

# Performace of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrogen Isotope Separation

Guo-qiang Huang, Qiang-hua Lei, Xiao-jing Qian, Yan-long Wang

China Academy of Engineering Physics, P.O.Box 919-71, Mianyang 621900, Sichuan, P.R.China

E-mail: IterChina@163.com

**Abstract:** To get better materials for hydrogen isotope separation and evaluate the feasibility of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for TCAP (Thermal Cycling Absorption Process, TCAP), the properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were tested by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometer, automation surface area and pore size analyzer, field emission SEM and XRD instrument. And the hydrogen absorb-desorb performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were also tested on the Sieverts device. The test results indicate that the materials have better hydrogen absorbing-desorbing quality and have good fine resist performance on the palladium loading amount of 45.3% (wt%),

**Keywords:** Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hydrogen isotope, Separation

## 氢同位素分离用涂钯氧化铝性能研究

黄国强, 雷强华, 钱晓静, 王延龙

(中国工程物理研究院, 四川绵阳 919 信箱 71 分箱 621900)

Email: IterChina@163.com

**摘要:** 为了获得性能优异的氢同位素分离材料, 评估 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 应用于 TCAP 氢同位素分离工艺的可行性, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪、全自动比表面及孔隙度分析仪、场发射扫描电子显微镜、XRD 衍射仪进行了样品的物性测试; 在 Sieverts 装置上采用 PVT 法测试了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的综合吸放氢性能。测试结果表明, 样品的载钯量达 45.3% (wt%), 具有良好的吸放氢坪特性与动力学性能, 并表现出较强的抗粉化性能。

**关键词:** Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 氢同位素; 分离

钯是迄今为止发现的氢同位素效应最大的金属, 不易被环境气体钝化, 抗中毒能力强; 利用氢气很容易在较低的温度下使其活化, 并且具有很好的吸-放氢动力学特性。因此, 钯被广泛应用于氢同位素分离及纯化处理工艺中<sup>[1-2]</sup>。

当钯被应用于氢同位素分离时, 通常要将其涂敷在多孔、疏松的载体上, 这样可加快吸-放氢反应及同位素交换的速度, 有利于固相中衰变 <sup>3</sup>He 的快速释放<sup>[3]</sup>, 还可以避免钯的氢化物粉末堵塞分离柱和过滤片。目前国内外对载钯材料的研究、应用多集中在硅藻土和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其中美国萨凡纳河基地 (Savannah River Site, SRS) 将涂钯硅藻土 (Pd/K) 作为热循环吸附法 (Thermal Cycling Absorption Process, TCAP) 的分离材料, 其载钯量约为 50% (wt%)<sup>[4-5]</sup>; 法国的 CEA/Valduc 将载钯量为 27% 的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 应用于氢

同位素分离工艺<sup>[6]</sup>; 雷强华等人制备了载钯量为 44.5% 的 Pd/K, 并对其综合性能进行了研究<sup>[7]</sup>。

为了获得性能稳定的氢同位素分离材料, 委托北京化工大学制备了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品。本文针对制备的样品进行了物化性能测试和贮氢性能测试, 并评估了样品应用于 TCAP 氢同位素分离工艺的可行性。

## 1 实验

### 1.1 材料

实验材料由北京化工大学提供, 包括球形空白 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品和球形 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品。采用目筛对材料进行筛选, 选择粒度为 10~20 目的样品用于性能测试; PCT 曲线测试使用的氢气为生产的高纯氢, 纯度优于 99.9%。

### 1.2 测试与分析

**基金项目:** 国防基础科研项目 (A1520070076) 和国家磁约束核聚变能研究专项 (2010GB112000)

采用电感耦合等离子体发射光谱仪对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的载钯量进行了测试；采用 NOVA4200e 型全自动比表面及孔隙度分析仪，测定了空白 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的比表面积、孔径分布及孔容；采用美国热电公司生产的 system-SIX2000 型场发射扫描电子显微镜分析了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的表面显微形貌；采用丹东公司生产的 XY-2000 型 XRD 衍射仪对材料的晶体结构进行了分析；在 Sieverts 装置上采用 PVT 法测试了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸氢 PCT 曲线、贮氢容量，并考核了材料经过吸放氢循环后的抗粉化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载钯量测试

载钯量是衡量材料分离性能的主要参数之一：载钯量越大，则材料的单位处理能力越大，效率越高。电感耦合等离子体发射光谱仪测试得到 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的载钯量为 45.3% (wt%)。

法国的 F. Strzelczyk 等人<sup>[8]</sup>根据气相色谱分离方法，专门针对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和硅藻土两种支撑材料进行了对比研究。结果表明，当两种材料的载钯量相同时，由于单位体积内的含钯量更高一些，因此 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是比硅藻土更有效的支撑材料。根据测试结果，制备的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载钯量与 SRS 的 Pd/K 接近，远大于 CEA 的同类材料，有利于该材料应用于氢同位素分离。

### 2.2 比表面积、孔径分布与孔容测试

在液氮温度下测试获得材料的氮吸附/脱附等温线。利用吸附等温线作多点 BET 曲线，其相对压力控制在 0.04~0.25 之间，由此获得  $P/[V_a(P_0-P)] \sim P/P_0$  关系曲线，其中 P 为平衡压力，P<sub>0</sub> 为饱和压力。通过线性拟合得到不同样品的  $P/[V_a(P_0-P)] \sim P/P_0$  关系的直线方程，由方程的截距和斜率可以得到 V<sub>m</sub> 与 C 常数。按上述原理和方法得到样品的比表面积结果如下：空白 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 130.2m<sup>2</sup>/g，Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 92.0m<sup>2</sup>/g。

利用样品的氮脱附曲线，得到了空白样品与载钯样品脱附体积的孔径分布曲线，见图 1。

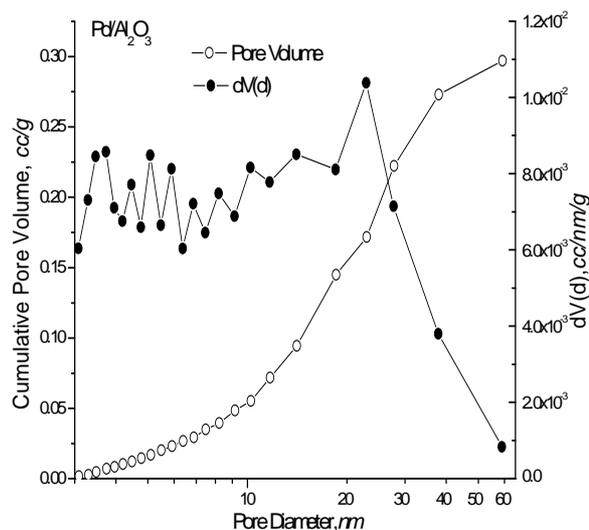
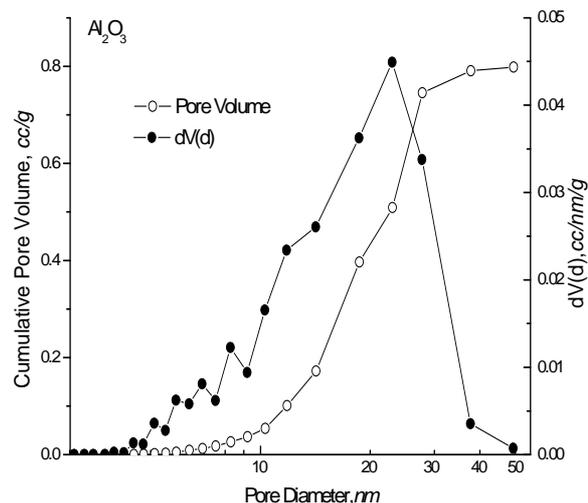
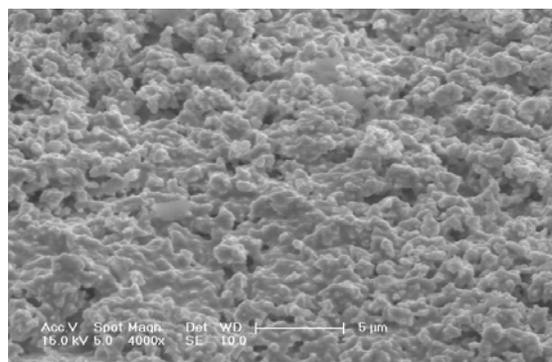
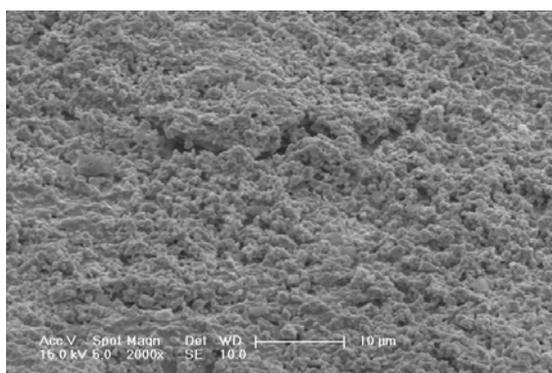
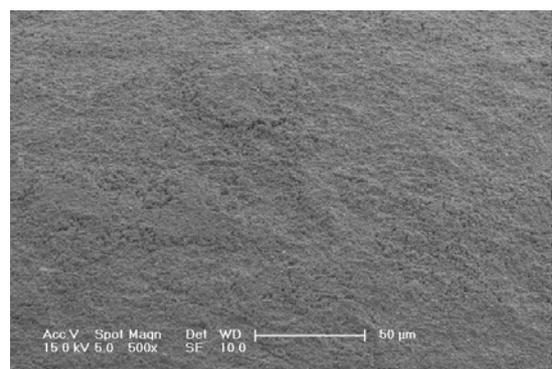
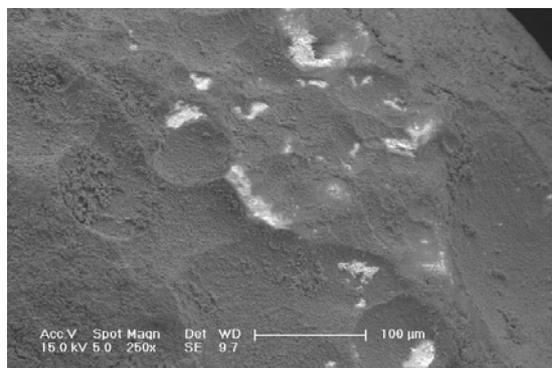


图 1 空白样品与载钯样品脱附体积的孔径分布曲线  
Fig.1 The volume dimension distributing curve of the space sample and palladium coated sample

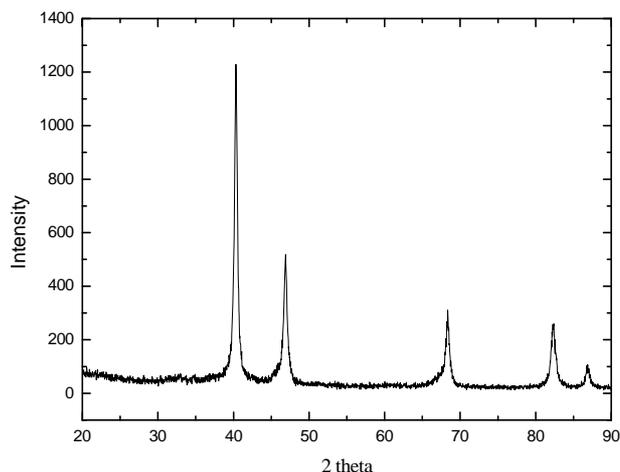
### 2.3 显微形貌分析

不同放大倍数下的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品 SEM 结果如图 2 所示。图中的白色区域为未完全覆盖的基体表面，表明钯膜较薄，暗示大部分钯进入了多孔氧化铝孔洞。SEM 并未发现多孔氧化铝的孔洞，表明钯完全填充了多孔氧化铝的孔洞；在较高放大倍数下观察到的钯膜表面比较疏松，有较多孔隙存在，这将有利于材料与氢同位素气体的快速反应以及氢同位素之间快速的同位素交换。

图2 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的显微形貌Fig 2 The micro shape appearance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles

## 2.4 晶体结构分析

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 衍射结果见图 3。

图3 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的 XRD 衍射图谱Fig.3 XRD result of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power

样品的 XRD 图谱显示了钯在 20~90°之间全部的衍射峰, 沿衍射角方向依次为 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。图中未发现基体材料及其它杂质的衍射峰, 表明基体很可能是无定形结构的, 这有利于基体与钯之间的非结构性结合, 因此有利于缓减材料的粉化。XRD 衍射分析未发现杂质峰, 表明制备的材料纯度较高, 还原步骤进行比较完全, 而且在制备过程中没有其它杂质相。

## 2.5 吸氢 PCT 曲线

实验测定了材料的吸氢 PCT 曲线和吸放氢动力学曲线, 结果见图 4、图 5。

由图4、图5, 制备的Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坪特性良好, 室温饱和吸氢量为PdH<sub>0.75</sub>; 氢能与钯在常温下进行快速的反应, 在1分钟内基本达到平衡。

## 2.6 吸放氢循环考核实验

实验采用冷热风机实现吸放氢过程中的冷热循环, 测定了材料经过 2000 次循环后的粒度变化。循环实验前, 经筛分后选择的材料粒径范围为 10~20 目; 循环后, 钯吸放氢导致的粉化掉皮, 使得样品出现了粒径分布: 10~20 目范围内的质量百分率降为 96.96%, 20~30 目为 2.29%, 30~40 目为 0.46%, 大于 40 目为 0.29%。由此可见, 材料虽然出现了一定的粉化, 但粉化比率很低, 表明制备的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出了较好的抗粉化效应。实验前后的样品实物照片见图 6。

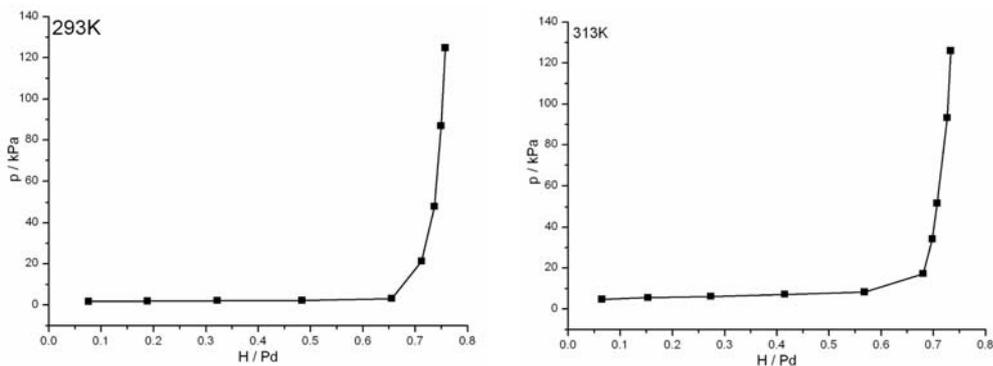


图 4 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸氢 PCT 曲线

Fig. 4 Hydrogen absorb PCT curve of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

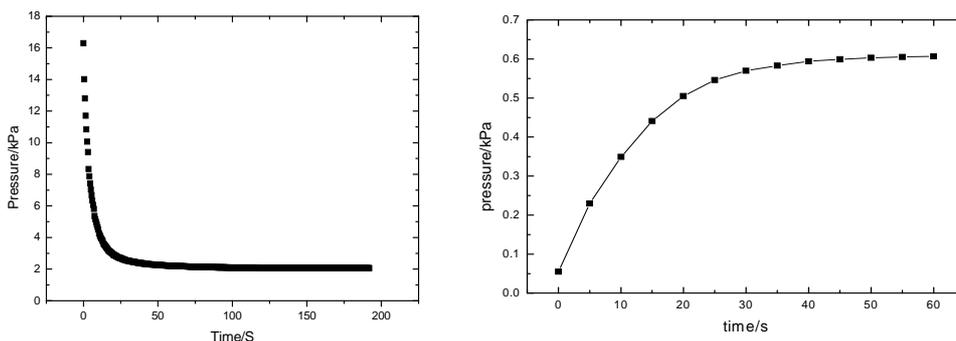


图 5 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸/放氢动力学曲线

Fig. 5 Hydrogen absorbing-desorbing dynamics curve of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

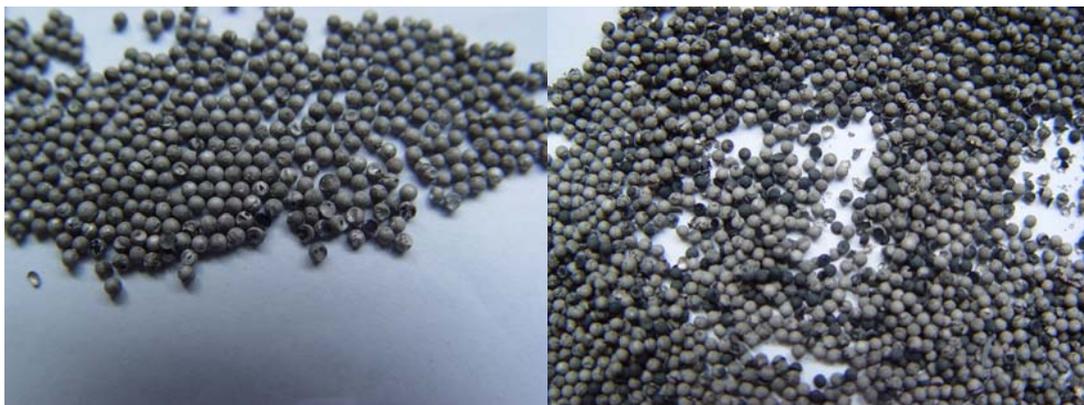


图 6 样品吸放氢循环前（左图）后的实物对比

Fig. 6 Contrast of the sample before and after the recycling of hydrogen absorbing-desorbing

### 3 结论

通过本文的研究，可以得出以下结论：

1) 制备的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品载钯量为 45.3% (wt%)，杂质含量较低，载体为无定型结构；

2) 制备的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坪特性与吸放氢动力学效应良好，样品吸放氢在 1 分钟内基本达到平衡；

3) 样品具有良好的抗粉化性能，经 2000 次冷热循环后，样品粒径小于 20 目的质量百分率为 3.04%。

目前，制备的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已经装填于 TCAP 分离柱作为氢同位素分离材料，有关的氢同位素分离工艺实

验正在进行中。

## References(参考文献)

- [1] M. W. Lee, Tritium Separation Using Metal Hydrides, DD-MS-86-11. Savannah River Site, 1986.
- [2] E. A. Clark, D. A. Dauchess, L. K. Heung, Experience with palladium diffusers in tritium processing, WSRC-MA-95-0084, Savannah River Site, 1995.
- [3] E. Glueckauf, G. P. Kitt, Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam [C], 1958, 210.
- [4] R. H. Hsu, J. E. Klein, Palladium-Coated Kieselguhr for Simultaneous Separation and Storage of Hydrogen, WSRC-MS-2001-00744, Westinghouse Savannah River Company.
- [5] G. C. Staack, HT TCAP Loading Results for the Tritium Facility Modernization and Consolidation Project (S-7726), WSRC-TR-2001-00488, Westinghouse Savannah River Company.
- [6] Ducret D, Laquerbe C, Ballanger A, et al. Separation of Hydrogen Isotopes by Thermal Cycling Absorption Process: An Experimental Device[J]. Fusion Science and Technology, 2002, 41: 1092-1096.
- [7] Lei Qianghua, Luo Deli, Xiong Yifu, et al. Preparation of Palladium Coated on Kieselguhr and Analysis of Its Hydrogen Absorption / Desorption Properties. Chinese Journal of rare metals, 2006, Vol.30, No.6: 746~750.  
雷强华, 罗德礼, 熊义富等, 载钯硅藻土制备及吸/放氢性能分析[J]. 稀有金属, 2006, Vol.30, No.6: 746~750.
- [8] Françoise Strzelczyk, Didier Leterq, et al. Gas-solid Chromatographic Separation of Hydrogen Isotopes: A Comparison Between Two Palladium Bearing Materials-Alumina and Kieselguhr[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 326~331.