

CNIC-01931

CAEP-0209

钛吸收和解吸氢、氘、氚的动力学同位素效应

黄 刚 曹小华 龙兴贵

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

摘 要

应用反应速率分析方法, 测定了恒容体系中钛在 550~750 °C 吸收氢、氘和氚的 $p-t$ 曲线以及氢(氘、氚)化钛在 350~550 °C 热解吸的 $p-t$ 曲线, 得到钛吸氢、氘和氚的表观活化能分别为 (55.6 ± 2.4) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (110.2 ± 3.0) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 (155.5 ± 3.2) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氢(氘、氚)化钛热解吸的表观活化能分别为 (27.1 ± 0.4) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (42.3 ± 1.9) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 (62.1 ± 1.6) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。钛吸氚的表观活化能最高, 表明钛氚化反应更难于进行。氚化钛热解吸的表观活化能也比氢化钛高, 表明氚化钛在相同条件下比氘化钛和氢化钛更稳定。活化能数据显示, 在吸收和解吸气体过程中均存在显著的动力学氢同位素效应。

关键词: 钛 表观活化能 同位素效应

The Kinetic Isotope Effect of Hydrogen Deuterium and Tritium Absorbed and Desorbed by Titanium

(*In Chinese*)

HUANG Gang CAO Xiaohua LONG Xinggui

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang, 621900)

ABSTRACT

$p-t$ curves of hydrogen, deuterium and tritium absorption at 550~750 °C and desorption at 350~550 °C by titanium were investigated. The rate constants of absorption and desorption for hydrogen, deuterium and tritium on each temperature are determined and the activation energy values obtained by this analysis are $(55.6 \pm 2.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(110.2 \pm 3.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(155.5 \pm 3.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for absorption and $(27.1 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(42.3 \pm 1.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(62.1 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for desorption respectively. The activation energy value of tritium absorption is highest which shows titanium tritiation is hardest. The activation energy value of tritium desorption is highest and it also can prove that titanium tritide is stablest. There are remarkable kinetic hydrogen isotope effects when titanium absorb and desorb hydrogen, deuterium and tritium.

Key words: Titanium, Tritium, Activation energy, Isotope effects

引言

由于氢在国民经济中的重要作用,各国学者对各种贮氢材料的贮氢性能进行了深入的研究,但对其同位素氘和氚的贮存性能研究相对较少。纯钛作为一种较早应用的单质贮氢材料,其吸氢密度高达 9.2×10^{22} 氢原子/cm³,比液氢密度大 1 倍多,在核技术应用中常用其贮存氢气及其同位素氘和氚^[1],因此其吸氢性能很关键,有必要研究钛吸氢及其同位素的各种物理化学性能,其中一个方面就是从反应动力学的角度,考查钛吸收和解吸氢同位素气体的快慢,通过计算反应的表观活化能来考查其动力学性能。Papazoglou 和 Hepworth^[2] 报道了在 610~900 °C,氢在 α -Ti 中扩散的活化能为 $61.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Wasilewski 和 Kehl^[3] 报道了在 650~1 000 °C,氢在 α -Ti 和 β -Ti 中扩散的活化能分别为 $51.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Hirooka 等^[4] 研究了金属钛与氢的反应动力学,得到钛氢化的活化能为 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从已报道的文献可以看出,不同作者由于实验条件的不同,得出的钛氢动力学数据相差很大,而氘和氚的数据几乎未见报道。由于氢、氘和氚质量差异的影响,必然存在同位素效应,而同位素效应一般要求在相同的实验条件下才能得到比较可信的结果,所以本工作拟在相同的实验条件下进行钛吸收和解吸氢、氘、氚的动力学研究,计算钛吸收和解吸氢、氘、氚的速率常数和表观活化能,通过反应的表观活化能来比较钛吸收和解吸氢、氘、氚的动力学同位素效应。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置为无油高真空金属测试系统(如图 1 所示)。该系统由真空系统、加热系统、气体引入系统和测量系统等组成。真空泵是 1 台干式机械泵、1 台分子泵和 1 台离子泵,系统的极限真空为 10^{-6} Pa;加热装置由电阻丝电炉和控温装置(控温精度为 ± 1 °C)组成;气体引入系统包括贮氢、氘和氚金属铀床;测量系统为 1 台电离真空计(量程为 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ Pa)和两台薄膜压力测量仪(量程为 0~100 kPa)。

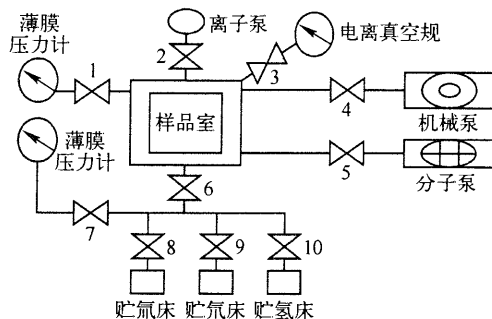


图 1 高真空金属测试系统

1.2 实验方法

1.2.1 金属钛样品清洗

实验用金属钛纯度为 99.99%,经机械加工制成 $\phi 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的圆片,质量约为

120 mg。将钛样品放入 NaOH 溶液中煮沸约 15 min,边煮沸边搅拌,以防暴沸。重复煮沸 1 次,以确保钛表面油污清洗完全;碱煮清洗后用水冲洗,尔后放入 HF 稀溶液中浸泡,以除去钛样品表面的氧化层;酸洗后,用蒸馏水清洗,自然风干后放入真空室贮存待用。

1.2.2 金属钛样品真空除气

为有利于钛样品的吸氢,氢化前,需将样品进行除气处理。将样品装入样品室中的样品架上,分步启动机械泵、分子泵和离子泵,将系统抽真空。真空度达到 1×10^{-3} Pa 后,将样品升温,升温速率为 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。除气完毕后,停止加热,将样品冷却至室温。

1.2.3 金属钛样品的活化

在样品除气后,将氢化铀床加热释放一定量氢气,并将样品加热升温,钛样品约在 $410 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始吸氢。吸收一定量氢气后,将样品加热到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,使氢解吸,并用铀床回收解吸气体。由于动力学测试要求样品尽量不粉化,所以活化 1~2 次即可。

1.2.4 吸气压力—时间等温线测定

加热氢化铀床,放出一定量氢气至主管道中,记录平衡压力;加热样品至预定温度后恒温;打开阀门 6,将主管道中的氢气快速引入样品室,由电脑程序自动记录引入氢气后压力随时间的变化。反应平衡后,加热样品使氢气完全回收,再将样品温度固定在另一预定温度,放出与上次相同压力的氢气,重复实验。本实验进行了 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 5 个温度的动力学测试。钛吸氦和氟的压力—时间等温线以同样的方法进行。

1.2.5 解析压力—时间等温线测定

加热氢化铀床,放出一定量氢气让样品完全吸收。关闭样品室与管道之间的阀门,将样品加热至预定温度后恒温一段时间,快速打开阀门,由电脑程序自动记录管道内压力随时间的变化。反应平衡后,升起钟罩降温,使样品将氢气重新完全吸收,再关闭样品室与管道之间的阀门,将样品加热至另一预定温度,重复实验。由于温度过高会导致样品平衡压急剧增大,不利于实验进行,本实验进行了 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 5 个温度的动力学测试。氟化钛和氦化钛的解吸压力—时间等温线以同样的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 钛吸氢、氦和氟的 $p-t$ 曲线

从钛吸氢、氦和氟的 $p-t$ 曲线(见图 2)可以看出,随着温度的升高, $p-t$ 曲线初始段的斜率增大,表明钛吸氢、氦和氟的速率都随着温度的升高而增大。但钛吸氢的 $p-t$ 曲线间隔比较紧密,相互差别较小,而钛吸氟的 $p-t$ 曲线分开得比较明显,相互差别较大,表明钛吸氢的速率常数之间相差较小,钛吸氟的速率常数之间相差较大。同时,随着反应温度的升高,吸气反应达到平衡的时间相应缩短,平衡压也增大,吸气量明显减少,这主要是因为钛吸氢、氦和氟的反应是一个可逆反应,在一定条件下,氢(氦、氟)化钛会分解释放出氢(氦、氟)原子,所以随着温度的升高,在温度和氢(氦、氟)原子浓度梯度作用下,氢(氦、氟)化钛中氢(氦、氟)原子的能量一旦大于钛晶格对它的束缚能,就会向外扩散,降低氢(氦、氟)在钛中的固溶度,引起钛氢(氦、氟)化反应的平衡压增大。

2.2 氢化钛、氟化钛和氦化钛热解吸 $p-t$ 曲线

从氢化钛、氟化钛和氦化钛解吸的 $p-t$ 曲线(见图 3)可以看出,随着温度的升高, $p-t$ 曲线初始段的斜率增大,表明氢(氦、氟)化钛解吸的速率随着温度的升高而增大。同时,反

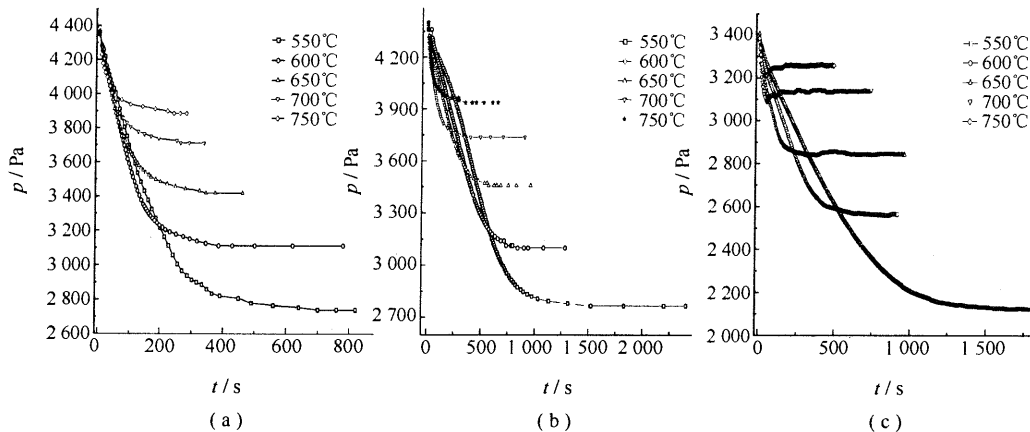


图2 钛吸氢、氘和氚反应的 $p-t$ 曲线
(a) 钛吸氢; (b) 钛吸氘; (c) 钛吸氚

应达到平衡的时间缩短,平衡压也增大,解析出的气体量明显增多。这主要是因为随着温度的升高,氢(氘、氚)原子在浓度梯度的影响下,在钛晶格中扩散的速度加快,导致解吸反应加快进行。而5个温度下的实验中的氢(氘、氚)化钛的量都相同,即其中的氢(氘、氚)气含量相同。从热力学上来说,温度越高,钛氢(氘、氚)体系的平衡压越高,表现在解吸曲线上就是温度高的曲线平衡压大,解吸出的气体量多。

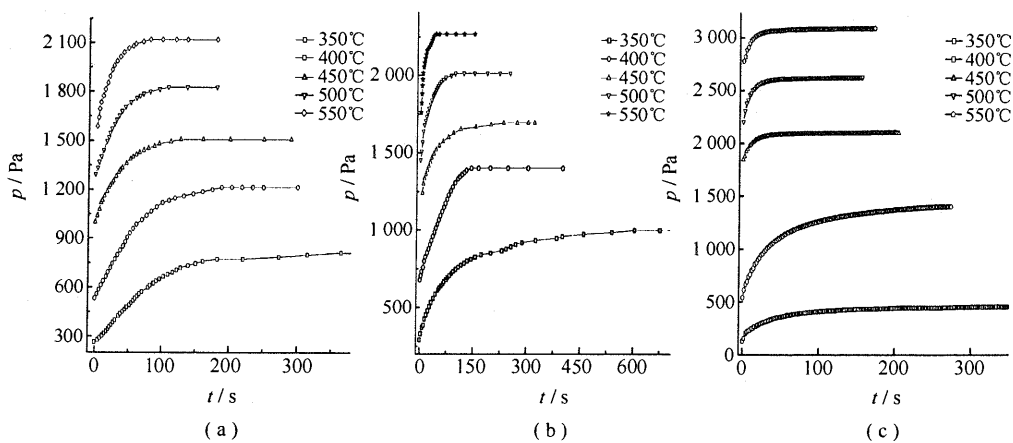


图3 氢(氘、氚)化钛热解吸的 $p-t$ 曲线
(a) 氢化钛热解吸; (b) 氘化钛热解吸; (c) 氚化钛热解吸

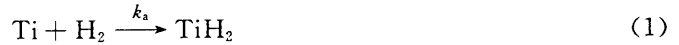
2.3 吸收和解吸反应的速率常数

本实验是在恒容体系中进行的,采用反应速率分析方法^[4],即假设反应速率正比于对平衡状态的偏离程度,根据系统压力随时间的变化计算在不同温度下反应的速率常数,再由阿累尼乌斯公式计算反应的表现活化能。

设系统初始压力为 p_i , 反应平衡压力为 p_f , 反应的速率常数为 $k_{a(d)}$, 反应时间为 t , t 时

刻系统的压强为 p 。

钛吸氢反应为：



氢化钛热解吸反应为：



由此可得钛吸氢反应速率方程为：

$$-dp/dt = k_a(p - p_f) \quad (3)$$

氢化钛热解吸反应速率方程为：

$$dp/dt = k_d(p_f - p) \quad (4)$$

对式(3),(4)积分,并结合初始条件得：

$$\ln \frac{(p - p_f)}{(p_i - p_f)} = -k_a t \quad (5)$$

$$\ln \frac{(p_f - p)}{(p_f - p_i)} = -k_d t \quad (6)$$

从实验测定 $p-t$ 曲线可算得在实验温度下的 k_a 和 k_d ；

根据化学反应速率的指数定律得：

$$k_a = A e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

$$k_d = A e^{-E_d/RT} \quad (8)$$

式中： A ——指前因子；

E_a, E_d ——反应的表现活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

R ——摩尔气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

T ——绝对温度, K 。

对式(7),(8)两边取自然对数得：

$$\ln k_a = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

$$\ln k_d = \ln A - \frac{E_d}{RT} \quad (10)$$

所以,由一组温度下的反应速率常数,就可以线性拟合计算反应的表现活化能。

图 4 是钛吸氢、氘和氚反应的动力学分析曲线,可以看出,数据点的线性良好。

将每个温度下的数据点线性拟合,从拟合直线的斜率就可以得到该温度下钛吸氢、氘和氚反应的速率常数,数据列于表 1。

表 1 钛吸氢、氘和氚在不同温度下的速率常数 k_a

温度	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
吸氢	0.006 17	0.009 73	0.013 53	0.020 92	0.031 55
吸氘	0.001 2	0.002 46	0.006 33	0.014 21	0.025 7
吸氚	0.001 73	0.006 2	0.015 72	0.062 15	0.153 82

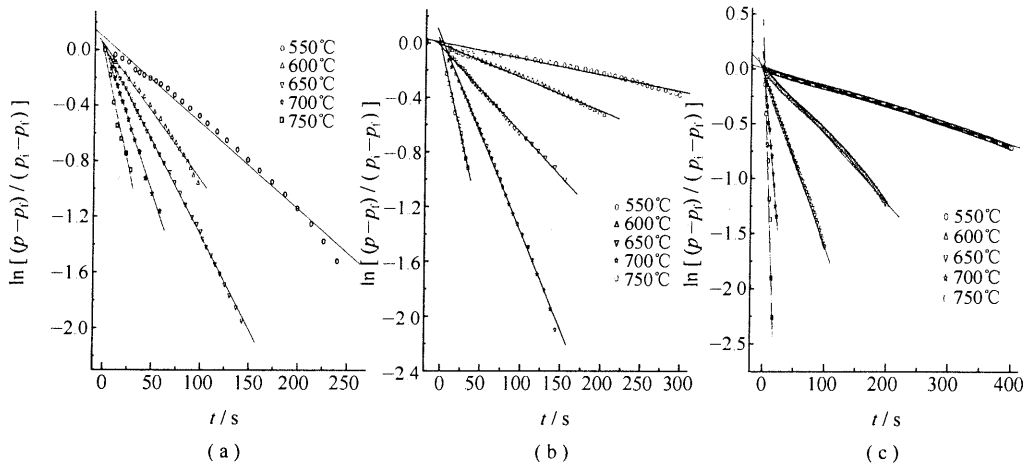


图4 钛吸氢、氮和氩的动力学分析曲线
(a) 钛吸氢; (b) 钛吸氮; (c) 钛吸氩

图5是氢(氮、氩)化钛热解吸反应的动力学分析曲线。

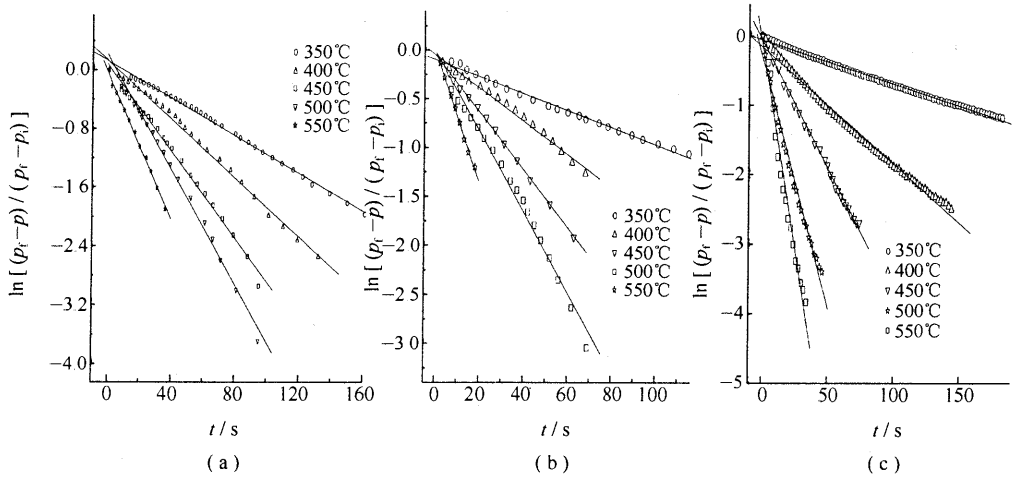


图5 氢(氮、氩)化钛的热解吸动力学分析曲线
(a) 氢化钛热解吸; (b) 氮化钛热解吸; (c) 氩化钛热解吸

将每个温度下的数据点线性拟合,从拟合直线的斜率就可以得到该温度下氢(氮、氩)化钛热解吸反应的速率常数,数据列于表2。

由 $p-t$ 曲线和表1、表2数据可以得知,对同一种气体而言,温度越高,钛吸收和解吸气体反应的速率常数越大,表明反应随温度的升高而变快,规律符合阿累尼乌斯定律。

表 2 氢(氘、氚)化钛热解吸反应在不同温度下的速率常数 k_d

温度	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
氢化钛	0.012 8	0.020 03	0.029 54	0.038 98	0.049 86
氘化钛	0.008 75	0.017 11	0.029 51	0.041 22	0.068 4
氚化钛	0.006 42	0.016 96	0.037 03	0.071 99	0.117 88

2.4 钛吸氢、氘和氚的表现活化能 E_a

图 6 是反应速率常数的自然对数值与钛吸气反应温度的倒数之间的关系图,将 5 个实验点进行线性拟合,得到钛吸氢反应的直线斜率为-6.7,钛吸氘反应的直线斜率为-13.3,钛吸氚反应的直线斜率为-18.7,直线的相关系数都达到了 99.8% 以上,证明用这一方法来分析求解钛吸氢、氘和氚的表现活化能是切实可行的。

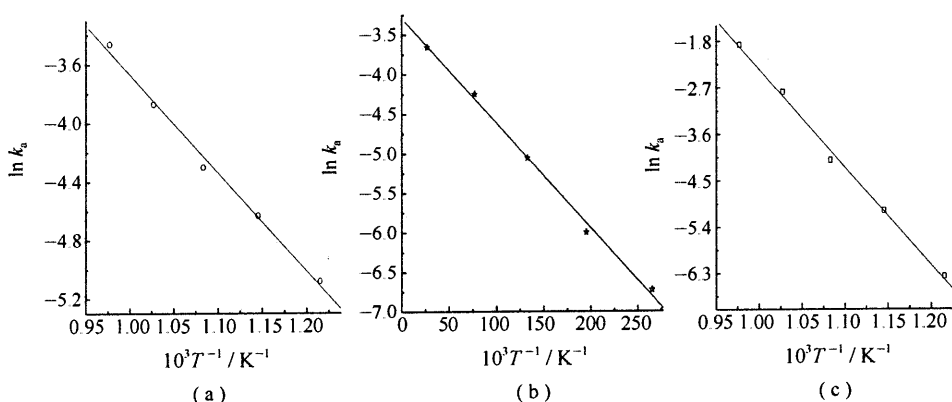


图 6 钛吸氢、氘和氚反应的 $\ln k_d$ 与 $1/T$ 关系曲线

(a) 钛吸氢; (b) 钛吸氘; (c) 钛吸氚

将由拟合得到的直线斜率经过公式处理,得到钛吸氢、氘和氚的表现活化能 E_a 分别为 $(55.6 \pm 2.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(110.2 \pm 3.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(155.5 \pm 3.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从数据可以看出,钛在吸收氢同位素气体氢、氘和氚时表现出显著的动力学同位素效应。

2.5 氢(氘、氚)化钛热解吸的表现活化能 E_d

图 7 是反应速率常数的自然对数值与解析反应温度的倒数之间的关系图,将 5 个实验点进行线性拟合,得到氢化钛热解吸反应的直线斜率为-3.26,氘化钛热解吸反应的直线斜率为-5.09,氚化钛热解吸反应的直线斜率为-7.46,直线的相关系数都达到了 99.8% 以上。

将拟合得到的直线斜率经过公式处理,得到氢化钛、氘化钛和氚化钛热解吸反应的表现活化能 E_d 分别为 $(27.1 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(42.3 \pm 1.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(62.1 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从活化能数据可以看出,氢化钛、氘化钛和氚化钛在解吸氢同位素气体氢、氘和氚时也表现出显著的动力学同位素效应。

由于解吸反应的过程就是氢(氘、氚)原子从金属中的解离和在表面的复合过程,因此,

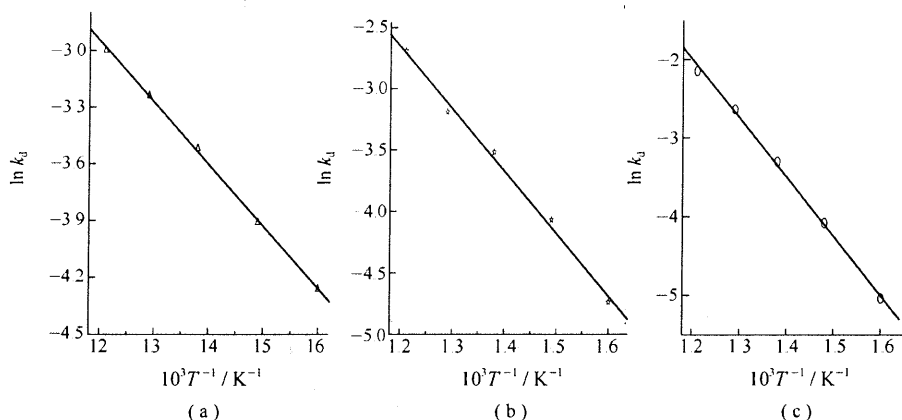


图7 氢(氘、氚)化钛解吸反应的 $\ln k_d$ 与 $1/T$ 关系曲线
 (a) 氢化钛热解吸; (b) 氟化钛热解吸; (c) 氟化钛热解吸

这种热解吸同位素效应可能有两种机制,即扩散控制机制和表面控制机制。本实验在进行时,对样品进行了除气和活化,样品表面自然氧化层基本被还原,所以氢穿过表面氧化层不是吸氢的速率控制步骤,而且穿过表面的原子重新复合成分子的速率也很快,也不会控制反应速率。本实验所得到的钛吸氢和解吸的表观活化能数据与氢在 α 相和 β 相中的扩散激活能^[3]基本一致,符合扩散控制机制理论,因此,认为氢原子在金属相间的扩散控制着氢(氘、氚)化钛的解吸反应。

3 结 论

通过实验测得钛吸氢、氘和氚的表观活化能 E_a 分别为 $(55.6 \pm 2.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(110.2 \pm 3.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(155.5 \pm 3.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 钛吸收氢同位素气体的表观活化能从高到低依次为吸氚、吸氘和吸氢,显示出钛在与氢同位素作用时的动力学同位素效应,表明钛吸氚进行氟化反应的激活能较高,氟化反应更难于进行。

同时,测得氢化钛、氟化钛和氟化钛热解吸反应的表观活化能 E_d 分别为 $(27.1 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(42.3 \pm 1.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(62.1 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氟化钛热解吸的表观活化能高于氟化钛和氢化钛热解吸的表观活化能,表现出热解吸动力学同位素效应,表明氟化钛热解吸时需要更高的初始能量,说明氟化钛在相同条件下比氟化钛和氢化钛更稳定。分析认为,氢同位素原子在金属相间的扩散是氢化钛热解吸反应的速率控制步骤。

参 考 文 献

- 1 Monnin C, Ballanger A, Sciora E, et al. Characterization of deuteride titanium targets used in neutron generators[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2000, 453: 493~500
- 2 Papazoglou TP, Hepworth MT. Diffusion of Hydrogen in α -Titanium [J]. Trans Met. Soc. Alme, 1968, 242: 682
- 3 Wasilewski RJ, Kehl GL. Diffusion of Hydrogen in Titanium [J]. Metallurgia, 1954, 50: 225
- 4 Hirooka Y, Miyake M. A study of hydrogen absorption and desorption by titanium [J]. Journal of Nucl. Mater, 1981, 96: 227~232