

V₄₀-Fe₈-Ti-Cr(Ti/Cr=0.95~1.20)合金的结构与吸放氢特性

童桂容, 陈云贵, 吴朝玲, 郑欣, 闫康平, 周晶晶

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 研究了V₄₀-Fe₈-Ti-Cr(Ti/Cr=0.95~1.20) 四元合金的结构及吸放氢性能。结果表明: 不同Ti/Cr比的合金均为bcc单相结构, 随着Ti/Cr比的降低, 合金的晶格常数降低, 平台压升高, 吸氢量降低, 放氢量先增加后降低; 当Ti/Cr为1时, 得到合金V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈在298 K下具有最大的放氢量2.4%(质量分数), 平台压为0.24 MPa。通过计算得到V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 分别为-39.6 kJ·mol⁻¹H和-140.3 J·mol⁻¹·K⁻¹, 在423 K下的放氢平台压力可达27.5 MPa。

关键词: 贮氢合金; V-Ti-Cr-Fe bcc合金; 吸放氢性能

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0816-05

氢能作为一种重要的清洁能源, 已受到越来越多人的关注。贮氢技术是氢能利用的关键技术之一, 是国际上最受关注的前沿课题。钒基贮氢合金是一种重要的贮氢合金, 它具有bcc结构, 理论吸氢量可达3.8%, 在室温下即可快速吸放氢^[1~4]。由于金属钒的价格十分昂贵, 为了利用廉价的钒铁中间合金作原料, Yan等^[5~9]开发了V-Ti-Cr-Fe四元合金, 具有较高的吸放氢容量, 如铸态的V₄₀Ti_{28.4}Cr_{23.6}Fe₈合金, 在298 K吸氢量可达3.8%, 放氢量达到2.30%, 但是平台压力较低, 只有0.08 MPa。

在氢能的利用中, 利用贮氢合金的PCT特性可实现增压的效果。当温度较低时(如室温下), 贮氢合金可在较低的压力下吸氢, 吸氢饱和后, 合金在较高的温度下(如373~423 K)放氢, 此时合金的放氢平台可达到一个很高的压力值, 从而实现增压。根据气固反应平衡方程^[10]:

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

可知, 合金的放氢平台压力随温度的变化由 ΔH 和 ΔS 决定, 钒基贮氢合金的 ΔS 为-140 J·mol⁻¹·K⁻¹左右^[1], 因而放氢平台压力由 ΔH 决定。在423 K下, 如果要求合金的平台压力超过20 MPa, 则合金的 ΔH 需要达到-40.6 kJ·mol⁻¹H, 与纯钒(-40.2 kJ·mol⁻¹H)接近, 此时合金在室温下(298 K)的平台压力为0.16 MPa。

本工作以V₄₀Ti_{28.4}Cr_{23.6}Fe₈为基础, 研究Ti/Cr比对

其吸放氢性能及结构的影响, 并希望通过降低Ti/Cr比提高室温下平台压力, 得到合适的 ΔH 值及较高的吸放氢容量。为了获得良好的放氢平台, 在1673 K下对合金进行热处理。

1 实验

制备合金使用的原料纯度分别为: V>99.95%, Ti>99.3%, Cr>99.0%, Fe>99.8%。按照设计合金成分中元素的摩尔比进行配样, 合金在氩气保护下采用电弧熔炼, 反复熔炼5遍。再在真空钼丝炉中进行热处理, 热处理工艺为: 1673 K下保温30 min, 随炉冷却。纽扣状试样直接在空气中破碎至1 mm左右, 每次称取3 g试样用于吸放氢性能测试。

合金按如下方法活化: 试样在673 K下使用机械泵抽真空1 h, 然后充氢3 MPa, 在673 K下保温20 min后, 缓慢冷却至室温, 合金充分吸氢后, 进行PCT测试。PCT曲线的测试采用Sieverts-type装置进行。实验中使用氢气的纯度为99.999%。

采用X射线衍射来分析合金的晶体结构, 测试条件: Cu靶K α 辐射, 粉末粒度74 μ m, 扫描速度0.03°/s。

2 结果与讨论

2.1 V₄₀-Fe₈-Ti-Cr(Ti/Cr=0.95~1.20)合金的结构与吸放氢性能

在298 K下, 合金的V₄₀-Fe₈-Ti-Cr(Ti/Cr=0.95~1.20)

收稿日期: 2008-05-30

基金项目: 国家863项目(2007AA05Z114)

作者简介: 童桂容, 女, 1983年生, 硕士生, 四川大学化工学院, 电话: 028-85466916, E-mail: guirong.t@163.com; 通讯作者: 陈云贵, 教授, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn

放氢 PCT 曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 随着 Ti/Cr 比的降低, 合金的平台压力逐渐升高。 $Ti/Cr=1.20$ 时, 合金的放氢平台压力为 0.11 MPa, 当 $Ti/Cr \leq 1.05$ 时, 合金在 298 K 下的放氢平台压可以超过 0.18 MPa, $Ti/Cr=0.95$ 时, 平台压力甚至达到 0.38 MPa。表明此时合金的 ΔH 均小于 $-40.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}$ (负号表示放热), 在 423 K 下的放氢平台压力高于 20 MPa。

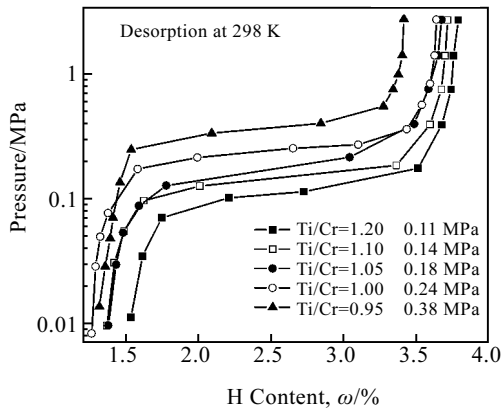


图 1 在 298 K 下 $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ 合金的放氢 PCT 曲线

Fig.1 PCT curves of $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ alloys at 298 K

随着 Ti/Cr 比的降低, 合金的吸氢量呈下降的趋势, $Ti/Cr=1.20$ 时, 吸氢量达到最大值 3.79%, 当 $Ti/Cr \geq 1.0$ 时, 合金的吸氢量均在 3.60% 以上, $Ti/Cr=0.95$ 时, 合金的吸氢量仅为 3.33%。合金的放氢量随 Ti/Cr 比的升高, 并未呈现单调的变化趋势, 它先增加而后降低, 在 $Ti/Cr=1.00$ 时达到最大值。 $Ti/Cr=1.20$ 时, 合金的放氢量为 2.26%, $Ti/Cr=1.0$ 时, 合金的放氢量达到最大值 2.40%, $Ti/Cr=0.95$ 时, 合金的放氢量降至 2.10%。另外, 从图 1 中还可以看出, 所有合金均有平坦的放氢平台区, 优于铸态的 $V_{40}Ti_{28.4}Cr_{23.6}Fe_8$ 合金^[9], 这是由于在 1673 K 下热处理能有效提高合金的成分均匀性。

图 2 为 $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ 合金的 XRD 图谱。可知, 所有合金均为单一的 bcc 结构, 没有出现第二相。随着 Ti/Cr 比的减小, 合金主峰的 2θ 值向高角度方向发生偏移, 表明合金的晶格常数呈减小的趋势。这是由于 Cr 的原子半径小于 Ti, 因而减少 Ti 的含量而增加 Cr 的含量引起合金的晶格常数减小。当 Ti/Cr 比从 1.20 降至 0.95 时, 晶格常数从 0.3034 减小到 0.3022 nm, $Ti/Cr=1.00$ 时, 晶格常数为 0.3030 nm。晶格常数的减小将会导致合金的放氢平台压力升高。

合金的吸放氢容量与晶格常数也有着密切的关系。Akiba 等^[11]对 V-Ti-Cr 合金进行研究表明, 晶格常数在 0.302~0.304 nm 时合金才具有较高的吸放氢容量。Yan 等^[8,9]认为, 在铸态的 V-Ti-Cr-Fe 合金中, 晶格常数大于 0.303 nm 时合金才会获得高的吸氢容量, 当晶格常数在 0.303~0.3050 nm 之间时, 合金才会获得高的放氢容量。当 $Ti/Cr \geq 1.00$ 时, 合金的晶格常数 ≥ 0.303 nm, 此时合金吸氢量均可以达到 3.60%, 而 $Ti/Cr=0.95$ 时, 晶格常数很小, 因而吸氢量仅为 3.33%。而晶格常数为 0.3030 nm($Ti/Cr=1.00$)时, 合金的放氢量达到最大值 2.40%。

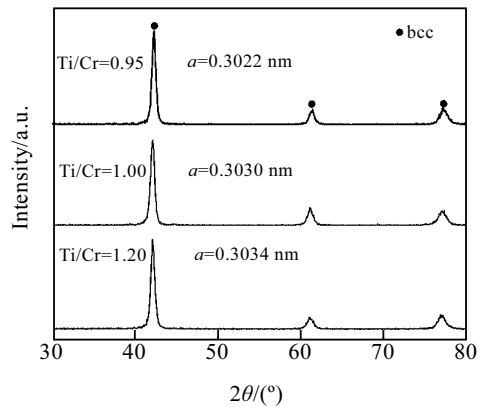


图 2 $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ alloys

表 1 列出了目前已报道的典型含 Fe 钒基贮氢合金的放氢性能。可见, 所开发出 $V_{40}Ti_{28.4}Cr_{23.6}Fe_8$ 合金放氢量均高于文献所报道的含 Fe 钒基贮氢合金, 且在室温下有较高的平台分解压。同时, 本合金具有 $V/Fe=5$ 时, 可利用廉价的 FeV80 合金作为原料。

表 1 文献报道的不同温度下 Fe 钒基贮氢合金的放氢性能

Table 1 Hydrogen desorption property of some Fe-containing V-based alloys in references

Alloys	Desorption capacity, $\omega/\%$	Plateau pressure /MPa	Reference
$V_{0.49}Ti_{0.435}Fe_{0.075}$	0.2(253 K)	<0.01(293 K)	[12]
$V_{0.68}Ti_{0.20}Fe_{0.12}$	1.5(303 K)	0.1(303 K)	[13]
$V_{25}Ti_{27.8}Cr_{0.22}Fe_5$	2.0(285 K)	0.2(285 K)	[14]
Ti-10Cr-18Mn-27V-5Fe	2.0(353 K)	0.43(353 K)	[15]
Ti-20Cr-12Mn-24V-5Fe	1.9(333 K)	0.1(333 K)	[16]
$V_{40}Ti_{28.4}Cr_{23.6}Fe_8$	2.4(298 K)	0.24(298 K)	In this paper

2.2 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金的吸放氢性能

图 3 为 Ti/Cr=1.00 的 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 在 278~333 K 下的放氢 PCT 曲线。可知，随着温度的升高，合金的放氢平台压升高，吸氢量降低，残余氢量减少。因此在使用时，如在低温下吸氢后，在较高温下放氢，合金将具有更高的放氢效率。在 278 和 333 K 下，合金的吸氢量分别为 3.94% 和 3.18%，放氢后的残余氢量分别为 1.58% 和 1.06%，因而在 278 K 吸氢后在 333 K 下放氢，合金的放氢量可超过 2.8%。

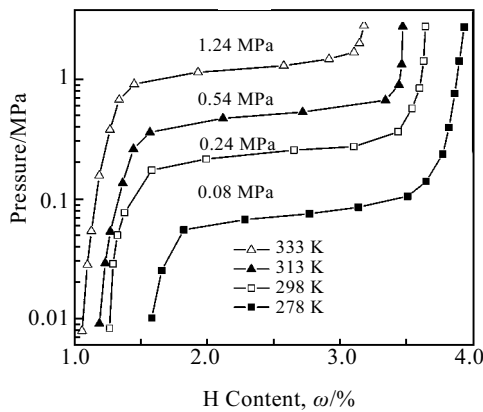


图 3 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金在不同温度下的 PCT 曲线
Fig.3 PCT curves of V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ alloy at different temperatures

将合金在温度的倒数(1000/T)与对应温度下的放氢平台压力绘制成图，得到如图 4 所示的 Van't hoff 曲线，并得到合金的温度与放氢平台压力的关系式(2)。可得，该合金的 ΔH 为 $-39.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}$ ， ΔS 为 $-140.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。通过式(2)可计算出在 423 K 下，合金的放氢平台压力达到 27.5 MPa，而要求放氢平台压达到 20 MPa 时，放氢温度为 411 K。由此可见，V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金满足在 423 K 下放氢平台压力达到 20 MPa 以上。

$$\ln P_{\text{H}_2} = \frac{-39.6 \times 10^3}{RT} + \frac{140.3}{R} \quad (2)$$

图 5 为 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金在吸放氢过程中不同阶段的 XRD 图谱。可知，合金在吸氢前是单一的 bcc 结构，晶格常数为 0.3030 nm；吸氢饱和后，转变为单一的 fcc 结构，晶格膨胀，晶格常数变为 0.4279 nm；部分放氢后，为 fcc 相与 bcc 相的混合结构；在 298 K 下完全放氢后，转变为单一的 bcc 相，晶格常数为 0.3122 nm，由于此时合金仍残留有大量的氢，因而晶格常数高于吸氢前的状态。可见，合金在吸放氢过程中的结构变化方式为：bcc→fcc→bcc。

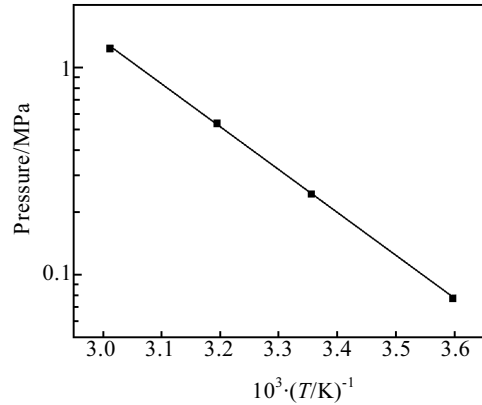


图 4 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金的 Van't hoff 曲线
Fig.4 The Van't hoff curve of V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ alloy

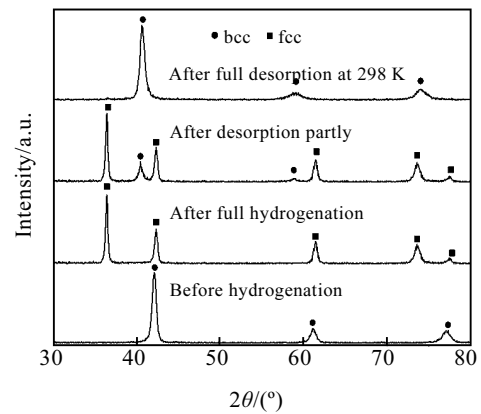


图 5 在吸放氢过程中 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ alloy during absorption and desorption process

2.3 用 FeV80 制备的 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金性能和结构

采用的 FeV80 合金由攀枝花钢铁集团提供，主要成分(质量分数，下同)为：83.6%V 和 14.5%Fe，另含有少量的杂质(主要是 1.15%Al 和 0.47%Si)。FeV80 中的 V/Fe 比(摩尔比)约为 6.3:1，略高于 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金中的 V/Fe 比(5:1)，因在采用 FeV80 合金制备样品时补充少量的 Fe 以满足合金中的钒铁比。

由 FeV80 所制备的合金放氢 PCT 如图 6 所示。可以看出，用 FeV80 取代合金中的纯钒后，合金的饱和吸氢量由 3.64% 减少为 3.34%，放氢量由 2.4% 降为 1.94%，而平台压由 0.244 MPa 升高至 0.446 MPa。XRD 结果(图 7)表明，该合金基本为 bcc 单相，合金的晶格常数为 0.3031 nm(与由纯金属制备的 V₄₀Ti₂₆Cr₂₆Fe₈ 合金接近)。合金吸放氢性能的恶化可能是由于 Al、Si 等杂质元素造成的。Al、Si 属于主族元素，其原子特

性与过渡族元素 V、Ti、Cr、Fe 有很大差异, 当在 V-Ti-Cr-Fe 固溶体合金中添加 Al 和 Si 时, 会引起晶格畸变, 导致合金的有效贮氢间隙变小, 因而虽然未引起晶格常数的明显变化, 但是合金的吸放氢容量明显降低, 平台压力显著升高。Yan 等^[17]也发现 $V_{30}Ti_{35}Cr_{25}Fe_{10}$ 合金在添加 Al 时, 合金依然为 bcc 单相结构, 但是晶格常数变大, 吸放氢容量明显降低, 平台压力明显升高。Lee 等^[18]也发现, Al 的添加会抑制 γ 相氢化物的产生, 将降低合金的吸放氢容量。通过调整成分, 适当增大合金的晶格常数, 可以降低 Al、Si 等杂质的影响, 得到高的吸放氢容量, 如 Yan 等^[6]采用 FeV80 合金制备的 $V_{30}Ti_{32}Cr_{32}Fe_6$ 合金, 晶格常数为 0.3033 nm, 在 298 K 下的吸放氢容量分别可以达到 3.76% 和 2.35%。

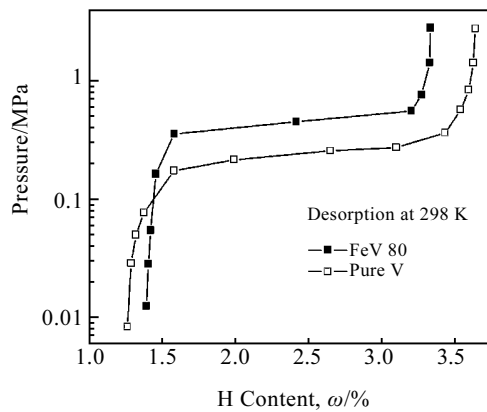


图6 由 FeV80 制备的 $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ 合金的放氢 PCT 曲线
Fig.6 PCT curves of $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ prepared by FeV80 master alloy

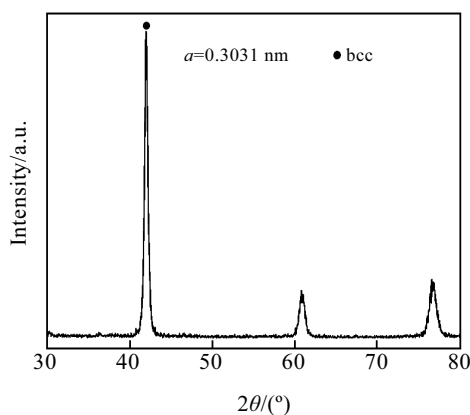


图7 由 FeV80 合金制备的 $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ 合金的 XRD 图谱
Fig.7 XRD pattern of $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ alloy prepared by FeV80 master alloy

3 结论

1) $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ 合金为单相 bcc 结构, 其晶格常数随着 Ti/Cr 比的降低而减小。

2) 随着 Ti/Cr 比的降低, 合金的平台压升高, 吸氢量降低, 放氢量先增加后降低; 当 Ti/Cr=1 时, 得到合金 $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ 在 298 K 下具有最大的放氢量 2.4%, 放氢平台压为 0.24 MPa。

3) $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ 的生成焓变 ΔH 和熵变 ΔS 分别为 $-39.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}$ 和 $-140.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 423 K 下的放氢平台压力可达 27.5 MPa。

参考文献 References

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. *Inorg Chem*[J], 1970, 9: 1678
- [2] Tamura T, Kazumi T, Kamegawa A *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2003, 356
- [3] Okada, M Kuriwa T, Kamegawa A. *Mater Sci Eng*[J], 2002, A329~331: 305
- [4] Okada M, Kuriwa T, Tamura T *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2002, (330~332): 511
- [5] Yan Yigang(严义刚), Chen Yungui (陈云贵), Liang Hao(梁浩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料科学与工程)[J], 2006, 35(5): 686
- [6] Yan Y G, Chen Y G, Wu C L *et al.* *J Power Sources*[J], 2007, 164: 799
- [7] Yan Y G, Yungui Chen, Hao Liang *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2007, 427: 110
- [8] Yan Y G, Chen Y G, Liang H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2008, 453: 428
- [9] Yan Y G, Chen Y G, Liang H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2008, 454: 427
- [10] Hu Zilong(胡子龙). *Hydrogen Storage Materials*(贮氢材料)[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2000: 51
- [11] Akiba E, Iba H. *Intermetallic* [J], 1998(6): 461
- [12] Nomur K, Akiba E. *J Alloy Compd*[J], 1995, 231: 513
- [13] Seo C Y, Kim J H, Lee P S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2003, 348: 252
- [14] Itoh H, Arashima H, Kubo K *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2002, (330~332): 287
- [15] Yu X B, Feng S L, Wu Z. *J Alloy Compd*[J], 2005, 393: 129
- [16] Yu X B, Wu Z, Xia B J *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2004, 84(160): 3199
- [17] Yan Y G, Chen Y G, Liang H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2006, 426: 253
- [18] Lee S M, Perng T P. *J Alloy Compd*[J], 1999, 291: 254

The Structures and Hydrogen Absorption-Desorption Properties of $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ Alloys

Tong Guirong, Chen Yungui, Wu Chaoling, Zheng Xin, Yan Kangping, Zhou Jingjing
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The structures and hydrogen absorption-desorption properties of $V_{40}Fe_8TiCr(Ti/Cr=0.95\sim 1.20)$ alloys were investigated. All the studied alloys are single-phase with bcc structure. With the decrease of Ti/Cr ratio, the lattice parameters decrease, plateau pressures increase, and hydrogen absorption capacities increase first, then decrease. The $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ alloy with a Ti/Cr ratio of 1.00 has the maximum hydrogen desorption capacity of 2.4% mass fraction with a plateau pressure of 0.24 MPa at 298 K. ΔH and ΔS of the $V_{40}Ti_{26}Cr_{26}Fe_8$ alloy are $-39.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}$ and $-140.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively, and its plateau pressure at 423 K is calculated to be 27.5 MPa.

Key words: hydrogen storage alloy; V-Ti-Cr-Fe bcc alloy; hydrogen absorption/desorption property

Biography: Tong Guirong, Candidate for Master, School of Chemistry Engineering, Sichuan University, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85466916, E-mail: guirong.t@163.com; Corresponding Author: Chen Yungui, Professor, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn