

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0435 - 06

碳对 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金储氢行为的影响^①

余学斌, 吴 铸, 黄太仲, 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: 研究了碳对 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金的活化与吸放氢性能的影响。碳的添加改善了合金的活化性能。俄歇电子能谱深度剖析结果表明, 碳的添加没有抑制合金表面氧化层的形成, 但导致了合金表面的 Mn/Ti 比率接近于合金的基体成分, 这可能是合金活化性能改善的原因之一。PCT 测试结果表明, 随着合金中碳含量的增加, 合金的吸放氢平台压力上升, 同时吸氢量有所下降, 这是由于碳的添加导致合金晶格参数减小以及合金中 TiC 相形成所致。随着合金中碳含量的增加, $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金的吸放氢循环衰减减少。

关键词: 碳; $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金; 活化性能; 储氢性能; 循环寿命

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

Effect of carbon on hydrogen storage performances of $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloy

YU Xue-bin, WU Zhu, HUANG Tai-zhong, CHEN Jin-zhou, XIA Bao-jia, XU Nai-xin

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The effect of carbon addition on hydrogen storage performances of $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloy was investigated. The activation of $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloy becomes easier with increasing carbon content. Auger electron spectroscopy(AES) results show that the carbon addition does not restrain the formation of oxide layer on the surface of $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloy, but causes the Ti/Mn ratio of alloy top surface close to the matrix, which probably is one of the reasons for the improvement of alloy activation performance. The PCT results present that, with increasing carbon contents, the hydrogen absorption-desorption plateau pressure increases and the hydrogen absorption capacity decreases, which results from the decrease of lattice parameters and the formation of TiC phase. In addition, the cycle-life of hydrogen absorption-desorption becomes longer when the carbon concentration is increased.

Key words: carbon; $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloy; activation behaviors; hydrogen sorption characteristics; cycle-life

在化石能源日趋枯竭和环境污染越来越严重的今天, 许多国家大规模地开展了新能源的探索工作。氢能作为一种清洁能源已越来越受到各国的重视。采用氢气为原料的燃料电池是人类追求能源、经济和环境和谐统一的最佳选择。 TiMn 基储氢合金由于其较好的吸放氢动力学性能、较大的储氢量以及相对低的价格, 被认为是将来作为燃料电池氢源系

统的有希望的材料之一^[1-5]。

由于在合金的表面通常会形成一层阻止氢进入合金基体的氧化层, 所以在吸氢之前, 储氢合金均要进行活化处理。一般情况下, 储氢合金的完全活化要经过以下几个步骤: (1) 高压高温下吸氢; (2) 抽真空状态下高温赶氢; (3) 多次的吸放氢循环。储氢合金在吸氢前必须活化这一特性决定了储氢容器必须要

① 基金项目: 国家“八六三”计划后续能源基金资助项目(2003AA515022)

收稿日期: 2003 - 05 - 12; 修订日期: 2003 - 11 - 10

作者简介: 余学斌(1972 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 余学斌, 电话: 021 - 62511070 - 8803; E-mail: yuxuebin@hotmail.com

满足合金活化的压力和温度条件。从应用的角度来说,如果能够降低合金的活化条件,那么储氢容器的成本也会降低。

Bouaricha 等^[6, 7]在 Mg、Mg₂Ni、Ti、V 和 TiFe 中添加 10% (质量分数) 的碳进行球磨后发现,这些材料的活化性能被大大地改善。例如, Mg 与 10% (质量分数) 的碳粉混合后球磨 30 min, 在 573 K 和 1 MPa 的活化条件下, 经过 0.73、1.97 和 10.5 h 的初步活化后, 吸氢量分别到达 4%、5% 和 6% (质量分数), 20 h 后可以达到该合金最大吸氢量的 92%, 而在相同活化条件下, 纯 Mg 并不吸氢^[6]。XRD 结果显示, 这些吸氢材料与碳粉混合球磨后仅仅减小了微晶的尺寸, 并没有导致新相的产生, 活化性能改善的原因是由于球磨破坏掉最初的氧化层, 而碳的存在又可以阻止新的氧化层的形成。Ayward 等^[8]将少量的碳与 LaNi₅ 基金属球磨后发现, 球磨过程中碳会与合金表面的氧化层进行反应, 从而使该合金的活化性能得到改善。Shi 等^[9]将 0~1% (质量分数) 的碳粉与钒基固溶体合金混合熔炼后发现, 碳可以提高合金吸放氢循环寿命, 但导致该合金的吸氢量下降。

本文作者选择 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 储氢合金为对象, 研究了添加适量的碳对 TiMn 基储氢合金的活化及储氢性能的影响。

1 实验

1.1 试样准备

合金的实验分子式为 TiMn_{1.25}Cr_{0.25}+x C (x = 0, 0.25%, 0.5%, 质量分数)。将纯度在 99.5% 以上的单质元素 Ti、Mn、Cr 和 C 按比例称取 50 g, 在磁悬浮高频感应炉中氩气保护下熔炼。为了保证合金的均匀性, 合金重熔 3 至 4 次。由于 Mn 的熔点较低, 配料时按比例多加 3.2% 的质量, 以确保合金成分的准确性。

1.2 活化性能测试

合金的活化性能测试采用美国应用材料公司 (AMC) 的气体反应控制器。试样在大气中机械破碎至平均粒径 400 μm 左右, 在空气中暴露 1 d 以形成表面污染层。称取 3 g 样品装入不锈钢反应器, 将反应器加热到 523 K 抽真空 30 min, 以除去吸附在合金表面的杂质气体。调整反应器到测试要求的温度。充入氢气到反应器至测试要求的压力, 记下不同时间下反应器的压力变化值到压力稳定为止, 计算吸氢量。

时间 t_1 到 t_2 的吸氢量用以下公式计算:

$$x(\text{H})/x(\text{M}) = 0.8(p_{t_1} - p_{t_2}) VW / (mRT)$$

式中 $x(\text{H})/x(\text{M})$ 为氢的吸收量 (摩尔比); p_{t_1} 为时间 t_1 时的压力 (Pa); p_{t_2} 为时间 t_2 时的压力 (Pa); V 为反应器的体积 (m³); W 为样品的分子量; m 为样品质量 (kg); R 为气体反应常数 (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹); T 为绝对温度 (K)。

1.3 PCT 测试

试样在空气中机械破碎至平均粒度 300 μm 左右, 取 3 g 样品装入 PCT 测试仪 (美国应用材料公司) 的不锈钢桶反应器中, 抽真空并加热至 573 K, 冷却后, 通入 3 MPa 的氢气 (纯度在 99.999%), 反复吸放氢几次使合金充分活化, 再在 573 K 的温度下, 抽真空 1 h 以排去合金中的氢, 然后进行 PCT 测试。

1.4 表面分析

合金的表面分析采用 THERMO VG SCIENTIFIC LTD 公司生产的 MICROLAB 310F 型俄歇电子能谱仪。将不同样品的合金颗粒分别进行俄歇电子能谱深度剖析。俄歇电子能谱测试仪的激发源为热场发射电子枪, 束能 10 keV, 束流 4.5 nA; 使用 Ar⁺ 溅射, 束能 3 keV, 束流 0.24 nA。为了探测不同深度各元素的含量变化, 对合金表面进行深度剥离, 剥离层数为 6 层, 每层 2 nm。

1.5 其它测试

试样破碎至 30 μm 以下进行 X 射线衍射测试, 并计算合金的晶格参数。实验中所用合金在活化后部分进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的 X 射线衍射谱。从衍射峰可以判断合金样品基本为六方晶系的 MgZn₂ 型 (C14) 结构, 没有 C15 Laves 相存在。但当碳含量为 0.5% (质量分数) 时, 衍射峰出现了少量的 TiC 相。表 1 列出了各个样品晶格参数的大小。可见, 合金的晶格参数 a 、 c 和晶胞体积 V 随着合金中碳含量的增加而减小。

2.2 活化性能

图 2 所示为碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金

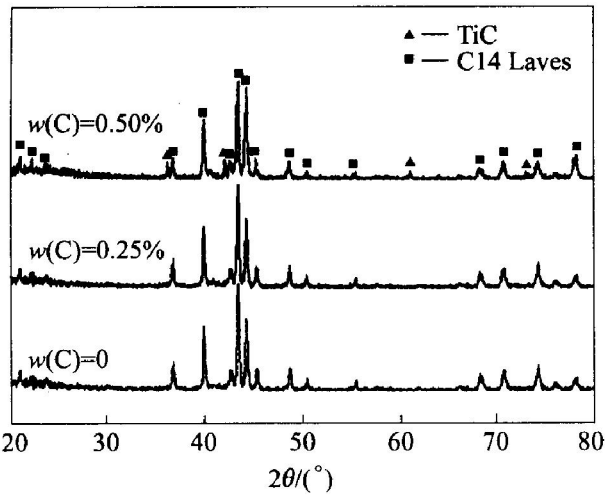


图 1 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TiMn_{1.25}Cr_{0.25} alloys with various carbon contents

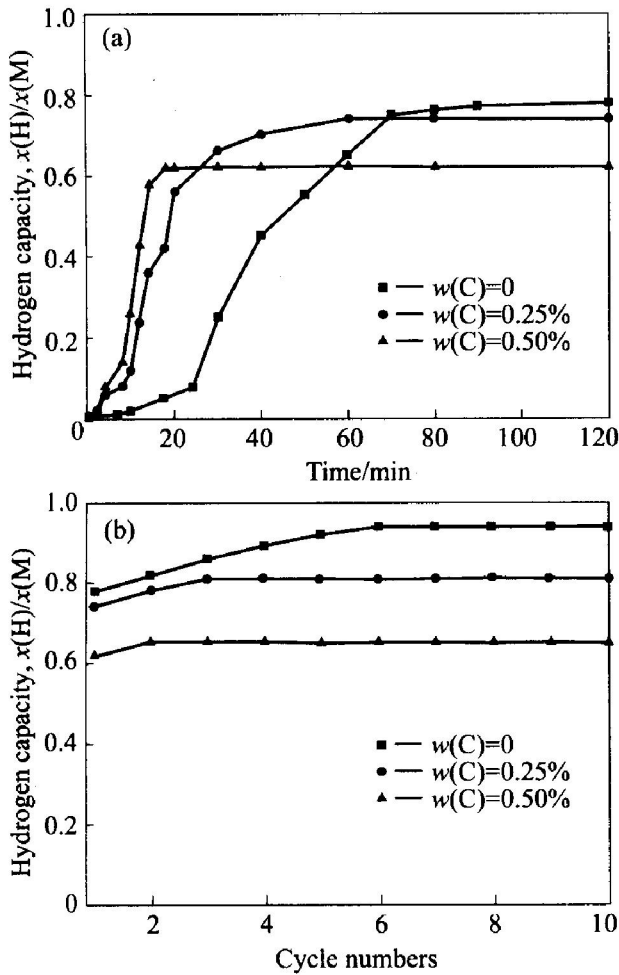


图 2 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的活化曲线

Fig. 2 Activation curves of TiMn_{1.25}Cr_{0.25} alloys with various carbon contents

(a) —First activation curves;

(b) —Dependence of hydrogen absorption capacity upon activation cycles

表 1 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of TiMn _{1.25} Cr _{0.25} alloy with various carbon contents			
<i>w</i> (C) / %	<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>V</i> / nm ³
0	0.485 1	0.799 0	0.162 8
0.25	0.482 1	0.795 0	0.160 0
0.50	0.477 2	0.791 4	0.156 1

在 $p = 3 \text{ MPa}$ 和 $t = 293 \text{ K}$ 条件下的活化曲线。其活化性能参数列于表 2。由于合金在空气中暴露后形成表面氧化层, 在开始的一段时间内一般不吸氢或吸氢很慢, 这段时间通常定义为孕育期。孕育期的长短可以作为合金活化难易的一个判断指标。从表 2 可见, 不含碳的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的活化孕育期为 20 min, 加 0.25% 和 0.50% 的碳后, 该合金的活化孕育期分别下降为 5 min 和 2 min。其次, 随着碳含量的增加, 合金初次活化所需的时间缩短, 完全活化所需的活化循环次数也减少。以上结果表明: 添加适量的碳对 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的活化性能有明显的改善作用。从表 2 还可以看到, 随着合金中碳含量的增加, 合金的最大吸氢量有所下降。这是由于合金中少量 TiC 相形成, 而 TiC 相几乎不吸氢^[10]。另外, 添加碳使得合金中原先可以被氢原子占据的部分空位被碳原子占据, 这可能也是导致合金吸氢能力下降的原因之一。

表 2 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的活化性能参数

Table 2 Activation data of TiMn _{1.25} Cr _{0.25} alloys with various carbon contents					
<i>w</i> (C) / %	Induction time / min	Hydrogen absorption capacity			Cycle numbers of full activation
		Maximum	After first activation	After five activation cycles	
0	20	0.95	0.80	0.94	6
0.25	5	0.82	0.78	0.81	3
0.50	2	0.63	0.62	0.62	2

2.3 XPS 分析

为了探明碳的添加对 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金表面性质的影响, 对合金样品进行了 XPS 深度剖析。图 3 所示为不含碳和含有 0.50% (质量分数) 碳的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金在表面不同溅蚀深度下的俄歇电子能谱。图 4 所示为该合金样品中各元素在不同表面深度的摩尔分数变化曲线。为了减少半定量的误差, 合金中每个元素的灵敏度因子用合金的基体成分进行了校正。可以看到, 在合金最表面出现了较

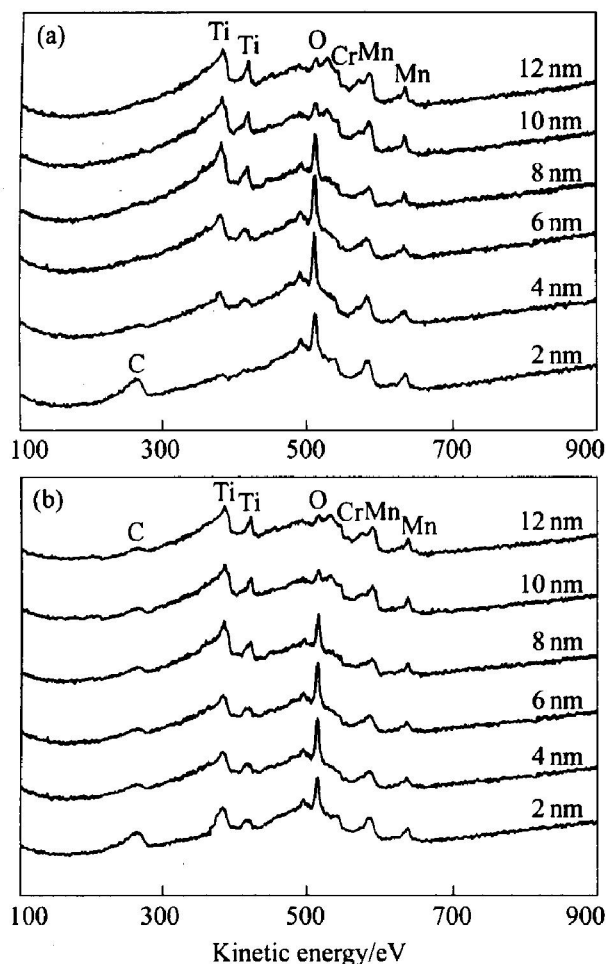


图 3 不含碳(a)和含有 0.50% (质量分数) 碳(b)的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金的 XPS 深度剖析图

Fig. 3 AES depth profile spectra of $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloys without carbon(a) and with 0.50% (mass fraction) carbon(b)

高含量的碳和氧。在厚度大约 2 nm 处, 碳的含量下降到一稳定值, 而氧的摩尔分数在距表层约为 7 nm 时为 30% 左右, 这表明在两个合金的表面都形成了一层大约 7 nm 厚的氧化层。也就是说, 碳的添加并没有影响合金表面氧化层的形成。进一步比较图 4(a) 和图 4(b) 可以发现, 添加 0.50% (质量分数) 碳的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金表面的 $x(\text{Mn})/x(\text{Ti})$ 比率相比于不含碳的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金有了明显变化。对于不含碳的样品, 在合金表面有 2 nm 厚的富 Mn 层存在, 其含量达到 55% (摩尔分数) 左右, 而 Ti 的含量则很低。该合金最表层的 $x(\text{Mn})/x(\text{Ti})$ 比率为 11:1, 这严重偏离了合金的基体成分。相比较而言, 含有 0.50% (质量分数) 碳的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 样品表面的 Mn/Ti 比率则很接近于合金的基体成分 ($x(\text{Mn})/x(\text{Ti}) = 1.2:1$)。以上结果表明: 添加碳后, 合金表面 $x(\text{Mn})/x(\text{Ti})$ 比率的变化可能是该合金活化性能改善的原因之一。

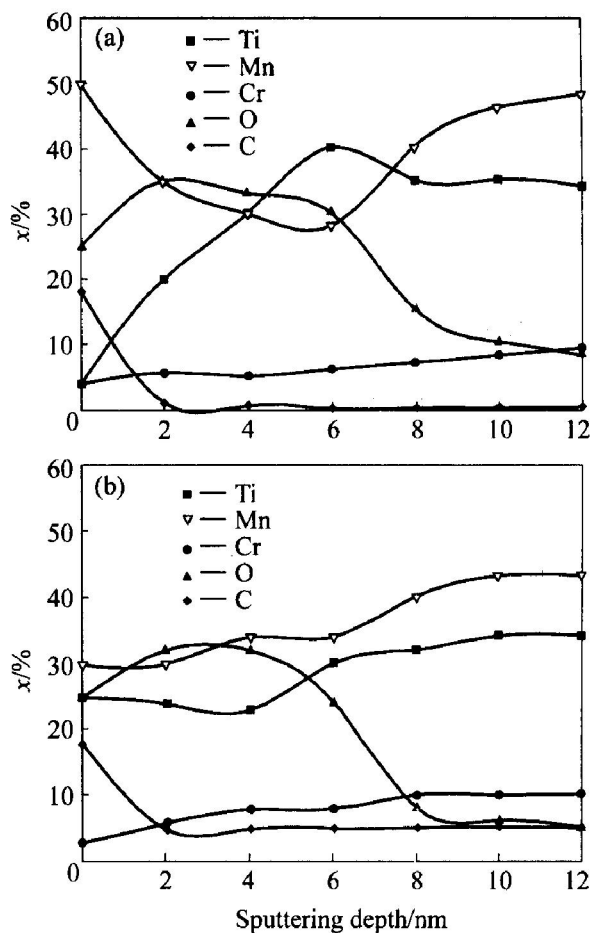


图 4 不含碳(a)和含有 0.50% (质量分数) 碳(b)的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金中各元素进行深度剖析的变化曲线

Fig. 4 Depth profiles of elements for $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ alloys without carbon(a) and with 0.50% (mass fraction) carbon(b)

2.4 PCT 性能

图 5 所示为碳含量不同的 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 合金的 PCT 曲线。可以看到, 合金的吸放氢平台压随碳含量的增加而上升。这可以解释如下: 随着合金中 TiC 相的形成, 在 C14 Laves 相中钛的含量下降, 由于钛的原子半径比锰和铬的大, 这样 Laves 相中钛的减少导致了合金晶格参数减小(表 1)。而通常情况下, 储氢合金的吸放氢平台压是与合金的晶格参数密切相关的, 晶格参数增大则平台压下降, 反之则上升^[11, 12]。另外, 从 PCT 曲线上还可看到, 随着合金中碳含量的增加, 合金的吸氢量减小, 这一方面是由于合金中形成的 TiC 相不吸氢, 另一方面, 随着平台压的升高, 合金吸氢需要更高的压力, 所以导致在 $p \leq 3 \text{ MPa}$ 的氢压下合金的吸氢量有所下降。

2.5 循环性能

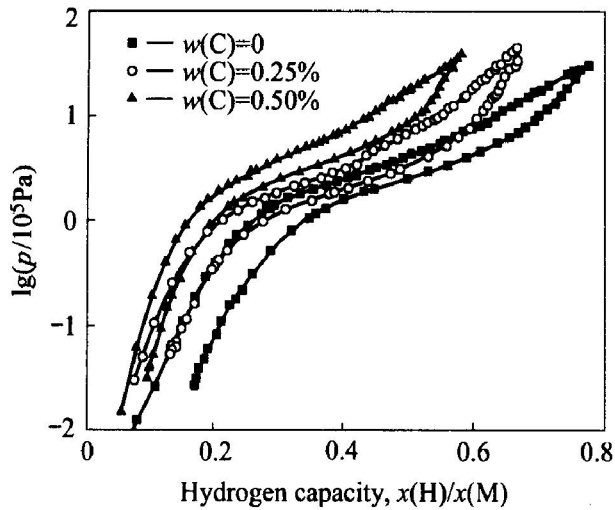


图 5 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金在 273 K 时的 PCT 曲线

Fig. 5 PCT curves of TiMn_{1.25}Cr_{0.25} alloys with various carbon contents at 273 K

图 6 所示为碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的吸放氢衰减曲线。对于不含碳的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金, 合金的吸氢能力随着吸放氢循环次数的增加而下降。在加入碳后, 下降程度有所改善, 尤其是当碳的含量为 0.50% (质量分数) 时, 在经过 20 次吸放氢循环后, 其吸氢量几乎没有下降。以上结果表明添加碳可以起到减少合金循环衰减的作用。图 7 所示为 3 个合金样品在经过 20 次吸放氢循环后的颗粒粒度分布曲线, 可以看到没有含碳的合金样品在经过 20 次吸放氢循环后, 其平均粒度为 15 μm

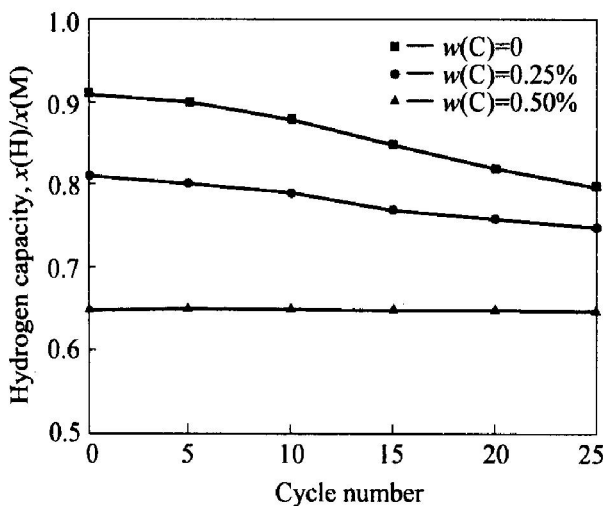


图 6 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的吸氢量随吸放氢循环次数变化曲线

Fig. 6 Dependences of hydrogen absorption capacity of TiMn_{1.25}Cr_{0.25} alloys with various carbon contents on hydrogen absorption-desorption cycle number

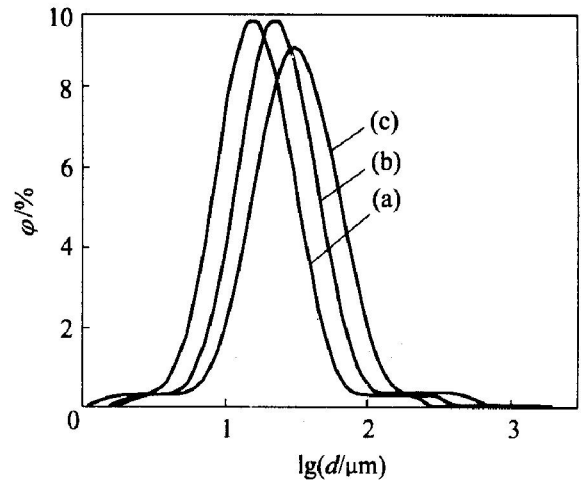


图 7 碳含量不同的 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金经过 20 次吸放氢循环后的颗粒粒度分布曲线

Fig. 7 Distribution of particle size for TiMn_{1.25}Cr_{0.25} alloy with various carbon after 20 hydrogen absorption-desorption cycles
(a) —Without carbon;
(b) —0.25% (mass fraction) carbon;
(c) —0.50% (mass fraction) carbon

左右, 而含有 0.25% (质量分数) 和 0.50% (质量分数) 碳的样品在 20 次吸放氢循环后粒度分别增为 25 μm 和 30 μm 左右。添加碳减小了合金吸放氢过程的颗粒粉化, 这可能是提高合金使用寿命的主要原因。

3 结论

- 1) 添加碳导致 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的晶格参数减小, 同时产生少量的 TiC 相。
- 2) 添加适量的碳改善了 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的活化性能。
- 3) 添加碳对合金表面氧化层的形成没有明显影响, 但导致合金表面 $x(\text{Mn})/x(\text{Ti})$ 比率接近于基体成分。
- 4) 添加碳使合金的吸放氢平台压力上升, 吸氢量下降。
- 5) 添加碳减小了合金的粉化程度, 减少了合金的循环衰减。

REFERENCES

- [1] Park J G, Jang H Y, Han S C, et al. The thermodynamic properties of Ti-Zr-Cr-Mn Laves phase alloys[J]. J

- Alloys Comp, 2001, 325: 293 - 298.
- [2] Morita Y, Gamo T, Kuranaka S. Effects of nonmetal addition on hydriding properties for Ti-Mn Laves phase alloys[J]. J Alloys Comp, 1997, 253 - 254: 29 - 33.
- [3] ZHANG X B, YANG X G, SONG X Y. TEM investigation of ZrO_2 in $Zr(Ni_{0.55}V_xMn_{0.45-x})_2$ hydrogen storage alloys[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 101 - 106.
- [4] Kuriwa T, Tamura T, Amemiya T, et al. Enhancement of hydrogen solubility in α iron by coherent precipitates[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 433 - 436.
- [5] Cho S W, Han C S, Park C N, et al. Hydrogen storage characteristics of Ti-Zr-Cr-V alloys[J]. J Alloys Comp, 1999, 289: 244 - 250.
- [6] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Effect of carbon-containing compound on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg_2Ni [J]. J Alloys Comp, 2000, 307: 226 - 223.
- [7] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Activation characteristics of graphite modified hydrogen absorbing materials[J]. J Alloys Comp, 2001, 325: 245 - 251.
- [8] Aymard L, Lenain C, Courvoisier L, et al. Effect of carbon additives on the electrochemical properties of AB_5 /graphite composite electrodes prepared by mechanical milling[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146: 2015.
- [9] Shi J, Tsukahara M, Hiroyuki T, et al. Influence of carbon on electrode properties of V-Ti-Ni type hydrogen storage alloy[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 716 - 720.
- [10] Shi J, Tsukahara M, Hiroyuki T, et al. Influence of carbon impurity on microstructures and electrode properties for V-based battery alloys[J]. J Alloys Comp, 1999, 290: 267 - 272.
- [11] Bobet J L, Darriet B. Relationship between hydrogen sorption properties and crystallography for $TiMn_2$ based alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 767 - 772.
- [12] 余学斌, 吴铸, 黄太仲. $TiMn_{1.25-5x}Cr_{0.25}(V_4Fe)_x$ 合金的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1116 - 1120.
- YU Xuebin, WU Zhu, HUANG Tai-zhong. Hydrogen storage characteristics of $TiMn_{1.25-5x}Cr_{0.25}(V_4Fe)_x$ alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1116 - 1120.

(编辑 黄劲松)