

# 中子衍射研究钯电极的结构

曾祥欣,王 军,阮景辉

(中国原子能科学研究院 核物理研究所,北京 102413)

**摘要:**在吸、放氘达到动态平衡条件下,实时收集了重水电解池中钯电极的中子衍射数据。分析结果表明:金属钯经电解充氘后,原纯 Pd 的  $\beta$  相完全消失,过渡到 PdD<sub>x</sub> 的  $\beta$  相,并观测到一个新的  $\beta'$  相与  $\beta$  相共存;在  $\beta'$  相的 PdD<sub>x</sub> 中,D 原子不但进入钯面心立方点阵的八面体位置,而且进入了其四面体位置。氘原子占上述 2 种位置的几率分别为 0.3 和 0.2,从而推出每个单胞的平均充氘量为 2.8 个原子(即  $x = 0.7$ )。

**关键词:**电解充氘;相变;四面体位置;八面体位置

**中图分类号:** O571.66      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6931(2000)S0-0011-03

纯 Pd 不是超导体,但充进 H(或 D)后, PdH(D)<sub>x</sub> 的超导电性存在一个氢(氘)阈(只有  $x = 0.75$  时才有超导性)并具有与氢扩散相类似的反同位素效应,即氘化样品与氢化样品相比,超导转变温度  $T_c$  更高。用中子散射可研究 H(D)充进金属后其结构的变化,H 原子具有很大的非相干散射截面( $\sigma_{incoh} = 81.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ,束缚态),而其同位素 D 的相干散射截面( $\sigma_{coh} = 5.59 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ )也可与重元素的相干散射截面相比。

## 1 中子衍射

对实验试样衍射强度的测量是在电解充氘的进程中完成的,电解池装置示于图 1。石英玻璃圆管长 25 mm,半径 6.5 mm。加入适量纯重水(D<sub>2</sub>O)作为电解液,以金属铂(Pt)丝为正极( $\phi 0.03 \text{ mm}$ ),负极是试样金属钯(Pd)。

中子衍射实验是在中国原子能科学研究院重水反应堆旁的中子三轴谱仪<sup>[1]</sup>上进行的,波长  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ 。加电压前,先收集纯 Pd 的衍射数据,定出晶胞参数  $a = 0.3891 \text{ nm}$ ,与报道<sup>[2]</sup>的一致。电解条件为:直流电压  $V = 7.0 \text{ V}$ ,电流  $I = 100 \text{ mA}$ 。在此系统中连续电解 5 h,样品充氘即达到饱和状态。为防止反应堆功率波动给测量带来影响,采用监视器定数计数方法,在电解了 2 A h 后,探测器开始扫描, $2\theta = 35^\circ \sim 92^\circ$ ,步长  $0.1^\circ$ 。在测量过程中,保持电流稳定(电解池用水冷却)。图 2 为室温下记录的重水电解池中钯电极(PdD<sub>x</sub>)的中子衍射曲线,其中已对玻璃电解池装置的散射本底作过修正。

收稿日期:2000-01-10;修回日期:2000-03-28

基金项目:核工业科学基金资助项目(Y7197B0120)

作者简介:曾祥欣(1941—),男,广东兴宁人,副研究员,固体物理专业

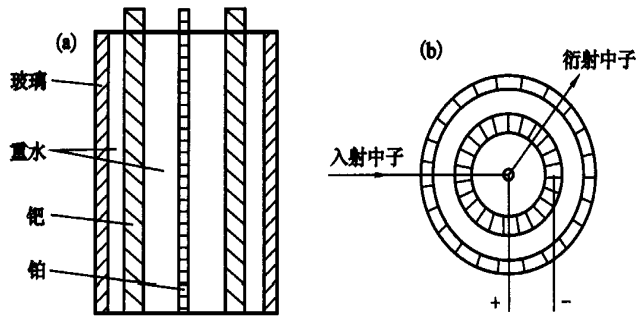
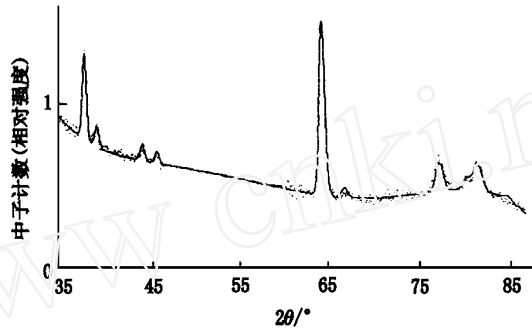


图 1 玻璃电解池示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the glass electrolysis cell

(a) ——侧视图; (b) ——俯视图

图 2 钯电极( $\text{PdD}_x$ )的中子衍射图Fig. 2 Neutron diffraction spectrum of the palladium electrode( $\text{PdD}_x$ )

## 2 数据分析

实验数据采用 Rietveld 轮廓分析法进行拟合。当试样达到充放氢动态平衡时,原纯 Pd 的相完全消失,过渡到  $\text{PdD}_x$  的相(空间群仍为  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ,面心立方点阵,  $a = 0.4065 \text{ nm}$ ),并观测到一个新的相与相共存(相的含量只占总量的 8%,在二轴谱仪的衍射实验中<sup>[3]</sup>未能观察到)。在相的  $\text{PdD}_x$  中,D 原子不但进入 Pd 面心立方点阵的八面体位置,而且进入了其四面体位置。D 原子占上述 2 种位置的几率分别为 0.3 和 0.2,从而推出每个单胞的平均充氢量为 2.8 个原子(即  $x = 0.7$ )。

## 3 讨论

从实验上定出 D 原子在  $\text{PdD}_x$  中的含量  $x = 0.7$  与室温下钯粉末在一个大气压下吸氢或氘达到一个饱和值,  $\text{H(D)}$  与 Pd 的原子比为 0.7 的结论是一致的。从图 3 可知:在钯原子面心立方点阵的每个晶胞中有 4 个 Pd 原子,4 个八面体位置和 8 个四面体位置。如果氢或氘原子完全填满这些间隙位置,  $\text{H(D)}$  与 Pd 的原子比应为 3,而实际上室温充氢(氘)  $x = 0.7$  就达到饱和了。显然,这种饱和不是结晶学意义上的饱和,这可能与电子饱和相关。Wucher 曾把顺

磁化率推到低温,当  $x$  接近 0.7 时,磁化率减小到零,这意味着在 Pd 的 4d 能带中空穴被填充。根据这个图像,如 Pd 对 H(D) 的吸收超过 0.7,则代表着不同机制的吸收过程,因此,改变吸收条件是必需的。

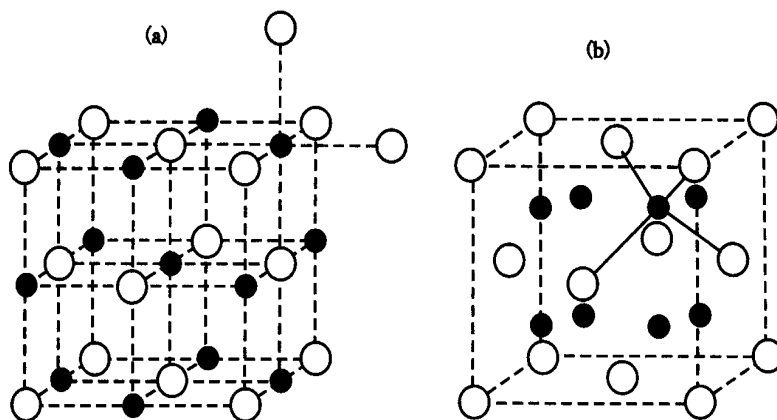


图 3 金属钯的结构及其间隙分布

Fig. 3 The structure of metal Pd and its interstitial positions

(a) ——八面体;(b) ——四面体;

——Pd; ---间隙中心

在相的  $\text{PdD}_x$  中,D 原子不但进入 Pd 面心立方点阵的八面体位置,而且进入其四面体位置,这对于解释氢和氘在通过金属 Pd 时为什么扩散率大是有帮助的。氢在  $\text{PdH}_{0.7}$  中的总散射截面非常小 ( $28.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ),几乎接近自由氢核的期望值。说明氢原子和钯原子之间的键能是很弱的。处在这种微弱键能中的 H(D) 原子有着显著的热运动,会偶然从一个结晶位置跳到邻近的空位。在 Pd 金属面心立方的晶胞内,对处于任一间隙位置的 H(D) 原子来说,其邻近的间隙位置只有八面体位置和四面体位置 2 种。如果 H(D) 原子既能跳到八面体位置又能跳到四面体位置,那么,它跳出原来位置的几率必然要比其只能跳到八面体位置而不能跳到四面体位置的几率大得多,因此,H(D) 原子在 Pd 中的扩散较快。

#### 参考文献:

- [1] 勾成,牛世文,张泰永,等.中子三轴谱仪[J].原子能科学技术,1988,22(2):151~155.
- [2] Batalla E, Zwart EG, Judd BA. In situ X-ray diffraction of Palladium Cathodes in Electrolytic Cells[J]. Solid State Communications, 1989,71(10):805~807.
- [3] 王军,曾祥欣,杨继廉,等.在重水电解槽中 Pd-D 系统的动态结构测定.原子能科学技术,1993,27(3):256~259.

(下转第 64 页,Continued on p. 64)

fied by the analysis of some standard reference materials. The result shows that the arsenic concentrations in drinking water of endemic arsenism disease area are much higher than those of the allowance limit ( $< 50 \mu\text{g/L}$ ). Fe contents are higher than those of the allowance limit ( $< 300 \mu\text{g/L}$ ), and RE concentrations are about ten times than the elemental composition of freshwater. As and RE contents in wheat and corn of endemic arsenism disease area are higher than those of Beijing wheat. Trace elements in soil of Tumotezuqi are similar to that in medians of elemental composition of soil.

**Key words** :endemic arsenism disease ; tracer element ; neutron activation analysis

(上接第 13 页 ,From p. 13)

## Neutron Diffraction Study of Palladium Electrode

ZEN G Xiang-xin , WANG Jun ,RUAN Jing-hui

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

**Abstract** :Neutron diffraction data of palladium electrode in heavy water electrolysis cell have been collected under the balance condition of absorption and evolution of deuterium. The analysis results show that after palladium is charged with deuterium , the original  $\beta$ -phase disappears thoroughly and the sample has a transition from  $\beta$ -phase into  $\beta'$ -phase and a new  $\beta''$ -phase coexisting with the  $\beta$ -phase is also observed. In the  $\beta$ -phase of  $\text{PdD}_x$  system deuterium atoms enter not only the octahedral sites but also the tetrahedral ones of the Pd face-centered-cubic lattice. The occupancy of deuterium atom in above-mentioned two types of sites is 0.3 and 0.2 respectively. From this ,  $x$  is determined to be 0.7.

**Key words** : charge with deuterium by electrolysis ; phase transition ; tetrahedral position ; octahedral position