

Ti-Mn 系储氢合金的研究进展

张 贺, 林繁鑫, 刘 勇, 缪国栋, 王 振, 刘春荣, 李 平, 曲选辉

(北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

摘 要: Ti-Mn 系储氢合金在常温下能快速可逆吸放超过 1.8%(质量分数)的氢气, 且具有良好的循环稳定性和较低的成本, 成为最具前景的储氢合金之一, 但其较高的平台压不利于大规模应用。本文综述了近年来 Ti-Mn 系储氢合金的研究进展, 总结了取代元素的半径对 Ti-Mn 系储氢合金晶体结构的影响, 讨论了氧含量、元素取代和制备工艺对材料储氢性能的影响, 阐述了微观缺陷-循环稳定性的关联机制, 并对 Ti-Mn 系储氢合金在储氢罐领域的突破性应用进行了综述。最后提出未来的研究重点将集中于工艺改进和机理分析。

关键词: Ti-Mn 系储氢合金; 吸放氢反应机理; 储氢性能; 储氢罐

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1873-11

网络出版时间: 2024-05-08



氢作为一种清洁能源载体, 其优势在于零碳排放、来源广泛且热值高, 但氢的储运方式以及氢的应用仍需进一步改善^[1-2]。目前商用储存氢的方法是高压气态储氢和低温液态储氢, 然而氢气压压缩需要较高压力(室温下 35~70 MPa), 液态储氢需要耗费较高能量来提供低温绝热条件(-253 °C, 0.5~1.0 MPa)^[3], 以上 2 种储运方法在许多场景中不能有效应用, 安全紧凑储运氢气成为一项重大挑战。储氢合金被认为是理想的固态储氢材料, 其吸放氢反应的实质是氢原子进出合金晶格间隙的过程, 在循环过程中具有安全性强、吸放氢速率快和储氢容量高的优点, 为解决氢在常温常压下安全使用的关键问题提供了新的思路, 被认为是最具应用前景的储氢技术之一^[4-6]。储氢合金在过去几十年中得到了广泛的研究, 可分为镁系、稀土系、锆系和钛系等, 如表 1 所示。镁系储氢材料具有相当高的理论储氢容量(7.6%, 质量分数), 但较高的热力学稳定性和缓慢的动力学行为限制其只能应用于高温场景^[7-10]。以 LaNi₅ 为代表的稀土储氢合金具有高抗杂质性、低滞后和易于调节的压力-成分-温度(PCT)性能, 常温下可以完

成吸放氢过程。通过 Ce 元素部分取代 La、Co 元素部分取代 Ni 的方式可以改善材料的热力学性能和抗粉化性能^[11-12], 获得不同平台压的储氢材料, 在新型便携电源和车载燃料电池领域取得了小规模应用^[13-14], 但较低的储氢容量也成为了其不可忽视的缺点。Zr 系储氢材料因其较低的平台压而具备应用前景, 通过氢化相变^[15]和 Nb 取代 Zr 原子^[16]来降低歧化反应的可能性, 减少由于氢在晶格中的不稳位占据而造成的滞留, 但吸放氢过程中的高体积膨胀会造成材料循环容量的降低, 且原料成本较高。Ti 系储氢合金价格较低, 可以避免制造成本受到稀土价格波动的影响, 且在常温中等压力下表现出优异的吸放氢能力, 近年来发展十分迅速。TiFe 合金是钛系储氢合金的代表, 理论储氢密度 1.8%(质量分数), 属于 CsCl 型结构^[17-20], 其主要缺点是不易被活化且耐中毒能力低, 即使添加微量的氧或水蒸气等都会抑制氢的吸收过程^[21-22]。相比之下, 具有优异的吸放氢动力学性能的 Ti-Mn 系 AB₂ 型储氢合金具有广泛的应用前景(A 为 Ti、Zr、稀有金属等氢化物形成元素, B 为过渡金属等非氢化物形成元素), 成分

收稿日期: 2023-12-25。 修订日期: 2024-01-13。

基金项目: 北京市自然科学基金(2192034)

第一作者: 张 贺(1997—), 男, 博士研究生。

通讯作者: 李 平(1972—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-25. Revised date: 2024-01-13.

First author: ZHANG He, male, Doctoral candidate.

E-mail: 1642145564@qq.com

Corresponding author: LI Ping, female, Ph.D., Professor.

E-mail: ustbliping@126.com

可调范围宽,易于形成单一的 Laves 相结构。此外,热力学性能的提升使 Ti–Mn 合金成为极具吸引力的储氢材料,在大多数 Laves 相中,非主元的合金元素可以很容易地取代在 1 个或 2 个原子位置上,Ti–Mn 合金中的一些过渡金属元素能够在一定程度上起到催化吸氢的作用,得到的多元储氢材料易于活化,具有较低的平台压和稳定的循环性能,

并能够优化平台滞后和倾斜等因素,在此基础上,仍需要加强对于材料控氧方法的深度研究,以改善材料的吸氢动力学性能。本文总结了近年来 Ti–Mn 系储氢合金的研究现状(图 1),对合金的储氢原理和储氢材料性能的优化方式进行了深入的阐述和总结,并对 Ti–Mn 系储氢合金未来的发展方向进行了展望。

表 1 储氢合金类型

Table 1 Types of hydrogen storage alloys

Type	Metal	Hydrides	Structure	Mass fraction/%	P_{eq}/MPa	$T/^{\circ}\text{C}$	Reference
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	Hexagonal	1.4	0.2	25	[11]
AB ₂	Ti–Mn;	C14 Laves	Hexagonal	3.0	0.5	30	[25]
	Zr–V	ZrV ₂ H _{5.5}		1.8	10 ⁻⁹	50	[7]
AB	TiFe	TiFeH _{1.8}	Cubic	1.9	0.5	30	[18]
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Cubic	3.6	0.1	282	[68]
Solid solution	Ti–V	Ti–V–H ₄	Cubic	2.6	0.1	25	[8]
Element	Mg	MgH ₂	Hexagonal	7.6	0.1	300	[9]

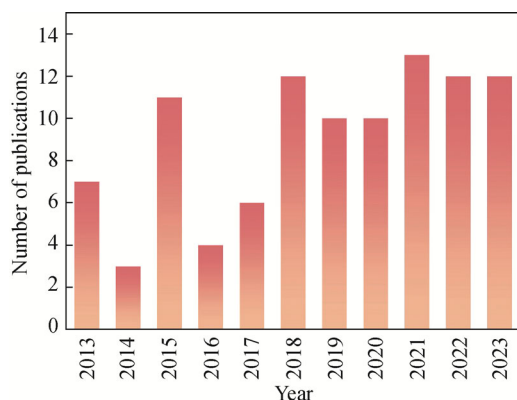


图 1 从 web of Science 数据库中获得的关于 Ti–Mn 系储氢合金研究的论文数量

Fig. 1 Number of publications on Ti–Mn based hydrogen storage alloys obtained from the Web of Science database

1 Ti–Mn 系储氢合金的晶体结构及吸放氢过程

1.1 Ti–Mn 系储氢合金的晶体结构

原子半径不同的金属通过适当的配位形成可容纳氢原子的点阵结构。当 A 侧与 B 侧金属的原子半径之比在 1.05~1.68 之间时,AB₂ 型 Laves 相合金包含 3 种结构类型:六方 C14 Laves 相的 MgZn₂ 结构、六方 C36 Laves 相的 MgNi₂ 结构以及立方 C15 Laves 相的 MgCu₂ 结构^[23],如图 2a~图 2c 所示^[24]。C14 Laves 相和 C15 Laves 相均是良好的储氢材料,具有可逆的吸放氢循环稳定性和快速的吸放氢动力学。现有研究大多集中在六方 C14 Laves 结构的金属间

化合物上,因为这类材料在定制储氢性能以满足使用要求方面是最灵活的^[25–26]。Ti–Mn 系储氢合金的典型代表是 TiMn₂,TiMn₂ 为 C14 Laves 相合金,与 H₂ 反应生成 TiMn₂H_{2.5},其结构如图 2d 所示^[27]。在 Ti–Mn 多元储氢合金中,A 侧原子占据 4f Wyckoff 位点,B 侧原子占据 2a 和 6h Wyckoff 位点^[28–30],如图 2e 所示。Laves 相是一种典型的拓扑结构(图 2f),晶格中只有四面体间隙,可分为由 4 个 B 原子组成的 B₄、由 1 个 A 原子和 3 个 B 原子组成的 A₁B₃ 以及由 2 个 A 原子和 2 个 B 原子组成的 A₂B₂ 3 类^[31]。通过计算和实验发现^[32–33],A₂B₂ 四面体位点最容易被氢占据,其次是 AB₃ 和 B₄。

1.2 Ti–Mn 系储氢合金的活化

储氢合金的活化是材料在实际应用中的重要环节,活化包括去除表面保护性氧化膜、氢分子在金属表面解离、解离的氢原子通过表面扩散到块体内部以及与金属相互作用形成氢化物等步骤。在这些步骤中,氧化保护膜的溶解和去除这一步通常是最困难的,通常需要施加长时间的高压和(或)高温。Reilly 等^[34]的开创性研究表明:活化过程是有效但不规律的,该过程需要将合金加热到 400 °C 以上,并在 6 MPa 的高压氢气和真空条件下分别保持 1 h 以上,然后将其冷却至室温,如果合金在 15 min 内没有被活化,则有必要重复几次该过程,直至吸氢过程开始进行。吸氢发生前的孕育期主要对应于氢气扩散到样品的新鲜表面并达到一定的覆盖范围以启动吸氢反应所需的时间。孕育期一般随粉末样品

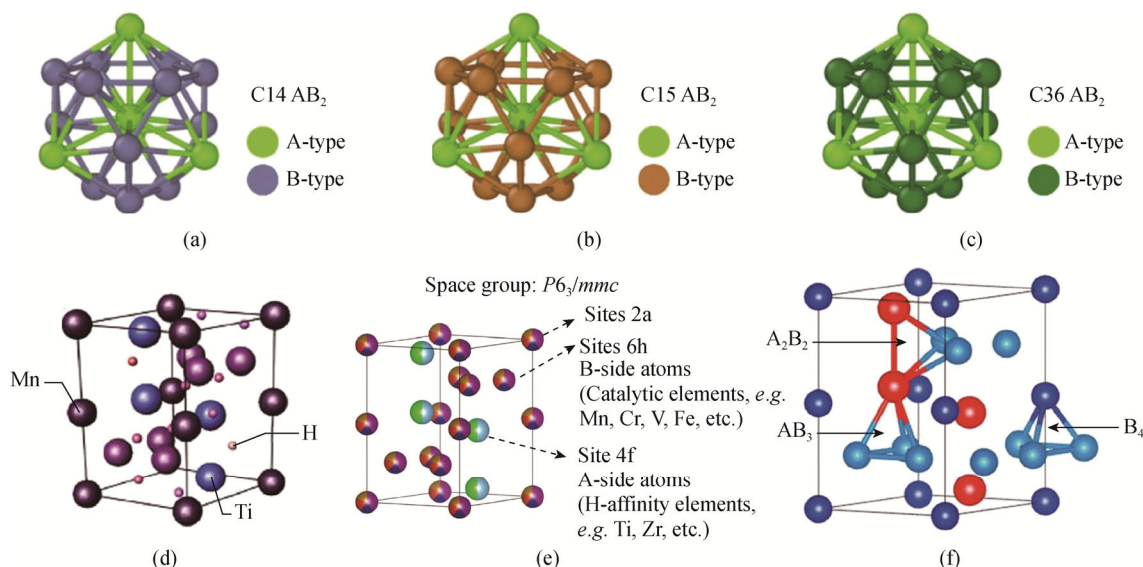


图 2 (a)~(c) Laves 相晶体结构中的特征原子团簇^[24]; (d) TiMn_2 合金氢化物的结构^[27]; (e) 多组分 C14 Laves 相的晶体结构^[30]; (f) 六方 C14 Laves 相的单元^[31]

Fig. 2 (a)~(c) Characteristic atomic clusters in Laves phase crystal structures C14, C15 and C36^[24]; (d) Structure of TiMn_2 alloy hydride^[27]; (e) Crystallographic structure of multi-components C14 Laves phase^[30]; (f) Unit cell of the hexagonal C14 Laves phase (MgZn_2 -type)^[31]

粒径尺寸的降低而增加, 样品颗粒越细, 表面氧化膜所占比例越高, 受氧化膜的保护越好, 同时小尺寸的颗粒还限制了裂纹的数量和深度, 并释放了颗粒中的应力, 这些都会阻碍新的金属表面突然生成以进行快速吸氢。

Ma 等^[35]提出实施氢诱导的样品表面开裂机制可以较容易地活化大颗粒样品。以 Laves 相为主相的 Ti-Mn 多元储氢合金的活化过程被认为是氢致开

裂过程, 此类合金的脆性大, 在 A 侧和 B 侧适量引入取代元素后, 会增加合金中的微裂纹和应力, 这些裂纹在内应力和一定的氢压的作用下, 能够提供较深的扩散通道, 保证了氢在裂纹尖端相对新鲜的表面上进行初始的解离和吸附, 导致裂纹尖端材料的晶格膨胀, 随后新的裂纹产生, 大量的新鲜表面爆发式出现(图 3), 氢通过新的通道加速扩散, 随后氢在合金更深处裂纹表面上解离和吸附^[36]。

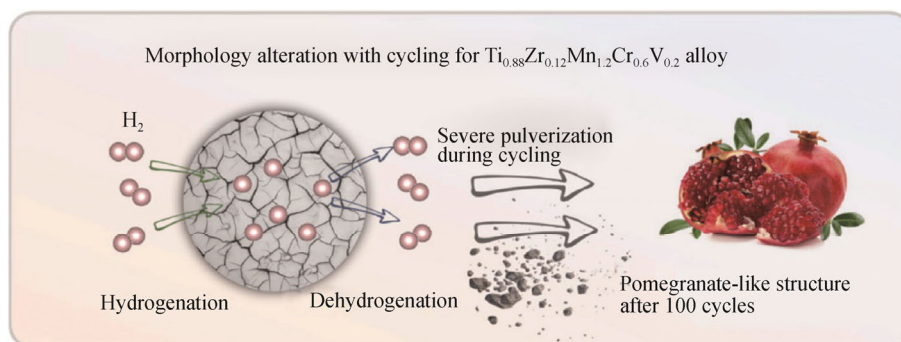


图 3 $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.2}$ 合金裂纹扩展示意图^[36]

Fig. 3 Crack propagation diagram of $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.2}$ alloy^[36]

1.3 储氢合金的吸放氢过程

氢化物的形成过程相当复杂, 首先在物理吸附的作用下, 氢气分子通过范德华力吸附在金属表面。在催化剂作用下, 氢气分子的 H—H 键断开, 氢原子克服能垒, 从金属表面向内部扩散, 这一过程为

化学吸附。在初始阶段, 氢气压力随着氢固溶体(α 相)的形成变化迅速, 在一定浓度下达到饱和状态, 在最后阶段, 氢原子在金属基体的间隙中有序排列, 形成具有一定化学计量比的氢化物(β 相)。

根据 Gibbs 相律, 温度一定时, 反应有一定的

平衡压力, 储氢合金-氢气的相平衡图可由 PCT 曲线表示。随着温度的升高, 两相区(平台区)变窄, 单一的 α 相和 β 相区变宽。合金的最大吸氢量随温度的升高而降低, 合金的吸放氢平台压力随温度的升高而升高。吸氢反应是一个放热反应, 释放的热量被称为氢化物的形成焓^[37]。Hammer 等^[38]研究发现随着价电子浓度的增加, 金属氢化物的相转变受到抑制, 平台压随之升高, 这是因为在形成氢固溶体的过程中, 氢的 1s 轨道电子与过渡金属 d 轨道上的电子相互作用, 当价电子浓度增加时, 轨道中的空位减少, 使得 H 的 1s 电子占据轨道中未占据位点的能量消耗增加, 从而使平台压提高。

结合材料的 PCT 测试结果和 Van't Hoff 原理可以求出合金吸放氢过程的焓变和熵变^[39–40]。

$$\ln\left(\frac{P_p}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

其中: P_p 为反应的平台压(MPa), P_0 为标准大气压(0.1 MPa), R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为温度(K), ΔH 为焓变($\text{J} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1}$), ΔS 为熵变($\text{J} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 合金吸放氢过程的焓变和熵变由拟合曲线的斜率和截距分别求得。由于存在滞后效应, 由 Van't Hoff 方法计算的焓变和熵变的数值在吸氢和放氢时可能不同。合金吸放氢滞后的大小可以用滞后系数 H_f 表示, $H_f = \ln(P_a/P_d)$, 其中 P_a 和 P_d 分别对应吸氢和放氢的平台压中间的压力。温度的增加会导致合金的晶胞膨胀, 合金的吸放氢滞后性随之降低。

2 Ti-Mn 系合金储氢性能的优化

Ti-Mn 系合金的储氢性能很大程度上取决于其成分、结构和制备工艺, 研究人员经过了大量的探索, 发现通过部分取代元素、氧含量控制和调整制备工艺等方法可以优化材料的储氢性能。

2.1 元素取代对储氢性能的影响

A 侧和 B 侧的原子尺寸效应是影响 AB_2 型储氢合金吸放氢性能的重要因素。随着 A 侧元素与 B 侧元素的原子半径比增加, 体系的结构稳定性(形成焓)降低^[41], 较大的原子半径比使晶格中存在更多的空位, 原子间作用力或键能减弱, 因此结构在氢化过程中易分解。在众多 AB_2 型 Laves 相储氢合金中, TiMn_2 在目前可逆储氢体系中应用最为广泛。研究发现, 随着 Ti 含量从 30%(摩尔分数, 下同)增加至 41%, TiMn_2 金属间化合物的晶格参数呈线性变化,

并在 Ti-59%Mn 的成分条件下获得了最佳的储氢性能^[42]。在 TiMn_2 合金的基础上, 开发了具有优异综合性能的多元储氢合金, 研究了部分 A 侧元素取代 Ti 元素和部分 B 侧元素取代 Mn 元素对 TiMn_2 合金储氢性能的影响^[43]。

Zhou 等^[44]利用真空感应熔炼的方式设计了不同成分的 $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.9+x}\text{Cr}_{0.9+x}\text{V}_{0.2-2x}$ ($x=0\sim0.02$), $\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{Mn}_{1.1+y}\text{Cr}_{0.7+z}\text{V}_{0.2-y-z}$ ($y=0, 0.05; z=0\sim0.05$), $\text{Ti}_{0.93+\omega}\text{Zr}_{0.07}\text{Mn}_{1.15}\text{Cr}_{0.7}\text{V}_{0.015}$ ($\omega=0\sim0.04$) 的 TiMn_2 多元储氢合金, 实现了单一 C14 型 Laves 相^[45], 并得出 $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{1.15}\text{Cr}_{0.7}\text{V}_{0.15}$ 具有最佳性能, 在 10°C 和 3.2 MPa 的氢气条件下的饱和吸氢量为 1.83% (质量分数), 并且具有令人满意的循环耐久性。Chen 等^[46]用具有较大原子半径的 Zr 原子(160 pm)取代 Ti 原子(147 pm), 产生了更大的可供氢占据的间隙, 同时 Zr 原子与氢的结合力更强, 从而改善合金的储氢能力, 降低了平台压。并通过 Cr 取代 Mn 原子减弱吸放氢滞后性, 滞后因子从 0.58 急剧下降至 0.14, 但也造成了储氢容量的略微下降。类似的文献表明, 晶胞参数的降低主要是由于 Ti-Zr-Mn-Cr-V 多元合金中 V(134 pm)被 Cr(130 pm)^[47–48]、Mn(127 pm)^[49] 或 Cr、Mn 部分取代^[50]引起的。如果合金中的一种金属元素被原子半径更小(更大)的另一种金属元素部分取代, 则相应的晶格参数以及晶胞体积都会有不同程度的缩小(膨胀)^[45]。Wang^[51]研究的 $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ 合金表现出最适合压缩储氢系统的综合性能。Guo 等^[52]制备的 $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}$ 作为低压储氢合金, 在室温 4 MPa 的氢气压下达到饱和吸氢量, 合金中 V 的化学计量比不超过 0.2, 这是由于受热力学性质的影响, 随着 V 含量的降低, 氢化物的分解焓减小。Kumar 等^[53]制备的 $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.1}\text{Cr}_{0.7}\text{V}_{0.2}$ 合金在 20°C 条件下的放氢压力约为 0.9 MPa, 放氢效率 97.1%。此外, 随着合金中 Ti 含量的增加, 过化学计量的 Ti 原子可以占据 AB_2 型合金 B 侧 Mn、Cr 或 V 的位置^[54–55]。在单一合金中, 放氢平台的斜率大小表示不同间隙位置处氢亲和力的差异, 斜率越大说明不同间隙位点氢的结合能差异越大^[44], 由此可见, 在多元 Ti-Mn 系储氢合金中, 适量增加 A 侧取代元素 Zr 的含量有利于吸氢过程的发生, 少量的 Cr、V 元素取代 Mn 元素可以降低吸放氢平台的斜率并显著降低反应滞后性。经过多年的研究, 多元元素部分替代已经成为提高 Ti-Mn 合金储氢性能的一种很有价值的技术。

2.2 缺陷对循环稳定性的影响

考虑到高密度储氢装置的实际应用,除了分析吸放氢过程外,循环性能也是重要的评价指标,因此研究容量衰减机制对完善储氢合金制备工艺具有重要意义。研究者们对循环过程中为什么会出现容量衰减的现象做了大量的研究工作,在储氢合金的吸氢过程中,晶格膨胀或收缩引起的晶格应变和位错密度的变化会影响平台压和吸放氢反应的循环性能^[56]。Zhang 等^[57]提出,在颗粒表面发生开裂之前,AB₂合金在加氢过程中的晶格膨胀可达 20%以上,材料经过 50 次吸放氢循环后,被粉化为细小的不规则颗粒。一方面,晶格应变的存在会阻碍氢原子在间隙位点的迁移,由于应变在吸放氢过程中不可能完全释放出来而慢慢积累,当积累到一定程度时就会形成大量的晶格缺陷^[58-59],需要更大的氢压差作为氢平衡的驱动力,体现为放氢过程滞后严重。由此可见,要避免晶格缺陷对材料吸放氢可逆性的消极影响,并期望适量的晶格缺陷对材料的活化产生积极影响,应合理设计制备工艺,只在材料表面引入少量且薄层的晶格缺陷,作为氢传输的路径。另一方面,提高循环寿命的关键是防止位错累积^[60],在吸放氢过程中由于位错与空位在氢原子的诱导下随循环次数的增加不断增殖,即使没有严重的非晶化,也有实验^[61]和分子动力学模拟研究^[62]证实,结构中用于容纳氢的位点在位错附近明显扭曲,在位错核附近出现氢富集区域,无法再被后来的氢原子占据,导致储氢循环性能下降。从改善金属氢化物循环稳定性的角度出发,适量加入硬度高的 Cr 元素取代 Mn 元素可以使材料的位错形成能增加,减少循环后储氢合金中的位错累积,提高循环性能。

2.3 降低材料中的氧含量

除了探究合金元素对 Ti-Mn 系合金储氢性能的影响规律外,最大限度地减少材料中含氧量也是必不可少的。合金中占比较高的 Ti 元素与氧的亲合力较高,因此在制备过程中易造成氧含量偏高的情况,降低了可供 H 占据的晶胞间隙。通常活化过程或初次吸氢过程开始前的孕育期是由金属表面的氧化膜引起的。Kurtz 等^[63]研究发现厚度小于 0.45 μm 的氧化皮甚至可以发挥积极作用,促进氢分子解离成原子,从而增强金属与氢的相互作用。然而,在氧化皮厚度为 0.5~1.0 μm 时,相互作用过程明显减慢,当氧化皮厚度大于 1.0 μm 时,这一相互作用过程完全停止。600 °C 以上的真空退火用于激活金属与氢

的相互作用,因为在这些温度下,表面氧化层溶解,金属与氢的相互作用瞬间开始。在满足金属氧化物还原的热力学条件下, Kim 等^[64]利用 Ca 的低沸点特性,使用 Ca 蒸汽对合金粉进行脱氧处理,将平均粒径 100~150 μm 的合金粉的氧含量从 0.26%(质量分数,下同)降低至 0.04%,但该工艺难以去除残留的 CaO 杂质。Zheng 等^[65]利用致密的 Al₂O₃ 和 Ti₃Sn 保护层来阻碍 O 向内扩散,并加入 Nb 来提高 Al 的活性,降低 TiO₂ 中氧空位的浓度,如图 4a 和图 4b 所示。在除掉材料内部的晶格氧时,通常先令 Ti—O 固溶体在热力学上失稳,提高氧在晶格内的扩散速度,之后利用 Gibbs 自由能更低的金属置换出 Ti 中的氧,但这种方法通常会引入少量杂质。

2.4 制备工艺对储氢性能的影响

常规方法(如电弧熔炼、感应熔炼等)制备的 Ti 系储氢合金的首次吸氢是一个耗能的过程,且熔炼法制备的合金铸锭在冷却过程容易偏析,使合金成分不均匀,影响合金的储氢性能,因此开发低成本、高性能的新型制备工艺成为储氢合金未来的研究方向。Bellosta 和 Edalati 等^[66-67]通过短暂的球磨缩短了 TiFeMn 合金的活化过程,将未经处理的和球磨后的 TiFeMn 合金的微观结构对比可知:材料的颗粒和晶粒尺寸均明显减小,经过球磨和活化的 TiFeMn 合金具有更高的氢容量(1.4%,质量分数)和更快的动力学行为。储氢性能的提高是由于晶格缺陷和非晶态区域的形成,这不仅加速了氢的扩散,还会促进从金属间化合物到氢化物的相转变。惰性气氛下的工业球磨工艺为大规模制备储氢材料铺平了道路,但同样面临粘罐和引入杂质的问题。Edalati 等^[68]利用表面机械研磨处理(SMAT)的方法改善材料的吸氢动力学性能,从材料表面到合金内部构建了纳米结构区域-位错和亚晶粒形成的过渡区-内部未变形区域的梯度结构(图 4c),不仅深入了解了结构缺陷在 Ti-V-Cr 合金在储氢行为中的关键作用,而且还将 SMAT 工艺作为加工储氢材料的新途径。随着储氢合金的应用不断规模化,Zhu 等^[69]在 900 °C 条件下将 TiO₂ 和 MnO₂ 的混合物加入熔融氯化钙中,以 3.1 V 的电压电化学还原 7 h,可直接制得纯净的 TiMn₂,循环伏安测试表明,制备的 TiMn₂ 合金具有良好的电化学储氢性能,循环 200 次后容量保持率约为 97%,该工艺为开发传统冶金方法无法生产的新型合金成分提供了一种思路,但

电解速度和电流效率还有提升空间。最近, 在 Kang 等^[70]提出的具有突破性的催化研究中, 结合湿化学法和煅烧工艺负载少量的贵金属纳米催化剂, 将商用 TiO_2 与还原性 MnO_x 溶液混合, 加强二者的相互作用, 使 Ti 中的氧扩散到 Mn 中, 方便后续体系中的除氧, 这项工作为去除 Ti、Mn

中的氧提供了极为先进的思路, 但后续仍需进一步探索更加直接地去除体系中的氧的方法。综上所述, 从制备方法的角度改善 Ti-Mn 储氢合金吸氢动力学性能的方式主要可以概括为增大氢与储氢合金新鲜表面的接触面积和减少材料中氧含量, 旨在简化合金实际使用前的活化过程。

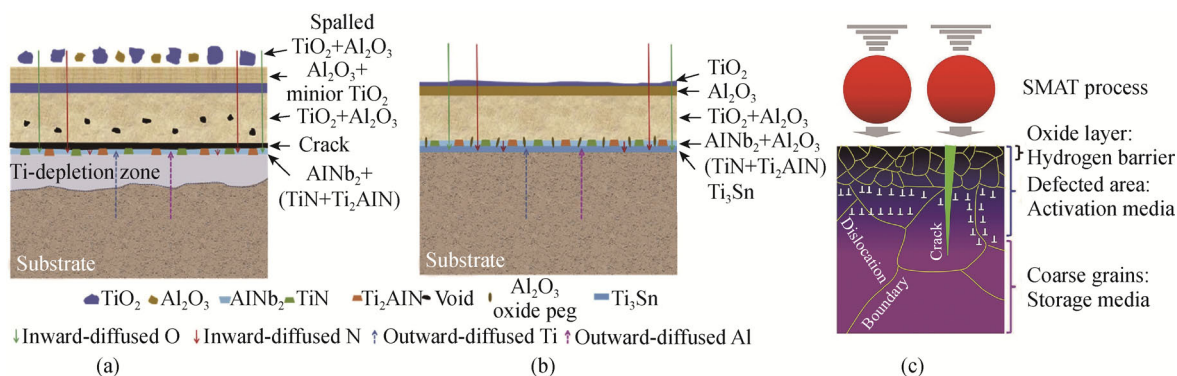


图 4 (a)–(b) TiAl-0Sn 和 TiAl-3Sn 合金的氧化机理示意图^[46]; (c) SMAT 加工对材料微观结构的影响^[68]

Fig. 4 Schematic diagram of the oxidation mechanism for TiAl-0Sn alloy (a) and TiAl-3Sn alloy (b) after isothermal oxidation for 100 h^[46]; (c) Schematic illustration of hydrogen storage behavior of Ti-V-Cr alloys with gradient-structure processed by SMAT^[68]

3 Ti-Mn 系储氢合金罐的研发

在众多的储氢材料中, Ti-Mn 系储氢合金具有较高的储氢容量和合适的平台压, 是高密度储氢器件最合适的候选合金之一。自日本丰田公司提出将储氢合金储装于轻质储氢容器中, 形成储存-释放一体的复合式储氢系统以来^[71], 国内外开始加快对于金属氢化物储氢系统的研发工作。以 TiMn_2 储氢合金为代表的低温金属氢化物在轻型燃料电池汽车(电动自行车、滑板车、高尔夫球车等)中表现出广泛的应用前景, 这些车辆所需的低功率和相对较短的行驶里程导致需要在车上存储相对少量的氢气。加氢过程通常伴随着较强的热效应, 如果不能及时排除反应热, 金属氢化物反应器的温度会升高, 从而降低吸氢速率, 增加反应时间, 因此, 理想的金属氢化物反应器应具有极高的化学反应速率和快速的传热特性^[72]。

为解决上述问题, Davids 等^[73]从材料的角度出发, 通过添加 1% (质量分数) 的膨胀天然石墨粉, 进一步改善了金属氢化物反应床的传热, 氢化状态下储氢合金填充密度低于物料实际密度的 61% (保证容器安全运行的最大值)。在填料过程中, 储氢罐温度在空气对流条件下控制在 65 °C, 储氢容量可达

PCT 曲线确定的可逆储氢容量的 85%。结构的设计和优化也是金属氢化物反应器的关键科学问题, 例如在罐体反应器外部包裹冷却套^[74]或在反应器内部放置热交换器^[75–76]。Wang 等^[77–79]认为传统的金属氢化物反应器中沿轴向设计的换热管会使反应床径向部分的馏分分布不佳, 受自然界树木树枝的启发, 提出了一种新型分支形状的微通道反应器, 以扩大热交换管在反应器径向的投影面积来提高反应性能, 说明良好的换热系统可以有效提高反应效率。Gupta 和 Bai 等^[80–82]设计了沿冷却管方向分布的不同形状的翅叶, 使传热效率进一步平衡, 在实际应用中可将储存时间提高 90% 以上, 表明具备翅叶的反应器可以大大提高储氢效率。Alqahtani 等^[83]通过依赖于相变的介质进行热量的储存和释放, 通过合理设计其与反应床的接触形式, 改善了圆柱形反应器传热不良的问题, 将整个装置的效率提高 17 倍(图 5)。金属氢化物储氢系统可根据实际应用场景和规模灵活定制, 理想的金属氢化物反应也可以将内部结构设计、添加导热增强剂和混入相变材料几种方式相结合来提高反应器的传质传热效果, 合理设计传热系统是影响储氢材料吸放氢性能的关键, 为今后的金属氢化物反应器设计奠定基础。

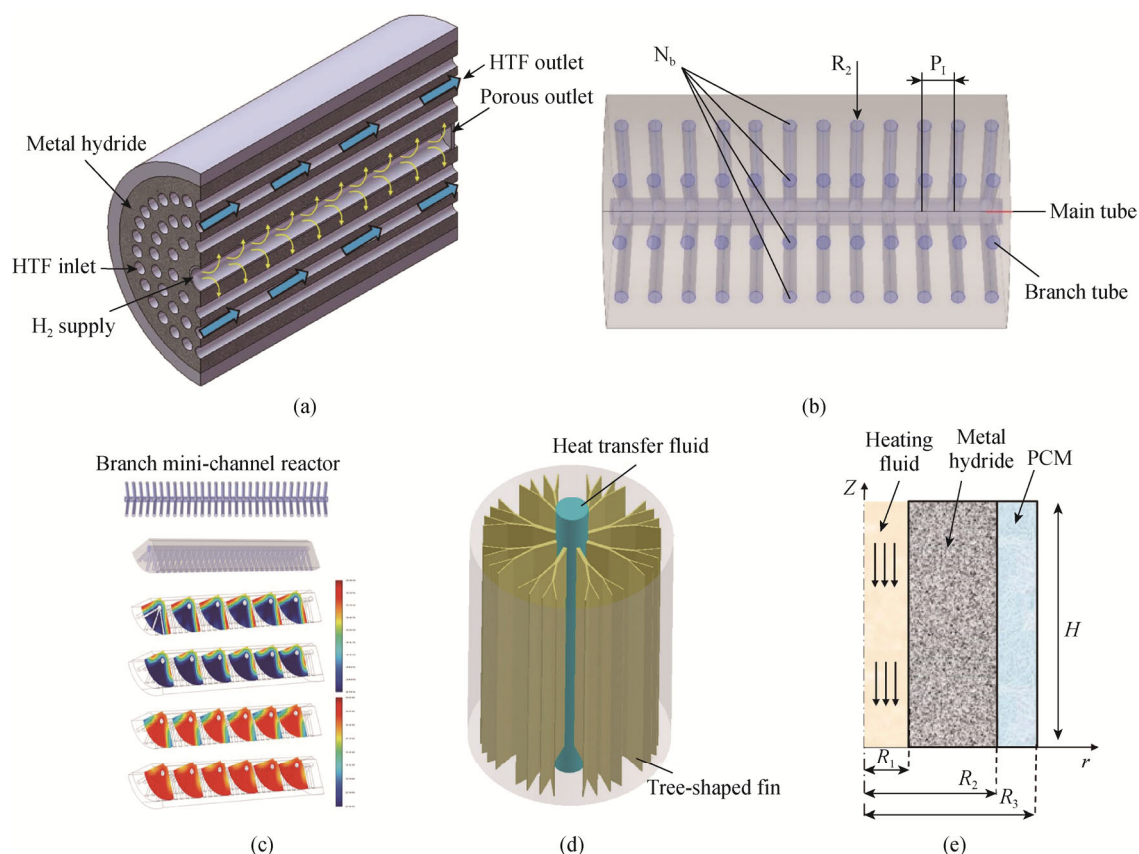


图 5 (a) 内部传热通道^[76]; (b)–(c)反应器结构和床层温度分布^[78]; (d) 树状翅叶^[82]; (e) 金属氢化物反应器示意图^[83]
 Fig. 5 (a) Illustration of thermal model of the reactor^[76]; (b)–(c) Structural diagrams of the reactors and bed bed temperature distributions among 4 reactors at 500 s^[78]; (d) Schematics of the tree-shaped fins reactor^[82]; (e) Metal hydride reactor^[83]

4 结论

近年来, Ti-Mn 系储氢合金因其动力学性能好、储氢容量和循环稳定性高以及低成本的优势, 在压缩储氢领域已得到实际应用。目前, 对 Ti-Mn 系储氢合金的研究主要集中在以下 3 个方面:

- 1) 降低材料中的氧含量, 提高合金的活化性能。
- 2) 通过元素取代和制备工艺的改进对材料的结构和性能进行优化, 克服合金吸放氢热力学和动力学障碍, 调节平台压以满足应用要求。
- 3) 保证储氢合金在温和条件下具有良好的循环稳定性, 可直接用于储氢罐的装填。

本文从结构、性能和工艺几个方面综述了 Ti-Mn 系储氢合金的研究进展, 为了进一步推动 Ti-Mn 系储氢合金的研发和应用, 仍需要考虑以下 2 个方面:

- 1) 在探究氢原子与金属原子的结合情况以及氢原子分布状态的过程中, 利用传统的 X 射线衍射和透射电镜显微分析十分困难, 而一些前沿的表征手段, 如微分相位对比图像成像技术, 能够精确表

征间隙氢原子的位置以及不同位置处的氢结合能, 是理解金属氢化物储氢机理和化学性质的关键。

- 2) 在应用过程中还需要考虑成本问题, 目前常用真空自耗电极或磁悬浮炉进行熔炼, 并在熔炼完成后进行热处理, 以实现样品成分均匀化的目的, 因此未来亟需进一步探索低成本、大规模制备 Ti-Mn 系储氢合金的方法。

参考文献:

- [1] DAVID W I F. Effective hydrogen storage: A strategic chemistry challenge[J]. Faraday Discuss, 2011, 151: 399–414.
- [2] MURRAY L J, DINÇÄ M, LONG J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(5): 1294–1314.
- [3] ZHENG J, ZHOU H, WANG C G, et al. Current research progress and perspectives on liquid hydrogen rich molecules in sustainable hydrogen storage[J]. Energy Storage Mater, 2021, 35: 695–722.
- [4] ZHAO S L, LIANG L, LIU B Z, et al. Superior dehydrogenation performance of α -AlH₃ catalyzed by Li₃N: Realizing 8.0 wt.% capacity at 100 °C[J]. Small, 2022, 18(17): e2107983.
- [5] DING N, LI Y C, LIANG F, et al. Highly efficient hydrogen storage capacity of 2.5 wt % above 0.1 MPa using Y and Cr codoped V-based alloys[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(3): 3282–3289.

- [6] LIANG L, WANG C L, REN M G, et al. Unraveling the synergistic catalytic effects of TiO_2 and Pr_6O_{11} on superior dehydrogenation performances of $\alpha\text{-AlH}_3$ [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(23): 26998–27005.
- [7] LIN H J, LU Y S, ZHANG L T, et al. Recent advances in metastable alloys for hydrogen storage: A review[J]. *Rare Met*, 2022, 41(6): 1797–1817.
- [8] MA Z L, TANG Q K, NI J L, et al. Synergistic effect of TiH_2 and air exposure on enhancing hydrogen storage performance of Mg_2NiH_4 [J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 134489.
- [9] FENG D C, ZHOU D S, ZHAO Z Y, et al. Progress of graphene and loaded transition metals on Mg-based hydrogen storage alloys[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(67): 33468–33485.
- [10] SHAO H Y, XIN G B, ZHENG J, et al. Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(4): 590–601.
- [11] ZHANG Y H, SUN H F, ZHANG W, et al. Improvement of substituting La with Ce on hydrogen storage thermodynamics and kinetics of Mg-based alloys[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(56): 28719–28733.
- [12] LIU J J, ZHU S, ZHENG Z, et al. Long-term hydrogen absorption/desorption properties and structural changes of LaNi_4Co alloy with double desorption plateaus[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 778: 681–690.
- [13] HAN G, KWON Y, KIM J B, et al. Development of a high-energy-density portable/mobile hydrogen energy storage system incorporating an electrolyzer, a metal hydride and a fuel cell[J]. *Appl Energy*, 2020, 259: 114175.
- [14] LOTOTSKYY M V, TOLJ I, DAVIDS M W, et al. Metal hydride hydrogen storage and supply systems for electric forklift with low-temperature proton exchange membrane fuel cell power module[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(31): 13831–13842.
- [15] YAO Z, LIANG Z, XIAO X, et al. An impact of hydrogenation phase transformation mechanism on the cyclic stabilizing behavior of $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ alloy for hydrogen isotope handling[J]. *Mater Today Energy*, 2020, 18: 100554.
- [16] YAO Z D, XIAO X Z, LIANG Z Q, et al. Improvement on the kinetic and thermodynamic characteristics of $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Co}$ ($x=0\text{--}0.2$) alloys for hydrogen isotope storage and delivery[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 784: 1062–1070.
- [17] YUKAWA H, TAKAHASHI Y, MORINAGA M. Electronic structures of hydrogen storage compound, TiFe [J]. *Comput Mater Sci*, 1999, 14(1–4): 291–294.
- [18] JUNG J Y, LEE Y S, SUH J Y, et al. Tailoring the equilibrium hydrogen pressure of TiFe via vanadium substitution[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 854: 157263.
- [19] JUNG J Y, LEE S I, FAISAL M, et al. Effect of Cr addition on room temperature hydrogenation of TiFe alloys[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(37): 19478–19485.
- [20] ALAM M M, SHARMA P, HUOT J. On the hydrogen storage properties of cast TiFe mechanically milled with an intermetallic LaNi_5 and rare-earth elements La and Ce[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 727–737.
- [21] TURNER J A. A realizable renewable energy future[J]. *Science*, 1999, 285(5428): 687–689.
- [22] LAI Q W, 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.
- [23] YARTYS V A, LOTOTSKYY M V. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 916: 165219.
- [24] XIE Z C, CHAURAUD D, BITZEK E, et al. Laves phase crystal analysis (LaCA): Atomistic identification of lattice defects in C14 and C15 topologically close-packed phases[J]. *J Mater Res*, 2021, 36(10): 2010–2024.
- [25] BELLOSTA VON COLBE J, ARES J R, BARALE J, et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(15): 7780–7808.
- [26] HIRSCHER M, YARTYS V A, BARICCO M, et al. Materials for hydrogen-based energy storage—past, recent progress and future outlook[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 153548.
- [27] ZHANG Y H, LI C, ZHANG W, et al. Research and application of Ti–Mn-based hydrogen storage alloys[J]. *J Iron Steel Res Int*, 2023, 30(4): 611–625.
- [28] MOHAMMADI A, IKEDA Y, EDALATI P, et al. High-entropy hydrides for fast and reversible hydrogen storage at room temperature: Binding-energy engineering *via* first-principles calculations and experiments[J]. *Acta Mater*, 2022, 236: 118117.
- [29] STEIN F, LEINEWEBER A. Laves phases: A review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(9): 5321–5427.
- [30] ZHOU P P, XIAO X Z, ZHU X Y, et al. Machine learning enabled customization of performance-oriented hydrogen storage materials for fuel cell systems[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 102964.
- [31] PONSONI J B, ARANDA V, DA SILVA NASCIMENTO T, et al. Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic[J]. *Acta Mater*, 2022, 240: 118317.
- [32] LI F, ZHAO J J, TIAN D X, et al. Hydrogen storage behavior in C15 Laves phase compound TiCr_2 by first principles[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(4): 43707–43707–9.
- [33] SARHADDI R, ARABI H, POURARIAN F. Structural, stability and electronic properties of C15-AB_2 ($\text{A}=\text{Ti}$, Zr ; $\text{B}=\text{Cr}$) intermetallic compounds and their hydrides: An *ab initio* study[J]. *Int J Mod Phys B*, 2014, 28(17): 1450105.
- [34] REILLY J J, WISWALL R H. Formation and properties of iron titanium hydride[J]. *Inorg Chem*, 1974, 13(1): 218–222.
- [35] MA P, LI W H, WU E D. Hydrogen activation and storage properties of laves phase $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ alloys[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(69): 34389–34398.
- [36] ZHOU P P, CAO Z M, XIAO X Z, et al. Development of RE-based and Ti-based multicomponent metal hydrides with comprehensive properties comparison for fuel cell hydrogen feeding system[J]. *Mater Today Energy*, 2023, 33: 101258.
- [37] ZHANG Y H, WU S F, WANG L W, et al. Chemisorption solid materials for hydrogen storage near ambient temperature: A review[J]. *Front Energy*, 2023, 17: 72–101.
- [38] HAMMER B, NORSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. *Nature*, 1995, 376: 238–240.
- [39] ZÜTTEL A. Materials for hydrogen storage[J]. *Mater Today*, 2003, 6(9): 24–33.

- [40] DEMATTEIS E M, BERTI N, CUEVAS F, et al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review[J]. *Mater Adv*, 2021, 2(8): 2524–2560.
- [41] GSCHNEIDNER K A Jr, PECHARSKY V K. Binary rare earth Laves phases—An overview[J]. *Z Für Kristallogr Cryst Mater*, 2006, 221(5–7): 375–381.
- [42] SEMBOSHI S, MASAHASHI N, HANADA S. Effect of composition on hydrogen absorbing properties in binary TiMn₂ based alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2003, 352(1–2): 210–217.
- [43] CAO Z M, ZHOU P P, XIAO X Z, et al. Development of Ti_{0.85}Zr_{0.17}(Cr-Mn-V)_{1.3}Fe_{0.7}-based Laves phase alloys for thermal hydrogen compression at mild operating temperatures[J]. *Rare Met*, 2022, 41(8): 2588–2594.
- [44] ZHOU P P, CAO Z M, XIAO X Z, et al. Study on low-vanadium Ti-Zr-Mn-Cr-V based alloys for high-density hydrogen storage[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(3): 1710–1722.
- [45] NORITAKE T, AOKI M. Hydrogenation and dehydrogenation cycle properties of Ti-Mn based alloy Ti_{0.93}Zr_{0.07}Mn_{1.15}Cr_{0.35} in hydrogen gas[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(36): 20093–20098.
- [46] ZHOU P P, CAO Z M, XIAO X Z, et al. Development of Ti-Zr-Mn-Cr-V based alloys for high-density hydrogen storage[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 875: 160035.
- [47] NAYEBOSSADRI S, BOOK D. Compositional effects on the hydrogen cycling stability of multicomponent Ti-Mn based alloys[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(21): 10722–10731.
- [48] 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]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40(6): 2717–2728.
- [49] CHEN Z W, XIAO X Z, CHEN L X, et al. Influence of Ti super-stoichiometry on the hydrogen storage properties of Ti_{1+x}Cr_{1.2}Mn_{0.2}Fe_{0.6} (x=0–0.1) alloys for hybrid hydrogen storage application[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 585: 307–311.
- [50] WU E D, LI W H, LI J. Extraordinary catalytic effect of Laves phase Cr and Mn alloys on hydrogen dissociation and absorption[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(2): 1509–1517.
- [51] WANG X H, LIU H Z, LI H. A 70 MPa hydrogen-compression system using metal hydrides [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36: 9079–9085.
- [52] GUO X M, WANG S M, LIU X P, et al. Laves phase hydrogen storage alloys for super-high-pressure metal hydride hydrogen compressors[J]. *Rare Met*, 2011, 30(3): 227–231.
- [53] KUMAR V, PUKAZHSELVAN D, TYAGI A K, et al. Hydrogen absorption/desorption characteristics of room temperature ZrMn_{2-x}Nixsystem (x=1.25–1.50)[J]. *Bull Mater Sci*, 2014, 37(3): 655–660.
- [54] LI J G, JIANG X J, LI Z N, et al. High-pressure hydrogen storage properties of Ti_xCr_{1-y}Fe_yMn_{1.0} alloys[J]. *Int J Energy Res*, 2019, 43(11): 5759–5774.
- [55] CAO Z M, ZHOU P P, XIAO X Z, et al. Investigation on Ti-Zr-Cr-Fe-V based alloys for metal hydride hydrogen compressor at moderate working temperatures[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(41): 21580–21589.
- [56] LOTOTSKYY M V. New model of phase equilibria in metal-hydrogen systems: Features and software[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(4): 2739–2761.
- [57] ZHANG X, LI B Q, WANG L, et al. Hydrogen storage properties of AB₂ type Ti-Zr-Cr-Mn-Fe based alloys[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 51: 193–201.
- [58] MATSUDA J, AKIBA E. Lattice defects in V-Ti BCC alloys before and after hydrogenation[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 581: 369–372.
- [59] KIM H, SAKAKI K, OGAWA H, et al. Origin of degradation in the reversible hydrogen storage capacity of V_{1-x}Ti_x alloys from the atomic pair distribution function analysis[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(50): 26543–26550.
- [60] LI D K, ZHANG Q A. Comparative investigation on the hydrogen absorption-desorption characteristics of R₂MgNi₉ (R=Nd, Gd and Er) compounds[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 885: 160883.
- [61] GONG P, NUTTER J, RAINFORCE W M, et al. Hydrogen embrittlement through the formation of low-energy dislocation nanostructures in nanoprecipitation-strengthened steels[J]. *Sci Adv*, 2020, 6: eabb6152.
- [62] OGAWA H. Atomistic simulation of hydrogen dynamics near dislocations in vanadium hydrides[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 645: S205–S208.
- [63] KURTZ R L, HENRICH V E. Chemisorption of H₂O on the surface of Ti₂O₃: Role of d electrons and ligand geometry[J]. *Phys Rev B*, 1982, 26(12): 6682–6689.
- [64] KIM T, OH J M, CHO G H, et al. Comparison of deoxidation capability of solid solution and intermetallic titanium alloy powders deoxidized by calcium vapor[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 828: 154220.
- [65] PAN Y, LU X, HAYAT M D, et al. Effect of Sn addition on the high-temperature oxidation behavior of high Nb-containing TiAl alloys[J]. *Corros Sci*, 2020, 166: 108449.
- [66] BELLOSTA VON COLBE J M, PUSZKIEL J, CAPURSO G, et al. Scale-up of milling in a 100L device for processing of TiFeMn alloy for hydrogen storage applications: Procedure and characterization[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(55): 29282–29290.
- [67] EDALATI K, MATSUO M, EMAMI H, et al. Impact of severe plastic deformation on microstructure and hydrogen storage of titanium-iron-manganese intermetallics[J]. *Scr Mater*, 2016, 124: 108–111.
- [68] EDALATI K, NOVELLI M, ITANO S, et al. Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys: Investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 737: 337–346.
- [69] ZHU J, DAI L, YU Y, et al. A direct electrochemical route from oxides to TiMn₂ hydrogen storage alloy[J]. *Chin J Chem Eng*, 2015, 23(11): 1865–1870.
- [70] KANG H, ZHU L, LI S Y, et al. Generation of oxide surface patches promoting H-spillover in Ru/(TiO₂)MnO catalysts enables CO₂ reduction to CO[J]. *Nat Catal*, 2023, 6: 1062–1072.
- [71] TAKEICHI N. “Hybrid hydrogen storage vessel”, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2003, 28: 1121–1129.
- [72] MIAO G D, LI P, LIU C R, et al. Review of thermal management technology for metal hydride reaction beds[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2023, 7(9): 2025–2041.
- [73] DAVIDS M W, LOTOTSKYY M, MALINOWSKI M, et al. Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(55): 29263–29272.
- [74] PATIL S D, RAM GOPAL M. Analysis of a metal hydride reactor for hydrogen storage[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(2): 942–951.
- [75] KROKOS C A, NIKOLIC D, KIKKINIDES E S, et al. Modeling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient

- hydrogen storage[J]. Int J Hydrog Energy, 2009, 34(22): 9128–9140.
- [76] ANBARASU S, MUTHUKUMAR P, MISHRA S C. Thermal modeling of $\text{LaNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(28): 15549–15562.
- [77] WANG D, WANG Y Q, HUANG Z N, et al. Design optimization and sensitivity analysis of the radiation mini-channel metal hydride reactor[J]. Energy, 2019, 173: 443–456.
- [78] WANG D, WANG Y Q, WANG F, et al. Hydrogen storage in branch mini-channel metal hydride reactor: Optimization design, sensitivity analysis and quadratic regression[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(49): 25189–25207.
- [79] WANG D, WANG Y Q, WANG F, et al. Optimal design of disc mini-channel metal hydride reactor with high hydrogen storage efficiency[J]. Appl Energy, 2022, 308: 118389.
- [80] GUPTA S, SHARMA V K. Design and analysis of metal hydride reactor embedded with internal copper fins and external water cooling[J]. Int J Energy Res, 2021, 45(2): 1836–1856.
- [81] BAI X S, YANG W W, TANG X Y, et al. Hydrogen absorption performance investigation of a cylindrical MH reactor with rectangle heat exchange channels [J]. Energy, 2021, 232: 121101.
- [82] BAI X S, YANG W W, TANG X Y, et al. Optimization of tree-shaped fin structures towards enhanced absorption performance of metal hydride hydrogen storage device: A numerical study[J]. Energy, 2021, 220: 119738.
- [83] ALQAHTANI T. Enhancement of the metal hydride hydraulic pump efficiency by integrating a phase change material[J]. Int J Energy Res, 2022, 46(13): 18120–18133.

Research Progress on Ti–Mn Based Hydrogen Storage Alloys

ZHANG He, LIN Fanxin, LIU Yong, MIAO Guodong, WANG Zhen, LIU Chunrong, LI Ping, QU Xuanhui

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Hydrogen storage alloys are considered as the most promising solid-state hydrogen storage materials with reliable safety, outstanding hydrogenation/dehydrogenation rate and a large quantity of hydrogen storage capacity. Among the common Mg-based, rare-earth-based, Zr-based and Ti-based hydrogen storage alloys, Ti-based hydrogen storage alloys are rapidly developed due to their low cost and supreme hydrogen storage capacity at room temperature and smooth pressure. Note that the Ti–Mn based AB_2 -type hydrogen storage alloys (*i.e.*, A for Ti, Zr, rare metals and other hydride-forming elements, B for late transition metals and other non-hydride-forming elements) have a wide range of adjustable composition and a single Laves hydrogen-absorbing phase. The excellent thermodynamic properties of Ti–Mn alloy make it be an attractive hydrogen storage material, but difficult activation and high plateau pressure are still challenges for the large-scale application of Ti–Mn based hydrogen storage alloys.

The optimization of the hydrogen storage properties of the materials is mainly achieved *via* compositional design of the elements, oxygen content control and achievement of the preparation process. The increase of cell volume brings more space for hydrogen to occupy with the increase of elements with larger atomic radii. Also, the interatomic force or bonding energy weakens, and the energy required for hydride decomposition reduces, which are conducive to the hydrogen absorption and desorption reaction of the material. For instance, an increase in the number of elements (*e.g.*, Zr) that bind hydrogen more intimately than Ti usually promotes the hydrogen absorption reaction. A small amount of Cr and V instead of Mn can lower the slope of the hydrogen absorption and release plateau and significantly reduce the reaction hysteresis. The phase transition of the metal hydride is restricted, and the plateau pressure is subsequently increased as the valence electron concentration is increased. On this basis, it is still necessary to strengthen the in-depth research on the oxygen control method of materials to improve the hydrogen absorption kinetics of materials. This is because the incubation period before the activation process or the initial hydrogen absorption process is usually caused by the oxide film on the metal surface. The surface oxide scale prevents hydrogen from squeezing into the interior of Ti–Mn based hydrogen storage alloys and reduces the hydrogen absorption kinetic performance of the materials. Also, the oxide scale dissolves at high temperatures, and some oxygen atoms are solidly dissolved into the crystal lattice of the alloy, which reduces the interstitial space available for H to occupy and the hydrogen storage capacity of the material. At present, the commonly used access of oxygen removal is to replace the oxygen in Ti using metals with a lower Gibbs free energy. In addition, unlike conventional methods such as arc melting to prepare Ti-based hydrogen storage alloys, a low-cost, high-performance preparation process is developed for the perspective of modulating the microstructure to provide channels for hydrogen transport. Finally, the application of Ti–Mn hydrogen storage alloys in the field of hydrogen storage tanks is elaborated. The addition of cooling materials inside and outside the tank, the expansion of the contact area between the cooling structure and the hydrogen storage alloys as well as the mixing of phase change material can provide a positive effect of mass and heat transfer for reactor and maintain the hydrogenation/dehydrogenation rate of the metal hydride reactants, which lays the foundation for the design of metal hydride reactors in the future.

Summary and prospects Ti–Mn hydrogen storage alloys are practically applied in the field of compressed hydrogen storage due to their advantages of low cost, satisfying dynamics, high hydrogen storage capacity and cycling stability. It is necessary for the further

development and application of Ti-Mn hydrogen storage alloys to specifically investigate the bonding of hydrogen atoms with metal atoms as well as the distribution of hydrogen atoms. However, it is difficult to utilize the micro-scale analysis of X-ray diffraction and transmission electron microscopy to achieve this goal. Therefore, some cutting-edge characterization tools, such as differential phase contrast (DPC) imaging, can be used to accurately characterize the positions of interstitial hydrogen atoms as well as the hydrogen binding energies at different positions, which is a key to understanding the hydrogen storage mechanism and chemical properties of metal hydrides. It should not be ignored that the cost issues also need to be considered in the application. At present, the commonly used methods are vacuum self-consuming electrode or induction melting followed by heat treatment to achieve the homogenization of the sample composition. Hence, there is an urgent need to further explore the methods for low-cost and large-scale preparation of Ti-Mn system hydrogen storage alloys in the future.

Keywords Ti-Mn based hydrogen storage alloys; mechanism of hydrogen absorption/desorption; hydrogen storage properties; hydrogen storage tank