

文章编号: 1004-0609(2003)01-0091-05

退火热处理对 TiMn 基储氢合金结构及性能的影响^①

黄太仲, 吴 铸, 黄铁生, 倪 君, 余学斌, 喻献国, 徐乃欣
(中国科学院 上海微系统与信息技术研究所 能源科学与技术研究室, 上海 200050)

摘 要: 通过压力-组成-温度曲线、放氢量测试及 X 射线衍射研究了退火热处理对 TiMn 基储氢合金结构及性能的影响。结果表明, 退火热处理能明显改善储氢合金的活化性能, 在一定程度上提高吸放氢性能, 降低吸放氢反应的焓变。XRD 分析表明, 热处理后储氢合金的相组成由单一的 γ -TiMn₁₋₂ 转变为 γ -TiMn₁₋₂ 和六方 TiMn₅ 相共存。

关键词: 热处理; 储氢合金; 结构; 性能

中图分类号: TG 151; TG 139

文献标识码: A

热处理作为消除合金晶内偏析、减小晶格应力的重要手段, 常用于改善储氢合金的储氢性能, 但人们关于热处理对储氢合金性能影响的研究结果有多种不同的观点。铸态 AB₂ 型储氢合金通常是一种多相结构, 除了 Laves 相中的主相 C14 和 C15 外, 还有其它相存在^[1, 2]。Ovshinsky 等^[3]发现了含有多达 5 种相组成的储氢合金, 他们的研究表明, 多种合金相的存在有利于提高储氢合金的活化性能。Klein 等^[4]认为热处理将导致多组成的 Laves 相合金的氢化反应热力学和电化学性能的提高。Tamura^[5]的实验结果证明 Ti-Mn 合金的热处理导致合金的均匀性降低。热处理后, 合金由体心立方固溶体转变为体心立方和 α -Ti 共存, 但 α -Ti 所占比例较低。 α -Ti 相的出现抑制了晶格在吸放氢过程中的畸变, 提高了合金的吸放氢性能。但 Moriwaki 等^[6, 7]发现热处理使得储氢合金的相组成更均匀, 有利于改善储氢合金的储氢性能。与此相反的是, ZHANG 等^[8]认为铸态合金的非均匀性导致了合金的多相组成, 热处理将使其第二相消失, 同时降低了储氢合金的储氢性能^[9]。有关热处理对储氢合金性能影响的第三种观点是: 热处理后的储氢合金, 将出现新的合金相, 并且使其活化性能得到改善, 储氢能力得到提高。

对熔铸态储氢合金进行热处理不仅可以使其较大的晶格应力得到释放, 而且可以使合金组分偏析程度减小, 使合金的活化性能、循环稳定性和储氢能力得到提高, 消除晶格应力和位错^[10, 11]。本文

作者主要研究了热处理对 TiMn 基储氢合金晶体结构和储氢性能的影响。

1 实验

准确称量各金属元素(各元素的纯度分别为: Ti 99.5%, Mn 99.8%, Fe 99.7%, V 99%), 然后在真空感应悬浮炉中熔炼得到铸态合金块。取 50 g 合金块在 Ar 气保护气氛中 1 223 K 保温 6 h 退火, 然后随炉自然冷却到室温。另取 50 g 不经过退火热处理的同样的铸态合金块作为空白对比试样。用 ICP-AES 测试仪测定合金组分, 结果见表 1。测试结果证明热处理前后合金组分没有变化。储氢合金的组成为 TiFe_{0.15}V_{0.57}Mn_{1.25}。两组试样分别进行 XRD 分析、吸放氢量测定、粒度分析和 PCT 测试。

表 1 储氢合金组分(质量分数, %)

Table 1 Composition of hydrogen storage alloy (mass fraction, %)

Ti	Fe	Mn	V
31.13	5.56	44.43	18.88

2 结果与讨论

2.1 热处理前后合金相组成的变化

2.1.1 吸放氢前储氢合金的 XRD 分析

合金热处理前后的 XRD 谱见图 1。由图可见,

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2001AA515022)

收稿日期: 2002-04-16; 修订日期: 2002-06-17

作者简介: 黄太仲(1972-), 男, 硕士研究生

通讯联系人: 黄太仲, 电话: 021-82511070-8803; E-mail: huangtz@mail.sim.ac.cn

铸态合金在退火前为单一的 γ -TiMn₁₋₂ 相, 退火热处理后合金在 39.1°, 40.8°, 41.56°, 42.67°, 45.20° 等处出现了新的衍射峰, 经与 XRD 标准卡片相对照, 确认热处理后合金中出现的新合金相为六方 TiMn₅ 相, 合金转变为 γ -TiMn₁₋₂ 和六方 TiMn₅ 相共存, 这与文献[4]和[5]的报道是一致的。还可以发现, 热处理后与热处理前相比 X 射线的衍射峰半高宽变小了, 热处理前合金主峰的半高宽为 1°, 而热处理后只有 0.7°。说明热处理后合金的晶体结构变得更加均匀了, 这与文献[5~7]的实验结果也相符合。

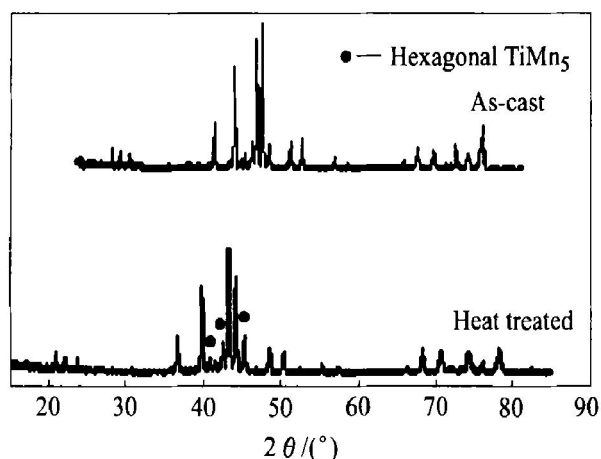


图 1 储氢合金热处理前后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-cast and heat-treated hydrogen storage alloys

晶粒尺寸范围内的晶格畸变或微观应力能导致晶面间距发生对称性改变, 从而导致衍射峰出现宽化和位移。合金经热处理可在一定程度上消除点阵畸变和微观应力, 因此衍射峰逐渐变锐、回复, 使储氢合金的相结构发生均匀化转变^[12, 13]。实验结果与此也是相一致的, 铸态合金的主峰 2θ 由 48.5° 回复到 43°。

2.1.2 吸放氢后储氢合金的 XRD 分析

在氢气与储氢合金反应时, 氢气首先以分子形态吸附在合金表面, 然后分解为原子状态并进入储氢合金晶格内部。氢原子进入储氢合金内部, 使储氢合金的晶格膨胀, 从而使储氢合金的体积增大。由于氢原子的引入导致了储氢合金的晶格常数的增大, 所以合金相对于未吸氢时其晶格常数和 X 射线衍射峰的宽度和位置都将发生变化。吸氢后的 XRD 谱见图 2。图中的薄膜峰是为了防止活化后的储氢合金在空气中氧化而隔绝空气用的聚丙烯的 XRD 峰。

由图 2 可以看出, 两种合金试样在吸氢后的

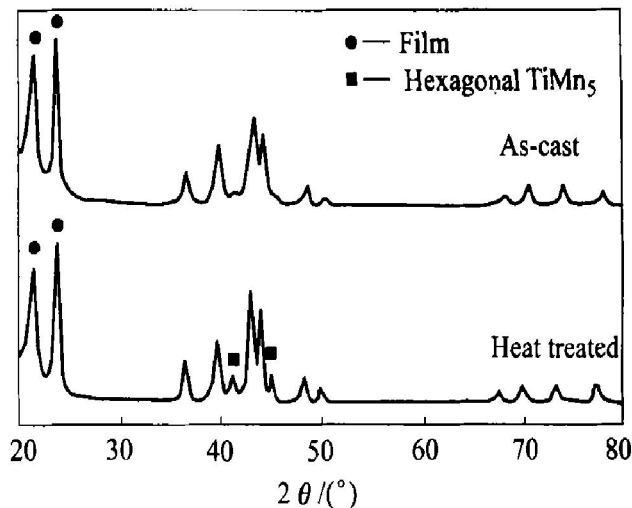


图 2 未热处理和经过热处理的储氢合金吸氢后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of heat-treated and untreated hydrogen storage alloys after absorbing hydrogen

XRD 曲线都比较平滑, 经过热处理的储氢合金与未经过热处理的相比, 其峰仍然较窄, 而且仍然存在第二相。热处理前后合金的主峰位置仍然不相重合, 未经过热处理的储氢合金的主峰的 2θ 值为 44°, 而经过热处理的合金的主峰的 2θ 值为 42°, 而且未经过热处理的储氢合金的晶面间距 d 值小于经过热处理的合金的 d 值。

从图 1 和图 2 的对比可以看出, 合金吸氢后衍射峰的宽度明显变宽, 合金的主峰向晶格常数值较大的左方偏移。这是由于氢原子进入晶格内部而引起晶格膨胀, 使晶格常数扩大而引起的。氢原子进入合金的程度不同, 引起的晶格膨胀也不同, 所以合金 XRD 曲线分布宽化, 在一定范围内呈现一种类似连续的分布, 弱化了衍射峰的尖锐程度。

2.2 吸放氢测试

分别取热处理前后的合金各 30.00 g 装入自制的吸放氢容器, 用水浴加热容器以控制反应温度, 在 3.5 MPa 的 80 °C 氢气压力下充放氢活化 4 h, 然后测试在不同氢气压力下充分吸氢后的放氢量。储氢合金吸氢温度为 293 K, 放氢温度为 353 K, 放氢结束压力为 1.013×10^5 Pa。测试结果见表 2。

从表 2 可以看出, 放氢量随吸氢压力的提高而增大, 这一点也和文献[5, 7]的报道相一致。合金经过热处理后放氢量有一定提高, 更值得注意的是热处理使不同吸氢压力下的放氢量差别变小, 即放氢均匀性得到提高, 而且合金在较低的吸氢压力下

表 2 热处理前后储氢合金的吸氢压力及相应的放氢量

Table 2 Desorption volume of hydrogen storage alloy before and after heat-treatment

Pressure/ MPa	Desorption volume/(mL·g ⁻¹)	
	Before heat-treatment	After heat-treatment
3.5	158	183
4.0	160	184
4.5	164	185

即可达到完全吸放氢的能力, 对于实际应用具有非常重要的意义。

2.3 吸氢后合金颗粒度的变化

储氢合金在吸氢后由于晶格膨胀将引起合金颗粒的破碎, 使合金的粒径变小。储氢合金在经过 5 个吸放氢循环后, 对其进行了粒度分布测定, 测试结果见图 3。

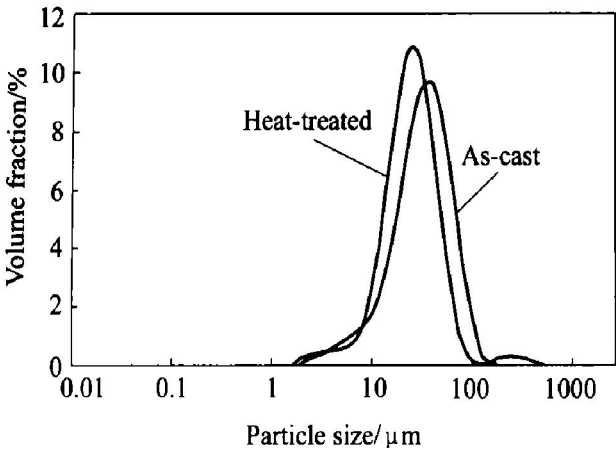


图 3 储氢合金热处理前后吸放氢 5 个循环后的粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution curves of hydrogen storage alloys after 5 cycles of hydrogen absorption-desorption

由图 3 可以看出, 未经过热处理的和经过热处理的储氢合金在经过 5 次循环后其平均粒径分别为 36.4 μm 和 31.9 μm, 而且经过热处理的储氢合金在 110~ 190 μm 之间以 150 μm 为中心存在一个粒径的近似正态分布, 其含量较低, 这与 XRD 的分析结果是一致的。这也证明了储氢合金的结构在热处理后发生了变化, 从而影响了合金颗粒直径的宏观分布, 这与文献[4]的观点是一致的。

通过热处理可以使合金晶粒细化, 消除内应力, 减轻铸造组织的缺陷^[12]。从图 3 中可以看出, 经过热处理后的储氢合金在吸氢粉碎后, 合金颗粒直径分布的平均值比未经过热处理的要小。合金颗

粒的细化增加了储氢合金的表面积, 为氢气进出储氢合金提供了更多的通道, 热处理使储氢合金的铸造组织缺陷减轻或消失, 也提供了更多的储氢位置, 使储氢合金的储氢量得到提高。而未经过热处理的合金由于组织缺陷较多, 没有充分发挥储氢合金的储氢能力, 从而导致合金的放氢量降低, 这与放氢量测试结果也是相对应的。

2.4 PCT 测试

通过测定不同温度下的吸放氢 PCT 曲线, 可以评判储氢合金的吸放氢性能, 还可以进一步得出吸放氢过程的焓变和熵变。既然热处理改变了储氢合金的结构, 所以也会影响储氢合金吸放氢的焓变和熵变及其平台性能。

储氢合金在吸收和释放氢的过程中存在的平衡压差称为滞后效应。对于滞后大的合金, 在吸收和释放氢的过程中必须以更大温差对合金进行加热或冷却, 或以更大压差对氢气加压或减压, 否则其储氢能力和氢化反应热就不能得到有效利用。通过热处理可以使储氢合金的吸放氢平台压力降低^[5], 并且可以提高其初始活化能力和储氢能力。热处理前后合金的 PCT 曲线见图 4 和图 5。

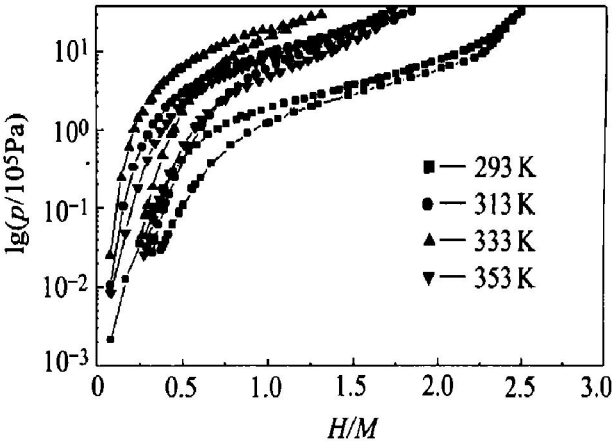


图 4 未热处理的铸态储氢合金的 PCT 曲线

Fig. 4 PCT curves of as-cast alloy

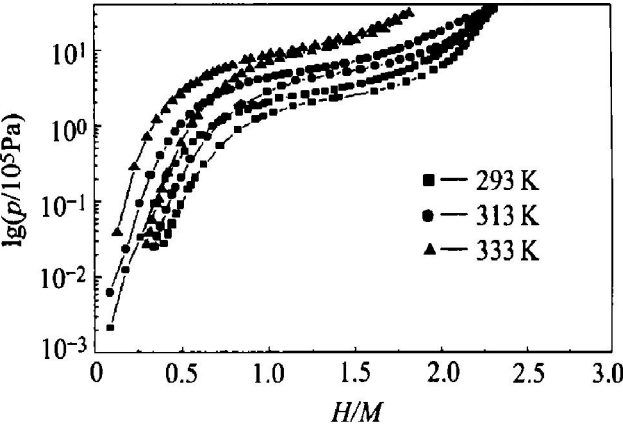


图 5 经过退火热处理储氢合金的 PCT 曲线

Fig. 5 PCT curves of heat-treated alloy

对每一个样品的 PCT 曲线分析可以看出, 吸放氢平台压力随温度的升高而增大, 最大吸氢量也随之变小, 说明随着温度的升高, 金属氢化物的稳定性降低; 而且随温度的升高, 储氢合金吸放氢的滞后性也有较大降低。

由图 4 和图 5 的比较可以看出, 储氢合金在经过退火热处理后, 其初始活化能力得到提高, 初始吸氢压力降低, 313 K 时未经过热处理的储氢合金的初始吸氢压力为 10^3 Pa, 而经过热处理的储氢合金的初始吸氢压力为 500 Pa, 而且吸放氢的平台压力降低, 这与文献[5]的报道是一致的。储氢合金的高温储氢能力在经过热处理后有很大提高, 其在 333K 时的储氢量提高约 35%, 其储氢量 H/M 的值由 1.7 升高到约 2.35。相对于未经过热处理的储氢合金, 经过热处理的储氢合金的平台压力降低, 313 K 时未经过热处理的储氢合金的吸氢平台压力为 10^6 Pa, 而经过热处理后其平台压力约为 3×10^5 Pa。而且经过热处理后合金的吸放氢平台斜率下降, 平台性能提高。

由储氢合金的 PCT 曲线, 利用储氢合金在平衡条件下的压力和温度, 由 Vant-Hoff 方程 $\ln p = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ 利用线性回归可以求得储氢合金在吸放氢时的焓变和熵变。其线性回归的拟合曲线见图 6。

由图 6 可得, 经过热处理的储氢合金其吸放氢的焓变和熵变分别为 29.8 kJ/mol 和 107.5 J/(mol·K), 而未经过热处理的相应值分别为 31.0 kJ/mol 和 109.5 J/(mol·K)。铸态合金经过退火热处理后, 消除了合金晶内偏析, 减小了晶格应力, 降低了合金体系的能量水平。同时, 在吸放氢过程中由畸形

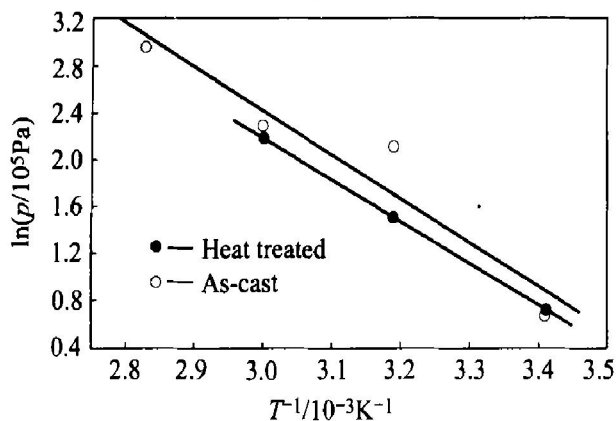


图 6 热处理前后储氢合金吸放氢的焓变和熵变的拟合曲线

Fig. 6 Fitting lines of entropy and enthalpy of hydrogen storage alloy before and after heat-treatment

晶格吸放氢而引起的能量改变降低。这些可以解释储氢合金在经过热处理后吸放氢的焓变和熵变降低。

3 结论

系统地研究了退火热处理对 TiMn 基储氢合金的结构、相组成、粒度分布、吸放氢能力的影响。结果表明: 热处理后合金中析出第二相, 合金的结构得到了改善, 吸放氢性能得到改善, 合金吸放氢的焓变和熵变均有所降低。

REFERENCES

- [1] Wakao S, Sawa H. Effect of partial substitution and anodic oxidation treatment of Zr-V-Ni alloys on electrical properties [J]. Less-Common Metal, 1991, 172 - 174: 1219 - 1226.
- [2] Moriwaki Y, Gamo T, Iwaki T. Control of hydrogen equilibrium pressure for G-14 type Laves phase alloys [J]. Less-Common Metal, 1991, 172 - 174: 1028 - 1035.
- [3] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. A nickel metal hydride battery for electric vehicles [J]. Science, 1993, 260: 176 - 181.
- [4] Klein B, Simon N, Klyamkine S. Improvement of the thermodynamical and electrochemical properties of multi-component Laves phase hydrides by thermal annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 280: 284 - 289.
- [5] Tamura T, Tominaga Y, Matsumoto K, et al. Protium absorption properties of Ti-V-Cr-Mn alloys with a b. c. c. structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330 - 332: 522 - 525.
- [6] Moriwaki Y, Gamo T, Seri H, et al. Electrode characteristics of G-15 type Laves phase alloys [J]. Less-Common Metal, 1991, 172 - 174: 1211 - 1218.
- [7] Mintz M H, Hadari Z, Dariel M P. Hydrogenation of oxygen-stabilized TiMO_x ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) compounds [J]. Less-Common Metal, 1980, 74: 287 - 294.
- [8] ZHANG Q A, LEI Y Q, YANG X G, et al. Annealing treatment of AB_2 -type hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292: 236 - 240.
- [9] ZHANG W K, MA C A, YANG X G, et al. Influence of annealing heat treatment on phase structure and electrochemical properties of $\text{Zr}(\text{MnVNi})_2$ hydrogen storage alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 691 - 697.
- [10] 陈 异, 蒋利军, 黄 倬. 低放氢压的 TiMn 基

- Laves 相贮氢合金[J]. 稀有金属, 2001(3): 215 - 218.
- CHEN Yi, JIANG Lirjun, HUANG Zhuo. TiMn based Laves phase hydrogen storage alloys with low desorption pressure[J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2001(3): 215 - 218.
- [11] 马建新, 潘洪革, 朱云峰, 等. 热处理温度对 AB₅ 型 $\text{Mn}_{1.60}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.15}$ 储氢电极合金微结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 587 - 592.
- MA Jianxin, PAN Hongge, ZHU Yunfeng, et al. Effects of heat-treatment temperature on microstructure and electrochemical properties of AB₅ type $\text{Mn}_{1.60}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.15}$ hydride electrode alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 587 - 592.
- [12] 经海, 张曙光, 郭宏. 快速凝固气雾化储氢合金的后处理研究[J]. 功能材料, 2001, 10 (Suppl): 1016 - 1019.
- JING Hai, ZHANG Shuguang, GUO Hong. Research on post-treatment of hydrogen storage alloys prepared by gas atomization[J]. Functional Material, 2001, 10 (Suppl): 1016 - 1019.
- [13] 李树堂. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- LI Shutang. Basic Theory of X-ray Diffraction for Crystals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.

Effect of annealing on phase structure and performance of TiMn-based hydrogen storage alloy

HUANG Taizhong, WU Zhu, HUANG Tiesheng, NI Jun,
YU Xuebin, YU Xianguo, XU Naixin

(Department of Energy Science and Technology,
Shanghai Institute of Microsystems and Information Technology,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The effect of annealing on phase structure and hydrogen absorption/desorption property of TiMn-based alloy was studied by pressure-composition-temperature (PCT) curves, hydrogen desorption capacity and XRD analysis. The results show that the activation performance of this alloy is improved and the reaction enthalpy is reduced. XRD analysis show that phases of $\gamma\text{-TiMn}_{1-2}$ and hexagonal TiMn_5 coexist in the alloy instead of single $\gamma\text{-TiMn}_{1-2}$ after the heat treatment. The heat treatment can effectively improve the microstructure, activation property and hydrogen absorbing capacity of TiMn-based hydrogen storage alloy.

Key words: heat treatment; hydrogen storage alloy; structure; properties

(编辑 袁赛前)