

大气中 Pd-H(D) 系中 H(D) 的释放 及其表面附近 H 的分布*

秦国刚¹⁾ 彭清智 傅济时 张丽珠 张伯蕊

北京大学物理系, 北京, 100871

1990年7月26日收到

将经过 950℃ 热处理后缓慢冷却及淬火处理的 Pd 样品, 分别作为阴极在重水 (D₂O) 和轻水 (H₂O) 中进行 150h 电解, 以引入 H 和 D. 用 X 射线衍射方法测量 Pd-H(D) 系存放于大气中经过不同时间后的衍射图及 β 相晶格常数的变化, 并用 ¹H(¹⁹F, $\alpha\gamma$) ¹⁶O 核反应测量 H 在各 Pd-H(D) 系表面层中的分布. 淬火 Pd 与退火 Pd 相对比, 在电解吸 H(D) 后, 前者初始含 H(D) 百分比较高而 H(D) 的释放速度较快. H 的浓度在 Pd-H 合金的表面处达到极大值而在离表面深度为数百埃处达到极小值.

PACC: 6170W; 6190; 6110; 8245

一、引 言

长期以来人们对于 Pd-H(D) 系统已作了许多的研究^[1,2]. 1989 年 Pons 和 Fleischmann^[3] 以及 Jones 等人^[4]分别报道了利用 Pd 作为阴极在重水中进行长时间电解实现室温核聚变之后, 科学界受到震动. 对于室温核聚变是否是客观事实, 目前在科学界还有许多争论, 但这一争论无疑推动了人们对 Pd-H(D) 系统作深入的基础研究^[5]. 我们分别将经高温热处理后淬火与缓慢冷却的 Pd 做为阴极, 在重水 (D₂O) 和轻水 (H₂O) 中进行长时间电解引入 H 和 D 之后, 用核反应共振方法和 X 射线衍射研究 Pd 中 H 的分布与该 Pd-H(D) 系置于大气中时 H 和 D 的释放过程.

二、实 验

将光谱纯的海绵 Pd 在 4500atm 下压成面积为 1.33cm², 厚度为 2mm 的圆饼形样品, 具有明显金属光泽. 在氮气保护下, 在 950℃ 热处理 40min 后, 分别经缓慢冷却和由高温急速投入 -195℃ 液氮中淬冷两种不同热处理, 以后分别简称为“退火”和“淬火”. 在金相显微镜下观察, 淬火与退火的 Pd 样品相对比, 前者晶粒较小. 用所得 Pd 样品作为阴极, 以绕成面积相仿的圆饼形 Pt 丝为阳极, 分别在 D₂O 和 H₂O 中进行电解,

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳, 110015.

D_2O 的初始纯度为 3 个 9, D_2O 与 H_2O 中分别加入 $NaOD$ 与 $NaOH$. 先以 $60mA/cm^2$ 电流进行 125h 的电解, 而后在 D_2O 和 H_2O 中分别加入 $LiOD$ 和 $LiOH$, 加大电流密度至 $300-400mA/cm^2$ 后又电解 25h, 停止电解后, 在电解液中浸泡 3d 后取出, 在室温的大气中存放一定时间(以后简称存放时间, 并认为刚从电解液中取出时的存放时间为零)后, 对 Pd 样品进行 X 射线衍射测量, 得到衍射图和 β 相晶格常数随存放时间的变化关系. 并用核反应共振法^[6]测试 H 在 Pd 表面层内随深度的分布. 核反应方程为 $^1H(^{19}F, \alpha\gamma)^{16}O$, 共振能量为 6.42MeV, 测试是在北京大学技术物理系的 1.7MeV $\times 2$ 串列加速器上进行的.

X 射线衍射测量分别在两台 X 射线衍射仪上完成, 其型号分别为 BD-74 与 BD-86, 都采用 CuK_α 辐射, 前者加速电压为 35KeV, 电流为 30mA, 而后者加速电压为 32kV, 电流为 24mA. 除了存放时间为 0d 时的测试是在 BD-86 上完成外, 其余测量都是在 BD-84 上完成的.

样品用以下方法标记: Q 表示淬火, A 表示退火, D 表示 D_2O 中电解, H 表示 H_2O 中电解, 例如 QH 表示热处理后淬火又经 H_2O 中电解引入 H 的 Pd 样品而 AD 表示热处理后缓慢冷却又经 D_2O 电解引入 D 和 H 的 Pd 样品.

三、实验结果

1. Pd-H(D) 系在不同存放时间时的 X 射线衍射图和 β 相晶格常数

QH, AH, QD 与 AD 等 Pd 样品自 H_2O 或 D_2O 中取出后经过不同存放时间: 0, 6 和 9d 后的 X 射线衍射图分别示于图 1, 图 2 和图 3. 可以看出, 在存放时间为 0d 的图 1 中, 对上述四块样品都只看到一个位于 38° 和 39° 之间的强衍射峰, 对应于 X 射线在 β 相(111)面上的反射, 至于 α 相(111)面上的衍射峰, 对于 QD 和 AD 几乎看不到, 对于

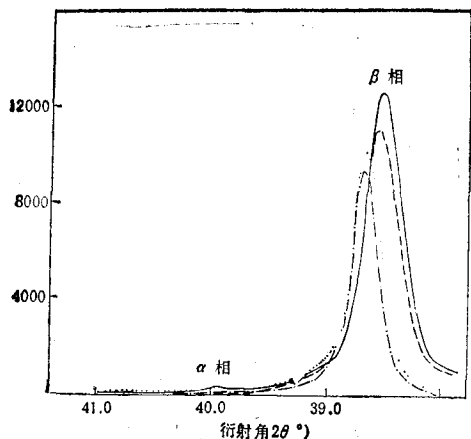


图 1 存放时间为 0d 的 QH, AH, QD 和 AD 等 4 种 Pd 样品的 {111} 面 X 射线衍射图 — 为 QH; ... 为 QD; --- 为 AD; ... 为 AH

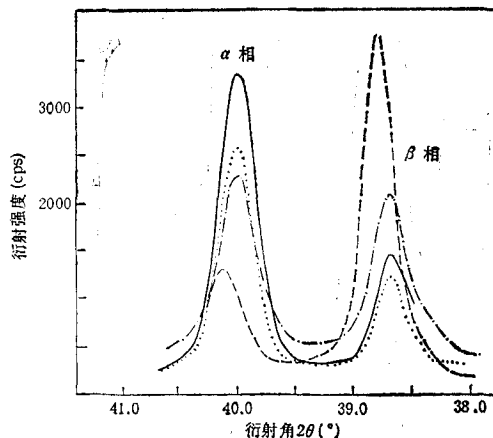


图 2 存放时间为 6d 的 QH, AH, QD 和 AD 等 4 种 Pd 样品的 {111} 面 X 射线衍射图 其它图注同图 1

QH 和 AH ,也只能看见很小的衍射峰,说明这时 $Pd-H(D)$ 系主要以 β 相形式存在,而 α 相比比例很小. 在存放时间为 6d 的图 2 中,可以看到衍射角分别位于 39° 和 40° 附近的 β 相和 α 相衍射峰,两者的高度可以比拟,说明已有相当百分比的 $Pd-H$ 合金由 β 相转变为 α 相. 在存放时间为 9d 的图 3 中, β 相的衍射峰已明显低于 α 相.

图 4 中样品 a, 样品 b 所表示的 $\{111\}$ 面 X 射线衍射峰分别采自未经电

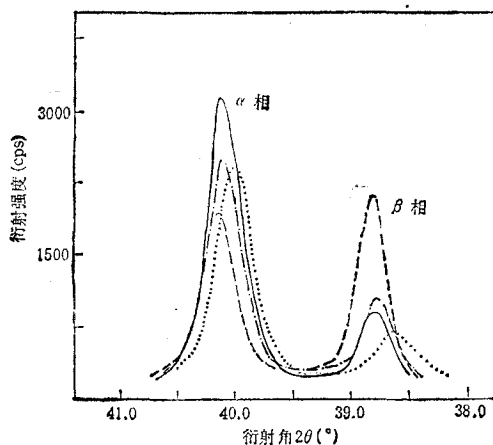


图 3 存放时间为 9d 的 QH, AH, QD 和 AD 等 4 种 Pd 样品的 $\{111\}$ 面 X 射线衍射图 其它图注同图 1

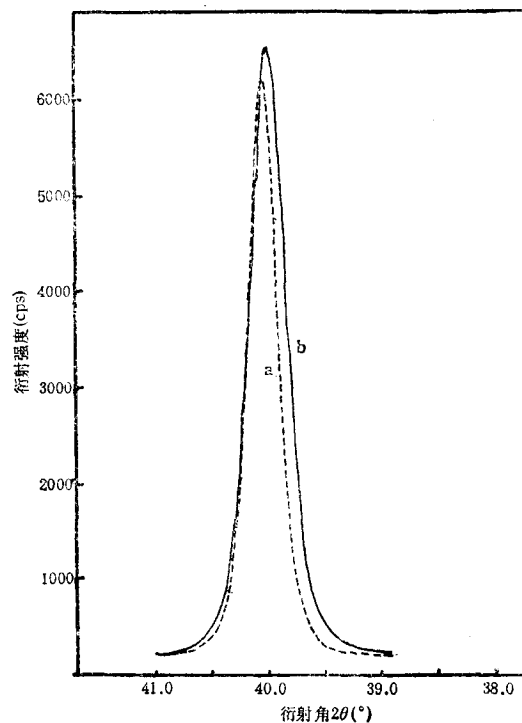


图 4 未经电解引入 H 或 D 的 Pd 淬火样品 a 和存放时间为一年的 QH Pd 样品 b 的 $\{111\}$ 面 X 射线衍射峰

解引入 H 或 D 的 Pd 淬火样品和存放时间为一年的 QH Pd 样品, 对于后者, β 相的衍射峰已经消失, 可以看出它们在峰宽方面存在着明显的差异.

根据 (111) 面 X 射线衍射峰所对应的衍射角 2θ 和下式可以算出 β 相的晶格常数

$$a_{\beta} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (1)$$

其中 $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ 为 X 射线的波长, θ 为入射 X 射线 (或衍射 X 射线) 与反射晶面间的夹角——布拉格角. 今将由此计算出的 QD, AD, QH, AH 等 4 种 Pd 样品的 a_{β} 随存放时间而变化的结果示于表 1.

表 1 用 X 射线衍射测量经过不同存放时间 (0, 6 和 9d) 后的 $Pd-H(D)$ 系 β 相晶格常数, t 为存放时间

$a_{\beta}(\text{\AA})$ $t(d)$	Pd 样品			
	QH	AH	QD	AD
0	4.041	4.038	4.028	4.027
6	4.029	4.029	4.021	4.025
9	4.020	4.028	4.017	4.022

2. Pd-H(D) 合金样品表面附近的 H 原子浓度分布

对存放时间为 6d 的 4 种 Pd 样品 QH, AH, QD 和 AD 分别作了核反应共振测量. 利用核反应 $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$, 通过对所放出 γ 射线强度的测量, 得到 Pd 表面附近 3500 Å 范围内 H 原子浓度随深度的分布, 如图 5 所示.

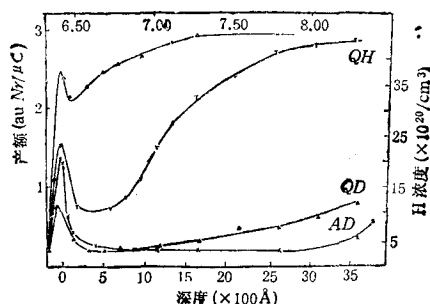


图 5 Pd-H(D) 系表面附近 H 原子浓度随深度分布图 $N_\gamma/\mu\text{C}$ 表示电荷为一个微库仑的氟离子与氢作用所产生的 γ 光子计数

由于共振能量存在 0.04 MeV 的半宽等原因, 测试结果的深度分辨率约为 200 Å, 因此在图 5 中在 Pd 表面之外还有 H 分布的拖尾, 属于测量误差.

四、讨 论

当 Pd 吸 H(D) 量达到一定程度时就出现与 α 相共存的 β 相. 测量 β 相的晶格常数可以算出 Pd-H 合金 β 相中含 H 的百分比. 对于 Pd-H 合金晶体, 有

$$\Delta V/V = (\Delta v/Q) \cdot c, \quad (2)$$

其中 V 为纯 Pd 晶体的体积, ΔV 为掺 H 以后 Pd 晶体体积的增加量, Q 为纯 Pd 晶体中平均一个 Pd 原子所占体积, Δv 为每一个 H 原子引起的 Pd 晶体体积的增加量, c 为 Pd-H 合金中 H 的浓度, 它的定义为 $c = n/N$, n 和 N 分别为 Pd-H 合金中 H 原子总数和 Pd 原子总数. 对于 Pd-H 合金, 已在相当大的 H 浓度范围内用实验测定了 $\Delta v/Q$ 的数值^[7,8]

$$\Delta v/Q = 0.19 \pm 0.01. \quad (3)$$

晶体体积与晶格常数的相对改变量之间满足如下关系:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{a}{a_0}\right)^3 - 1, \quad (4)$$

其中 a_0 为纯 Pd 晶体的晶格常数, a 为引入 H 以后 Pd 晶体的晶格常数. 结合 (2), (3) 和 (4) 式得到

$$c = \frac{1}{0.19} \left[\left(\frac{a}{a_0}\right)^3 - 1 \right]. \quad (5)$$

由 (5) 式, 测定晶格常数, 就可以算出 Pd 中 H 的百分含量 c . 据文献 [9], 取室温下未吸

H的 Pd 的晶格常数为 $3.890 \text{ \AA}$, 由(5)式和表 1 所示 β 相晶格常数计算得到存放时间为零时 QH 和 AH 中 H 的百分含量分别为 63.7% 和 62.4%。

根据图 1—图 3 和表 1, 存放时间愈长 β 相比例愈少, 其晶格常数 a_β 也愈小, 而 α 相比比例则愈多, 这说明 β 相中 H(D) 在不断逸出从而使 β 相转变为 α 相。由表 1, 对比 QH 和 AH 经不同存放时间后 β 相晶格常数的变化, 可以看到, 虽然淬火 Pd 与退火 Pd 相比, 初始的晶格常数较大, 即 H 含量较高, 但经 9d 的存放后, 前者的晶格常数反而低于后者, 即前者的 H 含量低于后者。对于 QD 和 AD , β 相晶格常数的变化也有类似的规律, 这说明淬火 Pd 中 H(D) 逸出的速度较退火 Pd 为快。由于淬火 Pd 与退火 Pd 相比具有较小的晶粒和较多的晶粒间界, 前者电解后贮 H(D) 较多, 可以用晶粒间界贮 H(D) 加以说明。另外, H(D) 在淬火 Pd 中的逸出速度明显高于退火 Pd, 说明 Pd 中的 H(D) 通过晶粒间界的扩散起重要作用。

在经过长时间(一年)的存放以后, Pd 样品中 β 相已经消失(图 4 中样品 b), 但此时 α 相 X 射线 {111} 面衍射峰的半宽为 0.183° , 比起没有引进 H(D) 的 Pd 样品的 α 相 X 射线 {111} 衍射峰(图 4 中样品 a) 的半宽 0.144° 为大, 说明经过电解引进 H(D) 和在大气中释放 H(D) 后, 晶格已发生某种程度的永久性畸变。原来表面平整的 Pd 样品经过电解引入和大气中释放 H(D) 的过程之后, 表面变得凹凸不平, 这是以上结论的一个佐证。

从图 5 中 H 的分布曲线可以看出, 对于所有 4 种 Pd-H(D) 合金, 由体内向表面移动时, H(D) 的浓度分布并不按单纯由体内向表面扩散所要求的那样单调下降, 而是在离表面 $100\text{--}500 \text{ \AA}$ 范围内达到最低点, 再向表面接近, H 的浓度开始上升, 在表面处 H 的浓度达到极大值, 这说明 Pd 表面有吸附 H(D) 的能力。上述 H 的剖面分布说明在 H(D) 由体内向表面逸出的整个路程中, 存在这样一段, H 是由低浓度处向高浓度处运动的, 这显然不能依靠单纯的 H 的扩散运动来实现。因而, 很可能在 Pd-H(D) 合金的表面附近几百埃的范围内, 存在着由体内指向表面的电场, 它把带正电荷的 H(D) 离子拉向表面, 从而保证了 H(D) 顺利地由体内经表面向外逸出。

五、结 论

X 射线衍射研究说明在 H_2O (D_2O) 中长时间电解后, 作为阴极的淬火 Pd 较之退火 Pd 吸收更多的 H(D)。将 Pd-H(D) 合金, 置于大气中时, 淬火 Pd 中 H(D) 释放出来的速率较之退火 Pd 为快。可以用晶粒间界能贮藏 H(D) 及 H(D) 通过 Pd 晶格晶粒间界的扩散较之通过正常 Pd 晶格的扩散为快加以说明。经过电解引入 H 和在大气中释放 H 之后, Pd 晶格发生了畸变, 用 $^1H(^{19}F, \alpha\gamma)^{16}O$ 核反应测量 H 在 Pd-H 合金中的分布, 说明 Pd 表面能吸附 H, Pd-H 合金在靠近表面处很可能存在着由体内指向表面的电场。

博士生贾勇强, 硕士生吴凯伦, 陈俊江, 金鹰都参加了部分实验工作, 本校计算机系微电子研究所张国炳高级工程师协助进行在 BD-86 型 X 射线衍射仪上的测量工作, 谨向他们表示深切谢意。

- [1] F. A. Lewis, The Palladium/Hydrogen System, Academic, London (1967).
- [2] J. D. Fast, Gases in Metals, Philips, Eindhoven, (1967).
- [3] M. Fleischmann and Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **261**(1989), 301.
- [4] S. E. Jones, E. P. Palmer, J. B. Czirr, D. L. Decker, G. L. Jensen, J. M. Thorne, S. I. Taylor and J. Rafelski, *Nature*, **338**(1989), 737.
- [5] For example. A. Burrows, *Phys. Rev.*, **40**(1989), 3405; Z. Sun and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 59.
- [6] F. Xiong, F. Rauch, C. Shi, Z. Zhou, R. P. Lioi and T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B27**(1987), 432.
- [7] J. Völkl, G. Wolleconweber, K.-H. Elatt, G. Aleloid, *Z. Naturforsch.*, **23a** (1971), 922.
- [8] Y. D. Ribaupierre and F. D. Manchester, *J. Phys. C*, **7**(1974), 2126.
- [9] E. Wicke and H. Brodowsky, Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys, in "Hydrogen in Metals", Vol. II, ed. by G. Alefeld and J. Völkl, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1978).

EVOLUTION OF HYDROGEN (DEUTERIUM) IN PALLADIUM HYDROGEN (DEUTERIUM) SYSTEM AND THE DISTRIBUTION OF HYDROGEN NEAR THE SURFACE

QIN GUO-GANG PENG QING-ZHI FU JI-SHI ZHANG LI-ZHU ZHANG BO-RUI

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 26 July 1990)

ABSTRACT

Hydrogen and deuterium have been introduced into palladium cathodes in an electrolysis process for 150 h with light and heavy water as electrolyte respectively. The palladium cathodes used had quenched or annealed after a thermal treatment at 950°C. The variation of diffraction pattern and lattice constant of β phase of palladium-hydrogen system in air with time have been measured by X ray diffraction method. The distribution of hydrogen in the surface layer of palladium-hydrogen system has been measured by the nuclear reaction $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$. Comparing a quenched palladium cathode with annealed palladium cathode, it is shown that the former has higher initial concentration of hydrogen and faster evolution velocity than the latter after the electrolysis. The concentration of hydrogen arrives its maximum at the surface of palladium hydrogen system and its minimum at a depth of several hundred angstroms from the surface.

PACC: 6170W; 6190; 6110; 8245