



Pd 包覆 TiZrNiCo 的抗毒化及动力学性能

潘昌盛, 郭秀梅, 王树茂, 刘 晶, 刘晓鹏, 蒋利军

(北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘 要: 采用化学镀方法在 TiZrNiCo 合金颗粒表面包覆上 0.4~2 μm 厚的 Pd 膜, 并测得不同膜厚的 Pd/TiZrNiCo 试样在混合气体中的吸氢动力学。结果表明: Pd 膜越薄, Pd/TiZrNiCo 抗毒化性能及吸氢动力学性能越好, 0.4 μm 厚 Pd 膜试样的吸氢量为 2 μm 厚 Pd 膜试样的 1.6 倍。Pd/TiZrNiCo 试样吸放氢后粉化, 引发 Pd 膜破裂导致吸氢速率减缓与基体粉化引发吸氢速率加快的两种效果, 吸氢量随吸放氢次数的增加而出现波动性的上升回落。根据吸氢机理及毒化机理, 提出并采用相应的动力学模型, 并对 TiZrNiCo 吸纯氢及 Pd/TiZrNiCo 吸氢动力学曲线进行了拟合。

关键词: Pd 膜; 抗毒化; 动力学; 循环寿命; 动力学模型

中图分类号: TG139.7

文献标志码: A

Poisoning resistance and kinetics properties of TiZrNiCo coated by Pd

PAN Chang-sheng, GUO Xiu-mei, WANG Shu-mao, LIU Jing, LIU Xiao-peng, JIANG Li-jun

(Institute of Energy Materials and Technology, General Research Institute for Non-ferrous Metals,
Beijing 100088, China)

Abstract: Pd membranes with thickness of 0.4~2 μm were deposited on the surface of TiZrNiCo alloy particles by electroless plating method. Hydrogen absorption kinetics of Pd/TiZrNiCo was measured under mixed gas. The results show that, for the Pd/TiZrNiCo, the thinner the Pd membrane, the better the poisoning resistance and hydrogen adsorption kinetic properties. The pulverization of Pd/TiZrNiCo after hydrogen absorption-desorption leads the two results, such as the decrease of hydrogen absorption caused by the Pd membrane rupture and the increase of hydrogen absorption caused by Pd pulverization. Therefore, the hydrogen absorption-desorption repeating leads to the fluctuation of hydrogen absorption quantity of Pb/TiZrNiCo. Kinetic model for hydrogen absorption under pure hydrogen and mixed gas was built based on hydrogen absorption and impurity gas poisoning mechanism. The hydrogen absorption dynamic curves of TiZrNiCo and Pd/TiZrNiCo were fitted.

Key words: Pd membrane; poisoning resistance; kinetics; cycling stability; kinetic model

热核聚变反应堆中要用到大量的氚。由于氚具有放射性, 因此, 如何安全有效地处理氚显得非常重要。ZrCo^[1]与 ZrNi 合金具有吸氢平衡压低、吸放氢循环性能好、吸氢速率快等特点, 在氚处理领域受到极大的关注。然而, ZrCo 与 ZrNi 合金用于氚处理仍存在缺陷, ZrNi 合金完全放氢所需的温度较高, ZrCo 合金高温下易歧化。本课题组对 ZrCo 与 ZrNi 进行改性,

研制出完全放氢所需温度较低、抗歧化性能较好 TiZrNiCo^[2]。

在核聚变反应堆中, 氚气体中通常混有 O₂ 和 N₂ 等杂质气体^[3]。研究结果表明, TiZrNiCo 在室温下易被 O₂ 及 N₂ 等杂质气体毒化, 导致吸氢动力学性能急剧衰退。为提高 TiZrNiCo 的抗毒化性能, 使其在含杂质气体的环境中也能有效吸氢, 需对其进行表面改性。

各项表面改性的方法中,表面镀钯合金抗毒化性能的提升较为显著^[4],镀钯最常用采用的方法为化学镀^[5-6]。合金颗粒表面镀钯的研究主要集中在钯膜制备工艺的优化^[7-8],对合金镀钯后的循环吸氢量的研究较少。

本文作者采用化学镀法,在 TiZrNiCo 合金颗粒表面镀覆上 3 种不同厚度的 Pd 膜。对颗粒表面 Pd 膜的形貌结构进行表征与分析,将 Pd 包覆 TiZrNiCo 置于混合气体中进行多次吸放氢试验,分析 Pd 包覆对合金抗毒化性能的影响及 Pd 包覆 TiZrNiCo 的循环吸氢量。

合金吸氢动力学模型的建立,一般针对合金吸纯氢^[9-10],关于合金在含杂质气体的吸氢动力学模型较少。本文作者在 TiZrNiCo 吸纯氢动力学模型基础上,根据杂质气体毒化合金的机理,尝试推导 Pd/TiZrNiCo 在混合气体中的吸氢动力学模型。

1 实验

原料 Ti、Zr、Ni 及 Co 纯度分别大于 99.70%、99.40%、99.95%及 99.98%(质量分数),于悬浮熔炼炉中熔炼制备 TiZrNiCo,采用氩气作为保护气氛。去除合金铸锭表面氧化皮后,采用机械粉碎,将合金粉化成 0.15 ~0.38 mm 粒径的颗粒。采用化学镀法在合金颗粒表面包覆 Pd,通过控制镀液及还原剂滴加量,制得不同 Pd 含量的样品 1-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo 及 3-Pd/TiZrNiCo。

Pd/TiZrNiCo 样品的 XRD 物相分析在 D-max 2400 X 射线衍射仪上进行, Pd 膜的表面形貌及膜厚情况采用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜进行分析测量。

采用 Sievert's 法,将 TiZrNiCo 与 Pd/TiZrNiCo 样品置于混合气体中进行吸氢动力学测试。具体步骤为:首先将样品装入试样罐,在高温下抽真空活化;然后将混合气体通入试样罐,测试样品 24 h 内的吸氢动力学曲线;随后采用同样条件,高温抽真空脱氢,室温下通混合气体,对样品进行共计 10 次吸氢动力学测试。混合气体成分为 9% N₂+1% O₂+90% H₂(体积分数),测试压力约 0.6 MPa 左右。

2 结果与分析

2.1 TiZrNiCo 颗粒表面的 Pd 膜

图 1 所示为 TiZrNiCo 样品及 Pd/TiZrNiCo 样品的 XRD 谱。从图 1 中可看出,在 TiZrNiCo 的 XRD 谱中仅检测到 ZrNi 单相,这是由于 Co 在 ZrNi 基体内完

全固溶,低含量 Ti 的添加并未导致第二相的产生。图 1 中 Pd/TiZrNiCo 样品 XRD 谱的衍射主峰均为 Pd 金属相峰,除原先的 ZrNi 合金相主峰还存在外,其余 ZrNi 合金相衍射峰均不明显,说明 Pd/TiZrNiCo 中存在 Pd 金属相,且膜层有一定厚度;各试样的 Pd 衍射主峰强度由大到小的顺序依次为 1-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo、3-Pd/TiZrNiCo。

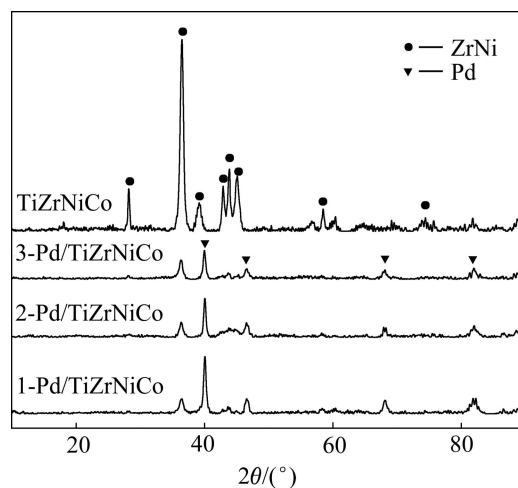


图 1 TiZrNiCo 和 Pd/TiZrNiCo 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of TiZrNiCo and Pd/TiZrNiCo

TiZrNiCo 及 Pd/TiZrNiCo 的表面形貌如图 2 所示。图 2(a)所示为未镀 Pd 的 TiZrNiCo 表面形貌,通过机械粉碎制得的合金颗粒的表面平整光滑。图 2(b)所示为 1-Pd/TiZrNiCo 试样的表面形貌,表面 Pd 膜颗粒较大,直径可达 1 μm 。图 2(c)所示为 2-Pd/TiZrNiCo 试样的表面形貌,表面 Pd 膜颗粒直径多为 0.4 μm ;图 2(d)所示为 3-Pd/TiZrNiCo 试样的表面形貌,表面 Pd 膜颗粒较小,直径普遍小于 0.2 μm 。Pd 颗粒尺寸由大到小的顺序依次为 1-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo、3-Pd/TiZrNiCo。

合金颗粒表面不规则,镀层易出现孔洞^[11]。实验所得 Pd/TiZrNiCo 样品膜层较均匀,截面形貌如图 3。图 3(a)所示为 1-Pd/TiZrNiCo 试样截面,膜层连续且厚度较均匀,膜厚约为 2 μm ,Pd 膜与基体结合不牢,部分膜层有裂缝;图 3(b)所示为 2-Pd/TiZrNiCo 试样截面,膜层薄区膜厚 0.5 μm ,而厚区膜厚 2 μm ,膜层均匀连续;图 3(c)和(d)所示为 3-Pd/TiZrNiCo 截面,膜层均匀连续,膜厚约为 0.4 μm 。总体而言,各试样的膜层均较为均匀且无孔洞;结合各试样的 Pd 衍射主峰强度及 Pd 颗粒尺寸大小,可认定试样膜层厚度由大到小的顺序依次为 3-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo、1-Pd/TiZrNiCo。

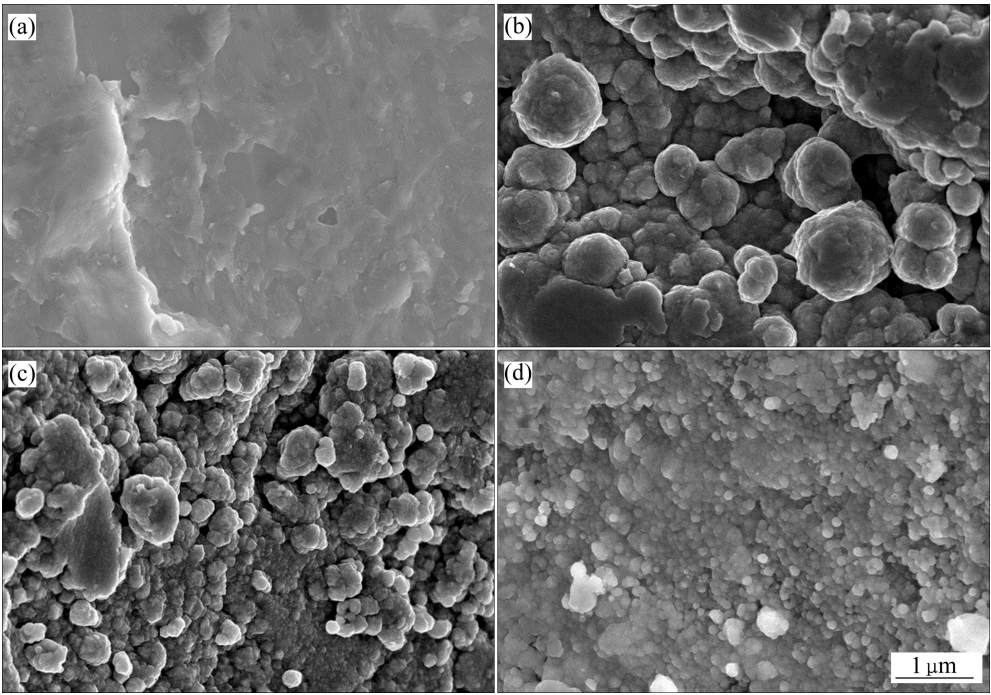


图 2 TiZrNiCo 和 Pd/TiZrNiCo 的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of TiZrNiCo and Pd/TiZrNiCo: (a) TiZrNiCo; (b) 1-Pd/TiZrNiCo; (c) 2-Pd/TiZrNiCo; (d) 3-Pd/TiZrNiCo

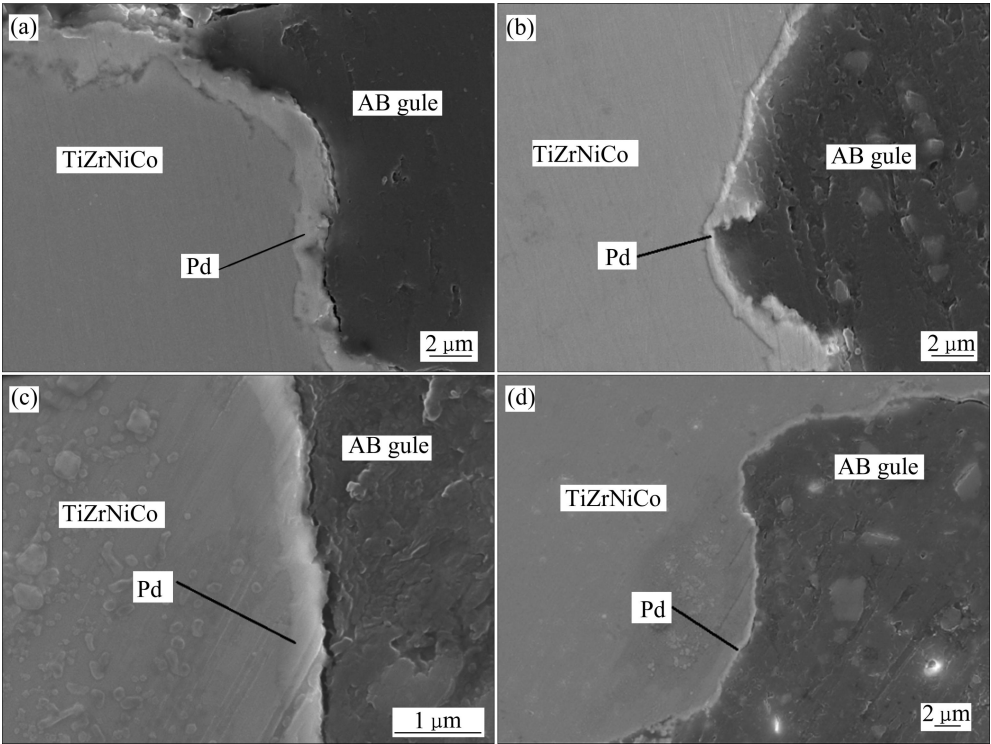


图 3 Pd/TiZrNiCo 样品的截面背散射电子像

Fig. 3 Cross-section BSE images of Pd/TiZrNiCo: (a) 1-Pd/TiZrNiCo; (b) 2-Pd/TiZrNiCo; (c), (d) 3-Pd/TiZrNiCo

2.2 Pd/TiZrNiCo 的抗杂质气体毒化性能

TiZrNiCo 在纯氢中及在混合气体中的吸氢动力学曲线如图 4(a)所示, TiZrNiCo 在纯氢中的饱和吸氢

量约为 2%(质量分数), 于混合气体中 24 h 的吸氢量仅为 0.108%(质量分数)。气体活性大小顺序依次为 O₂、N₂、H₂^[12], 因而, TiZrNiCo 优先吸附混合气体中的

O_2 并在表面形成氧化层使活性位点失活, 阻碍合金吸附 H_2 , 因而合金在混合气体下吸氢量几乎为 0。图 4(a) 中另一条曲线为 Pd 粉在混合气体中吸氢动力学曲线, Pd 粉在混合气体中 1 min 内便达到饱和吸氢量 0.691%。

Pd/TiZrNiCo 在混合气体下的吸氢动力学如图 4(b) 所示, 可见合金包覆 Pd 后, 吸氢动力学性能明显提升。Pd/TiZrNiCo 表面 Pd 膜是一层选择性透 H 膜, 能隔绝杂质气体中的 O_2 及 N_2 对基体合金的毒化^[13-14], 使基体合金在混合气体中也有较高的吸氢量; Pd 膜的吸氢动力学性能优异, 保证基体合金具有较快的吸氢速率。图 4(b) 中的 Pd/TiZrNiCo 样品吸氢动力学性能优劣顺序依次为 3-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo、1-Pd/TiZrNiCo。H 在 Pd/TiZrNiCo 试样基体内的扩散速率要远小于在 Pd 膜内的扩散速率, 基体与 Pd 膜间会富集大量 H; Pd 膜越薄, H 透过 Pd 膜扩散到基体表面的时间越短^[15], 基体与 Pd 膜间富集的 H 浓度越高, 在基体吸氢未达饱和前, 试样的吸氢速率快、吸氢量高, 薄 Pd 膜试样的吸氢动力学更优异。

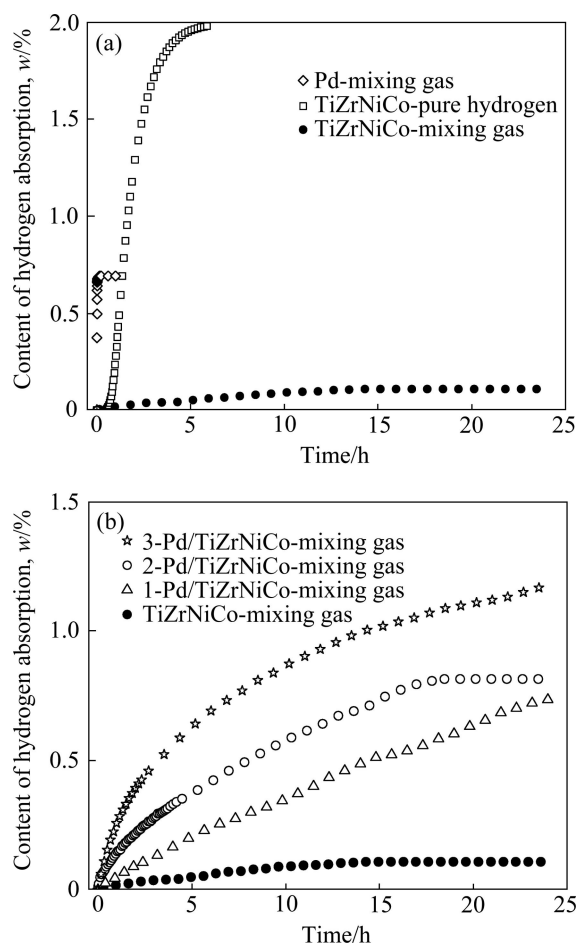


图 4 各试样在不同气体环境中的吸氢动力学曲线

Fig. 4 Dynamic curves of hydrogen absorption for samples under different gas atmosphere

图 5 所示为 3-Pd/TiZrNiCo 试样第 1、2、9、10 次吸氢动力学曲线, 第 2 次吸氢动力学性能急剧衰退。3-Pd/TiZrNiCo 首次吸氢量高, 基体晶格畸变大, 导致膜层破裂严重, 基体被毒化, 吸氢动力学剧烈衰退。

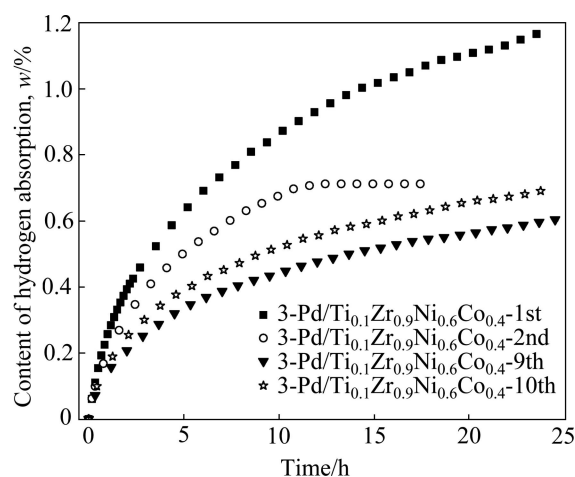


图 5 3-Pd/TiZrNiCo 在混合气体中的循环吸氢动力学曲线

Fig. 5 Cyclic dynamic curves of hydrogen absorption for 3-Pd/TiZrNiCo under mixing gas

Pd/TiZrNiCo 试样吸氢前粒径为 0.15~0.38 mm (Pd 膜厚度可忽略), 图 6 所示为 Pd/TiZrNiCo 试样吸氢后的颗粒形貌。图 6(a) 所示为 1-Pd/TiZrNiCo 试样吸氢 1 次后, 有少量粒径低于 0.15 mm 的小颗粒出现, 表明吸氢 1 次导致试样部分粉化。图 6(b)、(c) 和 (d) 所示分别为 1-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo 及 3-Pd/TiZrNiCo 试样吸放氢 10 次后的颗粒形貌, 均出现较多粒径低于 0.15 mm 的小颗粒, Pd/TiZrNiCo 粉化较为明显, 但并未完全粉化。

Pd/TiZrNiCo 试样在混合气体中进行 10 次 (24 h 每次) 吸氢动力学测试, 吸氢量统计在表 1。表 1 中各 Pd/TiZrNiCo 试样前 3 次吸氢循环中, 吸氢量逐渐衰退; 随后的吸氢循环中, 试样吸氢量随着吸氢次数呈现波动性的上升回落, 这是由试样反复吸放氢同时引发两种相反效果所导致: 1) 表面 Pd 膜逐渐破裂, 甚至脱落, 使得基体暴露在杂质气体中而被毒化, 试样吸氢动力学性能下降; 2) 基体颗粒发生晶格畸变产生裂纹, 露出新鲜高活性表面, 试样吸氢动力学提升。各 Pd/TiZrNiCo 试样的前 3 次吸氢过程合金粉化程度较低, Pd 膜破裂导致动力学衰退效果强于粉化引起动力学加速效果, 吸氢动力学衰退。随着吸放氢次数的增加, 合金粉化加快, 粉化引起动力学加速效果能一定程度抵消 Pd 膜破裂导致动力学衰退效果, 吸氢动力学具有波动性。

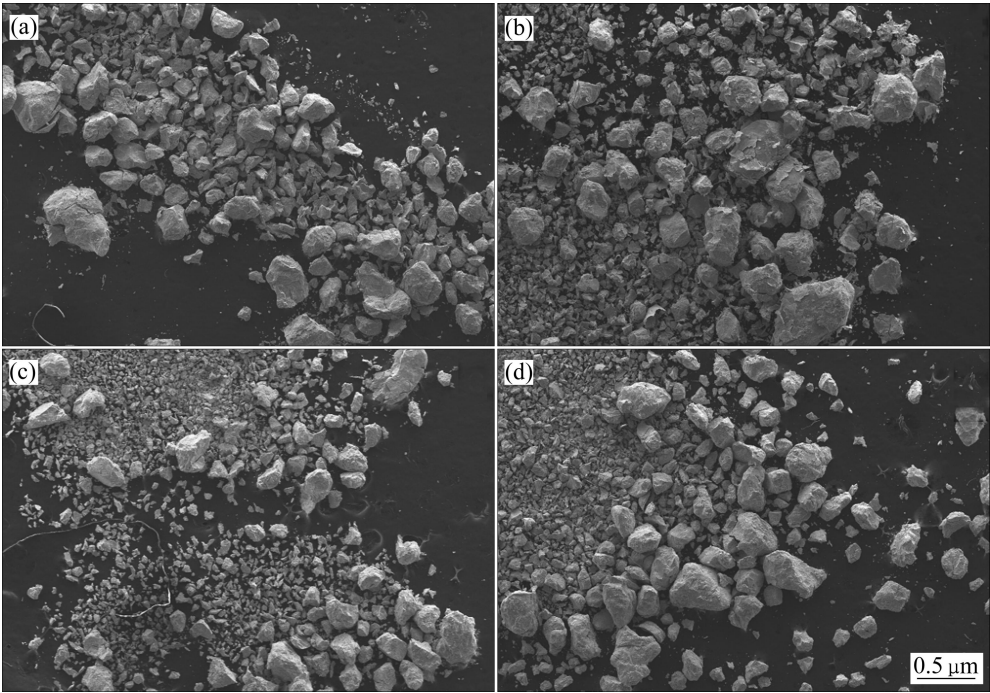


图 6 Pd/TiZrNiCo 吸放氢后的合金颗粒形貌

Fig. 6 Morphologies of Pd/TiZrNiCo alloy particles after hydrogen absorption-desorption(Ap-Dp): (a) 1-Pd/TiZrNiCo hydrogen absorption-desorption for 1 time; (b) 1-Pd/TiZrNiCo hydrogen absorption-desorption for 10 times; (c) 2-Pd/TiZrNiCo hydrogen absorption-desorption for 10 times; (d) 3-Pd/TiZrNiCo hydrogen absorption-desorption for 10 times

表 1 1-Pd/TiZrNiCo、2-Pd/TiZrNiCo 及 3-Pd/TiZrNiCo 在混合气体中的循环吸氢量

Table 1 Cyclic hydrogen absorption of Pd/TiZrNiCo under mixing gas

Cycle	Cyclic hydrogen absorption, w/%		
	1-Pd/TiZrNiCo absorption	2-Pd/TiZrNiCo absorption	3-Pd/TiZrNiCo absorption
1st	0.730	0.814	1.176
2nd	0.763	0.732	0.767
3rd	0.604	0.611	0.722
4th	0.645	0.723	0.668
5th	0.810	0.859	0.710
6th	0.730	0.810	0.692
7th	0.841	0.622	0.613
8th	0.636	0.725	0.634
9th	0.757	0.591	0.629
10th	0.767	0.840	0.729
Sum	7.238	7.327	7.340

2.3 TiZrNiCo、Pd 及 Pd/TiZrNiCo 的动力学性能

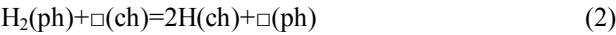
为进一步明确 Pd/TiZrNiCo 试样在混合气体中的吸氢及毒化机理, 因而对其动力学曲线进行分析。

合金吸氢过程一般经历如下 5 个过程^[16-17]。

1) 物理吸附。氢分子与合金表面的物理吸附活性位点作用, 生成物理吸附态氢分子:



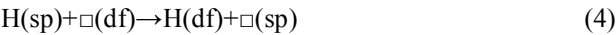
2) 化学吸附。物理吸附态氢分子与化学吸附活性位点作用有, 裂解成化学吸附态氢原子并释放出物理吸附活性位点:



3) 表面渗透。通过与表面渗透空位结合的方式, 表面化学吸附态氢原子渗透至扩散层:



4) 扩散。通过与扩散空位结合的方式来实现:



5) 氢化物形成。氢原子与活性金属形成金属氢化物:



式(1)~(5)中: $\text{H}_2(\text{gas})$ 为气态氢分子, $\text{H}_2(\text{ph})$ 为物理吸附态氢分子, $\text{H}(\text{ch})$ 为化学吸附态氢原子, $\text{H}(\text{sp})$ 为渗透氢原子, $\text{H}(\text{df})$ 为扩散氢原子, $\square(\text{ph})$ 为物理吸附空位, $\square(\text{ch})$ 为化学吸附空位, $\square(\text{sp})$ 为渗透空位, $\square(\text{df})$ 为扩散空位, M 为金属原子, MH 为金属氢化物。

吸氢合金一般具有较高的吸氢活性, 吸纯氢过程中物理吸附及化学吸附过程速度较快, 其控速步骤一般为表面渗透、扩散或氢化物形成过程。

表面渗透过程为控速步骤时, 因而, 吸氢速率(v)为

$$v = \bar{k}_{sp} c_{H(ch)} - \bar{k}_{sp} (1 - c_{H(ch)}) \quad (6)$$

式中: $\bar{k}_{sp}$ 和 $\bar{k}_{sp}$ 表示正反反应速率系数; $c_{H(ch)}$ 表示化学吸附态 H 原子浓度。物理吸附及化学吸附过程完全进行,

$$c_{H(ch)} = 2c_{H^2(ph)} = 2k\sqrt{p}^{[17]} \quad (7)$$

$$\bar{k}_{sp} \gg \bar{k}_{sp} \quad (8)$$

则

$$v = (\bar{k}_{sp} + \bar{k}_{sp}) \times 2k\sqrt{p} \quad (9)$$

式中: p 为氢气压力; k 为反应速率系数。

为便于动力学拟合, 将 $v = dw/dt$ 及 $w = \frac{2.016}{m} \cdot \frac{(p_0 - p)V}{RT}$ 代入式(7), 简化后得

$$w = a + bt + ct^2 \quad (10)$$

式中: w 为合金吸氢量; m 为合金质量; p_0 为起始氢压; p 为 t 时刻的氢压; V 为定容体积; a 、 b 、 c 均为简化后的参数; t 为时间。

H 原子经表面渗透过程, 大量累积在合金亚表层, 若来不及扩散到合金内部, 吸氢控速步骤为扩散控制。三维扩散模型, 吸氢动力学方程为^[18-19]

$$w = w_0 + (w_e - w_0) \times [1 - (1 - a - b\sqrt{t})^3] \quad (11)$$

式中: w_0 为起始吸氢量; w_e 为平衡状态下吸氢量。

H 原子通过扩散, 进入到合金并与合金形成氢化物, 若氢化物形成过程较慢, 吸氢控速步骤为氢化物形成控制。吸氢动力学方程为^[17]

$$dp/dt = -a(1/\sqrt{p_e} - 1/\sqrt{p})(1 - b(p_0 - p)/c)^{2/3} \quad (12)$$

吸氢动力学方程(12)只有数值解, 式(12)中 p_e 为平衡状态下的氢压。

混合气体中存在能够毒化吸氢合金的杂质气体 O_2 和 N_2 , 导致吸氢动力学速率急剧下降。 O 原子和 N 原子半径大, 扩散系数小, O_2 和 N_2 主要影响合金的物理及化学吸附吸氢过程, 吸氢控速步骤为化学吸附过程: N_2 活性低, 室温下不进行化学吸附过程, 因而

消耗并占据合金表面的 $\square(ph)$ 活性位点; O 原子大, 室温下对吸氢的表面渗透过程几乎无影响, 主要占据合金表面的 $\square(ch)$ 活性位点。

杂质气体存在是, 合金吸氢以化学吸附为控速步骤时, 吸氢动力学方程为

$$dp/dt = -A_s k(p - p_{pl}) \quad (13)$$

混合气体中的杂质气体 O_2 和 N_2 导致合金颗粒的有效表面积 A_s 随时间剧烈变化; 定容法测试过程中, $p - p_{pl}$ 维持在一个较小的变化范围内。将 $dp/dt = -dw/dt$ 及 $w = \frac{2.016}{m} \cdot \frac{(p_0 - p)V}{RT}$ 代入式(13), 动力学方程简化为

$$\frac{dw}{dt} = \frac{A_0}{\alpha(\beta t + \gamma)^\delta} = \frac{a}{(t + b)^c} \quad (14)$$

式中: A_0 为合金初始有效表面积; α 表征氮气的毒化程度, 正比于 p , 近似为常数; $(\beta t + \gamma)^\delta$ 表征合金的氧化程度。合金在混合气体下吸氢前, 具有的有效表面积为 a/b^c , 定义为活性因子, 表征材料被毒化前所具有的活性。

2.3.1 TiZrNiCo 及 Pd 的动力学性能

TiZrNiCo 经高温抽真空后, 测得其第一次吸纯氢动力学曲线如图 7(a)所示。TiZrNiCo 吸氢前一阶段由表面渗透控速, 采用式(8)进行拟合; 吸氢后一阶段, 经表面渗透过程而大量累积在合金亚表层的氢原子, 来不及扩散到合金内部, 动力学受扩散控速, 采用式(9)进行拟合。

第一次吸氢达饱和的 TiZrNiCo 经高温抽真空脱氢后, 进行第二次吸纯氢动力学测试, 其结果如图 7(b)所示。TiZrNiCo 经一次吸放纯氢后, 合金粉化, 有较多的新鲜活性表面, 且内部具有较多的空位, 氢化物形成过程为其控速步骤, 采用式(10)进行拟合; 吸氢速率快, 开始吸氢的时间无法准确判定, 故而动力学拟合从吸氢量大于 0 的第一个数据点开始。Pd 的抗毒化性能好, 图 7(b)中 Pd 在混合气体中吸氢动力学曲线也采用式(10)进行拟合。

为明确混合气体中的 N_2 和 O_2 对 TiZrNiCo 活性表面的毒化作用, 随即测得完全活化后的 TiZrNiCo 在混合气体中的吸氢动力学曲线如图 8 所示, 材料的吸氢量降低到 0.58%(质量分数), 材料活性表面被毒化; 采用式(12)积分后的方程, 对动力学曲线进行拟合, 其结果如图 8 所示($\omega = at^b$ 为式(8)积分后的形式)。

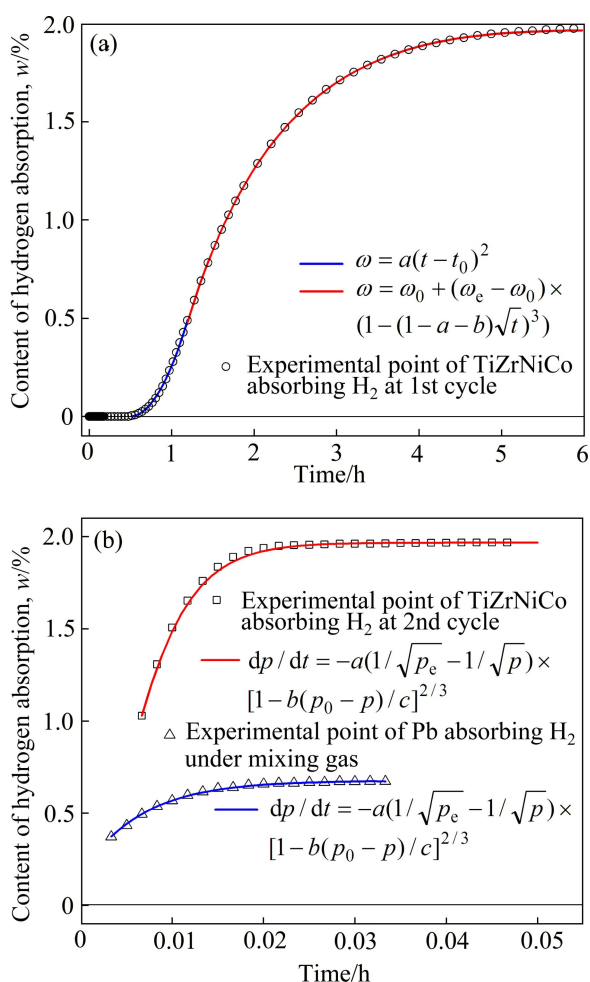


图7 TiZrNiCo 及 Pd 的吸氢动力学

Fig. 7 Hydrogen absorption kinetics of TiZrNiCo and Pb: (a) 1st cycle of TiZrNiCo under pure hydrogen; (b) 2nd cycle of TiZrNiCo under pure hydrogen, Pd under mixing gas

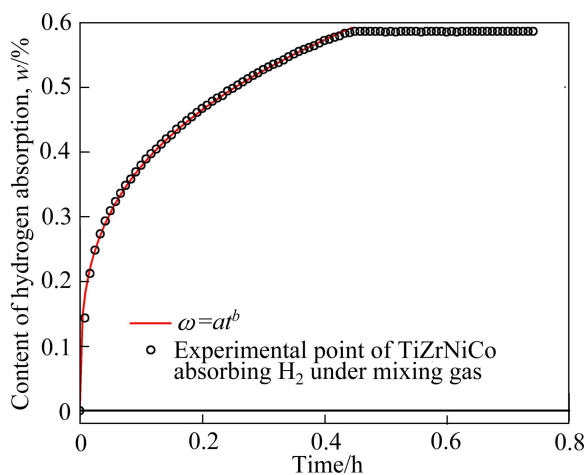


图8 活性 TiZrNiCo 混合气体中的吸氢动力学

Fig. 8 Hydrogen absorption kinetics of activated TiZrNiCo under mixing gas

2.3.2 Pd/TiZrNiCo 动力学性能

Pd/TiZrNiCo 试样表面包覆 Pd 膜, 表面活性较高, 于混合气体中的吸氢动力学曲线可采用式(12)积分后的方程进行拟合, 其结果如图 9(a)所示($\omega = at^b$ 及 $\omega = a\ln(b+t)$ 为式(3)积分后的形式)。

3-Pd/TiZrNiCo 的循环动力学数据完整, 因而对其循环吸氢动力学曲线进行拟合, 动力学曲线及拟合结果如图 9(b)。由图 9(b)可见, 拟合曲线和实验数据符合较好。

图 10 中 10 h 和 24 h 时实验吸氢量和拟合吸氢量对比, 除第 7 次实验值和拟合值相差较大, 其余重合较好; 10 h 时, 实验吸氢量与拟合吸氢量变化曲线几乎重合; 24 h 时, 实验吸氢量与拟合吸氢量变化趋势相近。

3-Pd/TiZrNiCo 吸氢动力学曲线拟合后获得活性因子, 其随吸氢次数的变化趋势如图 10 所示。由图

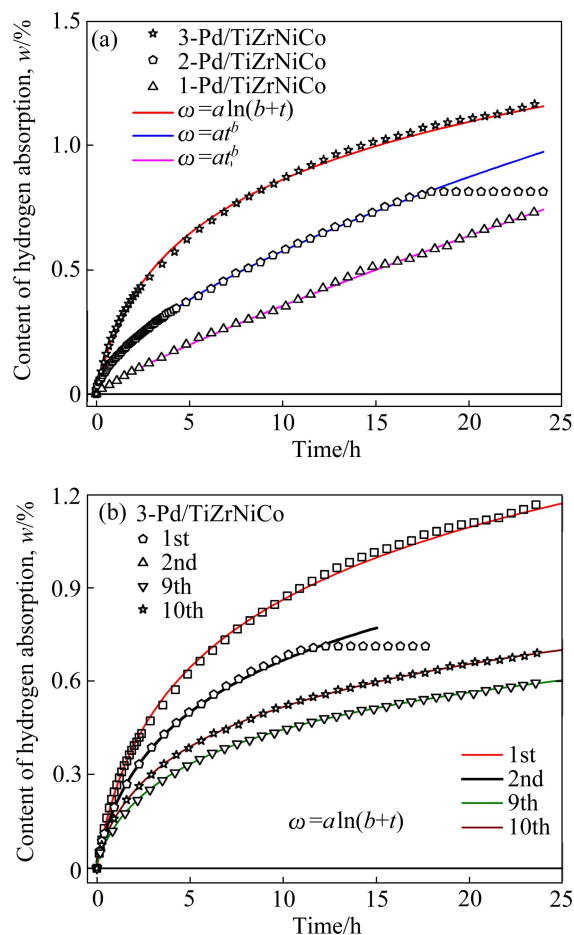


图9 Pd/TiZrNiCo 在混合气体中的吸氢动力学曲线

Fig. 9 Hydrogen absorption kinetics of Pd/TiZrNiCo under mixing gas: (a) 1st cycle of Pd/TiZrNiCo; (b) Cyclic absorption kinetics of 3-Pd/TiZrNiCo

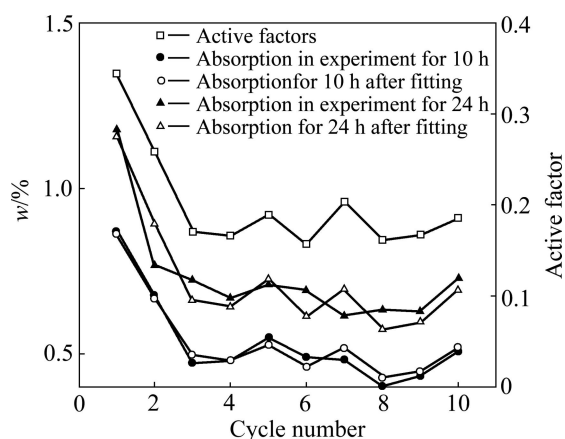


图 10 3-Pd/TiZrNiCo 吸氢量及活性因子变化趋势

Fig. 10 Variation trend of hydrogen absorption and activate factors for 3-Pd/TiZrNiCo

10 可见, 3-Pd/TiZrNiCo 第一次吸氢前的活性最高, 由于此时的材料表面 Pd 膜完整; 随后活性因子随吸氢次数而波动性下降上升, 主要是由于材料吸放氢后 Pd 膜破裂导致基体被毒化及基体粉化产生新鲜活性表面两种效果共同影响合金的有效表面积, 因而, 活性因子出现波动性的下降上升。

3 结论

1) 合金颗粒表面包覆致密的薄 Pd 膜, 能提高 TiZrNiCo 在含杂质气体下的吸氢动力学性能。Pd 膜越薄, H 渗透速率越快, Pd 包覆 TiZrNiCo 合金在杂质气体下的吸氢速率越快、吸氢量越大。

2) Pd/TiZrNiCo 试样吸放氢后易粉化。试样粉化引发两方面影响: 表面 Pd 膜破裂, 基体被毒化, 吸氢速率减缓; 新鲜的高活性表面出现, 吸氢量上升。Pd 膜破裂导致吸氢速率减缓与基体粉化引发吸氢量上升的共同作用, Pd 包覆 TiZrNiCo 合金的吸氢量随吸氢循环次数的增加而出现波动性的上升回落。

3) 根据合金吸氢过程得出了相应的吸氢动力学模型, 并对合金吸纯氢动力学曲线进行拟合, 符合程度较好。混合气体中的 O_2 和 N_2 主要影响合金的有效吸氢表面积, 根据这一毒化机理, 提出了合金在混合气体中的吸氢动力学模型, 并对 Pd/TiZrNiCo 于混合气体中的吸氢动力学曲线进行了拟合, 符合程度较好。

REFERENCES

[1] TAN Gong-li, LIU Xiao-peng, JIANG Li-jun, WANG Shu-mao,

LI Zhi-nian, LI Hua-ling. Dehydrogenation characteristic of $Zr_{1-x}M_xCo$ ($M=Hf, Sc$) alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S1): s949-s953.

[2] 罗敬军, 王树茂, 刘晶, 潘昌盛, 刘晓鹏, 蒋利军. Ti 部分替代 Zr 对 $ZrNi_{0.6}Co_{0.4}$ 合金储氢特性的影响[J]. 稀有金属, 2013, 37(4): 521-525.

LUO Jing-jun, WANG Shu-mao, LIU Jing, PAN Chang-sheng, LIU Xiao-peng, JIANG Li-jun. Influence of Ti substitution for Zr on hydrogen storage property of $ZrNi_{0.6}Co_{0.4}$ alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(4): 521-525.

[3] HEIKE G, HANNES K N, MICHAEL B. Surface analytical investigation of the tritium getter ZrCo after exposure to various gases[J]. Microchimica Acta, 1992, 107(3/6): 207-217.

[4] ASHIDA K, WATANABE K, IKENO S. Surface modification of Zr-based alloys applicable for tritium processing[J]. Fusion Engineering and Design, 1998, 39: 1049-1054.

[5] 曾高峰, 史蕾, 徐恒泳. 用化学镀法制备 Pd/Ag 膜时膜厚和组成的控制[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1227-1232.

ZENG Gao-fen, SHI Lei, XU Heng-yong. Control of thickness and composition of Pd/Ag membrane during layer-by-layer electroless plating[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(12): 1227-1232.

[6] 武治锋, 贺跃辉, 江垚. Pd/多孔 TiAl 合金基复合透氢膜的制备与性能[J]. 材料研究学报, 2008, 22(5): 454-460.

WU Zhi-fen, HE Yue-hui, JIANG Yao. Fabrication and characterization of Pd/porous TiAl alloy composite membrane for hydrogen separation[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2008, 22(5): 454-460.

[7] 郭秀梅, 王树茂, 刘晓鹏. ZrCo 合金表面化学镀 Pd 膜工艺研究[J]. 金属功能材料, 2011, 18(6): 27-30.

GUO Xiu-mei, WANG Shu-mao, LIU Xiao-peng. Study on Pd and Pd-Ag membranes over surface of ZrCo alloy prepared by electroless plating method[J]. Metallic Functional Materials, 2011, 18(6): 27-30.

[8] 桑革, 沈崇雨, 张义涛. 铜系合金表面镀 Pd 工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 29-33.

SANG Ge, SHEN Chong-yu, ZHANG Yi-tao. Research of the surface of the La-alloy plated Pd[J]. Surface Technology, 2006, 35(5): 29-33.

[9] 华峰, 朱云峰, 刘燕芳, 张伟, 李李泉. Ni 取代 Al 对 $SrAl_2$ 合金结构和储氢动力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1658-1662.

HUA Feng, ZHU Yun-feng, LIU Yan-fang, ZHANG Wei, LI Li-quan. Effect of Ni substitution for Al on crystal structure and hydrogenation kinetics of $SrAl_2$ alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1658-1662.

[10] 花磊, 杨福胜, 孟翔宇. 金属氢化物氢化/脱氢反应动力学模型研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 413-418.

- HUA Lei, YANG Fu-sheng, MENG Xiang-yu. Progress in kinetic models for hydrogenation/dehydrogenation of metal hydrides[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(3): 413–418.
- [11] ASHIDA K, HATANO Y, NISHIDA W. Recovery of hydrogen isotopes by Pd-coated ZrNi from inert gas atmosphere containing impurities[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2001, 38(11): 952–958.
- [12] SANDROCK G D, GOODELL P D. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations[J]. Journal of the Less Common Metals, 1984, 104(1): 159–173.
- [13] GRASHOFF G J, PILKINGTON C E, CORTI C W. The purification of hydrogen[J]. Platinum Metals Review, 1983, 27(4): 157–169.
- [14] SHU J, GRANDJEAN B P A, NESTE A V. Catalytic palladium-based membrane reactors: A review[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991, 69(5): 1036–1060.
- [15] 黄彦, 李雪, 范益群. 透氢钯复合膜的原理、制备及表征[J]. 化学进展, 2006, 18(2): 230–238.
- HUANG Yan, LI Xue, FAN Yi-qun. Palladium-based composite membranes: Principle, preparation and characterization[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(2): 230–238.
- [16] JOSEPH B, MOSHE H M. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253/254: 529–541.
- [17] MARTIN M, GOMMEL C, BORKHART C. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 238(1/2): 193–201.
- [18] CHOU K C, LI Q, LIN Q. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(3): 301–309.
- [19] CHOU K C, XU K. A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics[J]. Intermetallics, 2007, 15(5/6): 767–777.

(编辑 李艳红)