

磁控溅射 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金吸/放氢性能的影响

张 眯, 胡 锐, 张铁邦, 张云龙, 薛祥义, 寇宏超, 李金山

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用磁控溅射技术在 Zr70Fe5.4V24.6 (质量分数, %, 下同)合金基体上沉积 Pd 膜。研究磁控溅射沉积 Pd 膜的生长特性和显微组织及 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金吸/放氢性能的影响规律。结果发现, 在 Zr70Fe5.4V24.6 合金基体上磁控溅射沉积的 Pd 膜具有 fcc 结构并在 (111) 晶面有明显的择优取向。对镀膜后合金吸/放氢性能的测试结果表明, 磁控溅射沉积 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金的活化性能及吸氢动力学无显著影响。沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金可逆吸氢量 H/A 由 0.63 增至 1.20, 吸氢平台增长量约为 90%。氢化物形成焓绝对值的平均值增大约 77%, 生成焓的平均值增大约 56%, 沉积 Pd 膜后的合金与氢结合所形成的氢化物更稳定。

关键词: 储氢合金; 磁控溅射; Pd 膜; 吸氢动力学; 吸氢量

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0199-05

AB_2 型 Zr 基 Laves 相储氢合金, 具有储氢容量大、吸氢平衡压低、吸氢动力学快且易活化等优点^[1, 2], 在氢及其同位素的储存及分离、超真空泵以及核能系统的氙回收等领域有广阔的应用前景^[3], AB_2 型 Zr 基储氢合金主要包括 Zr-V、Zr-Mn-Fe、Zr-Fe 等合金体系^[4-6]。具有 C14、C15 型 Laves 相结构的 ZrV₂ 合金, 作为 AB_2 型 Zr 基 Laves 相储氢合金的典型代表, 能够吸收大量的氢气, 具有吸氢动力学效率高, 室温吸氢平衡压低、且吸氢后不改变晶体结构等优点。然而 ZrV₂ 吸氢 PCT 曲线平台特征不明显, 吸/放氢滞后性大, 自燃性高, 且 V 价格昂贵, 严重影响其在工业上的应用^[7]。通过加入合金元素合金化, 可改变合金晶体结构和相组成, 产生协同效应, 是改善合金性能, 开发新合金的一种有效途径^[1, 2]。前期对 Zr(V_{1-x}Fe_x)₂ 的吸氢性能的研究发现, Fe 部分替代 V 不仅可降低成本^[8], 也可提高 ZrV₂ 合金的稳定性, 降低其自燃性, 提高基体合金的抗粉化能力, 同时 Zr-V-Fe 系合金吸氢性能良好, 平衡压更低, 具有较快的吸氢速率与可观的吸氢容量^[9]。Zr70Fe5.4V24.6 合金 (St707), 其外推室温平衡压可达到 10^{-8} Pa 量级, 在超高真空环境中能有效吸附气体保持真空度, 是一种典型的非蒸散型吸气剂材料。具有良好的可逆吸/放氢能力和超高真空处理能力, 其工作温度低, 可在低温下激活并得到优良的吸气性能, 并降低包覆结构产生的热辐射, 用于加速器及工业中的超高真空系统中, 可达到

维持器件真空度和提纯氢及其同位素的目的^[10, 11]。

超低平衡压 Zr 基 Laves 相储氢合金的实际应用环境通常会存在少量 O₂、CO、H₂O 等杂质气体, 往往会对 Zr 基 Laves 相储氢合金产生毒化作用, 导致合金吸/放氢能力减弱甚至完全丧失。将活化后的 Zr_{0.9}Ti_{0.1}V₂ 合金在 O₂ 中暴露 30 s, 合金几乎完全丧失了吸氢能力, 且在 823 K/10 min 再生化处理后合金的吸氢量仅为未毒化合金的 16.4%^[12]。毒化气体可在储氢合金表面吸附, 占据表面的有效吸氢位置, 并在次表面形成氧化层及碳化层, 进一步阻止 H 的扩散, 降低合金的吸氢速率^[13-16], 即使少量的杂质气体也会急剧地降低储氢合金的吸氢性能, 严重制约 Zr 基储氢合金在含有杂质气体条件下的应用。

Pd 及其合金膜不仅具有良好的吸氢性能, 而且具有极高的透氢选择性, 被广泛地应用于氢及其同位素的分离与提纯领域^[17, 18]。Pd 膜的选择透氢性可阻挡其他杂质气体与储氢合金相接触而不影响氢气的透过, 因此, 在储氢合金表面制备 Pd 及其合金膜可有效地改善储氢合金在杂质气体中的吸氢性能。据报道, Pd 膜可有效地阻止 S 对 Mg₆Ni 储氢合金的表面毒化效应^[19], 提高 TiFe 储氢合金在空气中的耐用性^[20]。Ashida^[21]等利用化学镀的方法在 ZrNi 颗粒表面镀覆一层 Pd 膜, 可有效提高 ZrNi 在 CO、CO₂、H₂O 等杂质气体存在时的吸氢性能。

收稿日期: 2014-01-23

基金项目: 凝固技术国家重点实验室自主课题 (70-QP-2010)

作者简介: 张 眯, 女, 1991年生, 硕士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88491764, E-mail: 403653677@qq.com

一般认为,当基体材料致密时,镀膜后试样的吸氢性能主要受基体材料控制,但 Zhang^[22]等人研究发现,Pd 膜对于致密基体材料的吸氢性能有负效应,这种负效应归因于界面与表面之间质量传递的阻碍效应,且薄膜越薄,阻碍效应越明显。在研究 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金抗毒化性能影响机理之前,有必要研究 Pd 膜对该合金吸/放氢性能的影响规律,为沉积 Pd 膜后合金在杂质气体存在时的吸/放氢性能提供支持。本实验采用磁控溅射工艺在 Zr70Fe5.4V24.6 合金基体上沉积 Pd 膜,研究磁控溅射沉积 Pd 膜的生长特性和显微组织,对合金进行活化性能测试及 *P-t* 曲线测试,对比分析沉积 Pd 膜对合金活化性能及吸氢速率的影响。同时采用定容法测试合金的吸氢性能,并对吸氢热力学参数进行拟合计算分析,为沉积 Pd 膜后合金在杂质气体中的吸氢性能提供重要参考依据。

1 实验

实验选用 Zr(99.4%)、V(99.5%)、Fe(99.4%)为原材料,按比例配制好成分为 Zr70Fe5.4V24.6 的合金。在 Ar 气氛保护下,采用非自耗电弧熔炼炉熔炼成纽扣锭。将制备好的纽扣锭重新感应熔炼,并吸铸为合金棒材。将合金棒材真空封装后进行长时间均匀化热处理,之后随炉冷却。将热处理后的试样采用线切割制成 $\Phi 8\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的薄片。表面经打磨机械抛光及去油污处理后用乙醇超声清洗、晾干,得到清洁的试验样品。最后将其真空封装,备用为磁控溅射的基体。

实验采用射频磁控溅射的方法沉积薄膜。所用设备为日本真空公司生产的 ACS-4000-C4 型多功能磁控溅射仪,工作气体为 Ar (99.9%), Pd 靶材纯度为 99.99%。设定靶距为 15 cm,溅射功率为 150 W,工作真空度为 $4.3\times 10^{-2}\text{ Pa}$,沉积温度为 473 K,样品台自动编程控制加热。沉积速率为 8~10 nm/min。溅射前先关闭挡板,预溅射 10 s,以确保靶材表面清洁。

显微组织形貌分析在 OLYMPUS GX51 型光学显微镜上以及带有 Oxford 能谱分析仪(EDS)的 OXFORD INCA Penta FETX3 型钨灯丝扫描电子显微镜上进行。薄膜的相组成及取向关系在 DX-2700 型 X 射线衍射仪上进行分析。衍射仪电压为 35 kV,电流为 25 mA, Cu K α 辐射, X 射线的波长为 0.154 06 nm,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描方式采用连续扫描,扫描速度为 1.8 %/min。活化性能及吸/放氢性能测试在超低平衡压吸氢压力-组成-温度 (*P-C-T*) 测试专用设备上进行, *PCT* 曲线的测试温度范围为 723~873 K,每组测试温度间隔为 50 K,实验氢气纯度大于 99.99%。

2 结果与讨论

2.1 沉积 Pd 膜前后合金的相结构及显微组织

由于 Fe 和 V 为固溶元素,可将合金看作 Zr(VFe)₂ 伪二元合金。由 Zr-V 相图可知,当 Zr 质量分数为 70% 时,合金为共晶合金。图 1 为沉积 Pd 膜前后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的 X 射线衍射图谱。从图 1a 中可以看出,未沉积 Pd 膜前,热处理后的 Zr70Fe5.4V24.6 合金中,主相为 C15 型 ZrV₂ 相以及六方 α -Zr 相,另外还存在少量 Zr₃Fe 相。在 Zr70Fe5.4V24.6 合金基体上磁控溅射沉积 Pd 膜的相组成如图 1b 所示。从图中可看出,磁控溅射沉积 Pd 膜后,合金表面的 X 射线衍射图谱中包含 3 个相,除 Pd 主相外,还有少量的 α -Zr、ZrV₂ 基体相。说明磁控溅射工艺可有效地在 Zr70Fe5.4V24.6 合金表面沉积一层 Pd 膜。且利用磁控溅射工艺沉积的薄膜为面心立方 Pd 单相, Pd 在 (111) 晶面 ($2\theta=40^\circ$) 的衍射峰强度最大。另外 XRD 图谱中也发现 (200)、(311) 晶面的衍射峰。但 (111) 晶面衍射峰强度远大于 (200)、(311) 晶面的衍射峰强度,说明利用磁控溅射工艺沉积的 Pd 膜在 (111) 晶面择优生长,存在强烈的织构。

Zr70Fe5.4V24.6 合金沉积 Pd 膜前后的显微组织形貌如图 2 所示。其中图 2a 为沉积 Pd 膜前 Zr70Fe5.4V24.6 合金的显微组织。从图中可以看出,合金的显微组织由类层片状组织和板条状的颗粒组成,板条状的晶粒为初生的 Zr(VFe)₂ 固溶体相,而类

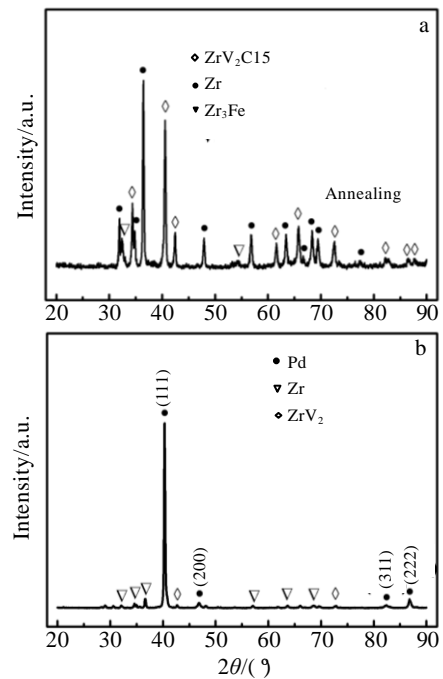


图 1 沉积 Pd 膜前后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Zr70Fe5.4V24.6 alloys: (a) before sputtering Pd and (b) after sputtering Pd

层片状组织为 $Zr(VFe)_2$ 与 $\alpha-Zr$ 的典型的共晶组织^[23]。

图 2b 所示为磁控溅射沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的表面形貌。从图中可见，薄膜的显微组织分为岛状部分和沟道部分，薄膜连续性好，但表面高低起伏，粗糙不平，存在一些显微孔洞。其生长方式为典型的岛状生长。大块灰色的岛状部分由最初的小岛发展而来，而其周围较亮的条状区域是岛与岛的边界相接触区。

2.2 沉积 Pd 膜后合金吸氢动力学

723 K/1 h 真空加热活化后沉积 Pd 膜的合金室温吸氢曲线如图 3 所示。从图中可以看出，活化条件为 723 K/1 h 时，合金的 $P-t$ 曲线可分为 3 段：孕育期，快速吸氢阶段，吸氢平衡阶段。经过 13.5 min 较长时间的孕育期后，合金快速吸氢，16 min 之后吸氢速率逐渐减小，最终达到动力学平衡。

前期研究结果表明^[23]，相同的活化条件下，未镀膜 Zr70Fe5.4V24.6 合金孕育期为 2 min，在孕育期结束后，合金开始缓慢吸氢，最终达到动力学平衡。曲线中并未出现快速吸氢过程。对 723 K/1 h 条件下活化后的试样再进行 1 次加氢活化，合金可快速吸氢，迅速达到吸氢动力学平衡。在本实验条件下，沉积 Pd 膜后的 Zr70Fe5.4V24.6 合金已被完全活化，与未沉积

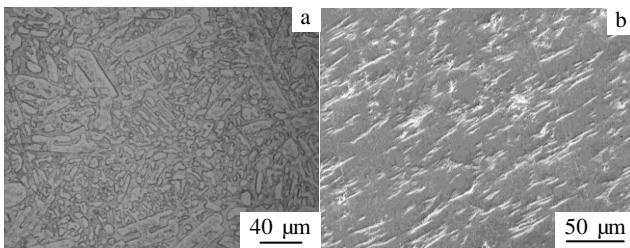


图 2 沉积 Pd 膜前后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的表面形貌

Fig.2 Microstructures of the Zr70Fe5.4V24.6 alloy: (a) before sputtering Pd and (b) after sputtering Pd

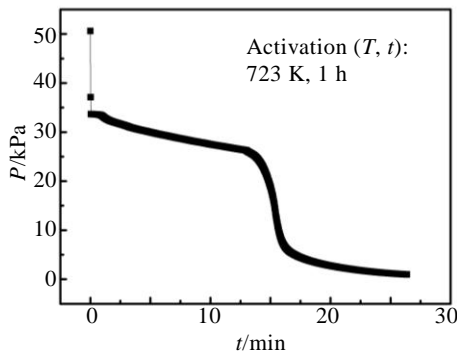


图 3 镀膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的活化曲线

Fig.3 Active curve for Zr70Fe5.4V24.6 alloy coated with Pd film

Pd 膜的合金活化条件一致，表明 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金的活化性能无显著影响。

图 4 为沉积 Pd 膜前后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的吸氢 $P-t$ 曲线。图 4a 为未镀膜的 Zr70Fe5.4V24.6 合金室温吸氢 $P-t$ 曲线。从图 4a 中可以看出，298 K 条件下，完全活化后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的吸氢 $P-t$ 曲线中，合金达到吸氢动力学平衡所需时间约为 50 s。镀膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金在不同温度下的吸氢 $P-t$ 曲线如图 4b 所示。从图中可以看出，298 K 条件下的吸氢 $P-t$ 曲线中，合金达到吸氢动力学平衡所需时间为 50 s，与相同温度下未沉积 Pd 膜的 Zr70Fe5.4V24.6 合金相比，达到动力学平衡的时间基本一致。表明 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金的吸氢速率无显著影响。

另外从图 4b 中可以看出，298 和 773 K 不同温度条件下合金具有类似的吸氢规律。合金在充入氢气的瞬间开始快速吸氢，对应于曲线中氢压的快速下降阶段，并且在 50 s 内吸氢饱和，达到吸氢动力学平衡。从图中可以看出，773 K 条件下的吸氢平衡压高于 298 K 条件下的吸氢平衡压，吸氢平衡压随着温度的升高而升高。分析原因为合金的吸/放氢为一个可逆过程，温度梯度为合金表面氢的脱附提供了驱动力，在吸氢过程中，温度越高，合金达到动力学平衡时压力越大^[9]。

2.3 沉积 Pd 膜后合金的吸氢热力学

图 5 所示为沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金试

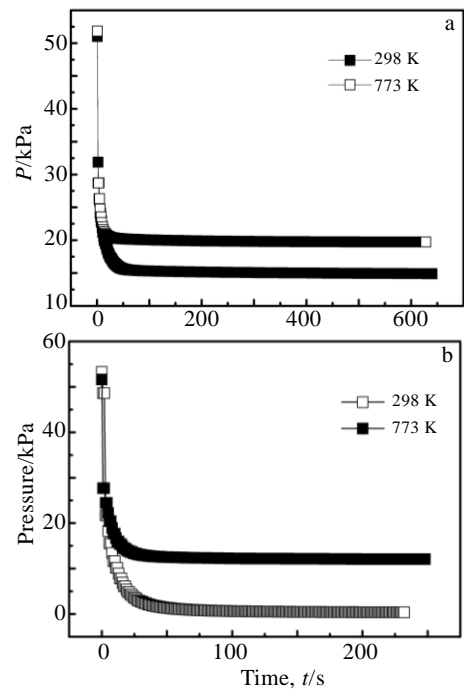


图 4 沉积 Pd 膜前后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的 $P-t$ 曲线

Fig.4 $P-t$ curves of Zr70Fe5.4V24.6 alloys: (a) before sputtering Pd^[23] and (b) after sputtering Pd

样在 723~873 K 条件下的吸氢 $P-C-T$ 曲线。从图中可看出, 不同温度条件下所得到的吸氢 $P-C-T$ 曲线均存在 3 个明显的区域, 分别对应于 α 固溶体相、两相共存区、 β 氢化物相。当可逆氢吸收量 H/A 为 0~0.125 时, H 在合金中形成固溶体, 且固溶度较小, 此阶段对应于氢的化学吸附, 以及氢化物的形核过程; 当 H/A 为 0.125~1.300 时, 随着 H 含量的增大, 氢化物晶核开始长大, 出现了明显的吸氢平台, 达到固溶体相与氢化物相的两相动态平衡; 随着吸氢量的增大, 合金完全形成氢化物相进一步吸氢^[9, 24]。随着温度的升高, 吸氢平台压力升高, 且平台斜率逐渐增大。这是由于合金的吸氢/放氢过程为一个可逆过程, 在吸氢过程中, 若温度越高, 则越有利于氢的脱附, 高温下 H 不能稳定存在于固溶体相中。因此, 随着温度的升高, 平台斜率逐渐增大。前期工作中^[23], 在相同条件下测得热处理后未沉积 Pd 膜的 Zr70Fe5.4V24.6 合金在微小压力变化下其可逆吸氢量 H/A 为 0.63。沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金在微小压力变化下可逆吸氢量 H/A 由 0.63 增至 1.20。吸氢平台明显变长, 且增长量约为 90%, 合金的吸氢 $P-C-T$ 曲线中平台特征变得更加明显, 平台斜率减小, 形成的氢化物更加稳定^[25]。另外从图中可以看出, 合金在 823 K 时的吸/放氢曲线基本重合。说明沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金吸/放氢滞后性小, 合金的放氢动力学好, 放氢容易。

当储氢合金与 H 之间的反应达到热力学平衡时, 压力 P 与温度 T 满足范特霍夫方程^[26]:

$$\ln P_{H_2} = \Delta H^\theta / RT - \Delta S^\theta / R \quad (1)$$

其中 P 为吸氢平衡压, T 为热力学温度, R 为气体常数, ΔH^θ 和 ΔS^θ 分别为标准焓变与标准熵变。从 $P-C-T$ 曲线的平台阶段选取几组不同氢化物在不同温度下的平衡压力, 以 $\ln P$ 对 $1000 T^{-1}$ 做图, 如图 6 所示。

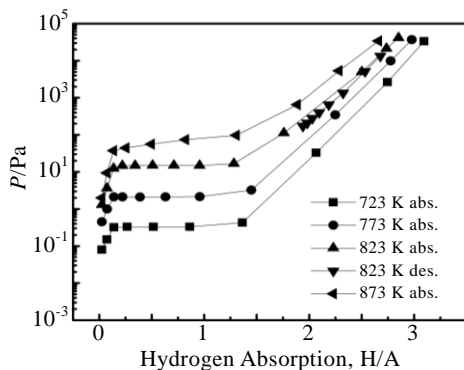


图 5 沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金的吸氢 $P-C-T$ 曲线
Fig.5 Pressure composition isotherms of Zr70Fe5.4V24.6 alloys capped with Pd for hydrogen absorption

吸氢量在 0.5~1.0 之间时, 热力学拟合具有很好的线性相关性, 不同温度下不同吸氢量的范特霍夫拟合直线几乎重合, 说明两相平衡区的平台特征非常明显。由斜率和截距推导出相应的热力学参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 沉积 Pd 膜后, St707 合金氢化物形成焓绝对值的平均值为 $188.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, 熵变值的平均值为 $250.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。前期工作中计算得到, 未沉积 Pd 膜的 St707 合金氢化物形成焓绝对值的平均值为 $106.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, 熵变值的平均值为 $161.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。对比发现, 沉积 Pd 膜后合金氢化物形成焓绝对值的平均值增大约 77%, 生成熵的平均值增大约 56%。说明沉积 Pd 膜后合金与氢结合所形成的氢化物更稳定, 对应的吸氢平台区域更加平坦。

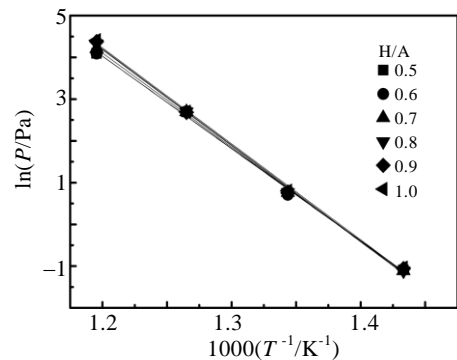


图 6 沉积 Pd 膜后 Zr70Fe5.4V24.6 合金吸氢 Van't Hoff 拟合曲线
Fig.6 Plots of Van't Hoff fitting lines of Zr70Fe5.4V24.6 alloys coated with Pd

表 1 Zr70Fe5.4V24.6 合金的吸氢热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Zr70Fe5.4V24.6 alloy capped with Pd membrane

H/A	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\Delta H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	183.7	184.2	187.6	191.3	191.1	191.0
$\Delta S^\theta / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	244.7	245.4	249.9	254.8	254.7	254.8

3 结论

- 1) 在 Zr70Fe5.4V24.6 合金上磁控溅射沉积的 Pd 膜为面心立方 Pd 单相, 在 (111) 晶面存在择优取向。
- 2) 沉积 Pd 膜对合金的活化性能及吸氢速率无显著影响。
- 3) 沉积 Pd 膜后, 可逆吸氢量 H/A 由 0.63 增至 1.20, Zr70Fe5.4V24.6 合金吸氢平台约增长 90%。
- 4) 氢化物形成焓绝对值的平均值增大约 77%, 生成熵的平均值增大约 56%, 沉积 Pd 膜后的合金与氢结合所形成的氢化物更稳定。

参考文献 References

- [1] Davidson D J, Srivastava O N. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2001, 26 (3): 219
- [2] Park J M, Lee J Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1992, 182(1): 43
- [3] Nagasaki T, Konishi S, Katsuta H *et al. Fusion Technology*[J], 1986, 9(3): 506
- [4] Jain A, Jain R K, Agarwa S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32 (16): 3965
- [5] Wang Xufeng(王旭峰), Hu Rui(胡 锐), Xue Xiangyi(薛祥义) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40 (3): 487
- [6] Ghezzi F, Boffito C. *Vacuum*[J], 1996, 47(6-8): 991
- [7] Yang Xiaowei(杨晓伟), Li Jinshan(李金山), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(5): 110
- [8] Zheng Fangping(郑坊平), Chen Lixin(陈立新), Liu Jian(刘剑) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 395
- [9] Zhang T B, Wang X F, Hu R *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(3): 2328
- [10] Xiong Yuhua(熊玉华), Gu Wei(顾 为), Wei Xiuying(尉秀英) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(7): 1358
- [11] Tripathi A, Singh N, Avasthi D K. *Vacuum*[J], 1997, 48(12): 1023
- [12] Zhang T B, Yang X W, Li J S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 202: 217
- [13] Prigent J, Latroche M, Leoni E *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 801
- [14] Chen F L, Kinari Y, Sakamoto F *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1996, 21(7): 555
- [15] Ichimura K, Ashida K, Watanabe K. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*[J], 1985, 3(2): 346
- [16] Boffito C, Ferrario B, Martelli D. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*[J], 1983, 1(2): 1279
- [17] Song Jiangfeng(宋江锋), Luo Deli(罗德礼), Xiong Yifu(熊义富) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 82
- [18] Tan Ping(谈 萍), Tang Huiping(汤慧萍), Zhu Jilei(朱纪磊) *et al. Rare Metal Letters*(稀有金属快报)[J], 2007, 26(11): 13
- [19] Yagi S, Nambu M, Tsukada C *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 267: 45
- [20] Davids M W, Lototsky M, Nechaev A *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(16): 9743
- [21] Ashida K, Hatano Y, Nishida W *et al. Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2001, 38 (11): 952
- [22] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2003, 224 (1-2): 81
- [23] Yang Xiaowei(杨晓伟), Li Jinshan(李金山), Wang Xufeng(王旭峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39 (11): 1960
- [24] Yang X W, Li J S, Zhang T B *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(15): 9318
- [25] Schlapbach L, Zuttel A. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 353
- [26] Hu Zilong(胡子龙). *Hydrogen Storage Materials*(贮氢材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 51

Influence of Magnetron Sputtering Pd on Hydrogen Absorption/Desorption Properties of Zr70Fe5.4V24.6 Alloy

Zhang Mi, Hu Rui, Zhang Tiebang, Zhang Yunlong, Xue Xiangyi, Kou Hongchao, Li Jinshan
(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Pd thin film was deposited by radio frequency magnetron sputtering on the Zr70Fe5.4V24.6 (wt%) alloy substrate. The growth characteristics and microstructure of the Pd membrane were researched. The influence of Pd on the hydrogen absorption/desorption properties of Zr70Fe5.4V24.6 alloy was also investigated. The results indicate that the sputter deposited Pd film of fcc structure grows with the (111) preferred orientation. The results of hydrogen absorption/desorption properties test show that Pd film has no significant effect on activation properties of Zr70Fe5.4V24.6 alloy, as well as hydriding kinetics. The length of plateau area of *P-C-T* curves increases by about 90% after Pd membrane deposition; meanwhile, the reversible hydrogen storage capacity *H/A* increases from 0.63 to 1.20. After Pd film deposition, the absolute value of hydride formation enthalpy and the average value of formation entropy increase by 77% and 56%, respectively, indicating the formation of the more stable hydride.

Key words: hydrogen storage alloy; magnetron sputtering; Pd membrane; hydriding kinetics; hydrogen storage capacity

Corresponding author: Zhang Tiebang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88491764, E-mail: tiebangzhang@nwpu.edu.cn