

文章编号: 1004-0609(2003)05-1116-05

TiMn_{1.25-5y}Cr_{0.25}(V₄Fe)_y 合金的储氢性能^①

余学斌, 吴 铸, 黄太仲

(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 V₄Fe 对 Mn 的替代, 系统研究了储氢合金 TiMn_{1.25-5y}Cr_{0.25}(V₄Fe)_y ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的储氢性能。XRD 结果显示: 合金为 C14 型 Laves 相结构, 合金的晶胞参数随着 V₄Fe 量的增加而增大。PCT 结果表明: 适量的 V₄Fe 替代 Mn 可增加合金的储氢量, 降低平衡压和减少滞后。退火处理可使合金的相结构均匀化, 进一步改善合金的储氢性能。TiMn_{0.95}Cr_{0.25}(V₄Fe)_{0.06} 合金在 1 223 K 下退火处理 6 h 后, 最大和有效储氢量分别为 2.0% 和 1.75% (质量分数), 且滞后效应小, 适合于作为质子交换膜燃料电池的供氢源。

关键词: TiMn_{1.25-5y}Cr_{0.25}(V₄Fe)_y; 储氢量; 平衡压; 滞后; 退火

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

固态储氢方式最有希望在将来应用于燃料电池供氢源。从目前的发展情况看, 炭基储氢材料虽然前景诱人, 但仍处于探索阶段。金属储氢材料发展得相对成熟一些, 在已有的几类金属储氢合金中, 稀土系材料储氢量低 (1.4% 左右, 质量分数), 镁系材料虽有较高的储氢量 (3.0% ~ 4.0%), 但吸放氢温度需 473 K 左右, 这严重制约了它的应用。从综合性能考虑, 目前 Ti-Mn 系合金比较适合于作为质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的供氢源。

TiMn₂ 是一种 Laves 相合金, 具有 MgZn₂ 型 (C14) 结构。在 Ti-Mn 二元相图上, 有一较宽的 Laves 相区, 因此, 当化学配比明显偏离 TiMn₂ 时仍为单一 Laves 相结构。TiMn₂ 在室温几乎不吸氢, 只有当 Ti 含量高于 36% (摩尔分数) 时, 合金才开始与氢反应。Ti-Mn 二元合金的吸放氢平衡压随 Ti 含量的增加而降低, 其中 TiMn_{1.5} 的平台比较明显, 退火可使 TiMn_{1.5} 平台区变平、储氢量也略有增加, 但其放氢量却在 Ti 含量超过 40% 时随 Ti 含量增加而降低, 所以 Ti-Mn 二元合金当其为 TiMn_{1.5} 配比时具有最大放氢量。为了改善 Ti-Mn 系合金的储氢性能, 需要通过其它一些元素部分取代 Ti 或 Mn 元素。由此发展了以 TiMn₂ 为基的各种 Ti-Mn 系多元储氢合金, 其中, 松下公司生产的 Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.2}Cr_{0.4} 合金性能最佳, 该合金不需高温退火就能获得斜率较小的吸放氢平台, 而且放氢率也高于其它 AB₂ 合金。此外, 德国奔驰公司和日本松下公司还开发出 Ti_{0.9}-Zr_{0.1}CrMn 和 Ti_{0.8}

Zr_{0.2}Mn_{1.2} 等 AB₂ 型合金, 储氢容量也达到 1.8% ~ 2.0% (质量分数)。我国钢铁研究总院专利合金 Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.6}Cr_{0.2}V_{0.1}Fe_{0.1} 也是 TiMn₂ 型多元储氢合金, 储氢量 2.0%。尽管如此, Ti-Mn 系合金应用于燃料电池储氢瓶仍存在两个突出的问题: 一是常温下的放氢压太高 (通常在 2 MPa 以上), 再就是严重的滞后效应^[1~8]。作为燃料电池的供氢源, 储氢材料吸放氢过程中不但要有小的滞后和放氢平台斜率, 而且有效放氢压应在 0.1~1.0 MPa 之间。

尽管 TiMn_{1.5} 有较理想的储氢性能, 但对于多元合金优化, 人们通常选择 AB₂ 型, 而很少选择 AB_{1.5} 型。另外, V 是常温下唯一可以吸收氢的单质元素, 且具有较好的吸放氢性能, V 取代 Ti-Mn 系合金中 B 侧元素通常能改善合金的储氢性能, 但纯 V 的价格昂贵, 若在合金中含量过高则不利于合金的实际应用。基于此, 本文作者从实际应用的角度出发, 选择 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 为研究对象, 通过价格相对较低的 V₄Fe 合金对 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金中 Mn 的部分替代, 系统研究了合金的储氢性能, 以期达到 PEMFC 的应用要求。

1 实验

实验合金的分子式为 TiMn_{1.25-5y}Cr_{0.25}(V₄Fe)_y ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)。每个样品配料

① 基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2001AA515022)。

收稿日期: 2002-10-28; 修订日期: 2003-01-12

作者简介: 余学斌 (1972-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 余学斌, 电话: 021-62511070-8803; E-mail: yuxuebin@hotmail.com

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, 合金反复翻转熔炼 3 至 4 次。实验所用原料中 V_4Fe 为合金(V 和 Fe 的质量分数分别为 79% 和 21%), 其余为单质元素, 纯度均在 99.5% 以上。由于 Mn 的熔点较低, 配样时按比例多加 3.2%。熔炼所得样品部分进行 1 223 K, 6 h 退火处理。所得合金均进行 ICP 成分测试, 以确保合金组成成分在允许的实验误差范围内。试样在大气中机械破碎至平均粒径 1 mm 以下用于 PCT 测试, 取 3 g 样品装入 PCT 测试仪的不锈钢桶反应器中, 抽真空并加热至 473 K, 冷却后, 通入 3 MPa 的氢气(纯度在 99.999%), 反复吸放氢几次, 待吸氢量稳定后分别进行 273 K, 293 K 和 313 K 的 PCT 测试。破碎至平均粒径 30 μm 以下用于 XRD 相分析测试, 并计算合金的晶胞常数。

2 结果与讨论

对于 AB_2 Laves 相储氢合金, 其相结构会受组成合金元素的外围平均电子数(ANOE)的影响。当 B 元素是 V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu 或 Zn 时, 如果外围平均电子数小于 5.4, A 元素是 Ti 时没有 Laves 相形成, 是 Zr 时形成 C15 Laves 相; 如果外围平均电子数为 5.4~7, 不管 A 元素是 Ti 或 Zr 都形成 C14 Laves 相; 如果外围平均电子数大于 7, 只形成 C15 Laves 相^[9]。

图 1 所示是合金 $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ ($y=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的 X 射线衍射图, 从衍射峰可以判断样品基本上均为六方晶系的 MgZn_2 型(C14)结构。XRD 结果显示: 随着 y 的增加, 主峰的半高宽变窄, 也就是主峰变陡, 这说明(V_4Fe)对 Mn 的替代增强了合金相的均匀性。每个样品的晶胞参数以及外围平均电子数列于表 1, 从表 1 可以看到, 随着 y 的增加, a , c 以及晶胞体积 V 均增大, 这是由于 V 的原子半径比 Mn 的大。另一方面, 尽管外围平均电子数随着 y 的增加而减小, 但仍然在 5.4~7 范围, 所以形成 C14 Laves 相。这和文献报道是一致的。

图 2 所示为储氢合金的 PCT 示意图。图中的 PCT 曲线分成 3 部分, 第 2 部分是合金的储氢平台部分, 吸放氢平台均存在斜率, 平台之间是滞后效应。本文中滞后效应因子(H_f)和放氢平台斜率因子(S_f)分别作如下定义:

$$H_f = \lg(p_{\text{abs}}/p_{\text{des}})|_{x(\text{H})/x(\text{M})=0.5} \quad (1)$$

$$S_f = \lg(p|_{x(\text{H})/x(\text{M})=0.75}/p|_{x(\text{H})/x(\text{M})=0.25}) \quad (2)$$

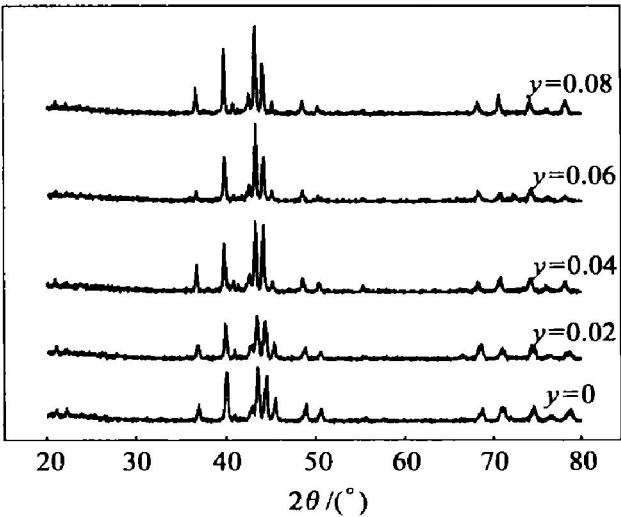


图 1 $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ 合金的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ alloys

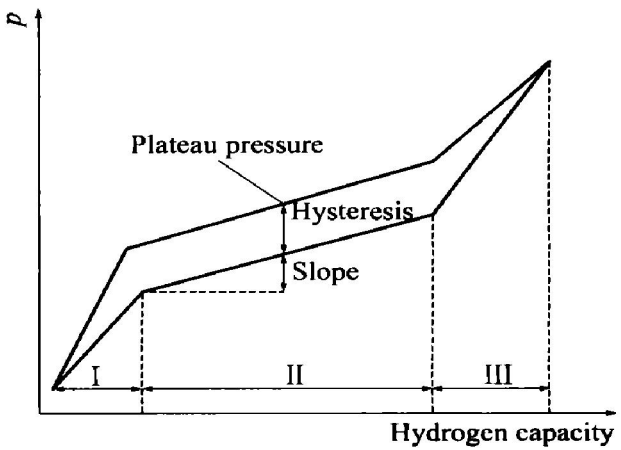


图 2 PCT 示意图
Fig. 2 Schematic diagram of PCT

表 1 $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ 合金的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ alloys				
Samples	a/nm	c/nm	V/nm^3	ANOE
$x=0$ (as cast)	0.485 1	0.799 0	0.162 8	5.70
$y=0.02$ (as cast)	0.485 2	0.800 3	0.163 2	5.64
$y=0.04$ (as cast)	0.487 6	0.800 4	0.164 8	5.59
$y=0.06$ (as cast)	0.488 9	0.801 5	0.165 9	5.54
$y=0.06$ (annealing)	0.489 3	0.801 5	0.166 1	5.54
$y=0.08$ (as cast)	0.489 6	0.801 7	0.166 4	5.44

式中 p_{abs} 为 $x(\text{H})/x(\text{M})=0.5$ 时的吸氢压力, p_{des} 为 $x(\text{H})/x(\text{M})=0.5$ 时的放氢压力, $p|_{x(\text{H})/x(\text{M})=0.75}$ 为 $x(\text{H})/x(\text{M})=0.75$ 时的压力, $p|_{x(\text{H})/x(\text{M})=0.25}$ 为 $x(\text{H})/x(\text{M})=0.25$ 时的压力。

图 3 所示是 $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ ($y=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 合金在 273 K 时的 PCT 曲线。表 2 列出了计算后所得的各条曲线的吸放氢

量、平衡压力、滞后效应因子和平台斜率因子。从表 2 可以看到: 随着 y 从 0 增加到 0.06, 合金的储氢量逐步增加, 最大吸氢量为 2.0%, 放氢量为 1.69%, 而且平台压力和滞后效应均得到改善; 但当 $y=0.08$ 时, 吸氢量和放氢量又分别下降到 1.95% 和 1.37%。另外, 随着 y 的增长, 平台的斜率变

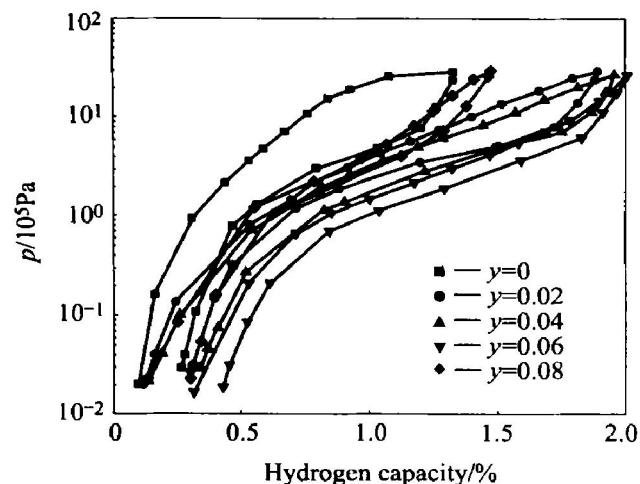


图 3 $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ 合金的 PCT 测试结果

Fig. 3 PCT curves of $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ alloy

表 2 铸态 $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ 合金的 PCT 测试结果

Table 2 PCT measurement results of $\text{TiMn}_{1.25-5y}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ as-cast alloys

Sample (at 273 K)	Hydrogen capacity/%		Plateau pressure ($x(\text{H})/x(\text{M})=0.5$)/ 10^5 Pa		H_f	S_f
	Abs.	Des.	Abs.	Des.		
$y=0$	1.33	1.06	23.52	5.08	0.66	0.79
$y=0.02$	1.89	1.57	4.15	2.47	0.23	1.19
$y=0.04$	1.95	1.61	3.51	1.90	0.27	1.25
$y=0.06$	2.00	1.69	1.58	1.14	0.14	1.65
$y=0.08$	1.95	1.37	1.25	0.80	0.19	1.45

陡。合金储氢量的增加是由于 V 相对于 Mn 与 H_2 更具有亲和力。对于 AB_2 Laves 储氢合金, H 原子通常占据两类间隙位置: $[\text{A}_2\text{B}_2]$ 和 $[\text{AB}_3]$, 当 Mn 被 V 替代后, B 原子就有两类原子 Mn 和 V, 这样, 原来的间隙位置 $[\text{A}_2\text{Mn}_2]$, $[\text{AMn}_3]$ 就变成 $[\text{A}_2\text{MnV}]$, $[\text{A}_2\text{Mn}_2]$, $[\text{A}_2\text{V}_2]$, $[\text{AMn}_3]$, $[\text{AMn}_2\text{V}]$, $[\text{AV}_2\text{Mn}]$ 和 $[\text{AV}_3]$ 。一方面, 正是由于这些和 H 有着不同亲和力的间隙位置的增多导致了吸放氢平台变陡; 另一方面, 这样一些间隙位置中有一些间隙位置如 $[\text{A}_2\text{V}_2]$, $[\text{AV}_3]$ 会比 $[\text{A}_2\text{Mn}_2]$ 和 $[\text{AMn}_3]$ 对 H 原子的亲和力强, 从而导致吸氢量增加。但当 V 量过多, 由于 V 又易于和 H 形成稳定的化合物, 这样就会使合金中的 H 由于和 V 结合紧密而滞留在合金中, 导致吸氢量减少。平台压降低和滞后效应的改善是由于 V_4Fe 的增加导致合金晶格参数变大所至^[10, 11]。

退火通常能够使合金均匀化, 从而改善合金的储氢性能^[12, 13]。为了能进一步提高合金的储氢性能, 合金 $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ 在 1 223 K 下进行 6 h 的退火处理。图 4 所示是退火前后样品的 XRD 谱比较, 从图中可以看到退火前后没有发现相的变化, 仍然是 C14 Laves 相, 但退火后样品 XRD 谱显示其主峰明显变陡, 而且退火后合金的晶胞参数增大(表 1), 这说明退火处理使得合金相的均匀性得到了改善。图 5 所示是退火前后 $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ 合金在不同温度下的 PCT 曲线, 其吸放氢特性经计算后列于表 3。从表 3 可以看到, 随着温度由 273 K 升高到 313 K, 未经退火的合金的吸放氢量明显减少(吸氢量从 2.0% 下降到 1.4%, 放氢量由 1.69% 下降到 1.12%)。平台压力明显升高(吸氢压从由 1.58×10^5 Pa 上升到 13.69×10^5 Pa, 放氢压由 1.14×10^5 Pa 上升到 10.11×10^5 Pa); 而退火样品在温度从 273 K 升高到 313 K 时, 吸放氢量基本不变(分别为 2.0%,

表 3 $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ 合金的 PCT 测试结果

Table 3 PCT measurement results of $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ alloys

Temperature/ K	State	Hydrogen capacity/%		Plateau pressure($x(\text{H})/x(\text{M})=0.5$)/ 10^5 Pa		H_f	S_f
		Abs.	Des.	Abs.	Des.		
273	As-cast	2.00	1.69	1.58	1.14	0.14	1.65
	Annealing	2.00	1.73	1.31	1.04	0.14	1.32
293	As-cast	1.74	1.43	4.67	3.51	0.12	1.50
	Annealing	1.97	1.71	3.04	2.14	0.11	1.43
313	As-cast	1.40	1.12	13.69	10.11	0.13	1.43
	Annealing	1.99	1.75	3.60	2.72	0.12	1.42

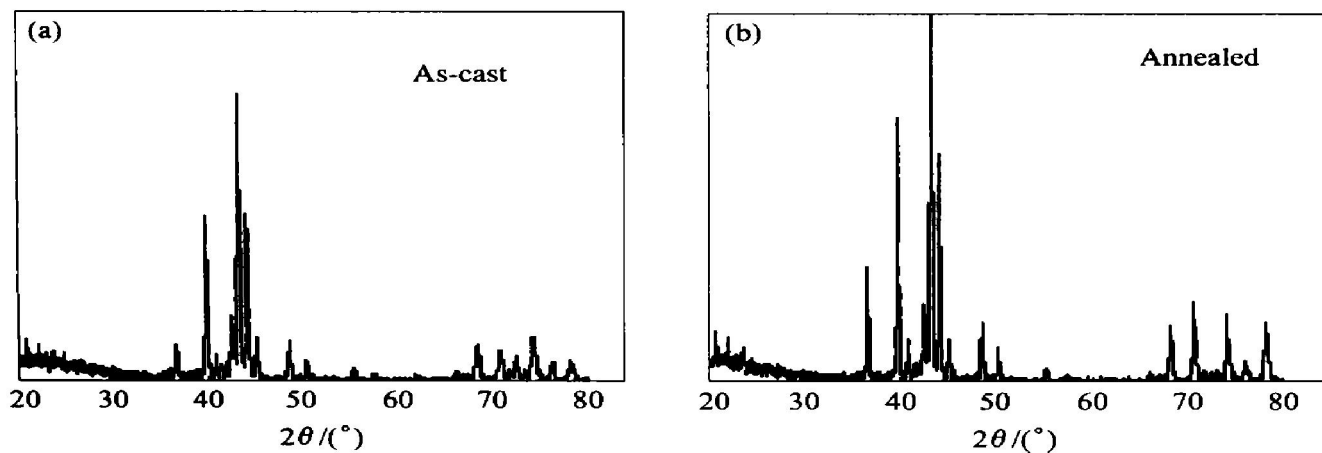


图 4 铸态(a)和退火态(b) $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ 合金的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffractin patterns of as-cast(a) and annealed(b) $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ alloys

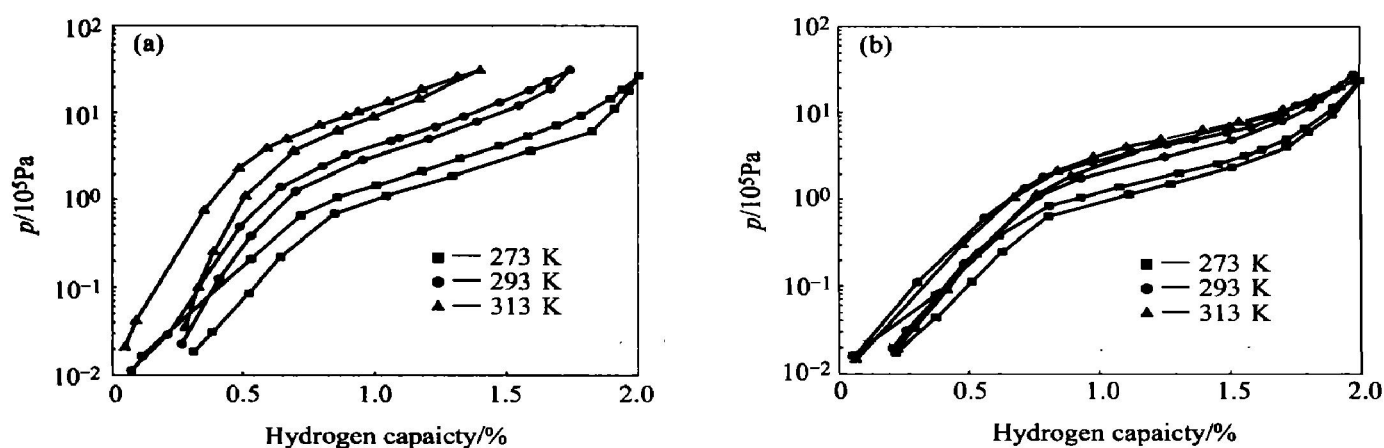


图 5 铸态(a)和退火态(b) $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ 合金在不同温度下的 PCT 曲线

Fig. 5 PCT curves of as-cast(a) and annealed(b) $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ alloys at different temperatures

1.73%左右), 吸放氢平台压力略有升高(在 313 K 时也仅为 3.60×10^5 Pa 和 2.72×10^5 Pa), 退火后样品的滞后效应以及平台斜率也比退火前的有了改善。由此可见, 本实验中, 退火热处理对改善合金的吸放氢性能、降低平台压力均有明显的效果, 对滞后效应也略有改善作用。

3 结论

1) 对于合金 $\text{TiMn}_{1.25-5}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$, 适量添加 V_4Fe 可以提高储氢量, 降低平台压力, 减小滞后效应, 但也导致了平台斜率增加。

2) 适量 V_4Fe 的加入不改变合金的 C14 Laves 相结构, 但随着 V_4Fe 含量的增加, 合金晶胞参数变大。

3) $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ 合金在 1 223 K 下退火 6 h 后, 合金的吸放氢性能进一步改善, 273 K

升高到 313 K 时吸氢量和放氢量分别为 2.0% 和 1.75% 左右; 放氢平台压力分别为 1.04×10^5 Pa 和 2.72×10^5 Pa, 且滞后效应小(在 273 K 和 313 K 时分别为 0.14 和 0.12), 比较适合于 PEMFC 的应用。

4) 通过相对廉价的 V_4Fe 合金部分取代 $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ 中的 Mn, 可较大幅度地改善合金的储氢性能, 这对该合金的实际应用具有重要意义。

REFERENCES

- [1] Nomura K, Akiba E. H_2 absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system [J]. J Alloys and Compd, 1995, 231: 513 - 517.
- [2] Yukawa H, Takagi M, Teshima A, et al. Alloying effects on the stability of vanadium hydrides [J]. J Alloys and Compd, 2002, 330 - 332: 105 - 109.
- [3] Park J G, Jang H Y, Han S C, et al. The thermody-

- namic properties of Ti-Zr-Cr-Mn Laves phase alloys [J]. J Alloys and Compd, 2001, 325: 293 - 298.
- [4] Morita Y, Gamo T, Kuranaka S. Effects of nonmetal addition on hydriding properties for Ti-Mn Laves phase alloys [J]. J Alloys and Compd, 1997, 253 - 254: 29 - 33.
- [5] Zhang X B, Yang X G, Song X Y. TEM investigation of ZrO_2 in $\text{Zr}(\text{Ni}_{0.55}\text{V}_x\text{Mn}_{0.45-x})_2$ hydrogen storage alloys [J]. J Alloys and Compd, 1999, 293 - 295: 101 - 106.
- [6] Cho S W, Akiba E, Nakamura Y, et al. Hydrogen isotope effects in $\text{Ti}_{1.0}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{1.1}$ and $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ alloys [J]. J Alloys and Compd, 2000, 297: 253 - 260.
- [7] Kuriwa T, Tamura T, Amemiya T, et al. Enhancement of hydrogen solubility in α -iron by coherent precipitates [J]. J Alloys and Compd, 1999, 293 - 295: 433 - 436.
- [8] Cho S W, Han C S, et al. Hydrogen storage characteristics of Ti-Zr-Cr-V alloys [J]. J Alloys and Compd, 1999, 289: 244 - 250.
- [9] XU Yan-hui, CHEN Chang-pin, WANG Xiao-lin, et al. The cycle life and surface properties of Ti-based AB_2 metal hydride electrodes [J]. J Alloys and Compd, 2002, 337: 214 - 220.
- [10] Yoshida M, Akiba E. Hydrogen absorption-desorption properties and crystal structure of the Zr-Ti-Ni-Mn-V AB_2 Laves phase alloys [J]. J Alloys and Compd, 1995, 224: 121 - 126.
- [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] Chuang H J, Huang S S, Ma C Y, et al. Effect of annealing heat treatment on an atomized AB_2 hydrogen storage alloy [J]. J Alloys and Compd, 1999, 285: 284 - 291.
- [13] Zhang Q A, Lei Y Q, Yang X G, et al. Annealing treatment of AB_2 -type hydrogen storage alloys (1): crystal structures [J]. J Alloys Compd, 1999, 292: 236 - 240.

Hydrogen storage characteristics of $\text{TiMn}_{1.25-5}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ alloys

YU Xue-bin, WU Zhu, HUANG Tai-zhong

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

Abstract: The reversible hydrogen absorption and desorption behavior of $\text{TiMn}_{1.25-5}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$ ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) was investigated by substitution for partial Mn at 273 K, 293 K and 313 K. XRD results show that the alloys have C14 Laves phase structure and with increasing content, the lattice parameters of alloy are increased. PCT results show that substitution can increase the hydrogen storage capacity, decrease the plateau pressure and the hysteresis of the PCT. However, it can also increase the slope of the PCT. After being annealed at 1 223 K for 6 h, $\text{TiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_{0.06}$ alloy has a low desorption plateau pressure (1.04×10^5 Pa at 273 K and 2.72×10^5 Pa at 313 K) and a small hysteresis (0.14 at 273 K and 0.12 at 313 K). The maximum and effective hydrogen storage capacities are 2.0% and 1.75% (mass fraction) respectively, which are suitable for hydrogen storage tanks in PEMFC.

Key words: hydrogen storage capacity; $\text{TiMn}_{1.25-5}\text{Cr}_{0.25}(\text{V}_4\text{Fe})_y$; plateau pressure; hysteresis; annealing;

(编辑 杨 兵)