

文章编号:0253-9950(2012)04-0253-04

DEB 消氢剂的吸氢性能

张广丰, 杨维才, 罗文华, 吕俊波

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:以 DEB 和 Pd/C 催化剂为原料,按照一定配比,采用研磨法制备出 DEB-Pd/C 消氢剂。利用 PVT 法对 DEB-Pd/C 消氢剂的吸氢性能进行了研究,同时利用拉曼光谱考察了其消氢前后的性质变化。初步实验结果表明:新制备的消氢剂实际吸氢容量可达理论吸氢容量的 87.5%,在达 50%理论吸氢容量时仍能将氩气中的氢体积分数控制在 10×10^{-6} 以下;拉曼光谱测量表明,DEB-Pd/C 消氢剂的快键振动强度随着消氢剂吸氢量的增加而减弱。

关键词:DEB;Pd/C 催化剂;消氢剂;吸氢性能;拉曼光谱

中图分类号:O623.124 **文献标志码:**A

Hydrogen Uptake Capability of DEB Getter

ZHANG Guang-feng, YANG Wei-cai, LUO Wen-hua, LU Jun-bo

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: DEB hydrogen getter has been prepared by mixing DEB ($w = 75\%$) and Pd/C ($w = 25\%$) catalyst and then grinding for 5 h. The hydrogen uptake capability has been characterized by PVT method. Raman spectrum was used to characterise DEB hydrogen getter before and after hydrogen uptake process. The results show that the hydrogen uptake capacity of DEB can attain 87.5% of the theoretical value. When the uptake capacity of DEB reaches 50% of the theoretical value, the residual hydrogen content in the argon can be also controlled to less than 10×10^{-6} . Raman spectra analysis indicates that the strength of stretch vibration of the carbon-carbon triple bond gradually becomes weaker as the hydrogen uptake proceeds.

Key words: DEB; Pd/C catalyst; hydrogen getter; hydrogen uptake capability; raman spectrum

在贮存和转运过程中,核废料所处密闭体系中的氢含量可能随时间不断增加,因此需要对体系中的氢含量进行有效控制。利用有机吸氢剂炔属类碳-碳三键的贵金属催化加氢作用(多相催化),很可能是去除或减少密闭环境中氢的一种好

途径^[1-2]。

早期的有机吸氢剂,例如 1,4-二苯基丁二炔(1,4-diphenyl butadiyne,简称 DPB)和二聚苯基炔丙基醚(dimerized phenyl propargyl ether,简称 DPPE),由于它们的熔点较低(分别是 87 °C

和 80 °C), 应用范围受到限制^[3-5]。20 世纪 90 年代有人^[6]曾测试了许多潜在的吸氢化合物, 发现 1,4-双(苯基乙炔基)苯(1,4-bis(phenylethynyl)benzene, 简称 DEB)性能最好。DEB 的化学结构式示于图 1。由图 1 可知, 每个 DEB 分子中含有 2 个炔键, 炔键在贵金属催化剂(例如 Pd)的作用下能够与氢发生加成反应, 因此 1 mol DEB 能够和 4 mol 氢气反应。DEB 的熔点为 179 °C, 全部氢化的产物熔点降至 87 °C。DEB 吸氢剂的标准组成是 $w(\text{DEB}) = 75\%$ 和 $w(\text{贵金属碳催化剂}) = 25\%$ ($w(\text{Pd}) = 5\%$) 的混合物。DEB 与氢的反应特点是快速、放热和不可逆^[1,6-7]。国内在 DEB-Pd/C 消氢剂的制备和表征、测试方面开展的工作相对较少。基于 DEB-Pd/C 吸氢剂良好的吸氢效果, 本工作拟以 DEB 和 Pd/C 催化剂为原料, 按照 DEB 吸氢剂的标准组成来制备 DEB-Pd/C 消氢剂, 并对其消氢、控氢性能以及吸氢前后 DEB 的性能变化进行测试和表征。



图 1 DEB 化学结构式

Fig. 1 Structure of DEB

1 实验部分

1.1 试样和样品制备

DEB, 纯度为 99%, 日本和光 WAKO 生产; Pd/C 催化剂, 活性碳上 $w(\text{Pd}) = 5\%$, 粒径为 0.074 mm, 西安凯立化工有限公司生产。首先将含水的 Pd/C 催化剂烘干, 按照 DEB-Pd/C 的配比, 将 DEB 与 Pd/C 催化剂混合, 置于研钵中在 Ar 气保护下进行研磨。研磨时间为 5 h, 得到 DEB-Pd/C 消氢剂。

1.2 仪器及分析

Invia 型拉曼光谱仪, 激光波长为 532 nm, 扫描范围为 350~3 500 cm^{-1} , 英国 Renishaw 公司; 6890N 型气相色谱仪, 美国安捷伦公司。

1.3 实验方法

利用拉曼光谱测量 DEB-Pd/C 消氢前后的光谱性质变化。用气相色谱法分析气氛中的残余氢量。

吸氢实验所用系统示于图 2。将 DEB 吸氢

反应容器放在恒温水浴中, 恒温水浴的温度控制在 25 °C 左右。首先利用标准容器对反应容器、管路体积进行标定, 然后计算出在标准容器、标准容器和传感器之间的管路中需预先充注的气体压力。将反应容器和管路等抽空后, 关闭系统与反应容器之间的连接阀 V1。按照预设压力在标准容器以及标准容器与传感器之间的管路中充入高纯氢气(或氩气与氢气混合气), 关闭阀门 V2。平衡 10 min 后开启阀门 V1 将氢气充入 DEB 反应容器内(初始反应压力约 45 kPa), 并在线记录压力变化, 直至压力变化较小后停止实验, 同时进行相关分析。

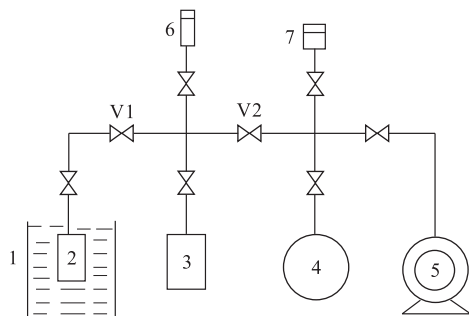


图 2 DEB 吸氢实验系统

Fig. 2 DEB uptake hydrogen experimental system

1——恒温水浴(Thermostat), 2——消氢剂床(Hydrogen getter bed), 3——100 mL 标准容器(Standard vessel), 4——气源(Gas source), 5——真空泵(Vacuum pump), 6——60 kPa 压力传感器(60 kPa pressure sensor), 7——真空硅管(Vacuum gauge)

2 结果与讨论

2.1 DEB 的吸氢性能

DEB 的实际吸氢容量示于图 3。从图 3 可知: 新制备的 DEB-Pd/C 消氢剂的实际吸氢容量为理论吸氢容量(14.37 mol/kg)的 87.5%, 接近国外同类产品水平; DEB-Pd/C 消氢剂在初始阶段的吸氢速度较快, 1 min 内就可达理论吸氢容量的 25% 左右, 1 h 内约达理论值的 50%。

在 Ar 中混入氢气(约 50% DEB 理论吸氢容量)后测得的吸氢量随时间的变化曲线示于图 4。从图 4 可知, 当吸氢时间超过 4 000 min 后, 压力传感器的压力读数已基本不发生变化, 说明 Ar 中的残余氢量已很少。利用气相色谱对氩氢混合气中的残余氢气进行分析, 氢量只有 3.4×10^{-6} (体积分数), 说明在达到理论吸氢容量 50% 时

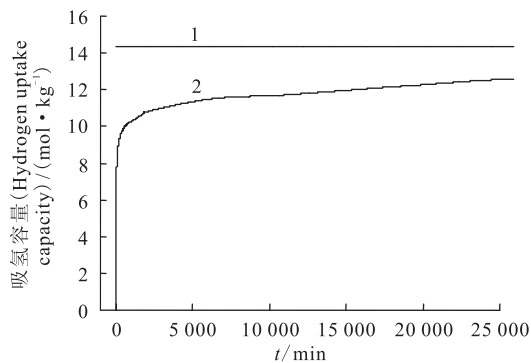


图3 DEB的实际吸氢容量

Fig. 3 Experimental hydrogen uptake capacity of DEB

1——理论吸氢容量(Theoretical capacity),
2——实际吸氢容量(Experimental capacity)

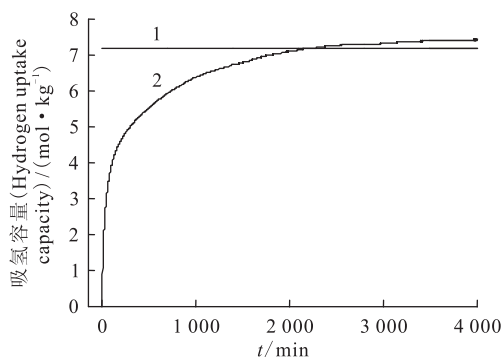


图4 DEB达到50%理论吸氢容量的消氢能力

Fig. 4 Capability of removal of hydrogen at 50% theoretical capacity

1——50%理论吸氢容量(50% theoretical capacity),
2——实际消氢能力
(Experimental hydrogen removal capability)

DEB仍然具有很好的消氢能力。

2.2 DEB-Pd/C 消氢前后的拉曼光谱表征

拉曼光谱是分子的散射光谱,利用拉曼光谱可对物质分子进行结构分析和定性检定。图5和图6分别为DEB与DEB-Pd/C、DEB-Pd/C与Pd/C的拉曼光谱图。从图5可知:DEB-Pd/C与纯DEB的光谱曲线特性相近,只是DEB-Pd/C较纯DEB的拉曼光谱强度有所降低;DEB在2 210、1 593、1 128 cm^{-1} 处出现3个强峰。它们分别归属于2 210 cm^{-1} 的C=C键伸缩振动特征频率、1 595 cm^{-1} 的苯环骨架振动和1 120 cm^{-1} 附近的苯环C-H面内弯曲振动^[8]。从图6可知,Pd/C催化剂在1 595 cm^{-1} 处和1 346 cm^{-1} 处出现2个较强的吸收峰,这是由碳的振动引起的^[9]。对比图5和图6可知,在所制备的DEB-Pd/C吸氢剂

中未检测到活性碳的谱峰。由于在吸氢过程中炔键会逐步转变为烯键、碳氢键以及碳碳单键,因此本工作利用拉曼光谱主要表征DEB-Pd/C消氢前后炔键的变化情况,即消氢剂吸氢前后的性能变化情况。

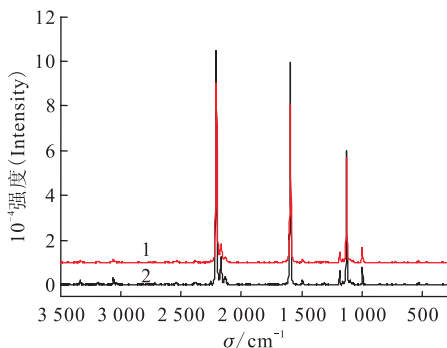


图5 DEB与DEB-Pd/C拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectrum of DEB and DEB-Pd/C

1——DEB-Pd/C, 2——DEB

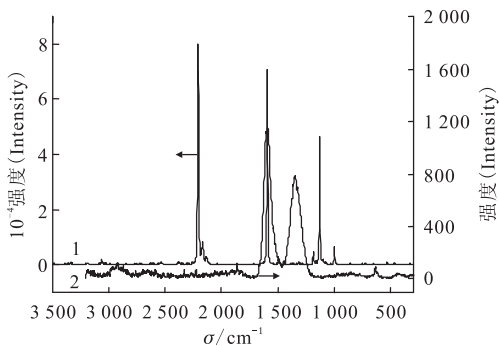


图6 DEB-Pd/C与Pd/C拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectrum of DEB-Pd/C and Pd/C

1——DEB-Pd/C, 2——Pd/C

图7—8分别为DEB-Pd/C达到50%理论吸氢容量以及实际吸氢容量时的拉曼光谱图。从图7可知,当DEB-Pd/C达到50%理论吸氢容量时,上述位于2 210、1 593、1 128 cm^{-1} 处的3个强峰仍然存在,只是强度大大降低,同时1 593 cm^{-1} 处的峰变得最强,根据峰形来看,该峰可能是由烯键振动峰和苯环的骨架振动峰叠加引起。从图8可知,当DEB-Pd/C达到实际吸氢容量时,较DEB-Pd/C达到50%理论吸氢容量时的拉曼光谱变化更明显,炔键的振动强度进一步减弱,并能检测到Pd/C催化剂上碳的谱峰,同时在波数为2 800~3 000 cm^{-1} 处出现因炔键消失而生成C-H键的振动峰^[10]。

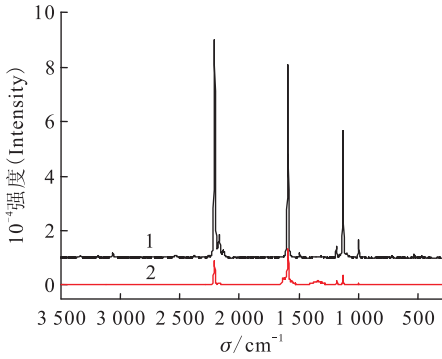


图 7 DEB-Pd/C 与 DEB-Pd/C 达到 50% 理论吸氢容量时的拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectrum of DEB-Pd/C and DEB-Pd/C at 50% theoretical hydrogen uptake capacity
1——DEB-Pd/C, 2——达到 50% 理论吸氢容量时的 DEB-Pd/C (DEB-Pd/C at 50% theoretical hydrogen uptake capacity)

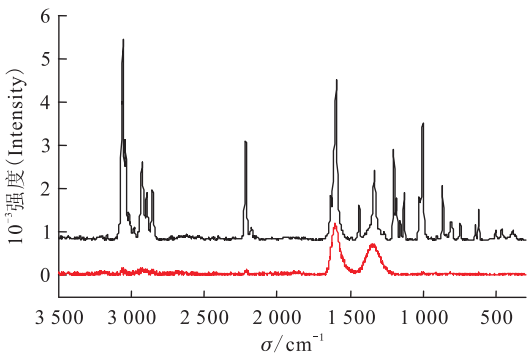


图 8 DEB-Pd/C 达到实际吸氢容量时的拉曼光谱图
Fig. 8 Raman spectrum of DEB-Pd/C at experimental hydrogen uptake capacity

3 结 论

初步研究结果表明:制备的 DEB-Pd/C 消氢剂吸氢、控氢性能良好,在达到理论吸氢容量 50% 时,仍能将氩气中的残余氢体积分数控制在 10×10^{-6} 以下。拉曼光谱测量表明:DEB-Pd/C

消氢剂的炔键振动强度随着消氢剂吸氢量的增加而减弱,炔键最终转变为碳碳单键和碳氢键。

参考文献:

- [1] Nigrey P J. An Issue Paper on the Use of Hydrogen Getters in Transportation Packaging; SAND2000-0483[R]. Albuquerque, New Mexico: Sandia Laboratories, 2000.
- [2] Courtney R L, Harrah L A, Schoenfelder C W, et al. Organic Hydrogen Getters Part I: Introductory Report; SLA 74-0264[R]. Albuquerque, New Mexico: Sandia Laboratories, 1974.
- [3] Colmenares C A, Garza R G. Equilibrium Vapor Pressures of the Hydrogen Getters DPB and DPPE; UCRL-85972[R]. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1981.
- [4] Powell G L. Hydriding Kinetics of an Organic Hydrogen Getter-DPB[J]. J Alloys Compd, 2007(446-447): 402-404.
- [5] Balooch M, Wang W E, LeMay J D. Thermochemical Properties of the Hydrogen Getter DEB[J]. J Nucl Mater, 1999, 270: 248-252.
- [6] Stone M, Benson M, Orme C, et al. Improved Hydrogen Gas Getters for TRU Waste; INEEL/EXT-02-00564[R]. Idaho Falls, Idaho: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2002.
- [7] Mroz G. Test Plan for Hydrogen Getters Project-Phase II; LA-UR-99-1219[R]. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [8] 还振威,唐俭生,高振衡. 1,4-双(苯基乙炔基)苯及其双取代衍生物的研究[J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(6): 586-590.
- [9] Li X K, Liu L, Shen S D. The Influence of Starting Materials on the Structure of Ultrafine Carbon Powders[J]. Carbon, 2001, 39: 2 335-2 338.
- [10] 北京大学化学系,仪器分析教学组. 仪器分析教程[M]. 北京:北京大学出版社,1997:74-81.