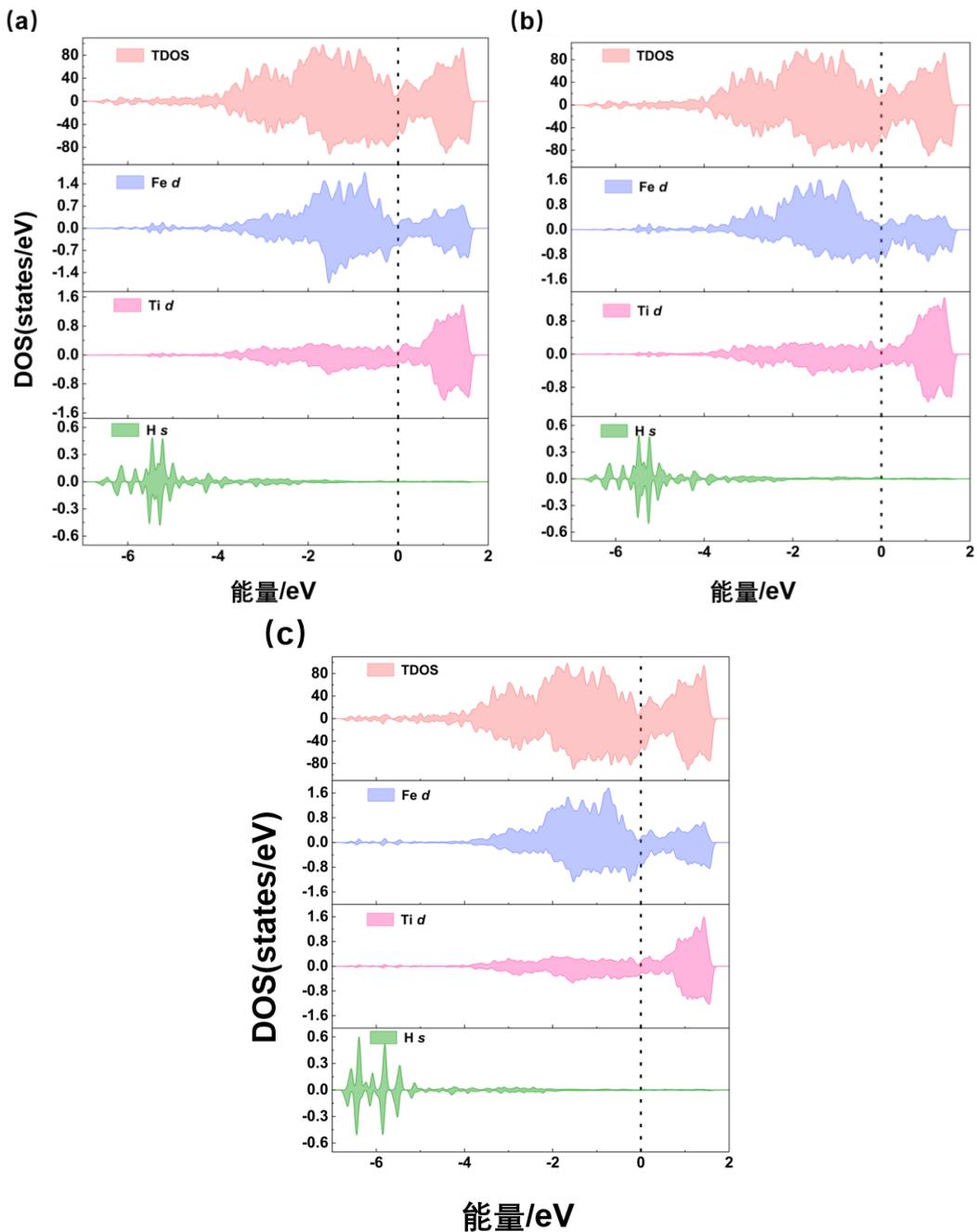


图 3-15 氢原子吸附在 g_2 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点 (c) H3 位点的态密度图

对 g_2 表面三个位点吸附氢原子的构型进行电荷密度差分分析, 结果如图 3-16 所示。由于氢原子在 g_2 表面吸附位点的不同, 导致电荷密度分布呈现出三种形态有所差异的特征。从电荷转移量来看, 图 (a) 中的氢原子获得的电子最多, 达到 0.48 e。这表明在 H1 吸附位点下, 氢原子与 TiFe 表面的电子转移程度较大, 二者的相互作用较强。

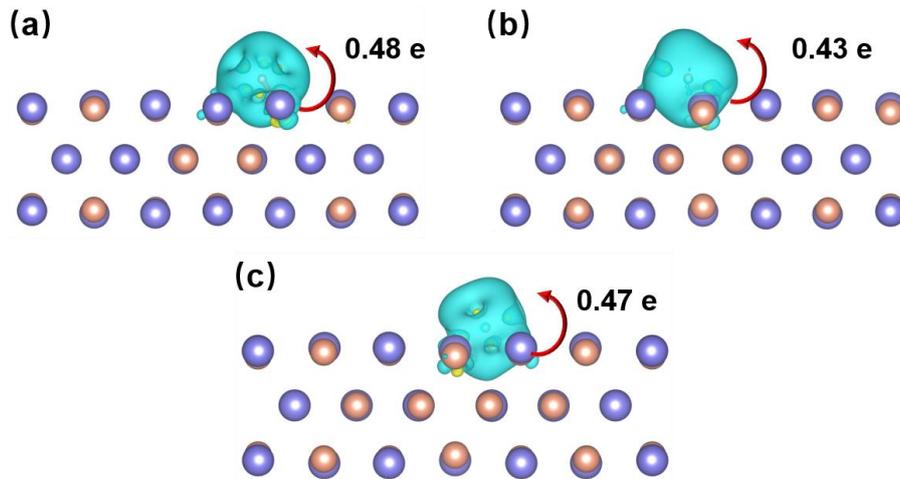


图 3-16 氢原子吸附在 g2 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点 (c) H3 位点的电荷差分密度图

同时，针对 g2 表面三个氢原子吸附位点的成键强度进行详细分析。表 3-7 总结了每个位点上氢原子与相邻 Fe 和 Ti 原子之间形成的化学键键长及表征成键强弱的 ICOHP 值。结果表明，在 H1 位点，氢原子与 Fe 形成的 Fe-H 键具有最高的键强，其键长为 1.65 Å，ICOHP 值为-0.19。在 H2 位点上，氢原子与 Ti 原子形成的 Ti-H 键键长为 1.98 Å，ICOHP 值为-0.17。而 H3 位点上氢原子与 Fe 原子形成的 Fe-H 键较弱，其键长为 1.76 Å，ICOHP 值为-0.1。

表 3-7 氢原子吸附在 g2 表面上的成键信息

模型	位点	成键类型	键长/Å	ICOHP
g2 晶界面	H1	Fe-H	1.65	-0.19
g2 晶界面	H1	Ti-H	2.05	-0.12
g2 晶界面	H1	Ti-H	2.05	-0.12
g2 晶界面	H2	Fe-H	1.69	-0.1
g2 晶界面	H2	Ti-H	2.07	-0.12
g2 晶界面	H2	Ti-H	1.98	-0.17
g2 晶界面	H3	Fe-H	1.76	-0.1
g2 晶界面	H3	Fe-H	1.76	-0.07
g2 晶界面	H3	Ti-H	2.22	-0.09
g2 晶界面	H3	Ti-H	2.27	-0.09

图 3-17 中展示了 g2 晶界面上三种吸附构型的 COHP 谱图，对比 (a)、(c) 两图能够发现，相同成键类型的 COHP 峰值分布具有相似性。然而，在图 (a) 中 Fe-H 键的成键态面积显著大于图 (c) 中的成键态面积，相应的 ICOHP 的绝对值也更高。这说明在 H1 位点上氢原子与相邻的 Fe 原子形成了的化学键更强，从而产生更显著的吸附作用。

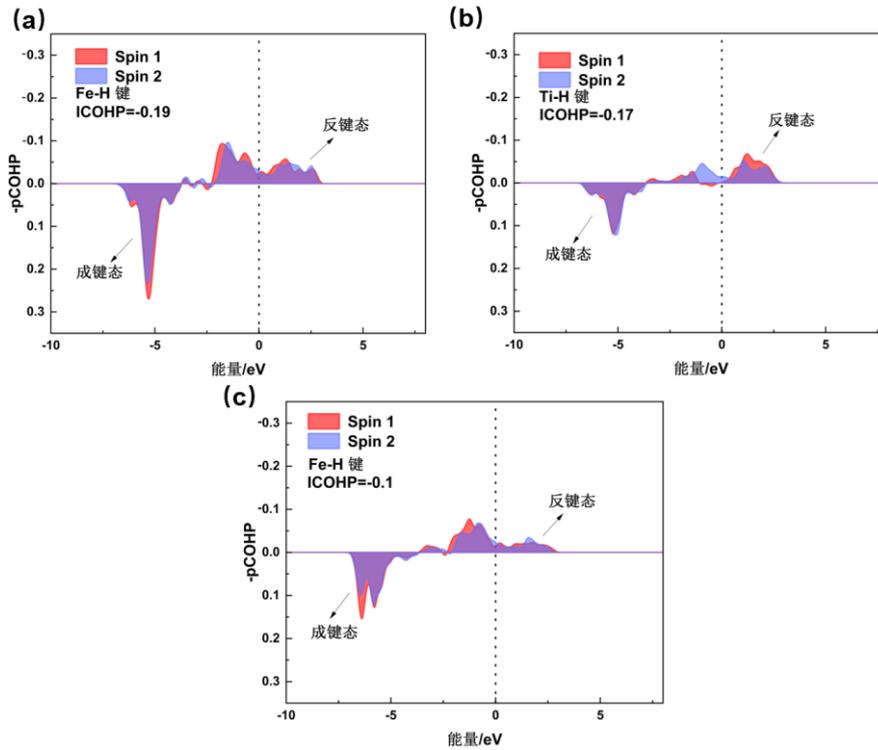


图 3-17 氢原子吸附 g1 表面 (a) H1 位点和 (b) H2 位点的 COHP 分析

3.2.5 覆盖度对不同表面氢原子吸附能的影响

本节围绕不同覆盖度下，氢原子在三种表面上的吸附行为展开研究。其中，覆盖度定义为表面上吸附的氢原子数量与表面可供氢原子吸附的位点数量的比值。基于前文中对氢原子在三种表面模型上的吸附位点分析，TiFe (110) 表面（简称 s1）选择 H1 位点作为氢原子吸附的优先位点。在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面（简称 g1）上，优先吸附位点为 H1、H2、H3 和 H4。而在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面（简称 g2）上，则选择 H1 和 H3 位点，用于讨论不同覆盖度下氢原子的吸附情况。如图 3-18 所示，当表面覆盖度为 1 时，s1、g1 和 g2 表面上的氢吸附位点数量均为 24。

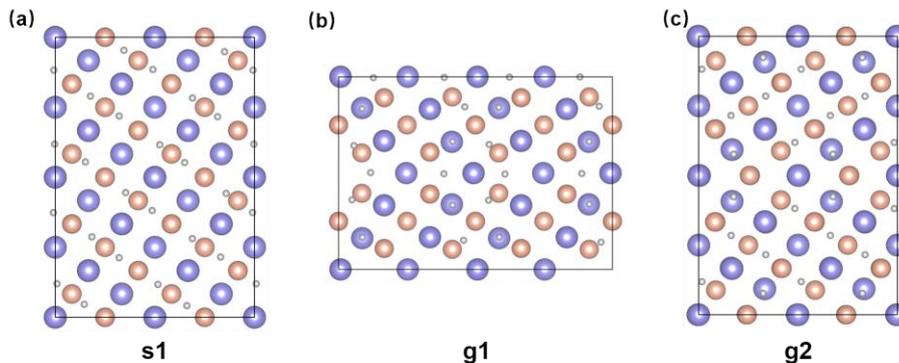


图 3-18 表面覆盖度=1，(a) s1 (b) g1 (c) g2 表面吸附位点图

根据公式 3-2，分别计算了在覆盖度为 0.25、0.5、0.75、1 时，表面氢原子吸附能的变化趋势。由图 3-19 可见，随着覆盖度的增加，三个表面的平均吸附能均呈现逐渐降低的趋势。但相比较来说，三个表面上的变化情况仍有些许差异。在晶粒表面 s1 上，随着吸附氢原子数量的增加，平均吸附能的降低速率明显慢于晶界面 g1、g2。表 3-8 总结了不同覆盖度下，三个表面的平均吸附能数值。当覆盖度为 0.5 时，s1、g1 和 g2 表面的氢原子平均吸附能分别为 -3.15、-3.17 和 -3.23 eV，此时氢原子更倾向于吸附在 g1 和 g2 表面。当覆盖度增加至 0.75 时，g1 表面上的氢原子平均吸附能为 -3.12 eV。而在 s1 和 g2 表面的吸附能大小分别为 -3.14、-3.16 eV，均高于 g1 表面。说明此时氢原子更倾向于吸附在 s1 和 g2 表面上。而当覆盖度达到 1 时，s1 表面上的氢原子平均吸附能高于 g1、g2 晶界面，为 -3.13 eV。由此可见，在覆盖度小于 0.5 时，氢原子更倾向于吸附在 g1、g2 晶界上。当覆盖度达到 0.75 时，氢原子在 g1 表面的吸附的稳定性变差。但当覆盖度增加至 1 时，氢原子在晶粒表面 s1 上的吸附更为稳定。

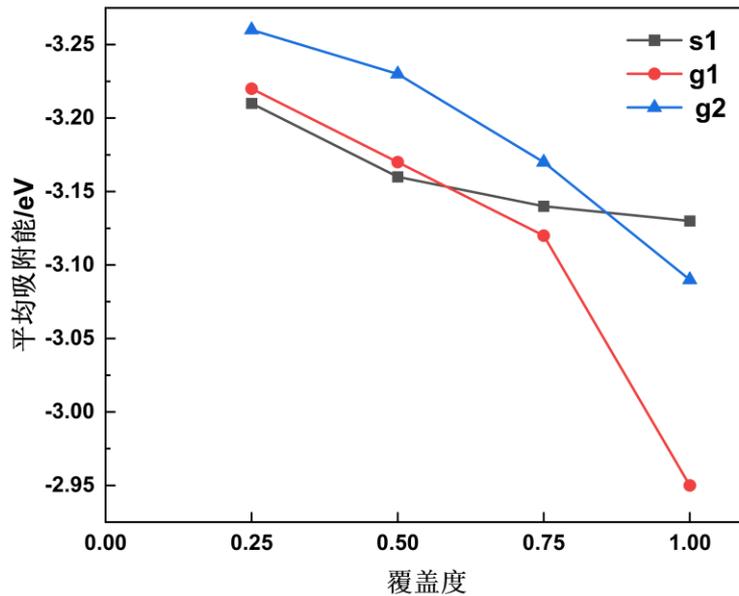


图 3-19 在不同覆盖度下，三个表面上氢原子平均吸附能点线图

表 3-8 不同覆盖度下，三个表面氢原子平均吸附能总结

覆盖度	s1 表面	g1 晶界面	g2 晶界面
0.25	-3.21	-3.22	-3.26
0.5	-3.15	-3.17	-3.23
0.75	-3.14	-3.12	-3.16
1	-3.13	-2.95	-3.09

依据第二章计算方法中的公式 2-9，计算了在 TiFe 合金储放氢条件下，不同氢原子覆盖度下三个表面的自由能变化，结果呈现在图 3-20~22 中。一般而

言，TiFe 合金储放氢的压力在 5 至 50bar 之间，温度范围在 300 至 320K 之间 [74-76]。从图 3-20~22 中可以看出，不同的覆盖度下的自由能变化量多为负值。其中，s1 表面的自由能变化范围是 -0.24~-0.17 eV，g1 表面上的变化范围为 -0.25~-0.014 eV，g2 表面上的变化范围为 -0.3~-0.13 eV。这些负值表明，在不同覆盖度下，氢原子吸附在热力学上是可行的。同时，随着温度降低和压力升高，自由能变化量进一步减小，即变得更负，这意味着氢原子在三个表面上的吸附变得更有利 [77, 78]。对比图 3-20~22 的 (a) 和 (b) 能够发现，在 g1 和 g2 晶界面上自由能变化的最大负值均大于 s1 表面。这表明，在相同的温度、压力以及覆盖度下，氢原子要优先吸附在 g1、g2 晶界面上。然而，当覆盖度为 1 时，g1 晶界面上的自由能变化出现正值，这表明在同样的温度压力条件下，氢原子在 g1 晶界面上的吸附已趋于饱和，此时氢原子更倾向于吸附在 s1 表面。

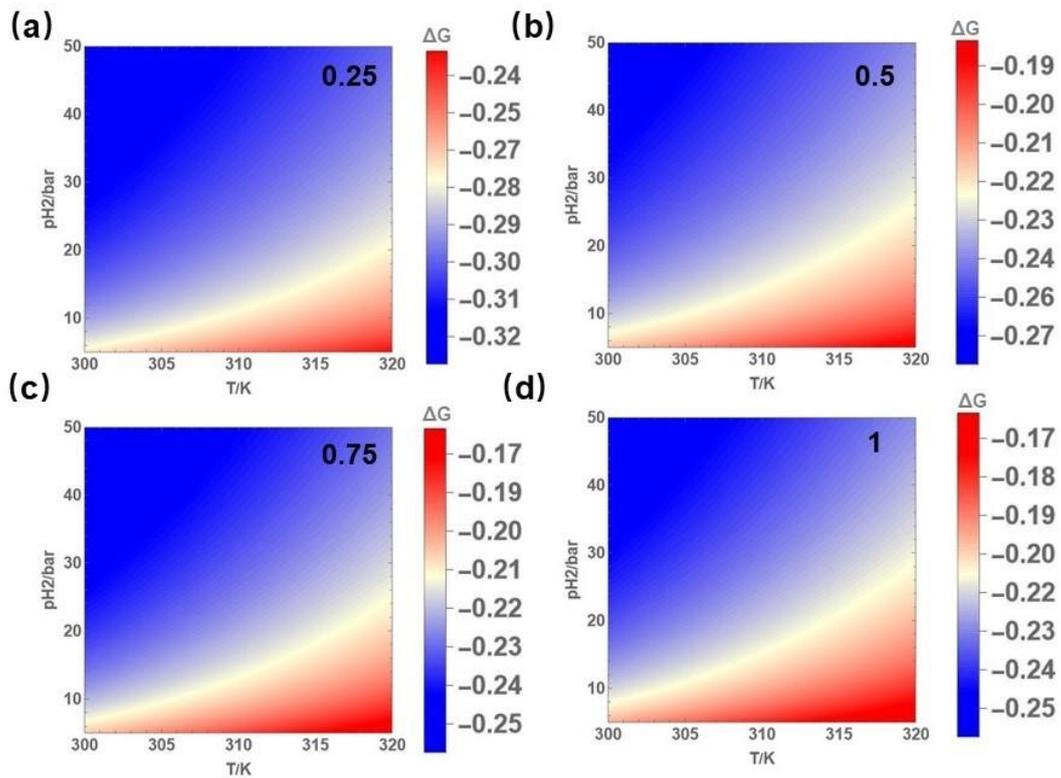


图 3-20 s1 表面在 (a) 0.25 (b) 0.5 (c) 0.75 (d) 1 覆盖度下吸附氢原子的自由能变化图

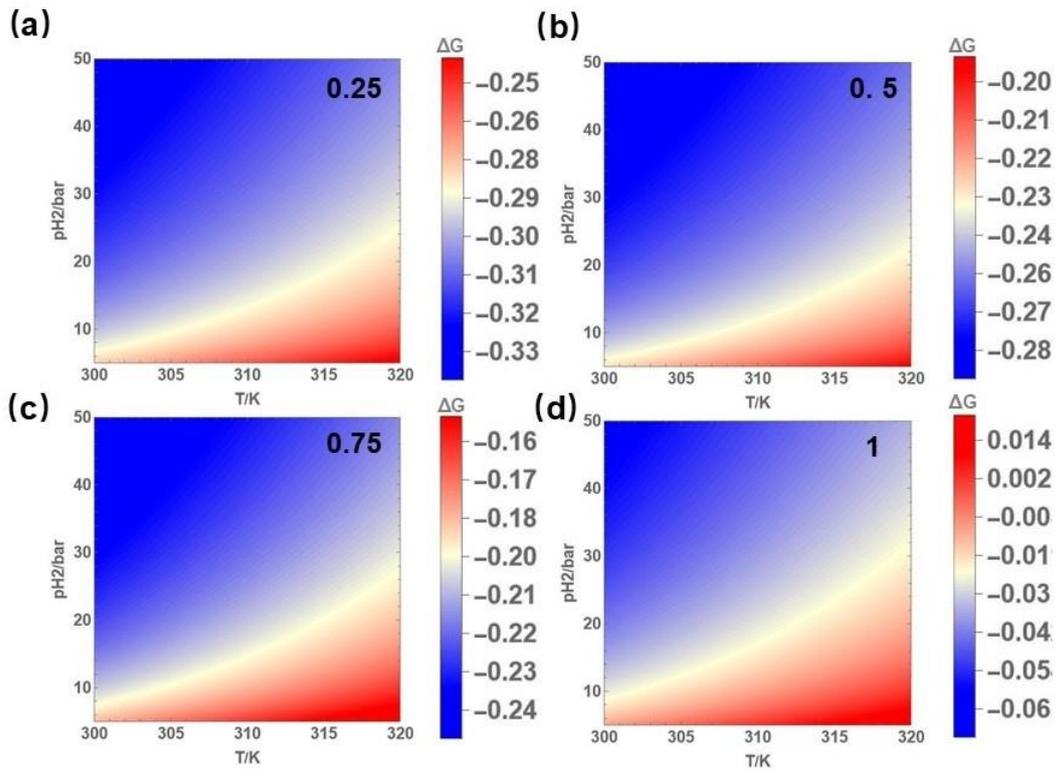


图 3-21 g_1 晶界面在 (a) 0.25 (b) 0.5 (c) 0.75 (d) 1 覆盖度下吸附氢原子的自由能变化图

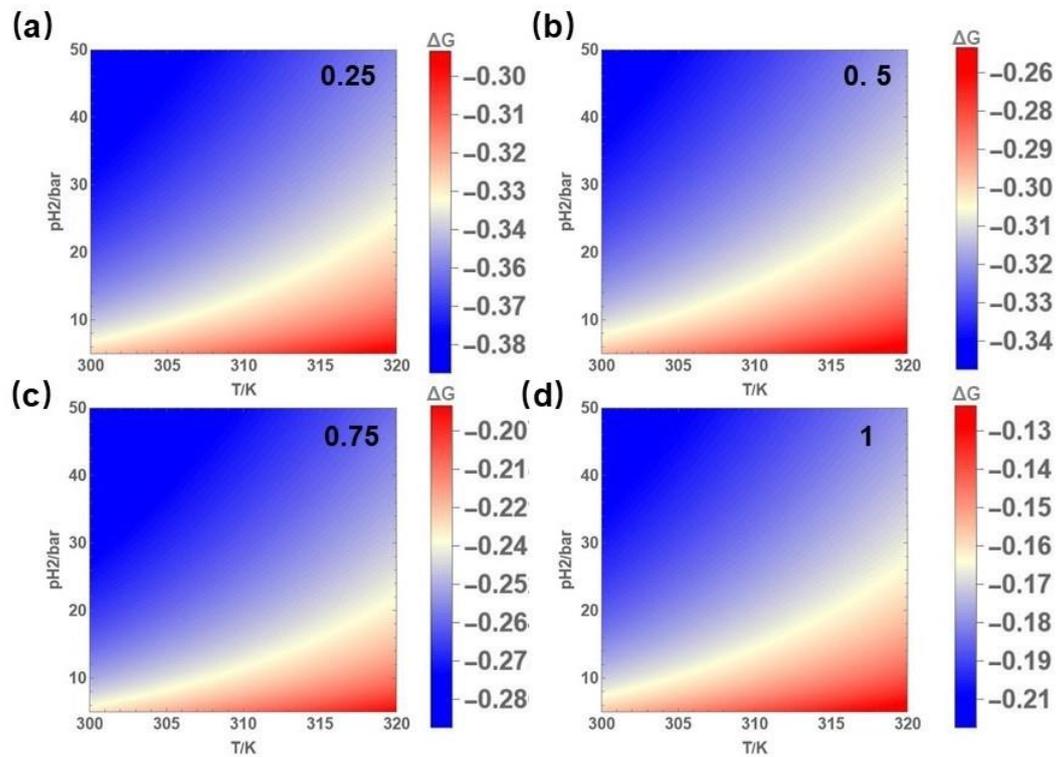


图 3-22 g_2 晶界面在 (a) 0.25 (b) 0.5 (c) 0.75 (d) 1 覆盖度下吸附氢原子的自由能变化图

3.3 本章小结

基于第二章构建的 TiFe 合金 (110) 晶粒表面 (简称 s1)、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面 (简称 g1) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面 (简称 g2) 模型, 本章运用 DFT 计算, 深入探究了氢气分子和氢原子在晶粒和晶界表面上的吸附特性。在第一节中, 讨论了氢气分子分别以垂直和水平的方式, 在距离 s1、g1 和 g2 表面 3 Å 的高度上吸附的结果。分析了不同位点的吸附构型、吸附能, 并对吸附后的结构进行了态密度分析。第二节重点总结了氢原子在晶粒和晶界表面上的吸附位点及对应的吸附能。通过态密度图分析了氢原子 s 轨道与相邻的 Ti、Fe 原子 d 轨道的杂化作用; 利用电荷密度差分图和 Bader 电荷比较了不同吸附构型的电荷转移情况; 借助 COHP 方法评估了氢原子吸附在不同位点的成键强度。第三节内容为不同覆盖度对三个表面上氢原子吸附的影响。计算并总结了 0.25、0.5、0.75、1 四种覆盖度下, s1、g1 和 g2 表面氢原子平均吸附能, 同时依据吸附解离自由能计算公式得出了在 5~50bar 的压力范围内、300~320K 的温度变化下的自由能变化。得出的主要结论有:

(1) 氢气分子在三种 TiFe 表面上的吸附均为物理吸附, 并表现出两种机制: 机制一为氢气分子在表面 Ti 原子顶位上吸附时, 存在一种稳定的中间吸附态。中间吸附态一般吸附在距离表面约 2 Å 的高度, H-H 键键长为 0.8 Å 左右; 机制二为氢气分子吸附在表面 Fe 原子顶位上, 表面位点与氢气分子之间无明显吸附作用, 氢气仍以分子形式存在于位点上方。氢气分子在 Ti 原子顶位的吸附能在 -0.2~-0.3 eV 范围内, 而在 Fe 原子顶位的吸附能约为 0 eV。其中, g1 晶界面上的 T1 位点对氢气分子的吸附作用强于 s1 晶粒表面和 g2 晶界面, 吸附能为 -0.32 eV。

(2) 氢原子在 TiFe 表面上的吸附属于化学吸附。s1、g1 和 g2 表面分别提供了两种、五种和三种吸附位点。相对于晶粒表面, 晶界面提供了更丰富的吸附位点。三种表面上的最佳吸附位点分别为: s1 表面的 H1 位点, g1 表面的 H3 位点以及 g2 表面的 H1 位点。其中, g1 晶界面的 H3 位点对于氢原子的吸附作用最强, 对应的吸附能为 -3.3 eV。

(3) 随着覆盖度的增加, 三种表面的氢原子平均吸附能和自由能变化量均呈现下降趋势。在覆盖度低于 0.5 时, 氢原子更倾向于吸附在 g1、g2 晶界面上; 在覆盖度达到 0.75 时, g1 晶界面上的氢原子平均吸附能小于 s1 和 g2 表面, 表明氢原子优先在后者上吸附; 在覆盖度增加至 1 时, s1 表面氢原子平均吸附能高于 g1 和 g2 表面, 氢原子倾向于优先吸附在晶粒表面 s1 上。此外,

低温、高压是氢原子在 TiFe 表面上吸附发生的有利条件，在此条件下自由能变化量变得更负，进一步增强了吸附的热力学可行性。

第 4 章 氢气在 TiFe 晶粒和晶界表面微观传输机理

第三章讨论了 TiFe 合金 (110) 晶粒表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面上氢气分子、氢原子吸附特性差异。但是，对于晶粒和晶界表面上，氢气分子进一步解离、浸入和迁移的微观传输机理尚未被揭示。目前 TiFe 合金领域的理论计算研究主要集中于氢气分子在其表面的吸附解离过程及氢原子在 TiFe 体相的迁移过程^[46, 47]。针对 TiFe 晶界表面上氢气分子的微观传输研究较为匮乏。晶界结构通常被认为是氢原子在 TiFe 表面迁移的“快速通道”。系统分析 TiFe 合金晶粒和晶界表面氢气分子的微观传输过程，不仅可以揭示晶界结构对传输机理的影响，还有助于理解氢气分子在微观尺度下的迁移特性。

因此，本章基于 DFT 计算，深入探究 TiFe 晶粒和晶界表面上氢气分子的解离、氢原子的浸入和迁移的反应过程。具体研究内容包括：（1）氢气分子在不同吸附位点的解离过程，即氢气分子在吸附后分解为两个氢原子；（2）氢原子穿过表层金属原子，进入体相相邻溶解位点的浸入过程；（3）氢原子进一步向亚表层溶解位点移动的迁移过程。通过对比三个反应步骤的活化能垒，确定了反应路径的关键决速步。此外，结合态密度、电荷密度分布等电子结构分析，讨论晶粒与晶界表面之间的电子特性差异，并分析晶界表面对决速步能垒的促进作用。

4.1 晶粒和晶界表面解离末态、浸入和迁移位点汇总

4.1.1 解离末态汇总

在 TiFe 合金表面，氢气分子首先受到范德华力的作用，在表面位点上方形成弱吸附状态。随后，在表面 Fe、Ti 原子协同作用下，氢气分子发生化学吸附并解离为两个氢原子。该过程被定义为“解离”，通常需要克服一定的反应能垒。解离过程作为 TiFe 表面氢气微观传输的起始反应步骤，在对其进行动力学能垒计算前，有必要先对解离过程的初态 (IS, Initio State) 和末态 (FS, Finished State) 结构的选取进行说明。基于第三章研究得到的氢气分子在 TiFe (110) 表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面上的稳定吸附构型，选择其作为解离初态。接着，依据三种表面氢原子的吸附位点，构建对应的解离末态，并在本节中对其进行总结。此外，为方便后续研究讨论，将解离末态的命名与反应路径命名相统一，采用“表面名称-路径编号”的命名方式。

根据第三章 3.2 节内容可知，TiFe (110) 表面（简称 s1）上存在两种氢原子吸附位点 H1 和 H2。图 4-1 中表示了在 s1 表面上解离的两种末态，（a）图中两个氢原子均吸附在 H1 位点，形成解离末态，其作为 s1 表面传输路径第一条，命名为 s1-1；（b）图中，两个氢原子均吸附在 H2 位点上，并命名为 s1-2。

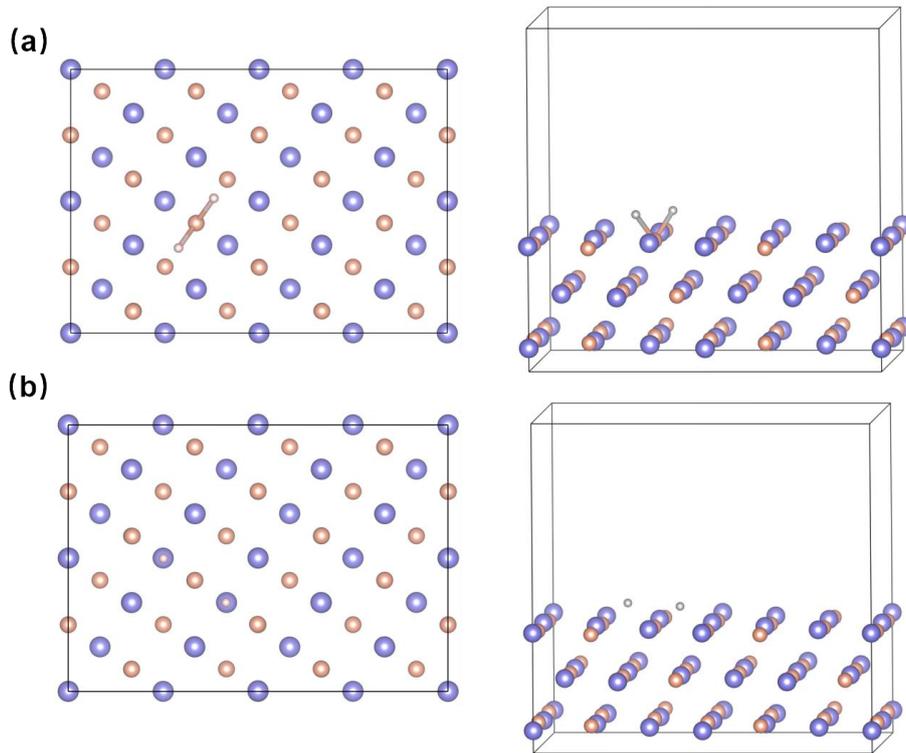
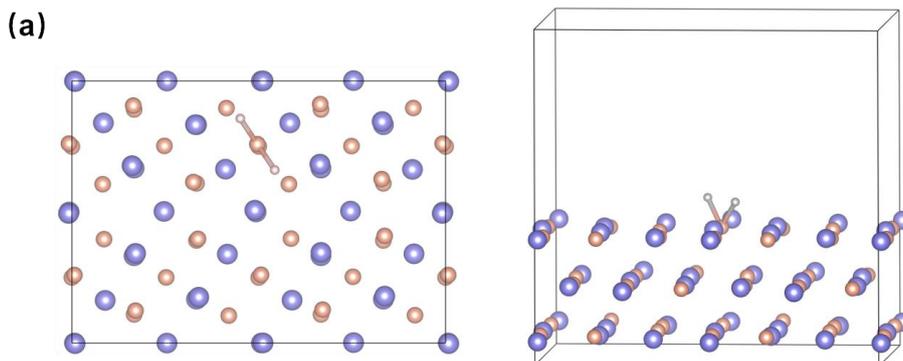


图 4-1 s1 表面上的解离末态 (a) s1-1 (b) s1-2

在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面（简称 g1）上，共有五种氢原子吸附位点 H1~H5。基于这些位点，构建了四种解离末态，并表示在图 4-2 中。（a）图所示的末态，两个氢原子均吸附在 H3 位点，命名为 g1-1；（b）图中，两个氢原子均吸附在 H4 位点上，命名为 g1-2；（c）图中，两个氢原子的吸附位点分别是 H1、H5，命名为 g1-3；（d）图中，两个氢原子分别位于 H2 和 H3 位点，命名为 g1-4。



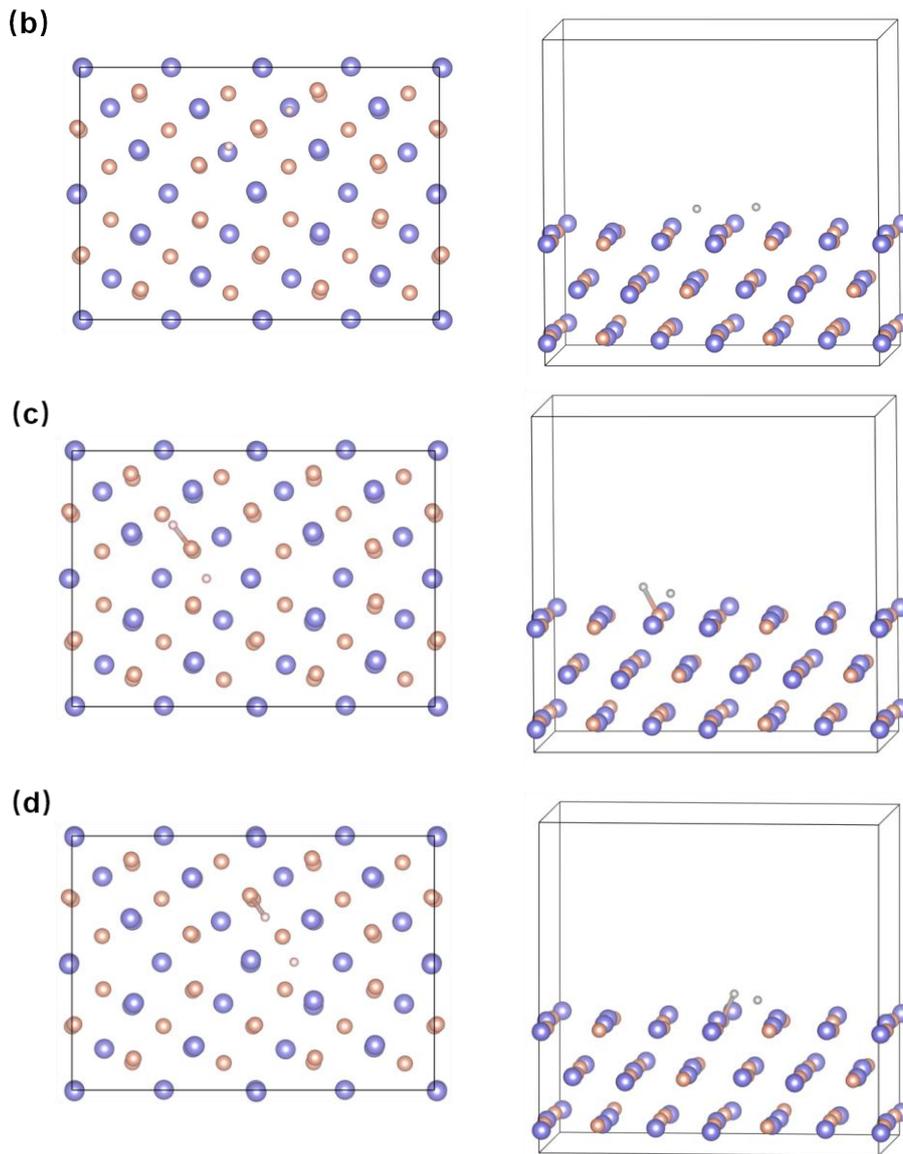
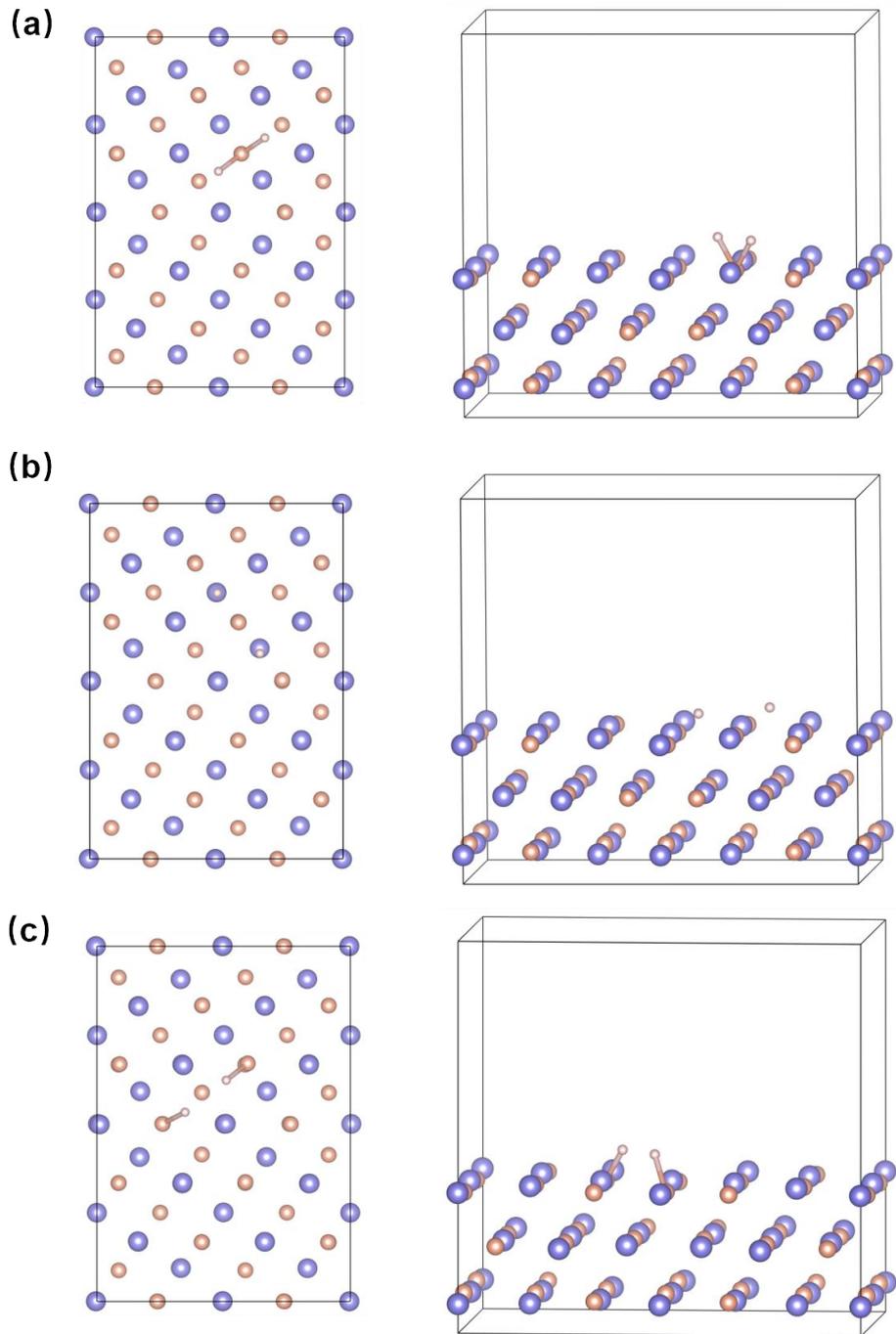


图 4-2 g_1 表面上的解离末态 (a) g_1-1 (b) g_1-2 (c) g_1-3 (d) g_1-4

在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面 (简称 g_2) 上, 共有三个氢原子吸附位点 $H_1 \sim H_3$ 。根据这三种位点构建了五种解离末态, 并在图 4-3 中进行了表示。图 (a) 中表示的末态是由两个氢原子吸附在 H_1 位点上组成的, 命名为 g_2-1 。(b) 图中, 两个氢原子均吸附在 H_3 位点, 命名为 g_2-2 。(c) 图中, 末态是由两个氢原子吸附在 H_1 和 H_2 位点上组成的, 命名为 g_2-3 。(d) 图中, 两个氢原子对称地吸附在 g_2 晶界面的 H_2 位点, 命名为 g_2-4 。(e) 图中, 两个氢原子对称地吸附在 g_2 晶界面的 H_3 位点, 命名为 g_2-5 。



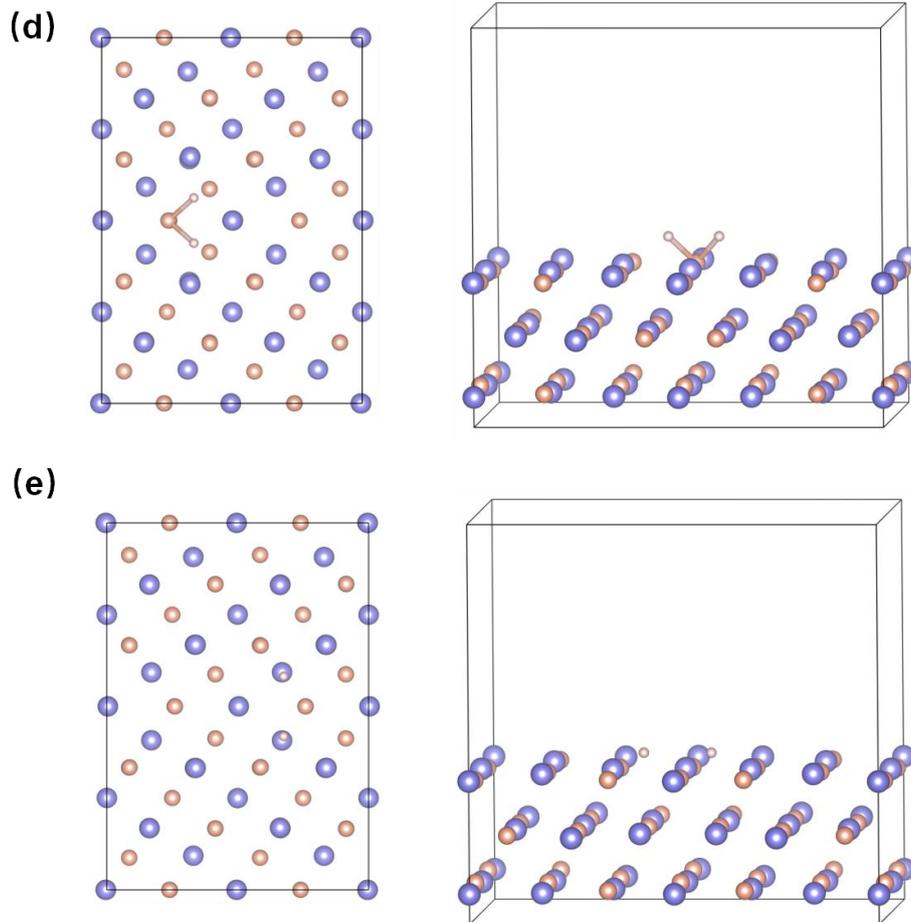


图 4-3 g2 表面上的解离末态 (a) g2-1 (b) g2-2 (c) g2-3 (d) g2-4 (e) g2-5

4.1.2 浸入、迁移位点汇总

当表面上氢原子向 TiFe 合金内部迁移时，体相的溶解位点包括四面体间隙位点（Tetrahedral Interstice Site, TIS）和八面体间隙位点（Octahedral Interstice Site, OIS）两种。氢原子在体相溶解位点的溶解能计算公式为式 4-1^[47]，其中 $E_{[surface+nH]}$ 、 $E_{[surface]}$ 、 $E_{[H]}$ 分别为氢原子在溶解位点上的表面模型、表面模型、单个氢原子的总能量， n 为氢原子数量。当溶解能为负值时，表示氢原子在位点上的溶解为放热过程，氢原子能够稳定溶解在该位点上。相反，溶解能为正值则表示氢原子的溶解过程为吸热反应，氢原子在该位点的稳定性较差。本章的研究讨论中，浸入位点定义为处在表层金属原子下方相邻的溶解位点，迁移位点定义为位于亚表层金属原子之间的溶解位点。

$$E_{sol}(H) = \frac{1}{n} (E_{[surface+nH]} - E_{[surface]} - nE_{[H]}) \quad (3-3)$$

值得注意的是，TiFe 合金体相的溶解位点因配位环境金属原子不同从而分为两类。如图 4-4 中所示，在 (110) 晶粒表面（简称 s1）中，体相八面体

间隙溶解位点包含 (c) 图中两个 Ti 原子和四个 Fe 原子组成的 OIS1 位点, 以及 (d) 图中两个 Fe 原子和四个 Ti 原子组成的 OIS2 位点。同时, 两种类型的八面体中又包含了两种四面体间隙位点, 如图 4-5 中 (a) 和 (b) 两图中的 TIS1 和 TIS2 位点。表 4-1 中总结了 s1 模型体相内溶解位点的氢原子溶解能, 表中“-”表示在结构优化计算后, 氢原子移动到相邻的其他位点上, 表明该位点不是氢原子稳定的溶解位点。由表 4-1 可知, s1 表面模型体相内的 TIS1 位点为氢原子稳定的浸入位点, OIS2 为氢原子稳定的迁移位点。

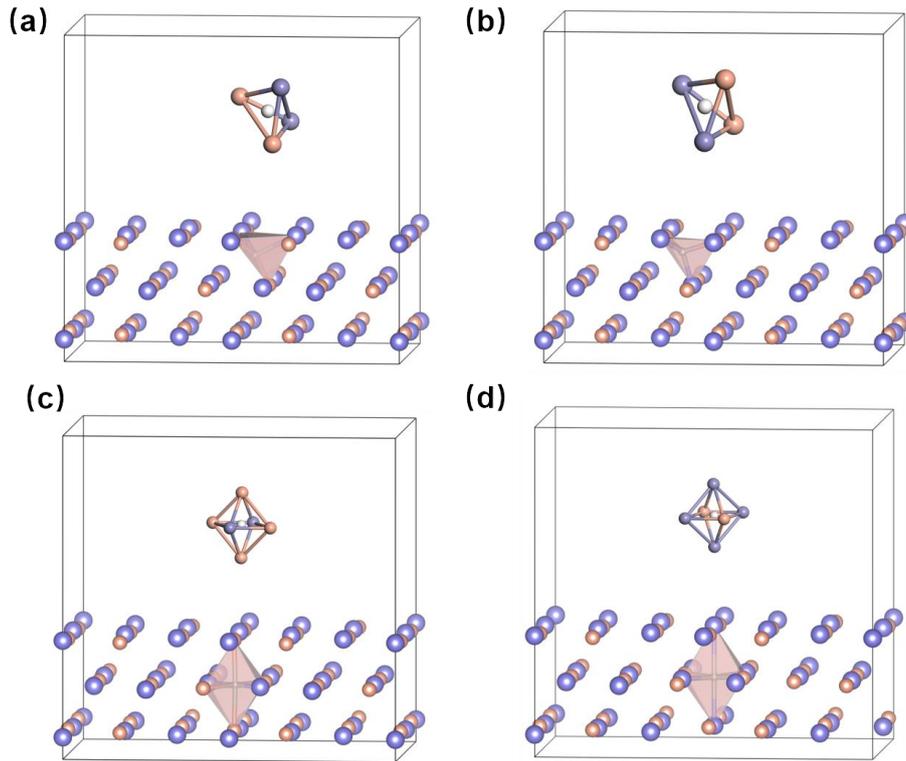


图 4-4 s1 表面的体相溶解位点 (a) TIS1 (b) TIS2 (c) OIS1 (d) OIS2

图 4-5 展示了 $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面 (简称 g1) 的体相溶解位点。由于晶界面上复杂的原子排列情况, 导致 g1 晶界面上的溶解位点相对于 s1 表面更多。其中浸入位点包括图 4-6 (a) ~ (d) 四种, 分别为在晶界边缘上的两种四面体间隙位点 TIS1、TIS2, 两者的区别在于四面体的顶点原子不同。(c) 和 (d) 图中的八面体间隙位点位于晶界面上, 命名为 OIS1、OIS2。由表 4-1 可以得出, TIS2 不是氢原子的稳定溶解位点, 所以 TIS1、OIS1、OIS2 为 g1 晶界面模型上的浸入位点。在 g1 模型上的迁移位点包括 OIS3~OIS5 三种, 如图 4-6 (e) ~ (f) 中所示。OIS3 和 OIS4 位于晶界边缘, 而 OIS5 位于晶界区域中。根据表 4-1 的溶解能计算结果来看, OIS5 位点上的氢原子溶解能高于 OIS3 和 OIS4。因此, 在本章后续的研究中, 选取 OIS5 作为 g1 模型上的迁移位点。

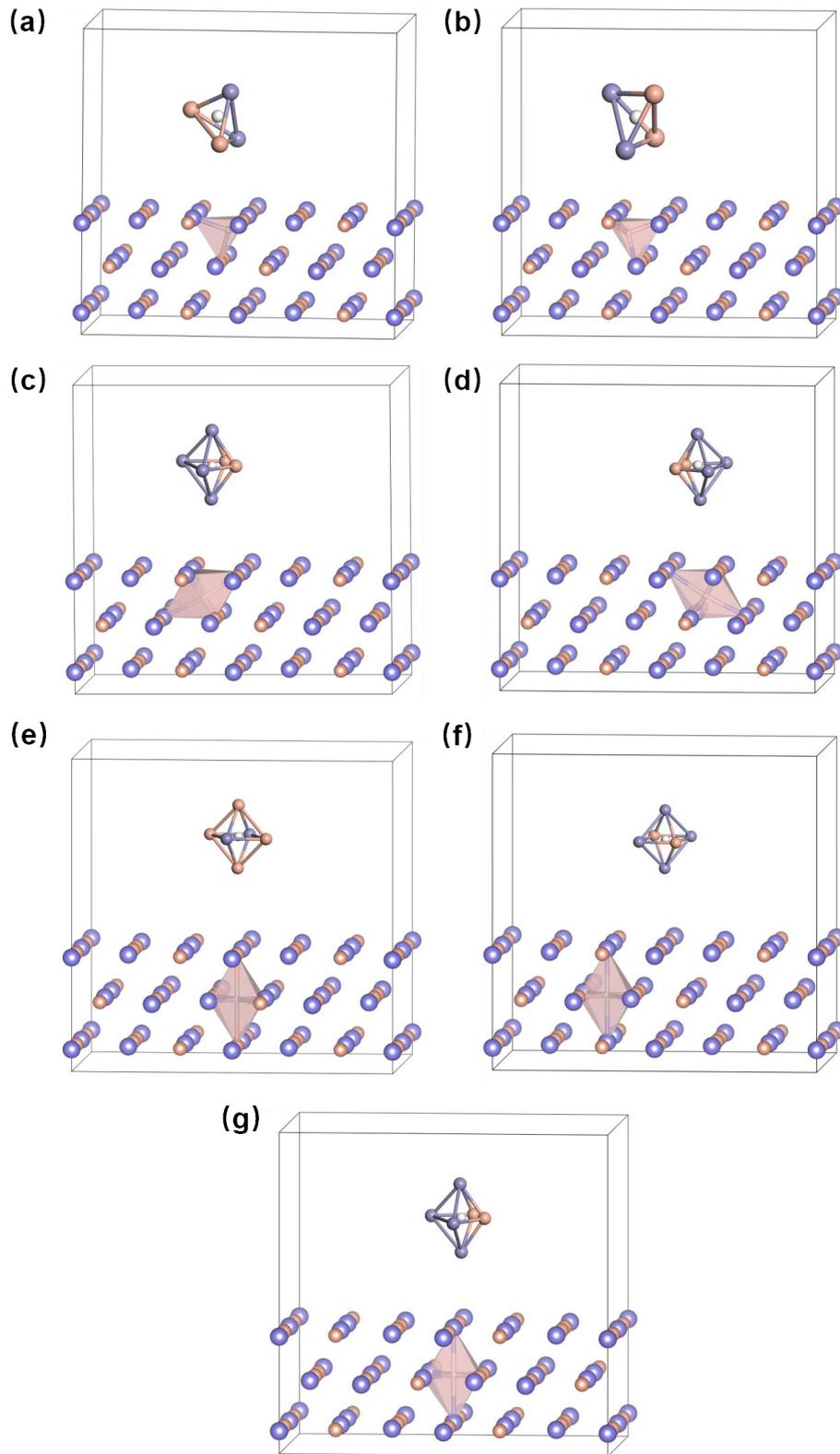
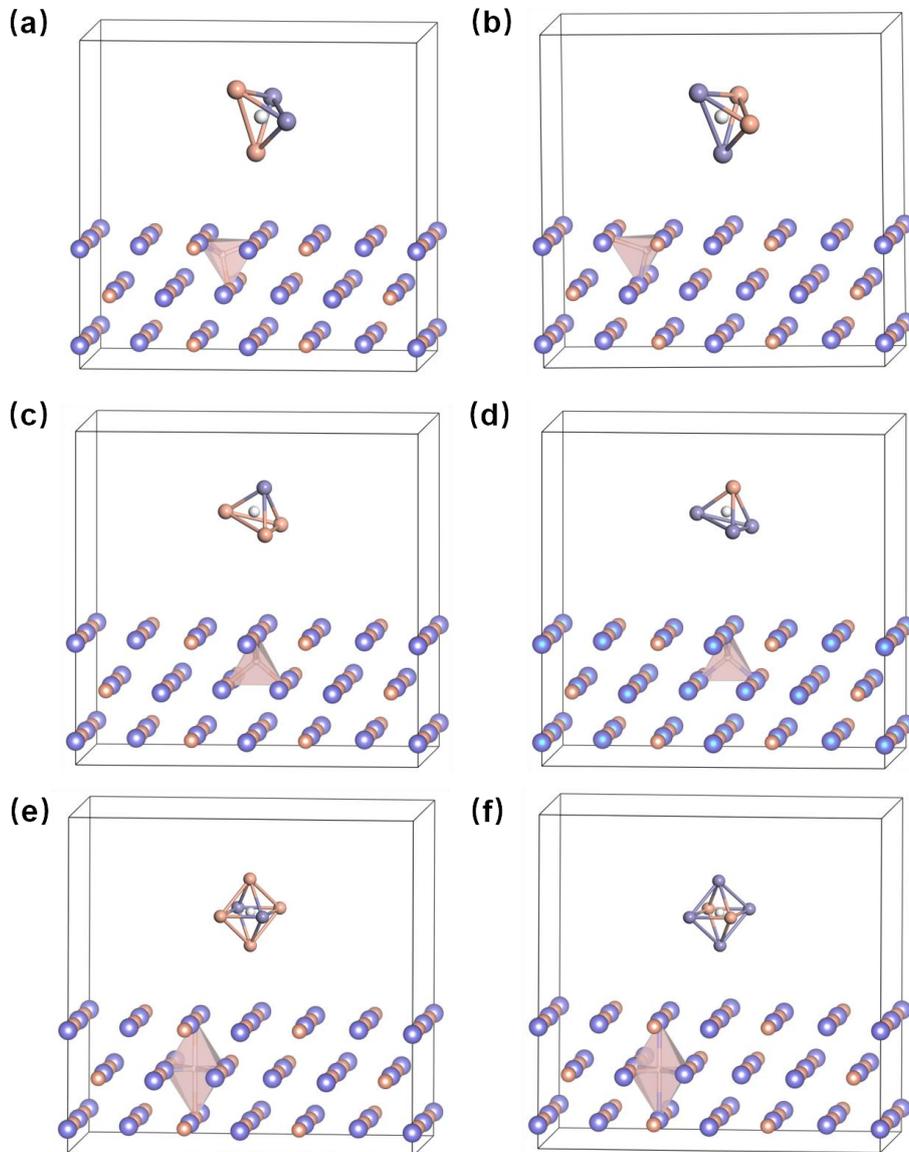


图 4-5 g1 晶界面的体相溶解位点 (a) TIS1 (b) TIS2 (c) OIS1 (d) OIS2 (e) OIS3
(f) OIS4 (g) OIS5

在 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面（简称 g2）上，研究了氢原子在八个体相溶解位点上的溶解行为。其中，浸入位点包括晶界边缘上的两种四面体间隙位点 TIS1、TIS2，以及晶界面上的两种四面体间隙位点 TIS3、TIS4。由图 4-6 (a) ~ (d) 可以看出，前两种位点是由两个 Fe 原子和两个 Ti 原子组成，后两者分别是由一个 Ti 原子与三个 Fe 原子、一个 Fe 原子与三个 Ti 原子组成。由表 4-1 得出，g2 表面稳定的氢原子浸入位点为 TIS1、TIS3、TIS4。g2 晶界面上的迁移位点共有图 4-6 中 (e) ~ (h) 四种情况，其中，OIS1、OIS2 是位于晶界边缘上的八面体间隙位点，OIS3、OIS4 是晶界面上的两个八面体间隙位点。根据表 4-1 统计的溶解能显示，氢原子在 OIS3 位点上的溶解能最大，为 -2.03 eV。因此，在本章后续讨论中，迁移位点选择为 OIS3。



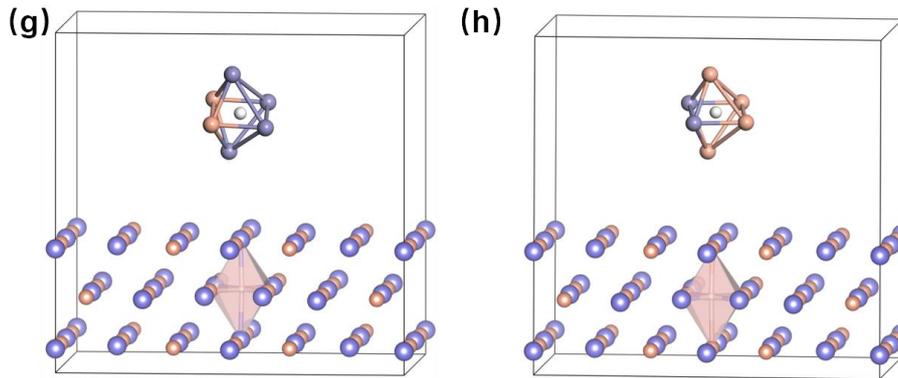


图 4-6 g2 晶界面的体相溶解位点 (a) TIS1 (b) TIS2 (c) TIS3 (d) TIS4 (e) OIS1 (f) OIS2 (g) OIS3 (h) OIS4

表 4-1 三个表面上各个溶解位点的溶解能总结

模型	溶解位点	溶解能/eV
s1 表面	TIS1	-2.34
s1 表面	TIS2	-
s1 表面	OIS1	-
s1 表面	OIS2	-2.23
g1 晶界面	TIS1	-2.53
g1 晶界面	TIS2	-
g1 晶界面	OIS1	-2.47
g1 晶界面	OIS2	-2.53
g1 晶界面	OIS3	-1.63
g1 晶界面	OIS4	-2.26
g1 晶界面	OIS5	-2.45
g2 晶界面	TIS1	-1.81
g2 晶界面	TIS2	-
g2 晶界面	TIS3	-1.6
g2 晶界面	TIS4	-1.58
g2 晶界面	OIS1	-
g2 晶界面	OIS2	-1.55
g2 晶界面	OIS3	-2.03
g2 晶界面	OIS4	-1.82

4.2 氢气在 TiFe (110) 表面上的解离、浸入和迁移

研究氢气在 TiFe 合金表面的解离、浸入和迁移过程，是揭示 TiFe 合金微观传输机理的关键。基于 4.1 节对 TiFe (110) 表面模型（简称 s1）中解离末态、浸入和迁移位点的总结，本节采用过渡态理论计算了氢原子沿各位点扩散的动力学能垒。首先，采用 CINEB 方法对解离、浸入和迁移三种反应过程的

过渡态 (TS, Transition State) 结构进行初步猜测; 随后, 利用 IDM 方法对初猜结构进行优化, 以得到反应过程所需要克服的能垒。最终, 对计算得到的过渡态结构进行虚频验证。当过渡态结构有且只有一个虚频, 且该虚频的振动模式与反应方向一致时, 即表明过渡态计算完成。

解离过程作为反应路径的首个步骤, 其初态 (IS) 为氢气分子在 TiFe 表面位点上的物理吸附的构型, 末态 (FS) 为吸附解离后两个氢原子形成的稳定构型。然后, 进一步探讨氢原子穿过表层原子间隙进入相邻溶解位点的浸入过程。在此过程中, 将解离过程末态 (FS) 当作浸入反应的初态 (IS)。最后, 氢原子的迁移过程是将浸入过程的末态 (FS) 作为初态, 研究其向亚表层溶解位点迁移的反应能垒。如图 4-7 所示, 完整的解离、浸入和迁移过程构成了一条微观传输路径, 路径的命名方式为“表面名称-路径编号”。路径中的反应能垒计算公式为式 4-2, 路径中的反应热计算公式表示在 4-3 中。式中 E_{IS} 为初态能量、 E_{TS} 为过渡态能量、 E_{FS} 为末态能量。

$$E_b = E_{TS} - E_{IS} \quad (3-4)$$

$$\Delta H = E_{FS} - E_{IS} \quad (3-5)$$

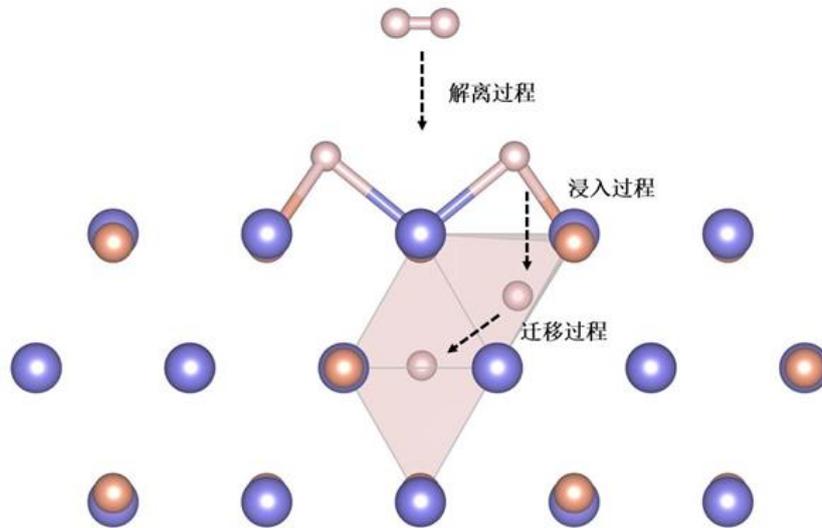


图 4-7 反应路径示意图

4.2.1 反应路径一

反应路径 s1-1 的解离过程如图 4-8 中所示, 其中, 图 (a) 为能量变化台阶图, 图 (b) 为反应路径图。在图中标出了解离过程中 H-H 键键长的变化、氢气分子中心距离表面的垂直高度变化以及反应过程中的能垒 E_b 、过渡态虚频和反应热 ΔH 。在该路径下, 解离初态 (IS) 为氢气分子水平吸附在 Fe 原子顶位上, 高度为 3.78 \AA 。随着氢气分子距离表面位点的垂直高度逐渐降低, H-

H 键逐步被拉长，从初始的 0.75 Å 增加至 0.77 Å。最后，H-H 键发生断裂，生成的两个氢原子吸附在 s1 表面的 H1 位点上。在图 (a) 中，将解离初态 (IS) 的总能量定为基准态 (0 eV)。根据公式 4-2 和 4-3 可以得出 s1-1 路径中的解离能垒 E_b 为 0.12 eV，解离反应热 ΔH 为 -1.8 eV。这表明氢气分子在该路径下的解离过程是比较容易发生的。

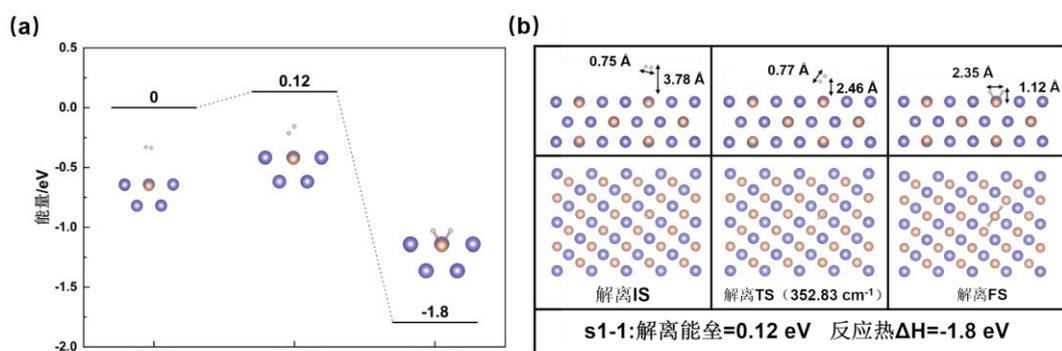


图 4-8 s1-1 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

s1-1 路径下浸入过程的能量台阶图和反应路径图表示在图 4-9 中，从 (a) 图中能够得出，浸入过程的能垒 E_b 为 1.61 eV，反应热 ΔH 为 0.87 eV。这说明氢原子从表面移动到亚表层浸入位点的过程中，需要克服较大的能垒，因此氢原子更倾向于稳定在表层吸附位点上。在 (b) 图中可以看出，氢原子初始吸附在表面 H1 位点，距离表面 1.12 Å。随着浸入过程的进行，氢原子逐渐穿过表面金属原子间隙。最终，氢原子迁移到距离表层原子 0.6 Å 的浸入位点 TIS1 上。

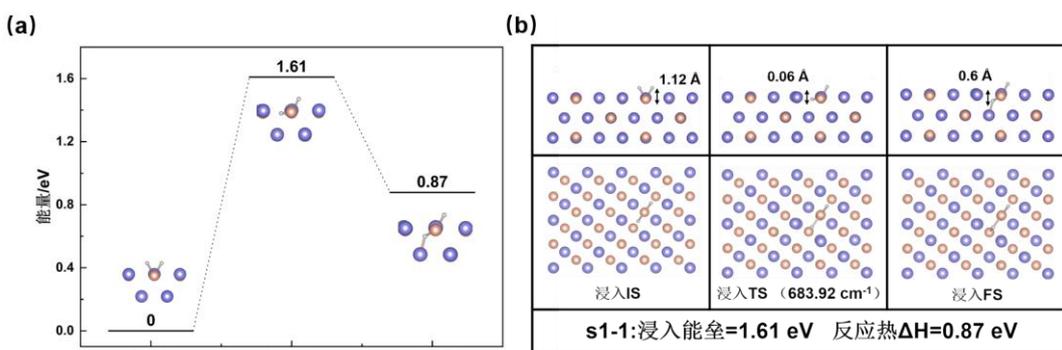


图 4-9 s1-1 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-10 为 s1-1 路径迁移反应过程的能垒台阶图和反应路径图。在这个过程中，氢原子从距离表层原子 0.6 Å 的浸入位点 TIS1，逐渐迁移到距离表面 2.11 Å 的溶解位点 OIS2 上。从 (a) 图中可得出，该路径下的迁移能垒 E_b 为 0.43 eV，反应热 ΔH 为 0.13 eV。对比 s1-1 路径下解离、浸入和迁移三个过程

s1-1 中，浸入过程是整体反应路径的关键决速步。s1-1 路径位点总结为 H1→TIS1→OIS2。

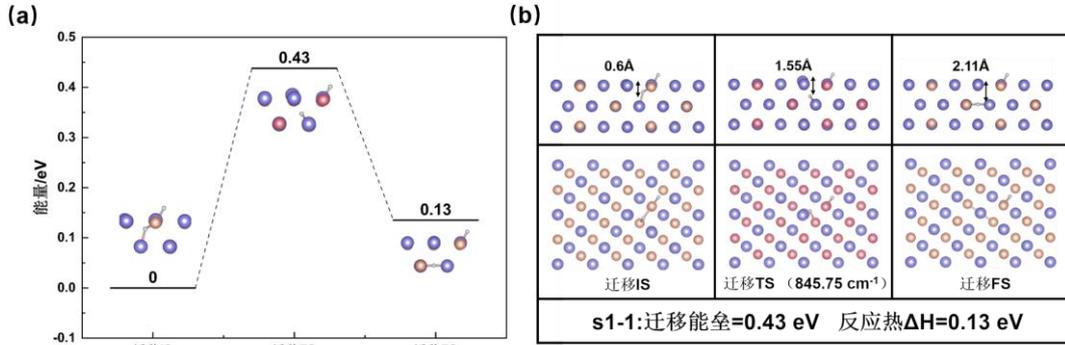


图 4-10 s1-1 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.2.2 反应路径二

反应路径 s1-2 的解离过程能量演变和关键几何结构展示在图 4-11 中。在该路径下的解离初态为氢气分子物理吸附在 Fe 原子顶位。随着解离过程的发生，氢气分子的 H-H 键逐渐被拉长直至断裂，从初始的 0.75 Å 增长至 2.91 Å。在这个过程中，氢气分子距离 s1 表面的高度逐渐减小。最终在距离表面 0.97 Å 的高度，氢气分子解离产生的两个氢原子稳定吸附在 s1 表面 H2 位点上方。从图 (a) 中能够得到，s1-2 路径下的解离能垒 E_b 为 0.15 eV，反应热 ΔH 为 -1.67 eV。这表明该路径下，氢气分子解离过程中需要克服的反应能垒较小，并伴随着一定的放热效应。

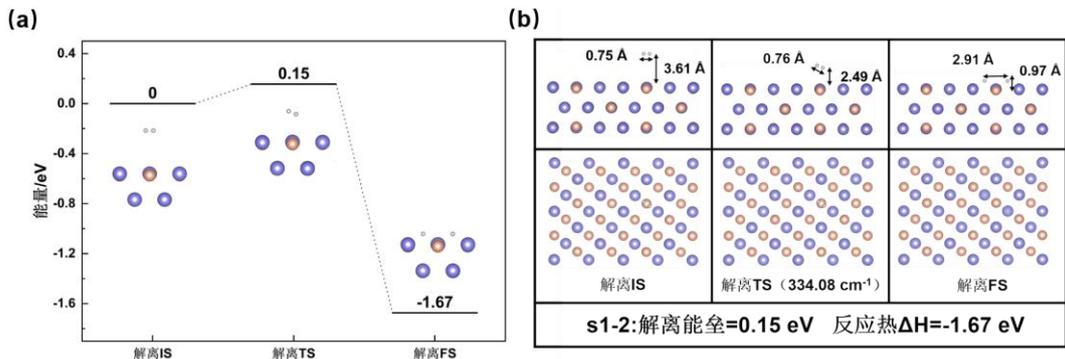


图 4-11 s1-2 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-12 中展示了 s1-2 路径下浸入过程的能量演变和氢原子移动轨迹。在该路径下，浸入过程的初态 (IS) 为氢原子稳定吸附在 s1 表面 H2 位点。随着浸入过程的进行，其中一个氢原子穿过表层金属原子间隙，向位于表层与亚表层之间的四面体间隙位点 TIS1 移动。从图 (b) 中可以看出，氢原子从初始高度 0.97 Å，降低至表层原子下方 0.56 Å 的位置。s1-2 路径下的浸入能垒 E_b 为

1.28 eV，反应热 ΔH 为 0.77 eV。该路径下的浸入能垒显著低于 s1-1 路径，但仍是较大的能垒。

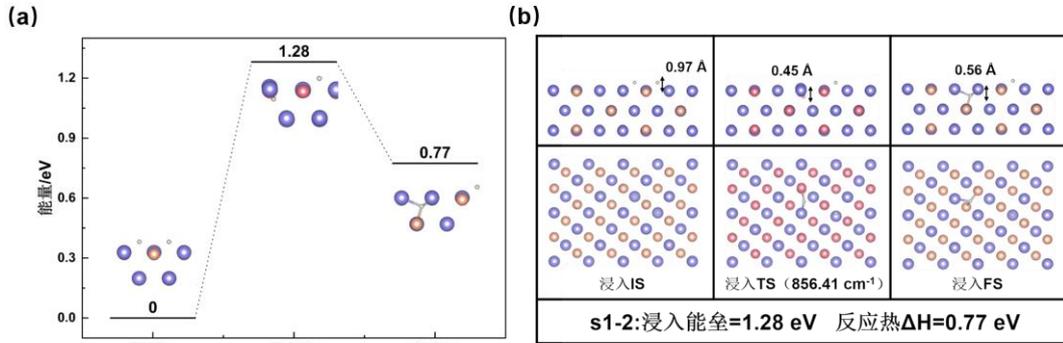


图 4-12 s1-2 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-13 中表示了 s1-2 路径下迁移过程的能垒台阶图和反应路径图。其中，迁移过程能垒 E_b 为 0.52 eV，反应热 ΔH 为 0.1 eV。这表明该路径下的迁移过程需要跨越一定反应能垒，并伴随微弱的吸热效应。图 (b) 中可以看出，氢原子从浸入位点，进一步向下迁移至距离表层金属原子 2.11 Å 的 OIS2 位点上。s1-2 反应路径下的解离、浸入和迁移过程的反应能垒分别为 0.15、1.28 和 0.52 eV，其中浸入能垒为最大值，这说明该路径下浸入过程为关键决速步。综合 s1 表面的两条反应路径可得出，浸入过程是 TiFe 表面微观尺度下传输的关键决速步。s2-2 反应路径的位点总结为 $H_2 \rightarrow TIS1 \rightarrow OIS2$ 。

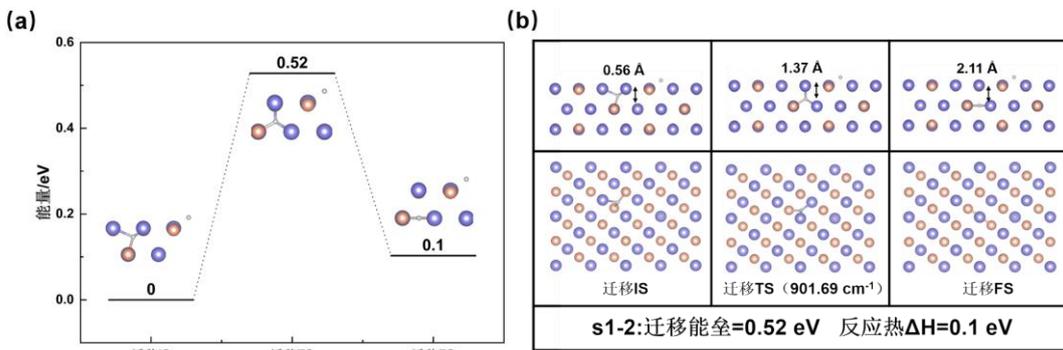


图 4-13 s1-2 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.3 氢气在 $TiFe\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面上的解离、浸入和迁移

为了研究氢气分子在 $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 晶界面（简称 g1）上微观传输机理，本节按照 4.2 节的研究思路，探讨 g1 晶界面上氢气分子的解离、浸入和迁移过程，分为四条反应路径。本节中反应路径的命名方式为“表面名称-路径编号”。

4.3.1 反应路径一

图 4-14 中展示了 g1 晶界面上第一条反应路径 g1-1 的解离过程能量演变和关键几何结构信息。解离过程的初态 (IS) 为氢气分子物理吸附在距离 g1 晶界面 T4 位点 4.05 Å 的高度上。在氢气分子由初态结构逐渐向末态结构演变的过程中, H-H 键逐渐被拉长, 从初始的 0.75 Å 增长至 2.4 Å。解离过程末态 (FS) 的氢原子吸附在距离 H3 位点 1.14 Å 的高度上。从图 (a) 中可得出, 该路径下解离能垒 E_b 为 0.14 eV, 反应热 ΔH 为 -2.01 eV。这表明 g1-1 路径下氢气分子的解离过程需要克服的能垒较小, 同时, 伴随着一定的放热。

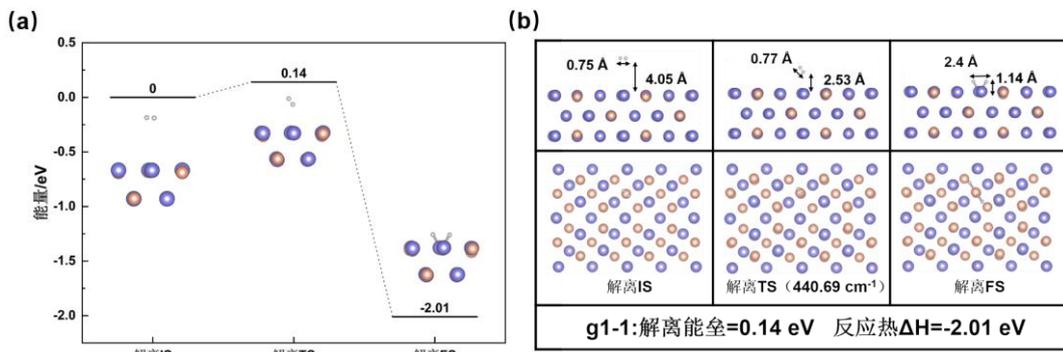


图 4-14 g1-1 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-15 为 g1-1 路径下浸入过程的能量台阶图和反应路径图。浸入过程初态 (IS) 中位于晶界边缘 H3 位点的氢原子垂直向下移动, 逐渐穿过表层金属原子, 最终溶解在表层与亚表层之间的四面体间隙 TIS1 中。在这个过程中, 氢原子从初始 1.14 Å 的高度, 下降至表层原子下方 0.51 Å 的位置。从图 (a) 中能够看出, g1-1 路径下的浸入能垒 E_b 为 1.47 eV, 反应热 ΔH 为 0.84 eV。这表明浸入过程需要克服较高的能量屏障, 该过程的发生较为困难, 并伴随着吸热效应。值得注意的是, g1-1 路径下的浸入能垒低于 s1-1 路径, 这说明晶界面相对于晶粒表面来说, 对反应路径的浸入过程有一定的促进作用。

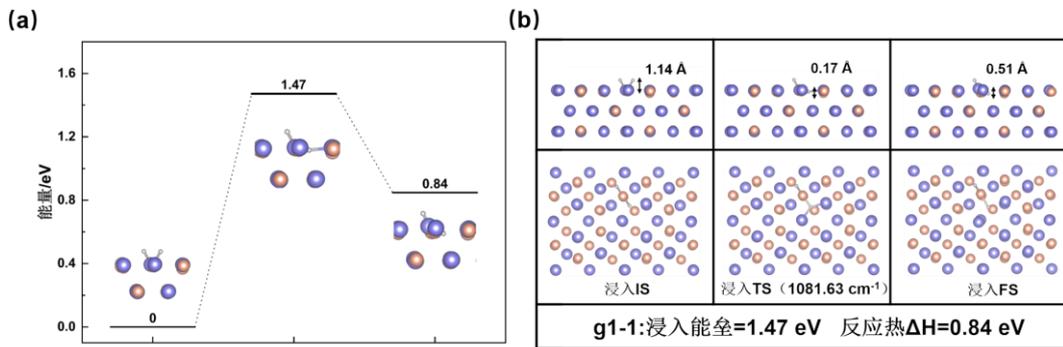


图 4-15 g1-1 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-16 中表示了 g1-1 路径下的迁移过程能量演变和路径演化。在迁移过程中，位于浸入位点 TIS1 的氢原子进一步向下迁移至表层与亚表层之间的八面体间隙 OIS2 中。在这一过程中，氢原子与表层金属原子的距离逐渐增加，从初始的 0.51 Å 增加至 0.93 Å。从图 (a) 中可知，g1-1 路径下迁移能垒 E_b 为 0.88 eV，反应热 ΔH 为 -0.05 eV。这表明该路径的迁移过程伴随着微弱的放热效应。同时，g1-1 路径下的关键决速步骤仍为浸入过程。g1-1 反应路径的位点总结为 $H3 \rightarrow TIS1 \rightarrow OIS2$ 。

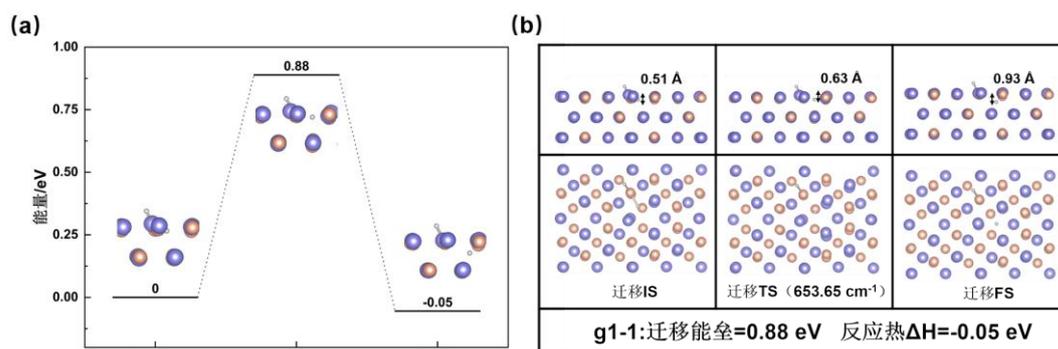


图 4-16 g1-1 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.3.2 反应路径二

图 4-17 中展示了 g1 晶界面第二条反应路径 g1-2 的解离过程能量演化和结构演变。解离过程的初态 (IS) 为氢气分子水平吸附在 g1 晶界面 T4 位点上方。随着解离过程的发生，氢气分子逐渐接近 g1 晶界面，从 4.32 Å 降低至 1.03 Å。在这个过程中，H-H 键慢慢从 0.75 Å 被拉长至 2.82 Å，最终解离产生的两个氢原子吸附到 g1 晶界面的 H4 位点上。从图 (a) 中可得出，该路径下的解离能垒 E_b 为 0.12 eV，反应热 ΔH 为 -1.71 eV。这表明 g1-2 路径下的氢气分子解离是比较容易发生的，同时该过程伴随着一定的放热效应。

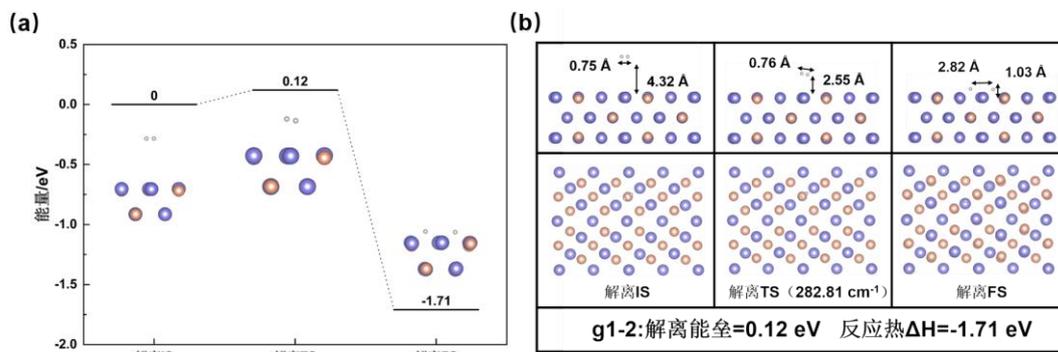


图 4-17 g1-2 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-18 中表示了 g1-2 路径浸入过程的能量台阶图和结构变化图。该路径下的浸入过程为吸附在晶界边缘 H4 位点上的氢原子穿过表层金属原子，逐渐

移动至晶界面上的八面体间隙 OIS1。在这一过程中，氢原子从初始高度 1.03 Å 下降至表层原子以下 0.8 Å 的位置。从图 (a) 中可以得到，g1-2 路径下的浸入能垒 E_b 为 2.03 eV，反应热 ΔH 为 0.99 eV。这表明该路径下浸入过程的发生需要克服较高的反应能垒，并伴随着一定的吸热效应。相对于前几条反应路径来说，该路径下的浸入能垒最高。

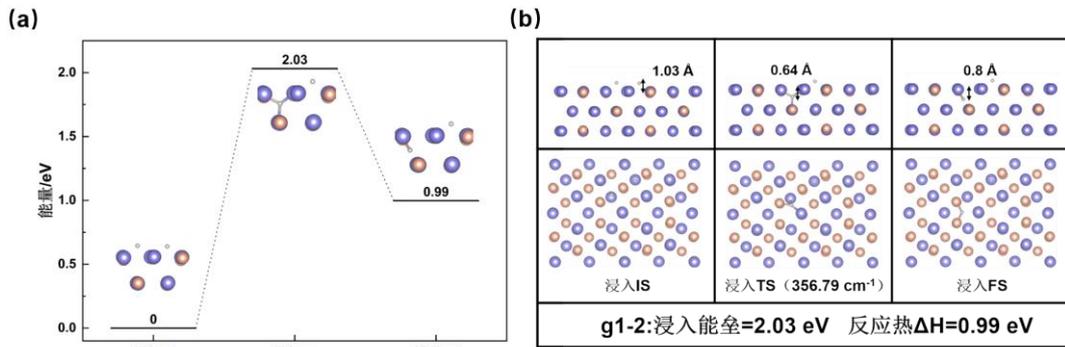


图 4-18 g1-2 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

g1-2 路径下的迁移过程能量变化图和关键几何结构信息展示在图 4-19 中。该路径的迁移过程中，位于浸入位点 OIS1 的氢原子进一步向亚表层的迁移位点 OIS5 移动。在此过程中，氢原子与表层原子之间的距离逐渐增加，从初始的 0.8 Å 增加至 2.17 Å。从图 (a) 中可知，g1-2 路径的迁移能垒 E_b 为 0.69 eV，反应热 ΔH 为 0.01。与 g1-1 路径相比，该路径的迁移能垒更低。g1-2 路径的位点总结为 $H4 \rightarrow OIS1 \rightarrow OIS5$ 。

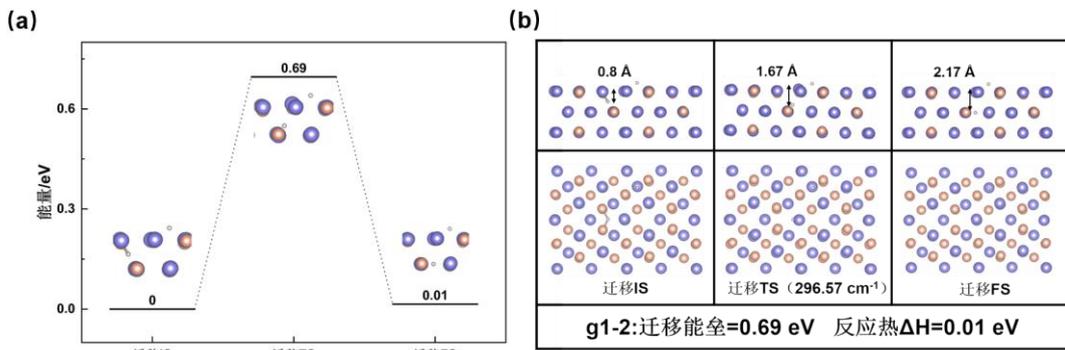


图 4-19 g1-2 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.3.3 反应路径三

图 4-20 中展示了 g1-3 路径下解离过程的能量演变和结构演化。由于氢气分子在 TiFe 合金表面的 Ti 位点上吸附时会存在一个稳定的中间吸附态，所以将氢气分子物理吸附在距离表面 Ti 位点 3.5 Å 高度上的初始构型作为该反应路径的初始结构，命名为吸附初态 (IS) 并设定为基准 (0 eV)。将氢气分子在 Ti 位点上稳定吸附的中间吸附态结构作为解离初态 (IS)。由 (b) 图能够看

到，解离初态（IS）为氢气分子被吸附在距离 g1 晶界面 T3 位点 1.97 Å 的高度上，H-H 键键长增长为 0.8 Å。随着解离过程的进行，氢气分子逐渐接近相邻的 T2 位点并解离为两个氢原子。这两个氢原子分别吸附在 H1 和 H5 位点上，氢原子之间距离为 2.51 Å。从图（a）可知，该路径下的解离能垒为 0.28 eV，反应热为-1.4 eV。相对于 g1-1 和 g1-2 路径，该路径的解离能垒最高，这说明 g1-3 路径解离过程的发生相对更困难。

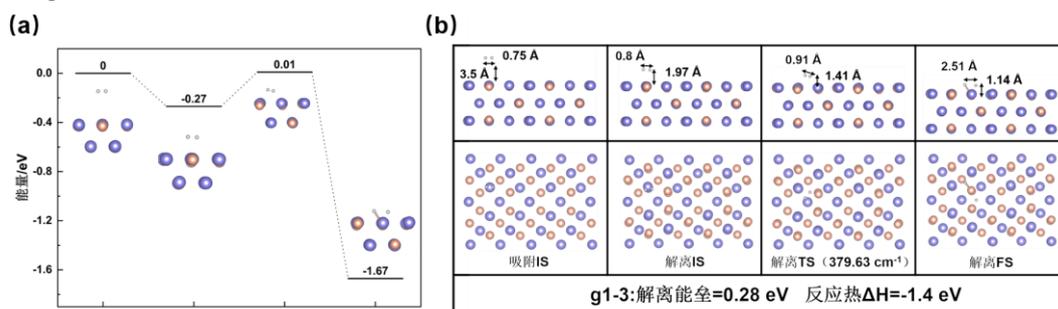


图 4-20 g1-3 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

在图 4-21 中表示了 g1-3 路径下浸入过程的能量变化与关键结构参数。浸入初态（IS）中吸附在 H1 位点的氢原子垂直向下移动，随后穿过表层金属原子间隙，最后溶解在表层与亚表层之间的 OIS1 位点。在此过程中，氢原子从 1.14 Å 的初始高度下降至表层原子以下 0.89 Å 的位置。从图（a）中可知，该路径浸入能垒 E_b 为 1.05 eV，反应热 ΔH 为 0.6 eV。相对于之前反应路径的浸入能垒，g1-3 路径下的浸入能垒最低，这表明该路径下的浸入过程相对更容易发生。

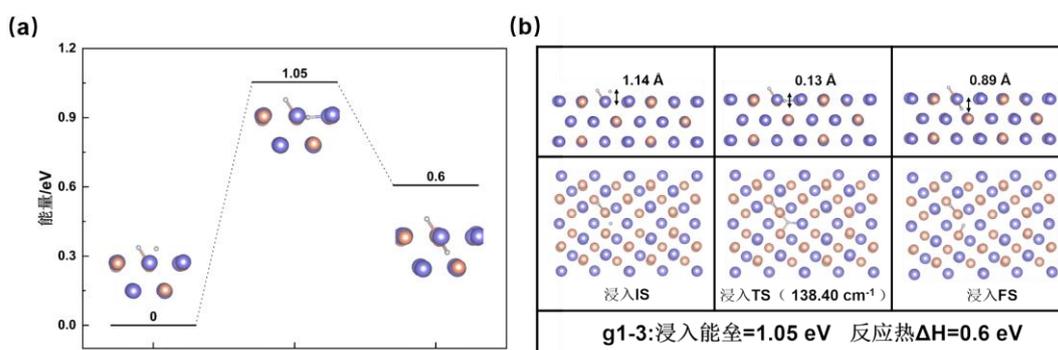


图 4-21 g1-3 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-22 中展示了 g1-3 路径迁移过程中能量演变和结构变化。在迁移过程中，处于浸入位点 OIS1 中的氢原子进一步向亚表层的 OIS5 位点移动。氢原子与表层原子的距离也逐渐增大，从初始的 0.89 Å 增长至 2.05 Å。从图（a）中可知，g1-3 路径的迁移能垒 E_b 为 0.66 eV，反应热 ΔH 为 0.03 eV。这表明该路径下氢原子的迁移过程需要克服一定的能垒，同时伴随着微小的吸热效应。g1-3 路径中的位点总结为 H5→OIS1→OIS5。

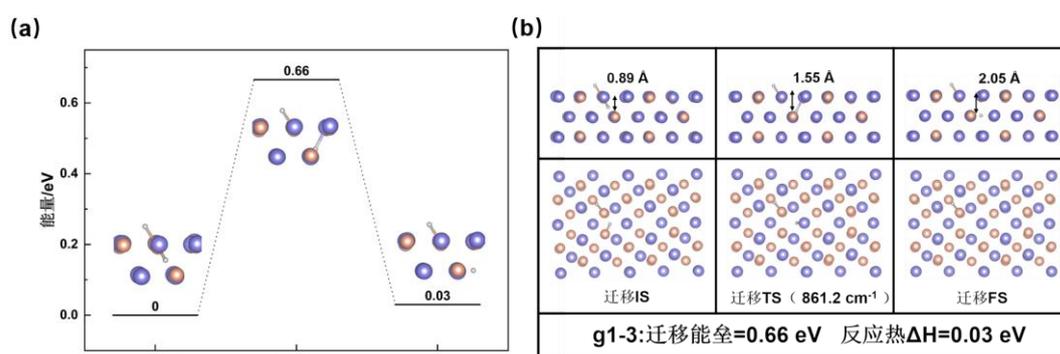


图 4-22 g1-3 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.3.4 反应路径四

图 4-23 中表示了 g1 晶界面上第四条反应路径 g1-4 的解离过程能量演变和关键结构变化。在该路径下解离过程中，氢气分子首先被物理吸附在距离 g1 表面 T1 位点 3.6 Å 的高度上，形成起始结构吸附初态 (IS)。随着高度降低至 1.95 Å，氢气分子在 T1 位点上方形成一个稳定的中间吸附态。H-H 键在解离过程中逐渐被拉长，从初始的 0.75 Å 增长至 2.14 Å。解离所产生的两个氢原子分别吸附在 g1 晶界面 H2 和 H3 位点上。从图 (a) 中可得到，g1-4 路径下的解离能垒 E_b 为 0.16 eV，反应热 ΔH 为 -1.65 eV。这表明该路径下的解离过程需要克服的能垒较低，并伴随着一定的放热效应。

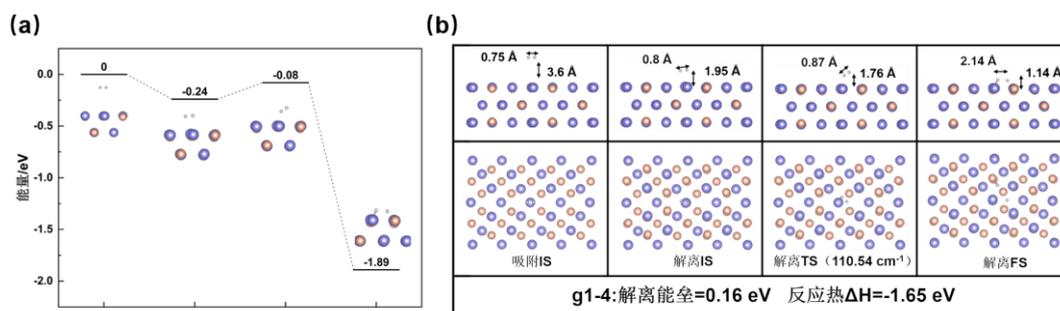


图 4-23 g1-4 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

g1-4 路径浸入过程的能量演变和关键结构信息展示在图 4-24 中。在浸入过程中，初态 (IS) 结构中吸附于表面 H2 位点上的氢原子垂直向下移动，进入处于表层原子下方 0.81 Å 的 OIS2 位点内。从图 (a) 中可知，g1-4 路径的浸入能垒 E_b 为 0.93 eV，反应热 ΔH 为 0.74 eV。与其他反应路径的浸入能垒相比，g1-4 路径的浸入能垒最低，这说明该路径的浸入过程相对更容易发生。

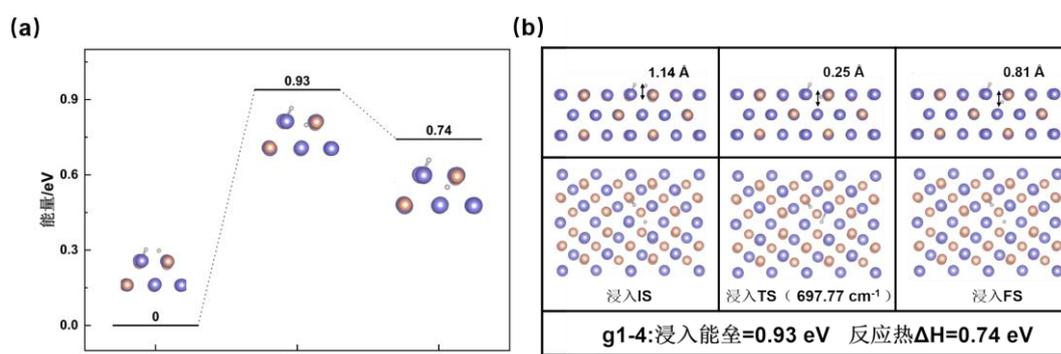


图 4-24 g1-4 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-25 中为 g1-4 路径迁移过程的能量台阶图和结构变化图。在该路径的迁移过程中，位于 OIS2 位点的氢原子进一步向下迁移至亚表层的 OIS5 位点中。同时，氢原子与表层金属原子之间的距离逐渐增加，从初始的 0.81 Å 增加至 2.12 Å。从图 (a) 中可知，g1-4 路径的迁移能垒 E_b 为 0.63 eV，反应热 ΔH 为 0.05 eV。对比 g1 晶界面上其他反应路径，该路径下的迁移能垒最低。g1-4 路径上的位点总结为 $H_2 \rightarrow OIS_2 \rightarrow OIS_5$ 。

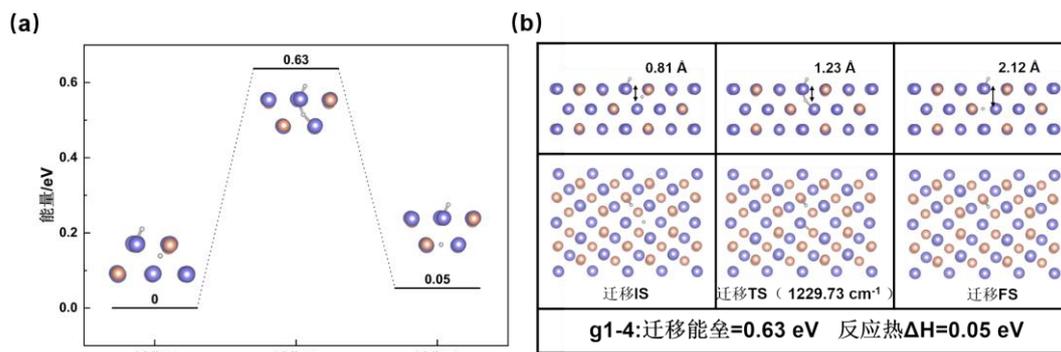


图 4-25 g1-4 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.4 氢气在 $TiFe\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面上的解离、浸入和迁移

为了研究氢气分子在 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面（简称 g2）上微观传输机理，本节按照 4.2 节的研究思路，讨论 g2 晶界面上氢气分子解离、浸入和迁移过程的能量变化、结构演变，共分为五条反应路径。本节中反应路径的命名方式为“表面名称-路径编号”。

4.4.1 反应路径一

在图 4-26 中展示了 g2 晶界面上第一条反应路径 g2-1 的解离过程能量演变和结构变化。该路径下的解离初态 (IS) 为氢气分子以垂直于表面的方式被吸

附在距离表面 T4 位点 3.41 Å 的高度上。随着解离过程的进行，氢气分子逐渐接近 g2 晶界面并发生解离，H-H 键被拉长至 2.34 Å。最终，解离产生的两个氢原子被吸附在表面 H1 位点上。从图 (a) 中发现，g2-1 路径下的解离能垒 E_b 为 0.15 eV，反应热 ΔH 为 -1.87 eV。这表明该路径下解离过程需要克服的能垒较小，同时伴随着放热效应。

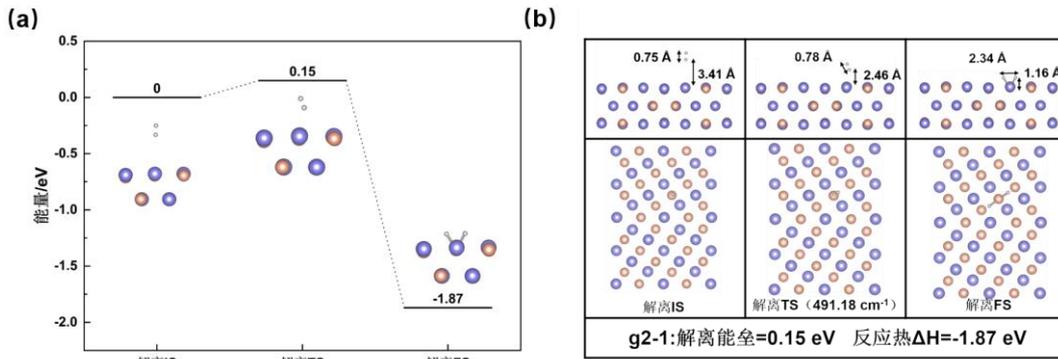


图 4-26 g2-1 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-27 为 g2-1 路径浸入过程的能量台阶图和结构变化图。该路径下浸入过程为吸附在表面 H1 位点的氢原子垂直向下移动，穿过表层金属间隙进入体相的 TIS1 位点。在这个过程中，氢原子由初始高度 1.16 Å 下降至表层原子下方 0.6 Å 的位置。从图 (a) 中可知，g2-1 路径的浸入能垒 E_b 为 1.62 eV，反应热 ΔH 为 0.94 eV。这表明该路径的浸入过程中，氢原子跃迁需要跨越较大的能量屏障，并伴随着一定的吸热效应。

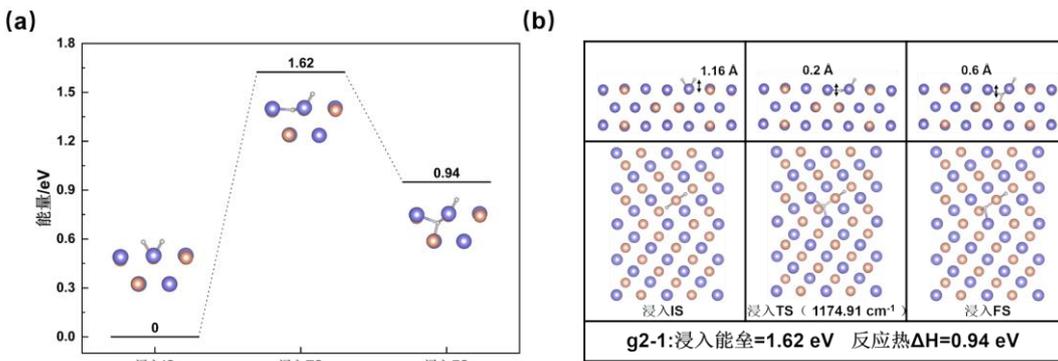


图 4-27 g2-1 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-28 中展示了 g2-1 路径下迁移过程的能量变化和结构演变。在迁移过程中，氢原子与表层金属原子的距离由最初的 0.6 Å 增加至 2.08 Å。在这一过程中，氢原子从 TIS1 位点迁移至亚表层的 OIS3 位点。从图 (a) 中可得到，g2-1 路径的迁移能垒 E_b 为 1.12 eV，反应热 ΔH 为 -0.25 eV。这表明该路径下迁移过程的发生需要克服一定的能垒，并伴随着一定的放热效应。g2-1 路径的反应位点总结为 H1→TIS1→OIS3。

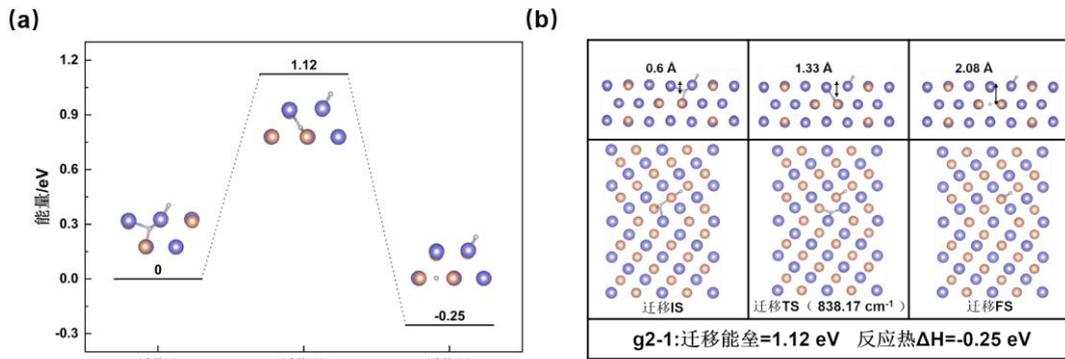


图 4-28 g2-1 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.4.2 反应路径二

图 4-29 中表示了 g2-2 路径下解离过程的能量变化和关键几何结构信息。氢气分子在解离初态 (IS) 中是以水平方向吸附在 T4 位点 4.2 Å 的高度上。随着解离过程的发生, 氢气分子由初始位置 4.2 Å 逐渐降低至 0.89 Å, 并伴随着 H-H 键不断被拉长。解离产生的两个氢原子均吸附在 g2 晶界面的 H3 位点上。由图 (a) 可知, g2-2 路径下的解离能垒 E_b 为 0.16 eV, 反应热 ΔH 为 -1.72 eV。这与 g2-1 路径的解离能垒相近, 表明该路径下的解离过程需要克服的能垒较小。

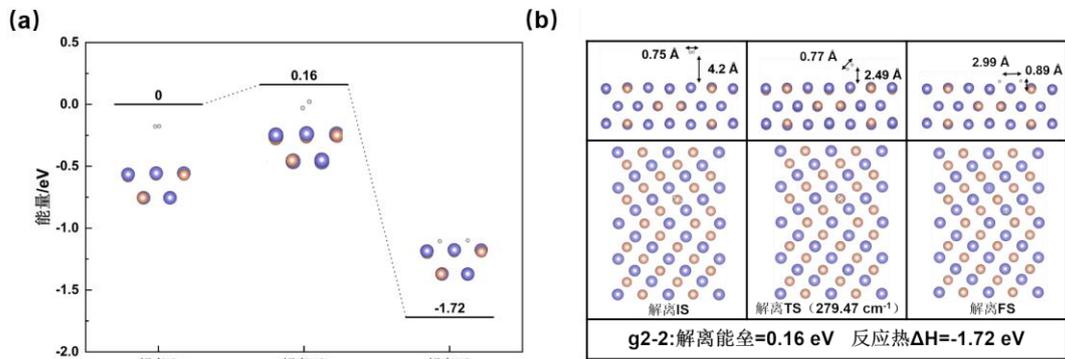


图 4-29 g2-2 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-30 为 g2-2 路径浸入过程的能量台阶图和反应路径图。该路径的浸入过程始于浸入初态 (IS) 中吸附在晶界面边缘 H3 位点上的氢原子, 随后氢原子向下移动, 逐渐穿过表层金属原子间隙。最终, 氢原子溶解在表层与亚表层之间的 TIS4 位点中。在这个过程中, 氢原子由初始的 0.89 Å 高度降低至距离表层原子 1.19 Å 的高度。从图 (a) 中可得出, g2-2 路径的浸入能垒 E_b 为 1.97 eV, 反应热 ΔH 为 1.09 eV。这表明该路径下浸入过程的发生需要克服较大的反应能垒, 并伴随着一定的吸热效应。

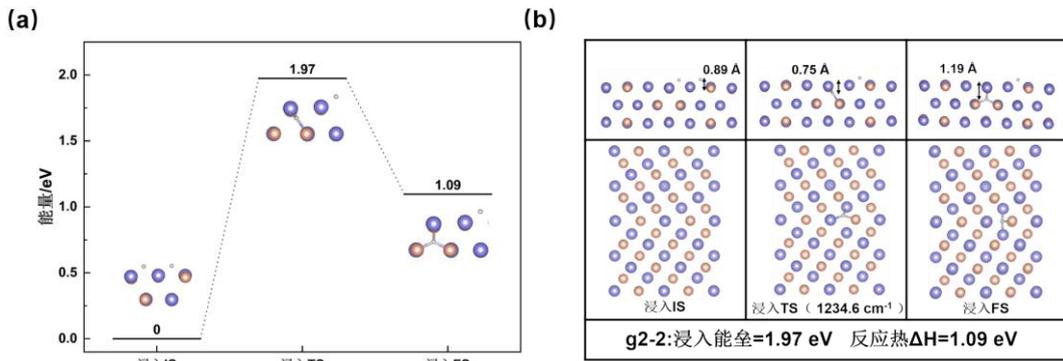


图 4-30 g2-2 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-31 中展示了 g2-2 路径下迁移过程的能量变化和结构演变。迁移过程中，处于 TIS4 位点的氢原子进一步向亚表层溶解位点 OIS3 移动。氢原子在 g2 晶界面体相中的深度也逐渐增加，由初始的 1.19 Å 增加至 1.98 Å。从图 (a) 中可知，g2-2 路径的迁移能垒 E_b 为 0.69 eV，反应热 ΔH 为 0.04 eV。g2-2 路径下的位点总结为 $H3 \rightarrow TIS4 \rightarrow OIS3$ 。

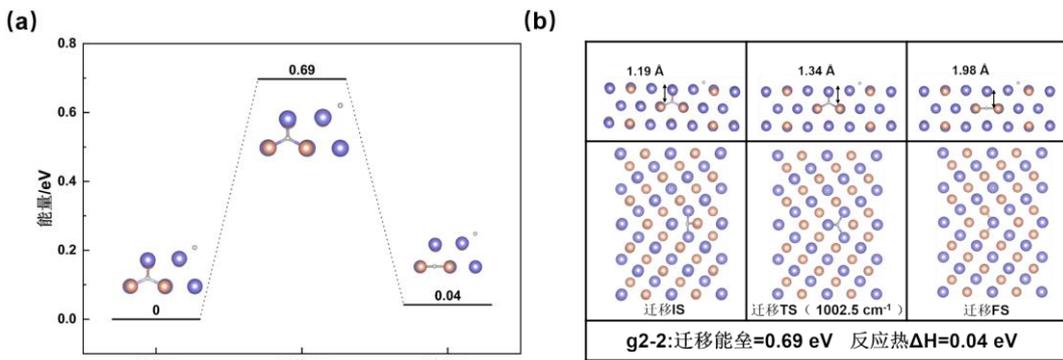


图 4-31 g2-2 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.4.3 反应路径三

根据图 4-32 中表示的 g2-3 路径下解离过程的结构演化图，可以看出氢气分子最先被物理吸附在距离表面 T2 位点 3.5 Å 的高度上，形成吸附初态 (IS)。然后在环境条件的影响下，氢气分子逐渐接近 g2 晶界面，并被吸附为中间吸附态。随着解离过程的发生，H-H 键的键长由初始的 0.75 Å 被拉伸至 2.11 Å 并发生断裂。解离产生的两个氢原子分别吸附在 g2 晶界面上的 H1 和 H2 位点。从图 (a) 中可得出，g2-3 路径下的解离能垒为 0.11 eV，反应热 ΔH 为 -2.21 eV。值得注意的是，g2-3 路径的解离能垒显著低于之前反应路径，这表明该路径下解离过程更易于发生。

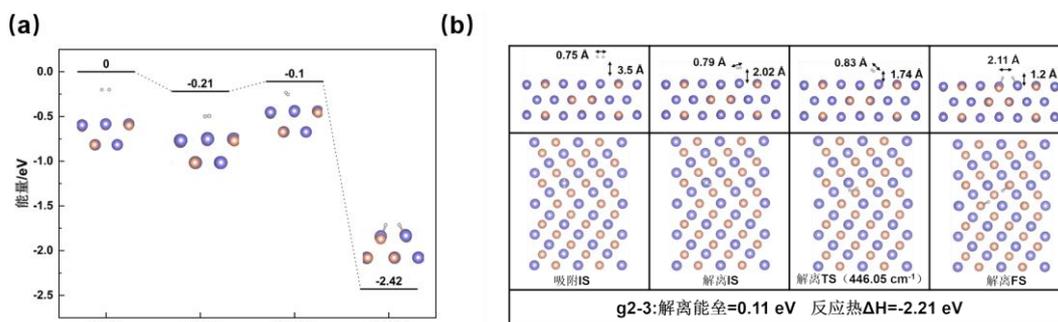


图 4-32 g2-3 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

反应路径 g2-3 浸入过程中的能量台阶图和关键结构信息汇总在图 4-33 中。在浸入过程初始阶段，吸附于表面 H2 位点的氢原子垂直向下移动，逐渐穿过表层原子间隙。最终，氢原子从初始 1.2 Å 的高度降低至表层原子下方 0.55 Å 的 TIS1 位点内。从图 (a) 可知，g2-3 路径的浸入能垒 E_b 为 1.6 eV，反应热 ΔH 为 0.82 eV。与 g2 晶界面上其他反应路径相比，g2-3 路径下的浸入能垒最低，这表明该路径下氢原子由表面向体相浸入过程中，需要克服能垒的更低。

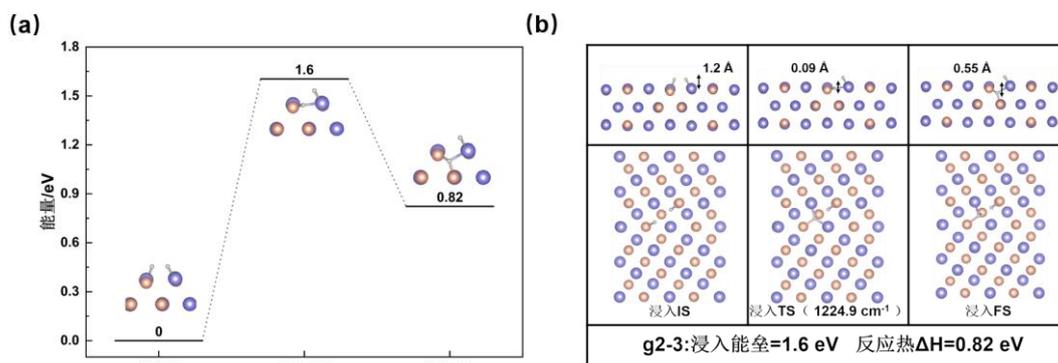


图 4-33 g2-3 路径浸入 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-34 中展示了 g2-3 路径下迁移过程的能量变化和结构演变。在该路径的迁移过程中，氢原子从表层与亚表层之间的 TIS1 位点进一步迁移至亚表层 OIS3 位点中。在此过程中，氢原子与表层原子的距离逐渐增加，从初始的 0.55 Å 增长至 2.04 Å。从图 (a) 中可得出，g2-3 路径的迁移能垒 E_b 为 1.33 eV，反应热 ΔH 为 -0.25 eV。这表明该路径的迁移过程需要克服较大的能垒，并伴随着一定的热量放出。g2-3 路径上的位点总结为 H2→TIS1→OIS3。

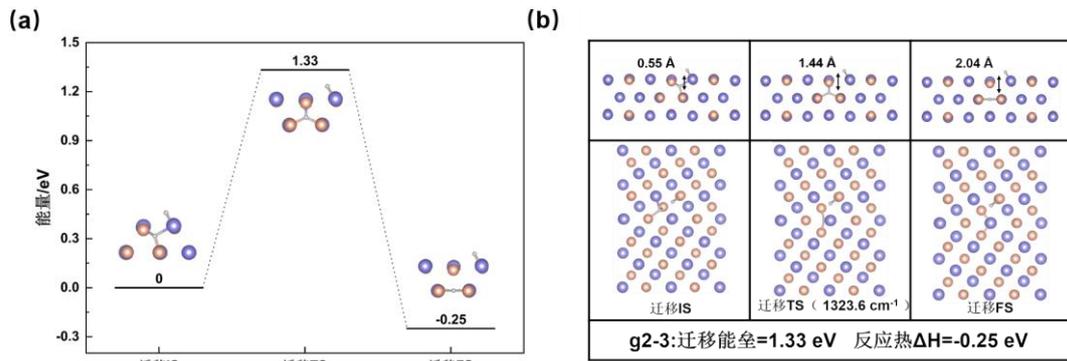


图 4-34 g2-3 路径迁移 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.4.4 反应路径四和五

图 4-35 中展示了反应路径 g2-4 解离过程的能量变化和结构演化。在该路径的解离过程中，氢气分子首先被物理吸附在距离表面 T1 位点 3.5 Å 的高度上，构成吸附初态 (IS)。然后，氢气分子逐渐接近 g2 晶界面，在位点 2.07 Å 的高度形成稳定的中间吸附态。随着解离过程的进行，H-H 键的键长从初始 0.75 Å 增长至 1.78 Å。解离产生的两个氢原子吸附在关于晶界面对称的 H2 位点上。从图 (a) 中可得到，g2-4 路径的解离能垒 E_b 为 0.41 eV，反应热 ΔH 为 -0.95 eV。该路径的解离能垒显著高于其他反应路径，这表明解离过程的发生需要克服较大反应能垒，因此不再考虑后续的反应步骤。

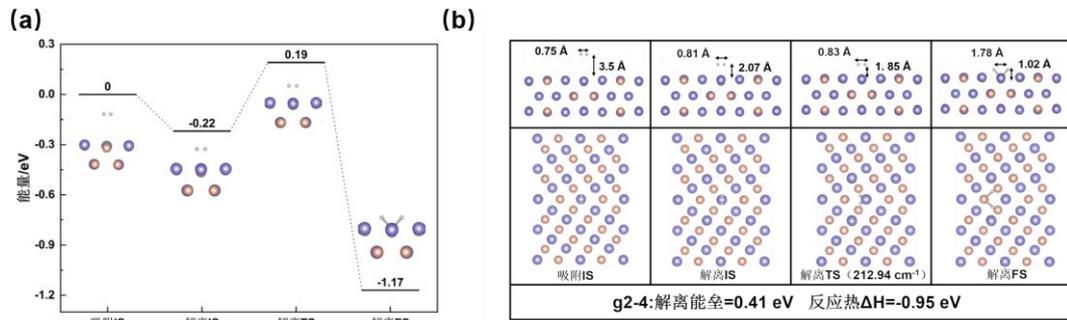


图 4-35 g2-4 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

图 4-36 是 g2-5 路径解离过程的能量台阶图和反应路径图。该路径下的解离过程与 g2-4 路径的区别在于，氢气分子解离产生的两个氢原子吸附在关于晶界面对称的 H3 位点上。从图 (a) 中可知，g2-5 路径下的解离能垒 E_b 为 0.46 eV，反应热 ΔH 为 -1.15 eV。该路径的解离能垒大于 g2-4 路径的解离能垒，因此不再考虑后续反应步骤。

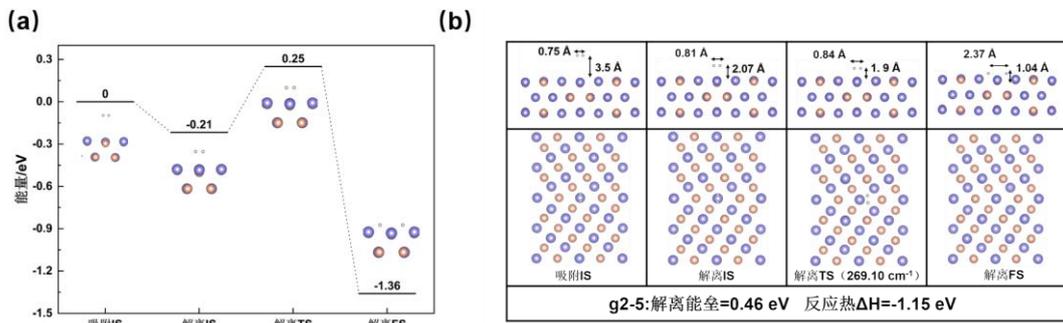


图 4-36 g2-5 路径解离 (a) 台阶图 (b) 反应路径图

4.5 路径总结及电子结构分析

4.5.1 路径总结

在 4.2~4.4 小节中探讨了 TiFe (110) 表面 (简称 s1)、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面 (简称 g1、g2) 上, 氢气分子解离、浸入和迁移的完整反应路径动力学。为了系统地对比不同路径下的反应能量演变, 将九条完整反应路径中能量变化总结在图 4-37 中。

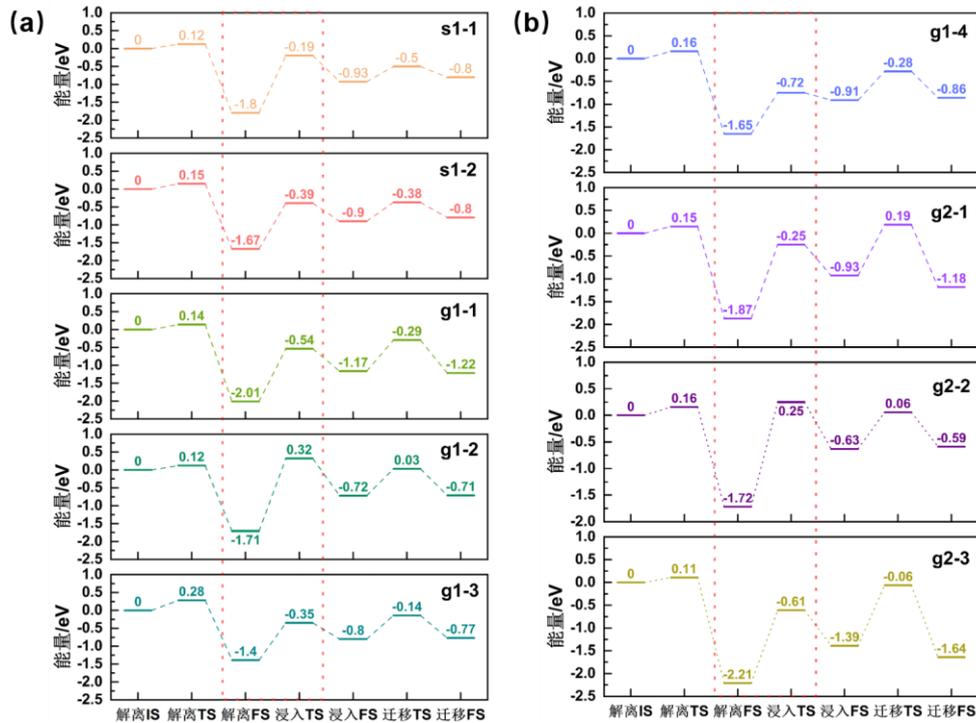


图 4-37 三个表面上反应路径总结图

图中横坐标为不同反应状态, 包括了反应初态 (IS)、过渡态 (TS) 和末态 (FS)。为了方便讨论, 将不同路径下的解离初态 IS 定义为 0 eV 的基态, 反应路径中解离、浸入和迁移结构的能量均为相对于基态的相对能量。从图中可以发现, 过渡态结构普遍位于能量的峰值, 这是由于过渡态是反应初态向反应末

态转变过程中存在的不稳定中间状态，其结构通常具有更高的内应力和不稳定的电子排布。

在图 4-38 中总结了十一条反应路径的解离能垒。从图中可以看出，大部分反应路径的解离能垒较低，例如 s1-1、g1-2 和 g2-3 路径的解离能垒都在 0.12 eV 左右，这与文献中 TiFe 表面氢气分子解离能垒值 (0.17 eV) 相近^[46]。在解离过程中，表面的 Fe 原子提供较高的电子密度，削弱了 H-H 键键强，从而促进氢气分子极化。同时，Ti 原子失去电子，能够与解离后产生的氢原子形成稳定的化学键。在 Ti 和 Fe 原子的协同作用下，氢气解离需要克服的能垒显著降低。然而，g2-4 和 g2-5 路径下的解离能垒明显偏高，为 0.41、0.46 eV。这是因为解离末态中，晶界面上对称的吸附位点导致了原子间应力的集中^[79]，致使氢气分子在解离过程中需要克服更复杂的原子-分子相互作用，从而导致了氢气分子解离能垒的升高。

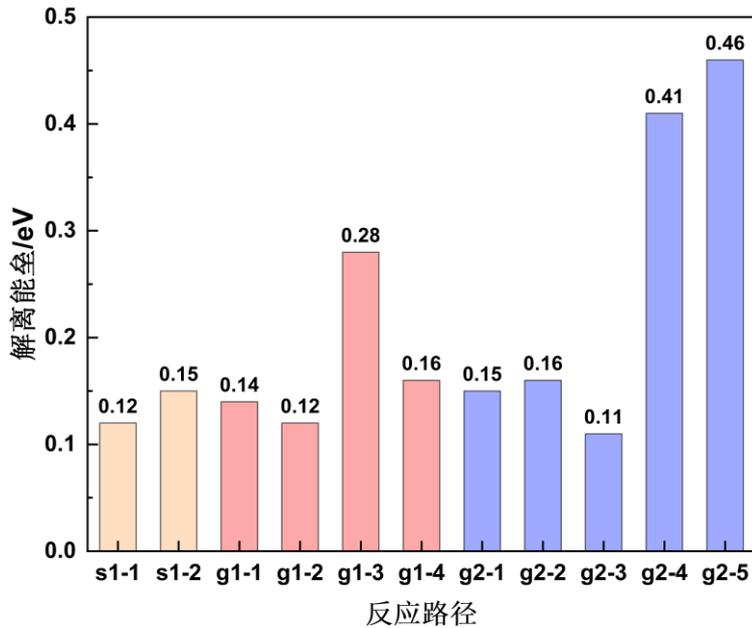


图 4-38 反应路径解离能垒对比图

在图 4-39 中总结了九条反应路径中浸入能垒变化。不同反应路径的浸入能垒变化范围为 0.93~2.03 eV，明显大于对应路径下的解离和迁移能垒。这是由于氢原子在 TiFe 表面的稳定吸附，形成了较强的金属-氢键。从而导致氢原子由表面位点向体相内部移动过程中，需要克服更高的能量屏障。

值得注意的是，g1-3 和 g1-4 路径的浸入反应能垒明显低于其他反应路径，分别为 1.05、0.93 eV。分析发现，这两条反应路径的浸入过程均发生在 g1 晶界面的低电子密度区域上。氢原子在穿过表面低密度区域时，由于其原子排列松散，受到的空间位阻更小^[80]。同时，低电子密度区域的局部金属-金属键键合较弱，氢原子经过时不易于被局部势阱所捕获。

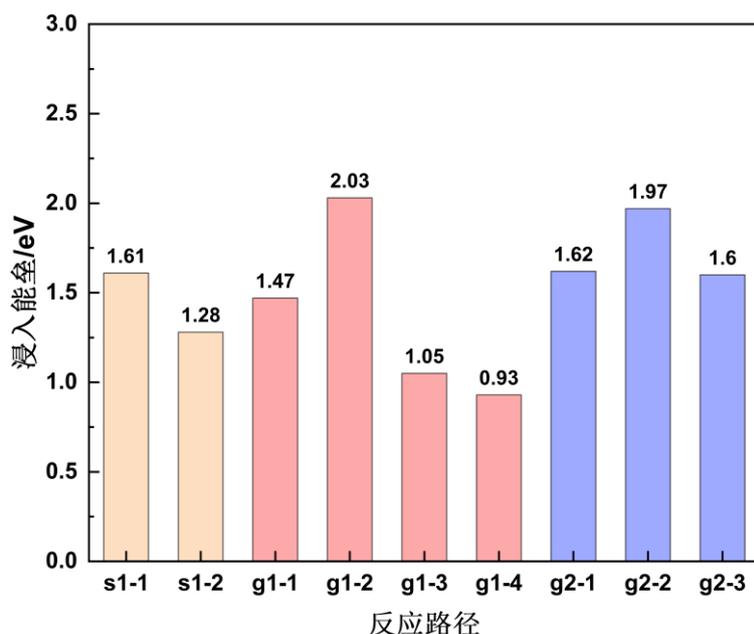


图 4-39 反应路径浸入能垒对比图

图 4-40 中展示了九条反应路径的迁移能垒。从图中可看出，s1 表面的两条反应路径 s1-1、s1-2 的迁移能垒显著低于其他路径，分别为 0.43、0.52 eV。这与 A.V.Bakulin 等人^[47]所计算的 TiFe 体相迁移能垒 0.62 eV 数值相近。s1 晶粒表面迁移能垒低是因为，表面区域内晶格畸变相对于晶界面上较小，氢原子迁移过程中受到的晶格阻力较低^[81]。g2 晶界表面上，g2-1 和 g2-3 路径下的迁移能垒高于 g2-2 路径，这是由于氢原子迁移路径距离过大引起的。这三条路径中，氢原子迁移距离分别为 2.18、1.71、2.32 Å，较长的迁移距离可能引起更高的势能梯度，从而导致迁移能垒的增大。

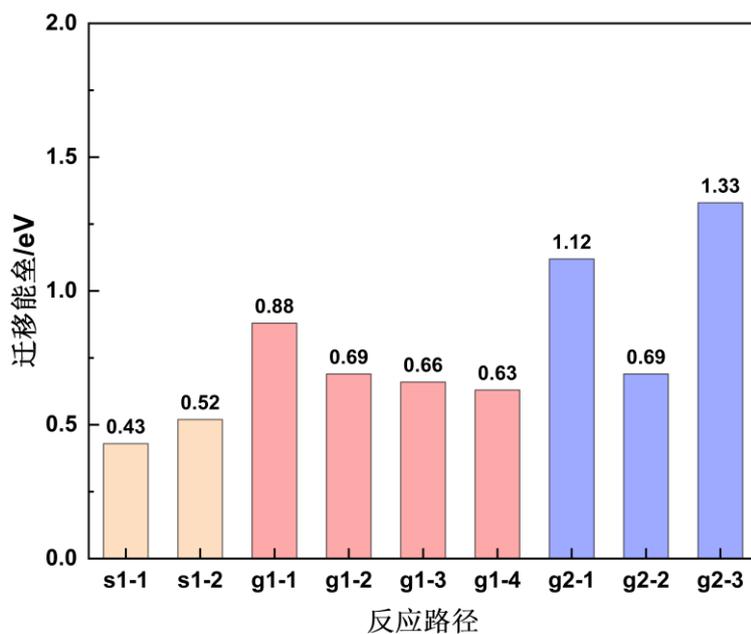


图 4-40 反应路径迁移能垒总结

表 4-2 中统计了九条反应路径的三个反应步骤的动力学能垒。结果表明，在所有反应路径中，氢原子穿过表层原子间隙进入体相过程的浸入能垒均高于相应路径下的解离和迁移能垒。这表明浸入过程是整个反应路径的关键决速步。值得注意的是，在 g1-4 路径中，浸入能垒明显低于其他路径。这归结于 g1 晶界面上特殊的原子排序与晶格缺陷，该结构通过降低氢原子迁移的几何约束与电子势垒，有效促进了表层至亚表层的氢原子浸入过程。

表 4-2 反应路径能垒总结

路径	解离能垒/eV	浸入能垒/eV	迁移能垒/eV
s1-1	0.12	1.61	0.43
s1-2	0.15	1.28	0.52
g1-1	0.14	1.47	0.88
g1-2	0.12	2.03	0.69
g1-3	0.28	1.05	0.66
g1-4	0.16	0.93	0.63
g2-1	0.15	1.62	1.12
g2-2	0.16	1.97	0.69
g2-3	0.11	1.6	1.33
g2-4	0.41	-	-
g2-5	0.46	-	-

4.5.2 电子结构分析

由上述计算结果分析可知，晶界面上的晶格缺陷和特殊原子排序，对 TiFe 表面氢原子的浸入过程有促进作用。因此，本小节采用态密度和电荷密度分析方法，对 TiFe (110) 表面（简称 s1）、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面（简称 g1、g2）的电子特性进行对比分析，探究晶界结构改善浸入能垒的作用机制。

图 4-41 展示了三种表面总的态密度以及单个 Fe、Ti 的局部态密度。从 (a)、(b) 图中可以看出，g1 晶界面与 s1 晶粒表面总的态密度峰值分布相似。不过，g1 晶界面总的态密度峰相对于 s1 表面，在费米能级附近存在更多的聚集，这一现象表明晶界面的稳定性相对于晶粒表面更低。一般来说，晶界主要对界面原子局域态密度的形状有较大影响，如图 (c)、(d) 所示。可以观察到，g1 晶界区域内 Fe、Ti 原子的局域态密度主峰，更靠近费米能级。这表明占据该价带的电子受原子核束缚较弱，更容易与其他原子发生杂化作用，进而展现出比 s1 晶粒表面上 Fe、Ti 原子更强的反应活性。

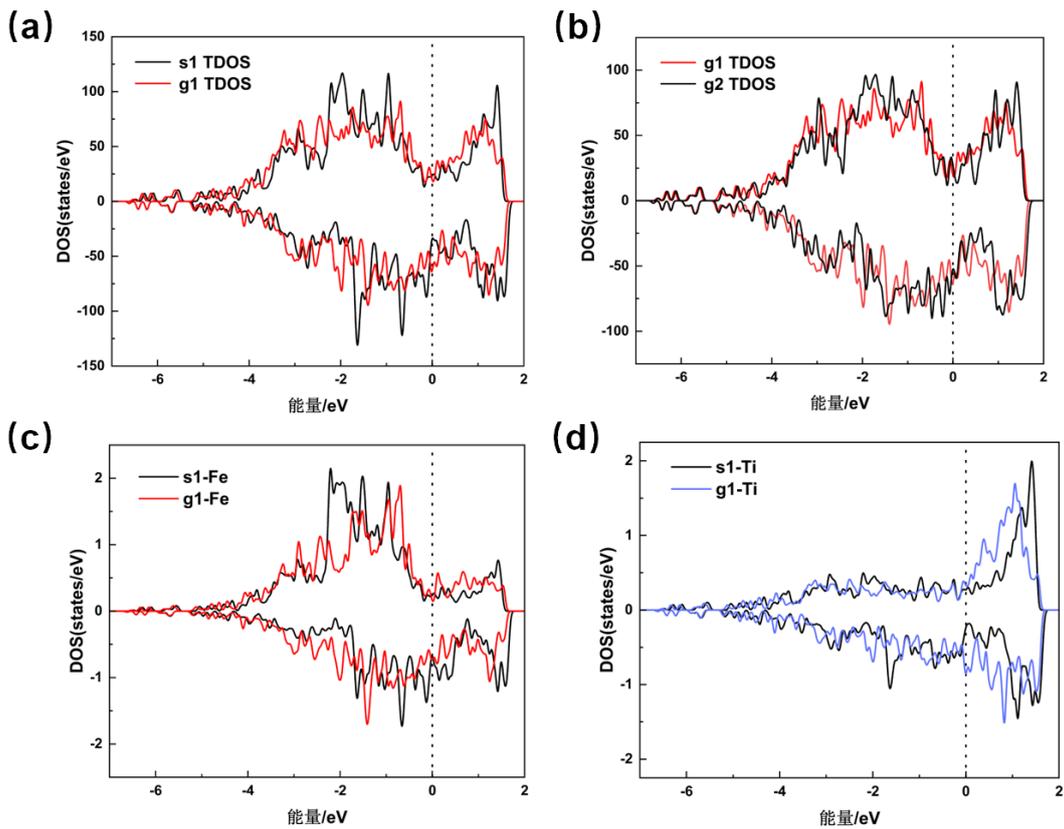


图 4-41 三种表面的态密度图 (a) s1 和 g1 总态密度 (b) g1 和 g2 总态密度; s1 和 g1 表面 (c) 单个 Fe 原子的局部态密度 (d) 单个 Ti 原子的局部态密度图

图 4-42 中展示了三种表面模型的电荷密度等值面，图中从蓝色到红色代表电荷密度值从低到高的变化。可以看出，Fe 原子周围形成了比 Ti 原子更高的电子云密度，呈现出更大的红色圆圈。这表明 Fe 原子的原子核对化学键合中电子的聚集状态。由图 (a) 可以看出，s1 晶粒表面的电荷密度分布呈现高度规则的周期性，这说明 Fe 和 Ti 原子间成键稳定且有序。图 (b) 中所示的 g1 晶界面电荷分布能够看到，其表面 Ti、Fe 原子电荷密度均匀性被打破，并且在晶界面上形成了虚线三角形表示的低电荷密度区域。氢原子在晶界面的低密度区域被吸附时，由于表面金属原子对电子的束缚能力较弱，氢原子 s 轨道更易于和金属 d 轨道形成杂化作用，从而使得氢原子更稳定地吸附在该区域。同时，低电荷密度区域对应金属表面的晶界区域，这些区域原子的排列疏松，氢原子通过该区域向亚表层浸入过程中受到的空间位阻较小^[80]，为氢原子提供了低势垒的浸入通道。所以氢原子在 g1 表面低密度区域被吸附后，能够更高效地向体相迁移。

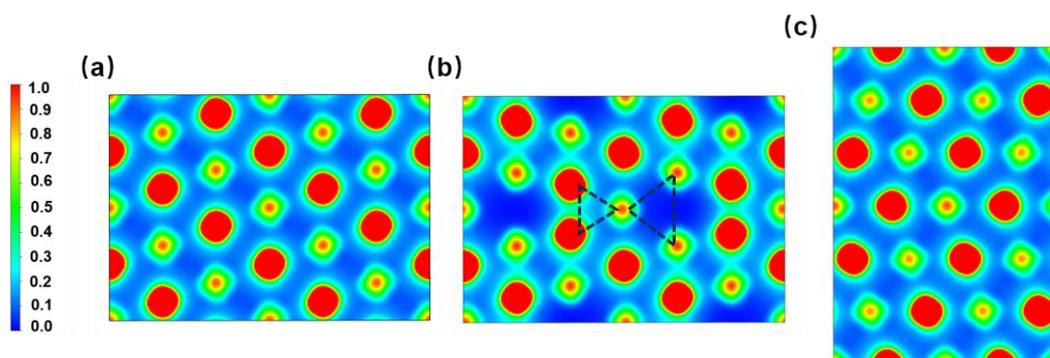


图 4-42 三个表面电荷密度等值面 (a) s1 表面 (b) g1 表面 (c) g2 表面

4.6 本章小结

本章研究讨论了氢气分子在 TiFe(110)晶粒表面（简称 s1）、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面（简称 g1）和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面（简称 g2）上传输的微观机理。基于第三章中讨论的三种表面上的氢原子吸附位点，首先讨论氢气分子在晶粒和晶界表面发生吸附解离可能存在的十一种解离末态。接着，探讨了氢原子在三种表面模型体相内可能的十九种溶解位点，包含四面体间隙和八面体间隙。然后采用 DFT 计算探究三种表面上氢气分子吸附解离过程、氢原子穿过表层原子移动至体相的浸入过程以及向体相亚表层溶解位点移动的迁移过程。将这三个过程定义为一条完整的反应路径，其命名方式为“表面名称-路径编号”。

接着，在 s1、g1 和 g2 三种表面模型上计算出九条完整的反应路径。通过同路径下解离、浸入和迁移过程的反应能垒对比发现，浸入过程是反应路径的关键决速步。对比三个过程的反应能垒发现，晶界结构对于表面氢原子的浸入反应具有显著的促进作用。对解离过程来说，氢气分子在晶粒和晶界表面解离均无序克服较大动力学能垒。然而，在体相迁移过程中，s1 晶粒模型中氢原子迁移能垒更低，这表明氢原子在晶粒内部迁移受到的阻碍更小。最后，通过态密度图分析得到，TiFe 合金中处于晶界面上的金属原子相较于晶粒表面，具有更高的反应活性。还通过分析晶粒和晶界表面电子密度分布发现，晶界面 g1 上的低电子密度区域使得氢原子在穿越表层原子过程中，受到更少的空间位阻。本章得出的主要结论有：

(1) 反应路径中解离能垒变化范围为 0.11~0.46 eV。s1-1、g1-2 和 g2-3 反应路径下的解离能垒较其他路径更低，分别为 0.12、0.12 和 0.11 eV。这表明 TiFe 表面氢气解离过程不存在较大的动力学阻碍。

(2) 浸入过程是反应路径中的关键决速步骤，其动力学能垒变化范围为 0.93~2.03 eV。g1 晶界面第四条反应路径的浸入反应能垒最低，说明该路径下浸入过程反应速率优于其他路径。

(3) 迁移能垒的变化范围为 0.43~1.33 eV。对比分析发现，氢原子在 s1 晶粒表面上的迁移反应能垒低于晶界面 g1、g2，分别为 0.43、0.52 eV。这表明氢原子更倾向于在晶粒模型 s1 的体相内迁移。

第 5 章 TiFe 表面微观传输的动力学预测模型

上一章中，探讨了 TiFe(110)晶粒表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面上，九条微观反应路径中氢原子的动力学行为，并发现反应路径的关键决速步为浸入过程。这对于理解 TiFe 合金储氢过程的传输机制有重要意义。然而，在实际储氢过程中，合金表面存在着大量潜在的反应路径。对每条路径逐一进行反应能垒计算，不仅工作量巨大，而且会造成计算资源浪费、效率降低。因此，构建简单高效的动力学能垒预测模型，成为提升研究效率和实现材料大规模筛选的关键方法。另一方面，目前对于 TiFe 合金表面微观传输过程的关键决速步的掺杂改性研究较为匮乏。开展相关研究有助于揭示通过金属掺杂实现决速步能垒调控的可行性及其作用规律，为后续 TiFe 基材料设计和优化提供理论指导。

因此，本章引入 BEP (Brønsted-Evans-Polanyi relation) 关系的思想框架确立了解离、浸入和迁移过程反应能垒的描述符，建立了简单的能垒预测模型。通过微动力学分析，揭示了反应路径决速步的浸入过程的反应活性趋势。在此基础上，针对浸入过程中的最优路径进行了掺杂改性研究。选取第三周期的九种过渡金属(Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)作为掺杂元素，以探讨不同金属元素对浸入过程动力学能垒的调控作用。最后，通过对比预测值和理论计算结果，验证了预测模型的准确性。

5.1 BEP 比例关系

BEP 关系 (Brønsted-Evans-Polanyi relation)^[82]是反应动力学的一种经典经验规律，在表面催化、能源转换和材料设计等研究领域有着广泛应用。通过建立反应活化能与反应热之间的线性关系，为揭示了动力学与热力学之间的内在联系提供了理论基础。这一关系可以通过热力学参数对反应过程的动力学能垒进行快速预测，进而评估其反应速率。

在 TiFe 合金储氢微观机理研究中，BEP 关系的寻找具有重要意义。基于这一关系，能够通过热力学参数对合金表面氢气分子的解离、浸入和迁移过程反应能垒进行简单、快速地预测。另一方面，BEP 关系提供了一种从材料结构特征和电子特性出发，调控热力学参数进而影响动力学行为的新思路。从而，揭示影响 TiFe 表面氢气微观传输机理的深层次原因，为优化 TiFe 储氢性能的材料设计研究提供理论指导。

因此，本节内容讨论了九条路径中解离、浸入和迁移不同反应步骤的反应热、氢原子吸附能和溶解能与动力学能垒之间的潜在关联。其中氢原子吸附能

$E_{\text{ads}}(\text{H})$ 是由式 3-2 计算得出。氢原子在浸入、迁移过程中的溶解能计算公式为式 4-4^[47]，其中 $E_{[\text{surface}+2\text{H}]}$ 为浸入、迁移过程末态结构总能量； $E_{[\text{surface}+\text{H}]}$ 为浸入、迁移过程中表面吸附单个氢原子的总能量； $E_{[\text{H}]}$ 为单个氢原子的能量。

$$E_{\text{sol}}(\text{H}) = E_{[\text{surface}+2\text{H}]} - E_{[\text{surface}+\text{H}]} - E_{[\text{H}]} \quad (4-1)$$

图 5-1 中汇总了十一条反应路径的解离过程中，反应热、氢原子吸附能与解离能垒之间的 BEP 关系。可以看出，解离能垒与这两个热力学参数之间有明显的线性关系。具体来说，反应热 ΔH 和氢原子吸附能 $E_{\text{ads}}(\text{H})$ 的数值越负，解离能垒越低。这表明适当调整氢原子在 TiFe 表面的吸附能可以对解离能垒进行调控。因此，TiFe 表面氢原子吸附能 $E_{\text{ads}}(\text{H})$ 可作为解离步骤反应动力学的有效的描述符。

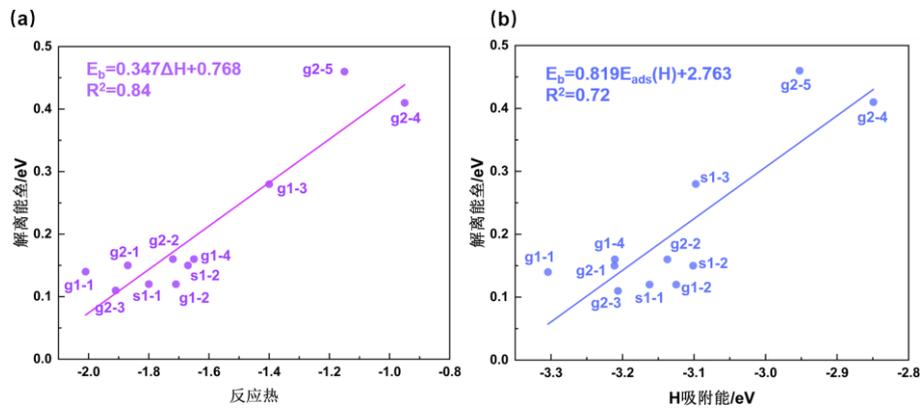


图 5-1 解离过程 (a) 反应热 (b) 氢原子吸附能与反应能垒之间的 BEP 关系

图 5-2 中汇总了九条反应路径下，浸入过程反应热和氢原子溶解能与反应能垒之间的 BEP 关系。可以看出，浸入能垒 E_b 与反应热 ΔH 、溶解能 $E_{\text{sol}}(\text{H})$ 之间存在正相关的线性关系，其相关系数 ≥ 0.8 。当反应热 ΔH 和氢原子溶解能 $E_{\text{sol}}(\text{H})$ 的数值增加时，浸入过程反应能垒升高。这表明氢原子在 TiFe 表面浸入过程的反应热 ΔH 和溶解能 $E_{\text{sol}}(\text{H})$ 可以作为浸入能垒的描述符。

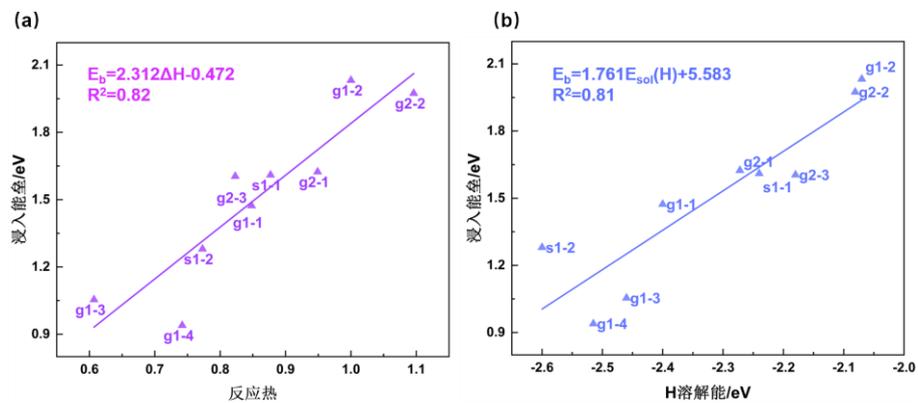


图 5-2 浸入过程 (a) 反应热 (b) 氢原子溶解能与反应能垒之间的 BEP 关系

图 5-3 总结了九条反应路径迁移过程中，反应热和氢原子溶解能与迁移能垒之间的 BEP 关系。能够发现迁移能垒和反应热、溶解能之间呈现负相关的线性关系。当反应热 ΔH 和溶解能 $E_{\text{sol}}(\text{H})$ 的数值降低时，相应的迁移能垒增大，这与解离和浸入过程的变化趋势相反。这可能是由于迁移过程末态能量升高，使得势能曲线变得更平滑，初态和过渡态之间的能量差减小，从而导致迁移能垒降低。迁移过程的反应热 ΔH 和溶解能 $E_{\text{sol}}(\text{H})$ 可作为迁移反应能垒的描述符。

综上所述，在反应路径的三个反应步骤中，找到了反应动力学与热力学参数之间的线性变化趋势。至此，可以利用解离过程中氢原子吸附能、浸入和迁移过程中氢原子溶解能作为描述符，基于上述线性拟合关系式，对反应能垒进行快速预测。

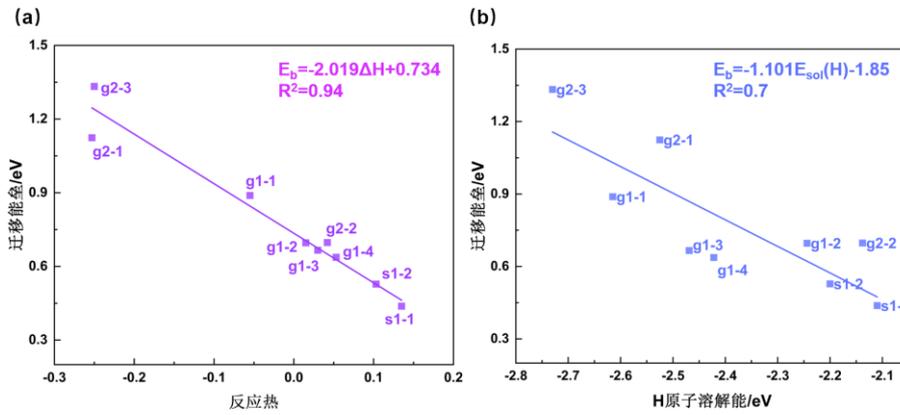
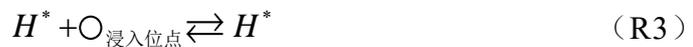


图 5-3 迁移过程 (a) 反应热 (b) 氢原子溶解能与反应能垒之间的 BEP 关系

5.2 微观动力学模型与分析

上述结果表明，氢气分子在 $\text{TiFe}(110)$ 表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0](111)$ 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0](112)$ 晶界面上进行解离、浸入和迁移反应反应时，其动力学能垒与热力学参数之间存在较好的线性拟合关系。但是，仅依靠反应能垒分析并不能全面揭示反应的活性，还需要考虑温度、压力等环境因素。通过微观动力学模型的建立，并结合实际操作环境中温度和压力条件，能够计算出路径决速步--浸入过程的反应活性。根据上节中的讨论，一条完整的反应路径包括以下四个基本反应步骤：



反应活性公式如式 5-2 所示，其中 K 为玻尔兹曼常数， T 为温度， h 为普朗克常数， r 为反应速率。

$$A = KT \ln[rh / KT] \quad (4-2)$$

反应速率公式如式 5-3 所示，式中 θ_{H_2} 为表面上氢气分子的覆盖度， k_i 为反应步骤的正向速率常数。

$$r = \theta_{H_2} k_i \quad (4-3)$$

假设 R1 处于平衡状态，该反应步骤的正向反应速率常数在式 5-4 表示。其中 ν_i 是前因子， E_a 是活化能， ΔS_a 是过渡态和初始态之间的熵差， ν_i 为 KT/h 。

$$k_i = \nu_i \exp\left[\frac{-\Delta G_a}{KT}\right] = \nu_i \exp\left[\frac{-(E_a - T\Delta S_a)}{KT}\right] \quad (4-4)$$

氢气分子在 TiFe 表面的覆盖度公式采用了描述气体分子在固体表面吸附平衡的经典热力学模型 Langmuir 吸附等温式^[83]，覆盖度公式表示在式 5-5 中：

$$\theta_{H_2} = \frac{K_1 p(H_2)}{1 + K_1 p(H_2)} \quad (4-5)$$

其中 K_1 是 R1 的平衡常数， $p(H_2)$ 是 H_2 的分压。 K_1 的计算公式如 5-6 所示，式中 $-G_1$ 是 R1 的自由能。

$$K_1 = \exp\left[\frac{-G_1}{KT}\right] \quad (4-6)$$

为了模拟 TiFe 合金首次吸氢^[74]的操作条件，绘制了在 $T=298.15 \text{ K}$ 和 $P_{H_2}=40 \text{ bar}$ 条件下浸入过程反应活性图，并在图中标出了九条反应路径的浸入反应活性。图 5-4 为浸入过程活性与浸入位点氢原子溶解能的线性关系图，可以看出两者之间存在明显的线性关联。当氢原子在浸入位点的溶解能增大时，浸入过程的反应活性升高，氢原子获得更强的驱动力克服浸入过程的能量屏障。这表明浸入位点氢原子的溶解能是调控氢原子从表面吸附位点穿过表层原子间隙，浸入合金体相过程的关键因素。

总的来说，微动力学模型建立了浸入过程反应活性与氢原子溶解能之间的内在联系，揭示了热力学参数对储氢动力学的调控机制。通过调控 TiFe 合金的组分、微观结构或表面性质，实现对浸入位点氢原子溶解能的调节，可以针对性地提升浸入过程的反应活性，进而改善 TiFe 合金的储氢动力学表现。

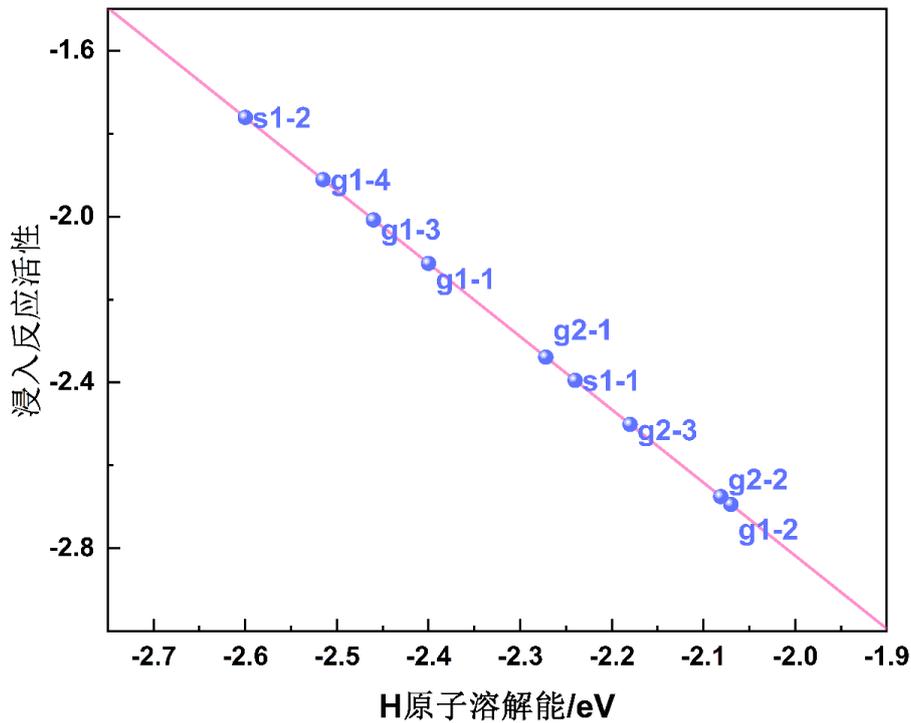


图 5-4 氢气分子在 TiFe 表面反应路径上的浸入活性图

5.3 浸入过程最优路径的掺杂改性研究

5.3.1 掺杂模型构建

基于第四章的讨论可得出，浸入过程的最优路径为 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面（简称 g1）上第四条反应路径，具体的浸入能垒为 0.93 eV。在图 5-5 中展示了最优路径下浸入过程的初、末态俯视图和侧视图。该路径下浸入过程的初态中，氢原子吸附于 g1 晶界面的 H2 位点。随后，氢原子垂直向下移动、穿过表层原子间隙，迁移至表层原子与亚表层原子之间的 OIS2 位点。

本节主要针对浸入过程的最优路径进行掺杂改性研究。掺杂元素选择第三周期九种过渡金属（Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn），其掺杂位点为 g1 晶界面的氢原子吸附位点 H2。如图 5-6 (a) 所示，H2 位点由三个 Ti 原子组成，其中包括两类 Ti 原子位点 T1 和 T3。为了探讨掺杂金属原子后 g1 晶界面的稳定性，分别构建了掺杂替换 T1 和 T3 位点的模型，并计算相应的结合能，结合能公式为式 5-7^[84]。式中 $E_{[surface+TM]}$ 为掺杂过渡原子后表面总能量， $E_{[surface]}$ 为未掺杂的表面总能量， $E_{[TM]}$ 为单个掺杂原子的能量。

$$E_{bind} = E_{[surface+TM]} - E_{[surface]} - E_{[TM]} \quad (4-7)$$

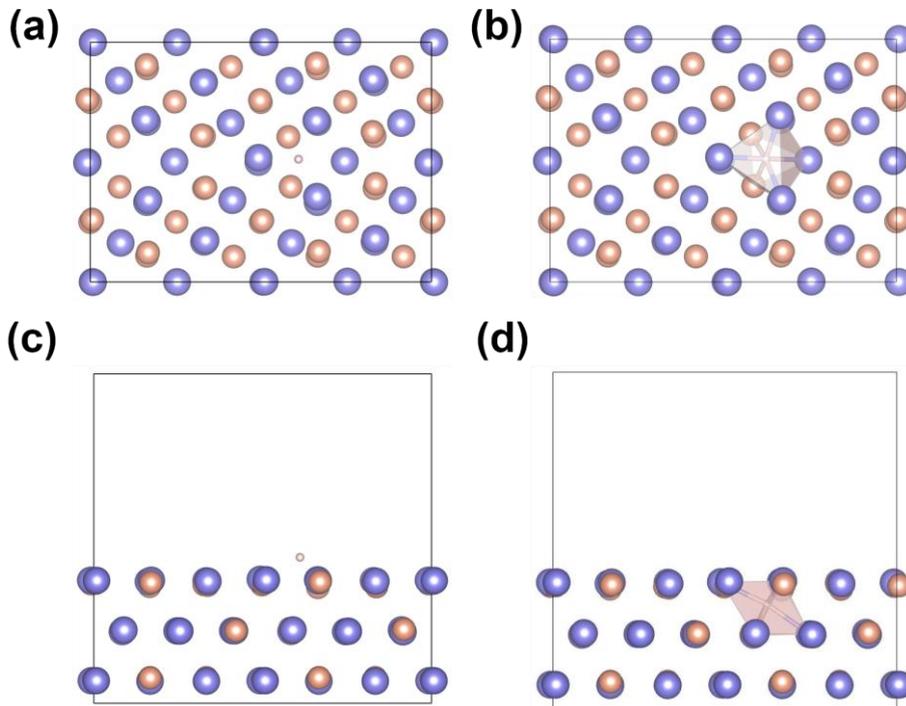


图5-5 最优路径下浸入过程初态 (a) 俯视图 (c) 侧视图；末态 (b) 俯视图 (d) 侧视图

由图 5-6 (b) 可以看出，不同金属掺杂在 g_1 晶界面 T1 和 T3 位点时，结合能的波动趋势是相似的。结合能能量越低，表示掺杂该金属对结构稳定性的影响越小。从图中可以观察到，掺杂 V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 六种金属时，在 T1 位点上结合能更低；而 Sc、Mn、Co 这三种金属，掺杂在 T3 位点上更稳定。

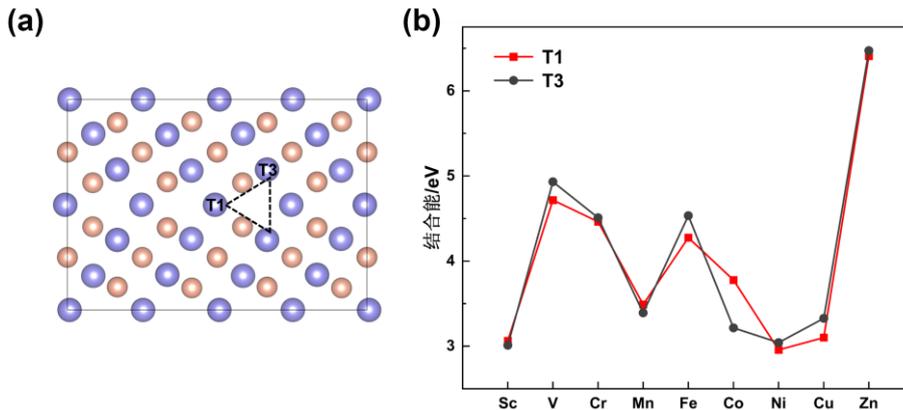


图 5-6 (a) g_1 晶界面 H2 吸附位点的掺杂替换位点 (b) 不同掺杂金属结合能变化图

此外，在图 5-7 和 5-8 中，展示了在 g_1 晶界面 T1、T3 位点分别掺杂九种过渡金属，经过结构优化的构型。从结果来看，在 T1 位点掺杂的 g_1 晶界面模型经过结构优化后，表面原子排序几乎无明显形变。然而，在 T3 位点掺杂时， g_1 晶界面模型经过结构优化计算，表面原子排序明显变得混乱。综上得

出，本节研究中将 T1 位点作为九种过渡金属的掺杂位点，并进一步探讨不同掺杂金属对最优路径下浸入过程动力学能垒的调控作用。

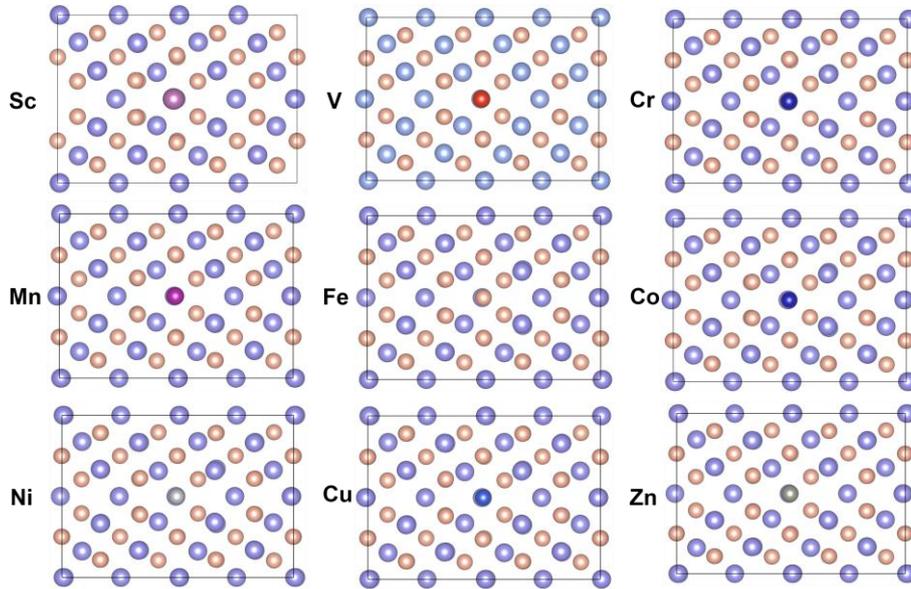


图 5-7 g1 模型 T1 位点掺杂结构优化后的构型

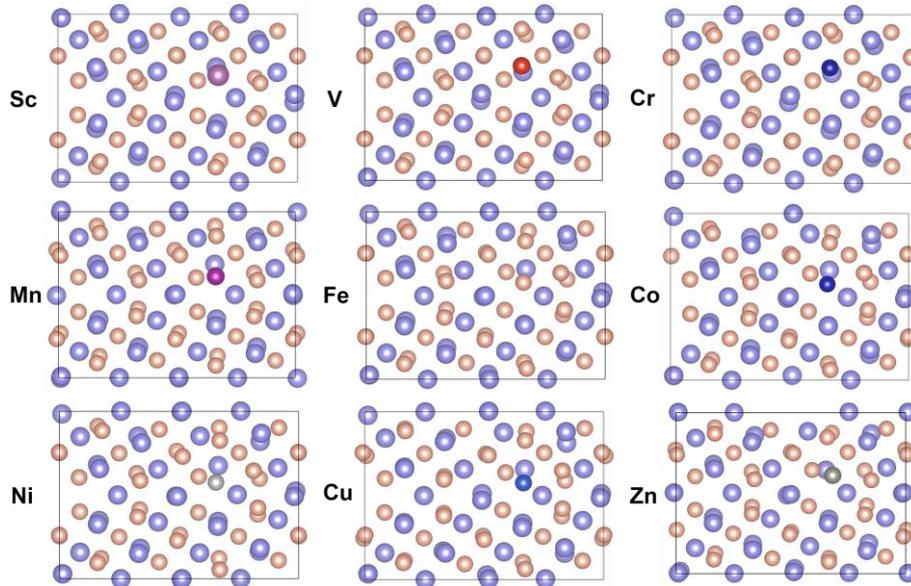


图 5-8 g1 模型 T3 位点掺杂结构优化后的构型

5.3.2 反应路径分析

通过 DFT 计算，研究在 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面的 T1 位点上，进行九种金属元素掺杂对浸入过程最优路径的浸入能垒的影响，并得出了反应过程各态的能量。将浸入过程初始状态作为能量的基态 (0 eV)，随后的过渡态结构能量和末态结构能量均表示为相对值。计算得到的反应能垒汇总在图 5-9 中，其中不同颜色代表了不同的掺杂金属，虚线代表未掺杂时最优路径的初始浸入

能垒。对比分析发现，掺杂 V、Cr、Ni 三种金属后，浸入能垒分别降低至 0.89、0.79 和 0.77 eV，均低于未掺杂时的浸入能垒 0.93 eV。这表明，在 g1 晶界面 T1 位点上，掺杂 V、Cr、Ni 三种金属能够有效降低氢原子浸入过程中所需要克服的动力学能垒，从而改善 TiFe 合金的储氢动力学性质。

关于掺杂 V、Cr、Ni 三种金属对于 TiFe 合金储氢动力学性能的提升机制，研究者进行了许多研究。Kwak 等人^[85]研究 $\text{TiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{X}_{0.1}$ (X=V, Cr, Co, Ni, Cu) 四元合金的储氢性能时发现，V、Cr 和 Ni 替代合金中的 Fe 原子能够增加合金微观结构中 Laves 相的百分比。在首次吸氢过程中，Laves 相优先于 TiFe 主相与氢气反应，从而使得 TiFe 合金首次储氢性能得以提升。Kim 等人^[86]研究了合金元素对 $\text{TiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ (M=V、Cr、Fe、Co、Ni) 初始氢化性能的影响，结合表面氧化物成分和成核能量学两个方面进行分析，揭示了 TiFe 基合金活化性能的提升机制。结果表明，合金元素活化动力学和氢化物成核能量两者趋势一致，顺序为 $\text{V} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ 。V、Cr 和 Ni 三种元素的掺杂促使了表面氧化层厚度减小和氢化物成核能垒的降低，从而改善 TiFe 合金的活化动力学表现。

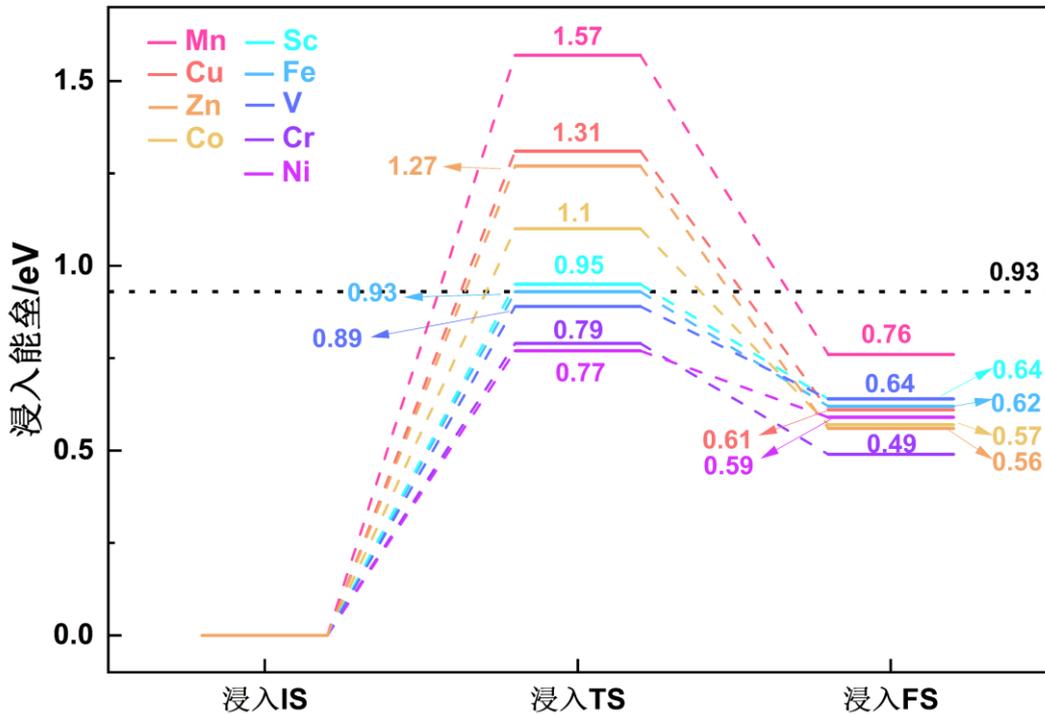


图 5-9 g1 晶界面 T1 位点掺杂九种金属的浸入过程能垒台阶图

5.3.3 动力学能垒预测

根据溶解能计算公式 4-3，计算得出在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面（简称 g1）T1 位点掺杂九种过渡金属的模型上，浸入位点 OIS2 的氢原子溶解能，并表示在图 5-10 中。由图中可得出，掺杂 Sc、V、Cr、Fe、Ni 五种金属使得氢原子在 OIS2 位点上的溶解能增大至 -2.57、-2.69、-2.61、-2.55、-2.63 eV，均大于未掺杂时该位点的溶解能（-2.51 eV）。而掺杂 Mn、Co、Cu、Zn 四种原子则降低了氢原子在该位点上的溶解能。其中，掺杂 V 的溶解能最大，为 -2.69 eV；而掺杂 Mn 的溶解能最小，仅为 -2.26 eV。

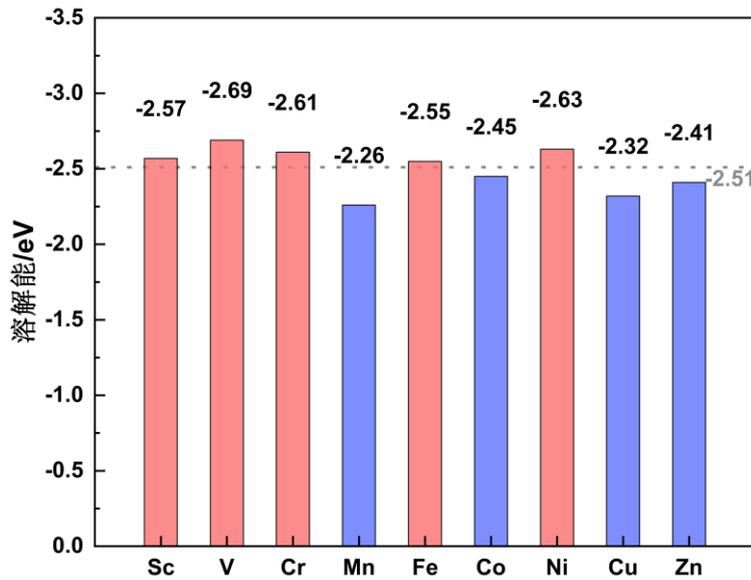


图 5-10 g1 晶界面 T1 位点掺杂金属后 OIS2 位点溶解能变化图

根据金属原子电负性，可以判断其在 TiFe 合金体系中电子的得失趋势。Ti 原子电负性为 1.54，而 Fe 原子电负性为 1.83。因此在未掺杂的 g1 晶界面上，Ti 原子承担失电子的角色^[87]。由表 5-1 可知，Ti 原子初始的价电子数为 4。通过 Bader 电荷计算可知，g1 晶界面 T1 位点上的 Ti 原子表观价电子为 3.01，这表明 Ti 原子的电子转移到相邻的 Fe 原子周围。由此可推断，在九种掺杂的金属中，电负性低于 Fe 原子的元素会在 g1 晶界面体系中倾向于失去电子，而电负性高于 Fe 原子的元素更易于吸引周围 Ti 和 Fe 原子的电子。通过表 5-1 中的数据可知，Sc、V、Cr、Mn 原子的电负性低于 Fe 原子，在 g1 晶界面体系中表现失电子特性；Co、Ni、Cu 原子的电负性高于 Fe 原子，在 g1 晶界面体系中表现出得电子特性。对于掺杂 Fe 来说，Fe 原子在 g1 晶界面体系中更倾向于吸引相邻 Ti 原子的电子。

值得注意的是，掺杂元素在 TiFe 合金体系中的电子得失行为不仅受电负性的影响，还与晶体结构、杂化轨道等因素密切相关。例如，Zn 原子的电负

性小于 Fe 原子，但在 g1 晶界面体系中仍表现出得电子特性。这可能与 Zn 原子的电子结构有关。Zn 原子的 3d 轨道饱和，仅有 4d 轨道上的两个电子参与成键。当 Zn 原子失去 4d 轨道电子后，它趋向于获得额外的电子以维持电荷平衡。

表 5-1 g1 晶界面 T1 位点掺杂金属后 OIS2 位点溶解能及掺杂元素电子结构信息总结

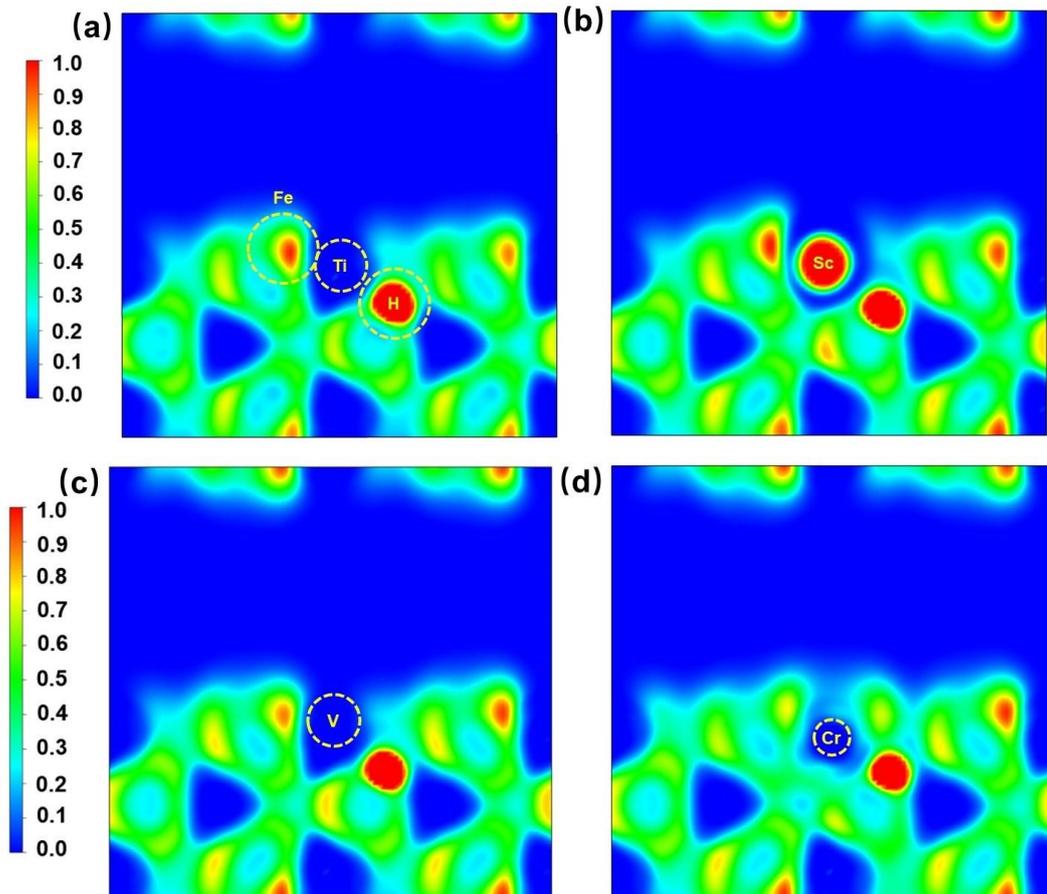
掺杂金属	溶解能	电负性	初始价电子	表观价电子
Ti	-2.51	1.54	4	3.01
Sc	-2.57	1.36	11	9.8
V	-2.69	1.63	5	4.53
Cr	-2.61	1.66	6	5.81
Mn	-2.26	1.55	7	6.92
Fe	-2.55	1.83	8	8.14
Co	-2.45	1.88	9	9.36
Ni	-2.63	1.91	10	10.47
Cu	-2.32	1.9	11	11.37
Zn	-2.41	1.65	12	12.18

通过电子局域函数^[88] (ELF, Electron Localization Function) 分析了在 g1 晶界面 T1 位点掺杂九种过渡金属的模型上，氢原子位于 OIS2 位点的溶解构型的电子局域化程度。ELF 分析方法能够反映 TiFe 体系中电子的局域性，其取值范围在 0~1 之间。在图 5-11 中，红色表示该区域内电子局域程度较高，ELF 值接近 1；蓝色区域表示为电子离域，其 ELF 值接近 0。(a) 图为 g1 晶界面的 ELF 等值面，表面上 Ti 原子因失去电子而表现出较强的电子离域性，其周围区域呈现为蓝色。位于 Ti 原子左侧的 Fe 原子周围有一圈水滴状的红色区域，这表明 Fe 原子局部区域内形成了高度局域化的电子分布。此外，位于 OIS2 八面体间隙的氢原子被包围在一圈球型的红色区域内，表明氢原子从相邻金属原子获得电子。氢原子外围绿色区域表示了中等程度的电子局域性，对应于八面体间隙区域的电子密度。

通过表 5-1 发现，氢原子在浸入位点 OIS2 中溶解能的变化与掺杂原子在 TiFe 体系中的得失电子特性存在一定联系。当掺杂金属在替换的 Ti 原子配位环境中失去电子，会导致 OIS2 位点溶解能增大。Sc、V、Cr、Mn 四种金属掺杂在 g1 晶界面 T1 位点后呈现失电子特性，其中掺杂 Sc、V、Cr 三种金属符合上述趋势。由图 5-11 (b)、(c)、(d) 可以观察到，掺杂原子失去的电子转移到左侧 Fe 原子的周围，从而导致 OIS2 八面体间隙电子密度降低。由于氢原子在低电子密度区域中更容易从周围金属原子获得电子，从而稳定地结合在该间隙位点上。Mn 原子掺杂虽然表现出失电子特性，但却导致浸入位点溶

解能的降低。这是由于 Mn 原子失去电子后，其 d 轨道的可用性下降，削弱了氢原子在八面体间隙结合的稳定性。

相反，当掺杂原子在 TiFe 体系中呈现得电子特性时，会导致 OIS2 位点的氢原子溶解能降低。Co、Fe、Ni、Cu、Zn 五种金属原子掺杂在 g_1 晶界面 T1 位点上呈现得电子特性。其中 Co、Cu、Zn 原子的掺杂符合上述趋势。从图 5-11 (g)、(i)、(j) 能够看到，掺杂原子得电子导致了 OIS2 八面体间隙的电子局域化程度升高。在高电子密度环境中，氢原子获得电子变得困难，与周围金属原子的结合变弱，导致溶解能降低。值得注意的是，Fe 和 Ni 原子虽然在 TiFe 体系中呈现得电子特性，但仍使得氢原子溶解能增大。这与两种金属原子较强的金属 d 轨道有关。丰富的 d 轨道态密度增强了氢原子 s 轨道与其更强的杂化作用，从而在 OIS2 位点形成更稳定的结合。综上所述，除了掺杂原子电子转移趋势外，金属 d 轨道与氢原子的轨道杂化特性也是影响氢原子溶解能的重要因素。



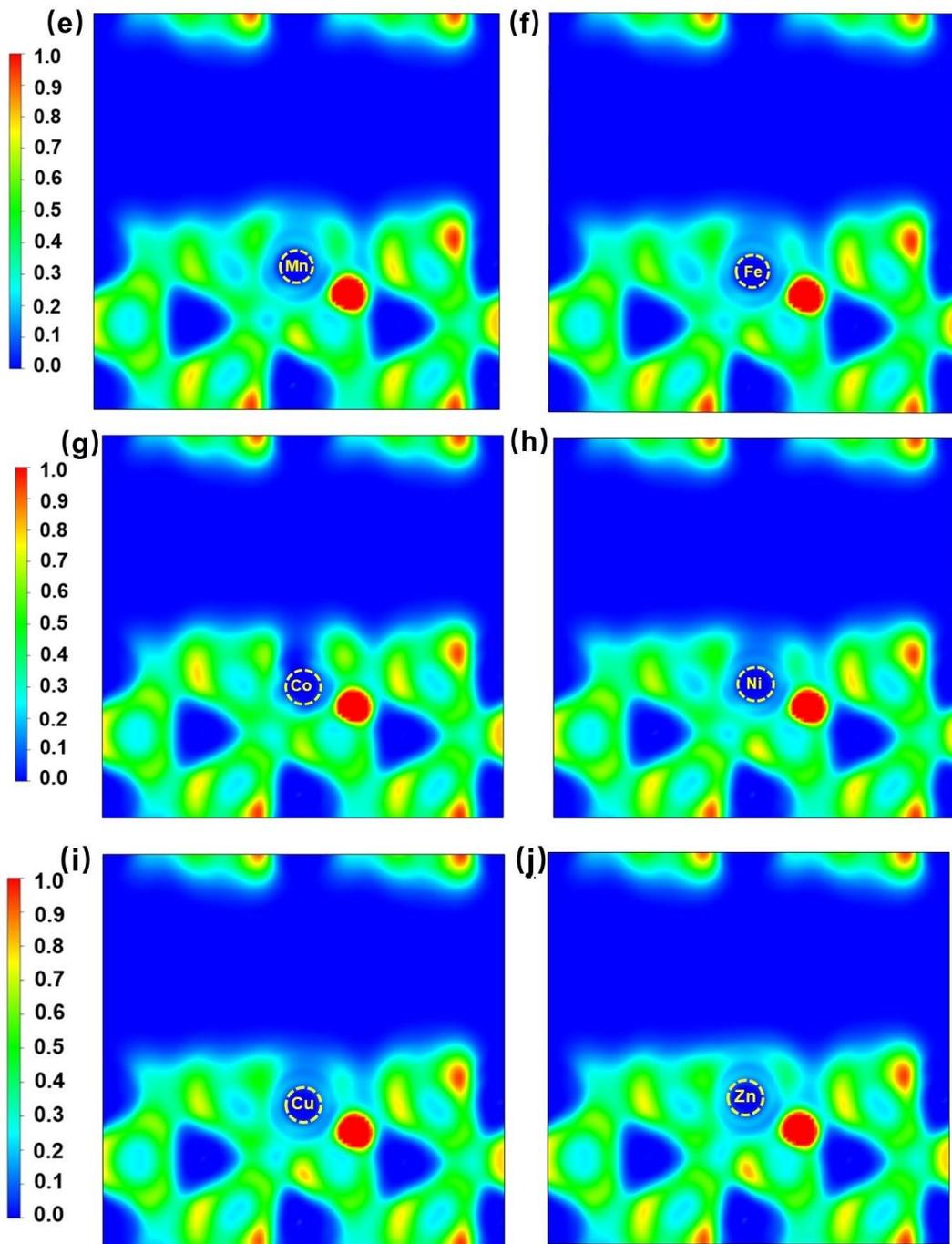


图 5-11 九种掺杂金属的浸入过程末态 ELF 等值面分析

在 5.1 节中，推导了氢原子在浸入位点的溶解能与浸入能垒之间的 BEP 关系。该拟合关系表达式为式 4-8，其中 E_b 为浸入过程反应能垒； $E_{sol}(H)$ 为氢原子在对应浸入位点的溶解能； α 和 β 为拟合得到的系数，该拟合关系中取值为 1.761 和 5.583。依据这一拟合关系式，可以对本节中掺杂金属原子的 g1 晶界面模型进行浸入能垒预测。将氢原子在浸入位点 OIS2 的溶解能代入式 4-8 中，计算得到浸入过程反应能垒的预测值。

$$E_b = \alpha \cdot E_{\text{sol}}(H) + \beta \quad (4-8)$$

图 5-12 中总结了在 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面 (简称 g1) T1 位点上掺杂九种过渡金属的浸入过程反应能垒的理论计算值和预测值。对比发现, 两者数值高度吻合, 这表明通过 BEP 拟合关系得出的能垒预测值误差较小。此外, 还能得出, 本章基于不同反应路径建立的浸入过程能垒预测模型, 可用于预测掺杂金属原子的反应路径下浸入能垒的变化趋势。

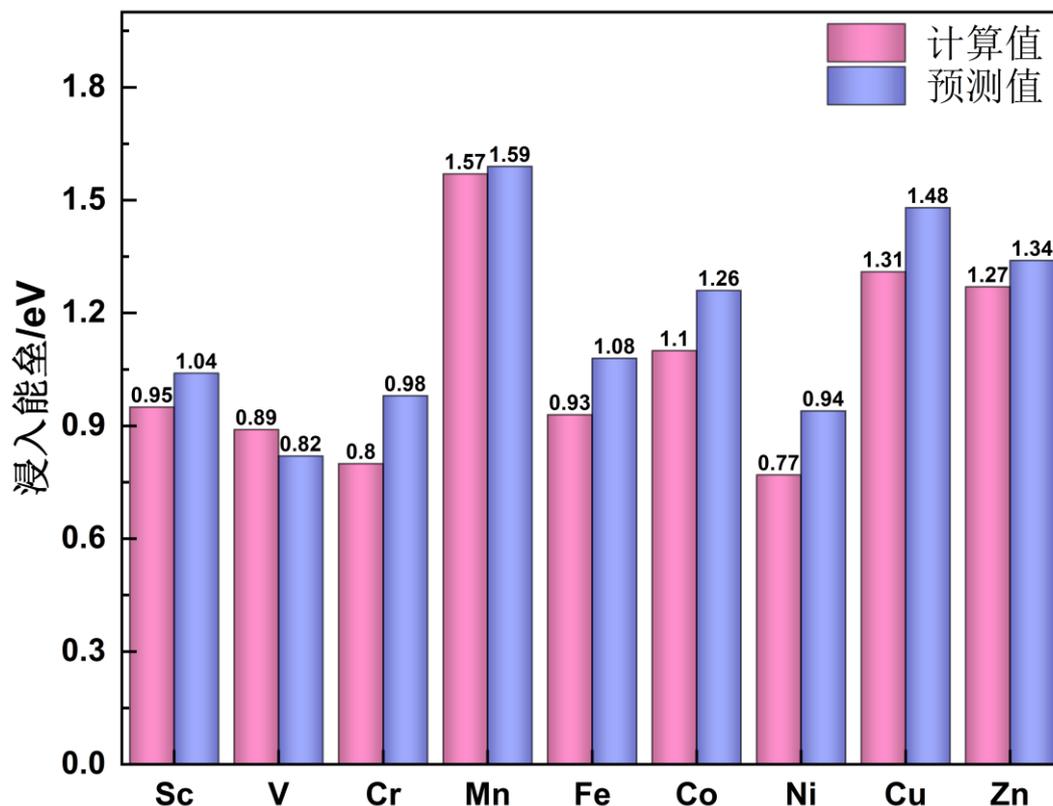


图 5-12 g1 晶界面 T1 位点掺杂九种过渡金属的浸入能垒计算值和预测值

5.4 本章小结

在第四章中研究 TiFe 合金晶粒和晶界表面氢气的微观传输机理的基础上, 本章首先探讨了氢气在 TiFe (110) 晶粒表面 (简称 s1)、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面 (简称 g1、g2) 上解离、浸入和迁移过程反应能垒与对应的热力学参量之间的 BEP 关系。通过 BEP 关系中线性拟合的公式建立了动力学能垒简单的预测模型。接着, 通过微观动力学分析, 确定了在 TiFe 合金首次吸氢条件下, 反应过程决速步“浸入过程”的反应活性趋势。随后, 针对浸入过程最优路径, 即 g1 晶界面第四条反应路径, 选取九种第三周期过渡金属 (Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 进行掺杂改性研究。探讨了不同金属对浸入过程反应能垒的调控作用。通过浸入过程反应能垒与氢

原子溶解能的 BEP 关系拟合公式，建立了浸入过程动力学能垒的预测模型。通过对上述掺杂研究的反应能垒进行预测对比，验证了能垒预测模型的准确性。最后，基于电子局域函数分析掺杂不同金属对浸入位点氢原子溶解能的影响。本文得到的主要结论有：

(1) 氢气在 TiFe 表面解离、浸入和迁移过程的反应能垒与热力学变量之间存在良好的 BEP 线性关系。其中，表面氢原子吸附能可作为解离能垒的描述符；氢原子溶解能可作为浸入和迁移能垒的描述符。

(2) 氢气在 TiFe 表面的浸入过程反应活性随着浸入位点氢原子溶解能的增强而升高。

(3) 掺杂 V、Cr、Ni 三种金属能够有效促进浸入过程最优路径的反应速率，浸入能垒从 0.93 eV 降低至 0.89、0.8 和 0.77 eV。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文主要围绕着探究氢气分子在 TiFe 晶粒和晶界表面上传输的微观机理为目标展开研究。根据重合位置点阵理论构建了 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 两种倾斜对称晶界模型。并构建了与其晶格取向一致的 TiFe (110) 晶粒表面作为对比模型。采用 DFT 计算分析了氢气分子、氢原子在晶粒和晶界表面上的吸附特性，并通过电子结构分析，揭示了不同吸附位点吸附作用强弱差异的本质原因。研究了氢气分子在晶粒和晶界表面上解离、浸入和迁移的微观传输机理，共得到 9 条反应路径。对反应路径中三个反应步骤的关键几何结构、能量变化进行分析，得到了反应路径的关键决速步。结合晶粒和晶界表面电子结构特性，分析了晶界结构改善决速步反应速率的深层原因。随后，研究了 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面上金属掺杂对其决速步能垒的调控作用，并基于 BEP 关系建立了可快速预测决速步能垒的动力学预测模型。本文得到的主要结论如下：

(1) 氢气分子在 TiFe 表面为物理吸附并存在两种吸附机制：机制一为氢气分子在表面 Ti 位点上吸附时，会存在一种稳定的中间吸附态。中间吸附态氢气中心距离表面的高度约为 2 Å，其 H-H 键键长为 0.8 Å 左右；机制二为氢气分子在表面 Fe 原子上吸附时，表面位点对其无明显相互作用。氢气仍以分子形式被弱吸附在距离表面位点 3~4 Å 的高度。

(2) 相对于 TiFe (110) 晶粒表面， $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界表面提供了更丰富的氢原子吸附位点和更强的氢气吸附作用。相较于 TiFe (110) 晶粒表面和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面，该晶界面上 T1 位点对氢气分子吸附作用最为显著，其吸附能为 -0.32 eV；H3 位点对氢原子的吸附作用最强，对应吸附能为 -3.3 eV。

(3) 氢气分子在 TiFe (110) 晶粒表面、 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 晶界面上的解离过程不需要克服较大的动力学能垒，其解离能垒在 0.12 eV 左右。解离过程不是 TiFe 表面氢气微观传输的限制步骤。

(4) 合金表面上的氢原子穿过表层原子间隙，进入体相的浸入过程是 TiFe 晶粒和晶界表面氢气微观传输过程的关键决速步。反应路径中浸入过程的能垒变化范围为 0.93~2.03 eV。其中， $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面上的第四条反应路径为浸入过程最优路径，这表明晶界结构能够改善浸入过程的反应速率。

(5) 在 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面 T1 位点掺杂 V、Cr、Ni 三种金属能够降低最优路径的浸入过程反应能垒，其对应的浸入能垒分别为 0.89、0.8、0.77 eV。这表明金属掺杂可实现对决速步能垒的调控。

(6) 氢原子在浸入位点的溶解能与浸入过程反应能垒之间存在线性 BEP 关系。基于该关系的线性拟合公式建立的动力学预测模型，可以快速高效的预测 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 晶界面掺杂模型的决速步能垒。

6.2 展望

本文研究了氢气分子在 TiFe 晶粒和晶界表面上的微观传输机理，创新性的构建了 $\text{TiFe}\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (111) 和 $\Sigma 3[1\bar{1}0]$ (112) 两种对称倾斜晶界模型，进一步通过 DFT 计算和电子结构分析了氢气分子在晶粒和晶界表面上吸附、解离、浸入和迁移过程的差异。并找到了能够预测浸入过程反应能垒的 BEP 关系。为之后 TiFe 合金固态储氢材料的设计研究提供了理论基础和研究思路。在本文的工作内容的基础上，还可以对以下几个方面进一步开展研究：

(1) 本研究围绕两种 TiFe 对称倾斜晶界展开，未来可进一步研究孪晶界、扭转晶界等其他类型的晶界结构，以揭示不同类型晶界对氢气传输的影响，完善 TiFe 体系理论框架。

(2) 后续可对本文研究的氢气在 TiFe 晶界及晶粒表面的吸附、解离和浸入等过程进行实验验证，进一步指导 TiFe 储氢材料的优化设计。

(3) 后续可以探讨更多、更复杂的元素掺杂策略，以进一步明确 TiFe 合金性能提升机制，为高效、低成本的储氢技术提供理论支持。

(4) 本研究的理论研究方法和研究思路可推广至其他 Ti 基的固态储氢材料，如 Ti-Mn、Ti-Zr-V 等合金体系，进一步探索不同材料体系的氢气传输行为，为固态储氢材料设计提供理论指导。

参考文献

- [1] Arjomand Kermani N, Rokni M. Heat transfer analysis of liquid piston compressor for hydrogen applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(35): 11522-11529
- [2] 孟翔宇, 陈铭韵, 顾阿伦, 等. "双碳"目标下中国氢能发展战略[J]. *天然气工业*, 2022, 42(4): 156-179
- [3] 于海泉, 杨远, 王红霞. 高压气态储氢技术的现状和研究进展[J]. *设备监理*, 2021, (2): 1-4
- [4] 郭志钊, 巨永林. 低温液氢储存的现状及其存在问题[J]. *低温与超导*, 2019, 47(6): 21-29
- [5] 赵琳, 张建星, 祝维燕, 等. 液态有机物储氢技术研究进展[J]. *化学试剂*, 2019, 41(1): 47-53
- [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] 刘翠伟, 裴业斌, 韩辉, 等. 氢能产业链及储运技术研究现状与发展趋势[J]. *油气储运*, 2022, 41(5): 498-514
- [8] Klopi N, Grimmer I, Winkler F, et al. A review on metal hydride materials for hydrogen storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108456
- [9] Shelyapina, M G. Hydrogen Diffusion on, into and in Magnesium Probed by DFT: A Review[J]. *Hydrogen*, 2022, 3(3): 285-302
- [10] Joubert J M, Paul-Boncour V, Cuevas F, et al. LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 862: 158163
- [11] Reilly J J, Wiswall R H. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride[J]. *Inorganic Chemistry*, 1974, 13(1): 77-112
- [12] Yao M, Yuan J, Zhang B, et al. Key technology and application of AB₂ hydrogen storage alloy in fuel cell hydrogen supply system[J]. *Materials Reports: Energy*, 2024, 4(1): 113-122
- [13] Matheus F H, Zepon G, Oliveira V B, et al. Highly reactive hydrogen storage Mg₂Ni alloy prepared by mechanochemistry and H-cycling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 320-328
- [14] Xu Y, Zhou Y, Li Y, et al. Research Progress and Application Prospects of Solid-State Hydrogen Storage Technology[J]. *Molecules*, 2024, 29(8): 1767
- [15] Sujana G K, Pan Z, Li H, et al. An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication

- processes[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2019, 45(5): 410-427
- [16] Sandrock G D, Reilly J J, Johnson J R. Metallurgical considerations in the production and use of FeTi alloys for hydrogen storage[J]. *materialsence*, 1976
- [17] Matsumoto T, Amano M. The hydriding of FeTi during an activation treatment - by in-situ X-ray diffraction[J]. *Scripta Metallurgica*, 1981, 15(8): 879-883
- [18] Pande C S, Pick M A, Sabatini R L. The “activation” of FeTi for hydrogen absorption; An electron microscopic study[J]. *Scripta Metallurgica*, 1980, 14(8): 899-903
- [19] Hiebl K, Tuscher E, Bittner H. Untersuchungen an Hydriden im Bereich der η -Phase Ti_4Fe_2O [J]. *Chemical Monthly*, 1979, 110(1): 9-19
- [20] Bowman, Robert C, Tadlock, et al. Hydrogen diffusion in β -phase titanium iron hydride[J]. *Solid State Communications*, 1979, 32(4): 313–318
- [21] Schlapbach L, Riesterer T. The activation of FeTi for hydrogen absorption[J]. *Applied Physics A*, 1983, 32(4): 169-182
- [22] Wakabayashi R, Sasaki S, Saita I, et al. Self-ignition combustion synthesis of TiFe in hydrogen atmosphere[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 592-595
- [23] Tadahiko, Mizuno, et al. Titanium concentration in $FeTi_x$ ($1 \leq x \leq 2$) alloys and its effect on hydrogen storage properties[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1982, 84: 237-244
- [24] Lee S M, Perng T P. Microstructural Correlations with the Hydrogenation Kinetics of $FeTi_{1+x}$ Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1991, 177(1): 107-118
- [25] Matsumoto T, Amano M, Sasaki Y. Hydrogenation of FeTi-based alloys containing β -Ti[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1982, 88(2): 443-449
- [26] Park K B, Na T-W, Kim Y D, et al. Characterization of microstructure and surface oxide of $Ti_{1.2}Fe$ hydrogen storage alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(24): 13082-13087
- [27] Dematteis E M, Dreistadt D M, Capurso G, et al. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874: 159925
- [28] Liu H, Zhang J, Sun P, et al. Effect of oxygen addition on phase composition and activation properties of TiFe alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(23): 8563-8572

- [29] Lv P, Huot J. Hydrogenation improvement of TiFe by adding ZrMn₂[J]. *Energy*, 2017, 138: 375-382
- [30] Ha T, Kim J-H, Sun C, et al. Crucial role of Ce particles during initial hydrogen absorption of AB-type hydrogen storage alloys[J]. *Nano Energy*, 2023, 112: 108483
- [31] Li C, Liu B, Li Y, et al. A significantly improved hydrogen storage performance of nanocrystalline Ti-Fe-Mn-Pr alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 4566-4575
- [32] Zhang Y, Shang H, Gao J, et al. Effect of Sm content on activation capability and hydrogen storage performances of TiFe alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(48): 24517-24530
- [33] Manna J, Huot J. Effect of KCl Addition on First Hydrogenation Kinetics of TiFe[J]. *Compounds*, 2022, 2(4): 240-251
- [34] Lv P, Guzik M N, Sartori S, et al. Effect of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe+4 wt.% Zr alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(2): 1828-1834
- [35] Hanada N, Ichikawa T, Orimo S-I, et al. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 366(1-2): 269-273
- [36] Emami H, Edalati K, Matsuda J, et al. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling[J]. *Acta Materialia*, 2015, 88: 190-195
- [37] Edalati K, Matsuda J, Yanagida A, et al. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15589-15594
- [38] Edalati K, Matsuda J, Iwaoka H, et al. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(11): 4622-4627
- [39] Holstein N, Krauss W, Konys J, et al. Development of an electrochemical sensor for hydrogen detection in liquid lithium for IFMIF-DONES[J]. *Fusion Engineering and Design* 2019, 146: 1441-1445
- [40] Sinning H R. New aspects of mechanical relaxation by hydrogen in metals[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 442(1-2): 99-105

- [41] Kasperovich V S, Shelyapina M G, Khar'kov B, et al. NMR study of metal-hydrogen systems for hydrogen storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: S804-S808
- [42] Zhang X, Sun Y, Xia G, et al. Light-weight solid-state hydrogen storage materials characterized by neutron scattering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 899:163254
- [43] Han H, Baek J, Yoon C, et al. In-situ quantitative measurement of phase-sensitive hydrogen diffusion in metals[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 229: 279-86
- [44] Kumar V, Kumar P, Takahashi K, et al. Hydrogen adsorption studies of TiFe surfaces via 3-d transition metal substitution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(36): 16156-16164
- [45] Khadraoui A, Bentayeb F Z. Ab initio study of hydrogen storage in TiFe intermetallic[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(10): 106513
- [46] Izanlou A, Aydinol M K. An ab initio study of dissociative adsorption of H₂ on FeTi surfaces[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(4): 1681-1692
- [47] Bakulin A V, Kulkov S S, Kulkova S E, et al. Influence of substitutional impurities on hydrogen diffusion in B2-TiFe alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(23): 12213-12220
- [48] Kulkova S E, Bakulin A V, Kulkov S S, et al. Hydrogen sorption in titanium alloys with a symmetric $\Sigma 5(310)$ tilt grain boundary and a (310) surface[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2012, 115(3): 462-473
- [49] Ko W-S, Park K B, Park H-K. Density functional theory study on the role of ternary alloying elements in TiFe-based hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 92: 148-158
- [50] 刘述斌, LIU, Shu-BinResearch, 等. 概念密度泛函理论及近来的一些进展[J]. *物理化学学报*, 2009, 3(25): 200-210
- [51] Hohenberg P, Kohn. Inhomogeneous Electron Gas[J]. *Physical Review Journals Archive*, 1964, 136(3): B864
- [52] Kohn W, Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, DFT[J]. *Physical Review Journals Archive*, 1965, 140: A1133
- [53] Wang V, Xu N, Liu J C, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. *Computer Physics Communications*, 2021, 267: 108033

-
- [54] Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, 44(6): 1272-1276
- [55] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-1775
- [56] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 77(18): 3865-3868
- [57] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104
- [58] Henkelman G, JoNsson 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
- [59] Henkelman G, Uberuaga B P, JoNsson 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
- [60] Keil F J, Andreas Heyden, Alexis T B. Efficient Methods for Finding Transition States in Chemical Reactions: Comparison of Improved Dimer Method and Partitioned Rational Function Optimization Method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(22): 224101
- [61] Thompson P, Reidinger F, Reilly J J, et al. Neutron diffraction study of α -iron titanium deuteride[J]. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1980, 10(2): L57-L9
- [62] Zhu L, Luo J, Zheng S, et al. Understanding hydrogen diffusion mechanisms in doped α -Fe through DFT calculations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(46): 17703-17710
- [63] Ni C, Ding H, Asta M, et al. Computational study of $\langle 1-100 \rangle$ symmetric tilt grain boundaries in Mg and Ti[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 109: 94-99
- [64] Sun X-Y, Taupin V, Fressengeas C, et al. Continuous description of the atomic structure of grain boundaries using dislocation and generalized-disclination density fields[J]. *International Journal of Plasticity*, 2016, 77: 75-89
- [65] Hu Y-J, Wang Y, Wang W Y, et al. Solute effects on the $\Sigma 3$ 111[11-0] tilt grain boundary in BCC Fe: Grain boundary segregation, stability, and embrittlement[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 171: 109271
- [66] Liu L C, Gong H R. Hydrogen solubility and diffusivity at Sigma3 grain boundary of PdCu[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(22): 13644-13652

- [67] Wang T, Wang S, Luo Q, et al. Hydrogen Adsorption Structures and Energetics on Iron Surfaces at High Coverage[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(8): 4181-4188
- [68] Shang H, Li Y, Li C, et al. Activation, modification and application of TiFe-based hydrogen storage alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 96: 274-299
- [69] Han Z, Li J, Zhai T, et al. Effect on the activation and hydrogen storage properties of Y-TiFe-based composites with vanadium via mechanical milling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 106: 686-699
- [70] Eichler A, Hafner J, Kresse G. Hydrogen adsorption on the (100) surfaces of rhodium and palladium: the influence of non-local exchange - correlation interactions[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, 8(41): 7659
- [71] 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
- [72] Kulkov S S, Ereemeev S V, Kulkova S E. Hydrogen adsorption on low-index surfaces of B2 titanium alloys[J]. *Physics of the Solid State*, 2009, 51(6): 1281-1289
- [73] Deringer V L, Tchougréeff A L, Dronskowski R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(21): 5461-5466
- [74] Lee D H, Im H-T, Kwon H G, et al. A study on the first hydrogenation behavior of TiFe_{0.9}Cr_{0.1} hydrogen storage alloy with the laves phase[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 56: 864-870
- [75] Gosselin C, Santos D, Huot J. First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 9(2): 242
- [76] Li C, Gao X, Liu B, et al. Effects of Zr doping on activation capability and hydrogen storage performances of TiFe-based alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(6): 2256-2270
- [77] Sun Y, Ren Y, Cheng Y F. Dissociative adsorption of hydrogen and methane molecules at high-angle grain boundaries of pipeline steel studied by density functional theory modeling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(97): 41069-41086
- [78] Yu M, Liu L, Wang Q, et al. High coverage H₂ adsorption and dissociation on fcc Co surfaces from DFT and thermodynamics[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5576-5590

- [79] Hu X, Jiang B, Xie D, et al. Site-specific dissociation dynamics of H₂/D₂ on Ag(111) and Co(0001) and the validity of the site-averaging model[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(11): 114706
- [80] Chen Y, Liu X, Chen J. Steric hindrance effect on adsorption of xanthate on sphalerite surface: A DFT study[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 165: 106834
- [81] Guan H-Q, Jing Y-M, Huang S-S. Atomic study of hydrogen behaviors at Σ 3(111) grain boundary in equiatomic CoCrNi and CoCrNiFe alloys[J]. *Tungsten*, 2022, 4(3): 239-247
- [82] 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
- [83] Al-Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 393: 122383
- [84] 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
- [85] Kwak R-H, Jung S, Park T-Y, et al. Microstructural feature and hydrogen storage properties of TiFe_{0.7}Mn_{0.2}X_{0.1} (X = V, Cr, Co, Ni, Cu) hydrogen storage alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 113: 485-494
- [86] Kim H, Kang S, Lee J Y, et al. A new perspective on the initial hydrogenation of TiFe_{0.9}M_{0.1} (M=V, Cr, Fe, Co, Ni) alloys gained from surface oxide analyses and nucleation energetics[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155443
- [87] Ćirić K D, Kocjan A, Gradišek A, et al. A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti–Fe–Ni intermetallics – Behind substitution of iron by nickel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(10): 8408-8417
- [88] 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

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] Probing into the Catalytic Activity of Single-Atom Catalysts for NO Oxidation by H₂O₂ via the Tri-activity Volcano Plot[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(48): 20569-20578. SCI 收录号: 001360678800001, 除导师外第一作者。
- [2] Promotion mechanism of SO₂ on the catalytic oxidation of NO by H₂O₂[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(2): 115439. SCI 收录号: 001407955000001.第五作者。

致谢

感恩读研三年所遇到的各位老师、同门、同学和室友给予我的帮助！

人生是一段旅程，希望自己和身旁的各位能够始终拥有一颗平静的内心，
欣赏这一路的美好景色！

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

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