

Zr-Hf-Co 合金储氢性能研究

谭功理, 刘晓鹏, 蒋利军, 王树茂, 李志念, 李华玲

(北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 100088, 北京)

摘要: 研究了 Hf 部分替代 Zr 对 Zr-Hf-Co 合金储放氢性能的影响, 结果表明: Zr-Hf-Co 合金保持原始 Zr-Co 合金单一的立方相结构, 且 Hf 含量变化对合金晶胞体积影响不大; 随 Hf 替代量增加, Zr-Hf-Co 合金的放氢平台压升高, 100 kPa 平衡放氢压力对应的放氢温度显著降低, 由 Zr-Co 合金的 673 K 降低到 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金的 618 K; 热力学计算结果得到 Zr-Hf-Co 合金的放氢反应焓变 ΔH 随 Hf 替代量增加而降低, 表明 Zr-Hf-Co 合金氢化物的稳定性降低, 有利于合金在较低温度下放氢; 合金的最大吸氢量随 Hf 替代量增加而略有降低, 但吸氢动力学性能变化不明显。

关键词: 储氢材料; Zr-Co 合金; Zr-Hf-Co 合金

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)11-1380-04

Dehydrogenation Characteristic of Zr-Hf-Co Alloy

Tan Gongli, Liu Xiaopeng, Jiang Lijun, Wang Shumao, Li Zhinian, Li Hualing

(Energy Materials and Technology Research Institute, General Research Institution for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The intermetallic compound $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) was prepared and its suitability for hydrogen storage was investigated. The alloy remains with single cubic phase identical with Zr-Co by X-ray diffraction, and with increasing Hf content the lattice parameter of Zr-Hf-Co alloy varies slightly. Pressure-composition-temperature (PCT) measurement results show that the equilibrium dissociation pressure of Zr-Hf-Co alloy increases obviously with increasing Hf content. The dehydrogenation temperatures for supplying 100 kPa hydrogen are about 673, 659, 640, and 618 K for Zr-Co, $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Co$, $Zr_{0.8}Hf_{0.2}Co$, and $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ alloys, respectively. The thermodynamics calculation results indicate that in dehydrogenation ΔH for Zr-Hf-Co alloy decreases with increasing Hf content, while ΔS is nearly constant, which are coincident with its dehydrogenation property. The maximal hydrogen storage capacity of Zr-Hf-Co alloy at room temperature decreases slightly with increasing Hf content, but the kinetic characters vary unremarkably.

Keywords: hydrogen storage alloy; Zr-Co; Zr-Hf-Co

Zr-Co 合金由于室温吸放氢平台压 ($<10^{-2}$ Pa) 较低, 且具有良好的储放氢及其同位素动力学特性, 以及无辐射、无污染等特点, 使其在氢及其同位素处理场合得到了广泛关注和应用^[1-4]。

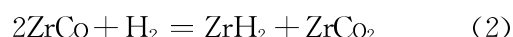
然而, Zr-Co 合金自身存在的缺点 (如在高温氢气气氛下的歧化反应) 成为限制其应用的主要原因^[5-8]。所谓歧化反应是指合金氢化物的放氢产物在

一定条件下会反应生成不吸氢相, 下式为 Zr-Co 合金正常吸放氢和歧化反应过程:

正常吸放氢反应



发生歧化反应时



在一定的温度和氢气氛围下, ZrH_2 和 $ZrCo_2$ 是

比 ZrCo 和 ZrCoH_3 更稳定的化合物,由反应(1)和(2)不难看出,当 Zr-Co 合金发生歧化反应后,其吸氢量将会大大减少,且 ZrH_2 热力学十分稳定,反应(2)的逆反应在正常放氢条件下较难发生,最终会导致 Zr-Co 合金丧失储氢性能。

已有的研究表明^[9],当 Zr-Co 合金在 623 K 以下使用时,歧化反应将得到有效抑制。然而,由于 Zr-Co 合金 100 kPa 放氢平台压力对应的最低放氢温度为 673 K,因此只有将 Zr-Co 合金 100 kPa 放氢平台压对应的放氢温度降低至 623 K 以下,才有可能抑制歧化反应的发生,从而提高合金的使用寿命。本文的目的就是通过 Hf 部分替代 Zr 形成 Zr-Hf-Co 合金,以改善 Zr-Co 合金的低温放氢性能,提高合金储氢性能和使用寿命。

1 实验方法

合金名义成分为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Co}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$),所用原料为 Zr 、 Co 、 Hf ,其纯度(质量分数)均大于 99.9%,采用氩气保护磁悬浮熔炼,每种合金熔炼 3 次,以保证合金成分均匀。

机械粉碎后取 40~60 目的合金粉在 773 K 条件下抽真空 1 h 后,室温下充入 0.5 MPa 氢气进行活化,在不同温度下得到压力-成分-温度(PCT)曲线并进行室温吸氢动力学测试。

取 400 目以上的合金粉进行 XRD 物相分析,测试仪器为 X'Pert PRO MPD 型衍射仪。

对合金表面进行抛光及超声波清洗处理后,采用 Hitachi S4800 型场发射扫描显微镜进行 SEM 及 EDS 测试和成分分析。

2 结果与讨论

2.1 合金储氢性能

图 1 为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Co}$ 合金 573 K 时的放氢 PCT 曲线,可见所有合金都只有一个放氢平台,且随 Hf 替代量增加,合金放氢平台明显升高,但吸氢量减少,放氢平台变短且斜率增加。

Hf 部分替代 Zr 后合金平台压升高主要是由 Zr 和 Hf 元素的性质所决定的,Zr 和 Hf 属同一副族元素,它们的基本化学性质接近,且其原子半径大小也相同(均为 0.216 nm),但由于 Hf 原子序数比 Zr 大 32,故其核外电子密度远大于 Zr 原子,而电子密度的增大不利于 H 原子在合金中的稳定存在,故添加 Hf 后 H 更容易从合金中释放出来,从而使合金的放氢平台压提高。

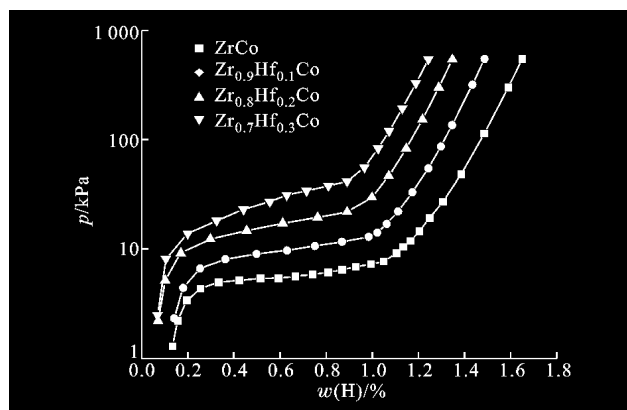
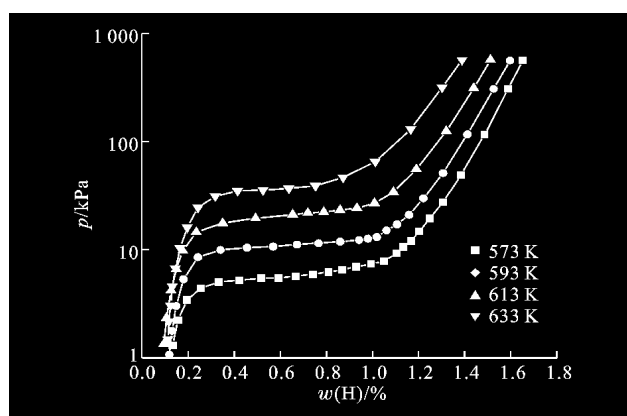
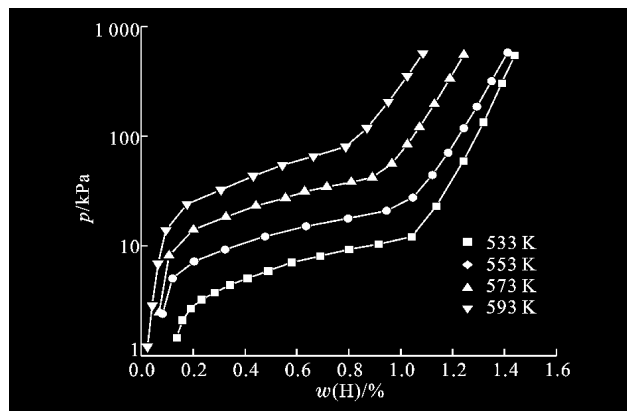


图 1 573 K 时 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Co}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的放氢 PCT 曲线



(a) Zr-Co 合金



(b) $\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{Co}$ 合金

图 2 ZrCo 和 $\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{Co}$ 合金不同温度下的放氢 PCT 曲线

图 2a、2b 分别为 Zr-Co 和 $\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{Co}$ 合金在不同温度下的放氢 PCT 曲线,可见当 Hf 替代量(质量分数)达 30% 时,合金的放氢平台压显著升高,如 573 K 时 Zr-Co 合金的放氢平台压为 5.8 kPa,而 $\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{Co}$ 合金的放氢平台压则升高到 24 kPa。

图 3 所示为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Co}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)

合金的放氢 Van't Hoff 曲线, 由其计算出 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ 合金的放氢焓变 ΔH 、熵变 ΔS 及 100 kPa 放氢压力对应的放氢温度 T_{100} 值列于表 1.

表 1 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的热力学参数值

合金	Zr-Co	$Zr_{0.9}Hf_{0.1}Co$	$Zr_{0.8}Hf_{0.2}Co$	$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$
$\Delta H/$ $kJ \cdot mol^{-1}$	-97.8	-92.3	-90.8	-87.0
$\Delta S/$ $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	145.5	140.2	141.9	141.0
T_{100}/K	673	659	640	618

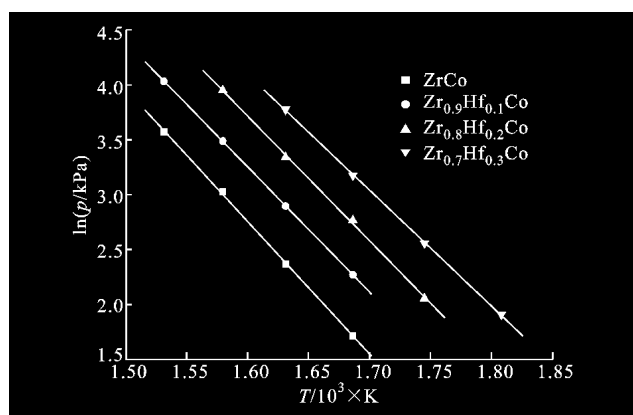


图 3 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的放氢 Van't Hoff 曲线

由表 1 可知, 随 Hf 替代量的增加, 合金的熵变 ΔS 变化不大, 而其焓变 ΔH 逐渐减小, 表明合金氢化物的稳定性下降, 有利于放氢反应的进行. 因此, $Zr_{1-x}Hf_xCo$ 合金比 Zr-Co 合金更易放氢, 体现为相同温度下合金的放氢平台压升高, 这与图 1 中的 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金 PCT 曲线结果是一致的.

合金放氢平衡压的升高, 等效于相同放氢平台压对应的放氢温度降低, 如 Hf 替代量为 30% 的 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金 100 kPa 放氢压力对应的放氢温度比 Zr-Co 合金下降了 55 K, 达到 618 K.

图 4 和表 2 分别为 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金在室温、50 kPa 初始压力下的吸氢动力学曲线和室温最大吸氢量表.

表 2 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ 合金的室温吸氢量

合金	Zr-Co	$Zr_{0.9}Hf_{0.1}Co$	$Zr_{0.8}Hf_{0.2}Co$	$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$
$w(H)/\%$	1.88	1.79	1.71	1.67

可见随 Hf 替代量的增加, 合金室温最大吸氢量略有下降, 但吸氢动力学性能变化不大, 所有合金

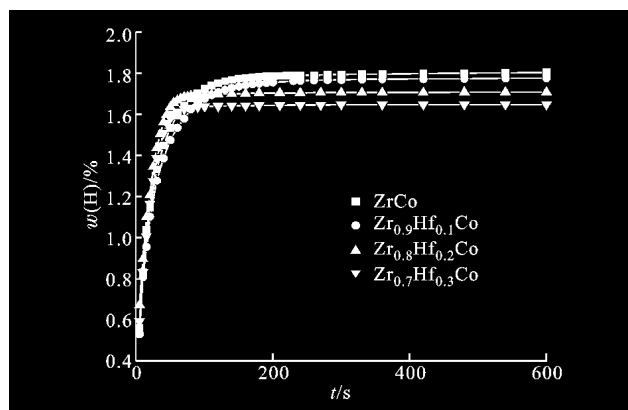


图 4 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金在室温、50 kPa 下的吸氢动力学曲线

在 3 min 内均可达到饱和吸氢量的 99%.

2.2 物相及形貌分析

图 5 所示为 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的 XRD 图谱, $Zr_{1-x}Hf_xCo$ 合金基本保持与 Zr-Co 合金相同的物相, 但由于 Hf 与 Zr 性质很接近, 且 ZrCo 相与 HfCo 相的 XRD 图谱几乎相同, 故仅由 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ 合金的 XRD 图谱无法准确测定其为单一相还是 ZrCo 和 HfCo 的混合相.

结合图 1 中 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的 PCT 曲线只有一个放氢平台, 而 Zr-Co 和 Hf-Co 合金在同一温度下的吸放氢平台压相差较大^[6], 故可推测 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ 合金不可能为 ZrCo 与 HfCo 的混合相, 而为均一的单相合金. 从 XRD 图可见, 随着 Hf 替代量的增加, Zr-Hf-Co 固溶相的衍射峰位置与 Zr-Co 合金相比无明显偏移, 可知 Hf 的添加对合金的晶胞体积影响不大.

图 6a、6b、6c 分别为 Zr-Co、 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金的二次电子像及 Hf 元素在 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中的分布能谱图, 可见 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金为单一相形貌, 无第二相粒子存在, Hf 元素在合金中均匀分布, 进一步证实了 Zr-Hf-Co 合金为单一的均相合金.

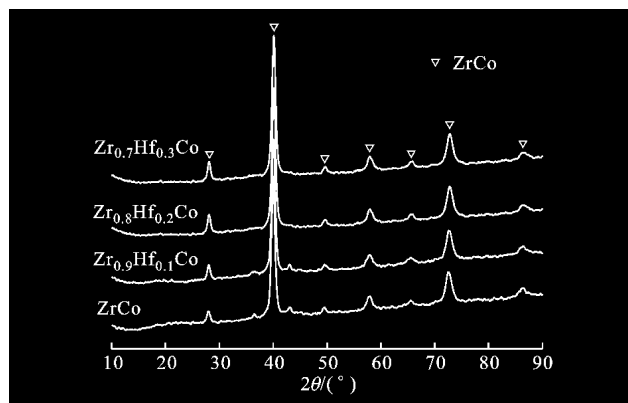
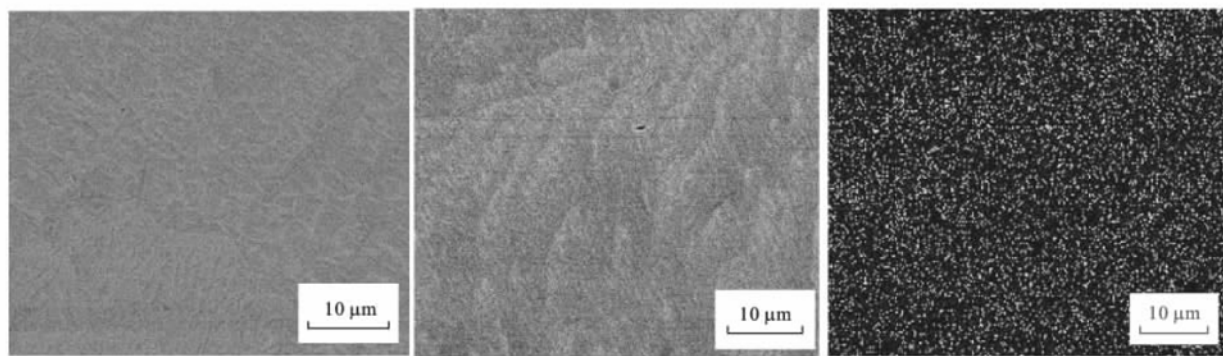


图 5 $Zr_{1-x}Hf_xCo$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的 XRD 图谱



(a)Zr-Co合金的二次电子像 (b)Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co合金的二次电子像 (c)Hf在Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co合金中的元素分布图

图6 ZrCo和Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co合金的二次电子显微形貌及Hf元素面扫描分布图

3 结 论

(1)Hf部分替代Zr所形成的Zr_{1-x}Hf_xCo($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)合金为单一均相合金。

(2)Zr_{1-x}Hf_xCo合金的放氢平台压随Hf替代量的增加而明显升高,Hf替代量达30%时,100 kPa放氢压力对应的放氢温度比原始Zr-Co合金约降低55 K,达到618 K。

(3)Zr_{1-x}Hf_xCo($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)合金放氢焓变 ΔH 随Hf替代量增加而逐渐减小,熵变 ΔS 变化不大。

参考文献:

- [1] Shmayda W T, Heics A G, Kherani N P. Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1990, 162 (1): 117-127.
- [2] Konishi S, Nagasaki T, Yokokawa N, et al. Development of zirconium-cobalt beds for recovery, storage and supply of tritium[J]. Fusion Engineering and Design, 1989, 10: 355-358.
- [3] Penzhorn R D, Devillers M, Sirch M. Evaluation of ZrCo and other getters for tritium handling and storage [J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, 170(3): 217-231.
- [4] Naik Y, Rama Rao G A, Venugopal V. Zirconium-cobalt intermetallic compound for storage and recovery of hydrogen isotopes[J]. Intermetallics, 2001, 9(4): 309-312.
- [5] Hara M, Okabe T, Mori K, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen-induced disproportionation of ZrCo [J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 49/50: 831-838.
- [6] Konishi S, Nagasaki T, Okuno K. Reversible disproportionation of ZrCo under high temperature and hydrogen pressure[J]. Journal of Nuclear Materials, 1995, 223(3): 294-299.
- [7] Bekris N, Besserer U, Sirch M, et al. On the thermal stability of the zirconium/cobalt-hydrogen[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 49/50: 781-789.
- [8] Hara M, Hayakawa R, Kaneko Y, et al. Hydrogen-induced disproportionation of Zr₂M (M=Fe, Co, Ni) and reproporationation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352(1/2): 218-225.
- [9] Konishi S, Nagasaki T, Hayashi T, et al. Equilibrium hydrogen pressure on the solid solutions of ZrCo-HfCo intermetallic compounds[J]. Journal of Nuclear Materials, 1995, 223(3): 300-304.

(编辑 荆树蓉)