

文章编号:1674-9669(2016)01-0020-04

DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2016.01.005

Ti/Cr 比对 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 储氢合金吸放氢性能的影响

罗林山, 周健, 文小强, 刘雯雯, 管建红

(赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000)

摘要:为研究不同 Ti/Cr 比对 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 储氢合金吸放氢性能的影响规律, 采用 FeV_{80} 中间合金制备了低成本储氢合金并系统研究了储氢合金的吸放氢性能及组织结构. PCT 及 XRD 实验结果表明:随着 Ti/Cr 比的降低(x 的增加), 合金的吸放氢量均呈现减小的趋势, 放氢平台压则不断增大, 所有的合金均由主相 BCC 及稀土氧化物 CeO_2 相组成, 主相 BCC 的晶格常数随着 Ti/Cr 比的降低而减小.

关键词:储氢合金; 吸放氢性能; 放氢平台; 晶格常数

中图分类号:TF125.24; TG146.45 **文献标志码:**A

Effect of Ti/Cr on hydrogen absorption/desorption properties of $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) hydrogen storage alloys

LUO Linshan, ZHOU Jian, WEN Xiaoqiang, LIU Wenwen, GUAN Jianhong

(Ganzhou Research Institute for Nonferrous Metallurgy, Ganzhou 341000, China)

Abstract: In order to study the law of Ti/Cr effects on absorption/desorption properties of $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) hydrogen storage alloys, low cost hydrogen storage alloys were prepared by FeV_{80} and their microstructures and hydrogen absorption/desorption properties were studied systematically. The experimental results show that hydrogen absorption/desorption capacity decreases with Ti/Cr ratio drop (x increase), but the hydrogen desorption plateau pressure of the alloys with lower Ti/Cr ratio increases. All the alloys are composed of BCC and CeO_2 phases, and lattice constant of BCC phases decrease as Ti/Cr ratio drops.

Keywords: hydrogen storage alloy; hydrogen absorption/desorption properties; hydrogen desorption plateau pressure; lattice parameter

随着环境污染的日益严重以及传统能源危机的产生, 世界上越来越多的国家开展了新型能源的研究开发工作, 氢能以其储量丰富、能量密度高等突出优点, 受到越来越多研究工作者的高度重视^[1]. 在所有的储氢方式中, 储氢材料储氢因其具有储氢体积密度较大以及安全高效等优点, 成为目前研究最为活跃的储氢

技术之一^[2]. 具有 BCC 结构的钒基固溶体储氢合金, 理论吸氢量达到 3.9 %, 且有良好的动力学性能, 因而受到了广泛的关注^[3-15], 是目前具有较大潜力实用化的储氢材料之一.

由于不同 Ti/Cr 比的相同体系储氢合金其晶格常数不同, 导致其吸放氢量的不同, 合金的吸放氢量

收稿日期: 2015-06-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”计划项目 (2007AA05Z114)

通信作者: 管建红 (1966-), 男, 高级工程师, 主要从事有色金属开采与冶炼方面的研究, E-mail: guanjh66@163.com.

在合适的晶格常数范围内具有较理想的吸放氢性能. Sung–Wook Cho 等^[16–17]研究发现,Ti/Cr 比对合金的结构和性能有显著的影响. 本文主要通过研究不同 Ti/Cr 比(VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x}(0≤x≤2.0)储氢合金的组织结构, 研究分析不同 Ti/Cr 比与吸放氢的内在规律,获得最佳吸放氢性能的 Ti/Cr 比.

1 实验部分

1.1 实验原料

FeV₈₀ 中间合金,海绵 Ti,Cr,稀土 Ce,原料纯度如表 1 所示.

表 1 原材料纯度/(质量分数,%)

Table 1 Purity of raw materials/(mass fraction,%)

元素名称	FeV ₈₀ 中间合金			Ti	Cr	Ce
	V	Fe	杂质			
含量	83.06	15.03	1.91	99.5	99.4	99.4

1.2 实验研究方法

为了提高(VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x}(0≤x≤2.0)合金的活化性能,在合金中加入了 3 at %的稀土 Ce. 合金采用氩气作为保护气体(氩气纯度:99.999 %)的 ZDH–5000 非自耗电弧炉熔炼制备. 在熔炼过程中合金试样经过 3 次翻转以使合金成分尽量均匀化. 合金的均匀化退火热处理在 ZM–40–16 型真空钼丝炉中进行,以使合金的成分更加均匀,热处理温度为 1 673 K,时间 30 min. 合金在空气中机械破碎至 1 mm 左右后称取 3.0 g 用于吸放氢性能测试.

室温 298 K 下,采用 Sieverts–type 装置测试储氢合金的吸放氢性能,合金在常温下抽真空 30 min 后无需活化即可快速吸放氢. 采用 DX–2000 型 X 射线衍射仪对放氢后的合金粉末进行物相检测,检测参数为管电压 35 kV,管电流 25 mA, Cu Kα(λ=0.154 05 nm)辐射,石墨单色器,测试过程中采用 3°/min 连续扫描,扫描角度 2θ 范围为 20°~90°. 采用上海蔡康光学仪器有限公司的 4XCE 型光学显微镜检测分析合金金相组织,块状样品经砂纸磨平和金相抛光后,进行表面侵蚀,腐蚀剂为:10 %HF+20 %HNO₃+70 %H₂O(体积百分数).

2 实验结果与分析

2.1 微观组织结构

图 1 所示为 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} (x=0, 0.5, 1, 1.5,

2)合金的 XRD 衍射图谱. 由图 1 可知,所有的合金均由主相 BCC 及稀土氧化物 CeO₂ 相组成. 如图 1 中右上角 BCC 相衍射峰放大图可知,随着 x 的增加,即 Ti/Cr 比的降低,合金主相 BCC 的衍射峰向高角度偏移,由布拉格方程可知,主相 BCC 的晶格常数随着衍射峰 2θ 角的增大而减小. 这与卫格定律^[18]的规律相一致,在固溶体合金中增加小原子半径元素的含量时(Cr 原子半径为 1.28 Å,Ti 原子半径为 1.47 Å),合金的晶格常数减小. 图 2 所示为不同 Ti/Cr 比合金晶格常数变化图谱,从图 2 可知,随着 x 的增加,即 Ti/Cr 比的降低,合金的晶格常数逐渐降低,这与图 1 测得合金的峰位角角度偏移规律一致.

图 3 所示为(VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x}(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)合金的金相组织图谱. 合金由黑色的稀土氧化物相和基体 BCC 相组成. 从图 3 中可以看出,黑色的稀土氧化物相呈颗粒状,随机弥散地分布在晶粒和晶界

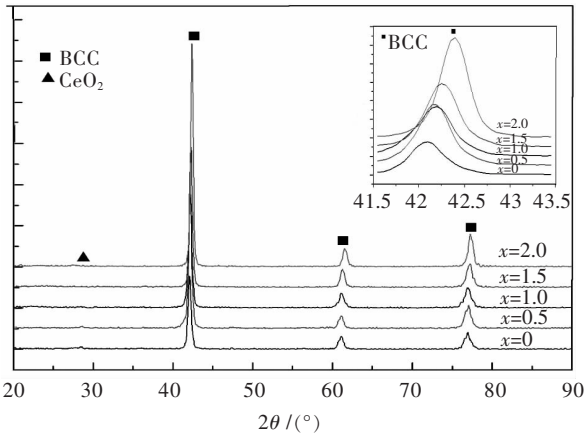


图 1 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x}(x=0, 0.5,1.0,1.5, 2.0)合金的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} (x=0, 0.5,1.0,1.5, 2.0) alloys

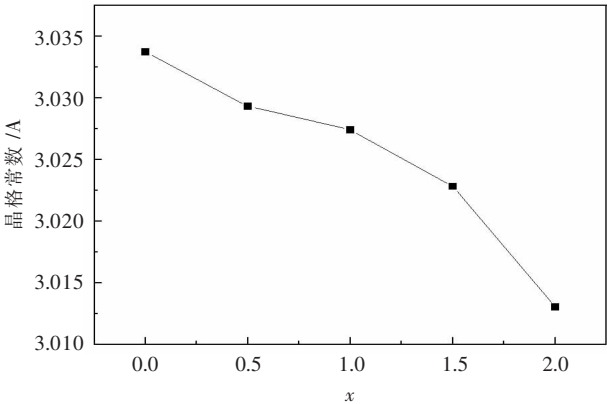


图 2 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x}(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)合金的晶格常数图谱

Fig. 2 Lattice parameter patterns of (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} (x=0, 0.5,1.0,1.5, 2.0) alloys

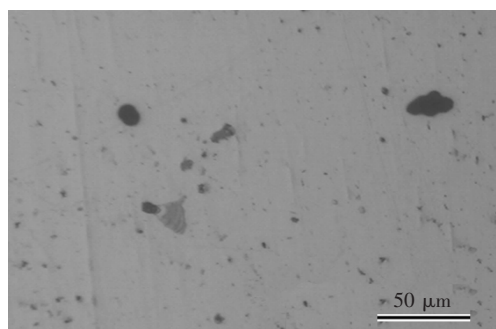
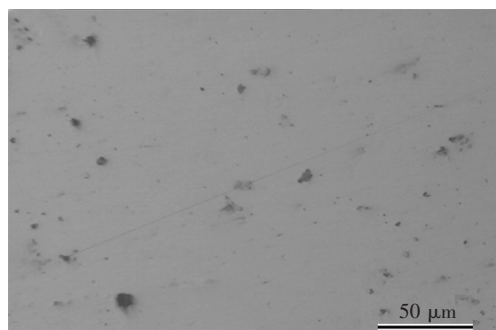
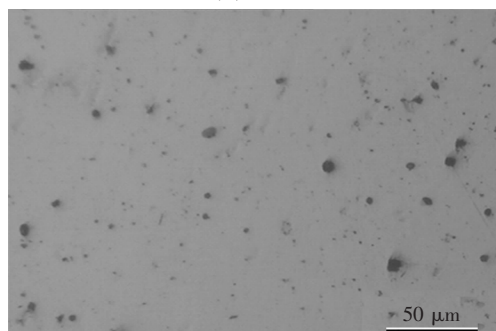
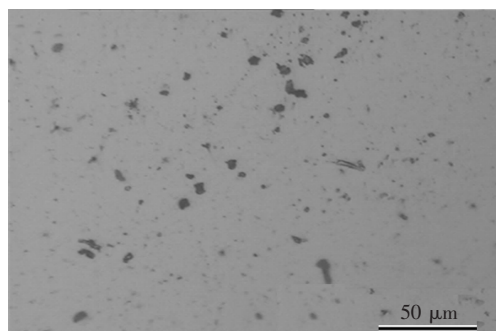
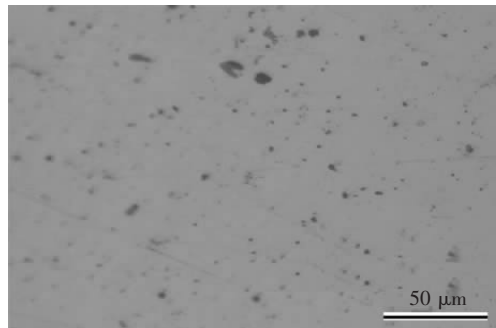
(a) $x=0$ (b) $x=0.5$ (c) $x=1.0$ (d) $x=1.5$ (e) $x=2.0$

图3 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x}合金的金相图谱
Fig. 3 Metallographs of (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} alloys

上,随着 Ti/Cr 比的降低,合金的组织没有明显改变,合金的相分布也较均匀.综合 XRD 物相分析和金相组织可知,Ti/Cr 比对 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} 合金的组织 and 形貌均没有明显影响.

2.2 吸放氢性能

图4所示为 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 合金放氢 PCT 曲线,由图4可知,随着 x 的增加,即 Ti/Cr 比的降低,合金的吸放氢量均随之减小,这主要是由于随着合金中 Ti/Cr 比的降低,合金主相 BCC 的晶格常数逐渐减小,从而使可容纳 H 原子的数量越来越少,使得合金的吸氢量随之减少.结合图5可知,合金的吸放氢量由 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0$) 时的吸氢量 3.51 wt%、放氢量 2.13 wt% 降至 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=2.0$) 时的吸氢量 2.82 wt%、放氢量 1.63 wt%.

图6为 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 合金放氢平台压的拟合曲线.拟合误差 $R^2=0.997\ 69$,拟合函数关系如下:

$$y=A_1 \times e^{x/t_1} + y_0$$

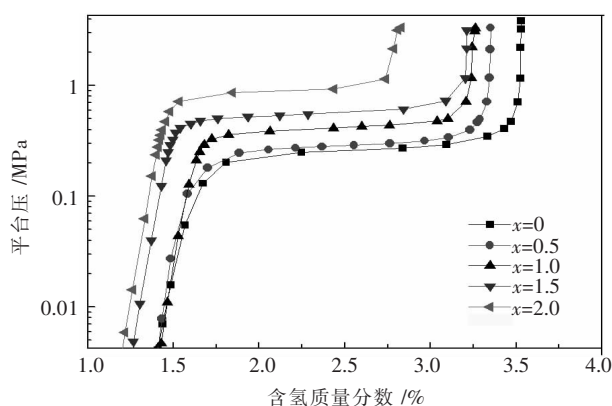


图4 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 合金的放氢 PCT 曲线

Fig. 4 PCT curves of (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) alloys

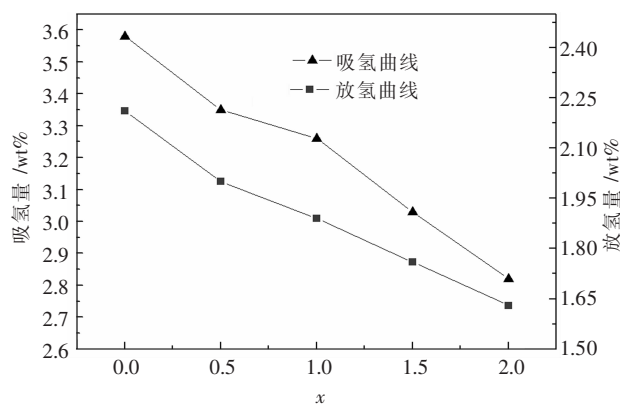


图5 (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2.0$) 合金放氢随 Ti/Cr 比变化曲线

Fig. 5 Changing curves of (VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2.0$) with variation of Ti/Cr ratio

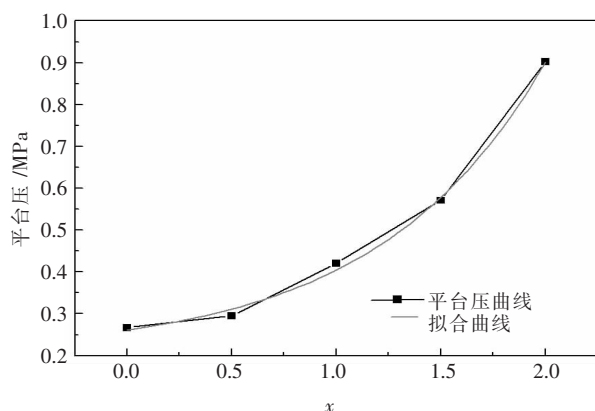


图 6 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 合金放氢平台拟合曲线

Fig.6 Hydrogen desorption plateau pressure fitting curves of $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) alloys

y 为合金放氢平台压, x 为合金 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的 x 值。

$$A_1=0.058\ 42; \quad y_0=0.202\ 66; \quad t_1=0.806\ 19$$

具体拟合函数如下:

$$y=0.058\ 42 \times e^{x/0.80619} + 0.202\ 66 \quad (1)$$

由式(1)可以估测不同 Ti/Cr 比时 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ 储氢合金的放氢平台压。

结合图 6 可知,随着 x 的增加,即 Ti/Cr 比的降低,合金的放氢平台压成指数增长,由 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0$) 时的 0.267 MPa 升高至 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=2.0$) 时的 0.902 MPa。平台压越高,合金的氢化物稳定性越小。

3 结 论

1) 随着 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2$) 合金中 Ti/Cr 比的降低,即 x 的增加,合金的组织结构没有明显变化,均由 BCC 相和少量稀土氧化物 CeO_2 相组成,但主相 BCC 的峰位角则是随着 Ti/Cr 比的降低而减小,即主相 BCC 的晶格常数随着 Ti/Cr 比的降低而减小。

2) 随着 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2$) 合金中 Ti/Cr 比的降低,合金的吸放氢量均随之降低,合金的吸放氢量在 $x=0$ 时达到最大,质量分数分别为 3.51 % 和 2.13 %。

3) 随着 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2$) 合金中 Ti/Cr 比的降低,合金的放氢平台压呈指数增长,平台压越高,合金的氢化物稳定性越小。

参考文献:

[1] 毛宗强. 氢能—我国未来的清洁能源[J]. 太阳能, 2005(3): 6-8.

- [2] 毛宗强, 刘志华. 中国氢能发展战略思考[J]. 电池, 2002, 32(3): 150-152.
- [3] SUWARNO S, SOLBERG J K, MAEHLEN J P, et al. The effects of rapid solidification on microstructure and hydrogen sorption properties of binary BCC Ti-V alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582: 540-546.
- [4] SHEN C C, LI H C. Passivation and reactivation of $\text{Ti}_{25}\text{V}_{35}\text{Cr}_{40}$ hydrides by cycling with impure hydrogen gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40: 3277-3282.
- [5] HANG Z M, XIAO X Z, TAN D Z, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{10}\text{V}_{84-x}\text{Fe}_6\text{Zr}_x$ ($x=1-8$) alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 3080-3086.
- [6] HANG Z M, CHEN L X, XIAO X Z, et al. The effect of Cr content on the structural and hydrogen storage characteristics of $\text{Ti}_{10}\text{V}_{80-x}\text{Fe}_6\text{Zr}_4\text{Cr}_x$ ($x=0-14$) alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493: 396-400.
- [7] LOTOTSKY M V, YARTYS V A, ZAVALIY I Y, Vanadium-based BCC alloys: Phase-structural characteristics and hydrogen sorption properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404/405/406: 421-426.
- [8] YAN Y G, CHEN Y G, ZHOU Z Z, et al. Hydrogen storage properties of V-Ti-Cr-Fe alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 454: 427-431.
- [9] HANG Z M, XIAO X Z, LI S Q, et al. Influence of heat treatment on the microstructure and hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{10}\text{V}_{77}\text{Cr}_6\text{Fe}_6\text{Zr}$ alloy[J]. Journal of Alloy sand Compounds, 2012, 529: 128-133.
- [10] SHEN C C, CHOU J C, LI H C, et al. Effect of interstitial boron and carbon on the hydrogenation properties of $\text{Ti}_{25}\text{V}_{35}\text{Cr}_{40}$ alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 11975-11980.
- [11] KURIHWA T, MARUYAMA T, KAMEGAWA A, et al. Effects of V content on hydrogen storage properties of V-Ti-Cr alloys with high desorption pressure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 9082-9087.
- [12] MATSUDA J, AKIBA A. Lattice defects in V-Ti BCC alloys before and after hydrogenation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 369-372.
- [13] DOLAN M D, MCLENNAN K G, SONG G, et al. The effect of Ti on hydrogen absorption and diffusivity in V-Ti-Al alloy membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446: 405-409.
- [14] ITOH H, ARASHIMA H, KUBO K, et al. Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti-Cr-V alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404/405/406: 417- 420.
- [15] SHIRASAKI K, TAMURA T, KURIHWA T, et al. Cyclic properties of protium absorption-desorption in Ti-Cr-V alloys[J]. Materials Transaction, 2002, 43: 1115-1119.
- [16] CHO S W, HAN C S, PARK C N. The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 288: 294-298.
- [17] CHO S W, PARK C N, YOO J H, et al. Hydrogen absorption-desorption characteristics of $\text{Ti}_{(0.22+x)}\text{Cr}_{(0.28+1.5x)}\text{V}_{(0.5-2.5x)}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 403: 262-266.
- [18] 张克立. 固体无机化学[M]. 北京: 北京化工出版社, 2005.