

引用格式:杜瑞,夏广辉,张昱晨,等. Ti/Cr 对  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  四元合金微观结构及吸放氢性能的影响[J]. 有色设备, 2025, 39(3): 30-42.

DU Rui, XIA Guanghui, ZHANG Yuchen, et al. Influence of Ti/Cr on the microstructure and hydrogen absorption and discharge properties of  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  quaternary alloy[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(3): 30-42.

# Ti/Cr 对 $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$ 四元合金微观结构及吸放氢性能的影响

杜瑞<sup>1</sup>, 夏广辉<sup>1</sup>, 张昱晨<sup>1</sup>, 郭晓娟<sup>1</sup>, 周锐<sup>1</sup>, 陈云贵<sup>2,3,4</sup>, 吴朝玲<sup>1,3,4,5\*</sup>

- (1. 四川大学材料科学与工程学院, 四川成都 610064; 2. 四川大学新能源与低碳技术研究院, 四川成都 610065; 3. 教育部后续能源材料与器件工程研究中心, 四川成都 610064; 4. 国家市场监督管理总局储运加注设备技术创新中心, 四川成都 610199; 5. 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室, 四川成都 610065)

**[摘要]** 本文系统地研究了 Ti/Cr 比对于  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  合金的微观结构以及吸放氢性能的影响, 发现随着 Ti/Cr 比的降低, 合金的晶格常数降低, 从 Ti/Cr = 1.0 的 3.05 Å 降低到了 Ti/Cr = 0.7 的 3.023 Å, 这导致了吸氢量从 Ti/Cr = 1.0 的 3.81wt% 减小到了 Ti/Cr = 0.7 的 3.56wt%; 而放氢平台从 Ti/Cr = 1.0 的 0.135 MPa 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 1.73 MPa。且 Ti/Cr 的降低减缓了合金的吸氢动力学, 达到饱和吸氢的时间从 Ti/Cr = 1.0 的 2.1 min 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 3.9 min, 延长了 85.71%, 但均能在 5 min 内达到饱和吸氢。其次, Ti/Cr 比降低使得  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  合金的吸氢焓从 Ti/Cr = 1.0 的 -40.47 增加到 Ti/Cr = 0.7 的 -26.64 kJ/mol, 放氢焓从 Ti/Cr = 1.0 的 42.82 降低到 Ti/Cr = 0.7 的 32.5 kJ/mol, 这使得氢化物稳定性降低; 放氢量从 Ti/Cr = 1.0 的 2.20wt% 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 2.37wt%, 提高合金放氢率的同时减少了残余氢量。最后, Ti/Cr 比越小的  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  合金在循环过程中的容量衰减程度越小, 循环保持率越高。Ti/Cr = 0.7 的合金经过 30 次的循环之后具有 2.22wt% 的有效储氢量以及 92.12% 的容量保持率。这归因于 Ti/Cr 比越小的合金循环初期合金颗粒粉化之后的粒径越小, 且在之后循环过程中粒径细化的程度越小。

**[关键词]** 钒基储氢合金; 低钒含量; 循环衰减; 粒径变化; 热力学特性; 稀土添加

**[中图分类号]** TG139.7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)03-0030-13

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.03.003

## 0 前言

在众多的可再生能源种类中, 氢能作为一种清洁、高效、来源广泛、可持续的新能源, 具有高的能量密度 (120 MJ·kg<sup>-1</sup>), 约是化石燃料的 3 倍 (44 MJ·kg<sup>-1</sup>), 且燃烧产物是水, 不会对环境造成污染, 被认为是化石能源的替代品<sup>[1-2]</sup>。氢气的储存与运输是连接制氢与用氢的关键环节, 其发展受到高安全性、高体积和重量储存密度以及低成本等因素的制约<sup>[3-4]</sup>。目前氢气的储存主要有高压气态储存、低

温液态储存以及固态储存。在这些储存方式中, 金属氢化物由于可以在环境温度和压力下实现可逆的氢气吸/放, 使得氢气在常温下的使用变得安全、方便和高效, 且具有相对成熟的技术<sup>[5-6]</sup>。相较于 AB (TiFe)、AB<sub>5</sub> (LaNi<sub>5</sub>)、AB<sub>2</sub> (TiMn<sub>2</sub>) 等固态储氢方式, 钒基储氢合金由于具有较高的质量储氢密度 (≈ 4wt%)、温和的吸放氢条件以及简单的活化工艺等优势而被认为是实现大规模储氢最有希望的储氢材料之一<sup>[7-10]</sup>。

尽管钒基储氢合金在储氢技术中具有较大潜

**[收稿日期]** 2025-03-16

**[基金项目]** 国家重点研发计划 (2022YFB3803700, 2022YFB3803705)、四川省重点研发计划 (2024YFNH0020, PG-PGFG-JFKF23-000009-0, 2022YFB3803705-1) 和中国中央高校基本科研业务费的财政支持。

**[第一作者]** 杜瑞 (2000—), 男, 四川绵阳人, 硕士, 主要研究方向为钒基储氢合金。

**[通信作者]** 吴朝玲 (1974—), 女, 重庆市人, 教授, 博导, 博士, 主要研究方向为氢能与储能技术。

力,但其较高的成本、较高的残余滞留氢量(约 1.6wt%)和较大的循环衰减等问题仍然制约着其发展。针对上述问题,四川大学氢能研究课题组开发出了多元素替代的四元钒基储氢合金(V-Ti-Cr-Fe),并且尝试采用廉价的钒铁中间合金以降低合金的成本,并且开发出了低钒含量的钒基储氢合金( $V_{30}$ -Ti-Cr-Fe),这相对于高钒含量的储氢合金成本降低了 30%~50%,对于合金成本降低以及广泛推广应用具有积极意义<sup>[11]</sup>。但合金仍然存在平台较低、残余氢量较多以及循环保持率差等问题,不利于实际应用。基于课题组此前的成果,本研究在固定钒含量的原子计量比为 30 的基础上,通过调整 A、B 侧元素的比例,优化合金的本征性能,提高合金有效储氢量的同时一定程度降低合金成本。

基于此,本研究制备了  $V_{40}(\text{Ti/Cr})_1\text{Fe}_6$ 、 $V_{40}(\text{Ti/Cr})_{0.9}\text{Fe}_6$ 、 $V_{40}(\text{Ti/Cr})_{0.85}\text{Fe}_6$ 、 $V_{40}(\text{Ti/Cr})_{0.8}\text{Fe}_6$ 、 $V_{40}(\text{Ti/Cr})_{0.75}\text{Fe}_6$  和  $V_{40}(\text{Ti/Cr})_{0.7}\text{Fe}_6$  6 种不同 Ti/Cr 的合金(以下分别代称为 1、0.9、0.85、0.8、0.75 和 0.7),系统研究了 Ti/Cr 对于合金本征性能、合金吸放氢性能以及循环性能的影响,建立了合金微观结构、本征性能以及吸放氢性能之间的联系,同时研究了合金短期循环的性能变化,获得具有较高有效储氢量、较高循环保持率以及较低成本的合金。

## 1 试验部分

### 1.1 合金制备及处理

合金制备采用的设备为 WS-4 型真空非自耗电弧熔炼炉,在正式开始熔炼之前需使用氩气清洗炉膛 3 次,以防有空气污染合金,且每次真空度需达到  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下。待炉膛清洗干净以后,充入氩气以作保护气体,之后开始进行合金熔炼,每个合金块体设计为 15 g 重以保证后续测试,每个试样均需翻身 4 次总计熔炼 5 次。熔炼结束,待炉膛冷却之后方可取样。其中,稀土 Ce 作为除氧剂在制备过程中加入,以得到较好性能的合金。采用 ZM-45-16 型真空钨丝炉对熔炼之后的合金铸锭进行高温退火工艺,消除合金熔炼过程中的应力同时使得合金组分更加均匀。热处理需要在真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下进行,设定阶段性升温程序,最高温度为合金再结晶温度 1 673 K,保温 30 min,之后随炉冷却。

### 1.2 物理表征

本试验使用的表征设备有 MPD DY129 型 X 射

线衍射仪,设备测试条件与参数为:以 Cu 靶  $K\alpha$  射线为射线源,测试管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描步长为  $0.02^\circ$ ,扫描角度从  $10^\circ$  至  $90^\circ$ ,测试样品经研磨过 200 目的筛。物相检索与 Rietveld 结构精修采用 Jade6.6 以及 GSAS II 软件完成。采用奥特光学 OPTEC MDS400 型光学显微镜对打磨并腐蚀后的合金进行相结构的拍摄分析,其中腐蚀液配方与体积比例为  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:2$ ,腐蚀时间为 30~45 s。采用 JEOLJSM-7500F 型扫描电镜观察经金相腐蚀之后的合金之形貌及相分布,同时使用了与设备相配套的 GENESIS 2000XMS 型 EDS 进行全元素面分布、线分布及点分布扫描以确定相总类及元素分布。采用 SEM 拍摄循环样品的分散颗粒状态后,使用 Nano Measurer 1.2 软件进行粒径的统计,每张电镜照片至少取 100 个试样进行粒径大小的测量以保证数据的真实性。

### 1.3 性能测试

全部的性能测试在中国有色金属研究院研发的 PCT 测试设备上,主要测试性能包括了合金的吸氢动力学、放氢 PCT、变温吸放氢 PCT 以及循环吸放氢 PCT。除变温吸放氢 PCT 测试中吸放氢条件随温度变化而调整,以及循环吸放氢 PCT 测试中的放氢条件为  $0^\circ\text{C}$  水浴之外,其他测试的吸氢条件均为  $0^\circ\text{C}$  水浴环境,放氢为  $50^\circ\text{C}$  水浴环境。通过以上测试,可全面获取合金的最高吸氢量、有效储氢量、吸放氢平台、变温性能以及循环特性等储氢性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构及组织表征

不同 Ti/Cr 合金在吸氢前的 XRD 图谱如图 1 所示,所有合金均由 BCC 主相和稀土氧化相组成,Ti-rich 并没有被观察到,考虑是其含量低于设备检测限。随着 Ti/Cr 的降低,合金的 BCC 相特征峰向高角度位移,从 Ti/Cr = 1 的  $41.93^\circ$  增加到 Ti/Cr = 0.7 的  $42.46^\circ$ ,这意味着随着 Ti/Cr 的降低合金的晶格常数降低。根据 Vegar 定律<sup>[17]</sup> Ti 元素的原子半径( $1.45 \text{ \AA}$ )大于 V( $1.35 \text{ \AA}$ )和 Cr( $1.27 \text{ \AA}$ )的原子半径。因此,随着 Ti 含量的降低,合金的晶格常数会减小,试验测试结果与此规律一致。

对不同 Ti/Cr 合金的 XRD 测试曲线进行了 Rietveld 精修,以得到其晶格常数和相含量等数据,

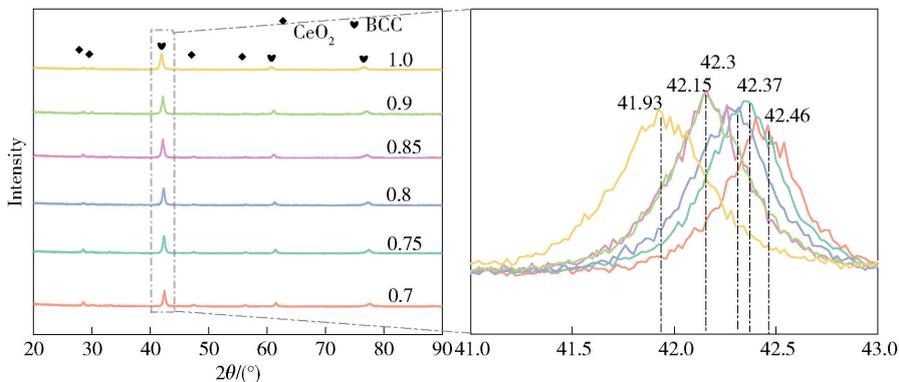


图 1 Ti/Cr = 1 - 0.7 合金吸氢前 XRD 测试

Fig. 1 XRD test of Ti/Cr = 1 - 0.7 alloy before hydrogen absorption

其中  $Y_{obs}$  为实验所测 XRD 曲线,  $Y_{calc}$  为精修曲线,  $Y_{obs} - Y_{calc}$  为实验值与精修拟合值的差值, 其值越小, 代表了精修结果越可靠, 结果如图 2 所示, 精修数据如表 1 所示。合金晶格常数从 Ti/Cr = 1 的 3.05 Å 降低到了 Ti/Cr = 0.7 的 3.023 Å。同时, 随着 Ti/Cr 的降低合金主相 BCC 的含量降低, 从 Ti/Cr = 1 的 97.91% 降低至 Ti/Cr = 0.7 的 97.68%, 而氧化相的含量增加, 这意味吸氢侧元素含量的降低使得合金更容易受到氧气的影响。

6 种合金的相组成如图 3 所示, 全部合金由灰白色(A)、黑灰色团簇(B)以及黑色斑点(C)3 种相组成。与图 4 的 SEM 面扫图和其他研究对比可知

表 1 不同 Ti/Cr 合金精修结果

Table 1 Finishing results of alloys with different Ti/Cr

合金	相 1	相含量/ wt%	晶格常 数/Å	相 2	相含量/ wt%
1.0	BCC	97.91	3.05	CeO <sub>2</sub>	2.09
0.9	BCC	97.86	3.039	CeO <sub>2</sub>	2.14
0.85	BCC	97.82	3.039	CeO <sub>2</sub>	2.18
0.8	BCC	97.77	3.031	CeO <sub>2</sub>	2.23
0.75	BCC	97.72	3.028	CeO <sub>2</sub>	2.28
0.7	BCC	97.68	3.023	CeO <sub>2</sub>	2.32

最多的灰白色相为 BCC 主相, 而黑灰色团簇和黑色斑点相分布于晶界, 通过对比可知黑灰色团簇为 Ti-

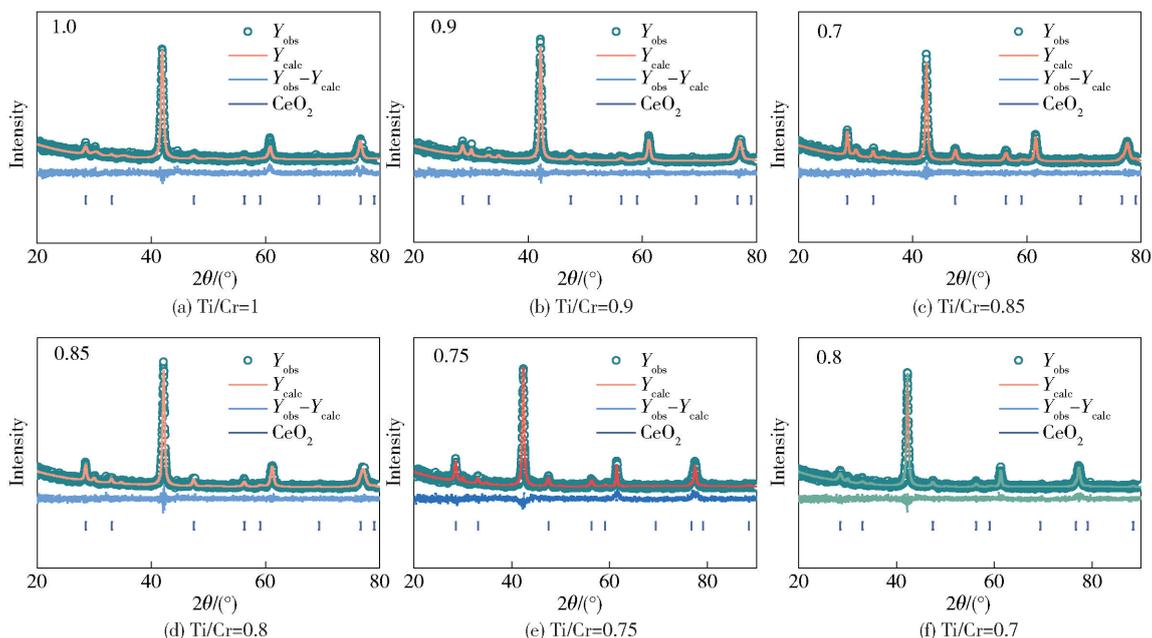


图 2 不同 Ti/Cr 合金吸氢前 XRD 曲线 Rietveld 精修

Fig. 2 XRD curves of different Ti/Cr alloys before hydrogen absorption, Rietveld refinement

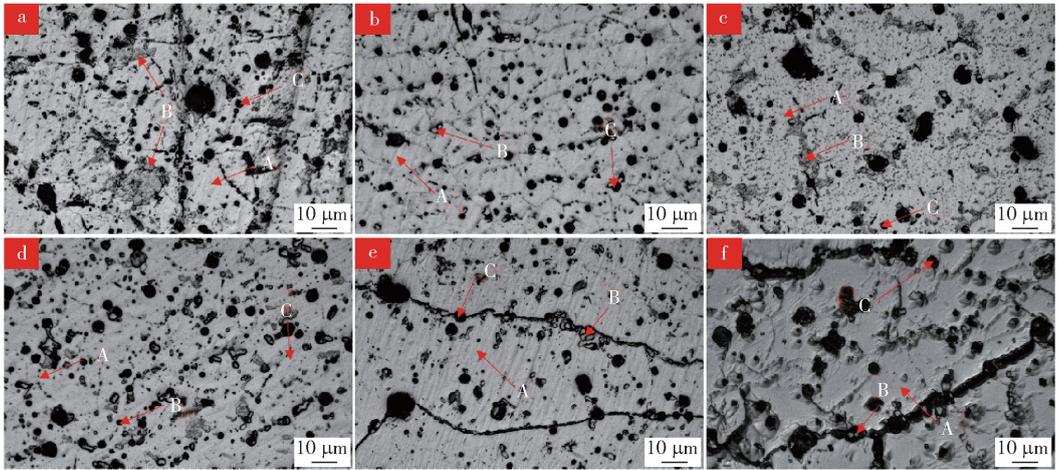


图3 (a) Ti/Cr = 1、(b) Ti/Cr = 0.9、(c) Ti/Cr = 0.85、(d) Ti/Cr = 0.8、(e) Ti/Cr = 0.75 以及 (f) Ti/Cr = 0.7 合金的金相显微照(A - 灰白色主相,B - 黑灰色团簇 Ti-rich 相,C - 黑色斑点稀土氧化相  $\text{CeO}_2$ )

Fig.3 Metallographic micrographs of (a) Ti/Cr = 1, (b) Ti/Cr = 0.9, (c) Ti/Cr = 0.85, (d) Ti/Cr = 0.8, (e) Ti/Cr = 0.75, and (f) Ti/Cr = 0.7 alloys (A - greyish-white main phase, B - blackish grey clusters of Ti-rich phases, and C - black specks of the rare-earth oxidised phase  $\text{CeO}_2$ )

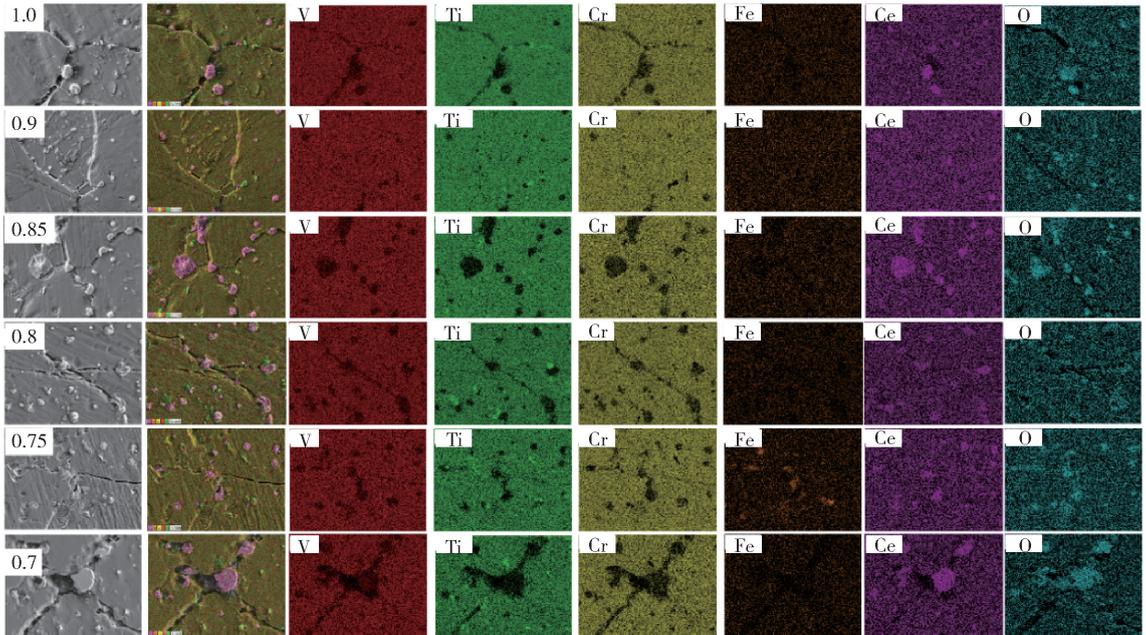


图4 Ti/Cr = 1 - 0.7 合金吸氢前的扫描电子图像及面扫元素分布

Fig.4 Scanning electron image and surface scanning element distribution of Ti/Cr = 1 - 0.7 alloy before hydrogen absorption

rich 相而黑色斑点为稀土  $\text{CeO}_2$  相<sup>[12]</sup>。分布于晶界的第二相对于合金的动力学有所提升,有研究表明氢原子在晶界处的扩散速度比在晶内快<sup>[13]</sup>,但动力学也受合金晶格常数以及合金表面活力等的影响<sup>[14]</sup>。

为了明确上述 3 种相的具体组成以及探究相含

量的变化,使用 SEM 和 EDS 对 6 种合金进行了微观形貌以及元素分布的测试,结果如图 4 所示。稀土 Ce 分布于晶界处,而 Ti 元素除了在 Ti-rich 相有富集之外在主相中均匀分布,其他元素则均匀分布于主相中。全部合金成分在 BCC 相中分布均匀且符

合设计, 稀土元素 Ce 的原子半径与 V 相差甚大而不与 V 固溶, 故在晶界间以稀土氧化物相单独形核且长大。值得注意的是, 氧元素不仅在稀土氧化相中大量存在, 在 Ti-rich 中也有较多分布, 有研究者认为氧元素是导致 Ti-rich 的析出的主要原因<sup>[15-16]</sup>, 虽然稀土 Ce 作为除氧剂的加入能够与一部分氧结合, 但仍然无法抑制低钒合金中的二相析出。

## 2.2 合金吸放氢性能测试

### 2.2.1 吸氢动力学测试

不同 Ti/Cr 合金在空气中破碎, 称量 1 g 左右的无氧化皮的合金碎块, 装样后在真空环境下抽真空 1 h, 以清除合金表面吸附的空气。随后将试样管置于 0 °C 水浴环境下, 充入 8 MPa 以上的氢气开始吸氢动力学测试。图 5 是不同 Ti/Cr 合金于 0 °C 的吸氢动力学曲线, 全部合金展现出较快的吸氢动力学能在 5 min 内达到饱和吸氢。从图 5 可以看到随着 Ti/Cr 的降低, 合金的吸氢量和吸氢动力学均有所降低, 吸氢量从 Ti/Cr = 1 的 3.81wt% 降低至 Ti/Cr = 0.7 的 3.56wt%, 下降了 6.41%, 而达到饱和和吸氢的 90% 所需要的时间从 Ti/Cr = 1 的 2.1 min 增加到 Ti/Cr = 0.7 的 3.9 min, 延长了 85.7% (图 6)。这主要是由于 Ti 含量随着 Ti/Cr 的降低而减少, 导致合金晶格常数减小, 合金晶胞体积也随之减小, 这减少了合金的有效储氢位点而导致了更低的质量储氢密度。同时, 由精修结果可知, 随着 Ti/Cr 的降低, 合金的主相含量也减少, 这也导致了合金吸氢量的降低。试验结果表明, 吸氢量降低是晶格减小和相含量减少共同作用的结果, 而更小的晶格间隙导致氢原子扩散相同长度的路径被散射的概率增加而增加

了其扩散时间, 使得合金吸氢动力学有所减缓<sup>[14]</sup>。

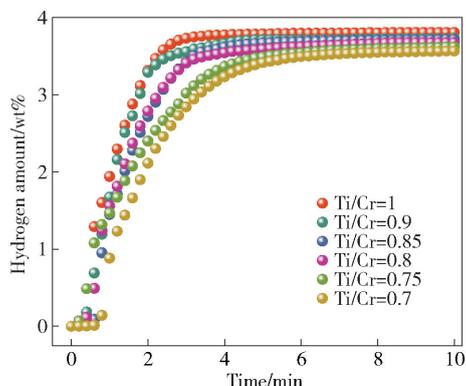


图 5 不同 Ti/Cr 的四元合金吸氢动力学曲线

Fig. 5 Hydrogen absorption kinetics curves of different Ti/Cr quaternary alloys

### 2.2.2 合金放氢 PCT 特性曲线

待合金达到饱和吸氢后, 将氢压补充到 8 MPa 以上, 并将试样管放入 50 °C 水热环境中, 待气压平衡之后开始进行 PCT 放氢测试, 结果如图 7 所示。除了 Ti/Cr = 0.85 的合金有 2 个平台外, 其他合金的放氢平台平坦, 这表明, 除了 Ti/Cr = 0.85 合金的成分可能存在不均匀之外, 其他合金的成分均匀, 考虑是由于熔炼过程中的误差导致。合金的放氢平台随着 Ti/Cr 的降低而增加, 且增幅越来越大 (图 8 (b)), 从 Ti/Cr = 1 的 0.135 MPa 增加到 Ti/Cr = 0.7 的 1.73 MPa, 增加了约 12 倍, 这是由于晶格常数的减小导致, Ti/Cr = 0.7 合金在 50 °C 下的放氢平台较符合实际应用。

同时, 随着 Ti/Cr 的降低, 合金的放氢量增加, 从 Ti/Cr = 1 的 2.404wt% 增加至 Ti/Cr = 0.7 的

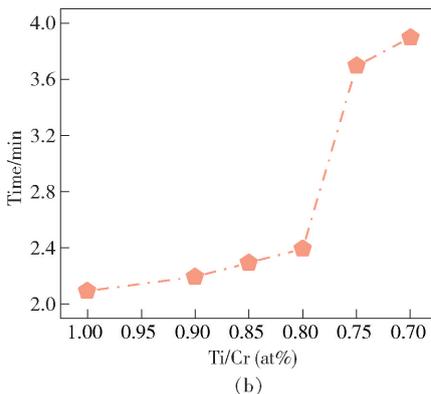
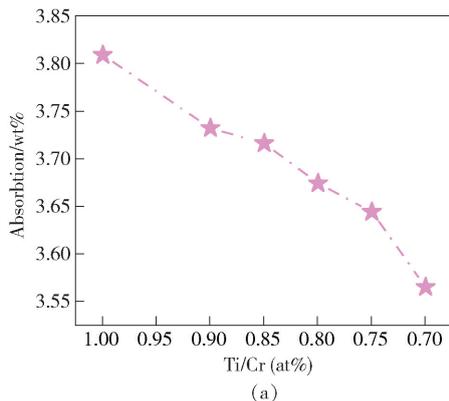


图 6 (a) 不同 Ti/Cr 的四元合金吸氢量 (b) 达到饱和和吸氢的 90% 所需要的时间

Fig. 6 (a) Hydrogen absorption of tetrameric alloys with different Ti/Cr (b) Time required to reach 90% of saturated hydrogen absorption

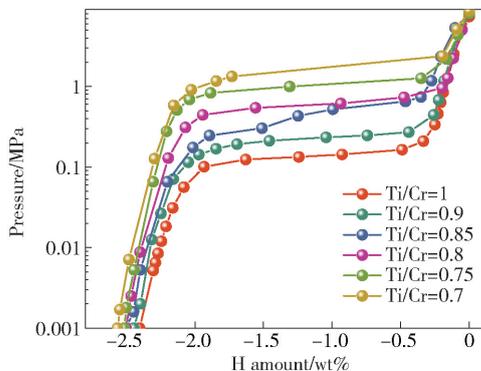


图 7 不同 Ti/Cr 的四元合金放氢 PCT 特征曲线

Fig. 7 PCT characteristic curves of hydrogen release for different Ti/Cr quaternary alloys

2.37wt%,增加了 7.73%,且放氢量的增加与 Ti/Cr 呈现线性关系(图 8(a)).放氢量的增加也使得合金的放氢率增加,从 Ti/Cr = 1 的 57.74% 增加到 Ti/Cr = 0.7 的 66.57%,这大幅提高了氢的利用率,且放氢率的增加与 Ti/Cr 也呈现线性关系(图 8c),同时合金的残余氢量随着放氢量的增加而减少,从 Ti/Cr = 1 的 1.61wt% 减少到了 Ti/Cr = 0.7 的 1.19wt%,减少了 26.09%,这使得合金的有效储氢

量大幅增加。吸放氢数据总结见表 2。

### 2.2.3 合金变温吸放氢 PCT 特性曲线

对合金在不同温度下进行了吸放氢 PCT 测试,以获得不同 Ti/Cr 合金于不同环境下的吸放氢特性,其测试结果如图 9 所示。Ti/Cr = 1 的合金在 25 °C 下的吸放氢平台分别为 0.105 和 0.023 MPa,这不利于合金在常温常压下的使用;而 Ti/Cr = 0.7 的合金在 25 °C 下的吸放氢平台为 2.843 和 0.866 MPa,其放氢平台远高于大气压,因此在常温常压下使用时可以使得氢气充分的释放。随着温度升高,合金的吸放氢量整体下降,这是因为吸氢是放热过程,温度越高,吸氢反应越不利,导致在高温下的吸氢量低于低温下的吸氢量。对不同 Ti/Cr 比合金同一温度下的吸/放氢平台变化规律做数据拟合,发现合金的吸放氢平台变化随 Ti/Cr 比增大呈现指数型增长,且温度越高越明显。其中,  $P_x$  (平台压) 是  $x$  的函数(图 10)。值得注意的是,合金在高温下的滞后普遍小于低温下的滞后,这归因于在高温下有利于氢气的释放,因为合金的放氢过程是吸热反应,而氢气的释放有助于吸氢过程中的应力释放从而减小了滞后<sup>[18]</sup>。

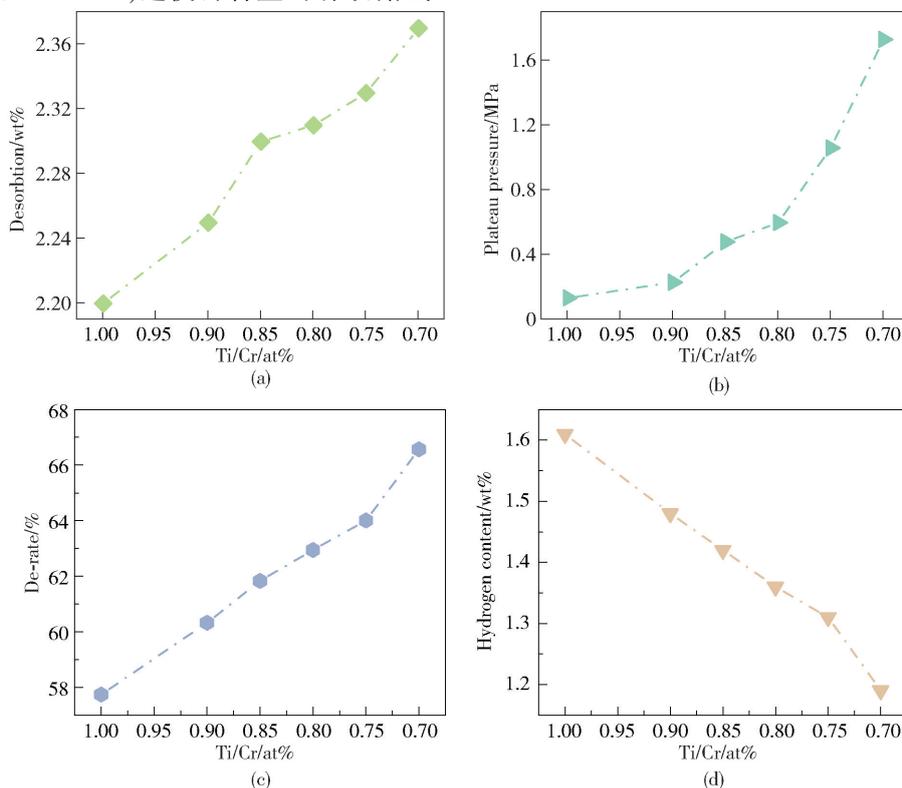


图 8 (a) 不同 Ti/Cr 的四元合金放氢量 (b) 放氢平台 (c) 放氢率 (d) 残余氢量

Fig. 8 (a) Hydrogen release from tetrameric alloys with different Ti/Cr, (b) Hydrogen release plateau, (c) Hydrogen release rate, (d) Residual hydrogen

表 2 不同 Ti/Cr 合金的吸放氢性能

Table 2 Hydrogen absorption and desorption properties of different Ti/Cr alloys

合金(Ti/Cr)	吸氢量/wt%	吸氢时间/min	放氢量/wt%	放氢平台/MPa	放氢率/%	残余氢量/wt%
1	3.81	2.1	2.20	0.135	57.74	1.61
0.9	3.73	2.2	2.25	0.230	60.32	1.48
0.85	3.72	2.3	2.30	0.480	61.83	1.42
0.8	3.67	2.4	2.31	0.600	62.94	1.36
0.75	3.64	3.7	2.33	1.060	64.01	1.31
0.7	3.56	3.9	2.37	1.730	66.57	1.19

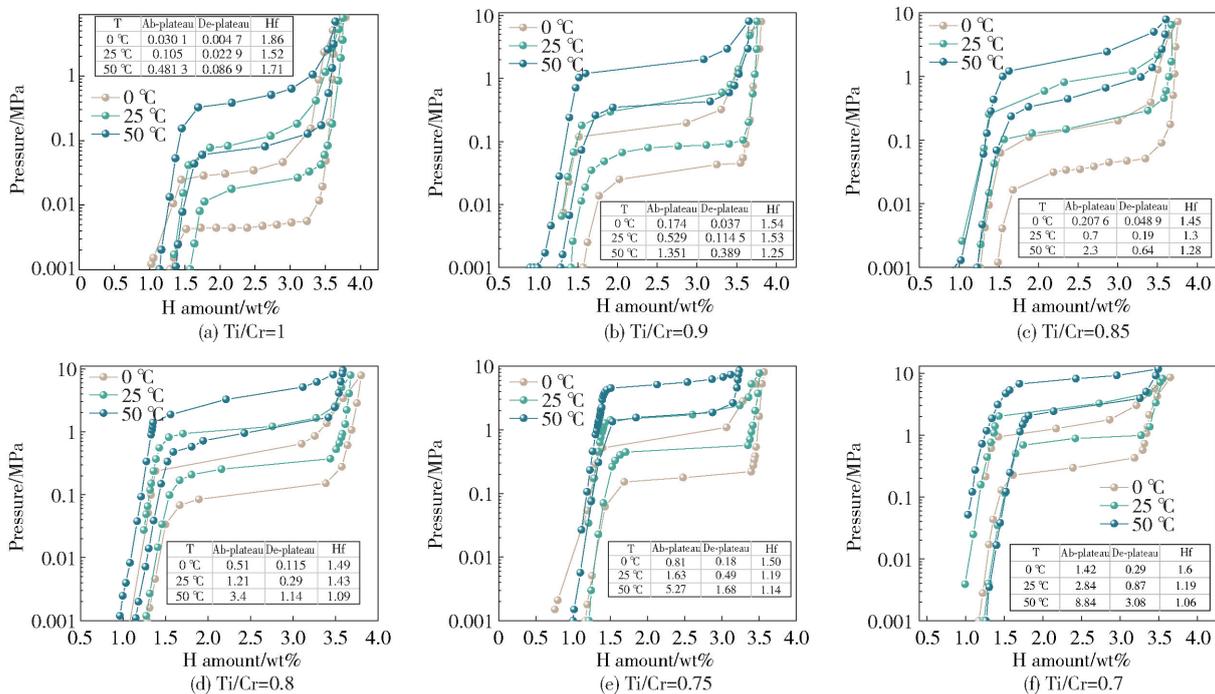


图 9 不同 Ti/Cr 的合金在不同温度下的吸放氢 PCT

Fig. 9 PCT of hydrogen absorption/desorption for alloys with different Ti/Cr at different temperatures

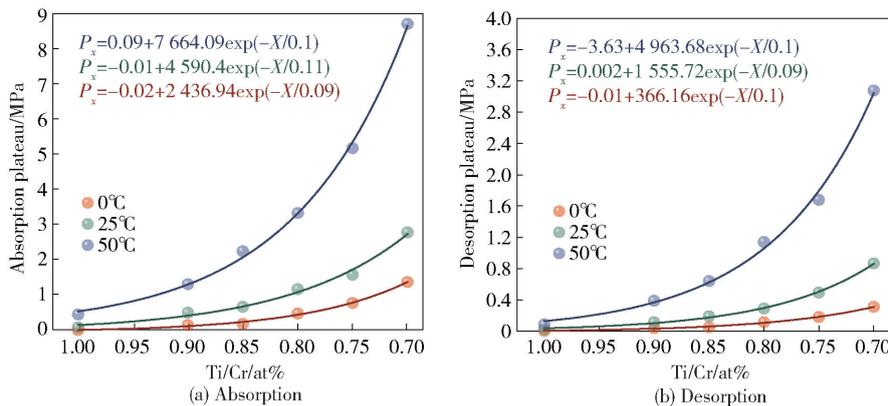


图 10 不同 Ti/Cr 的合金在不同温度下的吸放氢平台

Fig. 10 Hydrogen absorption/desorption plateau for different Ti/Cr alloys at different temperatures

## 2.2.4 不同 Ti/Cr 的四元合金热力学特性

对不同 Ti/Cr 比合金不同温度下的吸放氢平台采用 van't Hoff 方程进行了热力学数值拟合,包括了吸放氢焓变和熵变,结果如图 11 所示。如图 12 所示随着 Ti/Cr 比降低,吸氢焓变分别从 Ti/Cr = 1 的

-40.47 增加到 Ti/Cr = 0.7 的 -26.64 kJ/mol;放氢焓从 Ti/Cr = 1 的 42.82 减小到 Ti/Cr = 0.7 的 32.5 kJ/mol。这意味着合金吸氢变得困难而放氢更加容易,因为吸氢之后生成的氢化物稳定性降低,这有助于氢气的释放<sup>[19]</sup>。

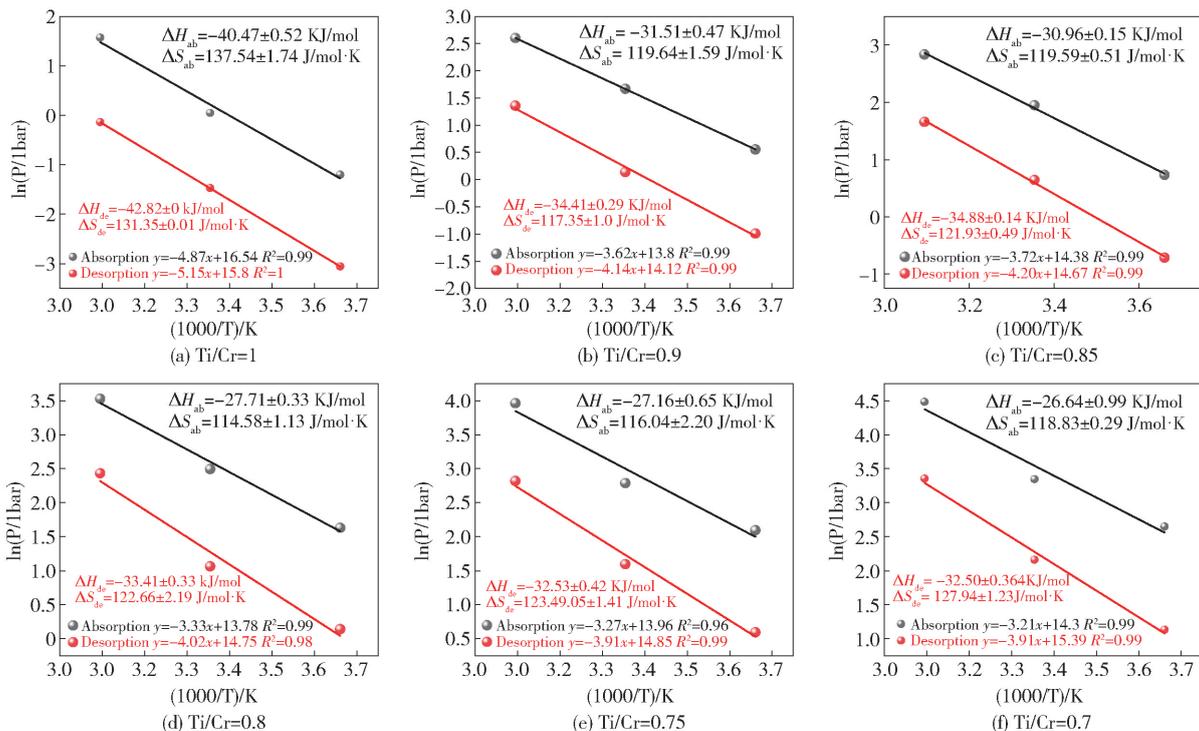


图 11 不同 Ti/Cr 的合金吸放氢焓、熵拟合

Fig. 11 Hydrogen absorption/desorption enthalpy and entropy fitting for alloys with different Ti/Cr

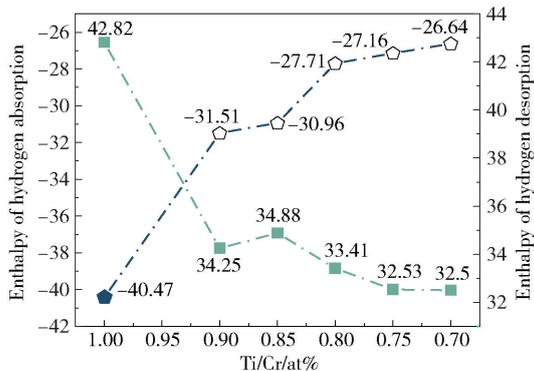


图 12 不同 Ti/Cr 的合金吸放氢焓变

Fig. 12 Enthalpy change of hydrogen absorption/desorption for alloys with different Ti/Cr

## 2.3 不同 Ti/Cr 的四元合金循环性能

### 2.3.1 不同 Ti/Cr 合金循环吸放氢 PCT 特性曲线

不同 Ti/Cr 合金的循环吸放氢 PCT 特性曲线如

图 13 所示。全部合金的吸放氢平台随着循环次数的增加而逐渐降低。其中,合金的吸氢平台随着循环次数的增加持续降低,而放氢平台在前 10 次的循环中下降,在 10 次之后的循环中不再下降,这使得合金的滞后随着循环次数的增加而降低。外部氢压需高于吸氢平台才可以使得氢原子抵抗晶格之间的应力而进入晶格间隙使得合金进行吸氢。随着循环次数的增加,合金颗粒粉化导致缺陷增加,晶格松弛,应力减小使得氢原子进入晶格间隙的阻力降低,外部表现即是吸氢平台的降低。放氢过程伴随应力的释放,无需克服晶格应力,释放的氢气所达到的氢压表现为放氢平台<sup>[20-21]</sup>。因此,在循环初期,由于应力的释放,放氢平台下降,而在之后的循环中则保持不变<sup>[20-22]</sup>。值得注意的是,Ti/Cr = 1 的合金在循环之后的平台下降到设备测试精度以下,这表明该材料无法应用于实际,而 Ti/Cr = 0.7 的合金在循环

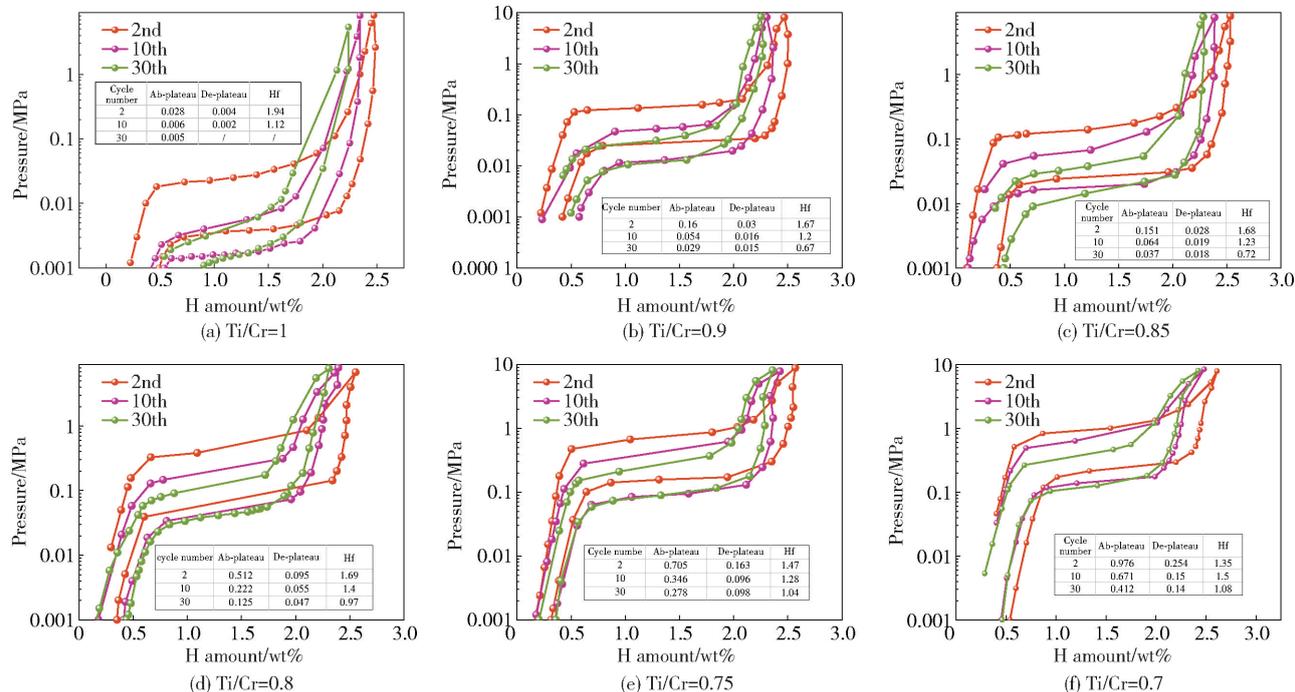


图 13 不同 Ti/Cr 的合金循环吸放氢 PCT

Fig. 13 Cyclic hydrogen absorption/desorption PCT for alloys with different Ti/Cr

一定次数之后,其 0 °C 放氢平台压稳定在 0.2 MPa 左右,高于大气压,符合燃料电池相关领域的实际应用。

试验发现,初始滞后越高的合金在循环之后的滞后越低(图 14(a)),同时对应着较高的循环衰减(图 14(b)),这现象在此前的研究也有发现。如图 14 所示,Ti/Cr = 1 的合金有着最大的初始滞后,但在循环之后的滞后最小,并且在循环过程中容量的持续降低;而 Ti/Cr = 0.7 的合金有着最小的初始滞后,但在循环之后的滞后最大,对应着较高的容量保持以及较低幅度的容量衰减。值得注意的是,Ti/

Cr = 0.7 的合金在 30 次的循环之后仍有着接近 2.20wt% 的容量且衰减幅度大幅减小。不同 Ti/Cr 合金循环前后的数据总结见表 3。

### 2.3.2 不同 Ti/Cr 合金循环前后粒径变化

为了探究合金循环过程中的变化,对不同 Ti/Cr 合金 1st 和 30th 吸放氢之后的粒径进行了表征,结果如图 15 所示。从图中可以看到,合金颗粒经过首次吸放氢之后大量细化粉碎,这是造成合金容量衰减的原因之一,而随着循环次数的增加,合金颗粒随之细化,期间产生大量的缺陷导致了合金有效储氢位点的消失,从而降低了合金的容量<sup>[23]</sup>。对合金粒

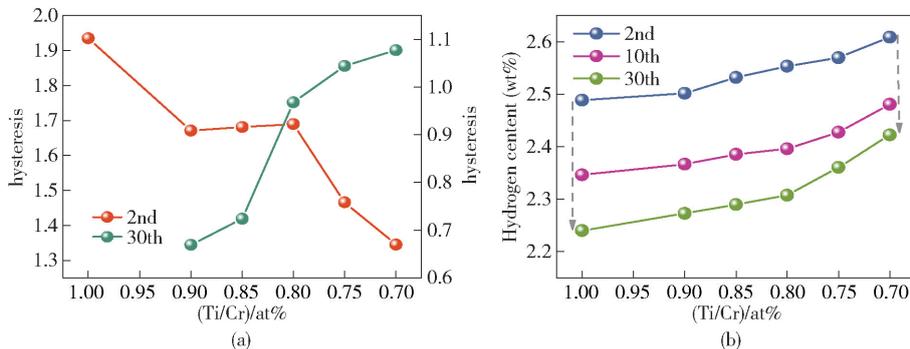


图 14 (a) 不同 Ti/Cr 的合金循环前后滞后; (b) 循环容量衰减及保持

Fig. 14 (a) Hysteresis before and after cycling for alloys with different Ti/Cr; (b) Cycling capacity decay and retention

径分布进行了统计,结果如图 16 所示。

表 3 不同 Ti/Cr 合金循环前后的数据

Table 3 Data before and after cycling of different Ti/Cr alloys

合金 (Ti/Cr)	滞后 系数 (2nd)	滞后 系数 (30th)	2nd 有效 储氢量/ wt%	30th 有效 储氢量/ wt%	容量保 持率/ %
1.0	1.94	/	2.29	2.04	89.08
0.9	1.67	0.67	2.30	2.07	90.00
0.85	1.68	0.72	2.33	2.09	89.70
0.8	1.69	0.97	2.35	2.11	89.79
0.75	1.47	1.04	2.37	2.16	91.14
0.7	1.35	1.08	2.41	2.22	92.12

由图 16 可知,随着 Ti/Cr 的降低,合金在首次吸放氢之后的颗粒粒径大幅降低,且减小的幅度逐

渐增大,从 Ti/Cr = 1 的  $68.59 \mu\text{m}$  减小至 Ti/Cr = 0.7 的  $32.84 \mu\text{m}$ ,相较于 Ti/Cr = 1, Ti/Cr = 0.7 合金的粒径降低了 50%,经过 30 次吸放氢循环之后的颗粒粒径也随着 Ti/Cr 的降低而降低,从 Ti/Cr = 1 的  $36.92 \mu\text{m}$  减小至 Ti/Cr = 0.7 的  $27.97 \mu\text{m}$ 。值得注意的是, Ti/Cr 越小的合金首次吸放氢之后的颗粒粒径越小,且随着循环次数的增加,合金颗粒减小的程度逐渐减缓。Ti/Cr = 0.7 的合金循环 30th 之后的粒径相较于 1st 降低了 14.83%,而 Ti/Cr = 1 的合金循环 30th 之后的粒径相较于 1st 降低了 46.17%,其变化幅度是 Ti/Cr = 0.7 合金的 3 倍。这表明前期循环中粒径越小的颗粒在循环后期累积的应力应变越小,或者说颗粒的粉化有助于应力应变的释放从而减缓了循环后期粒径的减小。与此对应, Ti/Cr 越小的合金具有越高的容量保持率,表明循环初期颗粒的快速粉化有助于合金循环寿命的延长。

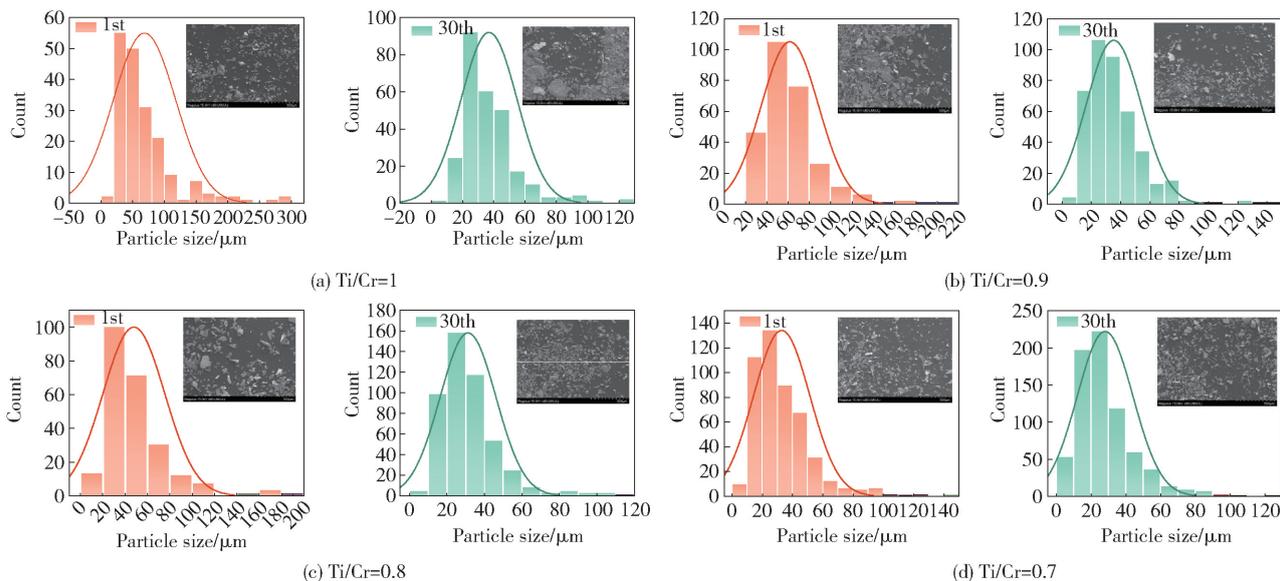


图 15 不同 Ti/Cr 的合金循环前后粒径分布

Fig. 15 Particle size distribution before and after cycling of alloys with different Ti/Cr

### 3 结论

本文系统地研究了 Ti/Cr 比对  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  合金的微观组织结构以及吸放氢性能的影响,探讨了合金的本征性能变化规律及原因,并对合金循环过程的粒径变化与循环稳定性的关系进行分析,主要结论如下:

1) Ti/Cr 比降低使 BCC 相含量减少,从 Ti/Cr = 1.0 的 97.91% 减少至 Ti/Cr = 0.7 的 97.68%。合金的晶格常数随着 Ti/Cr 比的减小而降低,从 Ti/Cr = 1.0 的  $3.05 \text{ \AA}$  降低到了 Ti/Cr = 0.7 的  $3.023 \text{ \AA}$ 。主相含量和晶格常数的减小使得合金的吸氢量从 Ti/Cr = 1.0 的 3.81wt% 减小到了 Ti/Cr = 0.7 的 3.56wt%,降低了 6.41%。吸放氢平台压随着晶格

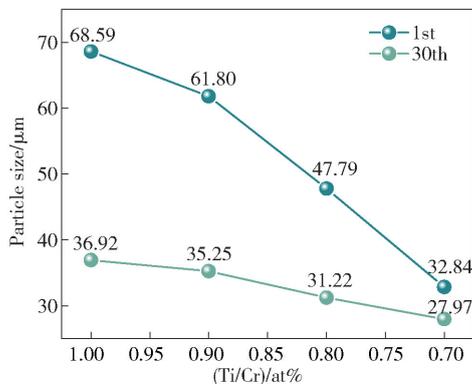


图 16 不同 Ti/Cr 的合金循环前后粒径变化

Fig. 16 Changes in particle size before and after cycling of alloys with different Ti/Cr

常数的减小而增加,合金的放氢平台从 Ti/Cr = 1.0 的 0.14MPa 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 1.73 MPa。合金的吸氢动力学受到晶格常数减小的影响而减缓,达到饱和吸氢的时间从 Ti/Cr = 1.0 的 2.1 min 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 3.9 min,延长了 85.71%,所有合金都能在 5 min 内快速完成饱和吸氢。

2) 随着 Ti/Cr 比降低,合金的吸氢焓变增大,从 Ti/Cr = 1.0 的 -40.47 kJ/mol 增大至 -26.64 kJ/mol,而放氢焓变从 Ti/Cr = 1.0 的 42.82 kJ/mol H<sub>2</sub> 降低到 Ti/Cr = 0.7 的 35.50 kJ/mol H<sub>2</sub>,意味着合金越难吸氢而越易放氢,氢化物稳定性随着 Ti/Cr 比的减小而降低。放氢量从 Ti/Cr = 1.0 的 2.20wt% 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 2.37wt%,放氢率则从 Ti/Cr = 1.0 的 57.74% 增加到了 Ti/Cr = 0.7 的 66.57%,残余氢量从 Ti/Cr = 1.0 的 1.61wt% 减小到 Ti/Cr = 0.7 的 1.19wt%。

3) 因 Ti/Cr 比越小的合金经初始循环之后的粒径越小,在之后循环过程中粒径细化的程度越小。对应了 Ti/Cr 比越小的合金在循环过程中的容量衰减程度越小,而循环保持率越高,其中 Ti/Cr = 0.7 的合金经过 30 次的循环之后具有 2.22wt% 的有效储氢量以及 92.12% 的容量保持率。

[参考文献]

[1] van Renssen S. The hydrogen solution? *Nat Clim Chang*, 2020, 10(9): 799 – 801.  
 [2] Allendorf M D, Stavila V, Snider J L, et al. Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen[J]. *Nat Chem*, 2022, 14(11): 1214 – 1223.  
 [3] Salehabadi A, Dawi E A, Sabur D A, et al. Progress on

nano-scaled alloys and mixed metal oxides in solid-state hydrogen storage; an overview [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106722.

[4] Qiao Y, Du C, Tang J, et al. Micron-/nano-scale hierarchical structures and hydrogen storage mechanisms in a cast vanadium-based multicomponent alloy [J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106588.  
 [5] Bellosta von Colbe J, Ares J R, Barale J, et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (15): 7780 – 7808.  
 [6] Lai Q, Paskevicius M, Sheppard D A, et al. Hydrogen storage materials for mobile and stationary applications: current state of the art [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(17): 2789 – 2825.  
 [7] Afshari M. Structural and magnetic properties of LaNi<sub>5</sub> and LaNi<sub>3.94</sub>Al<sub>1.06</sub> alloys, before and after hydrogenation [J]. *J Supercond Nov Magn*, 2017, 30(8): 2255 – 2259.  
 [8] Wang X, Chen R, Chen C, et al. Hydrogen storage properties of Ti<sub>x</sub>Fe + y wt. % La and its use in metal hydride hydrogen compressor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 425(1): 291 – 295.  
 [9] Yao Z, Liu L, Xiao X, et al. Effect of rare earth doping on the hydrogen storage performance of Ti<sub>1.02</sub>Cr<sub>1.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.6</sub> alloy for hybrid hydrogen storage application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 524 – 530.  
 [10] Karwowska M, Fijalkowski K J, Czerwiński A A. Corrosion of hydrogen storage metal alloy LaMm-Ni<sub>4.1</sub>Al<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.45</sub> in the aqueous solutions of alkali metal hydroxides [J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2423.  
 [11] Yan Y, Chen Y, Wu C, et al. A low-cost BCC alloy prepared from a FeV80 alloy with a high hydrogen storage capacity [J]. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 799 – 802.  
 [12] Luo L, Yang F, Li Y, et al. Investigation of the microstructure and hydrogen storage behavior of V<sub>48</sub>Fe<sub>12</sub>Ti<sub>15+x</sub>Cr<sub>25-x</sub> (x = 0, 5, 10, 15) alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(16): 9653 – 9671.  
 [13] Edalati K, Shao H, Emami H, et al. Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(21): 8917 – 8924.  
 [14] Goto K, Ozaki S, Nakao W. Effect of diffusion coefficient

- variation on interrelation between hydrogen diffusion and induced internal stress in hydrogen storage alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 705 – 712.
- [15] 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 1841 – 1847.
- [16] Ulmer U, Asano K, Bergfeldt T, et al. Effect of oxygen on the microstructure and hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Fe quaternary solid solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(35): 20000 – 20008.
- [17] Denton A R, Ashcroft N W. Vegard’s law[J]. *Phys Rev A*, 1991, 43(6): 3161 – 3164
- [18] Noritake T, Aoki M, Towata S ichi, et al. Hysteresis phenomena on the crystal lattice of  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}$  in the hydrogenation and dehydrogenation process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(26): 16667 – 16674.
- [19] Ledovskikh A V, Danilov D L, Vliex M, et al. Modeling and experimental verification of the thermodynamic properties of hydrogen storage materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(6): 3904 – 3918.
- [20] Kumar S, Singh P K, Kojima Y, et al. Cyclic hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Al alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(14): 7096 – 7101.
- [21] Goshome K, Endo N, Maeda T. Evaluation of the pressure dependence of the cycle durability and thermodynamics of a metal hydride compressor composed of ternary  $V_{40}$  and  $V_{70}\text{TiCr}$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(14): 9479 – 9487.
- [22] Luo L, Wu C, Yang S, et al. Decaying behaviors of  $V_{40}(\text{TiCr})_{51}\text{Fe}_8\text{Mn}$  hydrogen storage alloys with different particle sizes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 645: S178 – S183.
- [23] Towata S ichi, 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]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(7): 3024 – 3029.

## Influence of Ti/Cr on microstructure and hydrogen absorption and discharge properties of $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$ quaternary alloy

DU Rui<sup>1</sup>, XIA Guanghui<sup>1</sup>, ZHANG Yuchen<sup>1</sup>, ZHOU Rui<sup>1</sup>, GUO Xiaojuan<sup>1</sup>,  
CHEN Yungui<sup>2,3,4</sup>, WU Chaoling<sup>1,3,4,5\*</sup>

- (1. Department of Advanced Energy Materials, College of Materials Science and Engineering, Chengdu 610064, China;  
2. Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Chengdu 610065, China;  
3. Engineering Research Center of Alternative Energy Materials & Devices, Ministry of Education, Chengdu 610064, China;  
4. Technology Innovation Center of Hydrogen Storage-Transportation and Fueling Equipment for State Market Regulation, Chengdu 610199, China;  
5. State Key Laboratory of Intelligent Construction and Healthy Operation and Maintenance of Deep Underground Engineering, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In this paper, the effect of Ti/Cr ratio on the microstructures as well as the hydrogen absorption properties of  $V_{40}(\text{TiCrFe})_{60}$  alloy was systematically investigated. It was found that the alloy’s lattice constant decreases with the declining of Ti/Cr ratio, from 3.05 Å for Ti/Cr = 1.0 down to 3.023 Å for Ti/Cr = 0.7. Thus, the hydrogen uptake decreases from 3.81 wt% for Ti/Cr = 1.0 down to 3.56 wt% for Ti/Cr = 0.7, and the hydrogen release plateau increases from 0.135 MPa for Ti/Cr = 1.0 up to

1.73 MPa for Ti/Cr = 0.7. The decrease in Ti/Cr ratio slows down the hydrogen uptake kinetics of the alloys, and the time to reach the saturation uptake decreases from 2.1 min for Ti/Cr = 1.0 down to 3.9 min for Ti/Cr = 0.7, which is 85.71% longer, but all of them can reach the saturation hydrogen absorption within 5 min. Additionally, lowering the Ti/Cr ratio increases the hydrogen absorption enthalpy of the  $V_{40}(TiCrFe)_{60}$  alloy from -40.47 kJ/mol at Ti/Cr = 1.0 to -26.64 kJ/mol at Ti/Cr = 0.7, while the hydrogen desorption enthalpy decreases from 42.82 kJ/mol at Ti/Cr = 1.0 to 32.5 kJ/mol at Ti/Cr = 0.7, which reduces the stability of the hydrides. The amount of hydrogen desorbed increases from 2.20 wt% at Ti/Cr = 1.0 up to 2.37 wt% at Ti/Cr = 0.7, which enhances the hydrogen desorption rate of the alloy while reducing the residual hydrogen content. Finally, the  $V_{40}(TiCrFe)_{60}$  alloy with a smaller Ti/Cr ratio shows less capacity decay during the cycling process and a higher cycling retention rate. The alloy with a Ti/Cr ratio of 0.7 has an effective hydrogen storage capacity of 2.22 wt% and a capacity retention rate of 92.12% after 30 cycles. This is attributed to the fact that the alloys with smaller Ti/Cr ratios have smaller particle sizes after pulverization in the initial cycling stage, and the degree of particle size refinement during subsequent cycles is also smaller.

**Keywords:** vanadium-based hydrogen storage alloys; low vanadium content; cyclic decay; particle size variation; thermodynamic properties; rare earth addition ▲

---

## 敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591 联系。

《有色设备》编辑部