

TiVCrFe 固溶体合金放氢过程中结构的变化

黄 倬¹, F. CUEVAS², 刘晓鹏¹, 蒋利军¹, 王树茂¹, M. LATROCHE², 杜 军¹

(1. 北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究所, 北京 100088;

2. Chimie Métallurgique des Terres Rares - ICMPE - UMR7182 - CNRS, France)

摘 要:采用 XRD、中子衍射、原位变温 X 射线衍射和热重分析对 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金的放氢特性进行研究。结果表明:合金氘化物(平衡压为 2 MPa)中主相金属原子占据 4a 位置,大部分氘占据 8c 位置,合金氘化物具有 FCC 结构。合金氢化物在放氢过程中发生两次相变,其中,在较低温度下发生的相变对应于含氢量高的 β 氢化物向含氢量低的 α 氢化物的转变,而在较高温度下的相变则对应于 α 氢化物向无氢 BCC 合金相的转变。 β 氢化物具有变形的 FCC 结构($P4/mmm$), α 氢化物具有 BCT 结构($I4/mmm$)。

关键词: Ti-V 固溶体合金; 放氢过程; 结构变化; 原位变温 XRD

中图分类号: TG139+.7

文献标志码: A

Structure changes of TiVCrFe solid solution alloys during desorption process

HUANG Zhuo¹, F. CUEVAS², LIU Xiao-peng¹, JIANG Li-jun¹, WANG Shu-mao¹, M. LATROCHE², DU Jun¹

(1. Institute of Energy Materials and Technology, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. Chimie Métallurgique des Terres Rares-ICMPE-UMR7182-CNRS, France)

Abstract: The desorption characteristics of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ alloy hydride were investigated by XRD, neutron diffractometry, in-situ temperature dependent XRD and TG analysis. The results show that the metal atoms of the main phase and most deuterium atoms in deuteride (plateau pressure 2 MPa) occupy the 4a and 8c sites, respectively. The deuterides have FCC structure with space group $Fm\bar{3}m$. The two hydrides experience twice phase transformation during the desorption process. The phase change occurs at low temperature corresponding to the transformation of β hydride with high hydrogen content to α hydride with low hydrogen content, while the phase change occurs at high temperature corresponding to the transformation of α hydride to hydrogen-free BCC alloy. The β hydride in two samples have the same deformed FCC structure (SP: $P4/mmm$). The α hydride in $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.57}\text{V}_{37.2}\text{Fe}_{7.0}\text{Ce}_{1.10}$ sample has BCT structure (SP: $I4/mmm$), while α hydride in $\text{Ti}_{26.5}\text{V}_{45}\text{Fe}_{8.5}\text{Cr}_{20}\text{Ce}_{0.5}$ sample has BCC structure.

Key words: Ti-V based solid solution alloy; desorption process; structure change; in-situ temperature XRD

随着燃料电池,尤其是质子交换膜燃料电池实用化技术的不断突破,氢气的储存和运输问题,特别是移动式车载氢源问题,已经成为燃料电池技术在实际应用中的瓶颈。具有 BCC 相结构的 Ti-V 基固溶体,由于储氢容量接近 4%(质量分数),且其放氢条件比较温和,近年来逐渐引起了人们的关注^[1-7]。然而,由于

作为主要原料的 V 价格昂贵,一定程度上限制了此类合金的实际应用。黄倬等^[8]、NOMURA 和 AKIBA^[9]以及 YAN 等^[10]的研究结果表明,采用商用 VFe 合金可以制备出储氢性能较为理想的 BCC 固溶体。

Ti-V 基固溶体合金的储氢特性与合金的成分有很大的关系,合金成分的微小调整都会造成合金储氢

性能发生重大变化。一些研究人员认为这种变化与氢化物中氢在间隙位置中的占位有关。众所周知,具有 BCC 结构的 Ti-V 基固溶体具有四面体和八面体两种间隙位置,其间隙特征如表 1 所列^[11]。研究认为,大多数氢原子占据四面体间隙,由于每个 BCC 晶胞中包含 12 个四面体间隙,因而使得此类固溶体合金具有较高的理论储氢量。实际上,大多数 Ti-V 基固溶体合金吸(放)氢后均会发生两次相变,其相结构也会随之发生变化,在不同结构的氢化物相中氢可能会占据不同的间隙位置。NAKAMURA 等^[12]采用中子粉末衍射研究 $\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ 合金时发现, $(\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9})\text{D}_{2.0}$ 单氢化物具有伪立方 NaCl 结构,氢(氘)原子占据八面体间隙,而 $(\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9})\text{D}_{5.4}$ 双氢化物则具有 GaF_2 结构,氢(氘)原子占据四面体间隙位置。

在实验室前期研究基础上,本文作者对采用商用 VFe 合金制备的 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.1}$ 合金的放氢特性进行研究,着重分析合金氢化物放氢过程中的结构变化。

1 实验

$\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.1}$ 合金采用悬浮熔炼法制备。试验中 Ti 和 V 原料的纯度为 99.8%, Cr 纯度为 99.0%, Ce 纯度为 99.4%, VFe 合金采用锦州铁合金厂牌号为 V75Fe 合金,其化学成分如表 2 所列。合金熔炼 3 次以确保成分均匀,铸锭在 1 673 K 下均匀退火 5 min 后,水冷。合金压力—成分—温度(P—C—T)性能测定在自制的 Sievert 装置上进行,热处理后的合金在大气中破碎成 1 mm 左右的颗粒后可直接用于 P—C—T 性能测试。合金在室温和真空条件下活化性能良好,其完全活化工艺参数见表 3 所列。

合金在空气中采用玛瑙研钵磨碎至颗粒小于 63 μm 。在 Bruker D8 型 X 射线衍射仪进行物相分析,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,步长为 0.04° ,计数时间为 16 s, 2θ 角扫描范围为 $25^\circ\sim 95^\circ$ 。采用中子衍射技术对合金氢化物的结构进行分析,试验在法国 Saclay LLB 试验室的 3T2 型高分辨中子衍射仪上进行,扫描范围为 $2.5^\circ\sim 120^\circ$,步长为 0.05° ,波长 λ 为 1.225 35 Å。合金

表 3 合金活化工艺参数

Table 3 Activation parameters of alloy

Desorption process			Absorption process		Absorption and desorption cycle
Temperature/K	Time/min	H ₂ pressure/MPa	Temperature/K	Time/min	
673	60	7.5	298	30	3

表 1 两种典型晶体中四面体和八面体间隙特征^[11]

Table 1 Interstice characteristics of tetrahedral and octahedral in two typical crystals^[11]

Crystal structure	Tetrahedral interstice		Octahedral interstice	
	N_1/N_2	$R_x/R^{(1)}$	N_1/N_2	$R_x/R^{(1)}$
BCC	6	0.291	3	0.155
FCC	2	0.225	1	0.414

1) N_1 : Interstice number; N_2 : Atom number; R_x : Interstice radius; R : Atomic radius.

表 2 商用 VFe 合金的化学成分

Table 2 Chemical component of commercial VFe alloy (mass fraction, %)

V	Fe	Si	Al	Mn	C	S	P	O
83.09	15.99	0.55	0.13	0.05	0.05	0.03	0.01	0.75

样品采用表 3 所列的活化工艺在不锈钢容器中使用氩气完全活化后,充氩至平衡压力为 2 MPa,中子衍射实验在 298 K 下进行。试验中还采用 Bruker D8 原位变温 X 射线衍射仪(In-situ temperature dependent X-ray diffractometer, TXRD)对合金氢化物样品进行动态结构变化分析,测定 PCT 性能后的氢化物样品在室温下放氢至 0.1 MPa 左右,在空气中取出部分样品置于 Cu 基样品台上, TXRD 试验温度范围为 323~673 K,升温速度分别为 0.1 K/s(323~523 K)、0.08 K/s(523~623 K)和 0.05 K/s(623~673 K),步长为 0.06° , 2θ 角范围为 $34^\circ\sim 84^\circ$,首次数据采集温度为 323 K,随后在 373~673 K 每 25 K 采集一次数据,试验在氩气保护气氛下进行。对 XRD、中子衍射和 TXRD 的实验数据使用 FullProf 软件进行 Rietveld 分析,以确定样品中各相结构和晶格参数,同时可获得各相较为准确的含量^[13]。

实验中对部分氢化后的样品进行热重(TG)分析,其样品的制备与原位变温 XRD 试验的样品相同,测定 PCT 性能后的氢化物样品在室温下放氢至 0.1 MPa 左右,在空气中取出直接进行热分析。TG 试验在 SETARAM 公司的 SETSYS Evolution 装置上进行,采用氩气保护,流量为 20 mL/min,加热速度为 10 K/min。

2 结果与分析

2.1 合金 XRD 结果和合金氢化物中子衍射结果

图 1 所示为合金的 XRD 试验结果和采用 Rietveld 方法分析的结果, 图中上部黑色点为试验实际测得的结果, 黑色曲线为模拟分析得到的结果, 曲线下方标记代表不同物相的各晶面衍射位置, 最下方曲线表示模拟分析值与实际测量值之间的误差(下同)。由图 1 可看出, $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金的主相为具有 BCC 结构的 V 基固溶体($a=3.039\ 0\ \text{\AA}$, 空间群为 $Im\bar{3}m$), 在采用 Rietveld 模拟时假定 Ti、V、Cr、Fe 元素随机占据 $2a$ 位置。此外, 样品中还存在少量的 CeO_2 相(空间群为 $Fm\bar{3}m$), 这是由于 Ce 与合金原料中的 O 或在熔炼过程中固溶的 O 发生反应而形成的, 这与黄倬等^[8]在研究 Ce 对 Ti-V-Cr-Fe 储氢合金的影响时得到的结果相一致。

图 2 所示为 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢(氘)化物在室温条件下中子衍射实验结果和 Rietveld 分析结果。由图 2 可看出, 计算得到的氘化物峰与试验得到的峰十分吻合, 其 R 值和 χ^2 值相对较低, 拟合结果比较可靠。合金氢化物具有单一的 FCC 结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 在模拟过程中, 假定 Ti、V、Fe 和 Cr 原子随机占据 $4a$ 位置, 氘原子被允许占据四面体间隙 $8c$ 位置和八面体间隙 $4b$ 位置, 精修结果表明绝大多数氘占据四面体间隙位置, 其晶体参数和分析结果如表 4 所列。另外, 由精修结果确定的氘含量与由 P—C—T 曲线确定的储氘量比较接近。通过对比合金和合金吸氘后晶胞体积的变化, 可以计算出该合金每吸一

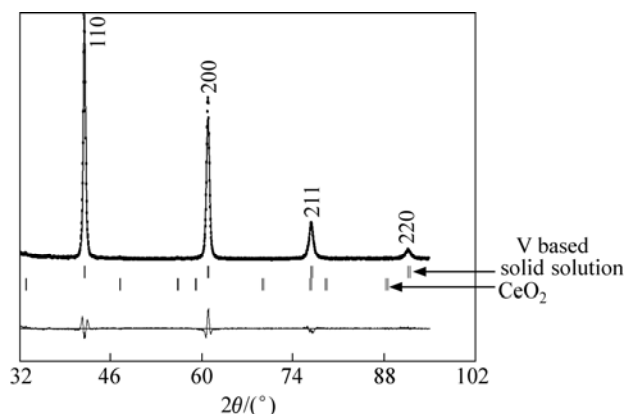


图 1 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.1}$ 合金的 XRD 谱和 Rietveld 分析结果

Fig.1 XRD pattern and Rietveld analysis result of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.1}$ alloy

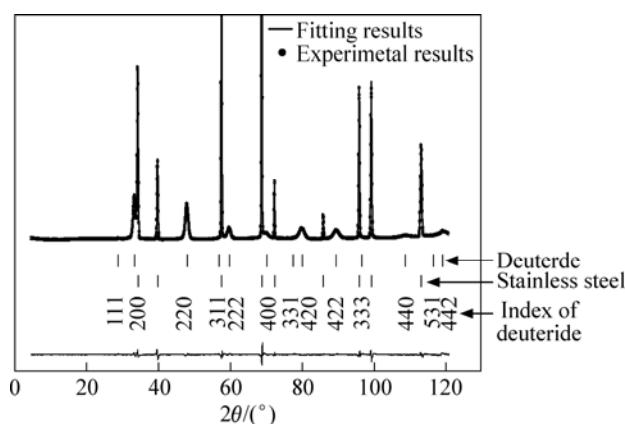


图 2 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢(氘)化物中子衍射谱和 Rietveld 分析结果

Fig.2 Neutron diffraction pattern and Rietveld analysis result of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ deuteride

表 4 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢(氘)化物中子衍射谱的精修结果

Table 4 Refinement results of neutron diffraction patterns of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ deuteride

		Atom		$C_c^{1)}/$	$C_p^{1)}/$		
Atom	Site	occupation	$a/\text{\AA}$	%	%	$R/\%$	χ^2
		rate/%					
M	4a	96.5	4.265	1.844	1.84	$R_p=5.32$	8.34
						$R_{wp}=4.63$	
D	8c	92.2				$R_{exp}=1.60$	

1) M: Metal atoms; C_c : Deuterium capacity calculated by refinement; R : Convergence factor; C_p : Deuterium capacity determined by P—C—T curve

个氘原子后体积膨胀为 $2.91\text{\AA}^3$, 这与简单金属氢化物每吸一个氢造成的体积膨胀的经验数值 $3\text{\AA}^3$ 相吻合^[14]。

2.2 合金氢化物原位变温 X 射线衍射结果

图 3 所示为合金氢化物的原位变温 X 射线衍射结果, x 轴为 2θ 角范围, y 轴为衍射强度, z 轴代表不同温度下的衍射曲线, 由实验过程可知, 其方向可理解为温度升高的方向。从图 3 中可明显看出, 随着试验温度的升高, 氢化物的 XRD 谱发生了明显的变化, 表明合金氢化物在试验温度范围内发生了明显的相变。图 3 中插入部分为合金氢化物在 323 K 时 $34^\circ\sim 44^\circ$ 范围的主峰放大图。

Rietveld 分析表明, 在试验的初始阶段, 对应于图 4 中 323 K 时的 XRD 谱, 样品中存在两种氢化物, 一种为含氢量较高的氢化物, 表示为 β 氢化物, 具有变形的 FCC 结构(dFCC), 空间群表示为 $P4/mmm$;

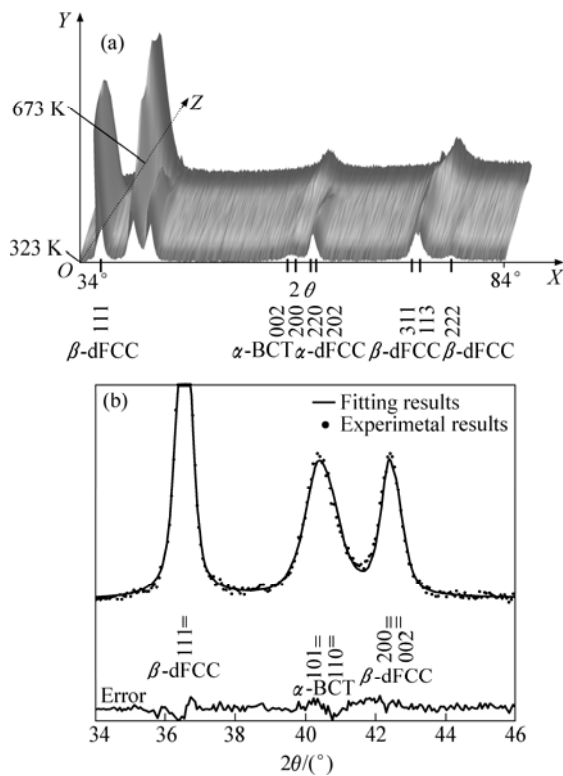


图 3 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物的 TXRD 结果
Fig.3 TXRD results of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ alloy hydride: (a) TXRD pattern at 323–673 K; (b) Main peaks at 323 K

表 5 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物不同温度下 TXRD 谱的精修结果

Table 5 Refinement results of TXRD patterns of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ alloy hydrides at different temperatures

Temperature/K	Lattice parameters/Å				$R_{\text{wp}}^{1)/\%$	χ^2
	β phase		α phase			
	a	c	a	c		
323	4.269	4.242	3.133	3.194	13.0	1.93
373	4.269	4.242	3.139	3.193	12.6	1.9
398	4.270	4.241	3.141	3.195	12.3	1.85
423	4.270	4.237	3.137	3.201	12.0	1.74
448	4.268	4.231	3.141	3.199	12.6	1.98
473	4.267	4.220	3.138	3.197	13.4	2.27
498	4.266	4.207	3.136	3.202	14.1	2.8
523	4.264	4.190	3.132	3.201	15.8	3.66
548	4.264	4.155	3.126	3.205	15.4	2.84
573	4.259	4.107	3.119	3.197	14.3	2.43
598	—	—	3.106	3.192	13.6	2.33
623	—	—	3.091	3.185	16.3	3.5
648	—	—	3.078	3.170	15.5	2.7
673	—	—	3.069	3.155	16.7	2.99

1) R_{wp} : Weighted profile factor.

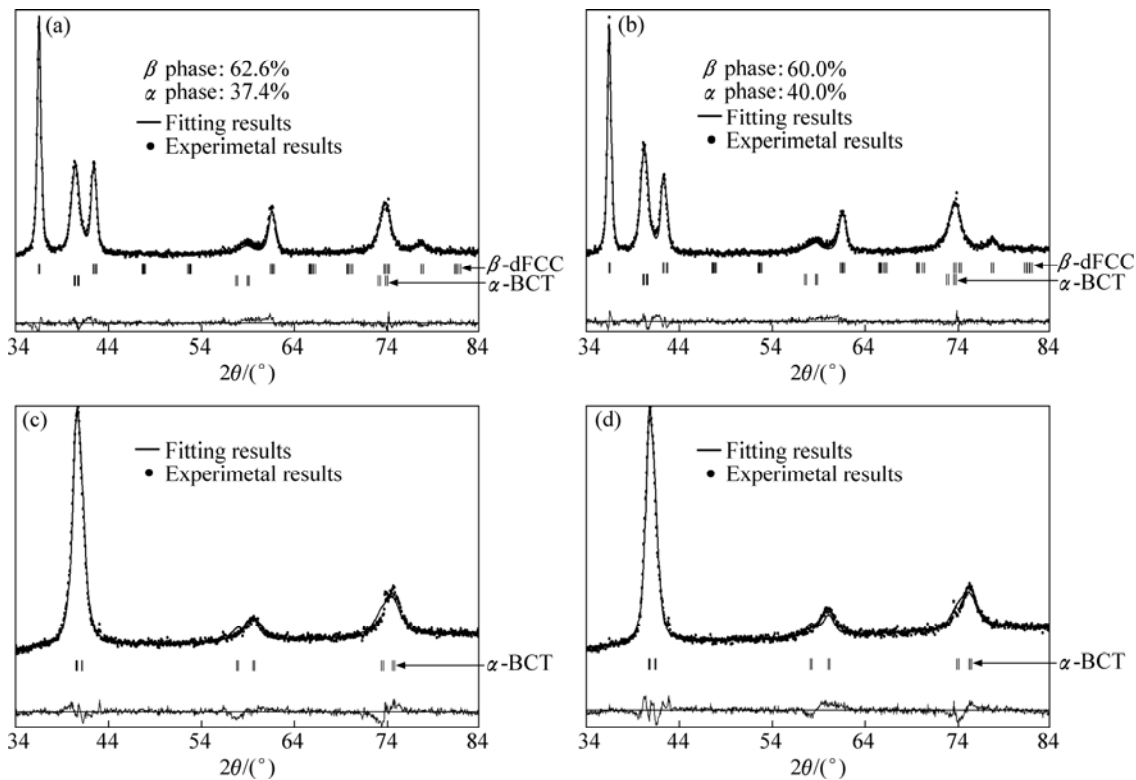


图 4 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物在不同温度下的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ alloy hydride at different temperatures: (a) 323 K; (b) 448 K; (c) 598 K; (d) 648 K

另一种为含氢量较低的氢化物, 表示为 α 氢化物, 具有变形的 BCC 结构(BCT), 空间群表示为 $I4/mmm$ 。随着温度的升高, α 氢化物含量逐渐增高, 而 β 氢化物含量则逐渐降低。但是, 由于样品表面的氧化, 这种两相含量的变化直到 448 K 时才逐步显现, 如图 5 所示。由图 5 可看出, 当温度升高至 598 K, β 氢化物完全消失, 仅观察到单相的 α 氢化物, 如图 4 中 598 K 时的 XRD 谱线所示。最后, 随着温度的进一步升高, α 氢化物将释放残留的氢, 从而造成晶胞参数减小, 其对应的谱峰出现右移。表 5 所列为不同温度下的 TXRD 的精修结果。

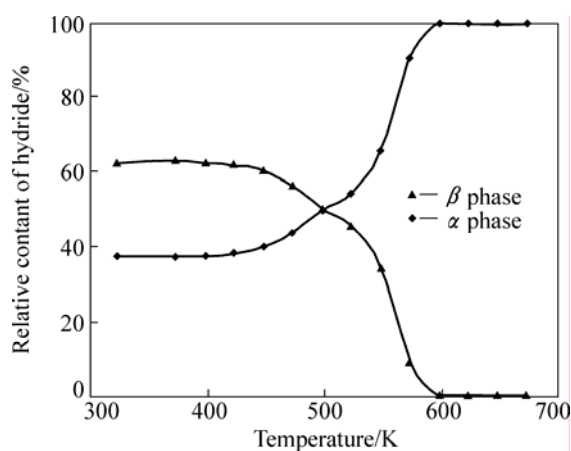


图 5 两种氢化物相对含量与温度的关系

Fig.5 Relationship between relative contents of hydrides and temperature

图 6 所示为两种氢化物相晶胞体积随温度的关系。由图 6 可看出, 在试验温度范围内, 两种氢化物相晶胞体积随温度的升高呈现整体下降趋势。仔细观察发现, 在 448 K 之前, β 相晶胞体积出现明显下降, 表明在此温度范围 β 相中有部分氢放出; 然而, α 相的晶胞体积却呈现一个略微增大的趋势。研究结果表明, α 相氢化物在此温度范围保持相对稳定, 不会有明显的氢放出, 其晶胞体积的增大可能是由于加热过程的“热效应”造成其衍射峰的左移, 从而导致其晶胞参数变大。

图 7 所示为 α 氢化物相主峰在 448~598 K 的变化特征。由图 7 可看出, 在该温度范围内, 随温度的升高, α 相主峰出现右移, 同时, 主峰逐渐变高、变宽。 α 氢化物相主峰的右移表明在加热过程中逐步有氢放出, 主峰变高说明该相含量逐渐增大。XRD 的峰形变宽通常取决于两种因素, 一种是尺寸因素, 另一种是应力效应。由于样品在测试前经过了多次吸放氢试验, 并且已完全活化, 在 TXRD 试验过程中不会发生

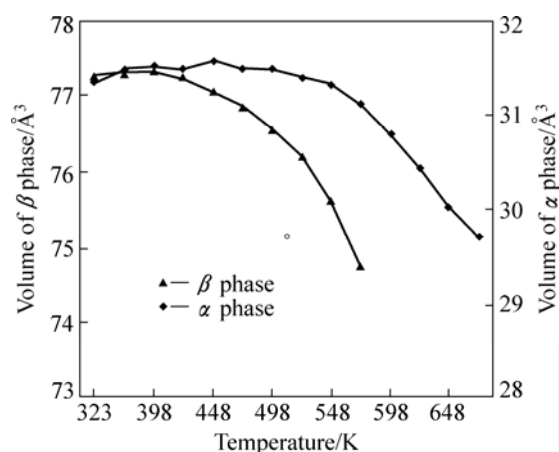


图 6 氢化物相晶胞体积与温度的关系

Fig.6 Relationship between hydrides volumes and temperature

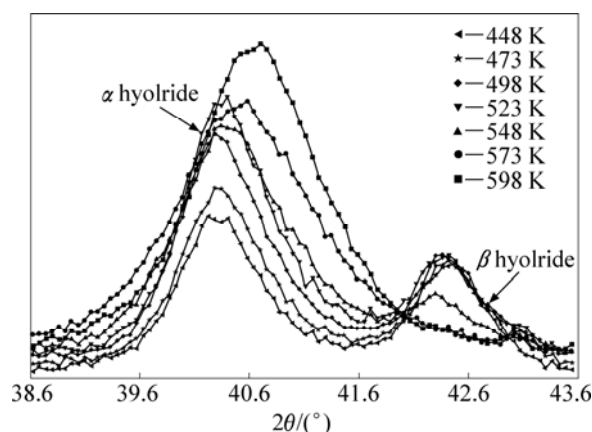


图 7 α 氢化物相主峰在 448~598 K 的特征

Fig.7 Characteristics of main peaks of α hydride at 448~598 K

较大的尺寸变化。由以上的分析可知, 在此温度范围内产生了明显的由 β 相向 α 相的转变, 相变产生的不均匀应变造成了峰的宽化。

2.3 合金氢化物的热分析

为进一步了解合金氢化物在放氢过程中的变化, 实验中对合金 P—C—T 性能测试后的样品进行了 TG 分析, 如图 8 所示。由图 8 可看出, 由于样品的表面氧化, 在 450 K 之前, $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物样品保持相对的稳定, 没有发生明显的质量损失, 这与 TXRD 所得到的结论相吻合(如图 5 所示)。氢化物样品在试验温度范围内出现明显的两次放氢过程, 在相对较低温度的条件下(450~630 K), 出现的质量损失对应于 β 氢化物向 α 氢化物的转变; 在相对较高温度条件下(630~750 K), 出现的质量损失对应于 α

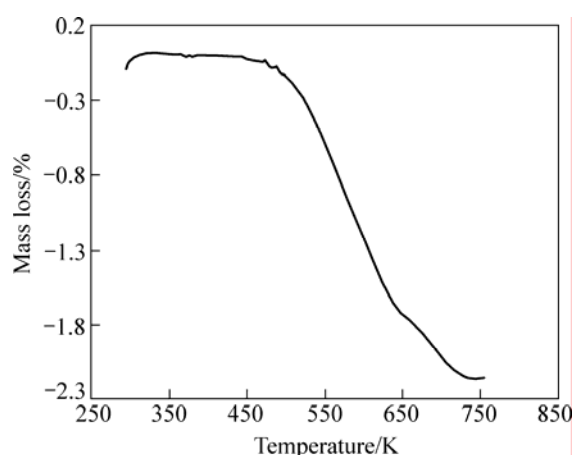


图 8 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物的 TG 分析曲线

Fig.8 TG analysis curve of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ alloy hydride

氢化物向无氢 BCC 相的转变。

3 讨论

图 9 所示为合金氢化物在 298 K 时的 P—C—T 放氢曲线。由试验过程可知,用于 TXRD 试验的样品处在两相区。根据前人对具有 BCC 结构的 Ti-V 基固溶体的研究可知,P—C—T 曲线上两相区对应的氢化物结构通常可表示 β' 氢化物和 α' 氢化物,其中, α' 氢化物具有体心立方结构或变形体心立方(体心四方)结构,而 β' 氢化物则具有面心立方结构。

在采用 Rietveld 方法精修 TXRD 谱线时,Fullprof 执行程序“*.pcr”中“模板”的选择至关重要。在本研究进行拟合的初期,假定两种氢化物分别为具有面心立方结构的 β 氢化物和具有体心立方结构的 α 氢化物。然而,精修结果表明,采用这种结构模型不能很好地表征 β 氢化物 42° 左右谱峰的变化,如图 10(a)所示。另外,从图 7 可发现, α 氢化物相主峰在此温度附近发生了明显的分峰现象,表明面心立方结构和体心立方结构的模型并不适于用来描述合金样品在放氢过程中的结构变化。基于对氢化物主峰位置变化和峰形变化的理解,对于 α 氢化物我们采用体心四方结构($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)替代体心立方结构,对于 β 氢化物则用变形的面心立方($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)结构替代面心立方结构。拟合结果表明,采用该种结构模型精修可以获得较为理想的 R_{wp} 和 χ^2 值,如表 5 中所列。图 10(b)所示为采用该模型结构拟合得到的结果,采用

这种结构模型 α 氢化物的主峰分解为(101)和(110)两个峰,同时 β 氢化物在 42° 左右的峰分解为(200)和(002)两个峰。尽管拟合曲线不能完全与试验谱线相吻合,但该模型已能较好地反映 β 氢化物 42° 左右的分

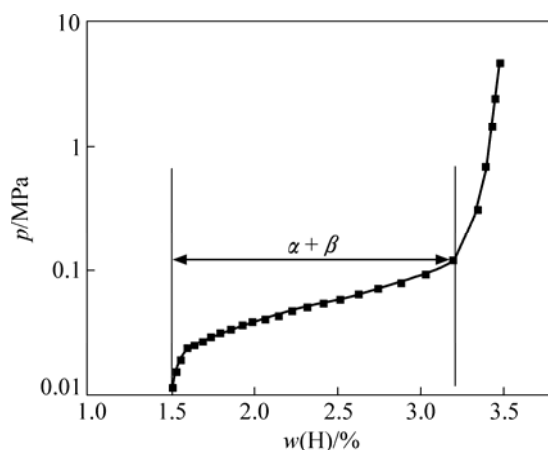


图 9 合金在 298 K 时的 P-C-T 放氢曲线

Fig.9 P-C-T desorption curve of alloy at 298 K

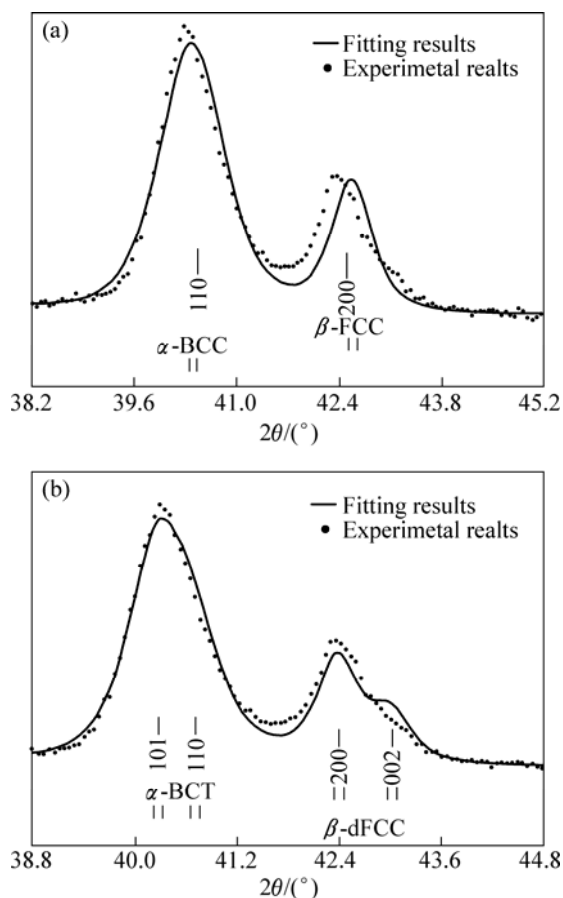


图 10 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物在 498 K 时局部区域的拟合结果

Fig.10 Part fitting results of $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ hydride at 498 K

峰特征, 考虑到 TXRD 试验是一个动态变化的过程, 这种结构模型可以用来表征 $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物放氢过程中的结构变化。

有必要指出的是, 从中子衍射试验得到的 β 氢化物具有单一的 FCC 结构 ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $Fm\bar{3}m$), 而采用 TXRD 方法得到的 β 氢化物则是变形的 FCC 结构 ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $P4/mmm$), 这种变形主要体现在 β 氢化物晶胞的 c 轴略小于其 a 轴, 如表 5 所列, 采用这种变形能更好地表征合金氢化物某些特征峰的变化。这种变形 FCC 结构的出现, 一方面可能是因为试验中 X 射线衍射仪器的角分辨率高于中子衍射的而造成的, 另一方面, 更为重要的是, 由于 TXRD 试验是在动态下进行的, 这种变形更能准确反映合金氢化物在放氢过程中的结构变化。这种变形 FCC 结构的 β 氢化物区别于以往具有 BCC 结构的 Ti-V 基固溶体研究中报道的任何氢化物。CHALLET 等^[15]在 Ti-V-Fe 体系中发现了具有 BCT 结构的氢化物。NAKAMURA 等^[1]在研究 Ti-V-Mn 体系时也曾发现一种变形的 FCC 结构的氢化物, 其空间群为 $I4/mmm$, 实际上, 这是一种具有 BCT 结构 ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) 的氢化物。本文作者在文中还指出, 尽管这种体心四方结构的模型尚可接受, 但还需要对结构进行进一步的精修, 如进一步降低体心四方结构模型的对称性。

基于中子衍射和原位变温 XRD 的分析结果, $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物在放氢过程中的结构变化可表示如下: FCC ($Fm\bar{3}m$, $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) $\rightarrow$ deformed FCC ($P4/mmm$, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) + BCT ($I4/mmm$, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) $\rightarrow$ BCT ($I4/mmm$, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) $\rightarrow$ BCC ($Im\bar{3}m$, $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)。

4 结论

1) $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物(平衡压为 2 MPa)中主相金属原子占据 $4a(0, 0, 0)$ 位置, 大部分氢占据 $8c(1/4, 1/4, 1/4)$ 位置, 合金氢化物具有 FCC 结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。

2) $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物在放氢过程中发生了明显的结构变化, 其变化过程可表示为: FCC ($Fm\bar{3}m$) $\rightarrow$ 变形的 FCC ($P4/mmm$) + 变形的 BCC ($I4/mmm$) $\rightarrow$ 变形的 BCC ($I4/mmm$) $\rightarrow$ BCC ($Im\bar{3}m$)。

3) $\text{Ti}_{29.25}\text{Cr}_{26.59}\text{V}_{37.25}\text{Fe}_{6.91}\text{Ce}_{1.10}$ 合金氢化物放氢过程中发生两次相变, 其中, 较低温度下发生的相变对

应于 β 氢化物向 α 氢化物的转变, 而较高温下的相变则对应于 α 氢化物向 BCC 合金相的转变。

REFERENCES

- [1] NAKAMURA Y, AKIBA E. New hydride phase with a deformed FCC structure in the Ti-V-Mn solid solution-hydrogen system[J]. J Alloys Comp, 2000, 311: 317-321.
- [2] NAKAMURA Y, AKIBA E. Hydriding properties and crystal structure of NaCl-type mono-hydrides formed from Ti-V-Mn BCC solid solutions[J]. J Alloys Comp, 2002, 345: 175-182.
- [3] 赵 昱, 刘守平, 周上祺, 李 荣, 任 勤. 钒-氢反映规律与钒基固溶体贮氢合金开发[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(2): 39-43.
ZHAO Gang, LIU Shou-ping, ZHOU Shang-qi, LI Rong, REN Qin. Principle of vanadium-hydrogen reaction and development of vanadium base solid solution hydrogen alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(2): 39-43.
- [4] TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, ISOMURA A, SAKAI T. Influence of oxygen on hydrogen storage and electrode properties for micro-designed V-based battery alloys[J]. J Alloys Comp, 1998, 265: 257-263.
- [5] YAN Yi-gang, CHEN Yun-gui, LIANG Hao, WU Chao-ling, TAO Ming-da. The effect of Si on $\text{V}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{10}$ BCC hydrogen storage alloy[J]. J Alloys Comp, 2007, 441: 297-300.
- [6] MIRAGLIA S, FRUCHART D, SKRYABINA N, SHELYAPINA M, OULADIAF B, HLIL E K, de RANGO P, CHARBONNIER J. Hydrogen-induced structural transformation in $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}$ studied by in situ neutron diffraction[J]. J Alloys Comp, 2007, 442: 49-54.
- [7] 严义刚, 闫康平, 陈云贵. 钒基固溶体型贮氢合金的研究进展[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 738-743.
YAN Yi-gang, YAN Kang-ping, CHEN Yun-gui. Progress in research of V-based solid solution hydrogen storage alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(4): 738-743.
- [8] 黄 倬, CUEVAS F, 刘晓鹏, 蒋利军, LATROCHE M, LEROY E, 杜 军. 钼对 Ti-V-Cr-Fe 储氢合金显微组织的影响[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(1): 97-103.
HUANG Zhuo, CUEVAS F, LIU Xiao-peng, JIANG Li-jun, LATROCHE M, LEROY E, DU Jun. Effect of cerium addition on microstructure of Ti-V-Cr-Fe hydrogen storage alloys[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2009, 27(1): 97-103.
- [9] NOMURA K, AKIBA E. H_2 absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system[J]. J Alloys Comp, 1995, 231: 513-517.
- [10] YAN Yi-gang, CHEN Yun-gui, WU Chao-ling, TAO Ming-da,

- LIANG Hao. A low-cost BCC alloy prepared from a FeV80 alloy with a high hydrogen storage capacity[J]. *J Power Sources*, 2007, 164: 799–802.
- [11] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998.
- PAN Jin-sheng, QUAN Jian-min, TIAN Min-bo. Foundation of materials science[M]. Beijing: Tinghua University Press, 1998.
- [12] NAKAMURA Y, OIKAWA K, KAMIYAMA T, AKIBA E. Crystal structure of two hydrides formed from a Ti-V-Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction—A NaCl structure and a GaF_2 structure[J]. *J Alloys Comp*, 2001, 316: 284–289.
- [13] RODRIGUEA C J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, 192(1/2): 55–69.
- [14] FUKAI Y. The metal-hydrogen system[M]. Germany: Springer-Verlag, 1993: 95.
- [15] CHALLET S, LATROCHE M, HEURTAUX F. Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{100-x}\text{M}_x$ alloys with $\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ($x=7, 14$ and 21)[J]. *J Alloys Comp*, 2007, 439: 294–301.

(编辑 李艳红)