

La (或混合稀土 Mm) 对 TiFe 贮氢性能的影响

梁敬魁 饶光辉

(中国科学院物理研究所)

1986年2月14日收到

提 要

本文用排水法测量了 TiFe + La 及 TiFe + Mm 合金的贮氢量及坪台曲线。研究了 La 及 Mm 对 TiFe 合金活化性能的影响。实验结果表明,当 TiFe 合金中的 La 或 Mm 含量大于 4 wt% 时,就可以使合金的活化性能大为改善,使之在室温附近活化。La 或 Mm 并没有进入 TiFe 晶格,它以第二相出现在合金中。La 或 Mm 主要起纯化 TiFe 合金的作用。吸氢机制仍取决于 TiFe 金属间化合物。此外,我们还根据 Miedema 公式计算了 TiFeLa₂H_{1.0} 的形成焓,并与实验值作了比较。

一、引 言

随着氢能的开发和利用,贮氢材料的研究日益受到重视。金属间化合物 TiFe 作为实用贮氢材料,具有成本低、贮氢量大、吸放氢快等优点。但其抗毒性能差,而且首次吸氢前必须进行复杂的活化性能处理。因此,如何改善 TiFe 的活化条件,是开发 TiFe 贮氢材料的关键所在。大量的工作都是围绕这一问题展开的。许多人用过渡金属元素,如 Mn, Cr, V, Co, Ni, Nb, Cu 等置换 TiFe 合金中的 Ti 或 Fe,以期达到改善活化性能的目的。若考虑贮氢量大且又能在室温附近吸放氢,则 TiFe_{0.86}Mn_{0.14} 是实验过的几种 TiFe_xMn_y 合金中最好的一种。而 TiFeNb_{0.01-0.15} 则不需活化,在室温下就易生成氢化物,且单位重量的贮氢量和放氢量大于 TiFe^[1]。

稀土金属化学活性大,且为我国丰产元素。为了开发利用我国的稀土和混合稀土,我们对 La 及 Mm 对 TiFe 贮氢性能的影响进行了研究。

此外,我们还利用 Miedema 公式计算了 TiFeLa₂H_{1.0} 的形成焓,并与实验值作了比较。

二、合金样品的制备

我们共配制了 11 个 TiFe + La (或 Mm) 合金样品, La (或 Mm) 的含量分别为 2, 4, 6, 8, 10, 12 wt%, 其中 TiFe + Mm 系只配到 10 wt% Mm。

所用原料为 99.98% 的 Fe, 99.99% 的电解 Ti, 99.5% 的 La 及富 Ce 的混合稀土(其

主要成份为: Ce 51.28, La 26.67, Nd 17.69, Pr 4.36 wt%). 熔炼在非自耗, 钨电极的电弧炉内进行. 炉膛真空度抽至 10^{-2} Pa 后, 反复充入高纯氩气两次, 以赶走残余空气. 然后在高纯氩 ($> 10^5$ Pa) 保护下熔炼. 为保证样品的均匀, 每个样品反复翻个熔炼 4 次. 熔炼过程中, 试样失重小于 1.5%, 因此, 以配料成份表示合金成份.

三、试样放氢量的测定

采用排水法测定合金的放氢量. 将粒度为小于 60 目未经退火处理的合金样品, 装入铜制活化器内活化(样品重约 1 g). 活化条件: 8—11 MPa 高纯氢气, 30—50°C, 24—48 h. 将经活化处理的样品用于吸放氢测量. 放氢时, 加热温度为 100°C (开水浴). 放氢停止, 放氢量达恒定后, 将活化器冷却至室温, 记录放出的氢气体积及温度. 放氢量的实验数据经温度校正, 每个样品反复测量多次, 取其结果的平均值.

表 1 和表 2 所列的是 TiFe + La 及 TiFe + Mm 合金的放氢量.

表 1

试 样	V_{\max} (ml/g)	V (ml/g)	MH_x	n_H/n_M
TiFe + 2 wt%La	119	106	1.00	0.50
TiFe + 4 wt%La	217	194	1.86	0.93
TiFe + 6 wt%La	184	175	1.72	0.86
TiFe + 8 wt%La	232	193	1.95	0.97
TiFe + 10 wt%La	225	201	2.07	1.04
TiFe + 12 wt%La	205	194	2.04	1.02

表 2

试 样	V_{\max} (ml/g)	V (ml/g)	MH_x	n_H/n_M
TiFe + 2 wt%Mm	96	89	0.84	0.42
TiFe + 4 wt%Mm	181	167	1.61	0.81
TiFe + 6 wt%Mm	189	175	1.72	0.86
TiFe + 8 wt%Mm	230	180	1.82	0.91
TiFe + 10 wt%Mm	220	186	1.91	0.96

表中 $M = \text{TiFe}$, MH_x 中的 x 为每摩尔 TiFe 所吸收的氢克原子数, $n_M = 2$, V_{\max} 为测得的最大放氢量, V 为平均放氢量, n_H 为氢克原子数.

实验结果表明, 对于 8—11 MPa 高纯氢, 在 30—50°C, 24—48 h 这一活化条件下, La 或 Mm 的存在, 使 TiFe 合金容易活化, 同时活化后能迅速吸放氢. 放氢后的合金样品宏观颗粒度基本不变, 但样品明显变脆, 极易研成粉末, 说明在活化过程中, 基体产生了众多的微裂纹而变脆, 导致 TiFe 新鲜表面的产生. 随着稀土含量的增加, 放氢量增加. 当 La 或 Mm 含量达到一定值时 (La 含量低于 Mm 含量. 从图 1(a) 可见, 在本实验含 La 量范围内, TiFe 的放氢量已达到饱和, 而含混合稀土 Mm 的合金, 放氢量仍随 Mm 含量增加而增加), 放氢量不再增加, 反而有减少的趋势 (图 1(a)). 对于每克合金的放氢量, 含 La 的合金比含 Mm 的合金大. 但 TiFe + La 及 TiFe + Mm 合金所生成的极限氢化物却十分

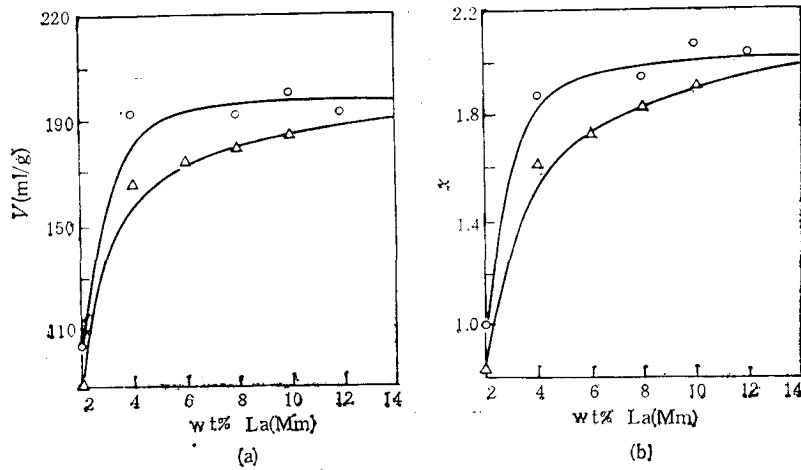


图1 TiFe + La(Mm) 合金平均放氢量(a)及氢原子数(b)随 La(Mm) 含量的变化
○为 TiFe + La; △为 TiFe + Mm

接近,均为 $\text{TiFeH}_{2.0}$ (图 1(b)), 它是由完全活化的 TiFe 基体所决定的.

X 射线衍射结果表明, 稀土元素未进入 TiFe 晶格取代 Ti 或 Fe 原子. 图 2 是 TiFe, TiFe + 12 wt% La 及这两种合金的混合样品的 (110) 衍射线的峰形. 它是 Guinier-de

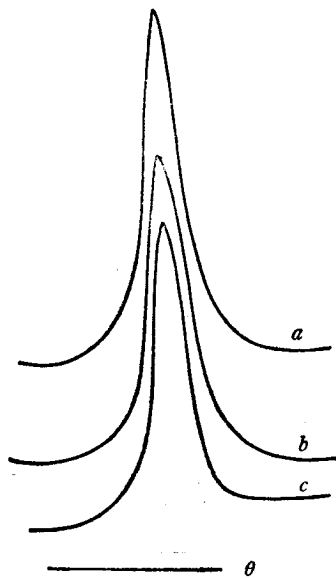


图2 TiFe 合金 (110) 衍射线峰形
a 为 TiFe; b 为 TiFe + 12 wt% La;
c 为混合样品

Wolff 四层单色透射聚焦照片 (FeK_α 辐射) 的显微光度计扫描曲线所得的结果, 半高宽分别为 0.35° , 0.31° 和 0.31° . TiFe 试样放在最高一层, 由于发散度而略加宽. La 的原子半径远大于 Ti 和 Fe (分别为 1.88 \AA , 1.45 \AA , 1.24 \AA). 如果存在任何形式的固溶体, 即使是很小的固溶区, 都会引起衍射线位置的变化, 反映在两种成份的混合照相中 (图 2 中 c), 衍射线应出现双峰或加宽. 在我们的实验中, TiFe 和 TiFe + 12 wt% La 具有相同的点阵常数, 即 La 在 TiFe 中不存在可观察的固溶区.

由于 La 与 Ti, Fe 不形成二元化合物^[2], 因此, TiFe 合金中加入 La 或 Mm 后出现第二相, 它只可能是稀土金属氧化物或稀土元素, 这已被放置一年多的试样化学分析结果所证明. 稀土元素在合金中的含量, 由于氧化物的脱落, 含量小于 1 wt%¹⁾, 与配料成份无规律性的关系, 且同一样品, 不同部位多次分析结果亦不相同. 由于第二相含量少, 同时它们的衍射线十分微弱而弥散, 在 X 射线衍射照片上不易觉察到.

稀土或混合稀土对 TiFe 合金贮氢性能的影响, Welter 认为^[3], 在合金熔炼过程中, 加

1) 化学分析由郭照斌和唐淑桃同志完成.

入少量稀土金属,可以减少或消除有害的 TiFe 氧化物相,稀土起着纯净原料及熔炼气氛的作用。Bronca 等人认为^[4],加入稀土金属后,TiFe 合金活化性能的改善是由于在 TiFe 中含有稀土杂质,杂质与 TiFe 在吸氢过程中膨胀系数不同导致合金中的新裂痕,从而提供了无氧化层的新鲜表面,加速了吸氢。

我们认为,TiFe 合金活化的关键在于要有新鲜无污染的表面。TiFe 合金吸氢后,由于体积膨胀而破裂,提供了更多可吸氢的新鲜表面。无论是文献[3]或[4],在 TiFe 中加入少量稀土金属加速活化的机制,或是在高温高压纯 H₂ 活化 TiFe 合金,都是为了获得无氧化层的 TiFe 合金表面。

稀土金属的化学活性强,以 La 最活泼,并按 La, Ce, Pr, Nd, …, 顺次递减。La 在干燥空气中也会失去金属光泽,而 Ce 则不然。稀土金属与氧等杂质的亲合力很大,而氧化膜杂质往往会阻碍 TiFe 合金的活化。大多数稀土金属(除 Ce, Pr 较弱外)能有效地从 Ti 中去氧,是一种强烈的脱氧剂。正因为如此,作为脱氧剂,Mm 不如 La。基于 La 对于 TiFe 贮氢性能的改善优于同样含量的 Mm,以及室温下稀土金属未经特殊表面净化处理不能吸氢^[5],同时稀土过量贮氢量下降及退火合金比淬炼合金难以活化等事实,我们认为,在我们的活化条件下,La 或 Mm 在 TiFe 合金中主要是纯化合金与熔炼气氛,减少 TiFe 表面氧化膜的生成,使 TiFe 与氢发生作用。由于稀土金属的性能相近,如果稀土杂质在 TiFe 合金中起裂痕作用,这种作用也仅是次要的。因此,随着稀土含量增加,一方面使得 TiFe 合金的富氧膜减少,吸氢量增加,另一方面,非吸氢的杂质相增加,吸氢相含量相对减少,单位重量合金的吸氢量随之减少。这两种作用的结果,导致 TiFe 合金中稀土含量存在一最佳值。显然,这种最佳值与合金的氧化膜厚度以及稀土金属的纯度、组分等有关。

四、TiFe + Mm 合金放氢坪台曲线的测量

活化后的样品,在氢压 P 下吸氢 1—2 h,放出部分氢 ΔV_1 后,经 30—60 min,系统压力稳定在某一压力 P_1 ,则 ΔV_1 即为 (P, P_1) 间的放氢量。如此反复测量,直到 $P_1 = 10^5$ Pa,然后使样品在 100℃ (开水浴)放出残余氢。这样就能得到放氢 $P-X-T$ 曲线。图 3 为 TiFe + Mm 合金的放氢 $P-X-T$ 曲线测量结果。

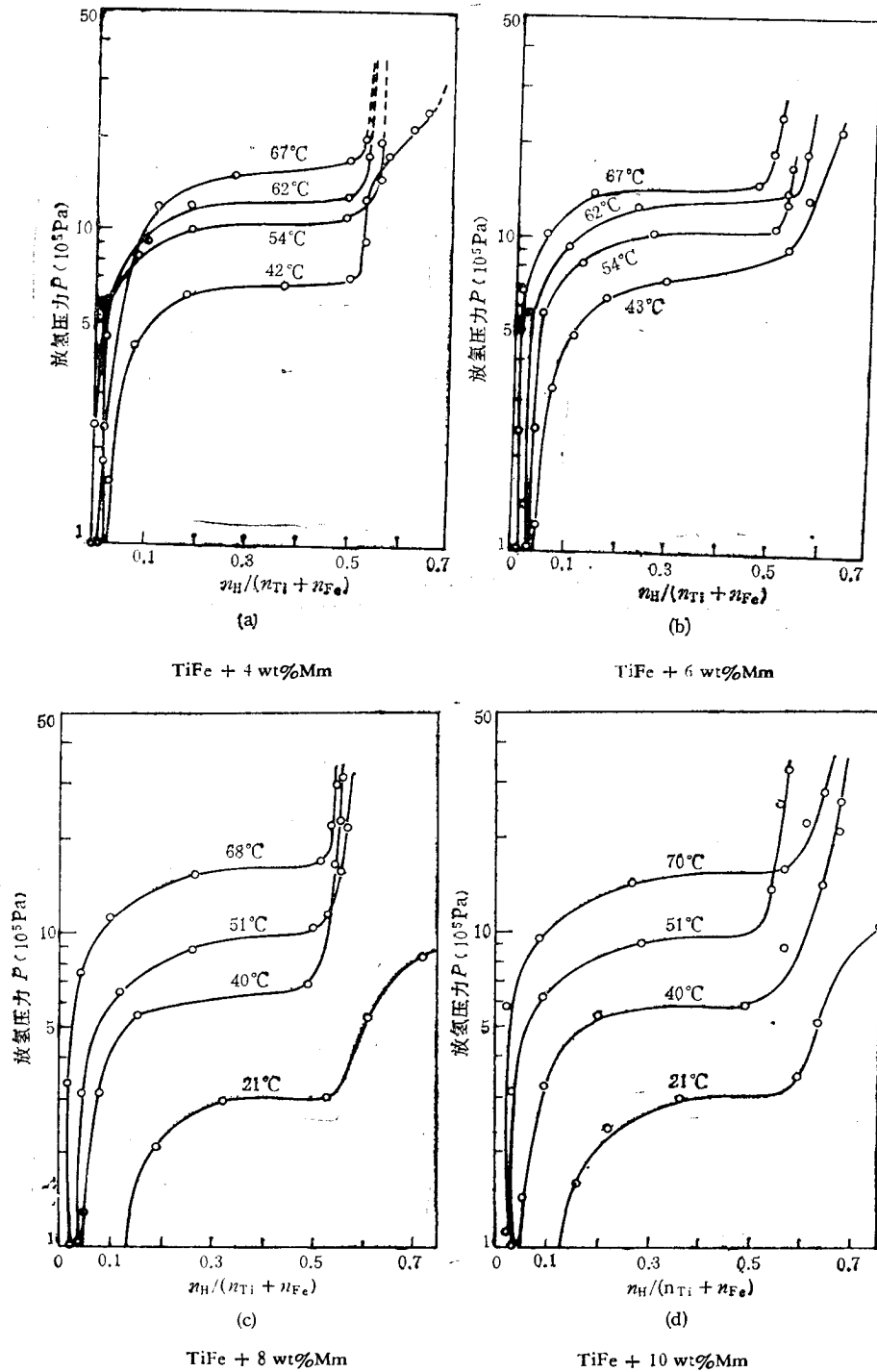
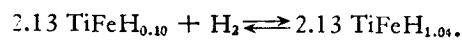
据文献报道,TiFe 合金的吸放氢 $P-X-T$ 曲线应呈现两个坪台区。显然,我们测量的仅是低坪台区,但后两个样品的低温曲线已呈现双坪台的趋势。

由 Van't Hoff 方程

$$\ln P_{H_2} = (\Delta H/RT) - \Delta S/R,$$

通过最小二乘方法,我们得到 TiFe + Mm 合金氢化物在 $x = \frac{n_H}{n_{Fe} + n_{Ti}} = 0.5$ 时的生

成焓 ΔH , 生成熵 ΔS (表 3)。从表 3 可见, ΔH , ΔS 随 Mm 含量的变化是无规的。数据不完全一致,这是由于测量误差造成的。这也说明 Mm 并未进入 TiFe 晶格取代 Ti 或 Fe 原子。吸氢的基体仍是 TiFe 金属间化合物

图3 TiFe + Mm 系放氢 P - x - T 曲线

氢化物生成焓,生成熵取表3的平均值: $\Delta H = -29.08 \pm 1.05 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$,

表 3

试 样	$\Delta H(\text{kJ/mol} \cdot \text{H}_2)$	$\Delta S(\text{J/mol} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{K})$
TiFe + 4 wt%Mm	-29.83	-110.92
TiFe + 6 wt%Mm	-28.07	-106.44
TiFe + 8 wt%Mm	-30.17	-112.17
TiFe + 10 wt%Mm	-28.24	-105.35

$$\Delta S = -108.70 \pm 3.35 \text{ J/mol} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{K},$$

与文献[1]报道的 $\Delta H = -28.0 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$, $\Delta S = -106.06 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ 相一致。图 4 所示为 $x = 0.5$ 时 $\ln P_{\text{H}_2} - T$ 实验数据及拟合曲线。

五、TiFeLa_yH_{1.0} 生成焓的计算

Miedema 提出^[6], 金属间化合物 AB_n 的氢化物的生成焓可按下式求出:

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{AB}_n\text{H}_{2m}) &= \Delta H(\text{AH}_m) \\ &+ \Delta H(\text{B}_n\text{H}_m) - \Delta H(\text{AB}_n). \end{aligned}$$

上式表明, 氢化物的形成, 破坏了金属原子间的结合。

由于 La 原子半径比 Ti 和 Fe 的原子半径都大, 若 La 原子进入 TiFe 晶格, 则它既可替代 Ti, 也可替代 Fe, 形成 TiFeLa_y 合金。又设该合金的氢化物为 TiFeLa_yH_{1.0}, 现用下式计算其生成焓:

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{TiFeLa}_y\text{H}_{1.0}) &= \Delta H(\text{TiH}_{1.0}/(2+y)) \\ &+ \Delta H(\text{FeH}_{1.0}/(2+y)) \\ &+ \Delta H(\text{La}_y\text{H}_y/(2+y)) \\ &- \frac{1}{2} [\Delta H(\text{TiFe}) + \Delta H(\text{TiLa}_y) + \Delta H(\text{FeLa}_y)]. \end{aligned}$$

上式右端的各项生成焓均可按下式计算^[8]:

$$\Delta H = \frac{p c_A v_A^{2/3} f_B^A}{(n_{\text{WS}}^{-1/3})_{\text{av}}} \left\{ -(\Delta\varphi^*)^2 + \frac{Q}{p} [\Delta(n_{\text{WS}}^{1/3})]^2 - \frac{R}{p} \right\},$$

式中 c_A , v_A 为元素 A 的原子浓度、摩尔体积, f_B^A 表征了 A 原子为 B 原子所包围的程度, $\Delta\varphi^*$ 为元素 A 与 B 的电负性之差, $\Delta(n_{\text{WS}}^{1/3})$ 为元素 A 与 B 的 Wigner-Seitz 晶胞界面的电子密度立方根之差。

$$(n_{\text{WS}}^{-1/3})_{\text{av}} = \frac{1}{2} [(n_{\text{WS}}^{\text{A}})^{-1/3} + (n_{\text{WS}}^{\text{B}})^{-1/3}],$$

$$f_B^A = (1 - c_A^s) \{ 1 + 8 [c_A^s (1 - c_A^s)]^2 \}, \quad (1)$$

$$c_A^s = c_A v_A^{1/3} [c_A v_A^{2/3} + (1 - c_A) v_B^{1/3}]^{-1}. \quad (2)$$

c_A^s 为元素 A 在合金表面的浓度。在合金化过程中, 各元素的摩尔体积也会发生变化

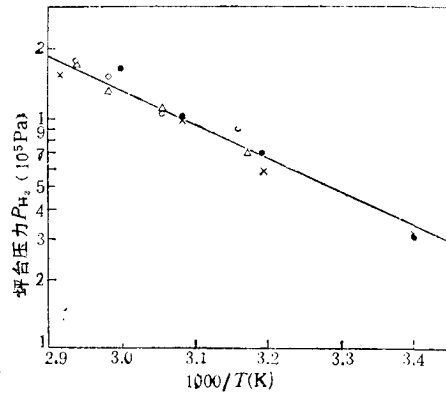


图 4 放氢平衡压力 P_{H_2} 与 $1/T$ 的关系
 Δ 为 TiFe + 4 wt%Mm; \circ 为 TiFe + 6 wt%Mm;
 \bullet 为 TiFe + 8 wt%Mm; \times 为 TiFe + 10 wt%Mm

表 4

元 素	$\varphi^*(V)$	$n_{w_s}^{1/3}(\text{d.u.})^{1/3}$	$v_{(p)}^{2/3}(\text{cm}^3)$
H	5.2	1.5	1.42
Ti	3.65	1.47	4.8
Fe	4.93	1.77	3.7
La	3.05	1.09	8.0

$$v_A^{2/3} = v_{A(p)}^{2/3}(1 + af_B^A \cdot \Delta\varphi^*). \quad (3)$$

$v_{A(p)}$ 为纯金属 A 的摩尔体积, a 为修正参数, 对单价、二价、三价及高价金属, 分别为 0.14, 0.10, 0.07 和 0.04.

从(1)–(3)式可知, f_B^A , $v_A^{2/3}$ 必须经多次迭代求出. φ^* , $v_{(p)}^{2/3}$, $n_{w_s}^{1/3}$ 的值如表 4 所示^[7,8].

由两个过渡金属元素组成的合金: $p = 14.1659$, $Q/p = 9.4$, $R/p = 0^{[9]}$, ΔH 的单位为 $\text{kJ/g} \cdot \text{atom}$. 对于过渡金属氢化物: $p = 12.3$, $Q/p = 9.4$, $R/p = 3.7$, 而且必须加上氢气分子离解为氢原子的焓变 ΔH_{trans}

$$\Delta H_{\text{trans}} = c_H \cdot \Delta H \left(\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Hmetal} \right).$$

而 $\Delta H \left(\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Hmetal} \right) = 100 \text{ kJ/g} \cdot \text{atom} \cdot \text{H}^{[7]}$. 计算结果见表 5.

计算结果表明, 随 La 含量的增加, $\text{TiFeLa}_y\text{H}_{1.0}$ 的生成焓减小, 稳定性增加. 比较表 3 的结果, 说明实际上 La 并未进入 TiFe 晶格取代 Ti 或 Fe 原子. 即使取代, 这个量也是相当少的, $y < 0.015$. 这与 X 射线衍射的结果一致.

表 5

y	0	0.015	0.031	0.048	0.065
wt%La	0	2	4	6	8
$\Delta H(\text{kJ/mol} \cdot \text{H}_2)$	-25.69	-30.08	-34.69	-39.50	-44.35
y	0.083	0.102	0.200	0.300	0.500
wt % La	10	12	21.13	28.66	40.10
$\Delta H(\text{kJ/mol} \cdot \text{H}_2)$	-49.50	-54.98	-82.68	-108.16	-147.15

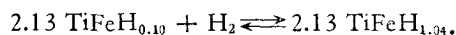
六、结 论

1. 在 TiFe 中加入少量 La 或 Mm, 有助于 TiFe 合金的活化, 使之在 8–11 MPa 氢压, 30–50°C, 24–28 h 条件下一致性活化.

2. 稀土金属并未进入 TiFe 晶格取代 Ti 或 Fe 原子. 它们在熔炼过程中主要起着纯净原料和熔炼气氛的作用.

3. 过量稀土的加入, 会减少 TiFe 相的含量, 从而减少单位重量合金的吸氢量. La 或 Mm 的含量有一较佳值, 它与稀土和 TiFe 合金的纯度等因素有关.

4. TiFe 合金中加入少量 Mm 后, 坪台曲线与 TiFe 合金的基本相同



生成焓为 $-29.08 \pm 1.05 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$, 生成熵为 $-108.70 \pm 3.35 \text{ J/mol} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{K}$.

参 考 文 献

- [1] 殷文娟、汪根时、申泮文, 稀有金属, 7(1983), 20.
- [2] E. M. Савицкий, В. Ф. Терехова, Металловедение Редкоземельных Металлов. Изд. Наука, Москва, (1975).
- [3] J. M. Welter, Proc. Interdiscip Meet. Hydrogen Met., (1980), p. 19.
- [4] V. Bronca, P. Bergman, V. Ghaemmaghami, D. Khamamian and F. D. Manchester, *J. Less-Common. Mets.*, 108(1985), 313.
- [5] K. A. Gschneidner, Handbook on the Physics and Chemistry of Rara Earth, Vol. 3, North-Holland Pub. Company, (1979).
- [6] H. H. Van Mal, K. H. J. Buschow and A. R. Miedema, *J. Less-Common. Mets.*, 35(1974), 65.
- [7] P. C. P. Bouton and A. R. Miedema, *J. Less-Common. Mets.*, 71(1980), 147.
- [8] R. Boom, F. R. De Bóer and A. R. Miedema, *J. Less-Common. Mets.*, 46(1976), 271.
- [9] A. R. Miedema, *J. Less-Common. Mets.*, 46(1976), 67.

EFFECT OF La (OR MISCHMETAL Mm) ON THE HYDROGEN STORAGE CHARACTERISTICS OF TiFe

LIANG JING-KUI RAO GUANG-HUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The hydrogen storage capacities and pressure-composition isotherms of TiFe+La and TiFe+Mm alloys were measured by exhausting water method. The effect of La and Mm on the activation characteristics of the alloys was studied. It was shown that the activation characteristics of the alloys could be improved greatly and the alloys were activated near the room temperature when the quantities of La or Mm in the alloys were greater than 4 wt% under our experimental conditions. However, La or Mm did not enter the crystal lattice of TiFe. They presented in the alloys in the form of a second phase to purify the alloys. The hydrogen storage mechanism mainly depends upon the intermetallic compound TiFe. The formation enthalpies of the hypothetical hydrides $\text{TiFeLa}_y\text{H}_{1.0}$ were also calculated after Miedema's formulae and compared with the experimental results.