

V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 储氢合金的热力学研究

赵 铭, 宋西平, 裴 沛, 张沛龙

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 采用高纯 Zr、V、Ti、Ni 金属粉末为原料制备了 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金, 利用金相显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射仪对合金的显微组织结构进行分析, 测试了不同温度下合金的放氢 PCT 曲线, 并根据化学反应热力学公式对其热力学参数进行计算。研究发现: 该合金为两相结构, 主相为 V 基固溶体, 第二相为 Laves 相; 在室温和 353 K 时合金的放氢 PCT 曲线上有明显的压力平台, 最大放氢量分别为 3.11% 和 2.31% (质量分数)。热力学计算发现: V 基固溶体相为其主要吸放氢相, 对放氢 PCT 曲线上平台的形成有显著的影响; 合金放氢 PCT 曲线平台所对应的氢化物平衡反应温度为 358.4 K。

关键词: 储氢合金; PCT 曲线; 热力学

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0651-04

由于传统的 AB_5 、 AB_2 和 AB 型储氢材料的储氢量均低于 2% (质量分数, 下同), 限制了储氢材料的实际应用, 故高容量的储氢材料已成为研究重点。V 基固溶体储氢合金由于其较高的储氢能力和接近室温的吸放氢温度而备受关注^[1]。VH₂ 的理论储氢量高达 3.8%, 放电容量 1018 mA·h/g^[2]。但是此类合金的动力学和活化性能比较差, 限制了它们的实际应用。近来发现, 具有三维网状结构的 V 基固溶体储氢合金具有较好的动力学及活化性能^[3-5], 其中日本东北大学研制的 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 就是此类储氢合金。该合金主相为 BCC 相, 晶界相为 Laves 相, 在气相反应时易于活化, 通过均匀化热处理后吸氢量可以提高到 2.0%, 具有很大的实际应用潜力, 是目前研究的热点之一^[6]。但是关于温度对此合金储氢性能的影响以及合金中 V 基固溶体相和 Laves 相对合金吸放氢的作用研究得还不充分。因此本研究利用化学反应热力学公式计算该合金放氢反应过程中的标准焓变化量、标准熵变化量及标准吉布斯自由能变化量, 由此探讨合金的储氢性能与相结构的关系。

1 实验方法

纯度为 99.9% 以上的 Zr、V、Ti、Ni 金属粉末按化学式 77.8%V-7.4%Zr-7.4%Ti-7.4%Ni(at%) 的组成配比混合后, 在 0.04 MPa 纯氩气环境下反复熔炼 3 次以

保证其成分的均匀性, 然后在水冷铜坩埚中冷却, 得到铸态母样纽扣锭。将纽扣锭切成几部分, 分别用来做 PCT 曲线测试、金相和扫描电镜观察、XRD 分析。金相和扫描电镜试样为块样, 抛光后在成分为 4% 硝酸、3% 氢氟酸、93% H₂O 的侵蚀液中侵蚀后观察; 放氢 PCT 曲线 (压力-浓度等温线) 测试和 XRD 分析试样为粉末样, 用机械研磨法将其粒度研磨到 0.18 mm 以下进行测试。PCT 曲线测试在自制的 Sieverts 型设备上, 实验测试放氢温度分别为室温, 353, 433 和 673 K。

2 结果及分析

2.1 显微组织和相分析

V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金的金相照片和 SEM 照片分别如图 1 和图 2 所示。从图 1 中看出, 此合金为多

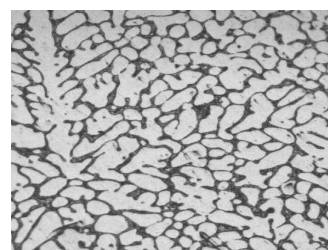


图 1 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金的金相照片 ×200
Fig.1 Optical micrograph for V-7.4Ti-7.4Zr-7.4Ni alloy

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2008-11-13

基金项目: 北京市自然科学基金 (2042015)

作者简介: 赵 铭, 女, 1982 年生, 硕士, 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62326511, E-mail: jane2006198@163.com

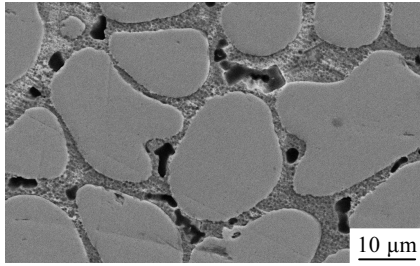


图 2 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金的 SEM 照片
Fig.2 SEM image for V-7.4Ti-7.4Zr-7.4Ni alloy

相结构。由图 2 知，合金有 2 个主要相：颜色较亮的主相，平均成分为 $V_{93}(TiNi)_7$ ；颜色较暗的第二相，平均成分为 $Zr_{32}V_{68}$ 。第二相包围主相并在主相周围形成三维网状结构。合金的 XRD 分析测试结果如图 3 所示。测试结果表明：吸氢前合金的主相为体心立方的 V 基固溶体，第二相为 Laves 相，主要为 ZrV_2 ；吸氢后合金的主相为 VH_2 ，第二相为 Laves 相，主要为 ZrV_2 。

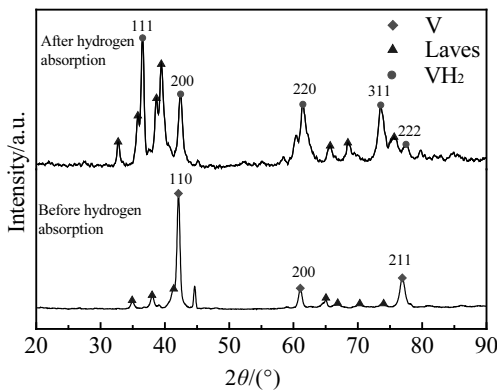


图 3 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金吸氢前后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns for V-7.4Ti-7.4Zr-7.4Ni alloy before and after hydrogen absorption

2.2 不同温度的放氢性能

图 4 是 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金在不同温度下的放氢曲线。图中曲线表明，当温度升高时，PCT 曲线移向图的左上方，即随温度升高，吸氢量下降，平衡压升高。当温度分别为室温，353，433，673 K 时，最大放氢量依次递减：从 3.11%、2.31%、1.72%，到 1.02%，表明最大放氢量随温度升高而减小。从图中还可以明显观察到，在室温和 353 K 下当氢压增加到一定数值时，PCT 曲线上出现了平坦的压力平台，表明此时合金中发生了氢化物分解反应。在 433 和 673 K 时，PCT 曲线随着氢压的变化而逐渐变化，没有明显的压力平台。

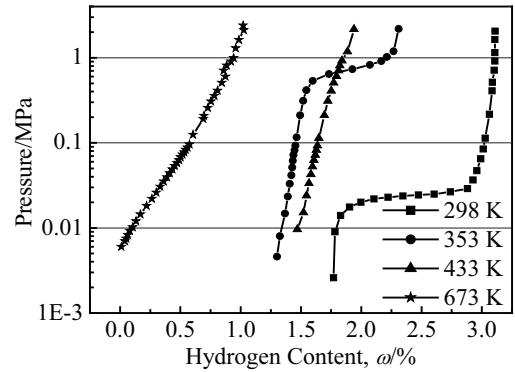


图 4 不同温度下 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4N 合金的放氢曲线
Fig.4 Hydrogen desorption curves at different temperatures for V-7.4Ti-7.4Zr-7.4Ni alloy

压力平台区越平，越容易形成氢化物；平台越长，放氢量越大；放氢温度与室温越接近，越易应用。因此对 V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni 合金来讲，实验温度在 353 K 以下时放氢 PCT 曲线上有明显的压力平台，具有实际应用价值。

2.3 放氢热力学计算

通过测试不同温度下合金放氢 PCT 曲线表明，温度对合金的储氢性能有很大的影响。从合金的显微组织结构和 XRD 分析可知，合金中存在两相。可以通过对该合金进行热力学计算来研究其储氢性能和相结构的关系，进一步判断哪一个相为主要吸放氢相。

2.3.1 V 基固溶体放氢过程热力学计算

V 主要有 2 种氢化物 VH 和 VH_2 。对于 VH 来说，其分解反应化学方程式为：



根据化学反应热力学公式：

$$K_p = \frac{\alpha_{VH}}{\alpha_V P_{H_2}^{1/2}} \quad (2)$$

式中： K_p 为化学反应的平衡常数； α 为物质的活度，若以纯物质 V、VH 为标准状态，则 α_{VH} 和 α_V 均为 1； P_{H_2} 为反应平衡时系统的氢压。

又根据化学反应标准吉布斯自由能计算公式：

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_p \quad (3)$$

式中： ΔG^θ 为化学反应的标准吉布斯自由能变化量； R 为气体常数； T 为热力学温度。

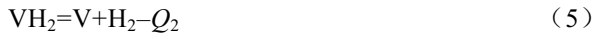
将式 (2) 代入式 (3) 得：

$$\Delta G_{VH}^\theta = -RT \ln \frac{\alpha_{VH}}{\alpha_V P_{H_2}^{1/2}} \quad (4)$$

据文献[2]，在室温 ($T=298$ K) 的条件下，式(1)的平衡氢压为 $P_{H_2} \approx 1 \times 10^{-3}$ Pa。由式(4)可估算出式(1)

的标准吉布斯自由能变化为 $\Delta G_{\text{VH}}^{\theta} \approx 22.8 \text{ kJ}$ 。说明式(1)的正反应平衡常数极大,即 VH 转化为 V 的放氢过程很难进行。

据文献[3],同样对 VH_2 进行上述计算可知, VH_2 室温下可吸放氢。对 VH_2 来说,其分解反应化学方程式为:



$$\text{反应平衡常数 } K_p = 1/P_{\text{H}_2} \quad (6)$$

将式(6)代入式(3)得:

$$\Delta G_{\text{VH}_2}^{\theta} = -RT \ln K_p = RT \ln P_{\text{H}_2} \quad (7)$$

又根据热力学基本方程:

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T\Delta S^{\theta} \quad (8)$$

式中: ΔH^{θ} 与 ΔS^{θ} 分别表示化学反应的标准焓变化量和标准熵变化量。

将式(7)代入式(8)得到:

$$\ln P_{\text{H}_2} = \frac{\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta}}{R} \quad (9)$$

式中: $\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta}$, $\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta}$ 分别是 VH_2 分解反应的标准焓变化量和标准熵变化量。

由式(9)可知,如果已知放氢反应达到平衡时系统的平台压力 P_{H_2} 和温度 T ,即可求出 VH_2 固溶体放氢反应的标准焓变化量和标准熵变化量。忽略式(9)中温度对 $\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta}$, $\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta}$ 的影响,由实验测得的放氢 PCT 曲线上两组压力平台的数据分别为 $T=298 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=0.0238 \text{ MPa}$; $T=353 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=0.7446 \text{ MPa}$ 。将该组数据代入式(9)中,计算得出 VH_2 放氢反应的 $\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta} = -54.84 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta} = -153.02 \text{ J/mol}$ 。

将计算的 $\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta}$ 和 $\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta}$ 的值代入式(8)中得:

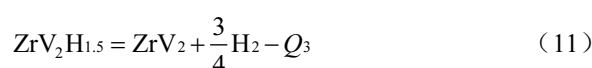
$$\Delta G_{\text{VH}_2}^{\theta} = -54840 + 153.02T \quad (10)$$

当 VH_2 的分解反应在标准状态下达到平衡时, $\Delta G_{\text{VH}_2}^{\theta} = 0$ 。由式(10)可求出其反应的平衡放氢温度 $T=358.4 \text{ K}$ 。由此可知,当合金的放氢温度在平衡温度以上即当 $T > 358.4 \text{ K}$ 时,由式(10)计算 $\Delta G_{\text{VH}_2}^{\theta} > 0$ 。说明此时 VH_2 的分解反应不能进行,在放氢 PCT 曲线上表现为不存在明显的压力平台;而当合金的放氢温度低于平衡放氢温度即 $T < 358.4 \text{ K}$ 时,由式(10)计算 $\Delta G_{\text{VH}_2}^{\theta} < 0$ 。说明此时合金可以进行 VH_2 的分解反应,在放氢 PCT 曲线上就表现为有明显的压力平台。计算结果与实验测得的合金的放氢 PCT 曲线一致。

2.3.2 Laves 相放氢热力学计算

若合金中主要吸放氢相为 Laves 相 ZrV_2 ,其热力学计算过程如下。

ZrV_2 的分解反应化学方程式为:



因为:

$$K_p = \frac{4}{3P_{\text{H}_2}} \quad (12)$$

将式(12)代入式(3)中得到:

$$\Delta G_{\text{ZrV}_2}^{\theta} = -RT \ln K_p = RT(-0.3 + \ln P_{\text{H}_2}) \quad (13)$$

将式(13)代入式(8)中得:

$$\ln P_{\text{H}_2} = \left(\frac{\Delta H_{\text{ZrV}_2}^{\theta}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{ZrV}_2}^{\theta}}{R} \right) + 0.3 \quad (14)$$

式中: $\Delta H_{\text{ZrV}_2}^{\theta}$, $\Delta S_{\text{ZrV}_2}^{\theta}$ 分别是 ZrV_2 分解反应的标准焓变化量和标准熵变化量。由式(14)可知,如果已知合金放氢反应达到平衡时系统的平台压力 P_{H_2} 和温度 T ,即可求出 Laves 相放氢反应的标准焓变化量和标准熵变化量。忽略式(14)温度对 $\Delta H_{\text{ZrV}_2}^{\theta}$, $\Delta S_{\text{ZrV}_2}^{\theta}$ 的影响,由实验测得的放氢 PCT 曲线上两组压力平台的数据为 $T=298 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=0.0238 \text{ MPa}$; $T=353 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=0.7446 \text{ MPa}$; 将该组数据代入式(14)中,计算得 $\Delta H_{\text{ZrV}_2}^{\theta} = -54.78 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{ZrV}_2}^{\theta} = -150.24 \text{ J/mol}$ 。

3 讨论

对合金的扫描电镜和 XRD 分析表明,该合金由 V 基固溶体相和 Laves 相组成。若合金主要吸放氢相为 Laves 相 ZrV_2 ,计算得 ZrV_2 放氢反应的 $\Delta H_{\text{ZrV}_2}^{\theta} = -54.78 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{ZrV}_2}^{\theta} = -150.24 \text{ J/mol}$,已知式(11)标准理论 $\Delta H_{\text{ZrV}_2}^{\theta} = -78 \text{ kJ/mol}$,实验计算的结果与标准数据相差较大。由此可知 Laves 相不是合金的主要吸放氢相。

若合金的主要吸放氢相为 V 基固溶体,计算得 VH_2 放氢的 $\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta} = -54.84 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta} = -153.02 \text{ J/mol}$,已知式(5)的标准理论的 $\Delta H_{\text{VH}_2}^{\theta} = -40.116 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{VH}_2}^{\theta} = -142.27 \text{ J/mol}$ 。实验计算结果与标准数据基本相符。由此可知: V-7.4Ti-7.4Zr-7.4Ni 合金的主要吸放氢相为 V 基固溶体相,其对放氢 PCT 曲线上平台的形成有显著的影响; Laves 相对合金压力平台的形成无明显作用,由于其包围在 V 基固溶体相周围使合金形成三维网状结构,为合金吸放氢提供了通道,所以其主要起催化作用,加速合金的放氢进程。

4 结论

1) V-7.4Ti-7.4Zr-7.4Ni 合金为两相结构,主相为 V 基固溶体相,第二相为 Laves 相 ZrV_2 。

2) 在室温和 353 K 时合金的最大储氢量分别为 3.11% 和 2.31% ,且放氢 PCT 曲线上平台区域平长。温度升高,压力平台变得不明显,合金的最大放氢量减少。

3) 由化学反应热力学公式计算得合金放氢反应的平衡温度为 358.4 K, 在此温度以下放氢, *PCT* 曲线上出现明显的压力平台; 在此温度以上放氢, *PCT* 曲线上不会出现明显的压力平台。

4) 热力学计算结果表明, 合金吸放氢相主要是 V 基固溶体, Laves 相不是主要吸放氢相。

参考文献 References

[1] Ono S, Nonura K, Ikeda Y. *Less-Common Met*[J], 1980, 72: 159

[2] Lei Yongquan(雷永泉). *Energy Materials*(能源材料)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 96

[3] Hu Zilong(胡子龙). *Hydrogen Storage Material*(贮氢材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 161

[4] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T *et al.* *Alloys Compounds*[J], 1995, 224: 162

[5] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T *et al.* *Alloys Compounds*[J], 1995, 226: 20

[6] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T *et al.* *Alloys Compounds*[J], 1996, 245, 59

Thermodynamics of V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni Hydrogen Storage Alloy

Zhao Ming, Song Xiping, Pei Pei, Zhang Peilong

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, V-7.4Zr-7.4Ti-7.4Ni alloy was prepared from high-pure Zr, V, Ti and Ni metal powders. The microstructure of alloy was investigated by using optical metallograph, scanning electron microscope (SEM) and XRD. The hydrogen desorbing *PCT* curves have been obtained at different temperatures. The thermodynamic parameters were calculated according to the chemical reaction equilibrium equations. It is found that the microstructure of alloy is consisted of two phases, a main phase of V based solid solution phase, and the second phase of Laves phase. The alloy has remarkable hydrogen storage properties at room temperature and 353 K, the maximum hydrogen desorbing capacities are 3.11 wt% and 2.31 wt%, respectively. From the thermodynamics study it is found that the V based solid solution phase is the primitive phase for desorbing the hydrogen and has great influence on the formation of wide flat pressure plateaus on the *PCT* curve; the equilibrium temperature of the hydrogen desorbing reaction was calculated to be 358.4 K.

Key words: hydrogen storage alloy; *PCT* curve; thermodynamics

Biography: Zhao Ming, Master, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62326511, E-mail: jane2006198@163.com