

充氢镍箔放氢过程的 XRD 与 EXAFS 研究

胡小军 邬秋林 满一军

首都钢铁公司冶金研究所, 北京 100085

1991 年 10 月 13 日收到

本文通过带有 EXAFS 附件的 X 射线衍射仪在实验室用 XRD 和 EXAFS 两种方法完成了对充氢镍箔放氢过程的研究, 测定了放氢过程中样品中 NiH 相含量随释氢时间的变化, XRD 和 EXAFS 的结果是一致的, 均呈指数规律下降。实验还确定了 NiH 相中镍和氢的原子比, 说明了氢在点阵中的位置, 证明实验室 EXAFS 装置适合这类问题的研究。

PACC: 3220R; 7870D; 6170W

一、引 言

氢, 这个元素周期表中最轻的元素进入金属和合金中会引起许多有趣的变化: 大部分金属和合金吸氢后体积会发生膨胀, 而晶体结构却没有多大变化^[1,2]。人们利用反复充氢放氢的方法可以使铸锭粉碎成 200—300nm 的微粒; 氢进入金属和合金后会引起材料磁学性质、电子能带结构、晶体表面性质的变化; 金属材料中微量杂质原子的氢俘获会造成金属-氢系统固溶度、扩散性能的变化, 特别会造成氢脆现象^[3]。另外, 作为一种前景能源, 储氢材料的研究也很受重视。正是由于氢在理论上和实际应用上这两方面的重要性引起了人们极大的兴趣, 长期以来对材料中氢的行为及氢化物进行了大量研究^[4,5]。

镍箔充氢后形成面心立方结构的 NiH 间隙化合物相^[6], 使充氢镍箔成为 Ni-NiH 的两相系统。但是, NiH 间隙化合物不稳定, 在常温下就会自然释氢重新变成面心立方的镍, 因此对释氢中 Ni-NiH 两相系统结构变化的研究是很需要的。EXAFS 研究多限于单相系统, 后来也有关于多相混合系统的 EXAFS 研究^[7,8]。本文通过 XRD 和 EXAFS 方法研究了充氢镍箔放氢这一两相动态系统。利用 EXAFS 多相混合系统的计算公式^[9]计算了释氢中 NiH 的含量变化, 并和 XRD 结果进行了比较。两种结果一致表明, 随着释氢时间的推移, 样品中 NiH 相含量呈指数规律下降。实验还测定了 NiH 中镍和氢原子数之比, 并说明了氢在点阵中的位置。

二、样 品 制 备

镍箔为轧制态的, 厚为 0.007 mm。采用电解法充氢, 镍箔当作阴极, Pt 网当作阳

极, 电解液为 10ml H_2SO_4 + 90ml H_2O 。电解槽置于泡沫塑料的保温套内, 电解液温度约为 60°C , 电流密度为 $i = 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。充氢前先用冰乙酸将镍箔浸泡 1min 去掉表面钝化层后用丙酮擦净。电解液中加入少许 As_2O_3 , 以阻止电解出的氢形成分子以气体方式跑掉。用 XRD 检查充氢效果, 充氢约 2h 两相比可达 $\text{NiH}:\text{Ni} \approx 8:1-9:1$ 。

三、实 验

将充好氢的镍箔样品交替地进行 XRD 和 EXAFS 测量, 在测量过程中氢不断地释放出来。

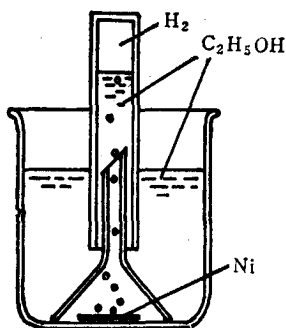


图 1 收集充氢镍箔释放的氢气的装置

XRD 测量是在日本理学公司制造的 3014 型 XRD 仪上进行的。采用铜靶, 管压为 40 kV, 管流为 20 mA, 并有石墨弯晶单色器。由于样品有很强的织构, 为减少释氢对测量结果准确性的影响, 缩短测量时间, XRD 仅测两相的 (200) 衍射峰, 测量时间为 3min。EXAFS 测量是用装在衍射仪的另一台测角计上的自制 EXAFS 测量附件完成的, 测量时间为 75min。装置详见文献 [9]。此外, 还用排液集气法收集了充氢镍箔所释放的氢气, 用以估算 NiH 相中镍和氢的原子比。集气方法如图 1 所示, 液体为酒精。

四、实验结果

对充氢前后镍箔所作的 XRD 测量谱示于图 2。图 2(a) 为充氢前镍箔的 XRD 谱。可以看出样品有很强的织构, (200) 衍射峰的强度远远大于其它衍射峰的强度。图 2(b) 为充氢后镍箔的 XRD 谱。可以看到镍的衍射峰仍在原来的位置, 新产生的 NiH 间隙化合物也是面心立方结构, 和镍的衍射峰一一对应, 且有相应的强度比, 表明织构对充氢结果无影响。因此在用衍射法观察和计算两相比时, 我们仅选用它们的 (200) 衍射

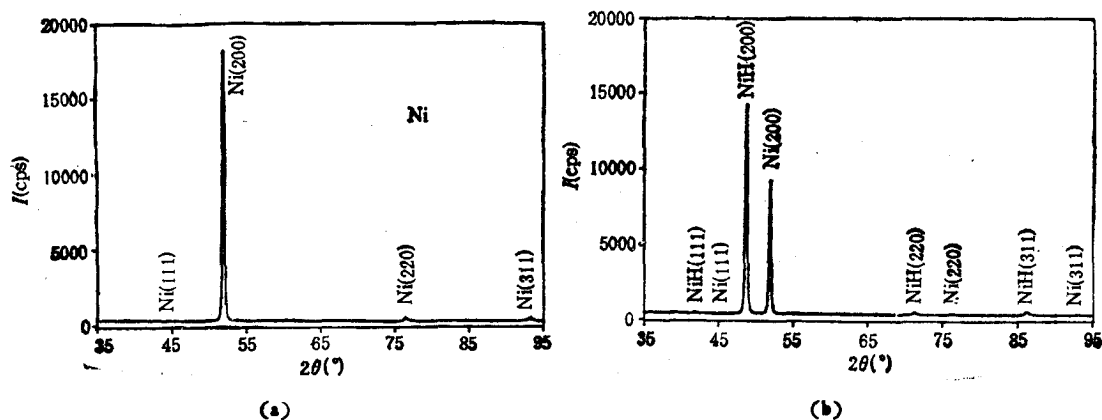


图 2 充氢前 (a) 和充氢后 (b) 的 XRD 谱

峰。通过 XRD 测量得到的两相的点阵常数为 $a_{\text{Ni}} = 3.524 \text{ \AA}$, $a_{\text{NiH}} = 3.733 \text{ \AA}$ 。

由于两相都是面心立方结构, 氢原子的散射因子很小, 可以忽略, 可以认为 NiH 和 Ni 有相同的结构因子。根据衍射线强度公式, 两相强度比为

$$\frac{I_{\text{NiH}}}{I_{\text{Ni}}} = \frac{L_{\text{NiH}}(\theta) \cdot M_{\text{NiH}}^2 \cdot dV_{\text{NiH}}}{L_{\text{Ni}}(\theta) \cdot M_{\text{Ni}}^2 \cdot dV_{\text{Ni}}}, \quad (1)$$

其中 $L(\theta)$ 为角因子; M 为单位体积中的晶胞数; dV 为样品被照射体积。若 v_{Ni} 和 v_{NiH} 分别为两相的单胞体积, 则 $M_{\text{NiH}} = 1/v_{\text{NiH}}$, $M_{\text{Ni}} = 1/v_{\text{Ni}}$ 。面心立方单胞中有 4 个原子, 因而两相的密度可表示为 $\rho_{\text{NiH}} = 4A_{\text{Ni}}/v_{\text{NiH}}$ 和 $\rho_{\text{Ni}} = 4A_{\text{Ni}}/v_{\text{Ni}}$, A_{Ni} 为镍的原子量, 这样由(1)式可求出两相重量比为

$$\frac{W_{\text{NiH}}}{W_{\text{Ni}}} = \frac{\rho_{\text{NiH}} \cdot dV_{\text{NiH}}}{\rho_{\text{Ni}} \cdot dV_{\text{Ni}}} = \frac{L_{\text{Ni}}(\theta) \cdot v_{\text{NiH}}}{L_{\text{NiH}}(\theta) \cdot v_{\text{Ni}}} \cdot \frac{I_{\text{NiH}}}{I_{\text{Ni}}}. \quad (2)$$

由两相 (200) 峰的衍射角 $2\theta_{\text{NiH}} = 48.23^\circ$ 和 $2\theta_{\text{Ni}} = 51.27^\circ$ 及两相的点阵常数可求出 $L(\theta)$ 和 v , 得

$$\frac{W_{\text{NiH}}}{W_{\text{Ni}}} = 1.04 \frac{I_{\text{NiH}}}{I_{\text{Ni}}}. \quad (3)$$

由(3)式计算的充氢镍箔释氢过程中 17 个不同时间测量的两相重量比列于表 1 中。

表 1

样品号	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16	D17
$t(\text{h})^*$	0	1.8	3.8	5.4	7.5	10.7	12.3	14.2	15.8	17.5	19.3	28.3	30.0	43.3	45.3	50.6	52.3
$W_{\text{NiH}}(\%)$	96	90	86	84	79	70	68	64	61	59	56	48	45	35	33	29	28

* t 为释氢时间, 为 XRD 测量中间时间。

由排液集气法可以求出镍箔中释放出的氢气的体积, 从而求出氢原子的数目。将充氢部分的镍箔称重, 再由两相重量比求出 NiH 相的重量, 由镍的密度算出 NiH 相中原子的数目, 即可求得 NiH 相中镍和氢原子数之比, 测定结果为 $N_{\text{Ni}}/N_{\text{H}} = 1 \pm 0.15$ 。

图 3 为对一个充氢镍箔释氢过程中所作 EXAFS 测量得到的吸收曲线的比较, 可以看到镍的 k 吸收限 EXAFS 振荡信息。最下方为纯镍的测量谱, 具有典型的面心立方金属 k 限 EXAFS 振荡特征。最上方为刚充完氢的镍箔的测量结果, 样品中 NiH 相占 95% (wt), 可近似看为纯 NiH 相。由于它也是面心立方相, 谱线有和镍完全相同的特征, 只是由于点阵常数比镍大, 而使谱线挤向低 k 方向。并且由于氢的进入使无序度增加, 造成谱的振幅下降。由于氢的不断释放, 其余的谱自上而下是从样品中 NiH 相的量越来越少, 镍相的量越来越多的情况下测量的。可以看出谱线的规律变化。

图 4 为与表 1 中衍射线测量结果相对应的样品的乘 k^3 的 EXAFS 测量的 $\chi(k)$ 经傅氏变换后的径向分布函数 (RDF) 的比较。明显地看出前 4 个配位峰。图 4 中最高的实线峰为纯镍的前 4 个配位壳层的峰。其余均为 NiH-Ni 两相系, 每个峰都包含着 Ni 和 NiH 两相的贡献。从表 1 可知, 其中 D1 样品中 NiH 相最多, D11 样品中

NiH 相最少。从第 1 峰可以明显看出随着 NiH 相由多到少时峰位和峰高的规律变化。

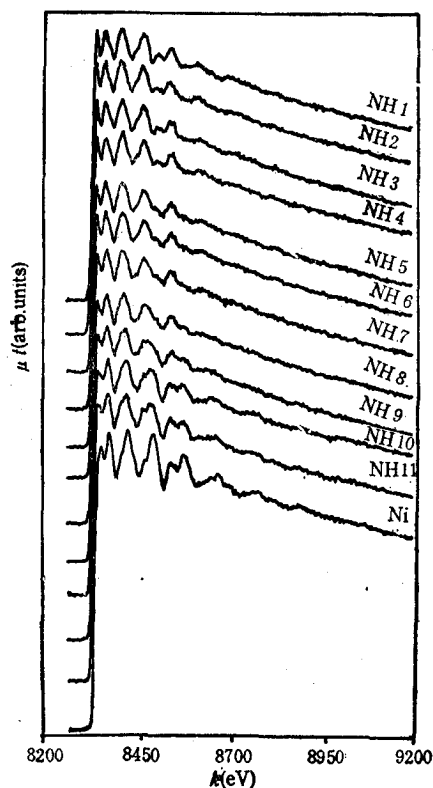


图 3 充氢镍箔释氢过程中不同时间测量的吸收曲线的比较

由于氢的进入无序度增加,使峰的高度降低,即使 NiH 相比比例最高的 NH1 样品的峰也比纯镍低得多,两相量接近相等的 NH8 样品的 RDF 峰最低。

从镍标样提取振幅和相移修正因子,对其中的 8 个样品作 RDF 前 3 个配位层的峰分别进行拟合,结果示于表 2 中。其余样品仅进行第一层拟合。拟合是将各峰用 Haning 窗孤立出来反变换到 k 空间后进行。拟合的品质因子

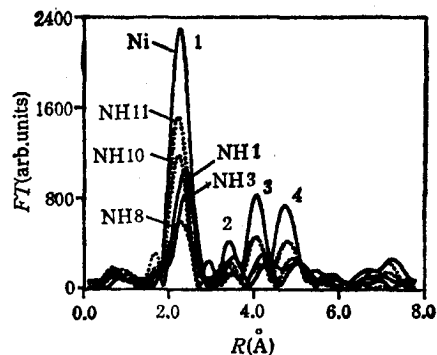


图 4 $k^3X(k)$ 经傅氏变换后的 RDF

都在 0.05—0.07 之间。图 5 为 NH1 样品第一配位拟合情况,可以看出符合得很好。表 2 中 N_1 是第一配位层的配位数,由于是面心立方结构,一个镍原子最近邻有 12 个镍原子,因此准确值应为 12。它实际上包括 Ni 和 NiH 两相的贡献。 W_1 是由第一层拟合算出的两相重量百分比; R_1, R_2, R_3 分别为第一、二、三层拟合所得的各层的配位距离;

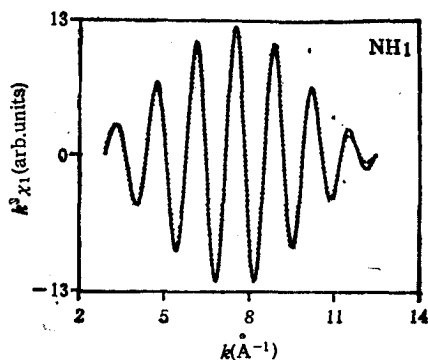


图 5 NH1 样品第一配位层拟合情况

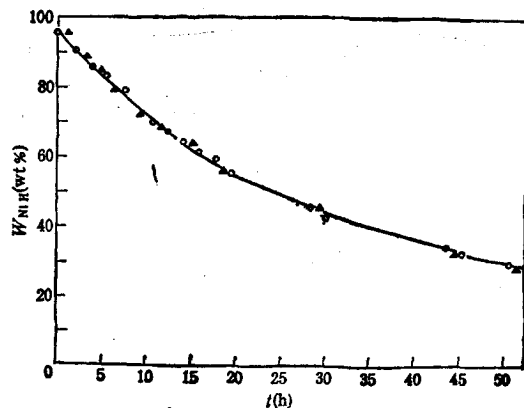


图 6 样品中 NiH 相含量随释氢时间的变化
○为 XRD; ▲为 EXAFS

表 2

样品号	t (h)	相	Ni	W_i (%)	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	$R_3(\text{\AA})$	$\sigma_i^2(\text{\AA}^2)$	$\Delta E_i(\text{eV})$
NH1	0.9	Ni NiH	1.1	9	2.51	3.90	4.52	-0.0050	+8.75
			11.7	97	2.66	3.76	4.59	+0.0012	+0.28
NH2	2.8	Ni NiH	1.5	13	2.49	3.51	4.33	-0.0039	+7.65
			10.7	89	2.65	3.75	4.61	+0.0018	-1.07
NH3	4.6	Ni NiH	2.0	17	2.52	3.47	4.52	-0.0018	+2.72
			10.2	85	2.64	3.69	4.62	+0.0031	+0.24
NH5	9.5	Ni NiH	3.3	29	2.52	3.51	4.33	+0.0031	+1.23
			8.5	72	2.65	3.67	4.52	+0.0024	-0.59
NH6	11.5	Ni NiH	3.9	35	2.51	3.86	4.31	+0.0013	+4.69
			8.2	68	2.65	3.76	4.48	+0.0041	+0.18
NH8	18.4	Ni NiH	5.1	47	2.50	3.54	4.30	+0.0019	+4.04
			5.7	53	2.62	3.68	4.60	+0.0036	-0.39
NH10	44.3	Ni NiH	8.6	71	2.49	3.52	4.30	+0.0002	-4.27
			3.8	32	2.61	3.68	4.42	+0.0054	+1.06
NH11	51.4	Ni NiH	8.8	73	2.48	3.51	4.28	-0.0019	+2.45
			3.3	28	2.61	3.75	4.42	+0.0006	-0.54

注: t 为 EXAFS 测量中间时间。

σ_i^2 是第一层拟合得到的原子从平均位置相对于中心原子的均方偏移; ΔE_i 是作为调整参数的第一配位层拟合的阈能 E_0 的修正值。由于我们主要考虑的是两相的相对变化, 因此对误差不作过多的讨论。由 XRD 和 EXAFS 求得的不同时间样品中 NiH 相的百分含量示于图 6 中。

图 7 为将 NH1 样品的 RDF 的第一峰放大到和纯镍的 RDF 中第一峰一样高以后二者的比较, 它相当于 NiH 相和 Ni 的 RDF 的比较。我们不仅可以看到由于氢的进入造成 NiH 相的点阵膨胀, 使其峰位向高 R 方向移动, 而且看到由于“屏蔽效应”造成的 NiH 相第二峰明显的反常升高。

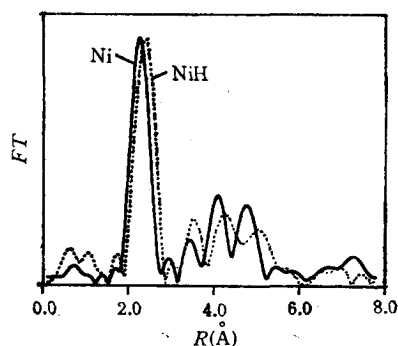


图 7 NiH 相(虚线)与 Ni 相(实线)的 RDF 比较

五、讨 论

两相系统的 EXAFS 计算公式为^[7]

$$\chi(k) = a\chi_A(k) + b\chi_B(k), \quad (4)$$

其中

$$a = \frac{C_A W_A}{C_A W_A + C_B W_B}, \quad b = \frac{C_B W_B}{C_A W_A + C_B W_B}, \quad (5)$$

W_A, W_B 分别为 A, B 两相的重量百分数, $W_A + W_B = 1$; C_A, C_B 为在 A, B 两相

中吸收原子的重量百分数。如果忽略氢原子的散射和重量,则(5)式中 $C_A = C_B = 1$, $a = W_A$, $b = W_B$, (4)式变成

$$\chi(k) = W_A \chi_A(k) + W_B \chi_B(k). \quad (6)$$

通过曲线拟合就可以求出 W_A 和 W_B 。由表 2 的计算结果可以看出,除了 NH1 样品镍含量太低而使拟合结果误差较大外,其余的结果和 XRD 的结果是一致的,这也可以由图 6 看出。由 XRD 求得的前 3 个配位距离对 Ni 和 NiH 相分别为 $R_{\text{Ni}_1} = 2.492 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ni}_2} = 3.524 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ni}_3} = 4.316 \text{ \AA}$, $R_{\text{NiH}_1} = 2.635 \text{ \AA}$, $R_{\text{NiH}_2} = 3.524 \text{ \AA}$, $R_{\text{NiH}_3} = 4.563 \text{ \AA}$, EXAFS 3 层分别拟合的结果与 XRD 相应结果的最大偏差分别为 $\Delta R_1/R_1 \leq 1\%$, $\Delta R_2/R_2 \leq 10\%$ 和 $\Delta R_3/R_3 \leq 5\%$ 。可以看出第一配位层距离拟合结果也是很准确的。较远配位距离准确性较差是由于随 R 的增加无序度变大,且原始数据中噪音的影响也相对变大,加之第二峰中还伴有 NiH 相的氢原子“屏蔽效应”的影响。图 6 反映出样品中 NiH 相的重量百分含量随释氢时间的推移呈指数关系下降,而且 XRD 和 EXAFS 的结果基本相符合,表明 EXAFS 方法完全可以用于这种变化速度不是很快的动态系统的研究。

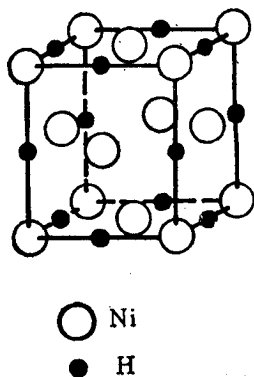


图 8 NiH 相结构单元

“屏蔽效应”在确定氢原子的位置上显示出独特的作用。根据这一效应, Lengeler 确定了氢原子占据了 NiH 相面心立方点阵中八面体间隙位置^[8]。“屏蔽效应”是指吸收原子与

两个散射原子共线时,离中心原子较远的散射原子的背反射波受到较近的散射原子势场作用,其对应的 EXAFS 函数产生一个附加的相移和振幅放大的现象。图 7 中 NiH 相 RDF 第二峰的反常增大正是由于氢原子进入处于原点处的吸收原子镍和第二近邻散射原子镍之间面心立方单胞棱边中点的八面体间隙位置形成 3 个原子共线产生“屏蔽效应”的结果。所以,尽管氢原子本身仅有一个电子,不能给出可测量的散射,却可以通过这一现象揭示出它在点阵中的位置。这与用排液集气法所计算的 NiH 相中镍和氢的原子数之比为 1 的结果也是符合的。由此可以得出 NiH 相间隙化合物应是图 8 所示的 NaCl 型结构。

六、结 论

用 XRD 和 EXAFS 研究了充氢镍箔的放氢过程,两种测量方法是相符合的,表明随着释氢时间的推移,样品中 NiH 相的重量百分含量呈指数规律下降。计算了 NiH 相中镍和氢原子比为 1,并用“屏蔽效应”指出氢原子位于面心立方点阵的八面体间隙, NiH 相为 CsCl 型结构。

[1] K. Osterreicher *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 85(1984), K61.

[2] Dolmas de Reotier *et al.*, *J. Phys.*, 46(1986), 413.

[3] A. I. Shirley and C. K. Hall, *Acta Metall.*, 32(1984), 49.

[4] G. Alefeld, J. Volke eds., *Hydrogen in metals*, Topics in Applied Phys., Vol28&29. Springer Verlag, Berlin.

(1978 and 1980).

- [5] G. Bambakidis ed., *Metal Hydrides*, Plenum Publishing Corp., New York, (1981).
- [6] E. O. Wofan *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(1963), 1141.
- [7] Lu Kunquan and Wan Jun, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4497.
- [8] B. Lengeler, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 74.
- [9] 胡小军、邬秋林、胡其杰、丁会元, 第四届全国 EXAFS 会议文集, (1989年11月)合肥.

XRD AND EXAFS STUDIES ON THE PROCESS OF RELEASING HYDROGEN FROM NICKEL FOIL PERMEATED WITH HYDROGEN

HU XIAO-JUN WU QIU-LIN MAN YI-JUN

Institute of Metallurgy, Shoudu Iron and Steel Company, Beijing 100085

(Received 13 October 1991)

ABSTRACT

The process of releasing hydrogen from nickel foil permeated with hydrogen is investigated by XRD and a laboratory EXAFS equipment which is attached on a X-ray spectrometer. The results obtained by these two methods show that the phase content of NiH decrease exponentially in this process. We also determine a definite atomic ratio of Ni and H in NiH phase and point out the location of hydrogen in the lattice. This laboratory. EXAFS equipment is proved to be suitable for the study of this kind of problem.

PACC: 3220R; 7870D; 6170W