

两种热解吸动力学测试方法的比较

黄刚, 曹小华, 龙兴贵, 杨本福, 刘文科

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:以氢化钛热解吸反应为研究对象,用升温法(初压为零)和恒温法(初压不为零)两种不同的方法,在高真空金属系统上分别测定氢化钛在恒容体系和 350~550 °C 范围内解吸氢的 $p-t$ 曲线,并应用反应速率分析方法计算解吸反应在不同温度下的速率常数。实验测得氢化钛升温法热解吸和恒温法热解吸的表观活化能分别为 (22.1 ± 2.5) 和 (27.1 ± 0.4) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。经分析,用恒温法测得的表观活化能较为准确。

关键词:氢化钛;热解吸;测试方法比较

中图分类号:TL941

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2008)10-0897-05

Comparison Between Two Test Methods of Desorption Kinetics

HUANG Gang, CAO Xiao-hua, LONG Xing-gui, YANG Ben-fu, LIU Wen-ke

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
Mianyang 621900, China)

Abstract: $p-t$ curves of hydrogen desorption by titanium hydride were investigated at 350-550 °C by using the methods of varying temperature and keeping temperature in a constant volume system. The desorption rate constants of hydrogen desorption by titanium hydride at different temperatures were determined by using the method of the reaction rate analysis. The obtained activation energy values of varying temperature and keeping temperature method are (22.1 ± 2.5) and (27.1 ± 0.4) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The result shows that the activation energy values obtained by keeping temperature method is precise.

Key words: titanium hydride; desorption; test method comparison

氢是 21 世纪的重要新能源之一,它的廉价制取、存贮与输送已是当今的重点研究课题。金属氢化物贮氢材料可以可逆地大量吸收和放出氢气,在氢气的存贮和输送过程中是一重要载体。氢气及贮氢材料均为“绿色”环保产品,对新世纪的新能源开发和环境保护将起着不可

估量的作用。

根据贮氢材料(金属)用途的不同,对它性能的要求有异。评价一种贮氢材料的性能,须对它的特性进行测试,内容涉及:离解压-组成-温度特性($p-c-T$ 曲线)、平台压特性、滞后性、吸氢量、反应热、活化特性、膨胀率、反应速度、

寿命、微粉碎性、导热率等^[1]。这些特性均属化学热力学和动力学范畴。对这些特性的研究,主要是通过实验手段来获取数据,其中,热解吸动力学特性^[2-3]是考查一种贮氢材料可逆贮氢的重要指标,但根据实验方法的不同,测得的热解吸动力学参数可能会存在差异。本工作研究提出一新的实验方法——变初压恒温法,并与零初压升温法进行比较。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置为金属氢化物热力学及动力学测试系统(图1)。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。真空系统由1台干式机械泵、1台分子泵和1台离子泵组成,系统的极限真空为 10^{-6} Pa;加热装置由管式电炉和控温装置(控温精度为 ± 1 °C)组成;气体引入系统包括1只贮氢铀床和2只贮氘铀床;测量系统由1台电离真空计(量程为 10^{-8} ~ 10^{-1} Pa)和2台薄膜压力测量仪(量程分别为 10^{-1} ~266 Pa和0~100 kPa)组成。另外,系统还配置有四极质谱仪,可进行气体成分分析。样品室和反应管道间由6号阀门隔断,样品室体积为339 mL,反应管道体积为1 271 mL。该实验装置密封性较好,系统压力在 10^{-2} Pa量级上可保持时间大于48 h。

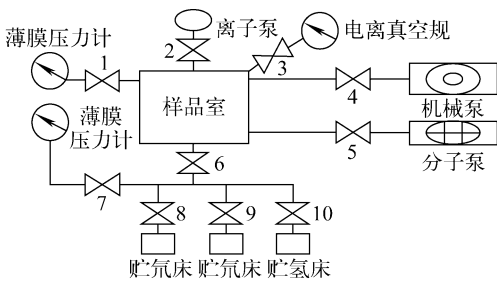


图1 高真空金属测试系统

Fig.1 Metallic measurement system of high vacuum

1.2 实验方法

1) 升温法测定解吸曲线

将清洗干净的钛片样品装入样品室进行除气、活化。加热氢化铀床,放出一定量氢气,让样品完全吸收,将管道和样品室抽初级真空。将加热到预定温度的加热炉套上初压为零的样

品室,样品在加热炉的温度作用下开始解吸气体,由计算机程序自动记录压力和温度随时间的变化。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,为此,本实验在350、400、450、500、550 °C等5个温度下测试解吸动力学。

2) 恒温法测定解吸曲线

加热氢化铀床,放出一定量氢气,让样品完全吸收,将管道和样品室抽初级真空。关闭样品室与管道间的6号阀门,将样品加热至预定温度后恒温一段时间,快速打开阀门,由计算机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6号阀门,将样品加热至另一预定温度,重复实验。实验温度与1)相同。

2 实验结果

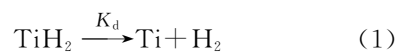
2.1 氢化钛的解吸 $p-t$ 曲线

氢化钛解吸的 $p-t$ 曲线示于图2。从图2可看出,随温度的升高, $p-t$ 曲线初始段的斜率增大,表明氢化钛解吸的速率随温度升高而增大。同时,反应达到平衡的时间缩短,平衡压也增大,解吸出的气体量明显增多。这主要是因为随温度的升高,氢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个温度下实验中氢化钛的量均相同,即其中的氢气含量相同。从热力学上看,温度越高,钛氢体系的平衡压越高,表现在解吸曲线上即是温度高的曲线平衡压大,解吸出的气体量多。

2.2 氢化钛的解吸速率常数 K_d

实验在恒容体系中进行,采用反应速率分析法^[4],即假设反应速率比例于偏离平衡状态的程度,根据系统压力随时间的变化计算反应在不同温度下反应的速率常数,再由阿伦尼乌斯公式计算氢化钛热解吸的表观活化能 E_d 。

设系统初始压力为 p_i , 反应平衡压力为 p_t , 反应的速率常数为 K_d , 反应时间为 t , 任意 t 时刻的压强为 p 。氢化钛解吸反应如下:



对氢化钛解吸反应得:

$$dp/dt = K_d(p_t - p) \quad (2)$$

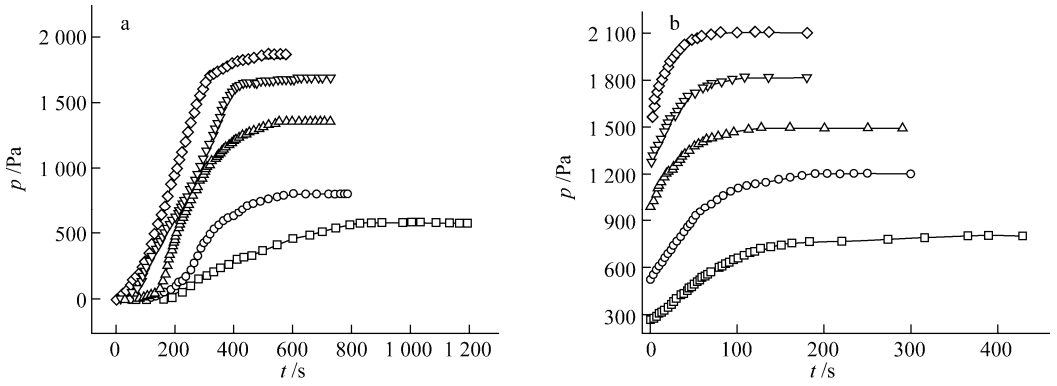


图 2 升温法(a)和恒温法(b)氢化钛热解吸曲线

Fig.2 Desorption $p-t$ curves of titanium hydride by varying temperature (a) and keeping temperature (b)
 \square —350 °C; \circ —400 °C; \triangle —450 °C; ∇ —500 °C; \diamond —550 °C

对上式积分得:

$$\ln \frac{p_t - p}{p_t - p_i} = -K_d t \quad (3)$$

化学反应速率的指数定律为:

$$K_d = A e^{-E_d/RT} \quad (4)$$

式中: A 为指前因子; E_d 为解吸反应的表观活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为摩尔气体常数($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度(K)。

对式(4)两边取自然对数,得:

$$\ln K_d = \ln A - \frac{E_d}{RT} \quad (5)$$

所以,可用1组温度下的反应速率常数通过作图法线性拟合计算 E_d 。

图3为氢化钛热解吸的动力学分析曲线。

将每个温度下的数据点线性拟合,从拟合直线的斜率可得到该温度下氢化钛热解吸的速率常数。数据列于表1。

由图3和表1可知:温度越高,氢化钛热解吸的速率常数越大,表明反应随温度的升高而变快,这种规律符合阿仑尼乌斯定律。

2.3 氢化钛热解吸的表观活化能 E_d

图4为 K_d 的自然对数值和热解吸反应温度的倒数间的关系。将5个实验点进行线性拟合,得到升温法解吸反应的直线斜率为-2.66,恒温法解吸反应的直线斜率为-3.26,证明用反应速率分析法求解氢化钛解吸反应的表观活化能切实可行。

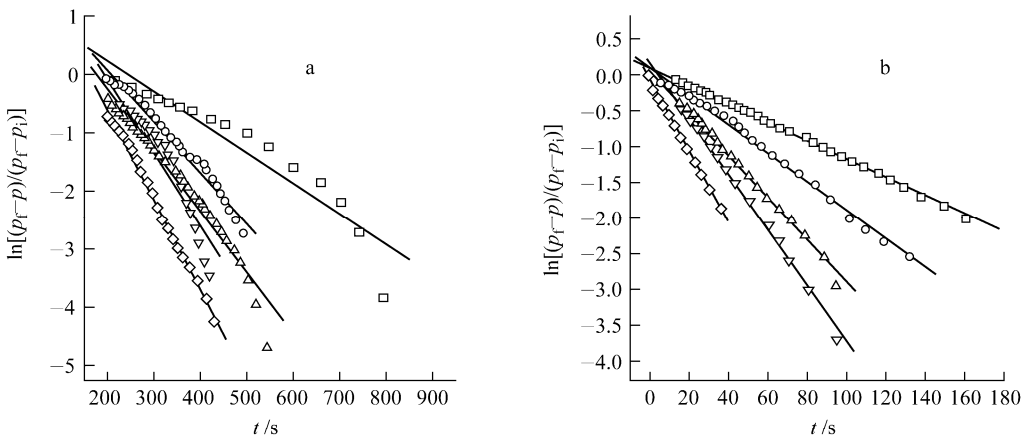


图 3 升温法(a)和恒温法(b)的氢化钛热解吸动力学分析曲线

Fig.3 Desorption kinetics analytical curves of titanium hydride by varying temperature (a) and keeping temperature (b)
 \square —350 °C; \circ —400 °C; \triangle —450 °C; ∇ —500 °C; \diamond —550 °C

表 1 氢化钛热解吸反应在不同温度下的 K_d
 Table 1 K_d of hydrogen desorption
 by titanium hydride at different temperatures

| 温度/°C | K_d/s^{-1} | |
|-------|--------------|----------|
| | 升温法 | 恒温法 |
| 350 | 0.005 28 | 0.008 75 |
| 400 | 0.008 76 | 0.017 11 |
| 450 | 0.010 54 | 0.029 51 |
| 500 | 0.012 78 | 0.041 22 |
| 550 | 0.015 54 | 0.068 40 |

将拟合得到的直线斜率经公式处理,得到氢化钛升温法和恒温法热解吸反应的表现活化能 E_d 分别为 (22.1 ± 2.5) 和 (27.1 ± 0.4) kJ/mol。

为验证实验的重复性,对氘化钛样品进行了相同的升温法和恒温法热解吸实验,得到的解吸曲线、动力学分析曲线和活化能关系曲线与氢化钛的曲线趋势完全一致,其表现活化能分别为 (31.5 ± 1.6) 和 (42.3 ± 1.9) kJ/mol。

3 结果讨论

从解吸反应的 $p-t$ 曲线看,升温法所得的曲线初始压强均为零,且有一段时间的孕育期,随实验温度的升高,孕育期有所缩短,经孕育期后,氢化钛中的氢气加速释放,使系统压强快速上升直至达到平衡。恒温法所得的曲线由于不同温度下氢化钛的平衡压不同而导致每个温度的初始压强均不同,在打开样品室与管道之间的阀门时,压强一直上升,达到平衡。在升温法

实验中,系统的压强和温度均是变化的,450 °C 实验时,压强和温度随时间的变化趋势示于图 5。由图 5 可看出,开始时,样品温度接近室温,在加热装置的作用下,吸热升温而解吸出氢气,样品并不能迅速达到预定温度,而是表现为一个缓慢的升温过程,在此升温过程中,样品中的气体已不断地解吸出来,样品达到预定温度时,解吸反应实际已接近于平衡状态。对氘化钛,在 550 °C 下,测定的压强和温度随时间的变化曲线^[5] 呈现与此相同的趋势。由此可知,升温法实验测得的解吸速率并不是该预定温度下的解吸速率,甚至也不能把它归结于任何一个温度下的反应速率,因整个过程温度均持续上升,并没有恒定于一点,所以,表现在动力学分析曲线(图 3a)上则数据点的线性较差,拟合出的速率常数并不能代表预定温度解吸反应的真实状态,从而造成求解 E_d 数据点(图 4a)的线性也没有恒温法数据点的线性好。所以,经数据分析,认为恒温法获得的数据较为准确。

然而,由于恒温法测定时,系统均有一初压,且随测定温度的升高初压增大,所以,该方法不宜测定太高温度的解吸曲线,且样品在未打开中间隔断阀时,解吸出的气体量远小于样品中的气体含量。所以,为提高这种方法的准确性,要求样品室的体积相对于整个反应管道的体积要小,理想状态是样品室的体积趋近于零,这样,即使加高温,由于平衡压在某个温度下恒定,解吸出气体的量由压强与体积的乘积 pV 控制,而 pV 决定于 V ,而 V 又接近于零,

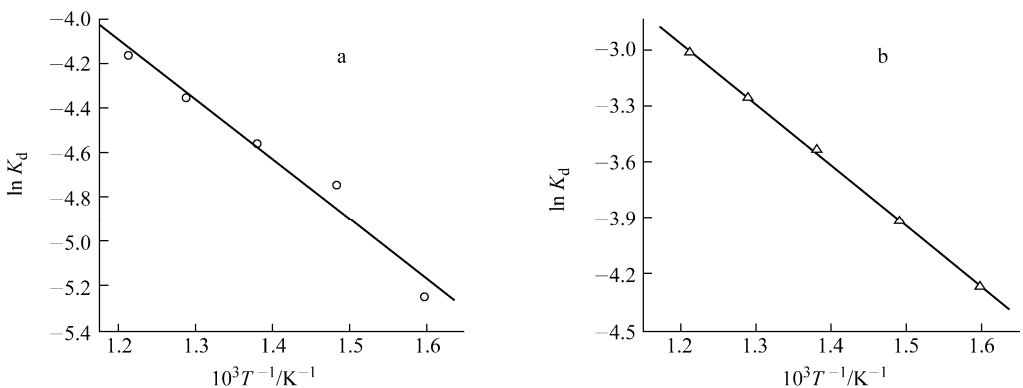


图 4 升温法(a)和恒温法(b)解吸反应的 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 关系曲线

Fig. 4 Relation between $\ln K_d$ and reciprocal of temperature for desorption by varying temperature (a) and keeping temperature (b)

则样品在未打开中间阀时不会有太多的气体先解吸出来,待温度恒定、快速打开阀门后,样品室的少量气体快速扩散到管道,压强迅速减小至接近于零,这样,实验则极其接近于零初压的恒温解吸。

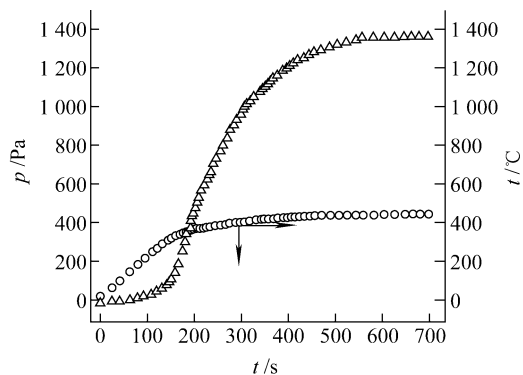


图5 升温法的氢化钛 450 °C 热解吸曲线

Fig. 5 Desorption $p-t$ curves of titanium hydride by varying temperature at 450 °C

4 结论

通过实验测得氢化钛升温法和恒温法热解吸的表观活化能分别为 (22.1 ± 2.5) 和 (27.1 ± 0.4) kJ/mol,由实验过程及数据拟合处理的分析认为,恒温法测定热解吸动力学时所获得的表观活化能数据较为准确,但采用恒温法测定时,要求样品室的体积相对于反应管道体积应

尽量小。

参考文献:

- [1] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [2] CHOU Kuochi, LI Qian, LIN Qin, et al. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30: 301-309.
- [3] 黄刚,曹小华,龙兴贵,等. 氢/氘化钛热解吸的动力学同位素效应[J]. 同位素, 2006, 19(1): 32-35.
HUANG Gang, CAO Xiaohua, LONG Xinggui, et al. Research on the kinetics isotope effects of titanium hydride and titanium deuteride desorbed [J]. Journal of Isotopes, 2006, 19(1): 32-35(in Chinese).
- [4] HIROOKA Y, MIYAKE M A. Study of hydrogen absorption and desorption by titanium[J]. J Nucl Mater, 1981, 96: 227-232.
- [5] 黄刚,曹小华,龙兴贵,等. 钛-氘反应特性研究Ⅲ:热解吸动力学特性[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 236-239.
HUANG Gang, CAO Xiaohua, LONG Xinggui, et al. Research on the characteristics of titanium-tritium reaction Ⅲ: Characteristics of desorption kinetics[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2006, 28(4): 236-239(in Chinese).