

Ti 元素改性 ZrCo 合金在 CO 杂质气氛中吸氢行为及影响机制

张光辉, 唐涛, 桑革, 熊义富, 寇化秦, 吴文清, 蔚勇军

(中国工程物理研究院, 四川 江油 621907)

摘要:采用 EDS 和 XRD 表征了 Ti 改性 ZrCo 合金的相结构及表面元素分布, 采用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)以及程控升温热解脱附(TPD)方法研究少量 CO (1.05% CO+98.95% H₂ 气氛, 体积分数,) 对 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金氢化行为的影响及作用机制。结果表明: 在纯氢环境下 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金饱和吸氢时间分别少于 2 和 4 min, 饱和吸氢容量分别为 1.8% 和 1.9% (质量分数)。而在含 1.05%CO 的氢中 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金在 2500 min 内均未能达到吸氢饱和, 吸氢容量分别下降到 0.91% 和 0.48%, Ti 改性导致 ZrCo 合金在 CO 杂质气氛中的吸氢动力学性能下降。实验表明, 通过 773 K、0.5 h 热抽空处理可恢复至毒化前吸氢性能。

关键词: ZrCo 合金; 杂质气体毒化; Ti 元素改性; 机制

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3366-08

国际热核聚变实验堆 (ITER) 及中国核聚变工程实验堆 (CFETR) 中均涉及到大规模的氘燃料的快速贮存与供给以及回收等问题^[1]。金属间化合物 ZrCo 具有优良的低压氢同位素捕捉能力, 吸放氢 (氘) 动力性能、以及相对温和的释氢条件被视为极有希望替代铀作为 ITER 项目等重要涉氘工程中氘的操作、运输和储存材料^[2,3]。然而其固有属性阻碍 ZrCo 合金在 ITER 等重要涉氘系统中进一步的应用: (1) 高温氢压下 (≥ 400 °C) 或吸放氢循环过程中氢致歧化效应造成储氢容量的大幅衰减^[4]; (2) 在 ITER 项目等磁约束聚变堆系统中, 由于高温等离子体对聚变堆结构材料的烧蚀作用, 氘燃料循环系统以及回收系统的氘气中会不可避免含有 He、N₂、O₂、Q₂、CQ₄、NQ₃、CO 及 CO₂ (Q=H, D, T) 等杂质气体^[5], 而杂质气体相比于氢同位素气体更易与 ZrCo 合金发生反应, 形成致密钝化层, 阻碍氢同位素与 ZrCo 合金的反应, 导致吸氢速率及吸氢容量的大幅下降。R. D. Penzhon^[6]和 H. Glasbrenner^[5]等研究 CO、CO₂、H₂O、CH₄、C₂H₄、N₂、O₂ 等杂质气氛对 ZrCo 合金的吸氢性能及采用 XPS 技术研究杂质气体对 ZrCo 合金的表面状态的影响。J. Prigent 等^[7]比较了 CO 作为杂质气体对 ZrCo、Zr-Ti-V、Zr₂Fe 等 Zr 系贮氢合金的吸氢动力学的影响。L. Hualing^[8] 等比较了微量元素合金化改性、氟化-化学

镀对 ZrCo 抗杂质气体毒化的影响, 在 3.5%CO+1%CH₄+0.2%CO₂+0.2%O₂+H₂ (体积分数) 杂质气氛中, 依据吸氢速率快慢排序为: ZrCoMm_{0.04} 氟化-化学镀 > ZrCoMm_{0.04} > ZrCo。郭秀梅等^[9]采用化学镀的方法制备 Pd 及 Pd-Ag 膜包覆的 ZrCo 合金, 对 ZrCo 合金的抗杂质气体毒化性能具有一定改善作用。

近期, 基于元素调控改善 ZrCo 合金氢致歧化效应获得显著的研究进展, 研究证实 Ti 元素改性的 ZrCo 合金可大幅提升其抗氢致歧化性能, 降低释氢温度以及提升循环使用寿命^[10-13]。然而, 目前 Ti 元素替代对 ZrCo 合金在含杂质气氛下的吸氢性能考核尚未见报道, 以及 Ti 元素替代对 ZrCo 合金与杂质气体的相互影响机制尚未有明晰的解释。因此, 本研究针对在氘操作领域极具应用潜力的 Ti 元素改性的 ZrCo 合金, 开展研究以 CO 为代表的杂质气体对 Ti 元素改性的 ZrCo 合金吸氢行为的影响及其作用机制。

1 实验

ZrCo、Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金(摩尔比) 采用真空电弧熔炼制备。高纯金属($\geq 99.5\%$) Zr、Co、Ti 按照化学计量比放置在反应釜中, 为保证样品成分均匀反复熔炼 4 次以上, 所熔炼铸锭均在 1173 K 下真空退火处理 900 min。实验所用高纯 H₂($\geq 99.99\%$)和 H₂-CO 混合气体

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21601165); 国家自然科学基金面上项目 (21573200)

作者简介: 张光辉, 男, 1984 年生, 博士, 助理研究员, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907, 电话: 0816-3626481, E-mail: ghzhangwin@163.com

由西南研究与设计化学工业研究所提供。

熔炼得到的合金样品通过线切割制成尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 金属薄片, 分别采用无水乙醇和乙醚清洗, 充分晾干并称重后放入化学床反应器中, 经过以下工艺活化处理后以用于后续储氢性能测试: (1) 保持反应釜 773 K, 抽空至 10^{-3} Pa 保持 1 h; (2) 在室温条件下, 100 kPa 氢压下吸氢至平衡状态。

样品室温吸氢动力学性能测试、CO 毒化吸氢动力学性能测试 ($1.05\% \text{ CO} + 98.95\% \text{ H}_2$, 体积分数, 记为含 CO 氢) 吸氢动力学实验以及热循环再生测试均在自制的全金属高真空系统上完成。该系统由真空系统 (1 台干式机械泵与 1 台分子泵)、加热系统 (精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$)、压力测试系统 (真空规: $10^{-3} \sim 100\text{ kPa}$, 压力传感器 4 台: $10^{-1} \sim 133\text{ Pa}$ 、 $0 \sim 1.33\text{ kPa}$ 、 $0 \sim 13.3\text{ kPa}$ 和 $0 \sim 133\text{ kPa}$) 组成, 该系统的极限真空度可达 10^{-5} Pa 。

将上述 ZrCo 及 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ 合金切割样品依据上述活化工艺充分活化后, 系统抽空至 10^{-1} Pa , 在储气罐中充入一定压力的含 CO 氢 (为便于比较, 初始压力均设为 10 Pa)。保温在指定温度 (室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$), 打开化学床阀门吸气, 记录系统压力与时间, 可以获得含 CO 氢毒化过程的吸氢动力学性能曲线。作为对比实验, 样品充分活化后在相同温度及氢压条件下开展高纯氢 ($\geq 99.999\%$) 吸氢动力学测试。

为考察 CO 毒化对合金样品的持续影响以及热循环再生条件的影响因素, 将以上步骤得到的 CO 毒化吸氢后的合金样品分别加热至 653 及 773 K 并保持系统压力低于 10^{-3} Pa , 抽空 0.5 h。待冷却至室温后在储气罐中充入高纯氢气, 打开化学床阀门, 记录系统压

力与时间, 可以获得 CO 毒化后再吸氢动力学曲线。

样品的 XRD 图谱通过 X'Pert-PRO X 射线衍射仪表征获得, 采用 Cu K α 源, 以连续方式采样, 步长 0.04° , 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。利用场发射扫描电子显微镜 (Sirion200) 配备的 System Six 能谱 (EDS) 仪研究样品的表面元素分布情况。程控热解脱附 (TDS) 实验在自行设计的金属高真空系统中进行, 配备四级质谱 (型号 PfeifferQMG422)。样品置于分析室样品台上, 用三级泵预抽真空至 $5.0 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 以下, 按指定升温速率 (10 K/min) 对样品加热至 900 K, 获得 CO 在额定抽空速率下的热解吸谱图。实验误差主要源于背景信号的波动。采用飞行时间二次离子质谱仪 (TOF-SIMS, 型号 PHI nanoTOF II) 研究样品表面元素深度分布状态。通过一次离子束激发样品表面, 打出极其微量的二次离子, 根据二次离子因不同的质量而飞行到探测器的时间不同来测定离子质量。分析条件: 主要离子 Bi^{3+} , 电压 30 kV, 离子电流为 10 nA (DC); 质量数范围 $0 \sim 500\text{ u}$ 。溅射条件: 溅射离子 Cs^+ , 电压 2 kV, 离子电流 100 nA; 溅射时间 15 s/cycle。

2 结果与讨论

采用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 仪测试 ZrCo、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ 合金的退火态样品截面元素分布状况。图 1 为退火态的 ZrCo、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ 的 EDS 元素面扫描分布图, ZrCo 合金存在较为明显的 Co 元素偏聚行为, $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ 合金元素分布均匀, 说明 Ti 元素存在效抑制了 Co 元素偏析。由表 1 数据可知, 退火态的 ZrCo、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ 的截面区域的合金成分与设计成分较为接近, Zr 元素的含量略低于设计配比。

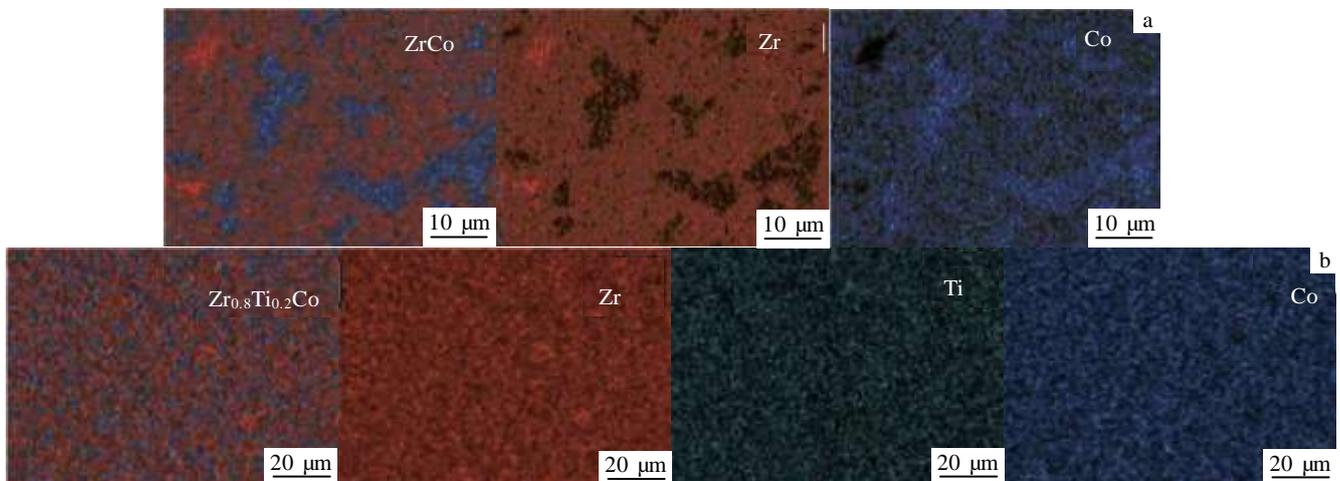


图 1 ZrCo 合金和 $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ 合金的截面及 EDS 元素面分布

Fig.1 Cross-section and EDS element map distributions of ZrCo (a) and $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}$ (b)

表 1 图 1 中 ZrCo、Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金的 EDS 元素面分布结果
Table 1 Data of EDS element map distribution of ZrCo and Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co alloys in Fig.1

Sample	Element	ω/%	at%
ZrCo	Zr	59.91	47.13
	Co	40.09	52.87
Zr _{0.8} Ti _{0.2} Co	Zr	42.17	30.89
	Ti	13.43	18.75
	Co	44.41	50.36

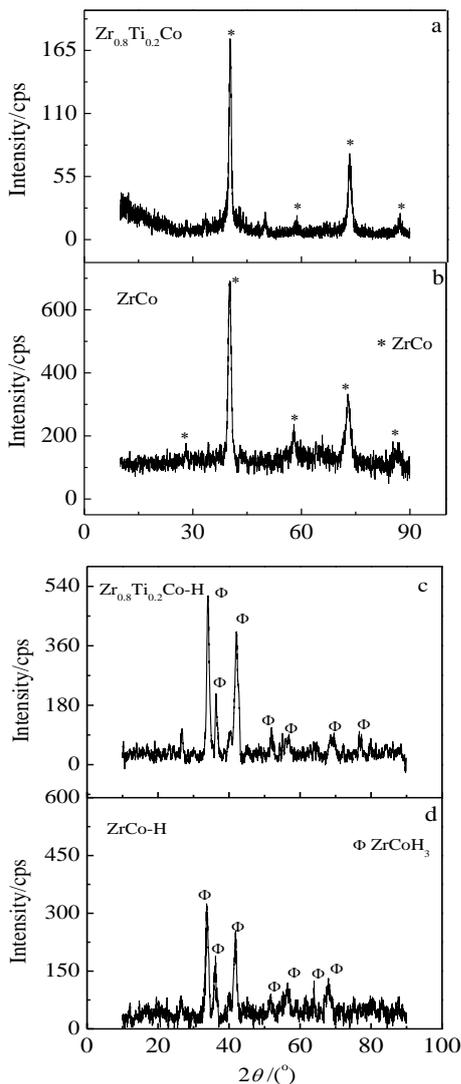


图 2 ZrCo、Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金及其氢化物的 XRD 图谱
Fig 2 XRD patterns of Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co (a), ZrCo (b), Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co-H (c), and ZrCo-H (d)

图 2 分别为 ZrCo、Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金以及氢化物的 XRD 图谱。由图 2 可见，XRD 图谱说明所制备合金

主相为 ZrCo 相，其氢化物主相均为 ZrCoH₃ 相。由文献[14,15]可知 ZrCo 和 TiCo 均为立方相 (Pm-3m, Cubic)，且 Ti 和 Zr 属于同族元素，Ti 掺杂 ZrCo 易形成均一固溶体。图 2a, 2b 显示 Ti 替代 Zr 导致其主衍射峰向左偏移，通过 Jade6.0 的精修功能计算得到其晶格常数，ZrCo 和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金及其氢化物的晶格常数与晶胞体积如表 2 所示，Ti 替代 Zr 有效减小 ZrCo 合金及其氢化物的晶格常数，这与文献[12]数据趋势基本一致。文献[12]认为其原因可能为 Ti 的原子半径略小于 Zr。本研究以前的报道^[10]中提出金属间化合物 TiCo(0.2995 nm)^[14]的晶格常数小于 ZrCo(0.3196 nm)^[15]晶格常数应该为 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金晶格常数缩减现象的主要影响因素。

图 3 分别为 ZrCo 和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金充分活化后在 300 K、高纯氢气氛 (初始氢压 0.1 MPa) 下吸氢动力学曲线。由 ZrCo 经活化处理后室温下 0.1 MPa 氢压下吸氢动力学曲线可见，在 106 s 内，吸氢容量可达 1.80%，基本达到吸氢平衡态，吸氢速率达 0.0169%/s。由 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 经活化处理后室温下 0.1 MPa 氢压下吸氢动力学曲线可见，209 s 内，吸氢容量可达 1.87%，吸氢速率达 0.008947%/s。可见，Ti 元素替代改性会一定程度降低 ZrCo 合金的室温吸氢速率，然而 Ti 的原子质量 (47.90) 小于 Zr 的原子质量 (91.22)，导致质量储氢密度有所提升。这与文献报道的结果基本符合^[12]。

图 4 分别为 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金充分活化后在 300 K、含 CO 氢杂质气体气氛 (初始压力 0.1 MPa) 中毒化吸氢动力学曲线。由图 4 可见，ZrCo 在含 CO 杂质气氛中吸氢动力学受到影响，在杂质气氛中 1000 min 内吸氢量为 0.635%，经 2500 min，吸氢量达到 0.914%，尚未达到平衡状态，吸氢速率为 3.656×10⁻⁴%/min。文献[7]中 ZrCo 合金在 5%CO+95%H₂ (体积分数) 气氛、压力为 0.1 MPa 下，85 h 内吸氢量为 0.49%，吸氢速率为 9.6×10⁻⁵%/min，与本工作的实验数据有一定可比性。文献中杂质气体浓度高于本实验，显而易见 CO 浓度增加会进一步降低 ZrCo 在杂质气氛中的吸氢速率。在含 CO 氢杂质气体气氛中，Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金的吸氢动力学性能大幅降低，经 2557 min 吸氢量仅为 0.48%，吸氢速率为 1.83×10⁻⁴%/min。说明 Ti 元素替代 Zr 会进一步加剧 ZrCo 在含 CO 杂质气氛中毒化程度，导致其毒化吸氢速率下降。

Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金在含 CO 杂质气氛下，根据吸氢速率的变化其吸氢行为可分为 3 个阶段：第 I 阶段，0~500 min 阶段吸氢量为 0.238%，吸氢速率为 4.74×

表 2 ZrCo、Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金及其氢化物的晶格常数及晶胞体积

Table 2 Lattice parameters and cell volume of ZrCo, Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co

Co alloys and their hydrides		
Sample	Lattice parameters of major phase/nm	Cell volume of major phase/nm ³
ZrCo	$a=0.3196$	0.032 645
Zr _{0.8} Ti _{0.2} Co	$a=0.3164$	0.031 674
ZrCoH ₃	$a=0.3516$	0.159 289
	$b=1.0413$	
	$c=0.4350$	
Zr _{0.8} Ti _{0.2} CoH ₃	$a=0.3518$	0.156 400
	$b=1.0376$	
	$c=0.4284$	

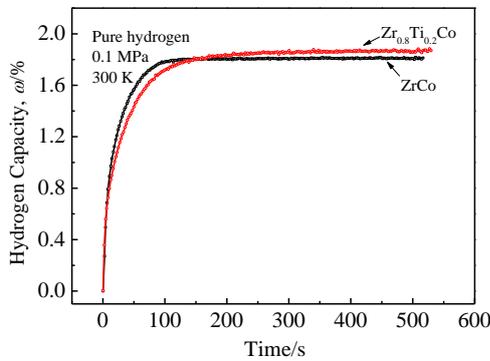


图 3 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金高纯氢气氛下吸氢动力学曲线

Fig.3 Kinetics of hydrogenation of ZrCo and Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co alloys under pure hydrogen (300 K, initial pressure 0.1 MPa)

10⁻⁴ %/min; 第 II 阶段, 500~2041 min 阶段吸氢量达到 0.451%, 仅增加 0.213%, 吸氢速率为 1.38 × 10⁻⁴ %/min; 第 3 阶段, 2041~2550 min 吸氢量达到 0.478%, 吸氢速率为 5.32 × 10⁻⁵ %/min。表明 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金粉末暴露在含 CO 杂质气氛中时间延长, 随着 CO 在合金表面吸附解离以及向晶格内扩散过程的进行, 形成的碳化物和氧化物钝化层有进一步增加的趋势, 导致其吸氢速率呈现逐步下降的趋势。

图 5 为 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金在含 CO 氢气氛下毒化吸氢 (0.1 MPa, 300 K), 2500 min 后 653 及 773 K 热抽空处理 0.5 h 后室温重吸氢动力学 (0.1 MPa, 300 K)。

由图 5a 可见, ZrCo 合金样经 653 K 热抽空处理样品需 800 s 可达到吸氢饱和, 而 773 K 热抽空处理样品的重吸氢动力学基本和未毒化样品一致, 在 95 s 内基本吸氢饱和。

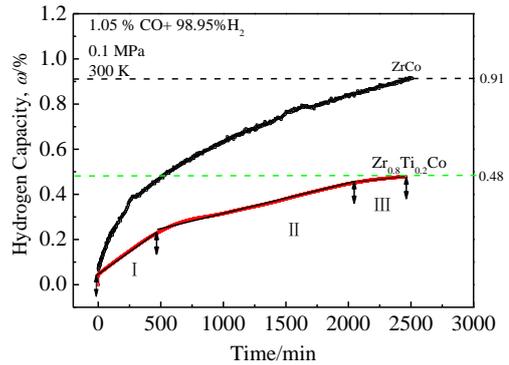


图 4 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金在 1.05% CO+98.95% H₂ 杂质气氛中吸氢动力学曲线

Fig 4 Kinetics of hydrogenation of ZrCo and Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co alloys under 1.05% CO+98.95% H₂ atmosphere (300 K, initial pressure 0.1 MPa)

由图 5b 可见, Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金样经 653 K 抽空处理样品需 1980 s 才达到吸氢饱和, 而 773 K 抽空处理样品的重吸氢动力学基本和未毒化样品一致, 在 110 s 内基本吸氢饱和。热抽空回复处理后的重吸氢实验表明 CO 毒化后 ZrCo 及 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金要完全恢复贮氢性能, 消除 CO 杂质气体的毒化影响, 其热抽空回复温度必须高于一定温度 (653 K)。这意味着 CO 在 ZrCo 及 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 表面结合状态较为稳定, 推测可能以碳化物以及氧化物的形式存在。

为研究 Ti 元素替代对 ZrCo 合金表面活性位点暴露在含 CO 杂质气氛中的影响以及 ZrCo 与 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金在含 CO 杂质气氛中毒化吸氢过程中, CO 以及 H₂ 在合金样品表面的竞争吸附、解离以及晶格内扩散过程。采用 TOF-SIMS、TDS 分析测试技术分别研究 C、H、O、Zr、Ti、Co 元素在合金样品表面的深度分布及对应的离子碎片, 以及 CO 在合金表面吸附解离后的结合状态。

合金样品铸锭通过线切割制成 Φ10 mm×3 mm 圆片后打磨抛光处理, 然后置于高真空反应器中, 加热至 500 °C 抽空至 0.1 Pa, 并保持该状态 2 h, 样品冷却至室温后反应器通过含 CO 氢混合气, 静置 1 h 后, 室温下抽真空至 1 Pa, 并在惰性气氛手套箱中封装处理以便于下一步分析测试。

图 6a、6b 分别为 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金样品在含 CO 氢气氛下毒化作用 1 h 后 TOF-SIMS 深度剖析 C、H、O 元素及对应离子碎片深度分布。

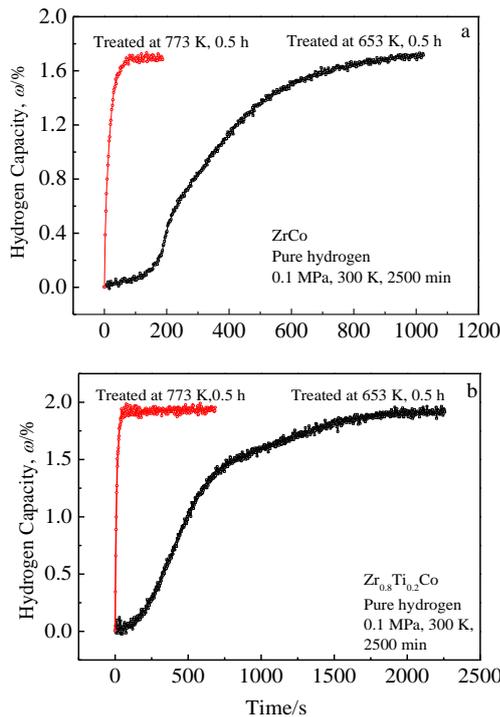


图 5 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金重吸氢动力学曲线

Fig.5 Kinetics of rehydrogenation of ZrCo (a) and Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co (b) alloys

图 7 分别为 ZrCo 合金和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金样品在含 CO 氢气氛下毒化作用 1 h 后 TOF-SIMS 深度剖析 Zr、Co、Ti 及对应离子碎片深度分布。

由图 6 测试结果可知，相同毒化吸氢条件下，Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金样品表层 0~100 nm 范围内存在 C、H、O 离子分布的浓度坪台，剖析深度 ≥100 nm 的亚表面中 C、H、O 元素随剖析深度加深浓度下降，在 200 nm 深度基本达到平衡状态。而 ZrCo 合金样品的表层 C、H、O 离子分布几乎不存在类似坪台，其浓度分布随剖析深度加深逐渐下降，在 100 nm 处基本达到浓度平衡。可见，Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 样品暴露在含 CO 杂质气氛中，其表面至 100 nm 深度亚表面会形成显著的 C、O 钝化层，这对于 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 表面的 H₂ 离解以及 H 原子向固相内扩散均为不利因素，这与实验中 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 在含 CO 杂质气氛中吸氢动力学下降幅度超过 ZrCo 合金的实验结果有密切关联，说明 Ti 元素替代可能会促进 CO 在 ZrCo 合金表面的吸附解离以及在晶格内的扩散过程。

由图 7 可知，ZrCo 合金毒化样品的金属态钴离子碎片浓度高于钴氧化物离子碎片浓度近 2 个数量级，且钴氧化物(Co_xO_y)离子碎片浓度在深度区域为

0~30 nm 的表面及亚表面中随剖析深度加深，其浓度大幅下降。相比而言，在 0~50 nm 的表面及亚表面，Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 毒化样品的钴氧化物(Co_xO_y)离子碎片的浓度仅略低于金属态钴离子碎片浓度，均为 10⁻³~10⁻² 数量级，并且该剖析深度区域内，钴氧化物(Co_xO_y)离子碎片的浓度有显著上升的趋势，同时伴随金属态 Co 浓度下降。

基于文献[6,16]可知，金属态 Co 是 ZrCo 合金中 H₂ 吸附离解的重要活性位点，氧化态 Co 的浓度上升显然不利于 ZrCo 合金表面氢的吸附解离过程。表明 Ti 元素替代有利于 CO 在 Co 元素活性位点的解离，并形成惰性的钴氧化物，极大阻碍 H₂ 在合金表面的吸附解离过程。文献[17]的理论计算结果指出 CO 离解形成的 C 原子在 Co (111) 和 (0001) 表面和第一间隙层中迁移能力较强，但是难以渗透第二间隙层以及更深的位置，同时，Co 表面发生渗碳后对 CO 等活性分子的离解能力减弱。然而在空位等缺陷的辅助下，C 原子从第一间隙层到第二间隙层迁移的能垒下降 (fcc-Co (111) 中第一间隙层到第二间隙层迁移能垒由 2.21 eV 降至 0.58 eV)，其渗透能力显著增强。对比研究中 ZrCo 合金中 CO 离解后 C 原子在表面深度分布可以推测，由 Ti 原子掺杂引入的缺陷同样会导致 C 原子的渗碳能力提高从而导致渗碳层的增厚。

为进一步研究 Ti 元素对 ZrCo 合金加剧毒化的作用机制，对在 H₂+CO-1.05% 气氛下毒化作用 1 h 后 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金样品深度剖析的特征区域进行了离子碎片存在形式的解析。图 8 为 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 样品在含 CO 氢气氛下毒化作用 1 h 后 TOF-SIMS 深度剖析 C、H、Co 元素分布及对应的 H 坪台区域和金属态 Co 峰所对应的剖析深度的离子碎片存在形式。由图 7a 可见，在 0~50 nm 剖析深度区域存在 H 碎片离子坪台区(记为 H-1#)，在 110 和 260 nm 剖析深度区域存在 Co 碎片离子峰(分别记为 Co-1# 和 Co-2#)，在 H-1# 区域如图 8b 所示，Zr 元素碎片离子以金属态 Zr、ZrO、ZrO₂、Zr₂O₂ 以及 Zr₂O₃ 形式存在，随剖析深度加深，在 110 nm 剖析深度也就是 Co-1# 区域 Zr 元素离子碎片存在形式基本保持一致，在 250 nm 剖析深度也就是 Co-2# 区域 Zr 元素离子碎片以金属态 Zr、ZrO、ZrO₂、Zr₂O₂ 以及 Zr₂O₃ 形式存在，同时出现 Zr₂O。表明随剖析深度增加，Zr 元素氧化程度降低。在 H-1# 区域并未发现金属态 Co 碎片离子峰，在剖析深度达到 100 nm 域，出现金属态 Co 碎片离子峰。表面存在的 CsK、CsNa₂O 杂相峰可能与合金样品在测试转移过程表面污染有一定关联。

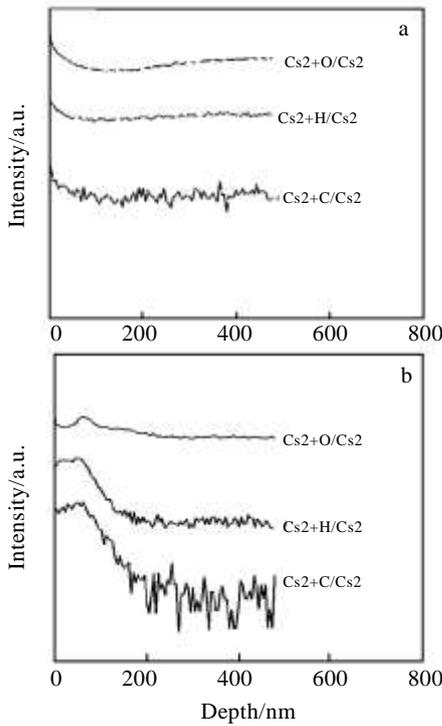


图 6 ZrCo 合金和 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ 合金样品在 1.05% CO+98.95% H_2 气氛下毒化作用 1 h 后表面 C、H、O 元素深度分布

Fig.6 Depth profile of C, H, O of ZrCo alloy (a) and $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ alloy (b) samples after poisoned under the condition of 1.05% CO+98.95% H_2 for 1 h

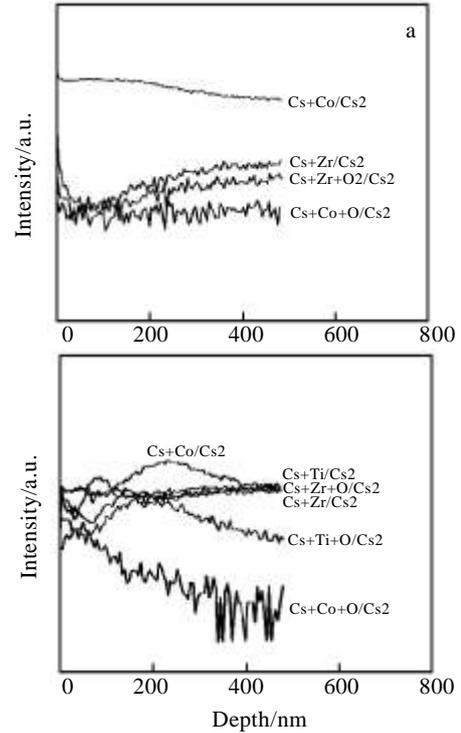


图 7 ZrCo 合金和 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ 合金样品在 1.05% CO+98.95% H_2 气氛下毒化作用 1 h 后表面 Zr、Co、Ti 元素深度分布

Fig.7 Depth profile of Zr, Co, Ti in ZrCo alloy (a) and $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ alloy (b) samples after poisoned under the condition of 1.05% CO+98.95% H_2 for 1 h

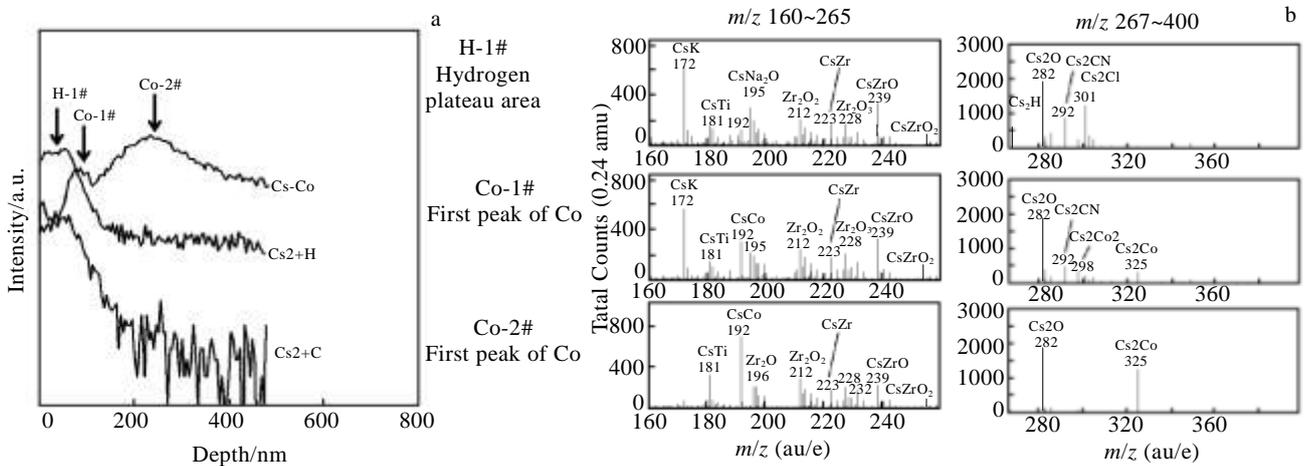


图 8 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ 样品在 1.05% CO+98.95% H_2 气氛下毒化作用 1 h 后 C、H、Co 元素深度分布及 H 坪台和 Co 峰对应区域的 TOF-SIMS 谱图

Fig.8 Depth profile of C, H, Co in $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ alloy under the condition of 1.05% CO+98.95% H_2 for 1 h (a) and ToF-SIMS spectra of fragment ions relative to the H-plateau and Co-peaks (b)

图 9 为 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ 合金在含 CO 氢气氛下毒化作用 2500 min 后样品的 CO 热解析图谱。由图可见, $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ 的毒化样品在 518、672、716 K 处出现较

强脱附峰, 最强峰出现在 672 K。

基于 Heike Glasbrenne 对于 CO 与 ZrCo 合金表面相互的研究报道^[5], CO 与 ZrCo 主要通过 Co 发生

反应, 催化分解 CO 为石墨及 CO₂, 并形成 Co 的碳化物, 同时伴随 ZrO_x 等氧化物的产生, 阻止 H₂ 在 ZrCo 合金的表面吸附的离解及向晶格内部的扩散过程。在热解脱附谱图中出现的 3 个脱附峰推测可能分别对应于表面吸附 CO 和 CO₂ 的解脱附, ZrO_x、HfO₂ 等氧化物以及 Co 的碳化物的分解转变以及表面石墨层的分解脱附过程。目前还缺乏相应的理论及实验数据解释热脱附峰对应的 Co 碳化物及氧化物状态。文献[18,19]指出, 低浓度 CO 在低温区域(低于 115 °C)的毒化机制为 CO 在合金表面形成 1~2 层分子层, 覆盖活性位点, 造成合金表面可离解 H₂ 的活性点位失去活性。

综合以上的性能测试及表面状态分析结果, 以及 TDS 热脱附峰数据可推测低浓度 CO 在低温区域对 ZrCo 系合金的毒化作用机制不仅包括文献[18,19]所述成因, 同时 CO 在合金表面吸附解离并且与 Zr、Co 元素形成钴氧化物、钴氧化物及钴碳化物等稳定结构, 之后 CO 分解形成的 C、O 元素会扩散进入晶格内部, 并在亚表面形成惰性钝化层, 在合金存在 Ti 元素掺杂的情况下, 会促进 CO 与表层及次表面晶格的 Co 元素的复合, 形成一定厚度的惰性钝化层, 严重阻碍了 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金表面 H₂ 的吸附离解及晶格内扩散过程, 然而 Ti 元素增强 CO 与 Co 元素复合以及浓度稳定的惰性钝化层形成的具体作用机制还需开展进一步的理论计算及实验表征结果解释。

基于本研究可知, Ti 元素改性 ZrCo 合金在可大幅改善其氢致致脆化效应, 然而对其抗杂质气体 (CO 为代表) 毒化的能力有所减弱, 为推动 Ti 元素改性 ZrCo 合金在涉氚工程领域的应用, 一方面可基于本研究结果, 改进再生热处理工艺, 以恢复被杂质气体

毒化的合金储氢性能; 另一方面可基于本研究提出的 CO 毒化机制, 借鉴文献[8, 9, 20-22]等改性处理技术, 提升 Zr-Ti-Co 体系合金的抗杂质气体毒化性能。

3 结 论

1) 高纯氢气氛下 ZrCo 吸氢容量为 1.80%, 吸氢速率达 0.0169 %/s。Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 吸氢容量为 1.87%, 吸氢速率达 0.0089 %/s。在 1.05% CO+98.95% H₂ 杂质气体气氛中, 2500 min 内 ZrCo 和 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 合金吸氢速率分别为 3.65×10⁻⁴ %/min 和 1.83×10⁻⁴ %/min。通过 773 K、0.5 h 热抽空处理可回复毒化合金的吸氢性能。其影响机制为 Ti 元素替代会促进 CO 离解形成的 C 原子向晶格内部的迁移扩散, 从而阻碍 H₂ 在合金表面的催化解离以及向晶格内部扩散过程, 导致 Ti 元素改性 ZrCo 合金在杂质气氛中吸氢动力学性能的下降。

2) 本研究首次考核了 Ti 元素改性 ZrCo 合金在 CO 杂质气氛中吸氢性能, 并提出了元素替代对 ZrCo 合金表面 CO 毒化作用的影响机制以及相应的恢复再生处理技术。

参考文献 References

[1] Holtkamp N. *Fusion Eng Des*[J], 2007, 82(5): 427
 [2] Cho S. *Fusion Technol*[J], 2011, 60(3): 1077
 [3] Devillers M, Sirch M, Bredendiek-Känper S *et al. Chem Mater*[J], 1990, 2(3): 255
 [4] Devillers M, Sirch M, Penzhorn R D. *Chem Mater*[J], 1992, 4(3): 631
 [5] Glasbrenner H, Klewe-Nebenius H, Bruns M *et al. Microchimica Acta*[J], 1992, 107(3-6): 207
 [6] Penzhorn R D, Devillers M, Sirch M. *J Nucl Mater*[J], 1991, 179: 863
 [7] Prigent J, Latroche M, Leoni E *et al. J Alloys Compd*[J], 2011, 509: S801
 [8] Li Hualing, Wang Shumao, Jiang Lijun *et al. Rare Metals*[J], 2008, 27(4): 367
 [9] Guo X M, Wang S, Liu X *et al. Metallic Functional Materials*[J], 2011, 3: 013
 [10] Zhang G H, Sang G, Xiong Y F *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(20): 6582
 [11] Huang Z, Liu X P, Jiang L J *et al. Rare Metals*[J], 2006, 25(6): 200
 [12] Ya Min, Rong Feng, Ru He *et al. Energ Chem*[J], 2014, 23: 9
 [13] Kou H, Sang G, Luo W *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(34): 10923
 [14] Aoki Y, Nakamichi T, Yamamoto M. *J Physical Society of*

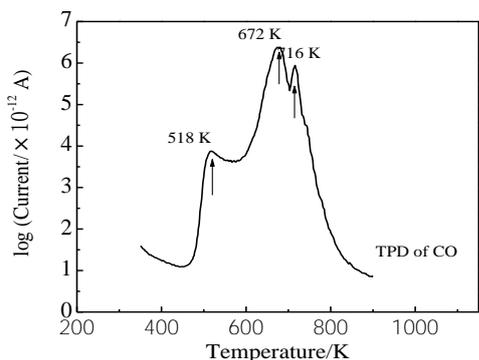


图 9 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co 毒化吸氢样品(1.05% CO+98.95% H₂, 0.1 MPa, 300 K, 2500 min)的 CO 热解析图谱

Fig.9 TPD pattern of CO for poisoned Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co alloys (after poisoned at 1.05% CO+98.95% H₂ 0.1 MPa, 300 K for 2500 min)

- Japan*[J], 1969, 27(6): 1455
- [15] Buschow K H J. *J Less Common Met* [J], 1982, 85: 221
- [16] Devillers M, Sirch M, Penzhorn R D. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*[J], 1989, 164(Part 2): 1355
- [17] Ge Q F, Neurock M. *J Phys Chem B*[J], 2006, 110(31): 15 368
- [18] Sandrock G D, Goodell P D. *J Less Common Met*[J], 1980, 73: 161
- [19] Tanaka H, Han S, Xu Q *et al. Materials Sci Forum*[J], 2007, 561-565: 1613
- [20] Han Xingbo(韩兴博), Yang Hongguang(杨洪广), Cheng Wei (陈伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 23
- [21] Xin Yanhui(辛艳辉), Lin Jianguo(林建国), Ren Zhiang(任志昂). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 899
- [22] Tang Yougen(唐有根), Xie Zhenghe(谢正和), Wan Weihua (万伟华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* 稀有金属材料与工程[J], 2008, 37(2): 312

Effect of Ti Modification on Hydrogenation Properties of ZrCo in the Presence of CO Contaminant Gas

Zhang Guanghui, Tang Tao, Sang Ge, Xiong Yifu, Kou Huaqin, Wu Wenqing, Wei Yongjun
(China Academy of Engineering Physics, Jianguo 621907, China)

Abstract: The phase structure and surface element distribution of ZrCo alloys with Ti modification were investigated by EDS and XRD. Effect and mechanism of Ti modification on hydrogenation behavior of ZrCo alloys poisoned by CO was investigated via TOF-SIMS and TPD. The results show that the hydrogenation periods of ZrCo and $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ alloys are less than 2 min and 4 min, respectively, under the pure hydrogen atmosphere, while the capacity of hydrogenation could reach 1.8wt% and 1.9wt%, respectively. Whereas the capacity of hydrogenation of ZrCo and $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Co$ just reaches 0.91wt% and 0.48wt%, respectively, within 2500 min in the presence of CO contaminant gas, which means the hydriding kinetics of ZrCo decrease with Ti modification. And performance of the poisoned sample could revert with treatment of vacuuming at 773 K for 0.5 h

Key words: ZrCo alloys; impurity gas; Ti modification; mechanism

Corresponding author: Zhang Guanghui, Ph. D., Assistant Researcher, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguo 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626481, E-mail: ghzhangwin@163.com