

锆钴贮氚材料的表面氧毒化机制研究

魏纪源^{1, 2}, 兰越景², 叶荣兴², 王劲川², 张斌精², 王国亮¹,
周琳森², 宋江锋^{2*}

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025;
2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621908)

摘 要: 针对氢气中存在的含氧杂质气体使 ZrCo 合金贮氢性能严重下降的问题, 采用第一性原理方法, 研究 O₂ 在稳定 ZrCo (110) 表面的吸附作用, 分析了 O₂ 杂质气体对 ZrCo 表面的毒化作用。结果表明: O₂ 在 ZrCo (110) 表面自发解离吸附, 产物氧原子占据表面的活性位点后, 减弱邻近位置 H₂ 分子的吸附稳定性、提高其解离势垒; O₂ 在 ZrCo (110) 表面的吸附显著影响氢原子的吸附和扩散行为, 降低了 O 邻近位置的氢吸附概率, 促使氢原子向远离吸附氧的方向迁移扩散, 也提高了氢从表面渗透到次表面的能垒; 随着表面的吸附氧覆盖度提高, 对氢的吸附作用逐渐减弱, 最终导致 ZrCo 表面吸氢的性能严重降低。

关键词: 原子与分子物理; 毒化机制; 第一性原理; 氧; ZrCo 合金表面

中图分类号: TJ410

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2024)05-025-11

Poisoning Mechanism of Oxygen on Surface of Zirconium Cobalt Tritium Storage Material

WEI Jiyuan^{1, 2}, LAN Yuejing², YE Rongxing², WANG Jinchuan²,
ZHANG Binjing², WANG Guoliang¹, ZHOU Linsen², SONG Jiangfeng^{2*}

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, Shaanxi;
2. Institute of Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621908, Sichuan)

ABSTRACT: To solve the issue that the hydrogen storage performance of Zirconium cobalt alloy (ZrCo) is sharply degraded with the presence of oxygen-containing impurity gases in H₂, the adsorption of O₂ on the stable ZrCo (110) surface was studied by density function theory. Simultaneously, the poisoning effect of oxygen on ZrCo surface was analyzed. Results showed that oxygen caused dissociation and adsorption on the surface ZrCo (110) spontaneously. When the oxygen atom occupies the active sites on the surface, it weakens the adsorption stability of neighboring H₂ molecules and increases the dissociation potential barrier. The preadsorbed oxygen significantly influences the adsorption and diffusion behaviors of adsorbed hydrogen atoms, which reduces the adsorption probability of neighboring. Consequently, hydrogen atoms diffuse far away from adsorbed oxygen and the permeation energy barrier of hydrogen from the surface to the subsurface

收稿日期: 2024-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52371242)

第一作者: 魏纪源 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料储氢性能研究。E-mail: 1399952949@qq.com

***通信作者:** 宋江锋 (1979—), 男, 研究员, 主要从事核燃料循环与材料研究。E-mail: iterchina@163.com

引用格式: 魏纪源, 兰越景, 叶荣兴, 等. 锆钴贮氚材料的表面氧毒化机制研究[J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38 (5): 25-34, 43.

increases. On the other hand, the ZrCo surface with higher oxygen coverage leads to weaker adsorption of hydrogen, which results in a severe reduction of the hydrogen adsorption performance.

KEYWORDS: atomic and molecular physics; poisoning mechanism; First Principle; oxygen; ZrCo surface

聚变能被视为解决人类能源问题的终极途径之一,其首选燃料为氘、氚。然而,由于氘具有放射性、价格昂贵且不易保存等特点,安全且高效地存储与供给氘氚燃料成为聚变反应堆面临的重要问题之一^[1-2]。ZrCo 合金因其在室温下具有较低的吸放氢平台压 (10^{-3} Pa)、较低的放氢温度 (350 °C 左右)、优越的吸放氢动力学及良好的固氢性能等特性,被国际热核聚变实验堆 (International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER) 组织作为候选氘储运输材料^[3-6]。然而,ZrCo 合金在吸放氢过程中,由于氢致歧化反应 ($2\text{ZrCo} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrCo}_2 + \text{ZrH}_2$),导致其吸放氢容量下降,这极大地阻碍了其在涉氢领域的推广应用。

在过去几十年里,许多理论和实验研究表明^[7-10],通过多元合金掺杂和调控晶体结构可以显著改善 ZrCo 合金的抗氢致歧化性能及其吸放氢循环稳定性,使 ZrCo 合金的有效使用寿命得到明显提高。然而,在聚变堆实际工况下,ZrCo 合金贮氢同位素材料不可避免地与 O_2 等杂质气体接触,引起合金的储氢容量、吸/放氢速率和循环性能降低^[2-11],即杂质气体对 ZrCo 合金具有毒化作用。例如:Glasbrenner 等^[12]的研究表明, O_2 使 ZrCo 在低于 300 °C 下的吸氢容量减少,在高于 630 °C 时完全失去吸氢能力,即使在较低的杂质浓度中,合金的 Zr 原子也能与 O_2 明显发生反应;Abboud 等^[8]通过 X 射线光电子能谱对 O_2 等气体分子在 ZrCo 合金表面的动态演变进行了研究,发现氧能够完全覆盖合金表面,从而减弱 ZrCo 的吸氢能力。另一方面,Guo 等^[13]采用化学电镀法在 ZrCo 合金基底上制备 Pd 膜,有效提高了 ZrCo 合金的抗毒化性能;Zhang 等^[10]使用化学镀层技术在 Zr 基合金上沉积 Pd-Ag 涂层,发现在特定的气体氛围中,Zr 基合金在各温度下的吸氢速率均高于对应的纯合金,该结果表明均匀 Pd-Ag 涂层能够提高合金在较宽温度范围内的抗气体毒化性能;Qian 等^[14]发现 10-Pd/ZrCo 在 100 °C、0.5 MPa 的 H_2 (O_2 的体积分数为 0.1%) 条件下的抗毒化能力较好,但其吸氢动力学变慢。

目前,制备具有良好抗气体毒化性能的 ZrCo

合金贮氢同位素材料仍然是一个巨大的挑战,这需要深入理解不同杂质气体对 ZrCo 合金的表面毒化机制。对于氧杂质气体在 ZrCo 表面的毒化作用,前期课题组 Zhang 等^[7]通过理论计算发现,解离的 O 原子容易占据表面活性位点,使得 H_2 分子的解离和吸附的概率明显降低,并且 H 原子的吸附强度减弱,这将导致 ZrCo 表面吸氢能力下降,但是并未考虑覆盖度对 ZrCo 合金表面的影响。

综上,本文将进一步考虑 ZrCo 合金表面不同氧覆盖度的性质及其对氢吸附的影响,通过第一性原理计算研究 O 原子在 ZrCo 表面的吸附和扩散行为,分析 ZrCo 合金表面的氧覆盖对氢吸附解离作用与迁移路径的影响机理,从分子层面上阐明氧杂质气体对 ZrCo 表面的毒化机制,为 ZrCo 抗毒化改性提供参考。

1 计算方法与建模

采用基于第一性原理密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 软件 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)^[15-16]来分析不同吸附模型的体系能量及结构特性。在计算过程中,采用投影缀加波函数 (Projected Augmented Wave, PAW)^[17]来精确描述原子核与邻近价电子之间的相互作用关系,采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)^[18]处理能量的交换和关联效应,布里渊区的取样采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 Monkhorst Pack 网格^[19]。在结构优化过程中,平面波截断能设置为 500 eV,力收敛阈值设为 0.2 eV/nm,能量收敛标准为 10^{-5} eV。

ZrCo 晶体具有 CsCl 型体心立方 (Body-Centered Cubic, BCC) 晶胞结构,如图 1 (a) 所示,其优化后的晶格常数为 0.318 1 nm,这与实验测量值 0.319 6 nm^[20]吻合。根据前期的理论研究^[7],ZrCo 晶体的最稳定表面是 (110) 晶面,通过构建 ZrCo (110) 模型来研究其表面性质,采用一个 3×2 的超胞对 ZrCo (110) 的表面进行建模,如图 1 (c) 所示,共包括 72 个原子和 6 个原子层,加

入 1.5 nm 的真空层来模拟表面上的气相环境。其中, 最顶部 3 层原子在结构优化中允许弛豫, 而最底部 3 层原子则被固定, 表面沿 z 轴方向进行偶极校正。这些计算参数与前期的理论文献[7]一致, 能够合理预测 ZrCo 合金表面的性质。

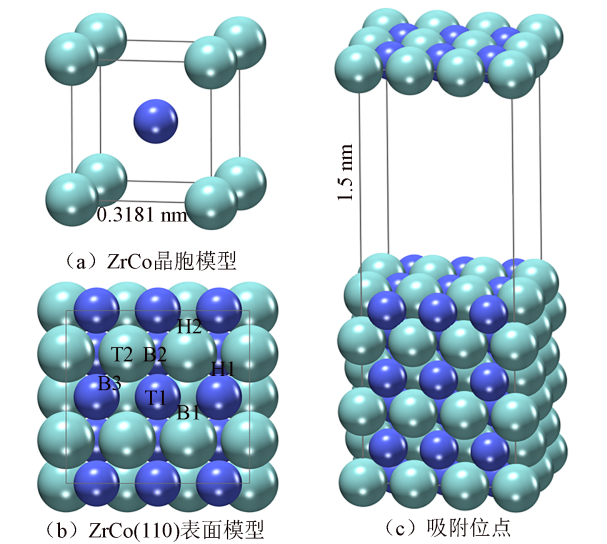


图 1 计算模型
Fig. 1 Calculation model of ZrCo

图 1 (b) 给出了 ZrCo (110) 表面的吸附活性位点, 包括 Co 原子的顶位 (T1)、Zr 原子的顶位 (T2)、Co—Co 原子的桥位 (B1)、Zr—Zr 原子的桥位 (B2)、Zr—Co 原子的桥位 (B3)、2 个 Co 原子和 1 个 Zr 原子的空位 (H1), 以及 2 个 Zr 原子和 1 个 Co 原子的空位 (H2)。1 个分子或原子在 ZrCo 表面的吸附能 (E_{ads}) 定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{X/ZrCo}} - (E_{\text{ZrCo}} + E_{\text{X}})$$

式中: $E_{\text{X/ZrCo}}$ 为吸附体系的总能量; E_{ZrCo} 为干净表面的能量; E_{X} 为气相分子的能量 (E_{O_2} , E_{H_2}) 或原子的能量 ($\frac{1}{2}E_{\text{O}_2}$, $\frac{1}{2}E_{\text{H}_2}$) 的能量。吸附能的数值越负, 气体在表面的吸附作用就越强。

本研究使用弹性爬坡能带计算方法 (Climbing Image Nudged Elastic Band) [21] 来探索吸附分子的解离过程与原子扩散的最小能量路径, 反应能垒 E_{a} 和反应能 E_{r} 分别定义为

$$E_{\text{a}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}}$$

$$E_{\text{r}} = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}}$$

式中: E_{IS} 、 E_{TS} 和 E_{FS} 分别为反应路径相应的初始态 (IS)、过渡态 (TS) 和末态 (FS) 的能量, 其中过渡态是沿着反应路径具有最高能量的结构, 该结构的频率分析有且只有 1 个虚频。

2 结果与讨论

2.1 氧在 ZrCo (110) 表面的吸附与迁移扩散

将 O_2 分子置于 ZrCo (110) 表面不同位置, 对其进行结构弛豫。结果表明, 所有 O_2 分子均自发解离, 即 O_2 在 ZrCo (110) 表面上是解离吸附作用。将 O 原子置于 ZrCo (110) 的表面进行结构优化, 结果如图 2 所示, 吸附能 E_{ads} 和结构参数列于表 1, 其中: $d_{\text{O-Co}}$ 表示 O 原子与最邻近 Co 原子的距离; $d_{\text{O-Zr}}$ 表示 O 原子与最邻近 Zr 原子的距离; $d_{\text{O-surface}}$ 表示 O 原子与表面的距离。

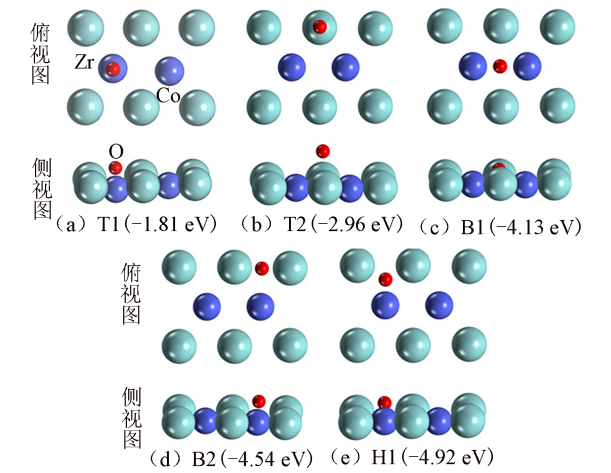


图 2 O 原子在 ZrCo (110) 表面不同位置的吸附构型
Fig. 2 Adsorption configurations of O atoms on different sites of ZrCo (110) surface

表 1 O 原子在 ZrCo (110) 表面不同位点的吸附能与结构参数
Tab. 1 Adsorption energies and structure parameters of O atoms on different sites of ZrCo (110) surface

位点	E_{ads}/eV	$d_{\text{O-Co}}/\text{nm}$	$d_{\text{O-Zr}}/\text{nm}$	$d_{\text{O-surface}}/\text{nm}$
T1	-0.181	0.172	0.310	0.142
T2	-0.296	0.382	0.179	0.222
B1	-0.413	0.196	0.223	0.014
B2	-0.454	0.304	0.198	0.141
B3	—	—	—	—
H1	-0.492	0.195	0.205	0.102
H2	—	—	—	—

从表 1 可以看出, O 原子稳定吸附的位点有 H1、B2、B1、T2 和 T1 位点, 吸附能均为负值。这表明 O 原子在 ZrCo (110) 表面的吸附作用很强, 其中最稳定的吸附位是 H1 (-4.92 eV) 位点, 并且 O 原子在表面的吸附作用显著大于 H 原子

(H1 位点, -0.78 eV)。由此可以推断, O 原子优先吸附在 ZrCo (110) 表面, 这将减少氢在表面的吸附位点。

为了进一步说明 O 原子在表面的吸附差异性, 对这些稳定的吸附位点进行差分电荷密度 (Charge Density Difference, CDD) 和 Bader 分析^[22]。其中差分电荷密度 $\Delta\rho$ 定义为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{total}} - \rho_{\text{surface}} - \rho_{\text{x}}$$

式中: ρ_{total} 、 ρ_{surface} 和 ρ_{x} 分别为总的吸附体系、干净的表面和分子或者原子的电荷密度。

图 3 为 O 原子吸附表面的 CDD 分析结果。可以看出 O 原子与表面存在强烈的电荷交换, 主要是氧的 p 轨道与表面金属原子的 d 轨道发生不同程度的杂化作用, 而且 O 原子从表面获得电子, 其带负电荷的范围是 $-1.02\text{e}^- \sim -1.20\text{e}^-$ 。

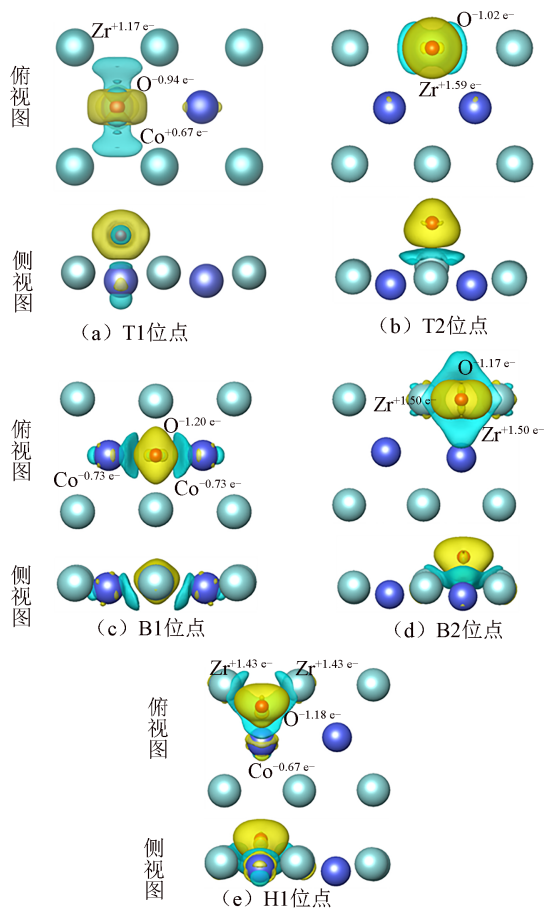


图 3 O 原子在 ZrCo (110) 表面各吸附位点的差分电荷密度与 Bader 电荷分布

Fig. 3 Difference charge densities and Bader charge distributions of O atoms on different sites of ZrCo (110) surface

图 4 是 ZrCo (110) 表面不同位点吸附的二维势能面。可以看出: H1 位具有最小的吸附能, 是

氧的最稳定吸附位点; T2、B1、B2 和 T1 位吸附能也为负值, 也是氧的稳定吸附位; 而 B3 和 H2 位没有势能极小值, 氢在 B3 和 H2 位很容易跑到能量更低的 H1 位置, B3 和 H2 位是不稳定的吸附位。这与图 3 和表 1 的结果一致。

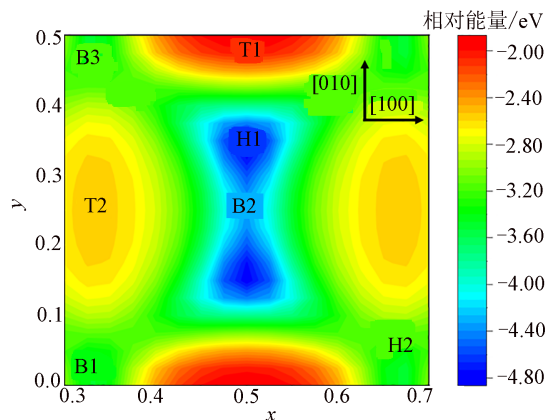


图 4 O 原子在 ZrCo (110) 表面吸附的二维势能面
Fig. 4 Two-dimension energy surface of O atoms adsorption on ZrCo surface

由于 O 原子倾向于吸附在 H1 位点, 进一步探讨氧在 ZrCo (110) 表面不同 H1 位点之间迁移的能量路径以及表层向次表层渗透的能量路径, 如图 5 所示。

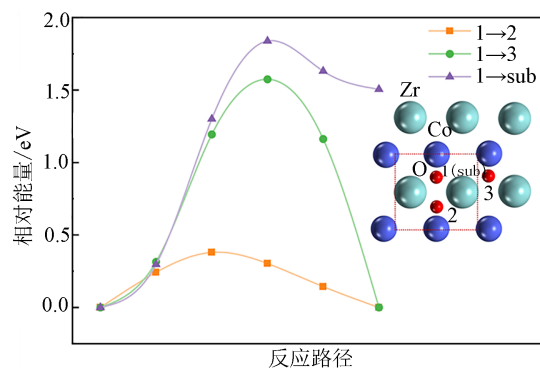


图 5 O 原子在不同 H1 位的迁移及其向次表层渗透的能量路径

Fig. 5 Energy barriers of migration pathways between different H1 sites and the permeation from surface to subsurface

可以看出: 在 1→2 迁移路径中, O 原子沿着 [010] 晶向迁移的能垒最低, 迁移能垒为 0.38 eV , 其原因是 O 原子在该迁移路径中, 只需要翻越稳定吸附位点 B2, 需要的能垒相对较低; 另一方面, O 原子沿着 [100] 晶向的路径 1→3 的迁移能垒为 1.57 eV , 经过路径 1→sub 渗透到次表层的能垒为 1.84 eV , 较高的渗透能垒使得 O 原子难以沿着

[100]晶向迁移以及向次表层的渗透扩散。因此, 氧在 ZrCo(110) 表面主要是 H1 位的原子态吸附, 其扩散方式是沿着 [010] 晶向的表面迁移。

2.2 不同氧覆盖度的 ZrCo(110) 表面性质

为了考察不同表面覆盖度 (θ , 单位为 ML) 对 O 原子在表面吸附作用的影响, 引入差分吸附能 ΔE_{ads} , 定义为

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{(n+1)\text{O}_2/\text{ZrCo}} - E_{n\text{O}_2/\text{ZrCo}} - E_{\text{O}_2}$$

式中: $E_{(n+1)\text{O}_2/\text{ZrCo}}$ 和 $E_{n\text{O}_2/\text{ZrCo}}$ 为吸附的 $(n+1)$ 个 O_2 分子和 n 个 O_2 分子体系的总能量; E_{O_2} 为气相 O_2 分子的能量。

考虑到 H1 位点是 O 原子最有利的吸附位点, 在研究覆盖度影响时, 主要探讨 O 原子占据 H1 位点后的覆盖度结构。图 6 给出不同覆盖度下的 O 吸附结构及其对应的差分吸附能。可以看出: 当覆盖度低于 0.5 ML 时, O 原子在表面有相近的差分吸附能, 分别为 -9.96、-9.83 和 -9.79 eV; 当覆盖度高于 0.5 ML 时, 其差分吸附能分别为 -6.54、-4.90 和 -3.34 eV, 相较于低覆盖度, 其差分吸附作用变弱。每个覆盖度下的差分吸附能为负值, 为放热反应过程, 表明不同覆盖度下氧的吸附都是能自发发生的。

为了描述氧覆盖表面的电子特性, 计算了不

同覆盖度下表面功函数的变化量 ($\Delta\Phi$), 如图 7 所示。可以看出, 功函数的变化量随着覆盖度的增加大致呈线性递增关系, 这归因于吸附在金属表面的 O 原子会捕获表面的电子, 导致金属表面带正电, 表面体系将出现偶极矩 (μ)。根据 Helmholtz 方程, 得到 μ 和 $\Delta\Phi$ 的关系为

$$\mu = \frac{A\Delta\Phi}{12\pi\theta}$$

式中: A 为 (1×1) 晶胞的表面积。

氧覆盖表面的 μ 随 θ 变化关系如图 8 所示, 可以看出: 偶极矩 μ 随着 θ 的增加而减小, 表明 μ 与每个 O 原子上转移的电荷数有关, 随着覆盖度的增加, 差分吸附能减弱且表面功函数增加, 表面 Zr、Co 原子向 O 原子转移的电子量减少, 导致每个原子上的平均电荷数减少, 从而偶极矩也相应减小, 造成退极化效应。

2.3 表面预吸附氧对 H_2 分子吸附解离的影响

根据课题组之前的理论计算结果^[7], H_2 分子在 ZrCo 和 O/ZrCo 表面的吸附能如表 2 所示。在干净的 ZrCo(110) 表面, H_2 分子态吸附是发生在 T2 的 Zr 顶位, 吸附能为 -0.24 eV, H—H 键沿着 [100] 晶向和键长为 0.079 nm, 稍微长于气相氢分子的键长 (0.074 nm)。另一方面, 由于氧与 ZrCo

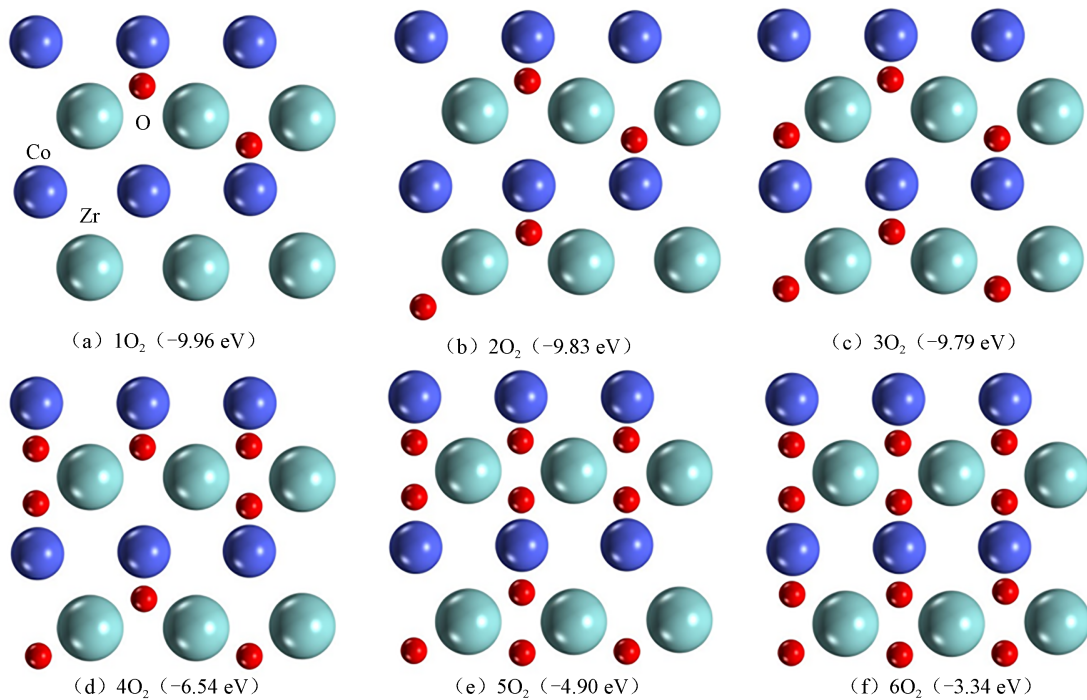


图 6 ZrCo(110) 表面的不同氧覆盖度构型和氧的差分吸附能

Fig. 6 Adsorption configurations and differential adsorption energies for different oxygen coverage on ZrCo(110) surface

(110) 表面的吸附相互作用很强, 比氢优先吸附在 ZrCo(110) 表面, 因此, 需要考虑预吸附表面 O/ZrCo(110) 对 H₂ 分子吸附解离的影响。图 9 给出 H₂ 在 O/ZrCo 表面氧邻近 T2 位置的分子态吸附结构。

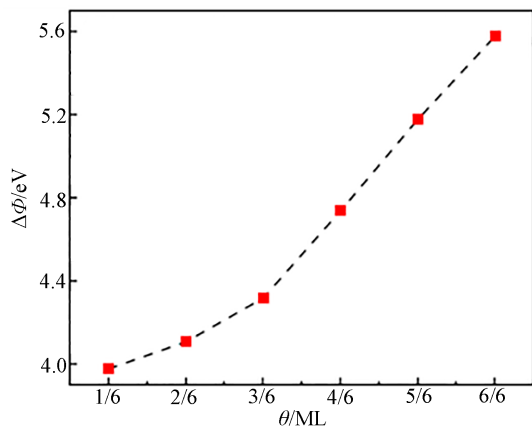


图 7 ZrCo(110) 表面功函数随氧覆盖度的变化曲线
Fig. 7 Variation of surface work function along with oxygen coverage on ZrCo(110) surface

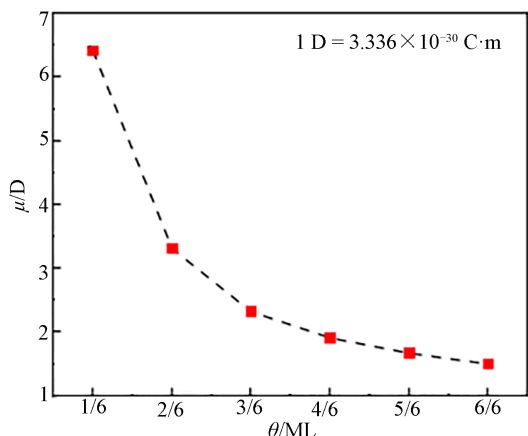


图 8 ZrCo(110) 偶极矩随氧覆盖度的变化曲线
Fig. 8 Variation of dipole moment along with oxygen coverage on ZrCo(110) surface

表 2 H₂ 分子在 ZrCo 和 O/ZrCo 表面的吸附能
Tab. 2 Adsorption energies of H₂ molecules on ZrCo surface and O/ZrCo surface

吸附表面	吸附能/eV		
	T2_1	T2_2	T2_3
ZrCo	-0.24	-0.24	-0.24
O/ZrCo	-0.02	-0.24	-0.24

可以看出, 第一邻近位 T2_1、第二邻近位 T2_2 和第三邻近位 T2_3 的吸附能分别为 -0.02、

-0.24 和 -0.24 eV, 其 H—H 键长分别为 0.075、0.076 和 0.075 nm。由此可见: 当氧占据 T2 位点时, H₂ 在第一邻近位 T2_1 的吸附作用变得很弱, 几乎不发生吸附, 即 O/ZrCo 能够阻碍氢的吸附; 而在第二邻近位 T2_2 和第三邻近位 T2_3 的吸附能相等, 等于 H₂ 在干净的 ZrCo(110) 表面的分子态吸附能 (-0.24 eV), 表明 O/ZrCo 表面吸附氧的影响作用具有很大的区域局域性。这与其在图的差分电荷分布一致, 氧只与最邻近的表面金属原子存在电荷转移作用。

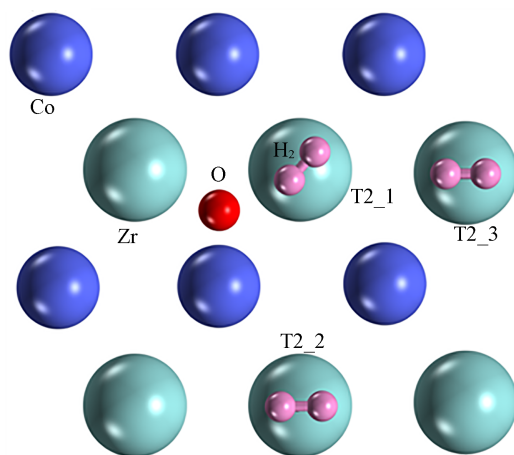


图 9 H₂ 在 O/ZrCo(110) 表面的分子态吸附结构
Fig. 9 Adsorption structures of H₂ molecules on O/ZrCo(110) surface

研究表面吸附氧对氢解离行为的影响, 由于 H₂ 在 T2_1 几乎不吸附, 故将 H₂ 在第二邻近位 T2_2 的吸附结构作为初态, 计算 H₂ 分子在 O/ZrCo 表面的解离反应过程。如图 10 所示。

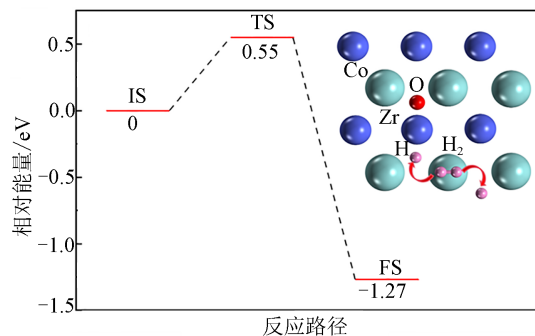


图 10 H₂ 在 O/ZrCo(110) 表面解离反应的能量路径
Fig. 10 Dissociation energy pathways of H₂ molecules on O/ZrCo(110)

可以看出, H₂ 分子在 O/ZrCo 表面的解离能垒为 0.55 eV, 反应能为 -1.33 eV, 这也与干净表面的氢解离能垒 (0.524 eV) 和反应能 (-1.263

eV)^[23]接近。因此, 氧吸附在ZrCo表面将会严重阻碍其最邻近Zr顶点位的氢分子吸附, 但是该毒化作用具有一定的区域局限性。

2.4 不同表面氧覆盖度对氢吸附行为的影响

首先, 考虑一个O原子预先吸附在最稳定的H1吸附位点, 选取其邻近的5种H1位点对氢原子的吸附进行讨论, 并且与干净ZrCo(110)的情况进行比较, 这些吸附结构如图11所示, 对应的吸附能和结构参数列于表3, 其中 d_{O-H} 为H原子与O原子之间的距离。

表 3 H 原子在 O/ZrCo 表面不同位点的吸附能与结构参数
Tab. 3 Adsorption energies and structure parameters of H atoms on different sites of O/ZrCo surface

位点	E_{ads}/eV	d_{O-H}/nm
H1	-0.78	—
H1_1	-0.53	0.245
H1_2	-0.59	0.278
H1_3	-0.75	0.323
H1_4	-0.83	0.383
H1_5	-0.76	0.400

可以看出, 在吸附氧原子周围的5个H1位点中, H1_2位点的氢吸附能(-0.83 eV)略高于干净ZrCo(110)表面的氢吸附能(-0.78 eV), 其

他4个位点吸附能均低于干净ZrCo(110)表面的氢吸附能。

为了理解表面氧对氢吸附的影响机制, 对以上6个构型进行投影态密度(Projected Density of State, PDOS)计算, 结果如图12所示。在干净表面(图12(a))中可以看出, -6 eV附近产生的新峰来自于H原子和Zr、Co原子的相互作用。在图12(b)中, -7 eV到-5 eV范围内, O、H、Zr和Co原子的态密度的波峰是一致的, O-p、H-s、Zr-d和Co-d轨道重叠度高, 表明这些原子之间有很强的杂化作用。此外, 与干净表面相比, H原子的波峰更尖, 且靠近O原子, 导致H原子的吸附效果减弱。图12(c)中O-p与Co-d轨道相互作用, 导致H原子与Co原子的相互作用减弱, 使H原子的吸附稳定性降低。从图12(d)中可以看出, O-p与Zr-d发生轨道杂化, H-s与Co-d发生轨道杂化, 且与纯表面相比H原子与Co原子的相互作用更弱, 导致H的吸附效果减弱。从图12(e)中的态密度波峰可以看出, H-s主要与Co-d作用, 而O-p主要与Zr-d作用。虽然H原子离O原子距离也较远, 但通过O原子对Zr原子的作用, 使得H原子与Co原子的作用加强, 最终导致其吸附效果得到增强。图12(f)中的态密度大致与干净ZrCo(110)表面的一致, 归因于H原子

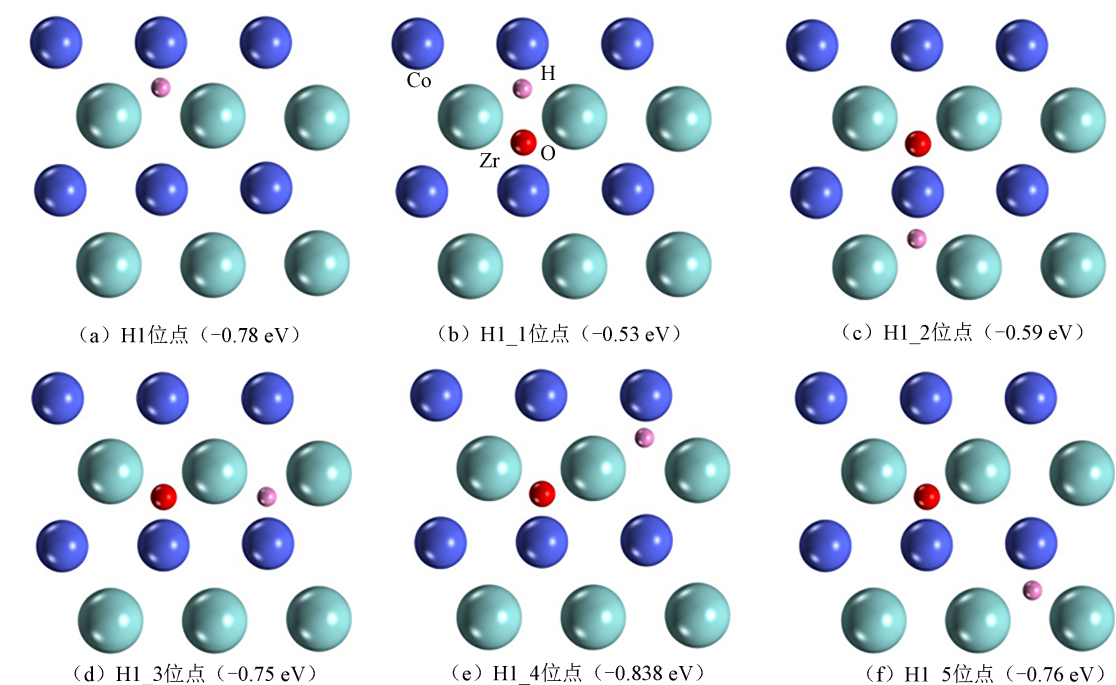


图 11 H 原子在 ZrCo (110) 和 O/ZrCo (110) 表面不同空位 H1 位点的吸附构型

Fig. 11 Adsorption configurations of H atoms on different H1 sites of ZrCo (110) and O/ZrCo (110) surfaces

离 O 原子的距离较远, 使得 H 原子与邻近 Zr、Co 原子形成的杂化波峰不受到干扰, 其氢吸附效果接近于 ZrCo (110) 表面。

综上所述, ZrCo (110) 表面吸附 O 原子占据了氢原子的活性位点 (H1 位点), 还削弱了其邻近位置对氢原子的吸附作用, 进而降低 ZrCo 合金的吸氢动力学性能。

其次, O 原子占据 ZrCo 表面的活性位, 也会影响 H 在 ZrCo 表面的扩散迁移行为。对于干净的 ZrCo (110) 表面, 根据课题组之前的研究结果^[24], H 原子在干净 ZrCo (110) 表面的迁移能垒为 0.36 eV, 渗透到次表层的能垒为 0.79 eV。对于 O/ZrCo (110) 表面, 图 13 给出了 H 在表面吸附氧周围的面迁移和渗透到体相的不同能量路径。

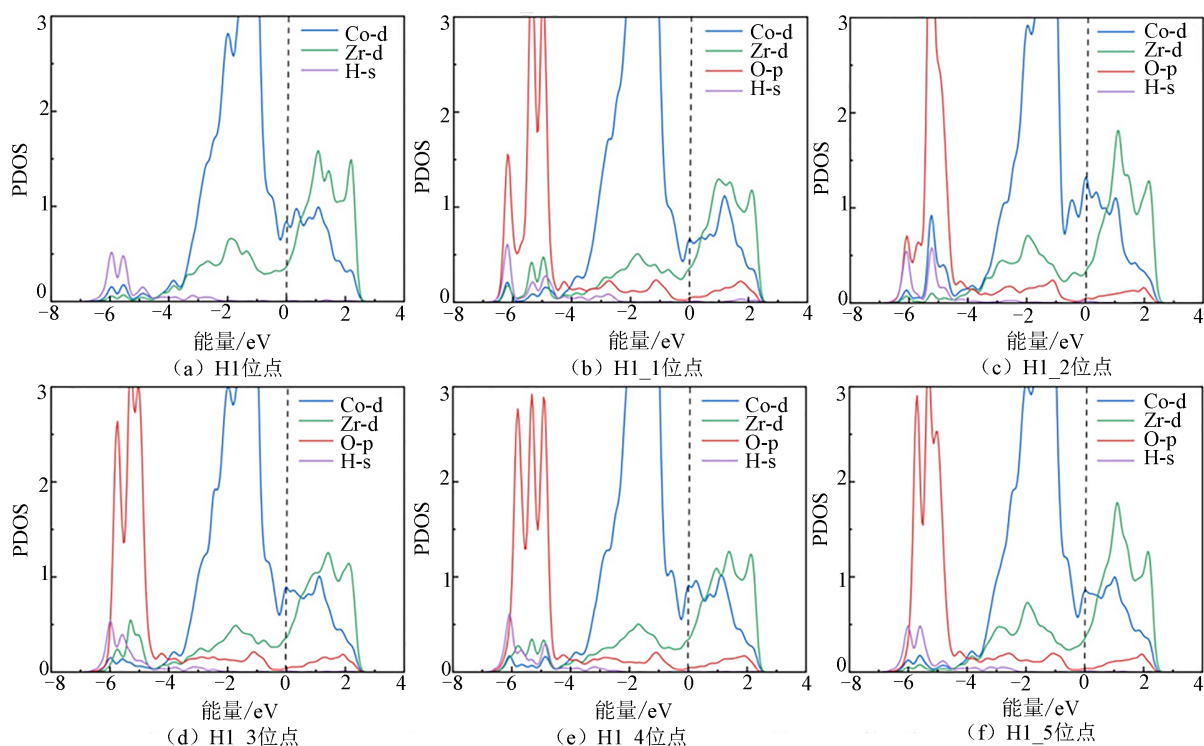


图 12 氢原子在 ZrCo (110) 和 O/ZrCo (110) 表面不同 H1 位吸附构型的投影态密度分布

Fig. 12 Distributions of projected density of states of adsorption configurations of H atoms on different H1 sites of ZrCo (110) and O/ZrCo (110) surface

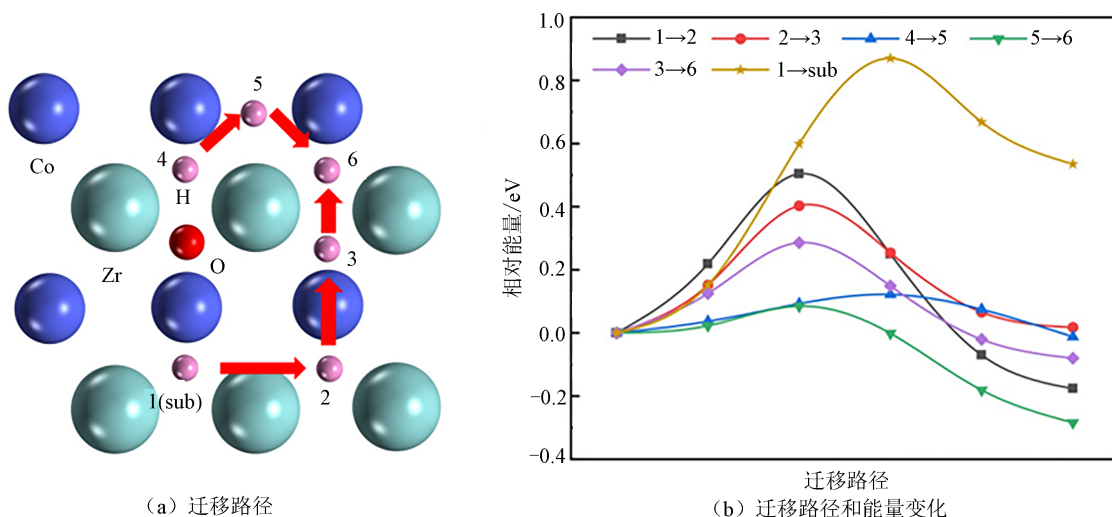


图 13 H 在 O/ZrCo (110) 面迁移和渗透到次表层的迁移路径及能量变化

Fig. 13 Diffusion pathways and energy variations of hydrogen migration on the surface and permeation to subsurface

可以看出: 扩散路径 1→2、2→3、4→5、5→6 和 3→6 的迁移能垒分别为 0.50 eV、0.40 eV、0.12 eV、0.09 eV 和 0.29 eV, 其中对于表面吸附氧附近的路径 1→2 和 2→3, 其氢的迁移能垒高于干净表面的能垒, 使得氢的迁移速率变慢; 但是路径 4→5、5→6 和 3→6 的氢迁移能垒显著小于其在干净表面氢的迁移能垒 (0.36 eV), 表明远离氧原子的氢更易于发生迁移; H 原子由外表面渗透到次表层 (路径 1→1-sub) 的能垒为 0.87 eV, 高于干净 ZrCo (110) 表面的渗透能垒。

综上, O/ZrCo (110) 表面氧使得其邻近的氢容易发生外迁移扩散, 从而导致氧周围活性位点对氢吸附的概率降低; 同时, 吸附氧近邻活性位的 H 向内扩散也变得困难, 不利于合金的吸氢动力学过程。

为探讨不同氧覆盖度对氢原子吸附的影响, 对不同覆盖度的 O 和 H 共吸附结构进行优化计算, 得到了 0~5/6 ML 不同覆盖度下的 H 原子吸附构型及其差分吸附能, 如图 14 所示。

可以看出: 在干净表面上 ($\theta=0$ ML), H 原子能全覆盖吸附, 且最大覆盖度下 (6H₂) 的差分吸附能为 -1.11 eV, 表明高覆盖度下的 H 原子在表面吸附有较好的热力学稳定性; 当不同覆盖度的 O 原子占据表面活性位时, H 原子的差分吸附能逐渐降低, 甚至出现正的吸附能值, 这表明随着 O 覆盖度的增加, O 原子抑制 H 原子吸附的效果越来越显著, 即杂质气体氧的毒化作用变强。由此可见, 在含氧氢气氛围中, 氧将优先占据 ZrCo 表面的活性位点, 在表面存在高覆盖度的氧吸附层后, 将极大减弱 ZrCo 合金对氢的吸附能力。

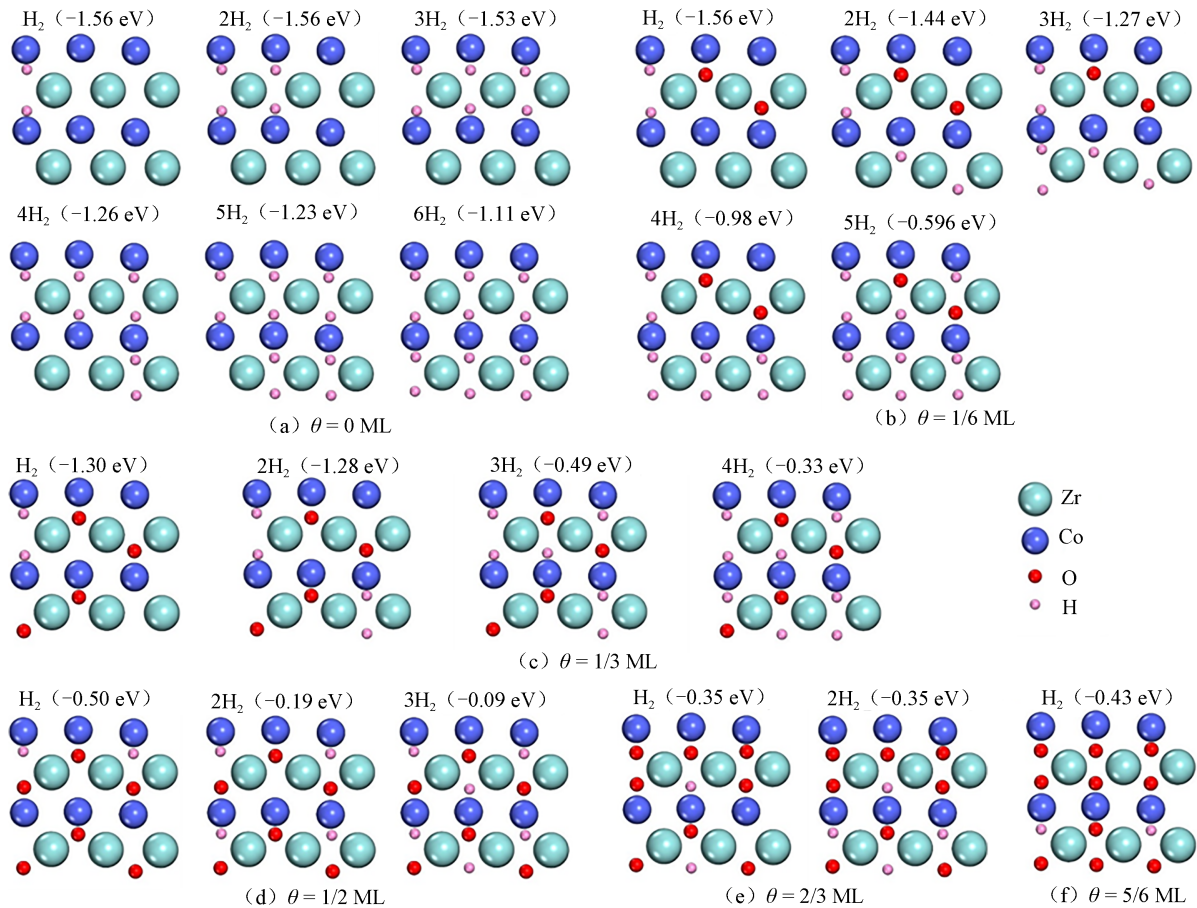


图 14 不同氧覆盖度下 ZrCo (110) 表面的 H 原子吸附构型及差分吸附能

Fig. 14 Adsorption configurations and differential adsorption energies of H atoms on ZrCo surface under different oxygen coverage

3 结论

本文通过第一性原理计算了氧与 ZrCo (110)

表面的相互作用, 进而阐明了杂质气体 O₂ 对 ZrCo 表面的毒化机理, 相关结论如下。

1) 氧容易在合金表面自发解离, 以原子的形

式吸附于 ZrCo (110) 表面。氧原子稳定吸附的位点有 H1、B2、B1、T2 和 T1 位点, 其中氧原子优先吸附在 H1 位点, 其吸附能为 -4.92 eV , 氧在 ZrCo (110) 表面主要是 H1 位的原子态吸附, 其扩散方式是沿着 [010] 晶向的表面迁移。

2) 在不同覆盖度下, 氧均能在 ZrCo (110) 表面自发吸附, 随着覆盖度的增加, 差分吸附能减弱和表面功函数增加, 偶极矩减小, 造成退极化效应。

3) 氧吸附在 ZrCo 表面会严重阻碍邻近 Zr 顶点的氢分子的吸附, 但是该毒化作用具有一定的区域局限性; 同时氧占据了氢原子的活性位点, 氢的吸附概率降低, 氢的吸附、渗透、扩散受到抑制, 随着氧覆盖度的增加, 抑制作用愈加显著。多种因素协同降低了合金吸氢动力学, 导致 ZrCo 合金材料储氢性能的恶化。

参考文献:

- [1] SONG C Y, DING F Y, YE R X, et al. Hydrogen diffusion and anti-disproportionation properties in ZrCo alloys: The effect of Sc, V, and Ni dopants[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(61): 23607-23619.
- [2] WU M D, ZHANG Z F, YANG Y X, et al. The mechanism of anti-disproportionation for Ti-doped ZrCo alloys[J]. *Applied Energy*, 2022, 328: 120236.
- [3] ZYLSTRA A B, HURRICANE O A, CALLAHAN D A, et al. Burning plasma achieved in inertial fusion[J]. *Nature*, 2022, 601(7894): 542-548.
- [4] KENJO S, OGINO Y, MUKAI K, et al. Employing of ZrCo as a fuel source in a discharge-type fusion neutron source operated in self-sufficient mode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(5): 3054-3062.
- [5] LIANG Z Q, XIAO X Z, QI J C, et al. ZrCo-based hydrogen isotopes storage alloys: A review [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2023, 932: 167552.
- [6] YE R X, KOU H Q, LUO W H, et al. Parameter optimization of ZrCo-H system for durable tritium storage and delivery system of ITER[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(11): 8067-8077.
- [7] ZHANG B J, YE X Q, LUO W H, et al. Micro-mechanism study on the effect of O_2 poisoned ZrCo surface on hydrogen absorption performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(51): 19605-19618.
- [8] ABOUD Z, MOUTANABBIR O. Temperature-dependent in situ studies of volatile molecule trapping in low-temperature-activated Zr alloy-based getters[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(6): 3381-3396.
- [9] YANG G, LIU W G, TAN J, et al. Theoretical study of ZrCoH_3 and the anti-disproportionation ability of alloying elements[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(22): 10410-10419.
- [10] ZHANG T B, ZHANG Y L, ZHANG M, et al. Hydrogen absorption behavior of Zr-based getter materials with PdAg coating against gaseous impurities[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(33): 14778-14787.
- [11] YOU Y W, YU J Y, YUAN H, et al. Systematical study on the roles of transition alloying substitutions on anti-disproportionation reaction of Zr-Co during charging and releasing hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(27): 14028-14037.
- [12] GLASBRENNER H, KLEWE-NEBENIUS H, BRUNS M, et al. Surface analytical investigation of the tritium getter ZrCo after exposure to various gases[J]. *Microchimica Acta*, 1992, 107(3): 207-217.
- [13] GUO X M, WANG S M, LI Z N, et al. Study on the poisoning resistance of Pd-coated ZrCo alloy prepared by electroless plating method[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2016, 113: 195-200.
- [14] QIAN Y Y, QIAN R J, FENG H T, et al. Hydrogen absorption performance and O_2 poisoning resistance of Pd/ZrCo composite film[J]. *Materials*, 2023, 16(8): 3159.
- [15] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [16] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [17] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [18] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H,

- et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [19] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations: A reply[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [20] CHATTARAJ D, PARIDA S C, DASH S, et al. Structural, electronic and thermodynamic properties of ZrCo and ZrCoH₃: A first-principles study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 18952–18958.
- [21] SHEPPARD D, XIAO P H, CHEMELEWSKI W, et al. A generalized solid-state nudged elastic band method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(7): 074103.
- [22] TANG W, SANVILLE E, HENKELMAN G. A gridbased Bader analysis algorithm without lattice bias [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, 21(8): 84204.
- [23] WANG Q Q, KONG X G, HAN H L, et al. The performance of adsorption, dissociation and diffusion mechanism of hydrogen on the Ti-doped ZrCo(110) surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(23): 12597–12605.
- [24] CHATTARAJ D, KUMAR N, GHOSH P, et al. Adsorption, dissociation and diffusion of hydrogen on the ZrCo surface and subsurface: A comprehensive study using first principles approach[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 394–405.