

高熵合金储氢材料：核心效应、吸脱氢行为与应用展望

刘婉颖¹, 邱波¹, 李天雷², 张智², 张宗霖⁴, 杨雨彤¹, 田野¹

(1西南石油大学新能源与材料学院, 四川, 成都 610500)

(2西南石油大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 四川, 成都 610500)

(3中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川, 成都 610066)

(4中国石油吉林油田分公司二氧化碳捕集埋存与提高采收率(CCS-EOR)开发公司, 吉林, 松原 138000)

摘要: 氢能作为一种重要能源, 其发展受限于储氢技术的落后。传统储氢材料在储氢容量、吸放氢速度及结构稳定性方面仍有不足。近年来, 高熵合金展现出极具前景的储氢性能, 但其储氢行为复杂, 亟需深入研究。本文探讨了高熵合金的四大核心效应(高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和鸡尾酒效应)与储氢性能的关联, 重点综述储氢动力学与热力学行为, 解析微观机制与性能调控策略, 探索其潜在应用。研究结果表明: ①高熵效应促进单相固溶体形成; 晶格畸变效应扩大间隙空间, 提升储氢容量; 缓慢扩散效应增强材料稳定性; 鸡尾酒效应提升综合性能; ②JMAK、Chou 等动力学模型可解析材料吸脱氢、扩散及相变等关键步骤, 揭示速率控制机制, 量化活化能与扩散系数。③基于 Van't Hoff 方程, 计算吸/脱氢焓变与熵变, 阐明储氢平衡行为。高熵合金储氢材料在车载储氢、核能储氢、镍氢电池负极、航天领域具备应用潜力, 但暂时难以规模化工程应用。最后, 对高熵合金储氢材料的发展前景进行展望, 助推该类材料的研发与应用。

关键词: 高熵合金; 核心效应; 储氢性能; 储氢动力学; 储氢热力学

中图分类号:

文献标识码:

文章编号:

1 引言

能源是人类生存与发展的物质基础, 构建可持续能源体系是实现长远发展的关键。氢气作为一种清洁高效的能源载体, 被视为替代化石燃料的重要选择, 在应对全球能源与环境挑战具有重大战略意义^[1]。

目前, 储氢技术的发展滞后于氢气生产与应用, 是制约氢能发展的瓶颈^{[4][5]}。传统压缩气态储氢与低温液态储氢分别存在安全风险高、能耗大及蒸发损失显著等问题^[6]。固态储氢技术凭借其高能量密度、安全性好和成本相对较低等优势, 展现出巨大的应用前景^[7]。该技术以固体材料为载体, 通过物理吸附(基于范德华力)或化学吸附(形成金属氢化物)实现氢的存储^[8]。作为氢能产业链的关键环节, 固态储氢技术的进步对推动清洁能源转型具有重要意义^[9]。

以金属有机框架(MOFs)、沸石、活性炭和碳纳米管为代表的吸附材料主要是通过物理吸附储氢, 但因吸附力弱且依赖低温高压条件, 其体积储氢密度较低。同时, 结构稳定性与成本问题也限制其工程应用^[10]。传统金属氢化物固态储氢材料虽已得到广泛研究, 却难以兼

顾容量、动力学与循环稳定性。TiFe 基合金作为典型的 AB 型金属间化合物, 虽具有高储氢容量、良好的储氢动力学和低成本等优势, 但其工程应用受限于活化困难、气体杂质敏感及滞后效应明显等问题^[11]。LaNi₅合金室温常压下可快速完成吸放氢, 活化门槛低; 但其循环稳定性较差, 反复吸脱氢易粉化, 且储氢质量分数较低^[12]。MgH₂ 具有较高的体积储氢密度与可逆储氢特性, 但其过高的热力学稳定性与缓慢的反应动力学性能严重阻碍了实际应用; 同时, 材料在循环过程中易发生团聚、相分离及氧化等问题, 进一步劣化储氢性能^{[13][14][15]}。

高熵合金(HEAs)的开发有望突破传统储氢材料在活化难度、容量限制和循环稳定性等方面的局限^[16]。基于高熵合金四大核心效应(高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和鸡尾酒效应), HEAs 创造了高密度、可调的氢吸附位点和扩散通道, 提供较高的可逆氢储存能力, 在无活化情况下具有优异的循环寿命^{[16][18][19]}。

综上所述, 传统储氢材料在储氢容量、吸/脱氢动力学与热力学、材料结构稳定性方面存在诸多不足。因此, 未来研究应积极开发具有突破性性能的新型储氢材料,

收到初稿日期: 2026-; 收到修改稿日期: 2026-

基金项目: 四川省科技计划项目“掺氢天然气管道多因素耦合作用下氢损伤机理研究”(编号: 2026NSFSC0341); 新型油气勘探开发国家科技重大专项“CO₂驱油与封存全流程关键工程工艺技术及装备研究”(编号: 2024ZD1406603); 2025 年四川省大学生创新训练计划项目“掺氢输送多因素耦合下管线钢氢损伤机理研究”(编号: S202510615155)。

作者简介: 刘婉颖, 女, 1983 年生, 副教授, 主要从事材料腐蚀与防护、井筒完整性与安全、纳米材料与纳米技术研究工作。地址: (610500) 四川成都市新都区新都大道 8 号。ORCID: 0009-0004-3001-7898; E-mail: liuwanyingxx@163.com

以进一步优化现有材料的综合性能。本文以高熵合金储氢材料为核心,系统解析了四大核心效应与储氢性能的关联,研究聚焦于吸/脱氢过程的动力学与热力学行为,深入阐明其储氢机制与性能调控原理。文末的总结与展望,旨在为该材料的未来研发提供前瞻性启示。

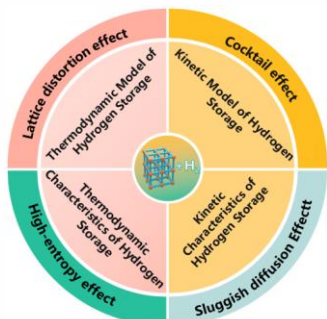


图1 储氢用高熵合金研究焦点

Fig.1 Research focuses of high-entropy alloys for hydrogen storage

2 高熵合金的基本定义

高熵合金又称多主元合金,是一类突破传统“单一基体”设计理念的新型金属材料。经典理论认为,HEAs应由五种或五种以上主要元素构成,且每种元素的原子百分比介于5%~35%之间。在此基础上,还可添加少量(<5%)的次要元素以进一步调控性能^[21]。该定义由Yeh等人^[22]和Cantor等人^[23]于2000年初正式提出,标志该领域诞生。热力学理论认为,上述多主元混合必然导致极高的构型熵。这种独特的组成设计稳定了简单固溶相,并减少了金属间化合物形成的趋势。图2构型熵与主元素数量的关系图,直观划分了低、中、高熵合金^[24]:低熵合金($N \leq 2$, $\Delta S_{\text{mix}} \leq 0.69R$)倾向有序排列;中熵合金为过渡区间;高熵合金($N \geq 5$, $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.61R$),高混合熵是HEAs的特征,会导致无序固溶体的形成,因此HEAs展现出若干独特的结构形态、热力学和电子结构特征,以及一些优异性能(高强度、高耐磨性),同时兼具高温稳定性^[25][26][27]。高熵合金在储氢领域展现出巨大潜力,被视为具有应用前景的储氢材料。目前,高熵合金已成为融合化学、材料科学、冶金工程的新兴跨学科领域^[27]。

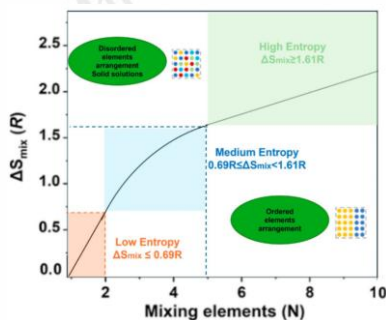


图2 构型熵与主元素数量的关系图^[24]

Fig.2 Relationship between configurational entropy and number of main elements^[27]

3 四大核心效应与储氢性能相关性

高熵合金的储氢性能与高混合熵、晶格畸变、缓慢扩散以及鸡尾酒效应相关,此外,元素选择的多样性促成了多种类型的HEAs,使其在储氢等领域具有显著的应用潜力。本章节将对高熵合金四大核心效应与储氢性能相关性予以系统阐述。

3.1 高熵效应与储氢性能相关性

相较于传统二元、多元合金,高熵合金组态熵显著提升,高熵效应成为调控其组织结构与性能的关键^[28]。依据Gibbs相律,恒压平衡体系下合金理论相数会随主元数量增多而升高,但高混合熵能够提升组元间固溶相容性,抑制端际固溶体与金属间化合物析出;高熵提升原子排布无序度,削弱原子有序化与元素偏析趋势^[29]。结合热力学吉布斯自由能公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 分析其相演化行为^[30]: ΔG 为相变过程吉布斯自由能变, ΔH 代表混合焓, T 为热力学温度, ΔS 为体系混合熵。体系自发生分相、析出金属间化合物的前提是分相后吉布斯自由能降低,即分相过程 $\Delta G < 0$,高熵合金由多种元素随机混排,带来极高的构型熵 ΔS_{mix} ,在高温条件下, $T\Delta S$ 显著增大抵消混合焓,最终整体压低体系总吉布斯自由能,从而抑制了元素偏析、复杂金属间化合物的形核与长大,增强相稳定性。HEAs优先形成FCC、BCC、C14 Laves等简单密排固溶相,这类晶体结构本身具备大量间隙位点,叠加晶格畸变带来的间隙扩容,晶体内部可容纳氢原子的有效空间显著增加,从结构本源提升储氢容量^[31]。同时,高熵构筑的稳定固溶基体,能够弱化氢原子嵌入过程引发的晶格应力,避免局部原子重排、结构粉化等问题,保障氢-金属原子间相互作用持续稳定,优化吸放氢动力学与循环稳定性^[32][33]。

图3展示了BCC、FCC及C14 Laves晶体的原子排布模型,以及氢原子在晶格中可占据的间隙区域。在BCC、FCC型高熵合金晶格中,原子堆积密度较低,四面体间隙与八面体间隙数量多、空间尺寸大,氢可以同时占据金属合金的四面体和八面体位点。高熵带来的晶格畸变进一步放大间隙体积,降低氢原子嵌入的能垒,使氢原子更易进入晶格内部并稳定停留^[34]。

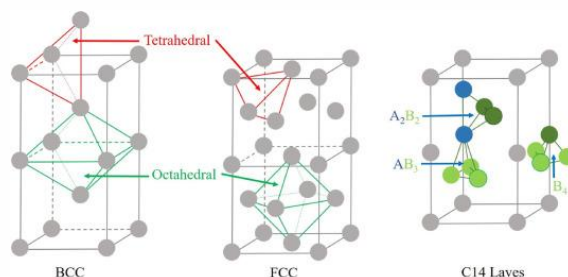


图3 BCC、FCC 和 Laves C14 结构的示意图^[34]Fig.3 Schematic diagrams of BCC, FCC and Laves C14 structures^[34]

3.2 晶格畸变效应与储氢性能相关

高熵合金因多主元混合导致体系熵值升高,引发晶格内部局部拉伸或压缩,从而产生晶格畸变^[35]。从热力学角度,高混合熵驱动多主元无序原子混溶,不同金属原子半径、电负性差异无法通过有序分相释放点阵应力,最终以晶格畸变的形式储存弹性应变能,构成高熵合金区别于传统合金的独特势能场^[36]。从力学角度,材料微观组织与宏观性能由多尺度应力应变场调控,位错、晶界等缺陷运动均由应力驱动。高熵合金剧烈晶格畸变可在原子尺度形成非均匀应变场,催生特殊变形机制,使其力学性能异于传统合金;原子偏离平衡点阵位置会改变体系能量与材料本征特性^[35]。图4为晶格畸变结构示意图^[37],图4(a)、图4(b)展示了在传统固溶体合金中,因溶质原子尺寸差异导致的小幅度晶格膨胀与收缩畸变;图4(c)为高熵合金固溶体系,不同主元原子存在显著的原子半径、电负性及外层电子排布差异,各类原子在替换占据晶格平衡位置时,部分大半径原子会挤压近邻晶格,使周边原子键被拉伸,小半径原子则造成局部点阵空位与结构凹陷,使基体原子偏离初始平衡配位位置,引发原子键长伸缩、局部配位数改变,打破晶体内部原子排布的周期性与对称性,这也是高熵合金晶格畸变产生的微观本质。图4(d)所示的两种晶格畸变形式,对储氢性能的影响各有侧重:体积变化畸变主要影响储氢容量,而形状变化畸变则主要调控氢原子的扩散动力学,二者共同决定了材料的储氢性能表现。

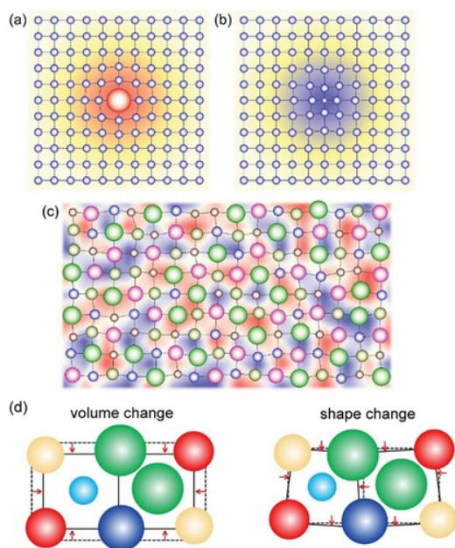


图4 晶格畸变结构示意图: (a) 传统固溶体合金中溶质原子大于溶剂原子的局部扭曲晶格示意图; (b) 传统固溶合金中溶质原子小于溶剂原子; (c) 高熵合金 (d) 多组分合金系统中晶格发生体积变化和形状变化示意图^[37]

Fig.4 Schematic diagrams of lattice distortion structures. (a) Local

distorted lattice when solute atoms are larger than solvent atoms in conventional solid solution alloys; (b) Conventional solid solution alloys with solute atoms smaller than solvent atoms; (c) High-entropy alloy; (d)

Schematic diagram of volume and shape changes of lattice in multi-component alloy systems^[37]

晶格畸变与储氢性能并非单纯的线性正相关关系,畸变程度存在阈值。晶格畸变程度需维持适度:若晶格畸变过小,则难以有效增加氢原子存储间隙空间;若畸变过大,则可能导致间隙位点坍塌或扩散通道受阻,反而降低氢原子的存储容量^{[38][39]}。例如, Wen 等人^[40]用 Zr 元素掺杂 $\text{Ti}_{35-x}\text{V}_{25}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_x$ HEAs, 发现当掺杂 Zr 含量 $< 8 \text{ at.}\%$ 时, Zr 替代 Ti 产生晶格畸变, 提高 HEAs 的氢吸收和脱附性能; 当 Zr 含量为 $8 \text{ at.}\%$ 时, 晶格畸变程度过度导致氢的吸收率降低。因此, 晶格畸变对储氢性能的提升作用存在限度, 需把控畸变程度以获得最优储氢效果。

众多研究^{[41][42][43][44]}表明, 适当塑性变形与元素掺杂可引入晶格畸变及晶体缺陷, 既能增加氢原子储存位点与扩散通道, 提升合金吸放氢动力学性能与储氢容量, 促进金属氢化物生成。晶格畸变还可优化四面体与八面体间隙结构, 提升储氢容量^[45]。此外, 局部晶格畸变也可能导致原子扩散迟缓, 从而促进 HEAs 的热力学稳定性^[46]。

3.3 缓慢扩散效应与储氢性能相关性

由于 HEAs 中元素的随机分布, 导致原子扩散速率显著变慢, 抑制体系扩散过程。缓慢扩散效应可由两种角度进行解释。从能量角度考虑, 在高熵合金中, 原子主要通过空位扩散^[47], 由于严重的晶格畸变, 高熵合金中不同晶格位置势能波动显著, 低势能点阵列难以形成有效的原子扩散通道, 导致原子扩散活化能升高, 扩散速率缓慢^{[48][49]}。图5为不同合金体系中氢原子扩散的势能曲线示意图, HEAs 中原子扩散时经历的晶格势能波动显著大于传统合金。势能波动越大, 原子扩散越困难。由于原子倾向于占据能量最低的位置, 晶格势能较低的位点会成为“原子陷阱”, 导致迁移能垒与扩散活化能升高, 这是其扩散行为不同于传统合金的微观根源^[30]。此外, 随着高熵合金的元素数量的增加, 缓慢扩散效应更加显著^[50]。从合金制造工艺角度考虑, 一些研究发现缓慢扩散效应主要由凝固过程中纳米晶体和非晶结构形成引起^{[51][52]}。

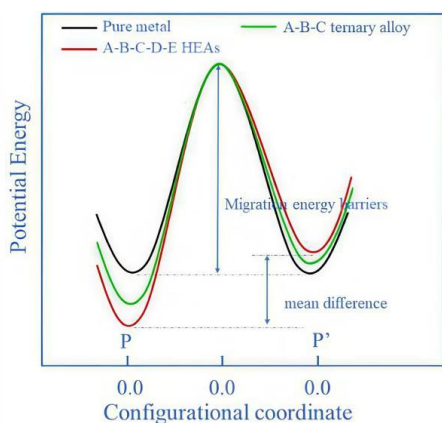


图5 不同合金原子迁移过程中晶格势能以及P点与P'点平均能量差值的变化示意图^[30]

Fig.5 Schematic diagram of lattice potential energy during atomic migration of different alloys and the variation of average energy difference between point P and point P'^[30]

需要说明的是,晶格势能波动形成的氢原子陷阱仅会提升晶粒内部氢的体扩散能垒,阻碍氢在晶内的迁移^{[48][49]};但缓慢扩散效应可提升合金热稳定性^[53],抑制晶粒粗化^[54],促进纳米晶生成^[55],显著提升晶界占比^[54]。晶界区域原子排布无序、势能起伏平缓,难以形成稳定氢俘获位点,是氢原子快速运输的高效通道^[56]。综合来看,密度晶界带来的扩散增益可抵消晶格内部氢陷阱造成的扩散阻力,使得高熵合金储氢性能得到改善。

3.4 鸡尾酒效应与储氢性能相关性

HEAs 的元素相互作用会产生鸡尾酒效应,该概念由 Ranganathan 于 2003 年提出^[57],指多主元体系依靠元素协同作用,展现出单一组元不具备的特殊性能,并非各组元性能的简单叠加。该效应可调控合金成分与微观结构,使高熵合金固溶相性能优于传统合金^[58]。

与前三种效应不同,目前对于鸡尾酒效应理论或实验性的深入探究较少。但已有研究证明鸡尾酒效应有助于合金性能提升,如机械强度、耐腐蚀性和储氢性能等^{[59][60]}。如图6展示了向 CoCrCuNiAl_x 高熵合金中逐步添加 Al 会引发物相转变:初始为 FCC 相,随后转变为 FCC/BCC 混合相,最终形成 BCC 相^[61]。BCC 相被认为是有利于储氢相^[31]。相应地,该系列高熵合金的硬度显著提升。图7展示了 Al 含量对无铜 CoCrFeNiAl_x 高熵合金硬度的影响,FCC 相硬度保持相对稳定,而 BCC 相硬度有所下降^[62]。对比分析表明,CoCrFeNiAl_x 合金中面心立方+体心立方双相区的范围远窄于含 Cu 的同类合金,说明 Cu 具备稳定面心立方相的作用。这表明多元元素间的协同交互作用是鸡尾酒效应的核心,通过调整元素种类与元素配比,可同步调控高熵合金的物相结构与储氢及力学性能。

类似的研究如 Tong 等人^[63]对 Al_xCoCrCuFeNi(x=0

到 0.3)系统进行探究发现,随着铝含量的提升,铝与其他组分之间的协同作用促进稳定 BCC 相形成,并且增强了合金的强度。在储氢应用领域,诸多研究证实了鸡尾酒效应对储氢性能的积极作用^{[64][65][66][67][68]}:具备单相 BCC 晶体结构、双相复合组织的高熵合金,以及高熵合金基催化剂,均可借助多元素协同作用优化氢吸附-脱附动力学特性,有效提升高熵合金储氢容量与储氢循环稳定性。这些性能变化源于元素掺杂替换引发的高熵合金鸡尾酒效应。

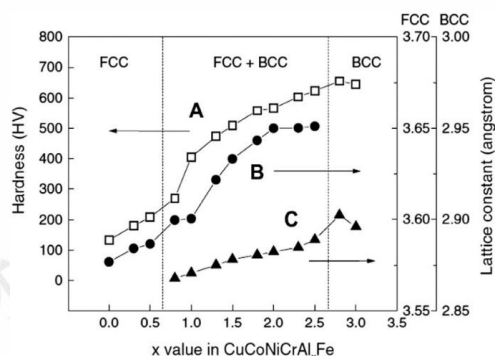


图6 不同 x 值 CuCoNiCrAl_xFe 合金体系的硬度与晶格常数:
(A)CuCoNiCrAl_xFe 合金的硬度;(B)面心立方(FCC)相的晶格常数;(C)体心立方(BCC)相的晶格常数^[61]

Fig.6 Hardness and lattice constants of CuCoNiCrAl_xFe alloys with different x values: (A) Hardness of CuCoNiCrAl_xFe alloys; (B) Lattice constant of face-centered cubic (FCC) phase; (C) Lattice constant of body-centered cubic (BCC) phase^[61]

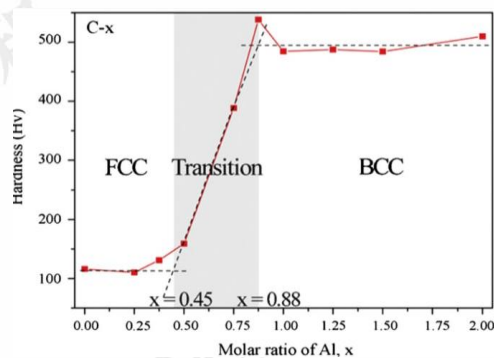


图7 不同 x 值下 CoNiCrAl_xFe 合金体系的硬度^[62]

Fig.7 Hardness of CoNiCrAl_xFe alloys with different x values^[62]

3.5 四大核心效应协同调控储氢性能

前文单独论述四大效应与储氢性能的关联,但四者并非独立存在,而是在高熵合金中协同调控储氢性能。

高熵效应是晶格畸变产生的热力学前提,晶格畸变则是多主元高熵无序固溶的微观结果,二者协同调控晶格储氢容量。若无高熵效应,原子尺寸差难以诱发显著晶格畸变,无法带来储氢容量提升^[38]。微观上,Ti、Zr、V、Nb、Cr、Fe 等尺寸各异原子随机占位,大原子挤压、小原子凹陷形成全域均匀晶格畸变;畸变产生的点阵内

能增量,可通过高混合熵补偿,保障单相固溶体稳定存在^[37]。高混合熵带来原子无序排布,增加晶格畸变程度,点阵各处势能剧烈起伏,难以形成连续低能空位迁移通道;原子跃迁需反复跨越高低势能壁垒,低势能点位形成“原子陷阱”,提升原子扩散活化能,导致氢在晶格中的扩散收到抑制,即缓慢扩散效应^{[48][49]}。高熵效应稳定的单相基体为氢化反应提供稳定结构前提;适度晶格畸变可拓宽晶格间隙、缓冲氢原子反复嵌入与脱出引发的晶格胀缩应力,弱化氢化物相变过程中的结构畸变与应力集中,有效抑制氢致粉化、相分离与晶格开裂^{[31][32][33]};在此结构基础上,缓慢扩散效应可延缓晶界迁移与晶粒生长,促进纳米晶形成并增加晶界密度^{[54][55]},在一定程度上改善储氢性能。

高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应由元素数量、原子尺寸差、混合熵决定;而鸡尾酒效应是多元素协同耦合效应,可通过成分设计调控前三类效应的强弱程度,实现储氢性能定向优化。例如,通过元素掺杂调整原子间结合作用,调控晶格畸变程度,以优化平衡储氢容量与氢扩散速率^[40];通过多主元协同作用,带来晶格畸变与缓慢扩散,阻碍位错运动产生显著的固溶强化效应,有利于提升合金强度和储氢循环稳定性^[69];通过合理调控元素配比,借助元素间的协同作用促进储氢相的稳定,改善储氢性能^[63]。

综上,高熵合金的四大核心效应通过调控晶格间隙尺寸、结构稳定性与扩散行为,显著提升间隙固溶储氢能力。值得注意的是,当氢浓度进一步升高时,间隙固溶趋于饱和并发生相变,最终形成稳定的高熵金属氢化物^[70]。下一章节将基于金属氢化物动力学与热力学模型及特性进行阐述。

4 高熵合金吸/脱氢行为研究

高熵合金的四大核心效应可有效调控晶格间隙与氢扩散,具备优异固溶储氢能力;氢浓度饱和后发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变,形成高熵金属氢化物。因此,高熵合金储氢性能由相变行为、动力学速率与热力学稳定性共同决定。高熵合金作为一类新兴的储氢材料,因其独特的四大核心效应展现出优异的储氢性能。现有研究主要集中于高熵合金储氢容量的评估,其储氢过程中热力学与动力学模型及特性尚未得到系统研究。基于此,本章旨在对高熵合金储氢动力学和热力学模型及其相关特性予以系统阐述。

4.1 高熵合金吸/脱氢动力学模型

高熵合金的氢化与脱氢过程,包含物理吸附、化学吸附、氢扩散、相变成核生长等一系列微观步骤,其反应机理与传统金属氢化物储氢合金基本一致,可沿用现

有经典动力学模型开展分析^{[71][72]}。目前 Jander^[73]、Ginstling-Brounshtein^[74]、Chou^[75]、JMAK^[74]及其改进模型 NI-JMAK^[74]均被广泛用于解析高熵合金吸脱氢行为。借助上述模型可判定反应速率控制步骤、计算氢扩散系数与表观活化能,以此揭示成分、微观结构对高熵合金储氢动力学的影响规律。

上述主流动力学模型的核心表达式、适用范围汇总于表 1。其中 Jander、G-B 模型多用于描述氢原子扩散控制过程;Chou 模型可综合考量温度与氢压的影响;JMAK 及改进型 NI-JMAK 模型则主要用于表征 α/β 相的成核与生长相变过程,更适配高熵合金储氢相变行为研究。

表 1 高熵合金吸脱氢动力学模型及适用场景

Table 1 Kinetic models for hydrogen absorption-desorption of high-entropy alloys and application conditions

模型名称	核心表达式	适用场景
Jander 模型	$\left[1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{d}}\right]^2 = kt$	吸脱氢初期、颗粒体积变化小的扩散控制过程
Ginstling-Brounshtein 模型	$1 - \frac{2}{3}\varepsilon - (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} = kt$	球体颗粒、界面面积动态变化的扩散控制反应
Chou 模型	$1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{d}} = \frac{k_{\text{int0}}}{r_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) k_p \left(P^{\frac{1}{2}} - P_{\text{eq}}^{\frac{1}{2}}\right) t$ $= k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \left(P^{\frac{1}{2}} - P_{\text{eq}}^{\frac{1}{2}}\right) t$	恒温恒压吸氢动力学拟合
JMAK 模型	$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$	恒温条件下固相相变、新相成核与生长过程
NI-JMAK 模型	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$	考虑温度依赖性的相变动力学分析

符号说明: ε 为反应分数; ξ 为反应转化率; α 为反应程度; K 为速率常数; K_{int0} 为界面反应前置常数; n 为 Avrami 指数; t 为反应时间; d 为颗粒维度; r_0 为初始颗粒半径; T 为温度; P 、 P_{eq} 分别为实际氢压与平衡氢压; ΔE_a 、 Q 为活化能; R 为气体常数。

4.2 高熵合金吸/脱氢动力学特性

高熵合金的吸/脱氢动力学特性是决定其储氢应用可行性的核心因素。当前,该特性的实验表征主要基于吸/脱氢速率、活化能及氢扩散系数等关键参数的测定。为系统评估其动力学行为,常采用达到最大储氢容量90%所需的时间($t_{0.9}$)作为量化指标。此外,PCT曲线中吸/脱氢平台压差(滞后系数)能反映材料的循环稳定性,而最大储氢量和平台斜率则影响储氢密度及吸放氢速率,从而对储氢系统的体积与重量设计起关键作用。

Kao 等人^[76]发现 $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ 合金的氢吸收率受间隙位大小影响。25 °C时,Ti 含量 x 在 0.5 至 2 之间时, $t_{0.9}$ 值逐渐减小, $x=2.5$ 时增大, $x>3$ 时因氧化物形成而降低吸收率;V 对晶格影响小,未改变 $t_{0.9}$ 值;Zr 原子半径大,形成较小的晶格间隙,在所研究范围内 $t_{0.9}$ 随 z 增加而减小。Zhang 等人^[77]制备的 $\text{Ti}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Hf}_{0.20}\text{Nb}_{0.40}$ 吸氢动力学优异,50 秒内氢化率达 94.4%,优于传统合金^{[76][77]},但氢化速度随温度升高而降低。该过程自发进行,经历 $\text{BCC} \rightarrow \text{BCT} \rightarrow \text{FCC}$ 相变,相变激活能低,有利于减弱速率控制步骤。

Park 等^[78]采用 FeV 改性 TiZrNbVCr 系高熵合金,如图 8 所示,所得合金室温下可自发吸氢,储氢容量 1.73 wt%。氢化后合金相结构重构,其中 FCC 相是主要储氢相,BCC 相几乎不吸氢;FCC 相表面富 Cr 氧化层能够有效增强氢反应活性。

Zhang 等人^[79]通过压力-组成-温度(PCT)曲线对 TiZrNbTa 合金的储氢性能进行表征。如图 9 所示,在 293K 时合金具有快速的吸氢动力学,60 秒内即可达到

最大容量。随着温度从 293K 升高到 533K,吸氢速度变快,20 秒内即可达到最大容量。该 HEA 的吸氢能力随循环次数由于氢原子占据位点的限制,Laves 相高熵合金的增加而缓慢下降,10 次循环后仍保持 86%的容量。储氢容量通常被限制在约 2 wt%以内,其氢与金属原子比(H/M)接近^[80]。

Cheng 等人^[81]设计了三种单 BCC 相合金($\text{Ti}_4\text{V}_3\text{NbCr}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{V}_3\text{Nb}_2\text{Cr}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{V}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_2$)。如图 10(a)、(b)所示,上述合金达到 90%氢反应分数所需时间约为 110 秒;其中, $\text{Ti}_4\text{V}_3\text{NbCr}_2$ 合金的储氢容量达到 3.7 wt%,优于此前报道的多数高熵合金体系。

Cheng 等人^{[81][82][83]}进一步在 Ti-V-Nb-Cr 体系中引入 Mn、Fe、Ni、Mo 等过渡金属元素。如图 10(c-e)所示,上述元素的添加诱导 Laves 相析出,随着 Laves 相含量的增加,氢脱附通道得以增多,氢化物的热稳定性降低、更易分解释氢。这一机制为 BCC 合金在室温下实现可逆氢脱附提供新的设计思路。

上述研究涉及的高熵合金均以 Ti、Zr、Nb、V、Cr 等金属为核心组分,晶体结构以 BCC、FCC 相或 Laves 相为主;储氢动力学均高度依赖成分调控与晶格间隙尺寸,可通过元素配比优化氢扩散速率与 $t_{0.9}$ 等指标;温度显著影响吸氢速率,升温普遍加快氢扩散、降低反应能垒;氢化过程普遍伴随相变,成分微调与微观结构调控是改善储氢动力学、提升可逆性能与循环稳定性的核心途径。

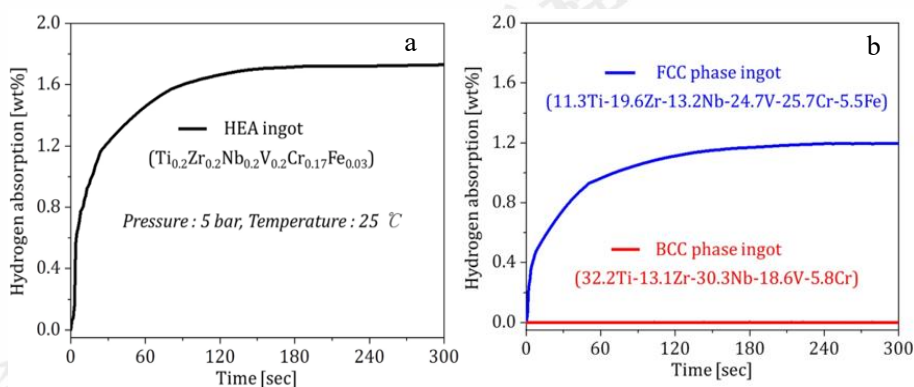
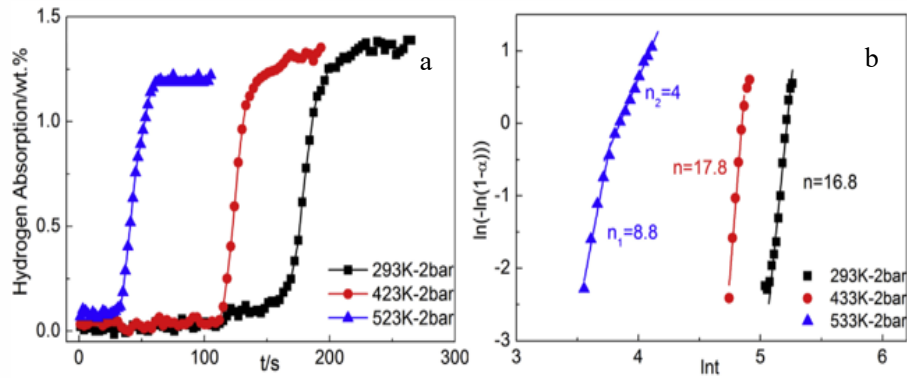
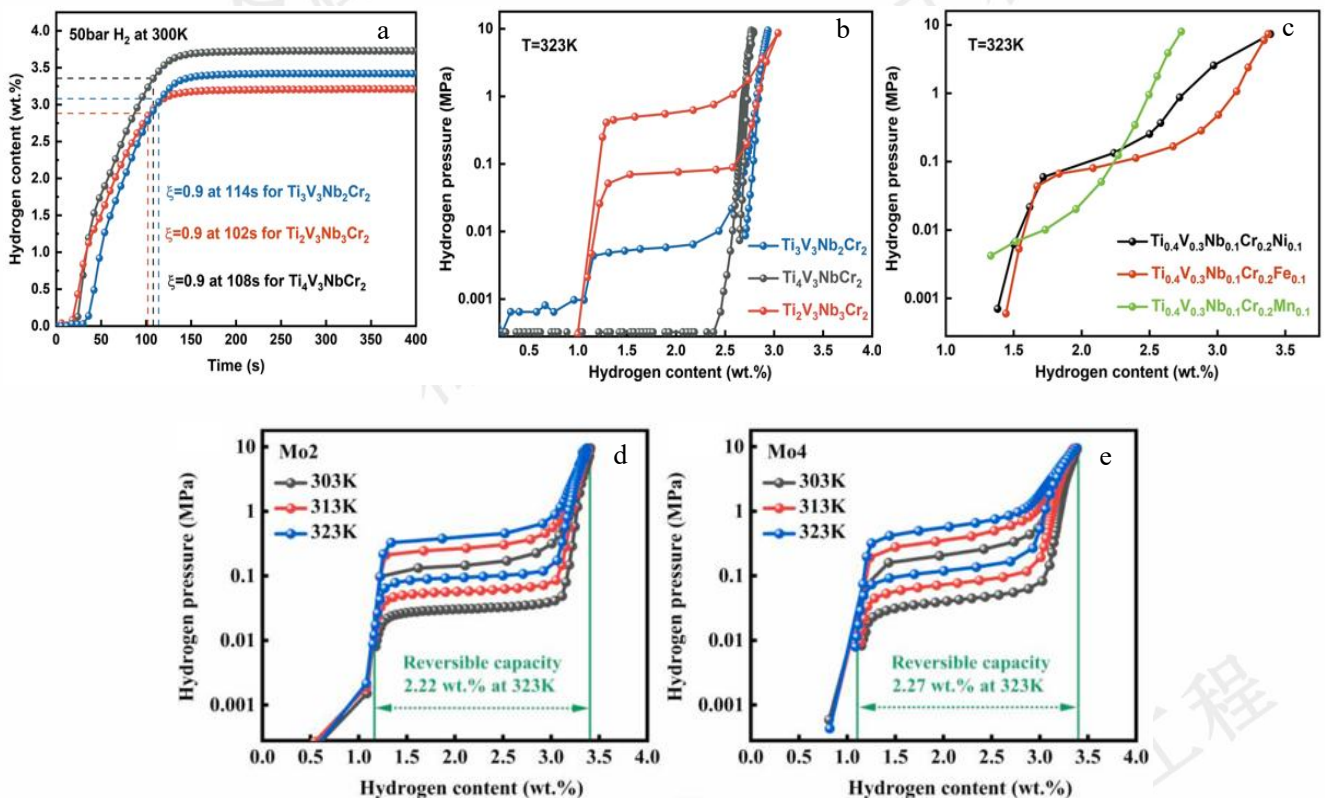


图 8 (a) $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{0.03}$ 吸氢动力学; (b) BCC 相锭(32.2Ti-13.1Zr-30.3Nb-18.6V-5.8Cr)和 FCC 相锭(11.3Ti-19.6Zr-13.2Nb-24.7V-25.7Cr-5.5Fe) 吸氢动力学曲线^[78]

Fig. 8 (a) Hydrogen absorption kinetics of $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{0.03}$; (b) Hydrogen absorption kinetic curves of BCC phase ingot (32.2Ti-13.1Zr-30.3Nb-18.6V-5.8Cr) and FCC phase ingot (11.3Ti-19.6Zr-13.2Nb-24.7V-25.7Cr-5.5Fe)^[78]

图9 (a) TiZrNbTa 合金在不同温度下的吸氢动力学和 (b) 机理函数拟合^[79]Fig. 9 (a) Hydrogen absorption kinetics of TiZrNbTa alloy at different temperatures; (b) Fitting of mechanism functions^[79]图10 (a) Ti-V-Nb-Cr 系 HEAs 在 50 bar、300K 下氢吸附动力学, 323 K 下, (b) Ti-V-Nb-Cr 系 HEAs 和 (c) Ti₄V₃NbCr₂M (M = Mn, Fe, Ni) 第 1 次循环吸氢/脱附后 PCT 曲线^{[81][82]}; (d) (e) 不同温度下, 不同 Mo 含量 TiVNbCrMo 的 PCT 曲线^[83]Fig. 10 (a) Hydrogen absorption kinetics of Ti-V-Nb-Cr based HEAs at 50 bar and 300 K; (b) PCT of Ti-V-Nb-Cr based HEAs after the first hydrogen absorption/desorption cycle at 323 K; (c) PCT of Ti₄V₃NbCr₂M (M = Mn, Fe, Ni) after the first hydrogen absorption/desorption cycle^{[81][82]}; (d)(e) PCT curves of TiVNbCrMo with different Mo contents at different temperatures^[83]

4.3 高熵合金吸/脱氢热力学模型

Van't Hoff 热力学关系方程是研究储氢材料热力学特性的重要工具。通过 Van't Hoff 方程, 可分析储氢材料在不同温度和压力条件下的氢化和脱氢反应, 定量评估其热力学变化。

由于固体储氢合金和氢化物的活度 a 大约接近 1。在平衡状态下 ($\Delta G=0$), 则 Van't Hoff 关系可以表示为:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

其中, K 是化学平衡常数, T 是温度, R 气体常数, ΔH 是反应焓变。

在金属氢化物的相变过程中, Van't Hoff 关系可用来研究氢气与金属氢化物之间的反应。考虑将氢气添加到 α 金属氢化物相(MH α)形成 β 金属氢化物相(MH β):

$$\ln\left(\frac{c^\beta}{c^\alpha}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

其中 c^β , c^α 和分别表示为平衡状态下 α 相和 β 相的原子(或摩尔)氢金属比; ΔH 是相变过程中的焓变, 表示从 α 相到 β 相的相变过程中系统吸收或释放的热量; ΔS 是相变过程中的熵变, 表示系统无序程度的变化; R 是气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; T 是绝对温度, 单位为开尔文 (K)。H₂ 的平衡压力取决于反应的温度、焓变和熵变。

4.4 高熵合金吸/脱氢热力学特性

高熵合金的储氢表现与结构稳定性主要取决于吸脱氢热力学行为。通过 $1/RT\ln(K)$ 线性拟合, 可精准获取反应焓变与熵变等核心参数; 该类参数不仅能够表征合金与氢气的作用强度、明确储氢反应的温压适用范围, 还可深入揭示储氢反应机理, 为材料储氢性能评价提供支撑。

Dewangan 等人^[84]通过 Sievert 装置测试了 AlCrFeMnNiW 高熵合金的储氢性能, 最大储氢量为 0.615 wt%。如图 11 (a) 所示, 在 5、10 和 15 K/min 的升温速率下, 脱氢起始温度分别为 60 °C、85 °C 和 98.2 °C。在 5 K/min 条件下, 合金因氢气释放出现明显质量下降, 但当温度升至 300 °C 时, 因铝氧化导致质量回升。10 K/min 下未观察到明显解吸现象, 15 K/min 时虽呈现类似 5 K/min 的质量减少趋势, 但幅度较小。通过 $1/RT\ln(K)$ (图 11 (b)) 分析得出, 氢脱附活化能为 -8.161 kJ/mol, 焓变为 -2.645 kJ/mol, 熵变为 1.793 J/mol·K。

Cardoso^[85]等人通过热分析研究了 MgAlTiFeNi 高熵

合金在氩气和氢气氛围下的高能球磨效果。结果显示, 在氩气下球磨形成 BCC 结构, 在氢气压下球磨形成 BCC、FCC 和 Mg₂FeH₆ 混合结构。通过反应球磨 (RM) 处理的合金初始氢存储容量为 0.87 wt%, 第二次吸收后达 0.94 wt%, 且氢吸收释放动力学优于商用 MgH₂, 解吸温度低 100 °C。电解放电氢含量与气体解吸一致。通过机械合金化 (MA) 处理的合金氢存储容量较低, 可能因它在碱性溶液中不稳定, 表面形成氢氧化物层导致。

Strozi 等人^[86]通过热分析研究 Mg-V-Al-Cr-Ni 系统合金, 图 12 呈现了 7 种组分合金的 TGA、DSC 及 QMS 测试曲线发现三元 MgVAl 合金在 356 °C 有最高氢解吸能力 (1.35 wt%), 含有 MgH₂ 相。三元 MgVCr 和 MgVNi 合金分别在 362 °C 和 200 °C 出现氢解吸现象, 后者与 Mg₂NiH₄ 解吸相关。四元合金 MgVAlCr、MgVAlNi 和 MgVCrNi 在 372 °C、356 °C 和 378 °C 出现氢解吸峰。五元单相合金 MgVAlCrNi 在 377 °C 解吸, 但储氢能力仅为 0.30 wt%, 显示其 BCC 相储氢能力有限。在三元和四元体系中, 第二相形成与 MgH₂ 和 Mg₂NiH₄ 相关。

Strozi 等人^[86]为探索更高储氢容量, 在氢压下合成了 Mg₂₈V₂₈Al₁₉Cr₁₉Ni₆ 和 Mg₂₆V₃₁Al₃₁Cr₆Ni₆ 合金。两者均包含 BCC 固溶体及 MgH₂ 等次生相, 但储氢能力仍然较低。该系列合金的低氢亲和力与元素氢溶解焓有关: 在 Mg-V-Al-Cr-Ni 体系中, 除 V 为负值外, 多数元素的氢溶解焓均为正值, 即使增加 Mg 和 V 的含量, 储氢性能也无显著提升, Mg 虽是强氢化物形成元素, 但其氢溶解焓为正。平均氢溶解焓是设计轻质含镁高熵合金储氢材料必须考虑的关键参数。

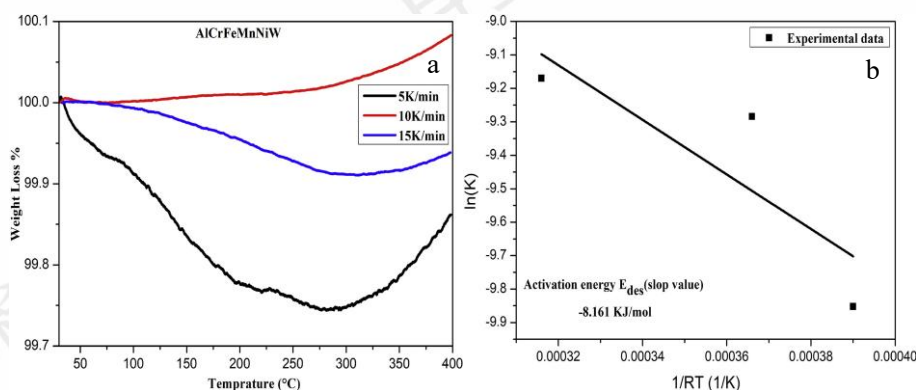


图 11 AlCrFeMnNiW HEA 的解吸动力学曲线 (b) $1/RT$ 与 $\ln(K)$ 线性关系^[84]

Fig. 11 (a) Hydrogen desorption kinetic curves of AlCrFeMnNiW HEA; (b) Linear relationship between $1/RT$ and $\ln(K)$ ^[84]

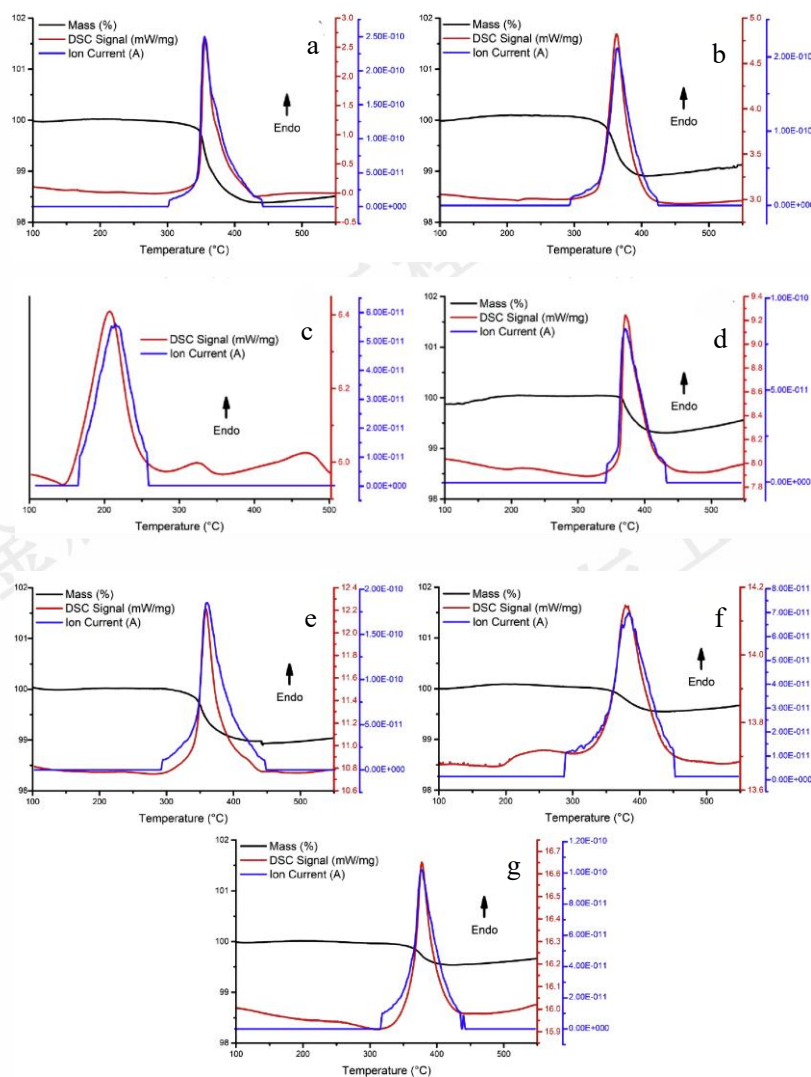


图 12 (a) MgVAl、(b) MgVCr、(c) MgVNi、(d) MgVAlCr、(e) MgVAlNi、(f) MgVCrNi 和 (g) MgVAlCrNi 合金的 TGA、DSC 和 QMS 曲线^[86]

Fig. 12 TGA, DSC and QMS curves of (a) MgVAl, (b) MgVCr, (c) MgVNi, (d) MgVAlCr, (e) MgVAlNi, (f) MgVCrNi and (g) MgVAlCrNi alloys

Wang 等人^[87]合成 CrFeCoNi 和 CrMnFeCoNi 高熵合金用于催化 MgH_2 储氢材料。通过 PCT 曲线评估氢化物及其与 10 wt% HEA-3 和 10 wt% HEA-4 复合物的热力学行为,测试结果如图 13 所示。图 1(a)~(c)分别为纯 MgH_2 、 MgH_2 +10 wt% HEA-3、 MgH_2 +10 wt% HEA-4 的

PCT 曲线,未添加催化剂的氢化物在 325 °C 至 400 °C 的平衡压力分别为 2.25 至 15.53 bar。加入 HEA-3 和 HEA-4 后,这些复合物在相同温度下的平衡压力降低。根据 Van't Hoff 方程计算(图 13 (d)~(f)),脱氢焓分别从 81.3 降至 79.3 和 78.2 kJ/mol。这表明 HEA 催化剂略微增加了氢平衡压力,并降低了氢化物的脱氢焓。

b

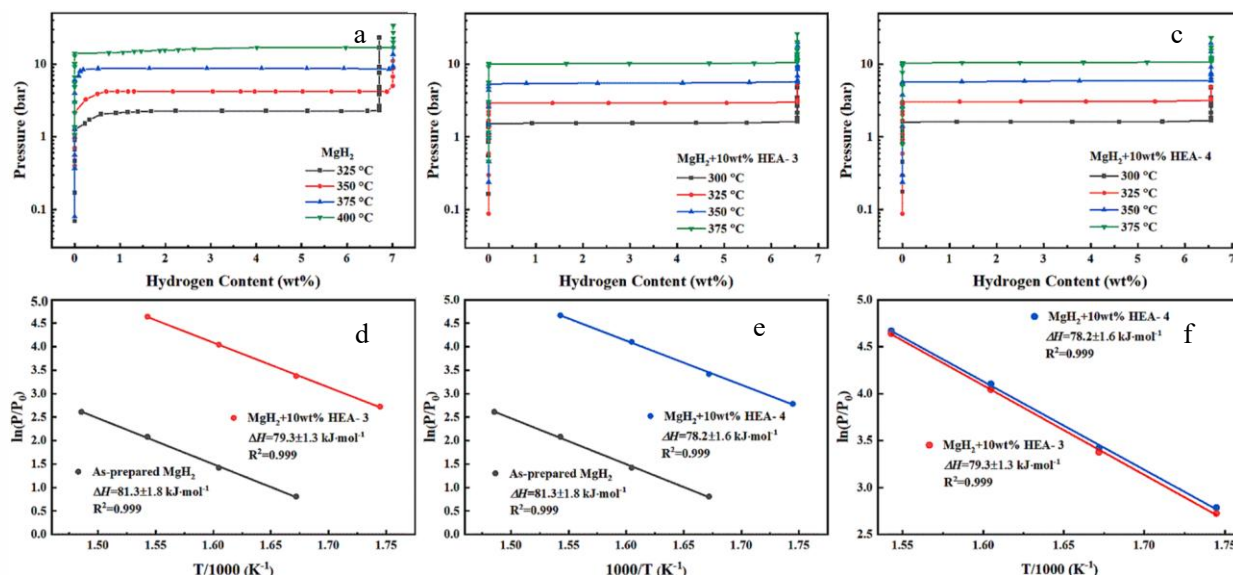


图 13 MgH_2 (a)、 $\text{MgH}_2+10\text{wt}\%\text{HEA-3}$ (b)和 $\text{MgH}_2+10\text{wt}\%\text{HEA-4}$ (c)的 PCT 曲线, 对应的 Van't Hoff 图(d、e、f) [87]

Fig. 13 PCT curves of (a) MgH_2 , (b) $\text{MgH}_2+10\text{ wt}\% \text{ HEA-3}$ and (c) $\text{MgH}_2+10\text{ wt}\% \text{ HEA-4}$, and corresponding Van't Hoff plots (d, e, f) [87]

综上, 高熵合金的储氢热力学行为受成分、结构、工艺协同调控, $1/RT-\ln(K)$ 与 Van't Hoff 方程为其性能解析提供了定量依据。通过多相结构设计、元素溶解焓调控及催化复合改性, 可有效优化 HEAs 储氢热力学特性, 为开发高容量、低脱氢温度、高稳定性的新型储氢材料提供理论指导与技术路径。

4.5 高熵合金吸/脱氢动力学与热力学的关联

高熵合金的吸脱氢行为由热力学、动力学两大特性协同控制。热力学决定储氢反应能否自发发生, 动力学表征反应进行的快慢 [88]。一般来说, 吸氢是放热反应、放氢是吸热反应, 依据吉布斯自由能公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 温度通过控制 $T\Delta S$ 项调控反应自发趋势, 进而影响反应速率 [30]。脱氢是吸热熵增过程, 固态晶格内氢原子转化为气体分子, ΔS 为正值, 升温使 ΔG 值变为负值, 放氢速率上升; 吸氢为放热熵减过程; 气体分子转化为固态晶格内氢原子, ΔS 为负值, 低温下 ΔG 为负、反应驱动力充足, 吸氢速率更快, 升温则会削弱氢化自发趋势, 减慢吸氢进程。氢化物生成焓 (ΔH) 也是影响动力学的关键参数 [89], 若焓变绝对值过大, 氢化物过于稳定, 脱氢能垒高、放氢缓慢; 焓变绝对值过小, 氢结合作用弱, 储氢稳定性差、循环可逆性下降; 工程实用储氢材料的氢化物生成焓理想区间为 $-20 \sim -40$ kJ/mol, 可兼顾适宜的氢化物稳定性与高效吸脱氢速率。

除热力学参数外, 高熵合金自身晶体与微观结构同样调控吸脱氢动力学。晶体构型层面, BCC 型高熵合金拥有尺寸更大的晶格间隙, 相较 FCC、HCP 结构更利于氢原子快速扩散 [90]; 晶粒细化、晶格缺陷以及 BCC+Laves 双相复合结构, 能够大量构建氢扩散通道与氢捕获位点, 进一步加快吸脱氢进程 [91]。相界面是影响

氢化活化难易程度的关键微观特征 [92]: 当合金具备充足非共格相界面时, 无需前置活化处理即可实现快速吸氢; 共格界面自由体积小、界面能更低, 氢传导通道受限, 同时难以诱导氢化物形核, 储氢动力学性能弱于非共格界面。

综上, 高熵合金储氢动力学行为并非由单一条件决定, 既受热力学焓变、温度等热力学条件的约束, 同时也受晶体构型、晶粒缺陷、相界面类型等微观结构因素共同调控。

5 高熵合金的潜在应用

高熵合金因其四大核心效应带来的卓越性能, 在多个关键工程领域展现出巨大的应用价值。其主要应用方向有以下几类:

(1) 高熵合金在车载储氢中的应用

氢能燃料电池汽车是实现交通领域低碳化的重要方向, 车载固态储氢对材料提出高容量、快动力学、温和工作条件、高安全性与长循环稳定性的综合要求 [93]。传统储氢材料中, LaNi5 系合金储氢容量 $< 1.5\text{ wt}\%$ 、室温动力学尚可但成本高、循环易粉化 [94]; 传统 TiFe 合金兼具 $1.86\text{ wt}\%$ 高容量、室温快动力学、低成本、循环稳定等优势, 但活化困难, 滞后效应大 [95]; Mg 基合金 (MgH_2) 理论容量高达 $7.6\text{ wt}\%$ 、成本极低, 但脱氢温度 $> 300^\circ\text{C}$ 、动力学极慢、团聚严重 [96], 以上传统储氢材料均难以兼顾车载储氢综合要求。

高熵合金兼具室温快速吸氢、高可逆容量与长循环寿命等优势, 在车载储氢领域具有一定潜力。TiZrNbTa [97]、TiVCrNb [98] 及 $\text{Ti}_4\text{V}_3\text{NbCr}_2$ [98] 高熵合金的储氢容量可达 $1.6\text{--}3.7\text{ wt}\%$, 室温条件下 $50\text{--}60\text{ s}$ 内即可达

到饱和吸氢, 10 次循环后容量保持率高于 85%, 平衡了容量、动力学与循环稳定性。相比传统高压储氢, 该固态储氢方案安全性更高, 契合车载储氢高可靠的发展方向。美国能源部 (DOE) 提出, 与传统燃油车续航、性能相当的燃料电池汽车, 其车载储氢系统重量储氢密度需不低于 6 wt%, 对比可知, 此类高熵合金的储氢容量与车载商用指标存在较大差距, 暂无法直接满足燃料电池汽车的实际装车需求。高熵合金车载储氢仍处于基础研究阶段, 后续需通过成分设计、改性及工艺优化, 提升储氢容量、控制成本, 推动其车载储氢应用落地。

(2) 高熵合金在核能领域的应用

核反应堆材料长期受高剂量辐照易产生空洞、位错环及肿胀等损伤, 导致性能退化。高熵合金凭借优异的耐辐照性能与储氢能力, 在核能领域中展现出巨大应用潜力。相关研究已得到证实: Wu 等人^[99]发现, AlCrTiNbSi 高熵合金涂层经离子辐照后仍能保持较好的非晶结构; Yong 等人^[100]通过调控 NbTiZrV 高熵合金中 V 含量, 提升了其辐照条件下的结构稳定性; Chen 等人^[101]制备的 BCC 型 TiZrHfNbTa 高熵合金, 吸放氢动力学与循环稳定性均优于钛基靶材, 具备良好应用前景。

在核能利用的重要分支聚变能源中, 氚储存是另一亟待攻克的关键技术^[102]。工程领域对储氚材料划定两项重要性能指标: 其一, 氚保留能力, 储氚合金中氚衰变会生成高活性氢原子, 其扩散能力强、易聚集形成氢泡并诱发基体损伤、降低储氚性能, 因此氚保留能力是储氚合金的核心性能指标^[103]。其二, 储氚材料应拥有区间长、斜率低的压力平台, 同时兼具适宜的平台压力、理想储氢容量、快速吸脱氢速率、合理的反应温度区间与优异的抗氧化性能。相较于传统合金, 高熵合金凭借四大核心效应协同作用, 既能调控晶格缺陷演化、抑制氢原子长程扩散与氢泡生长, 显著提升氚保留能力与抗氢损伤性能, 同时可实现长而平稳的吸放氢压力平台改善储氚能力^[104]。

ZrCo 合金是现阶段极具前景的大规模氢同位素储存材料, 但循环寿命短、容量保持能力差的问题, 严重限制了其工程应用^[105]。经高熵改性后^[106], ZrCo 基高熵合金有效克服传统储氚合金歧化失效、循环性能差、工况适配性不足等弊端, 在核聚变能源领域具备极高的实用价值与发展潜力。

(3) 高熵合金在镍氢电池中的应用

随着可持续能源发展, 高性能储能技术需求日益增长, 不间断电源、通信基站、户外设备、车载应急系统等场景, 亟需宽温域、高安全、长寿命的储能产品。镍氢电池技术成熟、适配性强, 但极端低温下, 其合金负极存在本体反应迟缓、表面活性不足的问题, 高温也易

引发材料失效^[107]。在镍氢电池 (Ni-MH) 中, 影响循环容量和整体能量密度的最重要因素高度依赖于金属氢化物 (MH) 在可逆储存氢气方面的性能^[108]。Mg 基材料虽储量与成本优势明显, 但存在吸放氢动力学慢、脱氢温度高、碱性环境下易腐蚀粉化等问题, 循环性能难以满足工程需求^[109]。V 基 BCC 合金有效储氢容量超 2 wt%, PCT 曲线平台压力适中, 适配镍氢电池负极。但该类合金在碱性电解液中易生成致密氧化层, 活化难度大^[110]。

诸多研究验证了高熵合金作为镍氢电池负极材料的应用优势。Parisa 等人^[111]优化 $Ti_xZr_{2-x}CrMnFeNi$ 高熵合金的 Ti/Zr 配比, 实现室温可逆储氢与稳定充放电, 为高熵合金负极材料的发展提供参考。在此基础上, 各类高熵合金体系相继被开发报道: 双相 $TiV_2ZrCrMnFeNi$ 高熵合金依托丰富相界面优化氢原子传输效率, 放电容量可达 $150mAh \cdot g^{-1}$, 电化学活化性能优异^[112]; 经碱性活化后的 $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2}$ 合金, 在最优 Ni 掺杂比例下容量可达 $368 mAh \cdot g^{-1}$, 倍率与循环性能同步提升^[113]; Mg 掺杂改性的 Zr-Ti-Mg-Ni-Mn-V-Fe 高熵合金, 可维持 1.8 wt% 以上储氢容量, 显著改善室温吸放氢可逆性, 延缓电池容量衰减^[114]。

传统稀土系合金 AB_5 型合金如 $LaNi_5$ 在镍氢电池应用中表现出较好的动力学和循环寿命, 但其对稀土元素的依赖增加了成本并引发了可持续性问题^[115]。与传统镍氢电池负极材料相比, 高熵合金能够实现多组分固溶体的灵活设计, 兼具优良储氢能力与循环稳定性, 同时摆脱了对稀土元素的依赖, 是镍氢电池负极极具潜力的新一代材料。

(4) 高熵合金在航天领域的应用

航空装备正向轻量化、长续航、氢能动力方向发展, 轻质高熵合金凭借低密度、高比强度、良好热稳定性与储氢性能, 应用前景广阔^[116]^[117]。Li-Mg-Al-Ti-Nb^[118]、MgVAlCrNi^[119]、TiZrAlNbV^[120] 等典型合金密度为 $3.5 \sim 4.5 g/cm^3$, 储氢容量 1.8~2.5 wt%, 可在 200~300 °C 快速脱氢, 相较于传统钛合金可实现 20%~30% 的轻量化效果。该类材料有望作为承力结构与固态储氢载体, 适配航空燃料电池、辅助动力装置、能有效降低机体重量、延长续航, 满足高空复杂工况使用需求。利用高通量筛选完成成分迭代, 并结合增材制造工艺实现构件近净成形与晶粒细化^[121]^[122], 能够有效弥补当前材料存在的性能短板。优化后的轻质高熵合金虽整体性能尚未完全超越传统钛合金, 但凭借多功能复合特性, 在航空细分场景中逐步展现出替代传统材料的可行性。

6 结论与展望

6.1 结论

(1) 氢能作为优质清洁能源, 固态储氢是其发展关键方向, 传统储氢材料存在容量、动力学、循环稳定性等诸多不足, 高熵合金凭借独特优势成为新一代热门固态储氢材料。

(2) 依托高熵、晶格畸变、缓慢扩散、鸡尾酒四大核心效应, HEAs 可实现储氢容量、反应动力学与循环稳定性的综合优化。该类材料的吸脱氢过程包含多步反应, 常借助多种动力学模型开展研究, 结合 Van't Hoff 方程可分析其热力学特性, 通过合金化、非晶化、催化复合等方式能够有效调控吸脱氢热力学参数。

(3) 高熵合金储氢材料在车载固态储氢、聚变储氘、镍氢电池负极、航天等方向展现出良好应用潜力, 不过相关研究大多局限于实验室尺度, 尚不具备大规模工程应用条件。后续研究重点为优化合金成分、调控微观组织结构、改良制备技术, 同步开展多工况工程化应用验证。

6.2 展望

未来研究将紧扣前沿技术突破与工程落地以下方向: 一是利用高通量计算、机器学习、第一性原理开展合金组分智能筛选, 设计低成本轻元素掺杂、非等原子比新型高熵合金; 二是借助缺陷工程、纳米改性、复合化等手段调控微观结构, 改善低温动力学、抗粉化与抗氧化性能; 三是优化增材制造、高效球磨等制备工艺, 实现材料规模化生产。通过上述研究, 有望实现更高储氢容量、更优循环稳定性与热力学性能的高熵合金材料, 为氢能大规模应用提供支撑。

7 参考文献

- [1] Yu L, Qu R, Jiang S, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2026, 225: 116151.
- [2] Dong Chuanmin(董传民), Pan Zhiteng(潘之腾), Li Shijie(李士杰), et al. *Tianjin Science & Technology*[J], 53(4): 76-80.
- [3] Zhang Y, Xue X, He T, et al. *Sustainable Chemistry for Energy Materials*[J], 2025, 2: 100014.
- [4] Shi H, Cui G W, Li Z, et al. *Energy Technology*[J], 2025, 13(11): 2500132.
- [5] Chen G, Liang D, Kang Z, et al. *Energies*[J], 2025, 18(11): 2930.
- [6] Chen K, Lau Y M, Luo X, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2026, 246: 256-289.
- [7] Zhang Y, Xue X, He T, et al. *Sustainable Chemistry for Energy Materials*[J], 2025, 2: 100014.
- [8] Du L Y, Sun Z, Fu B, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 136: 1112-1123.
- [9] Xu B, Chen W, Xie P, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 188: 151994.
- [10] Miskan N S, Abdulkadir A B, Setiabudi D H. *Chemical Physics Impact*[J], 2025, 10: 100862.
- [11] Huang Z, Han Z, Zhai T, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1028: 180669.
- [12] Yun Ming(负铭), Liu Mingrui(刘名瑞), Wang Wei(王唯), et al. *Contemporary Chemical Industry*[J], 54 (12): 2904-2910.
- [13] Sun Y, Cheng J, Jiang Y, et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2025, 32(11): 2699-2712.
- [14] Li A, Fang Q, Sun W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1038: 182814.
- [15] Wang H, Li J, Wei X, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2024, 34(42): 2406639.
- [16] Guo Kexing(郭克星), Cao Guangxu(曹光绪), Xi Minmin(席敏敏), et al. *Natural Gas and Oil*[J], 42 (5): 114-118.
- [17] Gao S, Qi J, Jia K, et al. *Composites Part B*[J], 2026, 312: 113340.
- [18] Ding Z, Li Y, Jiang H, et al. *Interdisciplinary Materials*[J], 2024, 4(1): 75-108.
- [19] Jiang Y, Jiang W. *Energy Technology*[J], 2024, 12(12): 2401061.
- [20] Liang Yan(梁艳), Yan Wang(闫旺), Ye Weicai(冶维财), et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 46 (7): 39-54.
- [21] Cui P, Peng K, Miao F, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2026, 226: 116301.
- [22] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299-303.
- [23] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2004, 375: 213-218.
- [24] Poulia A, Karantzalis E A. *Materials*[J], 2025, 18(24): 5616.
- [25] Ou Pengcheng(欧鹏程), Wan Qiang(万强), Jiang Hui(姜慧), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 55 (5): 1184-1190.
- [26] Zhou T, Koenigsmann K, Wu Y, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2026, 266: 170-182.
- [27] Martin S, Dennis K, Claudia Z, et al. *Scientific Reports*[J], 2016, 6(1): 36770.
- [28] Zhai Y, Li Y, Liu Z, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 109: 1008-1022.
- [29] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯硕), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 50 (1): 333-341.
- [30] Luo L, Chen L, Li L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 50: 406-430.
- [31] Shahi R R, Gupta A K, Kumari P. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2023, 48(56): 21412-21428.
- [32] Liu Wanying(刘婉颖), Lin Zeyang(林泽洋), Zhang Zhi(张智), et al. *Natural Gas Industry*[J], 46 (3): 156-173.

- [33] Aoki M, Noritake T, Ito A, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(19):12329-12332.
- [34] Lenis A J, Velandia A J, Ocampo A R, et al. [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 656, 238011.
- [35] Li Jia(李甲), Chen Yang(陈阳), Xie Baobin(解宝霖), et al. *Chinese Quarterly of Mechanics*[J], 46 (4): 811-823.
- [36] Wu B, Zhao Y, Ali H, et al. *Intermetallics*[J], 2022, 144: 107489.
- [37] Wang H, He Q, Gao X, et al. *Advanced Materials*[J], 2024, 36(17): 2305453.
- [38] Ding Z, Li Y, Jiang H, et al. *Interdisciplinary Materials*[J], 2025, 4(1): 75-108.
- [39] Kozhakhmetov Y, Skakov M, Kurbanbekov S, et al. *Metals*[J], 2025, 15(2): 100.
- [40] Wen Z, Li G, Wang S, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 175: 151468.
- [41] Naderi F, Shahmir H, Zareipour F, et al. *Intermetallics*[J], 2026, 190: 109148.
- [42] Chen J, Xu T, Zhang J, et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2024, 318: 129219.
- [43] Pariskar P A, Moganraj A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 148: 150055.
- [44] Lee H, Dewangan K S, Sharma A, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1022: 179711.
- [45] Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, et al. *Scientific reports*[J], 2016, 6(1): 36770.
- [46] He Q, Yang Y. *Frontiers in Materials*[J], 2018, 5: 42.
- [47] Yu B, Ren Y, Zeng Y, et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 29: 2689-2719.
- [48] Miracle D, Senkov O. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448-511.
- [49] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(13): 4887-4897.
- [50] Amiri A, Shahbazian-Yassar R. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2021, 9(2): 782-823.
- [51] Chen Y, Sheng Q X, Hong C Y, et al. *Rare Metals*[J], 2024, 43(7): 3341-3355.
- [52] Xia S, Yang W, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2024, 328: 130010.
- [53] Li Q, Chen W, Zhong J, et al. *Metals*[J], 2017, 8(1): 16.
- [54] Ren J T, Chen L, Wang H Y, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2023, 52(23): 8319-8373.
- [55] Verma V, Belcher H C, Apelian D, et al. *Progress in Materials Science*[J], 2024, 142: 101245.
- [56] Ueda T, Yoshida S, Dangwal S, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 155: 150292.
- [57] S. Ranganathan. *Current Science*[J], 2003, 85(10): 1404-1406.
- [58] Yeh J W. *Jom*[J], 2015, 67(10): 2254-2261.
- [59] Pickering E J, Jones N G. *International Materials Reviews*[J], 2016, 61(3): 183-202.
- [60] Hobhaydar A, Wang X, Wang Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 966: 171635.
- [61] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. *Advanced engineering materials*[J], 2004, 6(5): 299-303.
- [62] Kao Y F, Chen T J, Chen S K, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 488(1): 57-64.
- [63] Tong C J, Chen M R, Yeh J W, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(5): 1263-1271.
- [64] Yadav K Y, Shaz A M, Yadav P T. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 99: 985-995.
- [65] Wang J, Zhou P, Jia Y, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2024, 502: 157871.
- [66] Ma X, Ding X, Chen R, et al. *RSC advances*[J], 2022, 12(18): 11272-11281.
- [67] Wang L, Zhang L, Lu X, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2023, 465: 142766.
- [68] Liu Jian(刘健), An Weijia(安伟佳), Gao Yingjie(高英杰), et al. *Journal of Molecular Catalysis*[J], 39 (6): 561-570.
- [69] Somo T R, Lototskyy M V, Yartys V A, et al. *Journal of Energy Storage*[J], 2023, 73: 108969.
- [70] Chen C, Hou Q, Gao L, et al. *Molecules*[J], 2026, 31(10): 1625.
- [71] Pang Y P, Li Q. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(40): 18072-18087.
- [72] Song J, Wang Y Q, Li S S, et al. *Chemical Engineering Science*[J], 2017, 176: 580-599.
- [73] Muthukumar P, Satheesh A, Linder M, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(17): 7253-7262.
- [74] Pang Y, Li Q. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(40): 18072-18087.
- [75] Chou K C, Li Q, Lin Q, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(3): 301-309.
- [76] Kao Y F, Chen S K, Sheu J H, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(17): 9046-9059.
- [77] Zhang J W, Li P C, Huang G, et al. *Metals*[J], 2021, 11(3): 470.
- [78] Hanyang University, Park J Y, Kim Y D, et al. *Metals and Materials International*[J], 2021, 28(2): 565-571.
- [79] Zhang C, Song A, Yuan Y, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(8): 5367-5374.
- [80] Edalati P, Floriano R, Mohammadi A, et al. *Scripta Materialia*[J], 2020, 178: 387-390.
- [81] Cheng B, Li Y K, Li X X, et al. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2023, 36(7): 1113-1122.

- [82] Cheng B, Kong L J, Cai H M, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 72: 29-40.
- [83] Cheng B, Kong L J, Cai H M, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 60: 282-292.
- [84] Dewangan S, Chandra A, Kumar A, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 902: 163699.
- [85] Cardoso K R, Roche V, Jorge A M, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 158357.
- [86] Strozi R B, Leiva D R, Huot J, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(2): 2351-2361.
- [87] Wang L, Zhang L T, Lu X, *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2023, 465: 142766-142766.
- [88] Khan D, Ong W J. *Interdisciplinary Materials*[J], 2025, 4(2): 249-283.
- [89] Hu J, Zhang J, Xiao H, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(40): 21050-21058.
- [90] Mahanta B K, Rawat P, Kumar S, *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2025: 131403.
- [91] Zepon G, Silva B H, Zlotea C, *et al. Acta materialia*[J], 2021, 215: 117070.
- [92] Dangwal S, Edalati K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1036: 182070.
- [93] Xuan S, Lingfei C, Zhouping L, *et al. Frontiers in Energy Research*[J], 2022, 10: 899245.
- [94] Qian Cunfu(钱存富), Du Hao(杜昊), Wang Hongxiang(王洪祥). *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 29 (1): 25-27.
- [95] Zhang Y, Li C, Yuan Z, *et al. Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2022, 29(4): 537-551.
- [96] Liu F, Wang J, Chen W, *et al. Chinese Science Bulletin*[J], 2026, 71(3): 704-720.
- [97] Zhang C, Song A, Yuan Y, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(8): 5367-5374.
- [98] Yuan Yinjun(苑印俊), Gao Xueyun(高雪云), Zhai Tingting(翟亭亭), *et al. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*[J], 43 (2): 103-106.
- [99] Wu J, Yang J, Wang Y, *et al. Intermetallics*[J], 2026, 189: 109147.
- [100] Yong L, Ren Y, Zhong Y, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1042: 184089.
- [101] Chen Z, Zhang S, Jiang X, *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2025, 615: 155987.
- [102] Gao S, Qi J, Jia K, *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2026, 312: 113340.
- [103] Li M H, Qi L, Han X C, *et al. Scripta Materialia*[J], 2026, 270: 116942.
- [104] Zhang J W, Hu J T, Li P C, *et al. Tungsten*[J], 2021, 3(2): 119-130.
- [105] Yao Z, Liang Z, Xiao X, *et al. Renewable Energy*[J], 2022, 187: 500-507.
- [106] Liang Z, Yao Z, Xiao X, *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2021, 9(27): 9139-9148.
- [107] Jean N, Mingde W. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 49:19-38.
- [108] Cakmak G, Grigorova E, Piskin B, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2025, 189: 151938.
- [109] Kang Y, Zhang K, Lin X. *Coatings*[J], 2023, 13(6): 1100.
- [110] Zhai Y T, Li Y M, Wei S H, *et al. Journal of energy storage*[J], 2025, 109: 115103.
- [111] Parisa E, Abbas M, Yongtao L, *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 209: 114387.
- [112] Dangwal S, Li Y, Edalati K. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2024, 319: 129397.
- [113] Fukagawa T, Saito Y, Matsuyama A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 896: 163118.
- [114] Chen Zhizhong(陈治中), Yin Fuhu(尹福虎), Hu Botao(胡泊涛), *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*[J], 46 (3): 150-157.
- [115] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. *International journal of hydrogen energy*[J], 2007, 32(9): 1121-1140.
- [116] Xu Qin(徐琴), Sun Wenlong(孙文龙), Cai Yanhui(蔡艳慧), *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*[J], 45 (11): 1601-1614.
- [117] Xue Y, Shan G, Pan R, *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 56-69.
- [118] Hashimoto H, Isobe S, Minami T, *et al. Next Materials*[J], 2025, 9: 101067.
- [119] Strozi R B, Leiva D R, Huot J, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(2): 2351-2361.
- [120] Liu F, Chen S, Wang B, *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2022, 861: 144346.
- [121] Long Juncheng(龙俊丞), Li Yansheng(李彦生), Wu Yuan(吴渊). *Journal of Aeronautical Materials*[J], 46 (1): 15-29.
- [122] Zhang Y, Wang H, Zhu Y, *et al. Additive Manufacturing*[J], 2023, 77: 103813.

High-Entropy Alloy Hydrogen Storage Materials: Core Effects, Hydrogen Absorption/Desorption Behavior, and Application Prospects

Liu Wanying¹, Qiu Bo¹, Li Tianlei², Zhang Zhi², Zhang Zonglin⁴, Yang Yutong¹, Tian Ye¹

(1.School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

(2.State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

(3.Southwest Branch, China Petroleum Engineering & Construction Corporation, Chengdu 610066, Sichuan, China)

(4.CCS-EOR Development Company, CO₂ Capture, Storage and Enhanced Oil Recovery, Jilin Oilfield Branch, PetroChina, Songyuan 138000, Jilin, China)

Abstract: As a critical clean energy, hydrogen energy development is restricted by backward hydrogen storage technologies. Traditional hydrogen storage materials still suffer from deficiencies in hydrogen storage capacity, hydrogen absorption/desorption rate and structural stability. In recent years, high-entropy alloys (HEAs) have demonstrated promising hydrogen storage performance, yet their hydrogen storage behavior is complex and requires in-depth investigation. This paper discusses the correlation between the four core effects of HEAs (high-entropy effect, lattice distortion effect, sluggish diffusion effect and cocktail effect) and hydrogen storage performance, focuses on reviewing hydrogen storage kinetics and thermodynamics, analyzes microscopic mechanisms and performance regulation strategies, and explores their potential applications. The results show that: ① The high-entropy effect promotes the formation of single-phase solid solutions; the lattice distortion effect expands interstitial space and enhances hydrogen storage capacity; the sluggish diffusion effect improves material stability; the cocktail effect optimizes comprehensive performance. ② Kinetic models such as JMAK and Chou systematically analyze key processes including hydrogen absorption/desorption, diffusion and phase transformation, reveal rate-controlling mechanisms, and quantify activation energy and diffusion coefficient. ③ Based on the Van't Hoff equation, the enthalpy and entropy changes of hydrogen absorption/desorption are calculated to clarify hydrogen storage equilibrium behavior. High-entropy alloy hydrogen storage materials exhibit promising application potential in vehicle-mounted hydrogen storage, nuclear energy-based tritium and deuterium storage, negative electrodes of nickel-metal hydride batteries, and aerospace sectors, yet their large-scale engineering application remains unfeasible for the time being. Finally, the development prospects of high-entropy alloy hydrogen storage materials are prospected to advance the research, development and practical deployment of such materials.

Key words: High-entropy Alloys; Core Effects; Hydrogen Storage Performance; Hydrogen Storage Kinetics; Hydrogen Storage Thermodynamics

Corresponding author: LIU Wanying, female, born in 1983, associate professor. Her main research interests include material corrosion and protection, wellbore integrity and safety, nanomaterials and nanotechnology. Address: No.8 Xindu Avenue, Xindu District, Chengdu 610500, Sichuan Province, P. R. China. ORCID: 0009-0004-3001-7898; E-mail: liuwanyingxx@163.com