

纳米结构 ZrCo 合金的制备及储氢性能研究进展

苑英博¹, 于见时², 李振阳¹, 黄刚¹, 刘晓芳¹

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2. 北京航空航天大学 实验学校, 北京 100191)

摘要: ZrCo 合金具有氢同位素储量大、室温平台压低以及无放射性等优点, 已被初步应用于核聚变实验堆。但是, ZrCo 合金存在活化时间长、动力学性能较差和易发生歧化等问题, 制约了其工程化进程。因此, 改善 ZrCo 合金的储氢性能, 实现动力学特性、循环稳定性和抗歧化性的同步提高, 对揭示其储氢机理和推动其工程应用具有重要意义。本文总结了纳米结构 ZrCo 合金的研究进展, 特别是纳米 ZrCo 合金颗粒可将活化时间缩短为 10 s 以下, 有效提高吸氢动力学性能, 且在 500 °C 下抗歧化能力提升 50% 以上, 显著提高了 ZrCo 合金的综合储氢性能。本文系统概述了纳米结构 ZrCo 合金的最新研究动态, 重点阐述了纳米结构对储氢性能提升的机理, 并对纳米 ZrCo 基储氢同位素合金未来研究和应用前景进行了展望。

关键词: 储氢合金; ZrCo 合金; 纳米结构; 储氢性能; 抗歧化性能

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-1112-09

1 引言

随着社会的发展, 全球能源需求正在持续增加, 而传统的化石燃料不仅资源有限, 其大规模利用也导致严重的环境污染等问题^[1]。因此, 开发清洁高效的新能源对人类社会可持续发展意义重大^[2]。在各种新能源中, 核聚变反应可实现几乎无穷无尽的能量输出, 因此, 聚变能被认为是极具前景的长期解决方案之一^[3-5]。当前, 以国际热核实验堆(international thermonuclear experimental reactor, ITER)为代表的先进聚变反应堆正在积极推进, 目标是实现可控核聚变反应的工程化应用^[6]。ITER 计划所采用的氘氚混合燃料中, 氚具有放射性及极为稀缺的特点, 因此需要先进的储氢同位素技术和材料以确保其安全可靠的储存和供给^[7-8]。

目前, 铀和 ZrCo 合金是 2 种主要的储氢同位素材料。但铀具有放射性, 并且在循环过程中易发生粉化和自燃, 存在一定安全隐患^[9]。而 ZrCo 合金具有氢同位素储量大、室温平台压低、固氮性强以及无放射性等优点, 被认为是最有可能替代铀的理想储氢同位素材料^[10-12]。但是, 与铀相比, ZrCo 合金存在活化难、吸氢动力学性能差以及循环过程中易发生歧化导致性能衰减等问题, 严重制约了其工程应用进程^[13-15]。为解决上述问题, 目前已开展了大量研究, 主要集中在掺杂改性^[16-20]、表面修饰^[21-24]和工艺优化^[25-30]等方面。

近年来, 随着纳米科学的发展, 纳米储氢材料由于其

高比表面积和量子尺寸效应, 在改善储氢材料性能方面展现出巨大优势^[31-36]。对 ZrCo 合金而言, 纳米化也被证实可显著增强其活化性能、吸氢动力学、抗歧化性能和循环稳定性等^[37-38]。本文在总结现有 ZrCo 合金研究进展的基础上, 系统概述了纳米 ZrCo 合金的制备方法和储氢性能, 重点阐述了纳米结构对储氢性能提升的机理, 并对纳米 ZrCo 基储氢同位素材料的未来发展前景进行展望, 旨在推动 ZrCo 储氢同位素合金的进一步发展, 为聚变工程化实践提供支持。

2 ZrCo 合金的基本性质

ZrCo 合金是 AB 型金属间化合物, 具有 CsCl 型晶体结构, 晶格参数为 $a=b=c=0.3196\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 晶胞体积为 $0.032\ 65\text{ nm}^3$ 。ZrCo 合金吸氢后形成 ZrCoH₃ 相, ZrCoH₃ 相属于 Cmc₂m 空间群 CrB 型斜方晶结构, 晶格参数为 $a=0.353\ 03\text{ nm}$ 、 $b=1.048\ 20\text{ nm}$ 、 $c=0.430\ 16\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 晶胞体积为 $0.159\ 18\text{ nm}^3$ ^[39-41]。ZrCoH₃ 相单位晶胞的原子数为 20, 在 ZrCo 相转变为 ZrCoH₃ 的过程中, 晶胞体积膨胀率达 20% 以上^[42-43]。

由于氚具有放射性, 因此通常选用氢气对 ZrCo 合金的储氢同位素性能进行探究^[28,44]。ZrCo 合金通常需要活化后才可进行吸放氢测试, 对于铸态 ZrCo 合金可在 500 °C 的条件下动态抽真空, 降温后在 100 °C 和 $0.8\times 10^5\text{ Pa}$ 氢压的条件下进行吸氢, 最后再重新升温至 500 °C 动态

收稿日期: 2024-04-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51731002)

作者简介: 苑英博, 女, 1995 年生, 博士, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, E-mail: yuanyingbo@buaa.edu.cn

抽真空脱氢,整个过程结束后完成合金的活化^[28]。ZrCo合金在活化后具有较为快速的吸放氢动力学性能。在室温、 1×10^5 Pa氢压下,ZrCo合金需200 s左右可达到饱和氢含量^[45]。对ZrCo合金吸放氢反应过程的热力学研究已有许多,Zhang等人^[46]通过测试ZrCo合金不同温度的相变温度(PCT)曲线计算ZrCoH₃脱氢过程的热力学参数,计算得到ZrCoH₃脱氢过程的焓变为 $89.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、熵变为 $232.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$ 。Yao等人^[47]计算得到ZrCo合金在吸氢过程的焓变为 $-87.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、熵变为 $-239.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$,ZrCoH₃相在脱氢过程的焓变为 $87.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、熵变为 $223.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$ 。

ZrCo合金在循环过程中易发生歧化现象导致储氢性能衰减,这严重制约其工程应用。Shmayda等^[48]早期研究发现ZrCo合金的储氢性能在循环吸放氢过程中逐渐衰减。Devillers等^[13]对歧化机理的深入研究表明,ZrCo合金歧化反应的发生主要源于ZrCoH₃相中氢原子的非均匀占位。当氢原子占据ZrCoH₃相中8f、8e等不稳定的间隙位时,ZrCoH₃相脱氢过程中未释放氢气,而是生成稳定的ZrH₂相,即发生歧化。由于歧化反应是由氢原子占据间隙位置导致,因此阻止歧化反应的发生是困难的。Yao等人^[47]全面考察了ZrCo-H体系的吸脱氢和歧化反应热力学与动力学行为。结果证实了吸氢歧化过程($2\text{ZrCo} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrCo}_2 + \text{ZrH}_2$)存在平台,并计算出反应热力学参数。计算得到了ZrCo合金吸氢过程歧化反应的热力学参数,ZrCo合金吸氢过程歧化反应焓变为 $-123.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、熵变为 $-224.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$ 。ZrCo合金的放氢过程歧化反应($\text{ZrCoH}_3 \rightarrow \text{ZrCo}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{H}_2$)的热力学参数,合金的放氢过程歧化反应的焓变为 $69.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、熵变为 $222.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$ 。并通过进一步的分析表明,在合金的吸氢和脱氢过程中,从热力学的角度,歧化反应都是不可避免的。

3 纳米ZrCo合金研究进展

3.1 纳米ZrCo合金的制备及其组织结构

传统的ZrCo合金多通过熔炼法制备,形成合金锭材。机械球磨可降低合金的颗粒尺寸,这在镁基储氢合金制备中应用广泛^[49-51]。但是,球磨颗粒在研磨过程中易产生杂质和发生团聚,并且有研究表明,仅靠球磨难以将ZrCo合金的颗粒尺寸降低至纳米尺寸,最终仅可达 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ ^[26]。因此,获得纳米结构ZrCo合金的主要策略是自下而上法。目前这种方法可获得2种不同形貌的纳米结构ZrCo合金:(1)纳米ZrCo合金颗粒,(2)多孔结构ZrCo合金。

3.1.1 纳米合金颗粒

共沉淀法可借助沉淀剂,使得金属盐溶液中的金属阳离子一起沉淀,是制备多元金属氧化物粉体的重要方

法。金属Zr的氧化物难以被H₂还原得到金属Zr,而Mg可以在相对较低的温度具有强的还原性,可以还原许多金属或非金属,除此之外,金属热还原的产物纯度较高,还原后产生的金属氧化物易被酸或水去除,因此镁热还原是制备ZrCo合金的有效方法^[52]。Li等^[53]利用共沉淀法先制备锆钴混合氧化物,然后经镁热还原得到ZrCo合金颗粒,制备的ZrCo合金颗粒尺寸从67 nm到1.3 μm 。合金颗粒的尺寸可以通过改变金属盐溶液浓度及干燥方法(冷冻干燥法和烘干法)连续精确调控。其中,当采取低盐浓度($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和冷冻干燥相结合时,可制备出平均粒径为67 nm的ZrCo合金纳米颗粒,随着金属盐浓度提高到0.1和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可获得平均颗粒尺寸为336和621 nm的合金颗粒,同样使用 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐浓度,若采用常规烘干法,可获得平均颗粒尺寸为1.3 μm 合金颗粒。

静电纺丝(ES)是利用静电力制备纳米纤维材料常用的一种方法,可通过控制实验条件制备出不同粗细的纤维材料^[37]。Huang等^[37]通过调控纺丝纤维的直径,然后在纤维对合金颗粒生长的空间限域作用下,最终可以获得纳米至微米范围的合金颗粒。如图1a、1d、1g所示前驱体纤维的直径分别为100~250 nm、300~500 nm和3~5 μm ,然后氧化煅烧后获得的氧化物纤维直径(图1b、1e、1h)分别缩小到50~150 nm、150~250 nm和1~2.5 μm 。最终镁热还原后获得的ZrCo颗粒的平均尺寸(图1c、1f、1i)分别约80 nm、200 nm和1.5 μm 。

3.1.2 多孔结构ZrCo合金

静电喷雾沉积法可利用静电力和表面张力,使得亚微米/纳米尺寸的带电液滴沉积在基底上,然后通过控制实验工艺制备得到不同形貌和尺寸的沉积物,常用来制备具有多孔结构的金属氧化物^[33]。Yuan等^[38]通过静电喷雾沉积首先制备得到了具有多孔结构的氧化物前驱体,然后通过煅烧使之转变为多孔结构的氧化物,最后通过镁热还原生成具有多孔结构的纳米ZrCo合金,如图2中所示。制备出的多孔结构ZrCo合金孔径主要分布在0.6~4 μm 范围内,孔隙率高达73%,骨架部分由100~200 nm的颗粒连通构成,这种多孔结构的ZrCo合金表面积为 $35.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,约为铸态ZrCo合金的63倍。

3.2 纳米ZrCo合金储氢性能

ZrCo合金相比铀具有氢同位素储量高、无放射性以及固氢性强等优势,被认为是更适合的储氢同位素材料。但与铀相比,ZrCo合金部分储氢同位素性能仍有待提高,主要包括下几各方面:(1)缩短活化的时间;(2)吸氢动力学性能有待提高,加快氢气的吸收速率;(3)在保持低平台压的前提下,进一步降低脱氢温度,实现更低温放氢;(4)提高抗歧化性能和循环稳定性,抑制循环过程中的性能衰减。这些性能的改善对实现ZrCo合金的工程

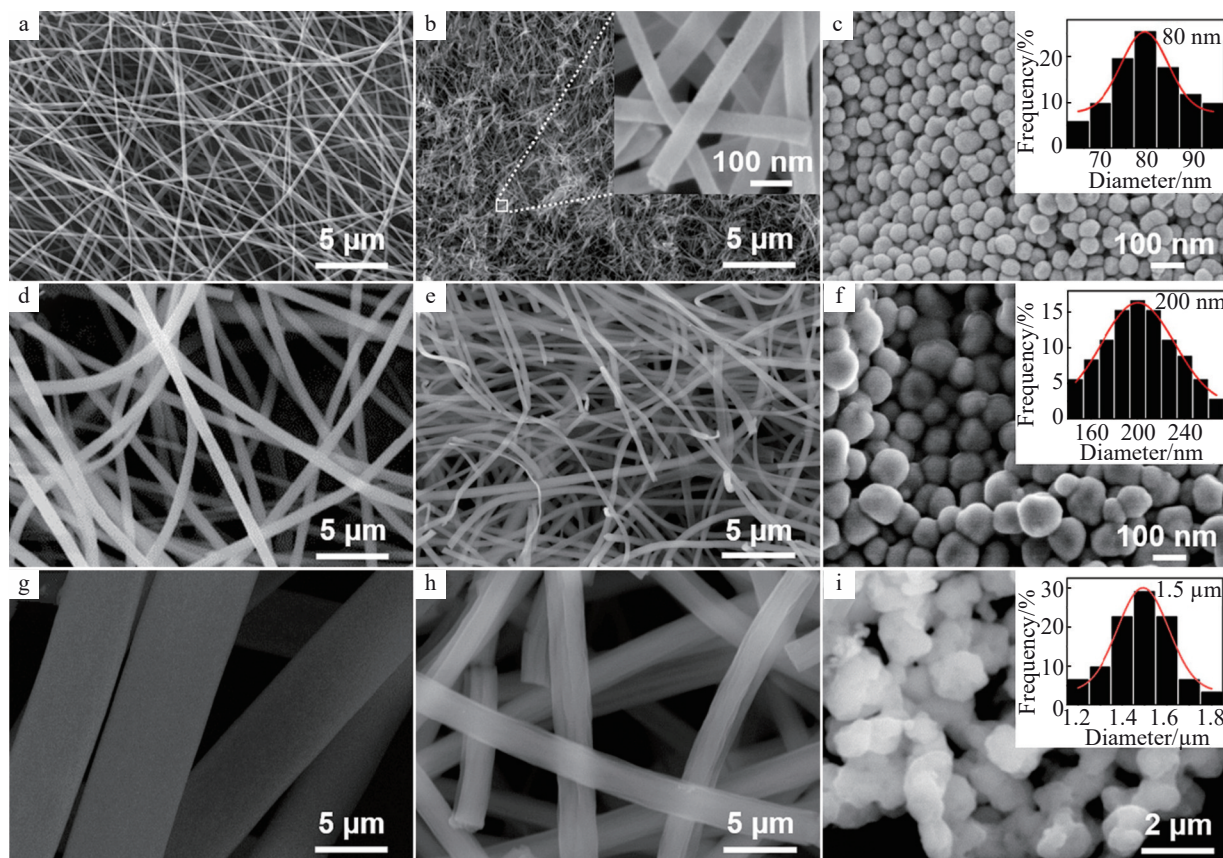


图1 静电纺丝制备不同尺寸ZrCo合金颗粒的TEM照片

Fig.1 TEM images of ZrCo alloy particles with different sizes prepared by electrospinning^[37]: (a, d, g) as-spun fibers; (b, e, h) Zr-Co oxide fibers; (c, f, i) ZrCo alloy particles

化应用至关重要。表1中汇总了部分不同尺寸ZrCo合金的储氢性能,其中 ΔH 为焓变, ΔS 为熵变,并在下文分别进行详细分析。

3.2.1 吸氢动力学性能

金属氢化物的动力学性能通常随着颗粒尺寸的降低而提高。纳米结构的储氢材料,由于其具有高比表面积,表面暴露的原子数量增多,因此增加了氢气吸附和解离的活性位点,同时可降低氢原子在材料内部的扩散距离,最终降低了反应过程的活化能^[54]。Huang等^[37]将制备得到不同颗粒尺寸的ZrCo颗粒的吸氢性能与机械粉碎后铸态ZrCo合金进行比较,研究发现随着颗粒尺寸的降低,合金达到90%最大吸氢量的时间减少,根据Arrhenius曲线计算,其中 k 为反应速率系数, T 为测试时的温度。计算得到的吸氢活化能也降低,如图3a、3b所示。熔炼法制备的ZrCo合金的活化能(E_a)通常在24~62 kJ·mol⁻¹之间^[55-57],而纳米尺寸的ZrCo合金颗粒可降低至13.3 kJ·mol⁻¹。Li等^[53]测试67 nm的ZrCo合金颗粒吸氢时可在8 s达到最大容量的90%,相比之下,177 μm的ZrCo合金颗粒需要70 s才能达到最大容量的90%。Li等^[53]还通过密度泛函理论(DFT)计算研究了在ZrCo合

金缺陷(Zr/Co空位)附近插入一个H原子所需的形成能,阐明了结构缺陷对ZrCo动力学的影响。结果表明靠近缺陷位置的H形成能最低,这说明缺陷容易捕获H原子,从而阻碍H或H的同位素在晶体中的扩散。因此,低缺陷密度也是纳米级ZrCo合金颗粒具有优异动力学性能的重要原因之一。

3.2.2 脱氢热力学性能

储氢材料的纳米化也是降低合金的脱氢温度的有效手段,同时也对材料吸放氢过程的热力学有一定的影响。Liu等^[58-59]研究了Mg与LaNi₅颗粒尺寸减小与热力学之间的关系,发现随着颗粒尺寸的降低,系统吸放氢过程中的熵变值与焓变值均降低。Pd纳米颗粒也有类似的趋势^[60],主要原因在于颗粒尺寸的减小及比表面积的增加,使得表面对反应焓的相对贡献越来越大,特别是在纳米尺度上。Huang等^[37]发现随着ZrCo合金颗粒尺寸的减小,合金的脱氢峰值温度呈现降低的趋势,同时根据Van't Hoff公式,其中 P 为系统压力, P_0 为初始压力值,计算脱氢反应的焓变值与熵变值也降低(图3c、3d)。此外,Li等^[53]报道不同尺寸的ZrCo合金的放氢峰值温度(T)与颗粒半径的倒数($1/R$)呈线性关系,即 $T=A/R+B$, A

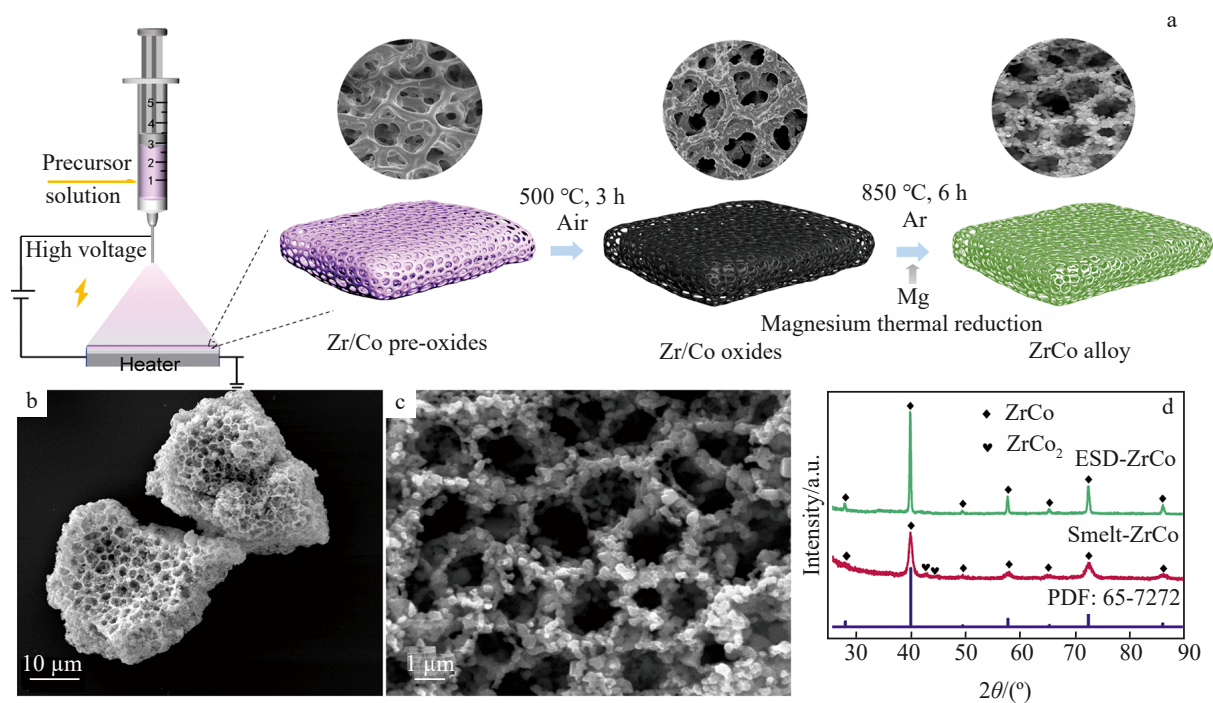


图2 静电喷雾沉积制备多孔结构 ZrCo 合金的制备流程图、多孔结构形貌和 XRD 图谱

Fig.2 Preparation flow chart (a), morphologies of porous structure (b–c), and XRD patterns (d) of porous ZrCo alloy prepared by electrostatic spray deposition^[38]

表 1 不同尺寸 ZrCo 合金的储氢性能

Table 1 Hydrogen storage performance of ZrCo alloys with different sizes

Alloy	Size	Capacity/ wt%	Time to reach 90% capacity/s	Desorption thermodynamics		Capacity retention/%	Disproportionation ratio at 500 °C/%	Ref.
				$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			
ZrCo particle	67 nm	1.8	8	95.7	236.5	84	24	[53]
	336 nm	1.8	11	97.3	239.9	80	30	
	621 nm	1.8	17	97.5	240.4	74	42	
	1.3 μm	1.8	23	97.8	241.3	68	57	
	42 μm	1.9	31	98.0	242.0	52	>80	
	94 μm	1.9	45	98.2	242.7	40	>80	[37]
	177 μm	1.9	70	99.7	245.9	35	>80	
	80 nm	1.89	7	70.6	189.4	84	41	
	200 nm	1.88	15	73.3	198.2	82	61	
	1500 nm	1.87	22	77.3	206.3	77	73	
Porous ZrCo	100–200 nm	1.85	9	89.9	228.4	50	59	[38]

和 B 为系数。该公式可以通过热力学方法推导证明,由于颗粒形状的影响,ZrCo 合金在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上的斜率是不同的,利用该公式可以预测任意尺寸 ZrCo 的脱氢温度。

3.2.3 抗歧化性能

ZrCo 合金在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上通常会发生严重的氢致歧化反应($2\text{ZrCo}+\text{H}_2\rightarrow\text{ZrCo}_2+\text{ZrH}_2$, $2\text{ZrCoH}_3\rightarrow\text{ZrCo}_2+\text{ZrH}_2+2\text{H}_2$),歧化产物 ZrH_2 的热稳定性好,ZrCo₂ 不具有储氢

性能,因此导致合金储氢能力不断下降^[47]。Li 等^[53]研究发现熔炼法合成的微米级 ZrCo 合金颗粒在 500 °C 的歧化率均达到 80% 以上,远高于湿化学法合成的 ZrCo 合金颗粒,并表明 ZrCo 合金颗粒的抗歧化性能随粒径的减小而增强,其中颗粒尺寸为 67 nm 的 ZrCo 合金颗粒(记为 ZC-67 nm)在 500 °C 保温 1000 min 的歧化率仅为 24%(如图 4a 所示)。进一步分析发现,随着湿化学法制备的 ZrCo 合金的颗粒尺寸减小(1.3 μm 至 67 nm),其晶粒尺寸逐渐增大(39.8 nm 至 50.1 nm),直至颗粒尺寸达到 67 nm 的 ZrCo 合金,表现为纳米级单晶颗粒。熔炼法所制备的 ZrCo 合金颗粒尺寸为 42~177 μm ,由于熔铸法合成 ZrCo 合金颗粒尺寸较大,比表面积过小,因此必须经历活化过程才能获得具有较好反应活性。但是在活化过程中这些大尺寸颗粒会发生粉化和一定程度的歧化,导致其晶界和缺陷密度提升。其中尺寸为 177 μm 的颗粒(标记为 ZC-177 μm)活化后晶粒尺寸约为 29.0 nm,远小于纳米级 ZC-67 nm。这意味着随着合金粒径的减小,晶界密度相应减小,其中纳米级单晶 ZC-67 nm 的主要缺陷种类为表面,而 ZC-177 μm 的主要缺陷种类为晶界。结合合金的歧化比例随着颗粒尺寸的减小而逐渐降低的现象,推测合金的歧化与晶体中的缺陷有关。Li 等^[53]进一步以湿化学法和传统熔炼法合成 ZrCo 合金的主要缺陷(即表面

和晶界缺陷)为例,通过 DFT 理论计算证明了结构缺陷是歧化反应难易的根本原因。以 ZrCoH_3 的(002)晶面为模型,建立了表面和界面 2 种模型(如图 4c、4d 所示),比较了距离表面和晶界位置的不同距离插入 H 原子的难易程度(即形成能)。结果表明,当 H 靠近表面和晶界时,这些位置的形成能远低于晶粒内部位置,即 H 原子更容易在界面和表面位置富集,进而增加结构缺陷区域附近的歧化相成核概率,致使歧化反应加剧。

Li 等^[53]还通过明/暗场 TEM 图像的实验方法证明了歧化反应的发生位置与缺陷有关。选择歧化发生 15 min 和 1 h 后的 ZC-67 nm 和 ZC-177 μm 样品进行分析,观察了歧化相 ZrH_2 的分布位置,如图 5 所示。结果表明歧化相的分布位置与主要结构缺陷的分布位置一致,即 ZC-67 nm 的歧化相分布在表面附近,而 ZC-177 μm 的歧化相主要分布在颗粒内部。且 ZC-177 μm 颗粒中的歧化相的面积比例远大于 ZC-67 nm。因此可以推断,结构缺陷是引发歧化的根源,这些非平衡缺陷区域具有较高的自由能,从而降低了歧化反应的能垒。进一步通过真空退火实验验证了缺陷机理。ZC-67 nm 在退火处理后,由于缺陷密度减少,抗歧化能力得到了进一步提高。

3.2.4 循环性能

循环性能是 ZrCo 合金的重要使用指标之一,但是传

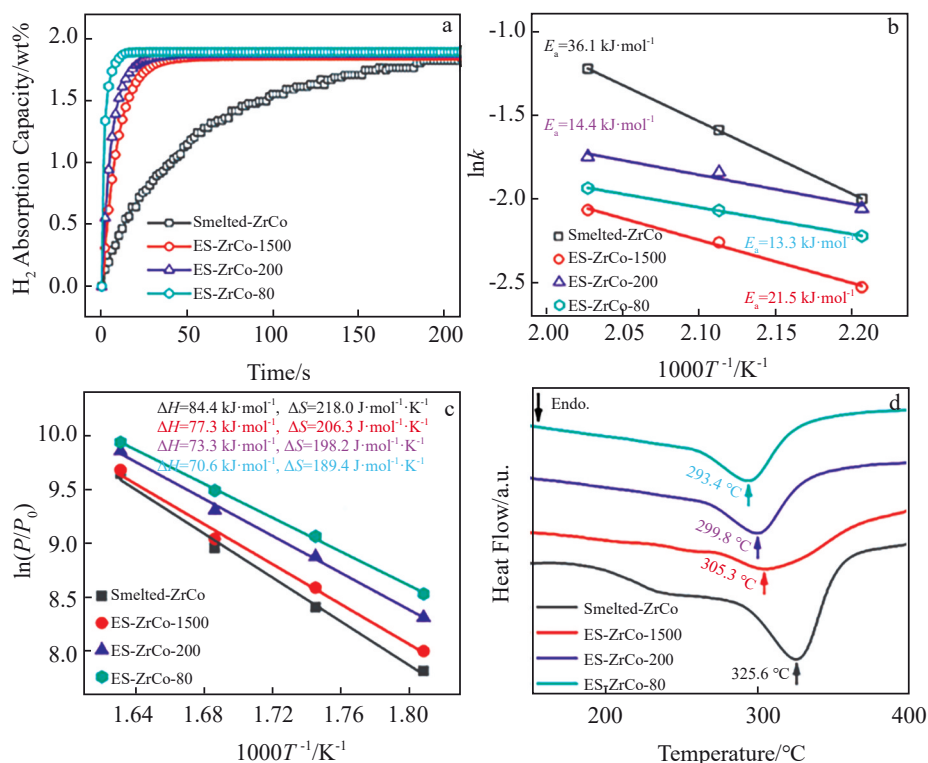


图3 不同尺寸 ZrCo 合金颗粒的吸放氢性能

Fig.3 Hydrogen and dehydrogen properties of ZrCo alloy particles with different sizes^[37]: (a) kinetic curves of hydrogen absorption; (b) Arrhenius plots; (c) thermodynamic performance of hydrogen desorption; (d) DSC results

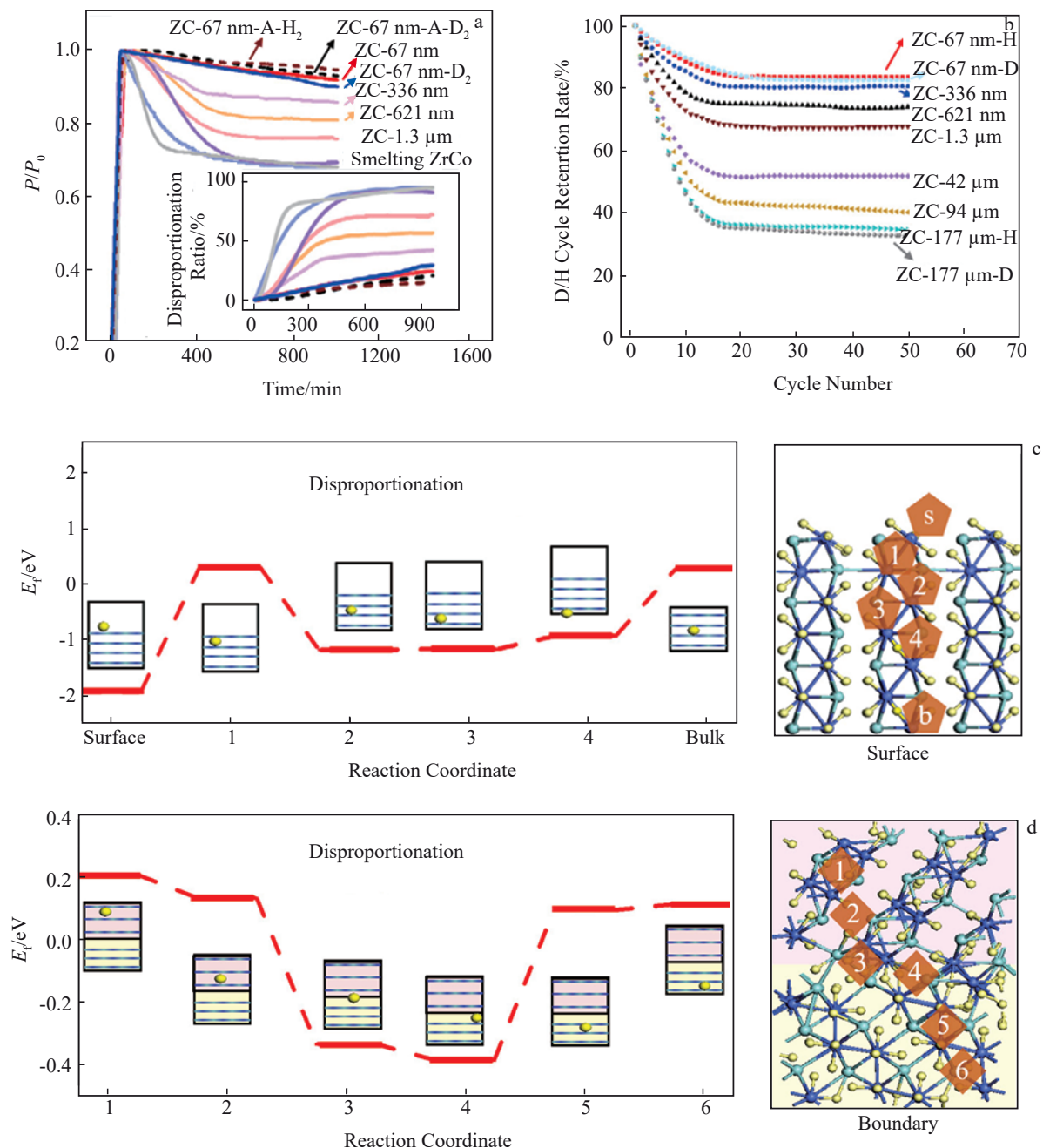


图4 不同尺寸ZrCo合金颗粒的歧化动力学、氘(D)/氢(H)循环保留率和在ZrCoH₃的表面和晶界区域上插入一个H原子的形成能(E_f)
Fig.4 Disproportionation kinetics (a) and D/H cycle retention rates (b) of ZrCo alloy particles with different sizes; formation energy (E_f) of inserting an H atom into the surface (c) and grain boundary (d) regions of ZrCoH₃^[51]

统熔炼法所制备的ZrCo合金经过50次循环后,有效储氢容量从初始的1.96wt%下降到0.44wt%,容量保留率仅为22.4%。这是由于循环过程中不可避免的粉化和歧化所导致,随着循环的进行,歧化产物的逐渐积累导致ZrCo-H体系的有效储氢容量快速衰减^[61-63]。Huang等^[37]测试发现,随着合金颗粒的尺寸减小,合金的容量保留率增加,这主要是因为其优异的抗歧化性能。因为从热力学角度分析,ZrCo合金循环过程中不可避免地会产生歧化反应,导致容量衰减。所以提高合金的抗歧化性能有

助于提升其循环稳定性。Li等^[53]研究也有类似的结果,当合金颗粒尺寸从177 μm减小到67 nm,在50次循环后合金的储氢容量保留率由35%提高到84%(图4b),67 nm的ZrCo合金颗粒优异的循环性主要归因于抗歧化性能的显著提高,即在循环过程中保留更多有效成分。另外,纳米结构ZrCo合金颗粒在循环过程中可以保持其单晶结构、高结晶度和小尺寸,没有明显的粉碎和团聚。因此,纳米结构ZrCo合金也具有优异的结构稳定性。Yuan等^[38]制备的多孔结构ZrCo合金结构在经历50个吸放氢

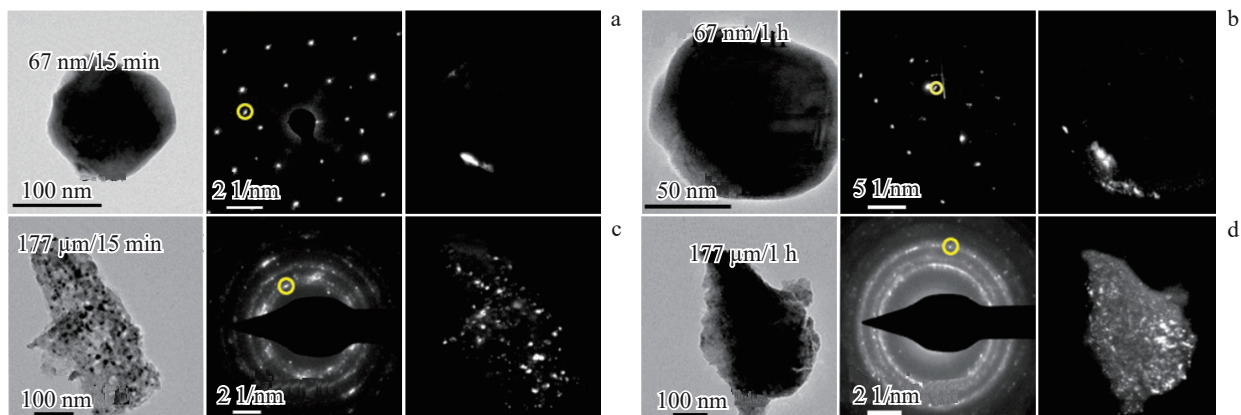


图5 歧化反应 15 min 和 1 h 后 ZrCo-67 nm 和 ZrCo-177 μm 的明、暗场 TEM 图像

Fig.5 Bright and dark field TEM images of ZrCo-67 nm (a–b) and ZrCo-177 μm (c–d) after disproportionation for 15 min (a, c) and 1 h (b, d)^[53]

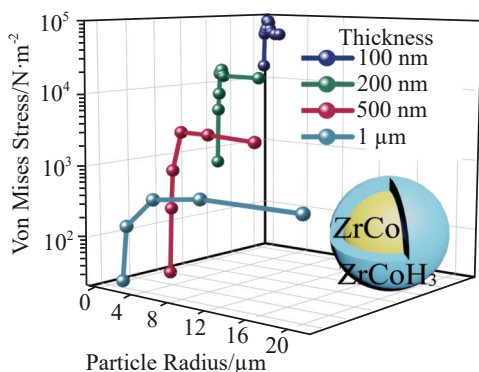


图6 Von Mises 应力与颗粒半径的关系曲线

Fig.6 Von Mises stress as a function of particle radius^[38]

循环后多孔结构未发生明显破坏,具有良好的结构稳定性。Yuan 等^[38]假定 ZrCo 与 ZrCoH₃ 构成核壳结构模型,计算了界面间的应力与颗粒尺寸的关系,结果如图 6 所示。计算结果表明,ZrCoH₃ 壳层厚度相同时,随着颗粒尺寸的降低,ZrCo 与 ZrCoH₃ 组成的界面间的应力降低,因此结构稳定性增强。

4 结束语

ZrCo 合金具有较高的储氢同位素容量和室温平台压低的优点,是一种潜在的理想储氢同位素材料。近年来,自下而上制备的纳米结构 ZrCo 合金因其高比表面积和高结晶性,在提升储氢动力学性能方面展现出独特的潜力,同时对合金的抗歧化性能也有一定程度的提高。本文综述了各种纳米结构 ZrCo 合金的制备方法,以及纳米结构对合金储氢性能的显著提升及作用机理,充分证明了纳米结构 ZrCo 基合金在储氢同位素领域的巨大应用前景。

虽然,目前报道了纳米结构 ZrCo 合金的综合储氢同

位素性能得到了提高,但还有许多问题仍有待深入研究。纳米结构的 ZrCo 合金由于其比表面积的增加,也可能会影响合金抗杂质气体毒化的能力,因此对于纳米结构的 ZrCo 合金抗毒化能力仍有待进一步的理论和实验研究。除此之外,ZrCo 合金的歧化反应在热力学上和动力学上都是难以避免发生的,元素掺杂的方式可通过改善晶格间隙的大小和晶格结构从而更好地改善合金的抗歧化性能。因此,将纳米结构与元素掺杂结合有望实现 ZrCo 基合金储氢性能的进一步提升。

参考文献

References

- [1] Owusu PA, Asumadu-Sarkodie S. *Cogent Engineering*[J], 2016, 3(1): 1167990
- [2] Kou Way, Pan Chin. *Joule*[J], 2018, 2(1): 5
- [3] Siqueira D S, de Almeida Meystre J, Hilário M Q *et al. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*[J], 2018, 24(5): 749
- [4] Tuck J L. *Nature*[J], 1971, 233(5322): 593
- [5] Satio Shinzo. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 398(1–3): 1
- [6] Holtkamp N. *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(5–14): 427
- [7] Chung H, Shim M, Yoshida H *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2009, 84(2–6): 599
- [8] Shim M, Chung H, Kim K *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2008, 83(10–12): 1433
- [9] Shim M, Chung H, Kim K *et al. Fusion Science and Technology*[J], 2008, 54(1): 27
- [10] Hayashi T, Suzuki T, Konishi S *et al. Fusion Science and Technology*[J], 2002, 41(3P2): 801
- [11] Lee J, Park J, Koo D *et al. Journal of the Korean Physical Society*[J], 2014, 65(8): 1239
- [12] Devillers M, Sirch M, Bredendiek-Kaemper S *et al. Chemistry of Materials*[J], 1990, 2(3): 255
- [13] Devillers M, Sirch M, Penzhorn R D. *Chemistry of Materials*[J], 1992, 4(3): 631

- [14] Glasbrenner Heike, Klewe-Nebenius Hanns, Bruns Michael *et al. Microchimica Acta*[J], 1992, 107: 207
- [15] Hara Masanori, Okabe Toshio, Mori Katsunori *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49–50: 831
- [16] Huang Zhuo, Liu Xiaopeng, Jiang Lijun *et al. Rare Metals*[J], 2006, 25(6): 200
- [17] Tan Gongli, Liu Xiaopeng, Jiang Lijun *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17: 949
- [18] Zhao Yamin, Li Rongfeng, Tang Ruihe *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2014, 23(1): 9
- [19] Yao Zhendong, Liang Zhaoqing, Xiao Xuezhong *et al. Renewable Energy*[J], 2022, 187: 500
- [20] Liu Junchao, Gao Tao, Wang Qingqing *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(53): 28985
- [21] Wang Feng, Li Rongfeng, Ding Cuiping *et al. Energy*[J], 2017, 139: 8
- [22] Wang Feng, Li Rongfeng, Ding Cuiping *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(16): 11510
- [23] Wang Feng, Li Rongfeng, Ding Cuiping *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(39): 17421
- [24] Wang Feng, Liu Jiageng, Liang Lina *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(17): 9946
- [25] Kou Huaqin, Luo Wenhua, Huang Zhiyong *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(25): 10811
- [26] Kou Huaqin, He Hui, Luo Wenhua *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2019, 138: 68
- [27] Zhang Binjing, Wang Fang, Zeng Xiangguo *et al. International Journal of Energy Research*[J], 2019, 43(13): 6994
- [28] Kou Huaqin, Huang Zhiyong, Luo Wenhua *et al. Applied Energy*[J], 2015, 145: 27
- [39] Ferekh Saad, Gwak Geonhui, Kyoung Sunghyun *et al. International Journal of Energy Research*[J], 2015, 40(42): 14540
- [30] Kang Hyun-Goo, Lee Eun-Seok, Cho Seungyon *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2009, 84(2–6): 989
- [31] Schneemann A, White J L, Kang S *et al. Chemical Reviews*[J], 2018, 118(22): 10775
- [32] Yu Xuebin, Tang Ziwei, Sun Dalin *et al. Progress in Materials Science*[J], 2017, 88: 1
- [33] Zhu Changbao, Fu Yanpeng, Yu Yan. *Advanced Materials*[J], 2019, 31(1): 1803408
- [34] Pasquini Luca. *Energies*[J], 2020, 13(13): 3503
- [35] Luo Y, Wang Q, Li J *et al. Materials Today Nano*[J], 2020, 9: 100071
- [36] Liu Xueqiang(刘学强), Zuo Jiadong(左家栋), Wang Yaqiang(王亚强) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2024, 43(12): 1125
- [37] Huang Gang, Liu Xiaofang, Li Zhenyang *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2023, 473: 145342
- [38] Yuan Yingbo, Liu Xiaofang, Tang Wukui *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2023, 15(3): 3904
- [39] Agosta D S, Hightower J E, Foster K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 346(1–2): 1
- [40] Yun Sei-Hun, Cho Seungyon, Chang Min Ho *et al. Fusion Science and Technology*[J], 2011, 60(1): 373
- [41] Schober T, Hempelmann R, Udovic T J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*[J], 1993, 179(1–2): 211
- [42] Chattaraj D, Parida S C, Dash S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 629: 297
- [43] Chattaraj D, Parida S C, Dash S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(24): 18952
- [44] Xing Yubo(邢宇博), Ji Fuhao(纪富豪), Yang Ruizhu(杨蕊竹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(3): 968
- [45] Penzhorn R D, Devillers M, Sirch M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 170(3): 217
- [46] Zhang Guanghui, Sang Ge, Xiong Renjin *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(20): 6582
- [47] Yao Zhendong, Xiao Xuezhong, Liang Zhaoqing *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(18): 9322
- [48] Shmayda W T, Heics A G, Kherani N P *et al. Journal of the Less Common Metals*[J], 1990, 162(1): 117
- [49] Çakmak G, Károly Z, Mohai I *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(19): 10412
- [50] Paskevicius M, Sheppard D A, Buckley C E. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(14): 5077
- [51] Huot J, Liang G, Schulz R. *Applied Physics A*[J], 2001, 72: 187
- [52] Xing Zhenyu, Lu Jun, Ji Xiulei. *Small Methods*[J], 2018, 2(12): 1800062
- [53] Li Zhenyang, Liu Shiyuan, Pu Yanhui *et al. Nature Communications*[J], 2023, 14: 7966
- [54] Lai Qiwen, Sun Yahui, Wang Ting *et al. Advanced Sustainable Systems*[J], 2019, 3(9): 1900043
- [55] Bloch Joseph, Brill Mordechai, Ben-Eliahu Yeshayahu *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 267(1–2): 158
- [56] Luo Linling, Ye Xiaoqiu, Zhang Guanghui *et al. Chinese Physics B*[J], 2020, 29(8): 088801
- [57] Batz V, Jacob I, Mintz M H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 325(1–4): 137
- [58] Liu Wei, Aguey-Zinsou Kondo-Francois. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(25): 9718
- [59] Liu Wei, Aguey-Zinsou Kondo-Francois. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(32): 14429
- [60] Yamauchi Miho, Ikeda Ryuichi, Kitagawa Hiroshi *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(9): 3294
- [61] Liang Zhaoqing, Yao Zhendong, Xiao Xuezhong *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2021, 9(27): 9139
- [62] Yao Z, Liang Z, Xiao X *et al. Materials Today Energy*[J], 2020, 18: 100554
- [63] Liang Zhaoqing, Xiao Xuezhong, Yao Zhendong *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(52): 28242

Progress on Preparation and Hydrogen Storage Properties of Nanostructural ZrCo Alloys

Yuan Yingbo¹, Yu Jianshi², Li Zhenyang¹, Huang Gang¹, Liu Xiaofang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(2. Experimental School, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: ZrCo alloy has been initially applied in nuclear fusion experimental reactor due to its high hydrogen isotope storage capacity, low equilibrium pressure at room temperature and no radioactivity. However, ZrCo alloy has some issues, such as long activation time, poor kinetic properties and easy disproportionation, which restrict its engineering process. Therefore, it is of great significance to improve the hydrogen storage performance of ZrCo alloy and realize the synchronous improvement of dynamic characteristics, cycle stability and anti-disproportionation performance, which is crucial for revealing hydrogen storage mechanism of ZrCo alloy and promoting its engineering application. This review summarizes recent progress on nanostructural ZrCo alloys, especially the fact that nanostructural ZrCo alloy particles can shorten the activation time to less than 10 s, effectively improve the hydrogen absorption kinetics, and enhance the anti-disproportionation ability by more than 50% at 500 °C, significantly improving the comprehensive hydrogen storage performance of ZrCo alloys. In this paper, the latest research trends of nanostructural ZrCo alloys are systematically summarized, and the mechanism of nanostructure on improving hydrogen storage performance is emphatically elaborated. The future research and application prospects of nanostructural ZrCo-based hydrogen storage isotope alloys are prospected.

Key words: hydrogen storage alloy; ZrCo alloy; nanostructure; hydrogen storage property; anti-disproportionation performance

Corresponding author: Yuan Yingbo, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China,
E-mail: yuanyingbo@buaa.edu.cn