

Ti-V 基储氢合金及其氢化物的物相结构与组分优化设计

朱劲波^{a,b} 马立群^{a*} 梁 飞^b 苗迎春^a 王立民^{b*}

(^a南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009;

^b中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 Ti-V 基储氢合金在室温、常压下即可表现出良好的储氢特性,且质量储氢容量明显高于传统 AB₃ 型储氢合金,从而在氢气的精制和回收、运输和储存及热泵等方面有较早的应用。此外,在混合气体分离、核反应堆中处理氢的同位素、镍氢电池及燃料电池负极材料等方面也得到了广泛的研究与关注。基于目前 Ti-V 基储氢合金的研究现状,概述了该类合金的优势、限制性因素(包括成因)及改性手段。此外,为了进一步理解 Ti-V 基合金储氢机理、构建合金组分与储氢特性之间的对应关系,本工作重点围绕 Ti-V 基储氢合金及其氢化物的结构、组分优化设计展开综述,并对其未来研究方向做出展望。

关键词 Ti-V 基合金;储氢;物相结构;优化设计

中图分类号:O614 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2015)11-1221-10

DOI:10. 11944/j. issn. 1000-0518. 2015. 11. 150113

金属氢化物是目前化学储氢材料中研究最为广泛的材料类别之一,主要包含间隙金属氢化物以及轻质金属氢化物。其中,间隙金属氢化物可以分为 6 类:AB₅、AB₃、AB₂、AB、A₂B、Ti-V 基固溶体。“A”主要对应于可以生成稳定氢化物的金属元素,而“B”则对应于生成非稳定氢化物的过渡金属元素。该类材料的主要特点是有良好的储氢热力学特性,大都处在放氢焓变 $\Delta H = 20 \sim 50 \text{ kJ/mol H}_2^{[1]}$ 的可逆区间,具有良好的储氢可逆性。轻质金属氢化物则主要包含 MgH₂、AlH₃ 等,其中 MgH₂、AlH₃ 的放氢焓变 ΔH 分别为 66 ~ 75 kJ/mol H₂、5 ~ 8 kJ/mol H₂,前者相对稳定,而后者不稳定,且 AlH₃ 还有不可逆(难以再生)等问题。典型的金属氢化物及其储氢特性如表 1 所示^[2]。从表 1 可以发现,Ti-V 基固溶体储氢合金在室温、常压下即可表现出较佳的储氢特性。

表 1 典型金属氢化物特性^[2]
Table 1 Properties of typical metal hydrides^[2]

Alloys type	Hydrides	w (Desorption capacity)/%	Pressure, Temperature
AB ₅	LaNi ₅ H ₆	1.4	2 bar, 298 K
AB ₃	CaNi ₃ H _{4.4}	1.8	0.5 bar, 298 K
AB ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	3.0	10 ⁻⁸ bar, 323 K
AB	TiFeH _{1.8}	1.9	5 bar, 303 K
A ₂ B	Mg ₂ NiH ₄	3.6	1 bar, 555 K
Solid solution	Ti-V-H ₄	2.6	1 bar, 298 K
Lightweight	MgH ₂	7.6	1 bar, 573 K
Lightweight	α -AlH ₃	10.0	1 bar, 373 K

2015-03-24 收稿,2015-05-04 修回,2015-06-26 接受
江苏省科技支撑计划-工业部分(BE2012047)
通讯联系人:马立群,教授; Tel:025-83587243; Fax:025-83240205; E-mail:maliquan@njtech.edu.cn; 研究方向:储氢合金、非晶态合金和纳米金属
共同通讯联系人:王立民,研究员; Tel/Fax:0431-85262447; E-mail:lmwang@ciac.ac.cn; 研究方向:储氢材料,电池材料,功能复合材料

除此之外, Ti-V 基储氢合金还有着以下优点: 较高的体积储氢容量 (VH_2 的体积储氢容量为 0.16 g/cm^3 , 约为液态氢气的 2.25 倍^[3]), 理论上为 3.8% 左右, 质量储氢容量明显高于传统 AB_5 型储氢合金。还具有良好的动力学特性。Ti、V 元素能够以任意比例形成固溶体合金, 且与 H_2 不会发生歧化反应^[4]。鉴于 Ti-V 基储氢合金的上述优点, 其在氢气的精制和回收、运输和储存、热泵等方面有较早的应用。此外, 在混合气体分离^[5]、核反应堆中处理氢的同位素^[6]、镍氢电池及燃料电池负极材料^[7-8]、脱氢催化剂方面^[9-10] 也有得到了广泛的研究与关注。

1 Ti-V 基储氢合金的限制因素及改性方法

1.1 Ti-V 基储氢合金的限制因素及成因

尽管 Ti-V 基储氢合金存在着诸多优点, 但不足之处也较为明显: 通常 V 能够与 H 形成 3 种产物, 即, 固溶体、单氢化物 (VH)、双氢化物 (VH_2), 分别称为 α 、 β 和 γ 相, 从而在 PCT 曲线上通常会出现两个平台 (H 的固溶不产生平台), Papathanassopoulos 和 Wenzl^[11] 报道, 其中的高压平台在 263 K 下为 10^5 Pa , 低压平台在 353 K 下仅为 10^{-1} Pa , 这意味着低压平台在自然环境条件下难以得到有效利用。Ti-V 基固溶体 (体心立方) 也通常有两个差异较大的压力平台, 导致其可逆储氢量一般不超过 3.0%^[12], 达不到美国能源部提出的车载储氢要求^[13]。因此, 提升 Ti-V 基固溶体合金的储氢容量主要在于如何解决对稳定的单氢化物 (低压平台) 的利用。除此之外, Ti-V 基储氢合金还存在一些其它限制因素。例如: 1) 活化性能欠佳, 一般需要高温处理或数次吸放氢循环后才可达到最大吸氢量。Ti-V 基储氢合金的活化性能的影响因素主要为^[14]: A. 表层氧化膜 (高温处理或多次吸放氢后可以去除); B. 合金物相结构 (含有少量 Laves 相的 Ti-V 基合金一般具有较好的活化特性)。2) 吸放氢平台的倾斜度较大。Ti-V 基储氢合金吸放氢平台倾斜度的影响因素为: A. 组分的均匀性^[15], 非均匀的组分会造成 H 原子所在间隙位置临近的元素种类的变化, 从而造成间隙结合能的变化 (广泛分布), 进而表现为平台压力的广泛分布; B. 晶格应力^[16], 其数值越大平台倾斜度越大。3) 吸放氢平台迟滞效应明显。Ti-V 基储氢合金吸放氢平台迟滞效应的影响因素为: A. 位错等晶格缺陷, 由于 BCC 结构的高度对称, 在氢化、脱氢过程中 (同一循环), 晶体的形变容易导致位错的产生, 从而造成吸氢、放氢的压力平台产生差异^[17]; B. 晶胞中的 a 轴在 β 相与 γ 相的相互转变过程中的收缩或膨胀程度^[18]。4) 循环稳定性有待进一步提高。Ti-V 基储氢合金循环性能的影响因素较多, Towata 等^[19-20] 曾报道, 其影响因素包括晶体结构转变的可逆性、颗粒尺寸粉化程度、受杂质污染程度。此外, 位错的增加也是影响循环稳定性的因素之一, 循环过程中位错的不断增加导致了结构的无序性和间隙位置陷能的增加 (陷能增加使得氢化物不稳定, 甚至无法形成氢化物), 从而随着循环的进行, 容量出现明显衰减^[17]; Aoki 等^[21] 曾报道晶格应力及晶粒尺寸随循环次数的增加而产生的变化也是容量衰减的原因; Wan 等^[22] 曾报道, $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.46}\text{V}_{0.22})_{96}\text{Mn}_4$ 合金随着循环进行, BCC 晶胞体积不断减小, Ti、V、Cr 不断被氧化, 且 Ti 在合金表面出现偏析, 因而循环容量呈现逐渐减小的趋势。Itoh 等^[23] 曾报道 $\text{Ti}_{24}\text{Cr}_{36}\text{V}_{40}$ 合金中第二相 (高度扭曲) 的不断增加是储氢容量下降的主要原因, 通常情况下, 氢化产生的晶格应力使得金属原子移动, 从而诱导第二相的产生。

1.2 Ti-V 基储氢合金的改性方法概述

针对 Ti-V 基储氢合金存在的上述限制因素, 科研工作者采用了多种技术手段来改善其吸放氢特性, 通常的方法可以概括为: 1) 组分优化设计: 如热力学设计^[24]、晶格参数设计^[25]、电子原子比^[26]等。该部分将在本文第 3 节重点讨论, 在此不做阐述。2) 元素的添加及替代, 通常能够改变物相组成、晶格参数, 对合金的储氢特性产生影响。Yukawa 等^[27] 曾报道, 对于 V-M 体系 (M 表示过渡金属元素), M 的添加会显著影响金属氢化物 (β 、 γ 相) 的稳定性, 且在同一周期中 γ 相的稳定性均呈现出随着 M 原子序数的增加而先降后升的趋势。3) 制备工艺, 如熔炼 (电弧炉熔炼、感应炉熔炼、浮区熔炼^[28]等)、球磨^[29]、自蔓延高温合成^[30], 通常会改变合金组分的均匀性, 进而对储氢特性产生影响。Itoh 等^[23] 曾报道, 经过浮区熔炼的 Ti-V-Cr 合金的组分更为均一, BCC 结构更为稳定, 氢化应力也相应减小, 从而抑制

了第二相的产生,循环性能得到改善。4) 后续工艺,如热处理^[16](退火、淬火)、甩带^[31-32]、复合材料(如与碳纳米管^[33]、AB₅合金^[34]、MgH₂^[9]、LiBH₄^[10]等复合)。热处理、甩带通常能够改变合金物相结构、组织均匀性,复合材料的目的在于产生共催化效应。Okada 等^[35]曾报道,铸态 Ti-10V-55.4Cr 合金含 BCC 相和 Laves 相,但在 1573、1673 K 保温 1 min 淬火后,BCC 相占据主导。V 含量更低的 Ti-*x*V-(62.5-*x*)Cr(*x*=5%~7.5%(摩尔分数))合金,在 1673 K 下保温 1 h 淬火后也转变为 bcc 单相,在 313 K 下的有效储氢容量高达 2.8%(质量分数)。

2 Ti-V 基储氢合金及其氢化物的物相与结构

2.1 Ti-V 基储氢合金的物相与结构

Ti-V 基储氢合金的物相通常为体心立方结构的 V 基固溶体相(BCC 相),但组成元素的添加、配比的改变,以及制备工艺的变化均可能造成其它物相的产生,如^[32,36]: α -Ti 相(六方结构),氧化物杂相(如 TiO₂,VO_{2.5}),以及 Laves 相。Laves 相的晶体结构通常有 3 种类型^[37]:C14-Laves(MgZn₂型六方结构)、C15-Laves(MgCu₂型立方结构)和 C36-Laves(MgNi₂型双六方结构)。在 Ti-V 基合金中较常出现的是 C14-Laves 相^[38]及 C15-laves 相^[39]。如:Ti-V-Cr 合金含 Cr 量较大时,较易形成 C14-Laves 或 C15-laves 型 TiCr₂相,前者为低温相,而后者为高温相。一般快冷、退火处理更有利于 C15-laves 相的形成^[37]。

由于 α -Ti 相的氢化物生成焓绝对值较大,亦即热力学上十分稳定,不利于氢气的脱出^[32,39],因此在设计物相的时候要极力避免;而 Laves 相则表现出良好的动力学性能,少量的 Laves 相有利于改善 Ti-V 基储氢合金的活化特性。Akiba 等^[40]在研究 AB₂合金时,提出“Laves 相关的 BCC 相”,并认为 Laves 相能够改善氢化动力学性能,所产生的界面能够作为高速扩散通道加速氢原子在合金内的扩散,从而改善反应速率及活化性能。此后,科研工作者先后验证或完善了上述结论^[41-42]:相对 BCC 相更脆的 Laves 相的引入,使得氢化过程中合金很容易发生破裂,并在 Laves 相或两相边界产生新的表面,氢原子更容易从新鲜表面进入合金内部,且氢化所产生的晶格膨胀进一步引起破碎并产生新鲜表面,进而使得这类合金更加容易活化。

Iba 等^[38]制备并研究了 TiMnV(原子比为 1:1:1)合金及其组成相(BCC 相及 C14-Laves 相),发现 TiMnV 合金氢化物的放氢量为其组成相放氢量的线性加和,即, $X_{\text{TiMnV}} = K_1 \cdot X_{\text{BCC}} + K_2 \cdot X_{\text{Laves}}$ (其中, X 表示氢化物放氢量, K 表示物相百分含量),且 BCC 相的放氢平台较 Laves 相更为明显。严义刚等^[43]在研究(V₃₀Ti₃₅Cr₂₅Fe₁₀)_{97.5}Si_{2.5}合金时同样发现了上述规律。可见,尽管 Laves 相能够改善 Ti-V 基储氢合金的活化性能,但对合金储氢容量的提升并无积极影响。

2.2 Ti-V 基储氢合金物相设计概述

从以上讨论中可以发现,物相的合理设计在 Ti-V 基储氢合金中尤为重要,其主要目的是避免产生储氢特性较差的物相(α -Ti 相)并合理控制 Laves 相的含量。在物相设计时则需要参考组成元素的二元或三元的相图。对于二元 Ti-V 合金,Ti、V 能够在较大温度范围无限固溶,即容易形成体心立方结构的(β Ti-V)固溶体相;对于三元 Ti-V-M(以 M=Cr,Mn,Fe 为例)合金,V 均能够与 M 在较大温度区间内无限固溶,但 Ti 与 M 则通常难以无限固溶(Ti 与 Cr 可在较小的温度区间无限固溶)。从而,合金中过量的 M 容易导致形成 Ti-M 金属间化合物,正如上面提及的 TiMnV 合金(Mn 的摩尔分数高达 33.3%),其存在大量 Laves 相(金属间化合物)^[38];对于四元 Ti-V-M₁-M₂合金(M₁、M₂代表不同的金属元素),则需要参考 4 个三元相图进行组分设计,如 Cho S 等^[44]报道的对于 Ti-Zr-Cr-V 的物相设计。

2.3 Ti-V 基储氢合金吸放氢结构转变

Suwarno 等^[45]研究了 Ti_{1-x}V_xH₂(*x*=0.1,0.2,0.3)放氢过程中物相转变(非平衡态),发现其主要路径为: γ (FCC)→ δ (BCT)→ β (BCC)→ β_{alloy} (BCC),其中 FCC、BCT、BCC 分别表示面心立方、体心四方、体心立方结构。如图 1 所示,当 *x*=0.2 时,在 390~500 °C 区间内 γ → δ 与 δ → β 转变同步发生,其中 δ 存在的区间为 320~500 °C, β 从 390 °C 开始产生。当 *x*=0.1 时则直接发生 γ → β 转变。此外,还发现有效

活化能与组分和反应路径有关:当 $\gamma \rightarrow \delta$ 时,所有合金组分的活化能均约为 21 kJ/mol ($x = 0.1$ 时除外),且当 $\delta \rightarrow \beta$ 时,活化能分别为 79 kJ/mol ($x = 0.2$) 和 60 kJ/mol ($x = 0.3$),即, V 容量的增加有利于降低该转变过程的活化能。 $x = 0.1$ 时, $\gamma \rightarrow \beta$ 的活化能约为 112 kJ/mol。

Tamura 等^[18]报道了 Ti-Cr- x V (Ti:Cr = 2:3; $x = 20 \sim 80$) 氢化物的放氢结构转变(平衡态),当 V 摩尔分数小于 70% 时, β 相(单氢化物)为 BCC 结构,而 V 摩尔分数大于 70% 时, β 相为 BCT 结构。Nakamura Y^[46-47] 和 Akiba E^[48] 对 $\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ 合金体系的吸氢结构转变做了大量研究,发现在 298 K 下, $\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ 合金具有两个吸氢平台,平台压力分别为 0.01 和 1 MPa,初始合金为 BCC 结构,而氢含量小于 0.5 H/M、在 0.8 ~ 1.0 H/M 区间以及吸氢饱和后的结构分别为 BCC、伪 FCC(伪 FCC 结构可以认为是 BCT 结构)以及 FCC 结构,结构转变如图 2 所示^[49]。在 0.01 MPa 平台区域, BCC 和 BCT 共存;在 1 MPa 平台区域, BCT 和 FCC 共存。其中,伪 FCC 结构的 c' 相对 a' 轴短 5% ~ 9%, $c' = c_{\text{BCT}}$, $a' = \sqrt{2}a_{\text{BCT}}$ 。

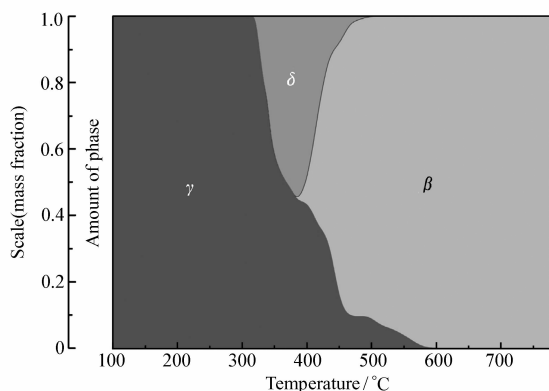


图 1 $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{H}_x$ 的物相组成转变(通过 Rietveld 精修后的粉末衍射数据计算得到)^[45]

Fig. 1 Evolution of phase composition calculated from powder diffraction data of $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{H}_x$ by Rietveld refinement method^[45]

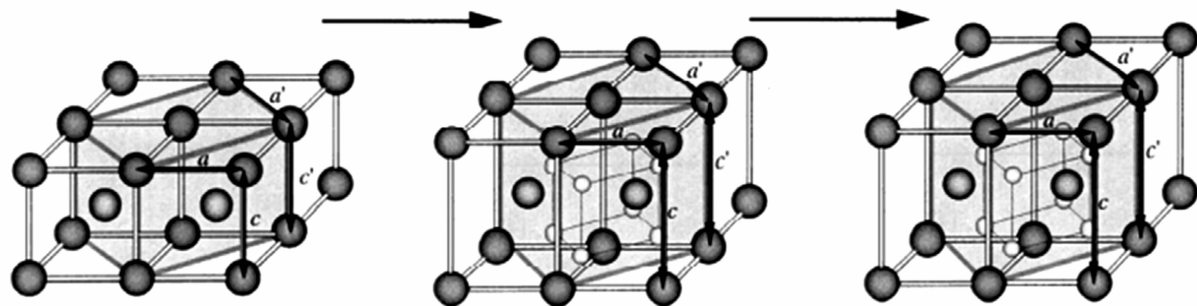


图 2 BCC $\rightarrow$ BCT $\rightarrow$ FCC 转变示意图(黑点为金属原子,白点为氢原子占位)^[49]

Fig. 2 Transformation of BCC $\rightarrow$ BCT $\rightarrow$ FCC (the black dot: metal, the white dot: H)^[49]

此外,除了上述典型的吸放氢结构转变外,科研工作者还发现了吸放氢循环过程中会产生其它氢化物相。Lin 等^[50]报道了 Ti-V-Cr 合金吸氢质量分数在 1.5 时出现 FCC 结构的 $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ 相,而当吸氢质量分数达 3.55% 则会产生 TiH_2 相。Wang 等^[51]报道了随着循环次数的增加, Ti-V-Cr 体系的氢化物会产生 $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ 和 TiH_2 相。Shashikala 等^[52]报道了 Ti-Cr-V 合金体系首次吸氢饱和结构为 FCC 单相,但在第二次饱和吸氢后则产生了 TiH_2 相,认为可能与随着循环的进行 α -Ti 的析出有关。

3 Ti-V 基储氢合金的优化设计

优化设计相关工作内容主要目的在于构建合金组分与参数(热力学参数、晶格参数、电子原子比)、参数与储氢特性之间对应的关系,最终得到组分与储氢特性之间的对应关系。其意义在于,在实验开展之前,即可通过对合金组分的相关计算预判储氢性能,从而引导对合金组分的不断修正,并将最终得到的优化合金组分进行实验验证,从而大大提高了科研效率、针对性以及可靠性等。但是,由于计算模型自身存在的缺陷,在合金组分构建的过程中往往会忽略一些因素,因而不可避免的会与实验值产生偏差。因此,计算与实验是相互补充的关系:计算指导实验、实验引导计算模型的修正。

3.1 热力学优化设计

由于金属氢化物的稳定性与其生成焓密切相关,氢化物热力学上越稳定,其生成焓绝对值越大,脱氢所需要的温度越高;反之,氢化物热力学上越不稳定,其生成焓绝对值越小,吸氢所需要的压力越大。从而可通过组分的设计将氢化物的生成焓控制在合理范围^[53]。

A. 组分与热力学参数的对应关系

尽管可以通过实验的方法得到储氢合金在不同温度下的平台压力,并结合凡特霍夫方程计算出氢化物的生成焓,但储氢合金中元素之间结合的可能性很多,使得通过实验逐一得出生成焓的效率很低。为此,通过构建合理的模型(理论)来估算生成焓变得尤为重要。Andreasen 等^[24]介绍了估算二元和三元金属氢化物生成焓的 5 种方法,即 Born-Haber 循环法、Miedema 模型、有效介质理论、可逆稳定性法则和密度泛函理论(DFT)。将部分计算值与实验值比较后发现,DFT 法最为准确。表 2 中列举了一些常见的二元(H 包括在内)氢化物的生成焓(ΔH_f),并给出了 Born-Haber 循环法、DFT 法、实验(Exp.)所得到的生成焓数据。对比表中数据可以得出计算结果与实验数据对应的很好,尤其是 DFT 法更接近实验值,这样在设计合金组分时,可以事先通过 DFT 法快速估算多元合金氢化物的生成焓。此外,对于要求不高的估算,也可以利用现有的二元和三元氢化物生成焓进行线性加和估算。

表 2 常见二元氢化物的生成焓(ΔH_f , kJ/mol H₂)^[24]
Table 2 Enthalpy of formation of the common binary hydrides(ΔH_f , kJ/mol H₂)^[24]

Element	Hydrides	ΔH_f (Born-Haber)	ΔH_f (DFT)	ΔH_f (Exp.)
Ba	BaH ₂	- 118	- 72	- 86
Ca	CaH ₂	- 144	- 86	- 94
K	KH	- 61	- 41	- 57. 7
Li	LiH	- 96	- 87	- 116
La	LaH ₂ , LaH ₃	10, -	- 95, - 78	- 104, - 82. 5
Mg	MgH ₂	- 104	- 32	- 37
Na	NaH	- 60	- 43	- 56. 5
Ni	Ni _x	-	- 7. 5	- 4. 5
Pd	Pd _x	-	- 18	- 20
Sc	ScH ₂ , ScH ₃	- , - 237	- 100, -	- 100. 5, -
Sr	SrH ₂	- 119	- 84	- 88
Ti	TiH ₂	- 72	- 76	- 68
V	VH, V ₂ H, VH ₂	122, -, -	-, - 42, - 33	-, - 40. 6, - 16

B. 热力学参数与储氢特性的对应关系

此处的储氢特性具体是指储氢的实际应用要求,并以美国能源部制定的关于车载燃料电池操作的温度、压力范围为例^[13]。在操作条件确定后,即可根据凡特霍夫方程计算出满足操作条件的脱氢过程焓变(可认为是生成焓的相反数)范围。脱氢过程凡特霍夫方程为:

$$\ln (p_{H_2}/p^0) = - \Delta H^0/(RT) + \Delta S^0/R$$

式中, ΔH^0 和 ΔS^0 分别表示标准焓变和标准熵变, p_{H_2} 表示操作氢气压力(平衡压), p^0 表示标准大气压, T 为操作温度, R 为气体常数。将 ΔS^0 设定在合理的范围内(最大值 145 J/(mol·K),最小值 96. 7145 J/(mol·K)),并设定操作温度为 353 K,压力范围为 0. 3 ~ 35 MPa,则可根据平衡压与脱氢焓变之间的关系,得到脱氢焓变的范围为 17 ~ 48 kJ/mol H₂,可近似为 20 ~ 50 kJ/mol H₂^[1]。事实上,更进一步优化的生成焓区间为 20 ~ 30 kJ/mol H₂,因为焓变越小,脱氢过程所需温度越低,吸氢过程放热越少(亦即对热能管理要求越小),从而有利于获得更高的储能效率。

梳理上述关系后可以发现:通过对合金组分的计算可以得到生成焓,进而可通过调整组分将生成焓控制在实际应用范围 20 ~ 50 kJ/mol H₂区间(优化的生成焓参数区间,该区间随着应用要求的变化而改变)。

梳理上述关系后可以发现:通过对合金组分的计算可以得到晶格参数,进而可以通过调整合金组分,将晶格参数控制在 0.302 ~ 0.304 nm 范围(优化的晶格参数),这将有利于获得较高的有效储氢量。

3.3 电子原子比优化设计

电子原子比(e/a)是指外围电子数与原子数的比值,如 Fe 的外围电子是 $3d^64s^2$,则其 $e/a = 8$ 。在合金中 e/a 值等于各元素所占原子百分比 * 外围电子的加和。显然, e/a 关系到合金的电负性,亦即影响合金与氢之间的亲和力,从而进一步影响储氢特性。一般情况下, e/a 值较大意味着电负性较大,亦即不利于合金与氢的结合(H 具有较大电负性,且金属元素与 H 的电负性相差越大,二者越容易结合),而 e/a 值较小则意味着合金电负性较小,从而不利于 H 的脱出。因此,通过组分的设计将 e/a 控制在适当范围对获得有效储氢量尤为重要。

Lynch 等^[26]曾报道 Ti-V 基 BCC 合金的最大吸氢容量取决于 e/a :当 $e/a \leq 5.1$ 时,双氢化物(H/M ~ 2)较易形成,而当 $e/a > 5.2$ 时,双氢化物的形成受到抑制;对于 $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{1-x}Fe_x$ 合金而言,当 x 从 0.075 增加到 0.1 时, e/a 从 5.13 增加到 5.21,最大吸氢量急剧减小。Hang 等^[56]报道了 $Ti_{10}V_{80-x}Fe_6Zr_4Cr_x$ ($x = 0, 6, 10, 14$) 合金体系的储氢特性,发现随着 Cr 含量的增加, e/a 逐渐增大,吸氢量逐渐减小($x \geq 10$ 时,减小显著)。Cho S W^[57]报道了 Fe 添加对 $Ti_{0.16}Zr_{0.05}Cr_{0.22}V_{0.57}$ 储氢的影响,当 Fe 的含量从 3 增加到 5% 时,合金的最大吸氢量明显减小,这一结果主要与以下因素有关:BCC 相晶格参数的减小,Fe 含量为 5% 的合金电子原子比(e/a)超过了 5.1(为 5.16)。综上所述,可以认为 $e/a = 5.1$ 是 Ti-V 基储氢合金的优化的 e/a 参数。因此,通过对合金组分的计算可以得到储氢合金的电子原子比,进而可以通过调整组分将电子原子比控制在 5.1(优化的 e/a 参数)附近,这将有利于获得较高的储氢容量。

4 展 望

在储氢合金组分优化设计时,仅通过上述设计方法中的一种未必能够得到综合储氢特性较佳的 Ti-V 基合金,这主要是因为其中的各种设计方法都具有一定的局限性:热力学设计强调的是实际应用中操作的可行性,但没有考虑到有效储氢量;晶格参数设计则更多的是从几何学的角度考虑 H 原子进入与脱出晶格的难易程度;电子原子比设计更关心的是金属原子与 H 之间的亲和力。因此,若要得到综合储氢特性良好的 Ti-V 基合金,则需要在组分设计时综合考虑上述 3 种方法,并进行协调设计,最大程度上使合金组分能够尽量满足上述设计方法中的优化参数要求。此外,还有必要进一步完善氢化物生成焓的计算方法,从而实现更为精确的估算;进一步研究优化的晶格参数区间(0.302 ~ 0.304 nm)、电子原子比($e/a = 5.1$)的适用范围,并在其它储氢合金体系中推广应用。

致谢 本工作得到了江苏省高校优势学科建设工程的大力支持,在此表示由衷感谢。

参 考 文 献

[1] Yang J, Sudik A, Wolverton C, et al. High Capacity Hydrogen Storage Materials: Attributes for Automotive Applications and Techniques for Materials Discovery[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, **39**(2): 656-675.
[2] Chen P, Zhu M. Recent Progress in Hydrogen Storage[J]. *Mater Today*, 2008, **11**(12): 36-43.
[3] Lototsky M V, Yartys V A, Zavalii I Y. Vanadium-based BCC Alloys: Phase-structural Characteristics and Hydrogen Sorption Properties[J]. *J Alloys Compd*, 2005, **404**: 421-426.
[4] Basak S, Shashikala K, Sengupta P, et al. Hydrogen Absorption Properties of Ti-V-Fe Alloys: Effect of Cr Substitution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18): 4973-4977.
[5] Suwarno S, Gosselin Y, Solberg J K, et al. Selective Hydrogen Absorption from Gaseous Mixtures by BCC Ti-V Alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**(5): 4127-4138.
[6] Cho S W, Akiba E, Nakamura Y, et al. Hydrogen Isotope Effects in $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ and $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2000, **297**(1): 253-260.
[7] Zhao X, Ma L, Yao Y, et al. Ti_2Ni Alloy: A Potential Candidate for Hydrogen Storage in Nickel/metal Hydride Secondary Batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **3**(9): 1316-1321.

- [8] Liu W, Liang F, Zhang S, *et al.* Electrochemical Properties of Ti-based Quasicrystal and ZrV₂ Laves Phase Alloy Composite Materials as Negative Electrode for Ni-MH Secondly Batteries[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, **358**(15):1846-1849.
- [9] Yu X B, Yang Z X, Liu H K, *et al.* The Effect of a Ti-V-based BCC Alloy as a Catalyst on the Hydrogen Storage Properties of MgH₂[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(12):6338-6344.
- [10] Yu X B, Shi Q, Vegge T, *et al.* Dehydrogenation in Lithium Borohydride/Conventional Metal Hydride Composite Based on a Mutual Catalysis[J]. *Scr Mater*, 2009, **61**(4):359-362.
- [11] Papatthanassopoulos K, Wenzl H. Pressure-composition Isotherms of Hydrogen and Deuterium in Vanadium Films Measured with a Vibrating Quartz Microbalance[J]. *J Phys F:Met Phys*, 1982, **12**(7):1369.
- [12] Tsukahara M. Hydrogenation Properties of Vanadium-Based Alloys with Large Hydrogen Storage Capacity[J]. *Mater Trans*, 2011, **52**(1):68-72.
- [13] Pukazhselvan D, Kumar V, Singh S K. High Capacity Hydrogen Storage: Basic Aspects, New Developments and Milestones [J]. *Nano Energy*, 2012, **1**(4):566-589.
- [14] Hang Z, Xiao X, Tan D, *et al.* Microstructure and hydrogen Storage Properties of Ti₁₀V_{84-x}Fe₆Zr_x ($x = 1 \sim 8$) Alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(7):3080-3086.
- [15] Park C N, Luo S, Flanagan T B. Analysis of Sloping Plateaux in Alloys and intermetallic Hydrides:I. Diagnostic Features [J]. *J Alloys Compd*, 2004, **384**(1):203-207.
- [16] Hang Z, Xiao X, Li S, *et al.* Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti₁₀V₇₇Cr₆Fe₆Zr Alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2012, **529**:128-133.
- [17] Kabutomori T, Takeda H, Wakisaka Y, *et al.* Hydrogen Absorption Properties of Ti-Cr-A (A = V, Mo or Other Transition Metal) BCC Solid Solution Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 1995, **231**(1):528-532.
- [18] Tamura T, Kazumi T, Kamegawa A, *et al.* Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti-Cr-V Protium Absorption Alloys [J]. *Mater Trans*, 2002, **43**(11):2753-2756.
- [19] Towata S, Noritake T, Itoh A, *et al.* Effect of Partial Niobium and Iron Substitution on Short-Term Cycle Durability of Hydrogen Storage Ti-Cr-V Alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**(7):3024-3029.
- [20] Towata S, Noritake T, Itoh A, *et al.* Cycle Durability of Ti-Cr-V Alloys Partially Substituted by Nb or Fe[J]. *J Alloys Compd*, 2013, **580**:S226-S228.
- [21] Aoki M, Noritake T, Ito A, *et al.* Improvement of cyclic durability of Ti-Cr-V Alloy by Fe substitution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(19):12329-12332.
- [22] Wan C, Ju X, Qi Y, *et al.* A study on Crystal Structure and Chemical State of TiCrVMn hydrogen Storage Alloys During Hydrogen Absorption-Desorption Cycling[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**(21):8944-8950.
- [23] Itoh H, Arashima H, Kubo K, *et al.* Improvement of Cyclic Durability of BCC Structured Ti-Cr-V Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2005, **404**:417-420.
- [24] Andreasen A. Predicting Formation Enthalpies of Metal Hydrides[M]. RISO, 2004.
- [25] Tamura T, Kazumi T, Kamegawa A, *et al.* Protium Absorption Properties and Protide Formations of Ti-Cr-V Alloys [J]. *J Alloys Compd*, 2003, **356**:505-509.
- [26] Lynch J F, Maeland A J, Libowitz G G. Lattice Parameter Variation and Thermodynamics of Dihydride Formation in the Vanadium-Rich V-Ti-Fe/H₂ System[J]. *Z Phys Chem*, 1985, **145**(12):51-59.
- [27] Yukawa H, Takagi M, Teshima A, *et al.* Alloying Effects on the Stability of Vanadium Hydrides[J]. *J Alloys Compd*, 2002, **330**:105-109.
- [28] Arashima H, Takahashi F, Ebisawa T, *et al.* Correlation Between Hydrogen Absorption Properties and Homogeneity of Ti-Cr-V Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2003, **356**:405-408.
- [29] Huot J, Enoki H, Akiba E. Synthesis, Phase Transformation, and Hydrogen Storage Properties of Ball-milled TiV_{0.9}Mn_{1.1} [J]. *J Alloys Compd*, 2008, **453**(1):203-209.
- [30] Aleksanyan A G, Dolukhanyan S K, Shekhtman V S, *et al.* Formation of Alloys in Ti-V System in Hydride Cycle and Synthesis of Their Hydrides in Self-propagating High-temperature Synthesis Regime[J]. *J Alloys Compd*, 2011, **509**:S786-S789.
- [31] 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]. *J Alloys Compd*, 2014, **582**:540-546.
- [32] Suwarno S, Solberg J K, Maehlen J P, *et al.* Microstructure and Hydrogen Storage Properties of As-cast and Rapidly Solidified Ti-rich Ti-V Alloys[J]. *Trans Nonfer Met Soc China*, 2012, **22**(8):1831-1838.
- [33] Yu X B, Wu Z, Xia B J, *et al.* Hydrogen Absorption Performance of Ti-V-based Alloys Surface Modified by Carbon Nanotubes[J]. *Phys Lett A*, 2004, **333**(5):468-472.

- [34] Yu X B, Wu Z, Xia B J, *et al.* Improvement of Activation Performance of the Quenched Ti-V-based BCC Phase Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2005, **386**(1):258-260.
- [35] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, *et al.* Ti-V-Cr bcc Alloys with High Protium Content[J]. *J Alloys Compd*, 2002, **330**:511-516.
- [36] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, *et al.* Ti-V-Cr BCC Alloys System with High Protium Content[J]. *Met Mater Int*, 2001, **7**(1):67-72.
- [37] Chen K C, Allen S M, Livingston J D. Microstructures of Two-phase Ti-Cr Alloys Containing the TiCr_2 Laves Phase Intermetallic[J]. *J Mater Res*, 1997, **12**(6):1472-1480.
- [38] Iba H, Akiba E. Hydrogen Absorption and Modulated Structure in Ti-V-Mn Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 1997, **253**:21-24.
- [39] Suwarno S, Solberg J K, Maehlen J P, *et al.* Influence of Cr on the hydrogen Storage Properties of Ti-rich Ti-V-Cr Alloys [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**(9):7624-7628.
- [40] Akiba E, Iba H. Hydrogen Absorption by Laves Phase Related BCC Solid Solution[J]. *Intermetallics*, 1998, **6**(6):461-470.
- [41] Yu X B, Chen J Z, Wu Z, *et al.* Effect of Cr Content on Hydrogen Storage Properties for Ti-V-based BCC-phase Alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, **29**(13):1377-1381.
- [42] Mouri T, Iba H. Hydrogen-absorbing Alloys with a Large Capacity for a New Energy Carrier[J]. *Mater Sci Eng, A*, 2002, **329**:346-350.
- [43] YAN Yigang, CHEN Yungui, ZHOU Xiaoxiao, *et al.* Structure and Hydrogen Absorption and Desorption Properties of $(\text{V}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{10})_{97.5}\text{Si}_{2.5}$ [J]. *Rare Met Mater Eng*, 2007, **36**(5):799-802 (in Chinese).
严义刚, 陈云贵, 周潇潇, 等. $(\text{V}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{10})_{97.5}\text{Si}_{2.5}$ 合金的结构与吸放氢性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(5):799-802.
- [44] Cho S W, Han C S, Park C N, *et al.* Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Zr-Cr-V Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 1999, **289**(1):244-250.
- [45] Suwarno S, Solberg J K, Maehlen J P, *et al.* Non-isothermal Kinetics and *in situ* SR XRD Studies of hydrogen Desorption from Dihydrides of Binary Ti-V Alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**(34):14704-14714.
- [46] Nakamura Y, Akiba E. New Hydride Phase with a Deformed FCC Structure in the Ti-V-Mn Solid Solution hydrogen System [J]. *J Alloys Compd*, 2000, **311**(2):317-321.
- [47] Nakamura Y, Nakamura J, Sakaki K, *et al.* Hydrogenation Properties of Ti-V-Mn Alloys with a BCC Structure Containing High and Low Oxygen Concentrations[J]. *J Alloys Compd*, 2011, **509**(5):1841-1847.
- [48] Akiba E, Nakamura Y. Hydrogenation Properties and Crystal Structures of Ti-Mn-V BCC Solid Solution Alloys[J]. *Met Mater Int*, 2001, **7**(2):165-168.
- [49] Fei Y, Kong X, Wu Z, *et al.* In situ Neutron-diffraction Study of the $\text{Ti}_{38}\text{V}_{30}\text{Cr}_{14}\text{Mn}_{18}$ Structure During Hydrogenation[J]. *J Power Sources*, 2013, **241**:355-358.
- [50] Lin H C, Lin K M, Wu K C, *et al.* Cyclic Hydrogen Absorption Desorption Characteristics of TiCrV and $\text{Ti}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{V}$ Alloys [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18):4966-4972.
- [51] Wang J Y, Jeng R R, Nieh J K, *et al.* Comparing the Hydrogen Storage Alloys-TiCrV and Vanadium-rich TiCrMnV[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(16):3959-3964.
- [52] Shashikala K, Banerjee S, Kumar A, *et al.* Improvement of Hydrogen Storage Properties of TiCrV Alloy by Zr Substitution for Ti[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**(16):6684-6689.
- [53] Churchard A J, Banach E, Borgschulte A, *et al.* A Multifaceted Approach to Hydrogen Storage[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**(38):16955-16972.
- [54] Cho S W, Han C S, Park C N, *et al.* The Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 1999, **288**(1):294-298.
- [55] Yan Y, Chen Y, Liang H, *et al.* Hydrogen Storage Properties of V30 Ti-Cr-Fe Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2007, **427**(1):110-114.
- [56] Hang Z, Chen L, Xiao X, *et al.* The Effect of Cr Content on the Structural and Hydrogen Storage Characteristics of $\text{Ti}_{10}\text{V}_{80-x}\text{Fe}_6\text{Zr}_4\text{Cr}_x$ ($x = 0 \sim 14$) Alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2010, **493**(1):396-400.
- [57] Cho S W, Enoki H, Akiba E. Effect of Fe Addition on Gydrogen Storage Characteristics of $\text{Ti}_{0.16}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.22}\text{V}_{0.57}$ Alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2000, **307**(1):304-310.

Phases and Structure of Ti-V Based Alloys and Hydrides and Optimization Design of Constituents and Composition

ZHU Jingbo^{a,b}, MA Liqun^a, LIANG Fei^b, MIAO Yingchun^a, WANG Limin^{b*}

(^aCollege of Material Science and Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 210009, China;

^bState Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization,

Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

Abstract Ti-V-based hydrogen storage alloys perform well at ambient conditions and show better hydrogen storage capacity than conventional alloys. Thus, it is early utilized in purification and recovery of hydrogen, transport and storage of hydrogen and heat pump. Besides, it is also widely researched and concerned in gas mixture separation, disposal of hydrogen isotope in nuclear reactor, anode material of Ni-H and fuel cell battery. Based on the current research and development situation of Ti-V based alloys, the privileges, main constraints with the cause included and the methods of modification were briefly summarized. Moreover, to further understand the hydrogen storage mechanism of Ti-V based alloys and to build the relationship between alloy constituents and hydrogen storage properties, this review will focus on the phases and structures of Ti-V based alloys and its hydrides, optimization design of constituents and composition, as well as the development direction of it.

Keywords Ti-V based alloys; hydrogen storage; phases and structure; optimization design

Received 2015-03-24; Revised 2015-05-04; Accepted 2015-06-26

Supported by the Technology Support Program of Jiangsu Province-Industrial Section (No. BE2012047)

Corresponding author: MA Liqun, professor; Tel: 025-83587243; Fax: 025-83240205; E-mail: maliquan@njtech.edu.cn; Research interests: hydrogen storage alloy, amorphous alloys and nano-metal

Co-corresponding author: WANG Limin, professor; Tel/Fax: 0431-85262447; E-mail: lmwang@ciac.ac.cn; Research interests: hydrogen storage material, battery material, functional complex material