

# 热解吸法评价铈氢化物晶体结构的热稳定性

王维笃, 彭述明, 梁建华, 周晓松, 程贵钧

(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:** 文章介绍了铈氢化物的热力学特性研究进展, 实验测定了铈三氟化物的热解吸谱, 建立了热解吸谱峰与晶体精细结构的对应关系, 发现并确认了铈氟化物中氟原子占据  $\text{CaF}_2$  型面心立方结构 (fcc) 八面体间隙 ( $\beta_{\text{Oct}}$ ) 和四面体间隙位置 ( $\beta_{\text{Tet}}$ ) 时的氟释放峰。采用 Redhead 模型计算得到了  $\gamma+\beta$  相、 $\beta_{\text{Oct}}$  相和  $\beta_{\text{Tet}}$  相铈氟化物的表观活化能, 其值分别为  $(178.3 \pm 3.0)$ 、 $(204.5 \pm 1.2)$  和  $(309.2 \pm 0.6)$  kJ/mol。结果显示, 相结构对铈氟化物的热稳定性具有显著影响。提出了基于实验热解吸谱和 Redhead 理论模型来评估升温速率影响金属氢化物热解吸特性的方法, 采用该方法可大幅减少实验工作量。

**关键词:** 金属氢化物; 热解吸谱; 物相; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O795

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2014)05-0797-04

doi: 10.7538/yzk.2014.48.05.0797

## Evaluating Thermal Stability of Erbium Deuteride Crystal Structure From Thermal Desorption Spectra

WANG Wei-du, PENG Shu-ming, LIANG Jian-hua, ZHOU Xiao-song, CHENG Gui-jun  
(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** The investigation progress on the thermodynamic characteristics of erbium hydride was introduced. In order to verify the thermal stability of erbium deuteride, the thermal desorption spectra (TDS) of erbium trideuteride were experimentally measured, and the corresponding relations of fine structure and TDS peaks of erbium deuteride were established. The deuterium release peaks of deuterium located at the octahedral interstice ( $\beta_{\text{Oct}}$ ) and tetrahedral interstice ( $\beta_{\text{Tet}}$ ) of face-centered cubic (fcc) framework of the fluorite-type lattice have been especially found. The activation energy of  $\gamma+\beta$ ,  $\beta_{\text{Oct}}$  and  $\beta_{\text{Tet}}$  phases erbium deuteride decomposition were calculated from the Redhead's thermal desorption model, and the calculated values are  $(178.3 \pm 3.0)$ ,  $(204.5 \pm 1.2)$  and  $(309.2 \pm 0.6)$  kJ/mol, respectively. The results show that phase structure has a significant influence on the thermal stability of erbium deuteride. A novel method to evaluate the impact of heating rate parameter on the thermal desorption characteristics of metal hydride is proposed. It is a method based on the thermal desorption experimental test and theoretical simulation using Redhead's model. Using this method can greatly reduce the workload of the experiment.

**Key words:** metal hydride; thermal desorption spectrum; phase; crystal structure; thermal stability

稀土金属作为贮氢薄膜材料在科学和工业仪器中广泛应用, 钷氢化物由于其特殊的热力学、磁学和光学性质持续受到关注。热稳定性是评价金属氢化物应用特性的一项重要物理性能指标, 热解吸分析是评价金属氢化物热稳定性的理想实验技术之一。Gabis等<sup>[1]</sup>和Ferrizz<sup>[2-3]</sup>近年来先后采用这一技术, 研究了钷氢化物薄膜的热解吸动力学, 初步获得了升温速率及制样参数对钷氢化物热解吸行为的影响规律, 探索了钷氢化物中氢的热解吸机理。关于钷氢化物热力学的研究已非常深入。Lundin<sup>[4-5]</sup>和Pebler等<sup>[6]</sup>采用压强组成等温线(PCT曲线)测试和X射线衍射分析(XRD)的方法, 确认了钷氢化物具有3种物相结构, 分别为hcp结构钷氢化物固溶相( $\alpha$ 相)、fcc结构钷氢化物相( $\beta$ 相)和hcp结构钷氢化物固溶相( $\gamma$ 相), 并发现物相结构对钷氢化物热稳定性有显著影响。研究和认识钷氢化物组织结构与其热解吸动力学特性间的关系具有重要的科学意义。Tewell等<sup>[7]</sup>采用X射线光电子能谱(XPS)分析技术, 揭示了 $\gamma$ 相钷氢化物热解吸温度高于热力学预期的主要影响机制是表面氧化层的存在。Mark等<sup>[8]</sup>采用飞行时间中子衍射原位分析方法, 对 $\beta$ 相钷氢化物中氘原子占位及其稳定性进行了研究, 证实了氘原子占据 $\text{CaF}_2$ 型fcc结构八面体间隙位置情况的存在, 发现氘原子占据八面体间隙和四面体间隙位置时, 钷氢化物中氘的稳定性具有显著差异。本文采用程序升温法测定 $\gamma$ 相钷氢化物的热解吸谱(TDS), 并对TDS精细结构进行分析, 为建立钷氢化物晶体结构与其热稳定性的定量关系提供新的证据。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验装置为基于压强分析原理的金属氢化物热解吸测试系统。该系统由特殊设计的样品室、真空获得设备、压强和温度测量与控制装置等设备组成。样品室体积为3.9 mL, 属于积分反应器, 温度控制误差为 $\pm 0.5$  °C; 测量与控制装置主要包括0.05级真空压力测量仪(测量范围0~133 kPa, 分辨力1 Pa)、KP1000型数字式

温控仪(I级K型热电偶测温, 测量范围-200~1370 °C)和ZDF-IV型复合真空计(测量范围 $10^5$ ~ $10^{-8}$  Pa); 系统管路体积为430 mL; 系统工作真空度为 $10^{-5}$  Pa, 漏率小于 $5 \times 10^{-7}$  Pa·L/s。

### 1.2 实验样品

实验样品为充分活化的 $\beta+\gamma$ 相钷氢化物 $\text{ErD}_{2.6}$ 粉末, 其制备方法如下: 将99.95%的高纯钷棒料表面用锉刀打磨去除氧化层, 使其呈现银灰色金属光泽, 用分析纯丙酮擦拭去污后自然风干, 装入样品室真空除气至850 °C后用纯度99%的氘气充分活化, 除气过程真空度优于 $5 \times 10^{-4}$  Pa, 充分活化的样品在每次热解吸分析实验前真空除气至850 °C、 $5 \times 10^{-4}$  Pa, 在450 °C和200 °C下恒温吸氘至D/Er原子比为2.6, 关闭样品室阀门冷却至室温, 回收系统和样品室内剩余氘气后备用。

### 1.3 实验方法

实验采用静态真空程序升温热解吸方法(TPD), 热解吸温度范围为室温至900 °C, 升温速率分别为20、30、40 °C/min。实验步骤为: 设定好升温程序, 系统抽真空至 $5 \times 10^{-4}$  Pa后密封, 打开样品室阀门, 加热样品并记录压强( $p$ )随温度( $T$ )和时间( $t$ )变化的积分数据, 采样时间间隔为1 s, 对实验数据进行适当的微积分转换并绘制 $p-T$ 曲线, 即热解吸谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解吸谱解析

$\text{ErD}_{2.6}$ 的热解吸谱示于图1。从图1可看出, 20、30、40 °C/min下 $\text{ErD}_{2.6}$ 的热解吸谱均有5个谱峰, 与文献[1-3]报道的一致, 均发现了与图1第II热解吸谱峰(200~300 °C)及第V热解吸谱峰(800~900 °C)类似的热解吸谱峰, 并确认这两个谱峰分别为 $\text{ErD}_2$ 和 $\text{ErD}_3$ 中 $\text{D}_2$ 的大量释放峰, Ferrizz也观测到了与图1第III热解吸谱峰(300~360 °C)类似的极小谱峰, 但并未引起足够的注意, 也未明确给出合理解释。此外, 本实验在600~700 °C区间也重复观测到另一极小谱峰——第IV热解吸谱峰。通过解析金属氢化物中氢/氘的热解吸谱精细结构, 来识别和预测氢/

氢存在状态及其份额的方法已被业内广泛认同和普遍采用。钷氢化物体系的大量基础研究报告为识别氢在钷氢化物中的存在状态提供了必要的依据。

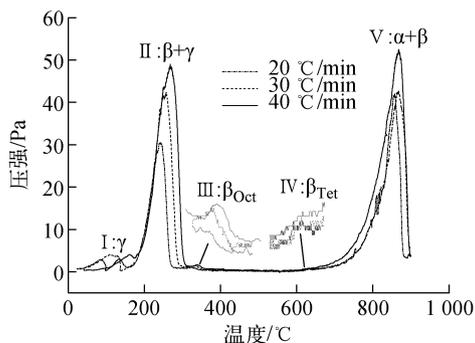


图1 不同升温速率下的  $\text{ErD}_{2.6}$  热解吸谱  
Fig.1 Thermal desorption spectra of  $\text{ErD}_{2.6}$  at different heating rates

欲解析钷氢化物热解吸谱,需从公认的钷氢化物相与原子比的关系<sup>[9]</sup>入手:1)  $D/\text{Er} < 0.35$  时为  $\alpha$  固溶相,其晶体结构与钷一致,保持 hcp 结构;2)  $0.35 < D/\text{Er} < 1.8$  时为  $\alpha + \beta$  双相区,晶胞随氢含量的增加而长大,晶体结构由 hcp 转变为 fcc;3)  $\beta$  相区  $D/\text{Er} \approx 2.0 \pm 0.2$ ,特别需注意的是,在  $1.8 < D/\text{Er} < 2.0$  时氕占据 fcc 结构四面体位置( $\beta_{\text{Tet}}$ 相),在  $2.0 < D/\text{Er} < 2.2$  时氕占据 fcc 结构八面体位置( $\beta_{\text{Oct}}$ 相),要使氢进入八面体位置,在相同反应温度下需要更高的压强;4)  $2.2 < D/\text{Er} < 2.8$  时为  $\beta + \gamma$  双相区, $D/\text{Er} > 2.8$  时进入  $\gamma$  单相区,形成 hcp 结构  $\text{ErD}_3$ , $\beta_{\text{Oct}}$ 相至  $\gamma$  相区间的钷氧化物均不稳定。

综上所述,按照相变理论及热解吸规律, $\text{ErD}_3$  的热解吸谱从低温到高温方向依次应出现  $\gamma$  相、 $\beta + \gamma$  相、 $\beta_{\text{Oct}}$  相、 $\beta_{\text{Tet}}$  相、 $\alpha + \beta$  相和  $\alpha$  相氧化物中氕的释放峰。首先,根据不同物相的钷氢化物 TDS 谱峰峰强与氢含量的关系,可判定实验第 II 热解吸峰和第 V 热解吸峰分别为  $\beta_{\text{Oct}} + \gamma$  相和  $\alpha + \beta_{\text{Tet}}$  相氧化物中氕的释放峰,这两个区间氕大量释放引起氕气压强的显著变化。图 1 中第 I 热解吸谱峰出现在小于  $200^\circ\text{C}$  的位置,该位置应出现  $\gamma$  相氧化物中氕的释放峰,但由于实验系统在  $200^\circ\text{C}$  以下为非线性升温,因此图中的谱峰不能代表  $\gamma$  相的真实分解

状态。同理,由于实验系统样品室温度的限制, $900^\circ\text{C}$  下钷氧化物尚未完全分解,因此第 IV 热解吸谱峰也不能完全代表该热解吸速率下钷氧化物  $\alpha + \beta_{\text{Tet}}$  的真实分解状态,但实验能说明 fcc 结构的  $\alpha + \beta_{\text{Tet}}$  相钷氧化物具有良好的热稳定性。依据氕释放量、热解吸温度和 Mark 关于  $\text{ErD}_2$  形成过程的飞行时间中子衍射原位分析结果,有理由相信图 1 中第 III 和第 IV 两个极小热解吸峰分别代表  $\beta_{\text{Oct}}$  相和  $\beta_{\text{Tet}}$  相钷氧化物中氕的释放过程。Mark 发现氕气压强低于  $1\text{ kPa}$  时钷能快速吸氕形成接近  $\text{ErD}_2$  的化学式存在的  $\beta$  相氧化物,此时氕占据 fcc 结构的四面体间隙位置,当氕气压强超过  $26.6\text{ kPa}$  和  $66.5\text{ kPa}$  后,氕在 fcc 结构的八面体间隙占位分别为  $5\%$  和  $9\%$ ,而  $450^\circ\text{C}$  下抽真空至  $10^{-2}\text{ Pa}$  后,八面体位置的氕移除而四面体位置未受影响。这说明  $D/\text{Er}$  在  $1.8 \sim 2.0$  区间为  $\beta$  相稳定区间,而  $D/\text{Er}$  在  $2.0 \sim 2.2$  区间晶体结构虽未发生改变,但其中八面体间隙位置的氢依旧是不稳定的,这两个区间氢含量变化仅为  $0.2$  个  $D/\text{Er}$  原子比,而且两种占位的稳定性具有显著差异,其热稳定性和氢含量均与图 1 分析结果恰好吻合,是确立钷氢化物中氢占位与 TDS 氕释放峰对应关系的直接证据。

## 2.2 热解吸活化能

采用适当的热解吸动力学模型对 TDS 进行解析,能获得金属氢化物的热解吸表观活化能等动力学参数,为建立其热解吸动力学定量认识提供依据。Ferrizz<sup>[2]</sup>对金属氢化物的热解吸动力学模型进行了系统的分析比较,认为 Gabis 模型<sup>[1]</sup>的前提条件是假定氢在金属氢化物中的扩散速率极快,即扩散为非控速步骤,因此氢化物相和固溶相中氢浓度梯度几乎为零, $\text{ErD}_3$  高温下的热解吸反映符合这种假设。考虑到真实的热解吸反应存在吸附与脱附行为的竞争等情况,Ferrizz<sup>[2]</sup>认为这种情况下采用 Redhead<sup>[10]</sup>模型进行 TDS 解析更为理想。本文从图 1 中读取各热解吸谱峰温度,采用 Redhead 模型(式 1)计算得到了钷氧化物各相变过程对应的热解吸活化能(表 1),结果显示不同物相氧化物解吸氕的表观活化能具有显著差异,这可以用来解释不同物相钷氢化物热稳定性的明显不同,而造成解吸氕的表观活化能不同

的根本原因是氢在晶体结构中各种占位状态的结合能差异。由表 1 还可看出,升温速率对钷氧化物的热解吸活化能无显著影响,间接说明了动力学模型的合理性。基于解吸活化能不受升温速率影响的前提,式(1)可变换为式(2),基于某一升温速率  $\beta_0$  下金属氢化物的 TDS 和 Redhead 模型,通过模拟计算能获得其他任意升温速率  $\beta$  下的 TDS,由此可对其他升温速率下的热稳定性进行评价。这一实验与理论分析方法在其他金属氢化物动力学及热稳定性评价中具有推广应用价值。

$$E_D = RT_0 \left( \ln(\nu T_0 / \beta_0) - \ln \frac{1}{\ln(\nu T_0 / 2\beta_0)} \right) \quad (1)$$

$$T_0 \left( \ln(\nu T_0 / \beta_0) - \ln \frac{1}{\ln(\nu T_0 / 2\beta_0)} \right) = T \left( \ln(\nu T / \beta) - \ln \frac{1}{\ln(\nu T / 2\beta)} \right) \quad (2)$$

式中: $E_D$  为解吸活化能, J/mol;  $R$  为气体常数,取 8.314 J/(mol · K);  $\nu$  为频率因子,取  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ;  $\beta_0$  为热解吸实验升温速率, K/s;  $T_0$  为升温速率  $\beta_0$  下测定的 TDS 温度, K;  $\beta$  为任意升温速率, K/s;  $T$  为升温速率  $\beta$  下的 TDS 温度, K。

表 1 ErD<sub>2.6</sub> 各物相热解吸动力学参数

Table 1 Thermal desorption kinetic parameters of  $\beta+\gamma$ ,  $\beta_{\text{Oct}}$  and  $\beta_{\text{Tet}}$  phases of ErD<sub>2.6</sub>

物相	解吸峰位置	峰值温度/K	升温速率/(K · min <sup>-1</sup> )	解吸活化能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )
$\beta+\gamma$	II	516	20	175.4
		531	30	178.8
		541	40	180.9
				(178.3 ± 3.0)
$\beta_{\text{Oct}}$	III	596	20	203.3
		607	30	205.0
		612	40	205.3
				(204.5 ± 1.2)
$\beta_{\text{Tet}}$	IV	899	20	309.8
		905	30	308.8
		912	40	309.0
				(309.2 ± 0.6)

注:括号内为平均值

### 3 结论

本文建立了钷氧化物实验热解吸谱峰与晶体精细结构的对应关系,确认了面心立方结构  $\beta$  相钷氧化物中八面体间隙占位氢( $\beta_{\text{Oct}}$ )和四面体间隙占位氢( $\beta_{\text{Tet}}$ )的热解吸谱峰,计算获得了  $\beta$  相和六方结构  $\gamma$  相双相、 $\beta_{\text{Oct}}$  相和  $\beta_{\text{Tet}}$  相钷

氧化物解吸氢的表观活化能。结果显示,相结构对钷氧化物的热稳定性具有显著影响, $\beta_{\text{Tet}}$  相的热稳定性远高于  $\beta_{\text{Oct}}$  相,而  $\beta_{\text{Oct}}$  相的热稳定性略高于  $\beta+\gamma$  双相。提出了由某一升温速率下金属氢化物的实验氢热解吸谱出发,采用 Redhead 模型变换公式理论模拟任意升温速率下热稳定评价用氢热解吸谱的新方法。该方法无需大量实验就能快速给出升温速率影响金属氢化物热分解温度的量化结果,是一种经济高效的金属氢化物热稳定性评估方法,可在金属氢化物使用温度条件设计中推广应用。

### 参考文献:

- [1] GABIS I, EVARD E, VOYT A, et al. Kinetics of decomposition of erbium hydride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 356-357: 353-357.
- [2] FERRIZZ R M. Erbium hydride decomposition kinetics[R]. USA: Sandia National Laboratories, 2006.
- [3] FERRIZZ R M. Erbium hydride thermal desorption controlling kinetics[R]. USA: Sandia National Laboratories, 2007.
- [4] LUNDIN C E. The erbium-hydrogen system[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1968, 242(5): 903-907.
- [5] LUNDIN C E. Thermodynamics of the erbium-deuterium system[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1968, 242(6): 1 161-1 165.
- [6] PEBLER A, WALLACE W E. Crystal structures of some lanthanide hydrides [J]. J Phys Chem, 1962, 66(1): 148-151.
- [7] TEWELL C R, KING S H. Observation of metastable erbium trihydride [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2 597-2 602.
- [8] MARK A R, CLARK S S, RYAN R W, et al. In-situ time-of-flight neutron diffraction of ErD<sub>2</sub> ( $\beta$  phase) formation during D<sub>2</sub> loading[R]. USA: Sandia National Laboratories, 2008.
- [9] TEWELL C R, KING S H. Observations of metastable erbium trihydride[R]. USA: Sandia National Laboratories, 2006.
- [10] HIROHATA Y, YAMADA T, YAMAUCHI Y, et al. Deuterium and helium retentions of V-4Cr-4Ti alloy used as first wall of breeding blanket in a fusion reactor[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 348(1-2): 33-39.