

基于密度泛函理论计算的 TiFe-Cu 合金 储氢性能研究

蒋诗洁^{1,2}, 杜学森^{1,2,*}, 於琳翰^{1,2}, 胡陈龙^{1,2}, 陈艳容^{1,2}

(1. 重庆大学 能源与动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 低品位能源利用技术及
系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 氢能作为一种高热值、燃烧产物清洁且无碳排放的二次能源, 对于推动实现“双碳”目标具有重要意义。TiFe 合金储氢容量高、成本低廉且吸放氢条件温和, 可以有效解决氢能储运技术成本高、安全性差的问题。然而, TiFe 合金显著的氧敏感性, 使其极易受到氧气毒害, 在合金表面形成致密的钝化层。已有大量研究表明, 通过 Cu 和其他元素共同掺杂, 可以有效改善 TiFe 合金的活化性能, 但 Cu 对 TiFe 合金储氢性能的影响机制尚不明确。本研究基于密度泛函理论(DFT)计算, 采用 Cu 取代 Fe 的策略, 系统探究了 Cu 对 TiFe 合金表面氧化层形成的影响机制及储氢过程的调控机理。结果表明, Ti 原子具有极强的氧亲和力, 在氧化过程中首先与 O 结合形成致密性较强的钛氧化物。Cu 掺杂后, 合金表面的氧化物连续性显著降低, 钛氧化物含量相应减少。从头算分子动力学(AIMD)计算发现, Cu 显著降低 Ti 原子的运动速度, 在 150 fs 时, Ti 原子沿 z 轴正向的运动速度从 0.368 Å/ps 降至 0.182 Å/ps。同时, Cu 周围的 Fe 原子运动速度明显加快, 提高了生成致密性更低的铁氧化物的可能性。这表明 Cu 不仅可以有效延缓氧化层的生长, 还能降低氧化层的致密性。此外, 从微观层面探究了 Cu 对于氢在合金表面吸附与体相扩散行为的影响, 发现 Cu 不仅使得 H_2 在体系表面的吸附能从 -2.93 eV 降低到了 -3.13 eV, 还进一步减小了其解离能垒。同时, Cu 优化了 H 原子在表面的扩散通道, 使其扩散能垒最高下降了 64%, 进而促进了 TiFe 合金的吸氢过程。最后, 通过真空熔炼法制备了 TiFe 和 $TiFe_{0.9}Cu_{0.1}$ 合金, 并进行活化性能测试和等温储氢测试, 以验证理论计算的正确性。结果表明, Cu 使得 TiFe 合金完全活化所需的次数从 5 次减少至 3 次, 显著提升了合金的活化特性。同时合金的最大储氢量和吸氢动力学均未下降, 与理论计算结果一致。

关键词: 氢能; 储氢; TiFe 合金; DFT 计算; 从头算分子动力学 (AIMD); Cu 掺杂

中图分类号: X511

文献标识码: A

Hydrogen Storage Properties of TiFe-Cu Alloy Based on Density Functional Theory Calculation

JIANG Shijie^{1,2}, DU Xuesen^{1,2,*}, YU Linhan^{1,2}, HU Chenlong^{1,2}, CHEN Yanrong^{1,2}

(1. *School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China*; 2. *Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

Abstract: Hydrogen energy, recognized as a high-calorific, clean and carbon-free secondary energy source, plays a pivotal role in achieving the "dual-carbon goal". TiFe alloy, with its remarkable hydrogen storage capacity, cost-effectiveness, and mild conditions for hydrogen absorption and

收稿日期: 2025-04-08

修回日期: 2025-05-09

接受日期: 2025-05-12

DOI: 10.20078/j.eep.20250503

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52176100)

第一作者: 蒋诗洁 (2001—), 女, 四川遂宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为 Ti 基储氢材料。E-mail: 1304764861@qq.com

*通讯作者: 杜学森 (1987—), 男, 浙江温州人, 教授, 主要研究方向为氢氨结合储能、等离子体催化能源转化和燃烧污染物控制等。

E-mail: xuesendu@cqu.edu.cn

desorption, presents a promising solution to the challenges associated with high costs and safety concerns associated with hydrogen storage and transportation technologies. However, the pronounced oxygen sensitivity of TiFe alloys renders them highly susceptible to oxygen poisoning, leading to the formation of a dense passivation layer on the alloy surface. Despite extensive research indicating that Cu and other elements co-doped in TiFe alloy can enhance their activation properties, the mechanism by which Cu affects the hydrogen storage properties of TiFe alloys remains unclear. In this study, employing density functional theory (DFT) calculations, systematically investigates the role of Cu in modulating the formation of the surface oxide layer on TiFe alloys, and its impact on the hydrogen storage process when Cu substitutes Fe. The results demonstrate that Ti atoms exhibit a strong oxygen affinity, and during the oxidation process, they preferentially form dense titanium oxides. Upon Cu substitution, the continuity of the oxide layer on the alloy surface is significantly reduced, which leads to a decrease in titanium oxide content. Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations reveal that Cu significantly reduces the motion velocity of Ti atoms along the z -axis (from 0.368 Å/ps to 0.182 Å/ps at 150 fs in the forward direction), while the motion velocity of Fe atoms around Cu is notably accelerated, increasing the likelihood of the formation of less dense Fe oxides. These findings suggest that Cu can effectively inhibit the growth of the oxide layer and mitigate its densification. Furthermore, at the microscopic level, Cu can reduce the adsorption energy of H_2 on the alloy surface from -2.93 eV to -3.13 eV, and decrease its dissociation energy barrier. Additionally, Cu optimizes the H atom diffusion channel on the surface, reducing the diffusion energy barrier by 64%, thereby enhancing the hydrogen absorption process in TiFe alloys. To validate the theoretical predictions, TiFe and $TiFe_{0.9}Cu_{0.1}$ alloys were synthesized by the vacuum melting method, and activation performance tests and isothermal hydrogen storage tests were conducted to validate the theoretical predictions. Experimental results confirm that Cu reduces the number of activation cycles required for complete activation of TiFe alloys from five to three, significantly enhancing their activation characteristics. Notably, the maximum hydrogen storage and hydrogen absorption kinetics of the alloys did not decrease under these conditions, which is consistent with the theoretical calculations.

Keywords: Hydrogen energy; Hydrogen storage; TiFe alloys; DFT calculations; Ab initio molecular dynamics (AIMD); Cu doping

0 引 言

氢能兼具高效清洁、来源丰富的特点,是推进能源可持续发展的优选^[1-2]。然而如何实现安全、低成本的氢气储运是当前氢能网络建设和发展的关键^[3-4]。金属氢化物可以将氢原子储存在自身晶格结构中,储氢容量较高,性质稳定,有利于储氢技术的长期稳定发展^[5-6]。

TiFe 合金是典型的 AB 型金属储氢材料,因其成本低、吸放氢条件温和、质量储氢容量较高(1.86%,以吸氢的质量占储氢合金总质量的比例计,后同)^[7-8],适用于大规模工业应用,被认为是一种较有前途的固态储氢材料。理论上,氢分子极易在 TiFe 合金表面快速解离,形成氢化物。然而在工业生产中, TiFe 合金对氧气表现出显著的敏

感性,易受到氧气的毒害作用。氧气会与 TiFe 合金表面反应形成致密的钛氧化物钝化层,该钝化层会阻隔合金与氢气的直接接触,从而抑制合金吸氢反应^[9-10]。因此,在 TiFe 合金首次吸氢前,须进行较严苛的活化处理(高温高压)以破坏其表面钝化层^[11-12]。然而,这一活化处理过程复杂且成本较高,已成为当前制约 TiFe 合金广泛应用的主要瓶颈。

为了改善 TiFe 合金活化难的问题,研究者们开展了一系列的合金元素组成及比例调控研究,包括引入其他元素或调整合金的 Ti/Fe 比例^[13-15]。过渡金属元素因优异的催化性能,在 TiFe 合金改性处理领域已得到应用^[16-18],并取得了一定成效。研究表明,半径较大的原子有利于增大 TiFe 合金的晶格间隙,促进合金形成更稳定的氢化物,

从而加快合金的吸氢过程^[19]。因此, Mn^[20-21]、Cr^[16-22]、Co^[23]、Ni^[24-25]和Cu^[23-26]等半径较大的过渡金属元素常用于取代Fe以改善合金的活化性能和吸放氢性能。当前Cu改性均采用多元素掺杂策略,即将Cu和其他元素同时引入TiFe合金中,以期同时提升多元TiFe合金的活化性能和储氢性能^[27-28]。然而Cu单独引入TiFe合金,其对合金储氢性能的影响却鲜有研究涉及,使得Cu在TiFe合金中的作用机制尚不明确,尤其是其对于合金表面氧化层影响被忽视。

从微观机理的角度深入分析Cu对TiFe合金活化性能和吸氢过程的影响具有重要意义,为厘清Cu在TiFe储氢合金中的作用机制提供指导。本文借助密度泛函理论(DFT),从原子尺度深入剖析了Cu对TiFe合金表面氧化行为的影响,聚焦TiFe合金近表面氧化层的动态演变过程。同时模拟了TiFe合金的实际吸氢过程,以探究Cu对于TiFe合金吸氢动力学的影响机制。最后结合实验测试,验证了理论计算的正确性。

1 实验及理论方法

1.1 理论计算

本文的理论计算均基于DFT的Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)软件包。采用投影缀加平面波(PAW)赝势描述离子和价电子的相互作用,截断能设置为500 eV。采用广义密度泛函中的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函作为电子交换关联泛函。使用4×4×1的k点网格对布里渊区进行计算,能量收敛标准为1×10⁻⁵ eV,力的收敛标准为0.02 eV/Å。反应过渡态的计算采用攀升图像微扰弹性带(CI-NEB)方法,力的收敛标准为0.05 eV/Å。从头算分子动力学(AIMD)计算基于正则系综(NVT),时间步长为1 fs,AIMD计算使用1×1×1的k点网格。

计算模型均通过Materials Studio软件构建,在氧化层计算过程中,采用(3×3×3)的TiFe(110)平板模型表示干净的TiFe合金表面^[29-30]。计算时仅固定底部1层,弛豫表面2层,在z方向上建立了15 Å的真空层以避免周期性对计算的影响。为了获得不同氧覆盖度下的氧化层构型,借助Materials Studio软件在合金表面的有效区域生成9个或36个随机分布的氧原子,同时保证新放置的氧原子与原有原子之间保持适当距离。利用局部优化算法(LBFGS)对整个结构进行优化,以消

除由随机放置引起的能量不稳定性。为了准确描述氧化过程中过渡金属电子的强库伦效应,利用DFT+U的方法对d轨道电子进行能量校正。其中,Ti、Fe、Cu原子的U值分别为6.3^[31]、3.4^[32]和7.1 eV^[32]。

在合金表面的氢吸附行为和体相内的氢迁移行为的研究中,构建了3×2×6的超胞,真空层高度设置为15 Å。计算时固定最下面2层原子以保持体相晶格稳定性,弛豫表面4层原子以考虑体相氢吸附时的重构效应。

元素取代仅在表层进行,将单个Cu取代Fe后的三元合金体系命名为TiFe-Cu。合金表面及其可能的吸附位点如图1所示。

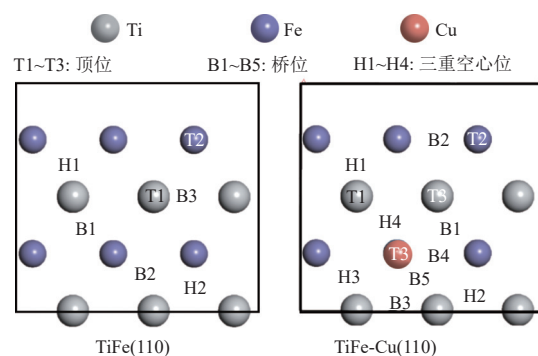


图1 TiFe(110)和TiFe-Cu(110)表面及其可能的吸附位点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TiFe (110) and TiFe-Cu (110) surfaces and their possible adsorption sites

本文的单个气体分子的吸附能($E_{\text{ads-mol}}$)计算方法以及单个气体原子的吸附能($E_{\text{ads-atom}}$)见式(1)(2)。其中, E_{total} 表示吸附后体系的总能量, E_{slab} 表示吸附前清洁表面的能量, n 表示加入的气体分子或原子的数目。 E_{mol} 表示孤立的气体分子的能量,经计算单个O₂和H₂的能量分别为-8.772 eV和-6.758 eV, E_{atom} 为孤立的气体分子能量的一半,单个O原子和单个H原子的能量分别为-4.386 eV和-3.379 eV。

$$E_{\text{ads-mol}} = \frac{E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - nE_{\text{mol}}}{n} \quad (1)$$

$$E_{\text{ads-atom}} = \frac{E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - nE_{\text{atom}}}{n} \quad (2)$$

1.2 合金制备

本文测试所用的合金均采用真空熔炼法制备。称量等原子比的Ti、Fe高纯度金属颗粒(99.99%,北京易金新材料),并将其表面打磨光滑去除表面氧化层。然后利用真空感应悬熔熔炼炉将处理后的金属颗粒完全熔化。在熔炼过程中,

使用 Ar 作为保护气氛, 确保合金免受 O_2 等杂质气体污染。每次熔炼后, 待炉内自然冷却后将合金进行翻转, 并再次熔炼以确保合金的均匀性。重复 5 次后, 将熔炼好的合金倒入模具, 浇铸成棒状, 并用压力机破碎成 1~5 cm 的块状材料。最后采用粉碎机对合金进行研磨处理, 过 200 目筛, 获得的 TiFe 粉末用于后续实验。浇铸和粉碎过程中不使用保护气氛。

采用相同的熔炼方法, 根据原子配比, 在初始熔炼阶段添加高纯度的 Cu 金属颗粒 (99.99%, 北京易新材料) 制备得到 $TiFe_{0.9}Cu_{0.1}$ 合金粉末。

1.3 合金性能测试方法

取 1 g 左右的合金粉末填入样品室, 并用隔热棉封住样品室出口, 在 Sieverts 型储氢分析仪上对合金进行活化处理和性能测试。活化时, 将样品室放入加热炉中, 加热至 673 K, 并充入 1 MPa 的 H_2 , 保持 1 h。活化结束后, 将样品室冷却至室温, 并抽真空。每次活化后, 在 4 MPa、室温的条件下, 对合金进行吸氢能力测试, 以判断合金是否完全活化。

2 结果与讨论

2.1 合金表面氧化层的形成过程

2.1.1 不同氧覆盖度下的氧化层

从微观层面分析, 合金表面氧化的实质是氧原子在金属表面不断吸附, 并逐步向内扩散的动态演变过程。随着氧化过程的进行, 合金表面最终会形成具有一定厚度的氧化层。图 2 为 TiFe 和 TiFe-Cu 体系在不同氧覆盖度下的稳定氧化层构型。在氧覆盖度 0.5 时, TiFe 体系形成的氧化层较薄, 呈现出不连续的岛状结构。此时, 合金表面的 Ti 原子向外延伸, 优先与 O 原子 (红色小球) 结合形成灰色多面体所示的钛氧化物, 氧化层中几乎不存在铁氧化物 (深蓝色多面体)。这是由于 Ti 对 O 的亲合力显著高于 Fe, 更易于与 O 反应^[33]。然而, 在低氧覆盖度下, Cu 原子并不倾向于与 O 原子结合, TiFe-Cu 体系中难以观察到 Cu—O 键的存在。且 Cu 引入后, 合金表面的钛氧化物含量有所降低, 说明 Cu 可以有效抑制钛氧化物的生成。

随着氧覆盖度的增加, TiFe 合金表面逐渐观察到铁氧化物。铁氧化物与表面的钛氧化物共同形成了连续且致密的复合氧化物, 使得氧化层的厚度明显增加。当氧覆盖度为 2 时, TiFe 合金表

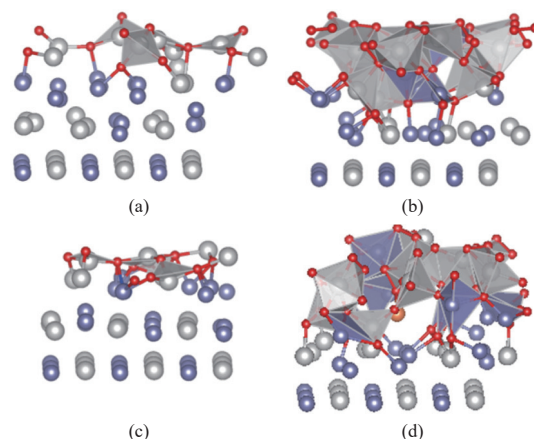


图 2 TiFe 体系氧覆盖度为 (a) 0.5 和 (b) 2 时的氧化层示意图; TiFe-Cu 体系氧覆盖度为 (c) 0.5 和 (d) 2 时的氧化层示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the oxide layer in TiFe system with oxygen coverage of (a) 0.5 and (b) 2.

Schematic diagram of oxide layer in TiFe Cu system with oxygen coverage of (c) 0.5 and (d) 2

面形成了 2 层清晰可见的氧化层, 原始金属表面完全被氧化物相覆盖^[34]。即使在高氧覆盖度下, Cu 也不倾向于与 O 结合形成铜氧化物。这使得 TiFe-Cu 合金表面氧化物的连续性和致密性显著降低, 更容易在活化过程中被去除。

2.1.2 氧化层初始形成的动态演变

为了更直观地研究常温下 TiFe 基合金表面初始氧化的动态过程, 在干净的 TiFe 和 TiFe-Cu 合金表面放置了 9 个随机生成的 O 原子, 并在 298 K 下进行了 AIMD 计算。图 3 为 TiFe 和 TiFe-Cu 体系从初始状态下模拟至 3 000 fs 时的氧化层快照。在 0~750 fs 时, Ti 原子明显向外延伸与 O 原子结合, 使得合金表面发生明显的形变。随着时间的推移, 表面 Ti 原子沿 z 轴的正向位移更加明显, 氧化层的厚度也显著增加。与初始状态相比, Fe 原子和 Cu 原子在这一过程中的位移较小, 表现出相对较弱的氧亲和力。且 2 种体系中的 Fe—O 键均明显少于 Ti—O 键, 体系表面的氧化物多为钛氧化物, 这与图 2 中观察到的低氧覆盖度下的稳定氧化层构型一致。值得注意的是, TiFe 体系在 1 500 fs 时的氧化层构型与 3 000 fs 的构型相差较小, 说明此时的氧化层几乎已经稳定, 氧化层的初始形成过程主要在 0~1 500 fs 的时间内。TiFe-Cu 体系的氧化层在 1 500 fs 后仍然存在较为显著的变化, 说明氧化层在 1 500 fs 时并没有达到相对稳定的状态, 氧化层需要更长的时间才能形成。

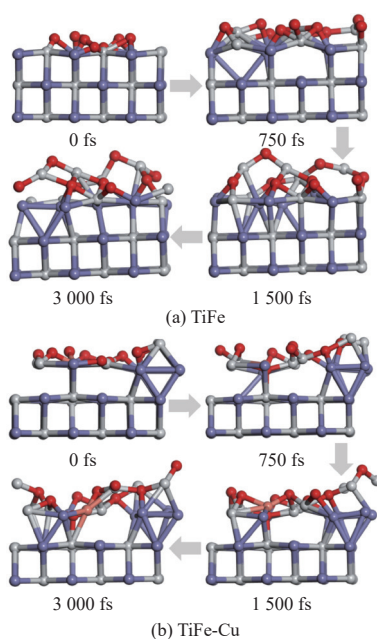


图3 TiFe 和 TiFe-Cu 体系氧化层初始形成过程示意图
Fig. 3 Schematic diagram of initial formation process of oxide layer in TiFe and TiFe-Cu systems

如图4所示,150 fs 时, TiFe 和 TiFe-Cu 体系表面的 Ti 原子均展现出了沿 z 轴正向最快的运动速度,分别为 $0.368 \text{ \AA/ps}$ 和 $0.182 \text{ \AA/ps}$ 。这意味着氧化过程中 Ti 原子迅速向外延伸,有更多的 Ti 原子集中在体系表面,与上述研究趋势相同。不难发现, Cu 显著降低了合金表面 Ti 原子的运动速度,进一步说明了 Cu 可以有效延缓合金表面钛氧化物的生成过程,从而减缓合金表面的钝化速率。此外, Cu 对于附近 Fe 原子的运动速度产生了积极影响,使得其沿 z 轴正向的运动速度相对加快。这促进了 Fe 原子与后续 O 原子的接触与

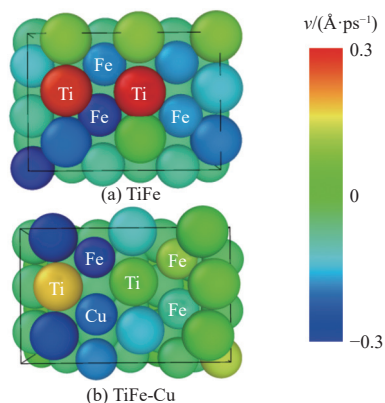


图4 TiFe 和 TiFe-Cu 表面金属原子在 150 fs 时沿 z 轴正向的运动速度云图

Fig. 4 Velocity cloud maps of metal atoms on the surface of TiFe and TiFe-Cu along the z -axis at 150 fs

成键,在促进铁氧化物生成的同时降低了钛氧化物形成的可能性。Cu 原子不倾向于与 O 原子结合,沿 z 轴的运动速度为 $-0.202 \text{ \AA/ps}$,进一步降低了表面氧化层的致密性。

2.2 氢的吸附与扩散

2.2.1 氢在合金表面的吸附与解离

为了深入研究 H_2 在合金表面的吸附和解离过程,分别在距离 TiFe(110)表面和 TiFe-Cu(110)表面 $1.5 \text{ \AA}$ 处水平放置 1 个 H_2 分子。计算 2 种合金表面所有初始吸附位点的吸附能,并将最优初始吸附位点的计算结果列于表 1。 H_2 极易在 TiFe(110)表面的 Fe 顶位吸附并解离,解离后的 2 个 H 原子分别落入 Fe 原子附近的 2 个 Ti-Ti-Fe 三重空心位。为深入理解 H_2 在该表面的解离性能,采用 CI-NEB 计算了 H_2 在 TiFe(110)面的解离能垒和最低能量路径,结果如图 5(a)所示。其中, IS 表示反应的初态,此时 H_2 物理吸附于合金表面; FS 表示反应的终态,此时 H_2 完全解离并以 H 原子的形式吸附在合金表面; TS 表示反应的过渡态,此时 H—H 键断裂, H 原子开始与表面金属原子成键。由图可知, H_2 在靠近 Fe 原子处,需要跨越 0.978 eV 的反应能垒才能被解离,解离后的 2 个 H 原子沿着解离时的 H-H 轴线反向运动至相邻的 2 个 Ti-Ti-Fe 三重空心位,并被稳定吸附。

表 1 H_2 在 TiFe 和 TiFe-Cu 表面初始吸附信息

Table 1 Initial adsorption information of H_2 molecules on TiFe and TiFe Cu surfaces

合金表面	最佳初始吸附位点	吸附能/eV	H—H键长/ $\text{\AA}$
TiFe(110)	Fe顶位	-2.93	2.709
TiFe-Cu(110)	Ti—Fe桥位	-3.13	2.227

H_2 在 TiFe-Cu(110)表面的最佳初始吸附位点为 Ti—Fe 桥位,吸附能为 -3.13 eV 。由图 5(b)可知, H_2 在该过程中克服 0.937 eV 的反应能垒并解离成为 2 个 H 原子。解离后的 H 原子分别稳定在 2 个不同的三重空心位: Ti-Ti-Fe 和 Ti-Fe-Cu。由此可知, Cu 降低了 H_2 在 TiFe(110)表面的吸附能和解离能垒,使得合金表面的吸氢过程变得更容易,进一步提高了 TiFe 合金的吸氢性能。

2.2.2 氢在合金表面与体相的扩散

进一步计算发现, H 原子总是优先吸附在 TiFe(110)表面的 Ti-Ti-Fe 三重空心位(H_2 位点)。图 6(a)展示了 H 原子从合金表面的 H_2 位点扩散至相邻的 H_2 等效位点所有可能的平移路径。其

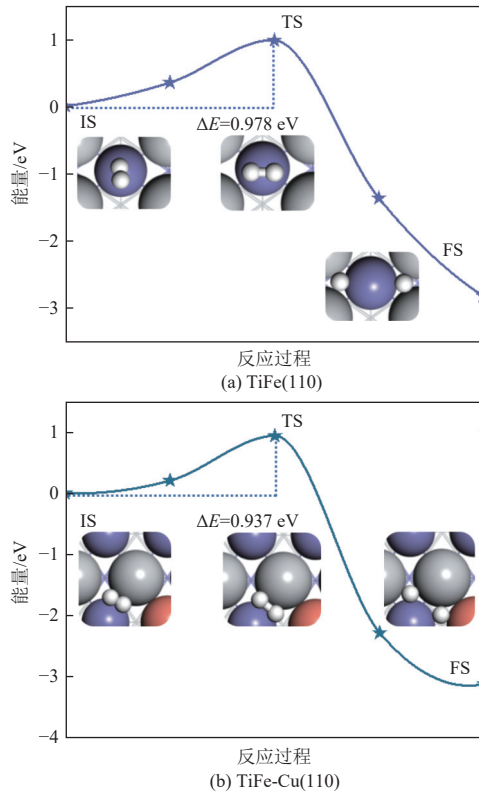


图 5 H_2 在 TiFe(110) 表面和 TiFe-Cu(110) 表面解离的最低能量路径

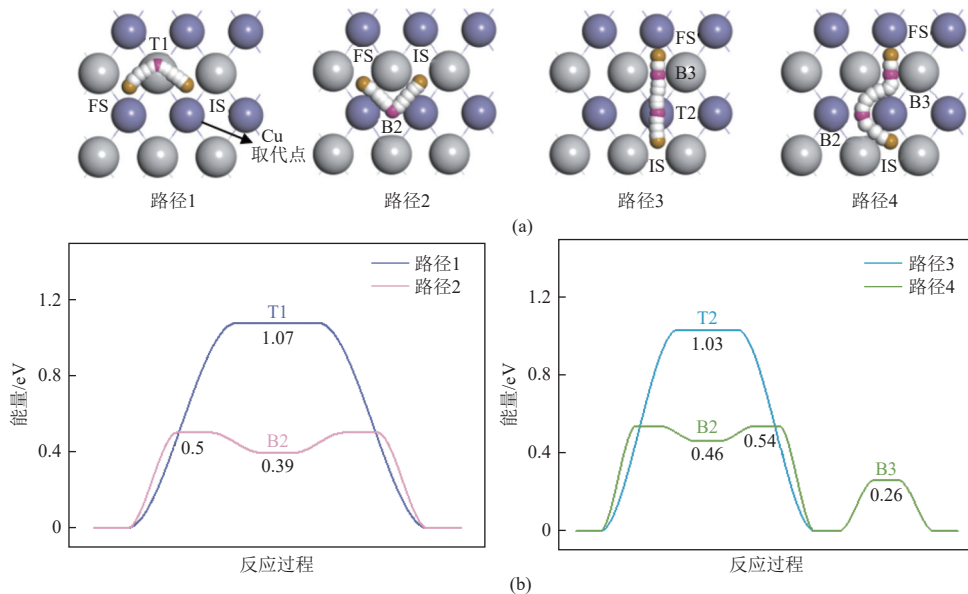
Fig. 5 Lowest energy paths for H_2 dissociation on TiFe (110) and TiFe-Cu (110) surfaces

中, 路径 1 为 $H_2 \rightarrow T1 \rightarrow H_2$, 路径 2 为 $H_2 \rightarrow B2 \rightarrow H_2$, 表示 H 原子沿 x 方向的扩散路径; 路径 3 是 $H_2 \rightarrow T2 \rightarrow H_2 \rightarrow B3 \rightarrow H_2$, 路径 4 是 $H_2 \rightarrow B2 \rightarrow H_2 \rightarrow B3 \rightarrow H_2$, 表示 H 原子沿 y 方向的扩散路径。从图 6(b) 可以发现, 当 H 原子在 TiFe(110) 表面沿路径 1 或路径 3 扩散时, 需跨越某一金属原子的顶位, 其能

量势垒均高于 1 eV。然而, 当 H 原子沿路径 2 或路径 4 扩散时, 仅需经过桥位或三重空心位等亚稳态状态, 扩散时的最大反应能垒仅为 0.54 eV, 远小于顶位扩散。这可能是由于桥位间存在金属-金属键的协同作用, 可以为氢原子提供更为稳定的吸附和扩散环境, 从而降低扩散能垒。

当 Cu 取代 Fe 后, 部分 H_2 位点转变为 H_4 位点, 由于 H 原子在 TiFe-Cu(110) 表面 H_2 位点的能量略高于 H_4 位点, 更容易从上述 4 条路径反向扩散。如图 6(c) 所示, 当 H 原子沿路径 1 从 H_4 位点向 T1 位点反向迁移时, 仅需克服 0.29 eV 的反应能垒, 然后无须消耗额外能量自发从 T1 位点扩散进入 H_4 位点。然而当 H 原子沿路径 2 反向扩散时, 仅在 B4 位点迁移至 H_4 位点时存在正值的扩散能垒, 为 0.18 eV。这表明 H 原子在 TiFe-Cu(110) 表面沿 x 方向极易扩散。与 TiFe(110) 表面相比, H 原子从 H_4 位点扩散到相邻 H_4 位点的迁移能垒没有降低。

已有研究表明, 在 TiFe 合金中, 由 4 个 Ti 原子和 2 个 Fe 原子构成的八面体具有最大的晶格间隙^[35], 更有利于 H 进入。因此, 在实际的吸氢过程中, H 原子会从表面的最佳吸附位点通过空隙到达表面与次表面之间的八面体间隙, 然后继续进入次表面和第二次表面之间的八面体间隙, 最后进入第二次表面和第三次表面之间的八面体间隙。为了更好地理解 TiFe 体相内的氢扩散行为, 本文计算了该过程的扩散能垒, 如图 7(a) 所示。由于表面原子具有最高的自由能, 与周围金属原子的相互作用相对较小, H 原子从表面扩散到次



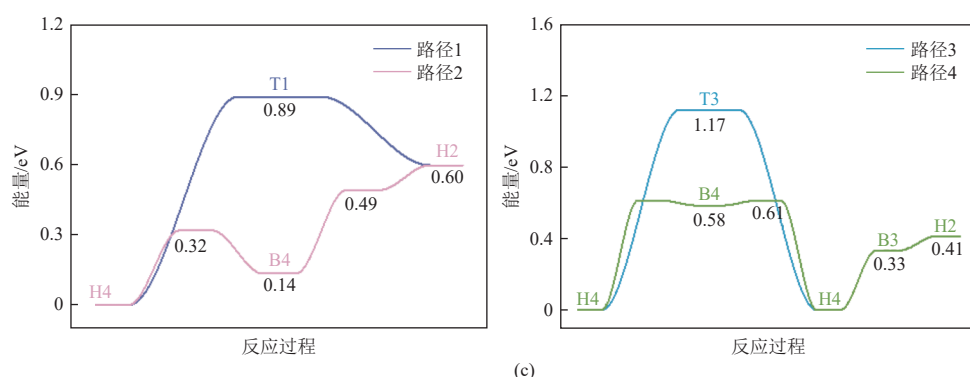


图 6 (a)H 原子在 TiFe(110)表面的扩散路径示意图及(b)扩散能垒; (c)H 原子在 TiFe-Cu(110)表面的扩散能垒
Fig. 6 (a) Schematic diagram of diffusion path of H atom on TiFe (110) surface and (b) diffusion energy barrier.
(c) Diffusion energy barrier of H atoms on TiFe Cu (110) surface

表面需要跨越的反应能垒最大^[36-37], 为 0.89 eV。这意味着 H 原子难以隧穿 TiFe 体系的表面层而进入次表层。随着吸附深度增加, H 原子向内扩散的反应能垒逐渐降低, 从次表面扩散到第二次表面的能垒为 0.62 eV, 从第二次表面扩散到第三次表面的能垒为 0.49 eV。这说明在体相扩散中, 氢向内扩散比向外逸出更容易, 合金后续的吸氢过程可以自发进行。

由图 7(b)可知, Cu 取代并不会影响 TiFe 合金体相内的 H 原子扩散趋势, 即 Cu 并不会改变合金体相的氢扩散机制。Cu 取代后, 与其相邻的表面层金属原子会明显向内收缩, 次表面层邻近 Cu 的金属原子会沿 z 轴向 Cu 略微迁移, 体系表面层与次表面层之间的层间距减小了 9.02%。这种层间距的减小在一定程度上增大了 H 原子从表面扩散到次表面的阻力, 使得 TiFe-Cu 体系在该过程的反应能垒增大到了 0.98 eV。这种表层原子取代对后续的体相扩散影响较小, 使得 H 原子从次表面扩散至第二次表面的反应能垒, 以及从第二次表面扩散至第三次表面的反应能垒几乎不变。

2.3 实验验证

通过对 Cu 取代后的 TiFe 合金进行表面氧化模拟, 发现 Cu 可以显著降低合金表面氧化层的致密性, 有望改善 TiFe 合金的活化性能。在进一步的吸氢计算中, Cu 被证明有助于增强合金的储氢性能。随即采用真空熔炼制备了 TiFe 和 TiFe_{0.9}Cu_{0.1} 合金, 并对其开展了活化性能测试和室温吸氢测试, 发现实验结果与理论计算结果一致, 这为本研究模拟计算的正确性提供了有力的证据。

图 8 展示了 TiFe 和 TiFe_{0.9}Cu_{0.1} 合金每次活化后, 在室温、4 MPa 条件下的吸氢曲线。TiFe 合金在初始活化后几乎不吸氢, 第 2 次活化后的吸氢孕育期约为 2 400 s, 第 3 次活化后, 无需孕育期便可直接吸氢, 但其吸氢速率仍然较慢且储氢量较低。经过 5 次活化后, TiFe 合金的实际储氢质量分数达到最大, 为 0.5%。与此相比, TiFe_{0.9}Cu_{0.1} 合金展现出相对优异的活化性能, 无需孕育期, 一次活化后储氢量可达 0.43%。同时, TiFe_{0.9}Cu_{0.1} 合金

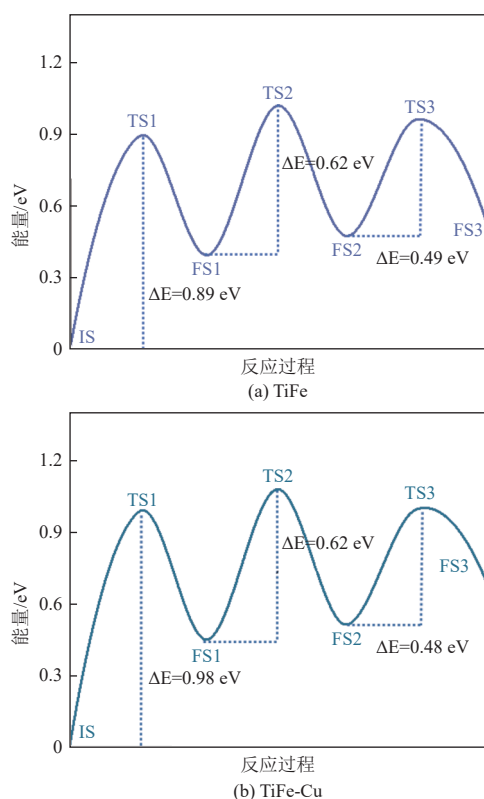


图 7 H 原子在 TiFe 和 TiFe-Cu 体相内的扩散路径八面体间隙示意图

Fig. 7 Schematic diagram of diffusion paths of H atoms in TiFe and TiFe-Cu bulk phases with octahedral gaps

吸氢速率随活化次数的增加而加快,在第3次活化后储氢量达到稳定状态。这说明 $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 合金仅需3次循环便能被完全活化。

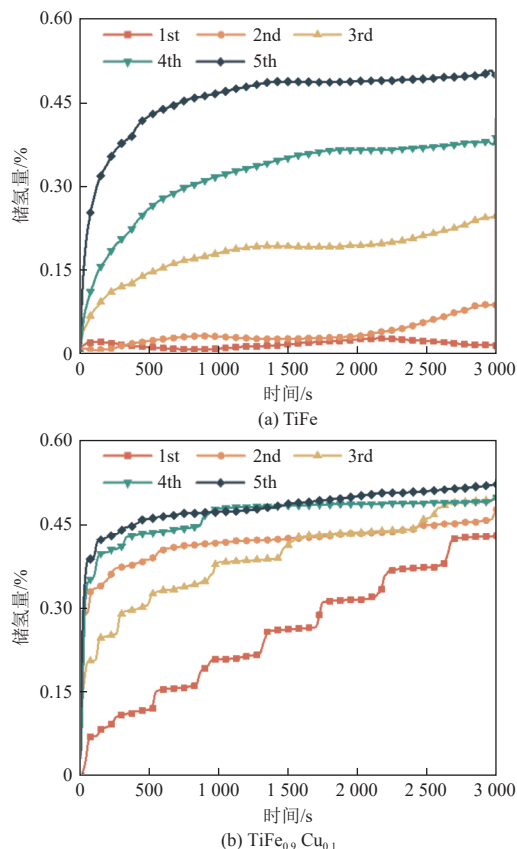


图8 TiFe 和 $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 合金每次活化后的吸氢曲线

Fig. 8 Hydrogen absorption curves of TiFe and $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ alloys after each activation

图9对比了TiFe和 $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 合金完全活化后的最佳吸氢曲线。可以发现,Cu取代后,TiFe合金的储氢量并未下降,且其吸氢速率明显加快,具有更好的吸氢动力学。

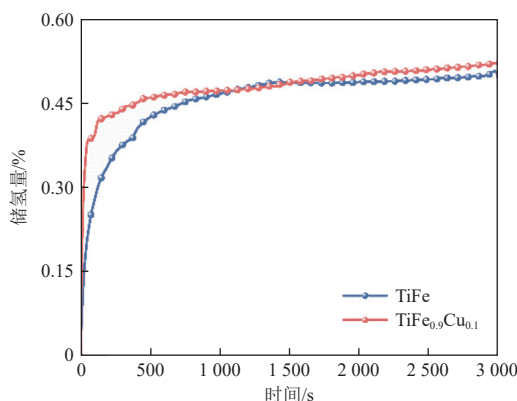


图9 TiFe 和 $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 合金的最佳吸氢曲线

Fig. 9 Optimal hydrogen absorption curves of TiFe and $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ alloys

3 结 论

本文基于密度泛函理论计算构建了Cu对TiFe合金氧化层结构和储氢性能的调控机制。研究发现,Cu的引入不仅改善了合金的氧敏感性,还打破了合金表面钛氧化物的连续生长模式,降低了合金表面氧化层的连续性和致密性。同时,Cu有效减缓了Ti原子的运动速度并促进了Fe原子的运动,有效延缓了合金表面钛氧化物的形成过程,从而抑制合金表面的过度钝化。此外,Cu诱导的表面电子重排不仅使得 H_2 的吸附能和解离能垒降低,还优化了H的扩散通道以实现快速吸氢。实验测试验证了理论计算的可靠性, $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 合金在保证已有的储氢容量的同时,完全活化所需的循环次数减少到了3次。本研究为未来开发高效储氢合金提供了新思路,通过优化材料的表面氧化层结构以及氢的扩散通道,开发出兼具抗毒化特性和快速吸放氢动力学的新型合金。未来研究还可结合机器学习方法,建立掺杂元素-氧化行为-储氢性能的预测模型,推动高性能储氢材料的理论设计。

参考文献 (References):

- [1] 付强, 杨洸, 金辉, 等. 中国氢能产业链技术现状及发展趋势 [J]. 油气与新能源, 2024, 36(4): 19–30.
FU Qiang, YANG Guang, JIN Hui, et al. Technical status and development trends of hydrogen energy industry chain technology in China[J]. Petroleum and New Energy, 2024, 36(4): 19–30.
- [2] SHIRIZADEH B, AILLERET A, GUILLON A, et al. Towards a resilient and cost-competitive clean hydrogen economy: The future is green[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(12): 6094–6109.
- [3] 刘翠伟, 裴业斌, 韩辉, 等. 氢能产业链及储运技术研究现状与发展趋势 [J]. 油气储运, 2022, 41(5): 498–514.
LIU Cuiwei, PEI Yebin, HAN Hui, et al. Research status and development trend of hydrogen energy industry chain and the storage and transportation technologies[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(5): 498–514.
- [4] 徐江荣, 宋奥, 洪佳璇, 等. 低碳背景下氢应用现状与前景展望 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 65–73.
XU Jiangrong, SONG Ao, HONG Jiaxuan, et al. Application status and prospect of hydrogen under low carbon background[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 65–73.
- [5] 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.

- ZHANG Xiaofei, JIANG Lijun, YE Jianhua, et al. Research progress of solid-state hydrogen storage technology[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2022, 43(6): 345–354.
- [6] DINCER I, AYDIN M I. New paradigms in sustainable energy systems with hydrogen[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 283: 116950.
- [7] SUJAN G K, PAN Zengxi, LI Huijun, et al. An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: Microstructure, hydrogenation and fabrication processes[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2020, 45(5): 410–427.
- [8] LI Chen, LIU Bingjie, LI Yongfeng, et al. A significantly improved hydrogen storage performance of nanocrystalline Ti-Fe-Mn-Pr alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 4566–4575.
- [9] PARK K B, FADONUGBO J O, BAE J S, et al. The evolution of surface oxides during $\text{TiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$) activation: An *in situ* XPS investigation[J]. *Metals*, 2022, 12(12): 2093.
- [10] EMAMI H, EDALATI K, MATSUDA J, et al. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling[J]. *Acta Materialia*, 2015, 88: 190–195.
- [11] REILLY J J, WISWALL R H. Formation and properties of iron titanium hydride[J]. *Inorganic Chemistry*, 1974, 13(1): 218–222.
- [12] LIU Huang, ZHANG Jingxi, SUN Pei, et al. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107772.
- [13] ZHAI Tingting, WEI Zhen, YUAN Zeming, et al. Influences of La addition on the hydrogen storage performances of TiFe-base alloy[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 157: 110176.
- [14] YUAN Zeming, SUI Yongqi, YUAN Qian, et al. Effects of ball milling time on the microstructure and hydrogen storage performances of $\text{Ti}_{21.7}\text{Y}_{0.3}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_3\text{Cr}$ alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(30): 11340–11351.
- [15] NAYEBOSSADRI S, GREENWOOD C J, BOOK D. Evaluating some design criteria for TiFe-based ternary hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169456.
- [16] MODI P, LIU Wei, AGUEY ZINSOU K F. Effect of chromium addition on the reactivation of the titanium-iron-manganese ($\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$) alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 891: 161943.
- [17] KUMAR V, KUMAR P, PATI S, et al. Tuning the hydrogen storage properties of TiFe clusters *via* Zr substitution[J]. *Energy Storage*, 2020, 2(5): e157.
- [18] JUNG J Y, LEE Y S, SUH J Y, et al. Tailoring the equilibrium hydrogen pressure of TiFe *via* vanadium substitution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157263.
- [19] DEMATTEIS E M, BERTI N, CUEVAS F, et al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(8): 2524–2560.
- [20] SHANG Hongwei, ZHANG Yangchuan, LI Yaqin, et al. Effects of adding over-stoichiometrical Ti and substituting Fe with Mn partly on structure and hydrogen storage performances of TiFe alloy[J]. *Renewable Energy*, 2019, 135: 1481–1498.
- [21] DEMATTEIS E M, DREISTADT D M, CAPURSO G, et al. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874: 159925.
- [22] KWON H G, PARK K B, FADONUGBO J O, et al. Study on the microstructure and hydrogen storage property changes of cast $\text{TiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}$ alloy by homogenization annealing[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 309: 128362.
- [23] PARK K B, FADONUGBO J O, PARK C S, et al. Effect of Fe substitution on first hydrogenation kinetics of TiFe-based hydrogen storage alloys after air exposure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(60): 30780–30789.
- [24] LI Yaqin, SHANG Hongwei, ZHANG Yangchuan, et al. Investigations on gaseous hydrogen storage performances and reactivation ability of as-cast $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$ and 0.4) alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(8): 4240–4252.
- [25] KATARINA D Ć, KOCJAN A, GRADIŠEK A, et al. A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti-Fe-Ni intermetallics—Behind substitution of iron by nickel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(10): 8408–8417.
- [26] KWAK R H, JUNG S, PARK T Y, et al. Microstructural feature and hydrogen storage properties of $\text{TiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) hydrogen storage alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 113: 485–494.
- [27] DEMATTEIS E M, CUEVAS F, LATROCHE M. Hydrogen storage properties of Mn and Cu for Fe substitution in $\text{TiFe}_{0.9}$ intermetallic compound[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851: 156075.
- [28] ALI W, LI Mingyang, GAO Pengyue, et al. Hydrogenation properties of Ti-Fe-Mn alloy with Cu and Y as additives[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4): 2229–2238.
- [29] ŁODZIANA Z. Surface properties of LaNi_5 and TiFe—Future opportunities of theoretical research in hydrides[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9: 719375.
- [30] OLIVEIRA V B, BEATRICE C A G, LEAL NETO R M,

- et al. Hydrogen absorption/desorption behavior of a cold-rolled TiFe intermetallic compound[J]. [Materials Research](#), 2021, 24(6): e20210204.
- [31] LI Lei, LI Wenshi, ZHU Canyan, et al. A DFT+U study about agglomeration of Au atoms on reduced surface of rutile TiO_2 (110) [J]. [Materials Chemistry and Physics](#), 2021, 271: 124944.
- [32] ABRAR M M, KABIR A, NISHAT S S. A DFT+U study on the structural, electronic, magnetic, and optical properties of Fe and Co co-doped CuO[J]. [Materials Today Communications](#), 2022, 32: 103923.
- [33] RINI E G, PAUL A, NASIR M, et al. Correlation of octahedral distortion with vibrational and electronic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ nanoparticles[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2020, 830: 154594.
- [34] SANTHOSH A, KANG S, KEILBART N, et al. Influence of near-surface oxide layers on TiFe hydrogenation: Mechanistic insights and implications for hydrogen storage applications[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2023, 11(35): 18776–18789.
- [35] MOHAMMEDI L, DAOUDI B, BOUKRAA A. Ab-initio structural and electronic properties of the intermetallic compound TiFeH_2 [J]. [Computational Condensed Matter](#), 2015, 2: 11–15.
- [36] KOSOLOBOV S. Subsurface diffusion in crystals and effect of surface permeability on the atomic step motion[J]. [Scientific Reports](#), 2019, 9(1): 13428.
- [37] KOSOLOBOV S S. Coupled surface and bulk diffusion in crystals[J]. [AIP Advances](#), 2022, 12(5): 055127.