

# LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 合金吸氘特性

王 玮, 丁卫东, 杨洪广

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

**摘 要:** 通过分析 LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 合金材料在室温下定容吸氘压力随时间的变化规律, 研究 LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 合金吸氘的反应机制。结果表明, 氘压力在材料吸氘初始阶段下降迅速, 在 15 s 内吸氘  $T/M$  比 (每克金属吸氘量) 可达到 1.5 std.cm<sup>3</sup>/g, 吸氘速率最快能达到 0.28 std.cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 最大吸氘速率发生在  $\alpha+\beta$  相区。氘在合金表面的解离和化学吸附为吸氘初期的控速步骤。当  $T/M > 15$  std.cm<sup>3</sup>/g 时, 反应产生  $\beta$  相变, 形成氘化物, 形核长大为吸氘过程控速步骤。

**关键词:** La-Ni-Al-Mn 合金; 动力学; 储氢材料; 氘

**中图分类号:** TG139<sup>+.7</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)02-0687-06

自 20 世纪 50~60 年代起, 逐渐发现了大量的储氢合金<sup>[1,2]</sup>。金属氢化物作为一种新型的功能材料, 已广泛用于科研和工业生产装置上。如用 LaNiAl 和 ZrCo 等金属间化合物可进行氢同位素的贮存、分离与纯化、泵输与增压等<sup>[3]</sup>。LaNiAlMn 属于 LaNi<sub>5</sub> 系列合金<sup>[4]</sup>, 用 Mn、Al 等部分替代合金中的 Ni<sup>[5]</sup>, 可改进材料的储氢稳定性, 降低室温平衡压, 提高抗粉化能力等。相关学者做了许多研究, 但是关于 LaNiAlMn 氘平衡压及吸氘动力学的报道数据<sup>[6,7]</sup>之间存在一定差异。

为进一步研究 LaNiAlMn 合金的吸氘动力学, 从反应动力学的角度分析 LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 材料的吸氘反应的快慢, 同时考虑到初始氘压和环境吸氘温度对吸氘速度的影响, 本实验针对 LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 合金材料在定容体积中充入一定量初始压力的氘, 进行定容吸氘, 研究材料的吸氘特性。对 LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 材料的吸氘速率和吸氘动力学进行了分析, 获得材料的吸氘特性, 为材料贮氢特性提供一定的理论和实验依据。

## 1 实 验

LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 材料由北京有色金属研究总院提供, 在 1273 K 温度下进行退火预处理 12 h。

将 1.3321 g 的 LaNi<sub>3.70</sub>Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.55</sub> 样品装入反应器, 经过 200 °C 真空除气, 降至室温后充入一定量氘气, 进行饱和吸氘, 充分吸氘完成后加热至 200 °C 充分放氘, 直至真空度达到要求, 随后降至室温, 向样品室充入一定量氘气继续饱和和吸氘, 此过程重复吸、

放氘 3~5 次, 直至活化完毕。

金属氢化物/T<sub>2</sub> 的等温线可通过等容法测定。等容法测量的一般步骤是: 向已知体积的容器内充入一定压力的 T<sub>2</sub>, 测定 T<sub>2</sub> 的压力在材料吸氘过程中的变化, 将压力和时间作图, 即可得到材料的  $P-t$  曲线, 利用气体摩尔公式推导可得到吸附速率-吸附量曲线。将每次定容吸氘后得到的吸氘平衡压做压力-时间曲线, 可得到定容吸氘的  $P-C-T$  曲线

实验所用装置为自研发的吸氘装置, 其示意图如图 1 所示。可进行 LaNiAl 材料吸氘及吸氘的定容特性的测定。

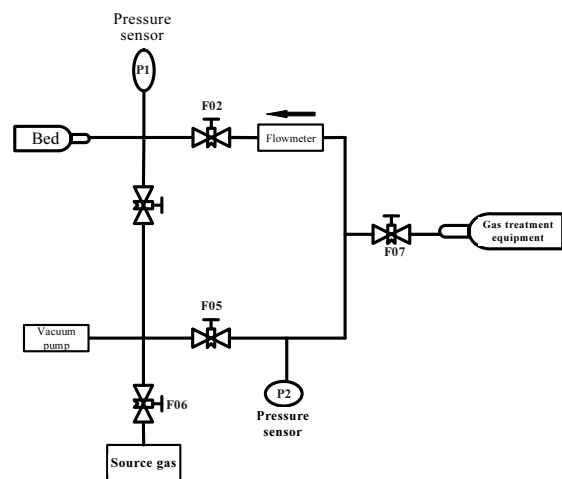


图 1 吸氘氘实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of deuterium, tritium absorption experiment system

收稿日期: 2020-03-20

基金项目: 国家科技部重点研发计划 (2017YFF0104201)

作者简介: 王 玮, 男, 1987 年生, 博士, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, E-mail: wang\_wei\_310@163.com

根据得到的定容吸氚动力学曲线，采用 Chou 模型、JMAK 模型或 Jander 模型对吸氚动力学进行拟合尝试。根据合金吸氚的 3 个阶段，即  $\alpha$  区， $\alpha+\beta$  区及  $\beta$  区进行分段拟合，并考虑压力的变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 定容吸氚 $P-t$ 曲线测定

向装有 1.3321 g 活化后的  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  反应器内充入一定量氚气，进行定容吸氚，测量压力变化，经过 11 次定容充氚得到的  $P-t$  曲线如图 2 所示。可以看出，定容吸氚到达平衡压的响应均可在 200 s 内完成，初始阶段 50 s 内吸氚压力迅速下降，之后氚压下降缓慢。随着吸氚次数的增加，定容吸氚平衡压逐渐增加。图中每次吸氚的  $P-t$  曲线变化趋势基本保持一致，但随着吸氚次数的增加，达到平衡压力所用时间延长。即，随着连续吸氚次数的增加，压力变化率降低。

利用气体摩尔公式推导可得每次定容吸氚吸附量-时间曲线，如图 3 所示。由于第 8 和第 9 次的定容吸氚过程中初始压力相比其他的定容吸氚初始压力较高，因此呈现图中第 8 和第 9 次的吸附量明显高于其他定容吸氚的吸附量。总体趋势可以看出，吸附量-时间曲线变化基本一致，在 15 s 内吸氚  $T/M$  比可达到 1.5std.  $\text{cm}^3/\text{g}$ ，但是在初始阶段（50 s 内）， $T/M$  比随吸氚次数的增加而逐渐降低，由 1.93 std. $\text{cm}^3/\text{g}$  降低到 1.82 std. $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

为研究定容吸氚控速步骤对吸氚速率的影响，将 11 次定容吸氚的压力变化和环境温度数据列出，如表 1 所示。

吸氚速率  $v$  可由下式定义：

表 1  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  合金定容吸氚基本参数

Table 1 Parameters of tritium absorption of  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  alloy at constant volume

Parameter	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11
$P_{\text{start}}/\text{Pa}$	800.0	797.5	816.25	803.75	813.75	805	807.5	1006.25	1001.25	778.75	813.75
$P_{\text{end}}/\text{Pa}$	3.75	10	12.25	16.25	18.75	21.25	23.75	28.75	31.25	31.25	35
Temperature/K	299	299	298	299	298	299	299	299	298	297	297

$$v = \frac{d(n_t(T)/n_t(M))}{dt} = \frac{2M_s[(P_0 - P_i)(\frac{V_t}{R_g T_i} + \frac{V_r - m_s}{R_g T_i} \rho_s)]}{m_s t} \quad (1)$$

式中， $n_t$  是合金吸收氚气的量， $V_t$  为管道体积， $V_r$  为反应器体积， $M_s$  为合金摩尔质量， $m_s$  为合金质量， $\rho_s$  为合金密度， $P_i$  为  $i$  时刻的体系压力， $P_0$  为初始体系压力， $T_i$  为  $i$  时刻体系温度。

基于以上公式对得到的吸附量数据做处理可得 11

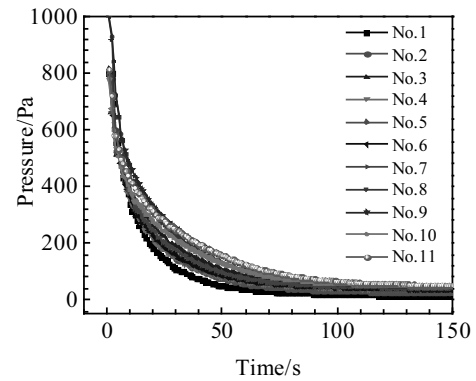


图 2  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  合金的定容吸氚压力-时间曲线

Fig.2  $P-t$  curves of  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  alloy absorbing tritium at constant volume

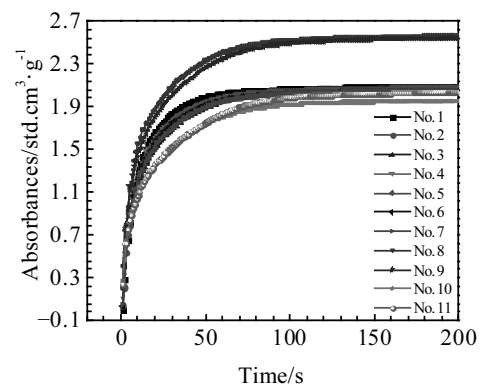


图 3  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  合金的定容吸氚吸附量-时间曲线

Fig.3  $n-t$  curves of  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  alloy absorbing tritium at constant volume

次定容吸氚的吸附速率与吸附量关系曲线，如图 4 所示。由图 4 可以直观地看出每次定容吸氚速率的变化。吸氚速率最快能达到 0.28 std. $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由表 1 可以看出，第 8 次比第 9 次的初始氚压要大。由于相变过程会降低反应速度，因此在相同初始压下第 9 次的吸氚速率比第 8 次的吸氚速率慢一些。由于吸氚速率受初始压力和样品温度相互作用，而本实验中温度变化不明显，因此，本实验中初始压力对吸氚速率有较大的影响，因此第 11 次吸氚过程中表现出相对较大吸氚速率。前 7 次

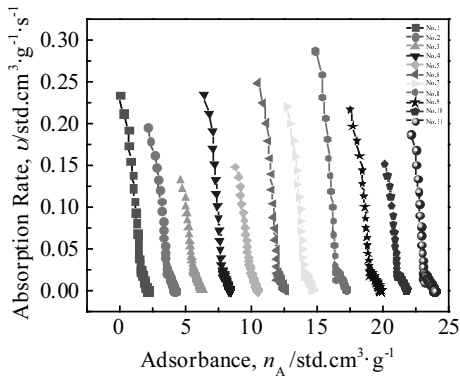


图 4 定容吸氚吸附速率-吸附量曲线

Fig.4 Curves of tritium absorption rate-adsorbance at constant volume

发生在  $\alpha$  相区, 吸氚过程的控速步骤为表面吸附, 前 7 次过程与温度相关, 温度较低时吸附速率相对较慢, 同时, 初始压力也起相对重要的作用, 因此两方面的

相互作用导致第 3 次和第 5 次的吸氚速率降低。

为进一步分析吸氚过程中不同相吸氚速率变化, 对 11 次的定容吸氚速率做比较, 如图 5 所示。可以看出, 11 次定容吸氚变化趋势基本一致, 吸附速率随填料吸氚吸附量的增加而逐渐变小。这是由于填料吸氚后导致环境氚压降低, 使得同一控速步骤下吸氚速率降低, 单次吸附量增加至  $1.5 \text{ std. cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  后吸附速率趋于平稳。结合温度对吸氚速率的影响, 在第 8 次定容吸氚的吸氚速率最大, 第 9~11 次定容吸氚的速率由于温度降低而减小。相比同温度下, 第 9~11 次吸氚速率比第 4 和第 5 次速率要快, 因此, 初步判断第 8 次和第 9 次吸氚过程为  $\alpha$  相区到  $\alpha+\beta$  相区转变的过渡区。

从定容吸氚实验可以看出, 吸氚速率主要是受初始压力的影响, 在定容吸氚过程中吸氚初期速率较大, 最大吸氚速率发生在第 8 次定容吸氚, 即在  $\alpha+\beta$  相区内。

### 2.2 定容吸氚动力学数据分析

根据图 2 中得到的定容吸氚动力学曲线, 采用 Chou 模型、JMAK 模型或 Jander 模型对吸氚动力学进

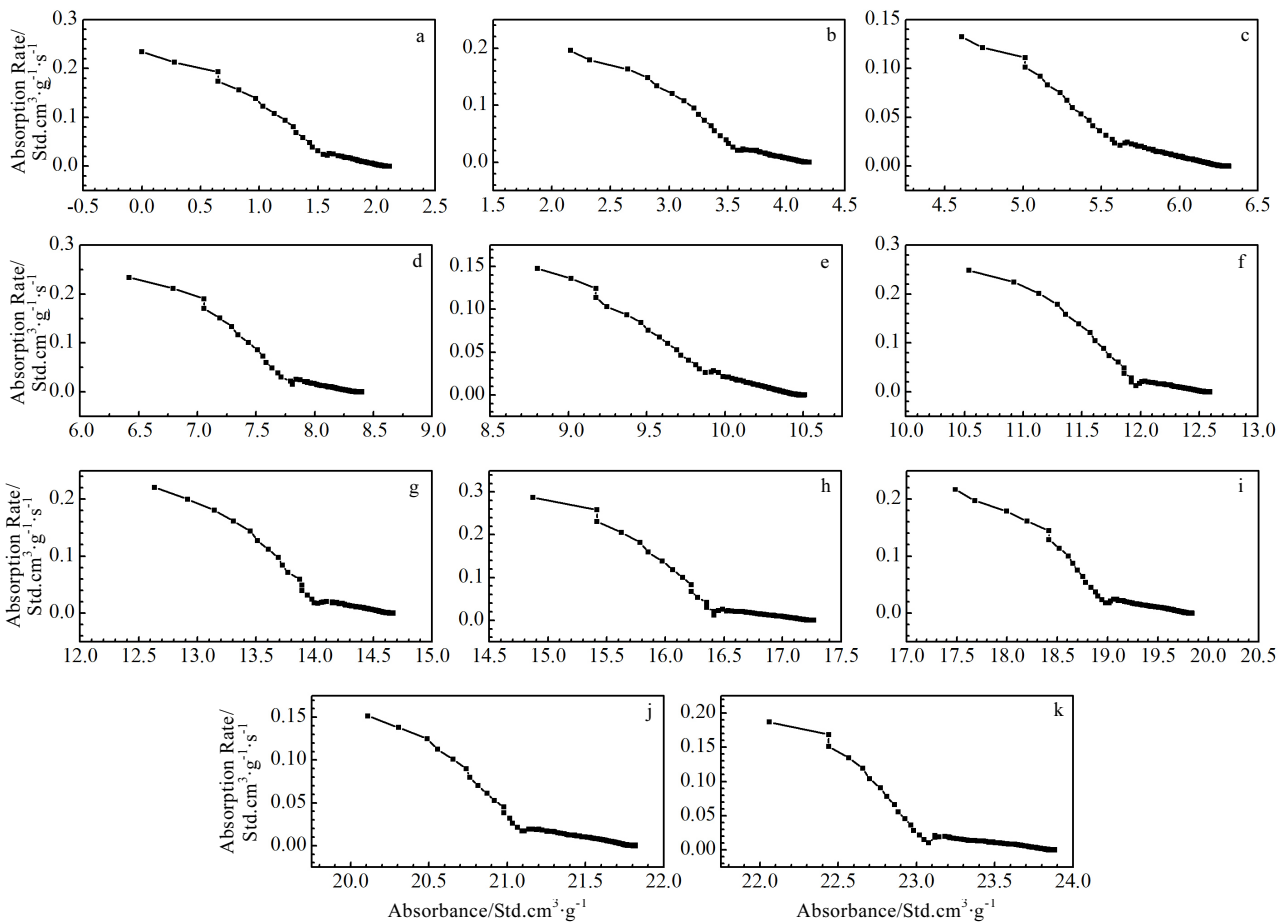


图 5 11 次吸氚速率-吸附量曲线

Fig.5  $v-n$  curves of No.1~No.11 (a~k) tritium absorbing at constant volume

行拟合尝试。根据合金吸氚的 3 个阶段，即  $\alpha$  区， $\alpha+\beta$  区及  $\beta$  区进行分段拟合。

(1) 动力学数据处理

根据所示的已有动力学模型，考虑到速率常数  $k$  是关于压力和温度的函数，其计算方程为：

$$k = k' f(P, P_{eq}) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) f(P, P_{eq}) \quad (2)$$

其中，压力项  $f(P, P_{eq})$  为  $\ln(P/P_{eq})$ ， $(P/P_{eq})^2$  等， $E_a$  为吸氚活化能。因此，选定一个压力项表达式 (LaNiAlMn 为  $\ln(P/P_{eq})$ )。采用不同模型，对同一条恒流等温吸氚动力学曲线分别做上述的散点图。对于 LaNiAl 合金，分别对  $\alpha$  区 ( $0 < T/M < 0.5$ )， $\alpha+\beta$  区 ( $0.5 < T/M < 3.8$ )， $\beta$  区 ( $T/M > 3.8$ ) 内的散点进行线性拟合。

基于以上对 11 次定容吸氚速率的分析，对 1~11 次定容吸氚进行了动力学模拟，吸氚速率随吸氚压力变化曲线如图 6。通过对图 6 中相关系数  $R^2$  的比较可以看出，1~7 次定容吸氚的  $R^2$  均大于 0.8，可认为模拟曲线重合度较高，除第 5 次吸氚的  $R^2$  呈现突然升高外，其他  $R^2$  值随着吸氚次数的增加而逐渐降低，选取

$R^2$  值最高的第 5 次吸氚及  $R^2$  值最低的第 7 次吸氚的模拟数据进行残差分析，其结果如图 7 所示。图 7a 和 7b 分别为第 5 次和第 7 次吸氚残差分析图。可以看出，残差波动范围基本保持一致，说明残差齐性，且使用的模型适用性较高。因为随着吸氚次数的增加，材料逐渐发生相变反应，导致模型拟合度，弥散性增强，而图 6h 第 8 次吸氚无法得到吸氚速率与  $P-P_{eq}$  的线性关系<sup>[8]</sup>，因此在合金  $\alpha$  区前 7 次定容吸氚过程中，合金在  $\alpha$  区 0~14.45 std.cm<sup>3</sup>/g 的吸附量范围内，合金瞬时吸氚速率和  $P-P_{eq}$  成线性关系，表明合金在  $\alpha$  区 0~14.45 std.cm<sup>3</sup>/g 的吸附量范围内的吸氚控速步骤为化学吸附控速。在  $T/M=14.45\sim 19.46$  std.cm<sup>3</sup>/g 范围内为吸附和固相扩散的转换过程，这 2 种过程没有明显的分界线，当氚浓度超过固溶度时，氚化物生成， $\alpha$  相开始转变成  $\beta$  相。因此第 8 次吸氚的控速步骤为混合控速。

由 LaNiAlMn 合金  $\alpha+\beta$  区第 9~11 次定容吸氚过程的动力学数据处理结果可以看出，第 10 和 11 次定容吸氚 ( $T/M=19.46\sim 23.36$  std.cm<sup>3</sup>/g) 吸附量范围内为  $\alpha+\beta$  区，合金瞬时吸氚速率和 JMAK<sup>[9]</sup> 模型  $n=0.36$  时的驱

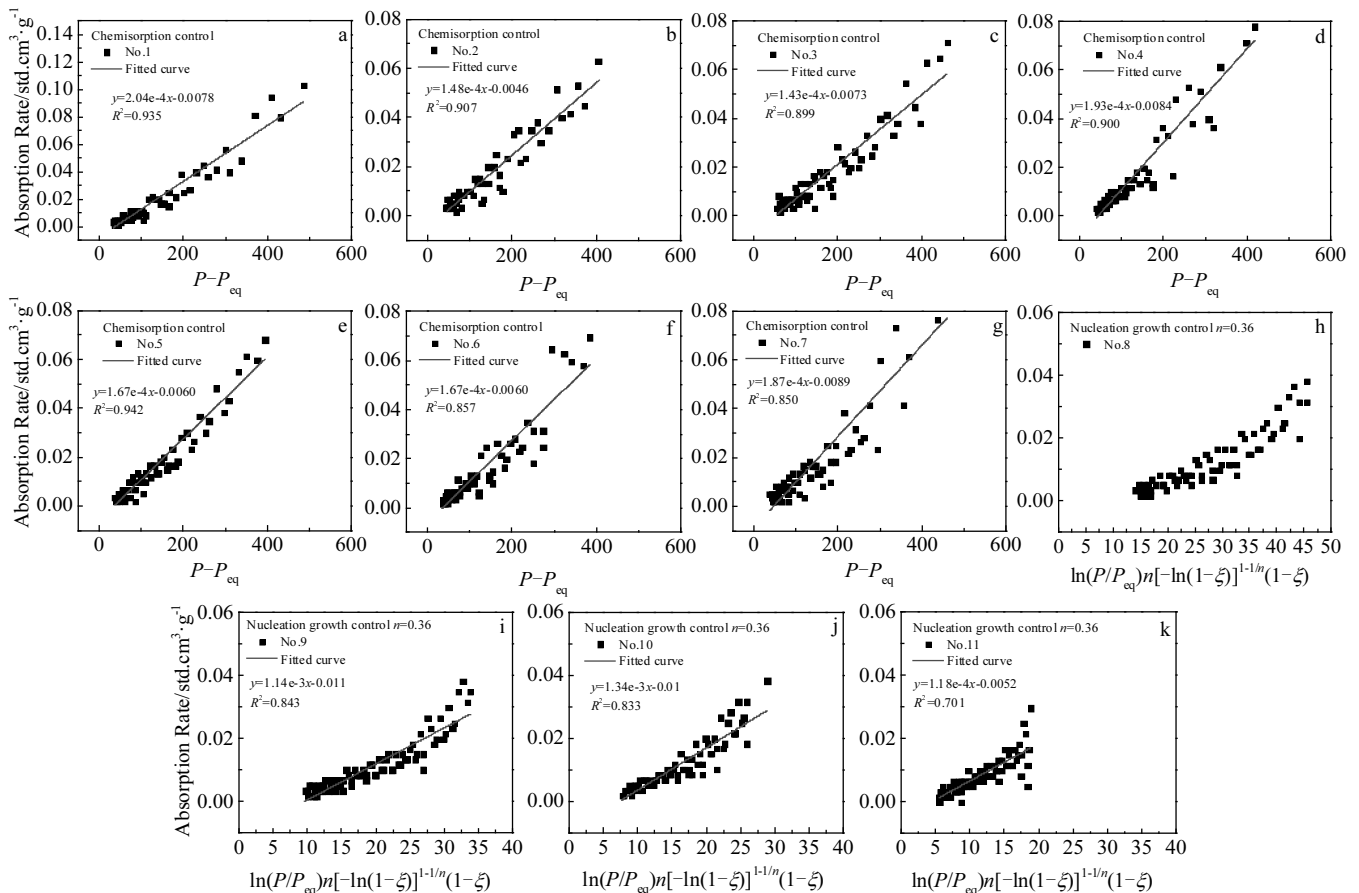


图 6 定容吸氚动力学模拟的吸氚速率-吸氚压力曲线

Fig.6 Absorption rate vs pressure dynamic simulation curves of No.1~No.11 (a~k) tritium absorption at constant volume

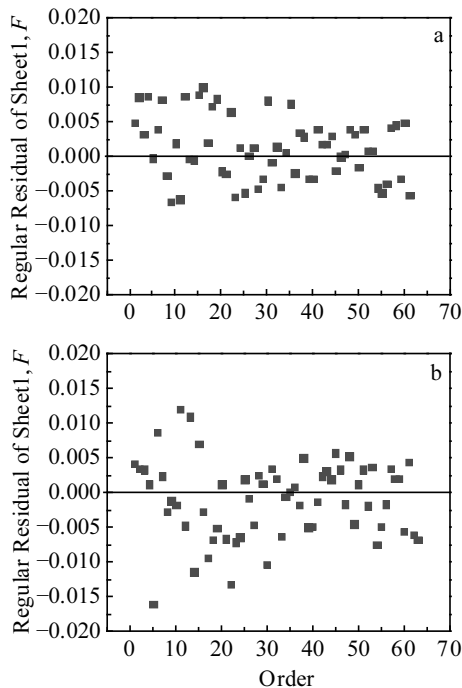


图 7 定容吸氚第 5 次和第 7 次吸氚的残差分析图

Fig.7 Residual analysis diagrams of the 5th (a) and 7th (b) tritium absorption at constant volume

动力项成线性关系。因此, LaNiAlMn 合金在该范围内的吸氚控速步骤为形核长大控速( $n=0.36$ )。

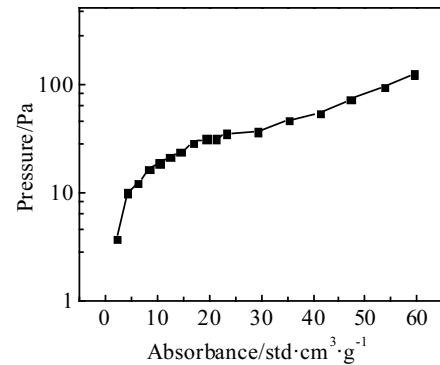
一般认为, 金属吸氢过程的反应机制由以下 4 个步骤组成<sup>[10,11]</sup>: (1) 氢分子的物理吸附; (2) 氢分子解离并化学吸附; (3) 氢原子通过氢化物层的扩散 (间隙机制或者空位机制); (4) 在金属/氢化物界面形成氢化物。

氚在 LaNiAlMn 合金材料中的化学吸附为初始阶段的反应控速步骤, 由于化学吸附是一个放热过程, 为解离提供能量<sup>[12]</sup>。解离后的氚很快扩散到合金晶格中, 并达到平衡。当氚浓度超过固溶度时, 发生  $\beta$  相变, 相变的发生需要驱动力, 且速度相对较慢, 因此形核长大过程为后期反应控速步骤。因此得到如下控速步骤方程:

(1) LaNiAlMn 合金  $\alpha$  相区  $0\sim 14.45 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  范围内, 吸氚速率控速步骤为化学吸附控速, 其瞬时吸氚速率为:

$$\frac{\partial n_{\text{T}_2}}{\partial t} = 1.73 \times 10^{-3} (P - P_{\text{eq}}) \quad (3)$$

(2) LaNiAlMn 合金  $\alpha+\beta$  相区, 吸氚速率控速步骤为形核长大控速( $n=0.31\sim 0.36$ ), 其瞬时吸氚速率( $n$  取平均值 0.34)为:

图 8 LaNiAlMn 合金室温吸氚  $P$ - $C$ - $T$  曲线Fig.8  $P$ - $C$ - $T$  curve of tritium absorption of LaNiAlMn alloy at room temperature

$$\frac{\partial n_{\text{T}_2}}{\partial t} = 1.49 \times 10^{-3} \ln\left(\frac{P}{P_{\text{eq}}}\right) n [-\ln(1-\xi)]^{\frac{n-1}{n}} (1-\xi) \quad (4)$$

式中,  $\xi$  为反应分数, 即当前吸氚量与最大吸氚量比值。

结合定容吸氚平衡后平衡压得到的  $P$ - $C$ - $T$  曲线, 如图 8 所示。从图中可以看出, 当  $T/M$  大于  $15 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  时, 进入  $\alpha+\beta$  “坪台”区。

以上分析表明, 经过 11 次定容吸氚, 合金吸附经过了  $\alpha$  相区  $\rightarrow \alpha+\beta$  相区的转变, 吸附量  $T/M=14.45\sim 19.46 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  范围内为转变过渡区域。

### 3 结 论

1) 吸氚材料 LaNiAlMn 合金的氚压力在初始阶段下降迅速, 在 15 s 内吸氚  $T/M$  比可达到  $1.5 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  左右。当吸氚量达到  $15 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  以后, 动力学模拟分析已经达到  $\alpha+\beta$  相区, 同时吸氚速率能够达到  $0.28 \text{ std.cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2) 吸氚动力学分析表明, 氚在合金表面的解离和化学吸附为吸氚初期的控速步骤, 当  $T/M > 15 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  后, 反应产生  $\beta$  相变, 形成氚化物, 形核长大为吸氚过程控速步骤。

#### 参考文献 References

- [1] Zhao Shuang(赵 爽), Lin Qin(林 勤), Chen Ning(陈 宁) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(1): 65
- [2] Cheng Guijun(程贵钧), Peng Shuming(彭述明), Long Xinggui(龙兴贵) *et al.* *Journal of Isotopes*(同位素)[J], 2010, 23(3): 129
- [3] Liang Binbin(梁斌斌), Yang Hongguang(杨洪广), Zhao Weiwei(赵威巍). *Journal of Nuclear and Radiochemistry*(核化学与放射化学)[J], 2016, 38(1): 25

- [4] Li Fanghong(李芳红), Yang Meijuan(杨妹娟), Kang Long(康龙) *et al. Journal of Gansu University of Technology*(甘肃工业大学学报)[J], 2003, 29(3): 15
- [5] Jiang Yuwei(蒋于伟), Liu Xiaopeng(刘晓鹏), Jiang Lijun(蒋利军) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(4): 407
- [6] Jiang Yuwei, Liu Xiaopeng, Jiang Lijun *et al. Rare Metals*[J], 2006, 25(S2): 204
- [7] Liang Binbin(梁斌斌), Zhao Weiwei(赵巍巍), He Changshui(何长水) *et al. Journal of Isotopes*(同位素)[J], 2016, 29(2): 89
- [8] Walters R T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1): 10
- [9] Cao Dali, Chen Demin, Liu Yi *et al. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(2): 517
- [10] Jiang Yuwei, Liu Xiaopeng, Jiang Lijun *et al. Rare Metals*[J], 2006, 25(S1): 243
- [11] Jiang Yuwei(蒋于伟), Liu Xiaopeng(刘晓鹏), Li Zhinian(李志念) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(3): 294
- [12] Xiong Yifu(熊义富), Li Rong(李 嵘), Luo Deli(罗德礼). *Journal of Nuclear and Radiochemistry*(核化学与放射化学)[J], 2001, 23(4): 193

## Characteristics of Tritium Absorption of $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$ Alloy

Wang Wei, Ding Weidong, Yang Hongguang  
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The pressure of tritium gas vs time curves of  $\text{LaNi}_{3.70}\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}$  alloy absorbing tritium under the constant volume condition at room temperature were analyzed. Mechanism of tritium absorption and the effect on the tritium absorption rate were studied. The results indicate that the pressure decreases rapidly in the initial stage of absorbing tritium, the  $T/M$  (tritium absorbance per gram metal) can reach  $1.5 \text{ std.cm}^3/\text{g}$  in 15 s, and the highest tritium absorption rate reaches  $0.28 \text{ std.cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  at the  $\alpha+\beta$  phase. The dissociation and chemical adsorption of tritium on the surface of the alloy are the rate control steps at the initial stage of tritium absorption. When the  $T/M > 15 \text{ std.cm}^3/\text{g}$ , the reaction results in phase transition to form tritium compounds, and the control steps of tritium absorption is nucleation growth.

**Key words:** La-Ni-Al-Mn alloy; dynamics; hydrogen storage materials; tritium

---

Corresponding author: Yang Hongguang, Professor, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, R. R. China, E-mail: yanghg@139.com