

镧镍铜钴储氢合金的制备与性质

高恩庆* 周正宇

(曲阜师范大学化学系 曲阜 273165)

关键词 储氢材料, 镧镍铜钴合金, 制备, 性质, 共沉淀还原扩散法, XPS, 活化

以 LaNi_5 为代表的镧系储氢合金有优良的吸放氢性能, 抗中毒能力强, 因而受到广泛重视^[1]. 目前已开发出许多二元及多元镧系合金, 并研究了部分合金的表面性质^[1~4], 但结果并不一致. 本文制备了四元合金 $\text{LaNi}_4\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)和吸氢测试等方法研究该合金的性质.

合金的制备采用共沉淀还原扩散法^[5], 用金属氯化物或硝酸盐按合金组成配制 La^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 混合溶液, 金属总浓度为 30 ~ 35 g/L, 以过量 50% 的 Na_2CO_3 溶液在 60 ~ 70 °C 水浴和搅拌下进行共沉淀; 沉淀经烘干后, 转移到不锈钢反应器中, 通氢气并升温至 550 ~ 600 °C, 恒温 2 ~ 3 h; 冷却后取出, 与 CaH_2 按 1 : 0.3 的重量比混匀, 装入不锈钢反应筒并压实, 通氢气并缓慢升温到 900 ~ 950 °C, 恒温 3 ~ 5 h; 冷却后取出, 用大量水漂洗, 以除去 CaO , 然后用稀醋酸中和到 pH 值 5 ~ 6, 用水淋洗后真空干燥, 得到有金属光泽的灰色合金粉末.

所用仪器: 岛津 VF-5200 型 X 射线荧光光谱仪, 理学 D/max- γ A 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$; 日立 X-650 型扫描电镜; Perkin-Elmer 公司 PH15300 型 X 射线光电子能谱仪, $\text{MgK}\alpha$, 工作真空度 $\leq 1 \times 10^{-7}$ Pa, 表面剥离用 1.3 kV Ar^+ 溅射, 剥度速度为 1 nm/min, 谱峰用 Cu (284.6 eV) 校准. 吸氢测试采用容积法^[6], 系统的初始氢压为 2.0 MPa.

结果与讨论

合金 $\text{LaNi}_4\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 的组成分析结果, 测定值(计算值) %: La 32.11(31.94), Ni 53.69(53.98), Cu 7.38(7.31), Co 6.84(6.78). X 射线衍射分析表明, 合金的结构类型与 LaNi_5 相同, 六方晶系, 空间群 $P6_3/\text{mmm}$, 点阵参数为: $a = 0.5038$ nm, $c = 0.3996$ nm, $V = 0.08784$ nm³.

对在空气中放置不超过 6 h 的样品进行了 XPS 测试, XPS 谱中 $\text{La}3d_{5/2}$ 峰发生分裂是氧化态镧的特征^[7], 溅射前双峰的位置和分离能(839.6 - 835.8 = 3.8 eV)表明表面的镧主要是 $\text{La}(\text{OH})_3$, 双峰在低能侧的展宽说明表面有少量 La_2O_3 , 溅射后双峰的位置和形状则表明内表面的镧存在为 La_2O_3 (839.2 - 834.6 = 4.6 eV) 和少量的 $\text{La}(\text{OH})_3$. 根据 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 谱, 合金表面存在 NiO (873.1 eV)、 Ni (870.0 eV) 和少量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (874.2 eV, 肩峰), 溅射后镍的主要存在形式为 Ni , 但仍有少量 NiO . $\text{La}3d_{3/2}$ 与 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 重叠, ~ 852.8 eV 处的峰可归为 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 Ni , 855.7 eV 处的峰可归于 NiO ^[8] 和 La_2O_3 , 溅射后低能峰的增强表明金属态 Ni 增多. $\text{Cu}2p_{3/2}$ 谱表明合金表面有 CuO (933.8 eV) 和 Cu (932.1 eV), 溅射后 CuO 基本消失; 钴 $2p_{3/2}$ 区的高能峰(~ 780.0 eV)展宽较大, 可能是多种氧化物及氢氧化物共存^[7], 溅射后 ~ 777.9 eV 处的峰增强表明金属态钴含量增加. $\text{O}1s$ 谱在 529.5 eV (O^{2-}) 和 532.0 eV (OH^-) 附近的两个峰在溅射前后的强度变化与上述分析一致^[7].

XPS 定量分析表明,合金表面元素组成比 La Ni Cu Co 为 1 1.9 0.18 0.22,La 的表面浓度比本体浓度大得多,这可用氧诱发的表面偏析作用解释^[9].

根据以上分析,LaNi₄Cu_{0.5}Co_{0.5}(样品)表面上氧化态和金属态的 Ni 共存.但对于 LaNi₅表面上 Ni 的存在形式,不同作者看法不一^[2~4],这可能是由于样品在空气中暴露的程度不同.我们又对在空气中放置 1 周的样品 进行了 XPS 测试,结果表明,样品 表面 NiO 和 Ni(OH)₂ 共存,而没有金属态 Ni 的峰,溅射后出现金属态 Ni,但仍有较多 NiO 和 La(OH)₃; Co、Cu 的情况与 Ni 类似,O_{1s}谱的变化也表明氢氧化物层加厚.

储氢合金的活化处理通常是在加热条件下进行一次或多次吸放氢循环.从图 1 可以看到,(1)LaNi₄Cu_{0.5}Co_{0.5}在第 2 次及其以后的吸氢过程中很快达到饱和,因此本文制备的合金只需一次吸放氢处理就能活化.(2)合金的表面性质直接影响其吸氢动力学性质,对比图 1a、b 可以看到,表面氧化程度低的样品 比表面完全氧化的样品 首次吸氢快,这证实了金属态过渡元素对吸氢的催化作用^[10].

SEM 粒度分析表明:化学合成的合金粉末平均粒度为 10~20 μm,活化后平均粒度为 5~15 μm;对比活化前后合金颗粒的表面形貌(图 2),可见合金活化后产生许多微观裂隙.合金的粉化和微观裂隙的形成提供了大量的新鲜表面,有利于吸氢.

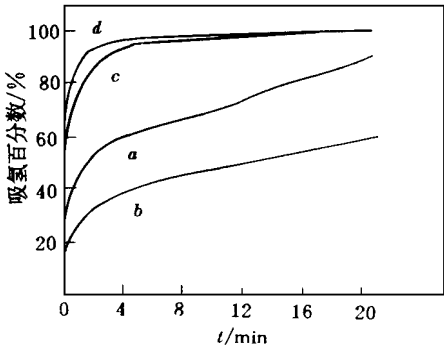


图 1 吸氢速率曲线(80)
a、b 分别为样品 、 的首次吸氢;
c、d 分别为样品 第 2、3 次吸氢



图 2 SEM 照片
a. 活化前; b. 活化后

根据上述讨论,LaNi₄Cu_{0.5}Co_{0.5}的活化机制可描述如下:在一定温度和氢压(80 , 2.0 MPa)下,合金表面上 Ni、Cu、Co 的氧化物或氢氧化物被还原成金属态,形成分散均匀的 (Ni+ Cu+ Co)/(La₂O₃) 催化性表面,氢分子在过渡金属催化下离解,氢原子通过过渡金属向合金本体扩散,生成氢化物,减压放氢后合金具有新鲜的(Ni+ Cu+ Co)/(La₂O₃)表面,吸氢活性很高;同时,合金在吸放氢过程中粉化,并产生许多微观裂隙,使氢分子易于与内层新鲜表面接触,进一步提高了合金的吸氢活性.

参 考 文 献

- 1 大角泰章著. 吴永宽, 苗艳秋译. 金属氢化物的性质与应用. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 2 Schlappbach L. *Solid State Commun*, 1981; **38**: 117
- 3 Wallace W E, Karliceck R F, Imamura H. *J Phys Chem*, 1979; **83**: 1708
- 4 Selvam P, Viswanathan B, Swamy C S *et al.* *Int J hydrogen Energy*, 1991; **16**(3): 23
- 5 Shen P W, Wang G S, Song D Y *et al.* Hydrogen Energy System V: Proceedings of the 5th World Hydrogen Energy Conference. New York: Pergamon Press, 1984: 1303
- 6 申泮文, 张允什, 袁华堂等. 高等学校化学学报, 1985; **6**(3): 197
- 7 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer, Phys Electr Div, 1978
- 8 Kim K S, Davis R E. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1972/73; **1**(3): 251
- 9 Lartigue C, Yu X N, Jiang Z *et al.* *J Less-Common Met*, 1987; **130**: 517
- 10 Selvam P, Viswanathan B, Srinivasan V *et al.* *Int J Hydrogen Energy*, 1989; **14**(9): 687

Preparation and Properties of A La-Ni-Cu-Co Hydrogen Storage Alloy

Gao Enqing^{*}, Zhou Zhengyu

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

Abstract A quaternary hydrogen storage alloy $\text{LaNi}_{1.4}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ was prepared using a coprecipitation-reduction-diffusion method. The alloy is activated easily. The surface species and composition of the alloy were derived from XPS measurements. SEM studies revealed many microcracks formed after activation, favoring rapid hydrogen absorption kinetics.

Keywords hydrogen storage material, La-Ni-Cu-Co alloy, preparation, property, coprecipitation-reduction-diffusion method, XPS, activation