文章编号:1671-7872(2026)05-0535-16



李永涛　博士,教授,博士生导师,安徽省领军人才特聘教授,国防科技项目技术首席。面向“双碳”战略下能源安全储存及工业副产氢与电能高效利用的重大需求,主要从事固态储氢与储能技术应用基础研究,重点聚焦新型固态储氢/氘材料、固体电解质及安全电解液的开发。主持承担173计划、国家自然科学基金、国家重点研发计划国合专项课题等国家级科研项目。在*Nature Communications*等学术期刊发表论文180余篇,获授权发明专利30余件,出版专著及教材2部。曾获宝钢教育奖、安徽省自然科学奖及中国百篇最具影响力学术论文奖等荣誉。

王常春　博士,正高级工程师,博士生导师。长期从事涉氢材料领域的研究,兼具有深厚的理论功底与丰富的工程实践经验。主持开发的多款低成本高性能储氢合金实现产业化推广,累计创造经济效益超2亿元。曾研制出世界首款循环寿命突破2 400周次的镍氢电池用储氢合金,以及最低使用温度达−60 ℃的镍氢电池用超低温储氢合金。以项目负责人、技术负责人或副总设计师等身份,主持或参与省部级以上科研项目12项,并主持制定国家标准1项。相关成果获省部级科技进步奖3项,获授权发明专利28项。





李海文　博士,教授,博士生导师。国家级高层次人才,中国科协海智计划特聘专家,国际先进材料学会会士,国际能源署(IEA)储氢领域专家。长期从事先进储氢与储能材料、系统集成及氢能综合利用开发,在高效储氢技术、储氢/供氢系统研制及电池材料等领域取得了多项重要创新成果。主持承担国家自然科学基金、日本重点基础研发计划、日本氢能重大科技专项及政府间国际创新合作重点专项等科研项目。曾获日本学术振兴会(JSPS)学者称号、日本学术振兴会青年A类基金及亚太材料学会突出贡献奖等荣誉。

收稿日期:2026-07-22;**修回日期:**2026-08-26
基金项目:国家自然科学基金项目(52471027);甘肃省科技重大专项(21ZD8JA005)
作者简介:谢志傑(2002—),男,马鞍山当涂人,硕士生,主要研究方向为储氘合金设计与制备。
通信作者:李永涛(1982—),男,河南鲁山人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为固态储氢与先进储能技术。
王常春(1980—),男,山东栖霞人,博士,正高级工程师,博士生导师,主要研究方向为涉氢材料。
李海文(1976—),男,河北遵化人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为储氢/供氢系统与氢能综合利用。
引文格式:谢志傑,李永涛,王常春,等. 面向聚变堆氘燃料存储的储氢合金研究进展[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版),2026,43(5):535-550.
Citation: XIE Z J, LI Y T, WANG C C, et al. Research Progress on Hydrogen Storage Alloys for Deuterium Fuel Storage in Fusion Reactors[J]. Journal of Anhui University of Technology (Natural Science), 2026, 43(5):535-550.

面向聚变堆氘燃料存储的储氢合金研究进展

谢志傑[1a,1b]，李永涛[1a,1b]，王常春[2]，李海文[3]

(1. 安徽工业大学 a. 材料科学与工程学院，b. 氢电高效转化与固态存储安徽省重点实验室，安徽 马鞍山 243002；2. 中核四〇四有限公司 科学技术研究院，甘肃 嘉峪关 735100；3. 中山大学 先进能源学院，广东 深圳 518107)

摘要：为确保国际热核聚变实验堆 (ITER) 及未来聚变堆燃料的稳定供给与安全循环，亟需攻克现有储氘材料在吸/放氢动力学、抗歧化性能及循环稳定性方面面临的共性技术瓶颈。为此，本文系统综述了锆基、钛基、钒基及多元合金等典型储氢合金在聚变堆储氘领域的研究进展，重点剖析了合金成分、晶体结构、缺陷密度、相组成及微观组织对热力学平衡压、吸/放氢动力学、抗歧化能力及循环寿命等关键性能的影响规律与内在机制，并分别从元素取代和结构调控两个维度归纳了性能优化的主要策略。在此基础上，进一步探讨了机器学习辅助合金成分设计、第一性原理计算指导成分筛选与机理解析等新兴方法在新型储氘/氢合金研发中的应用现状。本综述旨在厘清储氢合金在聚变堆燃料循环应用中所面临的基础科学问题与关键技术瓶颈，以期为先进聚变堆用高性能储氘材料的理性设计与工程化应用提供理论参考。

关键词：聚变堆；氘燃料存储；储氢合金；氢致歧化；元素替代；机器学习

中图分类号：TG 139+.7 **文献标志码：**A **doi：**10.12415/j.issn.1671−7872.26128

Research Progress on Hydrogen Storage Alloys for Deuterium Fuel Storage in Fusion Reactors

XIE Zhijie[1a,1b], LI Yongtao[1a,1b], WANG Changchun[2], LI Haiwen[3]

(1. a. School of Materials Science & Engineering, b. Anhui Provincial Key Laboratory of Hydrogen-Electric High-Efficiency Conversion and Solid-State Storage, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. Science and Technology Research Institute, China National Nuclear Corporation 404 Co., Ltd., Jiayuguan 735100, China; 3. School of Advanced Energy, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)

Abstract: To ensure the stable supply and safe recycling of fuel for the international thermonuclear experimental reactor (ITER) and future fusion reactors, it is imperative to address common issues in existing deuterium storage materials, such as sluggish hydrogen absorption/desorption kinetics, severe hydrogen-induced disproportionation, and poor cycling stability.In this review, the research progress of typical hydrogen storage alloys, including zirconium-based, titanium-based, vanadium-based, and multi-component alloys, in deuterium storage applications for fusion reactors was systematically surveyed. The influence of alloy composition, crystal structure, defect density, phase composition, and microstructure on thermodynamic equilibrium pressure, kinetic behavior, anti-disproportionation performance, and cycling lifespan, as well as their underlying mechanisms, were critically analyzed. Additionally, the main strategies for performance optimization were summarized from the perspectives of elemental substitution and structural regulation. On this basis, the current applications of machine learning-assisted alloy composition design and first-principles calculations in guiding component screening and mechanistic analysis for the development of novel deuterium/hydrogen storage alloys were further discussed. This review aims to clarify the fundamental scientific challenges and key technological bottlenecks in the application of hydrogen storage alloys for fusion reactor fuel recycling, with the goal of providing theoretical references for the rational design and engineering application of high-performance deuterium storage materials in advanced fusion reactors.

Keywords: fusion reactor; deuterium fuel storage; hydrogen storage alloy; hydrogen-induced disproportionation; elemental substitution; machine learning

可控核聚变能因燃料近乎无限 (氘取自海水)、固有安全性高且环境友好, 被视为解决人类长期能源需求与气候危机的终极方案之一[1−3]。实现可控核聚变的主流技术路线是托卡马克 (Tokamak) 装置——一种利用强磁场约束高温等离子体的环形磁约束聚变装置。其工作原理为: 聚变燃料以气体形式注入环形真空室, 经强电磁场电离形成等离子体, 并由螺旋形磁场将其约束在真空室内以发生聚变反应释放巨大能量; 释放的热量由冷却介质吸收, 再通过高温冷却剂管道传递至换热与发电系统。换热器将热量传给二次回路并产生蒸汽, 驱动汽轮机和发电机输出电能; 冷却后的介质经循环管路返回系统, 实现余热排出与循环利用。所发电能经变电及输配设施处理后, 可供数据中心、轨道交通及其他高功率负荷使用, 也可进入储能系统以平衡供需波动, 并通过电网调度实现稳定并网与合理分配。因此, 聚变能源利用主要涵盖同位素提取、燃料储供、聚变释能、热电转换及电力应用五大环节。

在聚变反应中, 燃料的精确供给、未燃燃料的快速回收及安全贮存, 是维持等离子体稳态燃烧与长周期运行的核心环节[4−6]。然而, 聚变过程的放射性、易渗透性及极高经济价值, 对储氘材料的可靠性、稳定性、循环寿命和操作安全性提出了严苛要求。因此, 研发兼具高储氘容量、适中平台压、快速吸/放氢动力学、强抗氢致歧化能力、低滞留性能及长循环稳定性的储氘材料, 已成为聚变核燃料循环的核心挑战[7−9]。理想的储氘材料应满足以下关键指标[10−12]: 室温吸氢平衡压极低 (<10 Pa), 以确保储氘过程中气相残留尽可能少; 放氢平台压为 0.1 MPa 时对应温度低于 400 ℃, 以防止高温下氢渗透泄漏; 具备优异固氦性能, 以抑制衰变产物释放导致的燃料污染与床体膨胀; 在数千次循环中保持稳定吸放氢容量, 不发生不可逆氢致歧化反应; 对聚变气氛中痕量杂质气体 (CO, CH_4, H_2O 等) 具备一定抗毒化能力; 同位素效应小, 便于精准调控供给比。早期研究主要选用放射性金属材料, 其室温下吸氢平衡压极低和动力学性能良好, 但放射性、自燃性、严重粉化及资源稀缺等固有不足, 严重制约其在国际热核聚变实验堆 (ITER) 及后续装置中的工程应用[13−14]。1986 年, Nagasaki 等[15] 率先研究了 ZrCo–H 体系的压力–组成等温线 (pressure-composition isotherm, PCT), 发现其具备与放射性金属材料相当的低平台压, 且兼具无放射性、安全性高及储氢容量可接受 (理论质量分数为 1.9%) 等优势, 并被 ITER 确立为基准储氘材料[12,16]。此后, 陆续开发的锆基、钛基、钒基固溶体及高熵合金等, 为聚变堆储氘材料的性能优化与应用拓展提供了更多选择。

金属氢化物储氘兼具体积储氢密度高、操作温压窗口温和、固态储存本质安全性好等优势, 被公认为聚变堆储存与供给系统 (storage and delivery system, SDS) 最可行的技术方案[17−18]。本文从典型合金体系、关键性能与调控策略、理论计算辅助设计 3 个维度, 系统梳理高效储氘/氢合金的研究进展, 并展望未来方向, 以期为我国自主研制下一代高性能储氘材料提供理论依据。

1　典型储氘/氢合金体系

聚变堆储供氘系统要求储氘材料兼顾低压捕获、受控释氘、快速响应与长期循环。图 1 概括了燃料储供在聚变能系统中的位置。按晶体结构和成分特征, 候选储氘/氢合金可分为 AB 型、AB_2 型、钒基固溶体、AB_5 型及高熵合金, 本文依次比较其容量、温压窗口、主要瓶颈及改性进展。



图1　可控聚变堆工程装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of a controlled fusion reactor engineering facility

1.1　AB 型合金

AB 型 ZrCo 合金是聚变堆储氘领域研究最早、应用最成熟的体系之一。该合金具有 CsCl 型立方结构 (B2 相), 理论储氢容量约 1.9%(质量分数, 下同), 室温放氢平台压在 0.01~0.02 MPa 之间, 与聚变堆涉氢系统 0.01~0.10 MPa 的压力窗口高度匹配[11]。与放射性储氘材料相比, ZrCo 无放射性、不易自燃、循环粉化程度显著降低, 被 ITER 选定为基准储氢材料[15−16]。然而, ZrCo 在吸/放氢循环中极易发生歧化反应: 在高于 300 ℃ 或多次循环条件下, ZrCo 与氢气反应除生成正常的 $ZrCoH_3$ 外, 还会不可逆地转变为 ZrH_2 和 $ZrCo_2$ 氢化物, 其反应方程式:

$$2ZrCo + H_2 \rightarrow ZrH_2 + ZrCo_2 \qquad (1)$$

歧化会持续消耗可逆相 ZrCo, 50 次循环后容量损失可超 70%[19]; 其热力学驱动力与 ZrH_2 的高稳定性相关[20]。在机理研究[21−23] 基础上, 花状 Pd 表面修饰和化学镀 Pd 涂层分别用于改善吸放氢性能及抗杂质毒化能力[24−25], 表明界面催化与表面防护是抑制性能衰退的重要路径。

TiFe 合金作为 AB 型储氢合金, 同样具有 CsCl 型立方晶体结构, 理论储氢容量约 1.86%, 可在常温常压下可逆吸放氢, 且原料成本低, 被认为是面向大规模固态储氢应用中最具前景的材料之一[26]。如图 2 所示, TiFe 合金在氢化过程依次形成 α 固溶体 ($TiFeH_x$, x<0.05)、β−$TiFeH_{1.04}$(正交晶系) 和 γ−$TiFeH_{1.95}$, 氢原子由四面体间隙迁移至更稳定的八面体间隙 (图 2)[27]。TiFe 的主要障碍是首次活化困难及易受杂质毒化, 元素取代、高压扭转及轧制等方法可改善活化性能与动力学特性[28−29]。总体而言, ZrCo 和 TiFe 结构相近, 但需分别围绕抗歧化与易活化开展针对性优化。

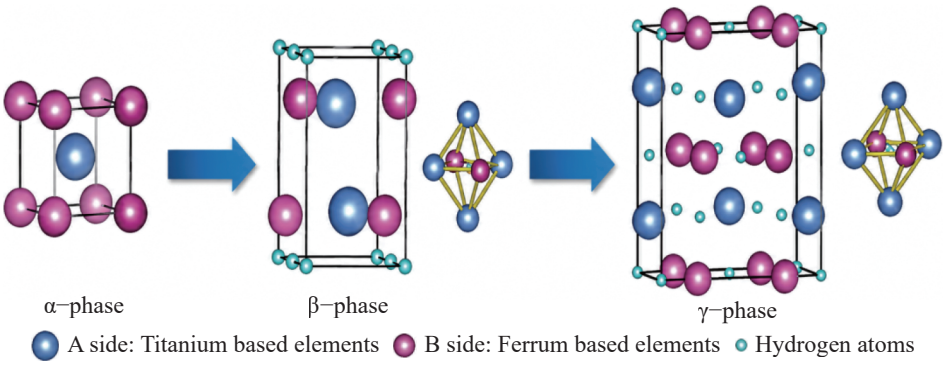


图2 AB 型 TiFe 合金的晶体结构及氢原子占位[26]

Fig. 2 Crystal structure and hydrogen-atom occupancy of an AB-type TiFe alloy[26]

1.2 AB_2 型合金

除 AB 型外, AB_2 型 Laves 相合金是储氢材料的另一重要分支。该类合金通常结晶为 C14(六方 $MgZn_2$ 型)、C15(立方 $MgCu_2$ 型) 和 C36(六方 $MgNi_2$ 型)3 种 Laves 相结构, 其中氢原子占位的 Wyckoff 位置差异显著 (图 3)[30]。其中, C14 型结构的 A_2B_2 四面体间隙位具有最大的间隙体积和最高的氢亲和力, 是氢原子优先占据的位置[31]。

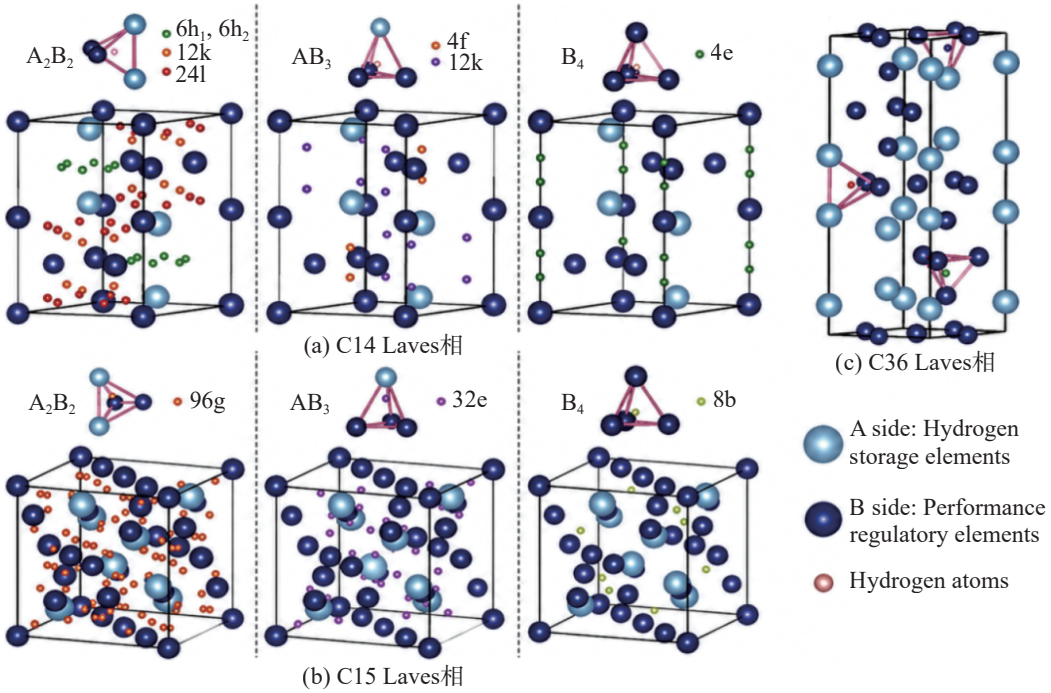


图3 3 种典型 Laves 相的晶胞结构、四面体间隙及氢原子占位特征[30]

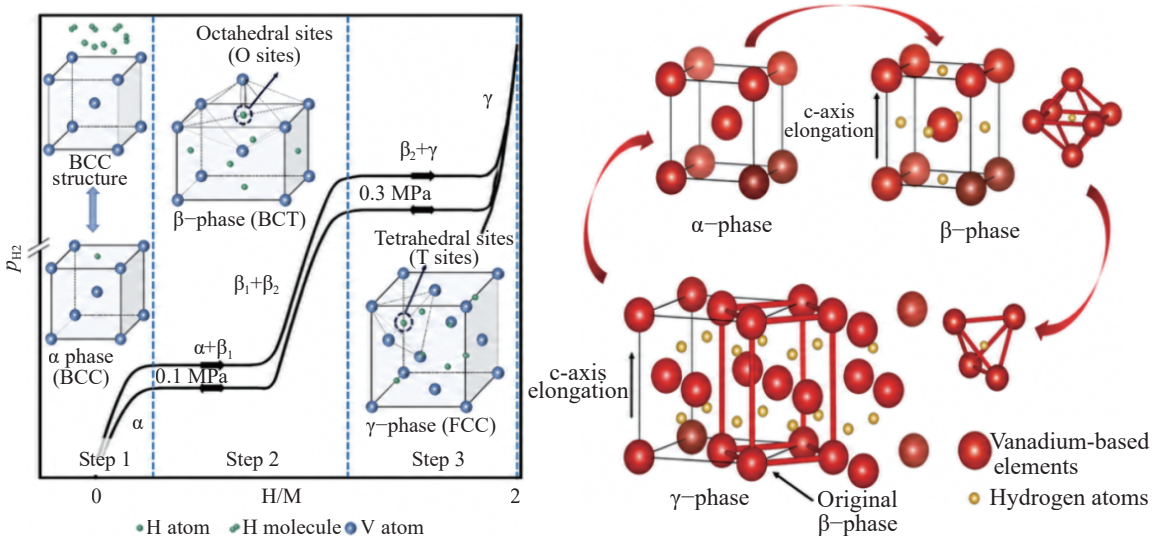
Fig. 3 Unit-cell structures, tetrahedral interstitial sites, and hydrogen-atom occupancies of three representative Laves phases[30]

典型的 AB_2 型合金主要包括 $TiCr_2$ 和 $ZrMn_2$。$TiCr_2$ 储氢容量约 2.00%, 动力学优良, 适用于高压氢压缩场景[32]。但其室温平台压偏高 (>1 MPa), 低压区可逆储氢能力有限。$ZrMn_2$ 合金同样为 AB_2

型 C14 Laves 相, 具有易活化、动力学较快和循环稳定性优异等优点[33]。然而, $ZrMn_2$ 氢化物的室温脱附压力过低, 不利于常温下氢气的释放, 且其室温吸氢平衡压偏高[34], 难以直接满足 ITER 对超低压捕获氢的要求。因此, AB_2 型合金的核心不在于单纯提高容量, 而是通过成分与相结构调控压缩吸放氢平台差, 以匹配实际的温压窗口。

1.3　V 基合金

除 AB 型与 AB_2 型外, V 基固溶体合金因 BCC 结构提供了更高的理论储氢容量 (纯钒达 3.80%), 成为另一类备受关注的体系。然而, V–H 体系中单氢化物相 (VH) 具有极高的热力学稳定性, 使部分氢原子被锁在晶格内无法释放, 室温下放氢残余量大 ($VH_{0.5}$ 以下难以脱附)。V 基合金的独特之处在于逆容量–压力关系: 随着氢含量增加, 氢化物平衡压反而降低, 从而可实现低压高容量储氢[35]。如图 4 所示, V 基 BCC 合金的氢化过程遵循 BCC(α 固溶体)→BCT(β_1–V_2H→β_2–VH)→FCC(γ–VH_2) 的逐级相变路径, 其中 α→β_1 转变的平台压极低 (约 0.1 Pa), β_1→β_2 转变的平台压逐渐升高至可检测水平, β_2→γ 转变则对应 FCC 相的形成[36–38]。然而, V 基合金仍面临多重挑战, 其中严重的颗粒粉化导致循环容量迅速衰减尤为突出[39]。



(a) 吸/放氢过程及相变示意图　　(b) 氢化诱导相变及四面体间隙氢占据

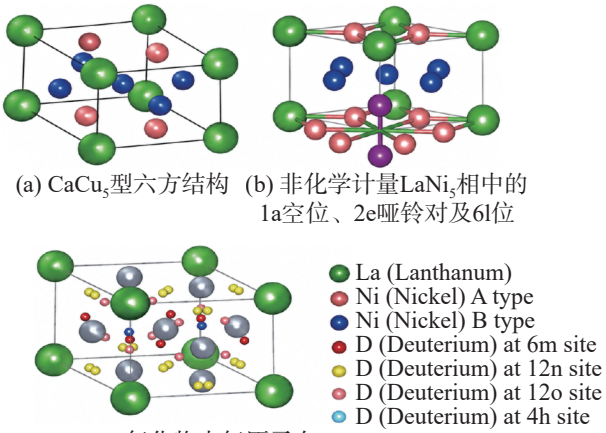
图4　V 基固溶体合金的相变行为与氢占位机制[39]

Fig. 4　Phase transformation behavior and hydrogen occupation mechanism in V-based solid-solution hydrogen-storage alloyss[39]

V–Ti–Cr 多元合金化是 V 基合金改性的代表性策略: Ti 用于提高氢亲和力与容量, Cr 用于调节氢化物稳定性和平台压, 第二相或微量催化组元则可提供解离与扩散通道[35,39]。因此, 同步降低残余氢、抑制粉化并保持低压可逆容量, 才能使 V 基合金的高理论容量转化为实际可用容量。

1.4　AB_5 型合金

在 V 基体系之后, 传统 AB_5 型合金提供了更为成熟的多元调控平台。其典型代表 $LaNi_5$ 具有 $CaCu_5$ 型六方晶体结构 (空间群 P_6/mmm): A 原子 (La) 占据 1a 位 (坐标原点), B 原子 (Ni) 占据 2c 位 (z=0 基面) 和 3g 位 (z=c/2)。这种层状堆垛形成了较大的四面体间隙空间, 供氢原子占据 (图 5)[40]。AB_5 型合金具有易活化、动力学快等优点, 且 A 侧稀土元素和 B 侧过渡金属的协同取代可连续调节平台压、滞后系数与循环寿命[41]; 但其质量容量有限、稀土成本较高及循环粉化问题仍制约其在聚变堆中的直接应用。该体系的优势在于工艺成熟和温压可设计性强, 而非追求最高的质量容量。



(a) $CaCu_5$型六方结构　(b) 非化学计量$LaNi_5$相中的1a空位、2e哑铃对及6l位

(c) $LaNi_5D_5$氢化物中氘原子在4h, 6m, 12n和12o间隙位的占据

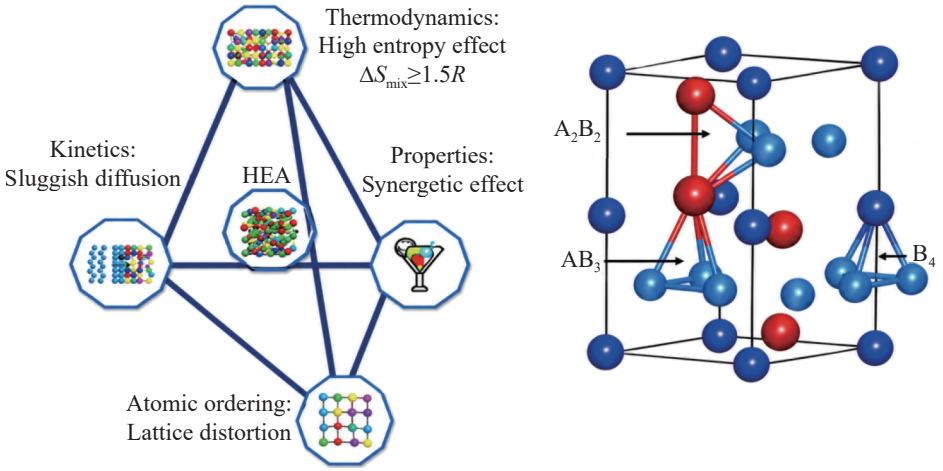
图5　AB_5 型 $LaNi_5$ 合金的晶体结构及氢原子占位[40]

Fig. 5　Crystal structure and hydrogen-atom occupancy of an AB_5-type $LaNi_5$ alloy[40]

1.5 高熵合金

作为多元化设计的延伸, 高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 因其高构型熵效应、缓慢扩散效应、晶格畸变效应和鸡尾酒效应的协同作用, 展现出优异的相稳定性和循环耐久性[37−38]。典型的 C14–Laves 相高熵合金包括 TiZrCrMnFeNi[42]、TiVFeZr[43] 和 $Ti_{0.4}Zr_{1.6}CrMnFeNi$[44] 等, 属六方 $MgZn_2$ 型结构, 空间群 $P6_3/mmc$, 其 A 与 B 原子按 AB_2 型化学计量比排列, 形成由多种四面体间隙位点 (如 12k, 4f, 6h 等) 构成的复杂三维网络, 为氢原子提供丰富占据位置 (图 6)。成分设计需综合考虑价电子浓度 (VEC=6.4~6.7, 利于单相形成)、原子尺寸差异 (δ>5%) 及混合熵 ($\Delta S_{mix}\geqslant 13\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)等参数[45−48]。BCC 结构高熵固溶体合金 (如 Ti–V–Zr–Nb–Hf 系) 同样备受关注, 其氢化行为与价电子浓度密切相关[49−51]。典型如 TiVNiNb 合金室温实测容量 0.50%, 与计算值 (0.53%) 接近, 50 次循环内保持 BCC 相稳定[52]; 第一性原理预测 VNbTaTi 和 VNbTaTiAl 的最大容量分别为 2.01%~2.12% 和 2.46%, 氢含量升高会触发 BCC→FCC 转变[53]。

为体现上述合金体系的演进关系, 表 1 在基础体系的基础上, 补充了近年具有代表性的改性合金及其关键实测性能。



(a) 高熵合金的多效协同作用示意图　　(b) C14−Laves相中的四面体间隙位

图6　C14–Laves 相高熵合金的晶体结构、多效协同机制及储氢相关结构特征[37−38]

Fig. 6　Crystal structure, multi-effect synergistic mechanism, and hydrogen-storage-related structural features of C14–Laves-phase high-entropy alloys[37−38]

表 1　典型储氘/氢合金体系及其主要特征

Tab. 1　Representative deuterium/hydrogen storage alloy systems and their main characteristics

合金体系	典型结构	代表性容量	温压/动力学特征	代表性进展合金策略	主要优势
ZrCo基	AB型 B2(CsCl)	理论约1.90%	室温放氢平台0.01~0.02 MPa；动力学较快	$Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.2}$Nb/Ni协同取代	低压匹配性好、无放射性，具有实际应用基础
TiFe	AB型 B2(CsCl)	理论约1.86%	可在常温常压附近可逆吸/放氢	$TiFe_{0.85}Mn_{0.05}$Mn部分取代Fe	原料成本低、工作条件温和
AB_2型	C14/C15/C36 Laves相	$TiCr_2$约2.00%	平台压对成分敏感；$TiCr_2$室温平台压偏高	$ZrMn_{1.2}V_{0.6}$V部分取代Mn	易活化、动力学较快、循环稳定性较好
V基	BCC固溶体	纯V理论3.80%；$V_{60}Ti_{15}Cr_{25}$报道可逆2.62%	存在α→β→γ逐级相变；低压段容量较高	$TiCr_3V_{16}Ce_{0.2}$Ce微合金化	储氘容量高、成分调控空间大
AB_5型	$CaCu_5$型六方结构	随成分与测试条件变化	A/B位协同取代可调节平台压与滞后	$La_{0.5}Ce_{0.3}Ca_{0.2}Ni_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}$机器学习辅助设计	工艺成熟、成分设计灵活，可兼顾平台压与寿命
C14高熵合金	C14–Laves相(部分体系为BCC)	$Ti_{0.4}Zr_{1.6}CrMnFeNi$在1 000次循环后仍约1.70%	可实现室温可逆储氢，性能可多维调控	$Ti_{0.4}Zr_{1.6}CrMnFeNi$结合能调控	相稳定性和循环耐久性潜力突出

注：容量、平台压与循环数据均为相应文献在特定成分、活化程序和测试条件下的代表性报道值，不适用于脱离原始条件的绝对排名。

2　储氘/氢性能与调控策略

上述各体系虽在容量、平台压和循环寿命等方面各有侧重, 但均面临平台压精准匹配、动力学响应、歧化抑制及循环稳定性等共性挑战。这些性能的物理本质源于合金的电子结构、晶体缺陷与相变行为, 优化主要依赖元素取代和微观结构调控实现。以下从热力学性能、氢致歧化及同位素效应三方面阐述关键性能指标, 进而归纳两类调控策略。

2.1　储氘合金主要性能指标

2.1.1　热力学性能

储氘合金的热力学性能主要由氢化物的形成焓 (ΔH) 和熵变 (ΔS) 决定, 直接影响工作温度下的平台压力。根据范特霍夫方程[54]:

$$\ln\left(\frac{p_{\mathrm{eq}}}{p_0}\right)=\frac{\Delta H}{RT}-\frac{\Delta S}{R} \tag{2}$$

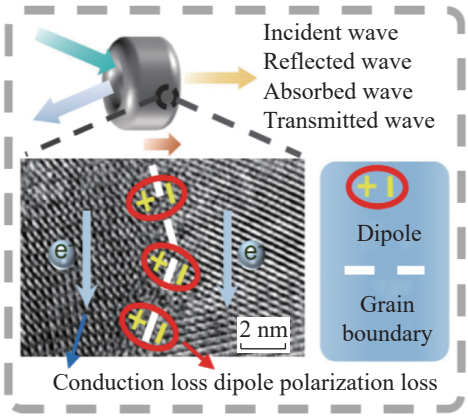
式中: p 为氢化/脱氢反应的平衡压力, 计算时采用同一单位基准; T 为热力学温度; R 为摩尔气体常数, 取 8.314 J•mol^{-1}•K。采用吸氢或放氢方向时, 应相应统一 ΔH, ΔS 的符号约定。

聚变堆应用中, 工作温区内的平台压需与氘捕获和释放边界条件相匹配。平台压的本征变化可归因于三类耦合因素: 晶胞体积和间隙几何决定氢/氘进入晶格的空间与弹性能代价; 元素电负性和 d 带态密度改变金属–氢键强度; 氢化诱导的晶格畸变/相变则通过体积膨胀、相界能和滞后效应影响循环中的平台稳定性。传统储氢合金吸放氢过程中常伴随立方→正交晶格转变, 体积变化显著, 导致平台压随循环次数的增加而发生漂移[11]。通过多元合金化将室温稳定相从高体积膨胀的立方结构调控为低膨胀的正交结构, 可构建吸放氢过程中晶格近乎不变的等结构相变, 体积膨胀率大幅降低, 从而显著改善平台压的循环稳定性[45]。

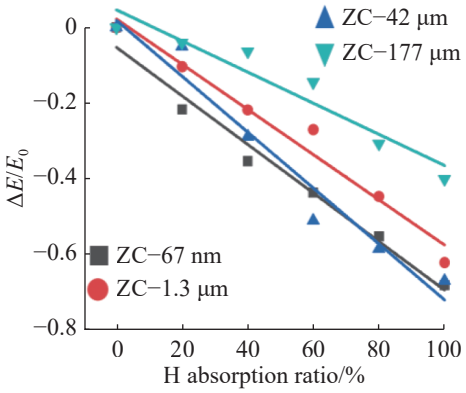
2.1.2　氢致歧化性能

氢致歧化是导致循环容量衰减的最严重失效模式。不同合金体系的歧化机制各异: ZrCo 基合金中, 表面、晶界和位错等缺陷可降低局部 H 形成能, 并促进 ZrH_2 形核, 歧化速率受缺陷密度、粒径、温度和氢压共同控制[55−56]; Zr_2Fe 基合金的歧化产物在高温脱氢时无法直接重构为原始 A_2B 相, 而是转变为富 Zr 相和残余 B–rich 相, 即“扭曲的逆歧化反应”, 导致容量急剧下降[57]; 高熵合金 (HEAs) 的高构型熵和缓慢扩散效应, 可有效抑制有害相析出和晶粒粗化, 赋予其优异的循环耐久性[58−59], 如 $Ti_{0.4}Zr_{1.6}CrMnFeNi$ HEA 在 1 000 次循环后仍保持 1.70% 的可逆容量[44]。

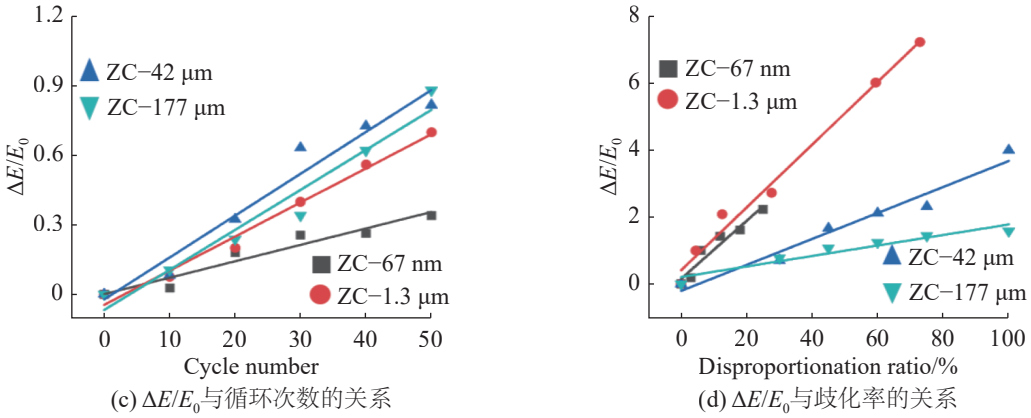
准确评价歧化程度是研究歧化机制与抑制策略的关键。传统 XRD, PCT 容量对比等离线或准原位手段难以反映储氘床体在役状态下的歧化累积过程。Li 等[56] 针对此局限, 开发了以微波屏蔽效能为核心指标的无损检测方法, 可在同一平台上区分氢化反应、循环粉化及歧化相变对合金电磁性能的独立影响路径 (图 7)。其中, E_0 为未吸氢初始状态的屏蔽效能, E 为测试状态下的屏蔽效能, $\Delta E=E-E_0$; 归一化量为 $\Delta E/E_0$。该类方法具有非破坏性、实时性和可原位集成等优势, 尤其适用于放射性环境下的密封床体监测, 为储氘床健康状态的在线评估提供了全新技术手段。



(a) 微波损耗机制



(b) $\Delta E/E_0$与吸氢率的关系



(c) $\Delta E/E_0$与循环次数的关系　(d) $\Delta E/E_0$与歧化率的关系

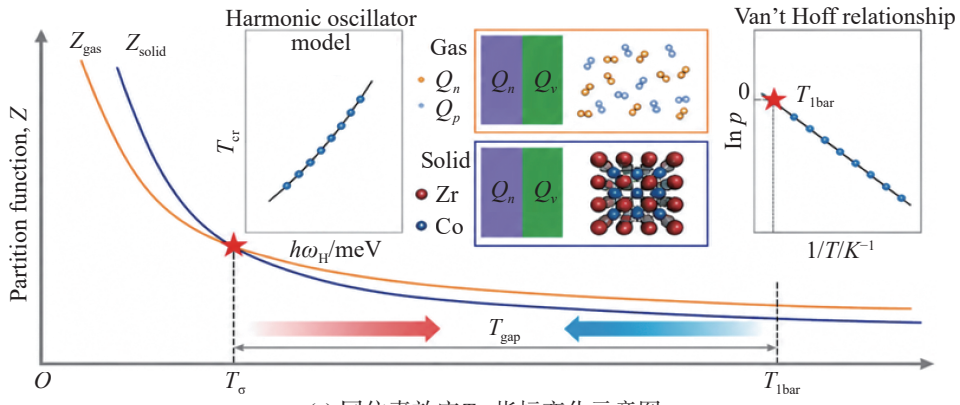
图7　ZrCo 合金的微波屏蔽效能与氢吸收率、循环次数及歧化率的线性关系[56]

Fig. 7　Linear relationships between the microwave shielding effectiveness and the hydrogen absorption ratio, cycle number, and disproportionation ratio of ZrCo alloys[56]

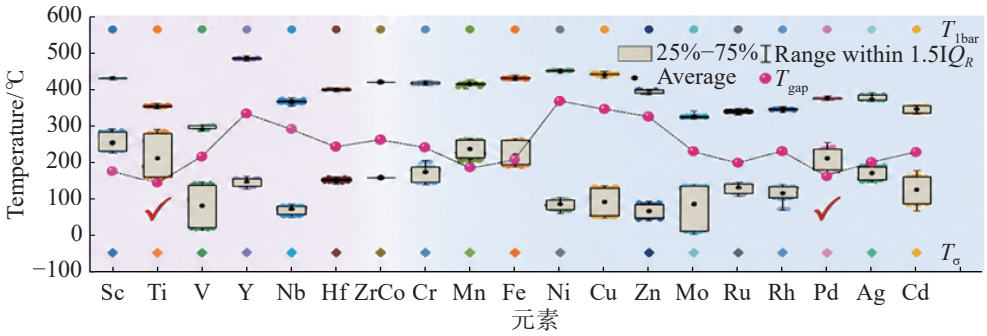
2.1.3　同位素效应

聚变堆实际工况下，储氘合金需处理混合燃料，同位素效应由此成为评价材料适用性的另一关键指标。该效应源于同位素质量差异导致的零点振动能不同：较轻同位素零点能更高，其氢化物稳定性较低、平台压较高；较重同位素则相反。早期研究已揭示平台压与温度、组成的耦合关系[10−11]。在 ZrCo 合金中，吸氘量小于吸氢量，吸/放氘平台压明显高于吸氢平台压[37]，其金属氢化物与金属氘化物形成焓的差异进一步佐证了该效应[60]。近年来，ZrCo 基合金的局域配位设计已将同位素效应纳入可定量优化的材料指标[61]。

为定量评价同位素比例的稳定程度，研究者提出了 T_{gap} 指标 ($T_{gap}=T_{1bar}-T_{cr}$)，其中 T_{1bar} 为放氢平台压达到 0.1 MPa 时的温度，T_{cr} 为同位素效应趋于零的临界温度。T_{gap} 越小，表明气固两相间同位素的能量差异越小，越有利于实现稳定的燃料供给比 (图 8(a))[61]。基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算，对 ZrCo 合金中 Zr 位和 Co 位的元素取代进行系统筛选，结果表明：T_{1bar} 的降幅与掺杂元素原子尺寸呈正相关，验证了 Lundin 间隙孔尺寸理论；T_{cr} 的分布则反映间隙位振动能对局域配位化学环境的敏感性，如图 8(b) 所示[61]。其中，Zr 位以 Ti 为最优，因其原子半径较小、电子结构适中，可降低 T_{1bar} 且使 T_{cr} 保持在合理区间；Co 位以 Pd 最优，因其独特的 d 带电子密度和较大的原子质量增强间隙位振动能，提升 T_{cr}，模拟 T_{gap} 值最低。基于上述理论筛选，Ti 和 Pd 被确定为共掺杂最优组合。Ti–Pd 共掺杂 ZrCo 基合金通过改变氢原子周围配位原子的种类和空间分布，使 T_{gap} 和脱附过程中同位素组成偏差降至原始 ZrCo 的 1/3，循环容量提升 2 倍以上[61]。上述结果表明，通过局域配位设计精细调控间隙位点的化学环境，可从根源上减小不同同位素在合金中的能量差异，为聚变堆燃料的精准供给提供了新材料设计思路。



(a) 同位素效应T_{gap}指标变化示意图



(b) 系列掺杂元素的T_{1bar}, T_{cr}和T_{gap}计算筛选结果

图8　ZrCo 基合金同位素效应的理论表征与元素筛选结果[61]

Fig. 8　Theoretical characterization of isotope effects and elemental screening results for ZrCo-based alloys[61]

2.2　元素取代调控

在 2.1 节所述约束下, 元素取代的任务是在不破坏可逆母相与有效容量的前提下, 协同调节平台压、歧化倾向、动力学及同位素效应。按合金体系比较不同占位与取代元素的实际作用及性能权衡。

在 ZrCo 基合金中, Zr 位的 Ti, Hf 或 Nb 取代以及 Co 位的 Ni, Cu, Fe 或 Pd 取代, 可改变晶胞尺寸、局域 M—H 键强度及第二相含量, 进而调节 T_{1bar}、动力学、歧化倾向及同位素效应[59,62−66]。但取代量过高会损失可逆容量, 需进行多目标优化。

在钒基 V–Ti–Cr BCC 合金中, 提高 Ti 含量通常会稳定氢化物、降低放氢压力, 而 Cr 则提高平台压; 代表性 $V_{60}Ti_{15}Cr_{25}$ 合金在报道条件下具有约 2.62% 的可逆容量及较好循环稳定性[67−68]。低 V 含量体系可利用 Fe/Al 共取代降本增效[69−70], Ce 掺杂则可改善吸氢动力学[71]。需注意的是, 不同文献的组成、活化条件及 PCT 测试方法各异, 容量与寿命数据应在统一条件下进行比较。

在 AB_5 型多元合金体系中, A 侧 (稀土位) 和 B 侧 (过渡金属位) 均具有较大的元素替换空间, 通过协同取代可实现平台压与循环寿命的综合优化。A 侧以 Ce, Ca, Mm(富铈混合稀土) 等较小原子半径元素部分替代 La, 可显著提升脱氢平台压[72−73]。B 侧引入 Co, Mn, Fe, Al 等元素 (原子半径大于 Ni), 虽能缓解体积膨胀、抑制粉化并提高循环稳定性, 但会使平台压降低。故常采用 A/B 协同取代以兼顾压力与寿命。其中, Ce 在调控平台压方面作用关键, 但富铈合金滞后效应明显; Co 的引入则可通过诱导分阶段相变缓解浓度梯度与晶格失配, 显著降低滞后并保持较高平台压。通过调整 A 侧 Ca 含量和 B 侧 Ni/Co/Mn/Al 的比例, 可在容量衰减率与循环寿命之间实现系统优化[74]。上述策略充分体现了多元合金化在平衡多重性能指标方面的灵活性与有效性。

2.3　微观结构调控

与化学组成调控不同, 微观结构调控聚焦于在不改变成分的前提下, 通过控制晶粒尺寸、形貌和缺陷结构优化储氢性能。针对 ZrCo 合金氢致歧化的核心瓶颈, 发展了跨尺度改性策略, 其中单晶纳米化和蜂窝多孔结构通过降低缺陷密度和界面应力, 显著提升了抗歧化性能和动力学响应能力。

单晶纳米 ZrCo(ZC–67 nm) 采用“自下而上”的湿化学法合成, 由高结晶度单晶颗粒组成, 晶界等缺陷密度极低, 如图 9 所示。在 500 ℃ 及 300 min 的条件下其歧化率仅约 24.0%, 明显低于微米级多晶样品。这源于低缺陷密度抑制了歧化相在晶界、表面等缺陷处的优先形核, 同时纳米尺寸缩短了氢原子扩散路径, 使材料在室温下即可实现超快吸氢响应[56]。蜂窝多孔 ZrCo 通过电喷沉积结合镁热还原法合成, 由高结晶度亚微米级单元 (100~200 nm) 组装成三维连通的多级孔道结构, 孔隙率达 73%,比表面积显著增大。其在 500 ℃ 下的歧化率为 59.3%, 远低于传统熔炼 ZrCo。开放的孔道结构和低缺陷特征在循环过程中有效降低了界面应力, 使材料保持良好的结构完整性和持续的快速动力学响应[75]。

上述元素取代和微观结构研究为性能优化提供了实验路径, 但平台压、容量、动力学、循环和同位素效应的多目标协同优化, 仍需依赖原子尺度机理认知和快速筛选工具。为此, 进一步讨论机器学习与第一性原理计算在成分筛选、机理解析和实验优先级制定中的作用。

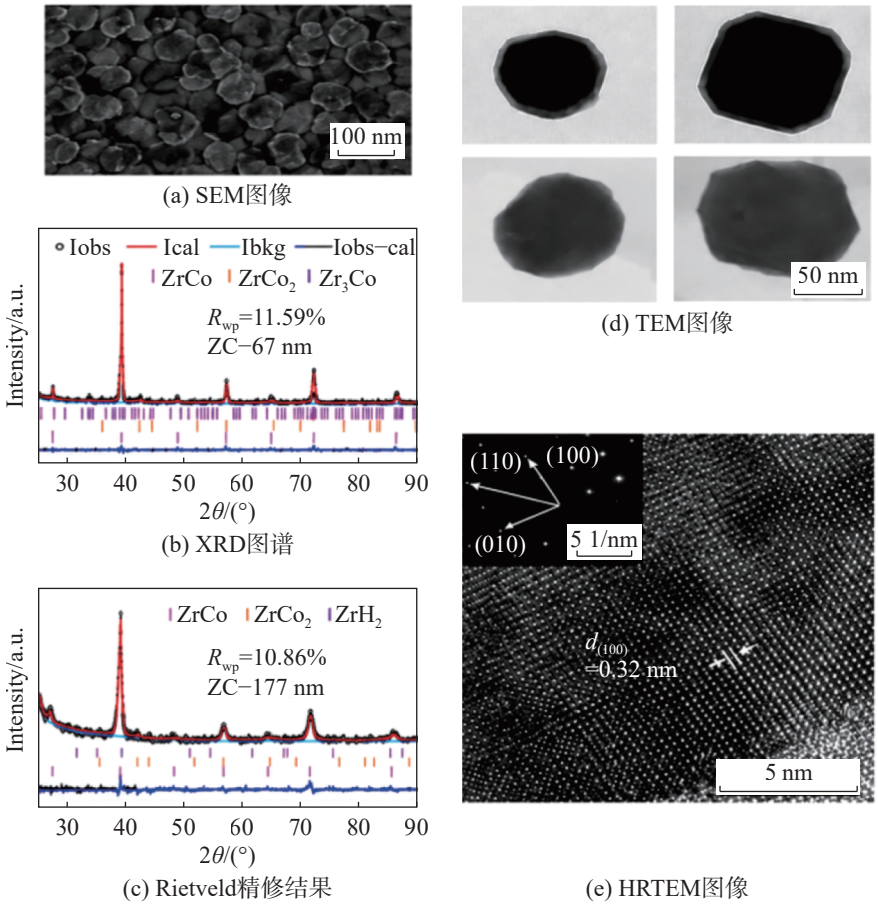


图9 单晶纳米 ZrCo(ZC–67 nm) 的微观结构表征[56]

Fig. 9 Microstructural characterization of single-crystal nano-ZrCo (ZC–67 nm)[56]

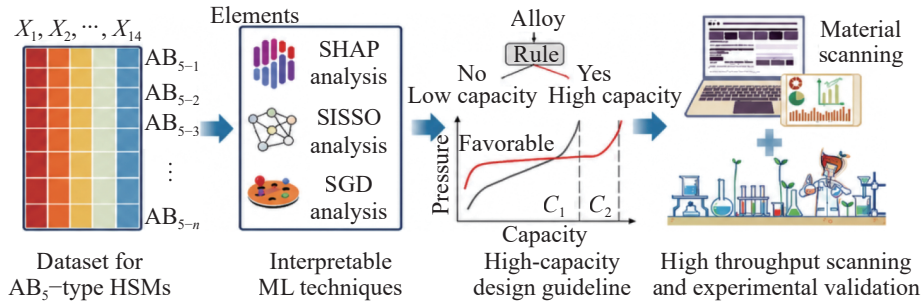
3 理论设计与性能预测

多元储氢合金的成分、相结构和工况变量构成高维设计空间，仅凭实验试错难以同时优化平台压、容量、动力学与寿命。机器学习可从数据中提取成分-性能关联，第一性原理计算可解析电子结构、间隙占位和反应能垒；二者与实验反馈结合，可用于候选排序、机理验证和性能预测。本文分别讨论上述方法的适用边界及其在储氢材料设计中的作用。

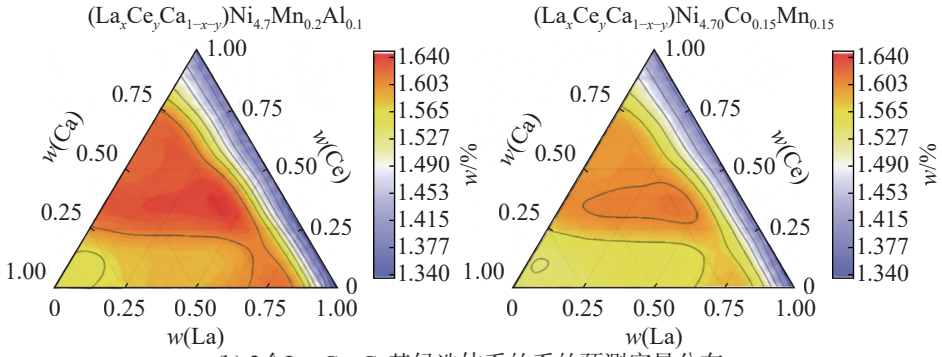
3.1 机器学习辅助合金设计

多元储氢合金的成分空间随元素种类增加而迅速扩大，仅靠实验试错难以高效覆盖。机器学习 (machine learning, ML) 可从已有数据中建立成分、描述符与性能间的映射，并与可解释分析、主动学习或第一性原理计算结合，用于候选成分排序和实验优先级制定[76−78]。其可靠性取决于数据质量、训练域覆盖范围及外部验证。

Zhou 等[76] 基于 209 组 AB_5 型稀土合金数据，结合 Shapley 加性解释 (SHAP)、确定独立筛选与稀疏化算子 (SISSO) 及子群发现，分析影响容量的关键特征。其中，SHAP 用于量化特征贡献，SISSO 用于构建低维解析描述符，子群发现则用于识别高容量数据集中的组合规则。所得代表性约束包括 A 侧平均电负性≤1.127，及组合描述符 (Al+Mn–Ni)–|Fe–Mn|–|Al–Co|≤–4.25。经模型筛选并实验验证的 $La_{0.5}Ce_{0.3}Ca_{0.2}Ni_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}$ 合金，室温 1.6 MPa 下达饱和，体积储氢容量为 140.2 kg•m^{-3}；60 ℃ 下可逆效率为 98.12%。图 10 展示了可解释机器学习流程及 2 个 La–Ce–Ca 基候选体系的预测容量分布。上述阈值仅适用于该数据域，不宜外推为普适准则。



(a) 可解释机器学习工作流程



(b) 2个La–Ce–Ca基候选体系的系的预测容量分布

图10　可解释机器学习辅助 AB_5 型合金设计的流程及预测容量分布[76]

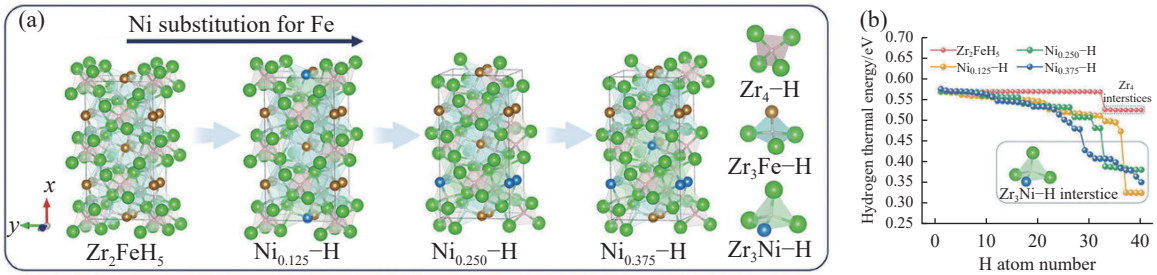
Fig. 10　Interpretable-machine-learning workflow for AB_5-alloy design and predicted capacity distributions[76]

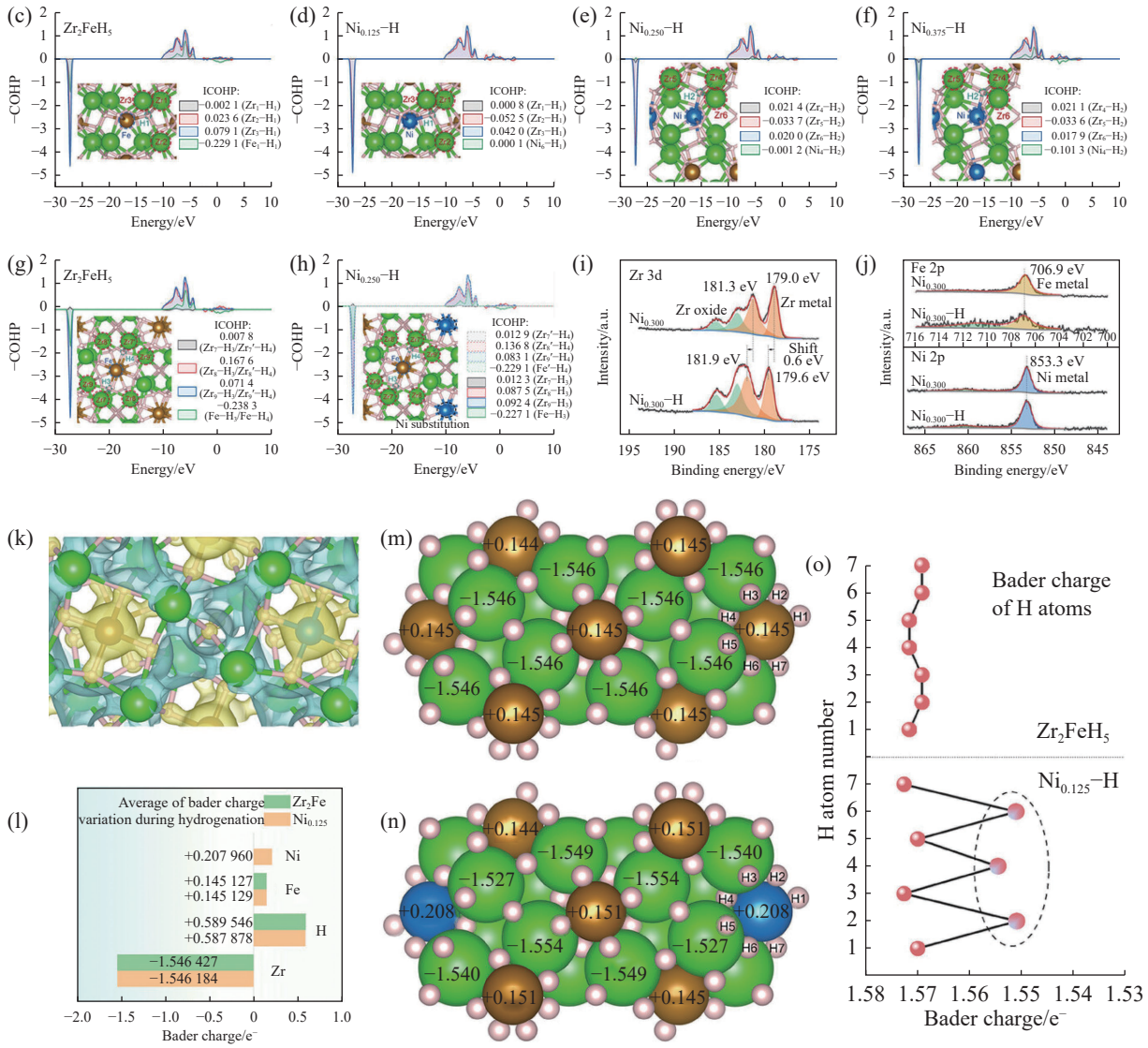
Halpren 等[77] 将多目标贝叶斯优化与 DFT 结合, 分析 BCC 多主元合金的吸氢热力学, 指出体模量和 d 带态密度分别影响不同吸氢阶段, 并筛选出室温、常压下储氢容量 2.83% 的 VNbCrMoMn 合金。Edalati 等[78] 则结合半经验描述符、CALPHAD 与机器学习, 设计了 Ti–Zr–Mn–Fe–Co 系高熵合金, 验证了约 1.50% 的可逆容量。Dangwal 等[79] 以人工神经网络预测 Ti–Nb–V–Cr–Mn–Fe 高熵合金氢化物形成焓, 并经 DFT 与实验交叉验证, 发现 Ti 富集合金室温下可逆储氢且动力学较快。上述研究显示, 数据驱动方法正由单一容量预测转向热力学、结构与实验闭环设计, 但仍需避免跨测试条件的无约束外推。

3.2　成分筛选与机理解析

第一性原理计算 (DFT) 可在实验前快速评估元素取代对氢化物的晶体结构、电子结构和热力学参数的影响。Chen 等[57] 指出该方法通过计算吸附能、吸附位点分布及电子结构修饰, 可定量评估以范德华力为主的物理吸附强度, 并预测多孔材料在不同温压条件下的储氢容量。

以 Zr_2Fe 基储氢合金为例, 该材料是 ITER 极具前景的吸气剂候选材料之一, 但其应用受限于严重的逆歧化行为——高温脱氢时, 歧化产物 ZrH_2 与 $ZrFe_2$ 无法直接重构为 Zr_2Fe, 而是转变为 Zr_3Fe 和残余 $ZrFe_2$, 这种“扭曲的逆歧化反应”严重损害了合金的可逆储氢性能。针对此难题, Yang 等[60] 采用 DFT 计算对 Co, Cu, Ni 取代 Fe 的效果进行理论预筛 (图 11)。Helmholtz 自由能计算预测, Cu 和 Ni 取代可有效抑制 Zr_3Fe 的生成, Ni 效果最优。基于此, 制备了系列 $Zr_2Fe_{1-x}M_x$(x=0, 0.125, 0.250, 0.375) 合金, 实验表明 $Zr_2Fe_{0.8}Cu_{0.2}$ 和 $Zr_2Fe_{0.7}Ni_{0.3}$ 合金不仅将扭曲的逆歧化反应修正为完全可逆反应, 其氢化歧化能垒更从 87.88 kJ•mol^{-1} 分别提升至 184.35, 192.32 kJ•mol^{-1}。





(a) $Zr_2Fe_{1-x}Ni_xH_5$ 的优化超胞结构; (b) 不同 Ni 含量下各间隙位点的氢原子去除能; (c)~(f) Zr_3Fe/Ni−H 界面的 COHP 分析; (g)~(h) Zr_3Fe−H 界面的 COHP 对比; (i), (j) $Zr_2Fe_{0.7}Ni_{0.3}$ 氢化前后的 XPS 谱; (k) $Zr_2Fe_{0.75}Ni_{0.125}H_5$ 的差分电荷密度; (l)~(o) Bader 电荷分析。

图11 Zr_2Fe 基合金的 DFT 计算与实验验证[60]

Fig. 11 DFT calculations and experimental validation of Zr_2Fe-based alloys[60]

DFT 进一步从电子层面揭示了抗歧化性能增强的微观机理。晶体轨道哈密顿布居 (COHP) 分析表明, Ni 取代后 Zr_3Ni–H 界面中 Zr—H 键强显著削弱, H 优先从该类界面脱附, 从而抑制了 ZrH_2 形成; 同时, Zr_3Fe–H 界面内各 Zr—H 键强趋于均匀化, 避免了非均匀化学环境对歧化反应的驱动。Bader 电荷分析显示, Ni 取代后 Zr_3Ni–H 间隙中 H 的 Bader 电荷值减少, Zr→H 电子转移减弱, 降低了氢结合能, 削弱了歧化反应驱动力[60]。此外, DFT 在毒化机理研究中也发挥重要作用: Mn 掺杂可通过选择性减少 CO 吸附位点和引发表面电荷重分布的双重机制, 增强 Zr_2Fe 在 CO 共存下的抗毒化能力[67]。上述结果表明, DFT 能从原子尺度精准揭示合金元素的作用机制, 为高性能储氚合金设计提供可靠理论依据。

3.3 储氚性能预测与优化

储氚合金的工程化应用需协同优化平台压、循环稳定性及吸/放氢动力学等性能指标, 其物理本质涉及电子结构、晶格缺陷及相变行为, 难以通过宏观实验独立解析。DFT 及多尺度模拟为此提供了原子层面的理论支撑。元素取代作为性能调控的共性手段, 其影响可从热力学、循环稳定性及动力学 3 个维度加以理解。

热力学性能方面, DFT 可获取氢化物形成焓并比较元素取代趋势, 进而通过范特霍夫方程推算平台压[80]。例如, ZrCo 中 Ti, Hf 取代 Zr 后可改变晶胞参数和电子结构, 降低 ΔH, 升高平台压[56,58]; Liang

等[81]通过双离子取代诱导的独特电子调制实现正交晶格的稳定化; Zhang 等[82]则揭示间隙位占据与歧化倾向之间的内在关联, 表明 DFT 可在实验前预判平台压调控方向。

循环稳定性方面, 计算表明表面、晶界及位错等缺陷会改变 H 的局域形成能, 成为氢化物优先形核位置[56,75]。间隙位计算显示, $ZrCoH_3$ 中 8e 位点具有较短 Zr—H 键和较低稳定性, 元素取代可改变该位点键长、占位能及扩散路径, 进而影响歧化倾向[63,82]。因此, 单晶化、缺陷控制和局域配位设计应基于计算预测进行协同优化。

动力学及活化方面, 计算模拟可揭示 H_2 在合金表面的吸附、解离及向体相扩散的完整路径。DFT 可确定表面氢分子解离能垒及氢原子在合金晶格中的扩散能垒, 为解释活化行为提供原子尺度理解。TiFe 表面致密氧化层显著阻碍氢分子的渗透与扩散[83]; 单晶纳米 ZrCo 的氢活化能 (10.15 kJ•mol^{-1}) 远低于传统多晶 ZrCo(30.51 kJ•mol^{-1}), 源于纳米尺寸效应和表面缺陷浓度降低, 为优化活化条件及设计催化表面提供了理论依据。

4　结论与展望

4.1　结论

本文围绕聚变堆储供氘系统对低压捕获、可控释氘、快速响应和长循环寿命的核心需求, 系统比较了 AB 型 (ZrCo/TiFe)、AB_2 型 Laves 相、钒基 BCC 固溶体、AB_5 型及 C14/BCC 高熵合金。结果表明: ZrCo 基合金平台压低、工程基础成熟, 但氢致歧化和容量衰减仍是长期服役的首要瓶颈; TiFe 与 AB_2 型兼具成本或动力学优势, 却分别受限于活化困难、抗毒化不足及平台压匹配问题; 钒基合金容量较高, 但存在残余氢、粉化和循环衰减等问题; 高熵合金则凭借多元协同和相稳定性, 在室温可逆性与循环耐久性方面展现出较大潜力。上述性能由晶胞体积、局域电子结构、间隙占位、缺陷分布和相变路径共同决定。元素取代可调节金属–氢键强度与氢化物稳定性, 单晶纳米化及多孔结构则可重塑形核与传质过程。未来研究需由局部优化转向材料、床体与工况一体化设计的全局策略。

4.2　展望

1) 建立涵盖氢/氘压力–组成–温度 (PCT) 曲线、等温/非等温动力学及长周期循环测试的统一规范数据库, 将高通量实验、CALPHAD 热力学计算、DFT 模拟、机器学习预测与主动学习迭代策略紧密耦合, 形成计算筛选、实验验证与数据反馈的闭环加速范式, 以提高高熵及多相合金在多维性能空间中筛选的可信度与效率。

2) 发展原位中子/同步辐射、电子显微、谱学及在线电磁监测, 在真实温压与辐照条件下追踪氢占位、缺陷演化、歧化形核及相界迁移, 建立从电子结构到床体衰减的跨尺度模型。同时, 强化氘/氢在同体系中的对比实验与计算, 量化零点振动能差异、扩散系数同位素依赖性及热力学平衡偏移, 并将同位素效应纳入合金成分设计的约束条件。

3) 围绕工程放大开展公斤级制备、一致性控制、成形装填、传热传质、粉化迁移、杂质中毒、事故释氢及可维护性验证, 构建数字孪生与寿命预测方法, 推动候选合金由实验室走向聚变堆安全服役。

致谢

本研究得到国家自然科学基金 (52471027) 和甘肃省科技重大专项 (21ZD8JA005) 资助。感谢李海文教授在研究方向上的把关, 感谢王常春教授从产业应用角度给予的技术建议, 感谢李永涛教授在选题和框架搭建过程中的指导。三位导师的教诲与支持, 是本文顺利完成的重要保障, 谨此致谢。

参考文献:

[1] TUCK J L. Outlook for controlled fusion power[J]. Nature, 1971, 233:593−598.
[2] ZINKLE S J, BUSBY J T. Structural materials for fission & fusion energy[J]. Materials Today, 2009, 12(11):12−19.
[3] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. Nature, 2012, 488:294−303.
[4] BIGOT B. Pull together for fusion[J]. Nature, 2015, 522:149−151.
[5] GLUGLA M, LASSER R, DORR L, et al. The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER[J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 69(1/4):39−43.
[6] LASSER R, DORR L, GLUGLA M, et al. The storage and delivery system of the ITER tritium fuel processing plant[J]. Fusion Science and Technology, 2002, 41(3):854−858.
[7] KONISHI S, NAGASAKI T, OKUNO K. Hydrogen isotope storage and handling for fusion reactors[J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 146:2456−2460.
[8] DEVLIN D J, GOLDSMITH S, PENTECOST R. Hydrogen storage in metal hydrides for fusion fuel cycles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823:153701.
[9] WU M, WANG J, LI P, et al. Research progress on the anti-disproportionation of the ZrCo alloy by element substitution[J]. Materials, 2020, 13(18):3977.
[10] DEVILLERS M, SIRCH M, BREDENDIEK−KÄMPER S, et al. Characterization of the ZrCo-hydrogen system in view of its use for tritium storage[J]. Chemistry of Materials, 1990, 2(3):255−262.

[11] LIANG Z Q, XIAO X Z, QI J C, et al. ZrCo-based hydrogen isotopes storage alloys: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 932:167552.
[12] WANG F, LI R, DING C, et al. Recent progress on the hydrogen storage properties of ZrCo-based alloys applied in international thermonuclear experimental reactor (ITER)[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(1):58−65.
[13] LONGHURST G R. Pyrophoricity of tritium-storage bed materials[J]. Fusion Technology, 1988, 14(2P2A):750−755.
[14] KANG H, CHUNG D, CHANG M, et al. Development of depleted uranium bed for tritium fuel cycle and basic absorption/desorption experiments[J]. Fusion Engineering and Design, 2018, 132:86−89.
[15] NAGASAKI T, KONISHI S, KATSUTA H, et al. A zirconium-cobalt compound as the material for a reversible tritium getter[J]. Fusion Technology, 1986, 9(3):506−509.
[16] KONISHI S, NAGASAKI T, YOKOKAWA N, et al. Development of zirconium-cobalt beds for recovery, storage and supply of tritium[J]. Fusion Engineering and Design, 1989, 10:355−358.
[17] KOU H Q, HUANG Z Y, LUO W H, et al. Experimental study on full-scale ZrCo and depleted uranium beds applied for fast recovery and delivery of hydrogen isotopes[J]. Applied Energy, 2015, 145:27−35.
[18] PENZHORN R D, DEVILLERS M, SIRCH M. Evaluation of ZrCo and other getters for tritium handling and storage[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, 170(3):217−231.
[19] DEVILLERS M, SIRCH M, PENZHORN R D. Hydrogen-induced disproportionation of the intermetallic compound ZrCo[J]. Chemistry of Materials, 1992, 4(3):631−639.
[20] FREDRICKSON D R, NUTTALL R L, FLOTOW H E, et al. The enthalpies of formation of zirconium dihydride and zirconium dideuteride[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1963, 67(7):1506−1509.
[21] WATANABE K, HARA M, MATSUYAMA M, et al. Stability of ZrCo and ZrNi to heat cycles in hydrogen atmosphere[J]. Fusion Technology, 1995, 28(3P2):1437−1442.
[22] BEKRIS N, BESSERER U, SIRCH M, et al. On the thermal stability of the zirconium/cobalt-hydrogen system[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 49/50:781−789.
[23] HARA M, OKABE T, MORI K, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen-induced disproportionation of ZrCo[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 49/50: 831−838.
[24] WANG F, LI R, DING C, et al. Enhanced hydrogen storage properties of ZrCo alloy decorated with flower-like Pd particles[J]. Energy, 2017, 139:8−17.
[25] GUO X M, WANG S M, LI Z N, et al. Study on the poisoning resistance of Pd-coated ZrCo alloy prepared by electroless plating method[J]. Fusion Engineering and Design, 2016, 113:195−200.
[26] SUJAN G K, PAN Z, LI H, 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(5):410−427.
[27] THOMPSON P, PICK M A, REIDINGER F, et al. Neutron diffraction study of β iron titanium deuteride[J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1978, 8(4):L75−L80.
[28] DEMATTEIS E M, DREISTADT D M, CAPURSO G, et al. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-based alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 874:159925.
[29] EDALATI K, MATSUDA J, ARITA M, et al. Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(14):143902.
[30] BODEGA J, FERNANDEZ J F, LEARDINI F, et al. Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr2 Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72(11):1334−1342.
[31] SHI Z, CHUMBLEY S, LAABS F C. Electron diffraction analysis of an AB_2-type Laves phase for hydrogen battery applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 312(1/2):41−52.
[32] JIANG W, HE C, YANG X, et al. Influence of element substitution on structural stability and hydrogen storage performance: a theoretical and experimental study on $TiCr_{2-x}Mn_x$ alloy[J]. Renewable Energy, 2022, 197:564−573.
[33] YAO Z D, XIAO X Z, LIANG Z Q, et al. Study on the modification of Zr–Mn–V based alloys for hydrogen isotopes storage and delivery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797:185−193.
[34] LI M M, WANG C C, YANG C C. Development of high-performance hydrogen storage alloys for applications in nickel-metal hydride batteries at ultra-low temperature[J]. Journal of Power Sources, 2021, 491:229585.
[35] LYNCH J F, REILLY J J. Hydrogen storage in vanadium-rich V−Ti−Cr alloys[J]. Journal of the Less Common Metals, 1982, 87(2):225−236.
[36] 裴沛, 张沛龙, 张蓓, 等. V 系储氢合金及其合金化 [J]. 材料导报, 2006, 20(10):123−127.
PEI P, ZHANG P L, ZHANG B, et al. V-based hydrogen storage alloys and alloying research[J]. Materials Review, 2006, 20(10):123−127.
[37] EL AALAMI B, IDRISSI H, TRABADELO V. C14−Laves phase high entropy alloys for hydrogen storage: a review[J]. Materials Horizons, 2026, 13:3721−3760.
[38] LUO L, CHEN L, LI L, et al. High-entropy alloys for solid hydrogen storage: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50:406−430.
[39] KONG H Y, XIE Q F, WU C L, et al. Progress in V−BCC based solid solution hydrogen storage alloys[J]. Rare Metals, 2024, 43:6201−6232.
[40] JOUBERT J M, PAUL−BONCOUR V, CUEVAS F, et al. LaNi5 related AB5 compounds: structure, properties and applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 862:158163.
[41] LAURENCELLE F, DEHOUCHE Z, MORIN F, et al. Experimental study on a metal hydride based hydrogen compressor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1/2):810−816.
[42] 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.
[43] ARANDA V, LEIVA D R, HUOT J, et al. Hydrogen storage properties of the TiVFeZr multicomponent alloy with C14-type Laves phase structure[J]. Intermetallics, 2023, 162:108020.
[44] MOHAMMADI A, IKEDA Y, EDALATI P, et al. High-entropy hydrides for fast and reversible hydrogen storage at room temperature: binding-energy engineering via first-principles calculations and experiments[J]. Acta Materialia, 2022, 236:118117.
[45] PONSONI J B, ARANDA V, NASCIMENTO T D S, et al. Design of multicomponent alloys with C14 Laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic[J]. Acta Materialia, 2022, 240:118317.
[46] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6):433−446.
[47] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2):233−238.
[48] MERLINO A R, LUNA C R, JUAN A, et al. A DFT study of hydrogen storage in $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ Laves phase[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(4):2700−2710.
[49] SAHLBERG M, KARLSSON D, ZLOTEA C, et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys[J]. Scientific Reports, 2016, 6:36770.
[50] NYGARD M M, EK G, KARLSSON D, et al. Counting electrons: a new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 175:121−129.
[51] DANGWAL S, EDALATI K. Significance of interphase boundaries on activation of high-entropy alloys for room-temperature hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50:626−636.
[52] KUMAR P, SINGH V K, SINGH S K. An experimental and theoretical investigation of room temperature hydrogen storage in TiVNiNb high-entropy alloy[J]. Materials Letters, 2025, 388:138334.
[53] LIN Q R, YAN Y. Hydrogen storage properties of VNbTaTi and VNbTaTiAl high-entropy alloys: a first principles study[J]. Vacuum, 2025, 238:114286.
[54] KONG L, CHENG B, WAN D, et al. A review on BCC-structured high-entropy alloys for hydrogen storage[J]. Frontiers in Materials, 2023, 10:1135864.
[55] KONISHI S, NAGASAKI T, OKUNO K. Reversible disproportionation of ZrCo under high-temperature and hydrogen pressure[J]. Journal of Nuclear Materials, 1995, 223(3):294−299.
[56] LI Z Y, LIU S Y, PU Y H, et al. Single-crystal ZrCo nanoparticle for advanced hydrogen and H-isotope storage[J]. Nature Communications, 2023, 14:7966.
[57] CHEN S L, YANG M, SHEN S Y, et al. Advanced simulations from DFT to machine learning for solid-state hydrogen storage: fundamentals, progresses, challenges and perspectives[J]. Progress in Materials Science, 2026, 159:101653.
[58] LIANG Z Q, YAO Z D, XIAO X Z, et al. A new strategy for remarkably improving anti-disproportionation performance and cycling stabilities of ZrCo-based hydrogen isotope storage alloys by Cu substitution and controlling cutoff desorption pressure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(51):28242−28251.
[59] JAT R A, SINGH R, PARIDA S C, et al. Effect of Ni content on the hydrogen storage behavior of $ZrCo_{1-x}Ni_x$ alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(3):1490−1500.
[60] YANG Z Y, JIA Y X, LIU Y, et al. Achieving anti-disproportionation performance enhancement and distorted inverse-disproportionation reaction correction of Zr_2Fe-based hydrogen isotope storage alloys via element substitution[J]. Advanced Science, 2025, 12:e07722.
[61] QI J C, HUANG X, XIAO X Z, et al. Isotope engineering achieved by local coordination design in Ti–Pd co-doped ZrCo-based alloys[J]. Nature Communications, 2024, 15:2883.
[62] ZHAO Y, LI R, TANG R, et al. Effect of Ti substitution on hydrogen storage properties of $Zr_{1-x}Ti_xCo$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) alloys[J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23(1):9−14.
[63] YANG G, LIU W G, TAN J, et al. Theoretical study of $ZrCoH_3$ and the anti-disproportionation ability of alloying elements[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(22):10410−10419.
[64] PENG L, JIANG C, XU Q, et al. Hydrogen-induced disproportionation characteristics of $Zr_{1-x}Hf_xCo$ (x=0, 0.1, 0.2 and 0.3) alloys[J]. Fusion Engineering and Design, 2013, 88(5):299−303.
[65] ZHANG G H, SANG G, XIONG R J, et al. Effects and mechanism of Ti, Ni, Sc, Fe substitution on the thermal stability of zirconium cobalt-hydrogen system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(20):6582−6593.
[66] YAO Z D, XIAO X Z, LIANG Z Q, et al. Improvement on the kinetic and thermodynamic characteristics of $Zr_{1-x}Nb_xCo$ (x=0−0.2) alloys for hydrogen isotope storage and delivery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784:1062−1070.
[67] ONO S, NOMURA K, IKEDA Y. The reaction of hydrogen with vanadium-titanium alloys[J]. Journal of the Less Common Metals, 1980, 72(2):159−165.
[68] TSUKAHARA M. Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity[J]. Materials Transactions, 2011, 52(1):68−72.
[69] SANTOS S F, HUOT J. Hydrogen storage in $TiCr_{1.2}$−(FeV) BCC solid solutions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1/2):247−251.
[70] WU Y, ZHAO W, JIANG L, et al. Effect of Fe and Al on hydrogen storage properties of 75V−Ti−Cr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 887:161181.
[71] XUE X, MA C, LIU Y, et al. Impacts of Ce dopants on the hydrogen storage performance of Ti–Cr–V alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934:167947.
[72] DUAN J, WANG Z, JIAN L, et al. Effect of Mn substitution on the structure and hydrogen storage properties of $La_{0.75}Ce_{0.25}Ni_{5-x}Mn_x$ alloy[J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2023, 20(3):031006.

[73] WANG X, BEI Y, SONG X, et al. Investigation on high-pressure metal hydride hydrogen compressors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16):4011−4015.
[74] ZHOU P P, CAO Z M, XIAO X Z, et al. Dynamically staged phase transformation mechanism of Co-containing rare earth-based metal hydrides with unexpected hysteresis amelioration[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3):3783−3792.
[75] YUAN Y B, LIU X F, TANG W K, et al. Honeycomb ZrCo intermetallic for high performance hydrogen and hydrogen isotope storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(3):3904−3911.
[76] ZHOU P P, SHEN H R, XU N, et al. Ambient-condition hydrogen storage: accelerating the development of high-capacity hydrides via a quantitative interpretable machine learning framework[J]. Energy Storage Materials, 2026, 84:104789.
[77] HALPREN E, YAO X, CHEN Z W, et al. Machine learning assisted design of BCC high entropy alloys for room temperature hydrogen storage[J]. Acta Materialia, 2024, 270:119841.
[78] EDALATI P, ANDRADE G, STROZZI R B, et al. Room temperature hydrogen storage properties of Ti−Zr−Mn−Fe−Co high-entropy alloys designed by semi-empirical descriptors, thermodynamic calculations and machine learning[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1022:180051.
[79] DANGWAL S, KUMAR P, IKEDA Y, et al. Machine learning via artificial neural networks coupled with density functional theory and experiments for thermodynamic optimization of high-entropy alloys for hydrogen storage at room temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, 246:155840.
[80] YAO Z D, LIANG Z Q, XIAO X Z, et al. Achieving excellent cycle stability in Zr−Nb−Co−Ni based hydrogen isotope storage alloys by controllable phase transformation reaction[J]. Renewable Energy, 2022, 187:500−507.
[81] LIANG Z Q, YAO Z D, XIAO X Z, et al. Dual-ion substitution-induced unique electronic modulation to stabilize an orthorhombic lattice towards reversible hydrogen isotope storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(27):9139−9148.
[82] ZHANG K, WANG F, ZENG X G, et al. First-principles investigation on the role of interstitial site preference on the hydrogen-induced disproportionation of ZrCo and its doped alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(16):9877−9891.
[83] KWAK R H, KWAK T, LEE D H, et al. Hydrogen absorption kinetics and microstructural features of $TiFe_{0.8}Mn_{0.2}$ alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 34:2174−2182.

责任编辑:何莉

(上接第 510 页)

[79] HE M Y, KANG H J, LIN S Y, et al. Impressive high-temperature oxidation resistance of FeCrNiMnAl high entropy alloy coating on the ferritic/martensitic steel with primordial Al_2O_3 and Mn_3O_4 gradient films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 928:167109.
[80] LIU K C, BI Z J, LOU L Y, et al. High temperature oxidation behavior of Hf/Zr/Y co-doped CoAlNiCrFe high entropy coatings fabricated by high-speed laser cladding[J]. Corrosion Science, 2025, 244:112626.
[81] YANG C, LIU H X, LIU Y X, et al. Wear and high-temperature oxidation resistance of $(AlCrFeTiV)_{100-x}Ni_x$ high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding on Ti6Al4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 489:131147.
[82] XIE F, ZHAI C S, ZHANG X, et al. Enhanced high-temperature oxidation resistance of TC11 titanium alloys via laser cladding FeCoNiCrMoBSi high-entropy alloy coatings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2025, 340:130861.
[83] ZENG X, LIU Z Y, WU G G, et al. Microstructure and high-temperature properties of laser cladded $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ high-entropy coating on Ti 6Al–4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 418:127243.
[84] ZHANG G S, ZHANG Z J, XUAN J Y, et al. The elevated temperature oxidation and wear behavior of $Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}Cr_8Mo_{12}B_{10}Si_{10}$ high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29:4216−4231.

责任编辑:何莉