

氚老化对海绵钯吸、放气氚热力学性质的影响

刘 孟, 朱宏志, 苏永军, 杨金水, 丁晶晶, 江奕东

(中国工程物理研究院, 四川 江油 621907)

摘 要: 钯是氚处理工艺中的关键功能材料, 氚衰变及其产生的氦会引起钯的贮氢性能下降。对室温下贮氚老化 1.6 年的海绵钯进行了预处理, 采用变温法获得了老化钯吸、放气和氚的 *PCT* 曲线, 作为对比, 同时给出了新鲜钯的实验结果。在此基础上, 进行了氚老化钯吸、放气和氚热力学性质分析。结果显示, 氚老化会导致钯氚体系的 α 相右移、坪台压降低、坪台区变窄, 且老化效应对钯氚体系的滞后效应、焓变及熵变产生影响。

关键词: 海绵钯; 氚老化; 热力学性质

中图分类号: TG146.3⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3117-06

作为潜在的核反应能源, 氘氚聚变释放的能量比同等质量裂变能大得多, 并且燃料来源充足, 因此在国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划中核聚变被认为是未来能源之一。聚变反应的燃料主要是氘、氚, 当燃料中存在氦时, 对氘、氚反应和氘、氚反应会产生阻碍。为了使燃料气中的氦含量尽可能少, 就需要进行氢同位素的分离。金属分离法是一种常用的分离氢同位素的方法。钯因其抗毒化性能好、氢同位素效应强、吸放氢平衡快、稳定性高等特点而成为主要的分离材料^[1]。

氢是自然界存在的最轻的元素, 质量数的变动会带来最大的相对质量差, 因此氢同位素具有最为明显的同位素效应。氘、氚、氦在气相下与钯晶格中的零点能和振动能不同, 他们在钯中的溶解度也不同。利用三者共存时, 钯优先吸附氘、其次是氚, 最后是氦来达到同位素分离的目的。氚是一种放射性核素, 在含氚的氢同位素处理过程中, 氚会在基材中滞留并发生衰变, 产生的 α -3 和 β 射线, 会导致材料中形成自位错、位错环、间隙原子簇等结构缺陷, 这可能会引起材料热力学、力学性能及材料微观结构等的变化, 使得材料的应用性能发生改变, 即产生氚老化效应^[2-4]。关于氚老化钯的氢同位素效应研究目前主要集中在短时间氚老化对钯吸氢热力学性质的影响^[2, 5-9]。研究表明, 氚老化产生的 ^3He 大部分保留在晶格中, 并聚集形成氦泡。短时间老化产生的氦泡中的 ^3He 几乎不可能造成有效的局部位错和晶格损伤, 因此对钯吸氢的热力学性质影响十分轻微。但随着老化时间的

延长, 氦泡的合并、贯穿等会引起更明显的钯应用性能的改变, 因此对长时间氚老化钯吸氢的热力学性质的研究十分必要。基于此, 本研究对室温下氚老化 1.6 年的海绵钯进行了预处理, 开展了老化钯吸、放气和氚的 *PCT* 曲线测量, 并基于新鲜钯的对比实验结果, 进行了热力学性质分析。

1 实 验

实验用海绵钯为亚微米级团聚体颗粒 (见图 1)。化学纯度 >99.95% (杂质组成为: Pt~0.005%; Si<0.001%; Fe<0.001%; Ni<0.001%; Al<0.001%; Rh<0.001%; Au<0.001%; Ir<0.001%; Cu~0.0006%; Ag~0.0006%)。基于 BET 法, 测出其比表面积为 0.438 m²/g。

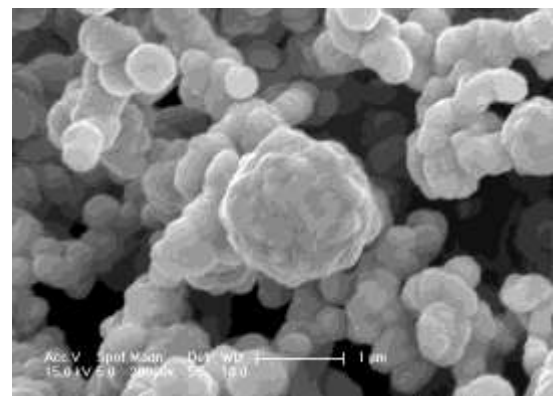


图 1 海绵钯的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of palladium powder

收稿日期: 2016-09-30

基金项目: 国家自然科学基金 (21573200)

作者简介: 刘 孟, 男, 1984 年生, 硕士, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907, 电话: 0816-3626415, E-mail: m-liu@126.com

将钯在 280 °C 下用氙活化处理后, 室温下吸氙至 T/Pd 原子比为 0.65 (氙纯度优于 98.3%, 经色谱检测杂质主要是氦和氦-3), 在室温下贮存 1.6 年。以 12.33 年为半衰期, 通过化学计量法计算得出实验所用老化钯中 ³He/Pd 为 0.058。

贮存期满后利用热解吸法回收了钯中剩余的氙, 用纯氙对老化钯中的残氙进行了二次氦同位素置换稀释, 并进行了热解吸。为了减小加热对钯-氦体系的影响, 两次热解吸温度均控制在 250 °C。Emig、Rajaraman 等课题组^[10, 11]研究了老化钯的氦-3 释放行为, 结果显示, 在有限的 ³He/Pd 比 (<0.3) 下, 一定的热处理温度不会影响钯的固氦特性。在前期工作中, 本课题组对相同处理的老化钯材料, 用王水溶解法进行了氦释放的研究, 证实了衰变产生的 ³He 主要存在于固相中^[12]。

首先对预处理的氙老化钯样品进行了 XRD 分析。然后将 11.5 g 老化钯密封于不锈钢化学床内, 化学床内部尺寸为 12 mm×78 mm; 壁厚 2.5 mm。经氦质谱检漏 (密封漏率 < 1.0×10⁻⁹ Pa·m³/s) 后连接到实验系统中, 并用高纯氦 (纯度 > 99.999%), 在 250 °C、0.3~0.4 MPa 压力下进行热抽空、吸氦、脱氦, 重复 3 次后完成化学床的活化。参照老化钯化学床参数, 准备了一套填充量为 12 g 的新鲜钯化学床, 用于实验对比分析。

实验装置主要由机械真空泵、高纯气氙气源、实验气路控制系统、标准容器、压力及温度测量传感器、恒温装置、FLUKE 2680A 在线数据采集仪等组成 (见图 2)。实验用的氙纯度大于 99.999%, 氦纯度大于 99.99% (丰度优于 99.7%); 油浴恒温槽温度调节范围:

-30~180 °C, 控温精度为 ±0.1 °C; 真空计和压力传感器用于真空监测和压力检测, 其中 1.0 MPa 压力传感器 (宝鸡秦明, CYG1004T) 测量误差为 ±0.1 kPa, 13.3 kPa 压力传感器 (Laybold CTR100) 测量误差 ±1 Pa; Pt100 测量误差为 ±0.1 °C。

钯吸、放氦同位素的热力学实验主要是进行压力-组成等温 (PCT) 曲线的测量。利用定容变温法进行了老化钯吸、放氦和氙的 PCT 曲线测定, 其中固相吸放的气量由 PVT 法 (基于 Van der Waals 方程, 利用气体体积和测得的压力及温度求解气体物质的量的方法) 计算求得。

PCT 曲线的测量实验前, 首先对整个系统及连接部位进行抽空, 并且真空 (优于 5 Pa) 保持时间不少于 5 min。实验时保持阀门 A4、A5、A6、A7 常关, A3、A10 常开, 当系统压力低于 13.0 kPa 时打开 A2, 其余时间 A2 关闭。吸气操作过程为: 1) A8 关闭, 开启 A1、A9, 将一定量 H₂ 或 D₂ 自气源充至标准容器 C; 2) A1 关闭, 设置恒温槽温度至 75 °C, 化学床置于水浴恒温槽中, H₂ 或 D₂ 由 C 进入化学床; 3) 关闭 A8, 记录吸气后标准容器剩余压力; 4) 关闭 A9, 打开 A8, 记录平衡后 75 °C 时的吸气平衡压力; 5) 逐步降低恒温槽温度至 60、45、30 °C, 并在每个温度点保温至吸气平衡, 记录相应压力作为吸气平衡压力。重复上述过程, 完成 30、45、60 及 75 °C 温度的吸气或氙的 PC 等温线测定。

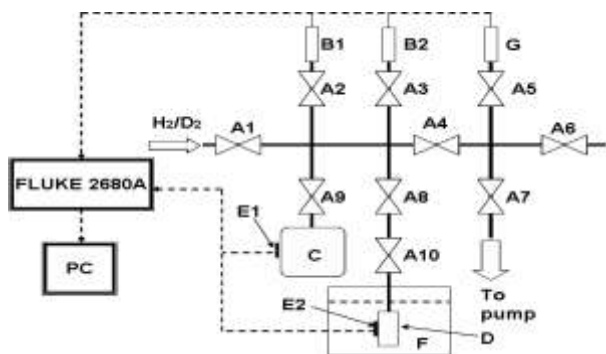
完成吸气的 PC 等温线测定后, 进行放气 PC 等温线的测定。实验中阀门 A1、A6 保持常关, A3、A5、A7、A10 保持常开, 当放气压力低于 13.0 kPa 时打开 A2, 其余时间 A2 关闭。放气的操作过程为: 1) A8 关闭, 将恒温槽设置至 30 °C; 2) A4、A9 开启, 系统抽空, 至真空优于 5 Pa; 3) 关闭 A4, 打开 A8, 放出一定量的气体 (气压太小时可多次放气), 通过 PVT 法求得放气量及固相中剩余的气量; 4) 关闭 A9, 平衡后记录 45 °C 时的放气平衡压力; 5) 逐步升高恒温槽温度至 45、60、75 °C, 并在每个温度点保温至放气平衡, 记录相应压力作为放气平衡压力。重复上述过程, 完成 30、45、60、75 °C 时的放气或氙的 PC 等温线测定。

完成老化钯的 PCT 热力学实验后, 用相同的方法测定了新鲜钯在 45、60 及 75 °C 时的吸、放氦和氙的 PC 等温线, 加以比较分析。

2 实验结果

2.1 海绵钯 XRD 分析

对新鲜钯及老化 1.6 年 (a) 的氙化钯样品粉末在



A1~A10—valves; B1—1.0 MPa manometer; B2—13.3 kPa manometer; C—standard pressure vessels; D—palladium bed; E1~E2—Pt100; F—isothermobath; G—vacuum gauge

图 2 PC 等温线测试系统示意图

Fig.2 Experimental system of P-C isotherms measurement

室温下进行了 XRD 分析, 采用铜靶 (X 射线波长为 0.154 08 nm), 管电压 50 kV, 管电流 30 mA, 扫描角度 37°~87°; 步进角度 0.05°。XRD 图谱见图 3。结果显示, 老化前和老化后的海绵钯的峰形一致, 均呈面心立方 (fcc) 结构; 随着老化时间的增加, 材料的半高宽有所增大; 以新鲜海绵钯作基准, 老化钯的峰位有所右移。可见老化并未对海绵钯晶体结构产生明显影响, 但是却影响到了晶粒度和晶格常数。

2.2 PCT 曲线

图 4 和图 5 分别给出了老化钯和新鲜钯的 PCT 曲线。实验结果对比分析显示, 两者拥有相似的吸、放氢同位素的热力学性质: 存在明显的 α 相, $\alpha+\beta$ 相 (坪台区) 及 β 相; 压力随温度及氢钯比的变化趋势一致; 吸放气循环有着滞后效应; 相同条件下, 吸、放气的平衡压小于吸、放氘的平衡压, 存在明显的氢同位素效应。差异之处在于老化钯的吸、放气和氘的平衡压下降, α 相右移。

3 分析讨论

3.1 氙老化对钯晶体结构影响

XRD 结果显示, 与新鲜钯相比, 老化钯峰位右移, 晶格常数下降; 而相对半高宽增大意味着粉末的晶粒度减小或内应力增加。利用粉末衍射软件 PCW 2.3 对新鲜钯和老化钯的 XRD 图谱进行分析, 得到新鲜钯和 1.6 a 老化钯除氙后的晶格常数分别为 0.389 04 nm 和 0.388 99 nm; 而晶粒尺寸分别为 39.05 nm 和 23.05 nm, 亦即经过 1.6 a 老化后, 海绵钯晶粒尺寸减小了 41%。

晶粒细化主要是由氦泡引起。S. Thiébaud 和 A. Fabre 等人^[13-15]对老化不同时间的老化钯样品进行了 TEM 分析, 发现氦泡的产生主要发生在贮氙老化的初期, 1 个月内尤其明显, 并且伴随着位错、位错环

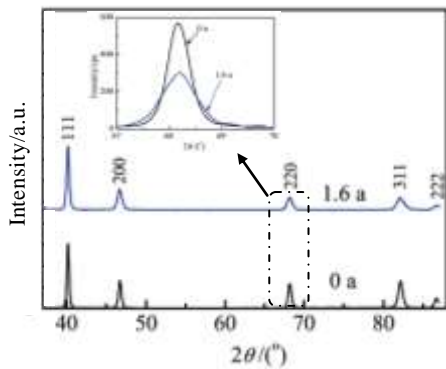


图 3 未老化和老化钯的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns for aged and unaged palladium

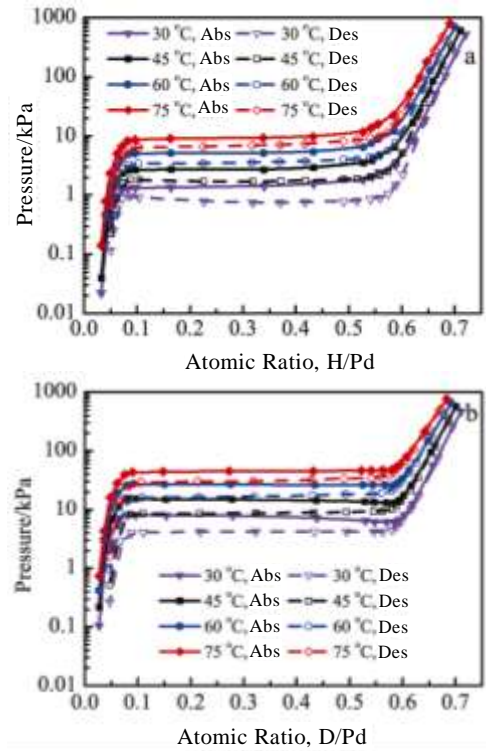


图 4 1.6 a 老化钯吸、放气和氘的 PCT 曲线

Fig.4 Isotherms of 1.6 a aged palladium absorbing and desorbing hydrogen: (a) Pd-H system and (b) Pd-D system

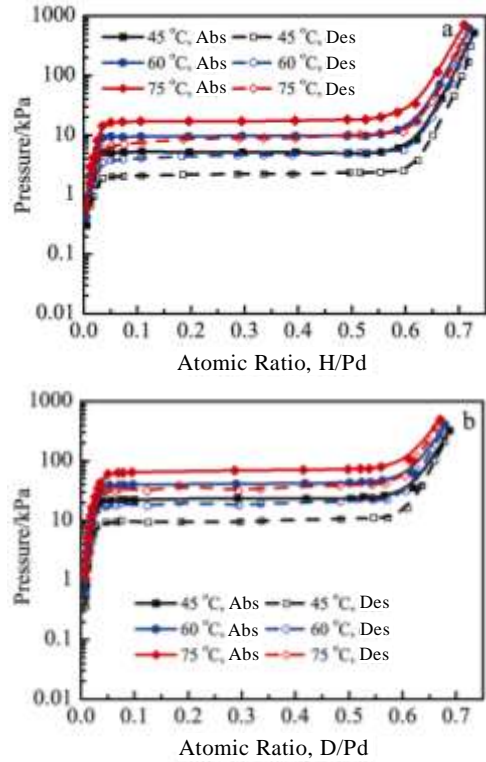


图 5 新鲜钯吸、放氢同位素的 PCT 曲线

Fig.5 Isotherms of unaged palladium absorbing and desorbing hydrogen: (a) Pd-H system and (b) Pd-D system

等晶格缺陷的产生。而在贮氙 3 个月后，钯中已经出现了纳米量级的氙泡，并呈均匀分布。在继续老化的过程中，氙泡尺寸随氙老化时间的增加缓缓增长。由此可见，老化初期形成纳米量级的氙泡产生内应力（点阵常数改变），对晶格产生明显影响，致使其衍射峰变宽。

3.2 氙老化引起的热力学性质变化

氙和金属的相互作用主要是指氙及其衰变产物氦-3 与晶体的点位原子和晶体内部的微观结构如间隙原子、空位、杂质原子以及位错等缺陷的作用，这种作用是氙、氦在金属中行为的源头。如果把氙的衰变产物氦-3 看作是被引入到晶体中的外来杂质原子，那么氙和金属的相互作用与其他氢同位素和金属的相互作用是完全一样的，所以实际考虑的是氢同位素、氦和金属的相互作用。对比新鲜钯和老化钯的 *PCT* 曲线可以看出，受到老化效应的影响， α 相有明显的右移；由于在老化钯材料中形成一部分深度捕陷的气或氙，导致坪台区变窄、坪台压力逐渐降低。H. Z. Zhu 等人^[8]对 3 年期老化钯的吸、放氙的热力学性质进行了研究，也观测到相似现象。

根据 *PCT* 曲线，分析了老化钯的吸、放气和氙的焓变和熵变。坪台压与温度之间满足 Van't Holf 关系：
吸气：

$$\ln(p_a^c / p_0) = \frac{\Delta H_a}{RT} - \frac{\Delta S_a}{R} \quad (1)$$

放气：

$$\ln(p_d^c / p_0) = -\frac{\Delta H_d}{RT} + \frac{\Delta S_d}{R} \quad (2)$$

式中， p_a^c 、 p_d^c 分别为钯吸、放气（氙）的坪台压； p_0 为标准大气压，取值 101.325 kPa； ΔH_a 、 ΔH_d 分别为钯吸、放气（氙）时的焓变； ΔS_a 、 ΔS_d 分别为钯吸、放气（氙）时的熵变； R 为气体常数，取值 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹； T 为绝对温度。

取图 4 和图 5 中的坪台压进行拟合，结果见图 6。对图中曲线斜率和截距按式（1）和（2）进一步处理后，得到表 1 所示钯吸、放气和氙的焓变和熵变。结果显示，老化后材料的吸、放氢同位素的热力学函数有一定变化，尤其是熵变，数值（绝对值）上有所减小。对文献[8]中 Pd-T 体系研究结果进行分析，也有相似结论，说明这种改变对氢同位素的影响一致，是由氦-3 引起。

S. Thiébaud 等^[13]对氙老化不同时间的氙化钯进行了 XRD 分析：在贮氙 1 个月内晶格常数有了明显增长，相对新鲜钯增长了 3.86%，此后氙化钯的晶格常

数随贮存时间的增加而有轻微增长。3.1 节 XRD 分析结果显示，除氙后的 1.6 a 老化钯晶格常数较新鲜钯略有减小，说明氙在老化钯中的溶解引起的晶格膨胀大于新鲜钯。这对其它氢同位素亦然，这表现为吸气时老化钯氢体系的熵变大于新鲜钯氢体系，而放气时则相反。

3.3 滞后效应

金属氢化物在相同温度下吸氢平衡压力高于放氢平衡压力，从而使其吸放氢恒温线不能重合在一起，这就是金属氢化物吸放氢的滞后效应。如同大多数金属贮氢材料一样，无论是新鲜钯还是老化钯，均具有典型的滞后效应。金属氢化物吸、放氢同位素循环的滞后效应的大小可由吸放氢过程的 Gibbs 自由能损失 ΔG_{loss} 表示。Gibbs 自由能损失主要从能量变化情况反映钯氢体系在吸、放氢循环过程中的滞后效应：Gibbs 自由能损失越大，表明滞后效应越明显。自由能损失 ΔG_{loss} 可由下式描述^[16]：

$$\Delta G_{loss} = \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{P_{eq}^a}{P_{eq}^d} \right) \quad (3)$$

新鲜钯和老化钯在不同温度下吸、放气和氙的 ΔG_{loss} 见表 2。结果显示，钯氙体系的滞后效应整体上小于钯氢体系；滞后效应对温度敏感，表现为 ΔG_{loss} 随

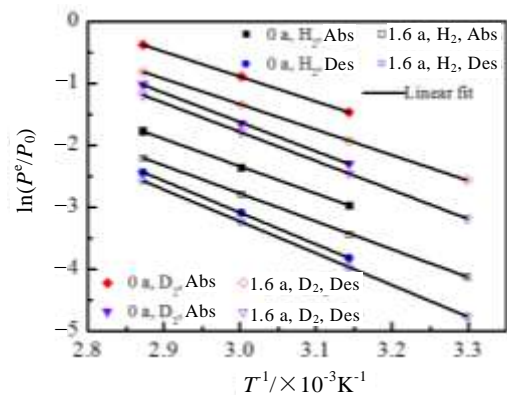


图 6 坪台压与温度之间的 Van't Holf 关系

Fig.6 Van't Holf's relationship between equilibrium plateau pressure and temperature

表 1 新鲜钯氢化物和老化钯氢化物的焓变和熵变

Table 1 Enthalpy and entropy changes during unaged and aged palladium hydrogenation

	Pd-H		Pd-D	
	0 a	1.6 a	0 a	1.6 a
$\Delta H_a / \text{kJ mol}^{-1}$	-36.75	-37.59	-33.47	-34.2
$\Delta S_a / \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-90.78	-89.65	-93.00	-91.51
$\Delta H_d / \text{kJ mol}^{-1}$	42.63	42.81	39.23	39.01
$\Delta S_d / \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	102.2	101.55	104.28	102.2

表 2 新鲜钯和老化钯不同温度下吸、放气和氘的 ΔG_{loss} Table 2 ΔG_{loss} of unaged and aged palladium absorbing or desorbing protium and deuterium at different temperatures (J/mol)

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Pd-H		Pd-D	
	0 a	1.6 a	0 a	1.6 a
30	—	810.34	—	785.14
45	1132.16	715.53	1096.45	700.99
60	1033.49	626.01	1041.50	620.47
75	962.47	544.20	924.84	545.64

温度的升高而降低; 老化钯吸放气、氘的 ΔG_{loss} 明显小于新鲜钯氢体系, 老化效应对钯氢体系的滞后效应有削弱作用。

已有研究表明, 滞后效应由材料吸、放氢同位素的塑性变形引起^[17~20]: 当吸氢时, 氢化物相处于可压缩静应力作用下, 此时需要一个较高的氢压限制应力增长; 反之, 在基体中氢化物分解时, 固溶相处于轴向张力作用下, 在相对较小的气相压力下才能维持氢化物的分解。对于老化钯, 由于 ^3He 泡的存在, 除了降低坪台压外, 其对氢同位素的深度捕陷, 起到“缓冲作用”, 表现为滞后效应的削弱。

4 结 论

1) 经历 1.6 年吸氘贮存后, 氘衰变生成的氦-3 引起晶格应力改变, 导致海绵钯的衍射峰变宽。

2) 与新鲜钯相比, 老化钯的 PCT 曲线 α 相有明显的右移, 因老化钯深度捕陷的气或氘导致坪台区变窄、坪台压力降低。

3) 老化后钯氢体系的焓变和熵变有所改变, 老化钯吸、放气的焓变与熵变的变化趋势与气一致。

4) 钯氢体系存在明显的滞后效应, 且滞后效应对温度和老化效应敏感, 升高温度或氘老化均能削弱滞后效应。

致谢: 本研究感谢卢勇杰、杨鹏飞、鲍明、张学森、朱新亮等同事的大力帮助。

参考文献 References

[1] Jiang Guoqiang(蒋国强), Luo Deli(罗德礼), Lu Guangda(陆光达) et al. *Tritium and its Engineering Technology*(氚和氘的工程技术)[M]. Beijing: National Defence Industry Press,

2007: 512

[2] Lässer R. *Tritium and Helium-3 in Metals*[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1989: 159

[3] Wang Peixuan(王佩漩), Song Jiashu(宋家树). *The Permeation of Helium and Tritium in Materials*(材料中的氦及氘的渗透)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 176

[4] Yang Ke(杨柯), Song Li(宋莉), Lv Manqi(吕曼棋). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2004, 38(4): 328

[5] Lässer R, Klatt H. *Physical Review B*[J], 1983, 28: 748

[6] Walters R T, Lee M W. *Mater Character*[J], 1991, 27: 157

[7] Thiébaud S, Demoment J, Limaheer B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 36

[8] Zhu H Z, Zhu X L, Chen H C et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33: 1890

[9] Kirk L, Shanahan J S, Holder J R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 293-295: 62

[10] Emig J A, Garza R G, Christensen R D et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 187: 209

[11] Rajaraman R, Viswanathan B, Valsakumar M C et al. *Physical Review B*[J], 1994, 50(1): 597

[12] Zhang Z, Yang W C, Su Y J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 424: 216

[13] Thiébaud S. *Physical Review B*[J], 1998, 57(17): 10 379

[14] Thiébaud S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 277: 217

[15] Fabre A, Decamps B, Fiont E et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 342: 101

[16] Flanagan T B, Park C N, Oates W A. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 1995, 23: 291

[17] Scholtus N A, Hall W K. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1963, 39(4): 868

[18] Ho E, Goldberg H A, Weatherly G C et al. *Acta Materialia*[J], 1979, 24: 841

[19] Makenas B J, Birnbaum H K. *Acta Materialia*[J], 1980, 28: 979

[20] Flanagan T B, Park C N. *Materials Science Forum*[J], 1988, 31: 297

Effects of Tritium Aging on Thermodynamics of Sponge Palladium Absorbing/Desorbing Protium and Deuterium

Liu Meng, Zhu Hongzhi, Su Yongjun, Yang Jinshui, Ding Jingjing, Jiang Yidong
(China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, China)

Abstract: Palladium is an important functional material in tritium treating technology. Tritium decay and its product, helium-3, will decrease the properties of hydrogen storage of palladium. In this paper, the *PCT* curves of absorbing/desorbing protium and deuterium were measured by a varying temperature method for aged palladium after 1.6 years tritium storage. The experimental results of fresh sponge palladium were provided for comparison; furthermore, thermodynamics of the aged palladium absorbing/desorbing protium and deuterium was analyzed. Comparing with the fresh palladium, tritium aging compels α phase zone to shift right, decreases the plateau pressures of aged Pd-H and Pd-D systems as narrowing down the scope of the plateau pressures. The tritium aging weakens the hysteresis effect of palladium absorbing/desorbing hydrogen and affects the enthalpy and entropy changes of the formation of palladium hydride.

Key words: sponge palladium; tritium aging; thermodynamics

Corresponding author: Jiang Yidong, Candidate for Ph. D., Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626415, E-mail: chris_jiang@zju.edu.cn