

钛基储氢合金的研究进展

曾立英, 张思远, 李倩, 戚运莲, 李思兰, 辛社伟, 毛成亮, 张冰洁, 蔡建华

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 钛基储氢合金储氢性能较好、成本低、储氢系统设计简单, 因而备受关注。以提高合金氢化物热力学稳定性和储氢容量为出发点, 简述了 Ti-Fe、Ti-Cr、Ti-Mn、Ti-Zr、Ti-V 系钛基储氢合金的研究进展, 重点阐述了元素的置换或添加、制备工艺及热处理等对钛基合金储氢性能的影响, 同时简述了提升钛基储氢合金活化性能的方法与措施, 并对钛基储氢合金的发展前景进行了展望。

关键词: 钛基储氢合金; 储氢容量; 活化性能

中图分类号: TG139⁺.7; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)05-039-08

Research Progress on Ti-based Hydrogen Storage Alloy

Zeng Liying, Zhang Siyuan, Li Qian, Qi Yunlian, Li Silan, Xin Shewei, Mao Chengliang, Zhang Bingjie, Cai Jianhua

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Ti-based hydrogen storage alloys have attracted much attention because of their good hydrogen storage performance, low cost and simple design for hydrogen storage system. In order to improve the thermodynamic stability and hydrogen storage capacity of alloy hydrides, research progress of Ti-Fe, Ti-Cr, Ti-Mn, Ti-Zr, Ti-V based titanium hydrogen storage alloys is reviewed in this paper, focusing on the effects of element replacement or addition, manufacturing process and heat treatment on the hydrogen storage properties of Ti-based alloys. Methods and measures to improve the activation performance of Ti-based hydrogen storage alloys are also presented. At last future developments of Ti-based hydrogen storage alloys are prospected.

Key words: Ti-based hydrogen storage alloy; hydrogen storage capacity; activation property

将氢以金属氢化物的形式储存在合金中, 是近四十年来发展起来的一项储氢技术。该技术是将储氢合金置于氢气中, 在一定温度和压力下使其吸收大量的氢气并生成金属氢化物; 加热时, 金属氢化物释放出氢气^[1]。金属氢化物中的氢以原子状态储存于合金中, 处于合金八面体或四面体间隙处, 重新释放出来时经历扩散、相变、化合等过程。这些过程受热效应与速度的制约, 因此金属氢化物储氢具有相对较高的储氢密度和安全性^[2-5]。

储氢合金一般由吸氢元素(A)及吸氢量小或根本不吸氢的元素(B)组成。A 主要是 IA-VB 族金属, 如 Ti、Zr、Ca、Mg、V、Nb、RE(稀土元素)等, 它

们与氢的反应为放热反应($\Delta H < 0$); B 与氢的亲合力小, 如 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Al 等, 氢溶于这些金属时为吸热反应($\Delta H > 0$)^[6]。A 控制着储氢容量, 是组成储氢合金的关键元素; B 控制着吸放氢的可逆性, 可调节生成热和分解压力^[4,6]。金属氢化物分为间隙金属氢化物(AB₅、AB₃、AB₂、AB、A₂B、Ti-V 基固溶体)以及轻质金属氢化物两类^[4,6]。储氢合金可逆的吸放氢反应与系统的温度、压力及合金组成有关, 三者间的关系用压力-组成-温度(PCT)曲线表示^[6]。

将起初既不吸氢、也不放氢的储氢合金在高压下与氢接触, 使其高压吸氢, 并保持一定时间, 随后减压脱氢, 如此反复多次, 即可获得稳定的吸放氢性能, 此过程即为活化处理^[2]。大部分储氢合金在使用前需进行活化处理, 是为了使合金晶格膨

胀、吸放氢活性增强^[2,3]。活化大多需要在一定温度和压力下进行, 储氢合金的活化条件是判断其实用性的重要指标。即使合金的吸放氢性能良好, 如若难以活化, 也很难获得实际应用^[3]。

钛基储氢合金资源丰富、成本低、合金设计相对简单, 但不易被活化, 吸放氢需要在较高温度和压力下进行, 且存在易受 CO、O₂ 等气体杂质毒化、滞后现象严重、循环寿命短、反复吸氢后性能下降等缺点。典型的钛基储氢合金有 TiFe、TiMn、TiCr₂ 等。具有 CsCl 结构的 TiFe 合金是 AB 型钛系储氢合金的代表, 理论储氢容量为 1.86% (质量分数, 下同), 室温下平衡氢压为 0.3 MPa^[1,2,4]; 但其初期活化困难, 易受气体杂质毒化, 室温平衡压太低致使氢化物不稳定。为了克服这些缺点, 多采用过渡元素或稀土元素部分取代 Fe 形成多元合金以实现常温活化。如采用 Mn、Cr、Al、Cu、Zr、Ni 等第三组元置换取代 TiFe 合金中部分 Fe, 用 Zr、Nb 等置换 Ti, 可显著改善合金的活化性能, 缩短活化孕育期^[4]。除 TiFe 合金为 AB 型外, 其余钛基储氢材料均为储氢性能良好的 AB₂ 型^[7,8]。如 Ti-V 基储氢合金在室温、常压下储氢容量可达 2.6%^[6]。TiMn_{1.5} 合金在室温下易活化, 但因体积变化大, 吸放氢过程中有严重的微粉化倾向, 仅几个吸放氢循环后合金便粉化成微米级颗粒^[8]。TiCr₂ 储氢合金存在平台压力过高、吸氢量偏小、传热速度慢、滞后效应大等缺点^[7,8]。

为了提高氢化物热力学稳定性和储氢容量, 研究人员对钛基储氢合金进行了大量研究。本文综述了不同体系钛基储氢合金的研究进展, 总结了元素置换或添加对钛基合金储氢性能的影响以及提升钛基储氢合金活化性能的方法与措施, 简述了钛基储氢合金的应用情况, 以期对钛基储氢合金的研究及应用提供参考。

1 不同体系的钛基储氢合金

1.1 Ti-Fe 系

如前所述, Ti-Fe 系储氢合金优缺点并存, 尤其当合金化学成分不均匀或偏离化学计量成分时, 储氢容量明显降低, 严重阻碍其实际应用^[5,9-11]。此外, AB 型 TiFe 合金活化条件比较苛刻, 完全活化所需温度较高 (>723 K)、活化压力较大 (5~8 MPa)、孕育时间为 10~120 min、活化时间长达 200~300 min、活化循环次数 5~10 次, 给其实际应用带来了困

难^[11]。因此, 为了改善 TiFe 合金的储氢性能, 特别是活化性能, 一般要对其进行改性处理, 主要方法有元素添加或置换、表面处理、制备工艺优化等^[5,9,11]。

1.1.1 元素置换或添加对储氢性能的影响

大量研究表明, 添加过渡金属元素 (Co、Cr、Mn、Ni、V、Zr 等) 替代或置换 TiFe 合金中的部分 Fe 或 Ti, 可不同程度地改善合金的活化性能、提高其抗毒化能力、减小滞后效应, 但会导致部分合金的吸放氢平台斜率增大、最大储氢容量减小等^[5,12]。Mn 和 Ni 部分置换 Fe 后, 会提高 TiFe 合金的氢化动力学性能^[12]; Mn 同时置换部分 Ti、Fe 后, 会缩短 TiFe 合金的活化孕育时间^[13]。这是由于析出的第二相/TiFe 的相界面数量增多所致, 相界面数量越多、第二相越活泼, 合金的活化性能越好。TiFe 合金的吸放氢平台压力随 Co 或 Ni 元素置换 Fe 量的变化而变化^[12,13], 但合金吸放氢平台的平坦程度不变; Cr 置换 Fe 后, TiFe 合金的活化性能提升、吸放氢平台压力降低; Al 置换 Fe 后, TiFe 合金的储氢容量明显降低, 平台斜率明显增大^[12]。添加 V 的 TiFe 合金几乎无需孕育便可在室温下吸氢, 但其可逆储氢容量降低。Ti-10Cr-18Mn-27V-5Fe 合金的储氢容量高达 3.01%, 增加 V 含量可促进氢的吸收, 提高吸氢容量, 降低脱氢压力^[5]。添加 Zr 后, TiFe 合金中形成富 Zr 且易于氢化的晶间相, 合金无需高温活化即可直接吸氢^[14,15]。

添加 Si 可提升 TiFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金的活化性能^[16]; 添加 B 和 C 虽不能提升 TiFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金的活化性能, 但会使第一个吸放氢平台变得平坦, 有效放氢容量增大^[16]; 添加 Si、B 和 C 3 种元素会使 TiFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金第二个吸放氢平台压力升高, 最大储氢容量降低^[16]。La 部分替代 Ti 后, 熔融纺丝法制备的快淬态 Ti_{1-x}La_xFe_{0.8}Mn_{0.2} (x=0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 摩尔分数) 合金易出现利于氢扩散的微观缺陷 (如位错和晶界); 添加 La 可提升 Ti_{1-x}La_xFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金的储氢动力学性能; 随着 La 含量的增大, Ti_{1-x}La_xFe_{0.8}Mn_{0.2} 合金的储氢容量先减小后增大, 在 323 K/3 MPa 条件下储氢容量可达 (1.80±0.04)%^[17]。添加可优先吸氢的稀土氧化物或混合稀土后, TiFe 合金因体积膨胀而产生大量裂纹, 出现大量未被氧化的新鲜表面, 这些新鲜表面有利于氢进入合金基体, 从而使合金的吸氢温度降至室温^[12]。过量的 Ti 占据部分

Fe 位置后, 因间隙化学势不一致使得 $Ti_{1+x}Fe$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) 合金的活化性能大幅提升, 吸放氢平台倾斜^[12]。

TiFe 合金中加入第三或第四组元, 形成的第二相会不同程度地提升或改善合金的活化性能、抗杂质气体毒化能力和滞后性能^[10,18]。添加 Mn、Al、Zr、Ni 等元素的 $TiFe_{0.8}Mn_{0.18}Al_{0.02}Zr_{0.05}$ 、 $TiFe_{0.8}Ni_{0.15}V_{0.05}$ 合金, 活化性能明显改善^[19]。添加 V 或 Nb 元素的 $TiFe_{0.8}Ni_{0.15}V_{0.05}$ 、 $TiFe_{0.8}Ni_{0.15}Nb_{0.05}$ 和 $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}Nb_{0.05}$ 合金只需在室温孕育 20~30 min 便可与氢快速反应, 其吸放氢压力与滞后效应均减小^[12]。添加 Mn 等元素的 TiFe 系多元合金可实现常温活化。四元的 Ti-Fe-Mn-Mm (混合稀土) 合金, 在室温下孕育 0.3~0.7 h 即可被活化, 充氢压力仅为 2~2.5 MPa, 其在室温吸氢 90 °C 放氢时, 放氢量达到 2.15%^[12]。添加 Zr 等元素的 $Ti_{0.9}Fe_{0.85}Mn_{0.15}M_{0.1}$ ($M = Zr, V, Ca$) 合金在室温孕育几分钟即可吸氢, 但合金的可逆储氢容量降低, 吸放氢平台变陡^[12]。

1.1.2 制备工艺及热处理对储氢性能的影响

不同方法制备的钛基储氢合金的结构、热稳定性和吸放氢性能差异较大。采用机械合金化和自蔓延燃烧合成法制备的 TiFe 储氢合金, 其活化性能优于传统熔炼法, 但合金的平台特性较差, 储氢容量较低, 还需后续处理以提升其综合储氢性能。研究表明, 热处理后, 因晶粒细化、晶界比例增加、内部晶格应力释放、扭曲的晶胞形状恢复, TiFe 合金的储氢容量及循环寿命均提高, 抗粉化能力增强^[12]。表面处理(机械球磨和酸、碱等化学处理)也可改善 TiFe 合金的活化性能^[12,20]。

综上所述, 元素合金化、表面处理、制备工艺优化等手段均可提高 TiFe 合金储氢性能。其中元素置换(添加)是最经济有效的方法, 但是添加单一元素虽可改善 TiFe 合金的活化性能, 但也会使其他储氢性能不同程度恶化, 如最大储氢容量下降、吸放氢平台斜率升高等。而添加多种元素(尤其是稀土元素)可有效改善 TiFe 合金的综合储氢性能, 但这方面的研究还不够系统、全面。

1.2 Ti-Cr 系

Ti-Cr 基合金储氢密度较高, 但其吸放氢平台压力高、滞后效应大, 饱和吸氢压力超过 200 MPa^[21], 加之吸氢温度较低, TiCr 合金实际应用困难^[22]。因此, 需对 TiCr 合金进行改性, 以提高其氢化物热力

学稳定性和储氢容量^[4]。TiCr₂ (六方 MgZn₂ 型) 是 Ti-Cr 基储氢合金的典型代表, 其相结构随 Ti 和 Cr 原子比及位置不同在 C14 和 C15 之间变换或两相共存^[22]。

1.2.1 元素置换或添加对储氢性能的影响

采用 Zr、V、Fe、Mn、Cu、Ni、Mo、W 等元素部分取代 Ti-Cr 基储氢合金中的 Ti、Cr, 可提高合金的储氢容量或改善吸放氢动力学性能。

随着 Mn 含量增多, Ti-Cr 合金的初始活化性能因新相的出现而改善、吸放氢平台压力与滞后效应均降低^[22]。4 MPa/253 K 条件下, TiCrMn 合金可与氢气反应形成金属氢化物。Ti_(0.2-0.3)CrMn_(0.5-0.8) 合金的吸放氢动力学性能良好, 吸放氢滞后程度低。Ti_{0.85}Zr_{0.15}CrMn、TiCrMn_{0.7}Fe_{0.2}V_{0.1} 合金的储氢容量为 1.6%^[19]。室温/(0.1~33) MPa 条件下, Ti_{1.1}CrMn 储氢合金在 60~300 s 内储氢容量为 1.8%, 循环 1000 次以后的储氢容量仍为原始容量的 94%^[21,22]。用 Fe 部分取代 Ti_{1.1}CrMn 合金中的部分 Mn, 合金的储氢容量减小, 但其滞后效应大大改善^[23]。

V 取代 TiCr 合金中的部分 Cr 后, 合金的晶胞参数增大, 吸氢量增加, 吸放氢过程中的滞后效应增大, 吸放氢平台压力降低^[24,25]。少量 V 取代 Cr 后, 在 293~323 K 范围内, 采用等离子体电弧熔炼的 (TiZr_{0.1})_{1.1}Cr_{2.0} 合金的最大储氢容量明显增大, 可以达到 1.74%, 但可逆储氢容量有所降低^[24]。当 $0 \leq x < 0.6$ 时, TiCr_{2-x}V_x ($0 \leq x \leq 1.2$) 合金为六方相和立方 Laves 相的混合相; 当 $x \geq 0.6$ 时, 合金中仅有体心立方 (BCC) 相, 25 °C/10 MPa 条件下, TiCr_{0.8}V_{1.2} 合金的最大储氢容量为 3.3%, 吸氢平台压力小于 0.01 MPa; 随着 V 含量增多, 合金的不可逆脱氢量逐渐增大^[22,26]。V 含量较多且 α 与 β 相共存的 TiCr_{1.1}V_{0.9} 合金, 其最大吸氢量优于 TiCr_{1.4}V_{0.6} 合金, 吸放氢平台性能也更好^[22]。(Ti_{0.46}Cr_{0.54})₉₅V₅ 吸铸合金棒的最大储氢容量可达 3.14%^[27]。

对于 (Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{1.1}Cr_{2.0} 合金, 用少量 Co 替代 Cr 后, 吸氢平台压力与放氢焓变均增大, 残余氢的放出温度无明显变化; 少量 Fe 替代 Cr 也可增大合金的吸氢平台压力与可逆储氢容量, 减小放氢焓变, 升高残余氢的放出温度^[21]。Fe 原子通过调节氢与其他原子间的作用力来改善合金的吸氢动力学性能, 降低合金的吸放氢滞后效应, 增强活化性能^[22]。

在 Ti_{1.1}Cr_{2.0} 合金中添加原子半径较大的 Zr 元素

可以增大合金的晶胞体积；晶格常数增大后，合金中可以容纳氢原子的晶格间隙增大，从而使合金的活化性能有效提高，吸氢量增加，可逆储氢容量减少^[21,23,25]。(Ti_{1-x}Zr_x)_{1.1}Cr_{1.9}V_{0.1}(x = 0.05、0.1、0.2)合金的晶胞参数随 Zr 替代 Ti 量的增加而不断增大，吸放氢平台压力不断降低，最大储氢容量不断增加，最大可达 1.85%^[24]。同样，Zr 部分替代 Ti 后，293 K/4 MPa 条件下，Ti_{20-x}Zr_xCr₂₄Mn₈V₄₀Fe₈(x = 0、1、2、3、4)合金的吸氢量随着 Zr 含量的增加逐渐增大，其值依次为 1.48%、1.94%、2.21%、2.24%、2.38%；所有合金无需活化即可快速吸氢^[28]。合金放氢动力学性能良好，10 min 可完成放氢，但其放氢量普遍不高，x = 0、1、2、3、4 时其最大放氢量分别为 0.63%、1.09%、1.08%、1.0%、0.86%，由此可知其放氢量和有效放氢率(放氢量与吸氢量的比值)有待改善^[28]。

Ti-Cr 基储氢合金中添加 Ni 可出现 Ti₂Ni、TiNi、Ni₃Cr 等合金相^[29]。当不能与氢发生反应的 Cu 取代部分 Cr 时，PCT 曲线平台变得平坦，平台压力升高，合金最大吸氢量略有降低；合金晶格出现畸变或缺陷，氢进出合金的通道增加^[29]。

体积模量、原子质量及原子半径大的 Mo、W 部分取代 Ti-Cr 合金中的 Cr 虽可增大晶胞参数，提高吸放氢平台压力，但合金的储氢密度不高^[24]；Mo 取代 TiCr_{1.8}合金中部分 Cr 后，合金的吸氢平台压力降低，且 Mo 添加量越多合金的储氢容量越小^[21]。吸氢后晶格膨胀、体积变化大是产生滞后效应的主要原因^[26]。为满足储氢合金的实际应用，还需消除合金吸放氢之间的滞后并减小合金的平台倾斜度。研究人员已制备出吸放氢前后体积变化小、吸放氢曲线基本一致的 Ti_{0.95}Zr_{0.05}Cr_{1.2}Mn_{0.75}V_{0.05}合金^[26]。

1.2.2 热处理对储氢性能的影响

退火处理也可使 Ti-Cr 合金吸收更多的氢，提升其储氢性能、活化性能及循环稳定性^[26,30]。经 1123 K/2 h 退火后，Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6}合金的相组成为 C14 相 + CrMn 第二相，CrMn 第二相的出现使得储氢容量下降；退火时间延长至 5 h，合金储氢容量增大^[30]。随着退火温度的升高，Ti₂₅Cr₃₅V₄₀合金元素分布更均匀，储氢容量增加^[26]。1473 K/2 h 退火后，(Ti-Cr)₄₀V₅₅Zr₅合金的吸氢动力学性能和活化性能均得到改善，首次吸氢即可活化，其 PCT 曲线的放氢压力平台稍有增宽，倾斜度减小^[31]。

Ti-Cr 基储氢合金的储氢容量较低，通过合金化、热处理等手段能够有效改变晶胞参数、体积模量等，但合理调控其热力学与动力学性能、降低吸放氢平台压力、进一步提高储氢容量仍是 Ti-Cr 基合金的研发重点。

1.3 Ti-Mn 系

与其他储氢合金相比较，C14 结构 (MgZn₂ 型) 的 Ti-Mn 基 Laves 相 AB₂ 型储氢合金具有成本较低、吸放氢性能良好、储氢容量较高(如 TiMn_{1.5}H_{2.5} 合金在室温下的储氢容量为 1.8% 左右)、易活化、抗中毒性能较好等优点^[7-9]。AB₂ 型 TiMn₂ 系合金完全活化温度在 473~573 K 之间，活化压力为 2~4 MPa，孕育时间为 0~20 min，活化时间为 30~150 min，活化循环次数为 2~5 次^[11]。可采用元素置换或退火热处理等方法对 Ti-Mn 合金进行改性^[4]。

1.3.1 元素置换或添加对储氢性能的影响

Zr 是 Ti-Mn 基合金 A(Ti) 位的主要替代元素，部分替代后，合金的晶格参数增大、平台压力减小；过渡金属元素 V、Cr、Fe 等是 B(Mn) 位的典型替代元素^[32]。

以 Zr 部分取代 Ti，用 Cr、V、Fe、Cu、Co、Ni、Mo 等部分置换 Mn，开发出 Ti-Zr-Mn 系列合金，其中以 Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.2}Cr_{0.4}储氢性能最好^[7-9]。西北有色金属研究院对钛系多组元储氢合金进行了研究，主要包括 Ti-Zr-Mn-V-Cr、Ti-Fe-Mn-V、Ti-Mn-V-Cr、Ti-Cr-Mn、Ti-Cr-Mn、Ti-Al-Mn 等^[33]。其中，Ti-Zr-Mn-V-Cr 合金易活化，在 95 °C/3.9 MPa 条件下只需要 1 h 左右的孕育即能充分活化。Ti-Zr-Mn-V-Cr 合金的储氢容量达 2% 以上，吸放氢速度快，其 PCT 曲线平台压力适中，工作性能稳定^[33]。

Cr 部分替代 Mn 后，Ti-Mn 合金的储氢能力降低不明显，但其滞后效应显著改善；Cr 在 TiMn₂ 合金中的固溶度较大，因此可用成分调控的方法优化合金的储氢性能^[32]。V、Fe、Ni、Cu 部分替代 Ti-Cr-Mn 合金中的 Mn 后，主相仍为 C14 型 Laves 相，合金的晶胞体积增大，活化性能大大改善，吸放氢量增大，吸放氢压力滞后与吸放氢平台压力均减小；Ti_{1.1}Cr_{1.2}Mn_{0.5}Cu_{0.3}合金的储氢性能良好，在室温下的有效储氢容量为 1.72%^[31]。

1.3.2 制备工艺及热处理对储氢性能的影响

磁悬浮熔炼的 TiZr_{0.02}Mn_{1.50}Cr_{0.05}(V-Fe)_{0.43}Fe_{0.02}合金在 25 °C 即可吸氢，此时其吸放氢平台压力分别

为 1.45、1.08 MPa, 最大吸氢量为 1.95%, 有效储氢容量为 1.73%^[3]。

TiMn_{0.85}Cr_{0.35}V_{0.24}Fe_{0.06} 合金经(900~1300)℃/(5~30)h 退火后, 最大储氢容量为 2.1%, 吸放氢动力学性能较好^[34]。磁悬浮熔炼的 Ti-Mn 系多元合金经(900~1450)℃/(0~20)h 退火(惰性气体保护)后, 易活化, 储氢容量高, 最大储氢容量可达 2.6%, 60℃时的放氢量为 2.2%^[35]。

TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金粉(平均粒径小于 400 μm)在 293 K/1 MPa 条件下很难被活化, 但是经 1223 K/6 h 退火后, 在相同的活化条件下只需几次活化循环即可被完全活化; 少量的 V 替代 Mn 可大大改善合金的活化性能^[11]。退火处理和合金中添加少量的 V 虽不改变 TiMn_{1.25}Cr_{0.25} 合金的相结构, 但会使其晶格参数变大^[11]。

1.4 Ti-V 系

Ti-V 基储氢合金在室温、常压下的储氢性能及吸放氢动力学性能良好, 储氢容量可达 3.8% 左右, 高于 AB₅型合金; 具有可逆储氢容量大、氢在氢化物中的扩散速度较快等优点。V 与 H 可形成固溶体 α、单氢化物(VH)β、双氢化物(VH₂)γ 3 种产物。Ti-V 基储氢合金的物相通常为 BCC 结构的 V 基固溶体相, 以及热力学十分稳定不利于氢气脱出的 α-Ti 相(六方结构)、氧化物杂相(如 TiO₂、VO_{2.5})、C14-Laves 相(MgZn₂型六方结构)、C15-Laves 相(MgCu₂型立方结构)^[6]。

1.4.1 元素置换或添加对储氢性能的影响

通过元素添加或置换改变物相组成与晶格参数, 可改善 Ti-V 合金的储氢性能。添加过渡金属元素会显著影响金属氢化物 β 相与 γ 相的稳定性^[6]。

含 C14、C15、BCC、α-ZrO₂ 和 β-CaO 相的 Ti-V-Mn 合金储氢容量高, 吸放氢动力学性能和活化性能较好; V 替代 Mn 量增加, Ti-V-Mn 合金中 BCC 相晶胞体积与四面体间隙增大, 合金的储氢容量增大, 吸氢平台压力降低^[6]。采用少量 Zr 取代 TiVMnCrNi 合金中的 Ti 后, 能够提高合金的吸氢量, 并且可降低合金的平台压力; 在 TiVCr 合金中添加 Zr 同样可以提升合金的吸氢动力学性能^[36]。

Ti40V-10Cr-10Mn 合金在 293 K 下仅需约 400 s 便可获得饱和容量, 其最大储氢容量约为 4.2%, 高于 TiCr_{1.5}V_{0.3} 合金(3.49%)、V_{0.68}Ti_{0.2}Cr_{0.12} 合金(3.60%)及 Ti_{0.16}Zr_{0.05}Cr_{0.22}V_{0.57} 合金(3.55%); 其

PCT 放氢曲线在 0.03 MPa 处有一个非常平坦的放氢平台, 在 0.003~3.000 MPa 压力下的有效储氢容量为 2.6%^[37]。Ti-32V-Mn-20Cr 合金 353 K 的 PCT 放氢曲线在 0.1 MPa 处也有一个非常平坦的放氢平台, 其最大和有效储氢容量分别为 3.5% 和 2.4%^[37]。

磁悬浮熔炼的 Ti₁₀V_{83-x}Fe₆ZrMn_x (x=0、2、4、6)合金的吸氢动力学性能较好, 在室温和 4 MPa 氢压下, 含 Mn 合金无需孕育即可快速吸氢; 随着 Mn 含量增加, BCC 主相的晶格常数和晶胞体积逐渐减小, 合金的放氢平台倾斜度逐渐减小, 333 K 下放氢平台压力先增大后减小, 并在 x=4 时达到最高(0.58 MPa); 合金的室温吸氢量和 333 K 有效放氢量随 Mn 含量的增加而逐渐降低, x=0、2、4、6 时, 合金在室温下的最大吸氢量分别为 3.66%、3.61%、2.77%、2.25%, 其 333 K 下的有效放氢量则分别为 1.98%、1.80%、1.50%、0.43%^[38]。随着 Mn 含量增加, Ti-V-Mn 合金中 C14-Laves 相含量增加, 合金初次活化所需的孕育时间缩短, 活化性能得到改善; 合金表面的 C14 相先与氢发生反应, 氢原子进入合金基体后, 继续与基体中的 C14 相反应, 致使 BCC 相产生裂纹, 形成的新鲜界面再与氢反应, 从而完成活化过程^[11]。

Fe 含量增加时, (Ti_{0.1}V_{0.9})_{100-x}Fe_x (x=0~6)合金的晶胞体积逐渐减小, 活化性能逐步得到改善; Ti_{9.6}V_{86.4}Fe₄合金的综合性能最佳, 经 2 次吸放氢循环即可活化^[39]。Ti₃₅V₃₀Cr₂₅Fe₁₀合金的晶胞参数 a=0.304 nm, 室温下的吸氢量为 3.6%, 有效储氢容量为 2.0%^[6]。

Mo 部分替代 Ti 后, V₄₀Ti_{50-x}Mo_xFe₁₀ (x=0~30)合金 BCC 相的晶胞体积随 Mo 含量的上升逐渐减小, 放氢平台压力上升, 放氢量呈下降趋势。其中, V₄₀Ti₄₀Mo₁₀Fe₁₀合金的综合储氢性能较优, 其 40℃的吸氢量为 2.72%, 有效储氢容量为 1.05%, 放氢平台压力为 0.31 MPa, 且在室温下 5 min 内可完成吸放氢^[40]。

(VFe)₅₀Ti_{26-x}Cr_{24+x} (x=0、0.5、1.0、1.5、2.0)合金的吸放氢量随 Cr 含量的增加而减小, 吸氢量由 x=0 时的 3.51% 降低至 x=2.0 时的 2.82%, 放氢量则由 x=0 时的 2.13% 降低至 x=2.0 时的 1.63%^[41]。

1.4.2 制备工艺及热处理对储氢性能的影响

电弧炉熔炼、感应炉熔炼、悬浮区域熔炼、自蔓

延高温合成等制备工艺可改变合金组分的均匀性, 从而影响合金的储氢性能^[6]。

悬浮区域熔炼法制备的 Ti-V-Cr 合金, 由于具有更均匀的合金成分、更稳定的 BCC 结构、更小的氢化应力, 故吸放氢循环性能得到提升^[6]。放电等离子烧结技术 (SPS) 制备的 $V_{35}(\text{Ti}, \text{Cr})_{51}(\text{Zr}, \text{Mn})_{14}$ 合金 (其相组成为 BCC 相、 ZrMn_2 型 Laves 相及 C14 型 Laves 相) 的活化性能和动力学性能优异, 储氢容量比电弧炉熔炼提高 24%, 达到 2.89%, 放氢率提高 60%^[42]。采用真空感应炉对金属热还原法制备的 V-Ti-Fe 合金进行精炼后, 其最大吸氢量和有效放氢量分别为 3.36% 和 1.85%^[43]。电弧熔炼和铜模吸铸制备的由单一 BCC 相组成的 $(\text{Ti}_{0.46}\text{Cr}_{0.54})_{95}\text{V}_5$ 合金, 吸氢量可达 3.14%^[27]。采用非自耗电弧炉熔炼的 $(\text{V}_{60}\text{Ti}_{22.4}\text{Cr}_{5.6}\text{Fe}_{12})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) 合金, $x = 2.5$ 时, 合金在室温下的吸氢量为 3.64%, 放氢量为 2.00%, 放氢平台压力可达 0.14 MPa^[44]。

甩带速度分别为 0、10、20、30 m/s 时, 40Ti-40V-10Cr-10Mn 合金的室温吸氢量分别为 3.577%、2.994%、1.509%、2.441%, 即甩带速度升高, 合金的室温吸氢量先减小后增加; 在室温下, 合金的放氢量随着甩带速度的增加先增大后减小, 在 10 m/s 时放氢量最大 (0.647%); 在 373 K 下, 合金的放氢量随着甩带速度的增加先减小后增加, 20 m/s 时合金的放氢量最小 (0.713%), 而 10 m/s 时的放氢量 (1.641%) 与未甩带样的放氢量 (1.698%) 相当^[45]。

退火、淬火等后续热处理通过改变合金的物相结构、组织均匀性, 从而改变 Ti-V 合金的储氢容量^[6,46]。铸态 Ti-10V-55.4Cr 合金含 BCC 相和 Laves 相, 经 1573、1673 K 保温 1 min 淬火后, 合金几乎为 BCC 单相^[6]。V 含量较低的 Ti-V-Cr 合金经 1673 K 保温 1 h 淬火后也转变为 BCC 单相, 313 K 下的有效储氢容量可达 2.8%^[6]。未淬火 40Ti-40V-10Cr-10Mn 合金在 298 K 下的吸氢量为 3.577%; 经 1473、1573、1673 K 淬火后, 合金在室温下的吸氢量分别为 2.514%、2.197%、3.472%, 即随着淬火温度的升高, 合金在室温下的吸氢量先减小后增大, 放氢量和迟滞效应也逐步改善^[47]。

如上所述, Ti-V 基储氢合金活化性能欠佳, 需高温处理或数次吸放氢循环后才可达最大吸氢量; 吸放氢平台的倾斜度较大; 吸放氢平台迟滞效应明显; 循环稳定性有待提高。

1.5 Ti-Zr 系

Ti-Zr 系储氢合金是具有 Laves 相结构的 AB_2 型金属间化合物, Ti、Zr 占据 A 位置, 过渡金属 V、Cr、Mn、Fe 等占据 B 位置。Ti-Zr 系储氢合金具有储氢容量高、动力学性能好、循环寿命长、成本低等优点, 但存在室温下过于稳定、初期活化困难、对气体纯度较为敏感、原材料价格偏高等劣势^[9]。

热碱浸渍、氟化处理等表面改性均可显著改善 Ti-Zr 基储氢合金的活化性能及快速充放氢性能。在 Ti-Zr 基合金上化学镀 Ni, 合金表面不易形成氧化层, 同时被具有强催化作用的 Ni-P 层或金属 Ni 包覆, 从而提高合金的活化性能^[48]。 $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{1.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}$ 合金经强还原剂 KBH_4 处理后, 表面氧化层被清除, 形成具有催化活性的富 Ni 层, 同时合金晶胞参数变大, 氢原子与合金基体反应的难度降低, 从而改善合金的活化性能^[11]。

综上所述, 采用熔炼、氟化处理、碱处理等手段或方法可以清除 Ti-Zr 基储氢合金表面的氧化层或者形成新的具有高催化活性的表面层, 通过改变合金的表面性质或基体的相结构, 可有效改善合金的活化性能^[11]。

2 储氢合金应用与复合储氢系统研发

钛基储氢合金已获得大量应用, 如 Ti-V 合金已在氢气的精制、回收、净化、压缩、运输、储存以及氢的同位素分离等领域获得应用; 此外, 在混合气体分离、镍氢电池及燃料电池负极材料、脱氢催化剂等方面备受关注^[6]。钛/锆系储氢合金可用作汽车的金属氢化物储氢箱^[9]。 AB_2 型的钛基 Laves 相储氢合金具有平台压力和吸氢量较高、动力学性能良好、滞后系数较小等优点, 有望作为超高平台压储氢合金应用在加氢站中^[25]。

氢气的储运是保障未来氢能广泛应用的重要一环, 利用金属氢化物储氢是氢气储运的重要方式之一^[2-5]。日本丰田公司首先提出将储氢合金或材料储装于轻质储氢容器/罐中, 形成储存-释放一体的复合式储氢系统^[31,49]。该系统也是目前正在发展的新型固态储氢技术^[8,50]。储氢合金/材料体积储氢密度大, 而轻质储氢容器的质量储氢密度较高 (体积储氢密度较小), 综合二者的优势, 可使储氢系统兼具较高的质量储氢密度和体积储氢密度。这种复合储氢系统应用的关键在于储氢合金应兼具高储氢密度

与适宜使用的吸放氢平台压力。目前有关复合储氢系统的报道不多。

直径 114.3 mm、长 1800 mm 的固定式储氢容器内充填 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ 合金, 由 7 个这样的容器构成一个组件, 再由 32 个组件构成内部设有铝隔板、外部为冷热型的大型固定式储氢容器, 其储氢容量为 2000 m^3 ^[51]。现有金属氢化物储氢罐活化设备大多存在操作性能较差、效率较低、能耗较大等问题。研究人员基于 LabVIEW 软件开发工作性能稳定、自动化程度与活化生产效率较高的多通道金属氢化物储氢罐活化装置, 采用“—列充氢, —列放氢”的循环活化方式, 实现了 20 个金属氢化物储氢罐同时热耦合循环活化及放氢性能检测等功能。该设备已应用于实际生产中, 实现了储氢罐的批量活化处理, 保障了储氢合金材料示范线的投产^[52]。

3 结 语

传统钛基储氢合金的有效储氢容量不高, 越来越难以满足日益增长的储氢需求。现有储氢合金大多采用添加或置换合金元素、表面处理、优化制备方法、热处理等方法或手段, 通过调整合金成分、改变合金微观结构等方式改进合金的储氢性能。然而, 目前还没有一种技术可以有效地改善钛基储氢合金的综合储氢性能和放氢性能, 如储氢容量、放氢温度、放氢速度等, 因此还需加强储氢机理的研究, 运用计算机模拟优选钛基复合储氢体系, 积极研发储氢容量高、平台压力适宜、吸放氢性能好的新型钛基储氢合金, 重点研究制备工艺参数对钛基储氢合金储氢性能的影响, 从而获得储氢密度高、放氢反应动力学性能好、放氢过程稳定、成本低的钛基储氢合金, 以满足实用化要求。同时还需加速研发储氢合金的大规模连续制备技术, 开发高效且实用的氢气储存-释放一体的储氢系统。

参考文献 References

[1] 马通祥, 高雷章, 胡蒙均, 等. 固体储氢材料研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4001-4006.
 [2] 赵栋梁, 韩忠刚, 翟亭亭, 等. TiFe 基合金储氢活化性能研究进展[J]. 稀有金属, 2020, 44(4): 337-351.
 [3] 刘海镇, 徐丽, 郭秀梅, 等. Ti-Mn 系 AB₂ 型 Laves 相储氢合金研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(9): 928-934.
 [4] 李硕, 王树茂, 盛鹏, 等. Ti 基 Laves 相化学热压缩储氢合金研究概况[J]. 稀有金属, 2019, 43(7): 754-764.

[5] 陶占良, 彭博, 梁静, 等. 高密度储氢材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(7/8): 26-40.
 [6] 朱劲波, 马立群, 梁飞, 等. Ti-V 基储氢合金及其氢化物的物相结构与组分优化设计[J]. 应用化学, 2015, 32(11): 1221-1230.
 [7] 冯晶, 陈敬超, 肖冰. 金属基储氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(专辑IV): 239-241.
 [8] 汪云华, 王靖坤, 赵家春, 等. 固体储氢材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(5): 120-124.
 [9] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(2/3): 200-210.
 [10] 张羊换, 高金良, 许胜, 等. 储氢材料的应用与发展[J]. 金属功能材料, 2014, 21(6): 1-15.
 [11] 余学斌, 吴铸, 黄太仲, 等. 储氢合金的活化及活化性能的改善[J]. 材料导报, 2004, 18(5): 85-88.
 [12] 尹杰, 李谦, 冷海燕. TiFe 系储氢合金性能改善研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(10): 141-147.
 [13] 张四奇. 固体储氢材料的研究综述[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(4): 211-215.
 [14] Gosselin C, Huot J. Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium [J]. Materials, 2015, 8(11): 7864-7872.
 [15] Jain P, Gosselin C, Huot J. Effect of Zr, Ni and Zr₇Ni₁₀ alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(47): 16921-16927.
 [16] 时雨, 尹杰, 冷海燕. 非金属元素对 Ti-Fe-Mn 合金储氢性能的影响[J]. 上海金属, 2018, 40(3): 41-46.
 [17] Yuan Z M, Qi Z, Zhai T T, et al. Effects of La substitution on microstructure and hydrogen storage properties of Ti-Fe-Mn-based alloy prepared through melt spinning[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(10): 3087-3095.
 [18] Cao Z J, Ouyang L Z, Wang H, et al. Composition design of Ti-Cr-Mn-Fe alloys for hybrid high-pressure metal hydride tanks[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 639(8): 452-457.
 [19] 杨明, 王圣平, 张运丰, 等. 储氢材料的研究现状与发展趋势[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1053-1060.
 [20] 黄红霞, 黄可龙, 刘素琴. 储氢技术及其关键材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 27-29.
 [21] 徐丽, 盛鹏, 李吉刚, 等. Co 和 Fe 的添加对 (TiZr)_{1.1}Cr₂ 合金结构和吸氢性能的调控[J]. 功能材料, 2017, 48(10): 10009-10012.
 [22] 黄太仲, 吴铸, 余学斌, 等. 合金化对 Ti-Cr 基储氢合金性能的影响[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 744-749.
 [23] Cao Z J, Ouyang L Z, Wang H, et al. Advanced high-

- pressure metal hydride fabricated via Ti-Cr-Mn alloys for hybrid tank[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(6): 2717-2728.
- [24] 李吉刚, 盛鹏, 徐丽, 等. $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_y\text{Cr}_{2.0-x}\text{V}_z$ 合金制备和吸放氢性能的研究[J]. 中国科技论文, 2017, 12(24): 2761-2766.
- [25] 欧阳柳章, 曹志杰. 复合储氢系统用高压储氢合金[J]. 机电工程技术, 2017, 46(2): 1-7.
- [26] 周超, 王辉, 欧阳柳章, 等. 高压复合储氢罐用储氢材料的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 117-126.
- [27] Wang H B, Wang Q, Dong C, et al. Microstructure and storage properties of low V-containing Ti-Cr-V hydrogen storage alloys prepared by arc melting and suction casting [J]. Rare Metals, 2013, 32(4): 354-358.
- [28] 杭州明, 肖学章, 翁文祥, 等. Zr 部分替代 Ti 对 $\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{24}\text{Mn}_8\text{V}_{40}\text{Fe}_8$ 低钒合金微观结构和储氢性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 874-877.
- [29] Beek J A V, Kodentsov A A, Loo F J J V. Phase equilibrium in the Ni-Cr-Ti system at 850 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 270(1/2): 218-223.
- [30] Liu L X, Chen L X, Xiao X Z, et al. Influence of annealing treatment on the microstructure and hydrogen storage performance of $\text{Ti}_{1.02}\text{Cr}_{1.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}$ alloy for hybrid hydrogen storage application [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 636(7): 117-123.
- [31] 葛红卫, 王新华, 张琰, 等. Ti-Cr-Mn-M (M = V、Fe、Ni、Cu) 合金的储氢性能[J]. 功能材料, 2009, 40(3): 420-423.
- [32] 李佳辉, 胡汀, 蔡格梅. Ti-Cr-Mn 三元系的相关系实验研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(5): 419-427.
- [33] 曾泉浦, 伍本德, 毛小南. 钛系多元储氢合金的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 1990, 19(2): 21-25.
- [34] 余学斌, 吴铸, 黄太仲, 等. 高储氢量的钛-锰基储氢合金及制备方法: CN03115831.5 [P]. 2005-8-10
- [35] 石锋, 孙玮, 李皓. 一种高容量储氢合金材料及其制备工艺: CN200710114326.7 [P]. 2008-05-28.
- [36] 高云鹤, 李珂, 刘煌, 等. BCC 型 V-Ti-M (M = V, Ti, Cr 或 Zr) 合金氢气压缩性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(6): 6006-6013.
- [37] 余学斌, 吴铸. 高容量的 Ti-V 基 BCC 相储氢合金[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 351-353.
- [38] 杭州明, 肖学章, 吴哲, 等. $\text{Ti}_{10}\text{V}_{83-x}\text{Fe}_6\text{ZrMn}_x$ ($x=0\sim 6$) 合金的微观结构和储氢性能[J]. 功能材料, 2009, 40(11): 1843-1846.
- [39] 郑坊平, 郑传祥, 王新华, 等. $(\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0\sim 6$) 储氢合金的微观结构及储氢特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1371-1374.
- [40] 曹志杰, 马晓波. Mo 部分替代 Ti 对 $\text{V}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{10}$ 合金储氢性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(9): 137-144.
- [41] 罗林山, 周健, 文小强, 等. 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[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(1): 20-23.
- [42] 董小平, 杨颖, 庞艳荣, 等. 放电等离子烧结制备储氢合金的应用研究现状[J]. 粉末冶金工业, 2014, 24(5): 44-47.
- [43] 王斌, 杜金晶, 刘奎仁, 等. V-Ti-Fe 储氢合金的真空精炼[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2015(6): 67-71.
- [44] 罗林山, 吴朝玲, 陈云贵, 等. Mn 含量对 $(\text{V}60\text{Ti}22.4\text{Cr}5.6\text{Fe}12)_{100-x}\text{Mn}_x$ ($0\leq x\leq 3$) 合金吸放氢性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 162-165.
- [45] 朱劲波, 马立群, 梁飞, 等. 甩带对 Ti-V-Cr-Mn 合金微观结构及储氢特性的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(2): 35-40.
- [46] Suwamo 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 Compounds, 2014, 582: 540-546.
- [47] 朱劲波, 苗迎春, 马立群, 等. 淬火对 Ti-V-Cr-Mn 合金微观结构及储氢特性的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(1): 41-46.
- [48] Chuang H J, Chan S L I. Effect of Ni encapsulation on the properties of Ti-Zr-based hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys Compounds, 2001, 314(1/2): 224-231.
- [49] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, et al. Hybrid hydrogen storage vessel: a novel high-pressure storage vessel combined with hydrogen storage material [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 1121-1129.
- [50] 闫红丽, 陆佐伟, 敬志良, 等. 基于金属氢化物固态氢源的氢燃料电池动力系统特性的研究[J]. 过程工程学报, 2020, 20(2): 237-244.
- [51] 曹大力, 杜屏, 冷海燕, 等. 储氢合金的研究与应用 [J]. 特种铸造及有色合金, 2003, 33(6): 36-38.
- [52] 张明轩, 陈东雷, 程宏辉, 等. LabVIEW 软件在多通道金属氢化物储氢罐活化装置中的应用[J]. 现代电子技术, 2021, 44(16): 14-18.