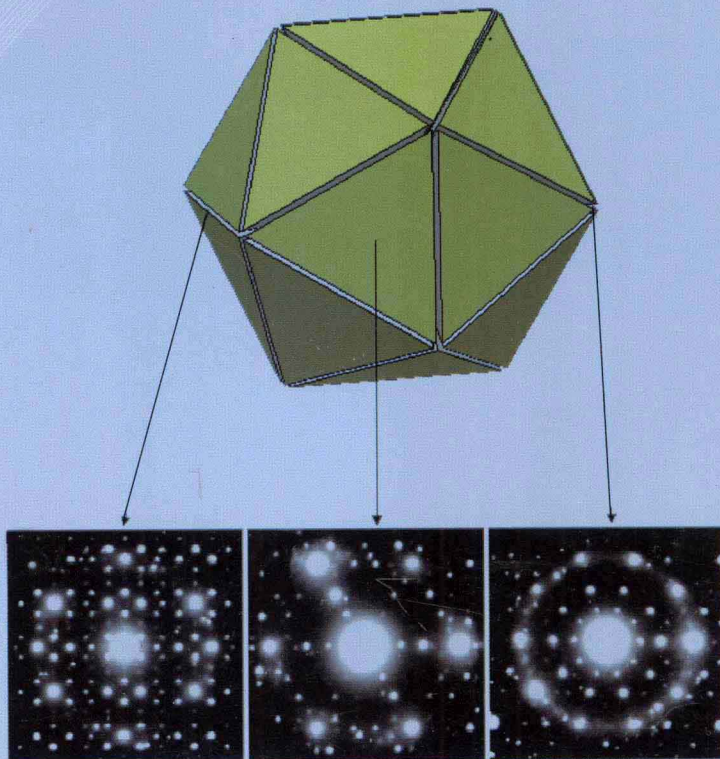


博士点基金项目科研成果丛书（材料类）

刘万强 段潜 王立民 著



准晶材料储氢研究

ZHUNJING CAILIAO CHUQING YANJIU



国防工业出版社

National Defense Industry Press

013062057

准晶材料储氢研究

ZHUNJING CAILIAO CHUQING YANJIU

刘万强 段潜 王立民 著



国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

准晶材料储氢研究 / 刘万强, 段潜, 王立民著.
—北京: 国防工业出版社, 2013. 6
ISBN 978 - 7 - 118 - 08857 - 1

I. ①准... II. ①刘... ②段... ③王...
III. ①准晶体 - 储氢合金 - 研究 IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 130631 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

三河市腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 4 $\frac{3}{8}$ 字数 180 千字

2013 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

前 言

金属或者合金的吸氢能力主要与氢和金属原子之间的化学亲和势,金属中空隙的类型,晶体空隙的实际尺寸及总数量有关。通常可以储氢的晶格空隙有两种类型:八面体和四面体空隙。在大多数过渡金属中,氢趋于进入四面体和八面体空隙中。虽然二十面体相局部结构是很复杂的,到目前为止仍不能确定它能否储氢,但是通过 NMR 和中子衍射测定方法表明 Ti - Zr - Ni 二十面体相属于 Bergman 双层原子簇。原子簇在里层包括 20 个四面体空隙,在里层和外层之间有 120 个,而没有八面体空隙。每个面心立方体晶格中共含有 13 个八面体空隙和 8 个四面体空隙。每个体心立方体晶格中共含有 18 个八面体空隙和 24 个四面体空隙。很明显,二十面体相中总晶格空隙是大于面心立方晶格和体心立方晶格的,表明它可以提供更多合适的储氢位置。Ti 基正二十面体准晶相作为新型的储氢材料,其基础理论研究取得了大量有价值的结果,为其应用提供了重要的数据。基础研究的内容主要包括采用飞行时间中子散射、氢核磁共振技术、广延 X 射线吸收精细结构分析等技术研究氢在准晶中存在位置的势能、氢的电子状态、氢的扩散系数和吸放氢过程中金属原子位置变化等。

目前,许多科研工作者对 Ti 准晶储氢的性能进行了大量的研究,该晶体虽然理论储氢容量较高,但是实际电化学储氢容量仍然较低,没有实质上的飞跃。本书主要以 Ti - Zr - Ni - Cu 和 Ti - V - Ni 准晶为初始材料,重点研究准晶复相材料的电化学储氢性能;采用电弧熔炼和急冷技术制备出 Ti - Zr - Ni - Cu 和 Ti - V - Ni 准晶材料,分别研究电

化学储氢特性,之后选择 Ti - V - Ni 准晶为主体材料,将其进行热处理,或者通过元素替代方法,或者选择具有高储氢容量的 AB_3 、VTZN、 ZrV_2 合金为附体材料,采用机械合金化的方法均匀地混合成复相材料,研究其电化学储氢性能。本书重点研究合金的结构、最大放电容量、高倍率和动力学性能,发现电化学最大储氢容量明显提高,相应的其他性能也明显改善。

作者期望本书能对高等院校金属材料 and 新能源材料专业的学生起到指导作用。

本书是对博士后研究工作的高度概括和总结,其中实验部分的完成得到张姗姗硕士、梁飞硕士、林静助理研究员的帮助,测试部分得到牛晓东助理研究员和万玉春老师的大力支持。本书在修订和审阅过程中,河南理工大学的刘宝忠教授和昆明理工大学的胡文博士为我们提供了许多宝贵意见和帮助,在此表示诚挚的感谢。

本著作的完成得到了国家自然科学基金(21073179)、吉林省自然科学基金(201215141)和教育部博士点基金(20112216120001)的支持,也在此表示感谢。

由于水平有限,书中一定还有不少缺点和不妥之处,恳请读者多多指正。

刘万强 段潜 王立民

长春理工大学材料科学与工程学院

中国科学院长春应用化学研究所

2013.3

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 Ti 基准晶研究	2
1.2 准晶制备	2
1.2.1 准晶薄带	3
1.2.2 准晶块体	4
1.2.3 准晶粉末	6
1.3 储氢性能	7
1.3.1 基础理论	8
1.3.2 应用探索	11
1.4 选题依据	15
第 2 章 实验部分	19
2.1 主要试剂和设备	19
2.2 样品制备	19
2.2.1 熔炼	19
2.2.2 快速凝固	20
2.3 晶体结构确定	20
2.3.1 XRD 分析	20
2.3.2 SEM - EDX 观察和分析	20
2.3.3 TEM 观察	20

2.3.4	DSC 分析	20
2.4	电化学性能测试	21
2.4.1	电极的制备及模拟电池组装	21
2.4.2	活化性能及最大放电容量测试	22
2.4.3	倍率性能	22
2.4.4	循环稳定性测试	22
2.4.5	自放电性能	22
2.4.6	动力学性能	23
第3章	Ti-Zr 系准晶电极的电化学储氢性能	24
3.1	引言	24
3.2	最大放电容量	24
3.3	循环稳定性	26
3.4	放电容量下降的考察	27
3.5	小结	31
第4章	Ti-Zr-Ni 系准晶电极材料的电化学储氢特征	33
4.1	电极动力学性能	33
4.2	电化学性能	37
4.2.1	活化性能	37
4.2.2	荷电性能	38
4.2.3	高倍率放电性能	38
4.2.4	循环稳定性	40
4.3	小结	40
第5章	Ni 含量对 Ti-Zr-Ni 系准晶电极的电化学 储氢性能的影响	42
5.1	$\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{35}\text{Ni}_{17}\text{Cu}_3 + x \text{ mas\% Ni}$ 合金	42

5.1.1	相组成和构造	42
5.1.2	最大放电容量及活化性能	43
5.1.3	高倍率放电性能及动力学	44
5.1.4	循环稳定性	47
5.2	$\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{35}\text{Ni}_{17}\text{Cu}_3 + 20\text{mas}\% \text{Ni}$ 合金	48
5.2.1	相组成和构造	48
5.2.2	最大放电容量及活化性能	50
5.2.3	高倍率放电性能及动力学	51
5.2.4	循环稳定性	53
5.3	小结	54
第 6 章	Ti - Zr 系准晶复相材料的电化学储氢性能	57
6.1	相组成和构造	57
6.2	最大放电容量及活化性能	60
6.3	高倍率放电性能及动力学	61
6.4	循环稳定性	64
6.5	小结	65
第 7 章	$\text{Ti}_{45-x}\text{Zr}_{35-x}\text{Ni}_{17+2x}\text{Cu}_3$ 系准晶电极的电化学储氢性能	67
7.1	最大放电容量及活化性能	68
7.2	高倍率放电性能及动力学	69
7.3	循环稳定性	72
7.4	小结	73
第 8 章	Ti - V - Ni 系准晶的制备与电化学储氢性能的研究	76
8.1	引言	76
8.2	$(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Ni}$ ($x = 0.05 \sim 0.3$) 合金结构	77
8.3	$(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Ni}$ 电化学性能	79

8.4	小结	83
第9章	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni} + \text{AB}_3$ (VTZN) 复合材料的 结构与电化学性能	85
9.1	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni} + \text{AB}_3$ (VTZN) 复合材料的结构与电化学性能	86
9.1.1	合金相结构的表征	86
9.1.2	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni}$ 复相材料作为镍氢电池负极材料的 电化学性能研究	87
9.1.3	小结	91
9.2	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni} + \text{VTZN}$ 复合材料的结构与电化学性能	91
9.2.1	合金相结构的表征	92
9.2.2	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni}$ 复相材料作为镍氢电池负极材料的 电化学性能研究	92
9.2.3	小结	96
第10章	$\text{TiV}_{(1-x)}\text{NiFe}_x$ 合金电极的电化学性能	97
10.1	合金相结构的表征	97
10.2	$\text{TiV}_{(1-x)}\text{NiFe}_x$ 作为镍氢电池负极材料的 电化学性能	99
10.3	小结	101
第11章	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni} + \text{ZrV}_2$ 准晶复合材料的电化学性能	105
11.1	准备工作	106
11.2	性能表征	106
11.2.1	ZrV_2 合金结构及放电容量的测试	106
11.2.2	ZrV_2 高倍率放电和动力学性能	108
11.3	小结	111

第 12 章	含镁钛基准晶复相合金的制备及储氢性能研究	112
12.1	合金制备方法	114
12.2	电化学性能测试	117
12.3	结论	120
第 13 章	$\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni} + x\text{wt}\% \text{NaAlH}_4$ 复相材料的	
	制备及储氢性能研究	121
13.1	制备方法	122
13.2	电化学性能	125
13.3	结论	128

第1章 绪 论

准晶是20世纪80年代凝聚态物理的重大发现,准晶具有特殊的晶体结构,其传输性能、表面性能、储氢性能和力学性能等与其他晶体材料相比有很大的不同,准晶相关的理论基础及应用研究受到科学家的广泛关注。

1984年,美国科学家 Shechtman 等在研究利用快速凝固的方法制备高强度铝合金时,在快速凝固的 Al_6Mn 合金中发现了一种具有金属性质的相。该相具有明锐的电子衍射斑点,但不能标定成任何一种布拉维点阵。对衍射斑点进行进一步分析发现,除了15个2次轴和10个3次轴,还有6个5次对称轴。Shechtman 等在美国 *Physical Review Letter* 上发表的 *Metal Phase with Long-range Orientational Order and No Translational Symmetry* 一文中首次报道发现了具有包括5次旋转对称轴在内的二十面体点群对称金属相^[1],为正二十面体相(Icosahedral Phase)。同时,Levine 和 Steinhardt^[2]在研究具有5次对称的原子簇时,从理论上计算出具有明锐5次对称性的衍射图。理论与实践的完美结合充分证明了5次旋转对称的客观存在。后来称这种具有5次对称取向序而无周期平移序的物质为准周期性晶体,简称准晶。

我国在准晶的制备和性能研究方面一直处于国际先进水平。中国科学院金属研究所郭可信领导的研究小组^[3]利用高分辨电子显微技术、电子衍射及计算机成像模拟技术,系统地研究了具有正二十面体构造单元的(TiV)Ni合金相。此后,准晶研究取得很大进展,如中科院北京电镜室和金属所的新准晶相和类似相结构^[4,5]研究、武汉大学的准晶缺陷^[6-8]研究、湘潭大学和华南理工大学的电子结构^[9,10]研究以及大连理工大学的准晶形成理论和力学性能研究等,取得了具有国际影响的研究结果,至今在准晶基础理论研究方面一直居于

国际先进水平。在性能和应用基础研究方面,中国科学院金属所^[11]、中南工业大学^[12]、大连理工大学^[13,14]等单位也开展了一些探索性研究工作。

1.1 Ti 基准晶研究

Ti 基准晶是由我国著名物理学家郭可信领导的研究小组在 1985 年首次发现的。此后人们对 Ti 基准晶的制备、形成能力、相转变及各种特殊性能进行了广泛研究。郭可信等系统地研究了 Ti - (Fe, Mn, Co) 等合金系中准晶的制备、相转变、近似相,并且在准晶理论方面也进行了深入研究。从 20 世纪 90 年代开始,美国华盛顿大学的 Kelton 等人对 Ti - (Co, Mn)、Ti - Zr - Si - O 和 Ti - Zr - Ni 体系中准晶相的形成能力、储氢性能及准晶相中的原子位置进行了广泛而深入的研究。近年,韩国的 Kim 研究组对 Ti - Zr - Ni - (Al, Cu) - Be 体系中纳米准晶增强相的形成、转变及力学性能进行了研究。大连理工大学的董闯研究组对 Ti - Zr - Ni - (Co, Fe) 体系中准晶的形成能力、电子浓度理论和力学性能等进行了研究。王立民等系统研究了 Ti - Zr - Ni - Cu 四元体系中准晶/非晶的形成能力、相转变及准晶粒子分散的非晶力学性能。以下从 Ti 基准晶的制备、储氢性能、力学性能和传输性能 4 个方面进行详细的综述。

1.2 准晶制备

准晶的制备方法主要有快速凝固、高压熔淬、常规方法和机械合金化等。在研究初期, Ti 基准晶的制备主要是采用快速凝固的方法制备准晶薄带,快速凝固的方法可以通过控制冷却的速率而制备出多种成分的准晶。Ti 基准晶研究初期,准晶多为热力学不稳定相。近年来,随着热力学稳定的准晶相发现,制备块体准晶成为可能。此外,为了满足 Ti 基准晶用作储氢材料的需要,通常采用机械合金化的方法制备准晶粉末。下面以 Ti - Zr - Ni - (Cu) 合金系为例介绍准晶制备的研究结果。

1.2.1 准晶薄带

Molokanov 等^[15]采用快速凝固法研究了在 Ti - Ti₂Ni - Zr₂Ni - Zr 区域内 Ti - Zr - Ni 合金的晶体结构和性能,并对 Ti - Zr - Ni 中准晶的形成范围和准晶相的热稳定性进行了详尽的研究。结果显示,准晶相在很窄的冷却速度范围内形成,并与合金的组成有关。图 1.1 给出了准晶相、晶体相和准晶和晶体复合相的形成组成范围。

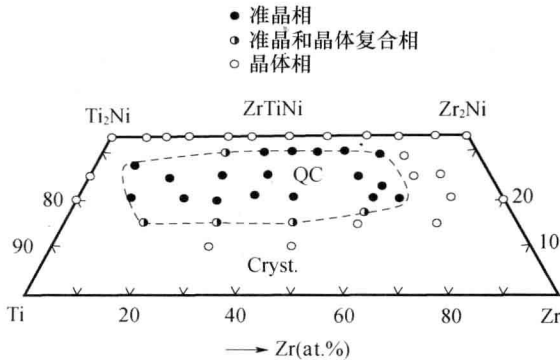


图 1.1 准晶相、晶体相和准晶和晶体复合相的形成组成范围

Chen 等^[16]研究了 20at. % Ni 的 Ti - Zr - Hf - Ni 四元相图。图 1.2 给出了快速 $(\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{Hf}_z)_{80}\text{Ni}_{20}$ ($x + y + z = 1$) 合金中准晶、非晶和晶

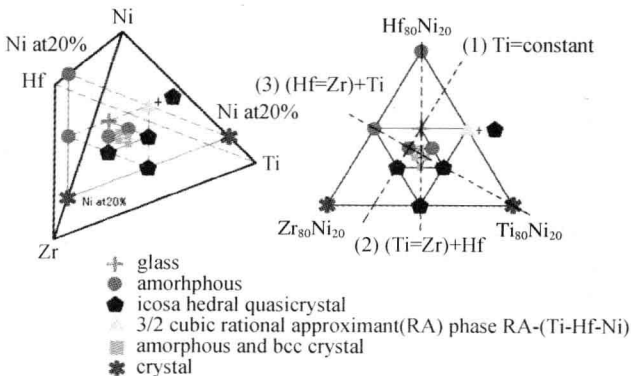


图 1.2 合金中准晶、非晶和晶体相的组成范围

体相的组成范围。其中,快速的 $Ti_{40}Zr_{20}Hf_{20}Ni_{20}$ 和 $Ti_{20}Zr_{40}Hf_{20}Ni_{20}$ 准晶相的晶格常数分别为 $0.519nm$ 和 $0.531nm$, 并且 $Ti_{40}Zr_{20}Hf_{20}Ni_{20}$ 的准晶相为热力学稳定相。随着 Hf 和 Zr 在合金中浓度的增加, 准晶形成能力逐渐下降, 而非晶形成能力增强。相反, 增加 Ti 的浓度将使准晶形成能力增强。

1.2.2 准晶块体

为了更好地研究 Ti 基准晶的特殊性能, 需要制备 Ti 基块体准晶, 相关研究也取得了许多有意义的成果。羌建兵等^[17]研究了 Ti - Zr - Ni 合金系中准晶的组成。结果表明, 理想的准晶形成组成为 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$, 位于两条特征电子浓度线的交点。他还采用铜模铸造方法制备了 $(Ti_xZr_{100-x})_{100-y}Ni_y$ ($43.75 < x < 81.25, y = 17, 20at. \%$) 合金, 结果发现 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 合金准晶形成能力最好, 可以制得直径 $6mm$ 的准晶棒材。在该组成附近均以准晶相为主相, 同时含有少量的 Ti (Zr) 固熔体相和 C14 Laves 相。图 1.3 给出了铜模铸造 Ti - Zr - Ni 三元合金相图。

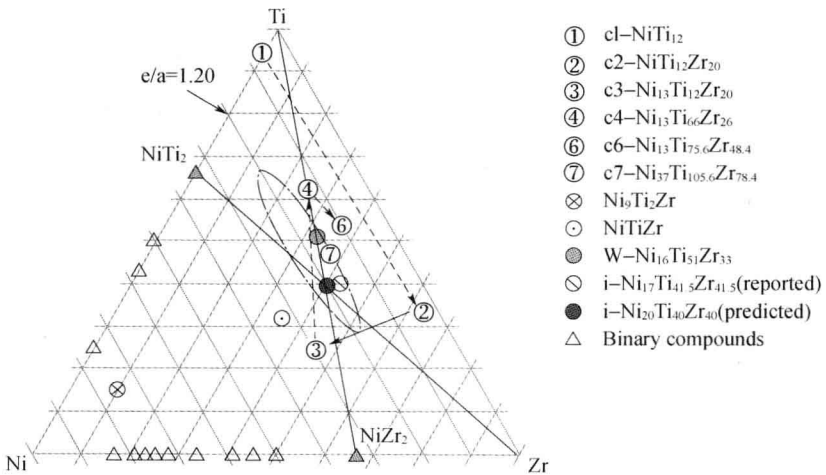


图 1.3 铜模铸造 Ti - Zr - Ni 三元合金相图

Davis 等^[18]报道了 Ti - Zr - Ni 三元合金在准晶形成组分附近的平衡相。图 1.4 给出了铸态合金在不同温度下热处理后的三元相图。可

可以看出,主要的平衡相为 C14 Laves 相、 Ti_2Ni 型晶体相、 α (Ti/Zr) 相、bcc1/1W 相和正二十面体准晶相(i-phase)。准晶相是由高温平衡混合相(Laves 相和 α (Ti/Zr) 相)转化而成,其组成范围很小。对合金进行低温热处理后,发现准晶相未发生转化,这表明准晶相是相对稳定相。

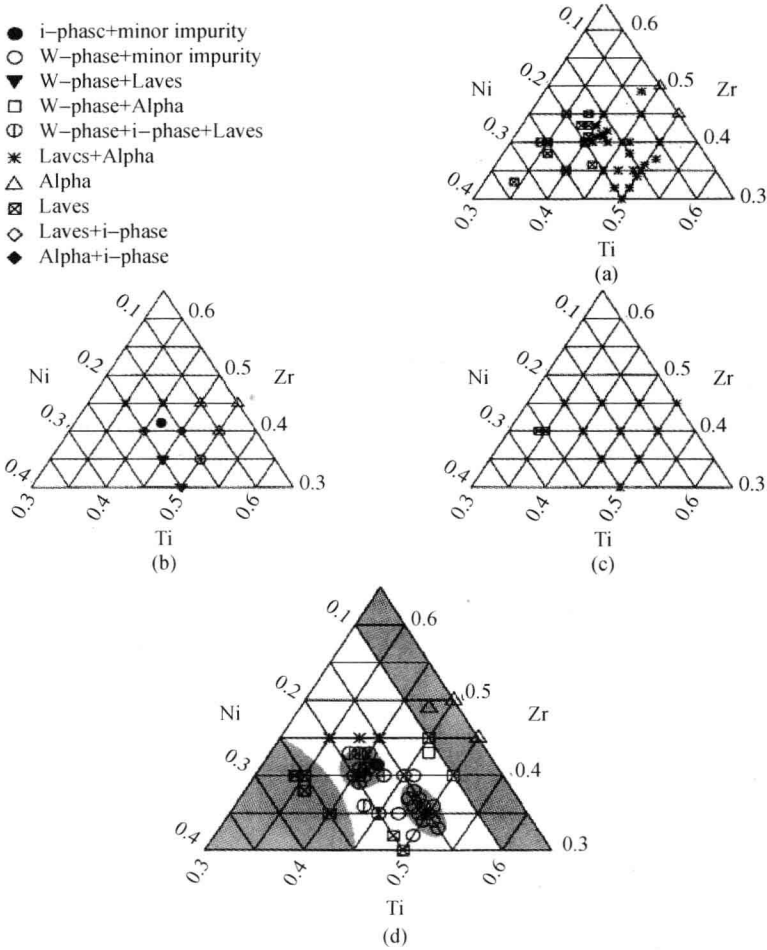


图 1.4 铸态合金在不同温度下热处理后的三元相图
(a) 铸态; (b) 500℃; (c) 700℃; (d) 600℃。

另外,Guo 等^[19]采用直接熔炼的方法制备了 2g 的 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_5Cu_{10}Be_{20}$ 准晶合金, Kelton 等^[20]采用铜模直接熔炼的方法制备了 0.5g 的 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 块体准晶, Yi 等^[21]采用机械合金化及热压的方法制备了 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 的准晶圆盘($\Phi 5 \times t 2mm$)。羌建兵等^[22]采用真空吸铸的方法制备了直径 3mm 的 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 单相准晶。王立民等^[23]采用真空铸造的方法制备了直径 1mm 的 $Ti_{45}Zr_{35}Ni_{17}Cu_3$ 准晶和非晶复相棒材。Matsumoto 等^[24]采用机械合金化和脉冲电流烧结的方法制备了 Ti - Zr - Ni - Y 块体准晶合金。

1.2.3 准晶粉末

Takasaki 等^[25]研究了机械合金化及热处理制备的 Ti - Zr - Ni 体系合金准晶的形成能力。原料合金粉末质量为 8.5g, 球料比为 8:1。 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 合金粉末球磨后得到非晶相合金, 热处理后得到准晶相和 Ti_2Ni 型相。同时, 改变 Ti 和 Zr 比例时, 球磨后仍能得到非晶粉末。但热处理后的样品中除准晶相和 Ti_2Ni 型相外, 富钛合金中还含有少量的 $\alpha - Ti$ 相。图 1.5 给出了机械合金化及热处理后 Ti - Zr - Ni 合金三元相图。

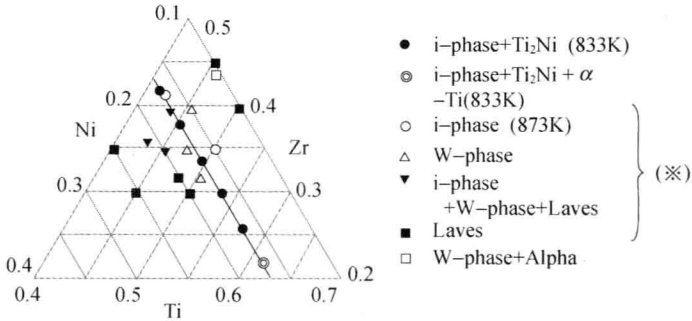


图 1.5 机械合金化及热处理后 Ti - Zr - Ni 合金三元相图

Konstanchuk 等^[26]采用机械合金化的方法直接制备了 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 准晶粉末。机械合金化方法采用的是高能行星式离心球磨机 AGO - 2, 球料比为 20:1, 球磨气氛为氩气。

1.3 储氢性能

正二十面体准晶发现以来,准晶的研究主要集中在基本的科学问题上,如寻找新的准晶体系、研究准晶相中原子的基本结构,而准晶的应用方面的研究较少。由于最初制备的热力学稳定的准晶中包含的元素与氢之间的亲和力较少,对准晶储氢性能的研究也很少。

金属或者合金的吸氢能力主要与氢和金属原子之间的化学亲和势、金属中空隙的类型、晶体空隙的实际尺寸及总数量有关。通常可以储氢的晶格空隙有两种类型:八面体和四面体空隙。在大多数过渡金属中,氢趋于进入四面体和八面体空隙中。氢气分子首先在表面及表面附近被吸附,分解后,从表面向合金内部扩散,进入晶体空隙位置,当局部氢浓度超过一定限度时,氢化物会生成。在放氢反应中,相同的步骤会以相反的顺序发生,氢从合金内部向表面扩散、合金表面吸附的氢原子生成分子,以分子的形式放出。

虽然二十面体相局部结构是很复杂的,到目前为止仍不能确定^[27,28],但是通过 NMR 和中子衍射测定方法表明 Ti - Zr - Ni 二十面体相属于 Bergman 双层原子簇(图 1.6)。原子簇在里层包括 20 个四面体空隙,在里层和外层之间有 120 个,而没有八面体空隙。每个面心立方体晶格中共含有 13 个八面体空隙和 8 个四面体空隙。每个体心立方体晶格中共含有 18 个八面体空隙和 24 个四面体空隙。很明显,二十面体相中总晶格空隙是大于面心立方晶格和体心立方晶格的,表明其可以提供更多合适的储氢位置。

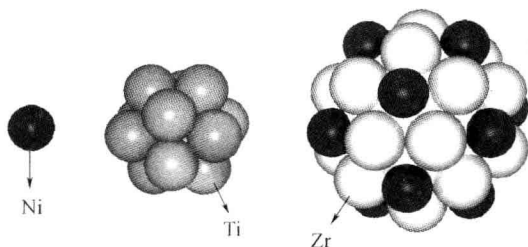


图 1.6 Bergman 双层原子簇