

V-Ti-Cr 系储氢合金吸氢动力学机制研究

裴沛, 宋西平, 惠希东, 陈国良

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 100083, 北京)

摘要: 通过试验测试及动力学方程计算,研究了 $(\text{TiCr})_{1-x}\text{V}_x$ ($x=0.05, 0.10, 0.35$) V-Ti-Cr 系合金吸氢动力学机制. 结果显示,随着钒含量的增加,合金由莱维氏单相结构逐渐转变为莱维氏相和低钒含量的体心立方(BCC)固溶体两相结构,最终转变为高钒含量的 BCC 固溶体单相结构. 相应地,其吸氢机制也由化学反应控制,逐渐转变为形核长大机制,最终转变为三维扩散机制. 相结构的变化同吸氢机制的变化有一定的对应关系,吸氢动力学机制不同,表现出吸氢速率不同,化学反应控制的吸氢过程速度较快,三维扩散机制控制的吸氢过程速度较慢.

关键词: 储氢合金; 体心立方固溶体; 动力学机制

中图分类号: TQ051.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)04-0501-04

Kinetic Mechanisms of Hydrogen Absorption in V-Ti-Cr Alloys

PEI Pei, SONG Xiping, HUI Xidong, CHEN Guoliang

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

Abstract: The kinetic mechanisms of $(\text{TiCr})_{1-x}\text{V}_x$ ($x=0.05, 0.10, 0.35$) alloys were investigated based on the experiments and kinetic function calculations. The results show that with the increase of vanadium content, the microstructure transforms from primary single Laves phase into Laves phase and low V body center cubic(BCC) solid solution double phases, and high V BCC solid solution single phase finally. Correspondingly, the kinetic mechanisms of hydrogen absorption in these alloys are found to be controlled firstly by a chemical reaction mechanism, then by a nucleation and growth mechanism, and a 3-dimensional diffusion mechanism. An apparent correspondence between phase structure and hydrogen absorption mechanism is observed — the alternating kinetic mechanisms often obviously change the kinetic reaction rate especially, for the faster chemical reaction mechanism and slower 3-dimensional diffusion mechanism.

Keywords: hydrogen storage alloy; body center cubic solid solution; kinetic mechanism

V-Ti-Cr 系储氢合金是近年来备受关注的一种储氢材料,具有储氢量大、容易活化、吸放氢温度适中、抗粉化能力强等优点,但是其吸放氢的动力学性能较差,吸放氢滞后现象严重,阻碍了其实际应用. 最近的研究表明^[1-3],当钒的含量(原子分数)小于5%时,其室温吸放氢曲线没有平台,吸氢量(质量分数)也只有1.2%. 当钒的含量大于15%时,室温吸放氢曲线出现平台,但平台的斜率较大,吸氢量约为

2.5%. 随着钒含量进一步增加,吸放氢平台逐渐平坦,且吸氢量可以达到约3.8%. 通过改变相结构以及晶体点阵常数来提高其储氢性能是目前研究的一个热点,已有一些文献报道^[4],但对其动力学性能的研究,尤其是动力学机制的研究,目前还未有深入系统的研究报道. 因此,本文利用试验测试以及冶金反应动力学方程计算,对不同钒含量的 V-Ti-Cr 合金的放氢动力学机制进行了研究,得到有益结果.

1 试验过程及动力学计算方法

采用离子弧熔炼的方法制备 $(\text{TiCr})_{1-x}\text{V}_x$ ($x=0.05, 0.10, 0.35$; Ti 与 Cr 原子个数比为 5:8) 3 种合金, 并经反复熔炼 3 次以保证成分均匀. 取小块样品研磨成细粉 (0.18 mm) 进行吸氢动力学性能测试及 X 射线衍射 (XRD) 测试, 利用 Jade5.0 软件进行相结构分析及晶体点阵常数测定. 吸氢动力学性能测试均在室温下进行, 利用 Sieverts 型吸放氢测试设备.

借用冶金物理化学中的冶金反应动力学方程^[5]来研究该合金的吸氢动力学机制. 由于不同的反应机制, 合金的动力学方程不同, 因此通过将试验测得的动力学数据带入上述方程, 通过比较其相关程度来确定其动力学机制. 表 1 列出了进行试验对比的较为公认的几个动力学方程^[5-7], 比较相关程度大小的方法和过程如下.

根据固-气反应的动力学速率方程

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = (p_s - p)/(p_s - p_e) \quad (2)$$

式中: α 是 t 时刻的反应分数; k 是速率常数; $f(\alpha)$ 代

表着不同的反应机制; p_s 是开始反应时的压力; P 是 t 时刻的压力; p_e 是平衡时的压力.

对式(1)两边积分, 得

$$\int \mathrm{d}\alpha/f(\alpha) = \int k \mathrm{d}t = kt \quad (3)$$

定义 $\int \mathrm{d}\alpha/f(\alpha) = g(\alpha)$, 所以式(3)可写为

$$g(\alpha) = kt \quad (4)$$

由于 $g(\alpha)$ 为 $f(\alpha)$ 的积分形式, 故仍然能够反映其动力学机制, 并且从式(4)可以看出, $g(\alpha)$ 同时间呈线性关系. 因此, 将试验数据代入 $g(\alpha)$, 如果 $g(\alpha)$ 同时间 t 呈线性关系, 则此 $g(\alpha)$ 所代表的动力学机制就是该试验数据所遵循的动力学机制. 若 $g(\alpha)$ 同时间 t 不呈线性关系, 则说明试验数据所遵循的动力学机制同 $g(\alpha)$ 所代表的机制不同. 通过大量计算比较可以确定出合金所遵循的动力学机制.

2 试验结果及分析

2.1 合金的相结构

$(\text{TiCr})_{1-x}\text{V}_x$ ($x=0.05, 0.10, 0.35$; Ti 与 Cr 原

表 1 常见的几种动力学方程^[5-7]

动力学机制	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	参数
形核长大	$(1/r)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-r}$	$[- \ln(1-\alpha)]^r$	1/4, 1/3, 2/5, 1/2, 2/3, 3/4, 1, 3/2, 2, 3, 4
幂律	$(1/r)\alpha^{1-r}$	α^r	1/4, 1/3, 1/2, 1, 3/2, 2
指数	$(1/r)\alpha$	$\ln \alpha^r$	1, 2
分枝形核	$\ln[\alpha(1-\alpha)]$	$\ln[\alpha(1-\alpha)]$	
相界反应	$(1-\alpha)^r/(1-r)$	$1-(1-\alpha)^{1-r}$	1/2, 2/3
化学反应	$(1/r)(1-\alpha)^r$	$1-(1-\alpha)^r$	1/2, 2, 3, 4, 1/4, 1/3
化学反应	$(1-\alpha)^{-2}$	$(1-\alpha)^{-2}$	
化学反应		$(1-\alpha)^{-1}-1$	
化学反应	$2(1-\alpha)^{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$	
化学反应	$(1/2)(1-\alpha)^{-2/3}$	$(1-\alpha)^{-1}$	
一维扩散	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2	
二维扩散	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	
二维扩散	$(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	
二维扩散	$4(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	
三维扩散	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	
三维扩散	$6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	
三维扩散	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	
三维扩散	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	
三维扩散	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	
三维扩散		$(1+\alpha)^{2/3}+(1-\alpha)^{2/3}$	

子个数比为 5 : 8)3 种合金的 XRD 结果见图 1 和表 2. 当钒含量为 5% 时,合金基本由 $\text{Cr}_2\text{Ti}/\text{Cr}_{1.97}\text{Ti}_{1.07}$ 型莱维氏相组成;当钒含量为 10% 时,合金除含有上述的莱维氏相外,还出现了低钒含量的固溶体;当钒含量为 35% 时,合金基本由高钒含量的 BCC 固溶体组成. 表 2 给出了上述各相的晶格常数实测值. 低钒含量的 BCC 固溶体的单胞体积小于高钒含量的 BCC 固溶体的单胞体积,并都小于纯钒的单胞体积 ($0.027\ 75\ \text{nm}^3$).

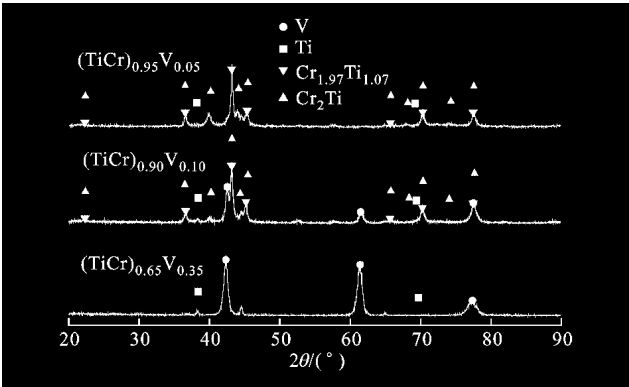


图 1 3 种合金的 XRD 结果

表 2 3 种合金的晶格常数变化

合金	相	晶胞类型	a/nm	b/nm	c/nm	晶胞体积/ nm^3
$(\text{TiCr})_{0.95}\text{V}_{0.05}$	$\text{Cr}_{1.97}\text{Ti}_{1.07}$	Fd-3m	0.694 378	0.694 378	0.694 378	0.334 8
	Cr_2Ti	P63/nmc	0.490 698	0.490 698	1.599 072	0.333 45
$(\text{TiCr})_{0.90}\text{V}_{0.10}$	$\text{Cr}_{1.97}\text{Ti}_{1.07}$	Fd-3m	0.694 669	0.694 669	0.694 669	0.335 22
	BCC 固溶体	Im-3m	0.300 560	0.300 560	0.300 560	0.027 15
	Cr_2Ti	P63/nmc	0.491 283	0.491 283	1.606 035	0.335 70
$(\text{TiCr})_{0.65}\text{V}_{0.35}$	BCC 固溶体	Im-3m	0.301 670	0.301 670	0.301 670	0.027 45

2.2 吸氢动力学曲线

图 2 为 3 种合金吸氢的动力学曲线. $(\text{TiCr})_{0.95}\text{V}_{0.05}$ 的动力学曲线比较陡,达到平衡的时间最短. 相反, $(\text{TiCr})_{0.65}\text{V}_{0.35}$ 的动力学曲线比较缓,达到平衡的时间最长,将近 1 h. 图 2d 给出了吸氢的反应分数随时间变化的情况.

2.3 $g(\alpha)$ 函数曲线

图 3 为 3 种合金在 3 种不同机制下的 $g(\alpha)-t$ 函数曲线,可以看出,在每种合金中,只有一种机制的 $g(\alpha)$ 函数曲线与时间呈线性关系,即每种合金的吸氢过程有且仅有一种机制与之对应. $(\text{TiCr})_{0.95}\text{V}_{0.05}$ 合金为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ 型化学反应控制机制,

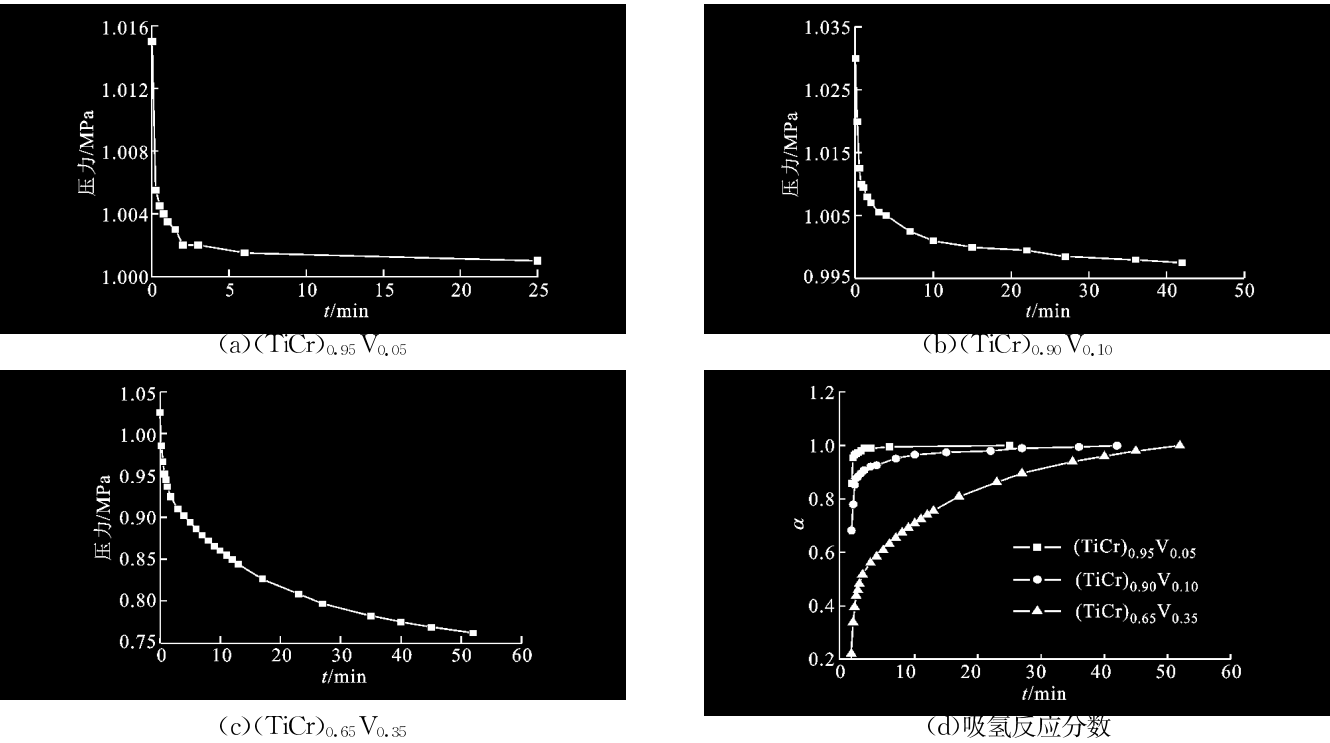
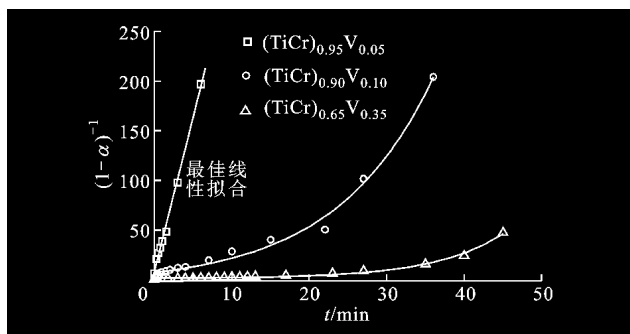
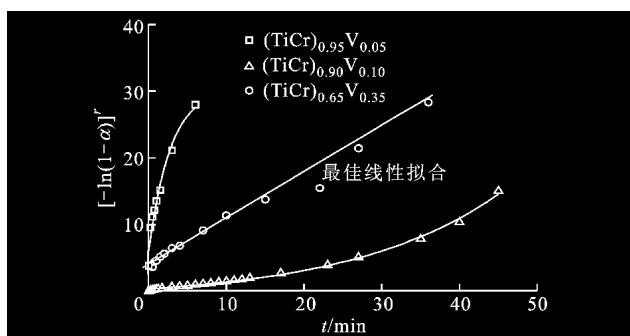


图 2 $(\text{TiCr})_{1-x}\text{V}_x$ ($x=0.05,0.10,0.35$) 吸氢动力学曲线

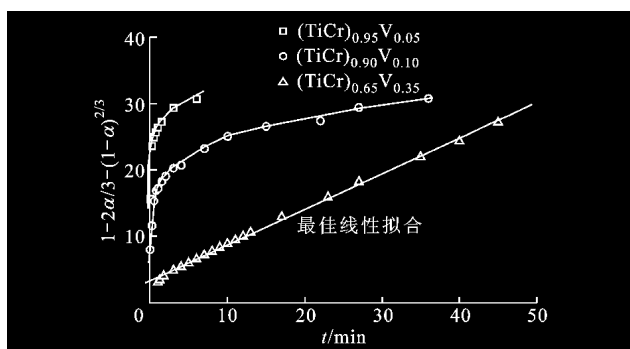
(TiCr)_{0.90}V_{0.10}合金为 $f(\alpha) = (1/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$ 型形核长大控制机制, (TiCr)_{0.65}V_{0.35}合金为 $f(\alpha) = (3/2)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ 型三维扩散控制机制. 根据冶金反应动力学方程, 此线性关系的斜率即为合金吸氢的反应常数, 反应的快慢程度同观察到的吸氢快慢吻合.



(a) 化学反应模型



(b) 形核长大模型



(c) 三维扩散模型

图3 3种合金的 $g(\alpha)-t$ 函数曲线

因此可以这样认为, 随着钒含量的增加, 合金的相结构发生变化, 由莱维氏单相到莱维氏和低钒 BCC 固溶体两相, 再到高钒 BCC 固溶体单相, 相应地, 合金的吸氢速度减慢. 动力学方程计算结果同上述的结论完全一致. 莱维氏单相合金的吸氢机制为化学反应控制, 因而反应速度快, 而高钒 BCC 固溶体单相合金的吸氢机制为扩散控制, 因而反应速度最慢.

在莱维氏相和 BCC 固溶体相吸氢过程中, 均存在着物理反应过程和化学反应过程. 吸氢过程(或速度)的机制取决于哪种过程起决定作用. 因为莱维氏

相吸氢后形成氢化物, 化学反应速度大于氢的扩散速度, 所以表现出化学反应控制过程. BCC 固溶体吸氢过程是一个氢的化合及扩散过程, 扩散速度决定着总的反应速度, 所以使其成为三维扩散机制控制.

进一步, 莱维氏相和固溶体的吸氢速度还同其晶体结构有关. 较大的晶格常数使氢原子扩散阻力减小, 相反晶格常数较小使氢原子扩散阻力增大. 莱维氏相的单胞体积远远大于低钒 BCC 固溶体和高钒 BCC 固溶体的单胞体积, 因此其吸放氢的动力学要优于低钒和高钒 BCC 固溶体的吸放氢动力学性能.

3 结 论

随着钒含量由 5%、10% 增加到 35%, (TiCr)_{1-x}V_x 合金由莱维氏单相结构转变为莱维氏和低钒含量 BCC 固溶体两相结构, 最终转变为高钒含量 BCC 固溶体单相结构. 相应地, 其吸氢机制也由化学反应控制转变为形核长大机制, 最终转变为三维扩散机制. 相结构的变化同吸氢机制的变化有一定的对应关系, 吸氢动力学机制不同, 其吸氢速率明显不同, 低钒含量的合金吸氢速度快, 高钒含量的合金吸氢速度慢.

参考文献:

- [1] SEO C Y, KIM J H, Lee P S, et al. Hydrogen storage properties of vanadium-based bcc solid solution metal hydrides [J]. J Alloys Comp, 2003, 348(1/2): 252-257.
- [2] OKADA M, KURIHARA T, TAMURA T, et al. Ti-V-Cr bcc alloys with high protium content [J]. J Alloys Comp, 2002, 330/332: 511-516.
- [3] CHO S W, HAN C S, PARK C N, et al. The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys [J]. J Alloys Comp, 1999, 288(1/2): 294-298.
- [4] ARASHIMA H, TAKAHASHI F, EBISAWA T, et al. Correlation between hydrogen absorption properties and homogeneity of Ti-Cr-V alloys [J]. J Alloys Comp, 2003, 356/357: 405-408.
- [5] 王常珍. 冶金物理化学研究方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 428-454.
- [6] MARTIN M, GOMMEL C, FROMM E, et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 1996, 238(1/2): 193-201.
- [7] LI Q, CHOU K C, JIANG L J, et al. Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag-Mg-Ni alloys [J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29(8): 843-849.

(编辑 杜秀杰 赵大良)