



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116804250 B

(45) 授权公告日 2025. 10. 28

(21) 申请号 202310924226.X

G22F 1/16 (2006.01)

(22) 申请日 2023.07.26

G22F 1/02 (2006.01)

G22F 1/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116804250 A

(43) 申请公布日 2023.09.26

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡育才道11号

(72) 发明人 朱用洋 陈镜昌 杨许生 崔智邦

徐正龙

(56) 对比文件

Yongyang Zhu et al..Compositionally complex doping for low-V Ti-Cr-V hydrogen storage alloys.Chemical Engineering Journal.2023,第477卷1-10.

审查员 吴滢帮

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理

有限公司 44414

专利代理师 曹柳

(51) Int.Cl.

G22C 30/00 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

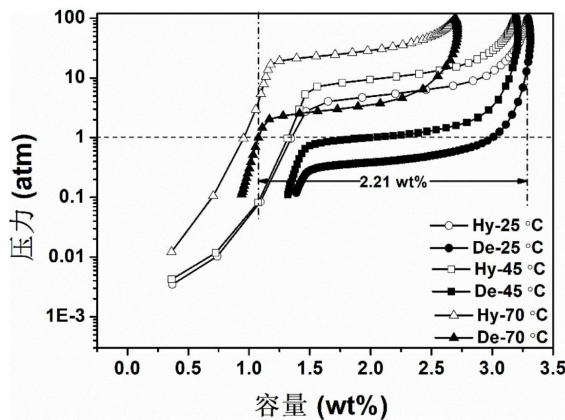
权利要求书1页 说明书14页 附图11页

(54) 发明名称

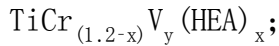
高熵掺杂储氢合金及其制备方法

(57) 摘要

本申请属于储氢合金技术领域,尤其涉及一种高熵掺杂储氢合金及其制备方法。其中,所述高熵掺杂储氢合金的化学通式为:TiCr_(1.2-x)V_y(HEA)_x;其中,0<x≤0.2,0.5≤y≤0.8,HEA(High-entropy alloy)为高熵合金。本申请提供的所述高熵掺杂储氢合金是往Ti-Cr-V基储氢合金中掺杂高熵合金进行改性得到的。通过高熵合金中各金属元素之间的协同效应,改变所述高熵掺杂储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善所述高熵掺杂储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平台和有效脱氢容量。

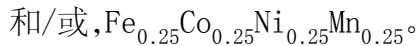
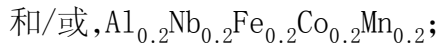
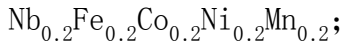


1. 一种高熵掺杂储氢合金,其特征在于,所述高熵掺杂储氢合金的化学通式为:



其中, $0 < x \leq 0.2$, $0.5 \leq y \leq 0.8$, HEA为高熵合金;所述高熵合金中的金属元素为:Al、Nb、Mo、Mn、Fe、Co、Ni中的四种以上;掺杂所用的高熵合金中各金属元素的摩尔比为1;高熵合金中各金属元素的摩尔数之和为1。

2. 如权利要求1所述的高熵掺杂储氢合金,其特征在于,所述高熵合金包括:



3. 如权利要求2所述的高熵掺杂储氢合金,其特征在于,所述高熵掺杂储氢合金包括:

$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA})_{0.1}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA})_{0.2}$ 和 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA})_{0.2}$ 。

4. 如权利要求3所述的高熵掺杂储氢合金,其特征在于,所述高熵掺杂储氢合金为

$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.1}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.1}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 或 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})_{0.2}$ 。

5. 一种如权利要求1~4任一项所述的高熵掺杂储氢合金的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分后,在惰性气氛下进行熔炼处理,制得化学通式为 $\text{TiCr}_{(1.2-x)}\text{V}_y(\text{HEA})_x$ 的所述高熵掺杂储氢合金,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0.5 \leq y \leq 0.8$, HEA为高熵合金。

6. 如权利要求5所述的高熵掺杂储氢合金的制备方法,其特征在于,所述熔炼处理的步骤包括:

将除Ti、Cr、V之外的金属原料熔炼制成所述高熵合金,将所述高熵合金与Ti、Cr、V混合熔炼;

或,

将所有所述金属原料混合熔炼。

7. 如权利要求6所述的高熵掺杂储氢合金的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括将所述高熵掺杂储氢合金进行热处理。

8. 如权利要求7所述的高熵掺杂储氢合金的制备方法,其特征在于,所述热处理的步骤包括:将所述高熵掺杂储氢合金加热至1400°C以上,在惰性气氛下保温1h以上,冷水中淬火。

高熵掺杂储氢合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请属于储氢合金技术领域,尤其涉及一种高熵掺杂储氢合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢燃料具有能量密度高、丰度高和副产物无污染等优点,是一种理想的合成燃料,可以取代化石燃料,特别适用于运输应用。然而,氢气的存储是仍是一个待解决的瓶颈。目前,高压储氢仍是氢能汽车储氢的主要方式,但其存在着“一低两高”的缺点,即氢气体积储氢密度低、安全风险高、供氢成本高。相比之下,低压固态储氢具有“一高两低”的优势,即氢气体积储氢密度高、安全风险低、供氢成本低,是一种非常有前景的技术。Ti-Cr-V基储氢合金是第三代储氢合金的代表,属于Ti-V基BCC(the body-centered cubic,体心立方体结构)固溶体合金。与 AB_5 、 AB_2 、AB型储氢合金相比,该类合金在室温下具有更高的储氢容量(约4wt%)。然而,目前该类合金活化难度大、脱氢容量低、压力-组成-温度(P-C-T)平台特性差、成本高等问题,这些问题都制约着其大规模实际应用。

[0003] 现有技术中通过简单一元、二元掺杂已可以提高Ti-Cr-V系储氢合金的性能,但低V(V低于30at%)的Ti-Cr-V系储氢材料仍存在一些问题,如低温脱氢容量低、活化困难等。因此,亟需提高Ti-Cr-V系储氢合金的热/动力学性能,提高放氢平台和有效放氢容量,同时提高活化性能,促进其大规模应用。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种高熵掺杂储氢合金及其制备方法,旨在解决现有储氢合金低温脱氢容量低、活化困难等技术问题。

[0005] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0006] 第一方面,本申请提供一种高熵掺杂储氢合金,所述高熵掺杂储氢合金的化学通式为:

[0007] $TiCr_{(1.2-x)}V_y(HEA)_x$;

[0008] 其中, $0 < x \leq 0.2$, $0.5 \leq y \leq 0.8$,HEA(High-entropy alloy)为高熵合金。

[0009] 进一步地,所述高熵合金中的金属元素包括:Al、Nb、Mo、Mn、Fe、Co、Ni中的四种以上。

[0010] 进一步地,所述高熵合金中各金属元素的摩尔比为1。

[0011] 进一步地,所述高熵合金包括: $Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}$ 。

[0012] 进一步地,所述高熵合金包括: $Al_{0.2}Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 。

[0013] 进一步地,所述高熵合金包括: $Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Mn_{0.25}$ 。

[0014] 进一步地,所述高熵掺杂储氢合金包括但不限于: $TiCr_{1.0}V_{0.7}(HEA)_{0.2}$ 、 $TiCr_{1.1}V_{0.6}(HEA)_{0.1}$ 、 $TiCr_{1.0}V_{0.6}(HEA)_{0.2}$ 、 $TiCr_{1.0}V_{0.5}(HEA)_{0.2}$ 和 $TiCr_{1.0}V_{0.8}(HEA)_{0.2}$ 。

[0015] 进一步地,所述高熵掺杂储氢合金为 $TiCr_{1.0}V_{0.7}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}$ 、 $TiCr_{1.1}V_{0.6}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.1}$ 、 $TiCr_{1.0}V_{0.6}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}$ 、 $TiCr_{1.0}V_{0.5}$

$(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}$ 、 $(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}$
 $(\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.1}$ 或 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})_{0.2}$ 。

[0016] 第二方面,本申请提供一种高熵掺杂储氢合金的制备方法,包括以下步骤:

[0017] 获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分后,在惰性气氛下进行熔炼处理,制得化学通式为 $\text{TiCr}_{(1.2-x)}\text{V}_y(\text{HEA})_x$ 的所述高熵掺杂储氢合金,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0.5 \leq y \leq 0.8$,HEA为高熵合金。

[0018] 进一步地,所述熔炼处理的步骤包括:

[0019] 将除Ti、Cr、V之外的金属原料熔炼制得高熵合金,将所述高熵合金与Ti、Cr、V混合熔炼;

[0020] 或,

[0021] 将所有所述金属原料混合熔炼。

[0022] 进一步地,所述制备方法还包括将熔炼得到的所述高熵掺杂储氢合金进行热处理。

[0023] 进一步地,所述热处理的步骤包括:将所述高熵掺杂储氢合金以 $10 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1400°C 以上,在惰性气氛下保温1h以上,冷水中淬火。

[0024] 本申请第一方面提供的高熵掺杂储氢合金,是往Ti-Cr-V基储氢合金中掺杂高熵合金进行改性得到的。高熵合金中各金属元素之间的协同效应,改变所述高熵掺杂储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善所述高熵掺杂储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平台和有效脱氢容量。此外,所述高熵掺杂储氢合金具有BCC相和C14 Laves相(金属间化合物)的双相结构,其中BCC相保证了所述高熵掺杂储氢合金的储氢能力;并且,所述高熵掺杂储氢合金中因价格昂贵的钒含量的减少而降低了所述高熵掺杂储氢合金成本。C14 Laves相具有催化作用,其易脆裂而产生的大量新鲜表面,促进氢气的解离,并充当氢原子快速扩散通道,改善吸放氢反应动力学性能和活化性能。

[0025] 本申请第二方面提供的高熵掺杂储氢合金的制备方法,工艺简单、成本低、简单、易工业化。制得的所述高熵掺杂储氢合金中高熵合金中各金属元素之间的协同效应,改变所述高熵掺杂储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善所述高熵掺杂储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平台和有效脱氢容量。此外,所述高熵掺杂储氢合金具有BCC相和C14 Laves相(金属间化合物)的双相结构,其中BCC相保证了所述高熵掺杂储氢合金的储氢能力;并且,所述高熵掺杂储氢合金中因价格昂贵的钒含量的减少而降低了所述高熵掺杂储氢合金成本。C14 Laves相具有催化作用,其易脆裂而产生的大量新鲜表面,促进氢气的解离,并充当氢原子快速扩散通道,改善吸放氢反应动力学性能和活化性能。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1a为本申请对比例1-5和实施例1储氢合金在 25°C 和 3MPa H_2 下首次吸氢动力学

曲线。

[0028] 图1b为本申请对比例1-5和实施例1储氢合金在70°C下的脱氢PCT曲线。

[0029] 图2a为本申请实施例1、2高熵掺杂储氢合金在25°C和3MPa下首次吸氢动力学曲线。

[0030] 图2b为本申请实施例1、2高熵掺杂储氢合金在70°C下的脱氢PCT曲线。

[0031] 图3为本申请对比例6和实施例3、4储氢合金的XRD精修图。

[0032] 图4a为本申请对比例6和实施例3、4储氢合金在25°C和3MPa H₂下首次吸氢动力学曲线。

[0033] 图4b为本申请对比例6和实施例3、4储氢合金在70°C下的脱氢PCT曲线。

[0034] 图5为本申请实施例1、4、5、6高熵掺杂储氢合金的XRD精修图。

[0035] 图6a为本申请实施例1、4、5、6高熵掺杂储氢合金在25°C和3MPa H₂下首次吸氢动力学曲线。

[0036] 图6b为本申请实施例1、4、5、6高熵掺杂储氢合金在70°C下的脱氢PCT曲线。

[0037] 图7为本申请实施例7、8和对比例6储氢合金的XRD图。

[0038] 图8a为本申请实施例7、8和对比例6的储氢合金在25°C和3MPa H₂下首次吸氢动力学曲线。

[0039] 图8b为本申请实施例7、8和对比例6储氢合金在70°C下的脱氢PCT曲线。

[0040] 图9为本申请实施例1、9的高熵掺杂储氢合金的XRD图。

[0041] 图10a本申请实施例1、9的高熵掺杂储氢合金在25°C和3MPa H₂下首次吸氢动力学曲线。

[0042] 图10b本申请实施例1、9的高熵掺杂储氢合金在70°C下的脱氢PCT曲线。

[0043] 图11为本申请实施例1、10的高熵掺杂储氢合金热处理前后的XRD精修图。

[0044] 图12为本申请实施例10的高熵掺杂储氢合金背散射电子显微照片。

[0045] 图13a为本申请实施例1、实施例10热处理前后的高熵掺杂储氢合金70°C下的脱氢PCT曲线。

[0046] 图13b为本申请实施例10热处理后的高熵掺杂储氢合金在不同温度下吸放氢PCT曲线。

[0047] 图14为本申请实施例1和对比例1-5的合金样品的XRD图。

具体实施方式

[0048] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0049] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0050] 本申请中,“至少一个”是指一个或者多个,“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达,是指的这些项中的任意组合,包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a,b或c中的至少一项(个)”,或,“a,b和c中的至少一项(个)”,均可以表示:

a, b, c, a-b (即a和b), a-c, b-c, 或a-b-c, 其中a, b, c分别可以是单个, 也可以是多个。

[0051] 应理解, 在本申请的各种实施例中, 上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后, 部分或全部步骤可以并行执行或先后执行, 各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定, 而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0052] 本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量, 也可以表示各组分间重量的比例关系, 因此, 只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地, 本申请实施例说明书中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

[0053] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的, 用来将目的如物质彼此区分开, 而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如, 在不脱离本申请实施例范围的情况下, 第一XX也可以被称为第二XX, 类似地, 第二XX也可以被称为第一XX。由此, 限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0054] 储氢合金中低于1个大气压(0.1MPa)才能脱出氢气, 难以实际应用。因此, 在实际应用中有效脱氢容量应该定义为脱氢截止到0.1MPa时的脱氢量。

[0055] 术语“BCC相”为体心立方结构物相, 其中Ti-Cr-V基BCC固溶体中的四面体间隙和八面体间隙均可储存氢气。

[0056] 术语“C14 Laves相”为密排立方结构的C14拉弗斯相, 其 TiCr_2 基储氢合金只有四面体间隙能用于储氢。

[0057] 术语“高熵合金”为新兴的多金属合金, 其至少由四种且数量几乎相等的金属合金组成。

[0058] 术语“孕育期”指的是合金吸氢开始线与纵轴的距离, 距离越短, 孕育期越短; 反之, 孕育期越长。

[0059] 术语“at%”是“原子百分数”单位(at是atom的缩写), 用于描述某种无机物中各种元素的原子含量(所占百分比)。

[0060] 目前, Ti-Cr-V基储氢合金是第三代储氢合金的代表, 属于Ti-V基BCC固溶体合金。该类合金在室温下具有更高的储氢容量(约4wt%)。然而, 目前该类合金具有活化难度大、脱氢容量低、压力-组成-温度(P-C-T)平台特性差、成本高等缺点。

[0061] 为了改善Ti-Cr-V系储氢合金的热/动力学性能, 提高放氢平台和有效放氢容量, 同时提高活化性能, 促进其大规模应用。申请人研究发现, 元素掺杂不仅有效提高Ti-Cr-V基储氢合金的综合储氢性能, 同时降低成本。特别是针对V含量为15-30at%的低钒Ti-Cr-V系合金, 通过重过渡金属(M)如Nb、Ta和Mo掺杂, 有利于BCC相的形成, 提高储氢容量。此外, 这些元素还可以提高Ti-Cr-V-M合金的成分和结构均匀性, 使P-C-T曲线的平台更加平坦。元素周期表中靠后的d区过渡族金属元素, 如Fe、Co、Ni等, 通常具有更多的电子, 掺杂后可以降低氢化物的稳定性, 进而降低脱氢温度。其中, 低成本的Fe或V-Fe合金已被广泛引入Ti-Cr-V基合金中, 与Ti, Cr和V相比, Fe的原子半径较小, 以提高平台压力, 因而掺入铁可以提高合金的脱氢能力。

[0062] 因此, 传统通过简单一元、二元掺杂虽然可以在一定程度上提高Ti-Cr-V系储氢合金的性能, 但低V的Ti-Cr-V系储氢材料仍存在问题, 如放氢平台过低难以放氢、活化困难等。

[0063] 基于此,本申请实施例提出了一种新型高熵掺杂储氢合金。

[0064] 下面结合以下实施例具体说明本申请技术方案。

[0065] 本申请实施例第一方面提供一种高熵掺杂储氢合金,高熵掺杂储氢合金的化学通式为:

[0066] $TiCr_{(1.2-x)}V_y(HEA)_x$;

[0067] 其中, $0 < x \leq 0.2, 0.5 \leq y \leq 0.8$,HEA(High-entropy alloy)为高熵合金。

[0068] 本申请实施例第一方面提供的高熵掺杂储氢合金,是往Ti-Cr-V基储氢合金中掺杂高熵合金进行改性。高熵合金中各金属元素之间的协同效应,由于各金属元素的原子半径、价电子数、体模量不同,高熵掺杂后可改变储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平台和有效脱氢容量。此外,高熵掺杂储氢合金具有BCC相和C14 Laves相(金属间化合物)的双相结构,其中BCC相保证了高熵掺杂储氢合金的储氢能力;C14 Laves相具有催化作用,其易脆裂而产生的大量新鲜表面,促进氢气的解离,并充当氢原子快速扩散通道,改善吸放氢反应动力学性能和活化性能。更进一步地,由于各金属原子半径不同,使制备得到的高熵掺杂储氢合金晶体结构缺陷增多,有望提高吸氢容量。而且,高熵掺杂储氢合金中因钒含量低于30at%,属于低钒的Ti-Cr-V系储氢材料,钒含量的减少降低了高熵掺杂储氢合金成本。

[0069] 在一些实施例中,掺杂所用的高熵合金中的金属元素包括:Al、Nb、Mo、Mn、Fe、Co、Ni中的四种以上,这些金属元素价格便宜。其中,Mo、Nb是有利于高熵掺杂储氢合金形成稳定的BCC相,保证了高熵掺杂储氢合金的吸氢容量,Fe、Mn、Co、Ni有利于提高平台或改善PCT平台特性;此外,Nb、Mo、Mn、Fe、Co、Ni与钒相比,为价格较便宜的过渡金属;因此,Al、Nb、Mo、Mn、Fe、Co、Ni适用于低V的Ti-Cr-V系储氢合金,制成的高熵掺杂储氢合金成本较低。

[0070] 在一些实施例中,高熵合金中各金属元素的摩尔比为1,可以进行微调。

[0071] 在一些实施例中,高熵合金中各金属元素的摩尔数之和为1,高熵合金掺杂代替了原Ti-Cr-V储氢合金中V元素的含量,使高熵掺杂储氢合金中的钒含量减少,降低生产成本。

[0072] 在一些实施例中,高熵合金包括但不限于: $Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $Al_{0.2}Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Mn_{0.25}$ 中的至少一种。本申请实施例中,高熵合金中各金属元素之间的协同效应,改变高熵掺杂储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善高熵掺杂储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平台和有效脱氢容量。

[0073] 在一些实施例中,高熵掺杂储氢合金中钒的原子百分含量低于30at%,降低了高熵掺杂储氢合金的成本。

[0074] 在一些实施例中,高熵掺杂储氢合金中钒的原子百分含量为18.5%~26.7at%。

[0075] 在一些实施例中,高熵掺杂储氢合金包括但不限于: $TiCr_{1.0}V_{0.7}(HEA)_{0.2}$ 、 $TiCr_{1.1}V_{0.6}(HEA)_{0.1}$ 、 $TiCr_{1.0}V_{0.6}(HEA)_{0.2}$ 、 $TiCr_{1.0}V_{0.5}(HEA)_{0.2}$ 和 $TiCr_{1.0}V_{0.8}(HEA)_{0.2}$;高熵掺杂储氢合金具有BCC相和C14 Laves相(金属间化合物)的双相结构,其中BCC相保证了高熵掺杂储氢合金的储氢能力;并且,高熵掺杂储氢合金中因钒含量的减少而降低了高熵掺杂储氢合金成本。C14 Laves相具有催化作用,其易脆裂而产生的大量新鲜表面,促进氢气的解离,并充当氢原子快速扩散通道,改善吸放氢反应动力学性能和活化性能。

[0076] 在一些实施例中,高熵掺杂储氢合金为 $TiCr_{1.0}V_{0.7}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}$ 合

金,合金具有优异的活化性能,几乎没有孕育期;在70°C脱氢至0.1MPa时,有效脱氢容量为1.73wt%;在25°C、3MPa的H₂下,TiCr_{1.0}V_{0.7}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}合金的最大吸氢容量为3.37wt%。

[0077] 在一些具体实施例中,高熵掺杂储氢合金为TiCr_{1.1}V_{0.6}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.1}、TiCr_{1.0}V_{0.6}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}、TiCr_{1.0}V_{0.5}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}、TiCr_{1.0}V_{0.8}(Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}、TiCr_{1.1}V_{0.6}(Al_{0.2}Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2})_{0.1}、TiCr_{1.1}V_{0.6}(Al_{0.2}Nb_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2})_{0.2}或TiCr_{1.0}V_{0.7}(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Mn_{0.25})_{0.2}。

[0078] 本申请上述实施例高熵掺杂储氢合金可通过下实施例方法制得。

[0079] 本申请实施例第二方面提供一种高熵掺杂储氢合金的制备方法,包括以下步骤:

[0080] S10.获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分后,在惰性气氛下进行熔炼处理,制得化学通式为TiCr_(1.2-x)V_y(HEA)_x的高熵掺杂储氢合金,其中,0<x≤0.2,0.5≤y≤0.8,HEA为高熵合金。

[0081] 本申请实施例第二方面提供的高熵掺杂储氢合金的制备方法,工艺简单、成本低、简单、易工业化。制得的高熵掺杂储氢合金中高熵合金中各金属元素之间的协同效应,改变高熵掺杂储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善高熵掺杂储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平台和有效脱氢容量。此外,高熵掺杂储氢合金具有BCC相和C14 Laves相(金属间化合物)的双相结构,其中BCC相保证了高熵掺杂储氢合金的储氢能力;并且,高熵掺杂储氢合金中因昂贵的钒含量的减少而降低了高熵掺杂储氢合金成本。C14 Laves相具有催化作用,其易脆裂而产生的大量新鲜表面,促进氢气的解离,并充当氢原子快速扩散通道,改善吸放氢反应动力学性能和活化性能。

[0082] 在一些实施例中,上述步骤S10中,熔炼处理的步骤包括:先将除Ti、Cr、V之外的金属原料熔炼得到高熵合金,再将高熵合金与Ti、Cr、V混合熔炼。制备得到的高熵掺杂储氢合金孕育期较短,利于氢气的吸收,改善了活化性能。

[0083] 在一些实施例中,将高熵合金与Ti、Cr、V熔炼时,先熔炼钛锭进行吸氧;将高熵掺杂合金进行翻转并重熔至少四次,以确保成分均匀性。

[0084] 在一些实施例中,高熵合金的制备具体包括:

[0085] (1)将除Ti、Cr、V之外的金属原料进行电弧熔炼,得到铸锭;

[0086] (2)去除铸锭表面的氧化层,得到高熵合金。

[0087] 在一些实施例中,去除铸锭表面的氧化层采用的方式包括:对铸锭表面进行打磨。

[0088] 在另一些实施例中,在上述步骤S10中,熔炼处理的步骤包括:将所有金属原料一次熔炼;即将各金属原料组分同步混合熔炼,熔炼步骤简单,制备得到的高熵掺杂储氢合金孕育期较长,活化性能较差,但有效脱氢容量接近。

[0089] 在一些实施例中,制备含锰元素的高熵掺杂储氢合金时,采用比设定含量高5wt%的过量锰熔炼,以补偿因锰沸点低造成熔炼过程的蒸发损失。

[0090] 在一些具体实施例中,提供一种高熵掺杂储氢合金的制备方法,制备方法是将高熵合金掺杂于低V的Ti-Cr-V系储氢材料中,包括:

[0091] S11.获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分;

[0092] S21.在惰性气氛条件下,将除Ti、Cr、V之外的金属原料进行电弧熔炼,得到高熵合

金铸锭；

[0093] S31. 将高熵合金铸锭表面打磨以去除氧化物层, 得到高熵合金;

[0094] S41. 在惰性气体条件下, 将高熵合金与Ti、Cr、V熔炼得到高熵掺杂储氢合金。

[0095] 在一些实施例中, 在上述步骤S11中, 若制备含锰元素的高熵掺杂储氢合金时, 采用比设定含量高5wt%的过量锰熔炼, 以补偿因锰沸点低造成熔炼过程的蒸发损失。

[0096] 在一些实施例中, 在上述步骤S21中, 电弧熔炼是利用电能能在电极与被熔炼物料之间产生电弧, 产生高达2000~6000°C以上的高温, 以电弧辐射、温度对流和热传导的方式将原料熔化; 在原料熔化时的大部分时间里, 高温热源被炉料所包围, 高温废气造成的热损失相对较少, 因此热效率高; 将铸锭表面打磨以去除氧化物层, 减少高熵掺杂储氢合金中的金属氧化物杂质。

[0097] 在一些实施例中, 在上述步骤S21和S41中, 在含惰性气氛保护气的炉腔中, 采用水冷铜坩埚为容器熔炼金属。炉腔形成惰性气氛方式是: 依次使用机械泵和分子泵抽真空至 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa, 并充惰性气体保护气(0.06MPa), 使炉腔内气体压力低于1个标准大气压, 实现炉腔内负压密封; 先将炉腔抽至高真空以除去炉腔中的空气, 再充入惰性气体保护, 防止熔炼发生氧化。

[0098] 在一些实施例中, 惰性气体包括但不限于氩气、氦气和氖气。

[0099] 在一些实施例中, 在上述步骤S21和S41中, 先采用熔炼钛锭的方式进一步除去熔炼环境中的氧气。用于除氧的钛锭不参与合金的熔炼。钛易与氧发生反应, 熔炼钛锭进行吸氧去除炉腔(熔炼环境)内剩余氧气, 进一步降低熔炼时金属的氧化, 降低高熵掺杂储氢合金中的氧含量。

[0100] 在本实施例中, 制备高熵合金和高熵掺杂储氢合金时, 熔炼得到的高熵合金铸锭和高熵掺杂储氢合金铸锭均分别翻转并重熔至少四次, 以确保成分均匀性。

[0101] 在一些实施例中, 上述步骤S41中, 高熵合金与Ti、Cr、V熔炼的方式包括电弧熔炼。

[0102] 在一些具体实施例中, 提供一种高熵掺杂储氢合金的制备方法, 包括如下步骤:

[0103] S12. 获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分;

[0104] S22. 在惰性气氛条件下, 将各金属原料电弧熔炼得到高熵掺杂储氢合金。

[0105] 在另一些具体实施例中, 将各金属原料电弧熔炼得到的高熵掺杂储氢合金与上述的制备方法(高熵合金与Ti、Cr、V熔炼得到高熵掺杂储氢合金)得到的高熵掺杂储氢合金相比, 具有更长的孕育期, 活化性能更差, 但有效脱氢容量接近。

[0106] 在另一些具体实施例中, 提供一种高熵掺杂储氢合金的制备方法, 包括如下步骤:

[0107] S13. 获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分;

[0108] S23. 在惰性气氛条件下, 将除Ti、Cr、V之外的金属原料进行电弧熔炼, 得到铸锭;

[0109] S33. 将铸锭表面打磨以去除氧化物层, 得到高熵合金;

[0110] S43. 在惰性气氛条件下, 将高熵合金与Ti、Cr、V熔炼得到高熵掺杂储氢合金。

[0111] S53. 将熔炼得到的高熵掺杂储氢合金进行热处理; 以降低高熵掺杂储氢合金中C14Laves相含量和提高合金的组织结构均匀性, 降低脱氢平台斜率, 进而提高高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量。

[0112] 在一些具体实施例中, 热处理的步骤包括: 将高熵掺杂储氢合金在热处理炉中以 $10 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1400°C 以上, 在惰性气氛下保温1h以上, 冷水中淬火; 热处

理中高温保温均匀化后,淬火快冷,保留高温下均匀组织可以提高成分结构均匀性,降低吸放氢平台斜率,进而提高Ti-Cr-V储氢合金的有效储氢容量。

[0113] 示例性的,保温时间可以为1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h等具体情形。

[0114] 在一些具体实施例中,热处理中的惰性气氛包括:氦气、氖气或氩气。

[0115] 在一些具体实施例中,高熵掺杂储氢合金 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.2}$ 通过热处理,有效脱氢容量进一步提升至1.86wt%;此外,合金通过25°C低温吸氢和70°C高温放氢的方法,可以获得更高的有效储氢容量,达到2.21wt%。

[0116] 在其他一些具体实施例中,提供一种高熵掺杂储氢合金的制备方法,包括以下步骤:

[0117] S14. 获取高熵掺杂储氢合金中各金属原料组分;

[0118] S24. 在惰性气体条件下,将各金属原料混合后电弧熔炼得到高熵掺杂储氢合金;

[0119] S34. 将熔炼得到的高熵掺杂储氢合金进行热处理;以降低高熵掺杂储氢合金中C14Laves相含量和提高合金的均匀性,降低脱氢平台斜率,进而提高高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量。

[0120] 为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本申请实施例高熵掺杂储氢合金及其制备方法,以下通过多个实施例和对比例来举例说明上述技术方案。此外,实施例和对比例选择70°C下的脱氢PCT曲线做对比,是因为燃料电池汽车的热回收温度可以在70°C以上。这并不是限制高熵掺杂储氢合金的限制温度。

[0121] 实施例1

[0122] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(HEA1为 $\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$),其制备方法包括步骤:

[0123] ①按设定含量取Nb、Fe、Co、Ni、Mn;其中,采用比设定含量高5wt%的过量锰熔炼,以补偿因锰沸点低造成熔炼过程的蒸发损失。

[0124] ②Nb、Fe、Co、Ni和Mn装入坩埚,在氩气保护气0.06MPa下,先熔化其中一个坩埚中的钛锭进一步除氧,再电弧熔炼合金,将得到的高熵合金铸锭翻转并重熔至少四次获得HEA1高熵合金铸锭。

[0125] ③将HEA1铸锭进行打磨去除氧化物层。

[0126] ④按设定含量计算称取HEA1、Ti、Cr和V,在氩气保护气0.06MPa下进行电弧熔炼:熔化坩埚中的钛锭进一步除氧;再将装有HEA1、Ti、Cr和V坩埚进行电弧熔炼,并将获得的高熵掺杂合金铸锭翻转并重熔四次,最终获得 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金。

[0127] ⑤将 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金表面的氧化层打磨掉,然后(可在空气中)粉碎,得到 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金粉末(HEA1为 $\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$)。

[0128] 实施例2

[0129] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金,其制备方法包括如下步骤:

[0130] ①按设定含量取Nb、Fe、Co、Ni、Mn、Ti、Cr和V,其中,采用比设定含量高5wt%的过量锰熔炼,以补偿因锰沸点低造成熔炼过程的蒸发损失。

[0131] ②在氩气保护气0.06MPa下进行电弧熔炼,先熔化其中一个坩埚中的钛锭进一步除氧,随后将Nb、Fe、Co、Ni、Mn、Ti、Cr和V进行电弧熔炼,并将获得的铸锭翻转并重熔四次,

最终获得 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金。

[0132] ③将 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金表面的氧化层打磨掉,然后在空气中粉碎,得到 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金粉末。

[0133] 实施例3

[0134] 一种 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金(HEA1为 $\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$),其制备方法与实施例1基本相同,区别仅在于:制备的是 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金,其中HEA1的含量x为0.1,Cr的含量相应为1.1,V的含量为0.6。

[0135] 实施例4

[0136] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金,其制备方法与实施例1基本相同,区别仅在于:制备的是 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金,其中V的含量为0.6。

[0137] 实施例5

[0138] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金,其制备方法与实施例1基本相同,区别在于: $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金中V的含量为0.5。

[0139] 实施例6

[0140] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金,其制备方法与实施例1基本相同,区别在于: $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金中V的含量为0.8。

[0141] 实施例7

[0142] 一种 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金(HEA2为 $\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$),其制备方法与实施例1基本相同,区别仅在于:制备的是 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金。

[0143] 实施例8

[0144] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(HEA2为 $\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$),其制备方法与实施例1基本相同,区别仅在于:制备的是 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金。

[0145] 实施例9

[0146] 一种 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA3})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(HEA3为 $\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}$),其制备方法与实施例1基本相同,区别仅在于:制备的是 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA3})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金。

[0147] 实施例10

[0148] 将实施例1制备方法中④步得到 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金进行热处理:采用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率,在 1400°C 、氩气气氛下保温2h,在冷水中淬火。

[0149] 对比例1

[0150] 按 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$ 成分设计,计算称取Ti、Cr、V和Nb装入坩埚,通过电弧熔炼获得 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$ 储氢合金。

[0151] 对比例2

[0152] 按 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$ 成分设计,计算称取Ti、Cr、V和Fe装入坩埚,通过电弧熔炼获得 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$ 储氢合金。

[0153] 对比例3

[0154] 按 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Co}_{0.2}$ 成分设计,计算称取Ti、Cr、V和Co装入坩埚,通过电弧熔炼获得 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Co}_{0.2}$ 储氢合金。

[0155] 对比例4

[0156] 按 $TiCr_{1.0}V_{0.7}Ni_{0.2}$ 成分设计,计算称取Ti、Cr、V和Ni装入坩埚,通过电弧熔炼获得 $TiCr_{1.0}V_{0.7}Ni_{0.2}$ 储氢合金。

[0157] 对比例5

[0158] 按 $TiCr_{1.0}V_{0.7}Mn_{0.2}$ 成分设计,计算称取Ti、Cr、V和Mn装入坩埚,通过电弧熔炼获得 $TiCr_{1.0}V_{0.7}Mn_{0.2}$ 储氢合金。

[0159] 对比例6

[0160] 按 $TiCr_{1.2}V_{0.6}$ 成分设计,计算称取Ti、Cr和V装入坩埚,通过电弧熔炼获得 $TiCr_{1.2}V_{0.6}$ 储氢合金。

[0161] 为了验证本申请实施例的进步性,对实施例1~10和对比例1~6制备得到的样品进行如下性能检测,检测内容包括:

[0162] A. 直径为100-200目的颗粒Sievert's体积法测试高熵掺杂储氢合金的吸放氢性能;300目的颗粒用于X射线衍射仪(XRD)分析;其中,实施例10的高熵掺杂储氢合金还进行了热处理,除了进行XRD和吸收氢性能分析,还通过镶样打磨抛光后进行背散射电子显微分析。

[0163] B. 将大约2.5g的样品装入反应器中进行性能测试。在活化(首次吸氢动力学)测试中,温度和初始氢压分别为25°C和3MPa。在起始活化测试后,在25°C抽真空释放氢气,直至无氢气脱出。然后,在25°C,在5-6MPa H_2 下对样品进行再次氢化,直至平衡。之后,将样品400°C下抽真空1.5h以上;最后,进行PCT测试,获得PCT曲线。

[0164] 检测得到的物相、有效脱氢容量结果如图1a~图14及下表1所示:

[0165] 表1实施例1~10和对比例1~6样品的晶相和有效脱氢容量

[0166]

样品	物相	70°C下,有效脱氢容

			量 (wt%)
实施例 1	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	1.73
实施例 2	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	1.60
实施例 3	$\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.1}$	BCC 相和 C14Laves 相	1.37
实施例 4	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	1.54
实施例 5	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	1.22
实施例 6	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.2}$	BCC 单相	1.48
[0167] 实施例 7	$\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.1}$	BCC 单相	1.39
实施例 8	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.2}$	BCC 单相	1.37
实施例 9	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA3})_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	1.74
实施例 10	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	2.21
对比例 1	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$	BCC 相	0.10
对比例 2	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$	BCC 相和 C14Laves 相	0.51
对比例 3	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Co}_{0.2}$	BCC 相	1.83
对比例 4	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$	BCC 相	1.42
对比例 5	$\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$	BCC 相	1.02
对比例 6	$\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$	BCC 相	1.21

[0168] 由图1a ~ 图14及上表1可知:

[0169] 对于实施例1 ~ 10,样品的孕育期、活化性能和有效脱氢量的检测结果效果较好,说明对Ti-Cr-V基储氢合金进行高熵掺杂可以改变高熵掺杂储氢合金的晶体结构、电子结构、体模量等多重因素,改善高熵掺杂储氢合金的吸放氢反应的热力学性能,提高吸放氢平

台和有效脱氢容量。具体的检测结果如下：

[0170] 在实施例1中,由附图5的3)可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 储氢合金的BCC相和C14Laves(拉弗斯)相双相结构占比分别为86.0%和14.0%。 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(附图1a)与对比例1-5相比, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 合金具有最快的吸氢速率,具有最好的活化性能。70°C下 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.73wt%(附图1b),显著高于对比例1-5中的 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(0.10wt%)、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$ 合金(0.51wt%)、 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$ 合金(1.42wt%)和 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$ 合金(1.02wt%)。

[0171] 实施例2中 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金比实施例1的高熵掺杂储氢合金具有更长的孕育期(附图2a),但在70°C下的有效脱氢容量差别不大(附图2b)。

[0172] 实施例3中 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图3的2)所示,首次吸氢动力学曲线如附图4a所示,PCT曲线如附图4b所示。由附图3的2)可知, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC相和C14Laves相双相结构,占比分别为84.9%和15.1%。由附图4a可知,与对比例6相比, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金具有更快的吸氢速率,具有更好的活化性能。由附图4b和表1可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.37wt%,高于 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金(对比例6)的1.21wt%。

[0173] 在实施例4中, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图3的2)所示,首次吸氢动力学曲线如附图4a所示,PCT曲线如附图4b所示。由附图3的3)可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC相和C14Laves相双相结构,占比分别为75.4%和24.6%。由附图4a可知,与对比例6相比, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金具有更快的吸氢速率,具有更更好的活化性能。由附图4b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.54wt%,高于 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金(对比例6)的1.21wt%。

[0174] 在实施例5中, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图5的1)所示,首次吸氢动力学曲线如附图6a所示,PCT曲线如附图6b所示。由附图5的1)可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC相和C14Laves相双相结构,占比分别为61.6%和38.4%。由附图6a可知,与对比例6相比, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金具有更快的吸氢速率,具有更更好的活化性能。由附图6b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.5}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.22wt%。

[0175] 在实施例6中, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图5的4)所示,首次吸氢动力学曲线如附图6a所示,PCT曲线如附图6b所示。由附图5的4)可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC单相。由附图6a可知,与下述的对比例6相比, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金具有更快的吸氢速率,具有更更好的活化性能。由附图6b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.48wt%,高于 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金(对比例6)的1.21wt%。

[0176] 由此可见,虽然 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.8}(\text{HEA1})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金仅有BCC单相,但由于多金属元素的高熵掺杂,各金属元素的协同作用使得合金的活化性能和有效脱氢容量仍高于未进行掺杂的 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金。

[0177] 在实施例7中, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA2})_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图7的3)所示,首次吸氢动力学曲线如附图8a所示,PCT曲线如附图8b所示。由附图7的3)可知,

$\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC单相。由附图8a可知,与下述的对比例6相比, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金的吸氢速率和活化性能不高。由附图8b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.39wt%,高于 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金(对比例6)的1.21wt%。由此可见, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.1}$ 高熵掺杂储氢合金虽然吸氢速率和活化性能不如对比例6的 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金,但其在70°C下的有效脱氢容量还是高。

[0178] 在实施例8中, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图7的2)所示,首次吸氢动力学曲线如附图8a所示,PCT曲线如附图8b所示。由附图7的2)可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC单相。由附图8a可知,与下述的对比例6相比, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的吸氢速率和活化性能不高,但比实施例7中的 $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.1}$ 高,可见提高HEA的掺杂含量,可以提高高熵掺杂储氢合金的吸氢速率和活化性能。由附图8b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.37wt%,高于 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金(对比例6)的1.21wt%。由此可见, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金虽然吸氢速率和活化性能不如对比例6的 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金,但其在70°C下的有效脱氢容量高,且吸氢速率和活化性能可通过提高HEA的掺杂含量来改进。

[0179] 在实施例9中, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}3)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图9的2)所示,首次吸氢动力学曲线如附图10a所示,PCT曲线如附图10b所示。由附图9的2)可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}3)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金为BCC相和C14Laves相双相结构,BCC相为主相。由附图10a可知,与实施例1相比, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}3)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的吸氢速率和活化性能不高,由此可见,掺杂了Nb的高熵掺杂储氢合金(实施例1)与未掺杂Nb的 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}3)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(本实施例)相比,掺杂了Nb的高熵掺杂储氢合金表现出更好的活化性能。由附图10b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}3)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的有效脱氢容量为1.74wt%,与 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}1)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(实施例1)的1.73wt%接近,远高于 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金(对比例6)的1.21wt%和 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.6}(\text{HEA}2)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金(实施例8)的1.37wt%,进一步说明了Nb和其他金属元素的共掺杂协同提高了储氢性能。由此可见, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}3)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金虽然吸氢速率和活化性能较低,但其在70°C下的有效脱氢容量高,与实施例1接近。

[0180] 在实施例10中,热处理后的 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}1)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金的XRD图谱如附图11的2)所示,背散射电子显微照片如图12所示,吸氢动力学曲线如附图13a所示,PCT曲线如附图13b所示。

[0181] 附图11的2)显示, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}1)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金仅含有BCC相,C14Laves相无法测出,但根据附图12可知,极少量的C14Laves相(浅色部分)仍然存在。

[0182] 由附图13a可知,热处理后的 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}1)_{0.2}$ 合金在70°C下有效脱氢容量进一步提高至1.86wt%。

[0183] 由附图13b可知,热处理后的 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}(\text{HEA}1)_{0.2}$ 高熵掺杂储氢合金在25°C下吸氢,70°C下脱氢到1个大气压,可脱氢2.21wt%。可见,采用25°C低温吸氢和70°C高温放氢的方法,高熵掺杂储氢合金可以获得更高的有效储氢容量。

[0184] 而对于对比例1~6,样品的孕育期、活化性能和有效脱氢量的检测结果效果不佳,具体的检测结果如下:

[0185] 在对比例1中,对样品 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$ 的分析结果如附图1a和附图1b所示。由附图

1a可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$ 合金吸氢孕育期最长,活化性能最差。由附图1b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}$ 脱氢平台最低,有效脱氢量最小,为0.10wt%。

[0186] 在对比例2中,对样品 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$ 的分析结果如附图1a和附图1b所示。由附图1a可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$ 储氢合金吸氢孕育期短,活化性能好。由附图1b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}$ 储氢合金的有效脱氢量仅为0.51wt%。

[0187] 在对比例3中,对样品 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Co}_{0.2}$ 的分析结果如附图1a和附图1b所示。由附图1a可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Co}_{0.2}$ 储氢合金吸氢速率慢,吸氢动力学差,活化性能较差。由附图1b可知,在70°C下,尽管有效脱氢量为1.83wt%, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Co}_{0.2}$ 储氢合金脱氢平台过高。

[0188] 在对比例4中,对样品 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$ 的分析结果如附图1a和附图1b所示。由附图1a可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$ 储氢合金吸氢孕育期较长,活化性能较差。由附图1b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$ 储氢合金有效脱氢量为1.42wt%。

[0189] 在对比例5中,对样品 $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$ 的分析结果如附图1a和附图1b所示。由附图1a可知, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$ 储氢合金吸氢孕育期短,活化性能好。由附图1b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$ 储氢合金脱氢平台非常低,有效脱氢量小,为1.02wt%。

[0190] 在对比例6中,对样品 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 的分析结果如附图3的1)、附图4a和附图4b所示。由附图3的1)可知, $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 储氢合金为纯的BCC相结构。由附图4a可知, $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 储氢合金吸氢孕育期较长,活化性能较差。由附图4b可知,在70°C下, $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 储氢合金的有效脱氢量为1.21wt%。

[0191] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

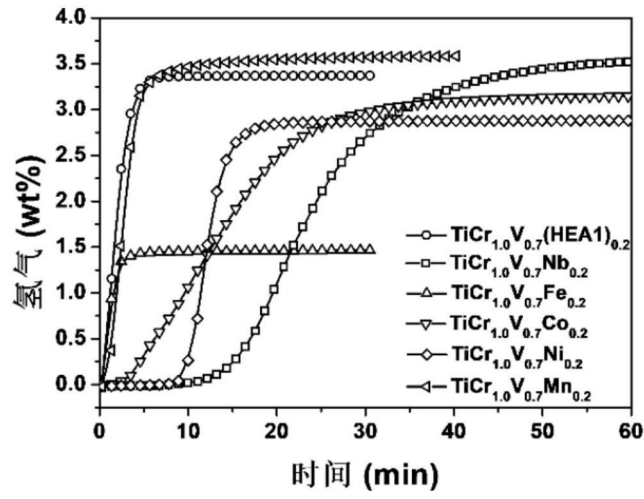


图1a

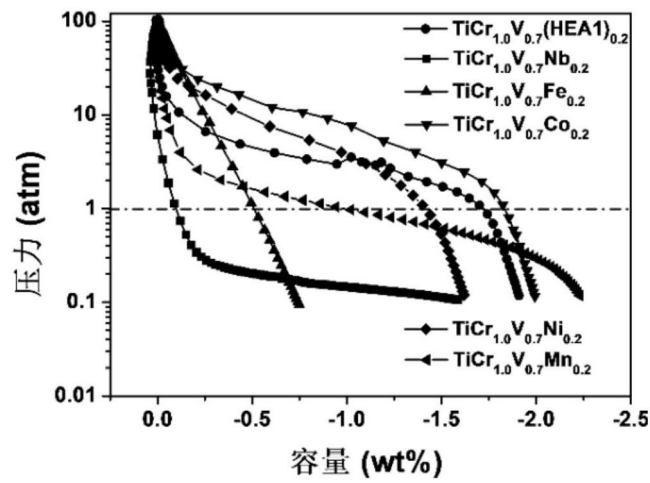


图1b

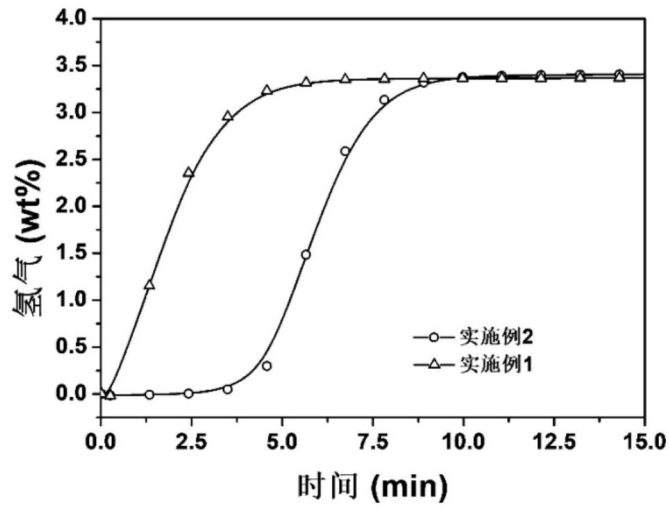


图2a

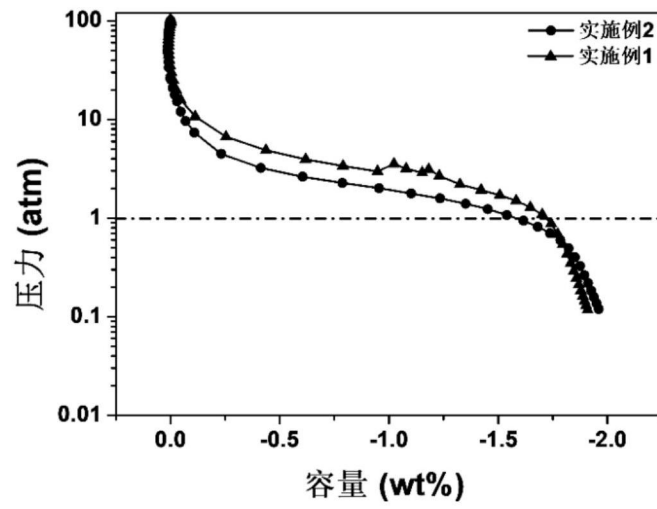


图2b

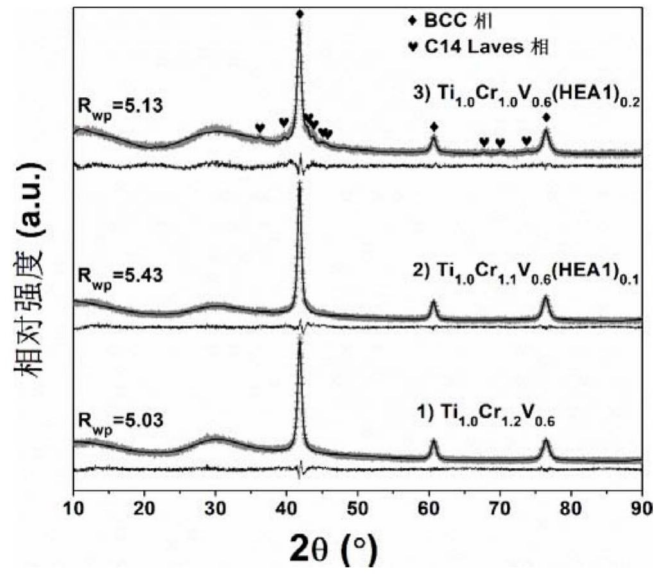


图3

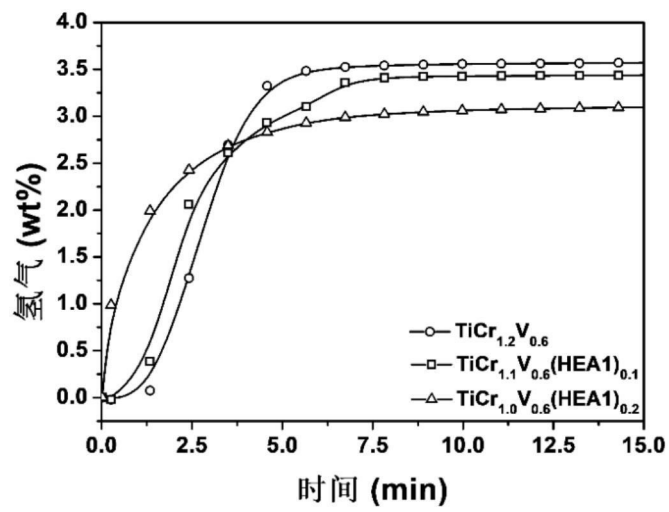


图4a

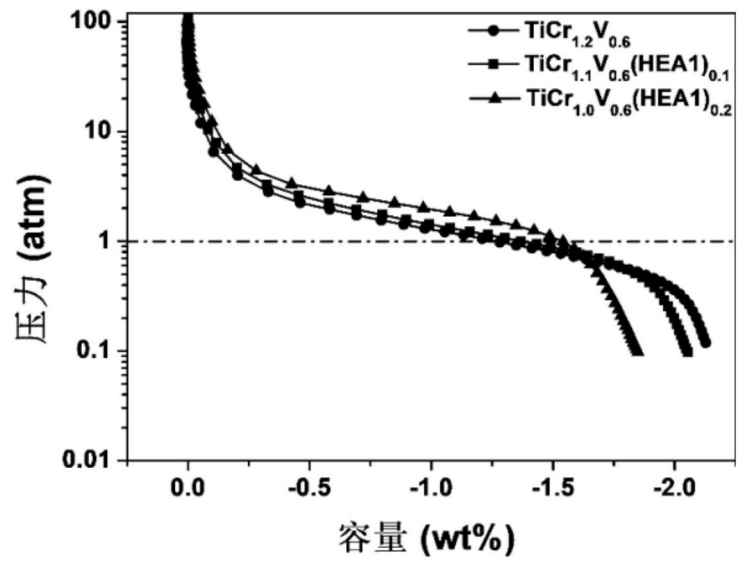


图4b

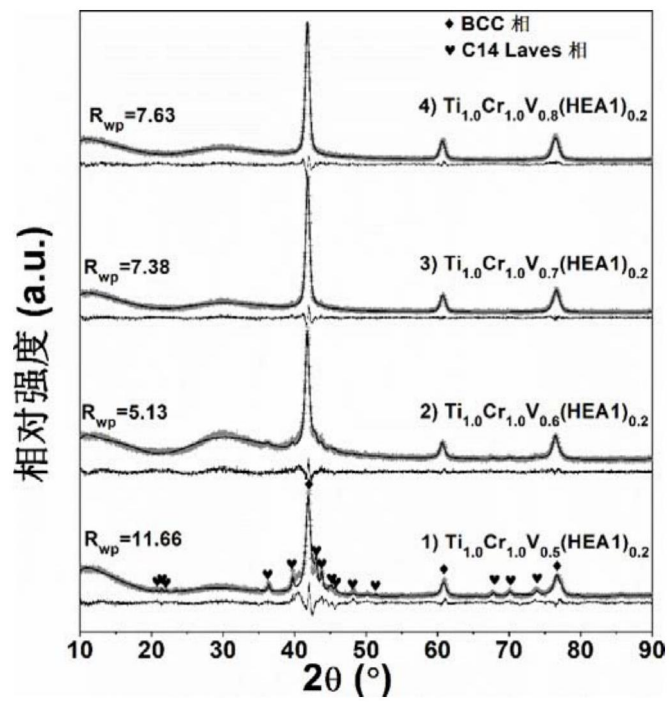


图5

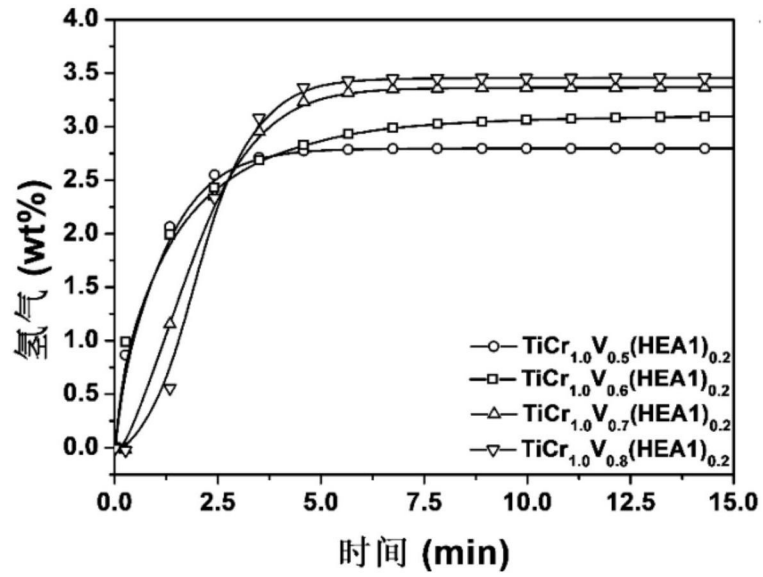


图6a

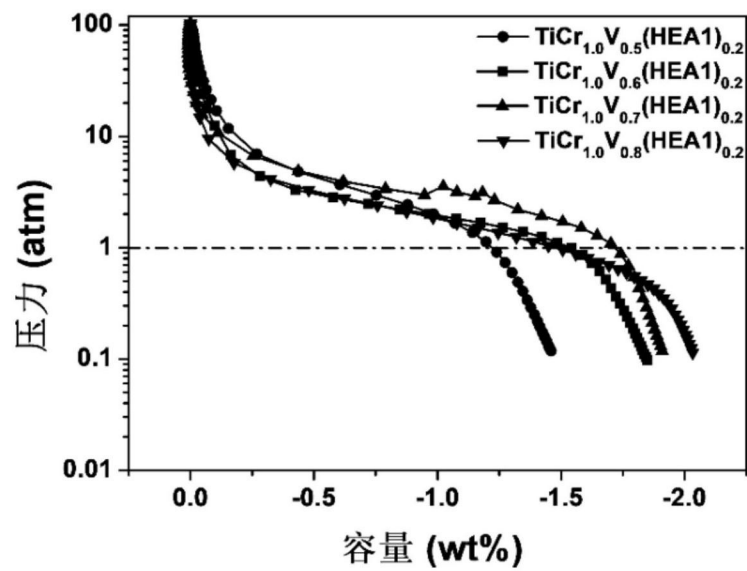


图6b

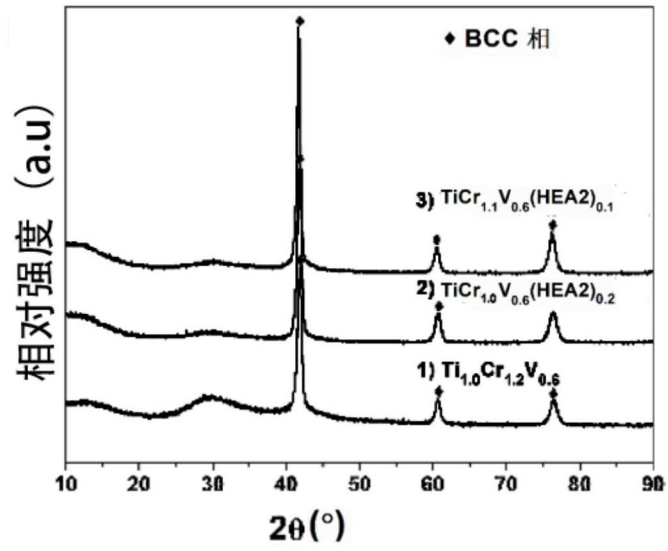


图7

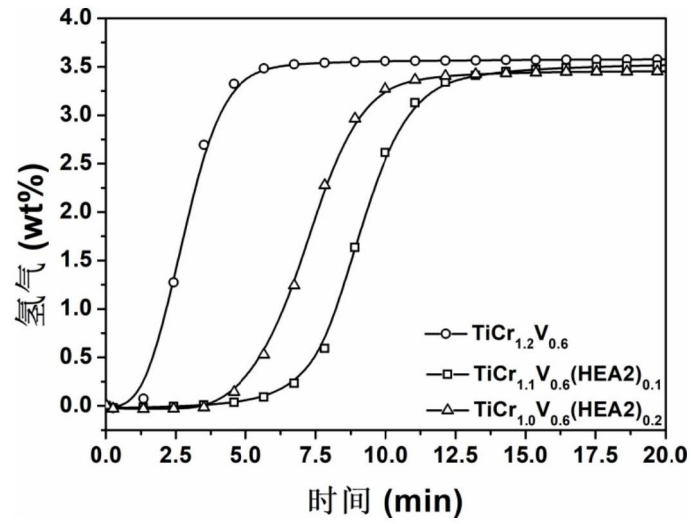


图8a

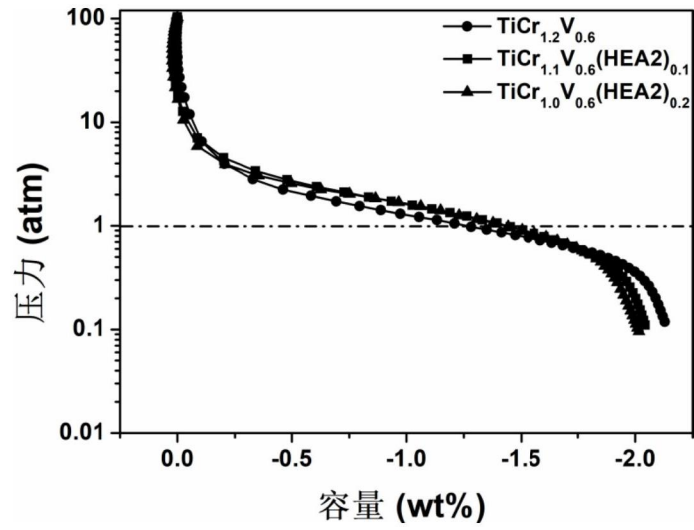


图8b

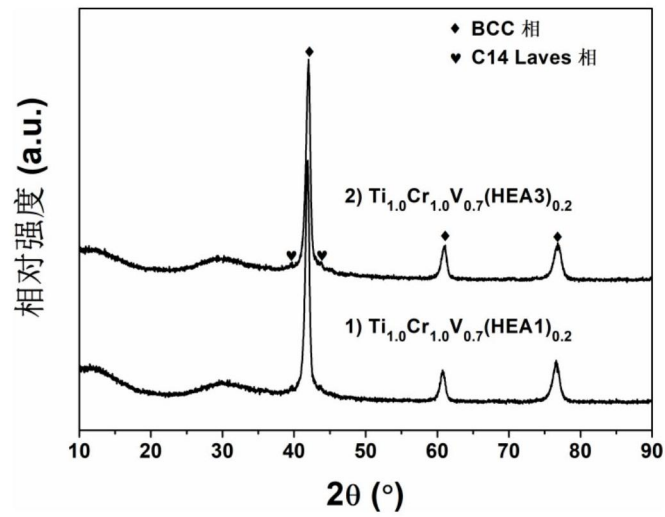


图9

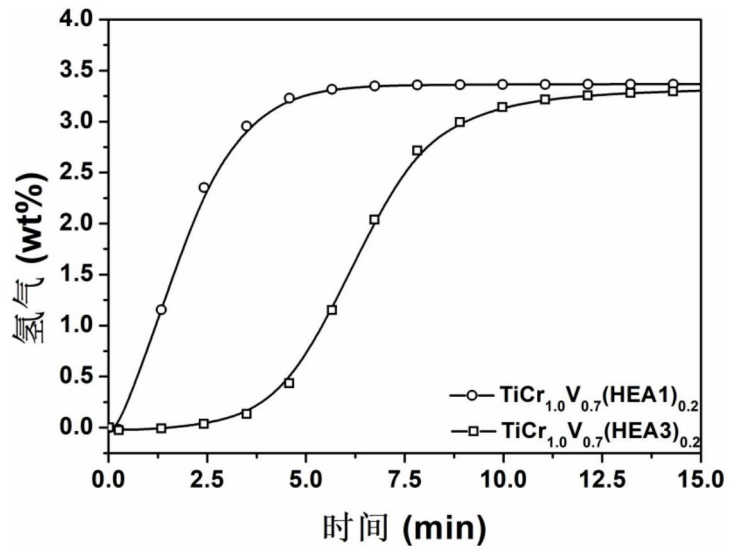


图10a

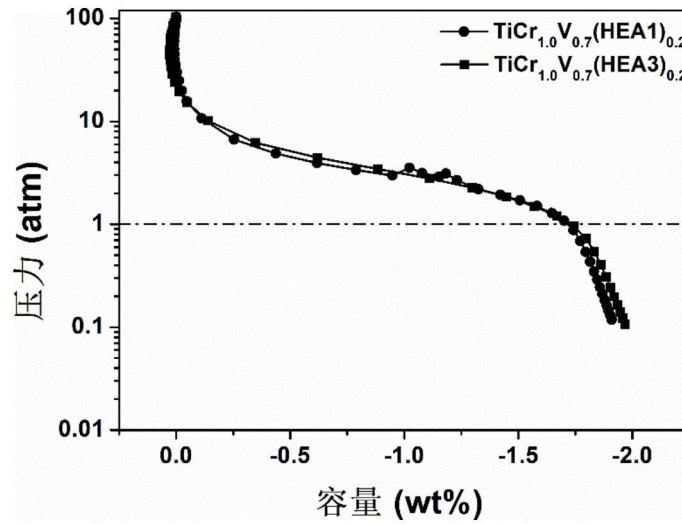


图10b

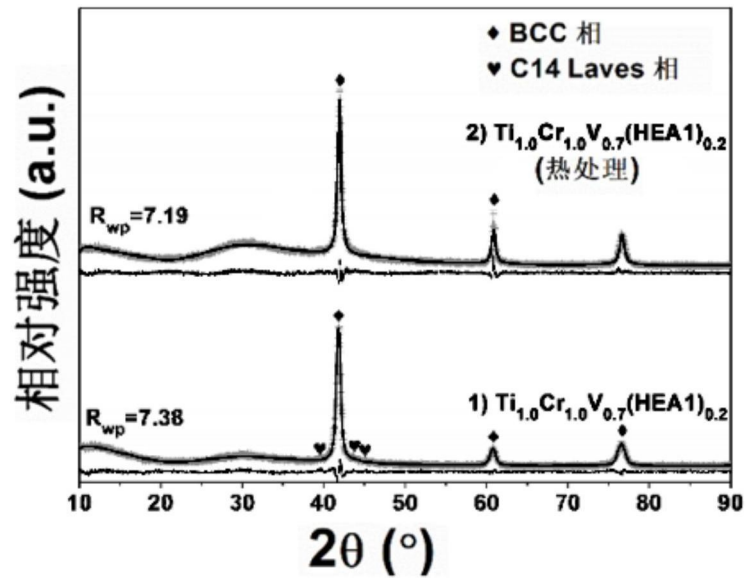


图11

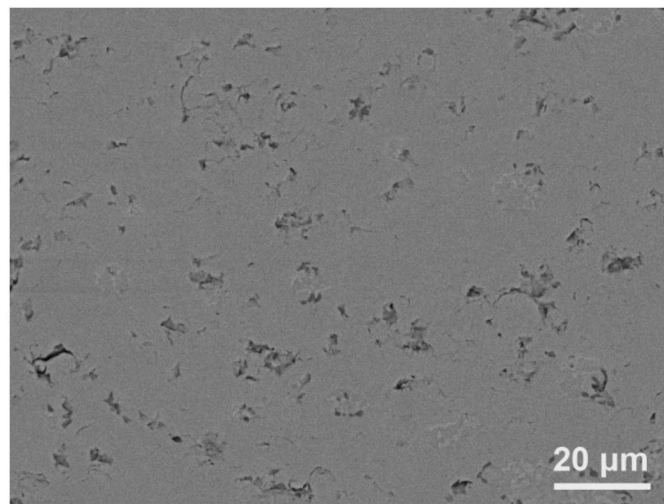


图12

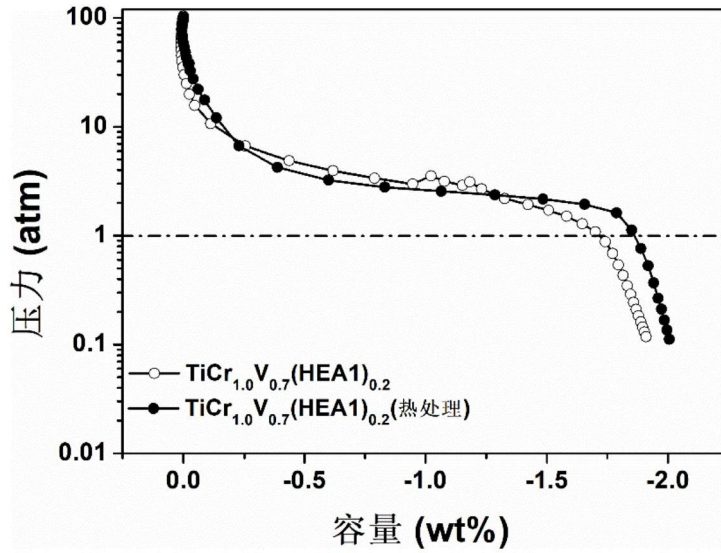


图13a

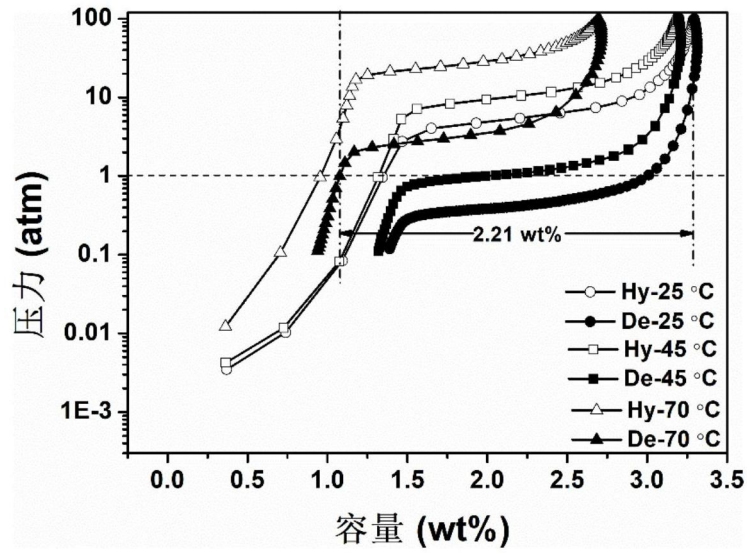


图13b

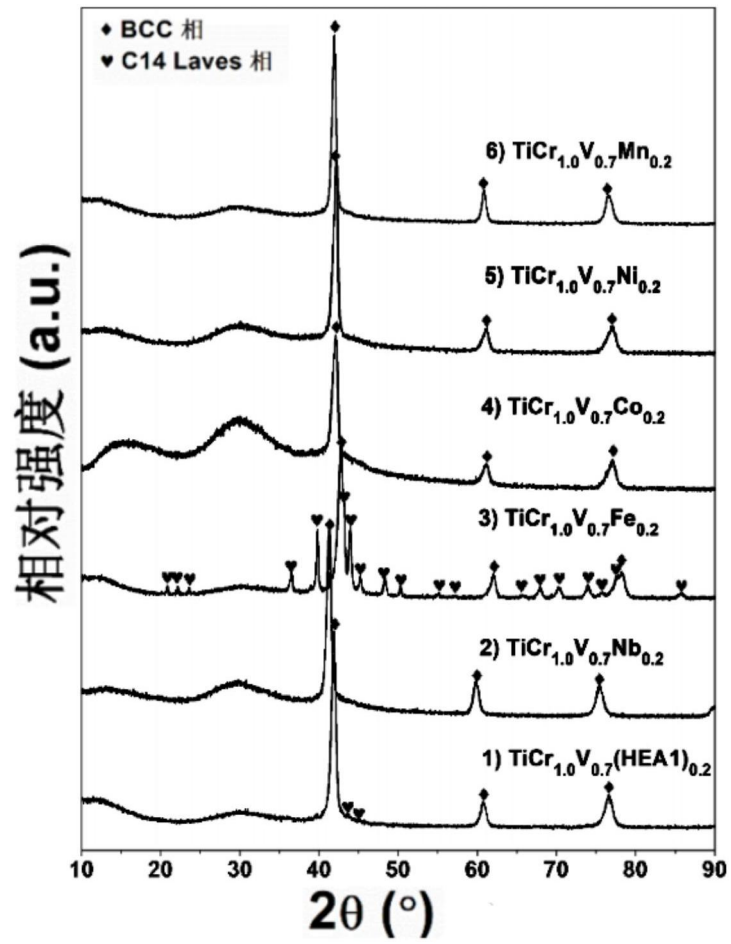


图14