

TiFe 基储氢合金研究现状及展望

蔡建华, 南 榕, 孙花梅, 李星吾

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 氢能应用的核心在于储氢技术。在众多储氢材料中, TiFe 基储氢合金因成本低, 在常温和较低氢压条件下表现出优异的储氢性能, 被认为是最具潜力的储氢候选材料之一。然而, 该合金对环境要求苛刻, 极易与空气中的 O₂ 和 H₂O 等发生反应而被毒化, 需经过多次活化处理后才能吸(放)氢, 增加了制备成本, 严重阻碍了其发展与应用。为此, 综述了 TiFe 基储氢合金设计优化及性能改进方法的技术特点和研究现状, 包括应用第一性原理密度泛函理论进行合金设计与优化, 利用机械球磨、冷轧及高压扭转、元素部分置换或替换等方法提升合金的储氢性能; 展望了 TiFe 基储氢合金未来的发展方向, 以期推动该合金在绿色储能电池领域的应用。

关键词: TiFe 基储氢合金; 合金设计; 性能改进

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2026)01-041-08

Research Status and Prospects of TiFe-based Hydrogen Storage Alloys

Cai Jianhua, Nan Rong, Sun Huamei, Li Xingwu

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The core of hydrogen energy application lies in hydrogen storage technology. Among various hydrogen storage materials, TiFe-based hydrogen storage alloys are considered as one of the most promising candidates due to their low cost and excellent hydrogen storage performance under room temperature and low hydrogen pressure. However, these alloys have stringent environmental requirements. They are highly susceptible to reacting with O₂, H₂O, and other substances in the air, leading to their poisoning. They can only absorb and release hydrogen after undergoing multiple activation treatments, which increases the preparation cost and has severely hindered their development and application. This paper reviews the technical characteristics and research status of methods for optimizing alloy design and improving performance, including the application of first-principles density functional theory for alloy design and optimization, as well as methods such as mechanical ball milling, cold rolling, high-pressure torsion, and partial substitution or replacement of elements to enhance the hydrogen storage performance of alloys. The future development directions for TiFe-based hydrogen storage alloys are also prospected, with the aim of promoting the future application of these alloys in the field of green energy storage batteries.

Keywords: TiFe-based hydrogen storage alloy; alloys design; performance improvement

随着世界人口的不断增长和重工业的快速发展, 加剧了人类社会对能源的需求, 也加剧了因过度使用化石燃料引发的环境污染问题。氢被视为最具前景的清洁、可再生和可持续能源之一, 在利用过程中不会

产生类似化石燃料的污染物或温室气体。推动氢能快速发展的核心挑战在于实现氢能的安全储存与高效运输。在现有储氢技术中, 基于金属间化合物的金属氢化物储氢技术因安全性突出等优势而备受关注。理想的储氢材料需满足多项条件, 其中, 最关键的是能够在室温环境下实现快速、可逆吸放氢过程。

TiFe 合金作为 AB 型金属间化合物的代表, 于 1974 年由美国布鲁克海文国家实验室的 Reilly 研究团队发现^[1]。图 1 为 TiFe 二元合金相图^[2]。由图 1 可知,

收稿日期: 2025-11-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(52504427); 西安“两个中心”建设重大科技创新项目(2024QY-SZX-03); 西安市科技计划项目(25XYJSZX001)

通信作者: 蔡建华(1986—), 男, 工程师。

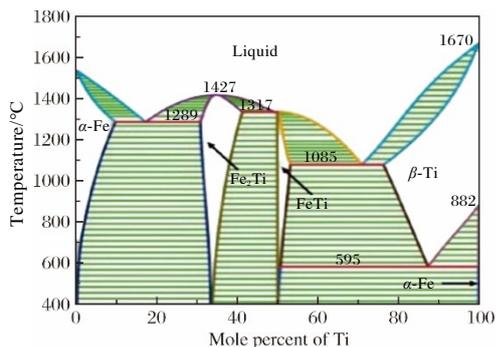
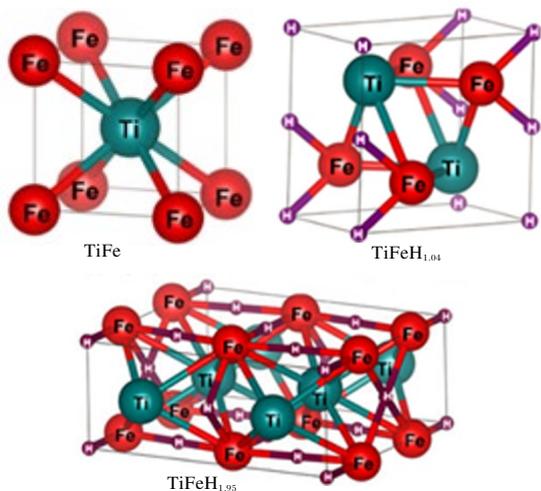
图1 Ti-Fe 二元合金相图^[2]

Fig.1 Phase diagram of Ti-Fe binary alloy system

TiFe 合金存在 TiFe 和 TiFe₂ 两种稳定的金属间化合物。TiFe 单相相区较窄，最宽的部分处于共晶温度点 1085 °C 处，Ti 原子分数在 49.7%~52.5% 之间。TiFe 相为立方 CsCl 晶型(B2)，经活化处理后，可在室温条件下可逆吸(放)氢，而 TiFe₂ 为 C14 Laves 相结构，虽然不与氢气发生反应，但是可以为氢原子扩散提供通道。因此，在设计和制备 TiFe 基储氢合金时，要充分考虑到上述两相的比例和作用^[2]。TiFe 合金的吸氢过程通常包含 4 个反应：① 氢气物理吸附在合金表面；② 氢气中的共价键断裂形成氢原子，化学吸附在合金表面；③ 氢原子扩散到合金基体内部，形成 α 相含氢固溶体 TiFeH_{0.1}，随着氢含量增加，形成 β 相氢化物 TiFeH_{1.04}，占据 [Ti₄Fe₂] 八面体间隙位；④ 形成 γ 相氢化物 TiFeH_{1.95}，占据 [Ti₄Fe₂] 八面体间隙位和 [Ti₂Fe₄] 间隙位。图 2 为 TiFe、TiFeH_{1.04}、TiFeH_{1.95} 晶体结构示意图^[3]。

图2 TiFe、TiFeH_{1.04} 和 TiFeH_{1.95} 晶体结构示意图^[3]Fig.2 Crystal structure diagrams of TiFe、TiFeH_{1.04} and TiFeH_{1.95}

TiFe 合金的理论储氢量可达 1.9%(质量分数，下同)，在常温下具有良好的平衡分解压，约为 0.3 MPa。

此外，由于 Fe 资源丰富、成本低，TiFe 基储氢合金具有室温可逆吸放氢等优势，因而在固体储氢领域中备受关注^[4-9]。虽然 TiFe 基储氢合金具有上述诸多优点，但是抗氧化性很差，极易与空气中的 O₂ 和 H₂O 等发生反应而被毒化，造成合金需要经过多次循环活化后才能吸(放)氢。活化通常需要较高的温度(400~450 °C)和氢气压力(5~6.5 MPa)，而且活化后的 TiFe 基储氢合金表面也容易被水蒸气和氧气钝化，需再次活化。这些不利因素大大增加了 TiFe 基储氢合金的制备成本，严重阻碍了其发展与应用^[10-12]。因此，科研人员一方面通过第一性原理密度泛函理论设计和优化 TiFe 基储氢合金；另一方面通过机械球磨、冷轧和高压扭转(HPT)、元素部分置换或替换以及高熵合金化改善合金的储氢性能。

1 合金设计与优化

第一性原理密度泛函理论(DFT)是一种量子力学计算方法，主要用于研究材料的电子结构和相关性质，包括总能量、态密度和吸附能。利用 DFT 可以系统评估合金元素间的相互作用及对 TiFe 基合金储氢性能的影响规律，有助于研究氢的吸附、扩散和脱附机制。此外，DFT 计算方法能够快速且较准确地预测合金的储氢性能，缩短研发周期，降低对昂贵实验材料与设备的依赖，从而节约研发成本。

Ko 等人^[13]利用 DFT 计算方法研究了合金元素对 TiFe 基储氢合金的影响，发现 TiFeH₂ 比 TiFeH 更稳定，且形成氢化物的生成能主要与压力-组成-温度(PCT)曲线的平台压位置变化相关。Kwon 等人^[14]利用 DFT 计算方法预测出 TiFe_{0.9}Cr_{0.1} 合金氢化物脱氢平台压力为 0.134 MPa，该结果与实验得到的脱氢压力 0.112 MPa 相近。Kim 等人^[15]利用 DFT 计算方法预测了添加不同合金元素对 TiFe 基储氢合金吸氢过程中氢化物形核的影响。该方法预测的氢化物形核趋势(V>Cr>Ni>Co>Fe)与合金活化动力学趋势相同，后续实验结果与预测一致。该项研究为通过合金元素优化 TiFe 基合金储氢性能提供了理论依据。TiFe 基储氢合金吸(放)氢过程主要包含以下两个阶段：第一阶段 $2\text{TiFe} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiFeH}$ ，平衡压 $P_{\text{eq}} = P_1$ (P_1 为第一阶段吸氢平衡压)；第二阶段 $2\text{TiFeH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiFeH}_2$ ，平衡压 $P_{\text{eq}} = P_2$ (P_2 为第二阶段吸氢平衡压)， P_2 与 P_1 越接近越有利于合金吸氢。Jung 等人^[16]通过 DFT 计算方法预测了 V 替代对 TiFe 合金储氢性能的影响：V 部分替代 Ti 时，可以缩小 P_2 与 P_1 的差值，有利于提高合金的吸氢性能；V 部分替代 Fe 时， P_2 与 P_1 均有所降低，但是 P_1 下降得更明显，导致 P_2/P_1 比率增大，

不利于提高合金的储氢性能。上述预测结果与实验结果一致。Kumar 等人^[17]通过 DFT 计算方法发现, TiFe 合金(111)面的表面能最低, 添加过渡元素(Sc~Co), 尤其是添加 V 和 Co, 能够增加晶胞表面、次表面与添加原子之间的电荷转移密度, 从而增强晶胞界面的吸氢能力。此外, 从热力学角度分析 TiFe 基储氢合金形成氢化物的生成焓, 可以用于判断合金形成氢化物的稳定性。Fadonougbo 等人^[18]通过 DFT 方法计算了单一氢化物的生成焓, 计算结果与实验结果一致。该研究团队还发现, 氢化物的生成焓与相应的平台压力具有一定的线性关系, 如图 3 所示。该方法为预测金属氢化物的储氢性能提供了理论指导, 并可以用来预测尚未研究的 TiFe 基三元合金的储氢性能。

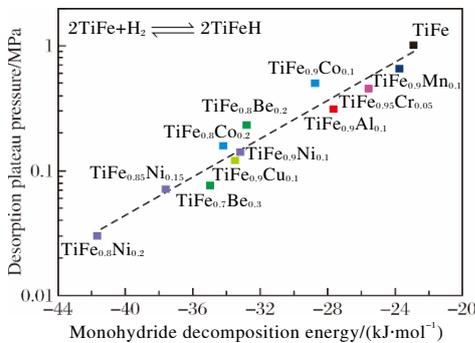


图 3 实验测得脱氢平台压力与 DFT 计算的单氢化物分解能之间的关系^[18]

Fig.3 Correlation between experimentally measured desorption plateau pressure and monohydride decomposition energy from DFT calculations

2 性能改进方法

在 TiFe 基储氢合金吸(放)氢过程中, 合金与氢的接触界面是氢进入合金内部, 以及在合金内部扩散形成固溶体和金属氢化物的关键。机械球磨、冷轧及高压扭转是处理 TiFe 基储氢合金, 改善其储氢性能的典型表面改性及塑性变形技术。上述方法通过以下途径提高 TiFe 基储氢合金的储氢性能: ① 细化颗粒以增加比表面积, 从而增大氢吸附面积; ② 通过添加合金元素球磨形成复合催化层, 改善活化性能; ③ 细化合金组织, 引入纳米晶、第二相界面和微裂纹等缺陷, 为氢扩散提供大量通道。

2.1 机械球磨

机械球磨主要分为两种类型: 一类是球磨细化颗粒, 未引入新的物质; 另一类是球磨过程中引入了新的物质。

Emami 等人^[19]通过机械球磨研究了 TiFe 合金的

储氢性能。研究发现, 经过球磨处理, TiFe 合金获得了大量的纳米晶和高角度晶界, 成为氢扩散的通道, 因而吸氢量由未处理合金的 0.1% 增大到 1.3%。球磨时间是机械球磨的关键参数, 科研人员针对不同合金的球磨时间进行了研究。Shang 等人^[20]和 Li 等人^[21]分别研究了球磨时间对 $\text{Ti}_{1.04}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Sm}_{0.06}$ 和 $\text{Ti}_{1.04}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Pr}_{0.06}$ 合金储氢性能的影响。研究发现, 短时间(30 min)球磨不仅能减小合金的颗粒尺寸, 而且可以达到细化晶粒的目的, 改善合金的活化性能, 缩短孕育期, 提高吸氢能力, 最大吸氢量分别为 1.713% 和 1.626%; 球磨时间超过 5 h, 会引起合金粉末颗粒团聚, 引入无序或非晶态结构, 延长合金吸氢的孕育期, 导致吸氢量降低。Yuan 等人^[22]研究了球磨时间对 $\text{Ti}_{21.7}\text{Y}_{0.3}\text{Fe}_{16}\text{Mn}_3\text{Cr}$ 合金组织和储氢性能的影响。研究发现: 球磨产生的纳米晶界、第二相界面和微裂纹为氢的扩散提供了大量的通道, 提高了合金的储氢性能; 与铸态合金相比, 在 443 K 时, 活化时间从铸态的 130 min 减少到球磨态的 4 min, 但是当球磨时间超过 45 min 后, 合金颗粒开始团聚, 并逐渐增大, 晶界数量不断增加, 导致晶界区域的氢容量减少, 因而合金的吸氢量减少。

Han 等人^[23]研究发现, TiFe 基储氢合金与过渡金属(V、Ni、Pd)球磨, 能够起到催化剂的作用, 提高合金的表面活性, 使其具有更好的吸(放)氢动力学和热力学性能。Alam 等人^[24]研究发现, 通过球磨方式添加 La、Ce 和 LaNi_5 均可提高 TiFe 合金的活化性能和吸(放)氢能力。但是, 球磨时间较短(15 min)时, 添加元素并未与 TiFe 合金形成新的合金相, 而是以复合材料的形式存在。Sun 等人^[25]在 $\text{Ti}_{1.08}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}$ 合金中添加质量分数为 2% 的 Ni, 随后进行机械球磨, 得到了 TiFe 基复合材料。该复合材料由 TiFe 初生相、偏聚在 TiFe 初生相表面的少量 ZrMn_2 相及少量的 Ni 相组成。球磨后合金颗粒尺寸减小, 晶粒细化导致的晶界比表面积增大, 为氢化物提供了更多的形核位置, 提高了合金的吸(放)氢动力学性能。球磨时间为 15 min 时, 合金表现出良好的活化特性, 在 150 °C、3 MPa 的氢压力下, 孕育期仅为 12 s, 在 90 °C 下吸氢量达到 1.72%。随着球磨时间从 15 min 延长到 180 min, 热力学焓(ΔH)和熵(ΔS)的绝对值变化呈现先减小后增大的趋势。短期球磨产生的细晶和长期球磨产生的团聚是造成合金热力学值变化的主要原因。

2.2 冷轧及高压扭转

冷轧和高压扭转工艺都是为了使材料产生较大的塑性变形, 从而细化晶粒, 获得纳米晶、位错和亚结构等缺陷, 有利于氢的吸附和扩散, 进而提高 TiFe 基

储氢合金的储氢性能。

Oliveira 等人^[26]研究了冷轧对 TiFe 合金储氢性能的影响。研究发现：通过冷轧可将块状 TiFe 合金转化为纳米结构粉末，颗粒尺寸约 200~500 nm，晶粒尺寸约 10 nm；TiFe 合金无需孕育期即可快速吸氢，在室温、2 MPa 氢压下，45 min 内吸氢量为 1.0%，经过 4 次循环，吸氢量稳定在约 1.1%；粉末颗粒表面的微裂纹和细化的纳米晶是 TiFe 合金吸氢量提高的重要因素。Vega 等人^[27]研究发现，在惰性气体保护下对 TiFe 合金进行冷轧处理，可改善其储氢性能。冷轧后的片状样品和颗粒样品中均出现了纳米晶结构，这两类材料在室温、2 MPa 条件下均能完成首次吸氢(即活化过程)，吸氢量可达 1.4%。此外，与冷轧相比，高压扭转可以引入极高的剪切应变和更大的塑性变形。Edalati 等人^[28]研究了高压扭转对 TiFe 合金室温储氢活化性能的影响，发现经高压扭转处理后获得了由纳米晶、粗晶、类非晶相和无序相组成的非均质组织，这种组织对合金吸氢起到了激活作用，合金无需活化处理，室温吸(放)氢量可达 1.7%，并具有良好的循环稳定性。Edalati 等人^[29]还对比了退火、冷轧变形和高压扭转处理后 TiFe 合金的储氢性能，室温活化后的吸氢量依次为 0.2%、1.7%和 2%，三种工艺处理后合金的组织如图 4 所示。从图 4 可知，高密度位错、微裂纹、纳米晶和亚结构组成的非均质组织作为氢通过氧化层输送通道，是促进 TiFe 合金活化的主要原因。

表 1 汇总了机械球磨、冷轧和高压扭转不同变形工艺对 TiFe 合金显微组织和吸氢性能的影响^[19,28-29]。由表 1 可知，TiFe 合金经高压扭转处理后，在室温下第二次循环吸氢量达到了 1.7%，形成了由亚微米和纳

米晶粒组成的非均匀组织。此外，高压扭转处理过程中出现大量的位错、晶界和微裂纹，这些缺陷是氢从表面向合金内部扩散的有利通道，因此，经过高压扭转处理后 TiFe 合金的吸氢性能最佳。

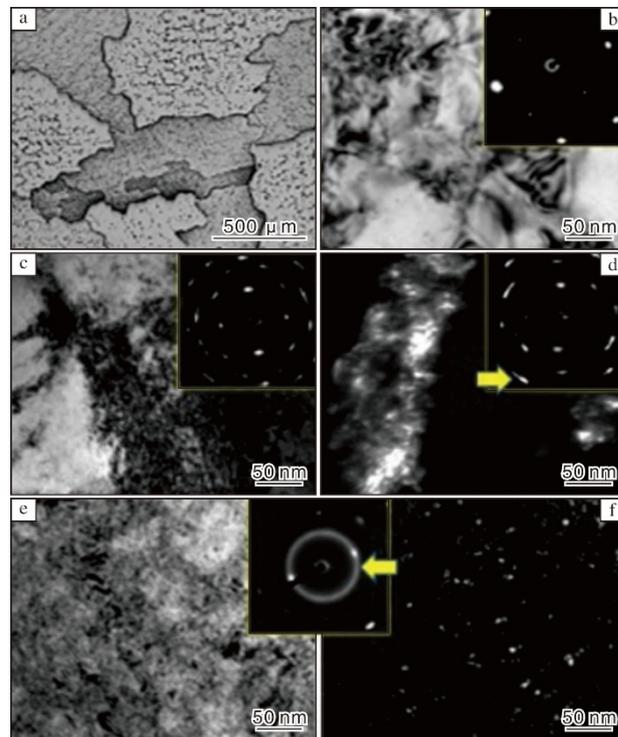


图 4 TiFe 合金经不同工艺处理后的 OM 组织和 TEM 图^[29]
Fig.4 OM micrograph (a) and TEM micrographs and SAED patterns (b-f) of TiFe alloy by different processes: (a, b) annealing; (c, d) groove rolling; (e, f) HPT process; (b), (c) and (e) are bright-field images, (d) and (f) are dark-field images

表 1 不同工艺处理对 TiFe 合金显微组织和吸氢性能的影响^[19,28-29]

Table 1 Influence of different processing techniques on hydrogen absorption and microstructure of TiFe alloy

Processing technique	Grain size level	Dislocation density before hydrogenation	Cracking during hydrogenation	Plateau pressure in cycle/MPa			Hydrogenation capacity in the 2nd cycle/%
				1st	2nd	3rd	
Ball milling	Nanometer	Low	No	1	1	1	1.3 ^[19]
Cold rolling	Submicrometer to micrometer	High	Yes	No	3	1	1 ^[29]
High-pressure torsion	Nanometer to submicrometer	High	Yes	3	1	1	1.7 ^[28]

2.3 元素部分置换或替换

对于 TiFe 基储氢合金，用于部分置换或替换的元素主要分为两类：一类是常见合金元素，如 V、Zr、Mn、Co 和 Cr 等；另一类是稀土元素，如 Y、Ce 和 La 等，这些元素主要通过改变合金的晶格参数、间隙

位尺寸以及细化晶粒等，缩短孕育期，改善活化性能，提高 TiFe 基储氢合金的储氢性能。

Nayebossadri 等人^[30]通过 V 部分替换 TiFe 合金中的 Fe，Zr 部分替换 Ti 和 Fe，研究了添加合金元素对储氢性能的影响。研究发现，用 V 部分替代 Fe 后的

Ti₅₀Fe_{46.9}V_{3.1} 合金, 平台压降低, 可逆储氢量从 1.19% 增至 1.42%。其原因一方面是由于 V 的添加增大了合金的晶格参数, 另一方面是由于 V 比 Fe 更易吸氢。添加 Zr 形成的 Ti_{49.87}Fe_{49.87}Zr_{0.26} 合金, 由于添加量较少, 未能改变合金的储氢能力, 但是改善了合金的活化性能。Pati 等人^[31]研究了 Mn 部分替代 TiFe 合金中的 Fe, 得到 TiFe_{1-x}Mn_x (x=0.05~0.15) 合金, 发现可以显著改善合金的活化性能, 缩短首次吸氢孕育时间, 且活化程度随 Mn 含量的增加而增加。这归因于 Mn 对 H₂ 解离化学吸附的催化作用, 从而加快了氢在合金中的扩散。此外, 随着 Mn 含量的增加, 可有效阻止 Fe 的氧化。Lv 等人^[32]研究了添加 Zr 对 TiFe 合金氢化性能和抗中毒能力的影响, 发现 TiFe+x%Zr (x=8、12、16) 合金在空气中暴露 35 h 后, 在室温、2 MPa 氢压下均能完成首次吸氢, 其中 TiFe+6%Zr 合金的孕育期仅 200 s, 最大吸氢量可达 1.9%。主要原因是高含量的 Zr 在合金中形成 HCP 结构的“亮”相, 不易被氧化, 可以作为氢的扩散通道, 使合金具有优异的吸氢性能和抗毒性能。Leng 等人^[33]研究了 Co 对 TiFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金吸氢性能的影响, 发现 Co 部分替代 Mn 可以有效改善 Mn 造成 TiFe 合金晶格八面体畸变, 减小 TiFe 相的晶格参数及吸氢平台压的斜率, 使 TiFe_{0.8}Mn_{0.2}Co_{0.05} 合金的有效吸氢量从 1.205% 增加至 1.289%。此外, Co 部分替代 Mn 易形成单一的 TiFe 相, 虽然会削弱合金的活化性能, 但能够提高其有效储氢量。

Modi 等人^[34]研究发现, 在空气中暴露 2 h 后, 氢压为 3 MPa 时, TiFe_{0.85}Mn_{0.15} 合金需要温度达到 300 °C 才能重新活化, 而添加 Cr 的 TiFe_{0.85}Mn_{0.15}Cr_{0.3} 合金, 在空气中暴露 2 h 后, 可在相同氢压、150 °C 下二次活化。这是由于添加 Cr 的合金在上述温度和氢压下, 表面的氧化物被部分还原出现了第二相, 新相的形成一方面起到了催化剂的作用, 促进合金吸氢, 另一方面相界增加了氢在合金内的扩散路径。Dematteis 等人^[35]用 Mn 和 Cu 部分替代 TiFe_{0.9} 合金中的 Fe, 增大了 TiFe

的晶胞参数, 从而降低合金吸氢的第一平台压力, 但同时也提高了第二平台压力。这一现象可能与 Cu 的电子结构和其与氢化物的相互作用有关: Cu 的电子结构虽有助于稳定单氢化合物, 但会对二氢化合物的稳定性产生不利影响。

除上述常见元素外, 添加稀土元素也能细化 TiFe 基储氢合金的晶粒, 降低活化温度, 缩短孕育期, 并改善其吸(放)氢动力学性能, 从而进一步改善合金的储氢性能。Shang 等人^[36]研究了 AB 型 Ti_{1.1-x}RE_xFe_{0.8}Mn_{0.2} (RE=Pr、Sm、Nd, x=0.001) 合金的储氢性能, 发现通过 RE 部分替代 Ti, 不仅能够使合金的活化温度由 300 °C 降至 150 °C, 还能缩短合金的孕育时间。Han 等人^[37]和 Li 等人^[38]研究发现, 用稀土 Y 部分替换 Ti_{1.1-x}Zr_{0.1}Y_xFe_{0.6}Ni_{0.3}Mn_{0.2} 和 Ti_{1.1-x}Y_xFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金中的 Ti, 能够显著增加合金的相界, 细化晶粒, 为氢原子的扩散提供更多通道, 显著缩短合金的活化孕育期; 添加 Y 降低了吸氢反应所需要克服的能量势垒, 改善了合金吸(放)氢反应的热力学和动力学性能; Ti_{1.1-x}Zr_{0.1}Y_xFe_{0.6}Ni_{0.3}Mn_{0.2} 合金只需一次吸氢即可在 150 °C、3 MPa 氢压下完全活化; Ti_{1.08}Zr_{0.1}Y_{0.02}Fe_{0.6}Ni_{0.3}Mn_{0.2} 合金在 70 °C 下的最大吸氢量为 1.704%, Ti_{1.08}Y_{0.02}Fe_{0.8}Mn_{0.2} 合金的最大吸氢量达到 1.84%。Ma 等人^[39]研究发现, 少量 Y 替换 Ti_{1-x}Y_xFe_{0.8}Mn_{0.2} (x=0.05) 合金中的 Ti, 与未添加 Y 相比, 在 100 °C 下首次吸氢的孕育期由 73 min 缩短至 3 min, 30 °C、3 MPa 氢压下的吸氢量为 1.79%。图 5 为 Ti_{0.95}Y_{0.05}Fe_{0.8}Mn_{0.2} 合金首次吸氢示意图^[39]。从图 5 可以看出, 由于加入的 Y 只有小部分固溶到 TiFe 相中, 而大部分 Y 在合金中形成弥散分布的 α-Y 相, α-Y 相吸氢后膨胀, 导致合金产生微裂纹, 从而为氢的扩散提供了有利通道。Ha 等人^[40]研究了添加稀土 Ce 对 Ti₅₀Fe₄₈V₂ 合金储氢性能的影响。添加后合金首次在 30 °C、3 MPa 氢压下表现出优异的吸氢性能, 其原因是含有 Ce 的细小球形颗粒(γ-Ce 和 CeO)分散在 TiFe 基体中, 在吸氢初期形成 ε-CeH₂, 引起体积膨胀, 导致 Ce 颗粒周围产生微裂纹,

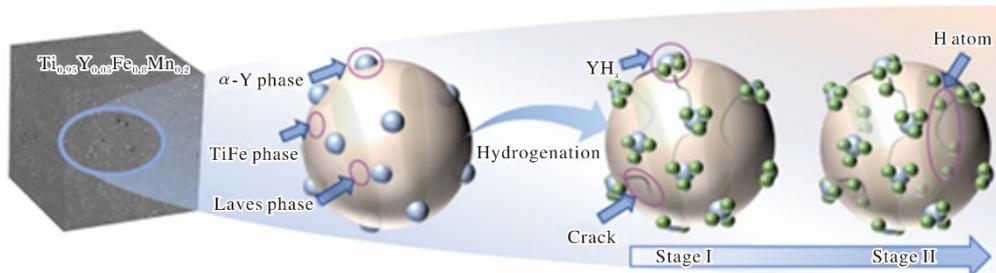


图 5 Ti_{0.95}Y_{0.05}Fe_{0.8}Mn_{0.2} 合金首次吸氢示意图^[39]

Fig.5 Schematic diagram of Ti_{0.95}Y_{0.05}Fe_{0.8}Mn_{0.2} alloy first hydrogenation process

为氢的扩散提供了通道,因而合金的首次吸氢动力学性能显著提高。Alam 等人^[41]在 TiFe 合金中添加稀土 La 形成 $Ti_{46.1}Fe_{48.4}La_{5.5}$ 合金,该合金在室温、2 MPa 氢压下活化仅需 30 min,首次吸氢量达到 1.3%,而未添加 La 的 TiFe 合金未能吸氢,活化失败。其原因是 La 与 TiFe 合金不相容,添加后未出现新相,不改变合金的焓变和熵变,没有牺牲材料本征的热力学优势,吸氢过程中首先形成氢化物 LaH_3 ,并促进了非均质形核,为 TiFe 合金吸氢提供了通道。

2.4 高熵储氢合金

多主元合金由 4 种及以上金属元素组成,各元素以等原子比或近等原子比存在,打破了传统合金的设计理念。在此基础上,Cantor 等人^[42]提出了高熵合金的概念,即含有五元及五元以上,且各主元原子分数处于 5%~35%之间的合金。由于高熵合金的晶格由大小不同的原子组成,晶格尺寸差异导致高熵合金存在严重晶格扭曲效应,从而产生微应变和缺陷,为氢原子的形核和扩散提供了更合适的位置。研究证明,在某些金属的晶格或界面上存在微应变有利于氢的吸收和脱附,表现出优异的储氢性能^[43]。

研究者借鉴高熵合金的设计理念,在 TiFe 基储氢合金基础上陆续成功制备出性能优异的储氢合金。Kao 等人^[44]采用电弧熔炼法制备出 $CoFeMnTi_xVZr$ ($0.5 \leq x \leq 2.5$)、 $CoFeMnTiV_yZr$ ($0.4 \leq y \leq 3$)和 $CoFeMnTiVZr_z$ ($0.4 \leq z \leq 3.0$)高熵合金,这些合金在吸氢前后均保持了 C14 Laves 相结构,在 400 °C、4 MPa 氢压下完成活化,最大吸氢量为 1.8%。Chen 等人^[45]研究了 $TiZrFeMnCrV$ 高熵储氢合金的储氢性能和循环寿命,发现该合金具有单一 C14 Laves 相,在 30 °C、7 MPa 氢压下的吸氢量可达 1.80%,并具有良好的吸放氢循环性能,经 50 次吸放氢循环后吸氢量仍可达 1.76%。Edalati 等人^[46]研究了高熵合金 $TiZrCrMnFeNi$ 的储氢性能,发现该合金中以 C14 Laves 相为主,在室温下无需活化处理可快速吸氢,吸氢量为 1.7%。Liu 等人^[47]研究了 $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Fe_{10}$ 、 $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Mn_{10}$ 、 $V_{30}Ti_{30}Cr_{25}Fe_{10}Nb_5$ 和 $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Fe_5Mn_5$ 4 种高熵合金的储氢性能,这些合金主要为体心立方结构,无需活化即可在室温、2 MPa 氢压下完成吸氢。其中, $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Mn_{10}$ 合金具有最大的晶胞体积,吸氢平台压力较低,吸氢驱动力较大,吸氢速率最快,吸氢量最大为 3.61%,而 $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Fe_5Mn_5$ 合金的晶胞体积较小,吸氢速率较慢。4 种合金中, $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Fe_{10}$ 合金的晶胞体积最小,但其吸氢速率相比 $V_{35}Ti_{30}Cr_{25}Fe_5Mn_5$ 合金快,主要由于其更多的第二相为氢扩散提供了通道。但是,第二相过多时对吸氢不利,如 $V_{30}Ti_{30}Cr_{25}Fe_{10}Nb_5$ 合金

的吸氢速率较慢,主要由于第二相的吸氢动力学性能较差,并且这种影响比来自相界的正效应更大。

3 展 望

对于 TiFe 基储氢合金的研究及推广应用,要充分利用其低成本、在常温和较低氢压条件下可以吸(放)氢等优势,并通过先进的设计优化方法和加工工艺等提高合金活化性能、抗毒化性能等综合储氢性能。

(1) 在合金优化设计方面,不仅要利用第一性原理密度泛函理论,更要结合材料基因工程、高通量计算等多元化先进理论方法,构建一套多尺度系统化的 TiFe 基储氢合金设计体系,从原子晶胞层面筛选和评估不同合金元素对 TiFe 基储氢合金价电子浓度、晶体结构、晶格参数及间隙位置等的作用,以及对氢的吸附能、解离势垒和扩散动力学的本质影响,设计并开发出活化性能、抗毒化性能、循环稳定性及吸(放)氢等综合储氢性能优异的 TiFe 基储氢合金。最终实现从“试错法”到“精准设计”的范式转变,加快高性能 TiFe 基储氢材料的研发进程。

(2) 充分发挥 TiFe 基储氢合金在常温和较低氢压条件下具有优异吸(放)氢性能优势的同时,也需要注意单一元素的添加、置换或部分替换对合金储氢性能的改善有限,还可能对合金的其他性能产生不利影响,如吸(放)氢平台斜率升高、粉化严重等。为此,应当突破传统单一元素改性的局限性,转向多元协同的合金优化策略:通过引入多组元合金元素构成分与结构的协同效应,尤其是充分发挥稀土元素的独特作用(如降低活化能垒和改善表面催化活性等),系统优化合金的热力学与动力学性能、结构稳定性及抗粉化能力,从而实现 TiFe 基储氢合金综合性能的全面提升。

(3) 综合利用表面改性及塑性变形技术对 TiFe 基储氢合金进行处理,实现“内外兼修”的协同作用。首先通过轧制和高压扭转等大塑性变形工艺,细化合金晶粒至纳米尺度,并引入高密度位错与晶界,从而为氢原子提供快速扩散通道与丰富的形核区域。在此基础上,采用表面机械球磨等先进的表面改性工艺,在合金表面构建一层兼具高催化活性与优异抗毒化能力的保护层,高效解离氢分子并阻止氧气等杂质气体毒化基体,改善合金的初始活化性能与循环稳定性。通过基体纳米化与表面催化的协同作用,共同提高 TiFe 基储氢合金在室温条件下的储氢性能。

(4) 加快构建高效、安全的“储氢-燃料电池”一体化动力系统,推动其在便携电源、分布式发电机组及交通运输等领域的推广应用。

参考文献 References

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. Formation and properties of iron titanium hydride[J]. *Inorganic Chemistry*, 1974, 13(1): 218-222.
- [2] Liu H, Zhang J X, Sun P, et al. Effect of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105543.
- [3] 刘焯. Ti基多元合金微观组织与储氢性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [4] Güther V, Otto A. Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1999, 293-295: 889-892.
- [5] 曾立英, 张思远, 李倩, 等. 钛基储氢合金的研究进展[J]. *钛工业进展*, 2022, 39(5): 39-46.
- [6] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1999, 293-295: 877-888.
- [7] 王新颖, 黄红霞, 李国辉, 等. 浅议储氢合金的研究现状及发展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2015, 43(5): 39-43.
- [8] Piao M Y, Xiao X Z, Zhan L J, et al. Laves phase double substitution alloy design and device filling modification for Ti-based metal hydride hydrogen compressors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 1358-1368.
- [9] Sujan G K, Pan Z X, Li H J, 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: 410-427.
- [10] 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.
- [11] Ma X F, Ding X, Hu S Y, et al. Fast reaction behaviors of AB-type Ti-Fe-Mn hydrogen storage alloys from lattice modification and in-situ formed yttrium hydride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160801.
- [12] Endo N, Suzuki S, Goshome K, et al. Operation of a bench-scale TiFe-based alloy tank under mild conditions for low-cost stationary hydrogen storage[J]. *Pergamon*, 2017, 42(8): 5246-5251.
- [13] Ko W S, Park K B, Park H K. Density functional theory study on the role of ternary alloying elements in TiFe-based hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 92: 148-158.
- [14] Kwon H G, Park K B, Fadonougbo 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.
- [15] Kim H, Kang S, Lee J Y, et al. A new perspective on the initial hydrogenation of $\text{TiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) alloys gained from surface oxide analyses and nucleation energetics[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155443.
- [16] Jung J Y, Lee Y, Suh J, et al. Tailoring the equilibrium hydrogen pressure of TiFe via vanadium substitution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157263.
- [17] Kumar V, Kumar P, Takahashi K, et al. Hydrogen adsorption studies of TiFe surfaces via 3-D transition metal substitution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(36): 16156-16164.
- [18] Fadonougbo J O, Park K B, Na T, et al. An integrated computational and experimental method for predicting hydrogen plateau pressures of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ -based room temperature hydrides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(40): 17673-17682.
- [19] 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.
- [20] Shang H W, Sheng P, Li J, et al. Characteristics of hydrogen storage of as-milled TiFe-based alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 190-200.
- [21] Li Y Q, Zhang Y H, Shang H W, et al. Hydrogen storage characteristics of $\text{Ti}_{1.04}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Pr}_{0.06}$ alloy treated by ball milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 930: 167024.
- [22] Yuan Z M, Sui Y Q, Yuan Q, 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.
- [23] Han Z G, Wang B K, Zhai T T, et al. Influence on the microstructure and hydrogen storage properties of Y-TiFe-based composites with transition metals via mechanical milling[J]. *Intermetallics*, 2025, 177: 108603.
- [24] Alam M M, Sharma P, Huot J. On the hydrogen storage properties of cast TiFe mechanically milled with an intermetallic LaNi_5 and rare-earth elements La and Ce[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 727-737.
- [25] Sun H, Yan Z Q, Han Z G, et al. Hydrogen storage properties of TiFe-based composite with Ni addition[J]. *Heliyon*, 2024, 10(24): e41022.
- [26] 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.
- [27] Vega L E R, Leiva D R, Leal Neto R M, et al. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(5): 2913-2918.
- [28] Edalati K, Matsuda J, Iwaoka H, et al. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(11): 4622-4627.
- [29] Edalati K, Matsuda J, Yanagida A, et al. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: similarities and differences[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15589-15594.
- [30] 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.
- [31] Pati S, Trimbake S, Vashistha M, et al. Tailoring the activation behaviour and oxide resistant properties of TiFe alloys by doping with Mn[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(70): 34830-34838.
- [32] Lv P, Liu Z C. Effect of high zirconium content on hydrogenation properties and anti-poisoning ability of air-exposed TiFe alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 5972-5983.
- [33] Leng H Y, Yu Z G, Luo Q, et al. Effect of cobalt on the microstructure and hydrogen sorption performances of TiFe_{0.8}Mn_{0.2} alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19553-19560.
- [34] Modi P, Liu W, Aguey-Zinsou K F. Effect of chromium addition on the reactivation of the titanium-iron-manganese (TiFe_{0.85}Mn_{0.15}) alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 891: 161943.
- [35] Dematteis E M, Cuevas F, Lacroche M. Hydrogen storage properties of Mn and Cu for Fe substitution in TiFe_{0.9} intermetallic compound[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851: 156075.
- [36] Shang H W, Li Y Q, Zhang Y H, et al. Structure and hydrogenation performances of as-cast Ti_{1.1-x}RE_xFe_{0.8}Mn_{0.2} (RE=Pr, Sm and Nd; x=0, 0.01) alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41): 19091-19101.
- [37] Han Z G, Yuan Z M, Zhai T T, et al. Effect of yttrium content on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(2): 676-695.
- [38] Li C, Lan Y, Wei X, et al. Improvement of hydrogen absorption and desorption properties of TiFe-based alloys by adding yttrium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 927: 166992.
- [39] Ma X F, Ding X, Hu S Y, et al. Fast reaction behaviors of AB-type Ti-Fe-Mn hydrogen storage alloys from lattice modification and in-situ formed yttrium hydride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160801.
- [40] Ha T, Kim J-H, Sun C, et al. Crucial role of Ce particles during initial hydrogen absorption of AB-type hydrogen storage alloys[J]. *Nano Energy*, 2023, 112: 108483.
- [41] Alam M M, Sharma P, Huot J. Effect of addition of rare earth element La on the hydrogen storage properties of TiFe alloy synthesized by mechanical alloying[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 261-271.
- [42] Cantor B, Chang I T H, Knight P. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [43] Liang X Y, Ng S P, Ding N, et al. Strain-induced switch for hydrogen storage in cobalt-decorated nitrogen-doped graphene[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 174-181.
- [44] 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.
- [45] Chen J T, Li Z Y, Huang H X, et al. Superior cycle life of TiZrFeMnCrV high entropy alloy for hydrogen storage[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 212: 114548.
- [46] Edalati P, Floriano R, Mohammadi A, et al. Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178: 387-390.
- [47] Liu J J, Xu J, Sleiman S, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of Ti-V-Cr based BCC-type high entropy alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(56): 28709-28718.