

Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0~0.2)合金吸放氢及抗歧化性能研究

罗林龄¹, 叶小球¹, 张光辉², 桑革²

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908)

(2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 612907)

摘要: 采用真空电弧熔炼法制备了 Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)合金, 研究了 Nb 掺杂对 ZrCo 合金相组成、吸放氢及抗歧化性能的影响。XRD 结果表明: Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0~0.2)合金主相为 ZrCo 相, 含有少量 ZrCo₂ 杂相; 氢化物为 ZrCoH₃ 相。Nb 掺杂有利于 ZrCo 合金吸放氢性能的提高: ZrCo 吸氢反应活化时间为 7690 s, Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co 缩短至 380 s; ZrCo 吸氢反应表观活化能为 44.88 kJ·mol⁻¹ H₂, Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co 降低至 32.73 kJ·mol⁻¹ H₂; 10 K/min 升温速度下, ZrCo-H 系统放氢温度为 597.15 K, Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co-H 系统降低至 541.36 K; ZrCo-H 系统放氢反应表观活化能为 100.55 kJ·mol⁻¹ H₂, Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co-H 系统降低至 84.58 kJ·mol⁻¹ H₂。放氢模式下 798 K 保温 10 h, ZrCo 歧化 83.68%, Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co 仅歧化 8.71%; Nb 掺杂降低合金氢化物 8e 间隙氢原子数量, 减小歧化反应驱动力, 提高合金抗歧化性能。

关键词: ZrCo; Nb 掺杂; 吸放氢性能; 抗歧化性能

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0172-07

快速消耗的化石能源和日益严重的环境问题迫使人类不断开发新能源, 国际热核聚变实验堆 (ITER) 有望从根本上解决人类能源危机^[1,2]。热核聚变反应通过燃烧等离子态氘和氚释放巨大能量, 需要使用大量氢同位素作为原料, 氚储存和传输系统 (SDS) 作为 ITER 项目燃料循环系统的重要部分, 一直使用铀 (U) 作为储氚材料^[3]。但 U 氢化过程极易粉化, 一方面会降低氢化铀导热性, 不利于温度控制; 另一方面粉化增强氢化铀反应活性, 事故条件下易与渗入的空气反应发生自燃, 造成放射性污染^[4]。相比之下, ZrCo 合金具有室温吸氢平衡压低 (10⁻³ Pa)、放氢氢压达 0.1 MPa 仅需 648 K、储气 (H, D, T) 容量接近 ZrCoH₃、无放射性、氢化物粉末在空气中不易自燃、固³He 能力强等优点^[5,6], 最有希望取代 U 成为新一代储氚材料。

ZrCo 合金高温高氢压或多次循环吸放氢条件下, 发生氢致歧化反应: 2ZrCo + H₂ → ZrCo₂ + ZrH₂, 阻碍其应用^[7]。歧化反应致使合金储氢能力下降, 循环寿命缩短, 添加第三元或第四元合金元素是提高其抗歧化性能的主要途径^[4,8-16], 掺杂元素为同主族或同周期元素。研究发现 ZrCo 合金歧化速度和歧化程度随 Hf 掺杂量增大而逐渐减小^[9,10], Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co-H 系统放氢平台压高、放氢温度低、抗歧化性能优异。Ti 掺杂

具有类似的效果, 但吸氢动力学性能较差^[4,11-13]。Jat 等用中子衍射研究 ZrCo_{0.9}Fe(Ni)_{0.1}D₃, 发现 Fe/Ni 掺杂减少占据 8e 间隙 D 原子数量, 增大 8e 间隙内 Zr-D 原子间距, 提高抗歧化性能^[14,16]。

ZrCo 合金还存在吸氢速度缓慢的缺陷^[17,18], 第 1 次吸氢需要长达 7 h 才能达到饱和状态^[7]。完全活化的 ZrCo 合金达到 95% 饱和吸氢量需要 620 s, 而 U 仅需要不到 200 s^[19], ZrCo 床吸氢饱和时间是 U 床的 3 倍^[18]。表面修饰是提高储氢材料吸氢动力学性能的有效途径之一^[20,21]。Wang 等通过化学镀方法在 ZrCo 合金表面沉积 Pd、Ni 颗粒, Pd 和 Ni 颗粒催化氢分子解离成氢原子, 提高合金吸氢动力学性能^[22,23]。然而化学镀之前需要将合金机械破碎, 在合金粉末表面形成致密 ZrO₂ 膜, 影响其吸放氢动力学性能^[24]。合金元素掺杂是提高 ZrCo 合金吸氢动力学性能的另一个有效途径, Cr、Mn、Mo 取代 Co, Nb 取代 Zr, 均有效提高 ZrCo 合金吸氢动力学性能^[8,25-27]。

为获得综合性能优异的 ZrCo 合金, 需同时提高吸氢动力学和抗歧化性能。Nb 掺杂能有效提高合金吸氢动力学和抗歧化性能^[8], 但其放氢性能、吸氢动力学和抗歧化机制仍未研究透彻。因此本研究 Nb 取代 Zr 对合金相组成、吸放氢和抗歧化性能的影响, 同时对 Nb 掺杂提高合金吸放氢和抗歧化性能的机制进行探讨。

收稿日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21573200, 21601165)

作者简介: 罗林龄, 男, 1989年生, 博士生, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908, E-mail: loulinling@163.com

1 实验

采用真空电弧熔炼法制备了 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$ 合金。按化学计量比称取 Zr、Co、Nb 块 (99.9%) 原料, 放入熔炼池后, 将系统抽真空至 10^{-3} Pa, 充入高纯氩气 ($\geq 99.99\%$) 洗膛 3 次。熔炼 Zr 锭进一步降低系统杂质气体含量, 翻转熔炼合金 5 次以上, 确保合金成分均匀。

采用辽宁丹东 TD-3300 X 射线衍射仪分析合金相组成 (30 kV, 20 mA, 辐射源为铜靶, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$)。采用 Jade 5.0 软件对 XRD 图谱进行处理, 通过 Find Peaks、Fit BG、Smooth、Fit Profiles 和 Cell Refinement 等步骤获得合金主相晶格常数。

ZrCo 合金吸氢动力学性能和氢致歧化效应在 Sievert's 型 PCT 仪器 (Advanced Materials Corp., USA) 上进行, 气体传感器量程为 $0\sim 0.5$ MPa, 精度为 0.25%。熔炼所得合金锭直接在 798 K、 10^{-3} Pa 低真空条件抽真空 1 h, 然后在 323、348、373 K、0.4 MPa 氢压条件下测试其吸氢动力学性能。合金氢化物放入反应器, 抽真空至 10 Pa 以下, 加热合金氢化物至 798 K, 保温 10 h 后随炉冷却至室温。记录整个过程氢压变化。

采用耐驰 STA449 F3 热分析仪对合金氢化物稳定性及放氢性能进行表征, 测量温度为 293~873 K, 升温速度为 10、20、30 K/min。

2 结果和讨论

2.1 $Zr_{1-x}Nb_xCo$ 合金相组成

图 1 为 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金 XRD 图谱。通过与标准卡片(JCPDS#65-7272)对比可知, $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金主相为体心立方的 ZrCo 相, 并在 43° 附近出现 $ZrCo_2$ 相衍射峰, 与 Jat 和 Harris 研究结果一致^[16,28]。根据 Zr-Co 相图^[29], 纯 ZrCo 相很难制备, 合金冷却过程中形成少量热力学更稳定的 $ZrCo_2$ 相。Zr 和 Nb 为第五周期相邻元素, Nb 掺杂后占据晶胞中 Zr 原子位置, 形成固溶体, 没有残留金属单质或形成其他杂相。 $Zr_{0.85}Nb_{0.15}Co$ 合金 XRD 图谱精修结果表明: 合金由 ZrCo 和 $ZrCo_2$ 相组成, Nb 原子完全固溶到 ZrCo 基体中^[8]。Nb 金属原子半径 (146 pm) 比 Zr (160 pm) 小, $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金衍射峰往大角度方向移动, 如图 1 插图所示。

表 1 为通过 Jade 5.0 软件计算获得的 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金主相晶格常数。Nb 金属原子半径小于 Zr, 取代 Zr 后晶格收缩, 晶格常数和晶胞体积都随 Nb 掺杂量增大而逐渐减小。

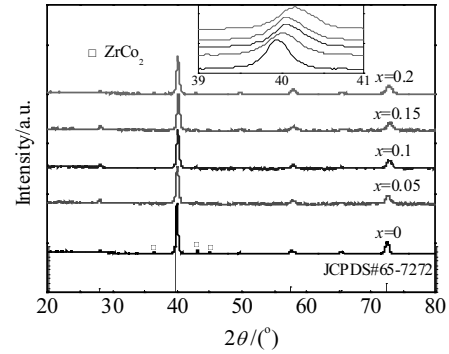


图 1 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ alloys

图 2 为 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金氢化物 XRD 图谱。合金氢化物主相均为正交晶系 $ZrCoH_3$ 相, 并存在少量的 $ZrCo_2$ 杂相。相同条件下, $ZrCoH_3$ 相衍射强度远低于 ZrCo 相, 相同含量的 $ZrCo_2$ 相在氢化物中衍射峰相对强度较大。 $ZrCo_2$ 杂相衍射峰随 Nb 掺杂量增大而逐渐减小, Nb 掺杂抑制 $ZrCo_2$ 相形成。

2.2 $Zr_{1-x}Nb_xCo$ 合金吸放氢性能

$Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金锭在 798 K、 10^{-3} Pa 条件下抽真空 1 h, 然后在 348 K、0.4 MPa 氢压下吸氢, 吸氢动力学曲线如图 3 所示。Nb 掺杂对合金吸氢孕育期和活化时间^[8,22]有很大影响。ZrCo 吸氢孕育期为 32 s, 活化时间为 7690 s; $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 孕育期缩短到 10 s, 活化时间缩短到 380 s, 活化时间缩短为 1/20。Nb 掺

表 1 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金晶格常数

Table 1 Lattice parameters of $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ alloys

| x | Lattice parameter of ZrCo phase/nm | Cell volume of ZrCo phase/ $\times 10^{-3}nm^3$ |
|------|------------------------------------|---|
| 0 | 0.319 03 | 32.471 |
| 0.05 | 0.318 65 | 32.355 |
| 0.1 | 0.318 24 | 32.230 |
| 0.15 | 0.317 71 | 32.070 |
| 0.2 | 0.317 32 | 31.952 |

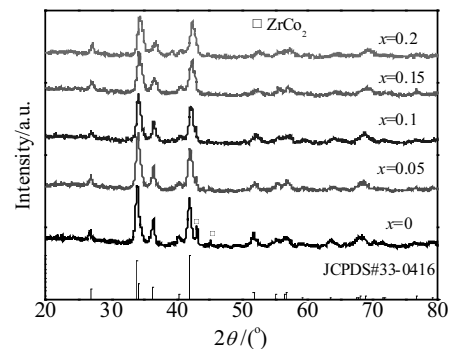


图 2 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金氢化物 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of hydrides of $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ alloys

杂对合金吸氢动力学性能产生重要影响，一方面在于 Nb 具有氢扩散协作效应^[30-32]，加快氢原子在基体中的扩散速度从而提高吸氢动力学性能。另一方面，Nb 掺杂增加合金脆性，吸氢过程中氢化物更容易粉化，粉化形成裂纹和新鲜表面，加快氢原子进入基体^[25]。表 2 归纳了 $Zr_{1-x}Nb_xCo$ ($x = 0\sim 0.2$)合金活化行为及储氢量。Nb 掺杂降低合金储氢量，ZrCo 储氢量高达 2.893 H (f.u.)， $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 储氢量仅为 2.355 H (f.u.)。

为研究 Nb 掺杂对合金吸氢动力学性能的影响机制，ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金锭分别在 323、348、373 K，0.4 MPa 氢压下吸氢，吸氢动力学曲线如图 4 所示。吸氢动力学性能可以用吸氢反应表观活化能(E_{a1})来评估，通过 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 模型和 Arrhenius 理论可计算吸氢反应表观活化能^[22,33,34]。根据 JMAK 模型，吸氢动力学可用如下公式表达：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \eta \ln k + \eta \ln t \quad (1)$$

其中， α 、 η 、 k 、 t 分别代表反应程度、反应级数、速

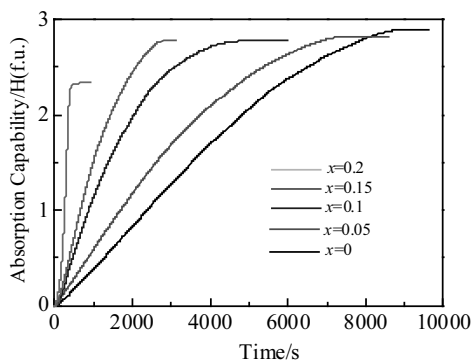


图 3 348 K、0.4 MPa 氢压下 $Zr_{1-x}Nb_xCo$ ($x = 0\sim 0.2$)合金吸氢动力学曲线

Fig.3 Hydrogen absorption curves of $Zr_{1-x}Nb_xCo$ ($x=0\sim 0.2$) alloys under 0.4 MPa H_2 at 348 K

表 2 $Zr_{1-x}Nb_xCo$ ($x = 0\sim 0.2$)合金活化行为及储氢量

Table 2 Activation behaviors and hydrogen storage capability of $Zr_{1-x}Nb_xCo$ ($x = 0\sim 0.2$) alloys under 0.4 MPa H_2 at 348 K

| x | Incubation period/s | Activation time/s | Hydrogen absorption capability/H (f.u.) |
|------|---------------------|-------------------|---|
| 0 | 32 | 7690 | 2.893 |
| 0.05 | 21 | 6254 | 2.824 |
| 0.1 | 19 | 3637 | 2.781 |
| 0.15 | 15 | 2345 | 2.776 |
| 0.2 | 10 | 380 | 2.355 |

Note: incubation period-the time required to begin hydrogen absorption; activation time-the time required to reach 95% of saturated hydrogen capacity

率常数和反应时间。

吸氢动力学拟合结果如图 5 所示，拟合直线斜率为 η ，截距为 $\eta \ln k$ ，可获得吸氢反应速率常数。吸氢反应表观活化能可以通过 Arrhenius 公式计算：

$$\ln k = -E_{a1}/RT + \ln A \quad (2)$$

R 、 T 、 A 分别代表气体常数、温度和温度系数。ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金吸氢反应表观活化能计算如图 6 所示。根据拟合直线斜率 ($-E_{a1}/R$) 计算得到 ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金吸氢反应表观活化能分别为 44.88、32.73 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} H_2$ 。Wang 等^[22]计算得到 ZrCo 合金吸氢反应表观活化能为 36.37 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} H_2$ ，低于现计算结果。Wang 等将 ZrCo 合金机械破碎至 74 μm ，粉末状合金表面积远大于现在所用合金锭，吸氢反应表观活化能降低。Nb 掺杂降低吸氢反应表观活化能，降低吸氢反应能量壁垒，有利于吸氢反应进行。

温度升高，ZrCo 合金歧化程度增大，合金氢化物放氢温度是衡量 ZrCo 合金性能的重要指标。为研究 Nb 掺杂对合金氢化物放氢温度的影响，ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金氢化物分别在 10、20、30 K/min 升温速度下放氢，其 DSC 曲线如图 7 所示。10 K/min 升温速度下，ZrCo-H 系统放氢峰温度为 597.15 K， $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ -H 系统降低到 541.36 K。放氢峰温度降低， $Zr_{1-x}Nb_xCo$ ($x=0\sim 0.2$)-H 系统能在更低温度下放氢达到 0.1 MPa 氢压，有利于合金抗歧化性能。放氢温度与

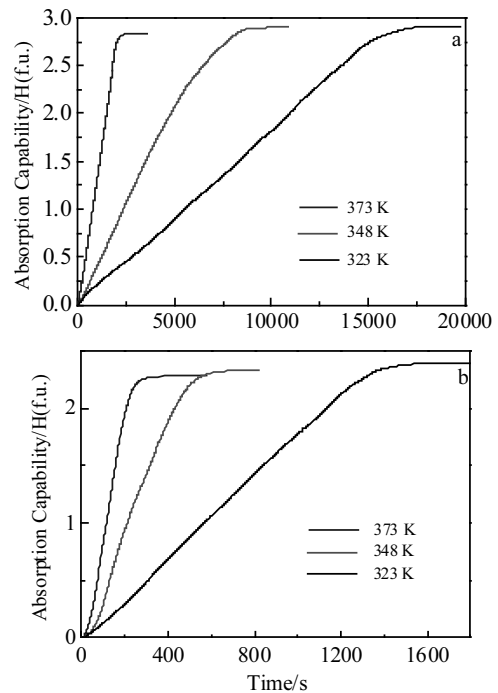


图 4 ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金在 323、348、373 K，0.4 MPa 氢压下吸氢动力学曲线

Fig.4 Hydriding kinetic curves of ZrCo (a) and $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ (b) alloys under 0.4 MPa H_2 at 323, 348 and 373 K

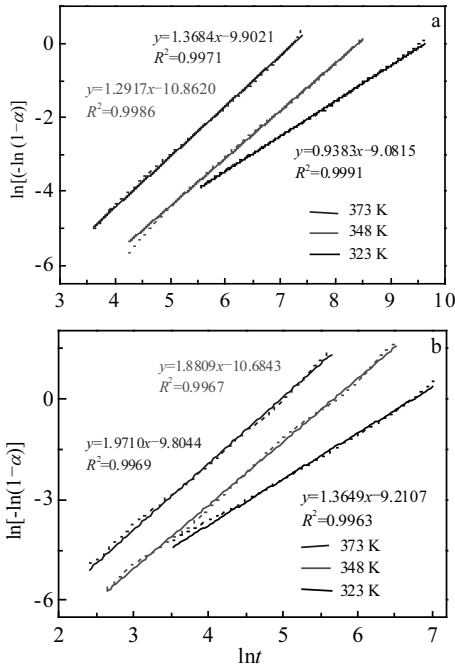


图 5 ZrCo 和 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金 323、348、373 K, 0.4 MPa 氢压下吸氢动力学曲线拟合

Fig.5 Fitting curves of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln t$ for the hydrogenation of ZrCo (a) and $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ (b) alloys

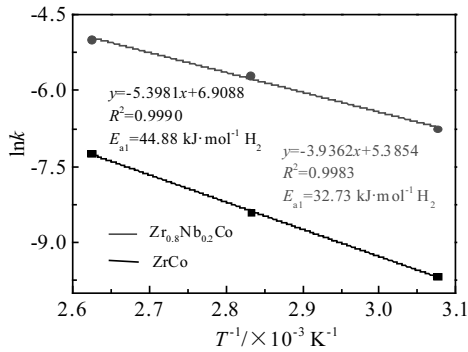


图 6 ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co_2$ 合金吸氢反应活化能计算

Fig.6 Fitting curves of $\ln k$ vs $1000/T$ for the hydrogenation of ZrCo and $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ alloys

放氢反应能垒有关, 放氢反应表观活化能 (E_{a2}) 可以通过 Kissinger 公式计算^[22, 35]:

$$\ln(T_p^2/\varphi) = E_{a2}/(RT_p) + \ln[E_{a2}/(R\mu_0)] \quad (3)$$

其中, T_p 、 φ 、 R 、 μ_0 分别代表 DSC 曲线放氢峰温度、升温速度、气体常数和频率因子。根据 Kissinger 公式拟合放氢峰温度, 结果如图 8 所示。根据拟合直线斜率 (E_{a2}/R) 计算得到 ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金氢化物放氢反应表观活化能分别为 100.55、84.58 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$ 。

Wang 等^[22]计算得到 ZrCo-H 系统放氢反应表观活化能为 118.02 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$, 高于所计算结果。ZrCo 合金机械破碎过程中, 在合金粉末表面形成致密 ZrO_2 薄膜, 不利于放氢过程^[24], 合金经吸氢粉化露出新鲜表面, 不存在表面氧化问题。Nb 掺杂降低合金氢化物放氢反应表观活化能, 降低放氢反应能量壁垒和放氢温度, 有利于抗歧化性能。

2.3 $Zr_{1-x}Nb_xCo$ 合金氢致歧化效应

歧化反应温度和氢压对氢致歧化效应有很大的影响。图 9 为 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ -H 系统放氢模式下 798 K 歧化 10 h 动力学曲线。温度升高到 798 K, 氢

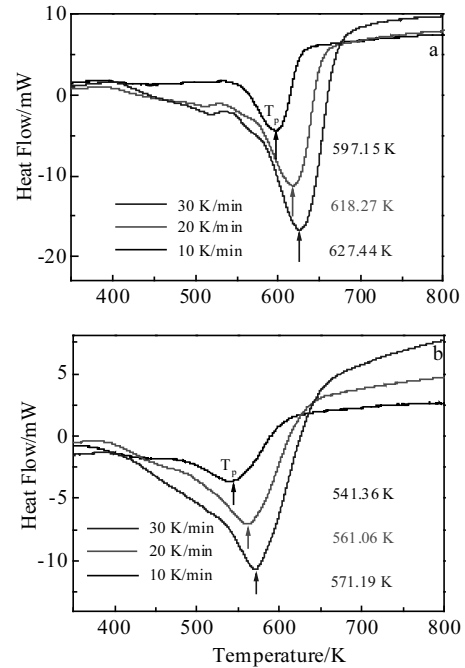


图 7 ZrCo、 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金氢化物 10、20、30 K/min 升温速度下的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of hydrides of ZrCo (a) and $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ (b) alloys at heating rates of 10, 20 and 30 K/min

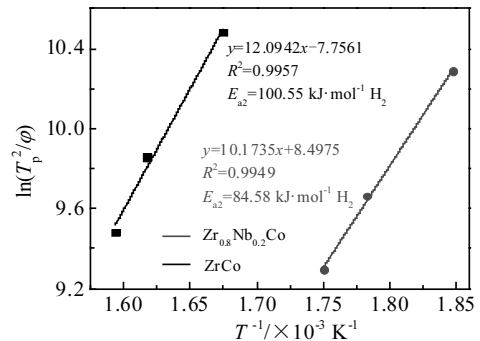
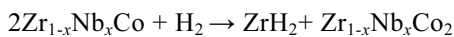
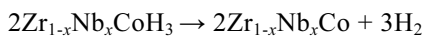
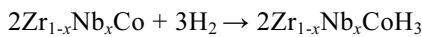


图 8 ZrCo 和 $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金氢化物放氢反应表观活化能计算

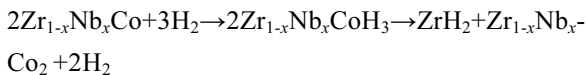
Fig.8 Kissinger curves of hydrides of ZrCo and $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ alloys

压快速上升, 达到最大值。798 K 保温, 氢压在最大值保持一段时间, 开始逐渐降低, 氢压降低归因于 ZrCo 高温下与 H₂ 反应生成 ZrCo₂ 和 ZrH₂。ZrH₂ 分解温度高达 1173 K^[9], ZrCo₂ 实验条件下不吸氢, ZrCo₂、ZrH₂ 实验条件下为热力学稳定相。Zr_{1-x}Nb_xCo (x=0~0.2)-H 系统氢压变化如表 3 所示, ZrCo-H 和 Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co-H 系统氢压分别从最大值 130.7、106 kPa 降至 91.8、96.7 kPa, 氢压下降速度和合金歧化程度随 Nb 掺杂量增加而逐渐降低。Zhang 等人和吕丽君抗歧化实验中^[4, 26], 氢压快速上升到最大值后逐渐降低到一个常数, 表明歧化反应已经完成。图 9 中氢压逐渐降低直至保温结束, 歧化反应持续进行, 与 Yao 和 Peng 实验结果类似^[8, 10]。ZrCo 合金歧化反应受形核和形核长大过程控制, 形核可能性与残留在基体里的氢有关, 残留的氢原子是歧化反应形核驱动力^[36, 37]。合金氢化物放氢过程中, 基体内残留一定量的氢原子, 这部分氢发生歧化反应时, 系统氢压不降低。基体中残留的氢原子使得实际歧化程度比通过氢压降低计算得到的歧化程度大。798 K 保温 10 h 后, 氢压快速下降, 未歧化的 Zr_{1-x}Nb_xCo (x=0~0.2) 合金再吸氢。冷却至室温, 残留氢压可用来计算歧化程度。

Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0~0.2) 合金吸氢、放氢和歧化反应可以用如下反应式表达:



Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0~0.2) 合金室温吸氢、加热放氢、歧化反应和冷却再吸氢过程可以用一个总反应式表达:



总反应式中, 3H₂ 表示室温吸氢氢压, 通过吸氢动力学过程获得; 2H₂ 表示冷却后系统残留氢压。根据室

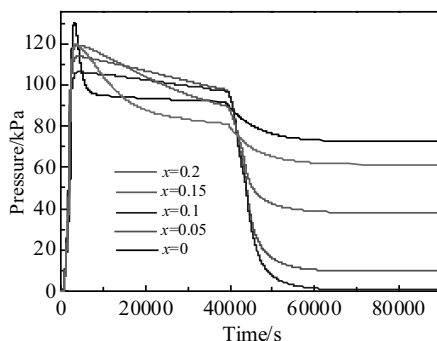


图 9 Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0~0.2)-H 系统放氢模式下 798 K 歧化 10 h 动力学曲线

Fig.9 Kinetic curves of Zr_{1-x}Nb_xCo (x=0~0.2)-H systems in desorption mode with disproportionation for 10 h at 798 K

温吸氢氢压和系统残留氢压可精确计算歧化程度^[27], 结果如表 3 所示。ZrCo-H 在 798K 歧化 10 h, 歧化度达 83.68%。系统残留氢压随 Nb 掺杂量增大而逐渐减小, 合金歧化程度逐渐降低。Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co-H 系统残留氢压仅为 0.7 kPa, 根据残留氢压计算得到歧化程度为 0.96%。歧化过程中氢压降低 9.3 kPa, 通过歧化过程氢压降低计算歧化程度为 8.71%, 远超残留氢压计算值。Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co 合金储氢量仅为 2.355 H (f.u.), 歧化反应高温条件下合金彻底活化, 合金储氢量增大, 歧化反应残留氢压异常降低。

歧化反应产物 XRD 图谱如图 10 所示。歧化产物主要由 ZrH₂、ZrCo₂ 和 ZrCoH₃ 组成。合金氢化物中含有 ZrCo₂ 杂相, 可根据歧化产物 ZrH₂ 研究歧化程度, ZrCo 合金歧化产物为 ZrH₂、ZrCo₂ 和少量 ZrCoH₃, 表明大部分 ZrCo 已经歧化。Nb 掺杂量增加, ZrH₂ 和 ZrCo₂ 相减少, ZrCoH₃ 相增多, 表明歧化程度逐渐降低。Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co 合金歧化产物主相为 ZrCoH₃ 相, 基本观察不到歧化产物 ZrH₂ 的衍射峰, 表明合金歧化程度很低。Nb 掺杂有效提高合金抗歧化能力, 与表 3 结果一致。

采用 DSC 方法研究 Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0~0.2)-H 系统放氢过程, 如图 11 所示。ZrCo-H 系统 DSC 曲线可观察到低温段放氢峰和高温段放氢峰两步放氢过程^[4, 38], 低温段放氢峰起于 383 K 止于 532 K。根据 Bekris 的假设^[38], ZrCo 合金中存在 3 类可供氢原子占据的四面体间隙: 1.0 氢原子占据 4c₁ 间隙 (4Zr); 1.5 氢原子占据 4c₂ 和 8f₁ 间隙 (3Zr+Co); 0.5 氢原子占据 8e 间隙 (2Zr+2Co)。8e 间隙内 Zr-H 间距 (0.2 nm) 短于 ZrH₂ 键长 (0.24 nm), 倾向于形成热力学更稳定的 ZrH₂, 歧化反应的驱动力正是源于占据不稳定 8e 间隙的氢原子^[39]。放氢过程中, 8e 间隙氢原子稳定性较差, 与部分其他稳定性较差的氢原子优先从晶格中释放, 宏观上形成 DSC 曲线中的低温段放氢峰^[4]。由表 1 可知, Nb 掺杂使得晶格收缩, 晶格常数和晶胞体积减小, 四面体间隙尺寸缩小, 降低 8e 间隙氢原子数量。

表 3 Zr_{1-x}Nb_xCo (x = 0~0.2)-H 系统放氢模式下 798 K 歧化 10 h 的歧化行为

Table 3 Disproportionation behavior of Zr_{1-x}Nb_xCo (x=0~0.2)-H systems in desorption mode with disproportionation at 798 K for 10 h

| x | Initial pressure/kPa | Ending pressure/kPa | Remaining pressure/kPa | Extent of degradation/% |
|------|----------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 | 130.7 | 91.8 | 72.6 | 83.68 |
| 0.05 | 120 | 81.1 | 61.5 | 79.12 |
| 0.1 | 119.2 | 89.5 | 38.1 | 48.26 |
| 0.15 | 113.6 | 97.9 | 9.7 | 12.75 |
| 0.2 | 106 | 96.7 | 0.7 | 8.71 |

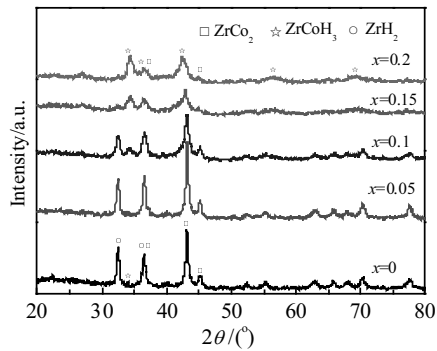


图 10 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ -H 系统歧化产物 XRD 图谱
Fig.10 XRD patterns of productions of disproportionate reaction of $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ -H systems

如图 11 所示, 低温段放氢峰随 Nb 掺杂量增加而逐渐减小, 歧化反应驱动力减小, 抗歧化性能提高。Nb 与氢作用力较 Zr 弱^[8], $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ -H 系统高温段放氢峰温度随 Nb 掺杂量增多而逐渐降低, 放氢温度降低有利于抗歧化性能。

系统研究 Nb 掺杂对 ZrCo 合金相组成、吸放氢和抗歧化性能的影响表明: $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 合金综合性能最优异, 能更好地应用在 ITER 项目 SDS 中。

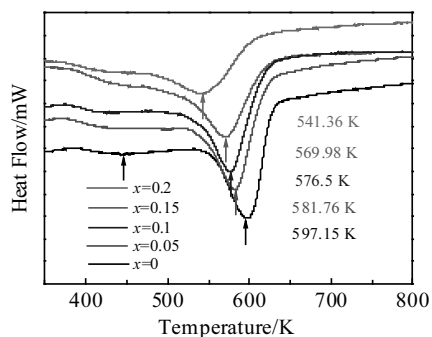


图 11 $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ -H 系统 10 K/min 加热速度下 DSC 曲线
Fig.11 DSC curves of $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ -H systems at heating rate of 10 K/min

3 结论

1) $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ 合金主相为 ZrCo 相, 含有少量 $ZrCo_2$ 杂相; 其氢化物为 $ZrCoH_3$ 相。Nb 掺杂与 ZrCo 基体形成固溶体, 不产生其他杂相。

2) ZrCo 吸氢反应活化时间为 7690 s, $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ 缩短至 380 s。Nb 掺杂降低合金吸氢反应表观活化能, 提高吸氢动力学性能。

3) 10 K/min 加热速度下, ZrCo-H 系统放氢峰温度为 597.15 K, $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ -H 系统降低至 541.36 K。Nb 掺杂降低放氢峰温度和放氢反应表观活化能, 有利于合金抗歧化性能。

4) 放氢模式下, ZrCo-H 系统 798 K 歧化 10 h, 歧化程度为 83.68%, $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ -H 系统仅歧化 8.71%。Nb 掺杂减少 8e 间隙氢原子数量, 降低歧化反应驱动力, 提高抗歧化性能。

参考文献 References

- [1] Badiei S, Andersson P U, Holmlid L. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(1): 487
- [2] Holtkamp N. *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(5): 427
- [3] Glugla M, Lasser R, Dorr L *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2003, 69(1): 39
- [4] Zhang G H, Sang G, Xiong R J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(20): 6582
- [5] Hayashi T, Suzuki T, Okuno K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 212: 1431
- [6] Naik Y, Rama Rao G A, Venugopal V. *Intermetallics*[J], 2001, 9(4): 309
- [7] Devillers M, Sirch M, Penzhorn R D. *Chemistry of Materials*[J], 1992, 4(3): 631
- [8] Yao Z D, Xiao X Z, Liang Z Q *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2019, 784: 1062
- [9] Konishi S, Nagasaki K, Hayashi T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 223(3): 300
- [10] Peng L X, Jiang C L, Xu Q Y *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2013, 88(5): 299
- [11] Huang Z, Liu X P, Liang L J *et al. Rare Metals*[J], 2006, 25(6): 200
- [12] Zhao Y M, Li R F, Tang R H *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2014, 23(1): 9
- [13] Jat R A, Singh R, Pati S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(12): 8089
- [14] Jat R A, Singh R, Parida S C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(15): 5135
- [15] Jat R A, Parida S C, Renu A *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(27): 14 868
- [16] Jat R A, Parida S C, Agarwal R *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(3): 1490
- [17] Jat R A, Parida S C, Nuwad J. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*[J], 2013, 112(1): 37
- [18] Yoo H, Johan K, Yun S H *et al. International Journal of*

- Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(14): 6226
- [19] Shmayda W T, Heics A G, Kherani N P. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1990, 162(1): 117
- [20] Zhao B T, Liu L F, Ye Y M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(5): 3465
- [21] Yoon Y J, Kim K W, Baika H W *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1990, 350(1-2): 138
- [22] Wang F, Li R F, Ding C P *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(39): 17 421
- [23] Wang F, Li R F, Ding C P *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(16): 11 510
- [24] Kou H Q, Luo W H, Huang Z Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(25): 10 811
- [25] Weng C C, Xiao X Z, Huang X *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(47): 28 498
- [26] Lv Lijun(吕丽君). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2016
- [27] Luo L L, Ye X Q, Zhao C *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 45(4): 2989
- [28] Harris I R, Hussain D, Barraclough K G. *Scripta Metallurgica*[J], 1970, 4(4): 305
- [29] ASM International. *Plus Updates Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed.*[M]. New York: The Materials Information Society, 1990
- [30] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T. *Journal of Alloys and Compounds*[J] 2006, 425: 284
- [31] Liao B, Lei Y Q, Chen L X *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2004, 129(2): 358
- [32] Ouyang L Z, Yang T H, Zhu M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 98
- [33] Li Y T, Zhang L X, Zhang Q G *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(41): 23 635
- [34] Liu T, Cao Y R, Qin C G *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 277
- [35] Kissinger H E. *Analytical Chemistry*[J], 1957, 29(11): 1702
- [36] Konishi S, Nagasaki T, Okuno K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 223(3): 294
- [37] Hara M, Okabe T, Mori K *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49-50: 831
- [38] Bekris N, Besserer U, Sirch M *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49: 781
- [39] Zhang Guanghui(张光辉). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hefei: University of Chinese Academy of Sciences, 2015

Study on the Hydrogen Absorption-Desorption and Anti-disproportionation Properties of $Zr_{1-x}Nb_xCo(x = 0\sim 0.2)$ Alloys

Luo Linling¹, Ye Xiaoqiu¹, Zhang Guanghui², Sang Ge²

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China)

(2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: $Zr_{1-x}Nb_xCo(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$ alloys were prepared via vacuum arc-melting method. The effects of substituting Zr with Nb on the phases, hydrogen absorption-desorption properties and anti-disproportionation performance of the mentioned alloys were systematically investigated. The XRD results show that $Zr_{1-x}Nb_xCo(x=0\sim 0.2)$ alloys exhibit ZrCo and ZrCo₂ phases and their corresponding hydrides mainly consist of ZrCoH₃ phase. Substitution of Nb for Zr is beneficial to the hydrogen absorption and desorption properties. The activation time decreases significantly from 7690 s for ZrCo to 380 s for $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ and the activation energy for hydrogenation decreases from 44.88 kJ·mol⁻¹ H₂ for ZrCo to 32.73 kJ·mol⁻¹ H₂ for $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$. The desorption temperature at heating rate of 10 K/min decreases from 597.15 K for ZrCo-H system to 541.36 K for $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ -H system, and the activation energy for dehydrogenation decreases from 100.55 kJ·mol⁻¹ H₂ for ZrCo-H system to 84.58 kJ·mol⁻¹ H₂ for $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ -H system. Additionally, the extent of disproportionation after disproportionating at 798 K for 10 h decreases from 83.68% for ZrCo-H system to 8.71% for $Zr_{0.8}Nb_{0.2}Co$ -H system. The positive effect of Nb substitution for improving the anti-disproportionation property of ZrCo alloys is attributed to the reduction of hydrogen atoms in 8e sites, which decreases the driving force of the disproportionation reaction.

Key words: ZrCo alloy; Nb substitution; hydrogen absorption and desorption properties; anti-disproportionation performance

Corresponding author: Sang Ge, Ph. D., Professor, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China Tel: 0086-816-3626415, E-mail: angelsg@163.com