

## 在重水电解槽中 Pd-D 系统的 动态结构测定\*

王军 曾祥欣 杨继廉  
张百生 阮景辉

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

在中国原子能科学研究院重水反应堆旁的中子粉末衍射谱仪上实时地测量了在重水电解槽中 Pd-D 系统的动态结构。在  $2\theta$  为  $34^\circ$  至  $95^\circ$  范围内, 分别在电解了 0, 3 和 48 A·h 时测定了衍射曲线, 观察到 Pd-D 系统从  $\alpha$  相向  $\beta$  相逐渐演变的过程。从 (220) 面  $\beta$  峰形成的实时测量结果表明, 当电解至 0.65 A·h 后,  $\beta$  峰强度已接近饱和值, 其后缓慢增加。

**关键词** 实时测量 中子衍射 Pd-D 系统

早在70年代, Pd-D(及其同位素)系统作为一个特殊的超导材料已经引起人们的兴趣, 它的超导性具有与氢扩散性能相似的反同位素效应。在解释这些现象中结构参数是首先需要的, 已有结果<sup>[1]</sup>表明, PdH<sub>x</sub> 系统的空间群为 [Fm3m], 氢(或同位素)占据八面体位置, 当  $x$  为1时, 氢量达到饱和, 单胞参数  $a$  在  $0 \leq x < 0.015$  时为  $3.89 \times 10^{-8}$  cm, 其后随  $x$  增加, 单胞逐渐扩大, 直至  $4.08 \times 10^{-8}$  cm。也有结果<sup>[2]</sup>表明在约50K 低温下, 部分氢从八面体位置转到四面体位置。这些结果都是在静态下获得的, 实际上许多氢脆现象(包括氢及其同位素进入热核聚变容器内壁)是在动态下形成的, 然而动态结构至今还不清楚, 直到近几年在 Pd-D 系统中引起争论的冷聚变出现后, 才开始用 X 射线进行动态结构分析<sup>[3]</sup>。由于中子比 X 射线有更大的穿透力, 特别是对氢及其同位素的洞察更为灵敏, 因而用中子衍射方法研究重水电解槽中 Pd-D 系统的动态结构比其它方法更为合适。

### 1 实验方法

实验测量是在中国原子能科学研究院重水反应堆旁的中子粉末衍射谱仪上进行的。从核反应堆的水平孔道引出的热中子, 经过热解石墨单色器的 Bragg 反射, 得到波长为  $1.184 \times 10^{-8}$  cm 的单色中子束, 经准直后投射到样品上。经样品衍射的中子由 <sup>3</sup>He 中子探测器记录。

\* 核工业科学基金资助项目

收稿日期: 1992-09-15 收到修改稿日期: 1992-10-20

钯样品为厚0.1 mm、高80 mm、长分别为150 mm和120 mm的两种薄片(记为 Pd1和 Pd2),卷成外直径约为6.5 mm的圆筒,分别置于外直径为15 mm、壁厚1 mm的盛满重水的玻璃瓶中心位置。螺旋状的铂金丝绕在钯筒外并紧靠于玻璃瓶的内壁,直流电源的正极和负极分别加在铂金丝和钯筒上,如图1所示。

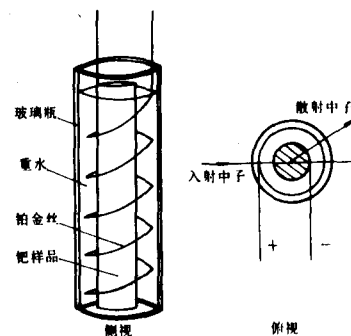


图1 电解槽示意图

Fig. Schematic of the electrolysis cell

## 2 实验结果

在 $2\theta$ 为 $34^\circ$ 至 $95^\circ$ 范围内,对 Pd1和 Pd2两种样品分别进行了测量,其结果如图2所示。

曲线 a 为 Pd1样品未加电压时的衍射曲线。由于未进行电解, Pd 中不含 D,观察到的8个衍射峰是由纯 Pd 产生的,从峰位确定出单胞参数  $a = 3.89 \times 10^{-8} \text{cm}$ ,与已有结果一致。衍

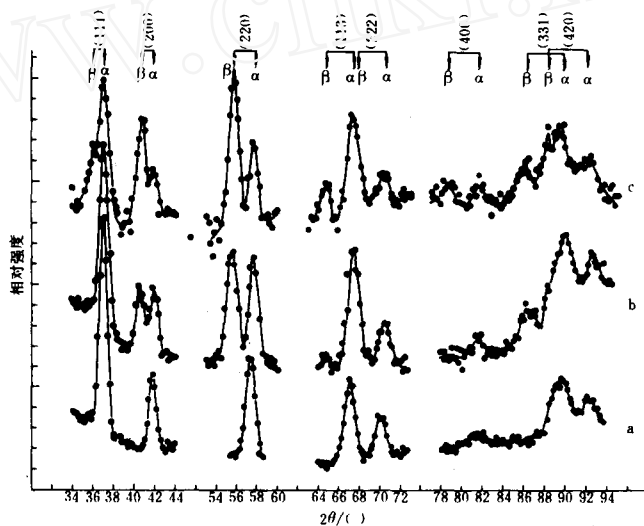


图2 在重水电解槽中 Pd-D 系统的衍射曲线

Fig. 2 Neutron-diffraction patterns for Pd-D system in  $D_2O$  electrolysis cell

a——未电解的 Pd1样品;b——电解了 3 A·h 的 Pd2样品;c——电解了 48 A·h 的 Pd2样品。

射峰间的本底计数较大,主要由玻璃筒和重水的贡献( $\sim 60\%$ )。曲线 b 是 Pd2样品在电流为 100 mA 时实时测量结果。为了有足够的氘进入 Pd 样品中,以便观察  $\beta$  相的形成,在中子衍射实验前,样品已电解了约 3 A·h。从图中可以看出,(200)、(220)和(113)等晶面已出现衍射劈裂峰(即  $\beta$  相),其它晶面还不明显,但峰的半宽度已增宽。衍射双峰的出现,表明已有部分  $\alpha$  相转变成  $\beta$  相。曲线 c 是对 Pd2样品继续电解充氘约 48 A·h 后,进行实时衍射测量的结果。测量中

电流保持在110 mA左右。从曲线c可以看到,(111)、(400)和(331)晶面的衍射劈裂峰已出现,并且(200)和(220)等晶面的 $\alpha$ 相衍射峰的强度明显减小,而 $\beta$ 相衍射峰增强,即随电解时间增长,Pd-D系统从 $\alpha$ 相逐渐向 $\beta$ 相过渡,然而直到48 A·h,系统似乎仍处在 $\alpha$ 、 $\beta$ 的混合相区。从X射线衍射<sup>[3]</sup>结果表明,大约1.5 A·h后,仅存 $\beta$ 相衍射峰,即在Pd样品厚几个 $\mu\text{m}$ 的表面层内(X射线灵敏区)已经完全处在 $\beta$ 相。由于中子衍射灵敏区远大于X射线,它显示体效应的结果,对比两种结果可以推论在本文的Pd-D系统中,存在着纯 $\beta$ 相(表面层)、 $\alpha$ - $\beta$ 混合相和纯 $\alpha$ 相(Pd筒中心部位)。从图2中还可可见曲线b和c对应的 $\beta$ 峰没有再发生分离,并且峰位和峰宽没有变化,这说明直到48 A·h,单胞没有进一步扩大,仍保持在 $a = 4.02 \times 10^{-8} \text{cm}$ 。

为了进一步观察 $\beta$ 相形成随电解时间的关系,将谱仪探测器固定在(220)面 $\beta$ 峰位置,即 $2\theta = 55^\circ 30'$ 处,样品用未电解过的Pd1样品,测量时电解电压为2V,电流约130 mA,保持不变。测量与加电压同步,其后每20min积累一次探测计数,最后获得(220)面 $\beta$ 峰尖强度随电解时间变化的曲线,如图3所示。由图中曲线可见,在0至300 min时间内, $\beta$ 峰强度随电解时间加长而迅速增加。300 min以后,即0.65 A·h以后,峰强度缓慢增加,即(220)面 $\beta$ 峰强度已经接近饱和值。这意味着,在电解槽内额定的电解电压下,进入Pd内和从Pd中出来的氘离子数接近平衡。这之后,随着电解时间加长,Pd内的氘原子逐渐扩散到深层,形成新的 $\beta$ 相,相应纯的Pd层厚度减小, $\alpha$ 相峰(与纯Pd衍射峰对应)减弱。另外,在950至1100 min的实验区,系统偏高,超出统计误差范围之外,其原因还不清楚。

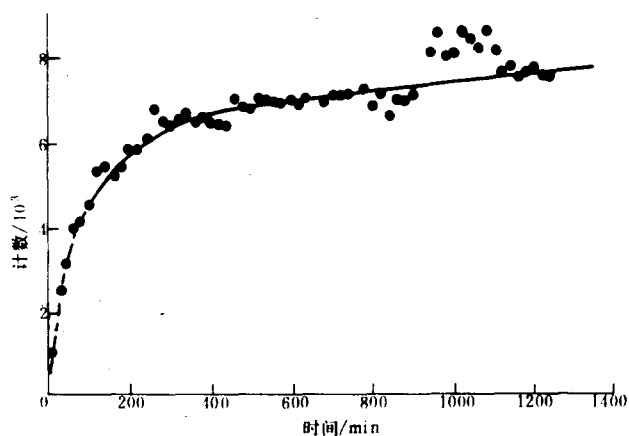


图3 (220) $\beta$ 相衍射峰随电解时间的变化曲线

Fig. 3 Relation between (220)diffraction intensity ( $\beta$ -phase) and electrolysis time  
电压2V;电流130 mA

### 参 考 文 献

- 1 Worsham JE, Wilkinson MK, Shull CG. Neutron-diffraction Observations on the Palladium-Hydrogen and Palladium-Deuterium Systems. J Phys Chem Solids, 1957, 3:303-310.

- 2 Ferguson GA, Schindler AI, Tanaka T, et al. Neutron Diffraction Study of Temperature-Dependent Properties of Palladium Containing Absorbed Hydrogen. *Physical Review*, 1965, 137(2A): 483.
- 3 Batalla E, Zwartz EG, Judd BA. IN-situ X-ray Diffraction of Palladium Cathodes in Electrolytic Cells. *Solid State Communications*, 1989, 71(10):805.

## REAL-TIME MEASUREMENT OF DYNAMIC STRUCTURE FOR Pd-D SYSTEM IN HEAVY-WATER ELECTROLYSIS CELL

WANG JUN    ZENG XIANXIN    YANG JILIAN  
ZHANG BAISHENG    RUAN JINGHUI

*(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box: 275(30), Beijing, 102413)*

### ABSTRACT

The real-time dynamic structure of Pd-D system in D<sub>2</sub>O electrolysis cell is measured on neutron powder diffractometer in CIAE. Diffraction patterns in  $2\theta$  range of 34°—95° are obtained under the conditions of electrolysis for 0, 3 and 48 A·h respectively, and the gradual transition of Pd-D system from  $\alpha$ -phase to  $\beta$ -phase is observed. The real-time measurements of  $\beta$  peak of (220) reflection show that intensity of  $\beta$  peak almost reaches the saturation point after electrolysis for 0.65 A·h and increases slowly with further electrolysis afterwards.

**Key words** Real-time measurement    Neutron diffraction    Pd-D system