

华北电力大学

专业硕士学位论文

镁及镁镧团簇储放氢的热/动力学与尺寸
效应研究

**Thermodynamics/kinetics and size effects of
hydrogen storage and release of magnesium and
magnesium lanthanum clusters**

孙婷婷

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

专业硕士学位论文

镁及镁镧团簇储放氢的热/动力学与尺寸 效应研究

硕 士 研 究 生: 孙婷婷

导 师: 高正阳教授

企 业 导 师: 段志洁高级工程师

申 请 学 位: 能源动力硕士

专 业 领 域: 动力工程

学 习 方 式: 全日制

所 在 学 院: 能源动力与机械工程学院

答 辩 日 期: 2025 年 6 月

授 予 学 位 单 位: 华北电力大学

ClassifiedIndex:[TB3]

U.D.C:620

Thesis for the Professional Master's Degree

**Thermodynamics/kinetics and size effects of
hydrogen storage and release of magnesium and
magnesium lanthanum clusters**

Candidate:	Tingting Sun
Supervisor:	Prof. Zhengyang Gao
Enterprise mentor:	Zhijie Duan
Professional Degree Applied for:	Master of Energy and Power Engineering
Speciality:	Energy and Power
Cultivation ways:	Full-time
School:	School of Energy Power and Mechanical
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《镁及镁镧团簇储放氢的热/动力学与尺寸效应研究》，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：孙婷婷

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：孙婷婷

日期：2025年5月30日

导师签名：高正阳

日期：2025年5月30日

摘要

镁基储氢材料因其具有高储氢容量和良好的化学稳定性而备受关注，而稀土金属 La 的掺杂不仅可以降低储氢过程的反应温度，还可以改善材料的储放氢性能。目前的研究表明，氢化镁材料的吸/放氢速率在团簇尺度下可以得到明显的改善。但是，当前氢化镁团簇的储放氢性能及其随尺寸的变化规律目前尚不清楚。同时，La 对镁团簇的掺杂改性机制也缺乏深入的理解。为此，本研究基于密度泛函理论 (DFT)，系统研究了镁和镁镧团簇的储放氢热力学与动力学特性及其随尺寸（即团簇中 Mg 原子个数）的影响规律，为镁基材料的性能优化提供理论指导。

本研究通过全局优化算法和构象搜索的方法构建了不同尺寸（即团簇中 Mg 原子个数）的 Mg_n ($n=2-50$) 和 Mg_nH_{2n} ($n=2-30$) 团簇的稳定基态结构。同时，计算分析了 Mg_n 团簇的表面静电势与 Mg_nH_{2n} 团簇的 Mayer 键级。研究发现， Mg_n 团簇的结构和能量遵循“ $n+1$ ”演化规律，且表面静电势极小值点可以作为吸氢反应的优先反应位点；而 Mg_nH_{2n} 团簇随尺寸的增大，能量逐渐降低并且 Mg_nH_{2n} 团簇中的 H 原子倾向于分布于团簇表面，从而形成“氢壳”结构。

为了揭示团簇尺寸对吸/放氢过程的影响，本研究计算了不同尺寸的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的初始吸/放氢能垒以及在连续吸/放氢过程中， Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的逐步吸/放氢能垒和反应焓变。研究发现，随着团簇尺寸的增大， Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的初始吸/放氢能垒呈现出先上升后趋于稳定的趋势。当 Mg 原子数 $n>35$ 时 Mg_n 团簇的初始吸氢能垒约为 2.52 eV；当 Mg 原子数 $n>20$ 时 Mg_nH_{2n} 团簇的初始吸氢能垒约为 2.4 eV。此外，研究还发现 Mg_n 团簇的逐步吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加呈现先下降后趋于稳定的规律，并且反应过程呈现前期吸热后期放热的特征；而 Mg_nH_{2n} 团簇的逐步放氢能垒则随 H_2 分子脱附数量的增加呈现下降趋势，并且整个脱氢反应为持续吸热过程。

为了揭示 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢热力学性能的尺寸效应，本研究计算了 Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇在不同压力条件下相对能量随温度的变化规律。研究发现， Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢行为受压力、温度和团簇尺寸

的影响显著。对于同一尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇，压力越高，初始脱氢温度越高。而当压力一定时， Mg_nH_{2n} 团簇尺寸越大，初始脱氢温度也随之增加。

为揭示 La 的掺杂改性机制，本研究采用原子替代的方式构建了不同尺寸的 $Mg_{n-1}La$ 及 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇模型，并对比分析了 La 掺杂前后团簇的表面静电势、吸/放氢能垒以及初始脱氢稳定等热/动力学参数变化。研究发现，La 的掺杂可以有效改变 Mg_n 团簇的表面静电势分布，降低 Mg_nH_{2n} 团簇的键级强度，从而使团簇的反应活性升高。而且，La 不仅可以降低 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的吸/放氢能垒，还可以降低吸/放氢过程的反应焓变，实现储氢能耗优化。此外，La 的掺杂可以明显降低 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的初始脱氢温度。在压力 $P=1.5$ MPa 时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度从 359.20 K 降至 314.13 K。同时，随着压力的增大， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度逐渐上升。

综上所述，本研究系统探究了 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 储放氢过程中热力学和动力学的尺寸效应规律及 La 的掺杂改性机制，为设计高性能镁基储氢材料提供了理论依据。研究结果表明，通过材料纳米团簇化与稀土元素 La 掺杂的协同作用，可有效改善镁基材料的储放氢动力学性能。

关键词：密度泛函理论；氢化镁；镧掺杂；尺寸效应

Abstract

Magnesium-based hydrogen storage materials have attracted considerable attention due to their high hydrogen storage capacity and good chemical stability. The doping of rare-earth metal La not only lowers the reaction temperature during the hydrogen storage process but also improves the hydrogen absorption/desorption performance of the material. Recent studies have shown that the hydrogen absorption/desorption kinetics of magnesium hydride materials can be significantly enhanced at the cluster scale. However, the size-dependent hydrogen storage properties of magnesium hydride clusters remain unclear. In addition, the doping mechanism of La in magnesium clusters lacks in-depth understanding.

To address these issues, this study systematically investigates the thermodynamic and kinetic characteristics of hydrogen absorption/desorption in magnesium and La-doped magnesium clusters, as well as their size-dependent behaviors, using density functional theory (DFT). The aim is to provide theoretical guidance for the performance optimization of magnesium-based hydrogen storage materials.

Stable ground-state structures of Mg_n ($n=2-50$) and $Mg_n H_{2n}$ ($n=2-30$) clusters were constructed using global optimization algorithms and conformational search methods. The electrostatic potential distribution of Mg_n clusters and the Mayer bond order of $Mg_n H_{2n}$ clusters were calculated and analyzed. The results reveal that the structures and energies of Mg_n clusters follow an " $n+1$ " evolutionary rule, and the minimum electrostatic potential points on the cluster surface serve as preferential active sites for hydrogen adsorption. For $Mg_n H_{2n}$ clusters, as the cluster size increases, the total energy decreases, and hydrogen atoms tend to distribute on the surface of the clusters, forming a "hydrogen shell" structure.

To elucidate the influence of cluster size on hydrogen absorption/desorption, the initial energy barriers and reaction enthalpies for both processes were calculated for

different sizes of Mg_n and Mg_nH_{2n} clusters. Additionally, the stepwise hydrogen absorption/desorption energy barriers were computed. The results show that the initial hydrogen absorption/desorption barriers of Mg_n and Mg_nH_{2n} clusters exhibit a trend of first increasing and then stabilizing with increasing cluster size. When the number of Mg atoms exceeds 35, the initial hydrogen absorption barrier for Mg_n clusters stabilizes at approximately 2.52 eV; for Mg_nH_{2n} clusters with more than 20 Mg atoms, the barrier stabilizes around 2.4 eV. Moreover, the stepwise hydrogen absorption barriers of Mg_n clusters decrease initially and then tend to stabilize as the number of adsorbed H_2 molecules increases, with the reaction enthalpy transitioning from endothermic to exothermic in the later stages. In contrast, the stepwise hydrogen desorption barriers of Mg_nH_{2n} clusters decrease continuously with increasing H_2 desorption, and the entire process remains endothermic.

To further investigate the size effect on the thermodynamics of hydrogen desorption in Mg_nH_{2n} clusters, this study computed the temperature-dependent relative energies of Mg_4H_8 , Mg_7H_{14} , $Mg_{10}H_{20}$, $Mg_{12}H_{24}$, $Mg_{15}H_{30}$, and $Mg_{20}H_{40}$ clusters under various pressure conditions. The results indicate that the desorption behavior of Mg_nH_{2n} clusters is significantly influenced by pressure, temperature, and cluster size. For a given cluster size, higher pressure results in a higher initial desorption temperature. Under constant pressure, larger cluster sizes correspond to higher initial hydrogen desorption temperatures.

To investigate the modification mechanism of La doping, this study constructed $Mg_{n-1}La$ and $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ cluster models by atomic substitution and conducted a comparative analysis of surface electrostatic potential distribution, hydrogen absorption/desorption energy barriers, and thermodynamic stability before and after La doping. The findings demonstrate that La doping effectively alters the electrostatic potential distribution on the cluster surface and reduces the bond strength in Mg_nH_{2n} clusters, thereby increasing their reactivity. Furthermore, La doping lowers the energy barriers and reaction enthalpies for both hydrogen absorption and desorption, contributing

to reduced energy consumption for hydrogen storage. Notably, La doping significantly reduces the initial hydrogen desorption temperature. For instance, under a pressure of 1.5 MPa, the initial desorption temperature of the $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ cluster decreases from 359.20 K to 314.13 K. As pressure increases, the initial desorption temperature of $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ also increases accordingly.

In conclusion, this study systematically investigates the thermodynamic and kinetic size effects and the La doping mechanism in Mg_n and Mg_nH_{2n} clusters during hydrogen storage processes, providing theoretical insights for the design of high-performance magnesium-based hydrogen storage materials. The results suggest that the synergistic effect of nanocluster structuring and rare-earth La doping can effectively improve the hydrogen absorption/desorption kinetics of magnesium-based materials.

Keywords: Density functional theory; Magnesium hydride; Lanthanum Doping; Size effect

摘 要	I
Abstract	I
第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 储氢技术概述	2
1.2.1 高压气态储氢技术	2
1.2.2 低温液态储氢技术	3
1.2.3 固态储氢技术	3
1.3 固态储氢材料概述	4
1.4 镁基储氢材料研究进展	6
1.5 MgH ₂ 团簇储氢性能的研究进展	8
1.6 研究目的及内容	9
第 2 章 理论基础与研究方法	12
2.1 第一性原理计算	12
2.1.1 薛定谔方程及其物理意义	12
2.1.2 Born-Oppenheimer 近似理论	13
2.1.3 Hartree-Fock 近似方法	14
2.2 密度泛函理论	14
2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理	14
2.2.2 Kohn-Sham 方程	15
2.3 交换关联泛函	16
2.3.1 局域密度近似 (LDA)	16
2.3.2 广义梯度近似 (GGA)	17

2.3.3 混合泛函方法	17
2.4 计算模拟与分析软件介绍	18
2.5 体系能量计算方法	19
2.6 本章小结	22
第 3 章 Mg_n 团簇储氢反应过程的机理研究	23
3.1 Mg_n 团簇模型构建与结构特征分析	23
3.1.1 Mg_n 团簇的模型构建与优化	23
3.1.2 Mg_n 团簇的结构特征分析	24
3.2 Mg_n 团簇吸氢反应活性位点预测	27
3.3 Mg_n 团簇表面氢分子/原子的吸附特性研究	30
3.3.1 Mg_n 团簇表面 H_2 分子的吸附特性研究	30
3.3.2 Mg_n 团簇表面 H 原子的吸附特性研究	31
3.4 Mg_n 团簇的逐步吸附能与吸氢能垒研究	32
3.4.1 Mg_n 团簇的逐步吸附能研究	32
3.4.2 初始吸氢反应的能垒研究	34
3.4.3 逐步氢化反应能垒研究	36
3.5 本章小结	39
第 4 章 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢反应路径的机理研究	40
4.1 Mg_nH_{2n} 团簇的模型构建与结构分析	40
4.1.1 Mg_nH_{2n} 团簇的模型构建与优化	40
4.1.2 Mg_nH_{2n} 团簇的结构特征分析	41
4.2 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢反应能垒研究	44
4.2.1 初始脱氢反应能垒研究	44
4.2.2 逐步脱氢反应能垒研究	46
4.3 氢原子迁移机制研究	49
4.3.1 H 原子空间分布特征分析	49

4.3.2 H 原子的动态迁移机制	50
4.4 MgH ₂ 团簇的初始脱氢温度研究.....	52
4.5 Mg _n H _{2n} 团簇的 Mayer 键级分析.....	54
4.6 本章小结	55
第 5 章 La 掺杂对 MgH₂ 储放氢性能的影响对比分析	57
5.1 模型设计与结构特征分析	57
5.2 La 掺杂对储放氢动力学的影响	60
5.2.1 H 原子吸附特性的影响	60
5.2.2 La 掺杂对吸氢反应势垒的影响	61
5.2.3 La 掺杂对脱氢反应势垒的影响	63
5.3 La 掺杂对初始脱氢温度的影响	65
5.4 掺杂体系几何电子结构分析	66
5.4.1 Mg _{n-1} LaH _{2n} 团簇的 Mayer 键级分析	66
5.4.2 Mg _{n-1} La 团簇的表面静电势分析	67
5.5 本章小结	69
第 6 章 结论与展望	71
6.1 结论	71
6.2 展望	72
参考文献	73
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	82
致 谢	83
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	84

第1章 绪论

1.1 研究背景及意义

当今，随着全球经济的高速发展，人们对能源的需求正在急速增长。根据 2024 年 6 月 20 日英国能源研究院（The Energy Institute）发布的最新《2024 年世界能源统计年鉴》^[1,2]显示，尽管各国目前正在努力推动能源转型，但 2023 年化石燃料仍占全球能源结构的 81%，全球能源转型依然任重道远。在现阶段，煤炭、石油和天然气等传统化石能源依然是人类生产生活所需要的主要能源。但是，化石能源属于不可再生资源，其储量有限。根据官方资料统计，目前地壳中剩余的石油仅可供人类开采约 35 年，天然气约可开采 40 年，煤炭约可开采 110 年，这表明人类正面临巨大的能源耗尽危机。与此同时，化石能源在燃烧过程中会释放出大量的温室气体，如 CO₂、SO₂、NO_x 以及颗粒物等。这些污染物不仅会对环境造成污染，还会导致全球气候变暖，从而对人类的身体健康造成巨大威胁。

随着可持续发展理念深入人心，寻找清洁、高效、可持续的能源形式已成为当务之急。目前可选择的可再生绿色能源有风能、氢能、太阳能、潮汐能、生物质能等^[3]。其中，氢能作为一种理想的清洁能源载体，受到了人们的广泛关注。从热力学视角看，氢气的质量能量密度（120 MJ/kg）显著高于汽油、液化天然气等常规燃料^[4,5]，且氢气燃烧产物只有水（ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$ ），可以实现完全无污染，不会对生态环境造成破坏。此外，氢被认为是宇宙中最丰富的元素，质量约为整个宇宙的 75%，因此被认为是未来能源发展中最具有潜力的替代品之一。

目前，全球每年氢能需求量约 9400 万吨，主要用于炼化和工业领域^[6]。绿氢被广泛认为是一种最佳的清洁能源存储介质。它是通过将可再生能源发电和水电解技术相结合而产生的一种氢能形式。为了实现碳中和目标和能源的低碳转型，世界主要经济体陆续出台或更新氢能发展战略，提升氢能和绿氢的发展目标^[7]。例如，美国将 2040 和 2050 年的绿氢生产目标分别提高到 2000 万吨和 5000 万吨^[8]；德国

则计划于 2030 年之前在氢能全产业链上取得全球领先^[9]；日本规划在 2040 年、2050 年氢和氨的供应量分别达到 1200 万吨和 2000 万吨^[10-12]。根据国际氢能委员会（The Hydrogen Council）预测，全球将从 2030 年开始大规模利用氢能，2040 年氢能将承担全球终端能源消费量的 18%，2050 年氢能利用可以贡献全球二氧化碳减排量的 20%^[13]。

在这场全球氢能竞赛中，中国作为最大的氢能生产国，正通过系统性政策创新抢占技术制高点。2021 年，“十四五”规划《纲要》提出，在氢能与储能等前沿科技和产业变革领域，组织实施未来产业孵化与加速计划，谋划布局一批未来产业^[14]。2022 年 3 月，国家发展改革委、国家能源局联合印发的《氢能产业发展中长期规划（2021-2035 年）》明确提出，氢能是战略性新兴产业的重点方向，是构建绿色低碳产业体系、打造产业转型升级的新增长点^[15]。然而，当前我国氢能资源与需求在空间分布存在不匹配的情况，具体表现为绿氢的生产多集中在华北、西北以及东北等可再生能源较为丰富的地区，而华东、华南等经济发达地区工业发展势头强劲，对绿氢的需求极为旺盛，因此需要不断研发创新氢能的长距离储运技术以实现氢能的跨区域统筹利用。

此外，我国氢能产业链体系尚不完善，氢气的储存与运输问题长期以来依然是阻碍氢能实现广泛应用的关键问题。首先，由于 H_2 分子本身的小尺寸特性会导致其很容易渗透常用的罐体材料从而导致流失；其次，氢气与空气接触极易燃烧，在储存和运输过程中存在安全隐患。因此，寻求合适的储氢技术是推动氢能产业发展的关键一环。

1.2 储氢技术概述

1.2.1 高压气态储氢技术

高压气态储氢是指通过对氢气加压，压缩氢气体积并储存于容器中，以便于实现氢的运输。高压气态储氢具有充放快速、装置简单、温度适应性广以及成本低等特点，是目前发展最成熟、最常用的储氢技术^[16]。高压储氢瓶是实现氢气运输的关键。

高压储氢瓶^[17]按材料可分为纯钢制金属瓶（I 型），钢制内胆纤维环向缠绕瓶（II 型），铝内胆纤维全缠绕瓶（III 型）及塑料内胆纤维缠绕瓶（IV 型）4 个类型。按用途可分为固定式储氢瓶与移动式储氢瓶^[18]，其中移动式储氢瓶主要为车用储氢瓶与运输用高压储氢瓶。衡量储氢技术性能的主要参数是储氢体积密度、质量密度、充放氢的可逆性、充放氢速率、可循环使用寿命及安全性等^[19,20]。美国能源局 DOE 要求 2020 年国内车载氢能电池的氢气质量密度须达到 4.5%，2025 年达到 5.5%，最终目标是 6.5%^[21]。虽然加压可以提高储氢密度，但是储氢罐加压过程成本较大，且随着压力的增大，储氢的安全性也会大大降低，存有泄漏、爆炸的安全隐患，因此安全性能有待提升^[22,23]。

1.2.2 低温液态储氢技术

低温液态储氢技术通过将氢气压缩并深度冷却至 -252°C 以实现液化，继而存储于专用绝热容器中。液氢在标准大气压下密度值可以达到气态氢（标准工况下）的 865 倍，能为氢能的规模化储运提供技术支撑。根据存储形态差异，该储存技术可分为固定式储罐与移动式运输装置两类应用模式。固定式储罐多采用大容量立式或卧式结构，常见于氢能源电站、工业氢源基地等场景。其容积从百立方米级至万立方米级不等，配套建设的液化工厂可实现氢气的集中制备与储存。而移动式运输装置则以低温槽车、液氢罐箱等形式为主，可以满足氢能在长距离运输中的机动性需求，特别适用于加氢站网络尚未完善地区的氢能补给。美国国家航天局（NASA）使用的储罐容积为 390 m^3 ，直径为 20 m，液氢的蒸发损失量为 600000 L/a ^[24]。

尽管该技术具备氢气纯度高（可达 99.999%）、储氢效率高、单位质量储氢成本低等显著优势，但在储存环节中，蒸发损失问题依然亟需解决。持续的蒸发损失不仅造成能源浪费，还增加了系统的安全风险，因此需要通过优化绝热材料、改进制冷循环等技术手段加以解决。

1.2.3 固态储氢技术

固态储氢技术是指利用储氢材料对氢气的物理吸附和化学吸附作用将氢气存储在固体材料中，具有体积储氢密度高、安全性好、储存时间长等优势。该技术可

以在一些方面弥补气态储氢、液态储氢两种储存方式的短板，被认为是最有发展前景的储氢技术。图 1-1 为近 10 年固态储氢方面的研究发文章量。

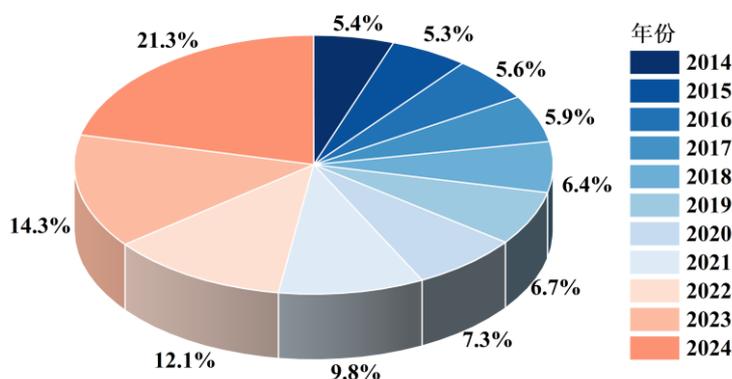


图 1-1 近 10 年固态储氢相关研究发文章量

固态储氢主要分为物理吸附储氢和化学储氢两种形式^[5]。化学储氢是指在一定条件下，将 H_2 分子解离成 H 原子并与其它材料发生化学反应，从而生成稳定的化合物的过程。虽然化学储氢安全性较高，但是在储存过程中伴随着强的化学键断裂与生成并且脱氢过程较为困难和缓慢，因此通常需要在较高的温度下进行。物理吸附储氢主要是通过物理作用（如范德华力或静电力）吸附 H_2 分子。化学储氢可以通过改变材料的储氢环境（如改变压力或温度等），从而改善材料的储氢密度。物理吸附储氢主要依赖于 H_2 分子与材料表面之间的相互作用力，不涉及化学键的断裂与生成，因此对环境的温度和压强没有过多的要求。但是，大多的物理吸附材料只有在较低的温度下才能表现出良好的储氢性能，在常温常压下储氢量较低，因此极大的限制了其的应用。

1.3 固态储氢材料概述

近年来固态储氢技术愈加成熟，在 20 世纪末，科研工作者发现可以采用金属氢化物来进行高效储氢。21 世纪以来，各国学者发现复杂氢化物和金属有机框架同样具有储氢性能。随后，研究者们不断对材料进行优化，使得固态储氢材料逐渐迈向商业化。目前，根据储氢机理的不同，固态储氢材料可以分为碳基储氢材料、有机多孔储氢材料、金属基储氢材料和配位氢化物储氢材料。

碳基储氢材料是以碳元素为主要组成成分的多孔材料，通过物理吸附和化学

吸附作用来实现氢气的储存与释放^[25-28]。这类材料主要包括活性炭、碳纳米管、石墨烯及其衍生结构。多孔材料可以通过微孔介质来捕获 H₂、甲烷、CO₂ 和许多其他气体的小分子从而实现吸附作用^[29]。此外，孔分布决定了碳基材料吸附性能强弱。多孔材料可以通过增加表面积和孔隙率为表面上和孔内提供额外的吸附位点，从而在物理吸附作用中增加储氢容量^[28]。然而，由于碳基材料与气体间的相互作用较弱，导致碳基材料在一般的条件下，其储氢能力很弱。大多数碳基材料在 100 bar 的室温下对 H₂ 的吸附量不超过 1 wt%^[30]。因此，为了提高碳基材料与 H₂ 的相互作用，目前多采用在表面引入官能团或者金属掺杂来提高多孔材料的表面化学性质。

有机骨架储氢材料是指一种具有高孔隙结构的有机化合物。常用有机骨架储氢材料有金属有机骨架材料 (MOFs) 和共价有机骨架材料 (COFs)。研究发现，MOFs 材料在经过金属掺杂之后后可以在 77 K 或者高压状态下达到 5.9% 的储氢容量，并且在一定条件下甚至可以实现 6.15% 的储氢质量密度 B^[31-34]。随着金属氢化物的深入研究，有研究者发现当将 MOFs 和金属氢化物混合之后，就可以使其兼具物理吸附和化学吸附特性。而另一种共价有机骨架材料 (COFs) 的密度比 MOFs 更小，不仅可以通过增加其比表面积的方式来优化结构，还可以利用掺杂钙、钛、镁等元素的方法实现对 COFs 材料的功能改性。但和其他大多数多孔材料一样，有机骨架储氢材料在室温下的吸氢量远远无法满足实际应用的要求，并且存在循环性能差的问题。

金属基储氢材料^[35]是指金属单质在某些特定条件下与 H₂ 分子反应形成金属氢化物，并通过热分解和水解等作用释放氢气，以实现氢气的储存与释放^[36]。目前的金属基储氢材料主要有镁基储氢材料、钛基储氢材料和稀土基储氢材料。镁基储氢材料的储氢量巨大，储氢密度高，是最有前途的储氢材料之一。但仍有一些棘手的问题严重限制着氢化镁的大规模应用，比如其热力学较稳定、动力学缓慢和纳米化氢化镁长时间循环性能衰减等问题。钛基储氢材料是指将钛粉与其他金属元素化合从而形成金属化合物。其中 TiFe 合金是最有潜力的材料之一，具有高的储氢能力和储氢密度^[37, 38]。TiFe 合金虽然制备工艺丰富，但是原料费用高且活化困难，这极大的限制了其应用。稀土基储氢材料是指由稀土元素形成的储氢材料，能够在

较低的温度下实现储氢性能。稀土基储氢材料具有快速吸/放氢和活化简单迅速的特点，但是其依然存在成本高、循环性能差等问题。

配位氢化物储氢材料^[39]是指由元素周期表中主族元素与过渡元素共同与 H_2 分子结合从而形成共价键结构，在经过多步反应过后可完成整个储放氢过程。与其他普通氢化物相比，配位氢化物具有更高的理论储氢量和稳定的热力学性能。但是配位氢化物具有动力学性能较差、储氢过程不可逆等缺点，这给实际工程应用带来了极大困难。目前配位氢化物储氢材料主要有铝氢化物体系、硼氢化物体系和碱金属氨基化物体系。

1.4 镁基储氢材料研究进展

在储氢材料的探索之路上，科研人员们始终致力于寻找性能卓越的储氢体系。与其他材料相比，镁由于其丰富的储量、较高的理论储氢量（约为 7.6 wt%）以及良好的安全性被认为是最有潜力的储氢材料之一，受到了研究者的广泛关注。图 1-2 为近 20 年 MgH_2 储氢材料相关研究发文量。

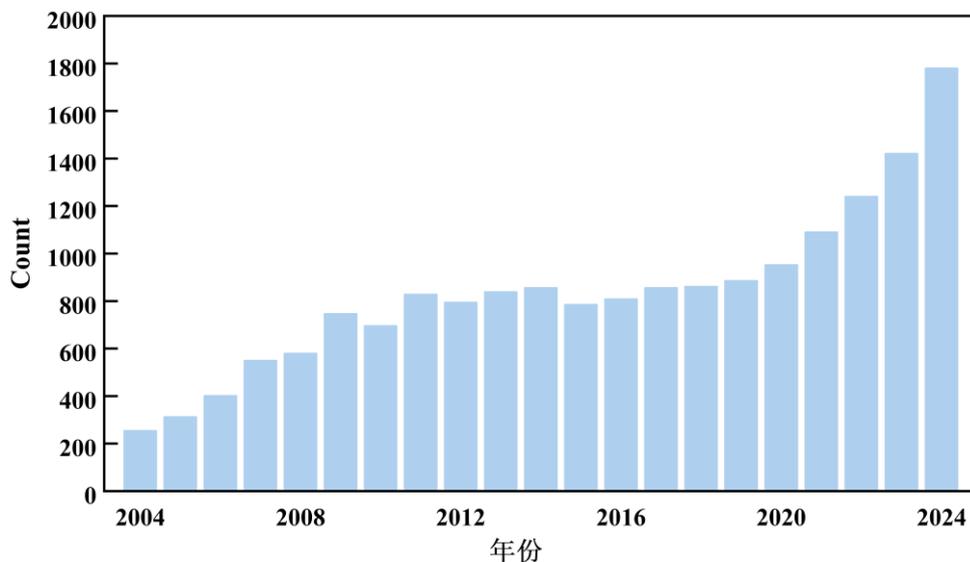


图 1-2 近 20 年 MgH_2 储氢材料相关研究发文量

但是，镁系储氢材料在实际应用中还面临诸多问题。在热力学方面，由于氢化镁 (MgH_2) 的热力学稳定性比较高，所以在储放氢的过程中对环境温度要求较高，需在高温高压下才能实现储放性能。在动力学方面，其动力学性能较差，放氢活化能高，难以满足实际需求。因此，改善 MgH_2 材料的热力学和动力学性能，一直是

各国研究者关注的焦点。

目前,提高 MgH_2 材料储放氢性能的方法主要有合金化、纳米化以及掺杂催化剂等^[40]。合金化是指通过与其他金属元素(如 Li、Ca、Al、Mn 等)化合生成热力学较不稳定的合金,从而有效降低吸/放氢反应的温度、提高氢气吸附速率并增强其在高温下的热稳定性^[41, 42]。纳米化是指通过球磨的方式来减小 MgH_2 材料的粒径,使其具备较大的表面积和较短的扩展长度,从而提高对氢的吸附和解吸热力学和动力学性能^[43]。掺杂催化剂是指将金属、金属氧化物、合金等与 MgH_2 材料一起用于加速 MgH_2 材料的吸附动力学并降低解吸温度^[44-47]。其中纳米化和催化剂掺杂受到研究者的广泛关注。

在实验方面, Yao 等人^[48, 49]利用先进的纳米碳负载金属催化剂,通过机械铣削的 $\text{Mg}_{10}\text{Ni}_5\text{Y}$, 制备出平均粒径为 4.7 nm 的镁基纳米复合材料, 以及粒径约为 2.7 nm 的 Mg_2Ni 纳米颗粒。结果表明, 该纳米复合体系表现出超快的加氢动力学, 并获得了 6 wt% 的储氢容量。2020 年, Fu 等人^[50]将 MgNi_2 和 MgH_2 混合, 通过球磨得到 MgH_2 -16.7 wt% MgNi_2 复合材料。研究发现通过加氢后形成的 Mg_2NiH_4 晶粒具有细晶粒强化作用, 可以催化镁与氢的反应。2017 年, Sanjay 等人^[51]研究了经纳米铁掺杂后 Fe- MgH_2 体系的吸氢和脱氢热力学和动力学性能。研究发现即使在 0°C 下, 掺杂 Fe 之后的纳米颗粒 Mg 也可以在 1 小时内氢化, 并达到理论储氢容量的 45%。此外, 纳米 Fe- MgH_2 在 150°C 以下开始脱氢, 这使得镁基材料在实际工作中完全适用。2015 年, Xia 等人^[52]研究发现在石墨烯限域下, 将 MgH_2 纳米颗粒经镍催化剂改性后, 石墨烯负载的 MgH_2 表现出优异的吸氢/解吸性能, 同时在 50°C 和 200°C 下分别完全氢的吸收和解吸。Wagemans 等人^[53]计算了 MgH_2 尺寸对放氢焓变的影响。结果表明, 块体 MgH_2 和 0.9 nm 的 MgH_2 纳米颗粒放氢焓变分别为 75 kJ/mol 和 63 kJ/mol H_2 , 纳米化的 MgH_2 颗粒其分解温度可以降低到约 200°C。Schimmel 等人^[54]还发现, 在 MgH_2 的球磨纳米结构中可能存在 MgH_x ($x < 2$) 的纳米结构相, 并且氢在该相中可以更快地扩散。LiuYing 等人^[55]将制备的 $\text{LaNi}_{4.5}\text{X}_{0.5}$ ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ni}$) 合金通过球磨的方式掺杂到 MgH_2 颗粒中, 经过实验表征和理论计算证实 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}$ 对镁基材料具有最有利的催化改性效果。

在理论方面, Pozzo 等人^[56]通过第一性原理研究了不同的稀土金属和过渡金属掺杂对氢的解离和扩散过程的影响。经过研究发现, 掺杂镧 (La)、钴 (Co) 或镍 (Ni) 有利于 Mg 材料内部氢的扩散。Zhang 等人^[57]在 Mg₂Ni 合金中使用 La 部分取代 Ni, 从而成功制备了 La-Mg-Ni 三元合金体系。研究发现在相同的温度和压力下, LaMg₂、La₂Mg₇ 和 La₅Mg₄ 合金比其他材料更容易与氢发生反应, 该材料的储氢性能得到了显著提高。M.Ismail^[58]使用 LaCl₃ 催化剂使 MgH₂ 材料的氢解吸活化能由 166 kJ/mol 显著降低至 143 kJ/mol。

综上所述, 当 MgH₂ 材料被纳米化后, 其比表面积会大幅增加, 表面原子所占比例也会显著上升, 从而提高其动力学和热力学性能。同时, MgH₂ 材料在化学反应以及物理吸附等过程中展现出了良好的尺寸效应。此外, 稀土金属 La 的掺杂也会改善 MgH₂ 材料的动力学和热力学性能。

1.5 MgH₂ 团簇储氢性能的研究进展

为了解决在实际储氢应用中镁对氢的吸附和解吸动力学性能较差的问题, 研究人员提出可以采用球磨的方式将镁颗粒纳米化进而使得镁颗粒具有更大的表面积以显著提升 MgH₂ 材料在吸附和解吸过程中的热力学和动力学性能。目前通过实验的方法仍然无法在高温条件下观察 MgH₂ 材料在储氢过程中微观结构的演变以及伴随的能量变化, 因此, 研究人员提出可以通过构建团簇模型来模拟纳米尺度下的 MgH₂ 材料。

目前, 采用团簇模型进行动力学模拟已成为广大研究者在原子和分子层面上深入探究氢的吸附、脱附以及氢在材料内部的扩散路径和能量变化的重要手段。研究发现, 在团簇尺度下, MgH₂ 材料可以表现出良好的储氢容量和吸/放氢动力学性能。当前, 研究者多采用第一性原理计算方法, 基于团簇模型在分子水平上精确模拟氢的吸附和解吸过程, 以揭示其背后的热力学和动力学机制。

DongShen 等人^[59]利用所谓的“踢脚法”明确了 Mg_n 簇的全局最小结构, 并通过密度泛函理论 (DFT) 发现了一系列最稳定的 Mg_n 团簇结构。同时, 发现了一种全新的 Mg₉ 团簇结构。此外, 通过系统性探究氢在不同原子数 Mg_n 团簇上的化学吸附, 建立了一种可以描述平均吸附能与 Mg 和 H 原子数之间关系的函数。

Muneyuki Tsuda 等人^[60]采用 DFT 方法研究了 MgH_2 团簇中 H_2 分子的脱附行为。研究表明, MgH_2 团簇的热力学稳定性与 Mg-H 键的相互作用有关。S.A.Shevlin 和 Z.X.Guo^[61]首次提出了 Mg_nH_{2n} ($n=1-10$) 团簇的新稳定结构, 并采用 DFT 计算确定了这些团簇的脱氢焓。研究表明在不考虑材料本身结构变化的情况下, 氢化物的储氢和放氢性能主要受脱氢动力学的影响。此外, 镍的掺杂可以改善 Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢热力学和动力学性能。

在 MgH_2 材料的储放氢过程中, 化学键的断裂和形成无处不在。根据 Arrhenius 公式^[62], 固态氢化物的能垒是评价储氢材料储放氢过程难易程度的重要指标。因此, 研究 MgH_2 材料储放氢过程中的能量势垒对于确定其潜在机制至关重要。当前大量理论研究报告聚焦于探究 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的几何形状、电子结构及相关性质, 而关于 MgH_2 团簇与 H_2 或 H 原子相互作用的动态过程研究却极为稀少。此外, 目前的理论研究主要集中在探究原子数 $n < 20$ 的 Mg_n 团簇的相关性质, 而关于 $n > 20$ 的研究报道相对较少^[63, 64]。因此, 本研究在以往研究的基础上扩大团簇的模型构建尺寸, 采用全局优化和构象搜索的方法构建了 Mg 原子数 n 为 2 至 50 的 Mg_n 团簇以及 Mg 原子数 n 为 2 至 30 的 Mg_nH_{2n} 团簇。并且通过计算吸附能、能量势垒及相对能量等探究了 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇在吸/放氢过程中的动力学和热力学性能和尺寸效应。

此外, M.L.Huang 等人^[65]的研究表明添加稀土金属可有效改善其吸氢动力学。在镁合金中加入 La 元素不仅可以加速 H 原子的扩散, 而且可以提高镁合金的耐腐蚀性能。因此, 研究 Mg-La 合金, 特别是研究稀土元素对 Mg 合金性能的影响具有十分重要的意义。然而, 当前有关 Mg-La 合金晶体结构和电子特性的理论研究很少, 大多的研究都集中在实验测量上。因此, 有必要对 Mg-La 合金进行准确的理论认识。本研究将系统研究 La 原子的掺杂对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇几何结构和电子特性的影响, 并通过对比掺杂前后团簇的吸/放氢能垒及相对能量等, 揭示 La 原子的掺杂对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇动力学和热力学的影响。

1.6 研究目的及内容

本研究针对团簇尺寸下 Mg_nH_{2n} 储氢材料存在的三个关键问题展开: (1) 现有

的理论研究多聚焦 Mg 原子数小于 20 的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的静态几何结构性质，而对 Mg 原子数大于 20 的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的相关研究相对较少；（2）当前在 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇储放氢的动态反应过程、热力学性质、尺寸效应等方面还缺乏系统研究；（3）当前稀土元素改性机制研究多以实验为主，La 元素的掺杂对镁团簇微观储氢机理的调控规律尚不明确。

为此，本研究采用全局优化、静电势分析、Mayer 键级计算等方法，从团簇模型构建入手，通过对团簇表面反应活性位点的预测，深入探究 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的几何结构特点和化学性质。此外，本研究通过计算 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的吸附能、能量势垒、反应焓变及相对能量等，以探究 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的吸/放氢动力学和热力学机理，为优化镁基储氢材料性能提供理论依据。本文研究路线如图 1-3 所示。

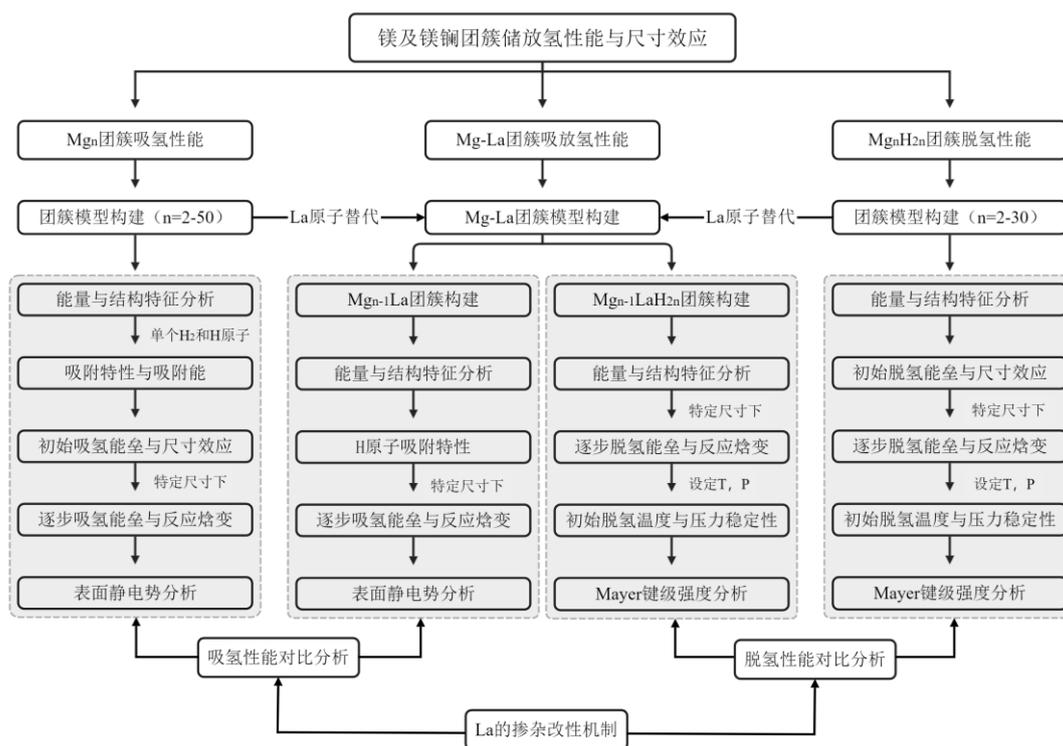


图 1-3 本文研究路线图

本文主要研究内容如下：

（1）对于 Mg_n 团簇的吸氢反应过程研究，本研究首先运用全局优化和构象搜索的方法构建了不同尺寸的 Mg_n 团簇模型，并详细分析团簇的几何结构特征。同

时, 对 Mg_n 团簇进行静电势分析, 从而预测氢在 Mg_n 团簇表面的优先反应活性位点。然后, 分别计算了 H_2 分子和 H 原子在 Mg_n 团簇表面的吸附能, 以进一步了解 Mg_n 团簇与 H_2 分子和 H 原子的相互作用关系。最后, 通过计算 Mg_4 、 Mg_{13} 、 Mg_{15} 、 Mg_{20} 、 Mg_{25} 、 Mg_{35} 、 Mg_{40} 和 Mg_{50} 团簇的初始吸氢能垒, 以及 Mg_{15} 、 Mg_{20} 和 Mg_{25} 团簇的逐步吸氢能垒与反应焓变, 以揭示 Mg_n 团簇在连续吸氢反应过程中的反应能垒及吸放热的变化情况。

(2) 对于 Mg_nH_{2n} 团簇的放氢过程研究, 本研究首先采用构象搜索的方法构建不同尺寸的团簇模型, 通过分析各 Mg_nH_{2n} 团簇中 $Mg-Mg$ 、 $Mg-H$ 和 $H-H$ 键的键长, 以探究 Mg_nH_{2n} 团簇中 Mg 和 H 原子的位置分布。其次, 分别计算了 Mg_3H_6 、 Mg_9H_{18} 、 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 、 $Mg_{20}H_{40}$ 和 $Mg_{30}H_{60}$ 团簇表面的初始脱氢能垒, 以及 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的逐步脱氢能垒和反应焓变, 以揭示 Mg_nH_{2n} 团簇在连续脱氢反应过程中的反应能垒及吸放热情况。此外, 本研究计算了不同压力下 Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的相对能量随温度的变化趋势和初始脱氢温度, 以揭示不同尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇在脱氢过程中的热力学性能。最后, 采用 Multiwfn 计算了不同尺寸下 Mg_nH_{2n} 团簇的 Mayer 键级强度, 以揭示 Mg_nH_{2n} 团簇在放氢过程中动力学和热力学变化的内在机理。

(3) 对于 La 的掺杂改性研究, 本研究首先采用原子替代的方式构建了不同尺寸的 $Mg_{n-1}La$ 和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇, 通过掺杂前后对比以揭示 La 掺杂对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇结构特征的影响。然后, 计算了 $Mg_{14}La$ 和 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的逐步吸/放氢能垒和反应焓变以及 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇在不同压力下相对能量随温度的变化趋势和团簇的初始脱氢温度。并通过对比揭示了 La 掺杂对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇吸/放氢动力学和热力学的影响。最后, 本研究计算了各 $Mg_{n-1}La$ 团簇的表面静电势分布以及各 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的 Mayer 键级强度, 并与掺杂前的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇进行对比分析, 从动力学和热力学的角度揭示 La 掺杂对 MgH_2 储放氢性能的影响机制。

第2章 理论基础与研究方法

本章节介绍了本研究计算所依据的第一性原理计算方法、DFT 计算以及泛函，同时也介绍了 Gaussian、ABCluster、MOPAC 等本研究所使用的计算软件以及研究的计算公式，为后续研究提供理论框架与计算工具。因为分子模拟是以计算机技术为依托，以量子化学、统计力学为理论基础的一门新兴学科。当实验条件受到限制时，可以通过分子模拟的方式去验证实验结果，从而达到理论计算分析与实验相结合的目的。

2.1 第一性原理计算

2.1.1 薛定谔方程及其物理意义

由于人们关心的大部分材料体系通常处于低能量状态，想要了解体系状态的演变过程，第一性原理计算方法无疑成为解决该问题的核心工具。第一性原理^[66]（简称 First-Principle）从量子力学理论出发的计算方法，在材料计算中仅使用最基本的七个物理常数（光速、普朗格常量、原子结构常数、电子质量、电子电量、原子核质量和原子核电量）作为已知参数，完全利用数学工具求解薛定谔方程，再不引入任何经验参数的情况下就可以计算得到材料在基态下的几乎一切基本性质。第一性原理计算包括从头算（如 Hartree-Fock 方法）和 DFT 等。与其他方法相比，第一性原理计算最大的优势在于：通过计算可以得到准确的电子结构，并且对于复杂成分的体系，不需要拟合多参数的原子间相互作用势就可以得到可靠的能量。随着第一性原理计算方法在应用学科以及工程技术学科的广泛应用，其第二个优势在时间中显得尤为重要。

薛定谔方程^[67]是量子力学的基本方程，是由 1926 年奥地利理论物理学家薛定谔提出的。它可以用来描述微观粒子的状态随时间的变化规律。而微观系统的状态由波函数来描写，薛定谔方程即是波函数的微分方程。一旦获得了微观粒子的波函数，关于微观粒子的所有可观测的物理量，如空间分布概率、动能、动量和势能等

都将基本确定。因此，研究材料体系性质的核心任务在于求解体系的波函数。当给定了初始条件和边界条件，就可由此方程解出波函数，从而揭示粒子在量子态下的行为和性质，更好的加深人们对微观世界的理解。

最通用的含时薛定谔方程在数学上可以表示为：

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r,t) \right] \psi(r,t) \quad (2-1)$$

方程左边为波函数对时间的导数，右端为波函数对空间的导数。

不含时的薛定谔方程（又称定态薛定谔方程）可以表示为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2-2)$$

式中 E —— 系统能量本征值；

ψ —— 本征波函数；

r —— 为空间坐标；

V —— 势能项。

该方程描述了粒子在外势场作用下的能量本征值方程，即当微观粒子在势场中的运动总能量守恒时，粒子在空间的概率分布密度将不再随时间变化。

2.1.2 Born-Oppenheimer 近似理论

由于凝聚态固体材料含有大量粒子，导致其内部存在多种作用力。考虑到原子核的质量，并且核比电子重得多，因此可认为原子核是近似不动的，而电子在原子核形成的势场中运动，这一近似方法称为绝热近似或 Born-Oppenheimer 近似。

根据 BO 近似，由于核运动与电子运动之间相互独立，便可以将多原子体系波函数 ψ 拆分为两部分：核体系波函数 χ_n 与电子体系波函数 ϕ_e 。

$$\psi = \phi_e \chi_n \quad (2-3)$$

在近似处理后，薛定谔方程被简化为：

$$\left[-\sum_i \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i V(r_i) \right] \psi = E\psi \quad (2-4)$$

该方程中第二项电子间的相互作用难以求解，需要采取进一步的近似方法。

2.1.3 Hartree-Fock 近似方法

为了使数值求解电子基态波函数成为可能，引入了 Hartree-Fock 方法将方程(2-4)进行了转换。Hartree-Fock 是求解多电子体系的时间无关薛定谔方程的一种近似迭代计算方法，其本质是用 N 个能量最低轨道所组成的单行列式来近似体系的真实波函数。在解决多粒子体系电子相互作用关系复杂的问题时，将 N 个电子体系的总波函数 ϕ 写为单个电子波函数的乘积，即 Hartree 近似。

在 Hartree 近似下，电子总波函数 ϕ 近似表示为：

$$\phi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \approx \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3)\cdots\phi_N(r_N) \quad (2-5)$$

由于电子是费米子的一种，因此对波函数的要求首先是反对称性。因此有了 Slater 行列式：

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_2(q_1) & \cdots & \phi_N(q_1) \\ \phi_1(q_2) & \phi_2(q_2) & \cdots & \phi_N(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(q_N) & \phi_2(q_N) & \cdots & \phi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (2-6)$$

以上近似方法为 Fock 近似，其中 q 是电子坐标。Fock 将 Hartree 自洽过程推广到采用 Slater 行列式作为多体波函数的状态，即 Fock-Hartree 自洽场。

2.2 密度泛函理论

2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理

DFT 是第一性原理的一种具体实现方式，是一种研究如何将复杂的多体问题严格转化为相对简单的单体问题的理论。与 Fock-Hartree 方法不同，DFT 关注的是体系基态空间对应的空间中的电荷密度。在当今量子物理计算和化学反应研究中占用重要地位。DFT 的基础是 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程。

1964 年，由 P.Hohenberg 和 W.Kohn 提出的 Hohenberg-Kohn 定理^[68, 69]，其基本思想就是固体的基态性质可以用粒子数密度来描述。这个定理分成以下两部分内容：一，电子密度函数是确定多粒子系统基态物理性质的基本变量，多粒子系

统的所有基态物理性质，如能量、波函数以及所有算符的期待值，都由粒子数密度函数唯一确定；二，使整体泛函最小化的电荷密度就是对应于薛定谔方程完全解的真实电荷密度。Hohenberg-Kohn 定理表明一个多电子体系的基态密度可以唯一确定其基态性质，从而建立电子密度与多电子哈密顿量之间的一一对应关系。

基于 Hohenberg-Kohn 定理，体系的能量泛函可由下式描述：

$$E(\rho, V) = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-7)$$

其中，等式右边四项分别为外部势场中的电子势能、动能、电子间的库伦作用和交换关联势能。但是电子密度 $\rho(r)$ 、体系动能泛函 $T[\rho(r)]$ 以及体系电子间相互作用泛函 $E_{xc}[\rho(r)]$ 是不能确定的。

2.2.2 Kohn-Sham 方程

Hohenberg-Kohn 定理虽然指出了基态能量可以通过体系基态能量泛函对电荷密度求偏微分得到，但是它也不能直接求解。1965 年 Kohn 和 Sham 共同建立的 Kohn-Sham 方程^[70]，将所有未知的、最难处理的多项体的贡献全部包含在交换关联能 E_{xc} 中。这样就可以将多体问题转化为单体问题，并且可以严格求解。解 Kohn-Sham 方程得到的是 Kohn-Sham 轨道，从这些轨道可以获得电子密度并进一步计算得到体系的基态能量。

把粒子态定义为 $\psi_i(r)$ ，则电子密度 $\rho(r)$ 为：

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(r)|^2 \quad (2-8)$$

求解可得 Kohn-Sham 方程的表达式为：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2-9)$$

假设已经得到一组 Kohn-Sham 方程的本征值，则可以将体系基态总能表示为：

$$E_0 = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] - \int V_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (2-10)$$

其中右端第一项为能带结构能，而后三项为冗余项。从上述一系列计算可知，交换关联能 E_{xc} 的精度直接决定了 Kohn-Sham 方程的求解精度。

2.3 交换关联泛函

2.3.1 局域密度近似 (LDA)

局域密度近似 (local-density approximation, LDA) 是 DFT 的其中一类交换相关能量泛函中使用的近似。LDA 的表达式为:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), r] \rho(r) dr \quad (2-11)$$

式中 ε_{xc} —— 交换关联密度;

$\rho(r)$ —— 局部电荷密度。

在 LDA 中, 交换关联密度 $\varepsilon_{xc}[\rho]$ 可分为交换能密度 $\varepsilon_x[\rho]$ 和关联能密度 $\varepsilon_c[\rho]$ 两部分。即

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2-12)$$

$\varepsilon_x[\rho]$ 一般采用均匀电子气结果, 即

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho^{\text{tot}}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2-13)$$

$\varepsilon_c[\rho]$ 则没有严格的解析解, 在实际应用中。为避免大量计算, 通常近似为以下两种形式:

1、Perdew-Zunger (PZ) 函数

$$\varepsilon_c^{\text{PZ}} = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & (r_s \leq 1) \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s) & (r_s > 1) \end{cases} \quad (2-14)$$

其中 $A=0.0311$, $B=-0.048$, $C=0.002$, $D=-0.0116$ 。 $r_s \leq 1$ 为高密度极限; 当电子气密度较低时, $r_s > 1$, 此时 $\gamma=-0.1423$, $\beta_1=1.0529$, $\beta_2=0.3334$ 。

2、Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 函数

对于自旋非极化的情况, $A=-0.10498$, $b=3.72744$, $c=12.9352$ 。

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \left(\frac{r_s}{F(\sqrt{r_s})} \right) + \frac{2b}{\sqrt{4c-b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{2\sqrt{r_s}+b} \right) - \frac{bx_0}{F(x_0)} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{r_s}-x_0}{F(\sqrt{r_s})} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{\sqrt{4c-b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{\sqrt{r_s}+b} \right) \right] \right\} \quad (2-15)$$

比较成功的 LDA 泛函有：Vosko-Wilk-Nusair (VWN)、Homogeneous/Uniform Electron Gas (HEG/UEG)、Carpely-Alder (CA)、Perdew-Zunger (PZ)、Perdew-Wang (PW) 等等。但在实际使用中，LDA 往往会高估结合能、低估晶格常数，造成弹性常数往往会比实验值大 10%。

2.3.2 广义梯度近似 (GGA)

由于 LDA 在电子密度改变较快的材料体系中表现不佳，那么其改进方法就是将 $n(\mathbf{r})$ 的一阶梯度包含了进来，用来描述电子密度变化较快的体系，这就是广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)。

考虑到电子密度梯度的修正，可以将 E_{xc} 表示为：

$$E_{xc}^{GGA}(n) = \int d\mathbf{r} f(n, \nabla n) \quad (2-16)$$

一些常用的 GGA 泛函有：Perdew-Wang (PW91)、Perdew-Berke-Ernzerhof (PBE)、Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)、Hamprecht-Tozer-Cohen-Handy (HTCH) 等。

2.3.3 混合泛函方法

在电子结构的计算中，自关联项和交换项没有办法抵消，因此容易引起较大误差。为解决该问题，在混合泛函方法中，交换关联势的表达式加入了部分 Hartree-Fock 的精确交换。常见的混合泛函包括：B3LYP、HSE03、HSE06。

混合泛函中，交换关联能表示为：

$$E_{xc}^{HF} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (2-17)$$

其中， α 是可调参数。在 HSE03 和 HSE06 中， $\alpha=0.25$ 。

2.4 计算模拟与分析软件介绍

Gaussian^[71]是目前化学领域最流行、应用范围最广的量子化学计算程序包。它最早是由约翰·波普（John.A.Pople，1998年诺贝尔化学奖获得者）在70年代开发的。它适合研究小分子体系与大分子体系，主要基于量子力学来模拟分子结构、反应路径、过渡态结构和能量、键和反应能量、分子轨道、原子电荷和电势等化学现象。

ABCluster^[72-74]是目前最流行的化学团簇结构全局优化程序之一。在化学团簇环境中，全局优化是一种通过使用某种方式逃离局部最小值陷阱来寻找势能面上最稳定的异构体（即具有最低能量的团簇，全局最小值）的算法。构象搜索可以看作是单个分子簇的全局优化，而全局优化可以看作是寻找填充和变形结构单元的最佳方式。ABCluster使构象搜索和全局优化得到了完美地结合。本研究对于大尺寸团簇，Mg与Mg之间的相互作用采用Guptapotential模型势^[75, 76]来执行全局优化。

$$U_G = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N A_{ij} \exp \left(-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{d_{ij}} - 1 \right) \right) - \sqrt{\rho(r_i)} \right) \quad (2-18)$$

$$\rho(r_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \xi_{ij}^2 \exp \left(-2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{d_{ij}} - 1 \right) \right) \quad (2-19)$$

其中Mg与Mg原子力场的相关参数为：0.034747734, 0.174856, 3.21, 15.97778, 1.68459^[76]。通过调用abcinp生成初始结构并进行全局优化。

Molclus^[77, 78]是一款用于原子/分子团簇构型搜索和分子构象搜索的程序包，可以通过genmer组件把指定类型和指定数目的原子随机挨在一起，形成球形团簇，并产生的几十乃至几百个团簇的初猜结构来依次进行优化，这样就可以得到一批团簇极小点构型，只要生成的初始团簇数目较多，其中总会有能量最低结构。本研究使用其自带的genmer组件先产生一批初始结构，然后调用量子化学程序（Gaussian和MOPAC）对这些结构依次进行优化（即进行单点、振动分析等任务），然后用molclus自带的isostat组件对结果进行统计、排序，从而最终得到能量最低

结构和能量较低的一批结构。

MOPAC (Molecular Orbital PACkage)^[79]是一款专注于半经验方法的量子化学程序。虽然有很多量子化学程序都能做半经验计算,但是能用半经验方法做的任务类型远不及 MOPAC。在进行团簇优化时,如果体系很大使用 Gaussian 做 DFT 优化还是颇耗时的,此时可以采用 MOPAC 使用半经验方法对 molclus 搜索形成的团簇进行初筛预优化。

Multiwfn^[80, 81]是由北京科音自然科学研究中心开发的非常强大的量子化学波函数分析程序,功能极为广泛、十分高效、非常易于使用。它是基于量子化学程序输出的波函数信息来进行分析的程序,可以对团簇进行静电势、化学键等分析。

Shermo^[82]是一个可以独立运行来计算分子热力学数据的程序,它在计算时基于理想气体假设,从量子化学程序振动分析的输出文件里读取信息来进行计算几乎所有常见的热力学量(如内能、焓、熵、自由能等)。本研究可以通过 Shermo 软件计算特定温度和压力范围下不同构型的热力学数据。

2.5 体系能量计算方法

为了量化吸/放氢过程中的能量演化规律,本研究使用了以下计算方法:

吸附能是用于衡量在吸附过程中 H₂ 或 H 原子与吸附剂表面之间结合强度的能量值。其计算方法如式(2-20)所示^[83]:

$$E_{ads} = E_{total} - E_{su} - E_i \quad (2-20)$$

式中 E_{ads} —— 吸附能 (eV);

E_{total} —— 吸附剂与所吸附的 H₂ 或 H 原子结合后的能量 (eV);

E_{su} —— 吸附剂的能量 (eV);

E_i —— 单个 H₂ 或 H 原子的能量 (eV)。

逐步吸附能是指有多个 H₂ 分子逐步吸附到 MgH₂ 团簇表面时,在吸附过程中每一个吸附步骤的能量变化^[59]。其计算方法为



$$E_{aa}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) = E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) - E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2}) - E(\text{H}_2) \quad (2-22)$$

式中 $E_{aa}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— 每一步吸附所对应的吸附能 (eV);

$E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— 该步骤吸附后结构所对应的能量 (eV);

$E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2})$ —— 上一步吸附后的结构所对应的能量 (eV);

$E(\text{H}_2)$ —— 单个 H_2 的能量 (eV)。

吸氢能垒是指 H_2 分子从气相到最终浸入表面或材料所经历的能量跃迁。吸氢能垒越高, 意味着氢分子要参与反应就需要克服更大的能量障碍, 这不仅需要外界提供更多的能量, 还会导致反应速率变慢, 从而增加整个吸氢过程的能耗和时间成本。其计算方法为:

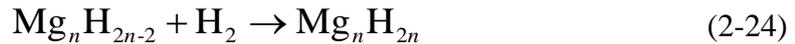
$$E_a = E_{TS} - E_{IS} \quad (2-23)$$

式中 E_a —— 该团簇的吸氢能垒 (eV);

E_{TS} —— 该步骤反应过程中的过渡态能量 (eV);

E_{IS} —— 该步骤反应过程中的初态能量 (eV)。

逐步吸氢能垒是指当有多个 H_2 分子从外界经解离后逐步扩散到 MgH_2 团簇内部时, 每一个吸氢过程的能量跃迁。在这个过程中, 多个 H_2 分子并不是一次性吸附浸入到团簇中, 而是每个 H_2 分子都经历一系列的吸附、解离、浸入和扩散过程。



$$E_{sa}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) = E_{TS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2) - E_{IS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2) \quad (2-25)$$

式中 $E_{sa}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— 该步骤的逐步吸氢能垒 (eV);

$E_{TS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2)$ —— 该步骤反应中 $\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2}$ 和 H_2 的过渡态能量 (eV);

$E_{IS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2)$ —— 该步骤反应中 $\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2}$ 和 H_2 的初态能量 (eV)。

反应焓变是指在恒压条件下, 一个化学反应中吸收或放出的热量, 它反映了整个吸/放氢过程中体系能量的净变化, 是描述吸/放氢过程能量特征的一个重要指标。如果生成物的总焓低于反应物的总焓, 那么焓变为负, 反应是放热的。反之, 如果生成物的总焓高于反应物的总焓, 那么焓变为正, 反应是吸热的。

$$\Delta H_m = H_{FS} - H_{IS} \quad (2-26)$$

式中 ΔH_m —— 反应焓变 (eV);

H_{FS} —— 该步骤反应过程中产物的焓 (eV);

H_{IS} —— 为该步骤反应过程反应物的焓 (eV)。

团簇的热稳定性可以通过结合能来衡量, 结合能被定义为团簇和其组成原子或分子之间的能量之差。它由下式定义的:

$$E_b = E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) - nE(\text{Mg}) - nE(\text{H}_2) \quad (2-27)$$

式中 E_b —— Mg_nH_{2n} 团簇的结合能 (eV);

$E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— Mg_nH_{2n} 团簇的总能量 (eV);

$E(\text{Mg})$ —— 单个 Mg 原子的能量 (eV);

$E(\text{H}_2)$ —— 单个 H_2 分子的能量 (eV)。

脱氢能垒是指 H 原子从团簇内部脱除生成 H_2 分子的过程中所需要克服的能量障碍。该过程通常伴随着 Mg-H 键的断裂与 H-H 键的生成。其计算方法为:

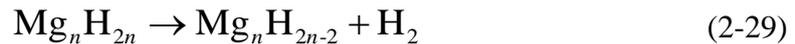
$$E_r = E_{TS} - E_{IS} \quad (2-28)$$

式中 E_r —— 该步骤的脱氢能垒 (eV);

E_{TS} —— 该步骤反应过程中的过渡态能量 (eV);

E_{IS} —— 该步骤反应过程中的初态能量 (eV)。

逐步脱氢能垒是指团簇内部的氢原子从团簇内某个位点迁移到表面并逐步脱离成 H_2 分子的过程中所需跨越的能量势垒。它直接反映了脱氢反应进行的动力学难易程度。



$$E_{sr}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) = E_{TS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2) - E_{IS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) \quad (2-30)$$

式中 $E_{sr}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— 该步骤的逐步脱氢能垒 (eV);

$E_{TS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2)$ —— 该步骤反应中 $\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2}$ 和 H_2 的过渡态能量 (eV);

$E_{IS}(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— 该步骤反应中 Mg_nH_{2n} 的初态能量 (eV)。

本研究使用相对能量 E_k ^[84]来描述 H_2 分子在一定压力和温度下的吸附和解吸行为, 定义为:

$$E_k = E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) - nE(\text{Mg}) - n[E(\text{H}_2) + \mu_{\text{H}_2}(T, P)] \quad (2-31)$$

式中 E_k —— 该 Mg_nH_{2n} 团簇的相对能量 (eV);

$E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n})$ —— 该 Mg_nH_{2n} 团簇的总能量 (eV);

$E(\text{Mg})$ —— 单个 Mg 原子的能量 (eV);

$E(\text{H}_2)$ —— 单个 H_2 分子的能量 (eV);

$\mu_{\text{H}_2}(T, P)$ —— 给定的温度 T 和压力 P 的情况下 H_2 分子的化学势。

$\mu_{\text{H}_2}(T, P)$ ^[84]可以通过以下公式得出:

$$\mu_{\text{H}_2}(T, P) = \Delta H - T\Delta S + k_B T \ln \frac{P}{P_0} \quad (2-32)$$

式中 P_0 —— 标准大气压力 (MPa);

k_B —— 斯蒂芬玻尔兹曼常数^[85];

ΔH —— 焓变 (eV);

ΔS —— 熵变 ($\text{J/mol}\cdot\text{K}^{-1}$)。

2.6 本章小结

本章系统介绍了本研究所采用的第一性原理和 DFT 计算的理论基础、所使用的软件以及核心计算方法。第一性原理是基于薛定谔方程, 借 Born-Oppenheimer 近似简化体系, 用 Hartree-Fock 近似构建单电子模型。DFT 是第一性原理的一种具体实现方式, 其依据 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程将多电子问题简化。在交换关联泛函里, LDA 适用于精度不佳, GGA 则提升精度与范围, 而混合泛函兼具优势。因此, 本研究选用了混合泛函来完成理论计算。以上介绍为研究 Mg_n 、 Mg_nH_{2n} 及 La 掺杂 MgH_2 团簇的几何结构、稳定性和储放氢性能提供理论框架与计算工具, 支撑后续研究。

第3章 Mg_n 团簇储氢反应过程的机理研究

在众多金属材料中，镁因其具有高储氢容量、低成本等特点，被认为是最有前途的储氢材料之一。但是，在实际储氢应用中镁材料存在氢的吸附和解吸动力学性能较差等问题。为了解决这些问题，研究人员提出了可以通过球磨的方式将镁颗粒纳米化，从而使得镁颗粒具有更大的表面积、更短的氢扩散路径，以提升氢在吸附和解吸过程中的动力学性能。然而，在纳米团簇尺寸下， Mg_n 团簇在吸氢反应过程中的热力学和动力学性能及其随尺寸的变化规律目前仍然不是很清晰。

因此，本章采用全局优化和构象搜索方法构建了 Mg 原子数 n 为 2 至 50 的 Mg_n 团簇模型，通过研究不同尺寸（即不同 Mg 原子数） Mg_n 团簇在吸氢反应过程中的反应位点、 H_2 分子和 H 原子在团簇表面的吸附特性、反应热/动力学及其随尺寸的变化关系，从而揭示 Mg_n 团簇吸氢反应过程的内在规律，为后续研究奠定基础。

3.1 Mg_n 团簇模型构建与结构特征分析

3.1.1 Mg_n 团簇的模型构建与优化

在一个理想的物理系统中，系统倾向于向能量最低的状态发展。因此，对于团簇模型，最低能量的构型代表了该团簇在特定环境下的最稳定结构，即该结构在没有外部扰动的情况下不会发生变化。此外，在实验中实际观察到形态通常是体系的最低能量状态，因此寻找理论计算中的基态结构可以使理论预测更好的与实验结果相契合。根据 Zhigang Wu 等人^[86]的 DFT 基准测试可知，在一般情况下，混合 GGA (PBE0 和 B3LYP) 比标准 GGA (PBE, PW91 和 OLYP) 更准确，而 M06 的性能好坏参半。此外，相比于 PBE0, B3LYP 泛函的误差变化随团簇的原子数变化相对稳定。因此，本研究采用了 B3LYP 泛函来进行相关的理论计算研究。具体的计算过程如下：

本研究基于第一性原理的方法，首先利用 ABCluster 在 B3LYP-D3/6-31G (d)

理论水平上执行全局构型空间搜索，生成约 800 个初始构型。随后，基于势能面能量排序算法遴选能量最低的前 8 个同分异构体，使用 Gaussian 在 B3LYP-D3/def2-SVP 理论水平下进行几何优化，并在 B3LYP-D3/def2-TZVP 理论水平完成高精度单点能计算。最终选取能量最小值构型作为 Mg_n 团簇的基准计算模型。

为验证所选计算方法中泛函与基组的合理性，本研究计算了 Mg_2 团簇中的 Mg-Mg 键长 $R(Mg-Mg)$ 、 H_2 分子的 H-H 键长 $R(H-H)$ 及一个 H_2 分子的能量 $E(H_2)$ ，并与文献报道的实验值进行对比分析，如表 3-1 所示。计算结果表明：当使用 B3LYP 泛函结合 def2-SVP 或 def2-TZVP 基组对 Mg_2 团簇和 H_2 分子进行优化和单点能计算时，其计算结果与实验值具有良好的一致性。此外，在计算过程中均采用 Grimme 的 D3 色散校正技术。因此，本研究认为 B3LYP-D3/def2-SVP/def2-TZVP 的计算方案适用于本体系的理论研究。

表 3-1 在 B3LYP-D3/def2-SVP/def2-TZVP 水平下的计算结果

键长	def2-SVP	def2-TZVP	实验 ^[59]
$R(Mg-Mg)$	3.910	3.910	3.890
$R(H-H)$	0.760	0.760	0.741
$E(H_2)$	-1.174	-1.179	-0.175

3.1.2 Mg_n 团簇的结构特征分析

经过 ABCluster 和 Gaussian 的优化和筛选，本次研究构建了 Mg 原子数为 2 至 50 之间的 Mg_n 团簇的稳定基态结构。不同原子数的 Mg_n 团簇稳定基态结构如图 3-1 所示，其中蓝色小球代表 Mg 原子。

从图 3-1 发现， Mg_4 团簇的基态结构是正四面体，而 Mg_5 团簇的基态结构是由两个正四面体结构组合而成； Mg_6 团簇的基态结构则是由三个正四面体结构组合而成； Mg_7 团簇的基态结构则是由五个正四面体结构组合而成； Mg_8 团簇的基态结构则是由六个正四面体结构组合而成。由此可知，正四面体结构的 Mg_4 团簇相对于相邻尺寸的团簇结构更加紧凑和稳定。从 Mg_9 团簇开始，原子发生了重新排列，呈现三棱双锥的结构。通过观察发现，在原子数 $9 \leq n \leq 12$ 时，团簇中均含有一个三棱双锥结构；当 $n=13$ 时，原子重新排列为一个正二十面体结构，且当原子数 13

$\leq n \leq 18$ 时，团簇中均含有一个正二十面体结构。当原子数 $n \geq 19$ 时，随着团簇中原子数的逐渐增多，团簇逐渐趋向于周期性排布的特点。此外，研究发现 Mg_n 团簇的结构演变是在 Mg_{n-1} 团簇结构的基础上增加一个 Mg 原子得到的，这与之前金属团簇结构研究中发现的“ $n+1$ ”变化规律保持一致^[87]。

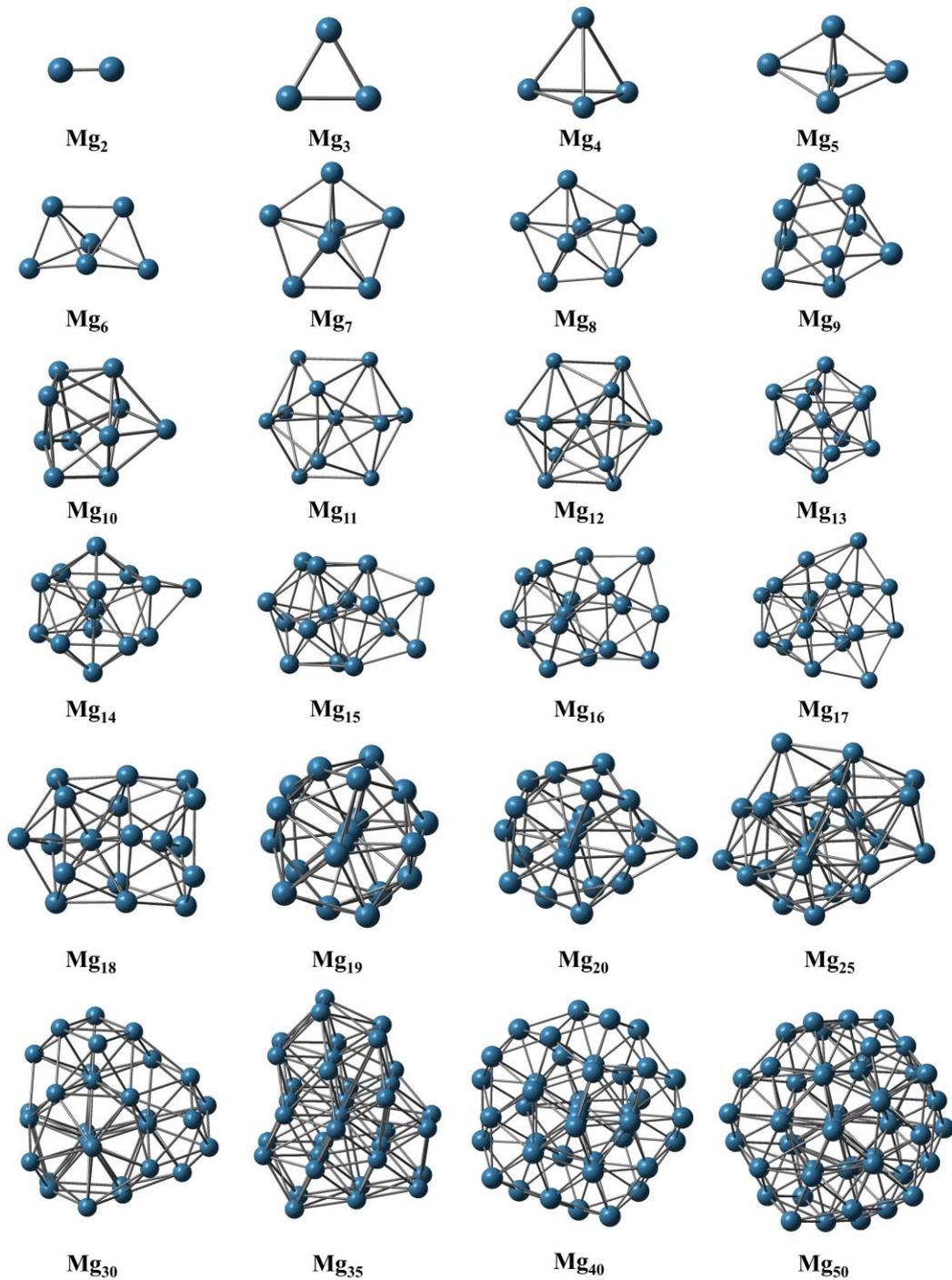


图 3-1 在 B3LYP-D3/def2-SVP 水平上优化的 Mg_n 团簇稳定基态结构。

从图 3-1 可知, Mg_n 团簇的表面形状很不规则, 为了方便与实验中的研究结果进行对比, 本研究计算了 Mg_n 团簇的最大原子间距。通过优化计算得到的不同尺寸 Mg_n 团簇的单点能及最大原子间距见表 3-2。根据表 3-2 可知, 不同原子数的 Mg_n 团簇具有不同的能量值, 这些能量值反映了其结构的稳定性。例如, Mg_2 团簇的基态能量最低, 而 Mg_3 团簇的基态能量略高于 Mg_2 团簇, 这表明随着原子数的增加, Mg_n 团簇的能量逐渐降低, 结构也变得更加稳定。这与以往的研究结论保持一致^[59]。此外, 研究发现, 随着原子数的增加, 相邻两个团簇的单点能也呈现出“ $n+1$ ”的变化趋势, 这种趋势与许多金属团簇的研究结果一致, 表明 Mg_n 团簇的稳定性通常与其 Mg 原子数的递增有关。

表 3-2 不同尺寸 Mg_n 团簇的单点能及最大原子间距

Mg_n 团簇	单点能 (a.u.)	最大原子间距 (nm)	Mg_n 团簇	单点能 (a.u.)	最大原子间距 (nm)
Mg_2	-400.190	0.391	Mg_{14}	-2801.576	0.963
Mg_3	-600.296	0.388	Mg_{15}	-3001.694	0.963
Mg_4	-800.410	0.387	Mg_{16}	-3201.811	0.964
Mg_5	-1000.522	0.647	Mg_{17}	-3401.928	0.983
Mg_6	-1200.633	0.666	Mg_{18}	-3602.051	0.967
Mg_7	-1400.750	0.646	Mg_{19}	-3802.177	1.136
Mg_8	-1600.863	0.782	Mg_{20}	-4002.293	1.132
Mg_9	-2001.097	0.676	Mg_{25}	-5002.879	1.122
Mg_{10}	-2001.097	0.597	Mg_{30}	-6003.482	1.248
Mg_{11}	-2201.215	0.772	Mg_{35}	-7003.526	1.285
Mg_{12}	-2401.337	0.772	Mg_{40}	-8004.701	1.369
Mg_{13}	-2601.463	0.775	Mg_{50}	-10005.791	1.523

根据表 3-2, 本研究绘制了 Mg_n 团簇最大原子间距随 Mg 原子数的变化趋势图, 如图 3-2 所示。从图中的变化趋势可知, 随着 Mg 原子数的增加, Mg_n 团簇的最大原子间距逐渐增大。但是 Mg_n 团簇最大原子间距的变化并不是完全规则的,

而是表现出一定的波动性。为了更清晰地揭示 Mg_n 团簇最大原子间距与 Mg 原子数之间的关系，本研究对该趋势进行了拟合分析。从图中的拟合曲线可知， Mg_n 团簇的最大原子间距与 Mg 原子数之间呈现很好的正相关性。因此，为了更好的描述 Mg_n 团簇的吸氢性能随尺寸的变化关系，本研究在后续计算分析过程中所述的尺寸大小均为 Mg_n 团簇中所包含的 Mg 的原子数。

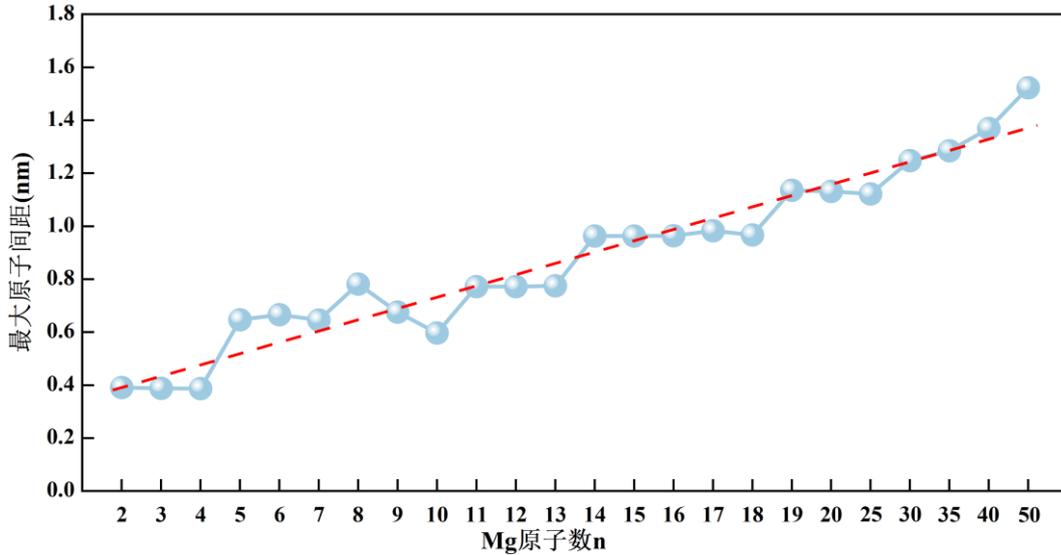


图 3-2 Mg_n 团簇最大原子间距随 Mg 原子数的变化趋势图

3.2 Mg_n 团簇吸氢反应活性位点预测

在探究 Mg_n 团簇的吸氢反应性能时，精准定位 H_2 分子及 H 原子在 Mg_n 团簇表面的潜在反应位点成为首要任务。本研究采用 Multiwfn 软件分别对 Mg_4 、 Mg_9 、 Mg_{13} 和 Mg_{19} 团簇进行了表面静电势分析，如图 3-3 所示。其中粉色小球代表 Mg 原子；黄色圆点代表表面静电势的极大值点；青色则表示表面静电势的极小值点。

静电势的分布反映了团簇表面不同区域的电荷分布情况。在图 3-3 中，越蓝的区域表示静电势越负，越红的区域表示静电势越正，白色区域的静电势数值在 0 附近。在团簇表面，极大值点通常对应着高电荷密度区域，这些区域具有较强的正电荷；而极小值点则可能对应着低电荷密度区域。因此，静电势分布为确定氢分子或氢原子最可能的吸附位置提供了有力的依据。从图 3-3 的静电势分布结果来看， Mg_4 、 Mg_9 、 Mg_{13} 和 Mg_{20} 团簇表面的静电势均呈现正值。并且，随着 Mg_n 团簇尺寸的增加，团簇表面的潜在吸附位点逐渐增多。

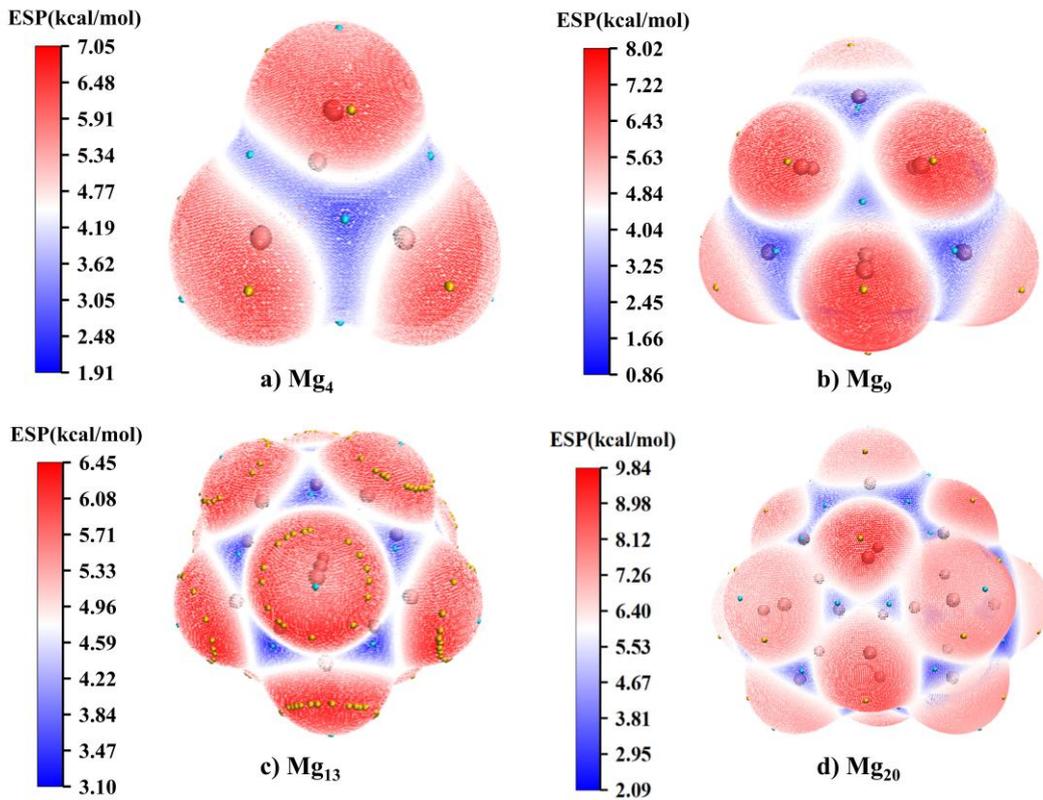


图 3-3 Mg₄、Mg₉、Mg₁₃ 和 Mg₂₀ 团簇的表面静电势分布

因为 Mg₄、Mg₇ 和 Mg₉ 等团簇具有旋转对称性，因此本研究选取了 Mg₄ 和 Mg₉ 团簇作为研究对象，旨在探讨 H 原子和 H₂ 分子在团簇表面旋转对称位点上的吸附特性。本研究根据公式(2-20)分别计算了 H 原子和 H₂ 分子在 Mg₄ 和 Mg₉ 团簇的旋转对称位点上的吸附能，以观察一对旋转对称极值点对吸附能的影响。本研究选择的吸附位点如图 3-4 所示，其中位点 1 与位点 2 为一对旋转对称位点。

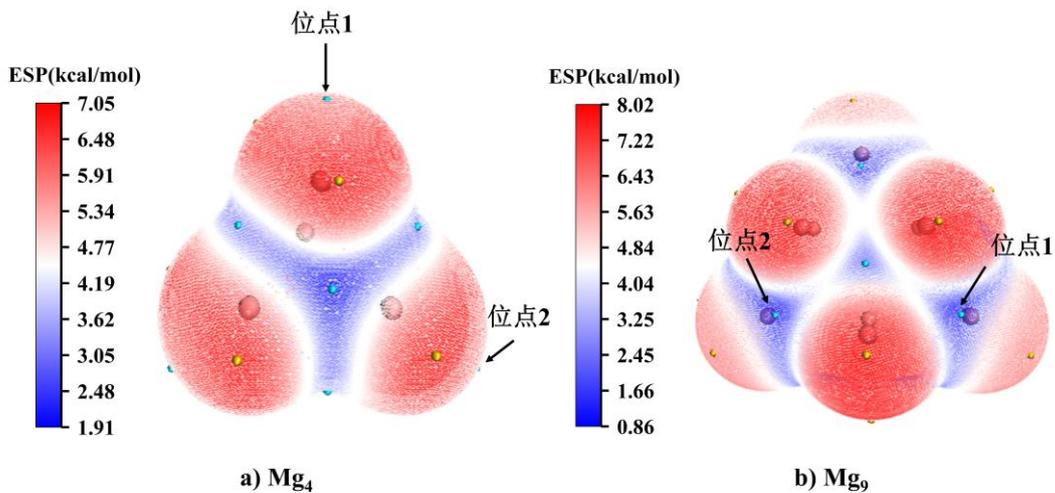


图 3-4 Mg₄ 和 Mg₉ 团簇表面的一对旋转对称位点

本研究在吸附能的计算过程中采用 B3LYP-D3/def2SVP 进行结构优化，B3LYP-D3/def2-TZVP 计算单点能。表 3-3 为 H 原子和 H₂ 分子分别在 Mg₄ 和 Mg₉ 团簇表面一对旋转对称位点上的吸附能。通过对计算结果的分析发现，无论是 H 原子还是 H₂ 分子，在这对旋转对称位点上能量差异极小，此时旋转对称性对吸附能的影响可以直接忽略不计。因此，在后续的研究中，可以合理地简化计算，节约大量计算资源与时间成本。

表 3-3 H 原子和 H₂ 分子分别在 Mg₄ 和 Mg₉ 团簇表面一对旋转对称位点上的吸附能

Mg _n 团簇	吸附物	位点 1 吸附能 (kJ/mol)	位点 2 吸附能 (kJ/mol)
Mg ₄	H 原子	-149.731	-149.724
	H ₂ 分子	-1.872	-1.874
Mg ₉	H 原子	-150.118	-150.116
	H ₂ 分子	-4.522	-4.523

为了进一步推测团簇表面的吸附位点，本研究在 Mg₄ 团簇表面的不同吸附位点计算了团簇对 H 原子和 H₂ 分子的吸附能。吸附位置如图 3-5 所示，不同位点的吸附能如表 3-4 所示。经计算分析发现一个普遍规律：在团簇中，极小值点通常对应较高的吸附能，且最稳定的吸附位点多出现在位于原子所围成面的中心位置的极小值点处。

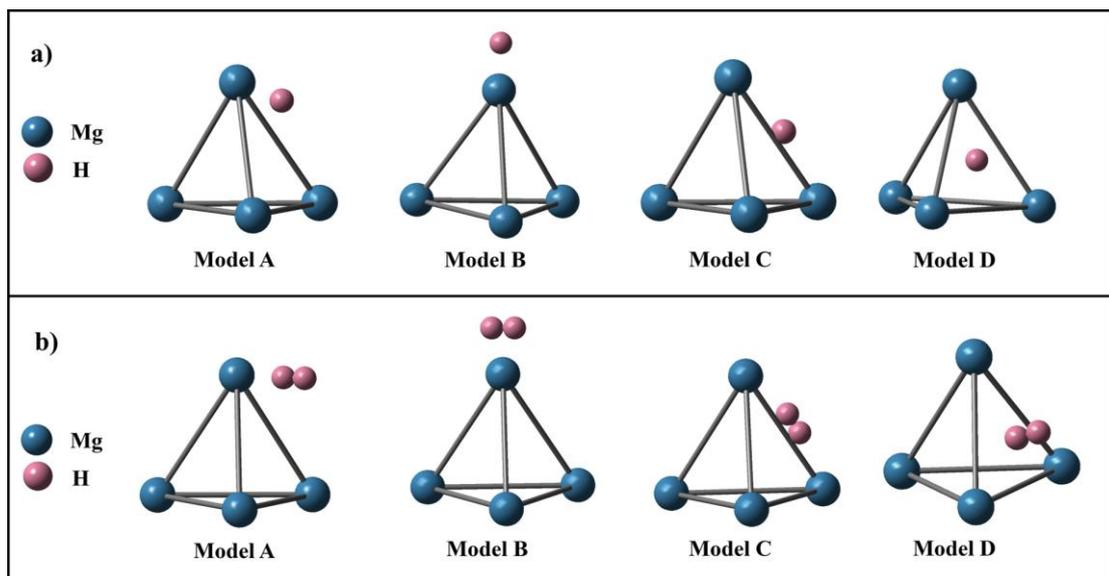


图 3-5 H 原子和 H₂ 分子在 Mg₄ 团簇表面不同的吸附位点

表 3-4 H 原子和 H₂ 分子在 Mg₄ 团簇表面不同位点的吸附能

吸附物	不同吸附位点的吸附能 (kJ/mol)			
	ModelA	ModelB	ModelC	ModelD
H 原子	-155.382	-149.731	-155.379	-155.397
H ₂ 分子	-3.862	-1.872	-3.875	-3.880

3.3 Mg_n 团簇表面氢分子/原子的吸附特性研究

3.3.1 Mg_n 团簇表面 H₂ 分子的吸附特性研究

根据目前的理论计算研究^[88]可知, MgH₂ 固态储氢材料的吸氢过程分为以下几个步骤: (1) H₂ 分子在团簇表面吸附; (2) H₂ 分子解离, H-H 键断裂; (3) H 原子从表层浸入到次表层; (4) H 原子在体相中扩散。因此, 为了更好的了解 H₂ 分子与 Mg_n 团簇之间的相互作用, 本研究计算了在不同尺寸下 Mg_n 团簇对单个 H₂ 分子的吸附能, 以此探究 Mg_n 团簇表面对 H₂ 分子的吸附能随尺寸的变化规律。

在计算过程中, 本研究在 Mg_n 团簇表面各个预测的吸附位点上分别计算了单个 H₂ 分子在 Mg_n 团簇上的吸附能, 取其最低值为该尺寸团簇上首个 H₂ 分子的吸附能。图 3-6 为不同尺寸的 Mg_n 团簇对单个 H₂ 分子的吸附能。

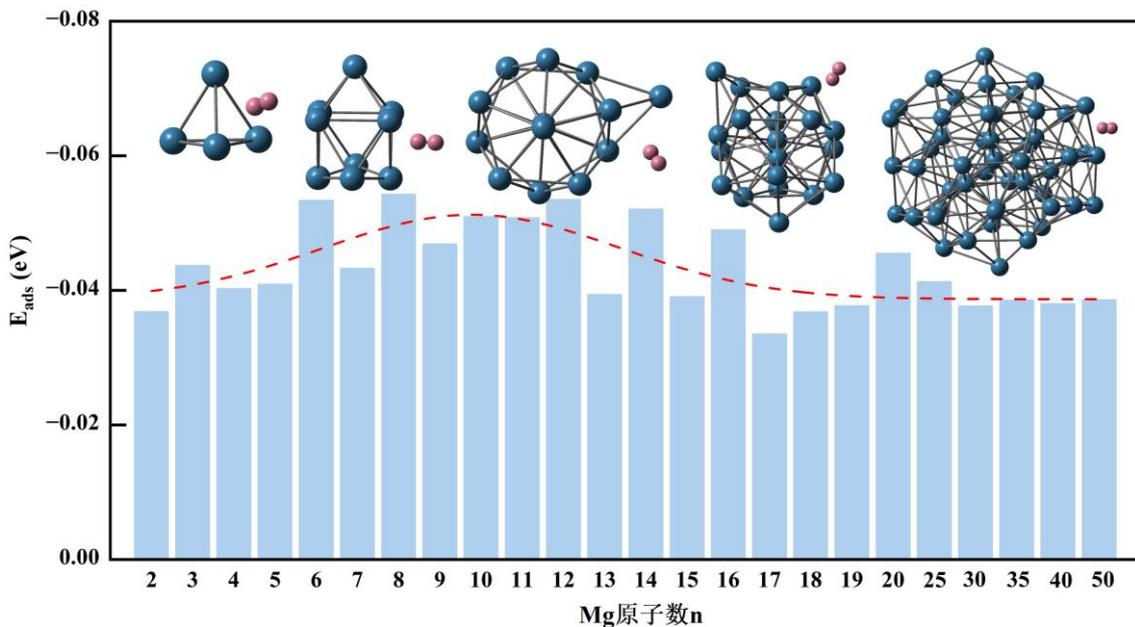


图 3-6 不同 Mg 原子数的 Mg_n 团簇对单个 H₂ 分子的吸附能

通过图 3-6 可知, 当 Mg 原子数在 $2 \leq n \leq 10$ 区间时, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能随 Mg 原子数的增加呈现波动式上升, 从 -0.038 eV 增至 -0.051 eV 左右。当 Mg 原子数在 $10 < n \leq 17$ 区间时, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能随 Mg 原子数的增加呈现波动式下降, 从 -0.051 eV 下降至 -0.035 eV 。当 Mg 原子数在 $17 < n \leq 50$ 区间时, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能随 Mg 原子数的增加先上升后逐渐趋于稳定。从总体来看, 随 Mg 原子数的增加, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能呈现先上升后下降, 之后逐渐趋于稳定的趋势。并且不同原子数的 Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能稳定在 -0.03 eV 至 -0.06 eV 之间, 这表明 Mg_n 团簇对 H_2 分子的物理吸附相对较弱, 这与 Vegge^[89]的计算结果一致。

综上所述, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附作用呈现出明显的尺寸效应, 即当尺寸增大到一定值 ($n > 35$) 时, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能将不再增加。此外, Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能处于物理吸附范畴, 吸附作用很弱。因此, 在团簇尺寸下开展吸氢过程相关理论研究时, 可以直接忽略尺寸对表面吸附 H_2 分子的影响。

3.3.2 Mg_n 团簇表面 H 原子的吸附特性研究

以往的研究表明, 镁材料在一定的温度和压力条件下, 可将 H_2 分子分解为两个 H 原子, 之后 H 原子“见缝插针”进入到镁材料晶格间隙中, 以实现储氢的效果。因此, 本研究计算了不同尺寸下 Mg_n 团簇对单个 H 原子的吸附能, 以探究在吸氢过程中 Mg_n 团簇与 H 原子之间的相互作用。

为了使研究更加准确全面, 本研究依然选择在 Mg_n 团簇表面的不同吸附位点分别计算其对 H 原子的吸附能, 取最低值为 H 原子在该尺寸团簇上的吸附能。不同尺寸 Mg_n 团簇对 H 原子的吸附能如图 3-7 所示。当 Mg 原子数在 $2 \leq n \leq 7$ 区间时, 随着 Mg_n 团簇原子数的增多, Mg_n 团簇与 H 原子的吸附能逐渐增大。当 Mg 原子数在 $7 < n < 35$ 区间时, 随着 Mg_n 团簇原子数的增多, Mg_n 团簇与 H 原子的吸附能呈现明显的下降趋势。当 Mg 原子数在 $n \geq 35$ 时, Mg_n 团簇与 H 原子的吸附能逐渐稳定。总的来说, Mg_n 团簇与 H 原子之间的吸附能变化为先上升后下降并逐渐趋于稳定。所以, Mg_n 团簇与 H 原子之间呈现出明显的尺寸效应。

另外, 从图 3-7 中能够清晰地看出: Mg_n 团簇与 H 原子的吸附能在 -1.58 eV 至

-1.65 eV 之间，远远大于-0.52 eV。根据化学吸附的能量判断标准，这一数值表明 Mg_n 团簇与 H 原子之间的吸附作用均属于化学吸附范畴，这意味着二者之间发生了电子的转移与重新分布，形成了较强的化学键合，从而使得吸附过程具备了更好的稳定性。

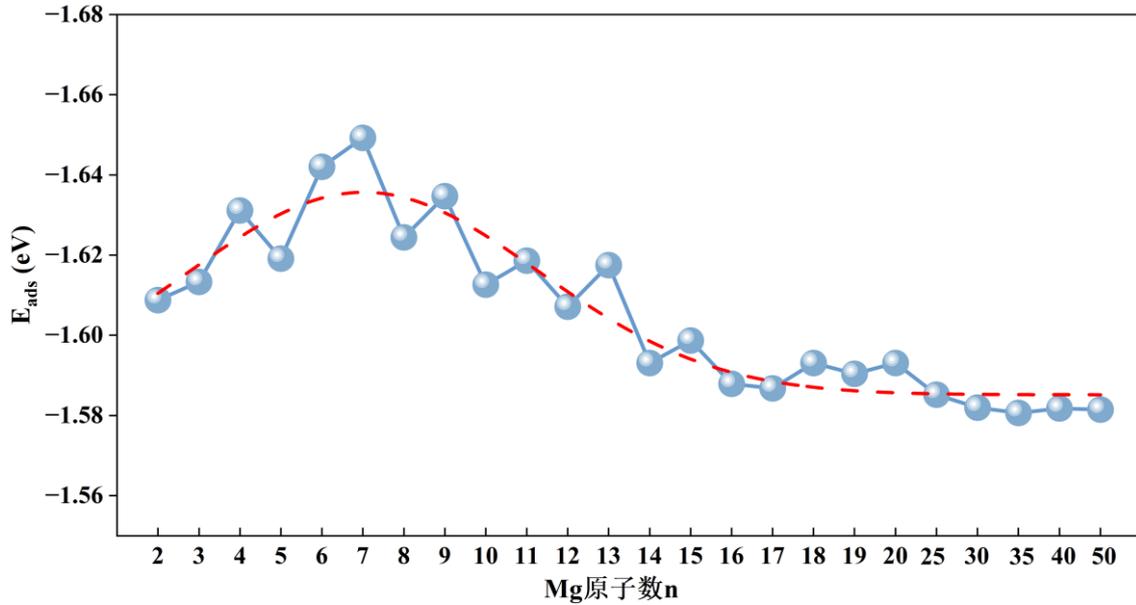


图 3-7 不同 Mg 原子数的 Mg_n 团簇对 H 原子的吸附能

因此，根据不同尺寸 Mg_n 团簇对 H_2 分子和 H 原子吸附能的变化趋势（图 3-6 和图 3-7），本研究将 Mg 原子数 $2 \leq n \leq 7$ 的 Mg_n 团簇定义为小尺寸团簇；将 Mg 原子数 $7 < n < 35$ 的 Mg_n 团簇定义为中尺寸团簇；将 Mg 原子数 $n \geq 35$ 的 Mg_n 团簇定义为大尺寸团簇。

3.4 Mg_n 团簇的逐步吸附能与吸氢能垒研究

3.4.1 Mg_n 团簇的逐步吸附能研究

为探究在逐步吸附过程中， Mg_n 团簇的吸附性能随 H_2 分子吸附数量的变化规律，本研究选取 Mg_{10} 、 Mg_{15} 和 Mg_{20} 团簇计算其对 H_2 分子的逐步吸附能，如图 3-8 所示。从图中可知，表面 H_2 吸附数量的增加对 Mg_n 团簇的吸附能力有一部分影响。

具体来说，对于 Mg_{10} 团簇，当吸附的 H_2 个数在 2 至 6 个之间时， Mg_{10} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加而逐渐下降（从-0.052 eV 下降至-0.038 eV）。当吸附的 H_2 个数在 6 至 10 个之间时， Mg_{10} 团簇对 H_2 分子的吸附能随

H_2 分子吸附个数的增加而逐渐上升并趋于稳定（从-0.038 eV 上升至-0.042 eV）。对于 Mg_{15} 团簇，当吸附的 H_2 个数在 2 至 4 个之间时， Mg_{15} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加而逐渐下降（从-0.047 eV 下降至-0.034 eV）。当吸附的 H_2 个数在 4 至 12 个之间时， Mg_{15} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加呈波动式上升（从-0.034 eV 上升至-0.045 eV）。当吸附的 H_2 个数在 12 至 15 个之间时， Mg_{15} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加而逐渐下降并趋于稳定（从-0.045 eV 下降至-0.041 eV）。

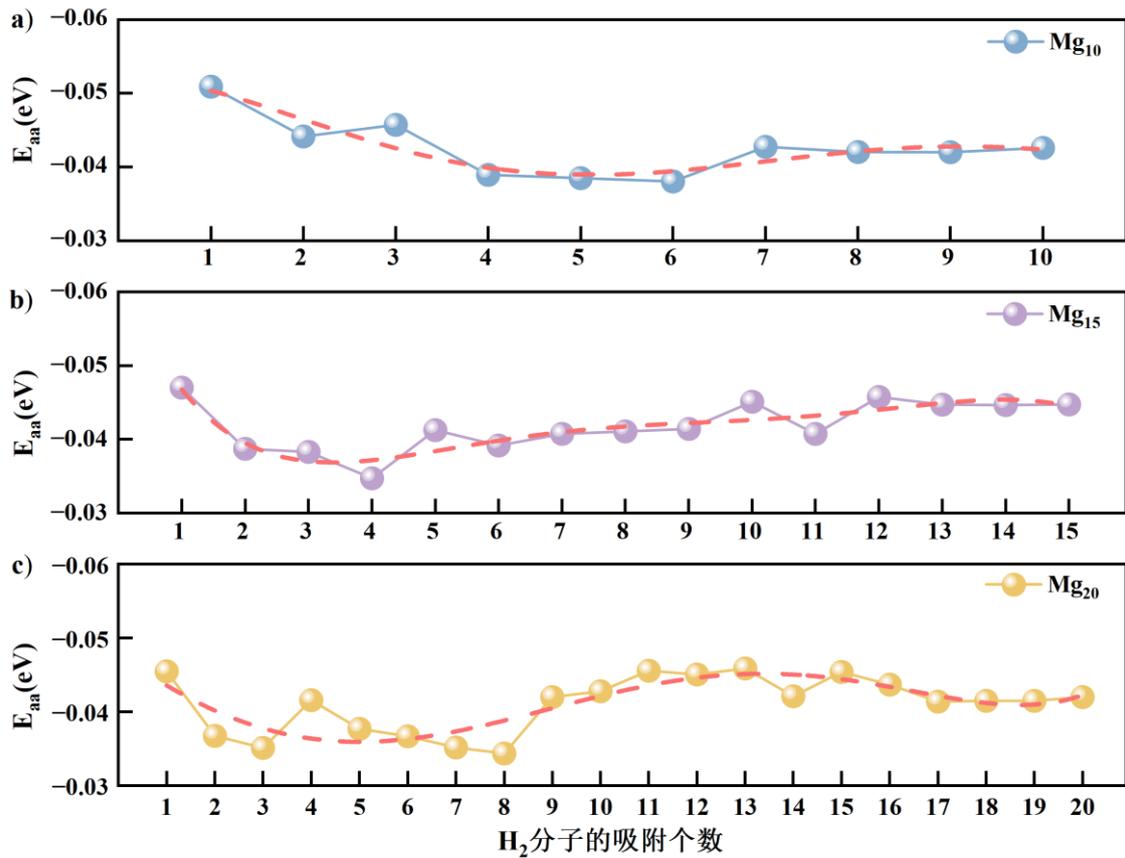


图 3-8 Mg_{10} 、 Mg_{15} 和 Mg_{20} 团簇对 H_2 的逐步吸附能

对于 Mg_{20} 团簇，当吸附的 H_2 个数在 2 至 8 个之间时， Mg_{20} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加而呈下降趋势（从-0.046 eV 下降至-0.034 eV）。当吸附的 H_2 个数在 8 至 15 个之间时， Mg_{20} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加而逐渐上升（从-0.034 eV 上升至-0.045 eV）。当吸附的 H_2 个数在 15 至 20 个之间时， Mg_{20} 团簇对 H_2 分子的吸附能随 H_2 分子吸附个数的增加而逐渐下降并趋于稳定（从-0.045 eV 下降至-0.042 eV）。

从总体来看, Mg_n 团簇随 H_2 分子吸附个数的增加, 吸附能呈现先下降后上升, 之后逐渐趋于稳定的趋势。此外, Mg_n 团簇对 H_2 的逐步吸附能稳定在 -0.03 eV 至 0.08 eV 之间, 仍为物理吸附。

3.4.2 初始吸氢反应的能垒研究

为了揭示尺寸对 Mg_n 团簇吸氢反应过程的影响, 本研究选取了 Mg_4 、 Mg_{13} 、 Mg_{15} 、 Mg_{20} 、 Mg_{25} 、 Mg_{35} 、 Mg_{40} 和 Mg_{50} 团簇, 分别计算了首个 H_2 分子在各 Mg_n 团簇表面的吸氢能垒, 以探究 Mg_n 团簇的初始吸氢能垒随 Mg 原子数大小的变化规律。具体的计算方法如下:

本研究首先构建过渡态 (TS) 的初猜结构, 然后通过 Gaussian 进行 TS 优化从而获得较为合理的过渡态结构。在过渡态确定后, 通过使用内禀反应坐标 (IRC) 算法模拟 H_2 分子在 Mg_n 团簇中的吸氢过程, 以得到对应的能量曲线及过渡态结构。最后通过对初末态结构和过渡态的单点能计算得到该尺寸下 Mg_n 团簇的初始吸氢能垒。图 3-9 为 Mg_4 、 Mg_{13} 、 Mg_{15} 、 Mg_{20} 和 Mg_{25} 团簇在吸氢反应中的状态结构图, 其中 IS 代表吸氢反应过程中团簇的初始状态; TS 代表吸氢反应过程中能量最高时团簇的状态; FS 代表团簇在吸氢反应过程的最终状态。

从图 3-9 可知, 对于 Mg_4 团簇, 其表面 H_2 分子在解离的过程中, Mg_4 团簇的结构形状基本保存不变且在 H-H 距离为 1.64 Å 时出现 TS 态。对于 Mg_{13} 团簇, 当两个 H 原子分离时, 团簇形状基本保存不变且在 H-H 距离为 1.96 Å 时出现了 TS 态。在 TS 态下, 团簇中各相邻氢原子间距离增加约 0.03 Å。对于 Mg_{15} 团簇, 当两个 H 原子分离时, 整个团簇形状仍然保存不变且在 H-H 距离为 1.99 Å 时出现 TS 态。对于 Mg_{20} 团簇, 当两个 H 原子分离时, 在 H-H 距离为 1.84 Å 时出现 TS 态, 此时团簇的吸氢能垒相比 Mg_{15} 略有下降。对于 Mg_{25} 团簇, 当两个 H 原子被拉远时, 整个团簇形状基本保存不变且在 H-H 距离为 1.78 Å 时出现 TS 态。

经过计算得到的 Mg_n 团簇的初始吸氢能垒随 Mg 原子数的变化趋势如图 3-10 所示。从图 3-10 可知, 当 Mg 原子数在 4 至 15 之间时, Mg_n 团簇的吸氢能垒随 Mg 原子数的增加稍显上升, 但变化不明显。当 Mg 原子数在 15 至 20 之间时, Mg_n 团簇的吸氢能垒随 Mg 原子数的增加逐渐下降。当 Mg 原子数在 20 至 50 时, Mg_n 团

簇的吸氢能垒随 Mg 原子数的增加而逐渐上升并趋于稳定。因此对于 Mg 原子数小于 35 的 Mg_n 团簇，可以通过改变 Mg_n 团簇的结构尺寸来调节其吸氢性能。

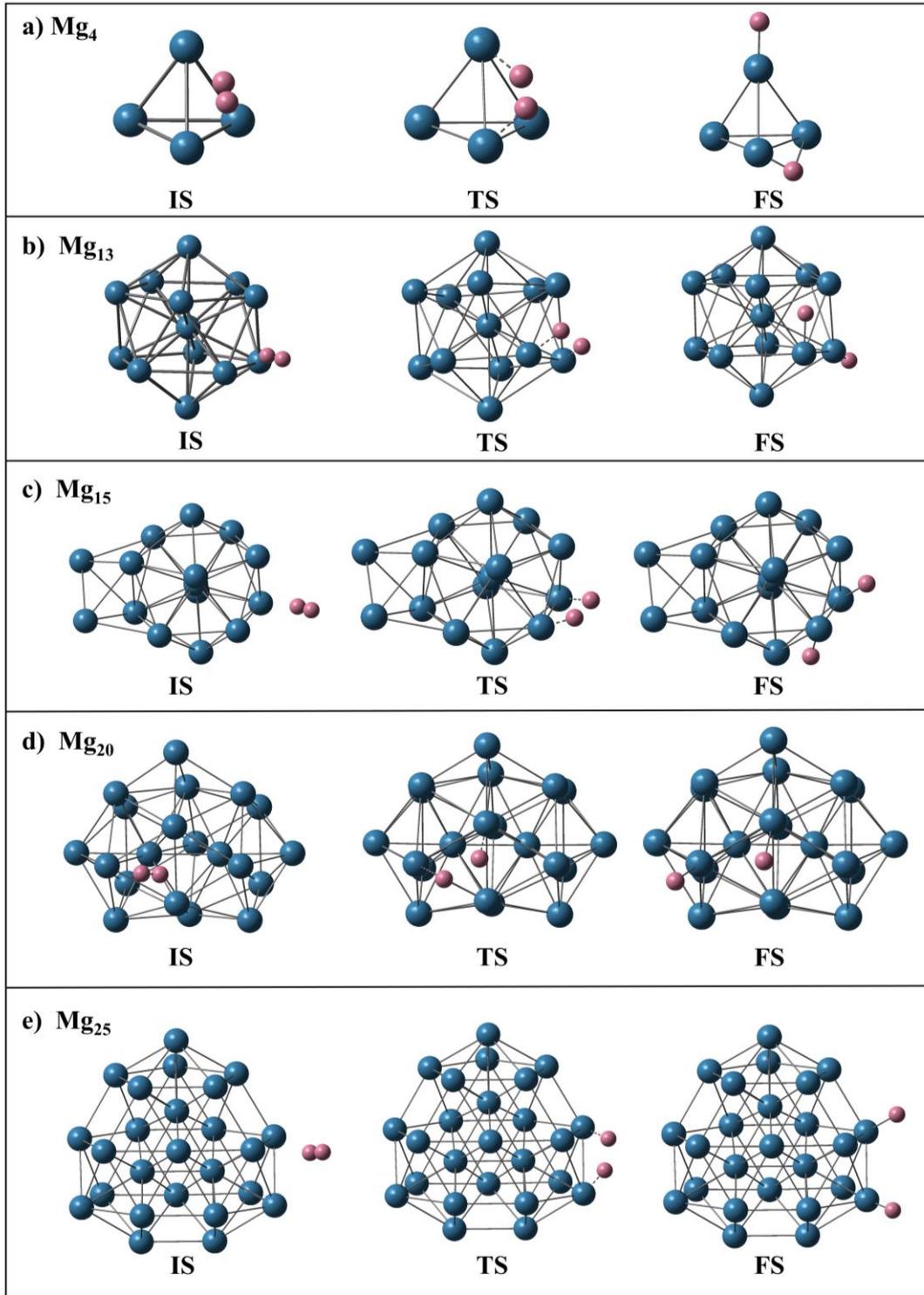


图 3-9 不同尺寸 Mg_n 团簇在吸氢反应中的状态结构图

通过计算，本研究认为 Mg_n 团簇的初始吸氢能垒随团簇尺寸的增大而增大。当 Mg 原子数大于 35 时，随着尺寸的增大， Mg_n 团簇的初始吸氢能垒保持不变（约为 2.52 eV），这与 J.M.Reich 等人^[90]的实验保持一致（约为 2.58 eV）。

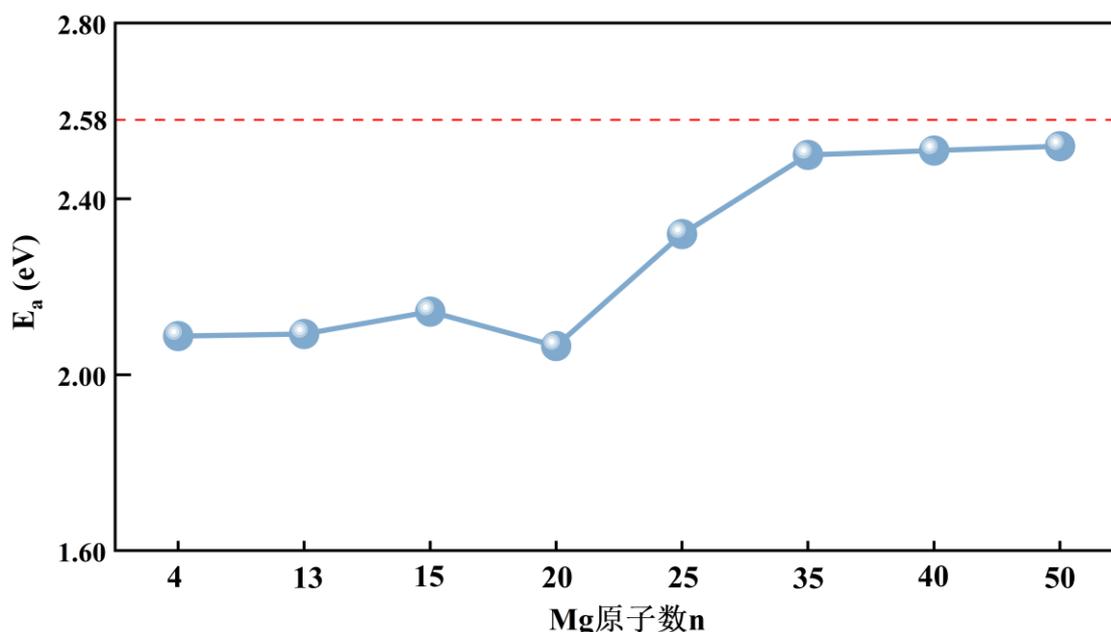


图 3-10 不同 Mg 原子数的 Mg_n 团簇的初始吸氢能垒

3.4.3 逐步氢化反应能垒研究

为了更好的揭示一定尺寸下 Mg_n 团簇在连续吸氢过程中的能垒特征以及反应过程中吸放热的变化趋势，本研究从中尺寸团簇中选取了 Mg_{15} 、 Mg_{20} 和 Mg_{25} 团簇分别开展对 H_2 分子的逐步吸氢能垒与反应焓变的计算工作。在计算过程中，每次仅在团簇表面吸附一个 H_2 分子，并且每一步骤的初始结构均设定为上一反应步骤经结构优化后的产物结构。通过这种方式，可以精确计算 Mg_n 团簇在连续吸氢反应过程中每个反应步骤的吸氢能垒。

在每一个吸氢反应步骤中均包括以下几个过程：该 H_2 分子在 Mg_n 团簇表面的吸附， H_2 分子的解离，H 原子的浸入和扩散过程。在计算吸氢能垒时，各反应步骤在团簇表面的吸氢位点均综合考虑了 Mg_{15} 、 Mg_{20} 和 Mg_{25} 团簇的初始基态结构和前一步反应步骤优化的产物结构的表面静电势极小值点位置。此外，吸附的 H_2 分子总数量始终保持与 Mg 原子数 1:1 的比例关系，即 Mg_n 团簇达到氢化饱和。对

应 Mg_n 团簇的逐步吸氢能垒如图 3-11 所示，反应的焓变如图 3-12 所示。

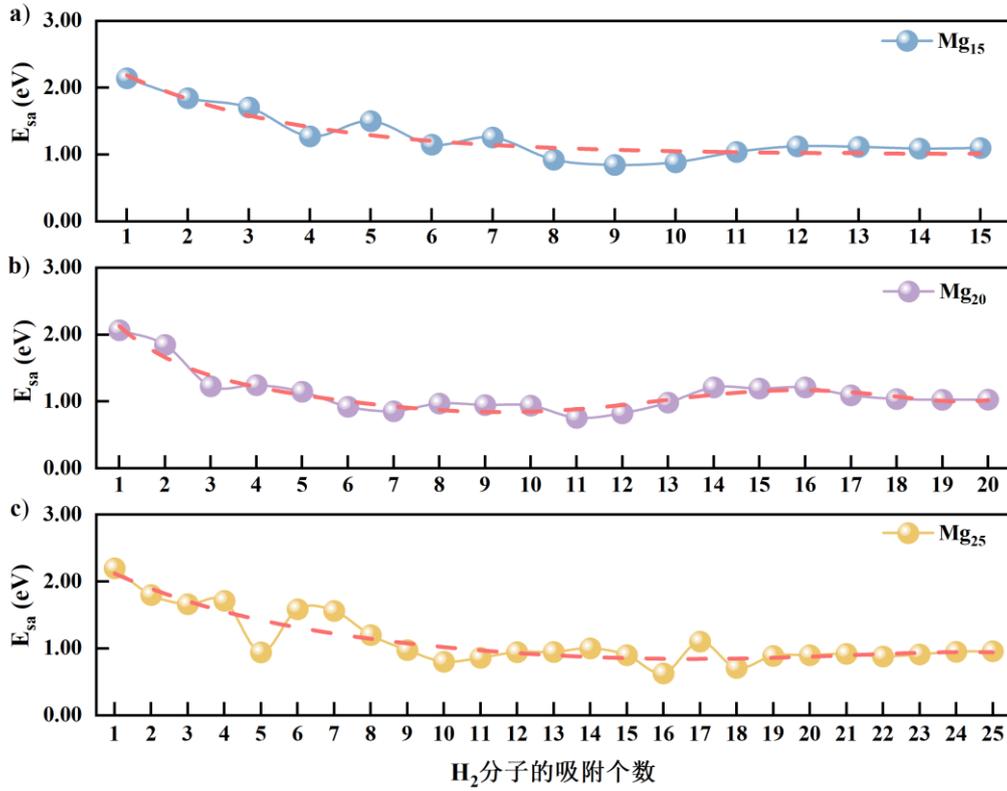


图 3-11 Mg₁₅、Mg₂₀ 和 Mg₂₅ 团簇的逐步吸氢能垒

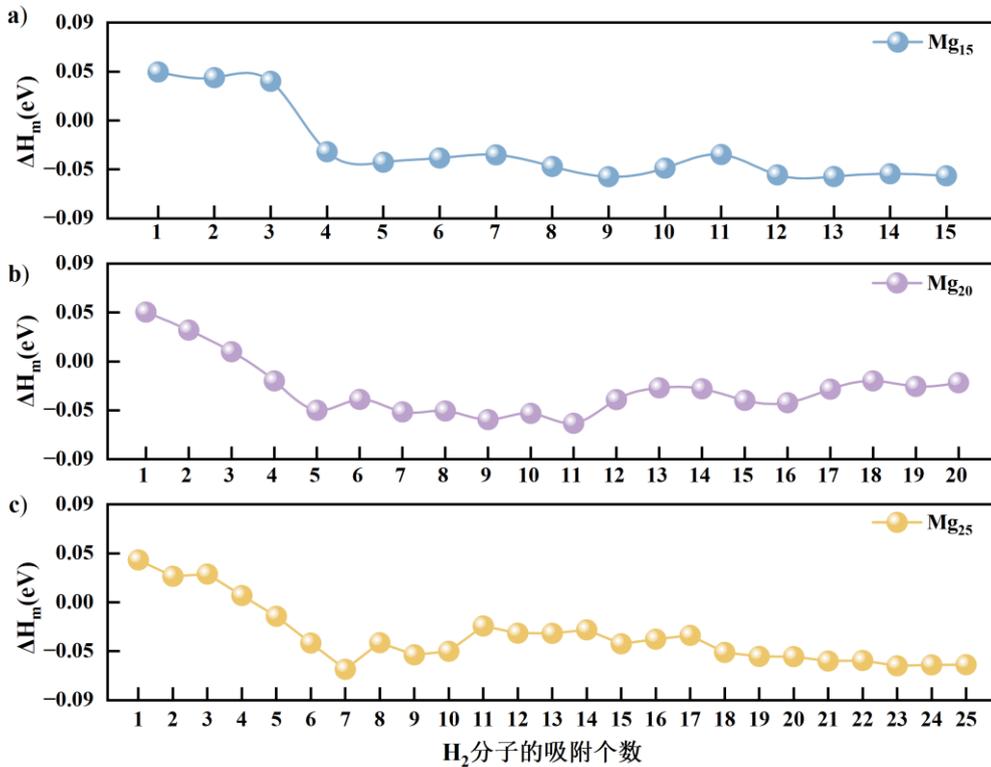


图 3-12 Mg₁₅、Mg₂₀ 和 Mg₂₅ 团簇的吸氢反应焓变

从图 3-11 和图 3-12 可知, Mg_{15} 、 Mg_{20} 和 Mg_{25} 团簇的逐步吸氢能垒和反应焓变随 H_2 分子吸附个数的增多而逐渐下降。对于 Mg_{15} 团簇, 从图 3-11 和图 3-12 可以观察到以下现象:

在吸附初始阶段, 当吸附的 H_2 分子数在 1 至 3 个之间时, 吸氢能垒处于相对较高水平, 此时反应焓变为正值。这说明 H_2 分子若要与 Mg_{15} 团簇发生相互作用, 就必须吸收一定量的能量, 以打破 Mg_{15} 团簇原有的稳定结构。随着吸附进程推进, 当吸附的 H_2 分子数在 4 至 8 个之间时, 逐步吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加持续波动且略有降低, 这说明前期 H_2 分子的吸附使 Mg_{15} 团簇表面的电子结构与几何构型发生了改变, 促使后续 H_2 分子吸附变得较为容易, 进而使得吸氢能垒降低。同时, 反应焓变为负值, 说明在这一过程中体系能量下降, 从而释放出大量热能。在吸附后期, 当吸附的 H_2 分子数在 9 至 15 个之间时, 吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加略有上升并趋于稳定, 此时反应依旧处于放热状态。

对于 Mg_{20} 团簇, 从图 3-11 和图 3-12 可以观察到 Mg_{20} 团簇的逐步吸氢能垒总体呈降低趋势。在吸附起始阶段, 即吸附的 H_2 分子数在 1 至 3 个之间时, 吸氢能垒相对较高, 同时反应焓变为正值, 反应需要吸收外界热量。随着吸附反应的持续推进, 当吸附的 H_2 分子数在 4 至 11 个之间时, 吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加略有下降, 反应焓变转变为负值, 此现象表明 Mg_{20} 团簇在该阶段的吸氢过程中会释放出大量热量。当吸附的 H_2 分子数在 11 至 20 个之间时, 吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加逐渐上升并趋于稳定, 但反应依旧维持放热状态。

对于 Mg_{25} 团簇, 从图 3-11 和图 3-12 可以观察到 Mg_{25} 团簇的吸氢能垒仍然呈降低趋势。当吸附的 H_2 分子数在 1 至 4 个之间时, 吸氢能垒相对较高, 同时反应焓变为正值, 反应需要吸收外界热量。随着吸附反应的持续推进, 当吸附的 H_2 分子数在 4 至 7 个之间时, 吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加逐步上升, 反应焓变转变为负值且逐渐增大, 此现象表明 Mg_{25} 团簇在该阶段的吸氢过程中释放出大量热量。进入后期吸氢阶段, 当吸附的 H_2 分子数在 7 至 16 个之间时, 吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加逐渐下降, 但反应依旧维持放热状态。当吸附的 H_2 分子数在 16 至 25 个之间时, 吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加略有上升并逐渐趋于稳

定，与此同时，反应的放热量增大且趋于稳定。

综上所述，在连续吸氢反应的过程中， Mg_n 团簇的吸氢能垒随 H_2 分子吸附个数的增加总体呈现先下降后趋于稳定的变化规律。这说明随着反应的进行， Mg_n 团簇的吸氢能力逐渐增大。根据反应焓变的变化趋势可知， Mg_n 团簇在连续吸氢反应初始时期需要吸收热量以促使反应进行，之后反应过程会持续处于放热状态。

3.5 本章小结

本章聚焦于 Mg_n 团簇的吸氢过程，开展了系统全面的理论探究。首先在模型构建环节，通过全局优化和构象搜索，确定了合理的 Mg_n 团簇稳定基态结构，并对团簇的几何结构特征进行了研究。然后对 Mg_n 团簇的表面静电势分布进行了计算，成功预测了 Mg_n 团簇表面吸氢反应的优先作用位点。之后分别计算了 H_2 分子和 H 原子在不同尺寸 Mg_n 团簇上的吸附能大小，以揭示了 H_2 分子和 H 原子与 Mg_n 团簇的相互作用强度及尺寸效应，进一步加深了对吸氢过程本质的理解。最后通过计算 Mg_n 团簇对 H_2 分子的逐步吸附能、初始吸氢能垒、逐步吸氢能垒以及反应焓变等，系统探究了在吸氢反应过程中 Mg_n 团簇的尺寸效应、反应能垒与吸放热情况。经过以上研究，得出的主要结论如下：

- (1) 随着团簇尺寸的逐步递增， Mg_n 团簇的结构与能量变化遵循“ $n+1$ ”规律，并且团簇表面静电势的极小值点可以作为吸氢反应的优先作用位点。
- (2) Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能为物理吸附，其吸附能在 -0.03 eV 至 -0.08 eV 之间。而 Mg_n 团簇与 H 原子的吸附则属于化学吸附范畴。
- (3) Mg_n 团簇的初始吸氢能垒随团簇尺寸的增大而增大。当 Mg 原子数大于 35 时，随着尺寸的增大，团簇表面的吸氢能垒保持不变，约为 2.52 eV。
- (4) 在连续吸氢过程中， Mg_n 团簇的吸氢能垒总体呈现先下降后趋于稳定的趋势。同时，在连续吸氢反应初始时期需要吸收热量以促使反应进行，之后随着反应过程的进行将持续放热。

第4章 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢反应路径的机理研究

通过上一章对 Mg_n 团簇的吸氢过程的研究可知, Mg_n 团簇在吸氢过程中的反应能垒与反应焓变呈现明显的尺寸效应。因此, 研究 Mg_nH_{2n} 团簇在脱氢过程中的动力学和热力学性能及尺寸效应同样变得十分重要。当前研究表明, Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢焓明显低于块体 MgH_2 且脱氢动力学显著加快。然而, 目前关于 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢反应过程的微观机制仍缺乏深入的理论研究。

本章将采用 DFT 方法, 系统研究不同尺寸(即不同 Mg 原子数) Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢过程。本章通过计算 Mg 原子数 n 为 2 至 20 和 $n=30$ 的 Mg_nH_{2n} 团簇的几何结构特征、脱氢能垒和初始脱氢温度等, 揭示了 Mg_nH_{2n} 团簇尺寸对脱氢过程的影响规律, 以及团簇中 H 原子的动态迁移机制, 为理解 Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢性能提供理论依据。

4.1 Mg_nH_{2n} 团簇的模型构建与结构分析

4.1.1 Mg_nH_{2n} 团簇的模型构建与优化

为保证 Mg_nH_{2n} 团簇模型结构的多样性, 本研究首先利用 Molclus 自带的 genmer 程序为不同 Mg 原子数的 Mg_nH_{2n} 团簇均生成 800 个初始猜测结构。然后, 通过 Molclus 调用 MOPAC 软件基于半经验量子化学方法在 PM6-DH+ 水平上对结构进行能量的快速计算和几何优化, 同时完成对结构的初步排序、筛选与去重。随后, 依据 MOPAC 计算的能量, 从所有结构中选出能量最低的前 8 个同分异构体结构作为候选, 这些结构是最可能接近全局最低能量的结构模型。

接着, 用 Gaussian 软件对候选结构进行高精度优化与能量计算: 先在 B3LYP/def2-SVP 水平上对 Mg_nH_{2n} 团簇进行结构优化, 再在 B3LYP/def2-TZVP 水平上计算 Mg_nH_{2n} 团簇单点能, 同时在计算过程中采用 Grimme 的 D3 色散校正技术。经比较 Mg_nH_{2n} 团簇结构的单点能, 确定能量最低的结构模型为对应 Mg_nH_{2n} 团簇的基态模型。此外, 本研究借助 Multiwfn、VMD 和 GaussView6.0 程序, 对团簇

的几何结构以及 Mayer 键级开展可视化分析，以深入了解团簇电子性质。

4.1.2 Mg_nH_{2n} 团簇的结构特征分析

为了确保获得全局最低能量结构，在搜索过程中本研究对不同 Mg 原子数的 Mg_nH_{2n} 团簇分别进行了多次独立的优化和能量比较。图 4-1 展示了不同 n 值下 Mg_nH_{2n} 团簇的稳定构型。

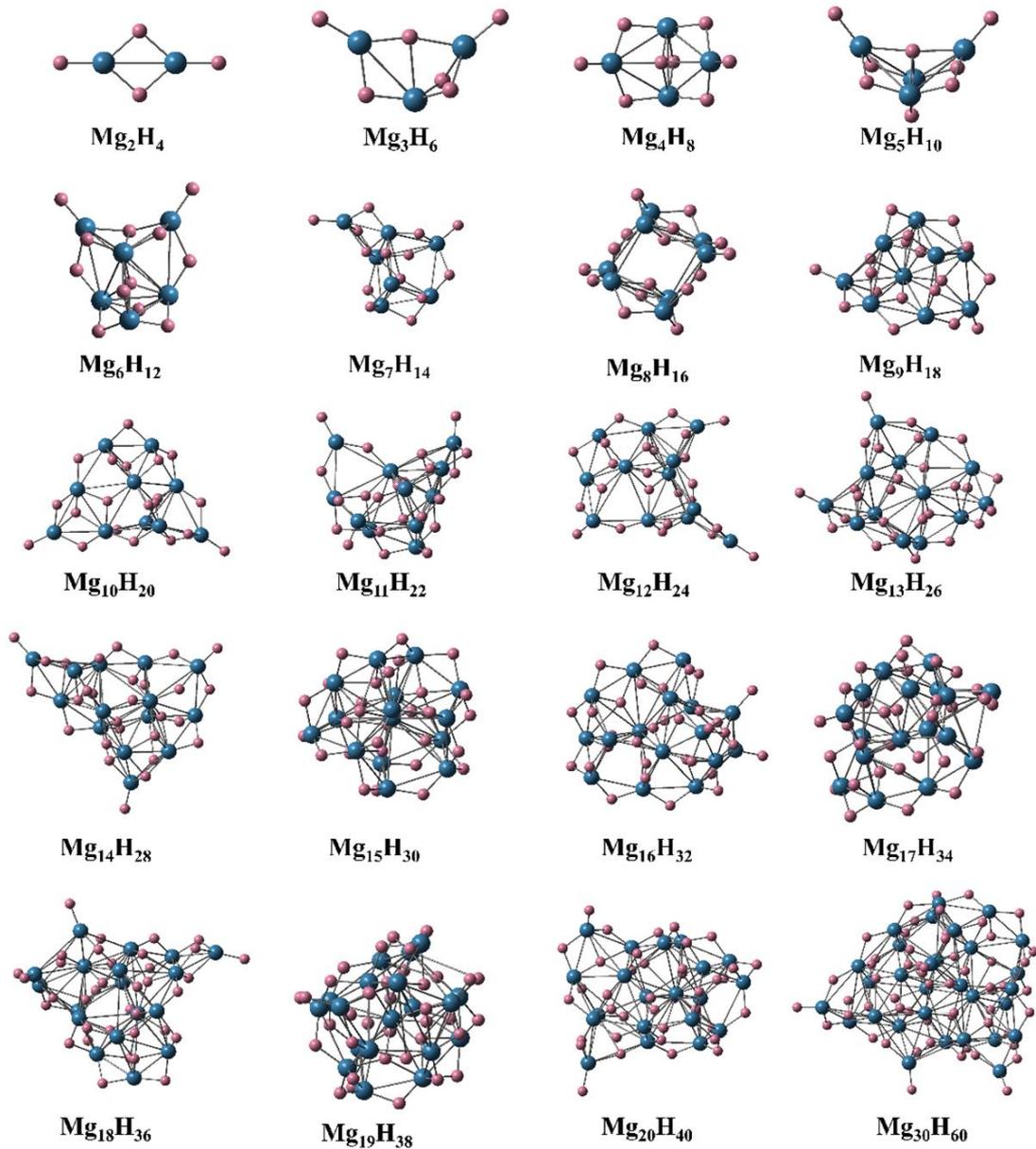


图 4-1 在 B3LYP-D3/def2-SVP 水平上的 Mg_nH_{2n} 团簇稳定基态结构

从图 4-1 中可以看出，随着 Mg 原子数的增加， Mg_nH_{2n} 团簇的几何结构逐渐

从简单的平面结构演变为复杂的三维结构。这种结构演变的趋势与团簇中 Mg 原子和 H 原子的配位方式密切相关。同时，由于团簇结构的不规则性，使得团簇的构型严重影响了团簇尺寸的大小。因此探究 Mg 原子数的多少对 Mg_nH_{2n} 团簇性质的影响变得十分有必要。从图 4-1 可以看出，对于 Mg_2H_4 和 Mg_3H_6 团簇，团簇中每个 Mg 原子周围分布了 3 个 H 原子；对于 Mg_4H_8 团簇，团簇中每个 Mg 原子周围分布了 4 个 H 原子；当团簇中 Mg 原子数大于 4 时， Mg_nH_{2n} 团簇中每个 Mg 原子周围仍然分布了 4 个 H 原子且 H 原子会与 Mg 原子形成 MgH_4 的正四面体结构。

表 4-1 为 Mg_nH_{2n} 团簇的单点能、结合能及最大原子间距。通过表 4-1 可以观察到不同 Mg 原子数的 Mg_nH_{2n} 团簇的单点能具有不同的能量值且随着 Mg 原子数的增加， Mg_nH_{2n} 团簇的单点能逐渐降低且相邻两个团簇的单点能也呈现出“ $n+1$ ”的变化趋势。此外， Mg_nH_{2n} 团簇的结合能随 Mg 原子数的增加而增大，表明随团簇 Mg 原子数的增大，团簇中原子间的相互作用增强，稳定性也随之升高。

表 4-1 不同尺寸 Mg_nH_{2n} 团簇的单点能、结合能及最大原子间距

Mg_nH_{2n} 团簇	单点能 (a.u.)	最大原子间距 (nm)	结合能 E_b (eV)
Mg_2H_4	-402.575	0.619	-0.892
Mg_3H_6	-603.883	0.655	-1.905
Mg_4H_8	-805.217	0.625	-3.629
Mg_5H_{10}	-1006.538	0.828	-4.975
Mg_6H_{12}	-1207.880	0.741	-6.907
Mg_7H_{14}	-1409.209	0.810	-8.495
Mg_8H_{16}	-1610.548	1.050	-10.345
Mg_9H_{18}	-1811.875	0.884	-11.863
$Mg_{10}H_{20}$	-2013.199	1.146	-13.299
$Mg_{11}H_{22}$	-2214.524	1.111	-14.773
$Mg_{12}H_{24}$	-2415.855	1.262	-16.412
$Mg_{13}H_{26}$	-2617.199	1.190	-18.397

接下表

Mg_nH_{2n} 团簇	单点能 (a.u.)	最大原子间距 (nm)	结合能 E_b (eV)
$Mg_{14}H_{28}$	-2818.536	1.208	-20.189
$Mg_{15}H_{30}$	-3019.917	0.878	-23.176
$Mg_{16}H_{32}$	-3221.200	1.116	-23.499
$Mg_{17}H_{34}$	-3422.505	1.254	-24.433
$Mg_{18}H_{36}$	-3623.845	1.324	-26.315
$Mg_{19}H_{38}$	-3825.214	1.352	-28.977
$Mg_{20}H_{40}$	-4026.581	1.269	-31.584
$Mg_{30}H_{60}$	-6039.881	1.444	-47.650

本研究仍然计算了 Mg_nH_{2n} 团簇的最大原子间距。从表 4-1 可以看出随着 Mg 原子数的增大, Mg_nH_{2n} 团簇的最大原子间距逐渐增大。图 4-2 为 Mg_n 团簇的最大原子间距随 Mg 原子数的变化趋势图。从图中的拟合变化趋势可知, Mg_nH_{2n} 团簇的最大原子间距与 Mg 原子数之间呈一定的正相关性。因此, 为了更好的描述 Mg_nH_{2n} 团簇的放氢性能随尺寸的变化关系, 本研究过程中所述的尺寸大小均为各 Mg_nH_{2n} 团簇中包含的 Mg 原子数。

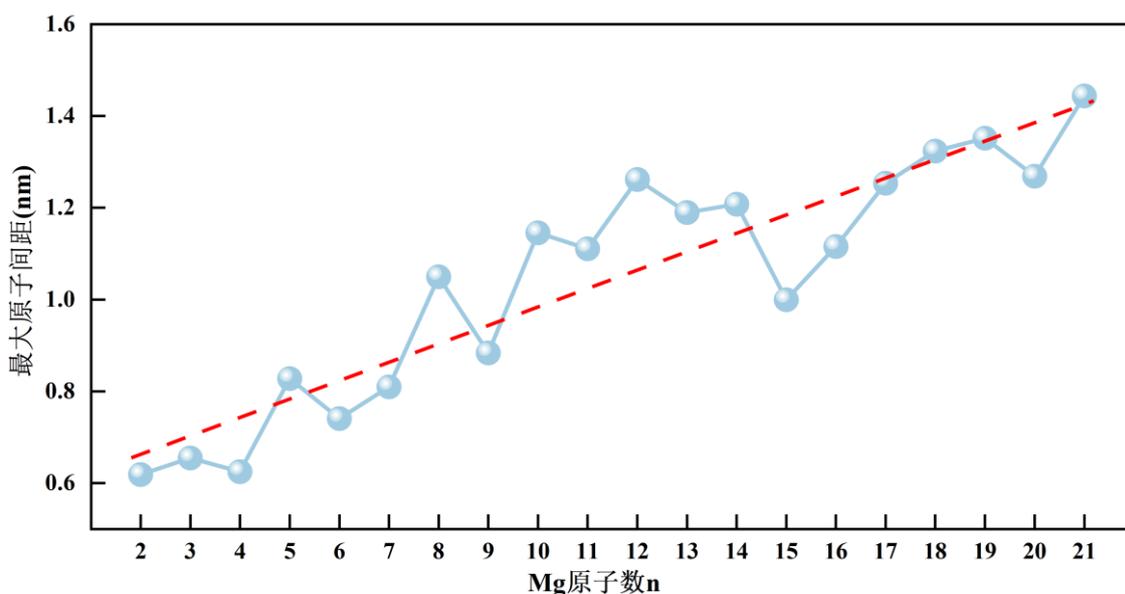


图 4-2 Mg_nH_{2n} 团簇的最大原子间距随 Mg 原子数的变化趋势图

为了揭示 Mg_nH_{2n} 团簇中 Mg 原子和 H 原子的位置关系, 本研究根据 Mg_nH_{2n}

团簇的最大原子间距，选取了 Mg_3H_6 、 Mg_9H_{18} 、 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 、 $\text{Mg}_{18}\text{H}_{36}$ 、 $\text{Mg}_{20}\text{H}_{40}$ 和 $\text{Mg}_{30}\text{H}_{60}$ 团簇测量了各原子间的键长。在 Mg_nH_{2n} 团簇结构中会形成三种键： Mg-Mg 、 Mg-H 和 H-H 键。从图 4-3 可知， Mg_nH_{2n} 团簇中 H-H 键的平均键长最长， Mg-Mg 的平均键长次之， Mg-H 键的平均键长最小。但 Mg-Mg 、 Mg-H 和 H-H 键中的平均键长随着团簇尺寸增加变化不明显。此外，由于 Mg 原子的半径大于 H 原子，因此 H 原子更倾向于聚集在团簇的表面，而 Mg 原子则聚集于团簇内部。

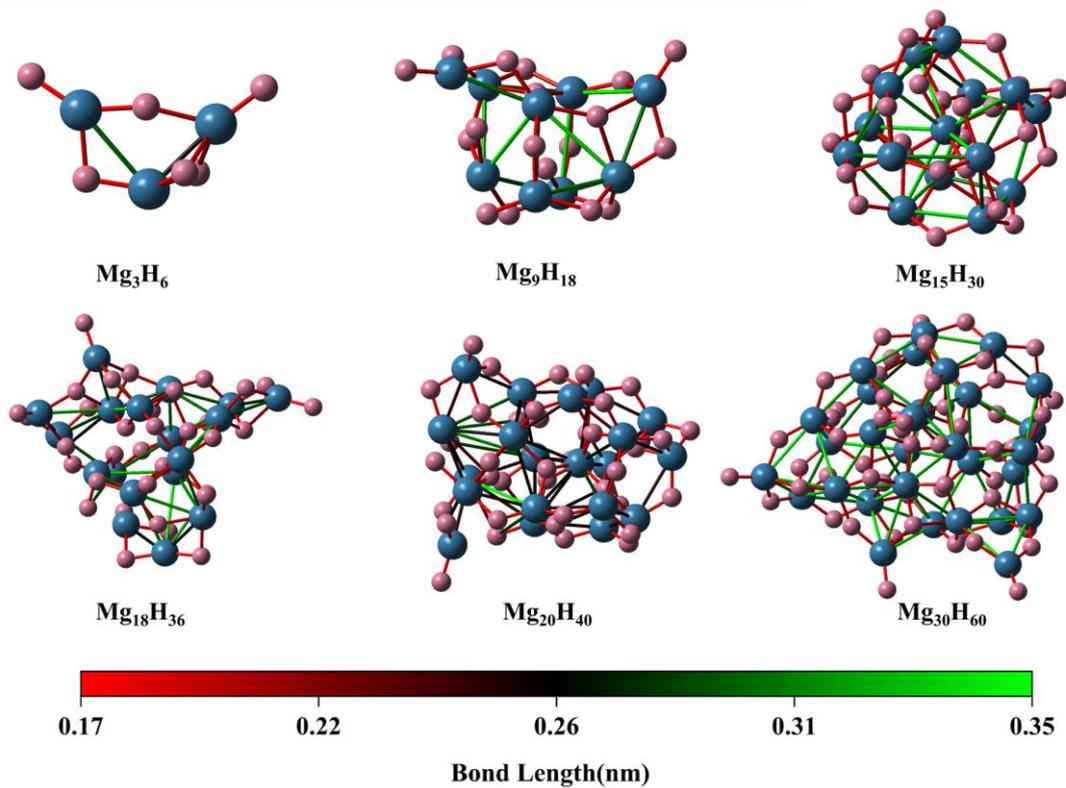


图 4-3 Mg_nH_{2n} 团簇中原子间的键长

4.2 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢反应能垒研究

4.2.1 初始脱氢反应能垒研究

为了系统地评估脱氢性能与团簇尺寸的关系，本研究采用 DFT 计算，选取 Mg_3H_6 、 Mg_9H_{18} 、 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 、 $\text{Mg}_{18}\text{H}_{36}$ 、 $\text{Mg}_{20}\text{H}_{40}$ 和 $\text{Mg}_{30}\text{H}_{60}$ 不同尺寸 Mg_nH_{2n} 团簇分别计算了其表面脱除第一个 H_2 分子的能垒大小。在脱除过程中，本研究基于 Mayer 键级分析，选择脱除 Mayer 键级强度最低的两个相邻氢原子作为研究对象。这意

味着这些脱氢过程通常是从 Mg-H 键最弱的地方开始，确保了最初的脱氢步骤最为容易。这种选定的脱氢位点有助于降低反应的启动能垒，并为后续脱氢提供了更有利的起点。具体的计算过程如下：

本研究首先根据 Mayer 键级选取两个 Mg-H 键级强度最低的两个相邻的 H 原子，然后逐步拉近这两个 H 原子的距离，使两个原子距离达到 1.38 Å，从而构建了反应路径上过渡态 (TS) 的初猜结构，这一结构对应于脱氢过程中能量最高点的结构形态。随后，通过对过渡态初猜结构的优化获得了精确的过渡态构型，并采用内禀反应坐标 (IRC) 算法对脱氢过程进行了全程追踪。最后通过对初末态结构和过渡态的单点能计算得到该尺寸下 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒。值得注意的是，本研究中所有初始脱氢能垒均以自由 H_2 分子和 $\text{Mg}_n\text{H}_{2n-2}$ 团簇的能量作为参考基准。经过计算得到的 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒随 Mg 原子数的变化趋势如图 4-4 所示。

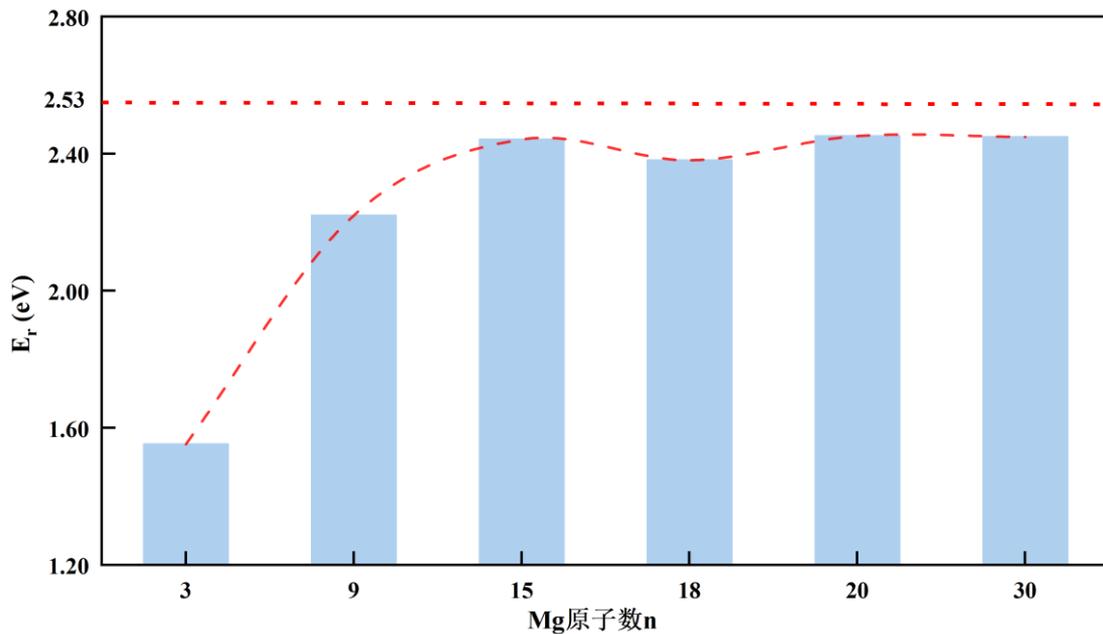


图 4-4 不同 Mg 原子数的 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒

从图 4-4 可知，对于 Mg_3H_6 团簇，其初始脱氢能垒很低，这表明此时 H_2 分子的脱除过程较为容易进行。当 Mg 原子数在 3 至 15 之间时，随着 Mg 原子数的增多， Mg_nH_{2n} 团簇的初始吸氢能垒逐渐增大。当 Mg 原子数在 15 至 18 之间时，随着 Mg 原子数的增多， Mg_nH_{2n} 团簇的初始吸氢能垒呈现小幅波动，但维持在较高

水平。当 Mg 原子数在大于 20 时, Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢能垒已趋于稳定, 说明较大团簇的脱氢行为逐渐接近块体材料的特性。这与 Wagemans 等人^[90]的研究趋势保持一致。从整体来看, 随着 Mg_nH_{2n} 团簇中 Mg 原子数的增大, 脱氢能垒呈现出明显的先上升后趋于稳定的变化趋势, 且 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒均低于块体材料的脱氢能垒 (2.53 eV)。这说明材料的纳米化是一种有效降低脱氢能垒、提升脱氢性能的策略。

因此, 根据 Mg_nH_{2n} 团簇初始脱氢能垒随 Mg 原子数的变化规律, 本研究将构建的 Mg_nH_{2n} 团簇分为了三个尺寸类型。其中, Mg 原子数 $2 \leq n \leq 15$ 为小尺寸团簇; Mg 原子数 $15 < n < 20$ 为中尺寸团簇; Mg 原子数 $n \geq 20$ 为大尺寸团簇。

4.2.2 逐步脱氢反应能垒研究

为了更好的揭示 Mg_nH_{2n} 团簇在连续脱氢过程中能垒大小以及反应过程中吸放热的变化趋势, 本研究选取 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇开展不同尺寸 Mg_nH_{2n} 团簇的逐步脱氢能垒与反应焓变的计算工作。

在计算过程中, 每一步仅从团簇表面脱除一对 H_2 分子, 且每一步骤的初始结构均设定为上一反应步骤经结构优化后的产物。其中, 脱氢位点选定为 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇结构中的 Mayer 键级强度最小的位置。每一脱氢步骤对应的 Mg_nH_{2n} 团簇的逐步脱氢能垒如图 4-5 所示。

根据图 4-5 的变化趋势可知, Mg_nH_{2n} 团簇随着脱氢反应的进行, 脱氢能垒呈现出波动下降的趋势。这表明随着氢的脱除, Mg_nH_{2n} 团簇结构的化学性质在不断调整, 导致后续脱氢过程的动力学难度降低。此外, 不同的 Mg_nH_{2n} 团簇结构, 脱氢能垒的波动幅度存在一定的差异, 说明 Mg_nH_{2n} 团簇的尺寸会影响团簇局部的电子结构及 Mg-H 键强度, 进而影响脱氢的动力学特性。

为了探究反应过程中吸放热的变化趋势, 本研究分别计算了 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇在每一个脱氢反应步骤中的反应焓变, 如图 4-6 所示。从图 4-6 可知, 反应过程的焓变则表现出较为复杂的波动趋势, 这表明在不同的脱氢步骤中 Mg_nH_{2n} 团簇的热力学稳定性并不均匀。

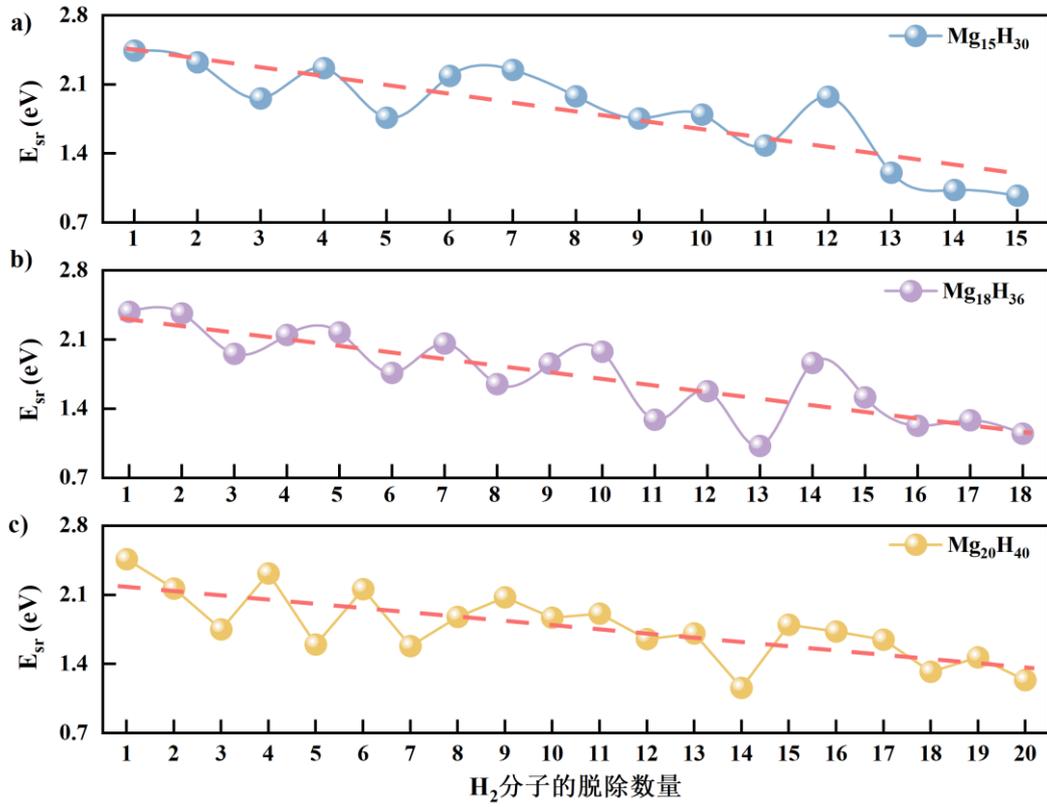


图 4-5 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的逐步脱氢能垒

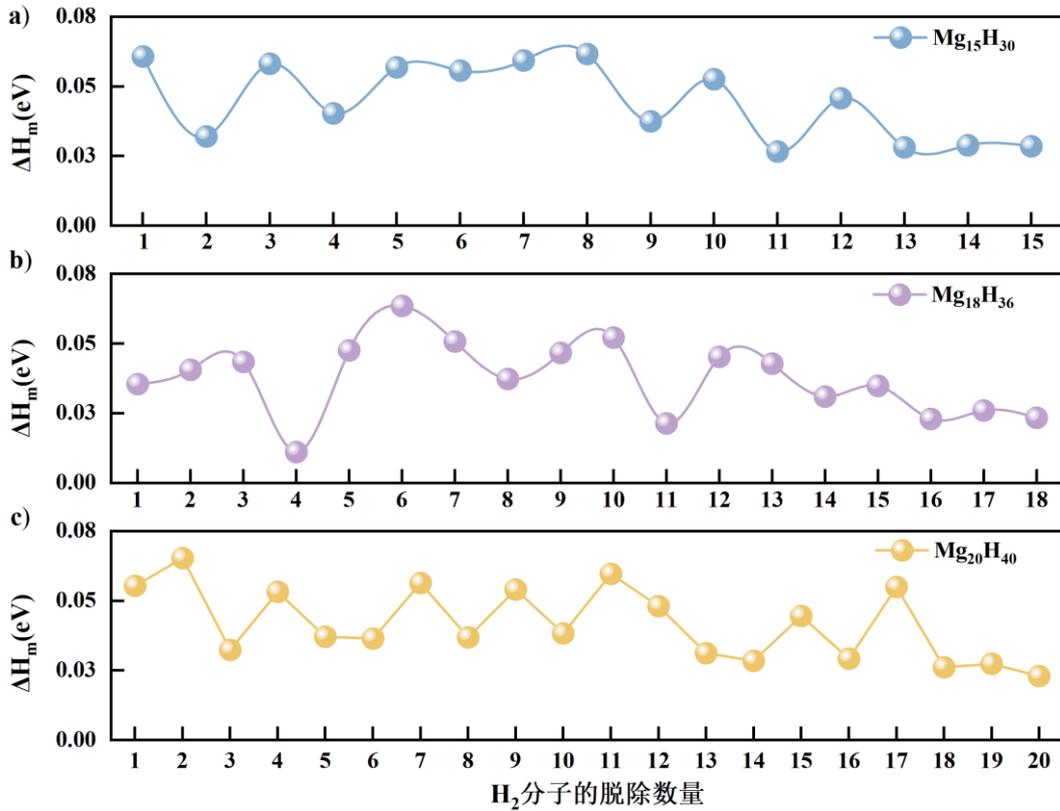


图 4-6 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的脱氢反应焓变

具体来说, 对于 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇, 从图 4-5 和图 4-6 可以清楚地观察到, 在脱氢的初期阶段, 当脱除的 H_2 分子数为 1 至 3 个时, $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇的脱氢能垒随 H_2 分子脱除数量的增加而逐步下降。在这一阶段, 反应焓变保持正值, 说明该反应过程呈现吸热特性。这是由于 Mg_nH_{2n} 团簇在脱氢过程中 Mg-H 键断裂需要吸收外界热量。随着脱氢反应的推进, 当脱除的 H_2 分子数为 3 至 7 个时, Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢能垒呈波动式上升, 但总体变化幅度较小, 而反应焓变也持续波动, 但该反应过程仍为吸热反应。当脱除的 H_2 分子数为 7 至 11 个时, 脱氢能垒持续下降, 此时反应焓变也逐渐降低。进入脱氢反应后期, 当脱除的 H_2 分子数为 12 至 15 个时, $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇的脱氢能垒先上升后下降并趋于稳定, 这表明随着 Mg_nH_{2n} 团簇中氢含量的减少, 反应逐渐变得更加稳定。然而, 反应焓变也逐渐降低。

对于 $\text{Mg}_{18}\text{H}_{36}$ 团簇, 当脱除的 H_2 分子数为 1 至 3 个时, $\text{Mg}_{18}\text{H}_{36}$ 团簇的脱氢能垒随 H_2 分子脱除数量的增多, 脱氢能垒略有上升。此时, 反应焓变为正值, 意味着该过程是一个吸热过程, 即反应过程中需要外部能量输入。随着脱氢反应的进行, 当脱除的 H_2 分子数为 3 至 13 个时, 脱氢能垒呈现波动式下降, 此时反应依然为正值且波动明显。进入后期阶段, 当脱除的 H_2 分子数为 14 至 18 个时, $\text{Mg}_{18}\text{H}_{36}$ 团簇的脱氢能垒先上升后下降并趋于稳定。而反应焓变则先下降后趋于稳定。

对于 $\text{Mg}_{20}\text{H}_{40}$ 团簇, 其脱氢过程同样表现出逐步降低的脱氢能垒。当脱除的 H_2 分子数为 1 至 3 个时, $\text{Mg}_{18}\text{H}_{36}$ 团簇的脱氢能垒随 H_2 分子脱除数量的增多, 脱氢能垒逐渐。随着脱氢反应的进行, 当脱除的 H_2 分子数为 3 至 9 个时, 脱氢能垒表现出一定的波动性, 但反应焓变始终保持正值。当脱除的 H_2 分子数为 10 至 14 个时, 脱氢能垒逐渐下降, 此时反应焓变先上升后下降且依然为正值, 这表明反应仍然是吸热过程。当脱除的 H_2 分子数为 15 至 20 个时, 脱氢能垒呈现先下降并趋于稳定的趋势, 表明反应变得更容易。此时反应焓变总体呈现下降趋势。

综上所述, 对于不同尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇在初始几个脱氢步骤中, 脱氢能垒普遍较高, 说明在反应初期团簇结构较为稳定, 需要较大的能量才能将 H 原子从团簇中脱除。随着反应的进行, 脱氢能垒逐步降低, 这表明 Mg_nH_{2n} 团簇内的 H 原子逐渐变得更容易脱附。而在热力学方面, 脱氢反应的焓变持续波动中且始终为正值,

这表明在整个脱氢过程中， Mg_nH_{2n} 团簇始终处于吸热状态。整个脱氢过程表现出多阶段性和非线性特征，反映了反应过程的复杂性以及能量转化的多样性。

4.3 氢原子迁移机制研究

4.3.1 H 原子空间分布特征分析

在金属氢化物储氢材料的研究领域，氢原子迁移行为的表征始终是制约材料性能优化的核心瓶颈。在 $Mg-H$ 团簇的脱氢过程中，氢原子需通过内部迁移至团簇表面以完成脱除。本研究基于 Mayer 键级分析对 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇中的 H 原子进行分层，如图 4-7 所示。为了更好的确定 H 原子的迁移位置，本研究 $Mg-H$ 键的键级强度将 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇的氢原子分为第一层和第二层。其中，粉色小球代表位于第一层的 H 原子，此时氢原子与镁原子键合较强， $Mg-H$ 键的键级强度为 0.7 ev 左右。青色小球代表位于第二层的 H 原子，此时氢原子与镁原子键合较弱， $Mg-H$ 键的键级强度为 0.35 ev 左右，内部氢原子与镁原子的结合较为松散。

根据图 4-7 可知，位于第一层的氢原子总数占据整个团簇的 73.3%，这表明 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇中 H 原子基本分布于团簇的表面，形成“氢壳”结构。这一发现表明在脱氢过程中，内部氢原子的迁移受外层“氢壳”的影响较大。因此，合理调整氢原子的分布结构，降低表层“氢壳”对内部 H 原子迁移的限制，将有助于提高材料的脱氢效率。

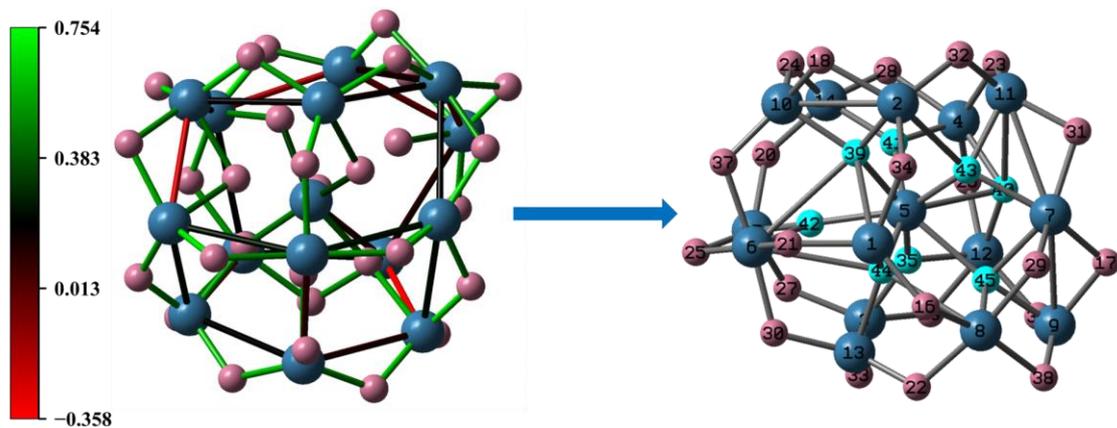


图 4-7 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇中 H 原子的分层分布示意图

4.3.2 H 原子的动态迁移机制

为了更好的了解团簇中氢脱除的反应过程，本次研究首先在 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇外侧第一层脱除 1 个 H_2 分子，然后其脱氢位点附近继续脱除第 2 个 H_2 分子。脱氢过程的 IRC 反应路径如图 4-8 所示，其中绿色小球为该反应过程中会发生脱除的两个 H 原子。

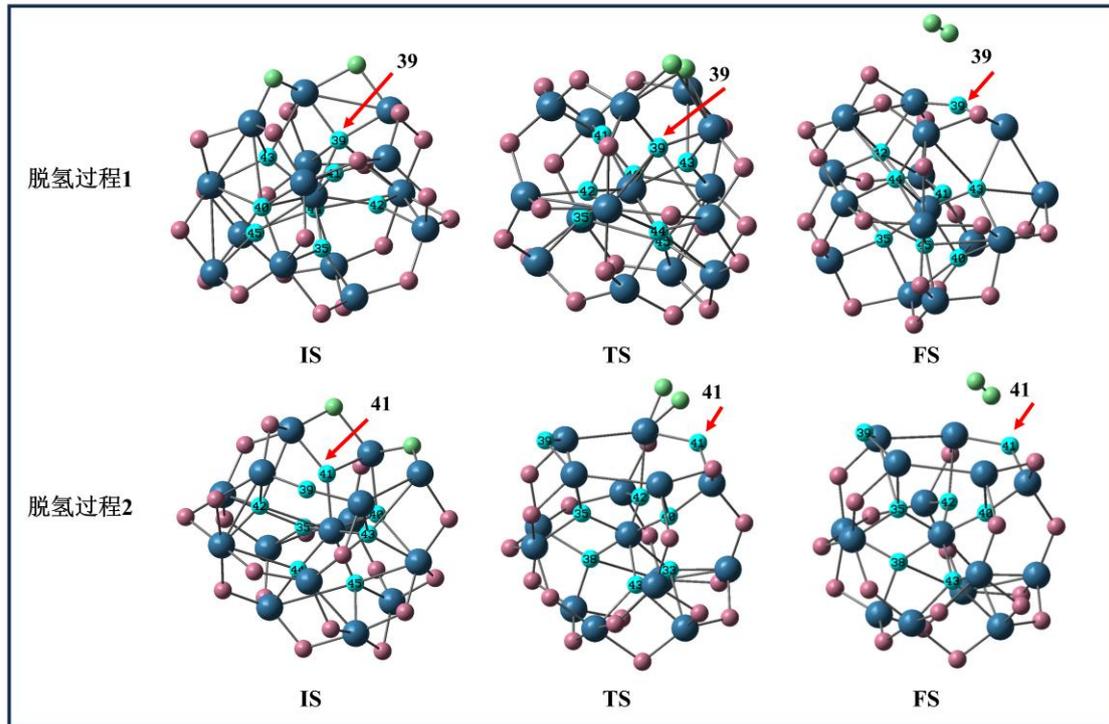


图 4-8 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇中 H 原子的脱附过程

在脱氢过程中，当第一层 H 原子优先脱除后，第二层的 H 原子会自发向第一层迁移以维持脱氢连续性。以脱氢过程 1 中 39 号 H 原子为例，当第一对 H 原子脱除后，39 号 H 原子会自发向 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇外侧的第一层迁移。类似地，在第二个脱氢过程中，当第二对 H 原子被脱除后，位于第二层的 H 原子（41 号 H 原子）会逐步迁移至第一层以形成动态递补机制。

在研究过程中本研究还发现 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 团簇内部 H 原子的脱除过程可以分为两个步骤：（1）H 原子从第二层迁移至与团簇的第一层位置；（2）H 原子从第一层的位置断键脱除形成 H_2 分子。本研究按照“由表及里”的顺序优先脱除第一层氢，直至脱除完毕后再脱除第二层氢原子。以 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 脱除第 13 个 H_2 分子的过程为

例，反应过程如图 4-9 所示。在步骤 1 中，19 号 H 原子从团簇的内部逐渐迁移至团簇的最外层。在步骤 2 中，17 号与 19 号 H 原子从团簇的外侧逐渐脱离并形成 H₂ 分子。步骤 1 和步骤 2 共同完成团簇内部一对 H 原子的整个脱氢过程。

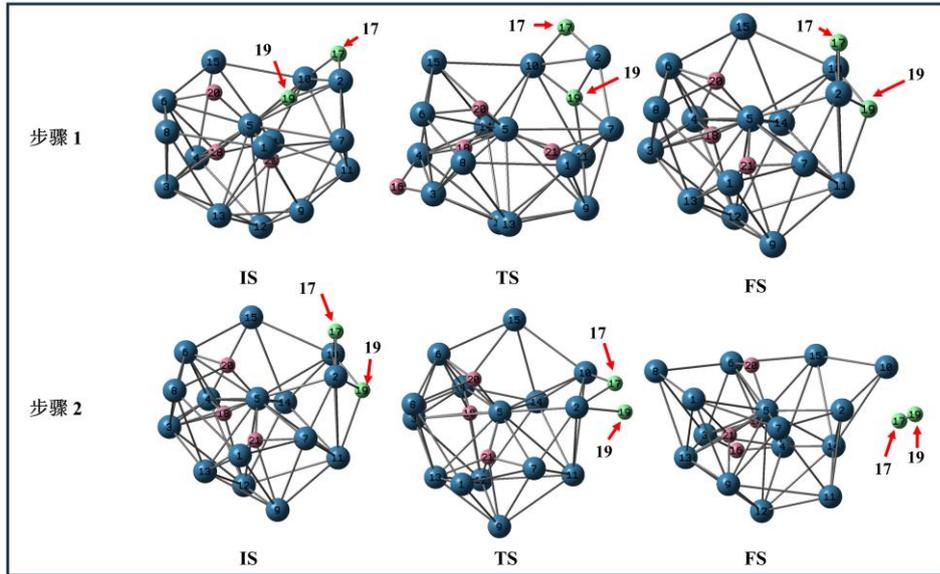


图 4-9 Mg₁₅H₃₀ 团簇第 13 个 H₂ 分子的脱附过程

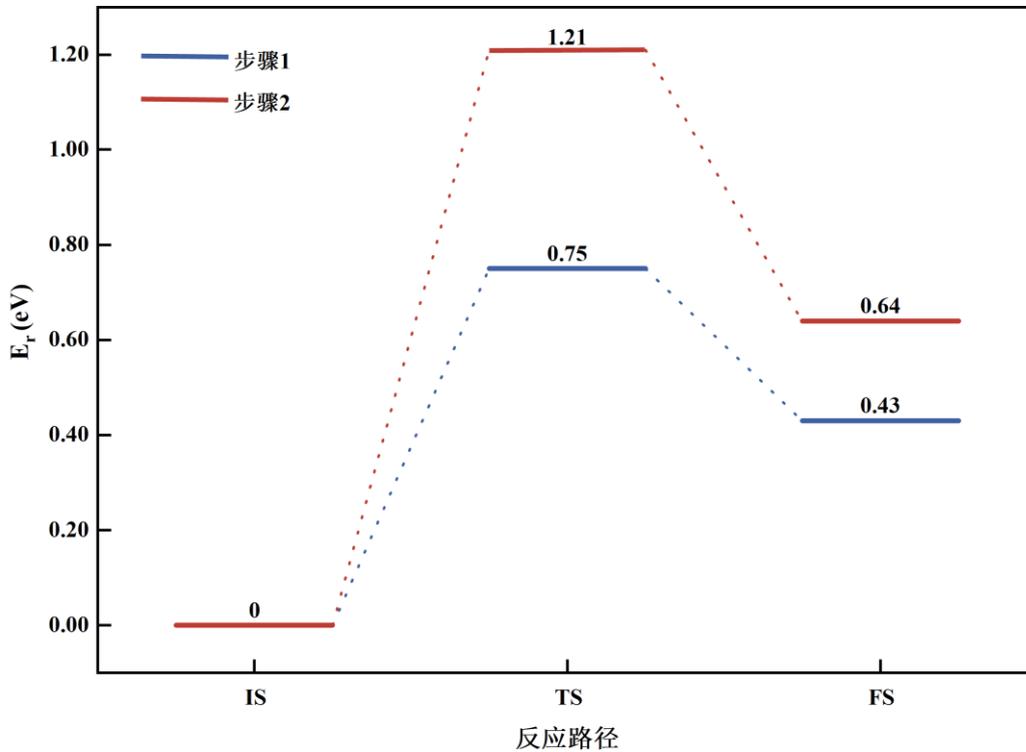


图 4-10 Mg₁₅H₃₀ 团簇第 13 个 H₂ 分子的脱附反应能垒

此外，在 Mg₁₅H₃₀ 团簇脱除第 13 个 H₂ 分子的过程中，步骤 1 反应过程中的脱

氢能垒为 0.75 eV，步骤 2 反应过程中的脱氢能垒为 1.21 eV。具体反应能垒如图 4-10 所示。这表明，脱氢反应的决速步为 H 原子在表面的断键脱附过程，而非内部的迁移过程。

基于此研究结果可推断脱氢过程整体表现为迁移能垒小于脱附能垒，因此优化表面氢的断键脱除路径是提升储氢材料性能的关键策略。这一发现为优化镁基储氢材料的动力学性能提供了理论依据。

4.4 MgH₂ 团簇的初始脱氢温度研究

根据以上研究发现，当 Mg_nH_{2n} 团簇中 Mg 原子数 n 增大时，团簇的脱氢能垒会随之增大。当 Mg 原子数 n 增加到一定值时，Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢能垒将逐渐趋于稳定。这意味团簇的尺寸大小对脱氢动力学性能影响显著。但在脱氢过程中，温度和压力也会对脱氢快慢有一定影响。Ádám Révész 和 Marcell Gajdics^[84]研究了镁储放氢反应中压力对温度依赖性，结果表明在气压 P=1 bar 时，MgH₂ 材料要想解吸出 H₂ 分子，须加热到 550 K。当 P=10 bar 时，则需要 640 K 以上的温度。因此，由于 Mg-H 键的高稳定性，镁的加氢/脱氢过程只能在高温下进行。

目前在提升材料热力学性能的同时，而不造成储氢容量损失的一个解决方案是减少晶粒尺寸到纳米尺度。因此，为了探究温度和压力对 MgH₂ 团簇初始脱氢温度的影响，本研究使用 Shermo 软件计算了不同压力和温度下的 H₂ 分子的焓熵值，如表 4-2 所示。

表 4-2 不同压力和温度 H₂ 分子的焓熵值

T(K)	0.1 MPa		0.5 MPa		1 MPa		1.5 MPa	
	H (eV)	S (J/mol·K ⁻¹)	H (eV)	S (J/mol·K ⁻¹)	H (eV)	S (J/mol·K ⁻¹)	H (eV)	S (J/mol·K ⁻¹)
100	-31.65	98.93	-31.65	85.54	-31.65	79.77	-31.65	76.40
200	-31.62	119.11	-31.62	105.73	-31.62	99.96	-31.62	96.59
298.15	-31.59	130.74	-31.59	117.35	-31.59	111.58	-31.50	108.21
300	-31.59	130.92	-31.59	117.53	-31.59	111.76	-31.59	108.39
400	-31.56	139.30	-31.56	125.91	-31.56	120.14	-31.56	116.77
500	-31.53	145.80	-31.53	132.41	-31.53	126.64	-31.53	123.27

本研究采用公式(2-31)和公式(2-32)计算了 Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇在压力分别为 0.1 MPa、0.5 MPa、1 MPa 和 1.5 MPa 时，团簇在不同温度下的相对能量，如图 4-11 所示。理论计算认为，在固定压力下，随着温度的升高，相对能量会越来越大，当相对能量由负数增长到 0 eV 时，所对应的温度即为此结构的初始脱氢温度。

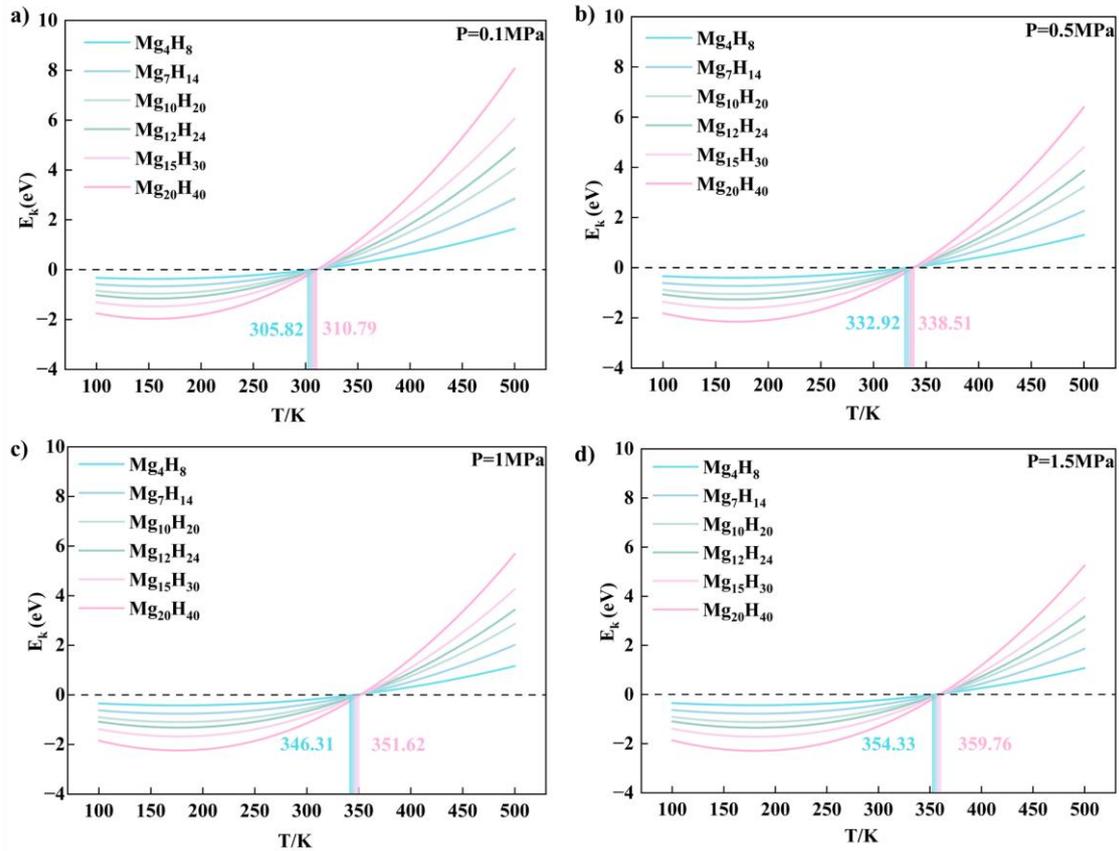


图 4-11 不同尺寸 Mg_nH_{2n} 团簇相对能量随温度的变化规律

从图 4-11 中可以看出，在不同压力条件下， Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢温度有所变化。在压力 $P=0.1$ MPa 时，各尺寸团簇的初始脱氢温度整体较低， Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的初始脱氢温度分别在 305.82 K、308.14 K、309.41 K、309.95 K、310.24 K 和 310.79 K 开始脱氢。在压力 $P=0.5$ MPa 时，初始脱氢温度有所上升， Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的初始脱氢温度分别在 332.91 K、335.51 K、336.42 K、336.81 K、337.45 K 和 338.51 K 开始脱氢。在压力 $P=1$ MPa 时，初始脱氢温度进一步升高， Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的初始脱氢温度分别在 346.13 K、348.54

K、349.12 K、349.88 K、351.10 K 和 351.62 K 开始脱氢。在压力 $P=1.5$ MPa 时，初始脱氢温度最高， Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇的初始脱氢温度分别在 354.33 K、356.14 K、357.47 K、357.96 K、359.20 K 和 359.76 K 开始脱氢。因此，随着压力的增加， Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢温度升高，这表明较高压力下，氢更加难以脱离。

此外，通过进一步分析不同尺寸 Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢行为可以发现，较小的团簇（如 Mg_3H_6 和 Mg_9H_{18} 团簇）相比较大的团簇（如 $Mg_{20}H_{40}$ 和 $Mg_{30}H_{60}$ 团簇）在相同压力下的初始脱氢温度较低。这与团簇的尺寸效应和结构稳定性有关。较小的团簇 Mg-H 键的强度较低，使得脱氢过程更容易发生。而较大的团簇 Mg-H 键的键强更强，则需要更高的温度才能克服氢键断裂的能量障碍。

综上所述， Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢行为受压力和团簇尺寸的影响显著。对于同一尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇，压力越高，初始脱氢温度越高。而当压力一定时，团簇尺寸越大，初始脱氢温度也随之增加，说明较大团簇的结构更稳定，氢脱附较困难。

4.5 Mg_nH_{2n} 团簇的 Mayer 键级分析

为了揭示前文对 Mg_nH_{2n} 团簇研究变化规律的内在机制，本研究选取了 Mg_3H_6 、 Mg_9H_{18} 、 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 、 $Mg_{20}H_{40}$ 和 $Mg_{30}H_{60}$ 团簇几个不同尺寸的团簇采用 Multiwfn 计算了 Mayer 键级，以分析 Mg_nH_{2n} 团簇的键级强度，如图 4-12 所示。

Mayer 键级是通过量子化学计算产生的波函数计算的^[91]。从物理意义上，Mayer 键级可以理解为原子间共享的电子对数，因此对于单/双/三重键，由于基本上是共享一/两/三对电子，Mayer 键级应比较接近 1.0/2.0/3.0，而没有或几乎没有成键的原子间 Mayer 键级应当很接近 0。按照一般的化学观念来说，Mg 原子的核外电子排布是 $1s^22s^22p^63s^2$ ，容易失去两个电子形成 Mg^{2+} 离子；而 H 原子的核外电子排布是 $1s^1$ ，倾向于获得一个电子形成 H 离子，两者通过电子转移形成离子键，结合成离子晶体结构，应该没有共享电子，Mayer 键级似乎应该接近于 0。但实际中 Mayer 键级对共价性的程度区分度往往不高，离子性很高的键也可能键级不接近 0。因此，Mayer 键级只要明显大于 0，就可以算存在化学键。

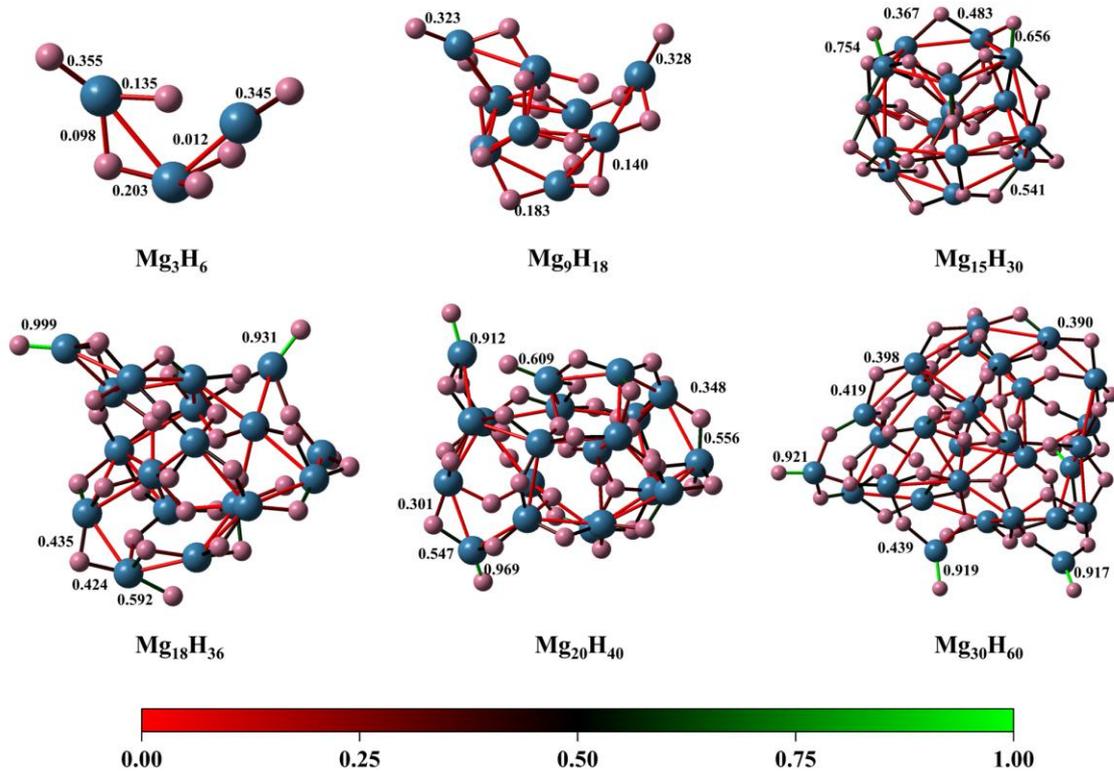


图 4-12 Mg_nH_{2n} 团簇的 Mayer 键级强度

从图 4-12 可以看出，对于 Mg₃H₆ 和 Mg₉H₁₈ 团簇中 Mg-H 键和 Mg-Mg 键的键强较弱，其 Mayer 键级强度在 0-0.35 之间。对于 Mg₁₅H₃₀ 团簇，Mg-H 键的键级在 0.35-0.754 之间，且团簇外侧 Mg-H 键的键级相比内部的键级要高。对于 Mg₁₈H₃₆、Mg₂₀H₄₀ 和 Mg₃₀H₆₀ 团簇，Mg-H 键的键级在 0.35-0.999 之间，且团簇外侧 Mg-H 键的键级相比内部的键级要高。因此，随着团簇尺寸的增大，Mg_nH_{2n} 团簇中 Mg-H 键的键级强度范围逐渐增大，且团簇内部 Mg-H 键的键级强度比团簇外侧低。

4.6 本章小结

本章采用 DFT 计算系统研究了 Mg_nH_{2n} 团簇 ($n=2-30$) 的脱氢过程，为理解镁基储氢材料的微观脱氢机理提供了理论框架。本研究首先通过全局结构搜索，对不同尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇模型进行结构优化与能量计算，揭示了 Mg_nH_{2n} 团簇的稳定构型随尺寸变化的规律；其次，分别计算了不同尺寸下 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒以及 Mg₁₅H₃₀、Mg₁₈H₃₆ 和 Mg₂₀H₄₀ 团簇在连续脱氢反应过程中的逐步脱氢能垒和反应焓变。同时，根据 Mayer 键级强度将 Mg₁₅H₃₀ 团簇的氢原子分为内外两层，

以研究 H 原子在团簇中迁移能垒与脱附能垒的关系。然后,研究了 Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇在不同压力条件下相对能量随尺寸的变化规律,并得出不同压力情况下各尺寸团簇的初始脱氢温度。最后,本研究针对 Mg_3H_6 、 Mg_9H_{18} 、 $Mg_{15}H_{30}$ 、 $Mg_{18}H_{36}$ 、 $Mg_{20}H_{40}$ 和 $Mg_{30}H_{60}$ 团簇进行了 Mayer 键级分析,通过分析各 Mg_nH_{2n} 团簇的键级强度,以揭示前文 Mg_nH_{2n} 团簇放氢性能研究的内在机制。本章主要结论如下:

(1) 随着团簇尺寸的增大, Mg_nH_{2n} 团簇的稳定性逐渐升高。研究发现, Mg_nH_{2n} 团簇中的 H 原子大多分布于团簇的表面,形成“氢壳”结构。

(2) Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒随团簇尺寸的增大呈先上升后趋于稳定的趋势,但均低于块体 MgH_2 材料的脱氢能垒 (2.53eV)。

(3) 在连续放氢过程中, Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢能垒呈现“初期高能垒、后期渐降”的趋势并且整体脱氢过程为吸热反应,焓值波动显著。

(4) 在脱氢过程中 Mg_nH_{2n} 团簇内部 H 原子的迁移能垒远小于其脱附能垒,且表面 H_2 的断键脱附是 Mg_nH_{2n} 团簇完成脱氢过程的决速步。

(5) Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢行为受压力和团簇尺寸的影响显著。对于同一尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇,压力越高,初始脱氢温度越高。而当压力一定时, Mg_nH_{2n} 团簇尺寸越大,初始脱氢温度也随之增加。

(6) 随着团簇尺寸的增大, Mg_nH_{2n} 团簇中 Mg-H 键的键级强度范围逐渐增大且团簇内部 Mg-H 键的键级强度比团簇外侧低。

第5章 La 掺杂对 MgH_2 储放氢性能的影响对比分析

研究表明，镁存在氢吸收/解吸动力学缓慢和脱氢温度高的问题，这限制了其在实际应用中的广泛使用。因此，研究者们不断寻求优化其性能的方法。近年来的研究表明，在镁基材料中加入稀土金属元素可有效改善其吸/放氢动力学和热力学。现研究已证实稀土金属镧(La)的添加对 MgH_2 材料的储放氢性能具有明显的改善作用，但其微观作用机制目前仍不明确。

本章将基于前两章对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇储放氢反应过程和尺寸效应的研究基础上，进一步探讨 La 元素的掺杂对 MgH_2 团簇几何和电子结构的影响以及在储放氢过程中各反应步骤的变化。通过与前两章研究的对比，从微观层面揭示 La 元素增强 MgH_2 团簇储放氢性能的内在机制，为优化镁基材料储氢性能提供更深入的理论依据。

5.1 模型设计与结构特征分析

在催化剂掺杂中，La 原子的掺杂浓度、几何占位以及掺杂方式等都对 MgH_2 材料的储氢性能具有显著影响。由于 MgH_2 团簇表面形状不规则，本次研究选择在选取的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇中只掺杂一个 La 原子，以便于与前期储氢反应能垒的理论计算结果形成有效对比。此外，因为 La 为稀土金属，原子半径比较大(2.74Å)，因此其掺杂位置可能改变 MgH_2 团簇的几何结构，从而对掺杂前后的能垒对比产生较大干扰。为了降低 La 掺杂对团簇构型的影响，本研究采用体心原子替代策略来实现 La 元素对 Mg_n 团簇的掺杂，即将 La 原子尽可能嵌入 Mg_n 团簇的几何中心。而对 Mg_nH_{2n} 的掺杂则采用表面原子替代策略来实现，即确保 La 原子占据 Mg_nH_{2n} 团簇的边缘位点。这一策略可以保证掺杂前后团簇的几何结构和原子数目保持不变，以达到控制变量的效果。

根据前文 Mg_n 团簇初始吸氢能垒随 Mg 原子数的尺寸效应研究可知，当 Mg_n 团簇中的 Mg 原子数大于 35 时， Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸氢能垒趋于稳定。因此，为了更好的揭示 La 的掺杂对 Mg_n 团簇结构和吸氢性能的影响，本研究在中小尺寸

类型的 Mg_n 团簇中选取了 Mg_4 、 Mg_7 、 Mg_{10} 、 Mg_{12} 、 Mg_{13} 、 Mg_{15} 、 Mg_{17} 和 Mg_{20} 团簇，通过体心原子替代的方式用一个 La 原子替换团簇中的一个 Mg 原子，从而形成对应的 Mg_3La 、 Mg_6La 、 Mg_9La 、 $Mg_{11}La$ 、 $Mg_{12}La$ 、 $Mg_{14}La$ 、 $Mg_{16}La$ 和 $Mg_{19}La$ 团簇。同理，根据前文 Mg_nH_{2n} 团簇初始脱氢能垒随 Mg 原子数的尺寸效应研究可知，当 Mg_nH_{2n} 团簇中的 Mg 原子数大于 20 时， Mg_nH_{2n} 团簇对 H_2 分子的脱氢能垒趋于稳定。因此，为了更好的揭示 La 的掺杂对 Mg_nH_{2n} 团簇结构和脱氢性能的影响，本研究在中小尺寸类型 Mg_nH_{2n} 团簇中选取 Mg_4H_8 、 Mg_7H_{14} 、 $Mg_{10}H_{20}$ 、 $Mg_{12}H_{24}$ 、 $Mg_{15}H_{30}$ 和 $Mg_{20}H_{40}$ 团簇，通过表面原子替代的方式用一个 La 原子替换团簇中的一个 Mg 原子，从而形成对应的 Mg_3LaH_8 、 Mg_6LaH_{14} 、 Mg_9LaH_{20} 、 $Mg_{11}LaH_{24}$ 、 $Mg_{14}LaH_{30}$ 和 $Mg_{19}LaH_{40}$ 团簇。

在采用以上方式对选取的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇进行替换掺杂后，本研究借助 Gaussian 软件对掺杂后的团簇结构进行了理论计算。首先，在 B3LYP/def2-SVP 水平下对掺杂团簇的结构进行优化，以初步确定掺杂团簇的稳定几何结构，为后续更精确的计算奠定基础。随后，为了获得更准确的能量信息，本研究在 B3LYP/def2-tzvp 水平下对优化后的结构进行单点能计算。在计算过程中采用 Grimme 的 D3 色散校正技术。经优化计算得到的 $Mg_{n-1}La$ 和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 的基态结构如图 5-1 和图 5-2 所示，其中蓝色小球为 Mg 原子，红色小球为 La 原子，粉色小球为 H 原子。

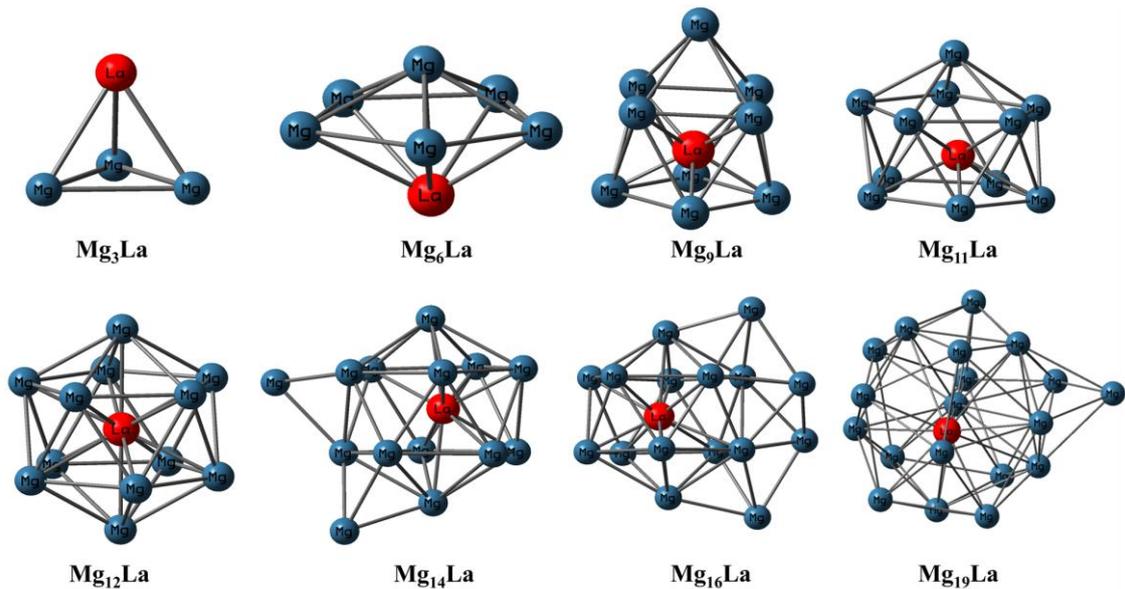


图 5-1 在 B3LYP-D3/def2-SVP 水平上优化的 $Mg_{n-1}La$ 团簇几何结构

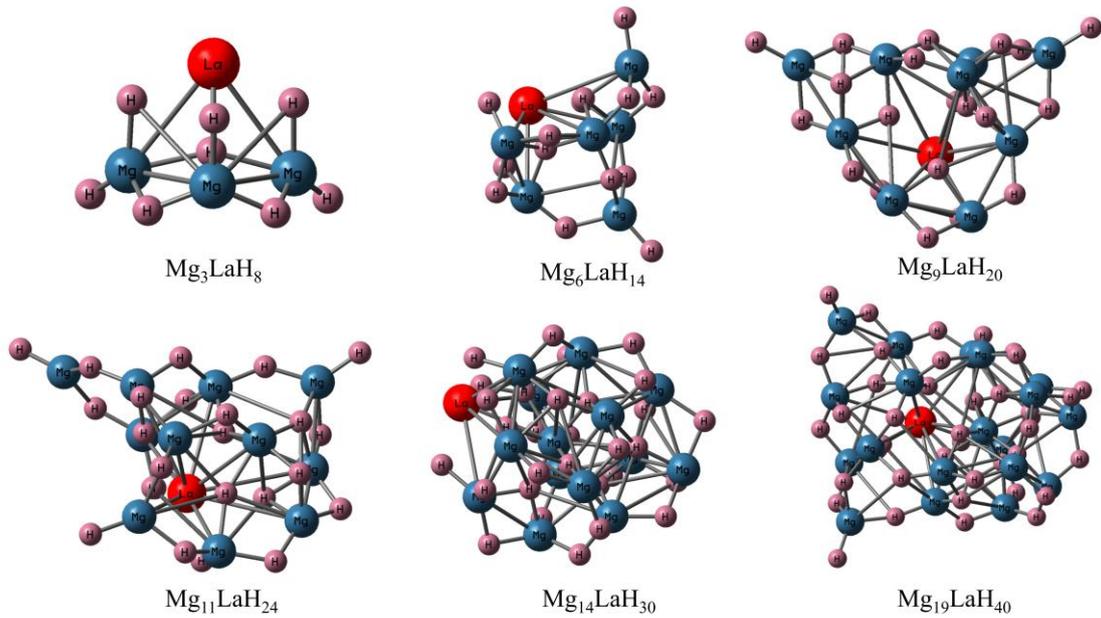


图 5-2 在 B3LYP-D3/def2-SVP 水平上优化的 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇几何结构

为了探究 $Mg_{n-1}La$ 团簇的稳定性，本研究同样计算了该团簇的最大原子间距。通过 DFT 计算得到的 $Mg_{n-1}La$ 团簇的单点能及最大原子间距见表 5-1。研究发现，随着 $Mg_{n-1}La$ 团簇中 Mg 原子数的增加， $Mg_{n-1}La$ 团簇的单点能逐渐降低，结构变得更加稳定。此外，与掺杂前的 Mg_n 团簇相比，掺杂后对应的 $Mg_{n-1}La$ 团簇单点能较高，这表明纯 Mg_n 团簇在掺入一个 La 原子之后团簇的稳定性会下降，反应活性变高。

表 5-1 不同尺寸 $Mg_{n-1}La$ 团簇的单点能及最大原子间距

$Mg_{n-1}La$ 团簇	单点能 (a.u.)	最大原子间距 (nm)
Mg_3La	-631.819	0.361
Mg_6La	-1232.167	0.663
Mg_9La	-1832.523	0.712
$Mg_{11}La$	-2232.753	0.768
$Mg_{12}La$	-2432.872	0.755
$Mg_{14}La$	-2833.105	0.931
$Mg_{16}La$	-3233.348	0.946
$Mg_{19}La$	-3833.712	1.126

同样，本研究依然计算了 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的最大原子间距。从表 5-2 可以看出，掺杂后的 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇与掺杂前对应的 Mg_nH_{2n} 团簇相比单点能较高，说明在 La 掺杂后 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇内电子密度重新分布，从而改变团簇的化学性质，使得 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇稳定性降低，活性变高。掺杂后的 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的单点能及最大原子间距如表 5-2 所示。此外，为了更好的描述 $Mg_{n-1}La$ 和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的吸氢性能随尺寸的变化关系，本章研究过程中所述尺寸大小仍为该团簇中所包含的 Mg 的原子数。

表 5-2 不同尺寸 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的单点能及最大原子间距

$Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇	单点能 (a.u.)	最大原子间距 (nm)
Mg_3LaH_8	-636.694	0.592
Mg_6LaH_{14}	-1240.693	0.834
Mg_9LaH_{20}	-1844.685	1.041
$Mg_{11}LaH_{24}$	-2247.349	1.213
$Mg_{14}LaH_{30}$	-2848.429	1.242
$Mg_{19}LaH_{40}$	-3858.070	1.270

5.2 La 掺杂对储放氢动力学的影响

5.2.1 H 原子吸附特性的影响

为深入揭示 La 原子的掺杂对氢吸附过程的微观作用机制，本研究对比了 Mg_n 和 $Mg_{n-1}La$ 团簇的吸氢性能。鉴于 H_2 分子与 Mg_n 团簇间的物理吸附作用较弱，对吸氢过程的影响可直接忽略。而 H 原子与 Mg_n 团簇的为化学吸附，涉及化学键的生成，因此本研究首先计算了 $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附能，并与掺杂前 Mg_n 团簇的吸附能进行对比，对比结果如图 5-3 所示。

从图 5-3 可知，对于 $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附能，当 Mg 原子数 n 为 4、7、10 和 12 时， $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附能随 Mg 原子数的增加而逐渐降低（从 -2.79 eV 降低至 -2.05 eV）。当 Mg 原子数 n 为 12、13 和 15 时， $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附能随 Mg 原子数 n 的增加而逐渐上升（从 -2.05 eV 上升至 -2.67 eV）。

当 Mg 原子数 n 为 17 时, 吸附能降至 -2.17 eV。当 Mg 原子数 n 为 20 时, $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附能增至 -2.32 eV。所以 $Mg_{n-1}La$ 团簇与 H 原子之间依然是化学吸附作用且团簇的尺寸大小严重影响了 $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附作用。此外, 从图 5-3 的对比结果可知, La 原子的掺杂可以显著提高 Mg_n 团簇对 H 原子的吸附作用。

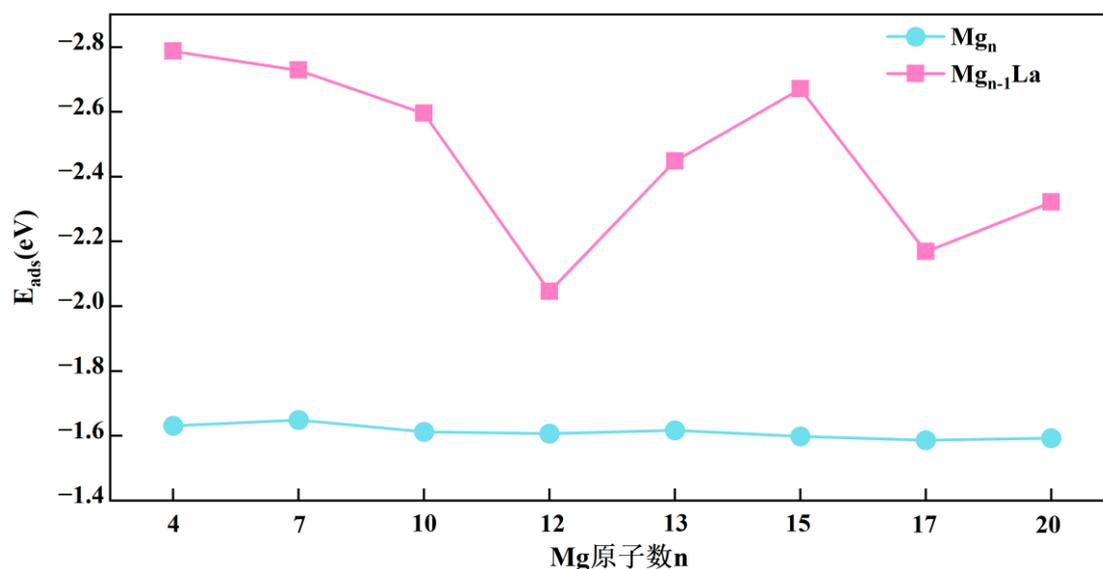


图 5-3 Mg_n 和 $Mg_{n-1}La$ 团簇对 H 原子的吸附能

5.2.2 La 掺杂对吸氢反应势垒的影响

为了更好的揭示 La 掺杂对 Mg_n 团簇连续吸氢过程中吸氢能垒以及吸放热的影响, 本研究从中尺寸团簇中选取 $Mg_{14}La$ 团簇开展逐步吸氢能垒与反应焓变的计算工作。在计算过程中, 每次仅在团簇表面吸附一对 H_2 分子且每一步骤的初始结构均设定为上一反应步骤产物的优化构型。在进行吸附时, 吸氢位点会优先选取团簇表面静电势极小点进行 H_2 分子的吸附。图 5-4 与图 5-5 分别展示了 Mg_{15} 与 $Mg_{14}La$ 团簇在连续吸氢过程中吸氢能垒及反应焓变的对比结果。

从图 5-4 和图 5-5 可知, 当吸附的 H_2 分子个数在 1 至 3 个之间时, $Mg_{14}La$ 团簇的吸氢能垒维持相对稳定 ($E_{sa} \approx 1.45$ eV), 此时反应焓变为正值, 表明该阶段为吸热过程。当吸附的 H_2 分子个数在 3 至 6 个之间时, $Mg_{14}La$ 团簇吸氢能垒明显下降, 反应焓变由正值转负值, 反应从吸热转为放热。当吸附的 H_2 分子个数在 6 至 9 个之间时, $Mg_{14}La$ 团簇吸氢能垒明显上升至 1.19 eV, 反应焓变仍为负值, 反应

持续释放热量。当吸附的 H_2 分子个数大于 9 时， $Mg_{14}La$ 团簇吸氢能垒逐渐降低并趋于稳定，此时反应焓变呈现单调递减趋势，反应继续放热。总之，随着 H_2 分子吸附个数的增加， $Mg_{14}La$ 团簇的吸氢能垒呈现先下降后上升之后下降并趋于稳定的演化趋势，而反应的热力学性质则经历先吸热后持续放热的转变过程。

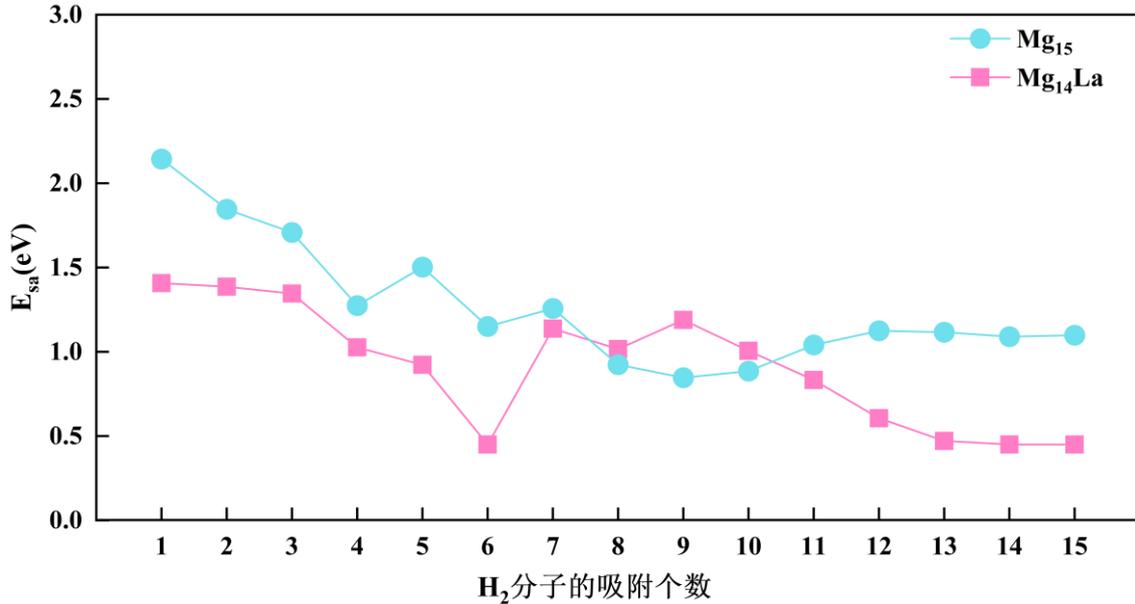


图 5-4 Mg_{15} 与 $Mg_{14}La$ 团簇的逐步吸氢能垒对比图

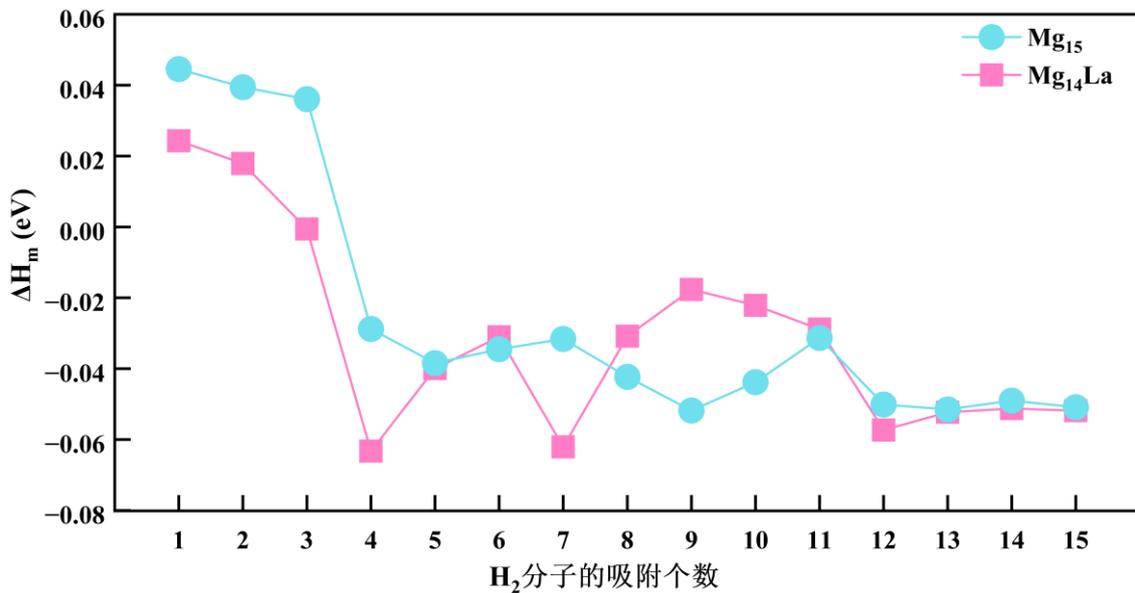


图 5-5 Mg_{15} 与 $Mg_{14}La$ 团簇的连续反应焓变对比图

此外，通过将 La 掺杂前后 Mg_{15} 与 $Mg_{14}La$ 团簇的逐步吸氢能垒对比发现 La 掺杂可以明显降低 Mg_{15} 团簇对 H_2 分子的吸氢能垒。当吸附的 H_2 分子个数在 1 至

6 之间时, Mg_{14}La 团簇的吸氢能垒与 Mg_{15} 团簇相比明显降低 (约 0.25-0.7 eV)。当吸附的 H_2 分子个数在 7 至 10 之间时, Mg_{14}La 团簇的吸氢能垒与 Mg_{15} 团簇相比略有升高 (约 0.1-0.3 eV)。当吸附的 H_2 分子个数在 10 至 15 之间时, Mg_{14}La 团簇的吸氢能垒与 Mg_{15} 团簇相比大幅降低, 最高降低了 0.65 eV。在反应热力学方面, 当吸附的 H_2 分子个数小于 3 时, 掺杂体系的吸热效应被显著抑制。当吸附的 H_2 分子个数在 3 至 7 之间时, Mg_{14}La 团簇与 Mg_{15} 团簇相比其放热量较大。当吸附的 H_2 分子个数在 8 至 10 之间时, Mg_{14}La 团簇与 Mg_{15} 团簇相比其放热量较小。当吸附的 H_2 分子个数大于 11 时, 两者的放热量相差不大。

综上所述, La 的掺杂可以提高 Mg_n 团簇的吸氢动力性能。同时在热力学方面, La 的掺杂可以在吸氢早期降低团簇从外界的吸热量, 从而降低储氢过程中的能耗。

5.2.3 La 掺杂对脱氢反应势垒的影响

本研究选取 $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ 团簇开展逐步脱氢能垒与反应焓变的计算工作, 以揭示 La 掺杂对 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢过程中脱氢能垒以及反应过程中吸放热的影响机制。

在计算过程中, 每一步仅从团簇表面脱除一对 H_2 分子且每一步骤的初始结构均设定为上一反应步骤产物的优化构型。其中, 脱氢位点选定为 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 结构中的 Mayer 键级强度最小的位置。图 5-6 与图 5-7 分别展示了 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 与 $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ 团簇在逐步脱氢过程中的能垒及反应焓变的对比结果。

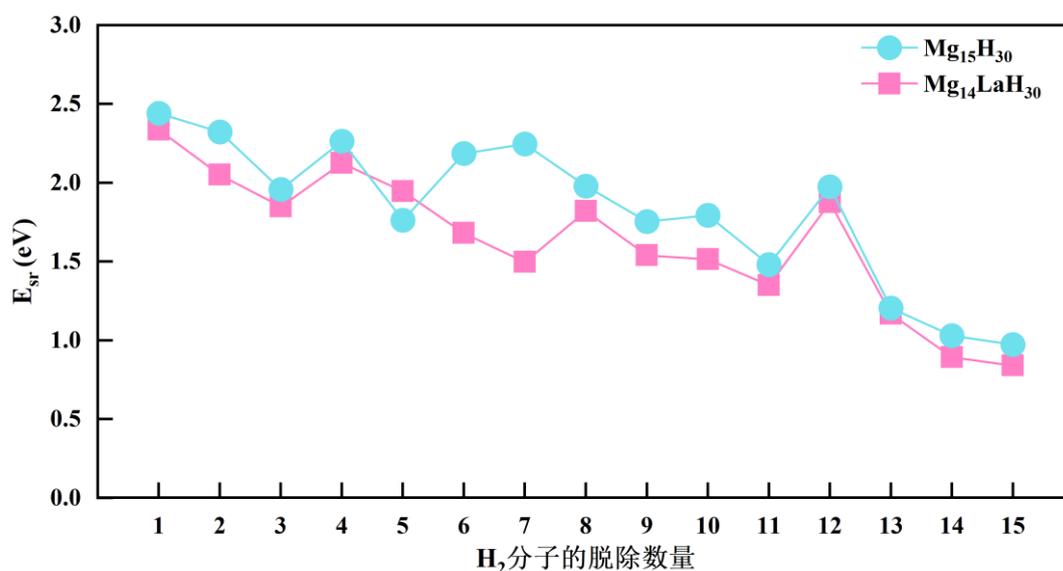


图 5-6 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 与 $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ 团簇的逐步脱氢能垒对比图

从图 5-6 可知，当脱除的 H_2 分子个数在 1 至 3 之间时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢能垒较高且下降趋势明显。当脱除的 H_2 分子个数在 4 至 11 之间时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢能垒波动式下降，La 掺杂的影响逐渐显著。此时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢能垒明显低于 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇。当脱除的 H_2 分子个数在 12 至 15 之间时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢能垒呈下降趋势且掺杂后 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢能垒略低于掺杂前 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇的脱氢能垒。从整体上看， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢能垒随 H_2 分子脱除数量的增加呈明显的降低趋势且 La 原子的掺杂可以有效降低 $Mg_{15}H_{30}$ 的脱氢能垒。

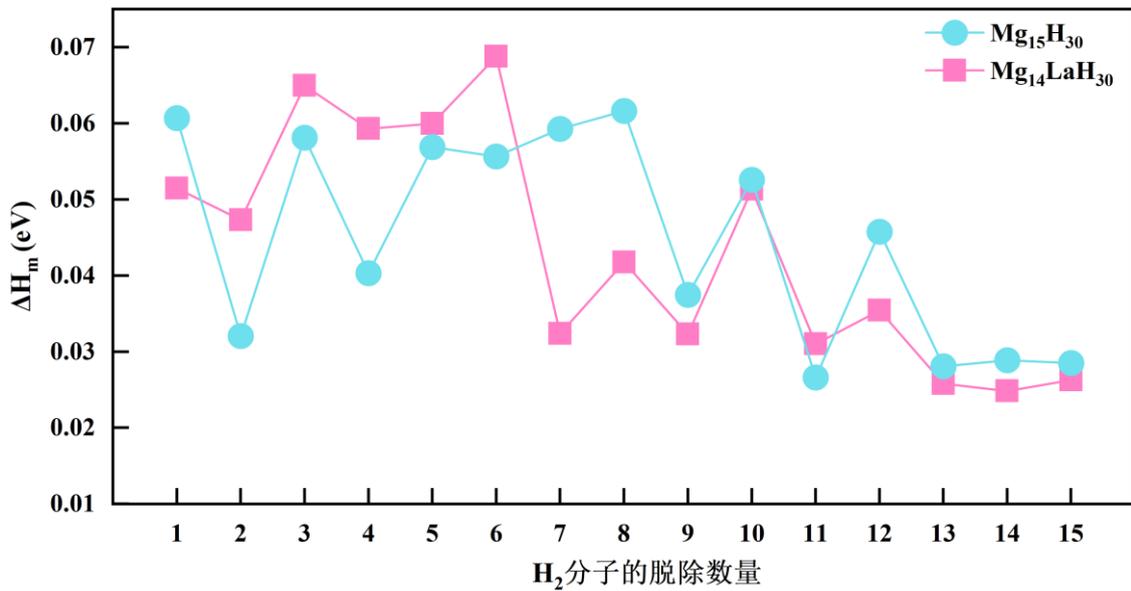


图 5-7 $Mg_{15}H_{30}$ 与 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的连续脱氢反应焓变对比图

从图 5-7 可知， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢反应焓变均为正值，这意味着反应过程为明显的持续吸热反应。此外，当脱除第一个 H_2 分子时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢反应焓变明显低于 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇。当脱除的 H_2 分子个数在 2 至 6 之间时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢反应焓变逐渐上升且始终高于 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇。这说明随着 H_2 分子的释放， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇内部结构发生变化导致吸热量增高。当脱除的 H_2 分子个数大于 6 时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢反应焓变先持续波动后趋于稳定且反应焓变明显低于 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇。从整体上看， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的脱氢反应焓变表现出先上升后下降并趋于稳定的趋势且 La 原子的掺杂可以有效降低 $Mg_{15}H_{30}$ 的脱氢反应的吸热量。

综上所述，La 的掺杂不仅可以降低 Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢能垒，还可以降低脱氢反应的吸热量。这意味着在纳米 MgH_2 材料中掺杂 La 元素可以在放氢循环过程中

以更低的能耗运行，极大地提升了储氢系统的能量利用效率和实用性。

5.3 La 掺杂对初始脱氢温度的影响

为了揭示 La 掺杂对 Mg_nH_{2n} 团簇热力学性能的影响，本研究采用公式(2-31)和公式(2-32)计算了 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇在压力分别为 0.1 MPa、0.5 MPa、1 MPa 和 1.5 MPa 时，团簇在不同温度下的相对能量，如图 5-8 所示。

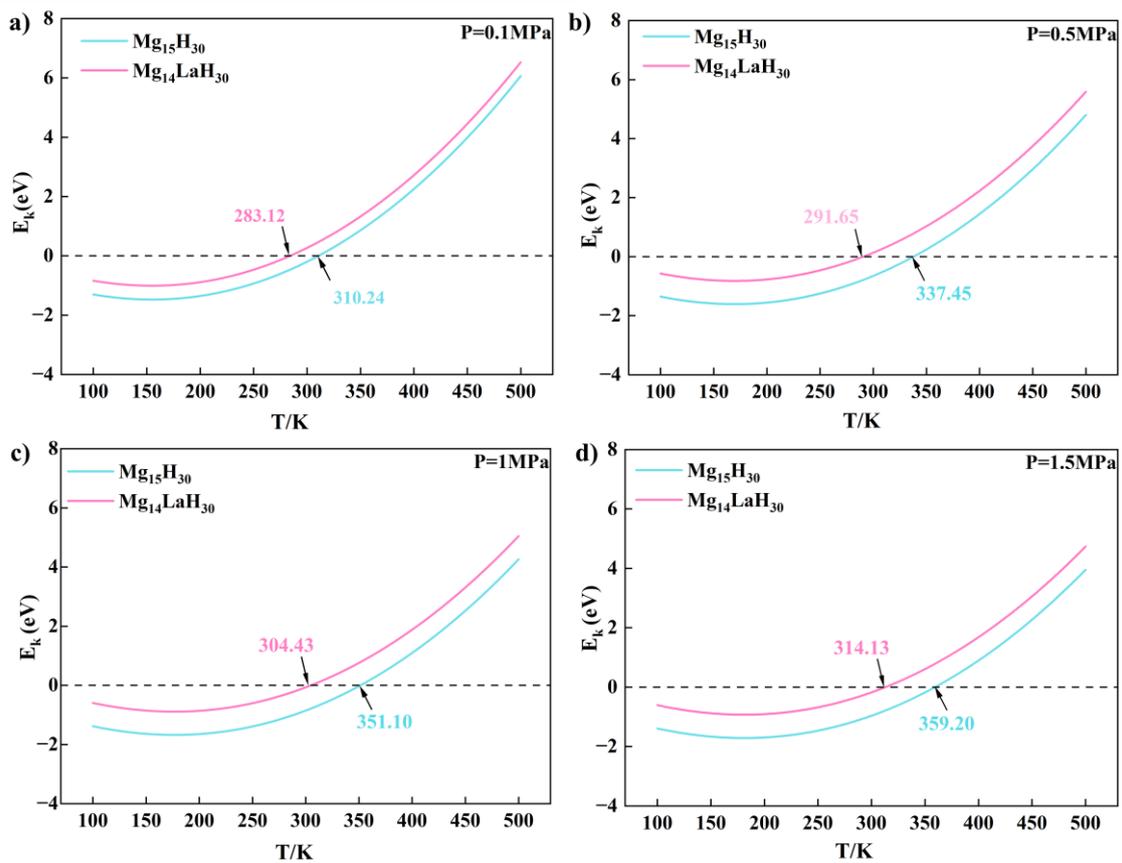


图 5-8 $Mg_{15}H_{30}$ 与 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇相对能量随温度的变化规律

从图 5-8 中可以看出，在不同压力条件下， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度有所变化且 La 的掺杂明显降低了 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇的初始脱氢温度。在压力 $P=0.1$ MPa 时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度为 283.12 K，比未掺杂前 $Mg_{15}H_{30}$ 的初始脱氢温度 ($T=310.24$ K) 降低了 27.12 K。在压力 $P=0.5$ MPa 时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度为 291.65 K，比未掺杂前 $Mg_{15}H_{30}$ 的初始脱氢温度 ($T=337.45$ K) 降低了 45.80 K。在压力 $P=1$ MPa 时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度为 304.43 K，比未掺杂前 $Mg_{15}H_{30}$ 的初始脱氢温度 ($T=351.10$ K) 降低了 46.67 K。在压力 $P=1.5$ MPa

时, $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ 团簇的初始脱氢温度为 314.13 K, 比未掺杂前 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$ 的初始脱氢温度 ($T=359.20\text{ K}$) 降低了 45.07 K。此外, 压力的变化对脱氢温度也有明显影响。随着压力的增大, $\text{Mg}_{14}\text{LaH}_{30}$ 团簇的初始脱氢温度逐渐上升。因此, La 的掺杂可以明显改善 Mg_nH_{2n} 团簇的储放氢热力学性能。

5.4 掺杂体系几何电子结构分析

5.4.1 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇的 Mayer 键级分析

为了揭示 La 的掺杂对 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇放氢性能的影响, 本研究采用 Multiwfn 对构建的 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇进行 Mayer 键级计算, 如图 5-9 所示。

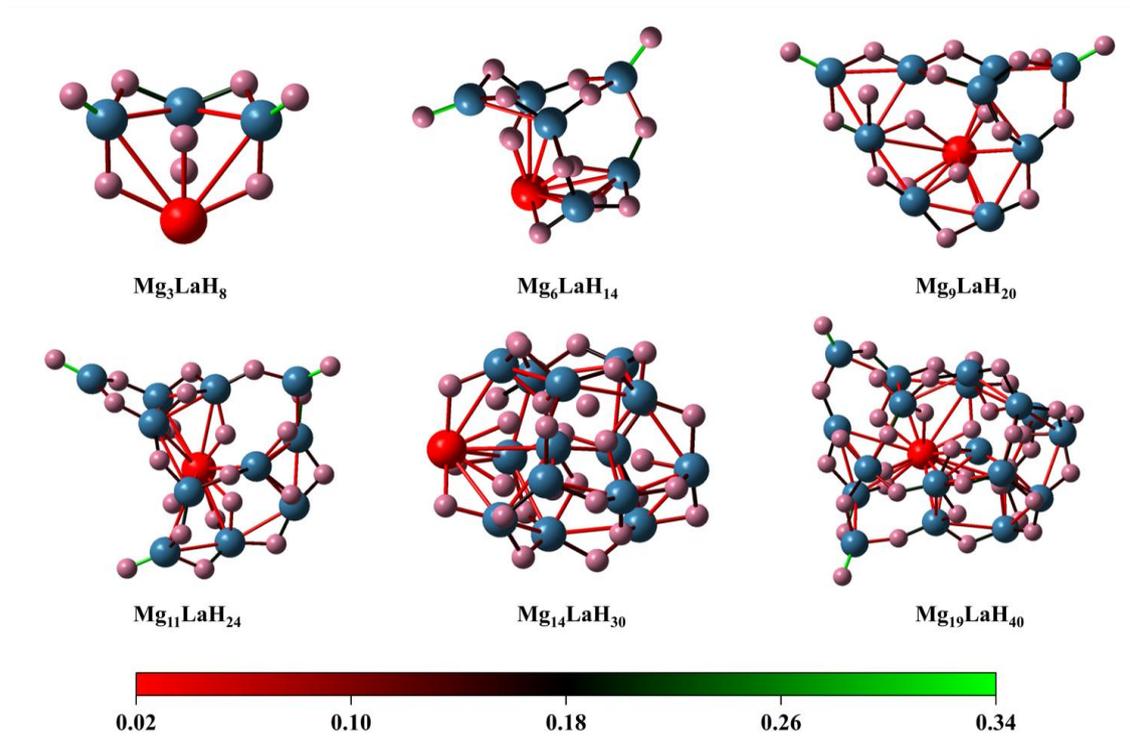


图 5-9 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇的 Mayer 键级

在 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇结构中会形成三种键: Mg-Mg、Mg-H、La-H 和 La-Mg 键。从图 5-9 可知, 在 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇中 Mg-H 键级强度最强, La-Mg 键级次之, Mg-Mg 键和 La-H 键的键级最小。并且通过与前文 Mg_nH_{2n} 团簇的 Mayer 键级强度的对比发现: $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇整体键级强度比对应的 Mg_nH_{2n} 团簇小。这表明由于 La 原子在 $\text{Mg}_{n-1}\text{LaH}_{2n}$ 团簇内部的掺杂使得 Mg 原子和 H 原子的结合较为松散, 紧密

性变差，团簇的活性变高。

5.4.2 $Mg_{n-1}La$ 团簇的表面静电势分析

为了揭示 La 的掺杂对 Mg_n 团簇吸氢性能的影响，本研究采用 Multiwfn 构建的 $Mg_{n-1}La$ 团簇进行表面静电势计算。本研究首先对 La 原子掺杂前后团簇表面的静电势范围进行了统计，如图 5-10 所示，结果显示 $Mg_{n-1}La$ 团簇比对应 Mg_n 团簇静电势范围更大。当 Mg 原子数 n 为 4 时， Mg_4 团簇的静电势最小值为 1.91 kcal/mol，而 Mg_3La 团簇的静电势最小值为 -6.93 kcal/mol。 Mg_4 团簇的静电势最大值为 7.05 kcal/mol，而 Mg_3La 团簇的静电势最小值为 18.99 kcal/mol。

总的来说， Mg_n 团簇静电势的最大值比掺杂前更大，而最小值比掺杂前更小，甚至出现负值。这表明由于 La 原子的掺杂改变了 Mg_n 团簇内部的电荷分布，使得 $Mg_{n-1}La$ 团簇具有更强的电荷转移能力，从而具有更强的反应活性。

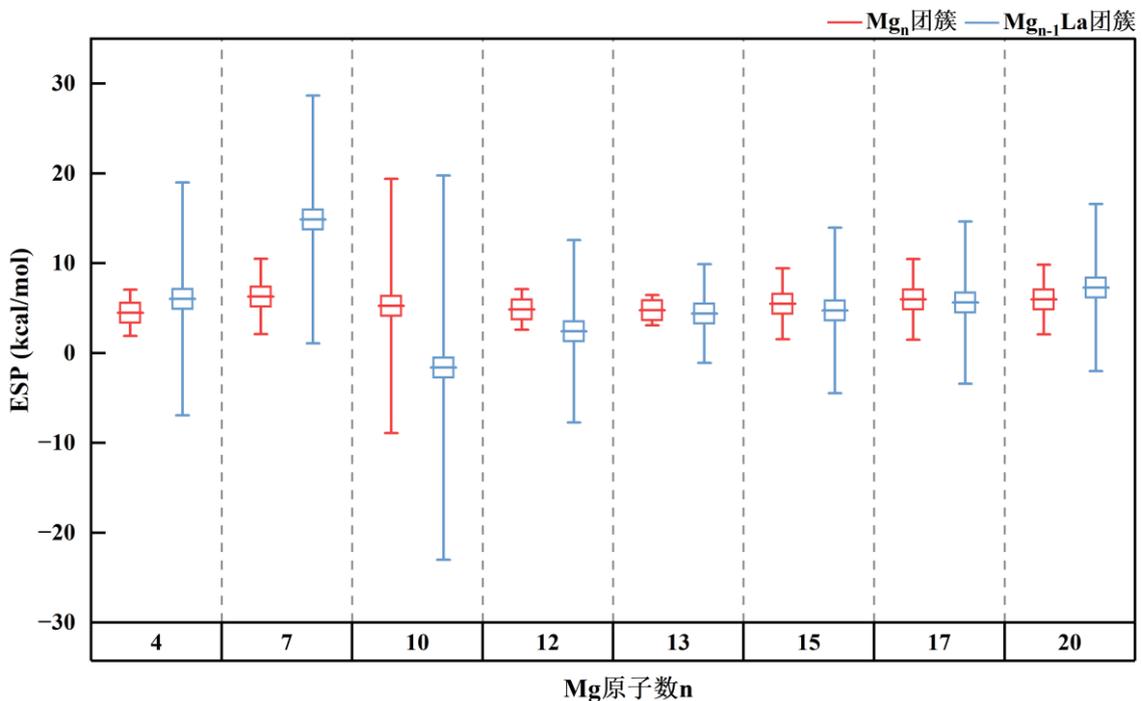


图 5-10 Mg_n 与 $Mg_{n-1}La$ 团簇表面静电势范围统计图

此外，为了具体研究 La 原子的掺杂对团簇表面静电势分布的影响，本研究使用 Multiwfn 结合 VMD 对团簇表面静电势分布进行了可视化分析，如图 5-10 所示。其中红色区域代表静电势为正值，蓝色区域代表表面静电势为负或接近负值，粉色

小球代表 Mg 原子，蓝色小球代表 La 原子。

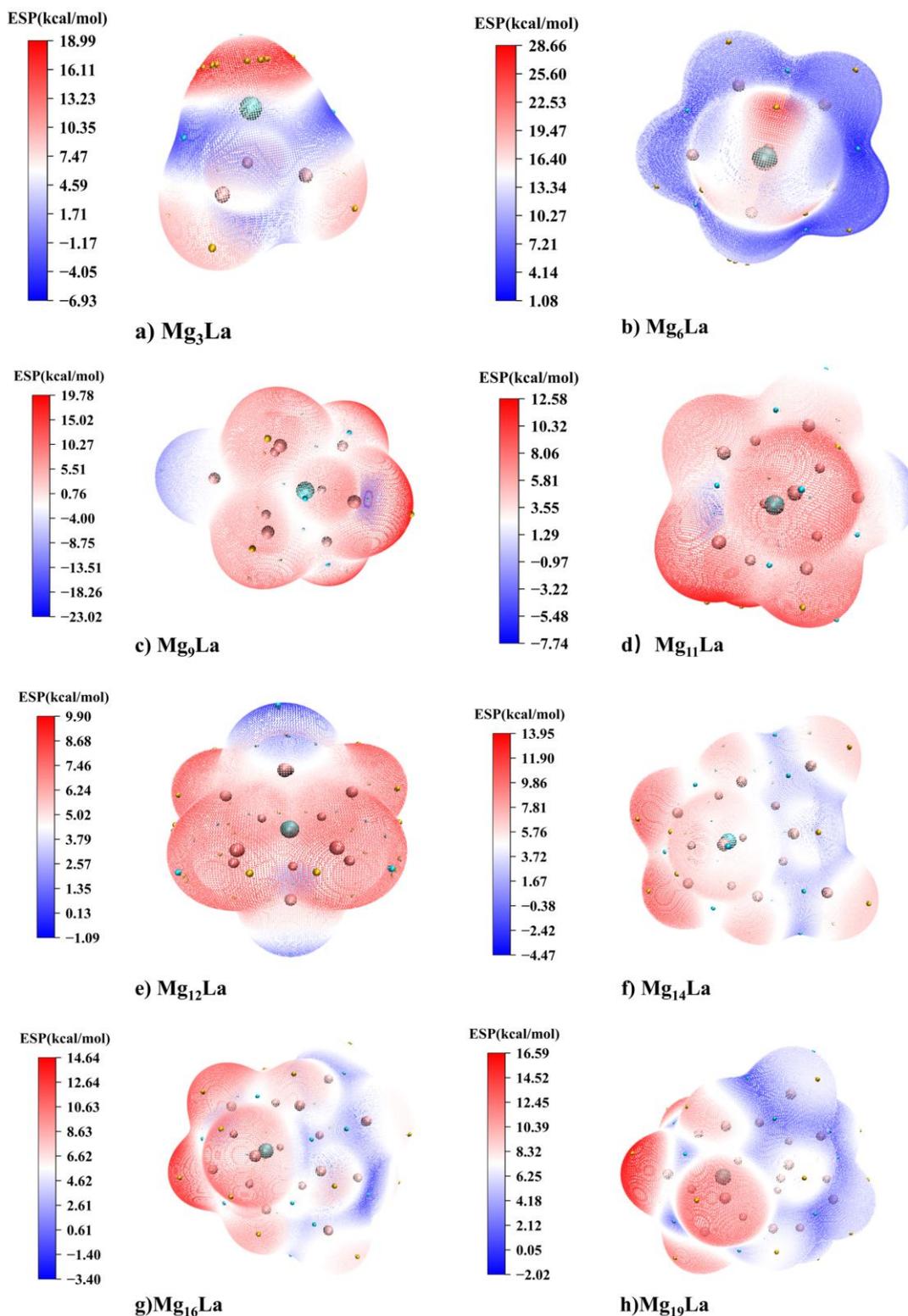


图 5-11 $Mg_{n-1}La$ 团簇的表面静电势分布图

从图 5-11 可知， $Mg_{n-1}La$ 团簇表面静电势会因为 La 元素的掺杂使得 La 原子

附近静电势趋于正值，而远离 La 原子的 Mg 原子表面静电势则趋于负值。另外，La 原子的最外层电子结构 $5d^16s^2$ ，在成键过程中倾向于失去外层电子，因此 La 原子倾向于显正电。因此基于团簇表面的静电势极值点分析，本研究认为 $Mg_{n-1}La$ 团簇中 Mg 原子表面静电势为负值区域的极小值点可能是 H_2 吸附或 H 原子吸附解离的优先作用位点。

5.5 本章小结

本章通过对 La 掺杂前后 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇储放氢性能的对比分析，从微观层面揭示了 La 原子的掺杂对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇动力学和热力学性质的影响。本研究首先采用控制变量的方式在选定的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的特定位点进行 La 原子替代，以得到 La 掺杂后对应的 $Mg_{n-1}La$ 和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇基态结构。然后，计算了各 $Mg_{n-1}La$ 和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的逐步吸/放氢反应能垒及反应焓变，并通过掺杂前后的对比分析揭示 La 掺杂对吸/放氢过程的影响变化。此外，本研究还计算了在不同压力下， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度以及相对能量随温度的变化趋势。并通过对比分析，揭示 La 对 Mg_nH_{2n} 团簇脱氢热力学性质的影响。最后，本研究计算了 $Mg_{n-1}La$ 的表面静电势和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的 Mayer 键级强度，以揭示 La 元素对 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的掺杂改性机制。本章得出的主要结论如下：

(1) 掺杂后的 $Mg_{n-1}La$ 和 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇随着团簇尺寸的增加，团簇能量逐渐降低，结构更稳定，但与掺杂前的 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇相比单点能较高、稳定性降低、活性变高。

(2) La 原子掺杂可显著提高 Mg_n 团簇对 H 原子的吸附作用。对于 $Mg_{14}La$ 团簇，随着氢化程度增加，表面的逐步吸氢能垒呈现先下降后上升之后下降并趋于稳定的演化趋势，其反应热力学性质经历先吸热后持续放热的转变过程。对于 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇，其逐步脱氢能垒随脱氢过程的进行逐渐降低。经过掺杂前后的对比可知， Mg_{15} 团簇的逐步吸氢能垒明显低于 $Mg_{14}La$ 团簇，而 $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的逐步脱氢能垒和吸热量也低于 $Mg_{15}H_{30}$ 团簇。因此，La 原子的掺杂可以降低 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的吸/放氢能垒和反应焓变，节约储氢能耗。

(3) La 的掺杂可以明显降低 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢温度，改善 Mg_nH_{2n} 团簇

的热力学性能。在压力 $P=1.5$ MPa 时, $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度从 359.20 K 降至 314.13 K。同时,随着压力的增大, $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度逐渐上升。。

(4) 对于 Mg_n 团簇, $Mg_{n-1}La$ 团簇表面的静电势范围明显大于 Mg_n 团簇,这说明 La 原子的掺杂会改变了 Mg_n 团簇内部的电荷分布,使其具有更强电荷转移能力和反应活性。对于 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇, $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇内部的 Mayer 键级强度低于 Mg_nH_{2n} 团簇。这说明与 Mg_nH_{2n} 团簇相比, $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇中 Mg 原子和 H 原子之间的键级强度减弱, $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇的反应活性变高,更有利于进行脱氢反应。

第6章 结论与展望

6.1 结论

本研究围绕 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的储放氢机理及热力学性质开展了系统的理论计算研究，通过 DFT 构建了多尺度模型，揭示了 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的尺寸效应、储放氢反应过程及 La 的掺杂改性机制。本研究首先采用全局优化和模型搜索的方法，构建了不同尺寸 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇基态结构模型。并计算了 Mg_n 团簇的表面静电势和 Mg_nH_{2n} 团簇的 Mayer 键级强度，分析预测储放氢的优先反应活性位点。随后，本研究分别计算了不同尺寸 Mg_n 团簇对 H_2 分子与 H 原子的吸附能，以及在连续反应中 Mg_n 团簇对 H_2 分子的逐步吸附能，以揭示团簇尺寸和表面 H_2 分子的数量对吸/放氢反应的影响。然后，结合表面静电势和 Mayer 键级分别计算了不同尺寸 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的初始吸/放氢反应能垒，以及在连续吸/放氢过程中的逐步吸/放氢能垒和反应焓变，以研究 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇在吸/放氢反应过程中的尺寸效应。此外，还系统性研究了 H 原子在放氢反应过程中的迁移机制以及在不同压力下 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢温度和相对能量随温度的变化过程。最后，采用原子替代的方式构建了 $Mg_{n-1}La$ 及 $Mg_{n-1}LaH_{2n}$ 团簇模型，通过对比分析了 La 掺杂前后 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的电荷分布、键合特性、吸/放氢反应能垒以及初始脱氢温度等的变化，以揭示 La 掺杂的改性机制。本文得到的主要结论如下：

(1) Mg_n 团簇的结构和能量均遵循“ $n+1$ ”结构演化规律，其表面静电势的极小值点可作为吸氢过程的优先活性位点。 Mg_nH_{2n} 团簇中的 H 原子多分布于外侧，形成“氢壳”结构。

(2) Mg_n 团簇对 H_2 分子的吸附能虽存在一定的尺寸效应，但其对 H_2 分子的吸附处于物理吸附范畴，吸附作用很弱。但是， Mg_n 团簇与 H 原子之间的吸附作用属于化学吸附范畴，可以形成了较强的化学键合，从而使得吸附过程更加稳定。

(3) Mg_n 团簇的初始吸氢能垒随团簇尺寸的增大呈现先升高后稳定的规律（当 $n>35$ 时约为 2.52 eV）。 Mg_n 团簇的逐步吸氢能垒总体呈现先下降后趋于稳定的规

律，并且反应过程呈现前期吸热后期放热的特征。

(4) Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢能垒随团簇尺寸的增大呈现先升高后稳定的变化规律（当 $n > 20$ 时约为 2.4 eV）并且均显著低于块体 MgH_2 的脱氢能垒（2.53 eV）。 Mg_nH_{2n} 团簇的逐步脱氢能垒随团簇尺寸的增大呈现下降趋势，且脱氢过程为持续吸热过程。在脱氢过程中团簇内部 H 原子的迁移能垒远小于表面的脱附能垒，因此优化表面氢的断键脱附路径是提升储氢材料性能的关键策略。

(5) Mg_nH_{2n} 团簇的脱氢行为受压力和团簇尺寸的影响显著。对于同一尺寸的 Mg_nH_{2n} 团簇，压力越高，初始脱氢温度越高。而当压力一定时， Mg_nH_{2n} 团簇尺寸越大，初始脱氢温度也随之增加。

(5) La 的掺杂可以降低 Mg_n 和 Mg_nH_{2n} 团簇的吸氢能垒和脱氢能垒以及反应焓变，实现储氢能耗优化。此外，La 的掺杂可以明显降低 Mg_nH_{2n} 团簇的初始脱氢温度。在压力 $P=1.5$ MPa 时， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度从 359.20 K 降至 314.13 K。同时，随着压力的增大， $Mg_{14}LaH_{30}$ 团簇的初始脱氢温度逐渐上升。

(6) La 的掺杂改性是通过增强 Mg_n 团簇的电荷转移能力，降低 Mg_nH_{2n} 团簇的键级强度，从而使团簇的反应活性升高以起到性能优化的效果。

6.2 展望

本研究研究了团簇尺度下镁基储氢材料的吸/放氢过程中尺寸和掺杂的影响机制，未来研究可从以下方向深化：

(1) 探索多元掺杂体系（如 La-Ni）的协同改性机制，进一步优化储氢性能。

(2) 本研究采用控制变量的方式，只掺杂了一个 La 原子并且 La 原子的掺杂位点存在随机性。因此为了可以探究 La 原子的掺杂浓度及掺杂位点对纳米团簇吸/放氢过程的影响。

(3) 探究团簇的吸/放氢能垒与反应焓变之间的关系，以建立能垒-焓变的关联模型为新型储氢材料的理性设计提供了关键理论支撑。

通过上述研究，有望突破镁基材料在储氢容量、动力学性能和循环寿命方面的瓶颈，为其商业化应用奠定基础。

参考文献

- [1] 刘玲玲. 2023 年全球化石能源消费量占比微降至 81.5%[N]. 中国煤炭报, 2024-06-25(007)
- [2] 王可. 全球能源消费与排放双创新高[N]. 中国电力报, 2024-07-19(002)
- [3] Abdelkareem M A, Elsaid K, Wilberforce T, et al. Environmental aspects of fuel cells: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 752: 141803
- [4] 蒋敏华, 肖平, 刘入维, 等. 氢能在我国未来能源系统中的角色定位及“再电气化”路径初探[J]. *热力发电*, 2020, 49(1): 1-9
- [5] Sadhasivam T, Kim H T, Jung S, et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 523-534
- [6] Dawood F, Anda M, Shafiullah G M. Hydrogen production for energy: An overview[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3847-3869
- [7] Pingkuo L, Junqing G. Comparative analysis on the development potential of green hydrogen industry in China, the United States and the European Union[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 84: 700-717
- [8] Miller E L, Thompson S T, Randolph K, et al. US Department of Energy hydrogen and fuel cell technologies perspectives[J]. *Mrs Bulletin*, 2020, 45(1): 57-64
- [9] 寇静娜, 张锐. 德国氢能战略的驱动逻辑与成效评估——基于全球氢能产业空间的分析[J]. *欧洲研究*, 2024, 42(6): 121-148+176
- [10] Shibata Y, Nian V, Bhandari A, et al. Using hydrogen for decarbonization, industrial development, and energy security: Shared ambitions for Japan, ASEAN Member States, and India[M]. *The Clean Hydrogen Economy and Saudi Arabia*, 2024: 329-373
- [11] Otaki T, Shaw R. The Potential of Collaboration between India and Japan in the Hydrogen Sector[J]. *Energies*, 2023, 16(8): 3596

- [12] Stocks M, Fazeli R, Hughes L, et al. Global emissions implications from co-combusting ammonia in coal fired power stations: an analysis of the Japan-Australia supply chain[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 336: 130092
- [13] 白建明, 张弛. 氢氨醇产业现状及发展前景[J]. *石油石化绿色低碳*, 2024, 9(5): 1-6+84
- [14] 沈坤荣, 程果. 以科技创新推进“十五五”时期现代化产业体系建设[J/OL]. *华东经济管理*, (2025-1-11). [2025-03-24].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1014.F.20250317.1714.004.html>
- [15] 国家发改委发布《氢能产业发展中长期规划（2021-2035年）》[J]. *稀土信息*, 2022, (04): 26-32
- [16] Sun B, Zhang D, Liu F. Analysis of the cost-effectiveness of pressure for vehicular high-pressure gaseous hydrogen storage vessel[J]. *international journal of hydrogen energy*, 2012, 37(17): 13088-13091
- [17] Züttel A. Hydrogen storage methods[J]. *Naturwissenschaften*, 2004, 91: 157-172
- [18] Zheng J, Liu X, Xu P, et al. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37(1): 1048-1057
- [19] Rohit G, Santosh M S, Kumar M N, et al. Numerical investigation on structural stability and explicit performance of high-pressure hydrogen storage cylinders[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(14): 5565-5575
- [20] Nanninga N E, Levy Y S, Drexler E S, et al. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 1-9
- [21] 李璐伶, 樊栓狮, 陈秋雄, 等. 储氢技术研究现状及展望[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(04): 586-594
- [22] 沈晓波, 章雪凝, 刘海峰. 高压氢气泄漏相关安全问题研究与进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(03): 1217-1229
- [23] Xiao J, Travis J R, Breitung W. Hydrogen release from a high pressure gaseous hydrogen reservoir in case of a small leak[J]. *International Journal of Hydrogen*

- Energy, 2011, 36(3): 2545-2554
- [24] Deka M. Water sustainability: a comprehensive guide for effective water management practices[M]. Notion Press, 2021
- [25] Liu Z, Zhao R, Hong F, et al. Carbon-supported TiN composites serve as catalysts to enhance the (de) hydrogenation kinetics of MgH₂[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 83: 110760
- [26] Pal P, Agarwal S, Tiwari A, et al. Improved hydrogen desorption properties of exfoliated graphite and graphene nanoballs modified MgH₂[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(99): 41891-41897
- [27] Mohan M, Sharma V K, Kumar E A, et al. Hydrogen storage in carbon materials—A review[J]. Energy Storage, 2019, 1(2): e35
- [28] Xu Y, Zhou Y, Li Y, et al. Carbon-based materials for Mg-based solid-state hydrogen storage strategies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 69: 645-659
- [29] Singh G, Lee J, Karakoti A, et al. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(13): 4360-4404
- [30] Xia Y, Yang Z, Zhu Y. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(33): 9365-9381
- [31] Sumida K, Hill M R, Horike S, et al. Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Be₁₂(OH)₁₂(1,3,5-benzenetribenzoate)₄[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(42): 15120-15121
- [32] Han D, Jiang F L, Wu M Y, et al. A non-interpenetrated porous metal-organic framework with high gas-uptake capacity[J]. Chemical Communications, 2011, 47(35): 9861-9863
- [33] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(11): 3494-3495
- [34] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, et al. Impact of preparation and handling on the

- hydrogen storage properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3(\text{MOF-5})$ [J].
Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(46): 14176-14177
- [35] 张拯恺, 卫佳, 靳奉铤. 金属储氢材料的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(06): 144-147
- [36] Schneemann A, White J L, Kang S, et al. Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(22): 10775-10839
- [37] Zeaiter A, Nardin P, Pour Yazdi M A, et al. Outstanding shortening of the activation process stage for a TiFe-based hydrogen storage alloy[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 112: 132-141
- [38] Zadorozhnyy V Y, Milovzorov G S, Klyamkin S N, et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(1): 149-155
- [39] 刘彪, 白海强, 康玲, 等. 固态储氢材料研究进展[J/OL]. 低碳化学与化工, [2025-04-09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1807.TQ.20241017.1801.002.html>
- [40] Hong H, Guo H, Cui Z, et al. Structure modification of magnesium hydride for solid hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 78: 793-804
- [41] Chu H, Yin C, Xia Y, et al. Highly dispersed Ni nanoparticles decorated TiO_2 microspheres for enhancing hydrogen storage properties of magnesium hydride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 997: 174927
- [42] Berezovets V V, Denys R V, Zavalii I Y, et al. Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH_2 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(11): 7289-7298
- [43] Zhang X L, Liu Y F, Zhang X, et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH_2 by nanoengineering and nanocatalysis[J]. Materials Today Nano, 2020, 9: 100064
- [44] Révész Á, Gajdics M. Improved H-Storage Performance of Novel Mg-Based Nanocomposites Prepared by High-Energy Ball Milling: A Review[J]. Energies, 2021, 14(19): 6400

- [45] Tian Z, Wang Z, Yao P, et al. Hydrogen storage behaviors of magnesium hydride catalyzed by transition metal carbides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(80): 40203-40216
- [46] Zhou D, Zheng C, Niu Y, et al. Hydrogen storage property improvement of ball-milled $Mg_{2.3}Y_{0.1}Ni$ alloy with graphene[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 123-135
- [47] Liu B, Zhang B, Chen X, et al. Remarkable enhancement and electronic mechanism for hydrogen storage kinetics of Mg nano-composite by a multi-valence Co-based catalyst [J]. *Materials Today Nano*, 2022, 17: 100168
- [48] Yao X D, Lu G Q. Magnesium-based materials for hydrogen storage: recent advances and future perspectives[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53: 2421-2431
- [49] Yao X, Wu C, Du A, et al. Metallic and carbon nanotube-catalyzed coupling of hydrogenation in magnesium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(50): 15650-15654
- [50] Fu Y, Ding Z, Ren S, et al. Effect of in-situ formed Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 compounds on hydrogen storage performance of MgH_2 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(52): 28154-28162
- [51] Kumar S, Singh A, Tiwari G P, et al. Thermodynamics and kinetics of nano-engineered Mg- MgH_2 system for reversible hydrogen storage application[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 652: 103-108
- [52] Xia G, Tan Y, Chen X, et al. Monodisperse magnesium hydride nanoparticles uniformly self-assembled on graphene[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2015, 27(39): 5981-5988
- [53] Wagemans R W P, van Lenthe J H, de Jongh P E, et al. Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(47): 16675-16680
- [54] Varin R A, Czujko T, Wronski Z. Particle size, grain size and γ - MgH_2 effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed

- by controlled mechanical milling[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(15): 3856
- [55] Liu Y, Huang Z, Gao X, et al. Effect of novel La-based alloy modification on hydrogen storage performance of magnesium hydride: First-principles calculation and experimental investigation[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 551: 232187
- [56] 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
- [57] Cai Z, Li L, Zhang Y, et al. Amorphous nanocages of Cu-Ni-Fe hydr(oxy)oxide prepared by photocorrosion for highly efficient oxygen evolution[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(13): 4233-4238
- [58] Ismail M. Effect of LaCl₃ addition on the hydrogen storage properties of MgH₂[J]. *Energy*, 2015, 79: 177-182
- [59] Shen D, Kong C P, Jia R, et al. Investigation of properties of Mg_n clusters and their hydrogen storage mechanism: a study based on DFT and a global minimum optimization method[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(15): 3636-3643
- [60] Tsuda M, Agerico Diño W, Nakanishi H, et al. Ab Initio Study of H₂ Desorption from Magnesium Hydride MgH₂ Cluster[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2004, 73(10): 2628-2630
- [61] Shevlin S A, Guo Z X. MgH₂ dehydrogenation thermodynamics: Nanostructuring and transition metal doping[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(21): 10883-10891
- [62] Laidler K J. The development of the Arrhenius equation[J]. *Journal of chemical Education*, 1984, 61(6): 494
- [63] Huang Z, Wang Z, Zhou X, et al. Diffusion quantum Monte Carlo study on magnesium clusters as large as nanoparticles[J]. *J Chem Phys*, 2023, 159(22)
- [64] Zhu B C, Kang W B, Liao Y H, et al. Structural and spectral properties of Gas-phase FMg_n (n=2-20) clusters based on DFT[J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 19274

-
- [65] Wang Y F, Zhang W B, Wang Z Z, et al. First-principles study of structural stabilities and electronic characteristics of Mg-La intermetallic compounds[J]. *Computational Materials Science*, 2007, 41(1): 78-85
- [66] Ruihan L, Feng H, Ting X, et al. Progress in the application of first principles to hydrogen storage materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 56: 1079-1091
- [67] Li P, Yau S T. On the Schrödinger equation and the eigenvalue problem[J]. *Communications in Mathematical Physics*, 1983, 88(3): 309-318
- [68] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864
- [69] Epstein S T, Rosenthal C M. The Hohenberg-Kohn theorem[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, 64(1): 247-249
- [70] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133
- [71] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16 Rev. C.01 [Z]. Wallingford, CT. 2016
- [72] Zhang J, Dolg M. ABCcluster: the artificial bee colony algorithm for cluster global optimization[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(37): 24173-24181
- [73] Zhang J, Dolg M. Global optimization of clusters of rigid molecules using the artificial bee colony algorithm[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4): 3003-3010
- [74] Zhang J, Glezakou V A. Global optimization of chemical cluster structures: Methods, applications, and challenges[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2021, 121(7): e26553
- [75] Wu X, Chen S, Sun Y, et al. Geometrical structures of gold clusters on Gupta and Sutton-Chen potentials[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 1002: 43-48
- [76] Li X, Qin Y, Fu J, et al. A Gupta potential for magnesium in hcp phase[J].

-
- Computational Materials Science, 2015, 98: 328-332
- [77] Tian Lu, Molclus program, Version 1.9.9.9, <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>
- [78] Cao W, Wang X B. Electronic Instability and Solvation Stabilization of Oxocarbon Dianions (C_nO_n)²⁻ ($n=4-6$)[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2025
- [79] Stewart J J P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program[J]. Journal of computer-aided molecular design, 1990, 4(1): 1-103
- [80] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of computational chemistry, 2012, 33(5): 580-592
- [81] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 161(8)
- [82] Lu T, Chen Q. Shermo: A general code for calculating molecular thermochemistry properties[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2021, 1200: 113249
- [83] Dai J H, Song Y, Yang R. Adsorption of water molecule on (001) and (110) surfaces of MgH₂[J]. Surface Science, 2011, 605(13-14): 1224-1229
- [84] Wang J, Du Y, Sun L. Ca-decorated novel boron sheet: a potential hydrogen storage medium[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(10): 5276-5283
- [85] Cercignani C, Cercignani C. The boltzmann equation[M]. Springer New York, 1988
- [86] Wu Z, Allendorf M D, Grossman J C. Quantum Monte Carlo simulation of nanoscale MgH₂ cluster thermodynamics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(39): 13918-13919
- [87] Wei S H, Zeng Z, You J Q, et al. A density-functional study of small titanium clusters[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(24): 11127-11133
- [88] Yang L, Zeng W, Li Y. Advancements in the modification of magnesium-based hydrogen storage materials[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, 34(3): 540-554
- [89] Vegge T. Locating the rate-limiting step for the interaction of hydrogen with Mg (0001) using density-functional theory calculations and rate theory[J]. Physical

Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2004, 70(3): 035412

- [90] Reich J M, Wang L L, Johnson D D. H₂ desorption from MgH₂ surfaces with steps and catalyst-dopants[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 6641-6649
- [91] Mayer I, Salvador P. Overlap populations, bond orders and valences for ‘fuzzy’atoms[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 383(3-4): 368-375

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

发表的学术论文

- [1] Benchmarking Analysis of the Carbonaceous Surface Model for Pollutant Removal in Coal-fired Flue Gas, 在投, 导师外第一作者
- [2] Axial Coordination Engineering for Single-Atom Catalysts in Bifunctional Oxidation NO and Mercury, 在投, 导师外第三作者

致 谢

行文至此，掩卷长思。当论文即将付梓之际，笔尖流淌的不仅是文字，更是三载春秋沉淀的万千思绪。这方纸页承载的不仅是研究成果，更是一程学术苦旅中收获的温暖与感动。在此，我满怀感恩之心，谨向所有曾给予我指导、鼓励和陪伴的人致以诚挚的谢意。

盛行千里，不忘恩师。感谢我的导师高正阳教授三年来对我的帮助与指导。从选题到框架，从思路到细节，每一个阶段都悉心把关，更在我困惑迷茫时给予我耐心开导与鼓励。我将永远铭记您的教诲，在今后的人生道路上，继续秉持求实、进取的精神，不断追求卓越。同时，我也由衷感谢杨维结副教授在学业与科研上的悉心帮助。杨老师工作认真，态度严谨，在我研究过程中提出了诸多富有启发性的建议，为我的研究方向提供了清晰指引。

愿岁并谢，与友长兮。感谢我的好朋友师瑞阳、黄明烨、李翔、刘鑫源和魏子涵以及各位同门这三年来一路的陪伴与支持。三年的时光悄然而过，我们携手走过了求学路上无数个平凡而珍贵的日子。无论是实验室深夜的并肩作战，还是生活中的畅谈与欢笑，点点滴滴都镌刻在我心中，成为这一段旅程最珍贵的回忆。

椿萱之恩，山高水长。感谢我的父母，你们是最坚实的后盾。多年来无怨无悔的支持与包容，给予我追逐梦想的勇气。我深知这份恩情无以回报，唯有更加努力拼搏，不负你们的期望。

研究生生活虽已接近尾声，但它留给我的不仅是一篇论文，更是一段宝贵的人生经历。这段时光里，我学会了面对压力、解决问题，也学会了坚持与担当。再次向所有在我求学之路上给予我指导、帮助与鼓励的老师、同学、家人和朋友们致以最诚挚的谢意！愿我们都在各自的人生旅程中，不断前行，追逐心中的光亮。

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