

引用格式:龙雁,张李敬,杨继荣,等. TiVNbTa 难熔高熵合金的吸放氢动力学[J]. 材料工程, 2024, 52(1):101-107.

LONG Yan, ZHANG Lijing, YANG Jirong, et al. Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):101-107.

TiVNbTa 难熔高熵合金的吸放氢动力学

Hydrogen absorption-desorption kinetics of
TiVNbTa refractory high-entropy alloy

龙 雁^{1,2}, 张李敬^{1,2}, 杨继荣^{1,2}, 王 芬^{1,2*}

(1 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广州 510640;

2 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640)

LONG Yan^{1,2}, ZHANG Lijing^{1,2}, YANG Jirong^{1,2}, WANG Fen^{1,2*}

(1 Guangdong Provincial Key Laboratory for Processing and Forming of
Advanced Metallic Materials, Guangzhou 510640, China; 2 School of
Mechanical and Automotive Engineering, South China University of
Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要:通过真空电磁感应悬浮熔炼技术制备 TiVNbTa 难熔高熵合金试样,采用多通道储氢性能测试仪测试合金的吸放氢性能,并研究该合金的吸(放)氢行为及其动力学机制。结果表明:单相 BCC 结构的 TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢后生成 $\text{TiH}_{1.971}$, $\text{Nb}_{0.696}\text{V}_{0.304}\text{H}$ 和 $\text{Nb}_{0.498}\text{V}_{0.502}\text{H}_2$ 3 种氢化物新相。氢化高熵合金粉末在 519, 593 K 和 640 K 分别发生氢化物的分解反应,放氢后恢复单相 BCC 结构,因此 TiVNbTa 合金的吸氢反应属于可逆反应。该合金在 423~723 K 温度区间具有较高的吸(放)氢速率,其吸(放)氢动力学模型分别符合 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 方程和二级速率方程,吸(放)氢的表观活化能 E_a 分别为 -21.87 J/mol 和 8.67 J/mol 。

关键词:难熔高熵合金;吸放氢动力学;表观活化能;可逆反应

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000592

中图分类号: TG139⁺.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0101-07

Abstract: TiVNbTa refractory high-entropy alloy was prepared by vacuum electromagnetic levitation melting technology. The hydrogen absorption and desorption properties of the alloy were tested by multi-channel hydrogen storage tester, the hydrogen absorption-desorption behavior and corresponding kinetic mechanisms were investigated. The results show that BCC single-phase structure in the alloy is transformed into three new phases including $\text{TiH}_{1.971}$, $\text{Nb}_{0.696}\text{V}_{0.304}\text{H}$ and $\text{Nb}_{0.498}\text{V}_{0.502}\text{H}_2$ after the hydrogen absorption process. The hydrides in the hydrogenated high-entropy alloy decompose at 519, 593 K and 640 K, respectively and change to BCC phase again after hydrogen desorption process. Therefore, the hydrogenation reaction is reversible. The alloy exhibits high hydrogenation (dehydrogenation) rates at 423-723 K. The kinetics of hydrogen absorption and desorption can be described by Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model and second-order rate model, respectively. The apparent activation energies E_a of hydrogen absorption and desorption are -21.87 J/mol and 8.67 J/mol , respectively.

Key words: refractory high-entropy alloy; hydrogen absorption-desorption kinetics; apparent activation energy; reversible reaction

氢作为一种清洁且高效的能源获得了人们的广泛关注,常见的储氢方法有高压气态储存、低温液态储存、低温压缩储存和固态储存^[1-2]。其中固态储存是通过固体储氢材料以化学或物理方式储存氢气,具有

储氢密度高、安全性好的优点,被视为储氢最可行的方案之一^[3]。

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs), 又称为多主元高熵合金。Yeh 教授最初基于成分, 定义由 5 种

或更多(通常小于13种)主要元素组成,每种元素含量居于5%~35%(原子分数,下同)之间,并且可以包含一定微量元素(通常小于5%)的合金为高熵合金^[4]。随着高熵合金研究的进一步发展,有研究者认为构型熵大于 $1.36R$ (R 为气体常数)的四主元合金也可以称为高熵合金^[5-7]。高熵合金具有的“四大核心”效应使得这类合金具有与传统合金不同的组织和特性^[8-10]。严重的“晶格畸变效应”导致晶格应变的增加,从而有利于间隙位置容纳更多的氢原子^[11-12],使高熵合金在储氢领域拥有巨大的应用潜力^[13-14]。

Montero等^[15]在TiVZrNb难熔高熵合金中加入Mg元素制备新型储氢合金,合金在室温下短时间内即可吸氢,吸氢量达到2.7%(质量分数),经过5次吸放氢循环后吸氢量稳定在2.4%(质量分数)。Mg元素的添加使得合金储氢循环性能得到改善。Zlotea等^[16]使用Ta元素替换TiVZrNbHf难熔高熵合金中的V元素,研究Ta元素对TiZrNbHfTa难熔高熵合金的晶体结构、晶格畸变和吸氢性能的影响。研究表明,使用Ta元素替换V元素后使得合金晶格畸变加剧,吸氢量得到提升(氢原子与金属原子比为 $H/M=2.5$)。Shen等^[17]研究TiZrHfMoNb高熵合金的相变特性和储氢性能。结果表明,TiZrHfMoNb高熵合金吸氢后由单相BCC结构转变为FCC结构,合金的氢化物在302℃左右开始放氢,脱氢后合金恢复单相BCC结构,具备可逆的吸氢反应。现阶段对于高熵合金储氢性能的研究主要聚焦于不同成分的高熵合金储氢量或循环性能方面,而对于高熵合金吸放氢行为及其动力学机制等方面的认识还非常有限,因此对高熵合金的吸放氢动力学研究是有必要的。

本工作通过真空电磁感应悬浮熔炼技术制备TiVNbTa合金样品,随后对TiVNbTa难熔高熵合金进行吸(放)氢性能测试,以研究合金粉末的吸(放)氢动力学,探究该合金的吸(放)氢动力学机制,并获得TiVNbTa难熔高熵合金的吸(放)氢表观活化能,为高熵合金吸(放)氢动力学研究提供参考。

1 实验材料与方法

使用真空电磁感应悬浮熔炼技术对等原子比的Ti,V,Nb,Ta纯金属颗粒进行熔炼,金属颗粒的纯度均大于99.9%(质量分数),反复熔炼10炉次使合金铸锭成分均匀化,制备出TiVNbTa合金铸锭。采用线切割将合金铸锭切成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ 的长方体,并用砂纸打磨干净用于吸氢活化处理,活化后块体合金粉化成较细的粉末,随后使用该氢化粉末进行脱氢处

理,并用于吸(放)氢动力学研究。

采用HORIBA-LA960S型激光粒度分析仪对氢化粉末进行粒度分析,取大于2g的粉末置于无水乙醇分散介质中进行测试,粉末颗粒激光折射率近似为2.2。采用NOVA-NANO-SEM 430型扫描电子显微镜对氢化粉末的形貌进行分析。采用PCI-MULTI TRACK型多通道储氢性能测试仪对TiVNbTa难熔高熵合金进行吸(放)氢动力学测试。采用X'pert Powder多位自动进样X射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ nm}$)对吸氢前后、脱氢后的合金粉末进行XRD测试,以确定其相组成。采用STA449-F3型DSC同步热分析仪对吸氢前、后的高熵合金进行热分析,以确定合金在升温过程中发生的还原反应或相变。使用铈坩埚为测试容器,测试温度为303~1673 K(以10 K/min升温速率),在测试过程中通入氩气进行保护。

2 结果与分析

2.1 氢化合金粉末的形貌和相组成

铸态合金经多次重熔后,得到单相固溶体组织,但存在一定的枝晶偏析。成分分析结果表明,铸态合金中各合金元素的含量分别为:Ti 24.5%,V 25.0%,Nb 24.7%,Ta 25.8%,合金的实际成分与名义成分较为接近。铸态合金首次吸氢活化后出现粉化现象,图1(a)为粉化后的氢化粉末表面形貌图,粉末呈不规则的颗粒状。图1(b)为氢化合金粉末的粒度分布图,其平均颗粒尺寸为 $114\text{ }\mu\text{m}$,在后续的吸-放氢过程中,合金粉末的尺寸及形貌并未发生明显改变。

对TiVNbTa难熔高熵合金吸氢前合金铸锭、吸氢后的氢化粉末和放氢后的脱氢粉末试样进行XRD测试,其结果如图2所示。吸氢前试样为单相BCC结构,吸氢后试样发生相应的吸氢转变从而生成了新相。根据PDF卡片校对鉴定,初步判定生成的新相分别为 $\text{TiH}_{1.971}$, $\text{Nb}_{0.696}\text{V}_{0.304}\text{H}$ 和 $\text{Nb}_{0.498}\text{V}_{0.502}\text{H}_2$,空间群分别为 $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$ 和 $Fm\bar{3}m$ 。合金脱氢后恢复单相BCC结构,这表明TiVNbTa难熔高熵合金的吸氢反应为可逆反应。

图3为TiVNbTa难熔高熵合金吸氢前后的DSC热分析曲线,可以看到未吸氢合金在升温过程中没有吸热峰和放热峰出现,表明吸氢前的合金在升温过程中并未出现相变。通过图3中吸氢后的TiVNbTa难熔高熵合金粉末试样的DSC热分析曲线,可以看到氢化合金粉末受热后存在3个明显的吸热峰。在吸(放)氢反应过程中,吸氢反应为放热反应,而放氢反应为吸热反应,因此,吸氢后DSC曲线中3个明显的吸热

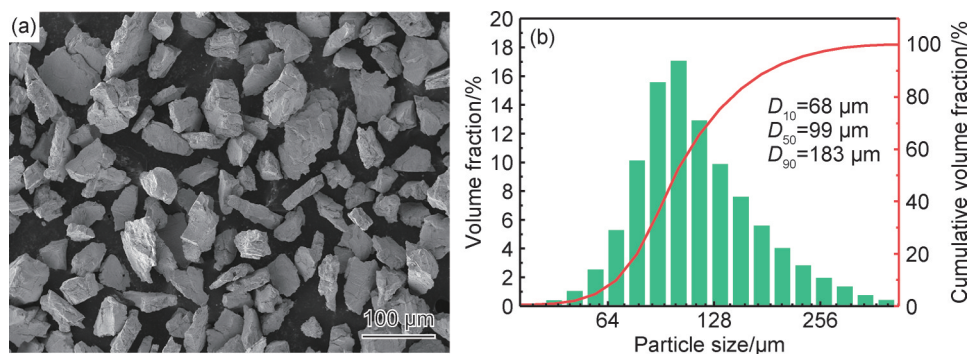


图 1 TiVNbTa 块体合金氢化后形成的粉末形貌(a)及粒度分布(b)

Fig. 1 Powder morphology(a) and particle size distribution(b) of TiVNbTa bulk alloy after hydrogenation

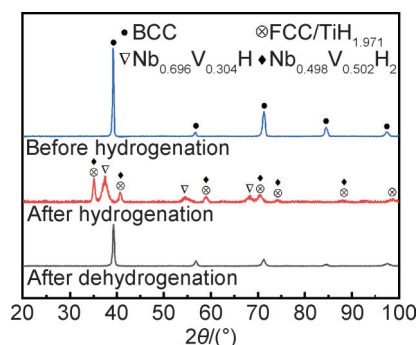


图 2 TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢前后、放氢后对应的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns corresponding to TiVNbTa refractory high-entropy alloy before, after hydrogenation and after dehydrogenation

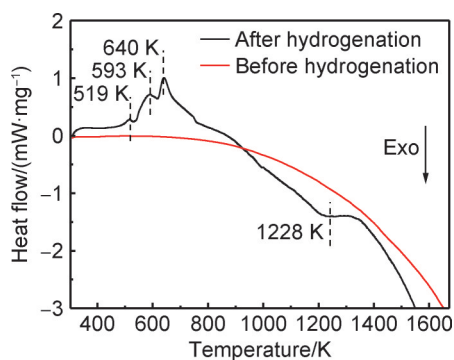


图 3 吸氢前后高熵合金的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of high-entropy alloy before and after hydrogen absorption

峰对应着 3 个放氢反应,表明氢化物发生分解需要进行三步反应,对应的吸热温度为放氢温度,分别为 519, 593 K 和 640 K。三步放氢反应可能与 3 种不同的氢化产物相对应。由于放氢动力学曲线为恒温测试,而 DSC 曲线为变温测试,测试的温度在一定速率下升高。而合金的放氢过程需要一定时间, DSC 测试的氢化物分解温度存在一定的滞后性,因此合金吸氢后的 DSC 曲线中氢化物分解的起始温度比实际值偏高。同时该 DSC 曲线在 1228 K 还存在一个放热

峰,主要的原因可能为测试温度过高导致试样发生氧化。

2.2 吸氢动力学

在 723 K, 2 MPa 条件下对 TiVNbTa 高熵合金粉末进行 1 h 的高温活化,图 4(a)为活化后的难熔高熵合金在不同温度条件下的恒温吸氢动力学曲线,初始压力为 1.8 MPa。TiVNbTa 难熔高熵合金粉末试样在 423, 573 K 和 723 K 温度下吸氢均不存在孕育期,活化后便迅速吸氢,试样吸氢量经过约 30 s 便可达到平衡吸氢量的 90%,分别在约 280, 500 s 和 900 s 后可达平衡吸氢量,平衡吸氢量(质量分数)分别为 0.96%, 0.90% 和 0.77%。TiVNbTa 合金的平衡吸氢量随着温度的升高而降低。从图 4(b)中可以看到,试样平衡氢压随着温度的升高而增加,符合气体状态方程。

通常,温度和压力的增加有利于氢原子的扩散,提高金属吸氢速率,但是当温度较高时,反而会促进金属氢化物的分解。故温度较高会阻碍金属吸氢的进一步进行,从而降低吸氢量。对于 TiVNbTa 难熔高熵合金粉末而言,当温度升高至 423 K 以上时,吸/放氢平衡向着金属氢化物分解释放的方向进行,所以温度越高,平衡吸氢量越小。

金属的吸氢步骤分别为物理/化学吸附、表面渗透、扩散和形成氢化物^[18],每一步都会对吸氢动力学产生影响,成为吸氢动力学的限速步骤,而每个步骤都有其相应的动力学模型。为了进一步研究 TiVNbTa 难熔高熵合金的吸氢机理,采用动力学机制方程拟合法对 TiVNbTa 难熔高熵合金的吸氢动力学机制进行分析。对 TiVNbTa 难熔高熵合金粉末在 423, 573 K 和 723 K 温度的恒温吸氢动力学曲线使用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA), Power law, Zero-order, First-order, Second-order, Third-order 等主要动力学机制方程进行拟合。经拟合后只有 JMA 方程的 R^2 均

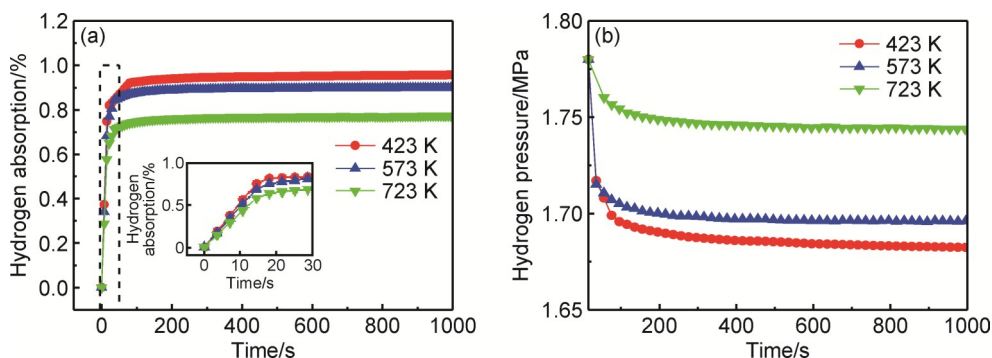


图4 TiVNbTa难熔高熵合金吸氢曲线

(a)吸氢动力学曲线;(b)吸氢压力曲线

Fig. 4 Hydrogen absorption curves of TiVNbTa refractory high-entropy alloy

(a)hydrogen absorption kinetics curves;(b)hydrogen absorption pressure curves

大于0.99,表明JMA方程能较好地描述合金粉末的吸氢反应,合金的吸氢反应主要受控于氢化物的形核及长大过程^[19]。表1为Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方程 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}=kt$ 动力学拟合结果,其中 α 为反应分数; n 为反应级数; k 为速率常数; t 为反应时间,拟合范围为 $0.15<\alpha<0.95$ 。根据JMA方程拟合直线,可以得出在不同温度下合金吸氢过程的反应级数 n 和速率常数 k ,拟合结果如图5所示。从图5中可以看到,温度在423,573 K和723 K时,合金的氢化反应只有一个阶段。张诚^[20]通过动力学机制方程拟合法对TiZrNbTa合金的吸氢动力学机制进行分析,分析结果表明,TiZrNbTa合金的吸氢动力学曲线均遵循JMA方程。由此可知,TiVNbTa和TiZrNbTa高熵合金的吸氢动力学机制相似。

表1 TiVNbTa难熔高熵合金吸氢动力学机制
拟合结果(JMA方程)

Table 1 Fitting results of hydrogen absorption kinetics
mechanism of TiVNbTa refractory high-
entropy alloy(JMA model)

Temperature/K	$g(\alpha)$	n	$k/(10^{-2} \text{ s}^{-1})$	R^2
423	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	0.44	0.069	0.997
573	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	0.53	0.017	0.992
723	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	0.57	0.005	0.996

由经典相变动力学理论可知,反应级数 n 主要根据吸放氢动力学曲线开始阶段所对应的拟合直线来计算^[21]。当温度从423 K增加至723 K时, n 值分别为0.44,0.53和0.57,与0.5相近,说明氢化反应模型为瞬时形核的扩散控制生长,随着温度的升高,氢化物的起始形核速率增加。在不同温度下,TiVNbTa难熔高熵合金氢化反应第一阶段的 k 值随着温度的升高而

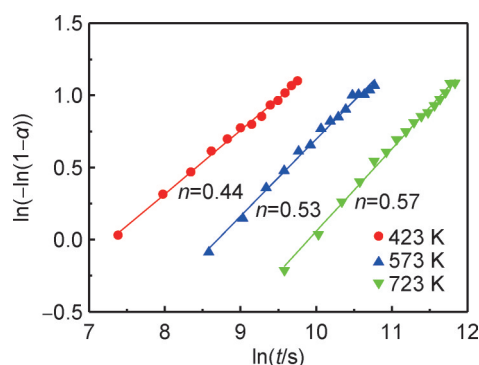
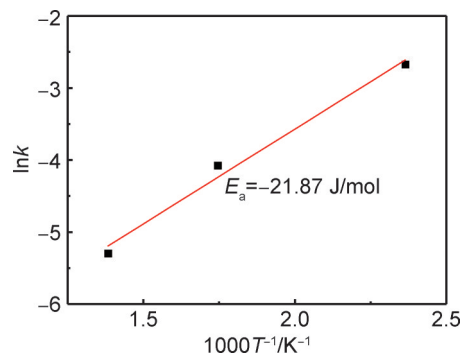


图5 吸氢动力学机制方程拟合结果

Fig. 5 Fitting results of hydrogen absorption kinetic
mechanism equation

降低,表明吸氢速率随着温度的升高而降低。根据吸氢速率常数 k 可以获得TiVNbTa难熔高熵合金的吸氢表观活化能,由阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系,即 $k=k_0 \times \exp(-E_a/RT)$,其中, k_0 为系数; E_a 为表观活化能, J/mol ; R 为气体常数, $8.31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$; T 为绝对温度, K 。通过 $\ln k$ 对 $1000/T$ 作图并拟合直线,如图6所示,由拟合直线的斜率可求得TiVNbTa难熔高熵合金的吸氢表观活化能 $E_a=-21.87 \text{ J/mol}$ 。

图6 吸氢反应中 $\ln k$ 与 $1000T^{-1}$ 的关系曲线Fig. 6 Relationship curve between $\ln k$ and $1000T^{-1}$
in hydrogen absorption reaction

2.3 放氢动力学

图 7(a)为氢化后 TiVNbTa 难熔高熵合金粉末在 423, 573 K 和 723 K 的恒温放氢动力学曲线, 可以看到, 曲线初始阶段斜率随着温度的增加而增加, 表明随着温度升高, 合金的放氢速率升高, 但获得平衡放氢量的时间延长。当温度为 423, 573 K 和 723 K 时, 分别需要约 80, 150 s 和 500 s 后才可达平衡放氢量, 平衡放氢量(质量分数)分别为 0.08%, 0.15% 和 0.32%。可以看到, 放氢反应时间低于吸氢反应时间, 这是由于在吸氢过程中不断形成氢化物阻碍氢原子在合金中进一步扩散, 而在放氢过程中, 位于合金表层的氢

化物分解时产生的氢原子可直接穿过合金表层释放, 氢化物对氢原子扩散的阻碍作用小, 氢原子在合金表层的扩散速率远大于在氢化物相中的扩散速率。同时, 合金在 3 个温度下放氢量远低于吸氢量, 均没有彻底放氢。这是因为初始放氢的氢压较低, 随着放氢过程的持续进行, 在放氢温度的影响下, 氢化物分解成氢原子, 导致反应室内氢压持续增加, 如图 7(b) 所示, 同时氢原子又不断吸附在合金表面, 与合金形成固溶体, 直至合金的放氢过程与环境条件达到动态平衡。因此, 合金不会彻底放氢, 放氢总量受到抑制, 想要彻底放氢则需要继续降低环境氢压。

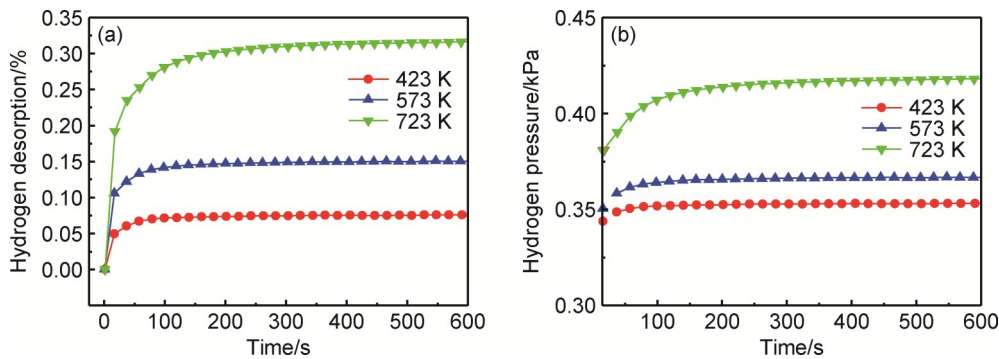


图 7 氢化 TiVNbTa 难熔高熵合金在不同温度下的放氢曲线
(a)放氢动力学曲线;(b)放氢压力曲线
Fig. 7 Dehydrogenation curves of hydrogenated TiVNbTa refractory high-entropy alloy at different temperatures
(a)dehydrogenation kinetics curves;(b)dehydrogenation pressure curves

与吸氢动力学机制分析一致, 采用不同动力学机制方程拟合法对氢化后 TiVNbTa 难熔高熵合金粉末在不同温度的恒温放氢动力学曲线进行线性拟合, 拟合范围为 $0.15 < \alpha < 0.95$ 。通过线性拟合结果分析, 二级速率方程 $([1/(1-\alpha)] - 1 = kt)$ 对应拟合直线的 R^2 均大于 0.96, 表明该方程为最适合的放氢动力学模型, 即放氢动力学机制主要受控于氢化物的浓度含量, 拟合结果如图 8 所示, 拟合参数见表 2。当温度从

423 K 增加至 573 K 时, 速率常数 k 值明显增大, 表明 TiVNbTa 难熔高熵合金的放氢速率对温度较为敏感, 氢化物分解速率随着温度升高而提高, 从而提高放氢速率, 合金释放氢气也更加容易。而温度从 573 K 继续增加至 723 K 时, 速率常数 k 值变化不大, 表明两者在合金放氢过程的起始阶段放氢速率相近。根据 Arrhenius 关系对 $\ln k$ 和 $1000T^{-1}$ 作图并拟合直线, 拟合结果如图 9 所示。由拟合直线斜率求得 TiVNbTa 难熔高熵合金的放氢表观活化能 $E_a = 8.67 \text{ J/mol}$ 。

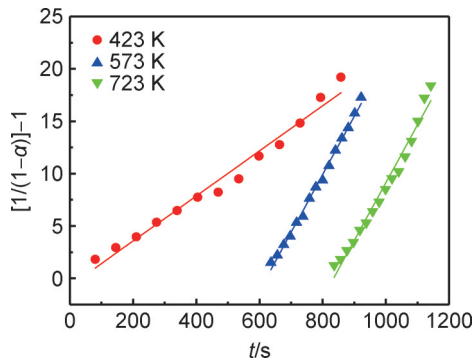


图 8 放氢动力学机制方程拟合结果
Fig. 8 Fitting results of dehydrogenation kinetic mechanism equation

表 2 TiVNbTa 难熔高熵合金放氢动力学机制拟合结果 (二级速率方程)			
Table 2 Fitting results of dehydrogenation kinetics mechanism of TiVNbTa refractory high-entropy alloy (Second-order model)			
Temperature/K	$g(\alpha)$	$k/(10^{-2} \text{ s}^{-1})$	R^2
423	$[1/(1-\alpha)]-1$	2.152	0.976
573	$[1/(1-\alpha)]-1$	5.723	0.983
723	$[1/(1-\alpha)]-1$	5.606	0.969

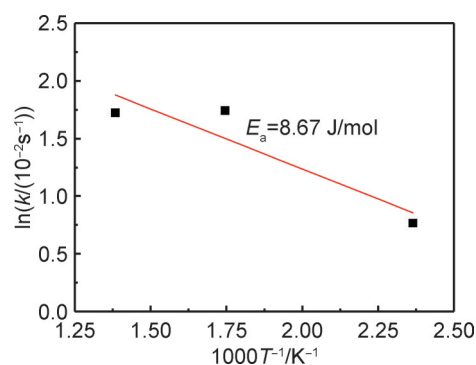


图9 放氢反应中 $\ln k$ 与 $1000T^{-1}$ 的关系曲线

Fig. 9 Relationship curve between $\ln k$ and $1000T^{-1}$ in dehydrogenation reaction

3 结论

(1) TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢前为单相 BCC 结构, 吸氢后生成 $TiH_{1.971}$, $Nb_{0.696}V_{0.304}H$ 和 $Nb_{0.498}V_{0.502}H_2$ 3 种氢化物新相, 完全放氢后的合金再次恢复单相 BCC 结构。DSC 曲线表明, 氢化后的 TiVNbTa 难熔高熵合金在放氢过程中, 合金氢化物的分解需要三步反应, 分别在 519, 593 K 和 640 K 发生氢化物分解。

(2) 活化后的 TiVNbTa 难熔高熵合金在 1.8 MPa 的初始压力, 423, 573 K 和 723 K 温度下均可以迅速吸氢, 无孕育期出现, 并且随着温度的升高, 吸氢速率和平衡吸氢量降低。合金在 3 个温度下经过约 280, 500 s 和 900 s 后达到平衡吸氢量, 平衡吸氢量(质量分数)分别为 0.96%, 0.90% 和 0.77%。合金的吸氢动力学曲线遵循 JMA 方程, 吸氢动力学机制主要为瞬时形核的扩散控制生长, 吸氢的表现活化能 E_a 为 -21.87 J/mol。

(3) 氢化后的 TiVNbTa 难熔高熵合金在 423, 573 K 和 723 K 温度下, 经过约 80, 150 s 和 500 s 后达到平衡放氢量, 平衡放氢量(质量分数)分别为 0.08%, 0.15% 和 0.32%。随着温度的升高, 平衡放氢量增加, 放氢速率提高。放氢动力学曲线遵循二级速率方程, 放氢动力学机制主要受控于氢化物的浓度含量, 放氢的表现活化能 E_a 为 8.67 J/mol。

参考文献

- [1] FAYE O, SZPUNAR J, EDUOK U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 13771-13802.
- [2] 高金良, 袁泽明, 尚宏伟, 等. 氢储存技术及其储能应用研究进展[J]. 金属功能材料, 2016, 23(1): 1-11.
- [3] GAO J L, YUAN Z M, SHANG H W, et al. Research progress on storage technology and stored energy application of hydrogen[J]. Metallic Functional Materials, 2016, 23(1): 1-11.
- [4] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, et al. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15072-15086.
- [5] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.
- [6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [7] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [8] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.
- [9] 武俊霞, 李培友, 董洪峰, 等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 33-47.
- [10] WU J X, LI P Y, DONG H F, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 33-47.
- [11] 姜莹, 陈林, 郝轩弘, 等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(3): 33-42.
- [12] JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [13] 张聪, 刘杰, 解树一, 等. 高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(3): 1-16.
- [14] ZHANG C, LIU J, XIE S Y, et al. Research progress in high-entropy alloys driven by high throughput computation and machine learning[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3): 1-16.
- [15] SAHLBERG M, KARLSSON D, ZLOTEA C, et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1-6.
- [16] KARLSSON D, EK G, CEDERVALL J, et al. Structure and hydrogenation properties of a HfNbTiVZr high-entropy alloy[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(4): 2103-2110.
- [17] YANG F, WANG J, ZHANG Y, et al. Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 11236-11249.
- [18] KAO Y F, CHEN S K, SHEU J H, et al. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xV_yZr_z alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 9046-9059.
- [19] MONTERO J, EK G, SAHLBERG M, et al. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113699.
- [20] ZLOTEA C, SOW M A, EK G, et al. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 667-674.
- [21] SHEN H, ZHANG J, HU J, et al. A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage[J]. Nanomaterials,

- 2019, 9(2):248.
- [18] MARTIN M, GOMMEL C, BORKHART C, et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 238(1/2):193-201.
- [19] FORDE T, MAEHLIN J P, YARTYS V A, et al. Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: a semi-empirical model and its verification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(8):1041-1049.
- [20] 张诚. 锆、钛及高熵合金的储氢/氘行为研究[D]. 北京:北京科技大学, 2019.
- ZHANG C. Study on hydrogen/deuterium storage behavior of zirconium, titanium and high-entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [21] BAZZANELLA N, CHECCHETTO R, MIOTELLO A. Catalytic effect on hydrogen desorption in Nb-doped microcrystalline MgH_2 [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(22):5212-5214.
-
- 基金项目:** 广东省自然科学基金面上项目 (2021A1515012469, 2023A1515011199); 广州市基础研究的计划基础与应用基础研究项目 (202102080463)
- 收稿日期:** 2022-07-25; **修订日期:** 2022-12-08
- 通讯作者:** 王芬 (1980—), 女, 实验师, 博士, 研究方向为钛合金、镁合金、粉末冶金材料等, 联系地址: 广东省广州市天河区五山路 381 号华南理工大学机械与汽车工程学院 (510640), E-mail: fenwang@scut.edu.cn
- (本文责编: 高 磊)