

文章编号: 1004-0609(2006)11-1855-06

TiCrMo 三元储氢合金的结构和性能^①

黄太仲¹, 吴 铸², 徐乃欣²

(1. 济南大学 化学化工学院, 济南 250022;

2. 中国科学院 上海微系统与信息技术研究所 能源室, 上海 200050)

摘 要: 采用 XRD、SEM 和 PCT 法研究 Mo 取代 TiCr_{1.8} 合金中的部分 Cr 对其结构和储氢性能的影响。XRD 测试结果表明, 随着合金中 Mo 取代 Cr 的量的增加, 合金的相组成首先转变为 MoCr 体心立方(BCC)相与 Laves 相共存, Laves 相的含量逐渐降低; 当 Mo 含量超过一定量时, 合金的相组成转变为 MoCr BCC 相与微量的 α -Ti 相共存; MoCr BCC 相的晶胞参数随合金中 Mo 含量的增加而增大。合金的压力-组分-温度(PCT)测试结果表明, 合金的吸氢量随合金中 Mo 含量的增加而减少。

关键词: TiCr 基储氢合金; 压力-温度-组成测试; 储氢性能

中图分类号: TG 151; TG 139

文献标识码: A

Structure and performances of TiCrMo ternary hydrogen storage alloys

HUANG Tai-zhong¹, WU Zhu², XU Nai-xin²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ji'nan University,
Ji'nan 250022, China;

2. Department of Energy Science and Technology,
Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The influences of partial substitution of Mo for Cr of TiCr_{1.8} alloys on structure and hydrogen storage characteristics were investigated by means of XRD, SEM and PCT. X-ray diffraction (XRD) tests show that MoCr body centered cubic (BCC) phase and Laves phase coexist in the alloys despite the decrease of Laves phase content. And there exist MoCr BCC phase and α -Ti phase in the alloys when Mo content surpasses certain value. The crystal cell parameters of MoCr BCC phase increase with increasing Mo content. Pressure-composition-temperature (PCT) tests reveals that the hydrogen absorption content decreases with increasing Mo content.

Key words: TiCr-based hydrogen storage alloys; pressure-composition-temperature (PCT); hydrogen storage performances

随着氢能应用的日益推广, 储氢合金作为最适宜的储氢方式越来越受到人们的关注, 高储氢量合金的开发一直是储氢合金研究的热点问题之一。TiCr 基合金不仅具有优良的力学性能, 也具有潜

在的优越储氢性能^[1]。该合金在 175 K 和 300 MPa 的吸氢压力下最大储氢量(质量分数)可达 3.6%, 但是如此苛刻的吸氢条件使得该合金失去了实际应用价值^[2]。为了改善 TiCr 基储氢合金的吸放氢条

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA515022); 济南大学博士基金资助项目(B0525)

收稿日期: 2006-04-12; 修订日期: 2006-08-22

通讯作者: 黄太仲, 博士; 电话: 0531-82765955; 传真: 0531-87161600; E-mail: chm_huangtz@ujn.edu.cn

件,提高合金在通常使用条件下的吸放氢性能,已有多种元素被用来对该合金进行改性。黄太仲等^[3]的研究结果表明:V 取代合金中的部分 Cr 可以有效提高合金的最大储氢量,但是当 V 的含量超过一定比例时,合金的放氢性能受到了抑制。Beerl 等^[4]对 V 取代 TiCr 合金中的部分 Cr 对储氢性能的影响研究也得出了类似的结论。Fe 也是常用的储氢合金元素,虽然 Fe 元素本身并不与氢发生反应,但是 Fe 元素的引入可以调节储氢合金中金属元素与氢的结合能,Fe 取代 TiCr 合金中的部分 Cr 可以降低合金的吸放氢平台压力,但同时合金的最大储氢量略有降低^[5]。相对于 V 取代 TiCr 合金中的部分 Cr 导致合金的吸放氢滞后效应增强,Mn 取代合金中的部分 Cr 后,合金的吸放氢滞后效应降低,吸放氢平台压力也会降低^[6]。采用 Cu 和 Ni 对 TiCr 基储氢合金进行改性后,合金的储氢量有所降低,但合金的活化性能和吸放氢平台性能得到了改善^[7-8]。

Mo 常用于 LaNi₅ 基储氢合金的平台性能和吸放氢性能的改善^[9],由于 Mo 的原子半径较大,所以当 Mo 取代合金中的某些元素后,合金的晶胞参数增大,吸放氢平台压力降低。但是到目前为止,Mo 对 TiCr 基储氢合金的改性研究还很少见到报道,为此,本文作者对 Mo 取代 TiCr_{1.8}合金中的部分 Cr 对合金结构和吸放氢性能的影响进行了研究。

1 实验

合金成分设计为 TiCr_{1.8-x}Mo_x(*x* = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 摩尔分数),按比例称量合金中各组分,各元素的纯度均大于 99.5%。在氩气气氛保护下于高频磁感应悬浮熔炼炉中将原料反复熔炼 4 次,得到组分均匀的合金。铸锭表面经机械打磨去除表面氧化物后粉碎待用。取 2 g 粉末试样使用 Philips 公司制造的 X'Pert - MPD 型 X 射线扫描衍射仪进行 XRD 测试,Cu K α (λ = 0.154 06 nm)辐射、石墨单色滤波器,连续扫描,扫描速度为 2.4(°)/min,2 θ 的分辨率为 0.04°,扫描范围为 15°~ 85°,测试结果经专用软件分析处理后输出。合金的扫描电镜分析采用日本产带有能谱分析仪装置的 JSM - 5600LV 型扫描电镜。合金的吸放氢性能测试使用美国先进材料公司(AMC)的气体反应控制器,测试结果以压力-组分-温度(PCT)的形式输出。

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构

TiCr_{1.8-x}Mo_x 合金的 XRD 谱见图 1。

由图 1 可见,随着合金中 Mo 取代 Cr 的量的增加,合金的相组成不断发生变化,但是,当 Mo 取代合金中的部分 Cr 后,合金以 MoCr BCC 相为主要组成相。Kamegawa 等^[10]的研究结果也证明,当 Mo 取代 TiCr 合金中的部分 Cr 后,合金的相组成以 MoCr BCC 相为主。由图 1 还可见,随合金中 Mo 含量的增加,MoCr BCC 相对应的 X 射线衍射峰向小角度方向略有偏移,合金的晶胞参数应随 Mo 含量的增加而增大。TiCr_{1.8-x}Mo_x 合金的相组成及 MoCr BCC 相的晶胞参数见表 1。

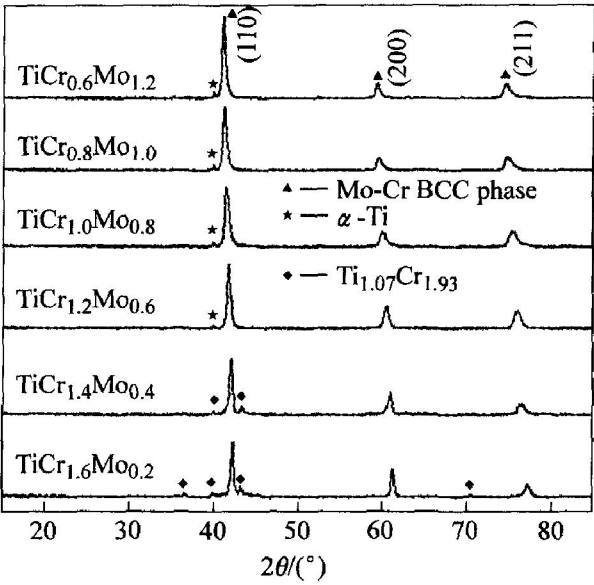


图 1 TiCr_{1.8-x}Mo_x 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of TiCr_{1.8-x}Mo_x alloys

表 1 TiCr_{1.8-x}Mo_x 合金的相组成及 BCC 相的晶胞参数

Table 1 Constitutional phase and crystal cell parameters of BCC phase of TiCr_{1.8-x}Mo_x alloys

Alloy	MoCr BCC phase ¹⁾		Secondary phase
	<i>a</i> /nm	<i>V</i> /nm ³	
TiCr _{1.6} Mo _{0.2}	0.303	0.0277	Ti _{1.07} Cr _{1.93}
TiCr _{1.4} Mo _{0.4}	0.304	0.028 2	Ti _{1.07} Cr _{1.93}
TiCr _{1.2} Mo _{0.6}	0.307	0.028 8	αTi
TiCr _{1.0} Mo _{0.8}	0.309	0.029 4	αTi
TiCr _{0.8} Mo _{1.0}	0.311	0.030 1	αTi
TiCr _{0.6} Mo _{1.2}	0.312	0.030 3	αTi

1) Main phase of alloys.

由表 1 可见, 合金中 BCC 相的晶胞参数随合金中 Mo 含量的增加而增大。由 XRD 测试结果还可以计算到 α Ti 相的含量随 Mo 含量的增加而减少, Mo 含量的增加抑制了合金中 α Ti 相的偏析。

图 1 所示还表明, 合金中除了含有 MoCr BCC 相外, 还含有其他合金相。当 $x = 0.2, 0.4$ 时, 合金中还含有 $\text{Ti}_{1.07}\text{Cr}_{1.93}$ Laves 相。随着合金中 Mo 含量的增多, Laves 相的 XRD 衍射强度逐渐减弱, 该相在合金中的含量逐渐降低。TiCr_{1.8} 二元合金的相组成为单一的 Laves 相^[1], Mo 取代 Cr 含量的增加促进了合金中 Laves 相向 MoCr BCC 相的转变。当 $x = 0.6$ 时, 合金中的 Laves 相完全消失, 但同时合金中有微量的 α Ti 相析出。这可能是由于 Mo 元素的原子半径大于 Ti 和 Cr 的原子半径造成

的, Mo 与 Cr 组成了 BCC 相结构, 而 Ti 占据了 BCC 中的某些位置。当 Mo 取代 Cr 的量达到一定程度后, 合金中的 Laves 相完全消失, 但是由于 MoCr BCC 相的晶胞参数较大, Ti 原子并不能完全占据晶胞中的位置, 所以合金中有微量的 α Ti 相析出。

2.2 TiCr_{1.8-x}Mo_x 合金的 SEM 测试

合金的 XRD 测试结果证明合金中引入 Mo 元素后其相组成以 BCC 相为主, 合金相组成的改变也会影响到合金的表面结构。为了考察合金的微观表面形貌, 将各合金进行 SEM 观察, 同时对合金的组分进行能谱分析, 各合金的 SEM 观察结果见图 2, 合金组分测试结果见表 2。

随着合金中 Mo 含量的增加, 合金的微结构逐

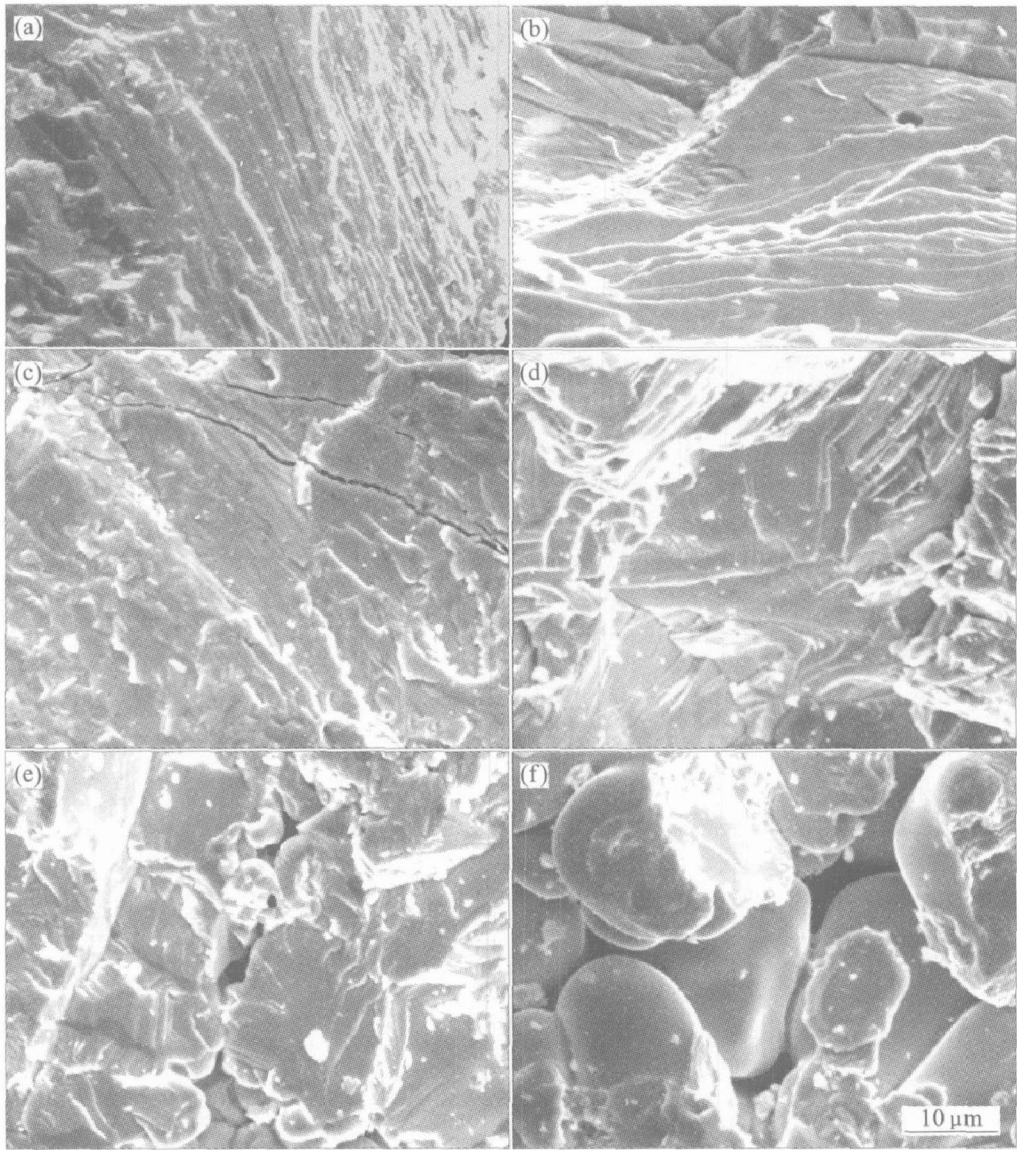


图 2 合金 TiCr_{1.8-x}Mo_x 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of TiCr_{1.8-x}Mo_x alloys
(a) —TiCr_{1.6}Mo_{0.2}; (b) —TiCr_{1.4}Mo_{0.4}; (c) —TiCr_{1.2}Mo_{0.6};
(d) —TiCr_{1.0}Mo_{0.8}; (e) —TiCr_{0.8}Mo_{1.0}; (f) —TiCr_{0.6}Mo_{1.2}

表 2 合金 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ 的设计组分与测试组分

Table 2 Objective and factual compositions of $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ alloys

Objective composition	Factual composition
$\text{TiCr}_{1.6}\text{Mo}_{0.2}$	$\text{TiCr}_{1.58}\text{Mo}_{0.21}$
$\text{TiCr}_{1.4}\text{Mo}_{0.4}$	$\text{TiCr}_{1.37}\text{Mo}_{0.41}$
$\text{TiCr}_{1.2}\text{Mo}_{0.6}$	$\text{TiCr}_{1.26}\text{Mo}_{0.72}$
$\text{TiCr}_{1.0}\text{Mo}_{0.8}$	$\text{TiCr}_{1.01}\text{Mo}_{0.88}$
$\text{TiCr}_{0.8}\text{Mo}_{1.0}$	$\text{TiCr}_{0.83}\text{Mo}_{1.05}$
$\text{TiCr}_{0.6}\text{Mo}_{1.2}$	$\text{TiCr}_{0.61}\text{Mo}_{1.22}$

渐由层状转变为球状。合金中 Mo 含量的增加,使合金的结构变得更致密。

由表 2 可见,合金的实际组分与设计组分略有偏移,合金组分的偏移会对合金的结构产生影响,这可能也是造成合金中 αTi 相偏析的原因,而且同样会影响到合金的吸放氢性能。

2.3 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ 合金的吸放氢性能测试

$\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ 合金的 PCT 测试结果见图 3。由图 3 可见,随着测试温度的升高,各合金的吸氢量

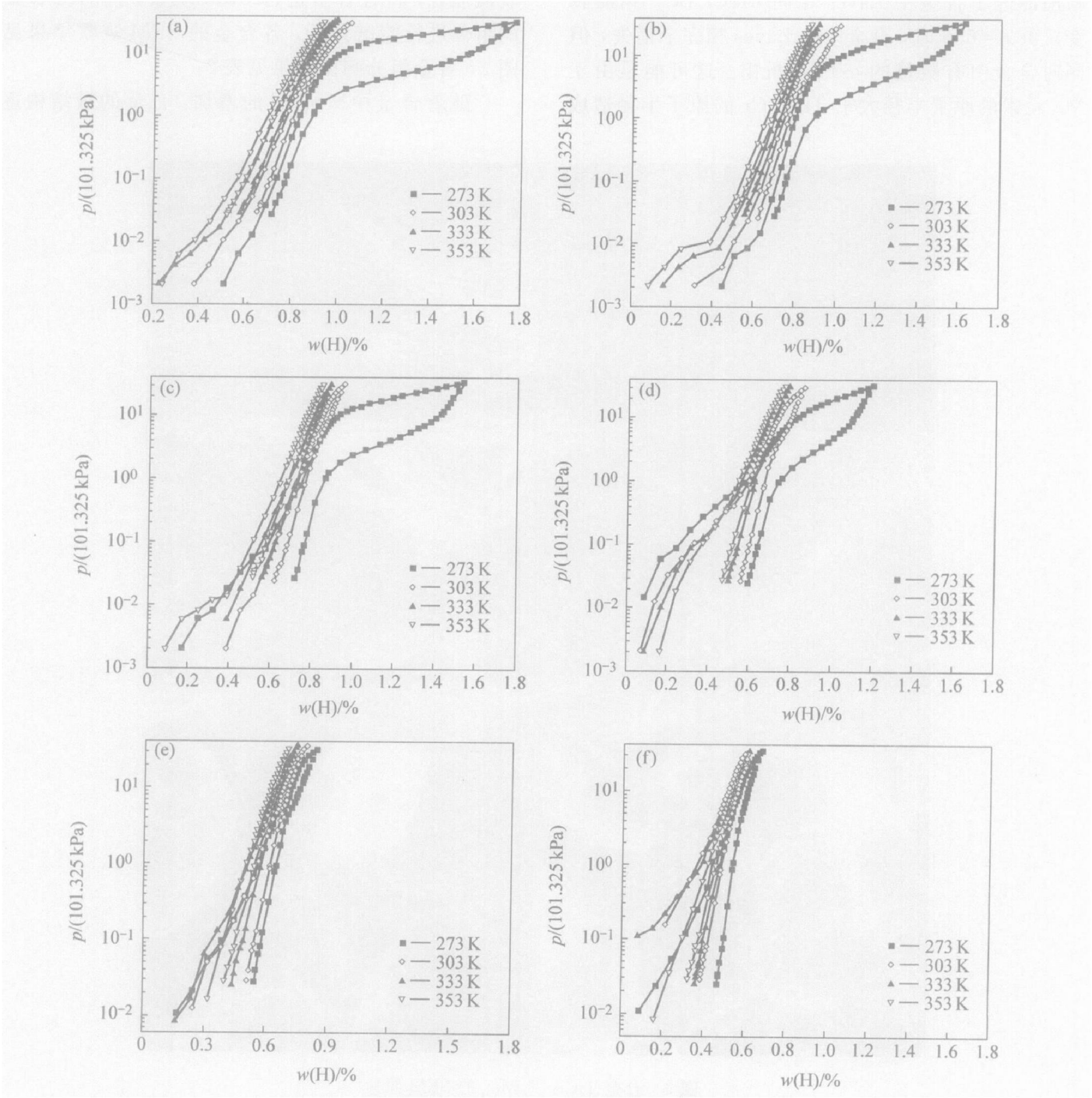


图 3 合金 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ 的 PCT 曲线

Fig. 3 PCT testing curves of $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ alloys

(a) — $\text{TiCr}_{1.6}\text{Mo}_{0.2}$; (b) — $\text{TiCr}_{1.4}\text{Mo}_{0.4}$; (c) — $\text{TiCr}_{1.2}\text{Mo}_{0.6}$; (d) — $\text{TiCr}_{1.0}\text{Mo}_{0.8}$; (e) — $\text{TiCr}_{0.8}\text{Mo}_{1.0}$; (f) — $\text{TiCr}_{0.6}\text{Mo}_{1.2}$

均有所降低, 同时合金吸放氢间的滞后效应逐渐降低。在相同温度下, 合金的吸氢量随着 Mo 含量的增加而降低。合金 $\text{TiCr}_{1.6}\text{Mo}_{0.2}$ 、 $\text{TiCr}_{1.4}\text{Mo}_{0.4}$ 、 $\text{TiCr}_{1.2}\text{Mo}_{0.6}$ 和 $\text{TiCr}_{1.0}\text{Mo}_{0.8}$ 在 273 K 时可以看到明显的吸氢平台, 但是同时合金的最大吸氢量有所降低。而合金 $\text{TiCr}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}$ 和 $\text{TiCr}_{0.6}\text{Mo}_{0.2}$ 几乎看不到吸放氢平台, Mo 含量的增加使合金的吸氢平台性能降低。通常情况下, 随合金晶胞体积的增大, 合金的吸放氢平台压力降低, 吸氢量增加^[12], 但是当 Mo 取代 $\text{TiCr}_{1.8}$ 合金中的部分 Cr 后, 合金的吸放氢平台压力反而有所升高, 吸氢量降低, Yuwaka 等^[13] 的研究也发现了类似现象。合金的最大吸氢量不仅与合金的晶胞体积有关, 还与合金的性质有关。Yukawa 等^[14] 在对 TiFe 储氢合金的电子结构研究中也发现, Mo 原子对应的吸氢平台压力高于 Cr 原子对于的平台压力, 这也是 Mo 取代 Cr 导致合金吸氢平台压力升高的原因之一。

合金的吸氢量与合金的组成元素有关, 各合金在 273 K 时的吸氢量在 TiCrMo 三元合金相图上的分布示意图见图 4。

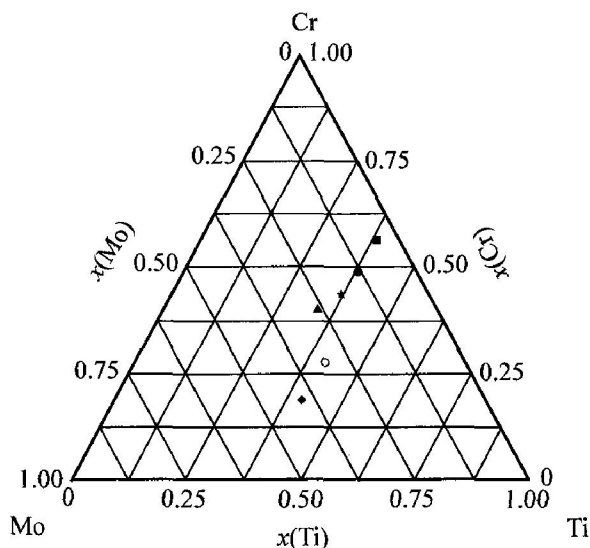


图 4 273 K 时 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ 合金的

最大吸氢量在 TiCrMo 三元组分图上的分布

Fig. 4 Distribution of maximum hydrogen absorption content of $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ alloys on ternary phase diagram at 273 K

- $w(\text{H}) = 1.77\%$; ● $w(\text{H}) = 1.63\%$;
★ $w(\text{H}) = 1.54\%$; ▲ $w(\text{H}) = 1.19\%$;
○ $w(\text{H}) = 0.84\%$; ◆ $w(\text{H}) = 0.68\%$

由图 4 可见, 尽管合金的实际组分与合金的设计组分有所偏移, 但随合金中 Mo 取代 Cr 的量的增加, 合金的最大吸氢量逐渐降低。合金中不同相

的存在及组分偏析也是造成合金吸氢量降低的原因之一。Mo 取代合金中部分 Cr 导致合金与氢结合的离子性增强, 这也导致合金的吸氢平台压力升高, 吸氢量降低^[15]。

3 结论

1) 当 Mo 取代 $\text{TiCr}_{1.8}$ 合金中的部分 Cr 后, 合金的相组成以 MoCr BCC 相为主。

2) 随 Mo 含量的增加, BCC 相的晶胞参数逐渐增大, 合金中 Laves 相的含量逐渐减少, 当 Laves 相完全消失后, 合金中有微量的 αTi 相析出。

3) 合金的吸氢量随合金中 Mo 含量的增加而降低。

REFERENCES

- [1] 何玉定, 曲选辉, 黄伯云. 合金元素对 Laves 相 TiCr_2 力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 568 - 572.
HE Yurding, QU Xuanhui, HUANG Baoyun. Effect of alloying elements on mechanical properties of TiCr_2 Laves phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(4): 568 - 572.
- [2] Johnson J R, Reilly J J, Reidinger F. On the existence of FCC $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ [J]. Less-Common Metals, 1982, 88: 107 - 114.
- [3] 黄太仲, 吴铸, 冯尚龙, 等. V 取代 TiCr 基储氢合金中部分 Cr 对储氢性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 141 - 144.
HUANG Taizhong, WU Zhu, FENG Shanglong, et al. Influences of partial substitution of vanadium for chromium on hydrogen storage performances of TiCr based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 141 - 144.
- [4] Beeri O, Cohen D, Johnson J R. High pressure studies of $\text{TiCr}_{1.8}\text{-H}_2$ system statistical thermodynamics above the critical temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 325: 293 - 298.
- [5] Klyamkin S N, Kovruga A Y, Verbetsky V N. Effect of substitution on FCC and BCC hydride phase formation in $\text{TiCr}_2\text{-H}_2$ system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 149 - 154.
- [6] Santos D S D, Bououdina M, Fruchart D. Structure and thermodynamics properties of the pseudobinary $\text{TiCr}_2\text{-XVX}$ compounds with $0.0 \leq x \leq 0.2$ [J]. Journal

- of Alloys and Compounds, 2002, 340: 101 - 105.
- [7] Beek J A V, Kodentsov A A, Loo F J J V. Phase equilibrium in the Ni-Cr-Ti system at 850 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 270: 218 - 223.
- [8] Moriwaki Y, Gamo T, Iwaki T. Control of hydrogen equilibrium pressure for C14-type Laves phase alloys [J]. Less-Common Metal, 1991, 172 - 174: 1028 - 1044.
- [9] Yeh M T, Beibutian V M, Hsu S E. Effect of Mo additive on hydrogen absorption of rare earth based hydrogen storage alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 721 - 723.
- [10] Chen W X, Xu Z D, Tu J P. Electrochemical investigation of activation and degradation of hydrogen storage alloy electrodes in sealed Ni/MH battery [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27: 439 - 444.
- [11] HUANG Tai-zhong, WU Zhu, XIA Bao-jia, et al. Influence of stoichiometry and alloying elements on the crystallography and hydrogen sorption properties [J]. Mater Sci Eng A, 2005, A397: 284 - 287.
- [12] Uno M, Takahashi K, Maruyama T, et al. Hydrogen solubility of BCC titanium alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 366: 213 - 216.
- [13] Yuwaka H, Takahashi Y, Morinaga M. Alloying effects on the electronic structure of LaNi₅ containing hydrogen atoms [J]. Intermetallics, 1996, 4: S215 - 224.
- [14] Yuwaka H, Takahashi Y, Morinaga M. Electronic structure of hydrogen storage compounds TiFe [J]. Computational Materials Science, 1999, 14: 291 - 294.
- [15] Matumura T, Yuwaka H, Morinaga M. Alloying elements on the electronic structures of VH₂ and V₂H [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 284: 82 - 88.

(编辑 何学锋)