

载钯硅藻土吸气/氘动力学同位素效应

梁斌斌, 杨洪广, 何长水

中国原子能科学研究院, 北京 102413

摘要: 恒温等容条件下, 通过 $p-t$ 曲线测量, 研究在 223~393 K 范围内载钯硅藻土 (Pd/K) 吸气、氘动力学特性。应用反应速率分析方法计算了反应速率常数, 得到了 Pd/K 吸气、氘反应活化能。动力学计算结果显示: 在整个温度范围内, 载钯硅藻土与气、氘反应明显分为两个温度段。低温段 (223~313 K), 载钯硅藻土吸气、氘反应速率常数随温度升高而增大且吸气反应速率大于吸氘反应速率, 吸气、氘反应活化能分别为 19.5、19.2 kJ/mol; 高温段 (313~393 K), 载钯硅藻土吸气、氘反应速率则随温度升高而减小, 气、氘反应活化能分别为: -18.6、-12.1 kJ/mol。测试结果表明, 载钯硅藻土吸气、氘反应存在显著的动力学同位素效应且同位素效应依赖于温度的变化。

关键词: 载钯硅藻土; 动力学; 同位素效应; 反应活化能

中图分类号: O643.134 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)02-0086-05

doi: 10.7538/hhx.2016.38.02.0086

Hydrogen Isotopes Absorption Kinetics of Palladium/Kieselguhr

LIANG Bin-bin, YANG Hong-guang, HE Chang-shui

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: The pressure-time curves of hydrogen reacting with Pd/K were investigated at 223-393 K by using the method of the reaction rate analysis at constant temperature and volume. Dynamics analysis suggests that the adsorption reaction at the whole temperature range can be divided into two stages, the low temperature range (223-313 K) and the high temperature range (313-393 K). At the low temperature range, the rate constants increase with the temperature for protium and deuterium. The activity energy is 19.5 kJ/mol, 19.2 kJ/mol, respectively. However, the rate constants decline with the temperature increasing at the high temperature range, and the activity energy is -18.6 kJ/mol, -12.1 kJ/mol, respectively. The changing of activation energy shows remarkable kinetics isotope effects and the isotope effects depend on temperature.

Key words: palladium/kieselguhr; kinetics; isotope effects; activation energy value

随着氢能源的开发利用, 金属氢化物储氢材料在能源和国防工业中得到了广泛应用^[1]。其中钯-氢 (Pd-H) 体系储氢材料除具有金属氢化物的

一般特性外, 还具备许多独特的物理化学性质, 如显著的氢同位素效应、易氢化、易脱氢等。在氘工艺中, Pd 常被用作氢同位素提取、分离和纯化的

首选材料^[2],在美国建立的新型氩工艺系统——热循环吸附工艺(thermal cycling absorption process, TCAP)^[3]中得到了广泛的应用。由于钯具有较强的抗氧化性能,在其他储氢材料的吸放氢性能改善中,也常常起到十分重要的作用^[4]。

对于Pd-H体系,国内外已有的相关研究报道主要集中在Pd-H体系的热力学性质以及在同位素分离、纯化与材料改性方面的工作^[5-8],如将Pd颗粒纳米化、改善材料吸放氢特性^[6],采用Pd膜提高材料抗氧化特性^[7],以及研究Pd颗粒尺寸对同位素交换效应的影响等^[8];有关Pd吸放氢动力学同位素效应方面的研究报道较少,而关于将钯涂覆在硅藻土上,进行低温条件下吸气、氩动力学同位素效应的研究,尚未见文献报道。本工作使用将钯涂覆在硅藻土上的材料,针对美国新型TCAP工艺温度范围,进行载钯硅藻土(Pd/K)吸气、氩动力学特性的研究,以期获得有价值的的数据,对载钯硅藻土-氢体系的工程应用提供依据。

1 实验部分

1.1 实验系统

由于Pd/K在室温以下吸气、氩平衡压很低,只有几十Pa至百Pa,而在100℃以上,平衡压力升至几十kPa甚至几百kPa。为满足实验在高、低温条件下压力测量需求,建立了一套可实现Pa至MPa量级精确测量的全金属高真空测试系统,如图1所示,整个系统由真空泵(机械泵,分子泵)、氢、氩气源床、外接气源、高低温样品床、缓冲罐、压力传感器、温控仪、恒温装置、数据采集记录系统及管路和阀门组成。装置可实现自动测量和手动测量。

系统配备了4支不同量程的压力传感器,量

程分别为:0~133 Pa,0~13.3 kPa和0~133 kPa,0~1 MPa组合测量,精度均为0.5%。整个系统可达 10^{-5} Pa量级真空度;样品床加热装置采用铠装加热体组成的加热炉,低温维持由制冷机控制。氢、氩气源由LaNiAl供气床提供或由外接气源提供。自动控制由计算机、带报警点的数显仪表、电磁阀、气动阀以及驱动气源等共同完成。

1.2 实验样品

本工作所采用的载钯硅藻土材料采用常压浸渍自然蒸发法,多次将钯粉浸入硅藻土溶液中制备,由北京有色金属研究总院提供,Pd/K经过1200℃热处理1h;钯质量分数51.5%;颗粒粒径0.250~0.42 mm,合成的Pd/K材料依然保持原硅藻土颗粒的不规则球形形貌。为避免钯吸氢放热对实验结果造成的影响,样品装量约1g。

气、氩气,纯度99.999%,北京氩普北分气体工业有限公司。

1.3 实验方法

吸气、氩动力学曲线测定的实验流程如下:(1)Pd/K活化好后,将反应容器恒定至指定温度,并继续抽空至 1.0×10^{-4} Pa;(2)停止抽空,引入高纯氩气或氩气至样品上方的储气室空腔;(3)快速打开样品床上方阀门,记录恒定温度下吸气、氩压力(p)随时间(t)的变化,得到该温度下的吸气、氩 $p-t$ 曲线;(4)重复1~3步,得到不同温度下的吸气、氩 $p-t$ 曲线。

2 结果与讨论

2.1 Pd/K吸气、氩 $p-t$ 曲线

Pd/K吸气、氩 $p-t$ 曲线类似,以吸气为例,介绍Pd/K吸气 $p-t$ 曲线。图2、图3为饱和吸气时,

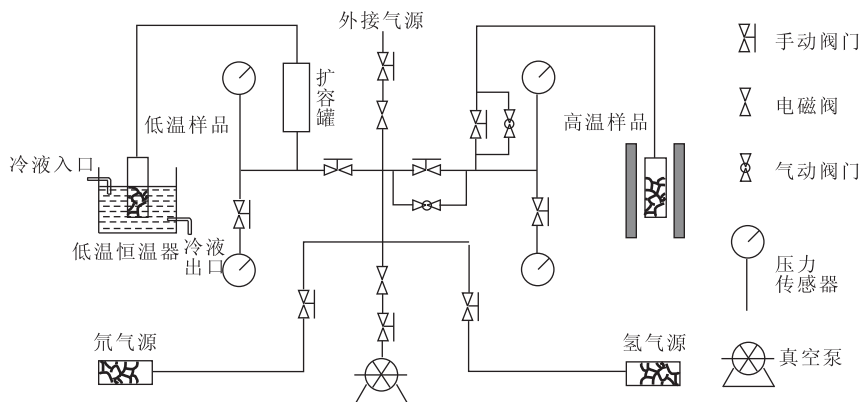
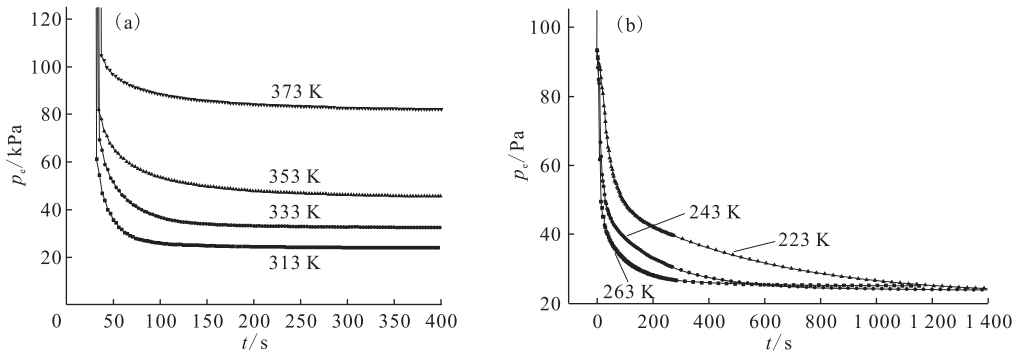


图1 全金属高真空测试系统

Fig. 1 All-metal high vacuum measurement system



(a)——初始压力 300 kPa, (b)——初始压力 93 kPa

图 2 Pd/K 饱和和吸气 $p-t$ 曲线Fig. 2 $p-t$ curves of protium absorption by Pd/K

223~373 K 范围内压力随时间变化曲线及反应进程随时间变化趋势。

图 2 显示, Pd/K 吸气过程分为初始吸氢过程和缓慢吸氢过程, 在 313~373 K 温度范围内, 随着温度的升高, $p-t$ 曲线初始阶段斜率减小, 表明 Pd/K 吸氢反应速率随着温度的升高而减小; 同时达到平衡的时间延长, 平衡压升高, 吸氢量减小。这主要是因为吸气反应为放热反应, 随着温度的升高, 放出的热量难以快速扩散, 导致体系能量升高, 在温度和氢原子浓度梯度作用下, 吸收的气原子能量一旦大于 Pd/K 对它的束缚能, 就会向外扩散, 降低气在材料中的固溶度, 从而引起反应平衡压增大, 吸气速率降低。

在 223~263 K 低温条件下, 随着温度升高, $p-t$ 曲线初始阶段斜率增大, 表明 Pd/K 吸气反应速率随着温度的升高而增大。主要因为低温条件下体系能量较低, 气原子的扩散严重依赖于温度的变化, 温度升高, 气原子获得足够的能量, 与 Pd/K 发生反应, 反应进程加快。同时表明, 温度对 Pd/K 吸气反应速率有比较大的影响。

比较 243、313、373 K 下 Pd/K 吸气反应进程与时间关系曲线, 如图 3 所示, Pd/K 材料在 313 K 时, 很快达到吸氢平衡, 温度升高或降低, 均不利于吸氢反应的进行, 吸氢速率均下降。说明采用的 Pd/K 材料, 在 313 K 时达到最佳吸氢效果。

2.2 Pd/K 吸气、氘反应速率常数 k

在恒温等容系统中, 采用反应速率分析方法^[9], 假设反应速率正比于对平衡状态的偏离程度, 根据系统压力随时间变化计算在不同温度、不同 H(D)/Pd 比条件下反应速率常数, 再根据 Arrhenius 方程计算反应活化能。

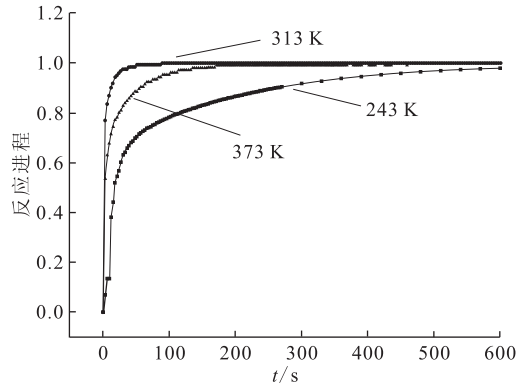


图 3 Pd/K 吸气反应进程与时间关系曲线

Fig. 3 Reaction process vs times of protium absorption by Pd/K

假设 Pd/K 吸气、氘反应属于一级反应, 反应初始压力为 p_0 , 反应平衡压力为 p_e , 时间 t 时刻的压力为 p_t , 则吸气、氘压力随时间变化关系满足式(1)所示方程:

$$p_t = p_e + (p_0 - p_e)\exp(-kt) \quad (1)$$

对式(1)进行数学变换处理, 并两边取自然对数, 得到:

$$\ln \frac{p_t - p_e}{p_0 - p_e} = -kt \quad (2)$$

吸气、氘反应满足指数定律为:

$$k = A\exp(-\Delta E/RT) \quad (3)$$

其中: k 为吸气、氘反应速率常数, A 为频率因子, ΔE 为反应活化能, R 为阿弗加德罗常数, T 为实验温度。

对方程(3)两边取自然对数可得:

$$\ln k = \ln A - \Delta E/RT \quad (4)$$

根据 $\ln \frac{p_t - p_e}{p_0 - p_e}$ 与 t 的线性关系, 得出吸气、

氘反应速率常数 k ; 根据不同温度下的 $\ln k-T^{-1}$ 变化关系, 得出不同温度时的反应活化能 ΔE 。

由于氘、氘质量数不同, Pd/K 吸氘、氘反应速率在动力学上表现出差异。图 4 是 223~393 K 范围内 Pd/K 吸氘, 以及 223~373 K 范围内 Pd/K 吸氘反应速率常数 k 随温度 T 的变化关系。由图 4 可知, 随着温度的升高, Pd/K 吸氘、氘速率常数变化呈先增大后减小的趋势, 反应速率常数在 263~313 K 范围内存在最大值。

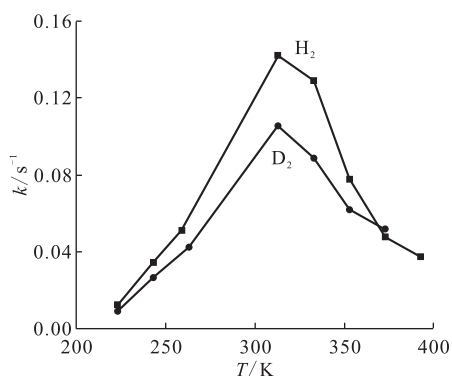


图 4 Pd/K 吸氘、氘速率常数与温度关系曲线
Fig. 4 Diagram of relation between rate constant and temperature for protium and deuterium absorption by Pd/K

比较吸氘、氘速率常数, 可以看出, 在研究的温度范围内, 吸氘反应速率均大于吸氘反应速率。说明 Pd/K 易与氘反应, 生成钯氘化物。

2.3 Pd/K 吸氘、氘反应活化能 E

Pd/K- H_2/D_2 体系, 在 223~393 K 范围内, 速率常数的自然对数 $\ln k$ 与温度倒数 $1000/T$ 关系示于图 5。由于受实验条件限制, 室温波动比较大, 故在 263~313 K 范围内, 未设置实验测试点, 但根据图 5 数据变化曲线推断, 在高低温范围内, 吸氘、氘反应明显不同。低温条件下, 速率常数随温度升高而增大; 高温条件下, 速率常数随温度升高而减小。

吸氘、氘反应活化能结果列于表 1。由表 1 可知, 温度较高时, 吸氘反应活化能为负值, 表明此时吸氘放出热量; 温度较低时, 吸氘反应活化能为正值, 表明此时反应需要从周围环境中吸收热量以促进氢化反应的进行。从表 1 数据可看出, 在温度较低时, 活化能差别不大, 而温度较高时, Pd/K- H_2 反应活化能绝对值明显高于 Pd/K- D_2 反应活化能。表明 Pd/K 吸氘、氘同位

素效应依赖于温度的变化, 随着温度的升高, 同位素效应愈加显著。

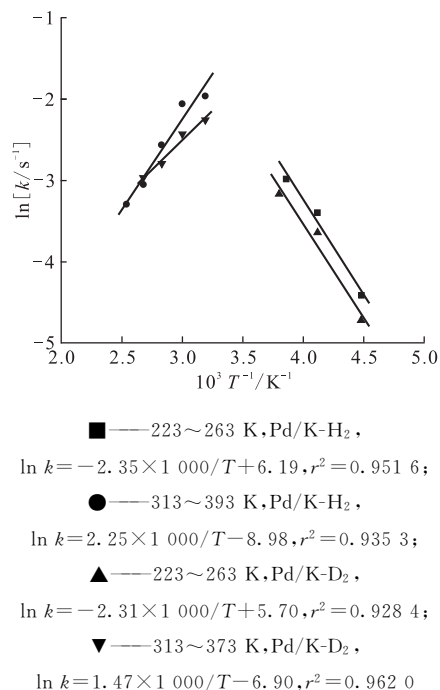


图 5 Pd/K- H_2/D_2 的 $\ln k$ 与 $1000/T$ 关系曲线
Fig. 5 Diagram of relation between $\ln k$ and reciprocal of temperature for protium and deuterium absorption by Pd/K

表 1 Pd/K- H_2 、Pd/K- D_2 不同温度下反应活化能比较
Table 1 Activation energy of protium and deuterium absorption by Pd/K on different temperature

T/K	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	Pd/K- H_2	Pd/K- D_2
223~263	19.5	19.2
313~393	-18.6	
313~373		-12.1

3 结 论

通过 Pd/K 材料吸氘、氘动力学同位素效应研究, 得出以下结论:

(1) Pd/K 材料吸氘、氘过程可分为前期快速吸氘阶段和后期缓慢吸氘阶段;

(2) 在室温附近 Pd/K 材料具有很高的吸氘、氘反应速率; 温度升高或降低, 将使得反应速率发生变化; Pd/K- H_2 反应活化能为 19.5 kJ/mol (223~263 K)、-18.6 kJ/mol (313~393 K); Pd/K- D_2 反应活化能为 19.2 kJ/mol (223~263 K)、

-12.1 kJ/mol(313~373 K);

(3) 钯材料氢同位素效应显著,即在相同温度下 $k(\text{H}_2) > k(\text{D}_2)$, 并且 Pd/K 吸气、氦同位素效应依赖于温度的变化;

(4) 实验测得的数据及分析结果,对 Pd/K 在氢同位素分离新工艺——TCAP 中的应用有重要意义,特别是对 TCAP 工艺温度的制定将具有重要指导作用。

致谢: 本研究的 Pd/K 材料由北京有色金属研究总院提供,实验工作得到了阙骥、宋应民等同志的大力帮助,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Arnbjerg L M, Jensen T R. New compounds in the potassium-aluminium-hydrogen system observed during release and uptake of hydrogen[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2012, 37(1): 345-356.
- [2] Zhu Hongzhi, Zhu Xinliang, Wei Yongjun. Kinetic properties during absorption in aged palladium-tritium system[J]. J Alloys Compd, 2008, 461(1-2): 285-291.
- [3] Scogin J H, Poore A S. Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process[J]. Fusion Technol, 1995, 28(3): 736-741.
- [4] 潘昌盛,郭秀梅,王树茂,等. Pd 包覆 TiZrNiCo 的抗毒化及动力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 449-457.
- [5] Shi Yan, Wei Yongjun, Su Yongjun. Experimental studies on the hydrogen isotope recovery using low-pressure palladium membrane diffuser[J]. J Membr Sci, 2008, 322(2): 302-305.
- [6] Liu Tong, Xie Lei, Li Yaoqi, et al. Hydrogen/deuterium storage properties of Pd nanoparticles[J]. J Power Sources, 2013, 237(237): 74-79.
- [7] 张咪,胡锐,张铁邦,等. 磁控溅射 Pd 膜对 Zr70Fe5.4V24.6 合金吸/放氢性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(1): 199-203.
- [8] Salloum M, James S C, Robinson D B. Effects of surface thermodynamics on hydrogen isotope exchange kinetics in palladium: particle and flow models[J]. Chem Eng Sci, 2015, 122(122): 474-490.
- [9] Hirooka Y, Miyake M, Sano T. A study of hydrogen absorption and desorption by titanium[J]. J Nucl Mater, 1981, 96(3): 227-232.