

[文章编号] 1004- 0609(2001) 05- 0777- 03

Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn(1.8- x)M_xV_{0.2} (M= Ni, Cr; x= 0, 0.2)

合金的贮氢性能^①

耿伟贤, 陈长聘, 陈立新, 徐艳辉, 王新华

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

[摘 要] 研究了 Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn(1.8- x)M_xV_{0.2} (M= Ni, Cr; x= 0, 0.2) 合金的晶体结构与贮氢性能。结果表明, Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn 1.6Ni 0.2V_{0.2} 和 Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn 1.6Cr 0.2V_{0.2} 的贮氢量达到 240 mL/g。合金的主相均为 C14 Laves 相, 镍、铬的取代使点阵常数和晶胞体积增大, P—C—T 曲线的滞后降低, 压力平台的倾斜度增加。

[关键词] Ti-Mn 基合金; 贮氢性能; 晶体结构

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

目前, 关于贮氢合金性能的研究比较多^[1~ 3]。其中 Ti-Mn 基贮氢材料与稀土镍系合金相比, 具有吸氢量大、使用寿命长、成本低等优点, 从性能与价格考虑, 更适合于氢燃料电池氢源系统的应用。但是, Ti-Mn 基二元合金的室温放氢率比较低, 为了获得综合性能好的 Ti-Mn 基贮氢材料, 在 Ti-Mn 基二元合金的基础上已广泛研究了添加第三、第四甚至第五元素的各种 Ti-Mn 基合金^[4~ 7]。作者在研究以锆部分替代钛和以钒部分替代锰的合金系列基础上^[8] 设计并制备了 Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn(1.8- x)-M_xV_{0.2} (M= Ni, Cr; x= 0, 0.2) 五元合金系列, 研究其结构、组成与贮氢性能的关系。

1 实验

原材料纯度均为 99% 以上。合金在真空磁悬浮炉中冶炼 2 次后粉碎至粒径小于 100 μm 的粉末, 然后在自制的测试装置上活化并测定其吸放氢容量。测试条件为: 在室温, 初始压力为 4.0 MPa 氢压下吸氢; 放氢时最终压力为 0.1 MPa, 温度为 100 ℃。合金的吸放氢 P—C—T 曲线在 Sievert PCT 自动测试仪上进行, 测试温度分别为 13, 25 和 60 ℃。X 射线粉末衍射分析使用 RigakuD/Max-3B 衍射仪, CuK_α 射线, 40 V, 35 mA。

2 结果与讨论

2.1 合金的组织结构

X 射线衍射分析结果表明, 合金的主相为 C14 Laves 相结构, 还有一些少量的未知相。表 1 列出了 3 种合金的 ANOE(The Average Number of Outer Electrons) 和根据 X 射线衍射计算的点阵常数及晶胞体积值。对于 AB₂ 合金, 相结构主要由元素原子尺寸因素和合金的平均外层电子数 ANOE 决定。实验研究的合金 A 侧元素为钛和锆, 原子半径大于 B 侧, 而 ANOE 在 5.7~ 7 范围内, 符合形成 C14 Laves 相的规律。镍、铬部分替代锰导致点阵常数与晶胞体积的轻微增加, 此现象难于用原子半径来解释。镍与铬的原子半径分别为 0.124 6 和 0.124 9 nm, 而锰的原子半径为 0.129 nm, 镍与铬替代后合金的点阵常数应该变小, 我们认为这种反常现象与合金替代元素的电负性有关。元素替代后晶体中

表 1 合金的 ANOE、点阵常数和晶胞体积

Table 1 ANOE, crystal parameters and cell volume of alloys

Alloy	ANOE	a/nm	c/nm	V/nm ³
Ti _{0.9} Zr _{0.2} Mn 1.8V _{0.2}	5.81	0.489 4	0.804 0	0.166 8
Ti _{0.9} Zr _{0.2} Mn 1.6Ni 0.2V _{0.2}	6.0	0.490 4	0.804 3	0.167 5
Ti _{0.9} Zr _{0.2} Mn 1.6Cr 0.2V _{0.2}	5.77	0.489 8	0.804 6	0.167 2

① [基金项目] 国家八六三计划资助项目(715- 011- 010)

[收稿日期] 2000- 11- 14; [修订日期] 2001- 03- 19

[作者简介] 耿伟贤(1966-), 男, 硕士。

的原子斥力改变, 可导致晶格常数和晶胞体积的反常变化^[9]。镍、铬、锰的电负性分别为 1.8, 1.6 和 1.5, 镍、铬的电负性均大于锰。

2.2 合金的吸放氢性能

所有试验合金在室温和 4.0 MPa 的氢压下首次与氢接触即能吸氢并达到高活化。这种很好的活化性能归因于锆对钛的部分取代以及 A 侧的过化学计量。3 种合金的吸放氢量列于表 2 中。如表所示, 镍铬部分替代锰组成的五元合金的吸放氢量均有所增加, 并且吸放氢率可达到 88% 以上。对照表 1 可发现, 镍或铬的替代使合金的点阵常数与晶胞体积增加, 相应的吸放氢量提高, 这一结果符合 Lundin 等^[10]的“空洞尺寸效应”的观点。

表 2 合金的吸放氢量

Table 2 Hydrogen absorption/desorption capacity of alloys

Alloy	Absorption capacity / (mL·g ⁻¹)	Desorption capacity / (mL·g ⁻¹)	Desorption efficiency / %
Ti0.9Zr0.2Mn1.8V0.2	235	210	89.4
Ti0.9Zr0.2Mn1.6Ni0.2V0.2	241	213	88.4
Ti0.9Zr0.2Mn1.6Cr0.2V0.2	240	212	88.3

图 1~3 所示为 3 种合金不同温度下的 P—C—T 曲线。根据曲线计算的合金的 P—C—T 特性与热力学参数列于表 3。由图 1~3 和表 3 可以看出, 3 种合金的 P—C—T 曲线均有明显的宽大的压力平台区域, 而 α 相区的范围狭小, 表明合金放氢后剩余的残余氢量很少。镍替代的合金具有最大的 $|\Delta H|$ 值和 DEC(平均 d 电子浓度) 值, 表现出有着最宽的 P—C—T 平台区域和最大的贮氢容量。镍、铬部分替代锰还降低了合金的 P—C—T 曲线滞后, 但提高合金的平台倾斜程度。镍的替代对平衡压力

表 3 合金 P—C—T 曲线特性和热力学参数

Table 3 Characteristics and thermodynamic parameters for PCT isotherms of all studied alloys

Alloy	p_{de} / MPa	H_f	S_f	$-\Delta H$ / (kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta S$ / (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Ti0.9Zr0.2Mn1.8V0.2	0.3	1.2	0.79	26.0	96.6
Ti0.9Zr0.2Mn1.6Ni0.2V0.2	0.28	0.8	1.27	31.7	114.1
Ti0.9Zr0.2Mn1.6Cr0.2V0.2	0.7	1.06	0.89	28.9	113.5

$$H_f = \ln(p_{ab}/p_{de})_{H/M=1.5}; S_f = \ln(p_{H/M=2.0}/p_{H/M=0.5})$$

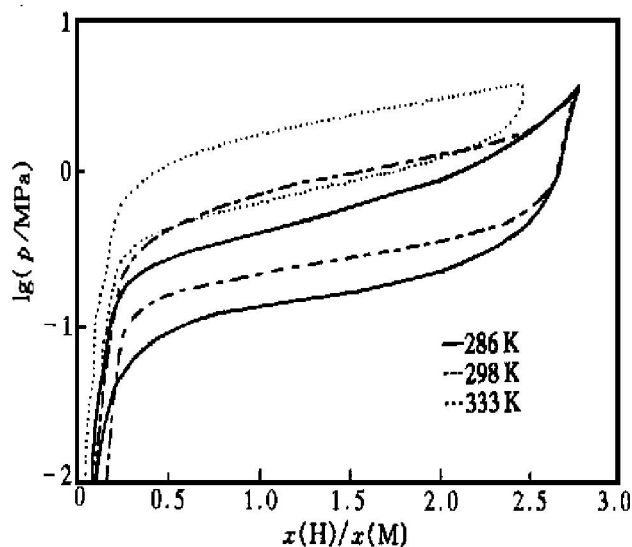


图 1 Ti0.9Zr0.2Mn1.8V0.2 的吸放氢 P—C—T 曲线

Fig. 1 P—C—T isotherms for Ti0.9Zr0.2Mn1.8V0.2 alloy

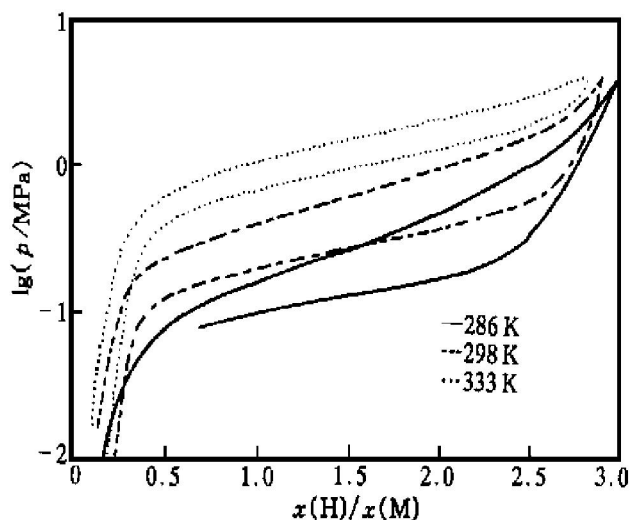


图 2 Ti0.9Zr0.2Mn1.6Ni0.2V0.2 的吸放氢 P—C—T 曲线

Fig. 2 P—C—T isotherms for Ti0.9Zr0.2Mn1.6Ni0.2V0.2 alloy

没有大的影响。

3 结论

1) 所有试验合金的主相为 C14 Laves 相, 镍、铬部分替代锰导致晶胞参数轻微增加。

2) 3 种合金的贮氢量均大于 234 mL/g, 放氢率大于 88%。镍、铬部分替代锰使合金的吸放氢量增加, 该结果与五元合金的点阵常数、晶胞体积、平均 d 电子浓度的增加相一致。

3) 镍、铬部分替代锰降低合金的 P—C—T 曲

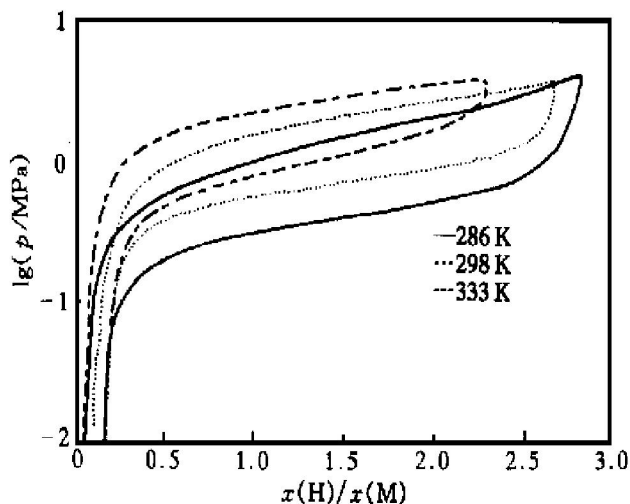


图 3 $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.6}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.2}$ 的吸放氢 $P-C-T$ 曲线

Fig. 3 $P-C-T$ isotherms for $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.6}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.2}$ alloy

线的滞后但提高合金 $P-C-T$ 曲线平台的倾斜度, 铬的替代使压力显著上升。3 种合金均有较好的综合贮氢性能。

[REFERENCES]

- [1] XU Yan-hui, CHEN Chang-pin, WANG Qi-dong. Electrochemical behavior of new type Ti_3Ni_2 hydrogen storage electrode [J]. J Rare Metal Mater & Eng, 2001, 1: 23.
- [2] XU Yan-hui, CHEN Chang-pin, WANG Guo-yuan, et al. The effect of Cr, Co, Al on the electrode properties of

Ti_3Ni_2 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), accepted.

- [3] XU Yan-hui, CHEN Chang-pin, LI Shou-quan, et al. High-temperature electrochemical properties and phase composition of $\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.5}\text{V}_{0.2}\text{Mn}(1.8-x)\text{Ni}_x$ hydrogen storage electrode alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, accepted.
- [4] Gamo T, Moriwaki Y, Yanagihara N, et al. Formation and properties of Ti-Mn alloy [J]. Int J Hydrogen Energy, 1985, 10: 39.
- [5] HONG C M, ZHANG Y F. Z Phys Chem Neue Folge, 1994, 13th 83: 169.
- [6] LIU B H, Kim D M. Hydrogen storage properties of TiMn_2 -based alloys [J]. J Alloys Comp, 1996, 240: 214.
- [7] 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.
- [8] CHEN C P, GENG W X, CHEN Y, et al. Hydrogen storage capacities and crystal structure of the alloys Ti-Zr-Mn-M ($\text{M} = \text{Cr}, \text{V}$ or Cr and V) [J]. J Rare Metal Mater & Eng, 2001, 1: 31.
- [9] Pourarian F, Wallace W E. Hydride formation in $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2$ ($x = 0.2, 0.3$) [J]. J Less-Comm Met, 1983, 91: 223.
- [10] Lundin C E, Lynch F E, Magee C B. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds [J]. J Less-Comm Met, 1977, 56: 19.

Hydrogen storage properties of

$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}(1.8-x)\text{M}_x\text{V}_{0.2}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}; x = 0, 0.2$) alloy

GENG Wei-Xian, CHEN Chang-pin, CHEN Li-xin, XU Yan-hui, WANG Xin-hua

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

[Abstract] The crystal structure and the hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}(1.8-x)\text{M}_x\text{V}_{0.2}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}; x = 0, 0.2$) alloys were studied. The results showed that the main phase of alloys is C14 type Laves phase. The lattice constants and lattice volume increase, when Ni or Cr partially substitute Mn. The hydrogen absorption capacity of $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.2}\text{V}_{0.2}$ and $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.6}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.2}$ reaches 240 mL/g. Besides, the substitution of Ni, Cr for Mn leads to the increase in hydrogen absorption capacity, the decrease of hysteresis and the enhancement of plateau slope.

[Key words] Ti-Mn based alloy; hydrogen storage property; crystal structure

(编辑 黄劲松)