

华北电力大学

专业硕士学位论文

联合原位表征与机器学习势函数的镁储放
氢过程研究

**Combined In-Suit Characterization and Machine
Learning Potentials for Investigating Hydrogen
Storage and Release Processes in Magnesium**

刘鑫塬

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

联合原位表征与机器学习势函数的镁储放 氢过程研究

硕 士 研 究 生：刘鑫塬

导 师：杨维结副教授

企 业 导 师：段志洁高级工程师

申 请 学 位：能源动力硕士专业学位

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

Classified Index: TB3

U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master's Degree

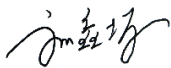
**Combined In-Suit Characterization and Machine
Learning Potentials for Investigating Hydrogen
Storage and Release Processes in Magnesium**

Candidate:	Liu Xinyuan
Supervisor:	Prof. Yang Weijie
Enterprise mentor:	Duan Zhijie
Professional Degree Applied for:	Master's degree in Energy and Power
Speciality:	Power Engineering
Cultivation ways:	Full-time
School:	School of Energy Power and Mechanical Engineering
Date of Defence:	June, 2025
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《联合原位表征与机器学习势函数的镁储放氢过程研究》，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：



日期：2025 年 5 月 30 日

华北电力大学学位论文使用授权书

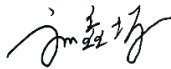
学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

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：



日期：2025 年 5 月 30 日

导师签名：



日期：2025 年 5 月 30 日

摘要

从目前氢能产业中制、储、运三个关键环节的发展来看，储氢环节影响着能否将氢能大规模应用。而固态储氢凭借其较好的安全性、较高的储氢密度成为当下氢储运各种方法中非常重要的方向。因此，寻找一种储氢容量高、生产应用成本低、安全高效的储氢材料是氢储运领域的研究热点。镁基储氢材料具有较高的质量储氢密度并且原料来源广泛、成本低廉，同时其储放氢具有一定可逆性而成为一种具有大规模应用良好前景的固态储氢材料。然而， MgH_2 储放氢过程中动力学性能缓慢同时具有较高的放氢温度导致其仍然没有迈向规模化商用的阶段。针对目前的难题，深入理解 MgH_2 的储放氢反应机理是提出针对性解决方案的重要前提。然而当前密度泛函理论和分子动力学等主流研究方法存在研究尺度小或者计算精度低等问题，这导致现在还未能揭示清楚 MgH_2 的储放氢反应机理。

因此，本文围绕着机器学习势函数的新研究方法开展工作，通过实验表征得到 MgH_2 储放氢反应过程中晶体相态和放氢温度等信息，以目标现象为原则来构建数据库，进而训练出高精度、高可靠性的 MgH_2 体系神经网络势函数。分别对放氢反应过程和储氢反应过程中晶格变化以及氢吸附等关键现象进行模拟，并分析模拟现象以及均方位移变化，为理解 MgH_2 储放氢反应机理提供新的研究思路。

首先，对 MgH_2 样品进行一次变温的原位 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 测试，分别在室温 298 K 到 733 K 范围内共 11 个温度点扫描 XRD 图谱，根据图谱确定 MgH_2 的放氢反应温度范围。随后在放氢反应温度范围附近细化温度设置再进行一次变温的原位 XRD 测试，得到样品反应前后的成分变化以及起始放氢温度。接着使用 MgH_2 样品进行变温原位傅里叶变换红外光谱测试，进一步了解放氢反应过程中的化学键振动变化。通过实验表征发现 MgH_2 样品放氢前为稳定的 α 相 MgH_2 晶体而放氢结束后则为六方晶系的 Mg 晶体，并且 MgH_2 样品的起始放氢温度约为 668 K。

然后，基于 α 相 MgH_2 以及六方晶系的 Mg 为基础构建数据库，包含不同相态、不同表面、放氢过程、迁移过程、储氢过程等相关结构，并对数据库进行可视化分析和精简。选择对称函数参数 η 、 r_c 、 r_s ，并经过测试性训练选择截断函数类型、激活函数类型。进行正式的机器学习势函数训练，得到一套精度表现较好的 MgH_2 体系神经网络势函数，势函数精度为：能量的训练与测试的均方根误差分别为 4.46×10^{-3} eV/atom、 4.47×10^{-3} eV/atom，力的训练与测试的

均方根误差分别为 $9.32 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 、 $9.02 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 。经过与文献中弹性常数、体积模量、晶格常数和放氢能垒的计算值或实验值的对比验证，证明了该势函数具有较高的可靠性。

最后，使用构建的势函数对四个不同大小的 MgH_2 体系进行放氢反应分子动力学模拟，并统计了模拟过程中 H 原子的均方位移。接着继续使用该势函数对储氢模型进行模拟，分析了其中三对氢气分子的吸附过程以及运动轨迹，同时也分析了该过程的均方位移变化。通过分子动力学模拟，可以发现在放氢的初始阶段 MgH_2 会出现表面无序以及晶格反复膨胀收缩的现象，原子扩散速度则在初始阶段较快后逐渐变慢进入稳定状态。且在较高精度的条件下，模拟体系越大则对反应现象的模拟越全面越准确。储氢反应中 H 原子吸附在 Mg 表面后，仍然可能从 Mg 表面脱附或在表面迁移到其他 Mg 原子上，原子扩散速度则经过 0.13 ns 的稳定后开始随时间而加快。

关键词： MgH_2 ；机器学习；神经网络势函数；分子动力学；储放氢反应

Abstract

From the perspective of current developments in hydrogen energy industry's three key links (production, storage, and transportation), hydrogen storage remains the critical bottleneck restricting large-scale hydrogen applications. Solid-state hydrogen storage has emerged as a crucial direction among various hydrogen storage methods due to its superior safety and higher volumetric storage density. Consequently, the search for hydrogen storage materials with high capacity, low production cost, and safe/efficient operation has become a research hotspot in this field. Magnesium-based hydrogen storage materials demonstrate promising potential for large-scale applications owing to their high gravimetric hydrogen storage density, abundant raw material sources, low cost, and partial reversibility in hydrogen absorption/desorption cycles. However, the practical commercialization of MgH_2 systems is still hindered by sluggish kinetic properties during hydrogen cycling and excessively high dehydrogenation temperatures. To address these challenges, a fundamental understanding of MgH_2 hydrogen storage reaction mechanisms serve as a prerequisite for developing targeted solutions. Current mainstream research methodologies, including density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD), face limitations in either spatial-temporal scale coverage or computational accuracy, which have thus far prevented comprehensive elucidation of MgH_2 hydrogen storage mechanisms.

Therefore, this study focuses on a novel research approach based on machine learning potential functions. Experimental characterizations are used to obtain information such as the crystalline phase and dehydrogenation temperature during the hydrogen absorption and desorption processes of MgH_2 . Adhering to the fundamental principle of constructing databases based on target phenomena, a high-precision and highly reliable neural network potential function for the MgH_2 system is trained. Key phenomena including lattice changes and hydrogen adsorption during both the dehydrogenation and hydrogenation processes are simulated, and the resulting simulation data along with mean squared displacement are analyzed to offer new insights into the reaction mechanisms underlying hydrogen absorption and desorption in MgH_2 .

First, the MgH_2 sample was subjected to a temperature-dependent in-suit X-ray diffraction (XRD) measurement. XRD patterns were recorded at 11 temperature points ranging from room temperature (298 K) to 733 K to determine the dehydrogenation temperature range of MgH_2 based on the patterns. Subsequently, a second temperature-dependent in-suit XRD test was conducted with refined

temperature settings near the dehydrogenation range, yielding information on the compositional changes of the sample before and after the reaction as well as the onset dehydrogenation temperature. Next, temperature-dependent in-suit Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy tests were performed on the MgH_2 sample to further elucidate the changes in chemical bond vibrations during the dehydrogenation process. Experimental characterizations revealed that the MgH_2 sample exists as a stable α -phase MgH_2 crystal before dehydrogenation, and transforms into a hexagonal Mg crystal after dehydrogenation, with the onset dehydrogenation temperature of the MgH_2 sample being approximately 668 K.

Then, we constructed a database based on α -phase MgH_2 and hexagonal Mg systems, encompassing diverse phase states, surface configurations, hydrogen desorption processes, migration pathways, and hydrogen storage mechanisms. The database underwent systematic visualization analysis and optimization. Symmetry function parameters (η , r_c , r_s) were selected, while preliminary training tests were conducted to determine optimal cutoff function types and activation functions. Formal machine learning potential training was implemented to develop a high-precision neural network potential for the MgH_2 system. The achieved potential demonstrated superior accuracy with root mean square errors (RMSE) of 4.46×10^{-3} eV/atom (training) and 4.47×10^{-3} eV/atom (testing) for energy predictions, along with force RMSEs of 9.32×10^{-2} eV/Å (training) and 9.02×10^{-2} eV/Å (testing). Comparative validation against experimental and computational benchmarks – including elastic constants, bulk modulus, lattice parameters, and hydrogen desorption energy barriers – confirmed the high reliability of this potential function.

Finally, molecular dynamics simulations of dehydrogenation reactions were performed on four MgH_2 systems of varying sizes using the constructed potential function, and the mean square displacement of hydrogen atoms during the simulations was statistically analyzed. Subsequently, the same potential function was employed to simulate hydrogen storage models, with particular focus on analyzing the adsorption processes and trajectories of three pairs of hydrogen molecules, as well as the mean squared displacement throughout these processes. The simulations revealed that during the initial dehydrogenation phase, MgH_2 exhibits surface disorder and recurrent lattice expansion-contraction phenomena. Under high-precision conditions, larger simulation systems demonstrated more comprehensive and accurate representations of reaction mechanisms. In hydrogen storage reactions, adsorbed hydrogen atoms on Mg surfaces retained the possibility of either desorbing from the surface or migrating to adjacent Mg atoms.

Keywords: MgH_2 , machine learning, neural network potential, molecular dynamics, hydrogen storage and release reaction

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景与意义.....	1
1.1.1 双碳与储能.....	1
1.1.2 氢能	1
1.1.3 镁基储氢材料	2
1.1.4 机器学习势函数	3
1.2 国内外研究现状.....	5
1.2.1 MgH_2 研究现状.....	5
1.2.2 机器学习势函数的研究现状.....	6
1.3 本文主要研究内容	6
第 2 章 研究方法 with 软件.....	8
2.1 DFT 计算方法与设置	8
2.2 分子动力学模拟方法与设置	9
2.3 机器学习势函数开发方法	9
2.4 原位表征实验方法	11
2.4.1 XRD 实验表征.....	11
2.4.2 FTIR 实验表征	12
2.5 本章小结	12
第 3 章 放氢过程的实验表征	13
3.1 放氢过程 XRD 图谱分析	13
3.2 放氢过程 FTIR 图谱分析.....	17
3.3 本章小结	20
第 4 章 神经网络势函数的构建	21
4.1 数据库的建立与可视化	21
4.1.1 数据库的建立	21
4.1.2 数据库的可视化分析	25
4.2 对称函数参数的选择	27
4.2.1 参数 η 、 r_c 和 r_s 的选择.....	27

4.2.2 截断函数的选择	30
4.3 激活函数的选择	33
4.4 势函数的训练	36
4.5 势函数可靠性验证	38
4.6 本章小结	40
第 5 章 储放氢过程研究	41
5.1 放氢过程的模拟现象分析	41
5.2 放氢过程的 MSD 变化分析	47
5.3 储氢过程的现象与 MSD 变化分析	50
5.4 本章小结	55
第 6 章 结论与展望	56
6.1 结论	56
6.2 展望	56
参考文献	57
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	67
致 谢	68
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	69

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景与意义

1.1.1 双碳与储能

近年来，随着温室效应等环境气候问题越来越突出，许多国家对于保护环境、可持续发展以及碳排放等提出了新的规划和政策，我国也于 2020 年 9 月 22 日由习近平主席在第七十五届联合国大会上提出碳达峰和碳中和政策。在碳达峰、碳中和政策的推动下，我国能源、化工、交通、建筑等领域共同努力，出台相关法律法规、政策、标准等，积极响应节能减排的号召，推动可持续发展^[1]。

能源电力领域是我国减少碳排放的一个重点，使用煤、天然气等化石能源作为燃料燃烧进行能量转化的发电形式碳排放高，对环境危害大。于是，各大发电企业在针对现有的发电机组进行超低排放改造的同时，也积极布局具有良好可持续性的清洁能源发电。清洁能源发电如光伏发电、风力发电、水电、核电等，这些发电模式具有环境友好、可再生性强、分布广泛等优势，但也同时有间歇性与波动性导致光伏、风电等新能源发电并网难度大、输出不稳定，短期内难以替代火力发电成为国内发电的主力形式^[2]。

为了解决新能源发电的典型问题，抽水蓄能、压缩空气储能、电化学储能、飞轮储能、超导储能、氢能等各种储能方式逐步靠近能源领域的舞台中央^[3]。这些储能系统可以在可再生能源发电充足时将电能储存起来，在发电不足时将储存的能量释放保障电力的稳定供应^[4]。

1.1.2 氢能

氢能是连接一次能源和消费终端的清洁二次能源载体，其具有应用场景非常丰富多样、使用灵活高效、储能时间长和储能容量覆盖范围广等优势，作为目前最具潜力的二次清洁能源有望在能源转型过程中扮演重要角色^[5]。氢能可方便地转换成电和热，转化效率较高，有多种来源途径。

氢能具备高效的能量转换特性，能够便捷地转化为电能与热能，且转化效率颇高。其来源广泛，途径多样。尤为关键的是，利用可再生能源制取氢气，借助储氢材料储存氢气，并通过氢燃料电池进行发电，这一系列环节将构建起一个“净零排放”且可持续利用的氢能系统^[6]。此系统有望成为除可再生能源

之外，达成“深度脱碳”目标的一条重要路径。若采用可再生能源实现大规模制氢，凭借氢气的桥接功能，不仅能够为燃料电池供应氢源，还能够以绿色方式转化为液体燃料。如此一来，便有可能实现从化石能源到可再生能源的平稳过渡，达成可持续循环，进而催生出可持续发展的氢能经济模式^[7]。

一套高效的氢能系统，通常由制氢、储氢、运氢、用氢等分支系统组成^[8]。制氢的常见形式包括化石燃料重整制氢、电解水制氢、生物质制氢、甲醇制氢、太阳能制氢、核能制氢、氨分解制氢等，目前质子交换膜电解水制氢发展势头强劲，已进入市场化应用阶段，各方面技术趋于成熟^[9]。氢的应用范围非常广，可应用于生产制造、建筑、交通运输、能源电力、化工生产等领域^[10, 11]。

储运环节是氢能是否可以被高效利用的关键环节，然而当前在氢的储运方面仍存在较多技术难题，现阶段储氢的形式主要有高压气态储氢、低温液态储氢、固态储氢三种。高压气态储氢是目前发展最为成熟、应用最为广泛的储氢形式，但这种储氢方式需要较高的压力将氢气储存在高压的压力容器中，具有一定的安全风险，并且系统成本也较高^[12]。而低温液态储氢需要将氢气冷却到大约-253℃，液氢的制取、存储、输运过程能耗非常大，成本居高不下，同时对于液氢的安全要求也极高，一旦发生泄漏，液氢迅速发生气化膨胀，容易造成严重的安全事故。

与低温液态储氢一样仍在示范阶段的是固态储氢，固态储氢是借助固体对氢气的物理吸附或化学反应等作用，将氢存储于固体材料之中。相较于气态与液态储氢方式，固态储氢具备体积储氢密度高、工作压力低以及安全性能好等显著优势，是未来实现高密度储存与氢能安全利用的重要发展方向。固态储氢主要涵盖氢化物储氢和吸附材料储氢两种形式^[13]。其中，氢化物储氢虽能实现较大的储氢量，然而其无法循环重复使用，这一局限性使其应用主要集中在火箭、喷气式飞机等一次性使用场景^[14, 15]。而吸附材料储氢，是在金属原子间形成纳米空腔，用以填充气体粒子^[16, 17]。不过就现阶段而言，该方式存在诸多亟待解决的问题：储氢量相对较小，储氢稳定性欠佳，吸附材料的吸附效率、寿命以及放气速率等方面表现较差，距离商业化应用仍有一段距离^[18]。

总体来说，固态储氢离不开储氢材料的支持，寻找并研制高性能的储氢材料，不仅是当下固态储氢发展的当务之急，更是未来储氢技术进步乃至整个氢能广泛应用的关键所在^[19, 20]。

1.1.3 镁基储氢材料

目前固态储氢材料大致分为物理吸附储氢材料和化学吸附储氢材料两种^[21, 22]，物理吸附储氢材料包含如金属有机框架（MOFs）、多孔碳材料（富勒烯）

等，化学吸附储氢材料包含金属氢化物 (MgH_2)、非金属氢化物 (NH_3BH_3) 等 [23, 24]。

近年来，四大类主要的储氢合金包括 AB_5 (稀土系)、 AB_2 (锆系)、 AB (钛系)、 A_2B (镁系)，判断一种储氢合金是否具有发展前景需要综合考虑储氢容量、安全性、制造成本、循环稳定性、活化性能、动力学表现等性能 [25]。四种类型的储氢合金在不同性能上表现各不相同，目前没有一种各类性能表现都良好的材料，都需要通过合金化、纳米化、添加催化剂等方式来弥补自身的短板，才有可能成为大规模商用的材料选择 [26]。

从现有的储氢合金来看，镁基储氢材料依靠其较高的储氢容量 (约 7.6 wt%) 以及较低的成本从而成为最具发展前景的固态储氢材料之一 [27]。尽管镁基储氢材料拥有高储氢容量和低成本的优势，但其大规模商业应用仍然受限于材料稳定性高以及吸放氢所需的温度较高导致的缓慢的动力学表现与较差的热力学性能 [28]。

近年来，许多学者针对镁基储氢材料的两个痛点提出了不同的方法希望其性能得到改善，如使用机械球磨进行磨制减小材料的粒径从而改善镁基储氢材料稳定性过高的问题 [29, 30]；寻找其他金属将镁金属进行合金化，一定程度上降低了材料的吸放氢温度 [31]。然而，目前的改良方式并没有从根本上解决镁基储氢材料的热力学与动力学问题，优化过后的材料性能也仍然距离可以大规模商用的性能要求较远，并且这些改良方法往往伴随着成本增高、牺牲部分储氢容量等代价 [32]。

因此，要突破镁基储氢材料的热力学与动力学瓶颈，亟需构建科学合理且具有针对性的研究路径。通过深入揭示材料吸放氢反应的微观机制，系统分析其热力学稳定性的本征限制，并全面理解动力学迟滞的深层诱因，才能从原子和分子层面建立构效关系。唯有在此基础上，才能提出精准的改性策略，通过多尺度协同优化实现材料性能的突破性提升，从而推动镁基储氢体系迈向大规模商业化应用。

1.1.4 机器学习势函数

传统的理论计算方法主要有两种，第一种是以 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 为代表的第一性原理计算，第二种是以 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 为代表的分子动力学模拟 [33-35]。此两种方法各有所长，第一性原理计算直接求解或使用泛函近似求解薛定谔方程，可以得到较高精度的计算结果 [36, 37]，但也由于其过高的计算成本而无法进行大体系或长时间尺度的计算与模拟，通常最多只能进行数百原子

体系的计算；反之，分子动力学模拟在处理原子间相互作用时采用了许多经验参数，利用经验势函数大幅度简化了计算，因此可以进行大体系（数千、数万甚至更多原子）、长时间尺度的模拟计算，但也由于对于经验参数的使用，导致其计算精度稍差^[38]。许多学者研究人员在进行理论计算时，都会遇到相关问题，即需要在计算精度和计算成本上做些取舍来选择使用第一性原理计算或分子动力学模拟。

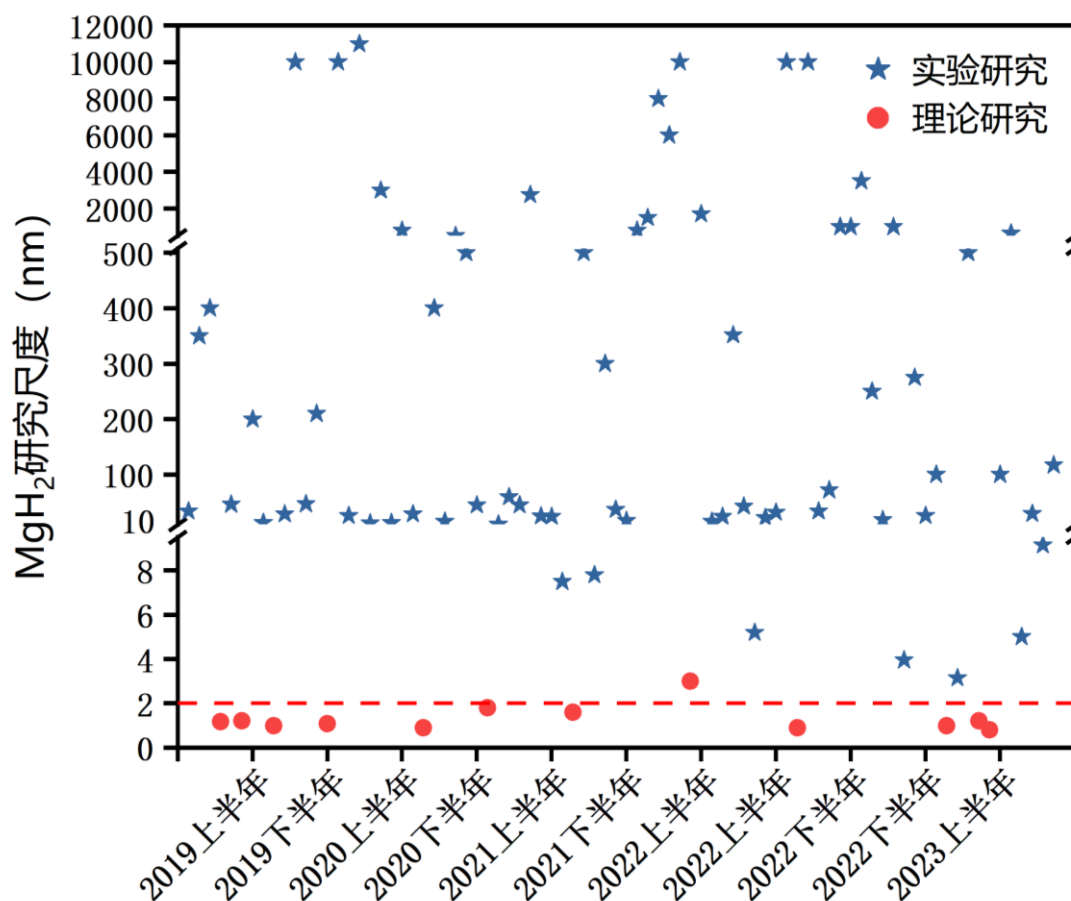


图 1-1 MgH_2 研究尺度统计

图 1-1 统计了 2019 上半年至 2023 年上半年一些对于固态储氢材料 MgH_2 的研究尺度，可以看出理论计算的研究尺度通常小于 2 nm，实验研究的尺度一般超过 4 nm，并且实验制备小尺寸样品较为困难，因此进行和实验研究尺度相同的大尺度模拟计算可以通过理论计算来还原、展现实验现象，这也有助于对于现象的理解和认识。

随着近年来机器学习逐渐走进人们的视野，其也被应用于越来越多的场景和领域^[39]。由上文可知，在计算材料方面，第一性原理计算与分子动力学模拟两种方法各有优劣，为了能够取一个中和方案，机器学习被用来构建势函数，

机器学习势函数与密度泛函理论的近似势和分子动力学的经验势作用相近，通过函数组与参数组来描述原子间相互作用^[40]。机器学习势函数方法首先通过高精度的第一性原理计算得到初始构型集合作为训练集，被用来做机器学习训练，经过验证测试后得到一套精度表现接近第一性原理，同时大幅度简化了计算的势函数，此后使用分子动力学模拟软件进行模拟，这样就可以达到兼顾接近第一性原理计算的高精度和分子动力学经验势的低计算成本的目的，取二者之精华，进行高精度、大尺度、长时间的模拟计算^[41]。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 MgH₂ 研究现状

近年来，随着国内外对于能源转型的需求愈发强烈，氢能的发展也加快了步伐，致力于改善固态储氢材料瓶颈问题的科研成果也越来越多^[42]。MgH₂ 依靠自身较高的储氢容量、较低的成本以及良好的储放氢过程可逆性从而被得到了许多学者的认可，被认为是最有希望作为大规模商用的固态储氢材料之一^[43, 44]。

然而，MgH₂ 较差的动力学表现以及其较强的热力学稳定性（放氢焓 $\Delta H_d=74$ kJ/mol）导致其商业化的进程停滞不前。领域内有许多专家学者为改善 MgH₂ 的这些瓶颈问题，采取了合金化、结构纳米化以及添加催化剂等方法在一定程度上改善了 MgH₂ 的储放氢表现。

Adam 等人^[45]采用高能球磨法分别磨制 1 小时、3 小时和 10 小时，合成了由 Fe₂Ti 催化的纳米晶 MgH₂ 粉末样品，他们发现存在一个最佳球磨时间（3 小时）可以得到最低的氢解析温度。Nuo 等人^[46]制备了高度分散的纳米镍，既起到试剂作用，又起到催化作用，显著改善了 MgH₂ 的储放氢性能，样品的起始放氢温度降低到 224°C，在 310°C 时放氢 6.2 wt%。Zhou 等人^[47]使用 2-甲基萘（CMN）有机物形成的无定形碳不仅提高了 MgH₂ 的储放氢容量，还提升了其动力学性能，复合材料在 350°C 时放氢量达到 4.88 wt%，几乎是纯 MgH₂ 的两倍，起始放氢温度降低至 287°C。Nyahuma 等人^[48]使用 Nb 纳米催化剂改善了 MgH₂ 的热力学和动力学性能，5 wt%Nb 掺杂的 MgH₂ 起始放氢温度降低至 186.7°C，放氢量可达 7 wt%，并且 250°C 下释放 4.2 wt% 的氢气只需 14 min，并且经过 20 次的循环稳定性测试后仍有 6.3 wt% 的储氢容量。Dong 等人^[49]通过第一性原理计算分析得出 MgH₂ 具有决堤效应（burst effect），指出 MgH₂ 放氢时的表层氢的脱除可能是最需要攻克的关键，为领域内其他学者的研究提供了指导方向。

1.2.2 机器学习势函数的研究现状

机器学习作为近年来新兴的一种研究方法，其经常被用来训练势函数并投入材料领域的相关理论计算，相较于传统的第一性原理以及分子动力学这两大理论计算方法，机器学习势函数可以在接近第一性原理计算的精度下，使用类似分子动力学模拟的低计算成本，准确的描述原子间相互作用，由于其独特的优势而受到越来越多的关注^[50]。

Meng 等人^[51]通过机器学习的方法构建了 α -Fe 和 H 的神经网络势函数，以在原子尺度上的理解氢脆机理，势函数准确的描述了氢与 α -Fe 中各种缺陷的相互作用与关键现象包括氢在 α -Fe 中的传输、脱附等现象。Rice 等人^[52]构建了 HCl(aq)/Pt(111)界面的高维神经网络势函数，并在较长的时间尺度下模拟了氢在 HCl(aq)/Pt(111)界面上的演化行为，证明了控制溶剂与底物相互作用在开发铂以外催化剂中的重要性。Kimizuka 等人^[53]使用人工神经网络的方法阐明了 fcc-Pd 中 H 同位素温度相关扩散性的全面图景，并成功地评估了 Pd 中 H 同位素迁移的活化自由能和间隙 H 同位素的扩散系数。Cendagorta 等人^[54]使用机器学习人工神经网络势的方法以避免从头算分子动力学（Ab-Initio Molecular Dynamics, AIMD）模拟复杂物理和化学现象的高计算成本，他们使用势函数模拟了氢笼状水合物中的分子间相互作用，并证明了笼状占有率对决定氢气通过大型笼状网络扩散率的自由能垒的影响。Morrison 等人^[55]为 Mg-H 系统构建了机器学习势函数，来研究 MgH₂ 在放氢初始阶段的原子机制，进行了长达 1 纳秒的大尺度分子动力学模拟，发现氢气会在 MgH₂ 的亚表层形成并停留很长时间，并表明这可能就是 MgH₂ 缓慢的放氢动力学的原因之一。

然而，尽管前人针对 MgH₂ 储放氢过程中的热力学和动力学瓶颈提出了纳米化、合金化等改进措施，但由于对 MgH₂ 的储放氢微观反应机理认知不够充分，这些方法往往伴随着成本增高、牺牲部分储氢容量等代价，同时改良过后的材料储放氢性能距离大规模商用的标准仍然较远。因此，本文将联合实验原位表征与机器学习势函数的方法使用分子动力学对 MgH₂ 储放氢反应进行模拟并对储放氢过程的现象以及原子扩散情况进行分析。

1.3 本文主要研究内容

基于前文的论述，从机理层面理解 MgH₂ 储放氢的动态过程对于提出改善 MgH₂ 储放氢性能的方法至关重要，尽管前人已有一些研究探究了 MgH₂ 的储放氢机理，如前文提到的有关“决堤效应”的研究成果^[49]，由于研究方法的局限性，该研究只能停留在静态，无法还原大尺寸、长时间尺度的动态储放氢过程。

本文整体研究思路如下图 1-2 所示。

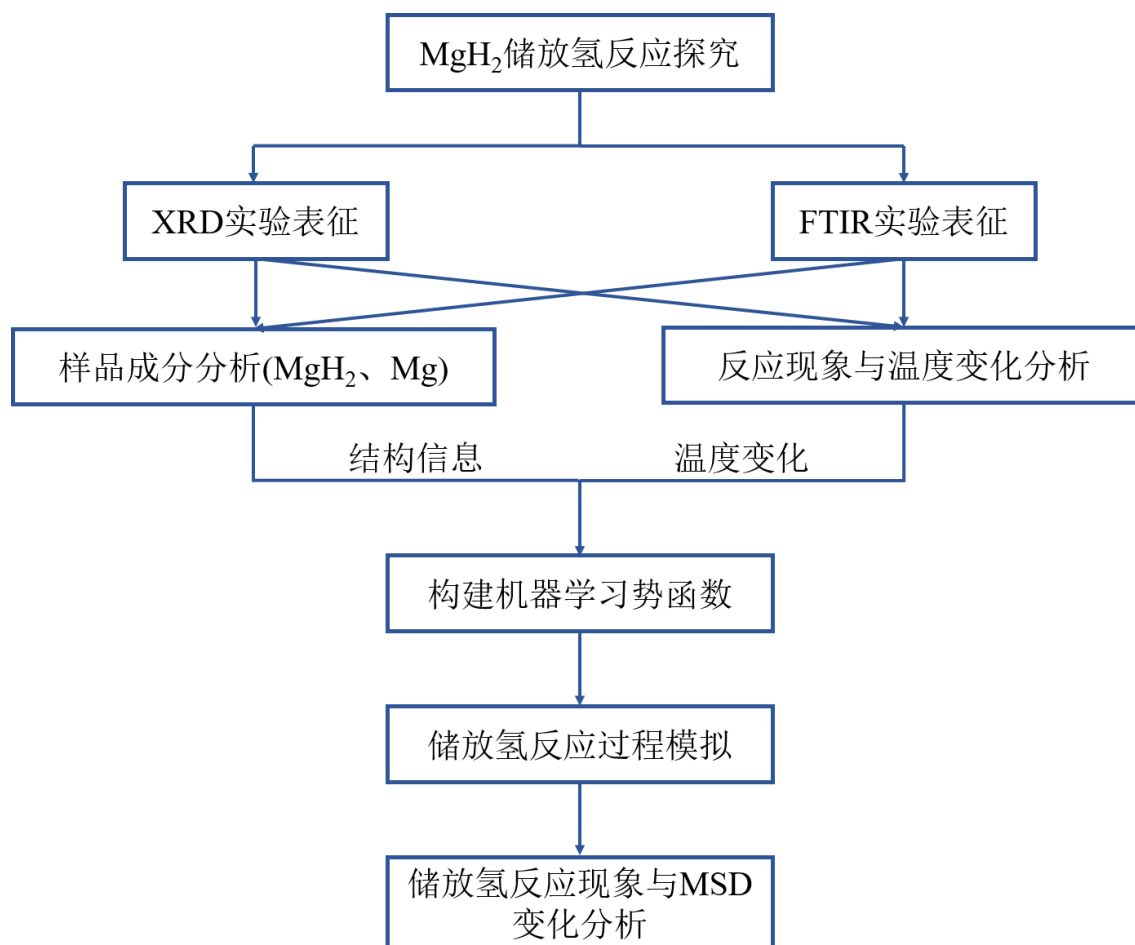


图 1-2 本文研究思路图

本文的具体研究内容如下：

(1) 进行原位 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 以及原位傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 对 MgH_2 的放氢反应进行表征, 得到 MgH_2 放氢反应前后的成分变化以及反应过程中温度变化情况, 从实验层面对 MgH_2 放氢过程有一定认知。

(2) 通过第一性原理计算构建数据库, 并对数据库进行可视化分析, 然后测试调整对称函数参数和训练参数, 进行迭代训练后选取精度表现较好的势函数, 并进行可靠性验证。

(3) 使用构建好的势函数对 MgH_2 的储放氢过程进行不同尺度体系、长时间的储放氢反应分子动力学模拟, 并探究高温放氢反应过程中不同尺度 MgH_2 的结构特征与均方位移 (Mean Squared Displacement, MSD) 变化, 以及高温储氢反应过程中 H 原子的吸附现象与轨迹分析。

第 2 章 研究方法 with 软件

2.1 DFT 计算方法与设置

本文中对于数据库计算的部分使用 VASP 软件包，该软件基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 被广泛应用于材料科学、凝聚态物理等领域，具有对材料的晶体结构进行优化、对材料进行电子结构分析、能量计算和从头算分子动力学 AIMD 等功能。

参考前人的研究成果，可以使用 (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) 泛函进行氢吸附、脱附相关结构较为准确的计算^[56,57]，因此本文的所有计算均使用在广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 框架内的 PBE 泛函。本文中使用 VASP 进行的计算中都使用 DFT-D3 方法^[58]考虑范德华力矫正，并同时考虑自旋极化。

VASP 进行模拟计算时涉及四个主要的输入文件，分别是 POSCAR、INCAR、KPOINTS 以及 POTCAR。其中，POSCAR 作为模型输入文件，涵盖了结构的各个原子坐标与初始速度的相关信息。INCAR 则是包含了绝大多数计算关键参数的输入文件，它能够决定 VASP 软件执行何种计算以及如何开展计算。对于 MgH_2 体系的截断能测试结果如图 2-1 所示，综合考虑计算精度与计算成本，此次将截断能参数 ENCUT 设定为 500 eV。在能量自洽计算中，KPOINTS 文件中的 K 点根据体系大小的不同分别设置为 $2 \times 2 \times 1$ 、 $3 \times 3 \times 1$ 和 $4 \times 4 \times 1$ ，能量的收敛精度都设置为 10^{-6} eV。POTCAR 文件的赝势则使用投影缀加平面波方法 (Projector Augmented Wave, PAW) ^[59]。

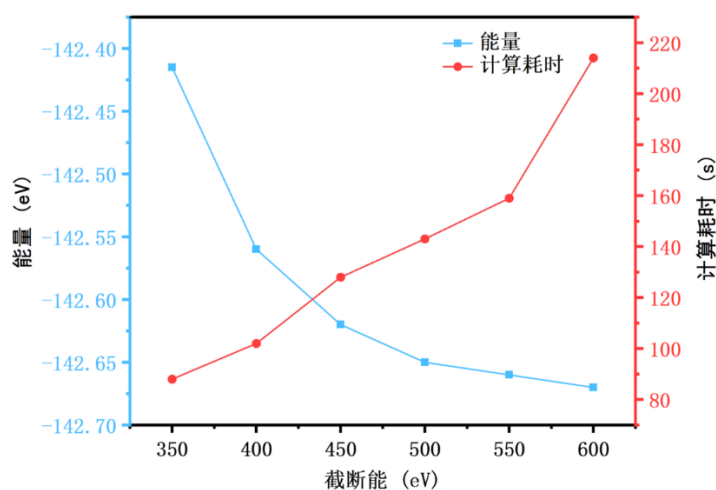


图 2-1 截断能测试

2.2 分子动力学模拟方法与设置

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 是由美国桑迪亚国家实验室开发的开源的经典分子动力学模拟软件, 是基于经典牛顿力学的基本原理, 综合包括物理学、计算机、数学等学科的交叉学科方法, 旨在探究分子原子体系的行为, 能够模拟液态、固态或气态粒子的集合, 适用于从几个粒子到数十亿个粒子的 2D 或 3D 系统^[60, 61]。在分子动力学中, 体系中的原子被视为遵循牛顿运动定律的粒子, 原子与原子之间通过共价键、范德华力、静电力等相互作用力来产生相互作用, 在模拟计算过程中通过求解各原子的运动方程来得到原子的运动轨迹, 从而得到体系随时间演化的动态信息^[62]。进行 LAMMPS 模拟计算一般包括以下步骤: 首先构建初始模型, 包含原子坐标和原子速度; 其次选择粒子间的相互作用势函数、建立边界条件并选择模拟体系的系综; 然后构建粒子的运动方程进行数值积分; 最后, 计算粒子的势能与动能得到模拟结果^[63-65]。

本文的分子动力学模拟都通过 LAMMPS 软件包来实现, LAMMPS 的输入文件包含结构、边界条件、原子类型、势函数、温度、系综、时间步长、输出数据等信息^[66]。本文的分子动力学模拟使用机器学习构建的 MgH_2 体系的势函数, 该势函数由径向对称函数、角向对称函数、权重参数等关键信息组成。关于边界条件的选取, 本文的模拟中在 x 、 y 两个方向使用周期性边界条件 p , 由于 z 方向需要考虑氢原子的扩散, 故采用非周期性的固定边界条件 f 。原子类型设置为 `atomic`, 系综选用等温等体积的正则系综 `nvt`。OVITO 是一款功能齐全、方便快捷的可视化软件, 因此本文使用 OVITO 对 LAMMPS 的模拟结果进行后处理。

2.3 机器学习势函数开发方法

本文使用机器学习的方法构建 MgH_2 体系势函数, 这个过程本文使用了基于 Behler-Parinello 神经网络势函数(Neural Network Potential, NNP)^[25-27]的人工神经网络势函数, 文中整个神经网络势函数都是使用 Behler-Parinello 团队开发的 (Neural Network Potential Package, N2P2) 软件包^[67], N2P2 是一个用于计算物理和化学中的高维神经网络势能的开源软件包^[68-70], 其核心是原子中心对称函数 (Atom-Centered Symmetry Functions, ACSFs)^[68, 73], 包含径向对称函数和角向对称函数^[71]。

径向对称函数是用来描述以一个原子为中心和截断半径内其他单个原子之间的二体相互作用; 角向对称函数则是用来描述以一个原子为中心和截断半径内其他两个原子之间的三体相互作用, 包含了三者之间的角度信息。N2P2 以这

样的可以表述以原子为中心的局部化学环境的对称函数组作为输入信息送入神经网络进行训练和预测。

N2P2 软件包进行神经网络势函数训练时, 需要 input.data、input.nn 以及 scaling.data 三个输入文件。首先需要由 input.data 和 input.nn 两个文件作为输入进行 nnp-scaling 模块的计算^[72], 计算该模块会得到包含对称函数计算结果的 scaling.data 文件以及直方图信息等文件, 接着进行的 nnp-train 模块的计算为正式的训练过程, 需要 input.data、input.nn 以及 scaling.data 这三个文件共同作为输入文件。

上述三个输入文件中 input.data 文件内是由第一性原理计算得到的数据库, 内包含所有结构的原子坐标, 各原子在 x、y、z 方向上的受力, 结构的能量等信息。input.nn 文件则是包含了所有的训练相关参数以及对称函数的设置, 元素方面考虑 Mg 和 H 两种元素, 隐藏层设置为两层, 每层设置 15 个神经元, 权重的更新方法选择的是标准的卡尔曼滤波法, 截断函数与激活函数的类型则是通过第四章的测试结果进行选择。

本文进行了 50 个 epochs 的迭代训练, 测试集与训练集比例为 1:9, 对称函数共有 121 个, 其中径向对称函数 25 个, 角向对称函数 96 个, 径向对称函数选用 G2, 角向对称函数选用 G9, 如公式 2-1 和公式 2-2。

径向对称函数 G2:

$$G_i^2 = \sum_{j \neq i} e^{-\eta(r_{ij}-r_s)^2} f_c(r_{ij}) \quad (2-1)$$

角向对称函数 G9:

$$G_i^9 = 2^{1-\xi} \sum_{\substack{j, k \neq i \\ j < k}} \left(1 + \lambda \cos \theta_{ijk}\right)^\xi e^{-\eta((r_{ij}-r_s)^2 - (r_{ik}-r_s)^2)} f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) \quad (2-2)$$

式中 i 为中心原子, j 和 k 为在中心原子 i 截断半径内的其他两个临近原子; ξ 代表角分辨率, ξ 值越高则非零对称函数值范围越窄; λ 取 1 或 -1 使 θ_{ijk} 在 0° 和 180° 之间转换; η 代表了径向分辨率, 决定了高斯分布的宽度; 参数 r_s 则代表了高斯分布的中心位置; r_{ij} 、 r_{ik} 分别代表原子 i 和原子 j 、原子 k 之间的距离; θ_{ijk} 为以原子 i 为中心的角 ijk 的度数; 函数 f_c 则为截断函数。

N2P2 训练势函数流程如下图 2-2 所示:

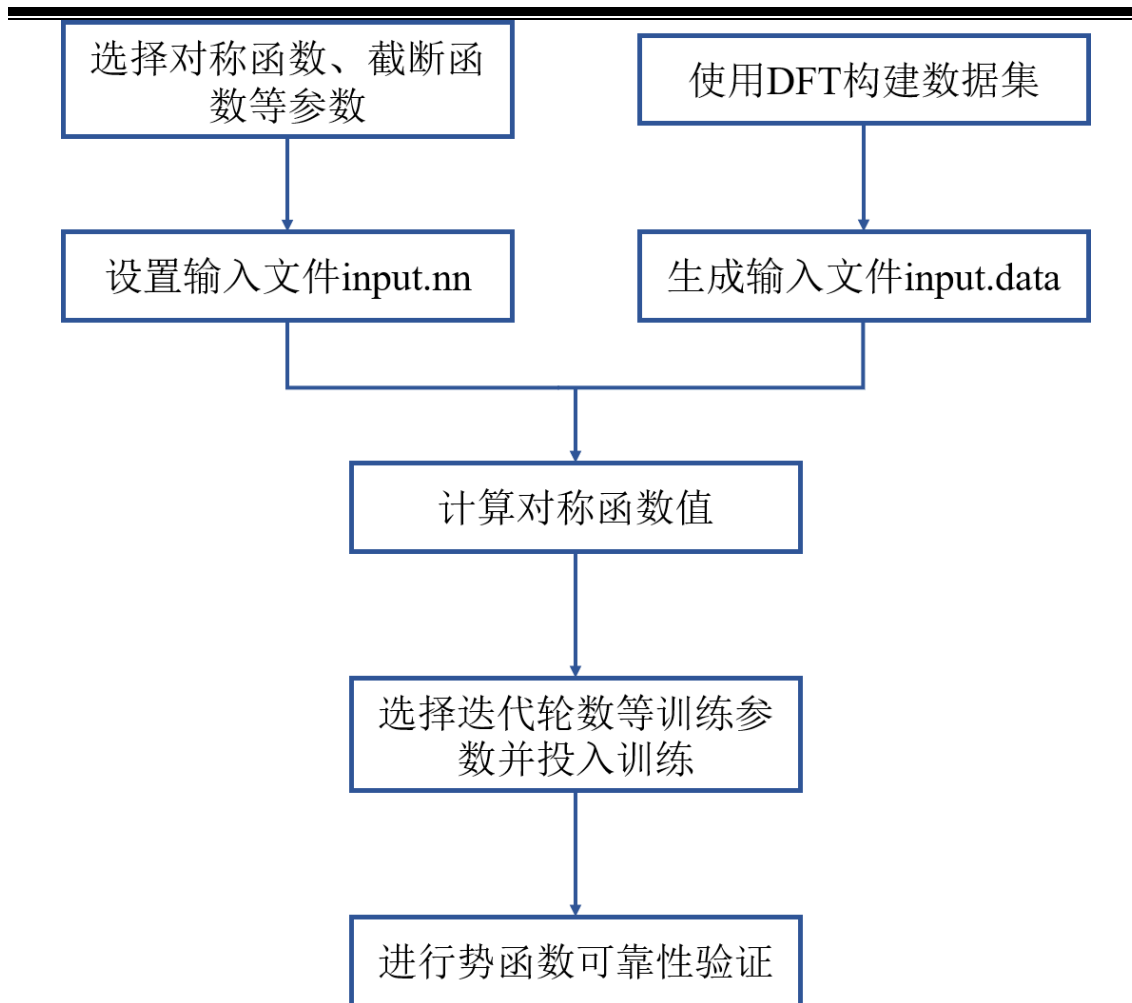


图 2-2 N2P2 势函数训练流程图

2.4 原位表征实验方法

2.4.1 XRD 实验表征

XRD 是一种被广泛应用于材料科学、考古学、地质学等领域的重要分析技术，可以对材料进行物相分析^[74-76]。XRD 分析的基本原理是当 X 射线照射到晶体中的原子时会发生散射现象，同时当不同原子层的散射 X 射线出现同相的情况时，就会发生衍射，进而可以增强波阵面，然后依据布拉格定律和衍射的数据，就可以计算出原子的层间距，衍射的图谱可以与标准数据库进行比对，依据衍射强度、衍射峰位置等信息从而确定材料的物相以及含量^[77, 78]。

本文使用的 XRD 仪器型号是荷兰 Malvern Panalytical-Xpert Pro MPD。MgH₂ 样品购自上海镁源动力科技有限公司，型号为 MHGF-FXUM-6，样品为白色粉末，除氢外 Mg 的含量大于 99.9935%，颗粒尺寸范围在 0.5-30 μm 之间，平均尺寸在 15 μm 左右。对 MgH₂ 样品进行变温的 XRD 表征分析，测试选择

的靶材是 Cu 靶, 电流为 40 mA、电压为 40 kV, XDR 扫描范围 2θ 为 20° 至 90° , 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 升温速率为 5 K/min , 每个温度点保温时间为 1 min。

2.4.2 FTIR 实验表征

傅里叶变换红外光谱是一种非常重要的光谱分析技术, 其当前在化学、材料科学、生物医学、环境科学以及食品科学领域担任重要的角色^[79, 80]。在化学与材料科学领域中, FTIR 可被用于化合物结构鉴定, 确定分子中存在的官能团, 辅助有机合成反应监测, 了解反应进程和产物结构, 研究高分子材料结构与性能关系, 如分析聚合物结晶度、取向度等, 鉴别复合材料中不同组分, 研究界面相互作用, 在无机材料研究中可用来分析陶瓷、玻璃等材料化学键和结构, 评估材料质量和性能^[81, 82]。

FTIR 表征分析原理为当一束红外光照射物质时, 若红外光的频率与分子中某个基团的振动频率一致, 光子能量就会被分子吸收, 使分子由振动基态跃迁到激发态, 从而产生红外吸收光谱。不同的化学键或基团有特定的振动频率, 对应不同的红外吸收峰位置, 所以可通过红外光谱特征峰来识别分子中的基团, 并分析分子结构^[79, 81]。

本文使用的 FTIR 仪器型号为 Frontier FT-IR Spectrometer, PerkinElmer, MCT 检测器, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 测试范围为中红外区 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, 升温速率为 5 K/min , 每个温度点保温时间为 1 min。

2.5 本章小结

本章主要介绍了本文工作所使用的研究方法和软件工具, 并对各个研究方法的输入文件参数进行说明。主要包括以下部分: (1) 使用 VASP 软件包进行的 DFT 计算, 分别介绍了 PBE 泛函、四个主要的输入文件、截断能和 K 点的选择。(2) 分子动力学以及 LAMMPS 软件包的基本原理与用法, LAMMPS 输入文件中的原子类型、边界条件以及系综等参数的选择, 后处理软件 OVITO 等。(3) 机器学习方法和神经网络势函数的基本介绍以及 N2P2 软件包的输入文件, 对称函数、隐藏层和神经元数量等参数的选择。(4) XRD 和 FTIR 表征方法的基本介绍以及测试仪器、升温速率、测试范围和保温时间等参数选择。

第 3 章 放氢过程的实验表征

MgH₂ 作为最有希望大规模商用的固态储氢材料之一，受到了越来越多的学者的关注，然而由于其较缓慢的动力学表现以及 MgH₂ 过高的稳定性导致较高的放氢温度导致 MgH₂ 仍然未能进入商业化阶段。实验表征方法作为研究材料反应现象的基础手段可以从成分分析、官能团变化等角度分析 MgH₂ 的储放氢反应现象。原位 XRD 与原位 FTIR 实验表征将为后续势函数构建以及分子动力学模拟提供结构以及温度变化信息。

为了探究 MgH₂ 的储放氢反应现象，本章将对 MgH₂ 样品进行实验表征，对 MgH₂ 的升温放氢过程分别进行两次变温的原位 XRD 测试以及一次变温的原位 FTIR 测试，以分析 MgH₂ 在升温放氢过程中的成分变化、化学键振动以及放氢温度等。

3.1 放氢过程 XRD 图谱分析

为进一步探究 MgH₂ 脱氢反应过程中组分变化规律，对商用 MgH₂ 粉末进行了两次原位 XRD 表征。由于进行 XRD 扫描时扫描时间较长，且升温后需要在每个温度点进行保温操作以保证温度尽可能准确，同时 MgH₂ 粉末放氢反应过程发生的很快。因此为防止在扫描刚开始进行时反应已经结束，或在扫描结束时反应还未开始的情况出现，在第一次的变温 XRD 实验中设置较为宽泛的实验温度范围。根据上海镁源动力科技有限公司对本批次生产的 MgH₂ 粉末出具的样品检测报告，该批次的 MgH₂ 起始放氢温度约为 708 K。

由于温度越高 MgH₂ 放氢越迅速，因此为保证反应过程充分体现在实验结果中，选择在放氢反应相对比较缓慢的起始放氢温度周围进行测试。最终选择分别在 298 K、473 K、573 K、673 K、693 K、698 K、703 K、708 K、713 K、723 K 以及 733 K 包含室温 298 K 共计 11 个温度点进行 XRD 扫描，扫描范围选取 20-90°。

第一次的变温 XRD 扫描结果如图 3-1 所示。首先在 298 K 下对 MgH₂ 粉末进行了 XRD 扫描，从这条图谱可以看到，位于 $2\theta=27^\circ$ 、 $2\theta=35^\circ$ 、 $2\theta=39^\circ$ 以及 $2\theta=54^\circ$ 左右有四条非常明显的特征峰，将该图谱与标准卡进行对比后^[83, 84]，这四条主要的峰与标准卡中空间群为 P42/mnm 的 MgH₂ 明显的特征峰相吻合，该空间群的 MgH₂ 为最稳定的 α 相 MgH₂。298 K 图谱中 2θ 角度从 55°到 90°范围内还有九条较弱的小特征峰，经过与标准卡的对比后，与前四条主要特征峰一样和 α -MgH₂ 的其他小峰吻合较好。由此可以确定在升温开始前，用于测试的 MgH₂ 粉末为稳定的 α -MgH₂，几乎没有其他的杂质存在，并且没有接触空气而

被氧化，不存在 MgO 或者 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等其他杂质成分，此时的 MgH_2 性质与结构非常稳定。

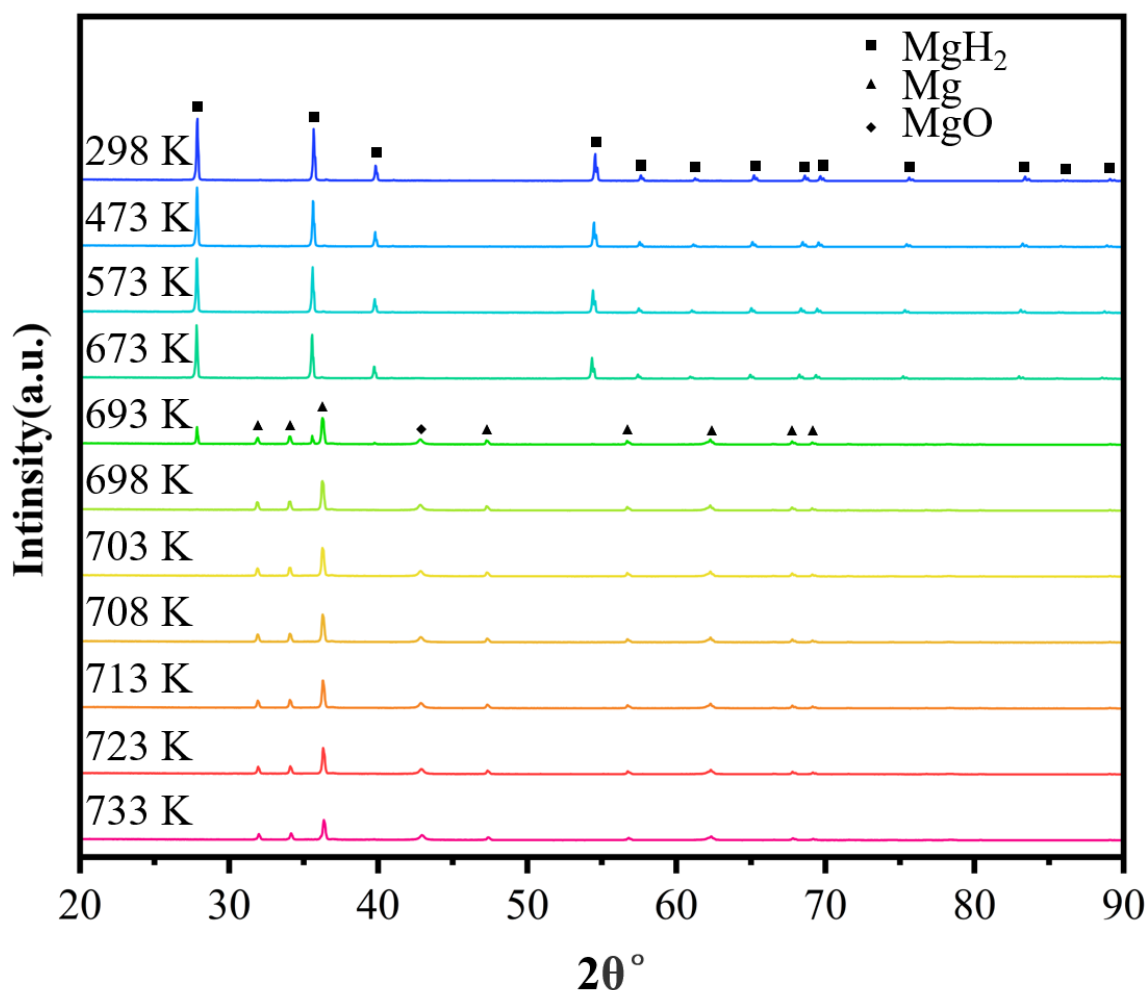


图 3-1 298 K 至 733 K 范围 MgH_2 放氢过程 XRD 图谱

经过 5 K/min 的升温过程后，473 K 温度下的 XRD 扫描结果与 298 K 的扫描结果基本一致， MgH_2 的各个特征峰并没有衰减，也没有其他新的特征峰出现。当温度升温达到 573 K 时，大部分 MgH_2 特征峰与低温时一样，但 $2\theta=86^\circ$ 左右的小特征峰有轻微的减小，样品整体仍处于稳定状态。又经过 20 min 的升温达到 673 K 时，可以发现 $2\theta=39^\circ$ 与 $2\theta=86^\circ$ 的两个特征峰有所减小，此时温度已经接近发生放氢的温度， MgH_2 晶体的稳定性逐渐降低，但由于放氢还未开始，其他特征峰仍然没有变化。

温度随后升到 693 K，此时的 XRD 图谱对比前面几条图谱有了较为明显的变化。693 K 的图谱中可以看到， α 相的 MgH_2 特征峰变化很大，其中 $2\theta \geq 57^\circ$ 的 9 个 MgH_2 的特征峰几乎都完全消失， $2\theta=54^\circ$ 左右的特征峰只余下轻微的波动，其余三条主要的 MgH_2 特征峰 $2\theta=27^\circ$ 、 $2\theta=35^\circ$ 以及 $2\theta=39^\circ$ ，有较为明显的降低，

但仍未消失,因此可以说明 693 K 时仍有部分 MgH_2 存在,此时也没有其他相态的 MgH_2 出现。在 α 相 MgH_2 特征峰消失的同时,图谱中出现了一些 Mg 晶体的特征峰,这些 Mg 特征峰在图谱中的位置分别为 $2\theta=31^\circ$ 、 $2\theta=34^\circ$ 、 $2\theta=36^\circ$ 、 $2\theta=47^\circ$ 、 $2\theta=56^\circ$ 、 $2\theta=62^\circ$ 、 $2\theta=67^\circ$ 以及 $2\theta=69^\circ$,空间群为 P63/mmc,六方晶系,其中前三个 Mg 特征峰较为明显,其他五个特征峰相对较低。除 α 相 MgH_2 以及 Mg 特征峰之外,在 $2\theta=42^\circ$ 处出现了空间群为 Fm-3m,四方晶系的 MgO 特征峰。这表明在 693 K 温度下扫描 XRD 图谱时, MgH_2 粉末的放氢反应已经进行了大半,大部分的 α 相 MgH_2 晶体消失,氢气脱出后留下了 Mg 晶体,并且在放氢过程中,氛围内存在少量氧气与样品发生反应,产生了少量的 MgO。

再升温 5 K 达到 698 K 并扫描 XRD 图谱,从 698 K 的图谱中可以发现属于 MgH_2 的特征峰已然完全消失,剩下的峰为 Mg 晶体的特征峰与 MgO 的特征峰,与 693 K 时的 Mg 和 MgO 特征峰处于相同位置,峰高度也基本一致,并且没有出现其他新的特征峰。此时样品粉末已经完成了放氢反应,只剩下 Mg 粉末与少量的 MgO。

703 K、708 K、713 K、723 K 以及 733 K 的图谱与 698 K 的图谱基本一致,证明在 698 K 时 MgH_2 的放氢反应已经完全结束,后续几次的升温扫描过程没有新的化学反应发生。

从本次变温 XRD 测试可以判断出:稳定的 α 相 MgH_2 在升温过程中于 673 K 和 698 K 之间发生放氢反应,反应过程中产生少量 MgO 杂质,最终脱完氢气留下六方晶系的镁粉,样品实际起始放氢温度在 673 K 左右。

由于第一次变温 XRD 测试的温度设置较为宽泛,导致最终测试结果内反应发生前与反应发生后的现象占比较大,只有 693 K 的 XRD 图谱展现了放氢反应的过程。为更好的展现出整个放氢过程,包含反应前、反应中与反应后的图谱,重新调整了温度设置,此次升温放氢反应过程的 XRD 测试分别在 298 K、573 K、668 K、673 K、678 K、683 K、688 K、693 K、698 K 以及 703 K 共计 10 个温度点扫描图谱,此次测试的扫描范围仍为 $20-90^\circ$,第二次 MgH_2 升温放氢反应过程的 XRD 测试结果如图 3-2 所示。

从图中可以看出,在 298 K 时样品组分为 MgH_2 ,此时并没有其他成分的特征峰出现,与第一次测试时一本一致,四个主要特征峰的位置以及其他小峰的位置基本不变,此时室温状态下 MgH_2 晶体处于稳定状态。温度在 573 K 扫描的图谱整体接近 298 K 的图谱,各个特征峰强度不变,样品仍为稳定的 MgH_2 晶体。

当温度经过 19 min 升温到 668 K 时,XRD 图谱相较前两条图谱可以看出有所变化, MgH_2 的特征峰中, $2\theta>55^\circ$ 的各个强度较低的小特征峰几乎不变,但

是位于 $2\theta=27^\circ$ 、 $2\theta=35^\circ$ 、 $2\theta=39^\circ$ 以及 $2\theta=54^\circ$ 的四条较强的特征峰可以明显的看出强度有所降低，说明 MgH_2 在升温到 668 K 时原子振动比较剧烈，体系能量升高并失去稳定性，有部分氢气脱出， α 相的 MgH_2 晶体成分有所减少。与此同时可以看到在 $2\theta=36^\circ$ 处有新的小特征峰出现，并在 $2\theta=34^\circ$ 处也有轻微波动，这两个小特征峰可能是新产生的 Mg 晶体的特征峰，进一步确认其成分还需要观察图谱在后续的变化。

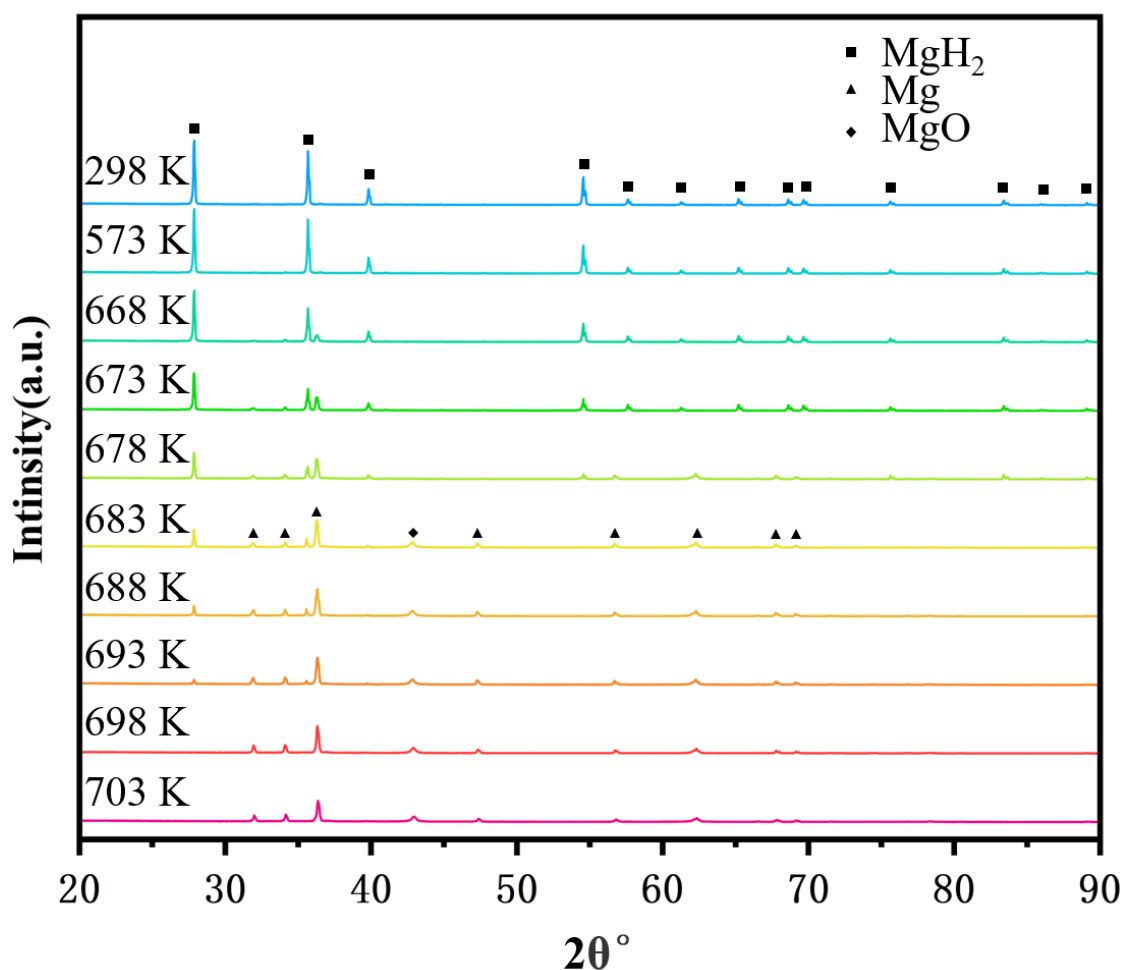


图 3-2 298 K 至 703 K 范围 MgH_2 放氢过程 XRD 图谱

温度从 668 K 又经过 1 min 的升温后达到 673 K，此时图谱中属于 α 相 MgH_2 晶体的各个特征峰强度都有所降低，前面四个主要特征峰变化较大，后面较小的特征峰变化不太明显。在 $2\theta=34^\circ$ 和 $2\theta=36^\circ$ 处的特征峰相较 668 K 时强度提高，并且在 $2\theta=32^\circ$ 处也有新的小特征峰出现，进一步与标准卡中 Mg 晶体的特征峰吻合。此时可以判断 MgH_2 粉末的放氢反应持续进行，不过在该温度下反应较为缓慢。

温度在 678 K 扫描 XRD 图谱，在该图谱中 MgH_2 晶体的特征峰有了更明显的变化， $2\theta=27^\circ$ 、 $2\theta=35^\circ$ 、 $2\theta=39^\circ$ 以及 $2\theta=54^\circ$ 处的四个主要特征峰强度进一步

降低, $2\theta \geq 75^\circ$ 的四个小特征峰也有所降低, 2θ 在 57° 到 69° 之间的五个小特征峰已经消失。 $2\theta=32^\circ$ 、 $2\theta=34^\circ$ 和 $2\theta=36^\circ$ 处的特征峰进一步增强, 并且 2θ 在 56° 到 69° 范围内出现了四个新的小特征峰, 此时 MgH_2 的放氢反应加速进行。

温度继续升温至 683 K, 此时的 α 相 MgH_2 晶体只余下 $2\theta=27^\circ$ 、 $2\theta=35^\circ$ 和 $2\theta=39^\circ$ 处的特征峰, 相较于 678 K 时的 XRD 图谱, 又在 $2\theta=47^\circ$ 处出现了新的特征峰, 此时与标准卡对比, 可以确认从 668 K 开始出现的成分为空间群 P63/mmc、六方晶系的 Mg 晶体。同时在 $2\theta=42^\circ$ 处出现了新的特征峰, 经过与标准卡对比后确定该特征峰为空间群 Fm-3m、四方晶系的 MgO 晶体。由此可以分析此时 MgH_2 的放氢反应已经进行大半, 大部分氢气脱出, 只剩下少量的 MgH_2 粉末, Mg 粉末越来越多同时伴随着杂质 MgO 的生成。

温度继续上升, 在 688 K 和 693 K 时, MgH_2 的特征峰越来越小, Mg 晶体的各个特征峰逐渐增强, 反应已经接近尾声。温度在 698 K 和 703 K 时, MgH_2 的特征峰彻底消失, 此时只剩下 Mg 晶体和 MgO 的特征峰, 此时 H_2 的放氢反应结束, 体系再次进入稳定状态。

此次对于 MgH_2 放氢反应的 XRD 测试基于第一次测试调整了温度设置, 更好的展现了 MgH_2 样品在放氢过程中的成分变化, 反应从 668 K 左右开始发生, 到 693 K 时接近尾声, 并在 698 K 时反应过程完全结束, 样品从稳定的 α 相 MgH_2 粉末变成六方晶系的 Mg 粉以及少量四方晶系的 MgO 粉末, 至此本节通过两次 XRD 测试确定了 MgH_2 升温放氢过程中具体的成分变化。

3.2 放氢过程 FTIR 图谱分析

经过上一节的两次升温放氢 XRD 测试后, 了解了在 MgH_2 的升温放氢过程中样品成分的变化, 为进一步理解 MgH_2 的放氢行为, 本节将对 MgH_2 样品进行原位 FTIR 测试, 通过扫描 MgH_2 放氢过程的红外光谱, 探究其在反应过程中的化学键振动与晶格变化。

本节将进行一次变温的 FTIR 测试, 在中红外区 (400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) 扫描红外光谱。经过在上一节中的两次 XRD 测试, 已经了解该 MgH_2 样品的放氢温度范围, 因此本次的 FTIR 测试将延用上节中第二次 XRD 测试的温度设置, 分别在 298 K、573 K、668 K、673 K、678 K、683 K、688 K、693 K、698 K 以及 703 K 共计 10 个温度点扫描红外光谱, 升温速率选择 5 K/min, 每个温度点进行约 1 min 的保温。 MgH_2 样品的变温 FTIR 测试结果如图 3-3 所示。

从图中可以看出, 在室温 298 K 时扫描的红外光谱中, 波数较小的范围有非常明显的红外吸收特征峰。在 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 波数范围内有较强的特征峰, 经过对比分析, 该波数范围内的红外吸收特征峰可能为 Mg-H 键的弯曲振

动，也可能为 MgH_2 的晶格振动（如 Mg-H-Mg 的协同振动），但若存在被氧化的杂质， MgO 的横向光学声子模式也会在该范围内产生较强的红外吸收特征峰。根据上一节对 MgH_2 样品进行的 XRD 分析中可得知，298 K 时样品为稳定的 α 相 MgH_2 晶体，并不存在 MgO 杂质，因此在 298 K 时红外光谱中 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 波数范围内非常明显的红外吸收特征峰为 Mg-H 键的弯曲振动，或 MgH_2 晶格振动与 Mg-H 键的弯曲振动相叠加的结果。在 850 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 波数范围内的红外吸收特征峰经对比分析后确认该范围内的峰为 Mg-H 键的伸缩振动峰。与此同时在较高波数区间，约 3200 cm^{-1} 到 3700 cm^{-1} 波数范围内也出现了一个微弱的红外吸收特征峰，经确认该范围内的特征峰为 Mg(OH)_2 中的 O-H 键的红外吸收特征峰，由此可以判断在此次 FTIR 测试进行的初始阶段，测试氛围中含有少量水分，并与样品中的 MgH_2 粉末发生反应产生了少量的 Mg(OH)_2 。

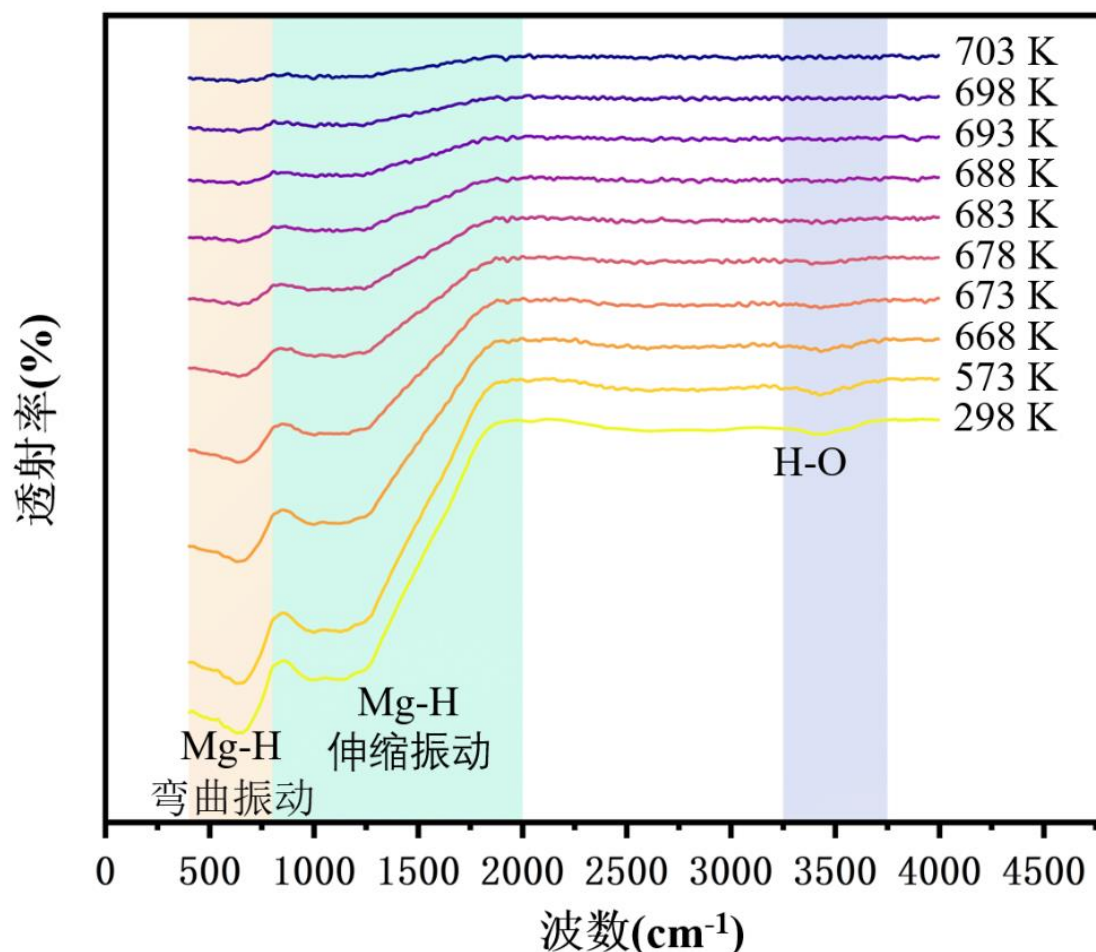


图 3-3 298 K 至 703 K 范围 MgH_2 放氢过程 FTIR 红外光谱

温度由室温 298 K 升温至 573 K 并扫描红外光谱，从 573 K 的红外光谱可以看到在 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 波数范围内的红外吸收特征峰与 850 cm^{-1} 到 1800

cm^{-1} 波数范围内的红外吸收特征峰与 298 K 温度下光谱的特征峰基本一致，较高波数范围内 O-H 键的特征峰也没有发生变化，说明在 573 K 的温度下虽然样品整体能量升高但并没有开始发生化学反应。

当温度达到 668 K 时，从红外光谱中可以得到 Mg-H 键的弯曲振动与伸缩振动红外吸收特征峰都有一些减弱，并且 3200 cm^{-1} 到 3700 cm^{-1} 波数范围内的 O-H 键的红外吸收特征峰也有明显的降低。这些变化表明在该温度下 MgH_2 晶体已经失去稳定性，并开始反应脱出氢气，同时少量的 Mg(OH)_2 杂质也随温度的升高而分解，分解反应如式 3-1 所示。



随后从 673 K 的红外光谱中可以发现 Mg-H 键的弯曲振动和伸缩振动的红外吸收特征峰进一步降低，并且属于 O-H 键的红外吸收特征峰几乎消失，至此可以判断出放氢反应逐渐加速，有更多的氢气脱出，并且剩余的 Mg(OH)_2 杂质也几乎完全分解。此时样品中剩下部分 MgH_2 晶体，而生成的 Mg 粉末中的 Mg-Mg 键为金属键，并未体现在红外光谱中。

体系温度再次升高至 678 K，此时观察红外光谱的变化，由于放氢反应的深入进行，在 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 以及 850 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 波数范围内的红外吸收特征峰继续减弱，而 3200 cm^{-1} 到 3700 cm^{-1} 波数范围内的 O-H 键的红外吸收特征峰彻底消失，杂质 Mg(OH)_2 完全分解，生成的少量 MgO 的红外吸收特征峰位于 400 cm^{-1} 到 600 cm^{-1} 之间与 Mg-H 弯曲振动的红外吸收特征峰重叠，而 H_2O 分子在 3000 cm^{-1} 到 3600 cm^{-1} 波数范围内显示出 O-H 键的红外吸收特征峰，并且 O-H 键的弯曲振动可能会出现在 1000 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 波数范围内，但由于分解出来的水分子较少，在 3000 cm^{-1} 到 3600 cm^{-1} 波数范围内并没有明显的特征峰出现，而 O-H 键弯曲振动的红外吸收特征峰与 Mg-H 键的伸缩振动红外吸收特征峰重叠。

683 K 的红外光谱中 MgH_2 中 Mg-H 键弯曲振动和伸缩振动的红外吸收特征峰进一步降低，此时放氢反应已经将要结束，样品中剩余少量的 MgH_2 晶体和 MgO 粉末，以及放氢反应产生的 Mg 粉末。

体系继续升温，从 688 K 和 693 K 的红外光谱中可以发现剩余的少量 MgH_2 晶体继续分解，并在 698 K 以及 703 K 的红外光谱中 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 以及 850 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 波数范围内只剩下微弱的红外吸收特征峰，并且不再随温度的升高而降低。因此可以判断出 MgH_2 晶体在 693 K 后已完全分解，放氢反应结束， 400 cm^{-1} 到 850 cm^{-1} 以及 850 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 波数范围内留下的微弱特征峰为剩余的少量 MgO 杂质以及剩余少量水分的 O-H 键弯曲振动。

本次对于 MgH_2 样品放氢过程的变温 FTIR 测试从 298 K 开始升温，样品中含有少量 Mg(OH)_2 杂质，随着温度的升高，在 668 K 到 698 K 温度范围内发生放氢反应， MgH_2 晶体逐渐分解， Mg(OH)_2 杂质也在 668 K 开始因高温而分解为 MgO 和 H_2O 并在 678 K 完全分解，最终到 703 K 时样品中只剩下 Mg 粉以及少量 MgO 杂质。

根据本章第一节中的两次变温的原位 XRD 测试以及本节一次变温的原位 FTIR 测试，确认了 MgH_2 的温度变化信息： MgH_2 发生放氢反应的温度区间为 668 K 到 693 K 左右，起始放氢温度约为 668 K。

3.3 本章小结

本章对 MgH_2 样品进行了升温放氢反应过程的 XRD 和 FTIR 扫描测试，首先进行了第一次变温的原位 XRD 测试，得到了 MgH_2 大致的放氢温度范围。然后根据第一次测试得到的放氢温度范围调整了温度设置后又进行了一次变温的原位 XRD 测试，得到了该 MgH_2 样品大致的起始放氢温度，以及反应前后 MgH_2 晶体和 Mg 晶体的相态。接着又进行了一次变温的 FTIR 测试，了解了 MgH_2 在升温放氢过程中的化学键振动情况。最后在该样品的起始放氢温度下进行了恒温的原位 FTIR 测试，确认了在起始放氢温度下 MgH_2 的放氢反应较为缓慢。

本章得到的主要结论如下：该样品 MgH_2 粉末的放氢温度范围为 668 K 到 698 K 之间；该样品 MgH_2 粉末的起始放氢温度约为 668 K； MgH_2 晶体为稳定的 α 相 MgH_2 ， Mg 晶体为空间群 $P63/mmc$ 、六方晶系结构。

第 4 章 神经网络势函数的构建

上一章中对 MgH_2 样品进行了两次原位 XRD 以及一次原位 FTIR 测试, 发现 MgH_2 在常温下为稳定的 α 相, 反应结束后剩余的 Mg 粉则为空间群 $P63/mmc$ 、六方晶系的 Mg 晶体。

因此本章根据上一章得到的结论使用 α 相 MgH_2 以及空间群 $P63/mmc$ 、六方晶系的 Mg 晶体为基本结构进行扩展构建机器学习势函数的数据库, 并对后续训练所需的对称函数参数和训练参数等参数进行测试选择, 最后使用 N2P2 软件包对该数据库进行机器学习训练, 得到一套精度接近 DFT 的 MgH_2 体系势函数, 最后测试该势函数的基础性质以及放氢反应能垒等数据与文献中的 DFT 值或实验值进行对比, 验证该势函数的可靠性。

4.1 数据库的建立与可视化

4.1.1 数据库的建立

在构建机器学习势函数时, 往往需要多样性较强的数据库, 可以提高势函数的泛化能力来预测一些数据库中没有的结构或未知的结构, 同时也需要较高的势函数精度, 以保证其预测的准确性^[85]。然而, 现实情况说明, 泛化能力和精度在大多数情况下无法同时达到, 因此需要对多样性和精度有所取舍, 平衡二者所需^[86-88]。

在构建数据库时, 本文主要遵循一个原则: 针对目标现象搭建相关结构来构建数据库。由于最终势函数的泛化能力有限, 所以优先关注所需要观察的储放氢反应现象, 在此基础上补充其他所需的结构。

首先, 本文考虑 H 原子在 MgH_2 表面的脱附以及在 MgH_2 内部的迁移, 在构建相关模型时, 为了能够更好体现反应过程, 将原子可能的移动路径使用插点的方法, 类似于第一性原理计算过渡态的插点方法, 先构建出初态结构与末态结构, 分别代表了一个反应过程的起始位置和终止位置, 然后在初态结构和末态结构之间进行线性插点, 得到几个类似原子移动过程中的结构, 最后得到的包括初态结构、末态结构与中间的插点结构共同还原了一个简单的、局部的反应过程, 插点法构建数据库示例如图 4-1 所示, 其中图 (a) 与图 (g) 为初态结构与末态结构, 图 (b)、图 (c)、图 (d)、图 (e) 和图 (f) 为线性插点的结构。从表层的 H 原子脱附开始, 应考虑尽可能多的表层脱附情况, 如两个表层的 H 原子共同脱出然后逐渐靠近并结合成氢气分子, 其中可能有不同的组合形式, 需要考虑尽可能多的氢原子结合脱附方式以及氢原子在 MgH_2 内部的迁

移路径。

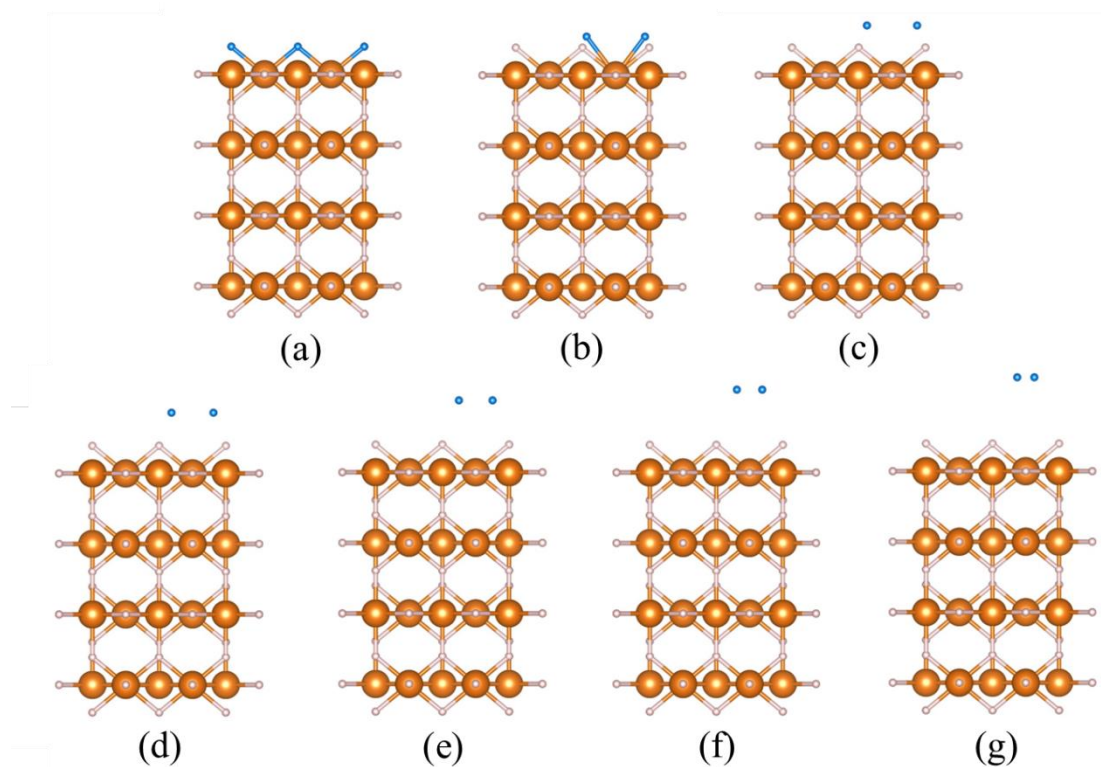


图 4-1 插点法构建数据库

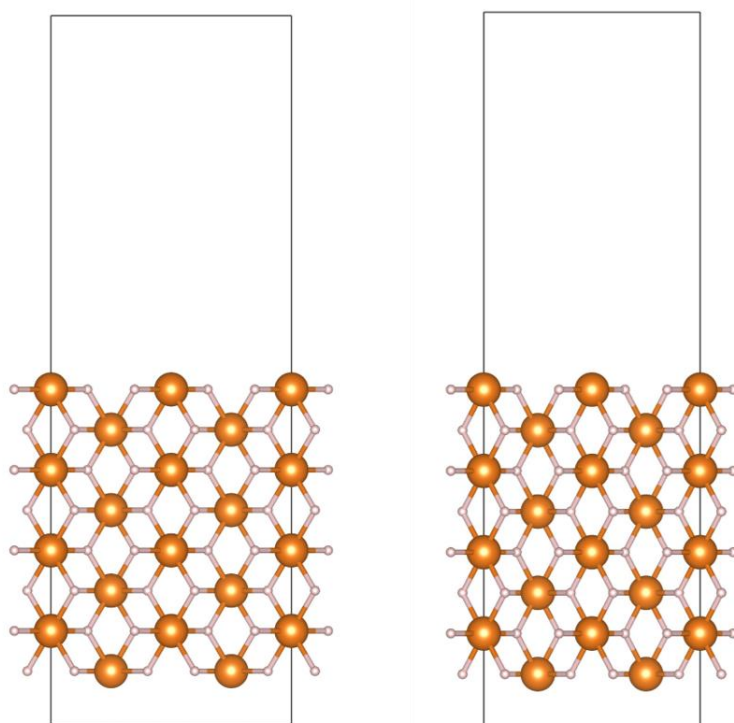


图 4-2 $\text{MgH}_2(001)$ 面表面放氢初态结构在 x 方向的压缩

在上述的插点法以及考虑不同放氢方式、迁移路径的基础上，为更好的还原真实的 MgH_2 储放氢情况，本文将上述方法构建的所有结构进行晶格适度的缩放，来模拟 MgH_2 在储放氢过程中可能存在的拉应力与压应力所导致的结构变形，本文对晶格的缩放程度大约在 8%-15% 左右，如图 4-2 所示为 $\text{MgH}_2(001)$ 面的表面放氢初态结构在 x 方向的压缩，其中左图为压缩前的结构，右图为在晶格 x 方向经过 11.08% 的压缩后的结构。在对所有构建的结构晶格进行缩放时，对晶格的 x 方向、y 方向、z 方向分别进行缩放并对 xyz 方向同时缩放的处理，因此每搭建一个反应过程的结构，经过对晶格的缩放，共得到 9 个最终结构，包括一个原始未经过缩放的结构、四个压缩后的结构与四个拉伸后的结构。

以上述对 MgH_2 的储放氢反应过程构建方法为前提，本文在排除重复性结构和表面后，对 $\text{MgH}_2(001)$ 面、 $\text{MgH}_2(011)$ 面、 $\text{MgH}_2(100)$ 面、 $\text{MgH}_2(110)$ 面以及 $\text{MgH}_2(111)$ 面共五个表面进行处理，并将得到的所有结构进行 5 步的 AIMD 计算，最终将得到的所有结构添加进数据库中，由于 AIMD 计算的每一步都会输出一个结构信息与能量，因此 5 步的 AIMD 计算结果在数据库中也为 5 个不同的结构。 MgH_2 的各表面示意图如下图 4-3 所示。

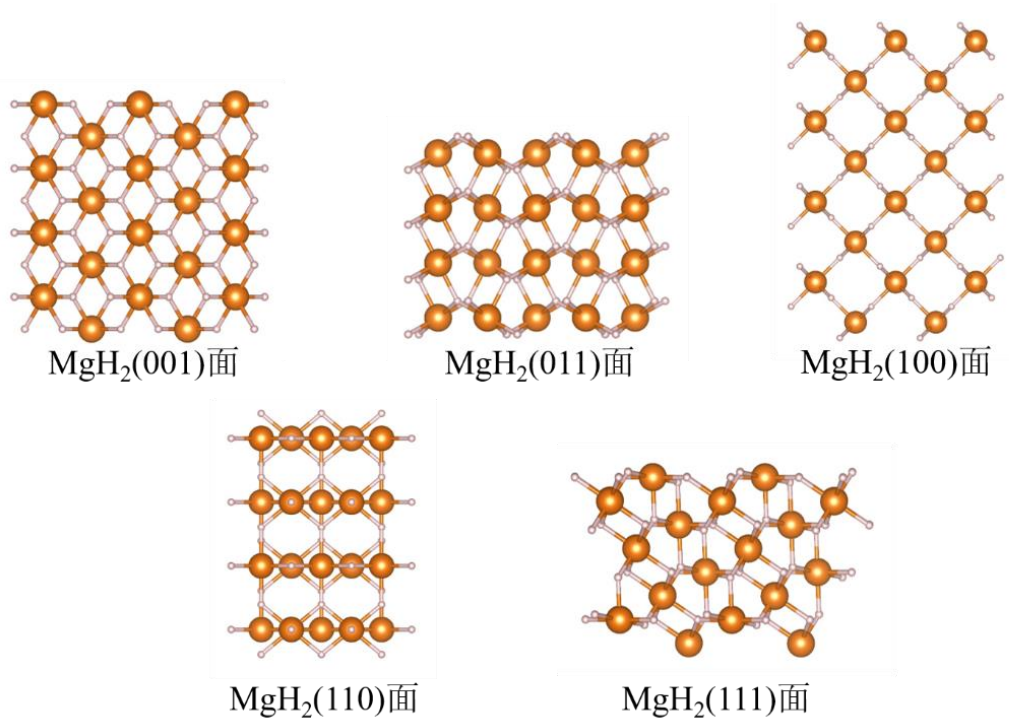


图 4-3 MgH_2 表面示意图

与此同时，使同样的方法对 Mg 晶体的 $\text{Mg}(001)$ 面、 $\text{Mg}(011)$ 面、 $\text{Mg}(111)$ 面进行处理，由于这些结构为纯 Mg 结构，没有氢原子参与，因此仅对不同表面的结构进行缩放处理，随后同样进行 5 步的 AIMD 计算，并将所得结构添加进数据库中。 Mg 晶体各表面的示意图如下图 4-4 所示。

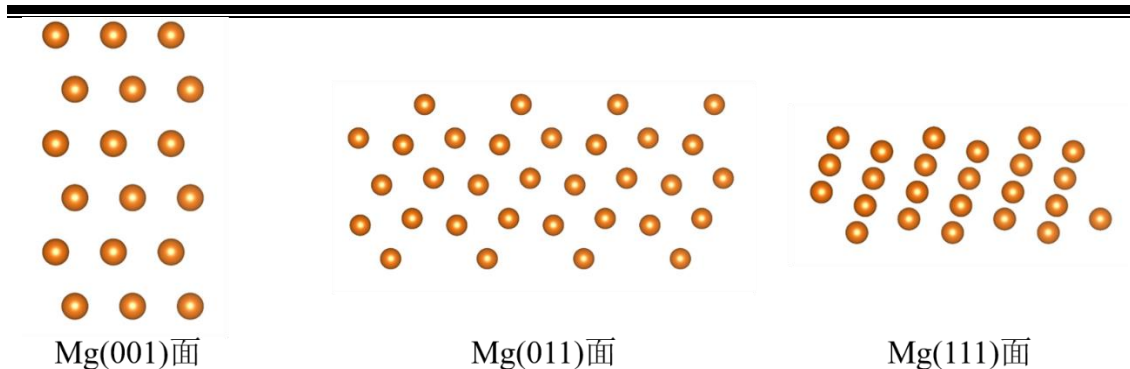
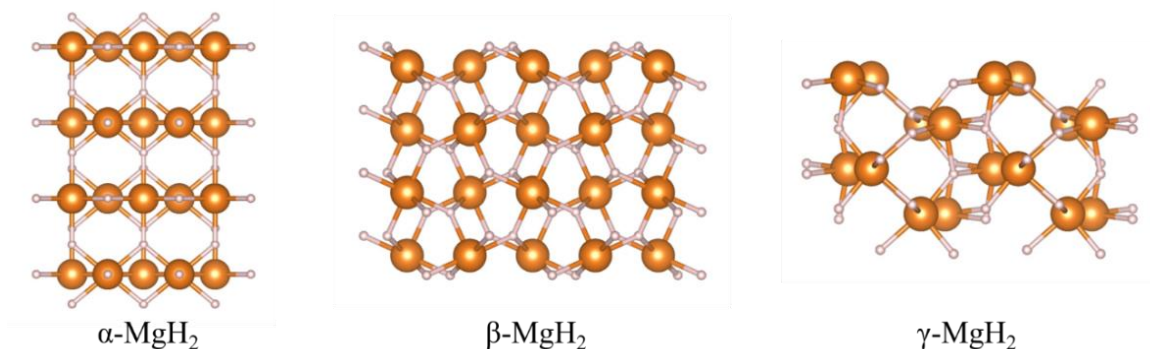


图 4-4 Mg 表面示意图

上文中考虑了 MgH_2 和 Mg 的不同切面结构以后,还构建了 MgH_2 和 Mg 的一些体相结构,并用上述的方法对于这些结构进行适度的缩放,但由于体相结构在 x 、 y 、 z 方向具有一定的重复性,因此在缩放的方向选择上,只选择了 x 方向以及 xyz 方向,之后再将所有的体相结构进行 5 步的 AIMD 计算并加入现有的数据库中。

由于一些学者的研究成果表明在 MgH_2 的储放氢反应过程中,除了最稳定的 α - MgH_2 相, β - MgH_2 相以及亚稳态的 γ - MgH_2 相都会存在于放氢反应中,并会有关键现象产生。因此,本文后续还搭建了 β - MgH_2 相以及 γ - MgH_2 相的体相结构,以及 β 相的 β - $\text{MgH}_2(001)$ 面、 β - $\text{MgH}_2(011)$ 面、 β - $\text{MgH}_2(111)$ 面,以及 γ - $\text{MgH}_2(001)$ 面、 γ - $\text{MgH}_2(010)$ 面、 γ - $\text{MgH}_2(011)$ 面、 γ - $\text{MgH}_2(100)$ 面、 γ - $\text{MgH}_2(101)$ 面、 γ - $\text{MgH}_2(110)$ 面、 γ - $\text{MgH}_2(111)$ 面,并且还构建了上述切面的不同暴露表面的结构,以应对储放氢反应中不同暴露表面的情况下可能存在的不同反应情况。 MgH_2 的各相示意图如下图 4-5 所示。


 图 4-5 MgH_2 的各相示意图

在添加了不同相、不同切面、不同暴露表面等情况的 MgH_2 与 Mg 的结构之后本章构建了一些纯氢体系的相关结构,在构建氢气的结构时,仍然使用了通过缩放晶格来对结构在不同方向进行拉伸和压缩的方法来补充数据库。本章中还构建了一些氢气分子在 Mg 和 MgH_2 不同表面上方的结构,并各进行了 1000

步的高温 AIMD 计算。

通常，放氢与氢迁移过渡态的相关结构在模拟储放氢反应时非常关键，于是本文将课题组之前的研究成果中的过渡态结构提取出来并将这些重要结构复制几份做过采样处理，添加入数据库中。过渡态结构示意图如下图 4-6 所示，(a)、(b)、(c)均为添加入数据库的过渡态结构。

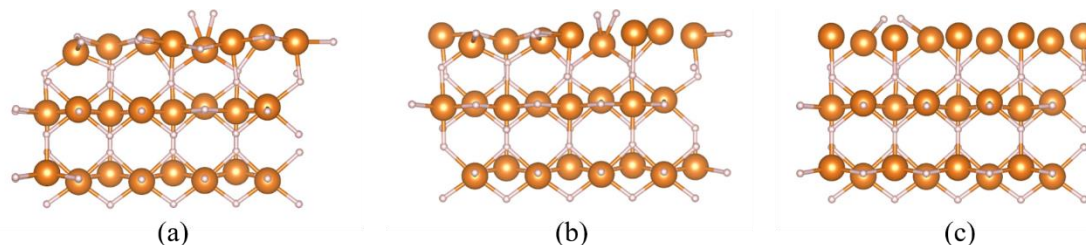


图 4-6 过渡态结构示意图

在本文第三章的 XRD 测试中，可以发现当 MgH_2 放氢反应结束后剩下的 Mg 粉为空间群 $P63/mmc$ 、六方晶系的 Mg 晶体，而样品中的 MgH_2 则为稳定的 α 相 MgH_2 。因此在本章构建数据库时着重考虑了实验样品中出现的相态。最后，为增加数据库的多样性，保证使用该数据库训练的势函数具有足够的泛化能力，本文对 MgH_2 的不同切面分别进行了 500 K、1000 K、2000 K 的 5000 步 AIMD 模拟，并将这些数据加入数据库中。最终，本章构建的数据库包含了上述的所有结构一共 113895 组结构数据。

4.1.2 数据库的可视化分析

目前，虽然有很多研究人员使用机器学习的方法训练势函数，并取得了一些喜人的成果，然而当使用这个方法时，对于数据库的构建往往只是通过人为的主观思路来构建，并且对于数据库的多样性也只是主观判断。因此，在本文工作进行时，本课题组自主开发了一个样本结构多样性软件（Diversity Visualizer of Local Atomic Environments, DV-LAE），该软件包目前上传在 GitHub（<https://github.com/Weijie-Yang/DV-LAE>），该软件包是一个基于 Python 语言开发的工具包，旨在通过对称函数分析和筛选势函数训练数据，实现对多样性的统计、筛选和可视化，能够帮助用户分析样本数据的多样性，同时有效节省训练成本。如图 4-7 所示是本文利用 DV-LAE 对上文构建的 113895 个样本的数据库进行的可视化，其中不同颜色的点表示不同的组分结构，该图以一个数据库中的随机结构作为参考点，该点落在图的正中心，然后将每一个其他结构与这个参考结构进行对比，根据二者的相似程度在图中落在不同的位置，距离相距较小的点所对应的结构的相似程度较高，距离相距大的点对应的结构则相似程度较低。从图 4-7 中可以看出，该图点的分布比较均匀、密集，分布范围也

较广，因此可以判断该数据库应具有足够的多样性。

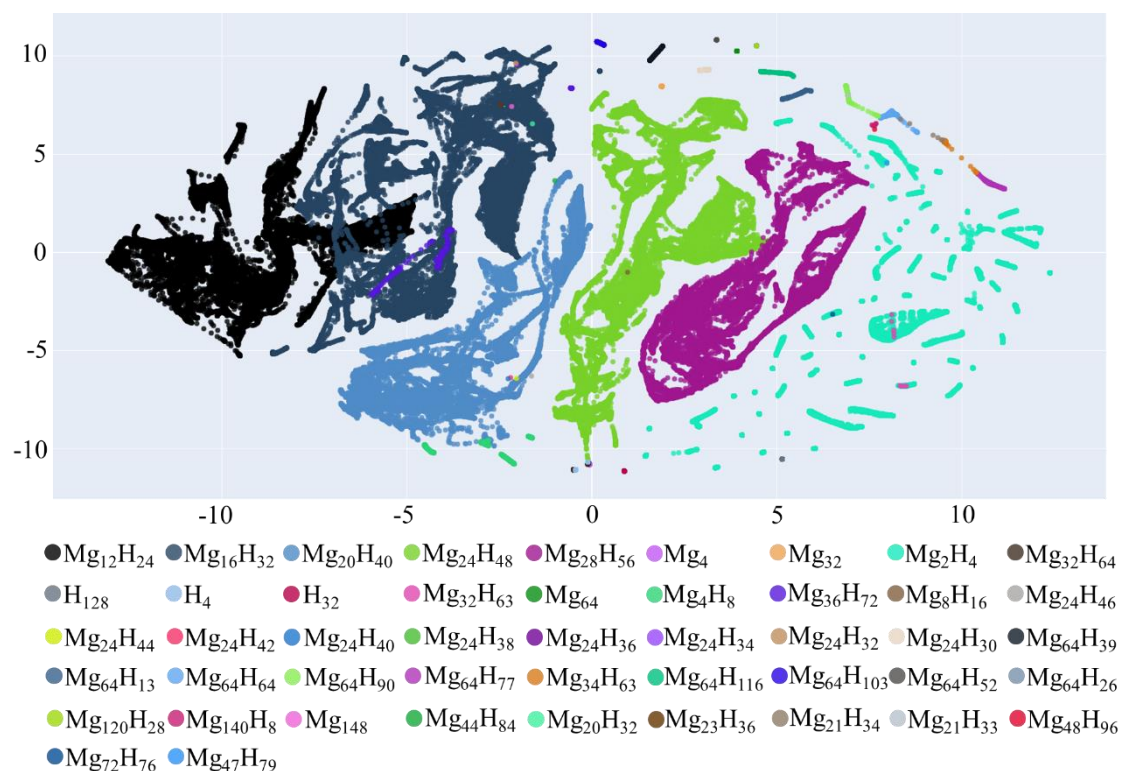


图 4-7 113895 个样本的数据库

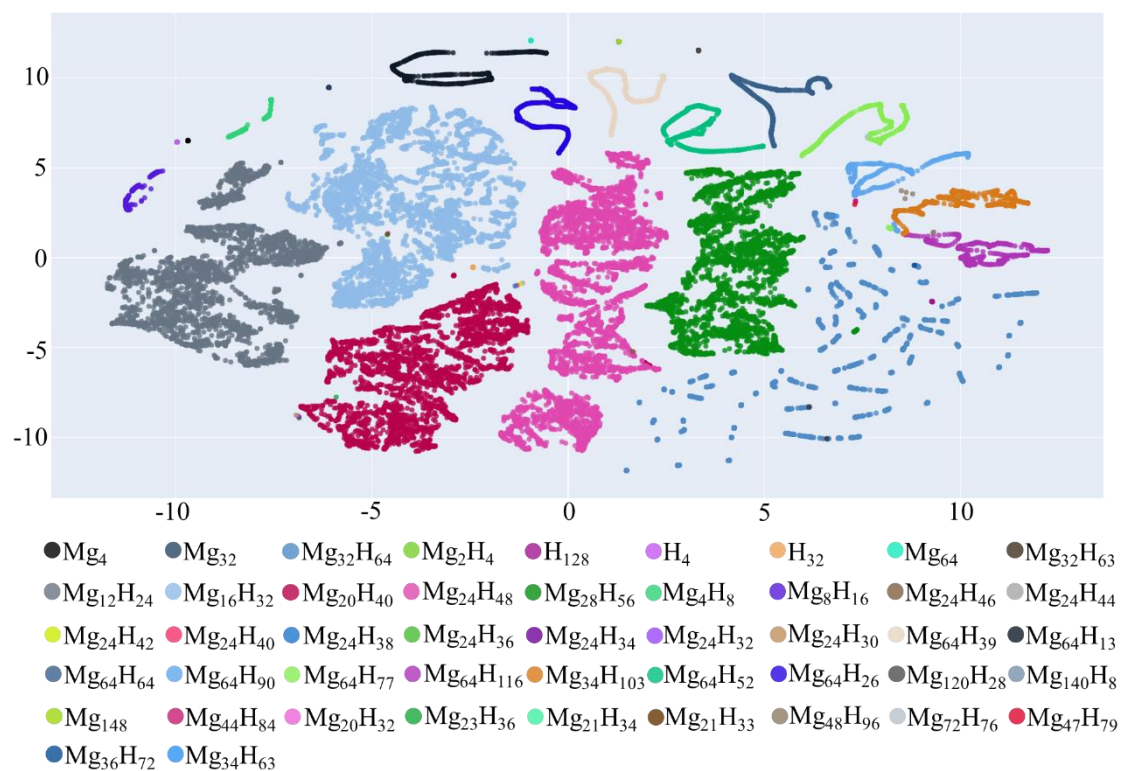


图 4-8 26194 个样本的数据库

然而，同时可以看出也有非常多的点落在图中的同一个位置，这说明有许多的结构存在相似程度过高，过多相似性极高或者一致的结构对数据库多样性的贡献非常有限，因此本文使用该工具对数据库进行精简，可以在保证数据库的多样性基本不变的情况下将其中大量多样性重复的结构删除，最终得到了包含 26194 个样本的数据库，精简后的数据库使用 DV-LAE 进行可视化结果如图 4-8 所示，此次 26194 个样本的数据库具有和 113895 个样本的数据库基本一样的分布广度，并且重复的点较精简前更少。因此，后续本文将使用该精简后包含 26194 个样本的数据库投入人工神经网络中进行训练。

4.2 对称函数参数的选择

在上节中，完成了数据库的构建，数据库的所有结构信息包含在 N2P2 的输入文件 `input.data` 中，后续本文将进行 `nnp-scaling` 模块的计算以及 `nnp-train` 模块的训练过程，首先需要选择对称函数的相关参数，径向对称函数本文选择 G2，角向对称函数本文选择 G9，在对称函数中函数 f_c 为截断函数，各种类型的截断函数中包含了重要的参数截断半径 r_c ，本节中将通过本课题组自主开发的工具 DV-LAE_utils (https://github.com/q244161/DV-LAE_utils) 对对称函数的参数 η 、 r_c 和 r_s 进行选择，得到一套适用于本文数据库的训练函数参数，随后将进行一轮测试训练来选择截断函数的类型。

4.2.1 参数 η 、 r_c 和 r_s 的选择

首先，本文分别统计了数据集中 H-H、H-Mg、Mg-Mg 的径向分布函数 (Radial Distribution Function, RDF)，利用工具 DV-LAE_utils 将三种 RDF 与对称函数在图中分别进行对比观察，通过手动调整对称函数的参数 η 、 r_c 和 r_s 与 RDF 曲线进行匹配，从而得出最适用于该数据库的对称函数的参数组合。匹配的基本原则是使分布较多的原子间键长可以用更多的、均匀的对称函数值来对应，这样可以保证以原子为中心的局域环境的特征可以被更灵活、更准确的描述出来。

对称函数中，参数 η 代表了径向分辨率，决定了高斯分布的宽度；参数 r_s 则代表了高斯分布的中心位置，参数 r_c 为截断半径。调整参数 η ，在图中表现为对称函数的宽度变化；调整参数 r_s ，在图中表现为对称函数中心位置的变化；调整截断半径 r_c ，在图中表现为对称函数峰高度的变化。H 和 H、H 和 Mg 以及 Mg 和 Mg 经过调整过参数的对称函数以及 RDF 分别如图 4-9、图 4-10 和图 4-11 所示。由于对称函数中的截断半径越大，则需要计算的范围越大，导致计算成本越高，因此为了平衡计算成本因素，本文中对称函数的截断半径的选择

最大为 10 Å。

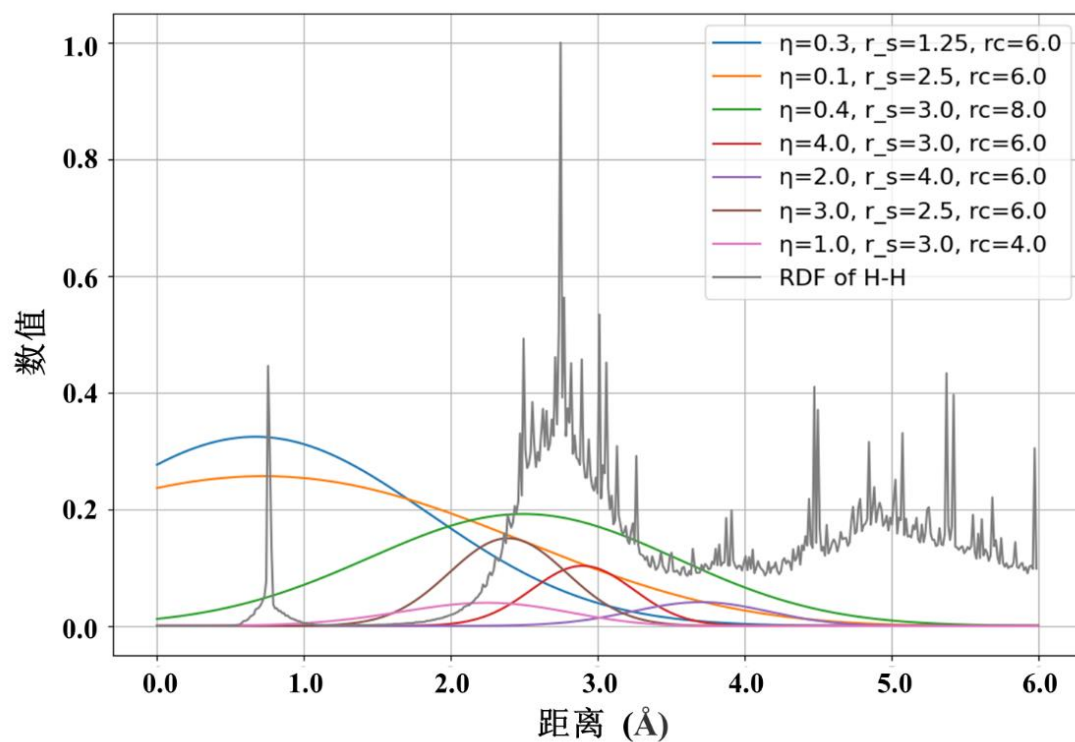


图 4-9 H-H 对称函数与 RDF

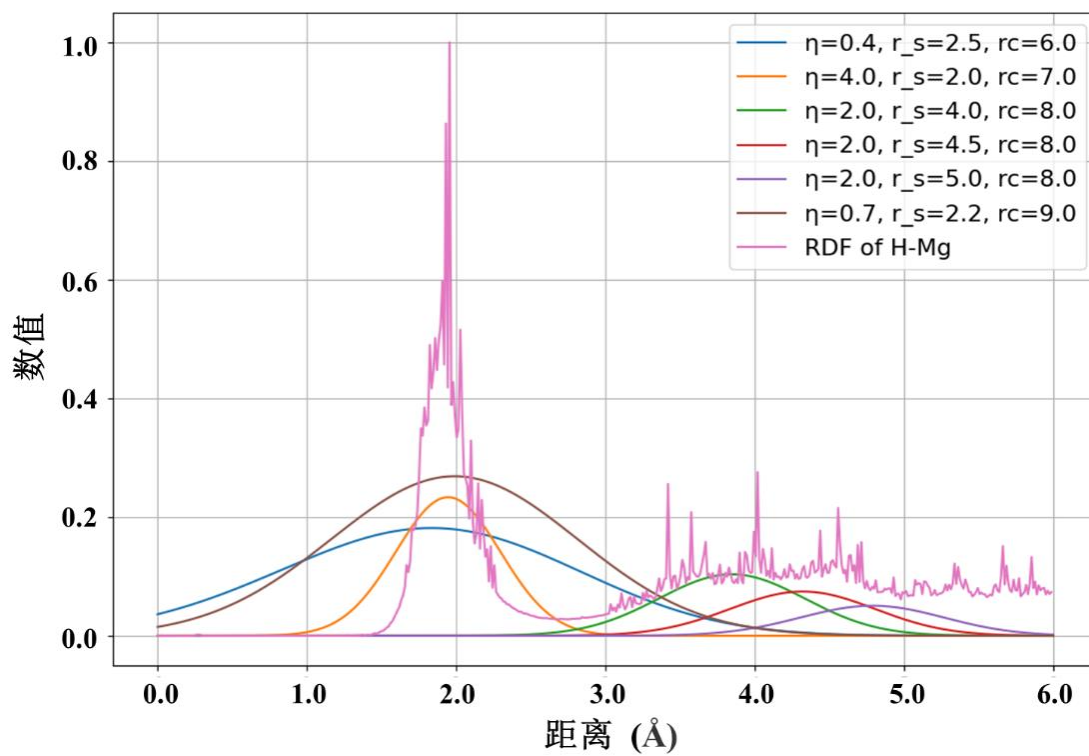


图 4-10 H-Mg 对称函数与 RDF

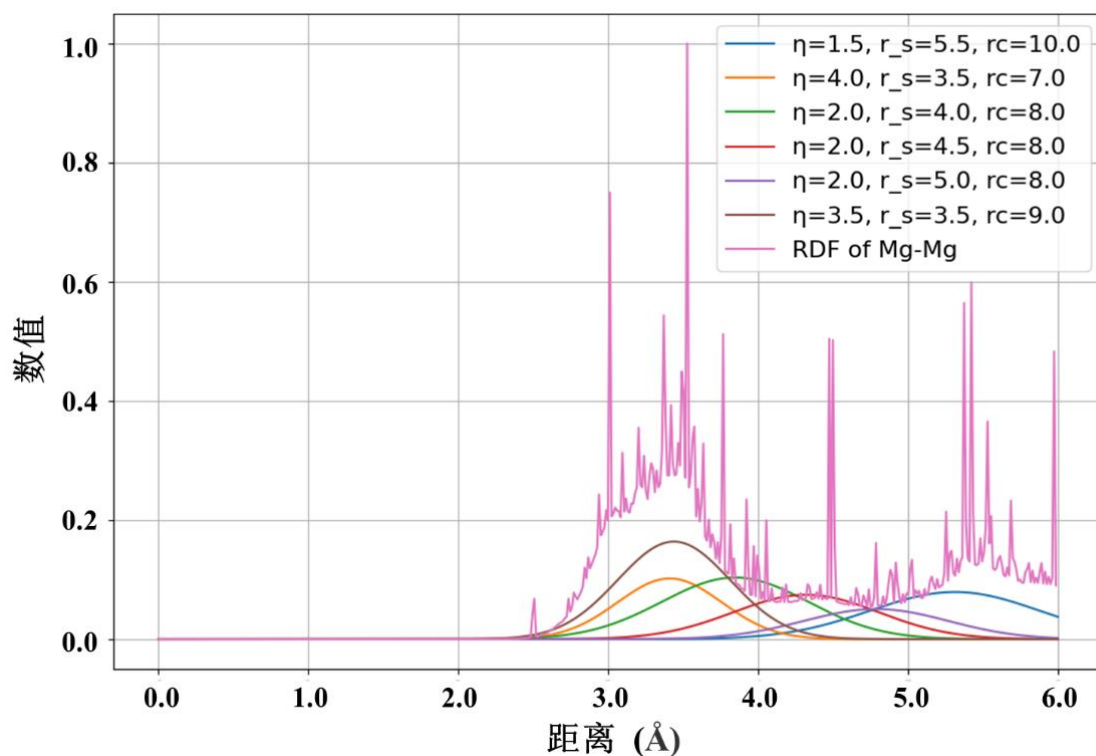


图 4-11 Mg-Mg 对称函数与 RDF

将确认后的三种对称函数的参数统计在下表 4-1 中：

表 4-1 对称函数参数 η 、 r_s 、 r_c 统计表

	参数 η	参数 r_s	参数 r_c
H-H 对称函数	0.3	1.25	6.0
	0.1	2.5	6.0
	0.4	3.0	8.0
	4.0	3.0	6.0
	2.0	4.0	6.0
	3.0	2.5	6.0
	1.0	3.0	4.0
H-Mg 对称函数	0.4	2.5	6.0
	4.0	2.0	7.0
	2.0	4.0	8.0
	2.0	4.5	8.0
	2.0	5.0	8.0
	0.7	2.2	9.0
Mg-Mg 对称函数	1.5	5.5	10.0
	4.0	3.5	7.0
	2.0	4.0	8.0
	2.0	4.5	8.0
	2.0	5.0	8.0

4.2.2 截断函数的选择

由上文的介绍可以得知，截断函数是对称函数的一部分，在确定了对称函数其他的参数之后，需要从 N2P2 软件包开发者给出的 8 种截断函数中选择其中一种。将分别使用这 8 种截断函数进行一次测试性训练，根据 8 个不同的训练结果的迭代趋势以及精度表现来选择一种表现最好的截断函数用于后续的正式训练。8 种截断函数类型包含以余弦函数、双曲正切函数、自然指数函数为主体的四种函数以及次数为三次、五次、七次、九次的多项式函数。

8 个测试性训练仅改变截断函数类型，保持其他参数不变，采用两层隐藏层，每个隐藏层有 15 个神经元，初始权重采用随机初猜的方法，8 个训练使用相同的随机数 402439876 进行 50 轮迭代的训练，训练结果如下：

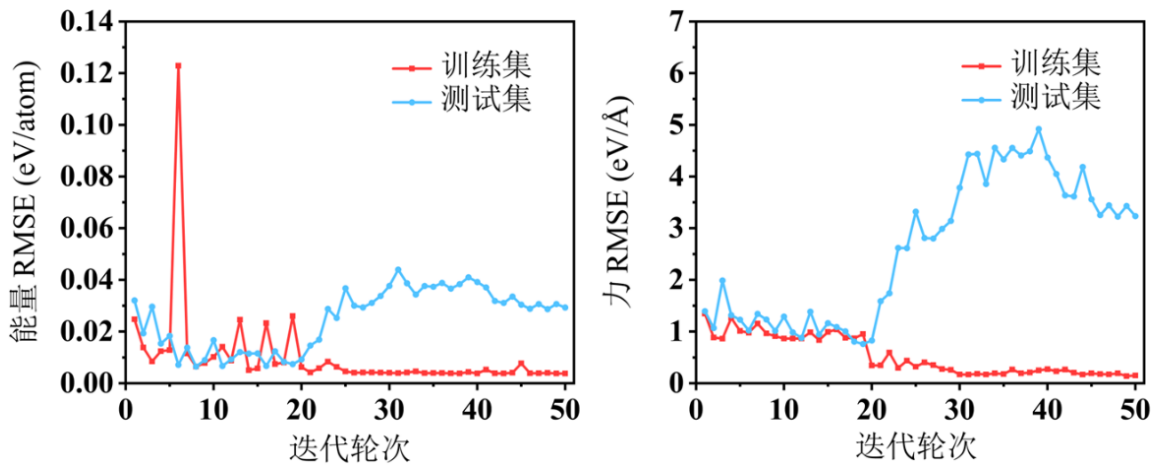


图 4-12 截断函数类型一测试训练结果

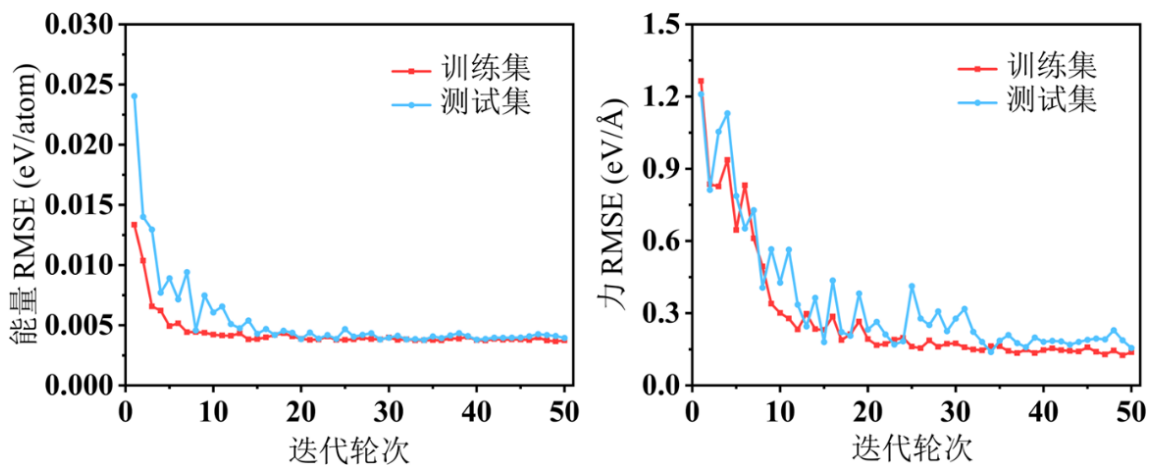


图 4-13 截断函数类型二测试训练结果

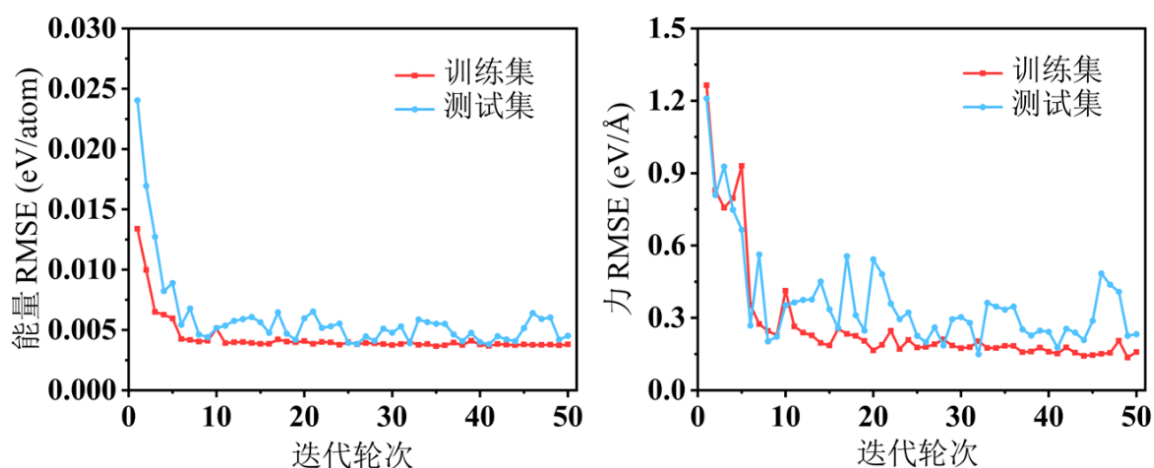


图 4-14 截断函数类型三测试训练结果

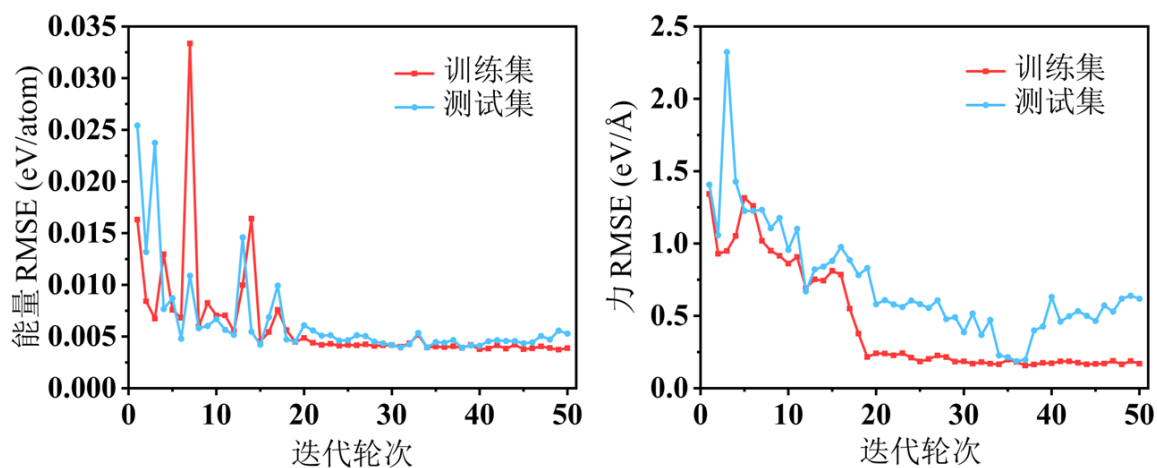


图 4-15 截断函数类型四测试训练结果

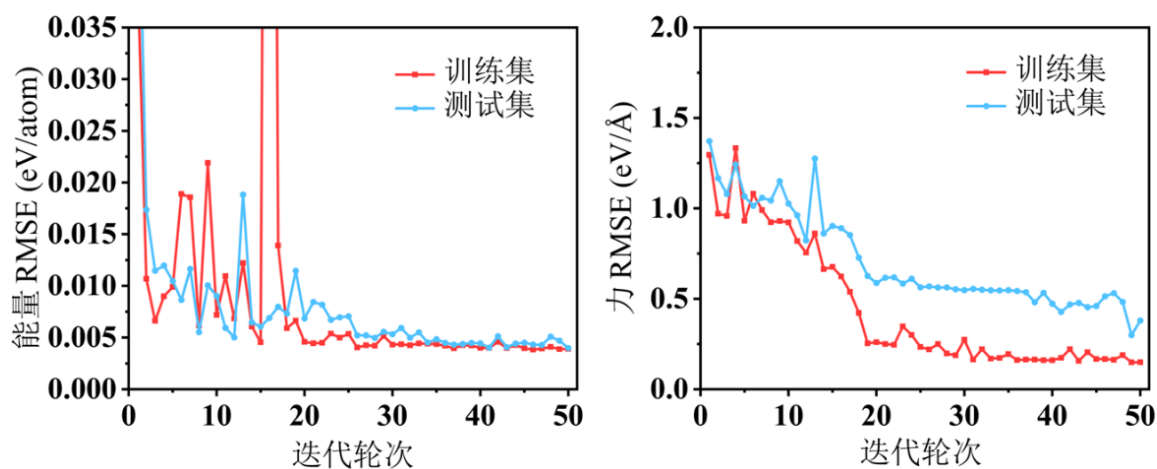


图 4-16 截断函数类型五测试训练结果

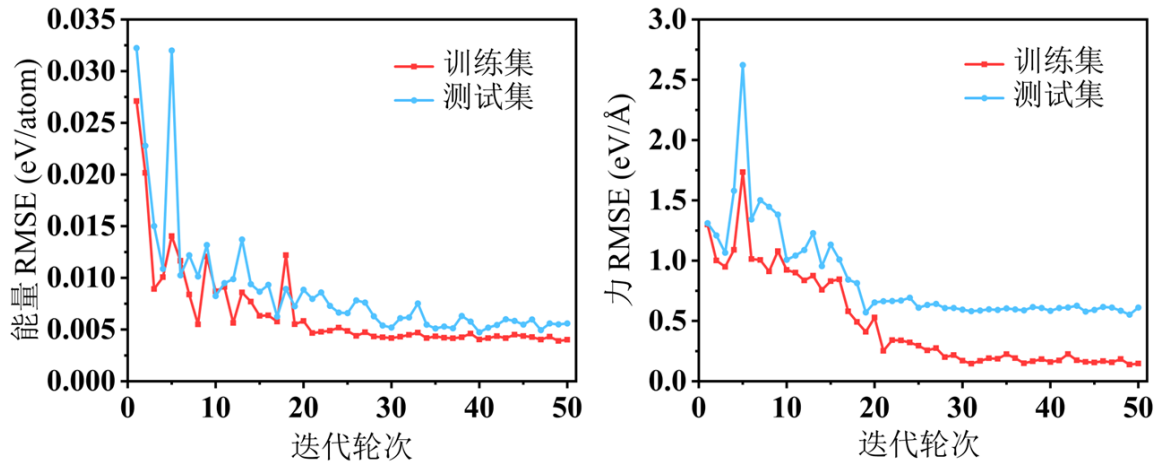


图 4-17 截断函数类型六测试训练结果

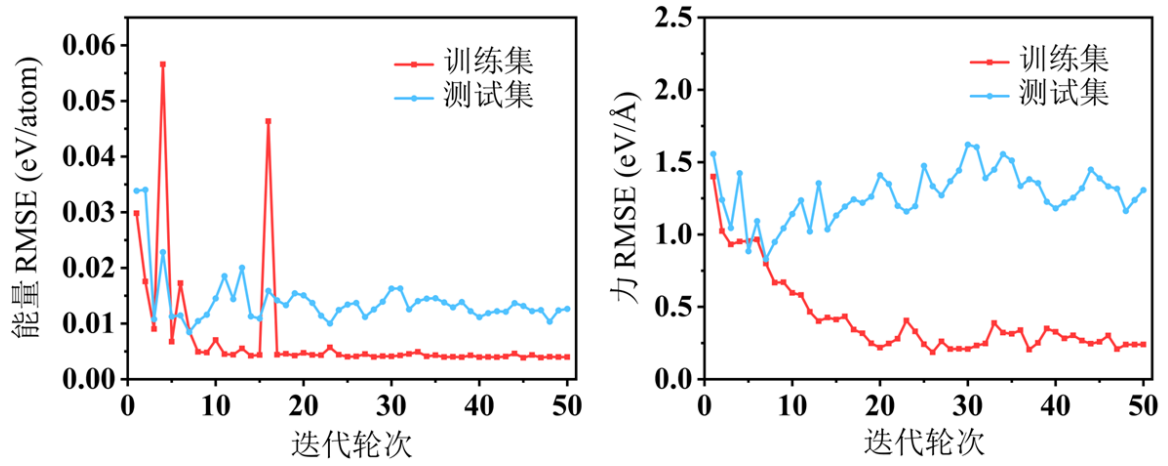


图 4-18 截断函数类型七测试训练结果

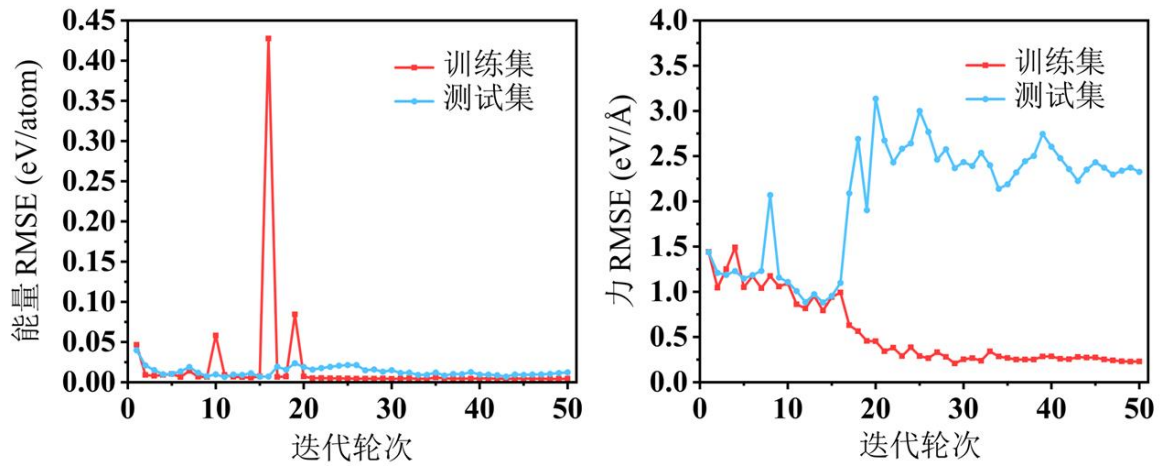


图 4-19 截断函数类型八测试训练结果

一般情况下，势函数需要综合考虑能量和力的精度、训练集与测试集精度

的差值以及迭代趋势是否收敛等因素来判断训练结果是否可靠。改变截断函数类型的八个测试性训练如图 4-12 至 4-19 所示。八副图中，左侧均为能量的训练集与测试集精度迭代表现，右侧为力的训练集与测试集的精度迭代表现，红色点为训练集表现，蓝色点为测试集表现，本文使用均方根误差（Root Mean Square Error, RMSE）来表示势函数精度图中点的纵坐标均为均方根误差的值。从图中可以看出，无论从迭代趋势、精度表现还是训练集与测试集精度差值来看，类型二的截断函数都是最好的选择，更适合本文的数据集，后续训练将采用类型二的截断函数，该截断函数如式 4-1。

$$f_c(r) = \tanh^3\left(1 - \frac{r}{r_c}\right) \quad (4-1)$$

式中， r 为原子间距离， r_c 为截断半径。

4.3 激活函数的选择

经过对称函数的确认过后，在开始正式训练之前，本文需要为隐藏层选择一种激活函数，与截断函数一样，N2P2 软件包的开发者提供了推荐给高维神经网络势函数可用的七种激活函数，这七种激活函数可选择一种提供给隐藏层，分别以字母 c、g、h、p、s、S 和 t 来代表，而输出层的激活函数则默认为类型 1，激活函数类型 1 如式 4-2 所示：

$$f_a(x) = x \quad (4-2)$$

本文将对隐藏层可选的七种激活函数也进行测试性训练，与截断函数的选择过程一致，根据 7 个不同的训练结果的迭代趋势以及精度表现来选择一种表现最好的激活函数用于后续的正式训练。在此次测试性训练时，使用了两个隐藏层，每层 15 个神经元，截断函数使用上文选择的式 4-1 类型二，初始权重仍然采用随机初猜的方法，保持其他参数不变，仅改变激活函数类型，使用随机数 65285423 进行 50 次迭代的测试性训练，训练结果如图 4-20 至 4-26 所示。

改变不同的激活函数类型进行的七个测试性训练结果如图 4-20 至 4-26 所示，图中左侧图为能量的精度迭代表现，右侧图为力的精度迭代表现，红色点为训练集的迭代结果，蓝色点为测试集的迭代结果。根据这几幅图中的结果，本文综合考虑训练集测试集的精度表现、迭代趋势和训练集与测试集的精度差值来看，激活函数类型 p 的各方面表现都优于其他几种激活函数。因此，后续正式训练的激活函数将采用类型 p，如公式 4-3 所示。

$$f_a(x) = \ln(1 + e^x) \quad (4-3)$$

至此，本文完成了对称函数参数、截断函数、激活函数等关键参数的选择。

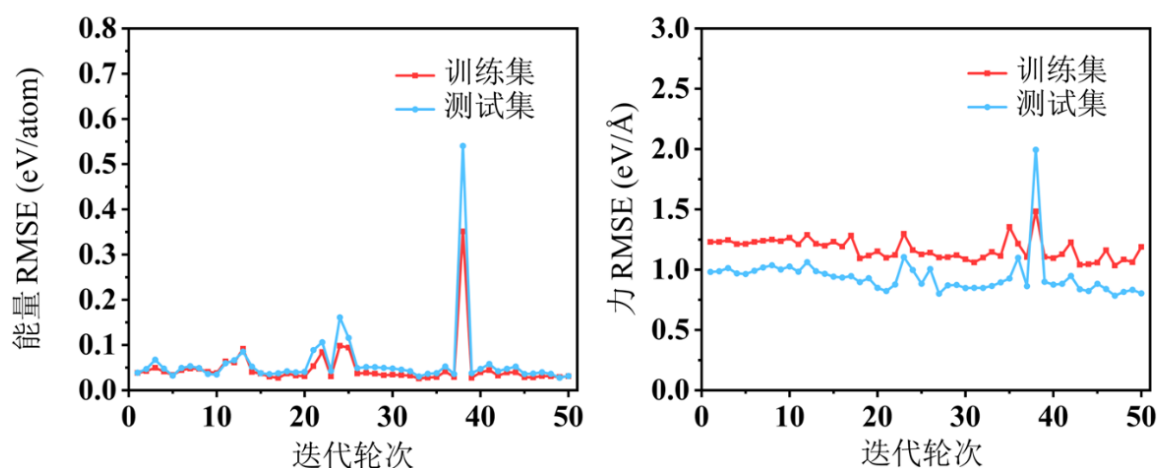


图 4-20 激活函数类型 c 测试训练结果

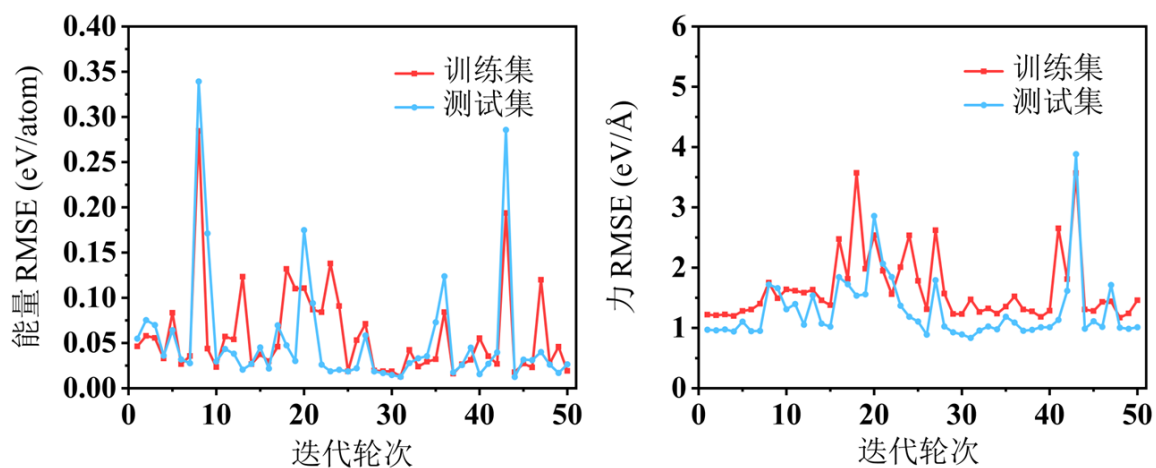


图 4-21 激活函数类型 g 测试训练结果

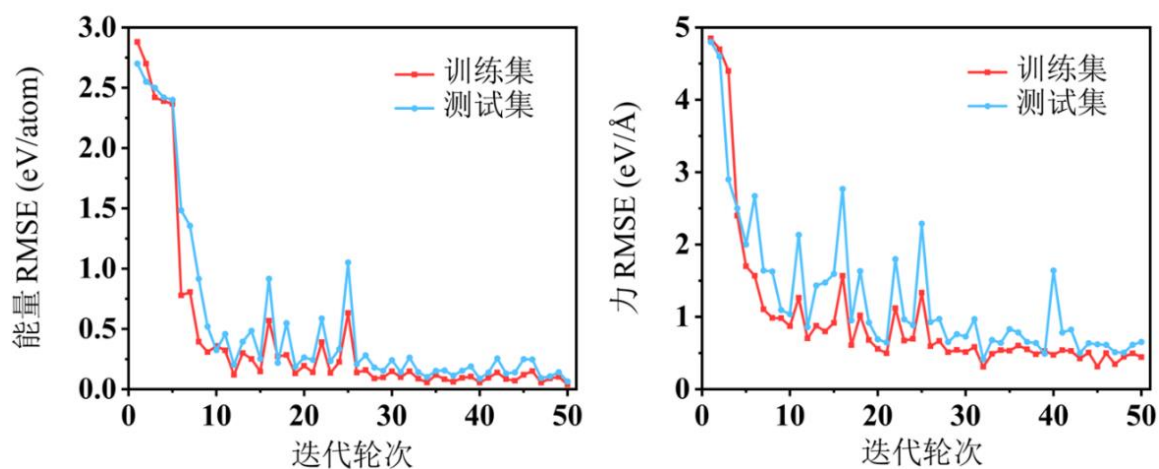


图 4-22 激活函数类型 h 测试训练结果

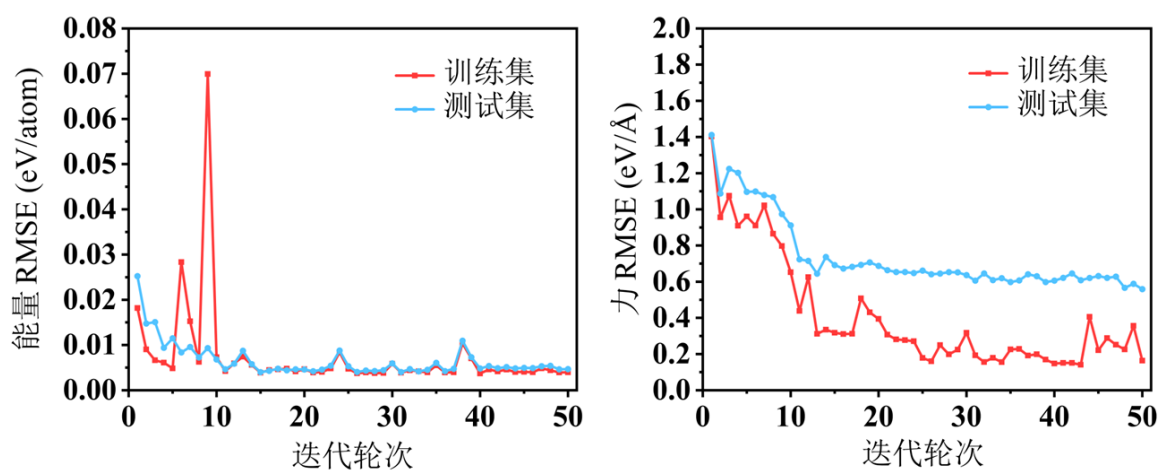


图 4-23 激活函数类型 p 测试训练结果

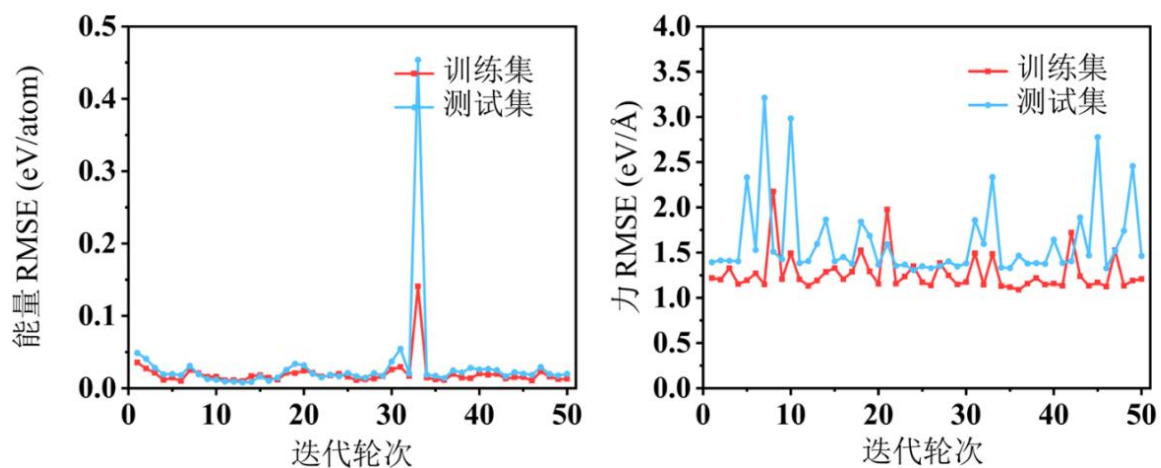


图 4-24 激活函数类型 s 测试训练结果

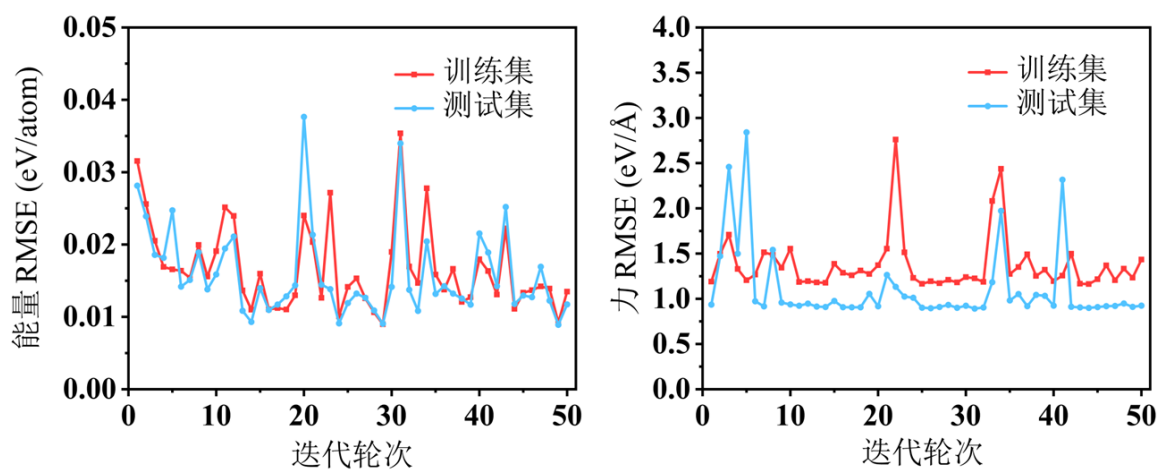


图 4-25 激活函数类型 S 测试训练结果

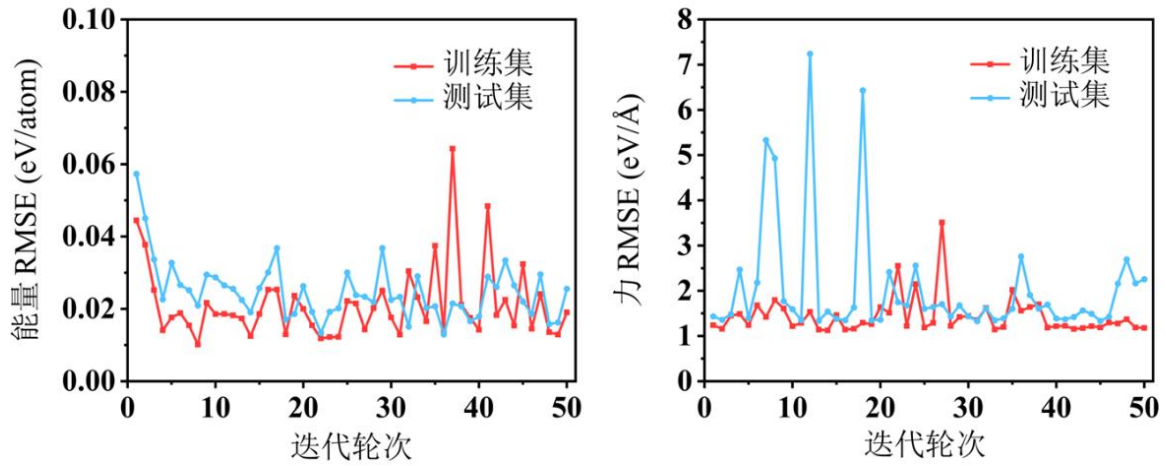


图 4-26 激活函数类型 t 测试训练结果

4.4 势函数的训练

经过前两节对于对称函数参数 η 、 r_c 和 r_s ，截断函数类型与激活函数类型的选择之后，本节中将进行势函数的正式训练。正式训练中，使用两个隐藏层，每个隐藏层 15 个神经元，两个隐藏层使用激活函数为式 4-3 类型 p，输出层的激活函数类型为式 4-2 类型 1，径向对称函数使用式 2-1 的 G2，角向对称函数使用式 2-2 的 G9，对称函数参数则使用本章的表 4-1 中参数。采用随机数 139620 对数据集进行了 50 轮迭代的训练，训练集与测试集比例为 9:1 训练的迭代结果如下图 4-27 所示。

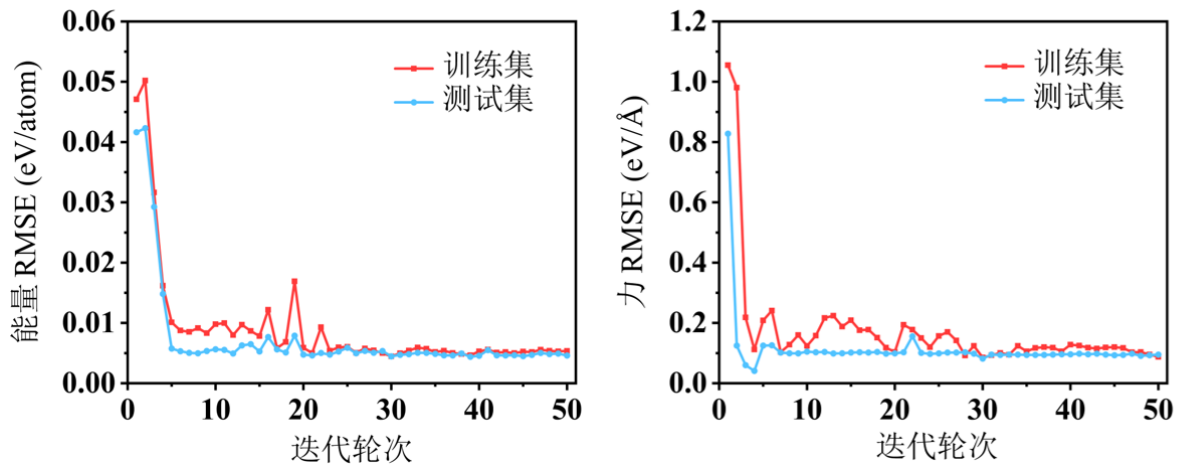


图 4-27 势函数迭代训练图

图 4-27 中，左图为能量迭代结果图，右侧为力迭代结果图，红色点为每一次迭代的训练集精度，蓝色点为每次迭代的测试集精度。从图中可以看出，能量与力的精度从初猜过后经过大约五轮后降低到平稳值附近，后经过一段二十

多轮次的震荡后，能量在第 25 轮左右进入平稳的收敛状态，力的迭代在 30 轮左右进入平稳的收敛状态，经过对每一轮迭代的精度对比，本文选择了第 30 轮迭代的结果作为最终的势函数，能量的训练与测试的均方根误差分别为 4.46×10^{-3} eV/atom、 4.47×10^{-3} eV/atom，力的训练与测试的均方根误差分别为 9.32×10^{-2} eV/Å、 9.02×10^{-2} eV/Å。这一轮的迭代结果测试集与训练集的差值较小，并且综合来看精度数值基本处于所有轮次中最小。

将该神经网络势函数对于数据集中的结构进行能量和力的计算值与密度泛函理论方法的能量与力的计算值进行拟合，拟合的结果如图 4-28 和图 4-29 所示。

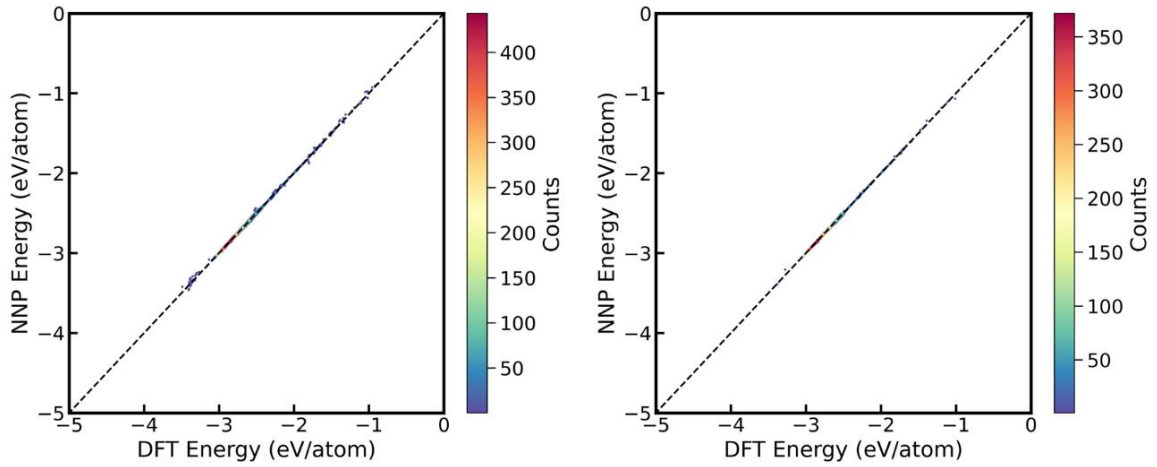


图 4-28 神经网络势函数与 DFT 的能量拟合结果

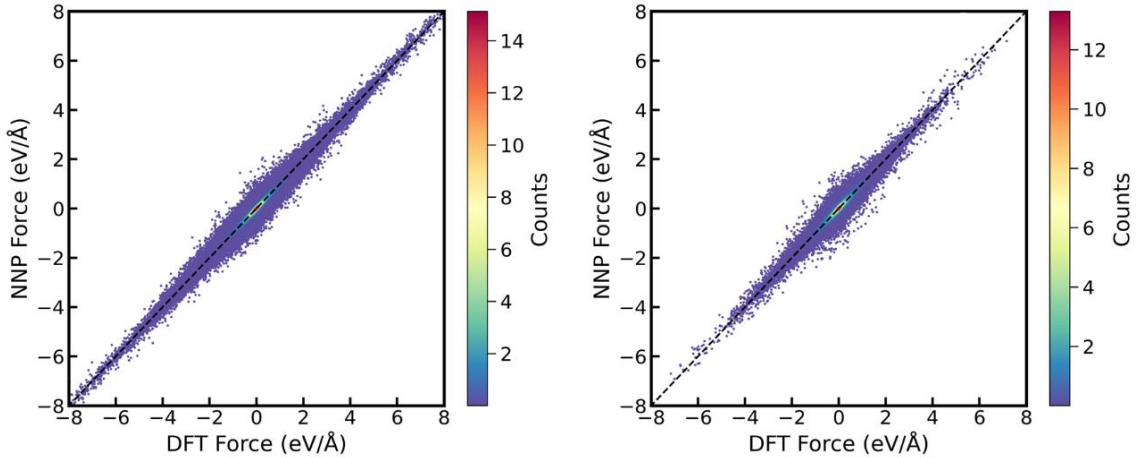


图 4-29 神经网络势函数与 DFT 的力拟合结果

图 4-28 为势函数与 DFT 的能量拟合图，左侧图为训练集的能量拟合情况，右侧图为测试集的能量拟合情况。可以看出该势函数对于能量的拟合结果基本处在图的 45° 对角线上，使用神经网络势函数对于训练集和测试集结构的计算结果与使用密度泛函理论的计算结果相差很小，只有很少数的结构计算结果拟

合稍有偏差。

图 4-29 为势函数与 DFT 的力拟合图，左侧图为训练集的力拟合情况，右侧图为测试集的力拟合情况。从力的拟合图中可以看出，大部分点仍然集中在图 45°对角线上，但与能量的拟合结果不同的是，力的拟合结果中也有一部分点偏离了对角线，分布在对角线的上下两侧，说明该神经网络势函数对于力的预测会有部分与 DFT 的计算有所偏差，但神经网络势函数的整体误差处于 $1 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 数量级内，与第一性原理计算通常需求的力的误差 $2 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 处于同一数量级，因此认为这个神经网络势函数的计算精度属于接近 DFT 的计算精度，误差处在可接受范围之内。

4.5 势函数可靠性验证

在完成神经网络势函数的训练之后，虽然本文势函数的精度基本满足了需求，但仍需要对势函数进行进一步的可靠性验证来确保势函数是否可靠。训练好的势函数一共包含四个文件，第一个是进行机器学习训练时的输入文件 input.nn 文件，第二个是 nnp-scaling 模块计算对称函数得到的 scaling.data 文件，第三个和第四个分别是氢元素与镁元素的权重文件，这两个权重文件记录着该势函数的权重参数，以上四个文件共同构成神经网络势函数。本文使用 Lammmps 软件包对势函数进行可靠性验证，在使用 Lammmps 软件包时，只需要在 pair_style 和 pair_coeff 参数处调用 N2P2 的神经网络势函数。本节通过调用训练得到的势函数利用 Lammmps 软件包对 MgH_2 的一些基础性质进行计算，将使用神经网络势函数的计算结果与密度泛函理论以及前人的计算或实验数据进行对比，依此来确保势函数可以准确描述 MgH_2 相关反应现象。

首先，本节考虑在 MgH_2 进行储放氢反应时，由于温度的作用以及氢含量的原因导致的结构体积膨胀或者压缩。因此，使用神经网络势函数来描述原子间相互作用，利用 Lammmps 计算了 MgH_2 的弹性常数，并同时使用密度泛函理论利用 VASP 软件包计算了 MgH_2 的弹性常数，将计算的弹性常数 C11、C12、C13、C22、C23、C33、C44、C55、C66 以及文献中的弹性常数对比结果统计于表 4-2 中。

表 4-2 NNP、DFT 及文献值的弹性常数（Gpa）对比表

	C11	C12	C13	C22	C23	C33	C44	C55	C66
NNP	71.95	40.82	34.79	71.95	34.79	132.46	34.45	34.45	56.96
DFT	69.15	37.81	31.17	69.15	31.81	131.92	36.19	36.19	51.3
DFT ^[89]	74.4	38.8	31.4	74.4	31.4	136	37.6	37.6	53
DFT ^[90]	72.01	38.19	31.99	72.01	31.99	140.47	41.10	41.10	54.44

通过公式 4-4 在弹性常数的基础上计算了 MgH_2 的体积模量 $B_0^{[91]}$ ，并将 NNP 结果、DFT 结果与文献值进行对比统计于表 4-3 中。

$$B_0 = \frac{1}{9}[2(c_{11} + c_{12}) + 4c_{13} + c_{33}] \quad (4-4)$$

表 4-3 NNP、DFT 及文献值的体积模量 (Gpa) 对比表

	NNP	DFT	DFT ^[90]	DFT ^[91]
体积模量 B_0	55.24	52.28	53.19	50

此外，本节还使用神经网络势函数计算了 MgH_2 的晶格常数 a 、 b 、 c ，得到的结果与文献值进行对比并列入表 4-4 中。

表 4-4 NNP、文献计算值与实验值的晶格常数 (Å) 对比表

	a	b	c
NNP	4.48	4.48	2.98
DFT ^[89]	4.471	4.471	2.997
实验值 ^[92]	4.501	4.501	3.01

本节使用机器学习训练出来的人工神经网络势函数分别计算了 MgH_2 的弹性常数、体积模量和晶格常数，将这些计算结果与文献的计算值或实验值进行了对比，NNP 计算结果在弹性常数和体积模量上与文献的 DFT 计算值比较接近，因此认为 NNP 计算的结果是比较可靠的，同时在晶格常数的比较上，与文献中 DFT 计算值吻合较好，和文献中实验值也比较接近。

在探究 MgH_2 的储放氢反应时过渡态结构为反应过程中的关键结构，本文在数据库构建时添加了部分放氢和迁移的过渡态结构，为保证后续模拟能够对储放氢过程中出现的过渡态进行准确的描述，最后使用 NNP 计算了文献中的一些过渡态^[93]，并与文献作者的能垒计算结果进行了对比验证，放氢能垒的对比验证结果如图 4-30 所示。

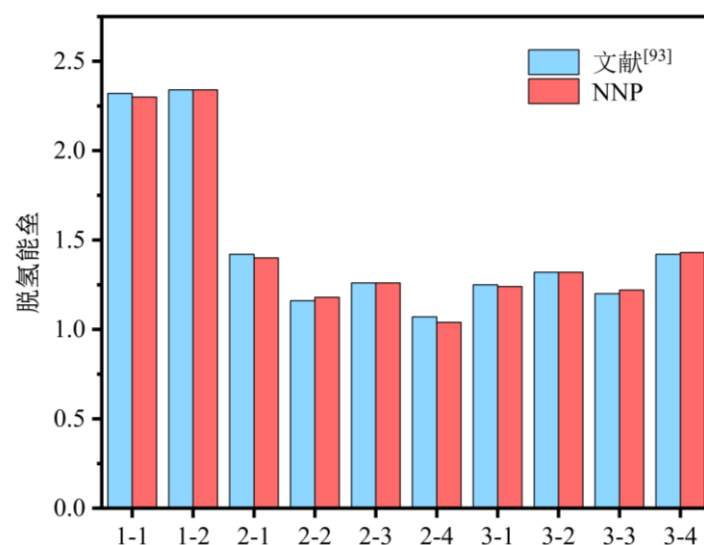


图 4-30 NNP 与文献中放氢能垒的对比

NNP 对文献中过渡态的计算与文献作者使用 DFT 计算的放氢能垒进行对比, 十个放氢能垒的计算结果非常接近, 这说明本文的 NNP 可以准确的描述反应过程中的过渡态等关键结构。

至此, 从上述的几个对比结果以及势函数的精度表现来看, 该神经网络势函数用来模拟储放氢反应过程是较为可靠的, 本文将在后续第五章中使用该势函数对 MgH_2 的储放氢反应进行模拟。

4.6 本章小结

本章以上一章对 MgH_2 样品放氢反应前后的成分分析为依据, 构建了具有充足多样性的 MgH_2 数据库, 包含 MgH_2 不同相态、不同表面、放氢过程、迁移过程、过渡态等结构以及 Mg 、 H_2 的相关结构。然后对构建的数据库使用 DV-LAE 工具进行可视化分析并精简数据库。接着对训练所需的对称函数参数 η 、 r_c 和 r_s , 截断函数类型, 对称函数类型, 激活函数类型进行测试选择, 再进行机器学习势函数的训练, 得到一套精度表现较好的势函数。最后对该势函数做可靠性验证, 与文献中的实验值和 DFT 计算值对比验证了 MgH_2 的弹性常数、体积模量、晶格常数以及放氢能垒。

本章得到的主要结论如下: 本章构建了具有较多样性的 MgH_2 储放氢反应数据库, 并且在多样性基本不变的情况下对数据库进行了精简, 提高了后续训练和模拟计算效率。并通过机器学习训练得到了接近 DFT 精度的 MgH_2 体系势函, 其数精度为: 能量的训练与测试的均方根误差分别为 $4.46 \times 10^{-3} \text{ eV/atom}$ 、 $4.47 \times 10^{-3} \text{ eV/atom}$, 力的训练与测试的均方根误差分别为 $9.32 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 、 $9.02 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 。该势函数对比验证了 MgH_2 的弹性常数、体积模量、晶格常数以及放氢能垒后说明该势函数具有较高的可靠性。

第 5 章 储放氢过程研究

本文第四章中经过机器学习训练得到了一套精度表现较好的 MgH_2 体系人工神经网络势函数，并且该势函数具有较高的可靠性。从第三章中实验表征分析中得知 MgH_2 样品的起始放氢温度约为 668 K，在该温度下储放氢反应较为缓慢。

本章使用上文构建的势函数在 668 K 温度下分别进行放氢过程模拟以及储氢过程 H 原子吸附模拟。放氢模拟构建了四个不同大小的体系，探究了尺度大小对 MgH_2 在高温作用下发生现象的影响以及 MSD 变化；储氢模拟构建了 6126 个原子的体系并探究了储氢反应过程 H 原子的吸附现象、MSD 与 RDF 变化。

5.1 放氢过程的模拟现象分析

本章分别构建了 240 个原子、540 个原子、1344 个原子以及 18000 个原子的 MgH_2 体系，在第三章的 XRD 分析中得知常温下 MgH_2 样品中主要存在的相态为 α 相，因此本章中构建的四个 MgH_2 体系都选择稳定的 α 相 MgH_2 。四个不同大小的 MgH_2 初始结构如下图 5-1 所示。

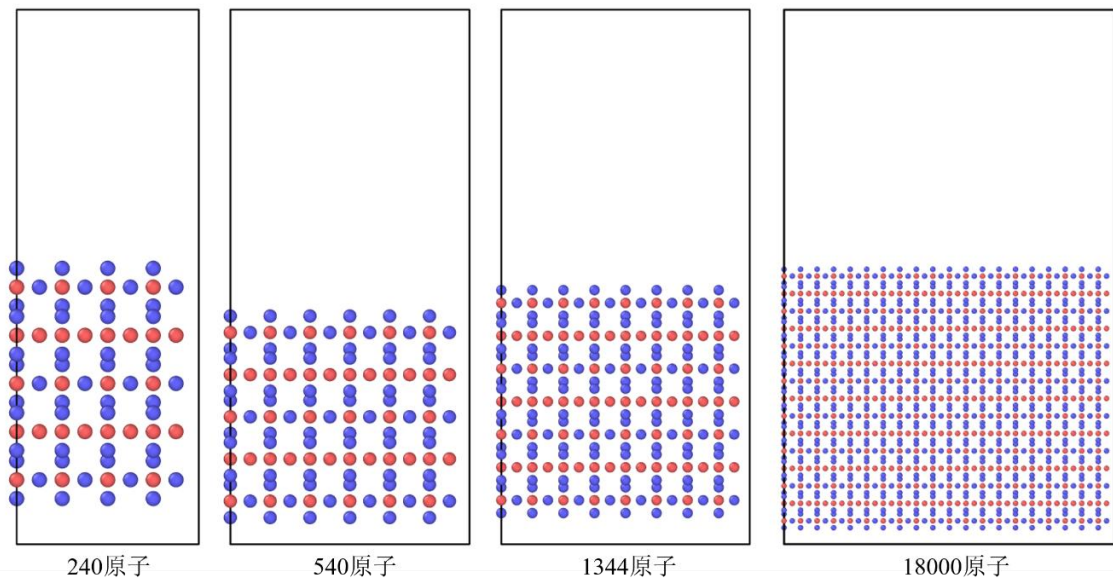


图 5-1 不同大小的 MgH_2 初始结构正视图

对上述的四个不同的 MgH_2 体系中 240 原子、540 原子以及 1344 原子体系的 MgH_2 在 673 K 温度下进行了 1 ns 的模拟，对 18000 原子的 MgH_2 体系在 673 K 温度下进行了 0.5 ns 的模拟。本节将对模拟时间内 668 K 作用下的 MgH_2 晶格变化现象进行分析。

如图 5-2 所示为 240 原子的 MgH_2 体系 1 ns 的放氢反应模拟，从上图中可

以看到体系从 0 ns 到 0.03 ns 时间段内，结构上半部分进行正常的振动，下面两层的 MgH_2 结构开始变得无序，并伴有较强的振动，下面两层的 Mg 原子开始出现错位情况。模拟时间到 0.12 ns 时，整个体系的原子振动更加剧烈，结构的上半部分较 0.03 ns 时更加混乱，底层的 Mg 原子在 z 方向跨度很大，明显不在同一平面内。从 0.12 ns 到 0.22 ns 的模拟过程中体系仍在升温，温度接近 673 K， MgH_2 的下表面振动较上半部分更加强烈。体系升温 0.22 ns 之后温度逐步达到 668 K，开始恒温阶段，在 0.33 ns 时可以看出相比 0 ns 到 0.22 ns 的升温阶段， MgH_2 结构更稳定有序，最下层的 Mg 原子也重新回到同一层，底层的 H 原子则回到原来的位点进行更规律的振动。从 0.33 ns 到 1 ns 的过程中整个体系在高温作用下能量逐渐升高，原子振动更加剧烈，不过 H 原子和 Mg 原子都在原先的位点上振动。240 原子 MgH_2 体系在 1 ns 的模拟中，下表面在升温阶段先变得无序，随后温度稳定在 668 K 左右后无序的结构重新变得有序，晶格并无其他变化。

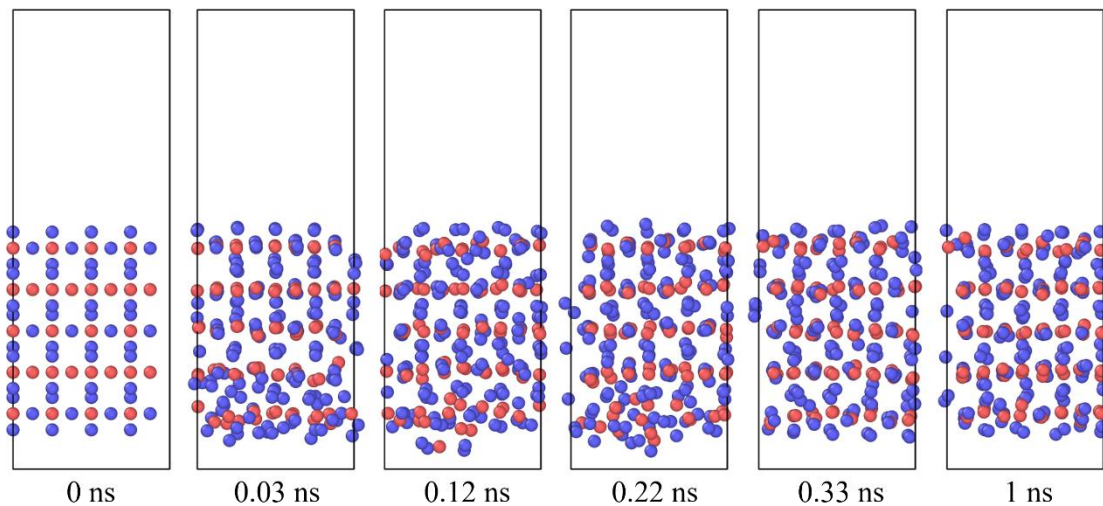


图 5-2 240 原子 MgH_2 放氢模拟

如图 5-3 所示为 540 原子的 MgH_2 体系在 1 ns 内的放氢反应模拟，从 0 ns 至 0.04 ns 阶段内体系开始升温，H 原子和 Mg 原子开始振动，在 0.04 ns 时 MgH_2 晶格在 z 方向有小幅膨胀，Mg 原子层间距增大，H 原子随 Mg 原子在 z 方向的膨胀而振动底层 H 原子接近晶胞的底面。当模拟时间来到 0.09 ns 时，可以发现 MgH_2 晶格在 z 方向回退至原来的位置，Mg 原子的层间距减小。从 0.09 ns 到 0.16 ns 的模拟过程中晶格在 z 方向又出现了膨胀的现象，不过膨胀幅度较 0.04 ns 时变小，且时间间隔增大。在 0.23 ns 时 MgH_2 晶格在 z 方向的膨胀再次回退至初始位置，0.23 ns 内晶格在 z 方向出现了几次反复膨胀和收缩，缩放幅度随时间而减小。体系在 0.23 ns 后温度稳定至 668 K，从升温阶段逐步

转为稳定阶段， MgH_2 晶格稳定在 0.39 ns 时的位置，并在稳定阶段体系能量缓慢升高。540 原子的 MgH_2 体系在 1 ns 的模拟中在升温阶段晶格在 z 方向经过了几次反复的膨胀和收缩，当温度稳定在 668 K 后晶格不再膨胀，几个关键时间点的 MgH_2 体积变化如图 5-4 所示。

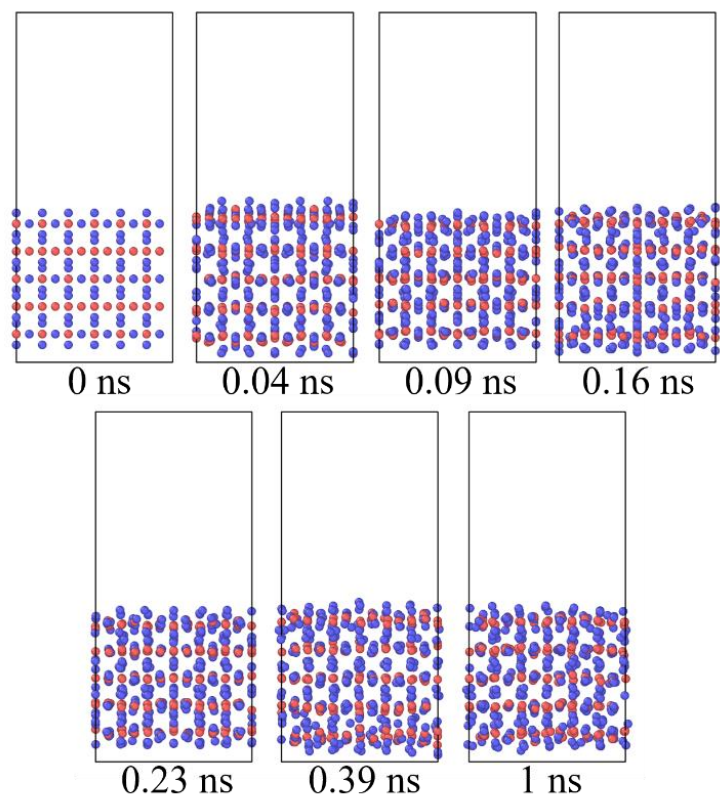


图 5-3 540 原子 MgH_2 放氢模拟

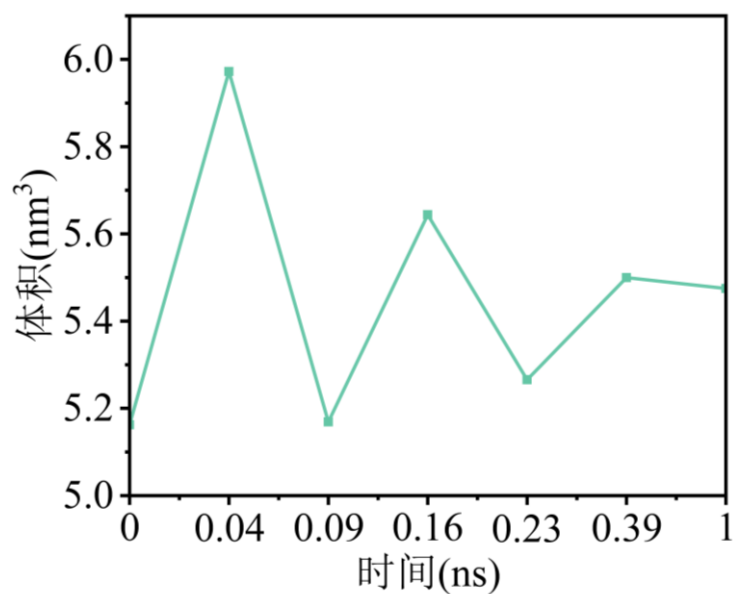


图 5-4 540 原子 MgH_2 放氢模拟体积变化

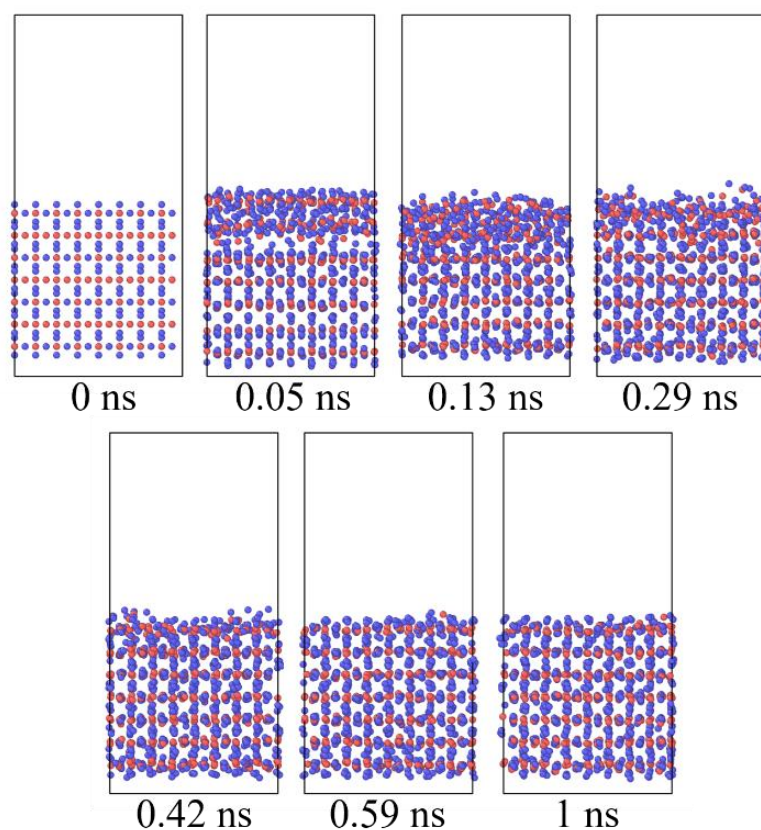


图 5-5 1344 原子 MgH_2 放氢模拟

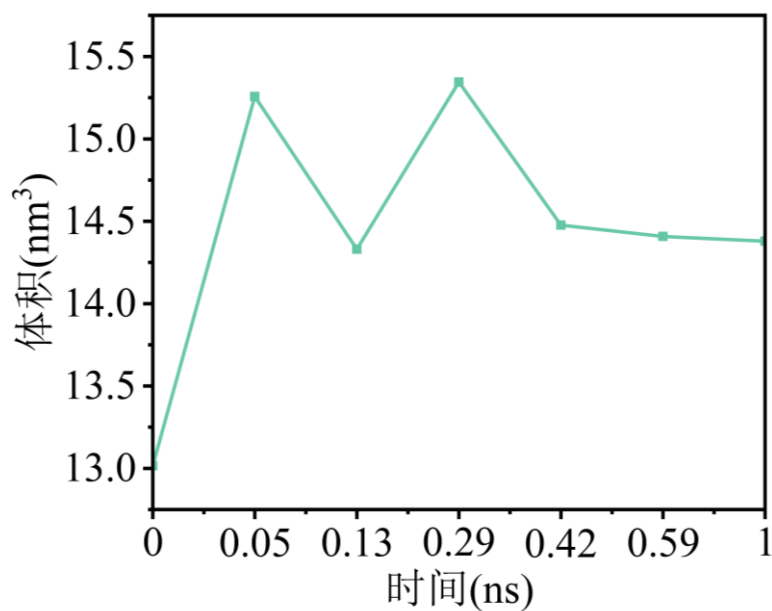


图 5-6 1344 原子 MgH_2 放氢模拟体积变化

如图 5-5 所示为 1344 个原子的 MgH_2 体系在 1 ns 内的放氢反应模拟，体系从 0 ns 开始升温，时间到 0.05 ns 时，可以很明显的看到 MgH_2 的上面两层振动非常剧烈，但上面两层 Mg 原子仍然成层状排列，同时结构的下半部分则在正

常的速度振动，并且整体的 MgH_2 晶格在 z 方向有所膨胀。从 0.05 ns 到 0.13 ns 的时间段内，上表面的两层 MgH_2 振动更加剧烈，开始变得混乱无序，上两层 Mg 原子也不再呈现明显的分层结构，同时结构的下半部分也随着温度的升高而加剧振动，在 0.13 ns 时晶格在 z 方向的膨胀也回退至原位， Mg 原子的层间距减小。当模拟过程进行到 0.29 ns 左右时上表面的两层 H 原子和 Mg 原子的无序状态有所消退，第二层的 Mg 原子基本回到层状结构，在 0.13 ns 到 0.29 ns 过程中晶格在 z 方向又进行了几次膨胀和收缩，但缩放幅度随时间的进行而减小。在 0.29 ns 后温度稳定在 668 K 左右，0.42 ns 时表层的 MgH_2 结构基本回到有序振动的状态。反应时间到达 0.59 ns 时可以看到表层的 H 原子和 Mg 原子的无序结构完全回到稳定的结构，体系完全进入稳定阶段。从 0.59 ns 到 1 ns 过程中 MgH_2 在高温作用下能量逐渐升高，原子振动在有序的状态下逐渐剧烈。1344 个原子的 MgH_2 体系在 1 ns 的模拟中在初始阶段先经历了表层原子的混乱无序以及 z 方向的晶格膨胀与收缩，随后温度在进入稳定阶段时体系重回有序稳定的状态，几个关键时间点的 MgH_2 体积变化如图 5-6 所示。

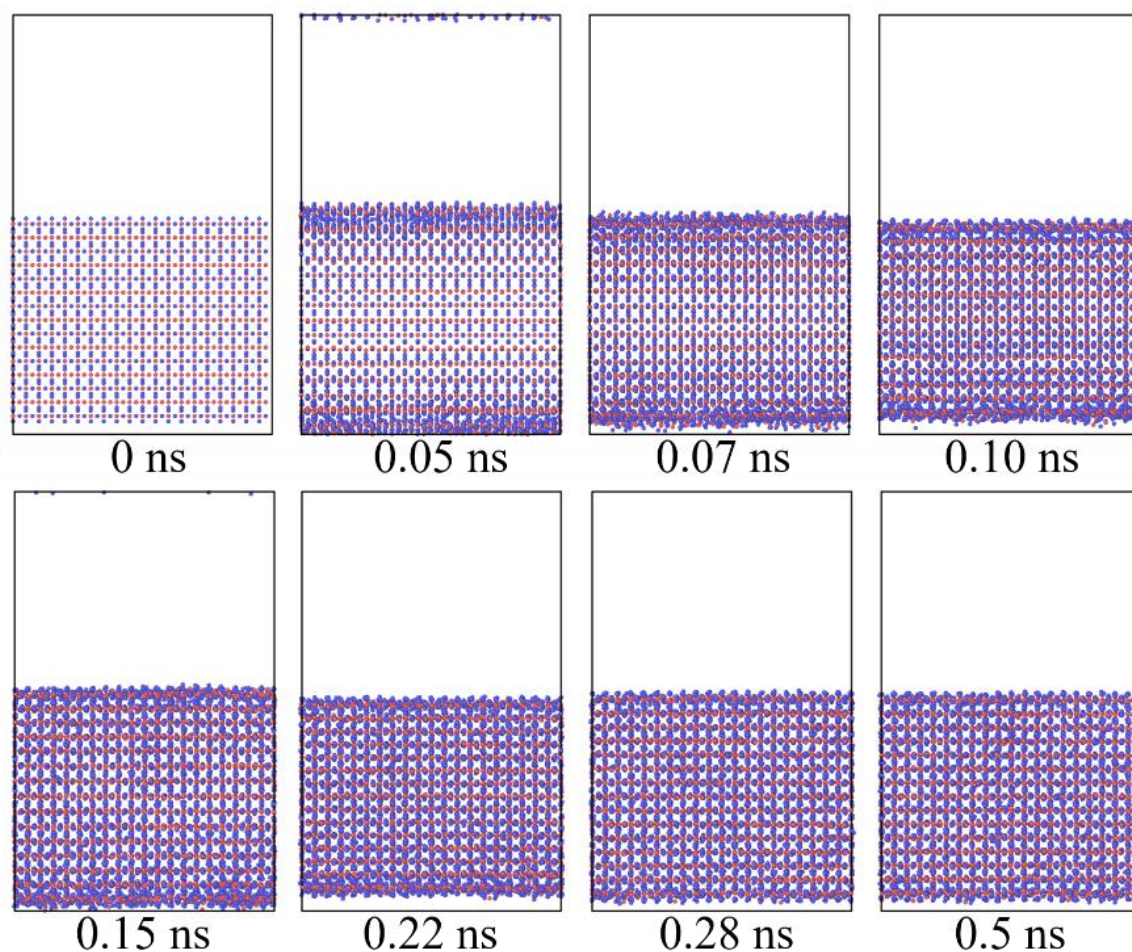
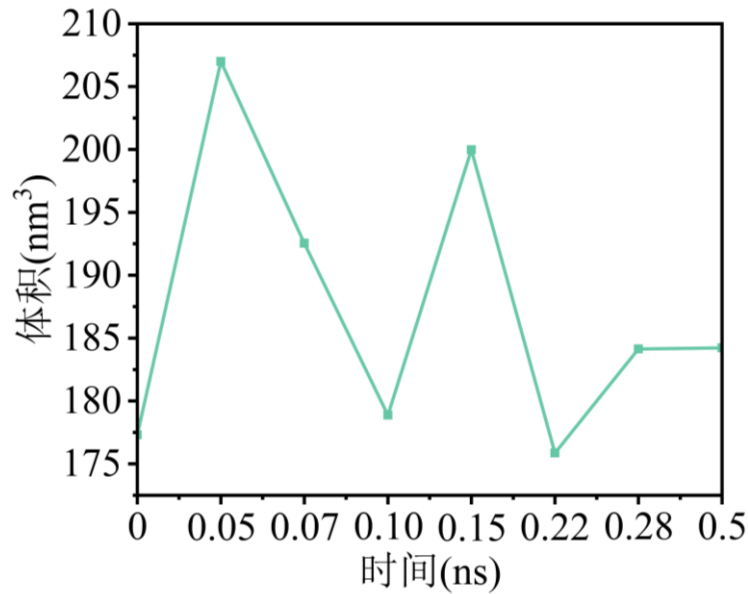


图 5-7 18000 原子 MgH_2 放氢模拟

图 5-8 18000 原子 MgH_2 放氢模拟体积变化

如图 5-7 所示为 18000 个原子的 MgH_2 体系在 0.5 ns 内的放氢反应模拟，从图中可以看到，0 ns 到 0.05 ns 阶段内 MgH_2 的上表面和下表面的两层 Mg 原子和 H 原子均率先开始剧烈振动，结构变得无序，且晶格在 z 方向有膨胀，而结构中间部分原子的振动还比较轻微。当时间到 0.07 ns 时上下表面的原子振动仍然比较剧烈，中间部分的原子振动也在升温过程中开始变得更快，并且此时 MgH_2 在 z 方向的处于膨胀的回缩状态。0.07 ns 至 0.10 ns 体系整体的振动加剧，体系在 z 方向的膨胀回缩至原位置。反应过程进行到 0.15 ns 时，温度继续升高，同时 MgH_2 在 z 方向再次发生膨胀现象。0.22 ns 时体系 z 方向膨胀再次回缩至原位置，此时 MgH_2 中部 H 原子和 Mg 原子的振动幅度与上下表面原子振动幅度基本一致。在 0.22 ns 后体系温度达到 668 K 并开始恒温模拟，进入稳定阶段。0.28 ns 时 MgH_2 整体各部分原子振动均匀。0.28 ns 至 0.5 ns 阶段内体系在 668 K 恒温下持续稳定振动，但晶格在 z 方向仍剩下小幅度膨胀和收缩，并且幅度越来越小。18000 原子的 MgH_2 体系在 0.5 ns 的模拟过程中的升温阶段中出现了表面的无序混乱现象以及晶格在 z 方向大幅度的膨胀和收缩，到恒温阶段时上下表面的无序状态消退，晶格在 z 方向的缩放仍然继续，随着时间的推移缩放幅度越来越小，几个关键时间点的 MgH_2 体积变化如图 5-8 所示。

在上述的四个不同大小体系的模拟中，可以发现最小的 240 原子体系在模拟过程中出现了升温过程中下表面结构无序混乱后在温度稳定后重回有序的现象，但晶格在 z 方向并没有膨胀收缩现象。在 540 原子体系的模拟过程中并没有出现 MgH_2 上表面或者下表面结构无序的状态，但出现了晶格在 z 方向的膨胀和收缩现象。当体系增大到 1344 原子时，1 ns 的模拟前半部分包含了上表面

结构在升温过程到恒温过程中上表面原子由无序到有序的变化，同时也发生了体系在 z 方向的膨胀和收缩现象。而最后使用超大体系 18000 原子进行 0.5 ns 的模拟时，出现的现象囊括了前面三个较小体系的所有现象：从升温过程到恒温过程中，上表面和下表面同时出现了 H 原子和 Mg 原子的无序到有序的变化，以及晶格在 z 方向的膨胀和收缩现象，并且在温度稳定到 668 K 后体系进入稳定状态时仍有小幅度的膨胀和收缩。

综上所述，240 原子和 540 原子的两个较小体系模拟时的现象较为片面，不能完整准确的描述 MgH_2 的晶格变化过程，而 1344 原子体系较前两者更大，包含了更多的晶格变化现象。由此可以判断，在计算精度接近 DFT 精度时，同一可靠的势函数描述下，体系越大模拟的现象越全面。当体系增大到 18000 原子时，进一步证实了该结论，在该超大体系的模拟过程中呈现了前三个体系的所有现象，在升温过程中同时展现出来。可以得到以下结论：若要更准确的探究 MgH_2 的储放氢现象和反应机理，需要使用机器学习势函数的方法在接近 DFT 的高计算精度下进行更大体系的模拟，体系越大则包含的反应现象越全面越准确。

5.2 放氢过程的 MSD 变化分析

上节中分析了四个不同大小体系的 MgH_2 模型在放氢反应模拟时出现的晶格变化现象，在体系尺度大小的影响下出现的现象也有区别。本节统计了上述的四个放氢反应模拟的 MSD，并对 MSD 的变化进行分析。

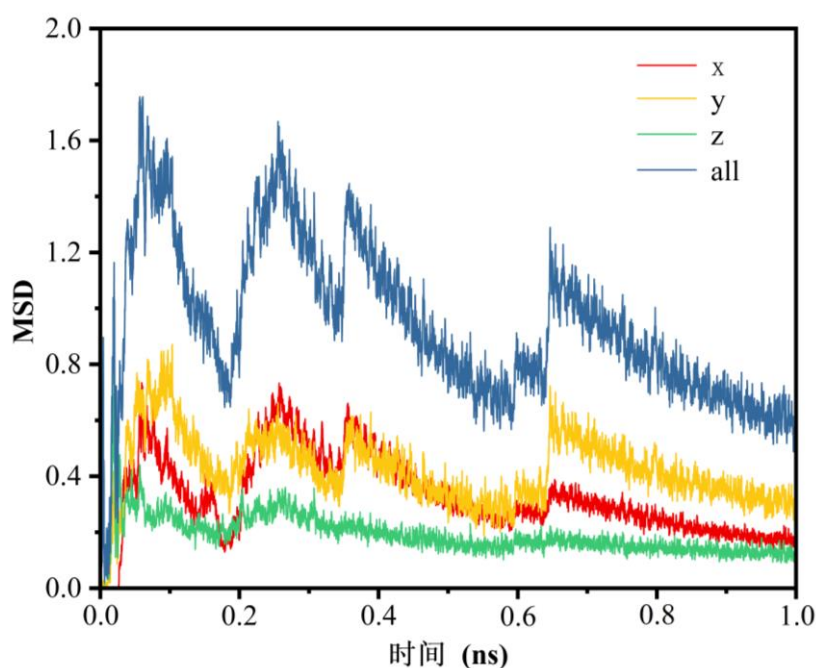


图 5-9 240 原子 MgH_2 放氢模拟 MSD

如图 5-9 所示为 240 原子体系的放氢模拟在 x 方向、y 方向、z 方向以及三个方向总和的 MSD 统计，从图中可以看出该体系在 1 ns 的模拟中三个方向的 MSD 有几次反复升降的情况，但在模拟现象分析中并未出现相关的大幅度晶格变化，因此 MSD 图像中出现反复升降的情况应为体系能量反复波动导致的原子在三个方向振动幅度的变化。本次模拟的温度是持续升温然后进入恒温变化过程，因此该体系模拟的原子扩散情况并不能很好的在现象中体现出来。

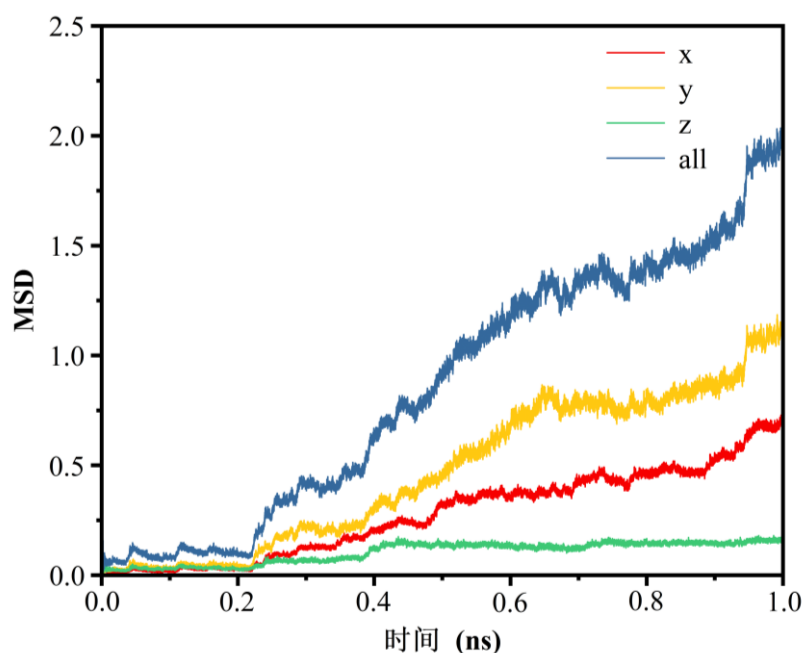
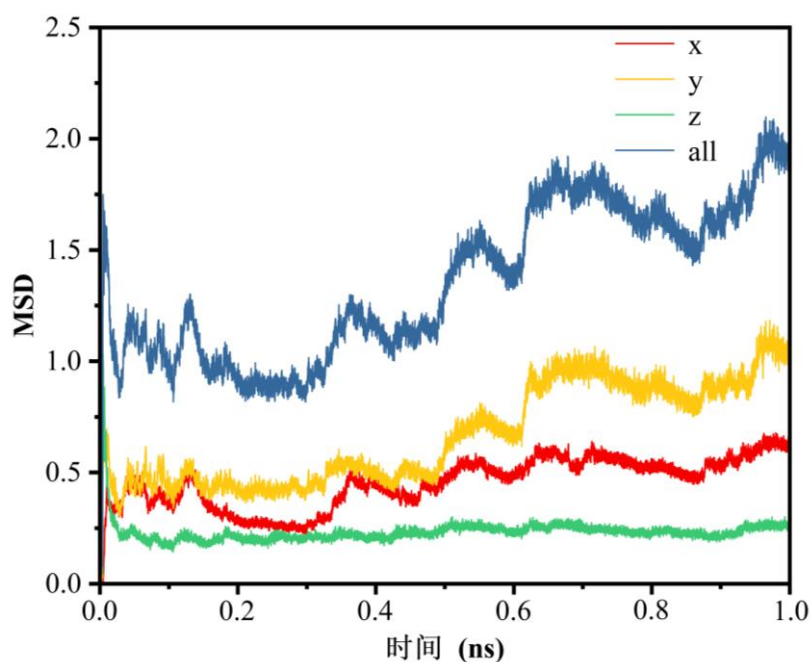
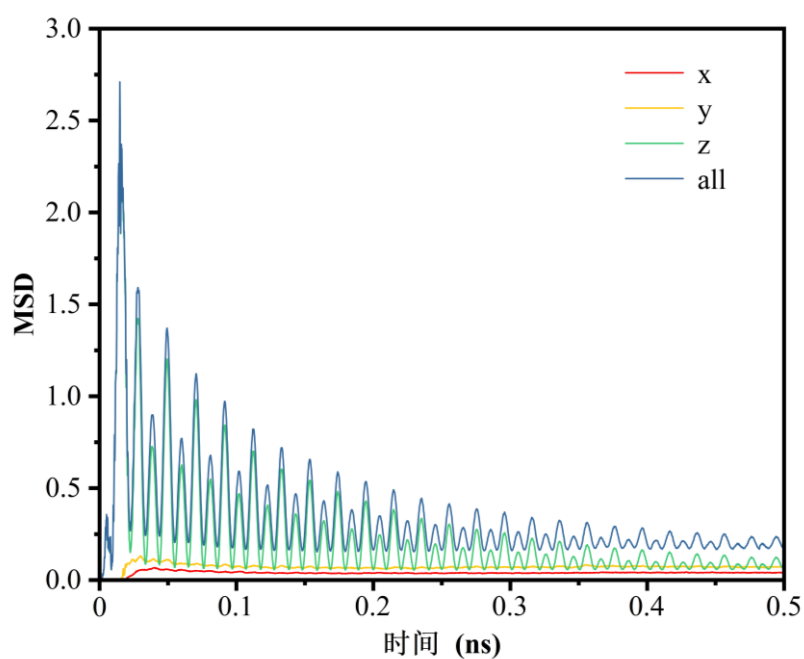


图 5-10 540 原子 MgH_2 放氢模拟 MSD

如图 5-10 所示为 540 原子体系的放氢模拟在 x 方向、y 方向、z 方向以及三个方向总和的 MSD 统计。从图中可以看到 MSD 变化与 240 原子体系模拟差别很大，在升温阶段 x 方向和 y 方向的 MSD 变化较小，而在温度稳定到 668 K 后的恒温阶段开始持续上升。z 方向的 MSD 在 0.4 ns 之前经过几次反复升降，总体趋势略微上升，在 0.4 ns 之后 z 方向 MSD 上升至 0.18 左右并在后续的模拟中保持稳定。出现该变化的原因是体系在升温阶段的晶格在 z 方向的数次膨胀和收缩。

如图 5-11 所示为 1344 原子体系的放氢模拟在 x 方向、y 方向、z 方向以及三个方向总和的 MSD 统计。在该图像中 0.4 ns 前的升温阶段 MSD 总体趋势较为平稳，中间有几次波动，z 方向的波动为晶格的膨胀与收缩，x 方向和 y 方向的波动为表面无序混乱程度较大所导致的。在稳定阶段后晶格在 z 方向不再膨胀收缩因此 MSD 曲线较平稳而 x 方向和 y 方向的整体趋势缓慢上升。


 图 5-11 1344 原子 MgH_2 放氢模拟 MSD

 图 5-12 18000 原子 MgH_2 放氢模拟 MSD

如图 5-12 所示为 18000 原子体系的放氢模拟在 x 方向、y 方向、z 方向以及三个方向总和的 MSD 统计。从图中可以看到该体系在 x 方向和 y 方向在 0 ns 到 0.05 ns 过程中上升后保持稳定趋势，而 z 方向的 MSD 则连续的上下波动，波动幅度越来越小，这是由于体系在 z 方向不断的膨胀和收缩且缩放幅度随时间而减小，到恒温阶段则只剩轻微的浮动。而体系在升温阶段的上下表面无序的现象较前 240 原子体系以及 1344 原子体系的表面无序现象更轻微，且

只涉及上下表面各两层原子，因此对 MSD 的曲线影响较小。根据 MSD 的变化趋势可以判断 MgH_2 的原子扩散速度在初始阶段很快，晶格稳定后则扩散速度变慢进入稳定状态。

5.3 储氢过程的现象与 MSD 变化分析

前文中探讨了四个不同大小 MgH_2 体系的放氢反应现象以及 MSD 变化。本节构建了 6126 个原子的体系来研究储氢反应过程中 H 原子在高温下吸附在表层 Mg 的现象。在本文第三章的 XRD 测试中发现 MgH_2 样品在升温放氢后剩下的 Mg 粉末为空间群 $P63/mmc$ ，六方晶系的 Mg 晶体，因此本节构建 6126 个原子的储氢反应体系中有 6000 个原子为该六方晶系的 Mg 晶体，以及上方的 126 个 H 原子，H 原子以氢气分子的形式成对出现，共有 63 对氢气分子。该储氢体系的初始结构如图 5-13 所示，红色为 Mg 原子，蓝色为 H 原子。

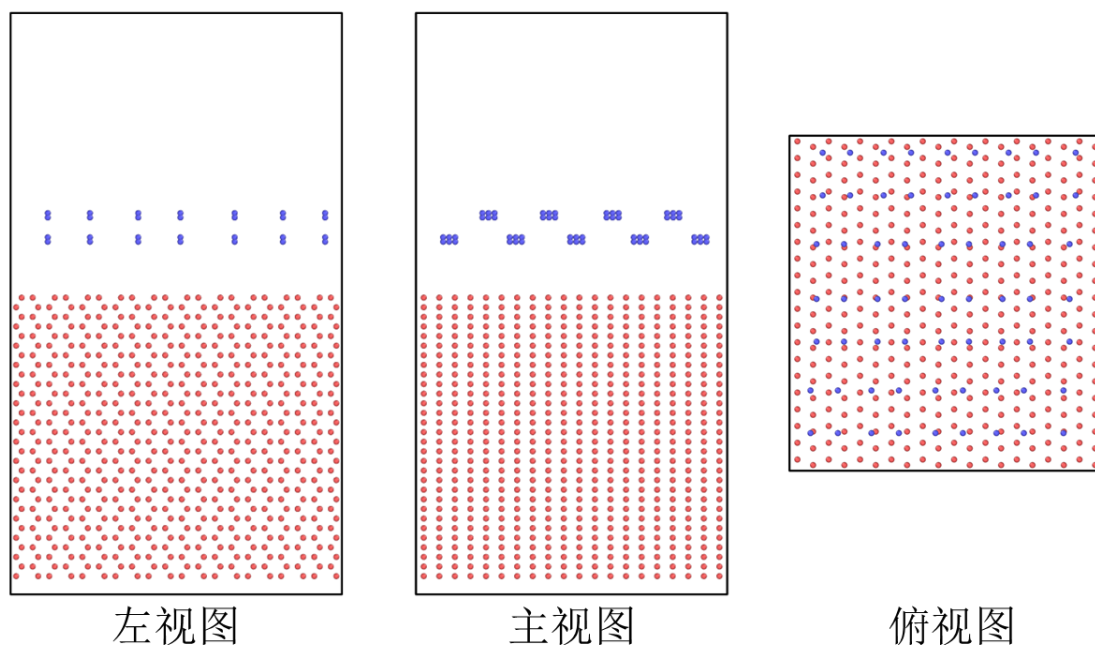


图 5-13 储氢体系初始结构图

本节对上述储氢反应体系进行 LAMMPS 模拟，温度设置为 673 K，时间步长为 0.01 ps，进行了 50000 步模拟共 0.5 ns，x、y、z 方向的边界条件设置为周期性边界条件 p。为探究 H 原子的吸附行为，在初始结构中的 63 对氢气分子中用红色标记了其中三对氢气分子并在后续模拟过程中追踪其运动轨迹，如图 5-14 所示。

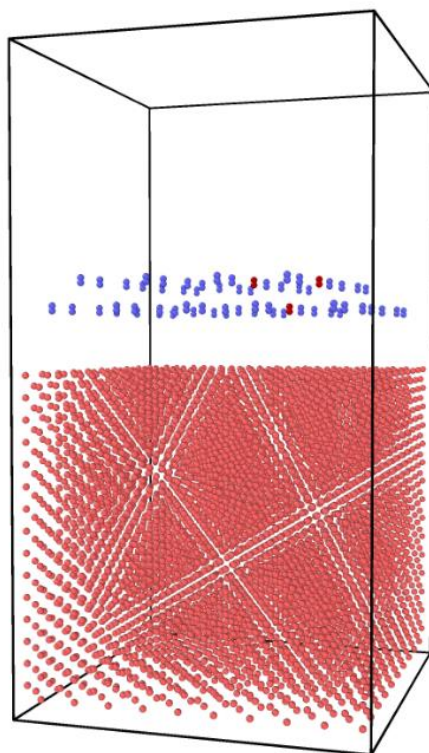


图 5-14 三对氢气分子标记示意图

在上图中标记的六个氢原子中，为方便分析记左侧一对氢气分子中位于上面的 H 原子为 1 号 H 原子，其运动轨迹使用深绿色标记；记左侧一对氢气分子中下面的 H 原子为 2 号 H 原子，其运动轨迹使用浅绿色标记；记中间那对氢气分子中位于上面的 H 原子为 3 号 H 原子，其运动轨迹使用紫色标记；记中间那对氢气分子中位于下面的 H 原子为 4 号 H 原子，其运动轨迹使用粉色标记；记右侧那对氢气分子中位于上面的 H 原子为 5 号 H 原子，其运动轨迹使用浅黄色标记；记右侧那对氢气分子中位于下面的 H 原子为 6 号 H 原子，其运动轨迹使用深黄色标记。在模拟进行的前 0.1 ns，体系中 Mg 原子以及 H 原子在高温作用下振动，体系能量逐渐升高。如图 5-15 所示，反应进行至 0.1 ns 时 1 号、2 号 H 原子共同下沉并向右侧移动，3 号、4 号 H 原子振动时先受力向上，后向右侧移动并下沉，而 5 号、6 号 H 原子则位移较小，只有小幅度向下移动。前 0.1 ns 所有 H 原子仍以氢气分子的形式存在，并且没有 H 原子吸附在 Mg 表面。

反应时间达到 0.13 ns 时，1 号和 2 号 H 原子在原位置处振动，而 3 号、4 号、5 号和 6 号 H 原子则继续下沉向 Mg 表面移动。当反应进行至 0.18 ns 时，可以明显看到随着高温作用，体系能量进一步升高，Mg 原子振动更加剧烈，并且在 z 方向有所收缩，标记的六个 H 原子继续向下移动，其中 5 号、6 号 H 原子已经接近表层 Mg 原子。

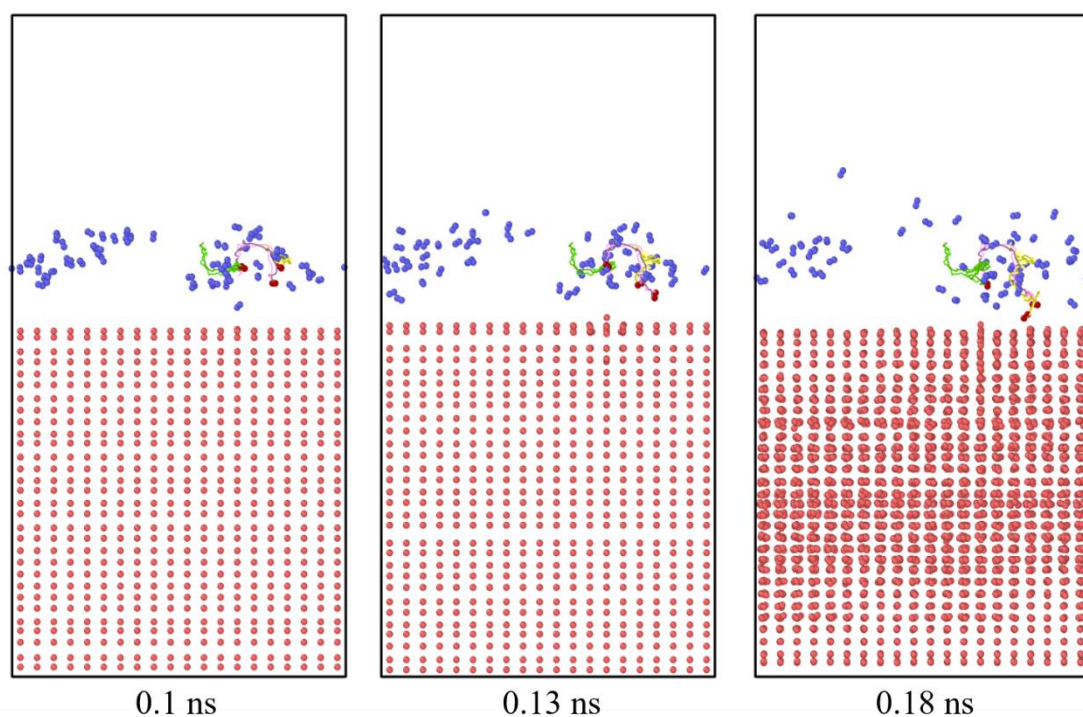


图 5-15 储氢反应 0.1 ns、0.13 ns、0.18 ns 示意图

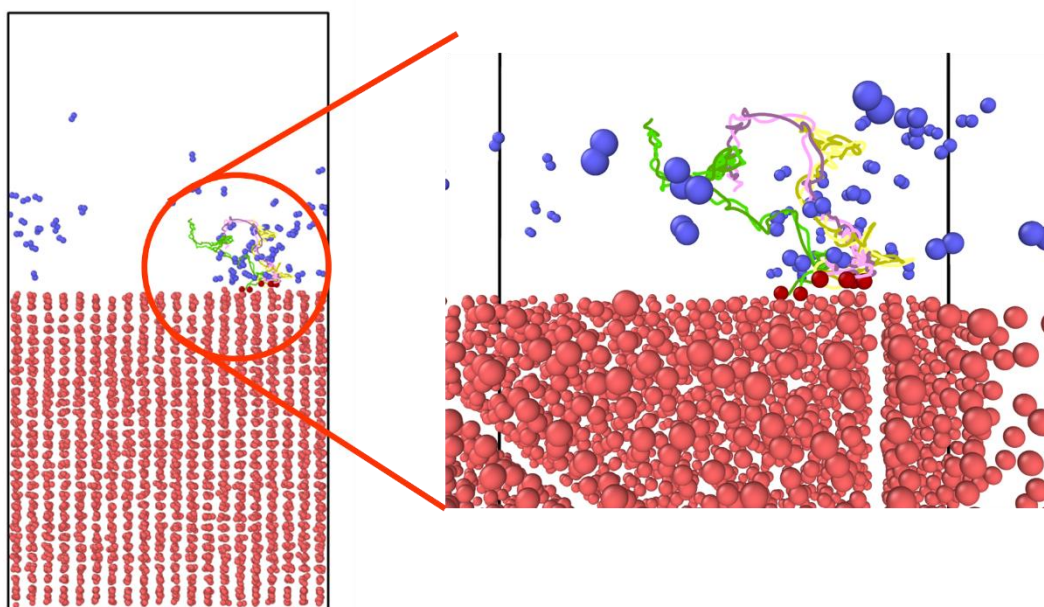


图 5-16 储氢反应 0.33 ns 示意图

如图 5-16 所示，此时储氢反应已经进行到 0.33 ns，左图为正视图，右图为局部放大图。从图中可以看出从 0.18 ns 到 0.33 ns 过程中被标记的 6 个 H 原子在 Mg 上方不断的振动并逐渐接近表层 Mg 原子。到 0.33 ns 时 1 号 H 原子已经

与表层 Mg 原子发生反应并成键，在 1 号 H 原子吸附在表层 Mg 原子上时 2 号 H 原子与 1 号 H 原子间距增大，H-H 键断开，该氢气分子分为两个 H 原子，1 号 H 原子与 Mg 形成 H-Mg 键。与此同时，3 号 H 原子也与表层 Mg 原子反应形成 H-Mg 键，并且 3 号、4 号 H 原子间距增大，H-H 键断裂，该氢气分子也分成两个 H 原子。此时 5 号、6 号 H 原子仍以氢气分子形式存在，并未吸附在表层 Mg 上。

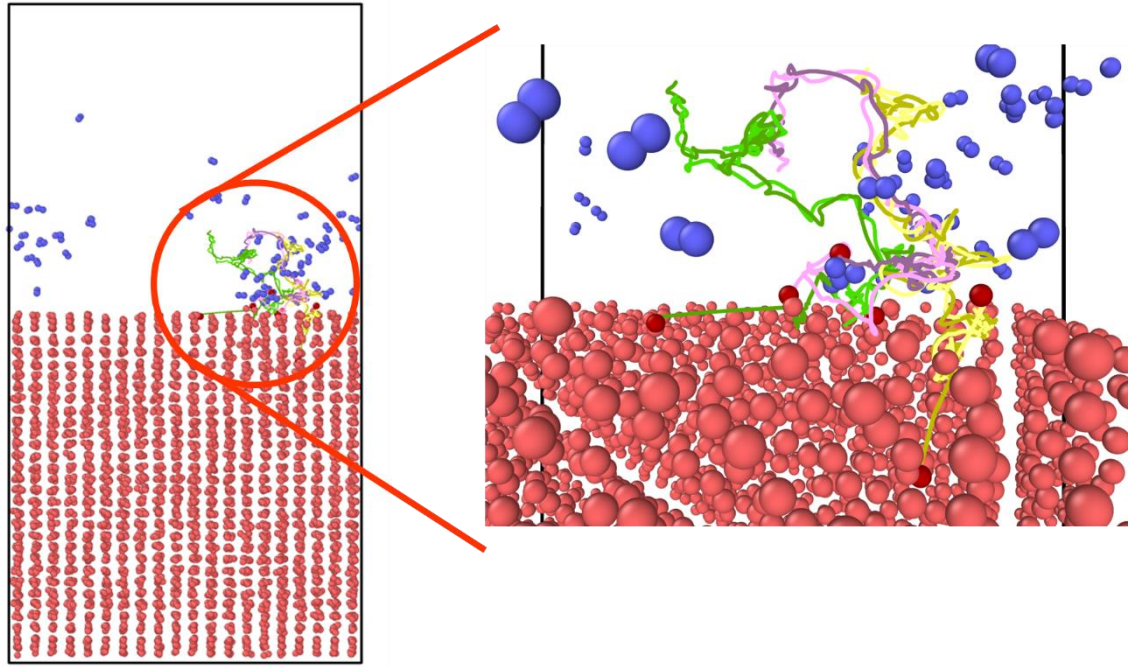


图 5-17 储氢反应 0.5 ns 示意图

如图 5-17 所示为储氢反应进行到 0.5 ns 时的示意图，从图中的 H 原子运动轨迹可以看出 1 号 H 原子从 0.33 ns 吸附在表层 Mg 原子上之后，到 0.5 ns 的过程中先在原位点振动，后向左侧迁移和左侧的 Mg 原子成键。2 号 H 原子吸附在 Mg 原子上后则在该位置振动。3 号 H 原子在 0.33 ns 时吸附在 Mg 原子上，但后来其 H-Mg 键断裂并左移动，而 4 号 H 原子则在该过程中先向下接近 Mg 原子后又向上振动并向左侧移动，最终在 0.5 ns 时吸附在 Mg 原子上。5 号、6 号 H 原子先以氢气分子的形式在 Mg 表面振动，后 6 号 H 原子吸附在 Mg 上并最终向 Mg 晶体内迁移，而 5 号 H 原子则仍游离在 Mg 表面，并未吸附在表层 Mg 原子上。

如图 5-18 所示为储氢反应模拟过程 H-Mg 键 RDF 的变化，图中可以看出从 0 ns 到 0.18 ns 过程中 H 原子和 Mg 原子之间逐渐靠近 H-Mg 键 RDF 逐步在更小的距离范围内出现波动。到 0.33 ns 以及 0.5 ns 时在 1.9 Å 左右 H-Mg 键的

RDF 都出现了较大的波动，说明从 0.33 ns 开始已经有 H-Mg 键形成，H 原子吸附在 Mg 原子上。

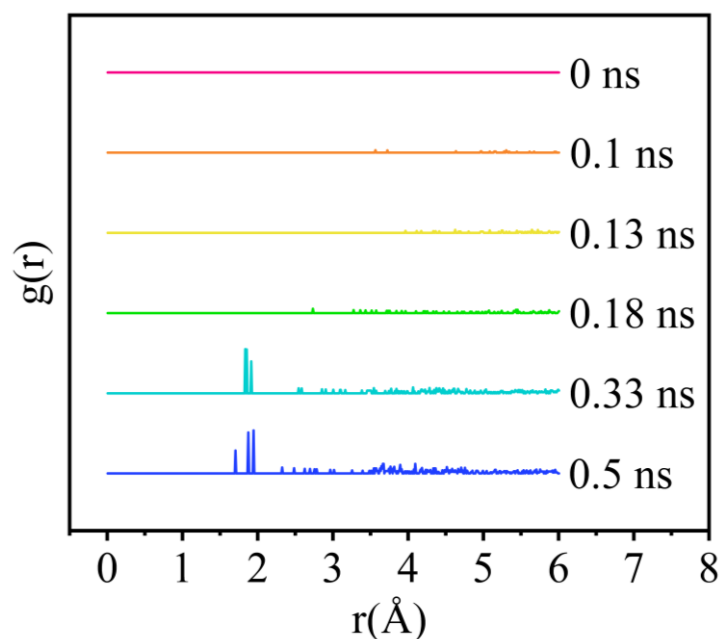


图 5-18 储氢反应模拟过程 H-Mg 键 RDF 变化

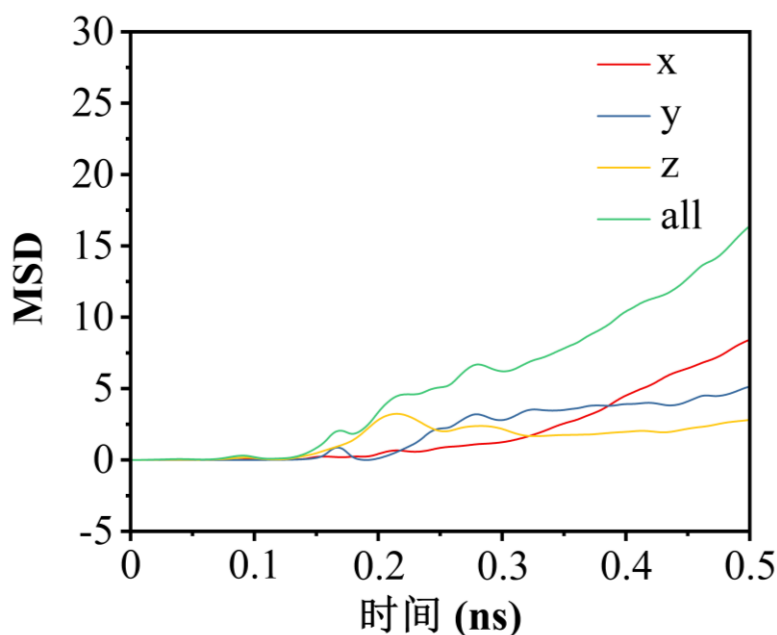


图 5-19 储氢过程 MSD 变化曲线

本节还统计了该储氢反应过程所有 H 原子的均方位移 MSD，如图 5-19 所示，四条曲线分别为 x 方向、y 方向和 z 方向的 MSD 以及三个方向总和的 MSD。从 MSD 变化曲线图中可以看出从 0 ns 到 0.13 ns 的时间段 MSD 曲线平稳，几乎没有变化，体系能量较低，与上述现象相对应，H 原子的各向位移较小并且

可以看到 Mg 晶体也由于体系能量低而振动比较轻微。在 0.13 ns 到 0.18 ns 的时间段各向 MSD 开始上升，在高温作用下体系能量升高，H 原子位移逐渐变大，Mg 原子的振动明显更加剧烈。从 0.18 ns 至 0.33 ns 这个反应阶段，H 原子在 x 方向和 y 方向的 MSD 继续上升，z 方向的 MSD 先经过一段上升而后有所下降，从图 5-16 中可以看到被标记的六个 H 原子在该时间段停留在表层 Mg 原子下方一段时间，期间主要在 x 方向和 y 方向移动，在 z 方向的位移较小，只有少数几个 H 原子吸附在表层 Mg 原子上，但该过程中总体的 MSD 仍然处于上升状态，说明 H 原子在该阶段还是受高温作用而振动更加剧烈。从 0.33 ns 到 0.5 ns 的阶段内，H 原子在 x 方向和 y 方向的 MSD 继续升高，z 方向的 MSD 停止了上一个阶段的下降趋势，在该阶段有缓慢的爬升，更多的 H 原子接近 Mg 表面，并且被标记的 6 号 H 原子向 Mg 内部迁移，H 原子的总体 MSD 持续攀升。

从上述储氢过程模拟的反应现象分析以及 MSD 变化可以得出，从 0 ns 到 0.5 ns 过程中体系能量在高温作用下升高，H 原子和 Mg 原子振动逐渐加剧，原子扩散速度则经过 0.13 ns 的稳定后开始随时间而加快，0.33 ns 开始有 H 原子吸附在表层 Mg 原子上，截止 0.5 ns 有数个 H 原子发生吸附现象。

5.4 本章小结

本章构建了四个不同大小的 MgH_2 体系，并在 668 K 温度下对四个体系进行放氢反应模拟，然后分析了四个体系在模拟过程中出现的反应现象。统计了上述四个体系模拟过程中的 MSD，并据此讨论了原子扩散变化情况。构建了 6126 原子的镁储氢反应模型，在 668 K 温度下对该体系进行模拟，以其中六个 H 原子为例分析了 H 原子在升温过程中吸附到 Mg 表面的轨迹，统计了该模拟过程的 MSD 并分析了储氢反应过程原子扩散变化情况。

本章得到的主要结论如下：在 MgH_2 的放氢反应模拟中 MgH_2 的原子扩散速度在初始阶段很快，晶格稳定后则扩散速度变慢进入稳定状态，且小体系模拟并不能完整准确的描述反应过程中的现象，模拟体系越大对反应现象的描述越准确。储氢反应过程中氢气分子在升温过程中振动逐渐剧烈并在其中一个 H 原子吸附在 Mg 原子上后断开 H-H 键，H 原子在吸附后仍然可能从 Mg 表面脱出或在 Mg 表面迁移到其他 Mg 原子上，原子扩散速度则经过 0.13 ns 的稳定后开始随时间而加快。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文主要围绕构建一套用来描述 MgH_2 储放氢反应的机器学习势函数，并使用该势函数进行高精度、大尺度、长时间的储放氢反应分子动力学模拟而开展的，目的是在大尺度下揭示储放氢反应过程中出现的现象。本文对 MgH_2 进行了两次变温原位 XRD 测试以及一次变温原位 FTIR 测试，以实验表征得到的结论为基础构建了 26194 个结构的 MgH_2 数据库并进行机器学习训练，得到了一套具有较高可靠性的势函数。通过该 MgH_2 体系势函数进行了四个不同大小体系的放氢反应模拟以及一个储氢反应模拟，统计模拟过程中的 MSD 并分析了储放氢反应过程中的原子扩散情况。本文得到的主要结论如下：

(1) 在常温下， MgH_2 粉末中主要成分为稳定的 α 相 MgH_2 晶体； MgH_2 放氢结束后剩余的 Mg 粉末则为空间群 $P63/mmc$ 、六方晶系结构的 Mg 晶体； MgH_2 的起始放氢温度约为 668 K。

(2) 本文训练了一套具有较强的多样性以及较高的可靠性的势函数，并且计算精度接近 DFT 级别的精度，精度表现如下：能量的训练与测试的均方根误差分别为 $4.46 \times 10^{-3} \text{ eV/atom}$ 、 $4.47 \times 10^{-3} \text{ eV/atom}$ ，力的训练与测试的均方根误差分别为 $9.32 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 、 $9.02 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 。

(3) 在 MgH_2 储放氢模拟中原子扩散速度在初始阶段很快，晶格稳定后变慢进入稳定状态，尺度大小对于 MgH_2 储放氢现象具有一定影响，尺度越大对 MgH_2 储放氢的反应现象描述的越全面越准确。小体系模拟可能出现现象不全面的情况。储氢过程中 H_2 在升温过程中振动逐渐剧烈并在其中一个 H 原子吸附在 Mg 原子上后断开 H-H 键，H 在吸附后仍然可能从 Mg 表面脱出或迁移到其他 Mg 原子上，原子扩散速度则经过 0.13 ns 的稳定后开始随时间而加快。

6.2 展望

本文创新性地使用机器学习的方法构建 MgH_2 体系神经网络势函数，并使用势函数进行了储放氢反应模拟，揭示了模拟体系的尺度大小对反应现象的影响，为未来镁基储氢材料的动力学模拟提供了更明确的思路。最后根据本文已完成的工作以及得到的结论对镁基储氢材料现象的模拟分析提出新的展望：通过机器学习的方法构建势函数，在计算精度接近 DFT 级别的前提下进行更大尺度的分子动力学模拟；对 MgH_2 储放氢反应过程中的热力学参数变化进行分析，寻找改变镁基储氢材料热力学难题的关键点。

参考文献

- [1] 习近平. 正确认识和把握我国发展重大理论和实践问题[J]. 支部建设, 2022, (17): 4-6
- [2] 徐丹丹. 基于“双碳”目标的清洁能源发电现状及发展分析[J]. 清洗世界, 2024, 40(07): 70-72
- [3] Mitali J, Dhinakaran S, Mohamad A A. Energy storage systems: A review[J]. Energy Storage and Saving, 2022, 1(3): 166-216
- [4] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. Energy storage systems—Characteristics and comparisons[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2008, 12(5): 1221-1250
- [5] Sayed E T, Olabi A G, Alami A H, et al. Renewable energy and energy storage systems[J]. Energies, 2023, 16(3): 1415
- [6] Usman M R. Hydrogen storage methods: Review and current status[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 167: 112743
- [7] 毛宗强, 孟翔宇. 氢能发展: 挑战、策略与未来展望[J]. 前瞻科技, 2024, 3(04): 4-8
- [8] Züttel A. Hydrogen storage methods[J]. Naturwissenschaften, 2004, 91: 157-172
- [9] Tarhan C, Çil M A. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 40: 102676
- [10] Ni M. An overview of hydrogen storage technologies[J]. Energy exploration & exploitation, 2006, 24(3): 197-209
- [11] Rosen A M, Koohi-Fayegh S. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems[J]. Energy, Ecology and Environment, 2016, 1(1): 10-29
- [12] Tzimas E, Filiou C, Peteves S D, et al. Hydrogen storage: state-of-the-art and

- future perspective[J]. EU Commission, JRC Petten, EUR 20995EN, 2003: 1511-1519
- [13] 吴朝玲, 张昱晨, 杜瑞, 等. 氢储运技术的发展现状、挑战及未来方向[J]. 前瞻科技, 2024, 3(04): 22-33
- [14] Yang M, Hunger R, Berrettoni S, et al. A review of hydrogen storage and transport technologies[J]. Clean Energy, 2023, 7(1): 190-216
- [15] Eberle U, Felderhoff M, Schueth F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(36): 6608-6630
- [16] Wei T Y, Lim K L, Tseng Y S, et al. A review on the characterization of hydrogen in hydrogen storage materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 1122-1133
- [17] Xu Y, Zhou Y, Li Y, et al. Research progress and application prospects of solid-state hydrogen storage technology[J]. Molecules, 2024, 29(8): 1767
- [18] Rusman N A A, Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(28): 12108-12126
- [19] Principi G, Agresti F, Maddalena A, et al. The problem of solid-state hydrogen storage[J]. Energy, 2009, 34(12): 2087-2091
- [20] Zacharia R, Rather S U. Review of solid-state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015(1): 914845
- [21] Lim K L, Kazemian H, Yaakob Z, et al. Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review[J]. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2010, 33(2): 213-226
- [22] Zhang X L, Liu Y F, Zhang X, et al. Empowering hydrogen storage

-
- performance of MgH_2 by nanoengineering and nanocatalysis[J]. *Materials Today Nano*, 2020, 9: 100064
- [23] Yang X, Li W, Zhang J, et al. Hydrogen storage performance of Mg/MgH_2 and its improvement measures: research progress and trends[J]. *Materials*, 2023, 16(4): 1587
- [24] Dan L, Wang H, Yang X, et al. Low-temperature solid-state hydrogen storage via efficiently catalyzed MgH_2 [J]. *Renewable Energy*, 2024, 231: 121009
- [25] Hou Q, Yang X, Zhang J. Review on hydrogen storage performance of MgH_2 : development and trends[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(7): 1589-1606
- [26] Sadhasivam T, Kim H T, Jung S, et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH_2 for hydrogen storage applications: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 523-534
- [27] Zhang Q, Zang L, Huang Y, et al. Improved hydrogen storage properties of MgH_2 with Ni-based compounds[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 24247-24255
- [28] 王齐森, 胡文强, 马仲亮, 等. 镁(含镁)系储氢材料的研究历程与发展态势[J]. *中国材料进展*, 2024, 43(12): 1064-1076
- [29] Sun Z, Lu X, Nyahuma F M, et al. Enhancing hydrogen storage properties of MgH_2 by transition metals and carbon materials: A brief review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 552
- [30] Ding Z, Li Y, Yang H, et al. Tailoring MgH_2 for hydrogen storage through nanoengineering and catalysis[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(11): 2946-2967
- [31] Hanada N, Ichikawa T, Orimo S I, et al. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH_2 [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2004, 366(1-2): 269-273
- [32] Berezovets V V, Denys R V, Zavaliy 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
- [33] Behler J. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations[J]. The Journal of chemical physics, 2016, 145(17): 170901-1
- [34] Rowe P, Csányi G, Alfè D, et al. Development of a machine learning potential for graphene[J]. Physical Review B, 2018, 97(5): 054303
- [35] Goeminne R, Vanduyfhuys L, Van Speybroeck V, et al. DFT-Quality adsorption simulations in metal–organic frameworks enabled by machine learning Potentials[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2023, 19(18): 6313-6325
- [36] Pinheiro M, Ge F, Ferré N, et al. Choosing the right molecular machine learning potential[J]. Chemical Science, 2021, 12(43): 14396-14413
- [37] Behler J, Csányi G. Machine learning potentials for extended systems: a perspective[J]. The European Physical Journal B, 2021, 94: 1-11
- [38] Zubatiuk T, Isayev O. Development of multimodal machine learning potentials: toward a physics-aware artificial intelligence[J]. Accounts of Chemical Research, 2021, 54(7): 1575-1585
- [39] Theodosiou A A, Read R C. Artificial intelligence, machine learning and deep learning: Potential resources for the infection clinician[J]. Journal of Infection, 2023, 87(4): 287-294
- [40] Schran C, Thiemann F L, Rowe P, et al. Machine learning potentials for complex aqueous systems made simple[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(38): e2110077118
- [41] Deringer V L, Caro M A, Csányi G. Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science[J]. Advanced Materials, 2019, 31(46): 1902765
- [42] 史柯柯, 刘木子, 赵强, 等. 镁基储氢材料的性能及研究进展[J]. 化工进

- hr/>
- 展, 2023, 42(09): 4731-4745
- [43] 张晓飞, 蒋利军, 叶建华, 等. 固态储氢技术的研究进展[J]. 太阳能学报, 2022, 43(6): 345-354
- [44] Pasquini L, Sakaki K, Akiba E, et al. Magnesium-and intermetallic alloys-based hydrides for energy storage: modelling, synthesis and properties[J]. Progress in Energy, 2022, 4(3): 032007
- [45] Ádám R, Roman P, Tony S, et al. Microstructure and Hydrogen Storage Performance of Ball-Milled MgH_2 Catalyzed by FeTi [J]. Energies, 2023, 16(3): 1061-1061
- [46] Nuo X, Zirui Y, Zhihong M, et al. Effects of highly dispersed Ni nanoparticles on the hydrogen storage performance of MgH_2 [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 30(1): 54-62
- [47] Zhou S, Zhang W, Wang W, et al. Effect of carbonized 2-methylnaphthalene on the hydrogen storage performance of MgH_2 [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(10): 11505-11513
- [48] Nyahuma F M, Zhang L, Song M, et al. Significantly improved hydrogen storage behaviors in MgH_2 with Nb nanocatalyst[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(9): 1788-1797
- [49] Dong S, Li C, Wang J, et al. The “burst effect” of hydrogen desorption in MgH_2 dehydrogenation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(42): 22363-22372
- [50] Behler J. First principles neural network potentials for reactive simulations of large molecular and condensed systems[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(42): 12828-12840
- [51] Meng F S, Du J P, Shinzato S, et al. General-purpose neural network interatomic potential for the α -iron and hydrogen binary system: Toward atomic-scale understanding of hydrogen embrittlement[J]. Physical Review

-
- Materials, 2021, 5(11): 113606
- [52] Rice P S, Liu Z P, Hu P. Hydrogen coupling on platinum using artificial neural network potentials and DFT[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(43): 10637-10645
- [53] Kimizuka H, Thomsen B, Shiga M. Artificial neural network-based path integral simulations of hydrogen isotope diffusion in palladium[J]. Journal of Physics: Energy, 2022, 4(3): 034004
- [54] Cendagorta J R, Shen H, Bačić Z, et al. Enhanced sampling path integral methods using neural network potential energy surfaces with application to diffusion in hydrogen hydrates[J]. Advanced Theory and Simulations, 2021, 4(4): 2000258
- [55] Morrison O, Uteva E, Walker G S, et al. Long Time Scale Molecular Dynamics Simulation of Magnesium Hydride Dehydrogenation Enabled by Machine Learning Interatomic Potentials[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 8(1): 492-502
- [56] Wellendorff J, Silbaugh T L, Garcia-Pintos D, et al. A benchmark database for adsorption bond energies to transition metal surfaces and comparison to selected DFT functionals[J]. Surface Science, 2015, 640: 36-44
- [57] Zheng H, Li H, Song W, et al. Calculations of hydrogen associative desorption on mono-and bimetallic catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(22): 12028-12037
- [58] Becke A D, Johnson E R. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction[J]. The Journal of chemical physics, 2005, 122(15): 154104
- [59] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953
- [60] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum

-
- scales[J]. Computer physics communications, 2022, 271: 108171
- [61] FrantzDale B, Plimpton S J, Shephard M S. Software components for parallel multiscale simulation: an example with LAMMPS[J]. Engineering with Computers, 2010, 26: 205-211
- [62] Gowthaman S. A review on mechanical and material characterisation through molecular dynamics using large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS)[J]. Functional Composites and Structures, 2023, 5(1): 012005
- [63] Boone P, Babaei H, Wilmer C E. Heat flux for many-body interactions: corrections to LAMMPS[J]. Journal of chemical theory and computation, 2019, 15(10): 5579-5587
- [64] Leite R P, de Koning M. Nonequilibrium free-energy calculations of fluids using LAMMPS[J]. Computational Materials Science, 2019, 159: 316-326
- [65] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool[J]. Modelling and simulation in materials science and engineering, 2009, 18(1): 015012
- [66] Maisun H B, Latifah E, Laksono Y A. Investigating melting point and crystal structure of Mg-Ca alloys using parallel molecular dynamics simulations: LAMMPS and OVITO approach[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2024, 2900(1): 012017
- [67] Andreas Singraber, mpbircher, Sam Reeve, David W.H. Swenson, Jérémy Lauret, & philippedavid. (2021). CompPhysVienna/n2p2: Version 2.1.4 (v2.1.4). Zenodo
- [68] Behler J, Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. Physical review letters, 2007, 98(14): 146401
- [69] Morawietz T, Singraber A, Dellago C, et al. How van der Waals interactions

- determine the unique properties of water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(30): 8368-8373
- [70] Singraber A, Morawietz T, Behler J, et al. Parallel multistream training of high-dimensional neural network potentials[J]. Journal of chemical theory and computation, 2019, 15(5): 3075-3092
- [71] Bircher M P, Singraber A, Dellago C. Improved description of atomic environments using low-cost polynomial functions with compact support[J]. Machine Learning: Science and Technology, 2021, 2(3): 035026
- [72] Singraber A, Behler J, Dellago C. Library-based LAMMPS implementation of high-dimensional neural network potentials[J]. Journal of chemical theory and computation, 2019, 15(3): 1827-1840
- [73] Behler J. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials[J]. The Journal of chemical physics, 2011, 134(7): 170-183
- [74] Epp J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization[M]//Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Woodhead Publishing, 2016: 81-124
- [75] Khan H, Yerramilli A S, D'Oliveira A, et al. Experimental methods in chemical engineering: X - ray diffraction spectroscopy—XRD[J]. The Canadian journal of chemical engineering, 2020, 98(6): 1255-1266
- [76] Ermrich M, Oppen D. XRD for the analyst[J]. Getting acquainted with the principles. Second. Panalytical, 2013, 49(8): 7564-7577
- [77] Noyan I C, Cohen J B, Noyan I C, et al. Fundamental Concepts in X-ray Diffraction[J]. Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation, 1987, 9(2): 75-116
- [78] Ahmad A, Pervaiz M, Ramzan S, et al. Role of XRD for nanomaterial analysis[M]//Nanomedicine manufacturing and applications. Elsevier, 2021,

-
- 15(6): 149-161
- [79] Berthomieu C, Hienerwadel R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy[J]. *Photosynthesis research*, 2009, 101: 157-170
- [80] Mohamed M A, Jaafar J, Ismail A F, et al. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy[M]//*Membrane characterization*. Elsevier, 2017, 85(4): 3-29
- [81] Schmitt J, Flemming H C. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1998, 41(1): 1-11
- [82] Baudot C, Tan C M, Kong J C. FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2010, 53(6): 434-438
- [83] Danaie M, Mitlin D. TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH₂ powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1-2): 590-598
- [84] Friedrichs O, Kolodziejczyk L, Sanchez-Lopez J C, et al. Synthesis of nanocrystalline MgH₂ powder by gas-phase condensation and in situ hydridation: TEM, XPS and XRD study[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2007, 434: 721-724
- [85] Kocer E, Ko T W, Behler J. Neural network potentials: A concise overview of methods[J]. *Annual review of physical chemistry*, 2022, 73(1): 163-186
- [86] Behler J. Four generations of high-dimensional neural network potentials[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(16): 10037-10072
- [87] Manzhos S, Carrington Jr T. Neural network potential energy surfaces for small molecules and reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 121(16): 10187-10217
- [88] Handley C M, Popelier P L A. Potential energy surfaces fitted by artificial neural networks[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(10): 3371-3383
- [89] Junkaew A, Ham B, Zhang X, et al. Ab-initio calculations of the elastic and

- finite-temperature thermodynamic properties of niobium- and magnesium hydrides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15530-15539
- [90] Zarshenas M, Ahmed R, Kanoun B M, et al. First principle investigations of the physical properties of hydrogen-rich MgH_2 [J]. *Physica Scripta*, 2013, 88(6): 065704-065704
- [91] Yu, R., & Lam, P. K. Electronic and structural properties of MgH_2 . *Physical Review B*, 1988, 37(15): 8730
- [92] Bortz, M., Bertheville, B., Böttger, G., & Yvon, K. Structure of the high-pressure phase $\gamma\text{-MgH}_2$ by neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 287(1-2): L4-L6
- [93] Li C, Yang W, Liu H, et al. Picturing the Gap Between the Performance and US-DOE's Hydrogen Storage Target: A Data-Driven Model for MgH_2 Dehydrogenation[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(28): e202320151

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

(一) 已发表 (或正式接受的) 学术论文

- [1] Facile dehydrogenation of MgH_2 enabled by γ -graphyne based single-atom catalyst[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 74: 109484 SCI 收录号: 001108397100001, 除导师外第二作者。
- [2] H-Mg Bond Weakening Mechanism of Graphene-Based Single-Atom Catalysts on $\text{MgH}_2(110)$ Surface[C]. World Hydrogen Technology Convention. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023, 1: 485-496 除导师外第二作者。
- [3] Unraveling the coordination behavior and transformation mechanism of Cr^{3+} in Fe - Cr redox flow battery electrolytes[J]. Materials Reports: Energy, 2024, 4(2): 100271 除导师外二作。
- [4] Picturing the Gap Between the Performance and US-DOE's Hydrogen Storage Target: A Data-Driven Model for MgH_2 Dehydrogenation[J]. Angewandte Chemie, 2024, 136(28): e202320151 SCI 收录号: 001242603600001, 第四作者。

致 谢

我没什么文笔，不搞什么文艺范儿，随手写一些口水话。

即将毕业，上了这么多年学，终究是要走出校园进入工作岗位。

首先还是要感谢我的父母，感谢他们一路以来对我的支持，哪怕我一直不太争气也一直非常信任我，只有默默的支持，任何我需要的他们都不会说不。感情上的事不讲那么多了，唯有行动。

然后感谢杨维结老师对我的教导和培养，三年来杨老师一直对我非常信任，我很感激他的悉心教导，我从杨老师这儿学到了严谨认真的态度，还有面对问题的勇气和解决问题的能力，不畏惧、敢质疑，这些将会伴随着我未来的工作生涯。

还要在此感谢董帅老师对我的教导，虽然在董老师门下的时间并不长，但董老师对待学生亦师亦友，没有架子，能成为董老师的学生也很幸运。在这儿还要感谢一下孟凡顺老师，孟老师在我学习研究 N2P2 时给了我非常多的详细指导，手把手带我渡过难关，给我讲解时不分时间地点，非常非常的耐心。

接着感谢一下我的同学朋友们，首先是李超群、刘昊、牛欣玮等师兄师姐，在我的课题研究和生活上提供了非常多的帮助，超群师兄给我课题上指导时更像一个和蔼的老师，昊哥和牛哥更像是知心朋友。然后感谢课题组师瑞阳、孙婷婷、魏子涵、孙逸啸、李翔、黄明烨、屈原正、高梦瑶、葛晗、章雨琪等等在各个实验室各个专业的同门对我学习生活上的帮助，以及黄国梁、徐琛等室友和朋友。最后感谢唐晓天等其他师弟师妹的陪伴和姚同傲等师弟对我课题的帮助。限于篇幅其他各位师兄师姐师弟师妹同学朋友没有一一列出来，但非常感谢各位的陪伴。

接着要感谢尹海林、魏涑等知心朋友，哪怕一段时间不联系，再见时还是跟从前一样。

还需要特别感谢一下我小学教我剑桥英语的英语老师，我已经忘记了她的名字，但我忘不了她的样子。我的英语是她教出来的，虽然求学路上初中、大学、考研等英语老师也对我有所帮助，但还是她对我英语的帮助最大。我从小英语成绩是各科里最好的，从中考 119/120 到考研 87/100 和四级六级，我有这些成绩她功劳最大，其次是我自己。

最后感谢自己，感谢以前的自己不懂事、不服输、对成功的执着让我走到现在；再感谢现在的自己对自己有了清晰的认知，让我知道不能好高骛远，摆正自己的位置，一步一步向前走；还有感谢未来的自己支撑着现在和以前的我坚定不移的走下去。人生才刚刚开始，没必要搞得很伤感，上述都是衷心的感谢。就讲这些吧，差不多了，留作纪念。

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