

文章编号: 1004-0609(2005)01-0141-04

V 取代 TiCr 基储氢合金中部分 Cr 对储氢性能的影响^①

黄太仲, 吴 铸, 冯尚龙, 陈金舟, 夏保佳, 徐乃欣
(中国科学院 上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘 要: 研究了以 V 取代 TiCr 基储氢合金中的部分 Cr 对合金的吸氢平台压力、储氢容量以及储氢性能的影响。X 射线衍射分析表明, 合金的相组成随着合金中 V 含量的增加由单一的 Laves 相经由两相混合共存逐渐转变为单一的体心立方相; 压力-温度-组成测试结果表明: V 取代 TiCr_{1.8} 合金中的部分 Cr 可以有效降低合金的吸氢平台压力, 提高合金的最大储氢量, 同时合金吸氢反应的焓变也有很大的增加。

关键词: 储氢合金; TiCr-V 合金; 储氢特性; PCT

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Influence of partial substitution of vanadium for chromium on hydrogen storage performance of TiCr based alloys

HUANG Tai-zhong, WU Zhu, FENG Shang-long, CHEN Jin-zhou, XIA Bao-jia, XU Nai-xin
(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: To decrease the hydrogen absorbing plateau pressure and increase the hydrogen storage capacity of TiCr based alloy, chromium was partially substituted by vanadium. The dependence of hydrogen storage capacity on vanadium content was investigated. X-ray diffraction results show that alloy phase composition changes from single Laves phase to single body centered cubic phase with increasing vanadium content. Partial substitution of vanadium for chromium can decrease the hydrogen absorbing plateau pressure effectively. Both the maximum hydrogen absorption content and the enthalpy changes of hydrogen absorption increase with increasing vanadium content.

Key words: hydrogen storage alloys; TiCr-V alloys; hydrogen storage properties; pressure-composition-temperature

美国的 Brookhaven 实验室最早研究了 TiCr 基储氢合金, Johnson^[1, 2] 首先对 TiCr_{1.8} 合金的储氢性能进行了报道。他们的实验结果表明: 该合金在氢气压力为 100 MPa, 温度为 -78 °C 的条件下保持 6 d, 吸氢量可达到 3.6% (质量分数)。但是如此苛刻的吸氢条件使得该合金失去了实用价值, 因而, 在这之后的十几年间, 该合金没有再引起人们更多的注意。近年来, 随着对高储氢量合金需求的日益迫切, TiCr 基储氢合金重新受到了人们的重视, 日

本在其 WE-NET (International Clean Energy Network Using Hydrogen Conversion) 中将该合金与 Mg 基合金同时划分为第三代储氢合金。为了改善合金的吸放氢条件, 降低合金的吸氢平台压力, 提高合金在常温条件下的吸氢量, 人们通常采用热处理、合金化等多种物理和化学方法对合金进行改性^[3-7]。早在 20 世纪 80 年代, Osumi 等^[8] 研究了以 Mn 取代合金中的部分 Cr 对合金吸放氢性能的影响, 结果表明 Mn 取代部分 Cr 可以有效提高合金

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA515022)

收稿日期: 2004-04-12; 修订日期: 2004-10-19

作者简介: 黄太仲(1972-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 黄太仲, 博士; 电话: 021-62511070; 传真: 021-32200514; E-mail: huangtz@mail.sim.ac.cn

的储氢量。

V 作为一种常用储氢合金元素, 经常被用来降低 TiMn 基储氢合金的吸放氢平台压力。为了改善 TiCr 基储氢合金的储氢条件, 本文作者研究了以 V 取代 TiCr_{1.8} 合金中的部分 Cr 对合金结构和储氢性能的影响。

1 实验

合金成分设计为 TiCr_{1.8-x}V_x ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$), 按比例称取合金中各组分。Ti、Cr、V 原料的纯度均大于 99.5%。在氩气气氛保护下于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。将铸锭表面机械打磨, 去除表面氧化物后粉碎待用。取 2 g 试样, 研磨、过筛(筛孔尺寸为 75 μm), 进行 X 射线衍射测试, 使用 Philips 公司制造的 X'Pert-MPD 型 X 射线扫描衍射仪, CuK α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 辐射、石墨单色滤波器, 采用连续扫描, 扫描速度为 $0.24(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 的分辨率为 0.0002° , 扫描范围为 $15^{\circ} \sim 85^{\circ}$, 测试结果经专用软件分析处理后输出。取 3 g 试样, 研磨后过筛(筛孔尺寸为 0.35 mm), 进行压力-组分-温度(PCT)测试, 所用仪器为美国先进材料公司(AMC)的气体反应控制器。

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构

合金的 X 射线衍射结果见图 1。由图 1 可见, 随着 V 含量的增加, 合金的相结构发生了很大的变化。当合金组分为 TiCr_{1.8} 时, 合金的相组成为单一

的 C14 型 Laves 相, 合金的晶胞参数为: $a = 0.49208 \text{ nm}$, $c = 0.79556 \text{ nm}$ 。当合金中的部分 Cr 被 V 取代后, 合金中出现了 V 基的体心立方(BCC)相, 并且 BCC 相的含量随着合金中 V 的含量提高而增加。当 $x = 0.2$ 时, 合金中出现了 BCC 相, 而 Laves 相的衍射强度减弱, 表明 Laves 相的含量减少了; 当 $x = 0.4$ 时, Laves 相完全消失, 合金中仅含有 BCC 相。

不同 V 含量的合金中 BCC 相的晶胞参数列于表 1。由表 1 可见, BCC 相的晶胞参数随合金中 V 含量的增加而增大, 这是由于 V 的原子半径大于 Cr 的原子半径, 当合金中的部分 Cr 被 V 取代后, 合金的晶胞参数就随之增大。随着 BCC 相晶胞体积的增大, 合金衍射谱中的主要衍射峰对应的 2θ 角度也向小角度方向略有偏移。当 $x = 0.2$ 时, 体心立方相的主峰对应的 2θ 为 43.068° ; 而 $x = 0.4$ 时, 其对应的 2θ 为 42.145° ; 而当 $x = 1.0$ 时, 主峰对应的 2θ 仅为 41.580° , 这也证明了合金的晶胞参数是随合金中 V 含量的增加而增大的。

表 1 TiCr_{1.8-x}V_x 合金中 BCC 相的晶胞参数

Table 1 Crystal cell parameters of BCC phase of TiCr_{1.8-x}V_x alloys

x	a/nm	V/nm^3
0.2	0.30081	0.027219
0.4	0.30270	0.027736
0.6	0.30434	0.028189
0.8	0.30557	0.028532
1.0	0.30673	0.028858

2.2 合金的储氢性能

2.2.1 合金的吸氢 PCT 特性

各合金在充分活化后, 在 273 K 的吸氢性能测试结果如图 2 所示。由图 2 可见, 合金的吸氢量随合金中 V 含量的增加显著增加, TiCr_{1.8} 合金的最大吸氢量仅为 1.44%, TiCr_{1.4}V_{0.4} 合金的储氢量为 2.78%, 而 TiCr_{0.8}V_{1.0} 合金的最大储氢量超过了 3.6%。与此同时, 随着合金中 V 含量的增加, 合金的吸氢平台压力逐渐降低。TiCr_{1.8} 合金的吸氢平台压力约为 2 MPa, 以 V 取代合金中的部分 Cr 后, 与 $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ 相对应合金的吸氢平台压力分别为 1.50, 0.14, 0.04, 0.035, 0.01 MPa。

与 Cr 元素相比, V 与氢原子具有更大的亲和力, 随着 V 含量的增加, 合金与氢的亲和力增加, 所以合金的吸氢量增加^[9]; 另一方面, 随着合金中 V 含量

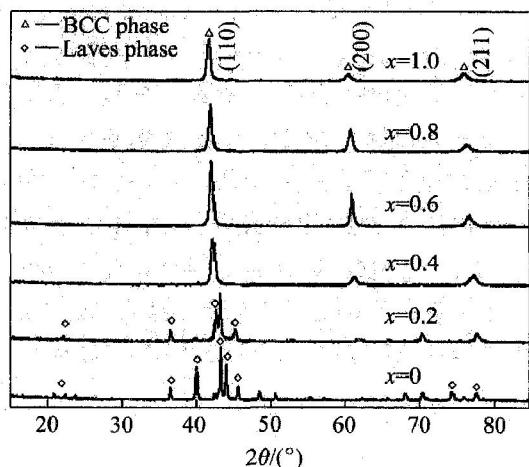


图 1 TiCr_{1.8-x}V_x 合金的 X 射线衍射谱

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

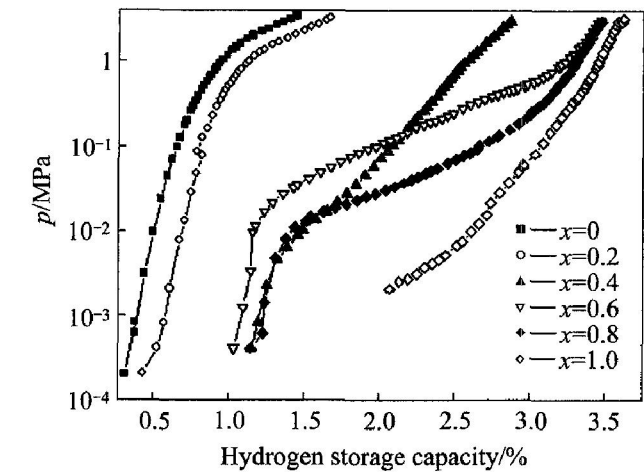


图 2 TiCr_{1.8-x}V_x 合金在 273 K 时的吸氢性能

Fig. 2 Hydrogen absorbing properties of TiCr_{1.8-x}V_x alloys at 273 K

的增加, 合金的晶胞体积也有所增大, 可以提供更大的储氢空间, 有效降低合金的吸氢平台压力^[10]。

2. 2. 2 最大储氢量和可逆储氢量

合金的最大储氢量是指合金在一定压力下所能储存氢的最大量。合金的可逆储氢量则是指合金在一定条件下, 可以反复使用的储氢量, 也称作有效储氢量。TiCr_{1.8-x}V_x 合金($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)在 303 K 时的最大储氢量和可逆储氢量列于表 2。

表 2 TiCr_{1.8-x}V_x 合金在 303 K 时的最大储氢量和可逆储氢量

Table 2 Maximum and reversible hydrogen storage capacity of TiCr _{1.8-x} V _x alloys at 303 K (mass fraction, %)		
x	Maximum hydrogen storage capacity/ %	Reversible hydrogen storage capacity/ %
0	1.00	0.60
0.2	1.22	0.67
0.4	2.72	1.30
0.6	3.13	2.03
0.8	3.27	1.96
1.0	3.42	1.19

由表 2 可见, 合金在 303 K 时的最大储氢量随合金中 V 含量的增加而增加。Cho 等^[11, 12]在研究中也发现类似的现象。储氢合金的相结构决定了合金的储氢性能, Laves 相相关的 BCC 相储氢合金具有较高的储氢量, 合金的最大储氢量随合金中 BCC 相含量的增加而增大^[13]。本研究的合金系列的可逆储氢量最大值出现在 $x = 0.6$, 这是由于合金中 V 含量降低时, 合金中的 V 所形成的单氢化物

(VH) 的稳定性降低, 使得合金的放氢量增加, 但是当 V 含量降低时, 合金的吸氢量也降低, 所以合金的放氢量在初始阶段随合金中 V 含量的增加而增大。但是, 随着合金中 V 含量的增加, 合金中出现了双氢化物(VH₂), 使合金的放氢逐渐变得困难, 所以合金的可逆储氢量在增大到一定程度时有所降低^[14]。

2. 2. 3 合金吸放氢反应的焓变和熵变

合金在吸放氢过程中通常都伴随着热效应。一般条件下, 合金吸氢时放热, 放氢时吸热。合金在吸放氢反应时的热效应可以利用 Vant-Hoff 方程 $\ln p = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R$ 计算, 其中 ΔH 和 ΔS 分别为合金吸氢时的焓变和熵变^[15]。根据合金在 273、303、333、353 K 时的 PCT 测试结果, 由 Vant-Hoff 方程计算出合金吸氢反应的焓变和熵变。TiCr_{1.8-x}V_x 合金($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)焓变和熵变的 $\ln p$ 和 $1/T$ 拟合线见图 3。

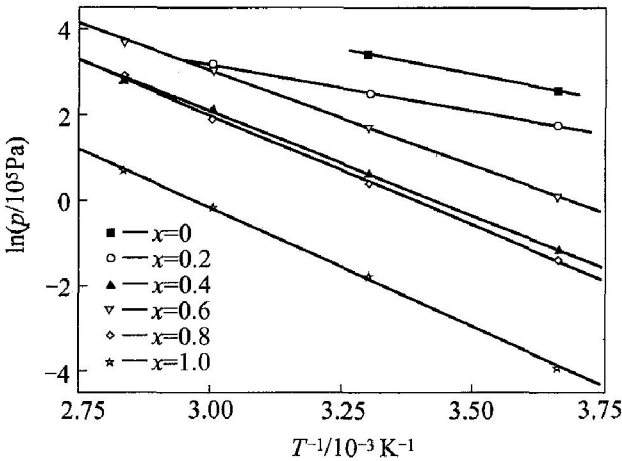


图 3 TiCr_{1.8-x}V_x 合金的焓变和熵变的拟合线

Fig. 3 Fitting line for enthalpy changes and entropy changes of TiCr_{1.8-x}V_x alloys

由图 3 计算出的 TiCr_{1.8-x}V_x 系列合金的焓变和熵变列于表 3。

表 3 TiCr_{1.8-x}V_x 合金吸氢反应的焓变和熵变

Table 3 Enthalpy changes and entropy changes of hydrogen absorption of TiCr _{1.8-x} V _x alloys		
x	$\Delta S / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta H / (kJ \cdot mol^{-1})$
0	93.20	-19.62
0.2	80.23	-17.96
0.4	134.52	-36.50
0.6	138.10	-39.87
0.8	144.41	-42.65
1.0	146.93	-46.14

由表 3 可见, 除 $\text{TiCr}_{1.6}\text{V}_{0.2}$ 合金外, 随着合金中 V 含量的增加, 合金吸氢的焓变增加, 熵变也呈增加趋势。这是由于 V 与氢的结合能大于 Cr 与氢的结合能, V 和 Cr 与氢原子反应的焓变分别为 -0.024 eV 和 -0.985 eV [9]。随着合金中 V 含量的增加, 合金吸氢过程的焓变增加。但是, 在 x 为 0.2 时合金吸氢反应的焓变和熵变反而有所降低, 这一现象还需要做更多的工作来解释。

3 结论

研究了 V 取代 $\text{TiCr}_{1.8}$ 合金中部分 Cr 对合金的相结构、PCT 特性、最大吸氢量与有效储氢量的影响。结果表明: 当 V 取代合金中的部分 Cr 后, 随 V 含量的增加合金的相组成由单一的 Laves 相逐渐转变为单一的 BCC 相; 合金的吸氢平台压力逐渐降低; 合金的最大储氢量随 V 含量的增加而增加, 但可逆储氢量在 $\text{TiCr}_{1.2}\text{V}_{0.6}$ 合金中出现最大值。

REFERENCES

- [1] Johnson J R. Reaction of hydrogen with the high temperature C(14) form of TiCr_2 [J]. *Less-Common Metals*, 1980, 73: 345 - 354.
- [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] Kamegawa A, Tamura T, Takamura H, et al. Protium absorption-desorption properties of Ti-Cr-Mo BCC solid solution alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356 - 357: 447 - 451.
- [4] Okada M, Chou T, Kamegawa A, et al. Ti-Cr-X protium absorbing alloys with high protium content for fuel cell[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356 - 357: 480 - 485.
- [5] 黄太仲, 吴铸, 黄铁生, 等. 退火热处理对 TiMn 基储氢合金结构及性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 91 - 95.
HUANG Tai-zhong, WU Zhu, HUANG Tie-sheng, et al. Effect of annealing on phase structure and performance of TiMn based hydrogen storage alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 91 - 95.
- [6] Nakamura Y, Okawa K, Kamiyama T, et al. Crystalloid structure of two hydrides formed from a TiVMn BCC solid solution alloy studied by time of flight neutron powder diffraction—a NaCl structure and a CaF_2 structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 89: 257 - 262.
- [7] Avashima H, Takahashi F, Ebisawa T, et al. Correlation between hydrogen absorption properties and homogeneity of TiCrV alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356 - 357: 405 - 428.
- [8] Osumi Y, Suzuki K, Kato A, et al. Hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{1+x}\text{Cr}_{2-y}\text{Mn}_y$ alloys[J]. *Less-Common Metals*, 1982, 89: 257 - 262.
- [9] Yuh F. *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 101 - 124.
- [10] Okada M, Kariwa T, Kamegawa A, et al. Role of intermetallics in hydrogen storage materials[J]. *Mat Sci Eng A*, 2002, 329 - 331: 305 - 311.
- [11] Cho S W, Han S C, Park C N, et al. The hydrogen storage characteristics of TiCrV alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 288: 294 - 298.
- [12] Park J G, Jang H Y, Han S C, et al. The thermodynamic properties of TiZrCrMn Laves phase alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 325: 293 - 298.
- [13] Akiba E, Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 461 - 470.
- [14] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, et al. Ti-V-Cr bcc alloys with high protium content[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330 - 332: 511 - 516.
- [15] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. *物理化学*[M]. 南京: 南京大学出版社, 1989. 135 - 154.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. *Physical Chemistry*[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1989. 135 - 154.

(编辑 陈爱华)