DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.07.003

含镁高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$ 储氢性能的研究

申炳泽,樊建锋,郭卉君

(太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室,山西 太原 030000)

摘　要:通过高能球磨制备了一系列新型含镁高熵合金(HEA)$Mg_xTiVNiAlCr$(x=0,0.5,1)并系统研究了其吸放氢性能。采用X射线衍射(XRD)研究了合金的点阵结构,表明该系列合金在吸氢前后均是以体心立方(bcc)以及C14 Laves相为主的简单相结构。在储氢性能方面,Mg含量的变化对其动力学的影响主要通过不同温度条件下达到90%的最大吸氢量所需时间($t_{0.9}$)的变化表示。而其热力学则通过镁含量对压力-成分-温度(P-C-T)曲线的平台压及氢化物的生成焓(ΔH)的影响来阐明。含镁HEA的最大吸氢量与生成焓之间相互存在影响,且Mg等大原子半径元素对HEAs的储氢性能有所改善。

关键词:高熵合金;储氢性能;动力学;生成焓

中图分类号:TG139　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)07-0565-05

Study of the Hydrogen Storage Properties of Magnesium-containing MgxTiVNiAlCr High Entropy Alloy

SHEN Bingze, FAN Jianfeng, GUO Huijun

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, China)

Abstract: A series of new magnesium-containing high entropy alloys (HEA) $Mg_xTiVNiAlCr$ (x=0,0.5,1) were synthesized by high energy ball milling and their hydrogen absorption and desorption properties were systematically investigated. The structure of the alloys was investigated by X-ray diffraction (XRD). In terms of hydrogen storage performance, the effect of the variation of Mg content on the kinetics of $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs were mainly shown in the variation of the time required to reach 90% of the maximum hydrogen absorption amount at different temperature conditions ($t_{0.9}$). Its thermodynamics was elucidated by the effect of magnesium content on the plateau pressure of the pressure-composition-temperature (P-C-T) curve and the enthalpy of formation (ΔH) of hydride. The results show that the series alloys have a simple phase structure dominated by body-centered cubic (bcc) and C14 Laves phases before and after hydrogen absorption.The maximum hydrogen absorption capacity and formation enthalpy of HEA containing magnesium are influenced by each other, and the hydrogen storage performance of HEAS is improved by elements with large atomic radius such as Mg.

Key words: high entropy alloys; hydrogen storage properties; kinetic; enthalpy of formation

由于氢气热能高、几乎零排放,利用氢气作为能源载体具有很大的潜力[1]。然而,能否充分实现这一潜力,取决于储氢方法的安全性和效率。与传统的高压钢制气瓶和低温液体等储氢方式相比,储氢合金(HAS)由于具有单位储氢密度高、安全性能好、功能多样化等优点,受到越来越多的关注[2]。

与传统的基于一种或两种元素的小量取代的合金相比,高熵合金(HEA)是由5种或5种以上原子百分比相近的主元素组成的新型金属材料,也就是说至少有五种元素的浓度在5at.%~35at.%,其混合熵大于1.61R[3-4]。独特的高熵效应使得这些合金的空间结构趋于简单晶格结构,如体心立方(bcc)、面心立方(fcc)或者C14型结构等。这些元素随机分布在晶体点阵上,由于元素原子半径的差异,使晶格发生大量扭曲[5]。

收稿日期:2021-04-08

基金项目:国家自然科学基金(51504162,51601123,51174143),山西省留学归国人员科研资助项目计划(2016-029),山西省平台基地和人才专项(201605D211015),山西省高等学校科技创新计划(2014118),山西省留学归国人才择优资助(2014),山西省科技基础条件平台和山西省优秀科研人员科技创新计划(201605D211015)

作者简介:申炳泽(1996—),山西祁县人,硕士生.研究方向:镁合金新材料.电话:03516014852,Email:495818804@qq.com

通讯作者:樊建锋(1977—),山西吕梁人,工学博士,教授,博士生导师.研究方向:先进镁合金材料及其加工.电话:03516014852,Email:fanjianfeng77@hotmail.com

在研究 HEAs 的过程中发现，组成 HEAs 的元素族元素的最大原子半径相差越大(如镁、锆)，造成的合金晶体点阵变形越大，越有利于氢气的储存。此外由于 MgH_2 具有很高的理论吸氢容量(7.6%)，且低成本，所以镁是研究最多的储氢金属之一。已有一些含大原子半径轻质元素 HEAs 的储氢性能研究报道，但在吸氢的结果来看不尽人意。Zepon 等人[6] 在氩气氛围利用高能球磨制备了 $MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}$ HEA，最大吸氢容量为 1.2%。Marcelo 等人[7]利用氢气氛围高能球磨(HEBM)制备了 MgTiVCrFe HEA，并且以高压扭转的过程提高其活化程度，但是吸氢能力较差。同样，Strozi R B 等人[8]也在氢气氛围下球磨制备了单 bcc 相等原子比的 MgVAlCrNi HEA，吸氢量非常低(~0.3%)，他们还在同样条件下提高了镁、钒的含量制备了不同含量比的 $Mg_{28}V_{28}Al_{19}Cr_{19}Ni_6$ 和 $Mg_{26}V_{31}Al_{31}Cr_6Ni_6$ 两种 HEA，但是储氢能力没有提高。不过最新的一篇报道中，Jorge Montero 等人[9]在 TiVZrNb 合金中添加镁，在氩气氛围下球磨法制备的 $Mg_{0.10}Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.10}Nb_{0.25}$ HEA 表现出较高的的吸放氢循环性能。

尽管近年来研究者在 HEAs 储氢性能方面进行了大量研究工作，但是对含 Mg 的 HEAs 研究依然很少。本文设计并制备了 $Mg_xTiVNiAlCr$ 合金，x 范围为 0~1，研究该高熵合金的储氢性能及探讨 Mg 含量对合金吸放氢动力学及热力学的影响。

1　试验材料与方法

元素选取颗粒大小约 200 目、纯度在 99.95%以上的 Mg、Ti、V、Ni、Al、Cr 单质粉末，将样品在氩气氛围的手套箱中密封装入玛瑙罐中球磨 100 h，转速为 350 r/min，球料比为 30:1，磨球同样为玛瑙球，目的为减少罐本身材料中的元素对合金的影响。

采用 X 射线衍射(XRD)研究了合金在吸氢前后的空间点阵结构，2θ=30°-90°，仪器使用铜靶以及石墨单色器，扫描方式为步进扫描，步长为 0.03°。通过扫描电子显微镜(SEM)以及能谱仪(EDS)观测了合金的颗粒形貌及其成分的原子、质量百分比。储氢性能主要采用由北京有色金属研究总院生产的 Sieverts 型仪器。装置示意图如图 1 所示。在测试动力学之前对合金进行 723 K 温度下的高压重复吸放氢活化，之后在 473~573 K 温度、5 MPa 的氢压条件下测试其吸放氢动力学曲线。热力学计算则通过在同样温度下对合金测试压力–成分–温度(P-C-T)曲线得出。

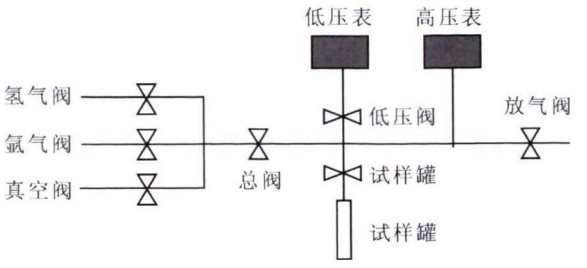


图 1 Sieverts 测试装置示意图

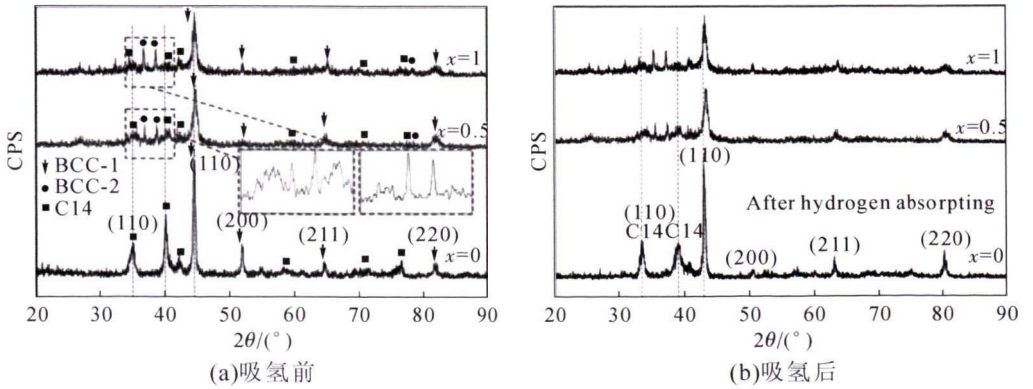
Fig.1 Schematic diagram of of the Sieverts test device

2　结果与讨论

2.1　高熵合金的微观组织

2.1.1　相结构

图 2 (a) 所示为 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEA 的 XRD 图。可以看出 3 组合金成分均由主 bcc 相及副 C14 相所组成，没有明显的初始单质元素峰。表 1 为吸氢前后合金样品的主要相结构参数。加入 Mg 后，x=0.5、1 的两组合金元素出现了新的 bcc 相(BCC-2)，如图 2(a)中的红蓝框区域所示。在 x=0~1 的增加过程中，合金的主峰变宽，说明 Mg 的大原子半径使固溶体趋向于非晶态，并导致晶粒尺寸变小。图 2(b)为 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEA 吸氢后的 XRD 结果，表明 HEAs 样品吸氢后峰(110)和 C14 的左移，这可能是



(a)吸氢前　(b)吸氢后

图 2 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$(x=0,0.5,1)的 XRD 图

Fig.2 The XRD pattern of MgxTiVNiAlCr(x=0,0.5,1) HEAs

表 1 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$(x=0,0.5,1)吸氢前后的主相结构参数

Tab.1 Main phase structure parameters of $Mg_xTiVNiAlCr$ (x=0,0.5,1) HEAs before and after hydrogen absorption

合金	半高宽	晶粒尺寸 /nm	晶格常数 /(Å)	峰的角度 /°
(a)Mgx(x=0)	0.374	25.555 8	3.142	44.26
(a)Mgx(x=0.5)	0.540	15.726 1	3.086	44.51
(a)Mgx(x=1)	0.708	12.004 8	3.221	44.75
(b)Mgx(x=0)	0.404	26.073 5	3.189	44.87
(b)Mgx(x=0.5)	0.558	16.086 8	3.115	45.02
(b)Mgx(x=0)	0.747	12.264 7	3.268	44.90

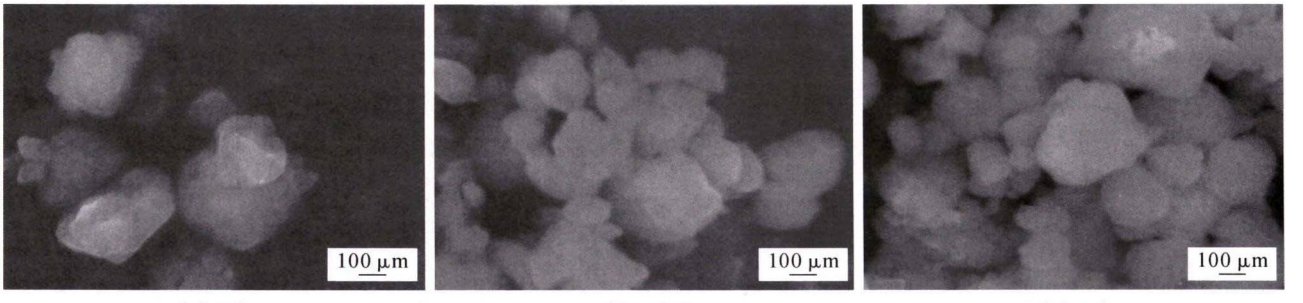
相结构由于吸氢晶胞体积发生膨胀以及氢气的保留和样品吸氢后的结构扭曲所致。

2.1.2 SEM、EDS 分析

图 3 所示为 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs 的扫描电镜图。可以看出几种成分的合金颗粒均为不均匀分布，尺寸约为 50~300 nm。其中图 3(a)所示的 x=0 时颗粒尺寸较为分散且更为细小，而图 3(b)、(c)中的合金颗粒存在较严重的团簇现象，推测为大原子半径的 Mg 的加入在经过球磨过程的充分磨碎后与其他元素相固溶所致。表 2 所示为 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs 的 EDS 分析。从各元素的原子百分比以及重量百分比可以看出，元素含量符合初始设定的合金成分，成功制得了高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$。

2.2 高熵合金的吸氢量及动力学分析

图 4 是高熵合金 TiVNiAlCr、Mg0.5TiVNiAlCr 以及 MgTiVNiAlCr 分别在 473、523 以及 573 K 和 5 MPa 氢压下测试的吸氢动力学曲线。图 4(a)为 x=0 时合金在 473、523 和 573 K 以及氢气压力为 5 MPa 时的吸氢动力学曲线。可以看出，随着温度的升高，合金的最大吸氢量由 473 K 下的最高 0.57%下降到 573 K 的最高 0.35%。在图 4(b)和(c)中也可以发现



(a)x=0　　(b)x=0.5　　(c)x=1

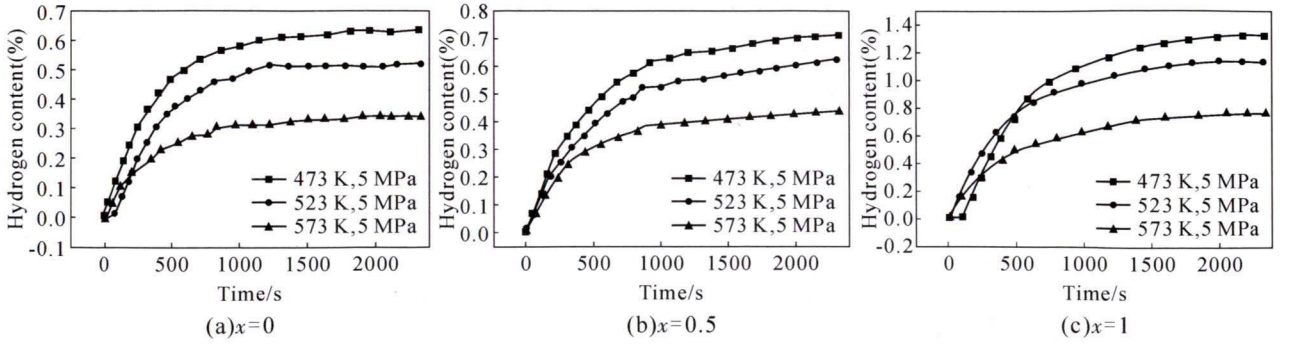
图 3 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$ 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs

表 2 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$ 的能谱成分分析

Tab.2 Energy spectrum component analysis of $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs

	x=0		x=0.5		x=1	
元素	质量百分比(%)	原子百分比(%)	质量百分比(%)	原子百分比(%)	质量百分比(%)	原子百分比(%)
Mg	0.00	0.00	5.84	8.62	12.68	16.78
Ti	20.18	18.60	18.62	22.66	17.84	15.26
V	21.54	22.64	20.28	19.75	20.16	18.65
Al	11.42	20.84	8.64	14.21	10.68	16.21
Cr	24.28	21.22	21.44	20.24	21.06	18.01
Ni	22.58	16.70	25.18	14.52	17.58	15.09
Totals	100.00		100.00		100.00	



(a)x=0　　(b)x=0.5　　(c)x=1

图 4 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$ 在 473、523、573 K 下的吸氢动力学曲线

Fig.4 Hydrogen absorption kinetic curves of $Mg_xTiVNiAlCr$ (x=0,0.5,1) HEAs at 473, 523, 573 K

类似的规律，x=0.5 时从 473 K 下的最高 0.7%下降到 573 K 时的 0.4%，x=1 时则从 473 K 下的最高 1.3%下降到 573 K 时的 0.78%。图 4(c)呈现了 x=1 时合金在 473 K 时的最大吸氢量可以达到 1.4%，高于其他两组合金。HEAs 吸收氢的能力分别用达到其最大吸氢量的 90%所需时间 $t_{0.9}$ 表示，该参数是评价动力学的一个便捷指标，结果如图 5。可以看出，在 0≤x≤1 内，随着 x 的增加，$t_{0.9}$ 增加。这是由于在 0≤x≤1 的范围内，合金的吸氢率与间隙空位的大小有关，随着 x 的增加，Mg 含量增加，而 Mg 是一种大原子半径的强吸氢元素，加入 Mg 会增加合金与氢的亲和力。因此，随着 Mg 的加入，吸氢能力增加。

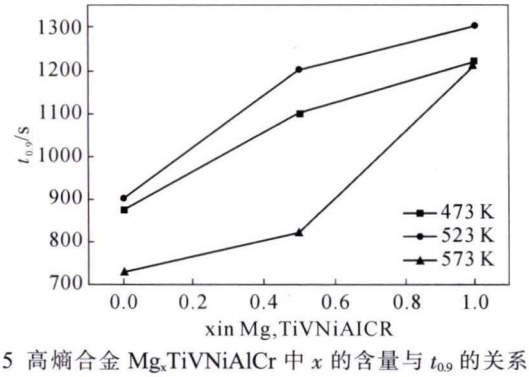


图 5 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$ 中 x 的含量与 $t_{0.9}$ 的关系图

Fig.5 The content of x in $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs versus $t_{0.9}$

2.3 高熵合金的 PCT 测试及热力学分析

2.3.1 PCT 曲线分析

图 6 为 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs 在 473，523，573 K 和氢气压力为 0~5 MPa 时测定的 PCT 曲线。图 6(a)显示，x=0 时，TiVNiAlCr HEA 的平台压力范围为 473～573 K。随着温度从 473 K 升高到 573 K，平台压力增大，平台区明显变短。同时，最大氢量也从 0.57%下降到 0.35%。图 6(b)(c)也显示与这些结果类似的规律，在 x=0.5 和 x=1 时，合金的平台压力增加，平台区域变短。此外，对比 473、523 和 573 K 时 0≤x≤1 范围内合金的平台压力，可以看出平台压力随 x 的增加而降低，例如，在 473 K 时，合金的平台压力从 x=0 时的 0.5~3.0 MPa 降至 x=0.5 时的 0.7~2.0 MPa，x=1 时的高原压力也降至 0.30~1.25 MPa。这可能依然是基于原子尺寸影响的现象，由于 Mg、Ti、V、Ni、Al 和 Cr 的原子半径分别为 1.6、1.45、1.35、1.24、1.43 和 1.27 Å，所以 Mg 含量高的样品具有较大的间隙，吸氢能力提高。另外，如图 7 所示 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEA 的氢吸收 / 脱出的滞后性随着 x 的增加而增加，吸收 / 脱出滞后性一方面与氢的在合金中的滞留有关，另一方面与 Mg 的原子半径和 MgH_2 的形成焓有关，MgH_2 的形成焓为 -74.7 kJ·mol^{-1}，所以 Mg 与 H 之间的强亲和力使氢气脱出非常困难，增加了滞后性。

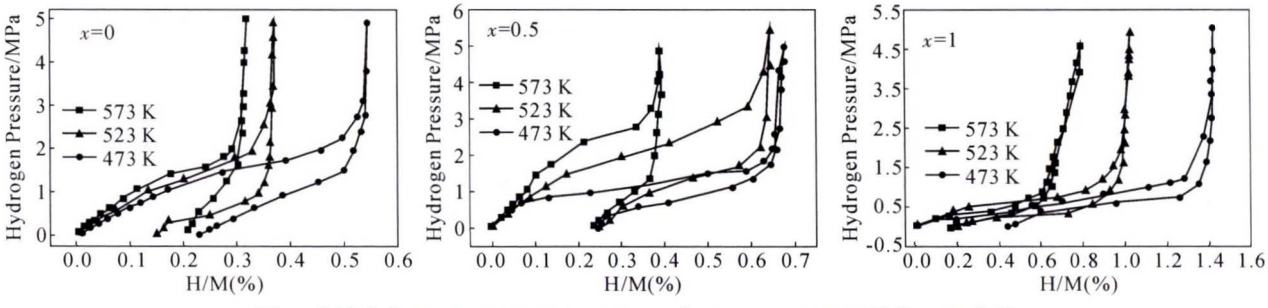


图 6 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$(x=0,0.5,1)在 473，523，573 K 下的 PCT 曲线

Fig.6 P-C-T curves of $Mg_xTiVNiAlCr$ (x=0,0.5,1) HEAs at 473，523 and 573 K

2.3.2 热力学分析

为了确定 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs 的氢化物的焓变 ΔH 和熵变 ΔS，结合 LnPH2=ΔH/RT-ΔS/R(氢化物的范特霍夫方程)，拟合得到合金氢化物的 LnP-1/T 曲线，结果如图 7。随着 x 的增加，$Mg_xTiVNiAlCr$ 合金的生成焓 ΔH 和分别为 -12.070 kJ·mol^{-1}，-16.663 kJ·mol^{-1} 和 -29.484 J·mol^{-1}K^{-1}。生成熵 ΔS 分别为 -22.101、-34.357、-43.876 J·mol^{-1}K^{-1}。可见，在 0≤x≤1 的内，随着 x 的增大，焓变 ΔH 减小，同时合金的氢化物也愈加稳定，从热力学角度也应证了 Mg 的添加对吸氢能力的提高。

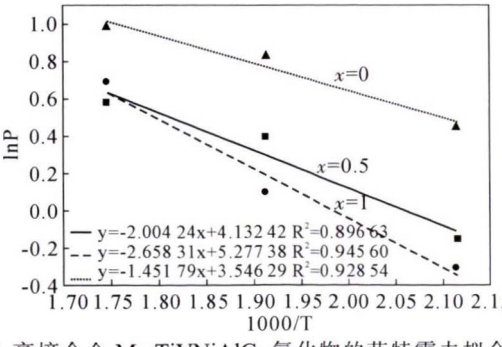


图 7 高熵合金 $Mg_xTiVNiAlCr$ 氢化物的范特霍夫拟合曲线

Fig.7 Van't Hoff fitting curves for hydrides of $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs

2.4 与其他合金储氢性能对比及分析

表 3 总结了一些传统储氢合金如 $LaNi_5(AB_5)$、$Mg_2Ni(A_2B)$、TiFe(AB)和一些 BCC 或 C14 相体系与

表3 不同合金之间的最大吸氢量$(H/M)_{max}$以及焓变ΔH、温度T的对比

Tab.3 Comparison of maximum hydrogen absorption ability $(H/M)_{max}$, enthalpy change ΔH and temperature T between different alloys

Alloy	ΔH / (kJ·mol^{-1})	$(H/M)_{max}$ (%)	T/K	Ref.
$Mg_xTiVNiAlCr(x=0)$	-12.070	0.57	473	This work
$Mg_xTiVNiAlCr$ (x=0.5)	-16.663	0.7	473	This work
$Mg_xTiVNiAlCr$ (x=1)	-22.101	1.4	473	This work
$LaNi_5$ (AB_5)	-23.89	1.39	293	[10]
Mg_2Ni (A_2B)	-26.74	2.69	473	[11]
TiFe (AB)	-34.42	1.83	353	[12]
$CoFeMnTi_2VZr$(C14)	-40.51	1.80	298	[13]
$CoFeMnTiV_{2.6}Zr$(C14)	-32.44	1.64	298	[13]
CoFeMnTiVZr(C14)	-30.75	1.43	298	[13]
VTiCrFe (BCC)	-61.33	3.60	298	[14]
TiVCrMo (BCC)	-26	0.7	~548	[15]

本文研究的 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs 的最大储氢能力($(H/M)_{max}$)、焓变(ΔH)和温度(T)之间的对比。可以看出，合金的$(H/M)_{max}$与ΔH之间存在一定的逆向线性关系。例如，VTiCrFe 合金的储氢能力约为 3.6%，而其氢化物ΔH约为 -61.33 kJ·mol^{-1}，TiFe 的储氢能力为 1.8%而其氢化物ΔH为 -34.42 kJ·mol^{-1}，而LaNi5 达到 1.39wt%的吸氢量其氢化物ΔH为 -23.89 kJ·mol^{-1}。对于 CoFeMnTi2VZr、CoFeMnTiV2.6Zr 和 CoFeMnTiVZr 合金，ΔH 也是随着$(H/M)_{max}$的降低而增加。对于本研究中的 $Mg_xTiVNiAlCr$ HEAs，随着 x 在 $0\leqslant x\leqslant 1$ 范围内的增加，$(H/M)_{max}$变高，但ΔH同样降低。这意味着氢化物的稳定性影响了合金本身的吸氢能力。特别地，Mg_2Ni 合金的吸氢量可以在ΔH为 -26.74 kJ·mol^{-1}时达到 2.69%，同样可以看出含镁及镁基高熵储氢合金具有重要潜力。而从吸氢温度(T)来看，Mg 的添加并未使吸氢条件得到一定降低，以及等原子比的 MgTiVNiAlCr HEA 吸氢量仍较低，有待进一步探讨。

3 结论

(1)综上所述，采用高能球磨技术制备了一系列新型高熵合金 (HEA) 体系 $Mg_xTiVNiAlCr$ (x=0, 0.5,1)。其吸氢前后结构都为 BCC 及 C14 Laves 相。

(2)当 x 在 $0\leqslant x\leqslant 1$ 内增加时，最大吸氢量增加，$t_{0.9}$ 也随之增加意味着动力学的降低。同时 x 的增加使氢化物生成焓降低，表明氢化物稳定性增加。通过对比总结得出吸氢量的增加往往使氢化物生成焓降低。总的来说，Mg 元素的添加对 HEA 的储氢性能有所提高，但仍无法达到较好的储氢效果，仍有待进一步研究。

参考文献：

[1] CHANCHETTI L F, OVIEDO DIAZ S M, MILANEZ D H, et al. Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(41):18301-18310.

[2] YERMAKOV A Y, MUSHNIKOV N V, UIMIN M A, et al. Hydrogen reaction kinetics of Mg-based alloys synthesized by mechanical milling [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2006, 425 (1-2):367-372.

[3] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5):299-303.

[4] SKD A, VKS B, PS A, et al. Synthesis and characterization of hydrogenated novel AlCrFeMnNiW high entropy alloy - ScienceDirect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(34): 16984-16991.

[5] 张勇，周云军，陈国良．快速发展中的高熵溶体合金[J]．物理，2008，37(08)：600.

[6] ZEPON G, LEIVA D R, STROZI R B, et al. Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe_ (0.5) Co_ (0.5) Ni_ (0.5) high entropy alloy [J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43 (3):1702-1708.

[7] Marcelo Orpinelli de Marco, LI Y T, LI H W, et al. Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High - Entropy Alloy[J]. Advanced Engineering Materials,2020,22(2).

[8] STROZI R B, LEIVA D R, HUOT J, et al. Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg-V-Al-Cr-Ni high entropy alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 46(2).

[9] 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(5):113699.

[10] VUCHT J, KUIJPERS F A, BRUNING H. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds[R]. philips research reports, 1970.

[11] SIMICIC M V, ZDUJIC M, DIMITRIJEVIC R. Hydrogen absorption and electrochemical properties of Mg_2Ni-type alloys synthesized by mechanical alloying [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1):730-734.

[12] SASTRI M, VISWANATHAN B, BABU R. ChemInform Abstract: Kinetics of Metal Hydride Formation and Decomposition [J]. Cheminform, 1999, 30(19).

[13] KAO Y F, CHEN S K, SHEU J H, et al. Hydrogen storage properties of multiprincipal. component $CoFeMnTi_xV_yZr_z$ alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17)：9046-9059.

[14] YAN Y, CHEN Y, HAO L, et al. Effect of Al on hydrogen storage properties of V30Ti35Cr25Fe10 alloy [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2006, 426(1-2):253-255.

[15] NYGRD M M, EK G, KARLSSON D, et al. Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 175:121-129.