

镁在 Zr-Ti-Mg-Ni-Mn-V-Fe 高熵合金中的原子占位及对储氢性能的影响

陈治中, 尹福虎, 胡泊涛, 斯庭智
(安徽工业大学材料科学与工程学院, 马鞍山 243002)

摘要 通过 Mg 的添加, 设计制备了 3 种 A 原子过计量的 AB₂ 型 Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12} (x=0.20, 0.25, 0.30) 高熵合金, 探究了 Mg 添加量及其原子占位对储氢性能的影响. 结果表明, 所有合金均为 C15 Laves 单相结构, 当 x 从 0.20 增至 0.30 时, 合金的储氢量由 0.35% (质量分数) 显著提升至 1.03%; 合金具有优良的热力学性能, 其中, Mg_{0.30} 合金的放氢焓变 (ΔH_d) 仅为 28.93 kJ/mol; Mg_{0.30} 合金的放电容量为 167.0 mA·h/g, 30 次充放电循环后容量保持率为 80.9%, 展现了较好的电化学储氢性能. Rietveld 全谱拟合结果揭示, Mg 原子既占据 Laves 相 A 原子的 8a 位置, 又占据 B 原子的 16d 位置; 随着 x 的增加, 8a 位置的占位因子 (g) 保持恒定, 而 16d 位置的 g 增加. 这一结果不仅导致合金四面体间隙的增大, 还促进了对氢强亲和力的四面体间隙的形成, 从而显著提高了合金的储氢能力.

关键词 高熵合金; Laves 相; 原子占位; 储氢性能; 四面体间隙

中图分类号 O646; TG139.7

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240449

Atomic Occupation of Mg in Zr-Ti-Mg-Ni-Mn-V-Fe High-entropy Alloy and Its Effect on Hydrogen Storage Property

CHEN Zhizhong, YIN Fuhu, HU Botao, SI Tingzhi*

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract In this study, A atom overstoichiometric AB₂-type high-entropy alloys of the composition Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12} (x=0.20, 0.25, 0.30) were designed and synthesized by adding magnesium (Mg). The impact of Mg atomic occupation on the hydrogen storage properties was investigated. The results showed that all the alloys formed a single C15 Laves phase. Notably, the hydrogen storage capacity increased significantly, from 0.35% (mass fraction) for the alloy with x=0.20 to 1.03% for the alloy with x=0.30. The alloys also exhibited excellent thermodynamic properties, with the Mg_{0.30} alloy achieving a low hydrogen desorption enthalpy ($\Delta H_d=28.93$ kJ/mol). Furthermore, the Mg_{0.30} alloy demonstrated good electrochemical performance, with a discharge capacity of 167.0 mA·h/g and a capacity retention of 80.9% after 30 charge-discharge cycles. X-ray diffraction (XRD) Rietveld refinement revealed that Mg atoms occupy the 8a and 16d sites in the Laves phase. As x increased, the occupation factor (g) at the 8a site remained constant, while g at the 16d site increased, leading to an expansion of the tetrahedral volume in the alloys. This structural change promoted the formation of tetrahedral interstitials with a strong affinity for hydrogen, which significantly enhanced the hydrogen storage capacity.

Keywords High-entropy alloy; Laves phase; Atomic occupation; Hydrogen storage property; Tetrahedral interstitial

收稿日期: 2024-09-27. 网络首发日期: 2024-12-16.

联系人简介: 斯庭智, 男, 博士, 教授, 主要从事储氢材料方面的研究. E-mail: tzsiahut@163.com

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重大项目(批准号: KJ2020ZD26)资助.

Supported by the Key Natural Science Research Foundation of Education Department of Anhui Province, China(No.KJ2020ZD26).

氢能因具有清洁、高效和可持续利用等优势有望在未来的能源结构中发挥重要作用^[1]. 与高压气态储氢和低温液化储氢相比, 固态储氢技术因具有高能量密度和出色的安全性而得到广泛研究^[2]. 目前, 已报道了多种固态储氢材料(络合金属氢化物^[3]、镁基金属氢化合物^[4]以及金属间氢化合物^[5]等). 但是, 尚无一种材料能同时满足储氢容量高、吸放氢温度(热力学)低、吸放氢速度(动力学)快和循环稳定性高的应用要求. 新型固态储氢材料的研发是实现上述目标的一种可能的有效途径.

与传统合金相比, 高熵合金由多个主元元素组成, 这种多主元特性导致合金内部产生大量的晶格畸变, 理论上可以为氢原子提供丰富的储存位点, 从而赋予高熵合金出色的储氢能力^[6,7]. 因此, 近年来科研工作者对高熵合金的储氢性能展开了广泛研究. 已有研究表明, AB₂型Laves相高熵合金通过A和B侧原子(A原子通常为与氢亲和力较强的金属元素, B原子则为过渡族元素或一些斥氢元素^[8])的适当调配, 可以实现合金对氢的吸附与解附^[9], 开发的Laves单相合金具有储氢容量大、吸放氢动力学性能突出以及热力学性能良好等优点. 然而, 这类合金中通常含有较多高密度的过渡金属元素, 在一定程度上限制了其储氢容量的提升. 大量研究表明, 将Mg这种高储氢容量的轻质元素引入高熵合金体系, 能有效降低合金密度并提升储氢性能^[10-12]. 此外, Wang等^[13]研究Ti_{1-x}Cr_{1.2}Mn_{0.8}(x=0, 0.1, 0.2, 0.3)合金时发现, 当A原子(Ti)过化学计量时, Ti原子将占据B原子的部分点位, 从而显著影响合金的储氢能力. 因此, 深入探究原子占位对合金储氢性能的影响, 对于开发高性能的固态储氢材料具有重要的研究价值^[14]. 基于Laves相形成的热力学规则与结构参数, 本文设计了3种过计量的具有C15结构的AB₂型Laves相高熵合金, 并将轻质低熔点的Mg引入到高熵合金中, 通过Rietveld全谱拟合精修技术揭示了Mg原子占位对C15结构的Laves相(Zr-Ti-Mg-Ni-Mn-V-Fe)高熵合金储氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛粒(Ti, 纯度99.9%)、锆粒(Zr, 纯度99.5%)、钒块(V, 纯度99.99%)和铁粒(Fe, 纯度99.9%), 泉州起晋新材料科技有限公司; 镍片(Ni, 纯度99.5%)和镁粉(Mg, 纯度99.5%), 美国Alfa Aesar公司; 锰片(Mn, 纯度99.5%), 国药集团化学试剂有限公司.

JY-ULTIMR-2型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP), 法国堀场公司; Rigaku D/Max-2500C型X射线粉末衍射仪(XRD), 日本理学公司; PCT-4SDWIN型全自动压力-组成-温度(P-C-T)测试仪, 日本铃木商社; JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)和电子衍射仪(SAED), 日本电子株式会社; EDX Inca X-Max型电制冷能谱仪(EDX), 英国牛津仪器公司; CT2001A型蓝电电池测试系统, 武汉蓝电电子股份有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 样品制备 Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}(x=0.20, 0.25, 0.30)高熵合金的制备主要分为两步: 首先制备Zr_{0.85}Ti_{0.15}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}前驱体合金, 然后与镁粉混合烧结. 在氩气氛下, 通过电弧熔炼将纯金属原料熔化, 形成前驱体合金. 为了确保合金成分的均匀性, 熔炼过程中需不断翻转样品并重复熔化至少4次. 熔炼完成后, 将前驱体合金锭迅速转移至手套箱中(箱内H₂O和O₂含量低于1000 μg/L), 并将其粉碎成粉末, 以备后续使用. 然后按照(3+x)/x(x=0.20, 0.25, 0.30)的摩尔比称取前驱体粉末与Mg粉, 并将它们充分混合. 值得注意的是, 考虑到Mg的熔点低, 在烧结过程中易出现烧损, 在称取Mg时额外添加了5%(质量分数)的烧损补偿. 随后, 将混合后的合金粉末压制厚度为3 mm、直径为13 mm的薄片, 在氩气氛下的真空烧结炉中在800 °C下烧结24 h, 然后随炉冷却至室温. 最后, 将烧结后的样品去除表面氧化层, 并在手套箱中粉碎成小于200目的粉末.

1.2.2 性能测试 在储氢性能测试前, 将样品放置在200 °C, 4.0 MPa氢压环境中, 经过3次吸放氢循环完成活化. 随后, 测定活化样品的P-C-T曲线. 电化学性能测试采用三电极体系, 将高熵合金粉末和铜粉以摩尔比1:4混合后冷压成电极片. 在含有KOH的电解液中, 采用泡沫镍作为正电极, Hg/HgO作为参比电极. 每个电极在298 K温度下以电流密度100 mA/g充电5 h, 然后以电流密度50 mA/g放电至

-0.6 V(*vs.* Hg/HgO)的截止电位.

1.2.3 结构表征 采用XRD对样品的相组成以及结构进行分析,设置电压、工作电流和扫描步长分别是40 kV, 15 mA和0.01°,测试时采用Cu K α 辐射并使用RIETAN-2000软件对样品的XRD谱图进行Rietveld全谱精修拟合分析,即可得到样品中的晶格参数、原子占位和晶胞大小等参数^[15].将TEM分析粉末试样分散在乙醇中,然后进行超声振动,随后取震荡后的上清悬浮液滴在铜网的碳膜上,并进行干燥处理,最后对铜网进行高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)、SAED和EDX测试.

2 结果与讨论

2.1 合金设计

为了设计出在室温下具有可逆储氢性能的AB₂型高熵合金,选用Zr, Ti和Mg作为A侧吸氢元素,选择Ni, Mn, Fe和V作为B侧放氢元素.并引入描述Laves相高熵合金相形成的热力学和结构参数,包括复合因子(Ω), A与B侧原子半径比(R_A/R_B)、艾伦电负性差($\Delta\chi_{\text{Allen}}$)、原子尺寸差(δ)、平均价电子浓度(e/a)和价电子浓度(VEC),判断C15单相高熵合金的形成能力.研究发现,高熵合金的晶体结构类型主要受 Ω 和 δ 的影响.当 Ω 在1.1~2.5之间,且 δ 在6.6%~14.7%范围内时,合金处于金属间化合物相区I内,有利于形成单相或以Laves相为主的合金结构^[16].根据Miracle等^[17]的理论,若合金的A/B侧原子半径比在1.05~1.68之间,并同时满足 $\delta > 5.0\%$ 、 $\Delta\chi_{\text{Allen}} > 7.0\%$ 的条件,这将极大促进Laves相在合金中的形成^[18-20].此外,当合金满足 $e/a \leq 5.88$ 或 $e/a \geq 7.53$ 时,合金倾向于形成稳定的C15 Laves单相结构^[21].值得一提的是,Edalati等^[22]研究指出,当Laves相高熵合金的VEC ≥ 6.4 时,表明该合金在室温下的储氢性能将具有可逆性.根据热力学与结构参数可知,合金Mg_{0.15}, Mg_{0.35}的 Ω 分别为0.64和2.64, δ 分别为11.47%和11.62%(表1);显然,这两种合金都不在I相区范围内,因此,不符合形成单相或以Laves相为主的合金结构所必备的条件.当 x 在0.20~0.30范围内时,合金的VEC均高于6.4,且满足形成C15 Laves单相结构的必备条件.考虑到制备C15 Laves单相高熵合金,设计并通过“熔炼+烧结”二步法制备了Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}($x=0.20, 0.25, 0.30$)3种合金.

Table 1 Thermodynamic parameters of the Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}($x=0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$) alloys

High-entropy alloy(HEA)	Ω	$\delta(\%)$	$\Delta\chi_{\text{Allen}}(\%)$	e/a	R_A/R_B	VEC	C15 single phase
Mg _{0.15}	0.64	11.47	6.45	2.82	1.243	6.96	×
Mg _{0.20}	1.14	11.52	7.27	2.80	1.244	6.84	√
Mg _{0.25}	1.64	11.56	8.64	2.78	1.245	6.76	√
Mg _{0.30}	2.14	11.59	9.51	2.76	1.246	6.50	√
Mg _{0.35}	2.64	11.62	10.42	2.73	1.247	6.32	×

2.2 合金相结构

鉴于Mg与Ti, Zr和Fe等元素熔点和蒸汽压存在显著差异,直接通过熔炼法制备含Mg高熵合金不仅十分困难,且极易造成镁的第二相析出^[23].为此,借鉴Zhang等^[24]制备RMgNi₄(R为稀土元素)型储氢合金的方法,将熔炼与烧结相结合,制备出Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}($x=0.20, 0.25, 0.30$)含镁高熵合金.

表2给出了ICP测定的合金成分,通过对比可知,ICP的测试结果与理论成分基本一致,这表明含Mg高熵合金的制备方法得当,所制备样品成分达到了设计的要求.

Table 2 Designed and ICP measured compositions(%) of the Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}($x=0.20, 0.25, 0.30$) high-entropy alloys

Sample	Zr		Ti		Mg		Ni		Mn		V		Fe	
	Design	ICP	Design	ICP	Design	ICP	Design	ICP	Design	ICP	Design	ICP	Design	ICP
Mg _{0.20}	38.08	38.06	3.53	3.53	2.39	2.45	34.60	34.58	15.11	15.01	3.00	3.00	3.30	3.28
Mg _{0.25}	37.86	37.86	3.51	3.48	2.97	3.03	34.40	34.37	15.02	15.01	2.99	2.98	3.27	3.27
Mg _{0.30}	37.66	37.63	3.49	3.48	3.54	3.62	34.20	34.18	14.94	14.89	2.97	2.95	3.26	3.25

图1(A)为合金的XRD谱图,可知所有合金均呈现C15 Laves(立方晶系,空间群: $Fd\bar{3}m$)单相结构,进一步证明合金的设计与制备是成功的.由图1(B)可见,随着Mg含量的增加,C15 Laves相对应的衍射峰向低角度偏移,这表明合金的晶格常数增大,原子半径大的Mg被固溶于合金的晶格中.

图2给出了 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ 合金的TEM分析结构,由图2(A)中可以识别C15 Laves相的有序衍射点和衍射环阵列;同时,图2(B)的HRTEM及逆快速傅里叶变换(IFFT)图像揭示了该相的(311)晶面的面间距 $[d_{(311)}]$ 为0.213 nm,晶格条纹存在一定程度的扭曲.

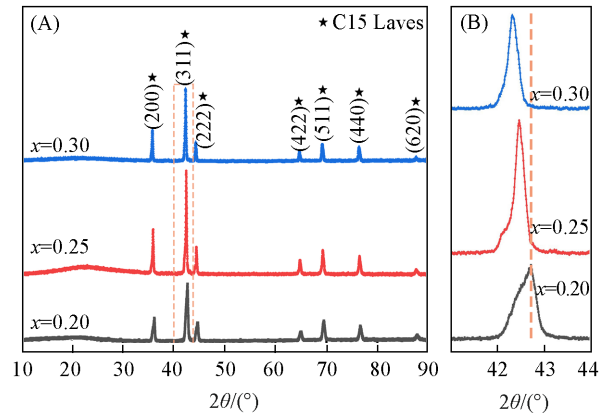


Fig. 1 XRD patterns of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_xMn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) high-entropy alloys

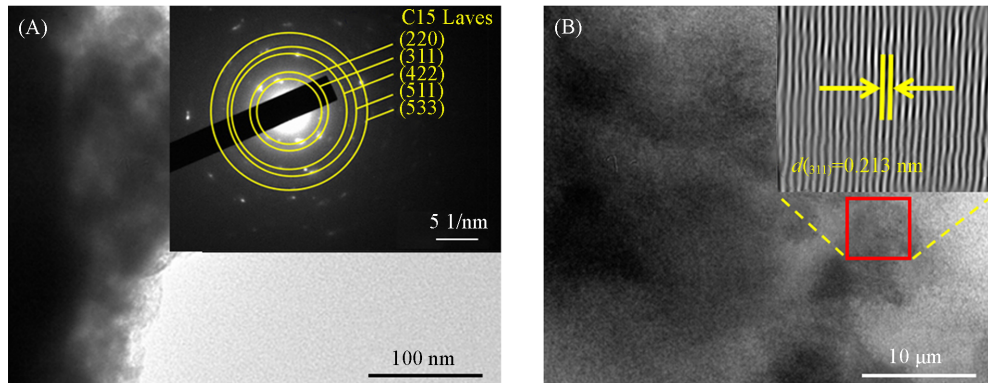


Fig. 2 TEM image and corresponding SAED pattern(A), HRTEM image and corresponding IFFT image (B) of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ alloy

由图3可见,合金中的各个元素分布均匀.以上分析结果表明,制备的高熵合金是由成分均匀的单一C15 Laves相组成,均匀的成分对合金的储氢性能将产生有利作用.

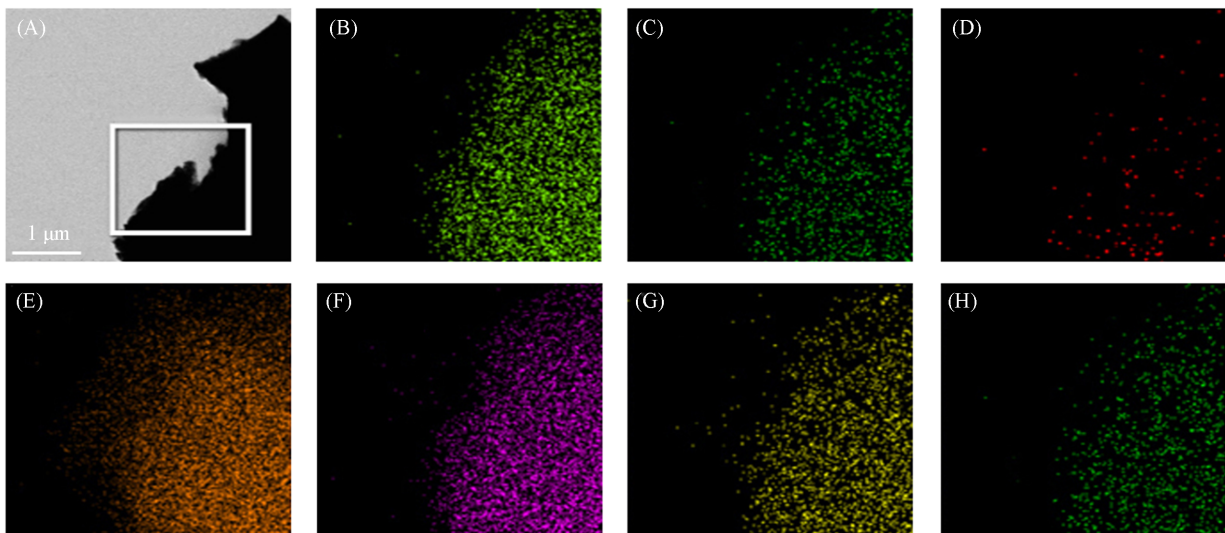


Fig. 3 SEM image(A), EDX elemental mappings of Zr(B), Ti(C), Mg(D), Ni(E), Mn(F), Fe(G) and V(H) of $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ alloy

为了确定合金中Mg原子的具体占位,采用Rietveld法对该系列合金的XRD数据进行全谱精修拟合分析.图4(A)~(C)给出了 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$)高熵合金的XRD精修拟合谱图.由 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$)高熵合金Rietveld拟合结果(表3)可见,Laves相的晶格常数和晶胞体积均随合金中Mg含量的提高而增大,这有利于H原子在晶格间隙中的储存.有趣的是,Mg作为吸氢元素在该Laves相中既占据A原子的8a位置,又占据B原子的16d位置;随着Mg含量的增加,8a位置的占位因子(g)基本保持恒定,而16d位置的占位因子由 $x=0.20$ 的0.02增加到 $x=0.30$ 的0.07.

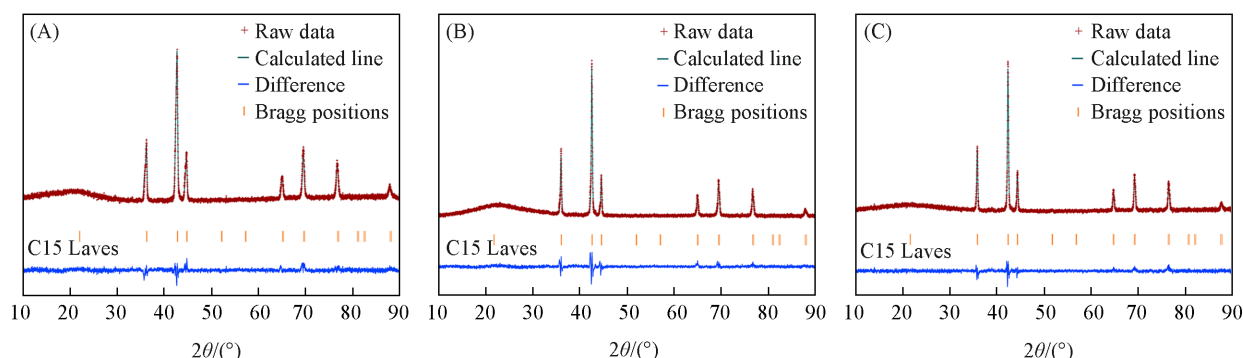


Fig. 4 XRD refinement patterns of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.20}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ (A), $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.25}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ (B) and $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ (C) high entropy alloys

Table 3 Structural parameters of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) alloys, as well as Mg atomic coordinates and occupancy factors*

Sample	Reliability factor	a/nm	V/nm^3	Site	g
$Mg_{0.20}$	$R_{wp}=6.09\%$	0.70159(3)	0.34534(5)	8a(0, 0, 0)	0.13(0)
	$S=2.40$			16d(0.625, 0.625, 0.625)	0.02(4)
$Mg_{0.25}$	$R_{wp}=6.29\%$	0.70303(1)	0.34747(2)	8a(0, 0, 0)	0.13(0)
	$S=2.88$			16d(0.625, 0.625, 0.625)	0.04(8)
$Mg_{0.30}$	$R_{wp}=6.06\%$	0.70541(7)	0.35102(3)	8a(0, 0, 0)	0.13(0)
	$S=2.36$			16d(0.625, 0.625, 0.625)	0.07(0)

* R_{wp} is the R -weighted pattern; S is the goodness of fit.

2.3 合金性能

2.3.1 储氢性能 为了进一步探究A原子过计量和Mg原子占位对合金储氢性能的影响,图5给出了 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$)高熵合金在不同温度下的P-C-T曲线[图5(A)~(C)]以及相应的van't Hoff拟合图[图5(D)~(F)].合金储氢容量及其相关热力学参数列于表4,可见,随着 x 的增加,合金的储氢能力显著提高,在303 K温度下,储氢容量(C_H)由 $x=0.20$ 的0.35%(质量分数)提高到 $x=0.30$ 的1.03%;同时 x 的增加还导致合金的吸放氢平台压力降低、斜率与滞后因子(S_f 和 H_f)的上升.这表明,合金储氢容量增大的同时,合金吸放氢热力学性能变差,合金与氢的亲合力增强.这一结果与 $(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_xMn_{0.80}CrFe_{0.20}$ 高熵合金储氢特性随 x 增大的变化规律^[25]相似,氢原子占位的“局域环境模型”理论^[26]认为,这与构成C15 Laves相四面体的A原子数增多导致四面体间隙对氢的亲合力增大有关.由表4可见,尽管随着合金中Mg含量的增加,放氢焓变(ΔH_d)有所升高,但其值仍小于已商业广泛应用的 $LaNi_5$ 合金($\Delta H_d=31.70$ kJ/mol)^[27],合金在室温下的储氢均具有可逆性,这表明Mg的添加对合金热力学性能的影响不大,合金仍具有良好的热力学性能.

2.3.2 电化学性能 Volodin等^[28]研究表明, AB_2 型的 $Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.20}Mn_{0.70}V_{0.12}Fe_{0.12}$ 合金不仅能表现出良好的储氢性能,同时还具有出色的电化学性能.然而,关于 AB_2 型高熵合金既具有固态储氢性能又具有二次电化学电池性能的报道较少,因此,开展了 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$)高熵合金电化学性能测试.图6(A)为高熵合金在298 K, 50 mA/g电流密度下的放电曲线.可

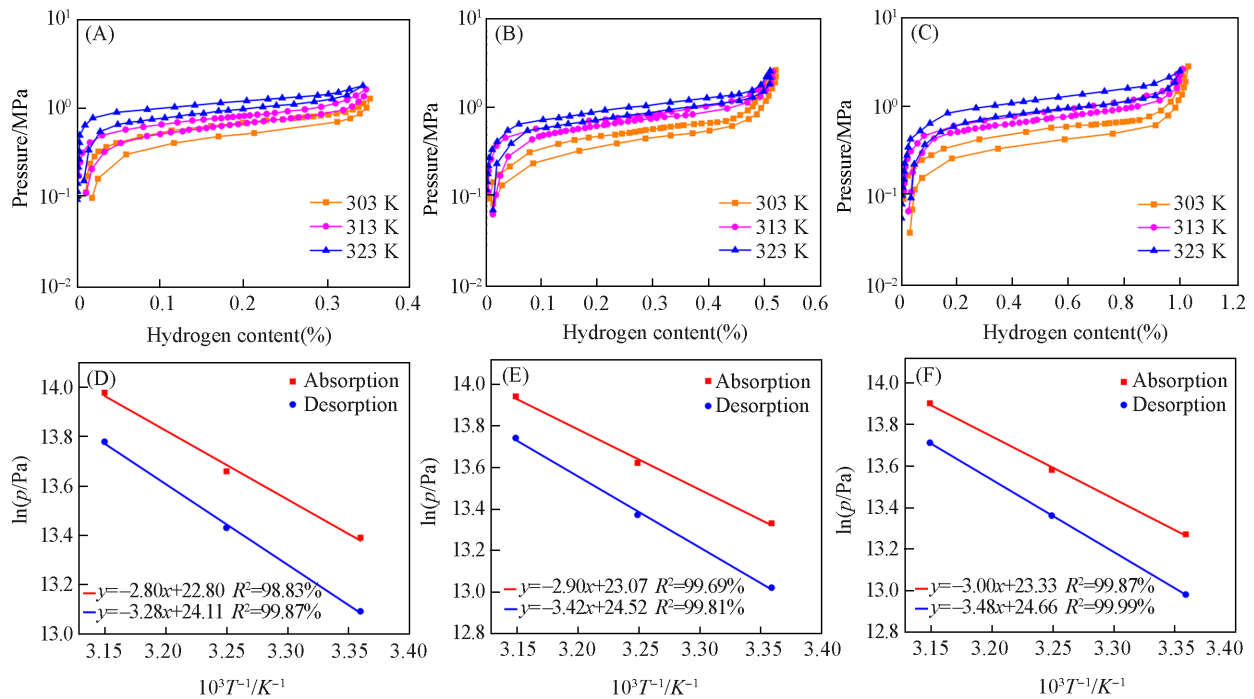


Fig. 5 P-C-T curves(A—C) and van't Hoff curves(D—F) of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) alloys

Table 4 Hydrogen storage properties of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) alloys

HEA	$C_H^{303K}(\%)$	p_a^{303K}/MPa	p_d^{303K}/MPa	S_f	H_f	$\Delta H_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S_a/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_d/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S_d/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
$Mg_{0.20}$	0.35	0.65	0.48	0.60	0.30	-23.28	93.70	27.27	104.60
$Mg_{0.25}$	0.52	0.61	0.44	0.65	0.33	-24.11	95.95	28.44	108.00
$Mg_{0.30}$	1.03	0.58	0.40	0.69	0.37	-24.94	98.11	28.93	109.17

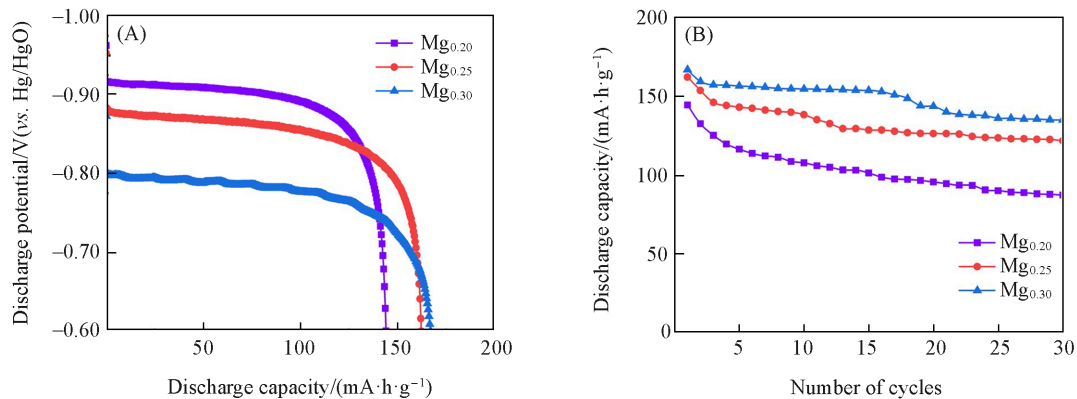


Fig. 6 Discharge(A) and cyclic stability(B) curves of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) alloys at 298 K

见,合金电极的放电平台压与合金的放氢平台压变化趋势一致,均随着合金中的Mg含量增大而下降.储氢合金的放电平台压与合金的放氢热力学相关,合金电极中Mg含量的增加导致合金的放氢焓升高,使得合金氢化物的稳定性增强,因此,在合金电极放电时,其放电平台压随Mg含量的增加而下降.此外,电极表面活性、电解液浓度以及电极内阻对储氢合金电极的放电电压有重要影响^[29].研究表明,由于Mg的抗腐蚀能力低,合金电极中Mg含量增加会加剧其在电解液中的腐蚀和氧化,表面氧化腐蚀层的形成会导致电极表面的活性下降以及极化电阻增加,最终导致放电平台压急剧降低^[30].3个合金样品的放电平台压差距较大,可能与上述因素有关.

图6(B)给出了高熵合金电极在298 K时的放电循环曲线,可见,3种含Mg高熵合金在第一次充放电循环时就已达到最大放电容量,这表明它们无需活化就具有优异的活化性能;随着Mg含量的增加,该系列合金的最大放电容量由144.6 mA·h/g提升至167.0 mA·h/g,同时循环稳定性也得到改善, $x=0.30$ 合金30次放电容量保持率由 $x=0.20$ 的60.4%提升到80.9%。可见合金中Mg含量的增加显著提升了其循环稳定性,原因可能是随Mg含量的提高晶胞体积随之增大,使合金在反复充放电过程中的晶格膨胀相对减小,从而降低了粉化的速度,改善了合金的循环稳定性^[31]。

2.4 Mg的占位对储氢性能的影响机制

图7(A)和(B)分别给出了高熵合金中Mg原子在8a和16d位置占位因子、晶格常数和晶胞体积与Mg含量的关系。可知,Mg原子在8a位置的占位因子保持稳定,在16d位置的占位因子随Mg含量的增加而逐步增大,这表明合金晶格常数、晶胞体积的变化仅与Mg原子在16d位置的占位因子有关。在Laves相合金中氢原子储存于晶胞的四面体间隙内,因此,晶格常数和晶胞体积的增大扩大了四面体间隙,可为氢原子提供更多的储存空间和扩散通道,从而提升了合金的储氢容量。然而,更大的间隙也意味着氢原子在其中会更为稳定,加大了氢的脱附难度,从而引起合金吸放氢平台降低^[32]。利用中子衍射研究Laves相的 $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$ 结构时发现,由于A原子(Ti)过计量,A原子将占据部分B原子(Mn)的点位,使合金中的 $A_2B_2(Ti_2Mn_2)$, $AB_3(TiMn_3)$, $B_4(Mn_4)$ 四面体间隙分别转变为 $A_3B(Ti_3Mn)$, $A_2B_2(Ti_2Mn_2)$, $AB_3(TiMn_3)$ 。这一转变使间隙中的A原子(Ti)的数量增多,增强了间隙对氢的亲合力,从而提高了合金的储氢能力^[13]。

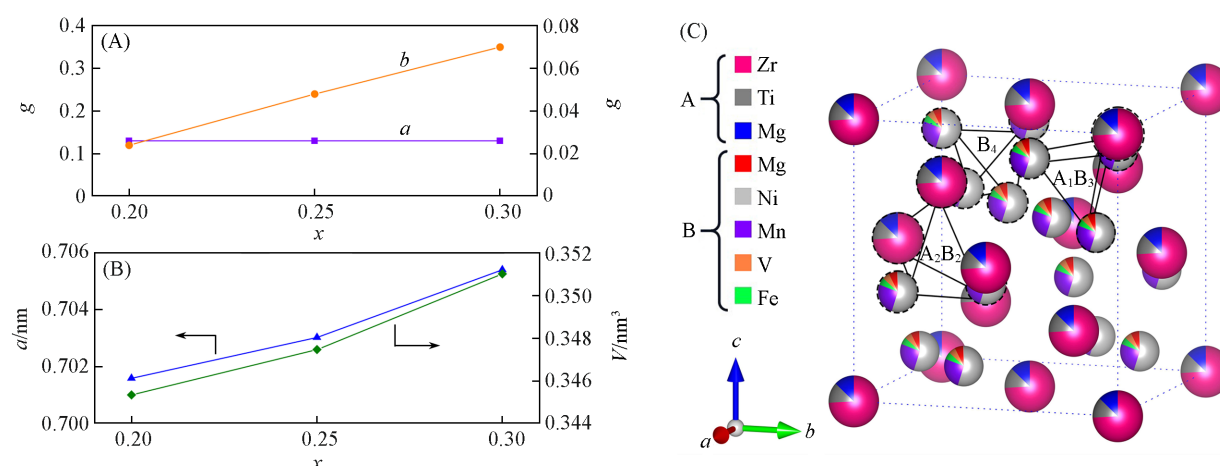


Fig. 7 Mg atom occupation factors at 8a(a) and 16d(b) sites(A), lattice parameters and cell volumes(B) of the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}(x=0.20, 0.25, 0.30)$ alloys vs. Mg content, as well as, crystal structure model of the alloys(C)

在 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}(x=0.20, 0.25, 0.30)$ 高熵合金中,同样存在 A_2B_2 , AB_3 和 B_4 这3种类型的四面体间隙[图7(C)],基于上述研究,随着Mg含量的增加,Mg在16d位置的占位因子逐渐上升,意味着更多Mg原子将参与到四面体转变中,形成更多与氢具有强亲和力的四面体间隙,从而提升合金的储氢容量。此外,由表1可知,Mg含量的增加还伴随着合金电子浓度(e/a)的下降;基于Yin等^[33]的研究,合金电子浓度的降低有效减弱了氢原子进入间隙时受到的排斥力,使得合金能在更低的氢压下实现吸氢,从而进一步解释了随着合金储氢容量的增大,吸放氢平台压下降的原因。

3 结 论

制备了 AB_2 型C15 Laves相 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_xNi_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}(x=0.20, 0.25, 0.30)$ 高熵合金,研究了A原子过计量对储氢性能的影响。结果表明,合金中A原子过计量对其储氢特性有重要影响,随着Mg添加量(x)的增加,合金在303 K的储氢容量由 $x=0.20$ 的0.35%显著提高到 $x=0.30$ 的1.03%;同时x的增加还导致合金的吸放氢平台压的降低、平台斜率与滞后因子的增大,但合金依然具有良好的储氢热

力学性能, 其中, $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ 合金的放氢焓变(ΔH_d)仅为 28.93 kJ/mol. 此外, C15 Laves 相高熵合金无需活化, 展现出较好的电化学储氢性能, 其中 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Mg_{0.30}Ni_{1.20}Mn_{0.56}V_{0.12}Fe_{0.12}$ 合金的放电容量为 167.0 mA·h/g, 30 次充放电循环后容量保持率为 80.9%. 进一步的 Rietveld 全谱拟合结果揭示, Mg 原子在 C15 Laves 相中既占据 A 原子的 8a 位置, 还占据 B 原子的 16d 位置; 随着 Mg 含量的增加, 8a 位置的占位因子基本保持恒定, 而 16d 位置的占位因子增加. Mg 原子的占位特征不仅导致合金晶格和储氢四面体间隙的体积增大, 还促进了更多对氢具有强亲和力的四面体间隙的形成, 从而显著提高了合金的储氢能力.

参 考 文 献

- [1] Xu Y. H., Zhou Y., Li Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *69*, 645—659
- [2] Yang F., Wang J., Zhang Y., Wu Z., Zhang Z., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*(21), 11236—11249
- [3] Ren Z., Zhang X., Huang Z., Hu J., Li Y., Zheng S., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *427*, 1—11
- [4] Nivedhiitha K. S., Beena T., Banapurmath N. R., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *61*, 1259—1273
- [5] Qiao W., Yin D., Zhao S., Ding N., Liang L., Wang C., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *465*, 146—166
- [6] Luo Z., Skrabalak S. E., *ACS Mater. Lett.*, **2024**, *6*(7), 2696—2697
- [7] Shahi R. R., Gupta A. K., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, *48*(56), 21412—21428
- [8] Andrade G., Zepon G., Edalati K., Mohammadi A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, *48*(36), 13555—13565
- [9] Zhu Y. Y., Yang X. S., Xu Z. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *75*, 109553—109564
- [10] Ma J. L., Wang Y., Tao Z. L., Chen J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, *33*(3), 536—540(马建丽, 王艳, 陶占良, 陈军. 高等学校化学学报, **2012**, *33*(3), 536—540)
- [11] Xu Y., Zhou Y., Li Y., Hao Y., Wu P., Ding Z., *Molecules*, **2024**, *29*(11), 2451—2476
- [12] Deng Y., Hu J., Zhao S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *50*, 314—323
- [13] Wang Y., Zhang Y., Chen L. X., *Acta Metall Sin.*, **2006**, *42*(6), 641—646(汪洋, 张琰, 陈立新. 金属学报, **2006**, *42*(6), 641—646)
- [14] Xu S. D., Fang L., Ding X. L., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2016**, *32*(3), 780—786(徐申东, 方亮, 丁晓丽. 物理化学学报, **2016**, *32*(3), 780—786)
- [15] Izumi F., Ikeda T., *Mater. Sci. Forum*, **2000**, *321*, 198—205
- [16] Liu Z., Zhang L., *J. Alloys Compd.*, **2024**, *981*, 173716—173727
- [17] Miracle D. B., Senkov O. N., *Acta Mater.*, **2017**, *122*, 448—511
- [18] Yurchenko N., Stepanov N., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2017**, *33*(1), 17—22
- [19] Zareipour F., Hamed S., Yi H., *J. Alloys Compd.*, **2024**, *986*, 174148—174159
- [20] Young K., Ouchi T., Huang B., Chao B., Fetcenko M. A., Bendersky L. A., *J. Alloys Compd.*, **2010**, *506*(2), 841—848
- [21] Wijayanti I. D., Denys R., Volodin A. A., *J. Alloys Compd.*, **2020**, *828*, 154354—154384
- [22] Edalati P., Floriano R., Mohammadi A., Li Y., Zepon G., Li H. W., *Ser. Mater.*, **2020**, *178*, 387—390
- [23] Zhao L., Luo Y. C., Deng A. Q., Jiang W. T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(9), 1993—2002(赵磊, 罗永春, 邓安强, 姜婉婷. 高等学校化学学报, **2018**, *39*(9), 1993—2002)
- [24] Zhang Q. A., Li K. D., *Mater Trans.*, **2020**, *61*(4), 622—625
- [25] Zhang X., Li B., Wang L., Xiong W., Li J., Zhou S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *51*, 193—201
- [26] Tu B., Wang H., Wang Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*(33), 4952—14960
- [27] Zhu Z. D., Zhu S., Lu H. Q., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*(29), 15159—15169
- [28] Volodin A. A., Denys R. V., Wan C., Wijayanti I. D., Tarasov B. P., Antonov V. E., *J. Alloys Compd.*, **2019**, *793*, 564—575
- [29] Siqi S., Chuying O., Minsheng L., *J. Power Sources*, **2007**, *164*(2), 911—915
- [30] Tian X., Wei W., Duan R., Zheng X., Zhang H., Tegus O., *J. Alloys Compd.*, **2016**, *672*, 104—109.
- [31] Sun Y., Luo Y. C., *Metallic Functional Mater.*, **2023**, *30*(1), 85—96(孙艳, 罗永春. 金属功能材料, **2023**, *30*(1), 85—96)
- [32] Li Z., Yan Y., Huang H., *J. Alloys Compd.*, **2022**, *908*, 164605—164614
- [33] Yin F. H., Chang Y., Si T. Z., Chen J., Li H. W., Li Y. T., Zhang Q. A., *Energy Adv.*, **2023**, *2*(9), 1409—1418

(Ed.: Y, K, S)