

Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}合金的氢同位素效应

杨勇彬¹, 罗德礼², 饶咏初¹, 郭文胜²

(1. 表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621908; 2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 绵阳 621908)

摘要: 采用电弧熔炼的方法, 制备了 Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} 合金。通过 SEM、EDS 和 XRD 对合金的形貌、组成及其氢化物的结构进行表征。结果表明, 合金组成不均匀, 存在网状的析出相。吸氢过程中的相转变只与吸氢量有关, 而与氢同位素种类无关。分离因子(α_{H-D})测试表明, 压力对 α_{H-D} 的影响不大, 但氘丰度的增加会导致 α_{H-D} 的降低。温度对 α_{H-D} 的影响较复杂。 α_{H-D} 在 213 K 时有极大值 2.29。当温度高于 213 K 时, α_{H-D} 的实验值与谐振模型的计算值符合得很好, 且 $\ln\alpha_{H-D}$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系; 当温度低于 213 K 时, 实验值与计算值之间存在较大差异。Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} 合金氢化物的 DSC 分析结果表明, α_{H-D} 在低温时的突变与相转变之间并无直接的联系。

关键词: 氢同位素效应; 分离因子; Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} 合金

中图分类号: O643 文献标识码: A

Hydrogen Isotope Effects in Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} Alloy

YANG Yong-Bin¹, LUO De-Li², RAO Yong-Chu¹, GUO Wen-Sheng²

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China; 2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China)

Abstract: Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} alloy was prepared by arc melting and then its morphology and constitution were analyzed by SEM and EDS. The observations showed that the alloy was unhomogeneous with some network-shaped precipitates. The structures of the hydrides of Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} were determined by XRD. The structures of the hydrides depended only on the hydrogen content, not on the kind of hydrogen isotopes. The dependences of separation factor (α_{H-D}) on pressure, deuterium concentration and temperature were investigated systematically. Not significantly influenced by pressure, α_{H-D} decreased with the increase of deuterium concentration. However, the dependence of α_{H-D} on temperature was complicated. In 213–373 K, α_{H-D} increased with the decrease of temperature, which agreed with the harmonic oscillator model (HOM). In 77–213 K, the experimental α_{H-D} was different from the calculated value of HOM. According to the results of DSC measurement for the hydrides of Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} alloy, the disagreement between the experiments and the HOM in 77–213 K was not induced by phase transitions. Moreover, the maximum α_{H-D} reached 2.29 at 213 K.

Key words: hydrogen isotope effects; separation factor; Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} alloy

聚变能被视为未来的主要能源之一^[1], 但是面临很多复杂且困难的问题, 例如工业规模的氢同位素分离^[2]。在众多氢同位素分离技术中, 基于金属-氢系统同位素效应的置换色谱分离是最有希望的技术之一^[3]。迄今为止, 钚以其显著的氢同位素效应, 一直是置换色谱分离氢同位素的首选, 但是, 钚的价格昂贵。

多年来, 研究者们致力于金属-氢系统同位素效应的研究, 以寻找Pd的替代者。研究涉及的材料很广泛, 包括各种纯金属^[3-5]、金属间化合物^[6-8]与固溶体合金^[9-10]等。但是除Pd外, 研究材料或者同位素效应不够显著, 或者贮氢性能不佳, 均难以用于实际的氢同位素分离。

最近,关于BCC固溶体贮氢合金的研究有了重大进展,其固有的缺陷,如可逆贮氢量不大、存在两个吸氢平台、动力学性能差以及较大的滞后效应等,得到了很大改善,因而该类合金又重新受到研究者的广泛关注^[11-17]。其中Ti-V-Cr系合金得到了更为详细和系统的研究,因为与其他的BCC固溶体合金相比,Ti-V-Cr合金的贮氢量更大且滞后效应更小^[16]。我们曾经讨论了Ti-V-Cr系合金的自身性质与分离因子的关系^[18],结果显示,Ti-V-Cr系合金在很宽的成分范围内都具有显著的反氢同位素效应。考虑到Ti-V-Cr系合金所具有的优良贮氢性能,该类合金很有希望应用于氢同位素的分离。但是,在实际的氢同位素分离过程中,还可能面临压力、氘丰度以及温度的变化。这些外部条件的变化可能会显著影响同位素效应,甚至使同位素效应反转。因此,作为一种氢同位素分离的备选材料,弄清这些参数对同位素效应的影响是必要的。基于此,本工作选择Ti-V-Cr系合金中一种贮氢性能已被广泛证实的合金,即 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ ^[14],系统研究压力、氘丰度和温度对其氢同位素效应的影响,并采用分离因子($\alpha_{\text{H-D}}$)对同位素效应加以定量描述。

1 实验方法

$\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的熔炼、活化以及 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的测试方法参见文献[18]。采用扫描电镜(SEM, Sirion 200)观察合金的微观形貌,能谱仪(EDS, EDAX OCTANE PRO)分析合金的化学组成,X射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO)分析合金及其氢化物的晶体结构。采用Q2000型热分析仪对合金的氢化物进行DSC分析,温度范围185~300 K,升温速率2 K/min。

在分离因子的测量中,压力、氘丰度和温度的范围分别是0.1~5 MPa、3%~98%及77~373 K。当温度在273~373 K时,反应器由恒温水浴槽控温;当温度在77~273 K时,利用液氮为冷却剂,乙醇为传热介质来控温。需要指出的是,当温度低于155 K时,反应器的温度误差可能会增加,这是由于乙醇的凝固点为155 K,而固-固间的传热较缓慢。因此,当温度低于155 K时,将气-固反应的时间延长3 h。

2 结果与讨论

2.1 微观组织与晶体结构

图1是SEM观察到的 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的显微组织,可以看到,合金大致由基体相(A)和网状的沉

淀相(B)组成。表1是EDS对这两部分成分分析的结果。颜色较深的网状沉淀有更高的Ti含量,而颜色较浅的基体相则相对贫Ti。尽管合金成分不均匀,但XRD分析(图2)表明,合金具有单一的BCC结构,并没有发现第二相。另外,固溶体合金成分的不均匀对其同位素效应并无明显影响^[10]。

图3显示了不同氢含量的 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金氢化物的晶体结构,由图可见,少量吸氢并不会改变 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金原始的BCC结构,但是吸氢所引起的晶格膨胀却使衍射峰宽化并向左移动,这一过程一直持续到 $\text{H(D)}/\text{M}=0.6$ 左右。随着吸氢量的增加,具有FCC结构的 γ 相不断从具有BCC结构的 α 相中生成,一直到本实验的最大吸氢量($\text{H(D)}/\text{M}=1.1$)时,

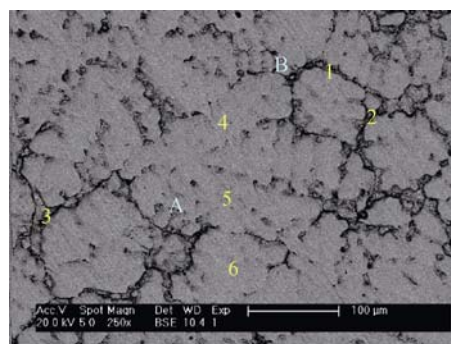


图1 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的SEM照片

Fig. 1 SEM micrograph of alloy $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ alloy

表1 EDS分析的 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金组成/at%

Table 1 Chemical composition of $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ analyzed by EDS/at%

	B			A		
	1	2	3	4	5	6
Ti	35.62	43.24	56.26	16.86	18.53	16.36
V	33.05	26.88	21.07	45.94	44.75	46.28
Cr	31.33	29.87	22.67	37.20	36.72	37.36

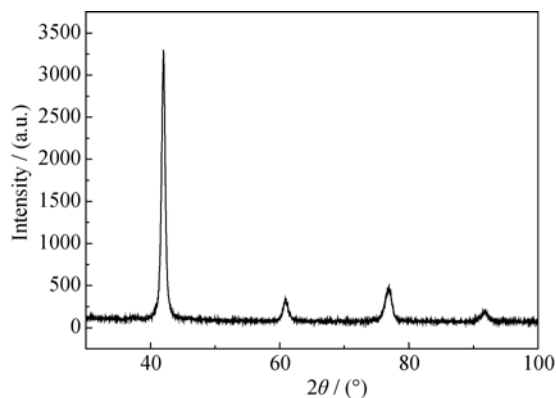


图2 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ alloy

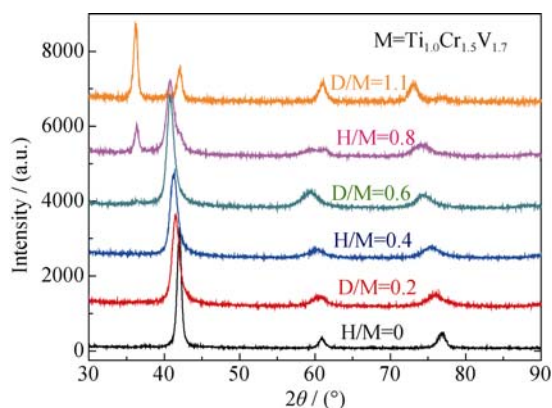


图 3 不同氢含量的 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金氢化物的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the hydrides of $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ with different hydrogen contents

相转变仍没有结束。由图 3 还可以发现, 氢化物的结构几乎与同位素的种类无关, 只与吸氢量的多少有关, 这表明, 室温下 H 和 D 原子在 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金晶格中具有相似的行为。

2.2 压力对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响

首先, 分离因子 $\alpha_{\text{H-D}}$ 定义为:

$$\alpha_{\text{H-D}} = \left(\frac{Y_{\text{H}}}{Y_{\text{D}}} \right) / \left(\frac{X_{\text{H}}}{X_{\text{D}}} \right) \quad (1)$$

$X_{\text{H(D)}}$ 和 $Y_{\text{H(D)}}$ 分别表示固相和气相中的氕(氘)丰度。图 4 显示了压力对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响, 此时氕丰度和温度分别固定在 3% 和 303 K。从图 4 可以看到, 压力对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响很小。分离因子近似与压力无关是金属-氢系统同位素效应的一个普遍规律^[19]。

2.3 氕丰度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响

$\alpha_{\text{H-D}}$ 不仅由氢同位素在气-固两相间的交换反应所决定, 而且受到气相中氢同位素交换反应 (HMIE) 的影响^[19], 即:

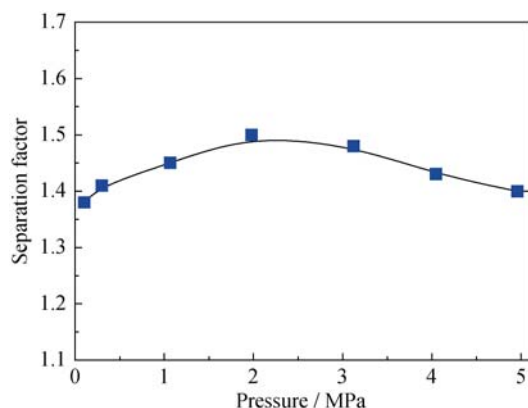


图 4 压力对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响 (303 K, D3%)
Fig. 4 Dependence of $\alpha_{\text{H-D}}$ on pressure (303 K, D 3%)

由于该反应通常会偏离等概率的形式, 即反应的平衡常数 $K_{\text{HD}} \neq 4$, 这就导致 $\alpha_{\text{H-D}}$ 对氕丰度的依赖。这种关系可由下式定量描述^[19-20]:

$$\alpha_{\text{H-D}} = \alpha_{\text{HD}} \frac{1 + \alpha_{\text{HD}} \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{D}}}}{\frac{4}{K_{\text{HD}}} \alpha_{\text{HD}} \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{D}}}} \quad (3)$$

式(3)中, $x_{\text{H(D)}}$ 指固相中的氕(氘)丰度, K_{HD} 是反应(2)的平衡常数, α_{HD} 表示在氕丰度极低时 ($x_{\text{D}} \rightarrow 0$) 的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 。

对式(3)微分可得:

$$\frac{d\alpha_{\text{HD}}}{d\frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{D}}}} = \alpha_{\text{HD}}^2 \frac{4 - K_{\text{HD}}}{K_{\text{HD}} \left(\frac{4}{K_{\text{HD}}} + \alpha_{\text{HD}} \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{D}}} \right)^2} \quad (4)$$

由于总是有 $K_{\text{HD}} < 4$ ^[21], 因此有 $\frac{d\alpha_{\text{HD}}}{d\frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{D}}}} > 0$ 。考虑

到 $x_{\text{H}} + x_{\text{D}} = 1$, 因此 $\alpha_{\text{H-D}}$ 将随着 x_{D} 的增加而降低。当

$K_{\text{HD}} = 4$ 时, $\frac{d\alpha_{\text{HD}}}{d\frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{D}}}} = 0$, $\alpha_{\text{H-D}}$ 将与氕丰度无关。

在 100~400 K 温度范围内, K_{HD} 可由下式计算^[21]:

$$K_{\text{HD}} = 2.545 \times 10^{-8} T^3 - 3.050 \times 10^{-5} T^2 + 0.01413 T + 1.094 \quad (5)$$

温度和压力分别固定为 303 K 和 0.3 MPa。则根据式(5)可以得到 $K_{\text{HD}} = 3.2832$ 。当 $x_{\text{D}} = 3.38\%$ 时, 实测得到 $\alpha_{\text{H-D}} = 1.41$, 将此数据代入式(3)中可以计算出在全氕丰度范围内所有的分离因子。图 5 给出了氕丰度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响, 并给出了 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实验值。从图 5 可以看到, 计算值与实验值符合得很好。因此, 对于 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金, 采用式(3)来定量评估氕丰度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响是合理的。

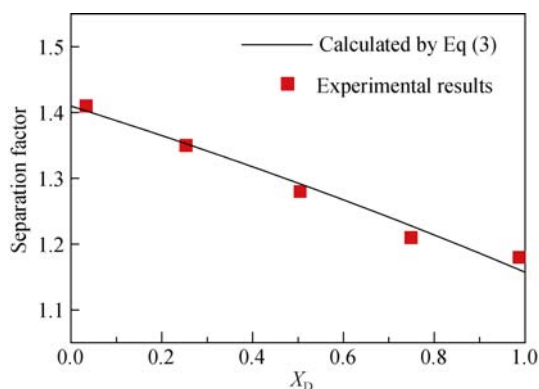


图 5 氕丰度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响 (303 K, 0.3 MPa)
Fig. 5 Dependence of $\alpha_{\text{H-D}}$ on deuterium concentration (303 K, 0.3 MPa)

氘丰度与 $\alpha_{\text{H-D}}$ 之间的这种定量关系在实际应用中有着重要的意义,即根据 $\alpha_{\text{H-D}}$ 就可以计算任意氘丰度条件下的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 。当测量含氘系统的分离因子($\alpha_{\text{H-T}}$)时,建立这种类似的关系更加重要。因为高丰度的氘将带来一系列的问题,如对人体可能的伤害、环境污染以及因昂贵的氘所造成的高成本等。

2.4 温度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响

通常情况下,相比于压力和氘丰度,温度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响很大^[19]。表 2 是不同温度下 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实测值,此时压力和氘丰度分别固定为 0.3 MPa 和 3%。从表 2 可以看到,温度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响比较复杂。以 213 K 为转折点,高于此温度, $\alpha_{\text{H-D}}$ 随温度升高而降低;低于此温度,则 $\alpha_{\text{H-D}}$ 随温度降低而降低,且在温度低于 155 K 后存在一定的起伏。

由于 $\alpha_{\text{H-D}}$ 与温度间一般存在简单的线性关系^[19]:

$$\ln \alpha_{\text{H-D}} = A + \frac{B}{T} \quad (6)$$

这里, A 和 B 是常数。但是,根据表 2 的数据,线性关系在全温度范围内不成立。当温度高于 213 K 时,线性关系是成立的。由图 6 可以看到, $\ln \alpha_{\text{H-D}}$ 与 $1/T$ 之间体现出了很好的线性关系。

Andreev 等^[19]曾经总结了许多材料的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 与温度间的线性关系。我们从中选择几种比较有代表性的材料与 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金进行对比。表 3 给出了对比结果。由表 3 可以看到,不同材料满足线性关系的温度范围是不同的。为了更好地对比,利用表 3 中 A 与 B 的数据,并结合式(6),可以绘出图 7。

由于 Pd 具有正同位素效应,根据本文 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的定义,其分离因子则小于 1。为了更好地与其它具有反同位素效应的材料进行对比,图 7 中关于 Pd 的曲线是根据 $-\ln \alpha_{\text{H-D}}$ vs $1/T$ 绘制而成的。

图 7 表明,除了 Pd 和 ZrCr_2 , $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的氢同位素效应是最显著的, ZrCr_2 没有温度低于 273 K 的分离因子数据,对其低温下的同位素效应不是很清楚。当温度=213 K 时, $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 达到 2.29,并且 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金具有良好的贮氢性能,它很有希望应用于氢同位素的分离。

由于式(6)不能在全温度范围内很好的解释 $\alpha_{\text{H-D}}$ 与温度的关系,因此引入分离因子的谐振模型,其时式(6)是谐振模型在某种条件下的简化形式,由于在本实验中,氘丰度很低(3%),相应的谐振模型可以写作^[19]:

$$\alpha_{\text{H-D}} = \left(\frac{\sinh(\mu_{\text{H}}/2)}{\sinh(\mu_{\text{H}}/2(m_{\text{D}}/m_{\text{H}})^{1/2})} \right)^3 / \exp \left[\sum_{n=0}^4 a_n \left(\frac{300}{T} \right)^n \right] \quad (7)$$

这里, $\mu_{\text{H}} = \frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}$, h 是普朗克常数, ν 是间隙氢

的振动频率, k_{B} 是波尔兹曼常数; $m_{\text{H(D)}}$ 是气(氘)原子的质量; $a_0=0.89156$, $a_1=1.36456$, $a_2=-0.00075$, $a_3=-0.00625$, $a_4=0.00638$ 。

根据式(7),只要知道间隙氢的振动频率(或能量),就可以计算任意温度下的 $\alpha_{\text{H-D}}$,反之亦然。选择温度为 303 K 的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 来进行计算,该温度大概位于图 6 中线性关系曲线的中点。根据式(7)可以

表 2 不同温度下的分离因子(0.3 MPa, D 3%)

Table 2 Separation factors with different temperature (0.3 MPa, D 3%)

Temperature /K	77	103	133	155	173	183	193	203	213	243	273	303	333	373
$\alpha_{\text{H-D}}$	1.02	1.21	1.13	1.05	1.54	1.81	1.93	2.05	2.29	1.89	1.6	1.41	1.3	1.17

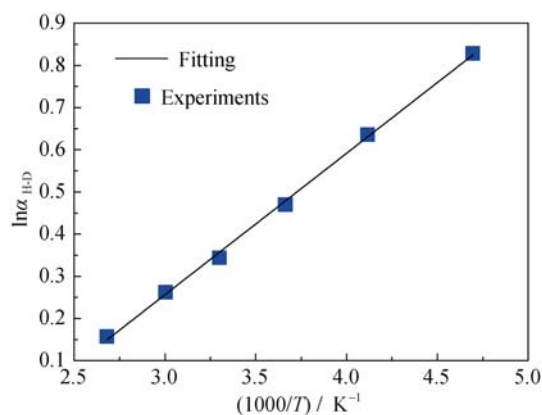


图 6 $\ln \alpha_{\text{H-D}}$ 与 $1/T$ 的关系(213~373 K)

Fig. 6 Dependence of $\ln \alpha_{\text{H-D}}$ on $1/T$ (213-373 K)

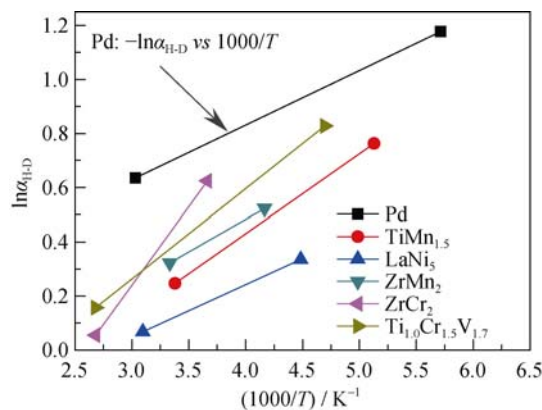


图 7 不同材料中 $\ln \alpha_{\text{H-D}}$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 7 Dependence of $\ln \alpha_{\text{H-D}}$ on $1/T$ for varied materials

表 3 不同材料 A 与 B 的值

Table 3 Values of A and B for different materials

Materials	Temperature /K	A	B	Reference
Pd	175-330	-0.023	-202	[19]
TiMn _{1.5}	195-296	-0.75	295	[19]
LaNi ₅	223-323	-0.53	193	[19]
ZrMn ₂	240-300	-0.477	240	[19]
ZrCr ₂	273-373	-1.5	580	[19]
Ti _{1.0} Cr _{1.5} V _{1.7}	213-373	-0.74	335	This work

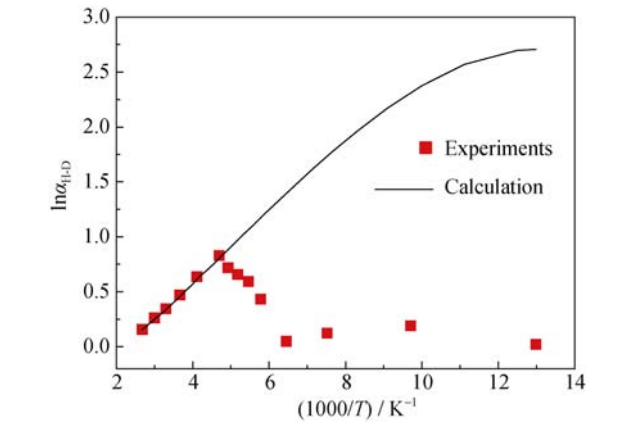


图 8 $\ln\alpha_{\text{H-D}}$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 8 Dependence of $\ln\alpha_{\text{H-D}}$ on $1/T$

得到间隙氢振动的能量为 151.1 meV。因此, $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金中 $\alpha_{\text{H-D}}$ 与温度的关系就可以由谐振模型完整的描绘。计算的结果显示在图 8 中, 作为对比, 图 8 中还给出了 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实验值。

由图 8 可以看到, 当温度高于 213 K 时, $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实验值与谐振模型的计算值符合得很好。但当温度低于 213 K 后, $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实验值与谐振模型的计算值出现了较大的偏差, 尤其是在低于 213 K 附近的温度范围内, $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实验值随着温度的降低而急剧降低; 当温度低于 155 K 后, $\alpha_{\text{H-D}}$ 的变化开始趋于平缓。考虑到 $\alpha_{\text{H-D}}$ 是金属-氢系统的一种热力学性质, 这种急剧的变化很可能对应着相变。因此, 对 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的氢化物($X_{\text{D}}=0.03$, 与 $\alpha_{\text{H-D}}$ 测量所用氘丰度一致)在 185~300 K 的温度范围内进行了 DSC 分析。图 9 是对该氢化物 DSC 分析的结果, 考虑到氘和氕在晶格中可能是互相独立的, 因此同时给出了合金纯的氢化物和氕化物的 DSC 结果。

由图 9 可以看到, 在低于 213 K 的温度范围内, 对这 3 种氢化物都没有发现任何相变的 DSC 信号。在实验与计算吻合良好的温度区域内(213 K< T <373 K), 3 种氢化物的 DSC 曲线上均出现了一个明显的吸热峰, 分别是 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}\text{H}_{1.1}$ 所对应的 261.5 K、 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}\text{H}_{1.1}\text{D}_{0.03}$ 所对应的 259 K 和 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$

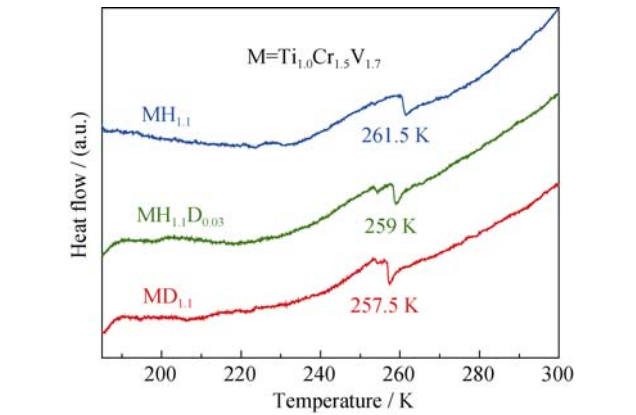


图 9 $\text{MH}_{1.1}$ 、 $\text{MD}_{1.1}$ 和 $\text{MH}_{1.1}\text{D}_{0.03}$ 的 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curves for $\text{MH}_{1.1}$, $\text{MD}_{1.1}$, and $\text{MH}_{1.1}\text{D}_{0.03}$ heat desorption is expressed as the positive direction

$\text{D}_{1.1}$ 所对应的 257.5 K。这表明, 相变与 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的突变之间并无直接联系。

我们前期工作曾经指出, $\alpha_{\text{H-D}}$ 主要由 Ti-V-Cr 合金的平均价电子浓度(e/a)和晶格常数所决定^[18]。温度的变化并不导致 e/a 的变化, 且在没有相变的情况下, 晶格常数的变化应该很小且连续。这说明可以排除由于温度变化引起合金自身性质变化所造成的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 突变。

分离因子的实验值在低温时偏离谐振模型计算值的现象少有文献报导。因此, 对于 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}\text{D}_{1.1}$ 合金的 $\alpha_{\text{H-D}}$ 在温度低于 213 K 时的反常变化值得深入研究。尽管还存在上述疑问, 对于氢同位素分离而言, $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金仍具有两个明显的优势。首先, 由图 7 可以看到, 当温度低于 273 K 时, 其同位素效应是最显著的(Pd 除外), 因此它非常适合氢同位素在低温时的分离, 尤其是在 213 K 时, $\alpha_{\text{H-D}}$ 达到了 2.29。除 Pd 外, 还未见其他金属有如此显著的氢同位素效应。其次, 相比于具有正同位素效应的 Pd, 具有反同位素效应的 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金非常适于痕量氘或氕的分离, 因为其分离因子会随着氘(氕)丰度的降低而增加。

3 结论

虽然 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金的成分不均匀, 但却呈现单一的 BCC 结构。少量吸氢并不导致合金的结构变化, 这种情形一直持续到 $\text{H(D)}/\text{M}=0.6$ 。在这之后, 随着吸氢量的增加, BCC 结构的 α 相逐渐向 FCC 结构的 γ 相转变。

在 0.1~5 MPa 的压力范围内, $\alpha_{\text{H-D}}$ 的变化很小。而氘丰度的增加则导致 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的减小, 且这种关系可以定量的描述。温度对 $\alpha_{\text{H-D}}$ 的影响较复杂, 当 $T>213$ K

时, $\alpha_{\text{H-D}}$ 的实验值与谐振模型的计算符合得很好, 且 $\ln\alpha_{\text{H-D}}$ 与 $1/T$ 之间满足线性关系。当 $T < 213$ 时, 实验值与计算值之间存在较大偏差。 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金氢化物的 DSC 分析结果表明, $\alpha_{\text{H-D}}$ 在温度低于 213 K 时的反常变化与相变之间没有直接联系。

值得注意的是, $\alpha_{\text{H-D}}$ 在 213 K 时达到了 2.29。这表明 $\text{Ti}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{V}_{1.7}$ 合金很有希望应用于氢同位素的分离。

参考文献:

- [1] KOU HUA-QIN, HUANG ZHI-YONG, LUO WEN-HUA, *et al.* Experimental study on full-scale ZrCo and depleted uranium beds applied for fast recovery and delivery of hydrogen isotopes. *Appl. Energy*, 2015, **145**: 27–35.
- [2] LUO DE-LI, SONG JIANG-FENG, HUANG GUO-QIANG, *et al.* Progress of China's TBM tritium technology. *Fusion Eng. Des.*, 2012, **87**(7/8): 1261–1267.
- [3] FUKADA S, FUCHINOUE K, NISHIKAWA M. Isotope separation factor and isotopic exchange rate between hydrogen and deuterium of palladium. *J. Nucl. Mater.*, 1995, **226**(3): 311–318.
- [4] LUO WEI-FANG, COWGILL D F. Separation factors for hydrogen isotopes in palladium hydride. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(27): 13861–13871.
- [5] WISWALL R H, REILLY J J. Inverse hydrogen isotope effects in some metal hydride systems. *Inorg. Chem.*, 1972, **11**(7): 1691–1696.
- [6] ALDRIDGE F T. Gas chromatographic separation of hydrogen isotopes using metal hydrides. *J. Less-Common Met.*, 1985, **108**: 131–150.
- [7] ANDREEV B M, MAGOMEDBEKOV E, SELIVANENKO I L. Separation of isotopes of light elements in a gas-solid phase system. 1. Isotope effects in a hydrogen-metal hydride and intermetallic-compound hydride system. *Atom. Energy*, 1998, **84**(2): 114–121.
- [8] SICKING G, MAGOMEDBEKOV E, HEMPELMANN R. Tracer experiments on the exchange equilibrium of tritium between hydrogen gas and the hydrogen-storage material $\text{TiMn}_{1.5}$ -hydride. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1981, **85**: 686–692.
- [9] JAT R A, SAWANT S G, RAJAN M B, *et al.* Hydrogen isotope effect on storage behavior of U_2Ti and $\text{UZr}_{2.3}$. *J. Nucl. Mater.*, 2013, **443**: 316–320.
- [10] TANAKA J, WISWALL R H, REILLY J J. Hydrogen isotope effects in titanium alloy hydrides. *Inorganic Chemistry*, 1978, **17**(2): 498–500.
- [11] KUMAR A, SHASHIKALA K, BANERJEE S, *et al.* Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti_2VCr alloy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(4): 3677–3682.
- [12] AOKI M, NORITAKE T, ITO A, *et al.* Improvement of cyclic durability of Ti-V-Cr alloy by Fe substitution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**(19): 12329–12332.
- [13] KURIHWA T, MARUYAMA T, KAMEGAWA A, *et al.* Effects of V content on hydrogen storage properties of V-Ti-Cr alloys with high desorption pressure. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(17): 9082–9087.
- [14] AKIBA E, IBA H. Hydrogen absorption by laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics*, 1998, **6**(6): 461–470.
- [15] PEI P, SONG X P, LIU J, *et al.* The effect of rapid solidification on the microstructure and hydrogen storage properties of $\text{V}_{35}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{40}$ hydrogen storage alloy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**(19): 8094–8100.
- [16] LIN H C, LIN K M, WU K C, *et al.* Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and $\text{Ti}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{V}$ alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18): 4966–4972.
- [17] YU X B, CHEN J Z, WU Z, *et al.* Effect of Cr content on hydrogen storage properties for Ti-V based BCC-phase alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, **29**(13): 1377–1381.
- [18] YANG YONG-BIN, LUO DE-LI, GUO WEN-SHEN, *et al.* Hydrogen isotope effects in Ti-V-Cr alloy hydrides. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(7): 3481–3487.
- [19] ANDREEV B M, MAGOMEDBEKOV E P, SICKING G H. Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, NY, 1996.
- [20] SAZONOV A B, MAGOMEDBEKOV E P. Concentration dependence of the separation factor of hydrogen isotopes in ternary and pseudoternary systems $\text{H}_2\text{-H-X-Y-H}$. *Atom. Energy*, 1999, **87**(1): 519–525.
- [21] UREY H C, RITTENBERG D. Some thermodynamic properties of the $(\text{HH}_2)\text{-H-1}$, $(\text{HH}_2)\text{-H-2}$ molecules and compounds containing the H-2 atom. *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**(2): 137–143.