

(14) 73-76

四元镧镍系吸氢合金的结构与性质

高恩庆* 李廷团

申泮文[✓]TG146.45
TG13

(曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165) (南开大学化学系, 天津 300071)

本文通过吸氢测试和 XPS 等技术, 研究了化学法制备的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x\text{M}'_x$ 型四元吸氢合金的结构、吸放氢性质、表面性质及其相互关系。这些合金有良好的表面性质, 易活化, 吸氢量较高。在 La-Ni-Co-Mn 系列中, 氢化物稳定性与合金的晶胞体积之间存在近似的直线关系。

关键词: 吸氢合金 镧镍系合金 XPS 吸氢性能

吸氢合金有十分引人注目的应用前景, 其中以 LaNi_5 为代表的镧系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]。用其他元素取代 LaNi_5 中的镧或镍可以改变合金的性能, 以适应不同的应用目的。另外, 制备合金常用熔炼法, 申泮文等曾提出共沉淀还原扩散法, 制备了 LaNi_5 和 LaNi_4Cu 等二、三元合金^[2], 所得合金吸氢活性高, 成本低。为此, 我们用该法制备了四种新的四元合金, 本文对这些合金进行了 XRD、XPS 和吸氢性能的研究。

1 实验部分

1.1 合金的制备

用共沉淀还原扩散法制备 $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 的反应过程及条件已作详细讨论^[3], 其他合金在相同条件下制备, 只是原料 (La 、 Ni 、 Mn 、 Co 或 Cu 的氯化物或硝酸盐) 的配比要与相应合金的组成相同。

1.2 测试方法与仪器

金属分析用岛津 VF-5200 型 X 射线荧光光谱仪; 物相分析用理学 D/max- γ A 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶、石墨单色器, 以硅粉为内标进行角度校正; 表面分析用 Perkin-Elmer 公司 PH15300 型 X 射线光电子谱仪, $\text{MgK}\alpha$, 工作真空度 $\leq 1 \times 10^{-7}$ Pa, 样品表面剥离用 1.3 kV Ar^+ 溅射, 剥离速度约为 $1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 溅射时间 3 min, 谱峰用 $\text{Cl}s(284.6 \text{ eV})$ 校准; 吸氢测试方法和装置参见文献^[4]。

2 结果与讨论

2.1 合金的组成与结构

- * 收稿日期: 1996-03-25, 收修改稿日期: 1996-10-02。
- 国家自然科学基金与山东省青年自然科学基金资助项目。
- * 通讯联系人。
- 第一作者: 高恩庆, 男, 28 岁, 讲师, 研究方向: 无机合成及材料化学。

合金组成见表 1。X 射线衍射分析表明,四种合金的结构与 LaNi_5 类似,为 CaCu_5 类型,六方晶系,空间群 $P6/mmm$,点阵参数见表 1。

表 1 合金的组成、晶胞参数和热力学数据

Table 1 Analytical, Structural and Thermodynamical Data of the Alloys

alloy	analysis found(calc.) %				lattice parameters			$\Delta_f H^{\circ}$	$\Delta_f S^{\circ}$
	La	Ni	Co	Mn	a/nm	c/nm	V/nm ³		
$\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	32.45 (32.27)	54.44 (54.52)	6.82 (6.84)	6.34 (6.38)	0.5069	0.4026	0.08959	-41.4	-112.3
$\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	32.26 (32.18)	54.32 (54.39)	10.18 (10.24)	3.22 (3.18)	0.5050	0.4003	0.08841	-37.6	-112.0
$\text{LaNi}_{4.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}$	32.36 (32.19)	57.48 (57.80)	6.76 (6.83)	3.19 (3.18)	0.5047	0.4002	0.08828	-37.5	-112.9
$\text{LaNi}_4\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	32.14 (32.09)	54.15 (54.23)	7.37** (7.34)	6.32 (6.35)	0.5068	0.4038	0.08982	-41.4	-114.7

* $\Delta_f H^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{H}_2)$, $\Delta_f S^{\circ}(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{H}_2)$

** analytical result of Cu

对比这些合金和文献中三元合金的晶胞体积(nm^3), $\text{LaNi}_4\text{Co}(0.08752)^{[6]}$ 、 $\text{LaNi}_4\text{Cu}(0.08790)^{[6]}$ 、 $\text{LaNi}_4\text{Mn}(0.09155)^{[7]}$, 不难看出,在四元及三元合金中,按 Ni、Co、Cu、Mn 的顺序,后面的元素取代前面的元素使晶胞体积增大,这与原子半径的大小一致。

2.2 吸氢测试

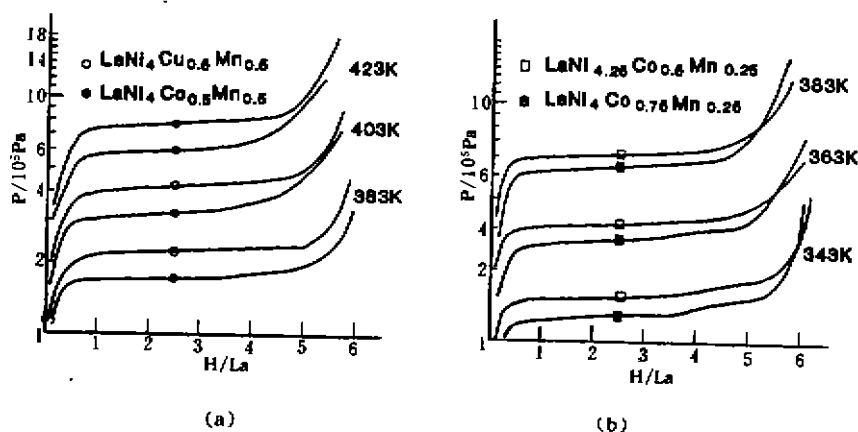
图 1 各合金的放氢 $P-C$ 等温线

Fig. 1 Desorption pressure-composition isotherms of the alloys

实验表明,上述合金的吸氢量(H/La)可达 5~6。图 1 给出各合金的放氢压力-组成等温线,各合金-氢体系的平衡氢压 $P_e(P_s)$ 随温度的变化可以用下式表示:

$$\ln(P_e/P^0) = \Delta_f H^{\circ}/RT - \Delta_f S^{\circ}/R$$

(式中 P^0 为标准压力, 101325Pa)

据此可以求出各合金氢化反应的标准焓变和熵变,结果见表 1。

由图 2 可以看到,La-Ni-Co-Mn 系列合金的氢化物稳定性[(用 $\ln(P_e/P^0)$ 表示)]与晶胞体

积之间有一种近似的直线关系,晶胞体积越大,氢化物越稳定。这与许多二元及三元稀土合金的研究结果一致^[8]。但 $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 与 $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 之间有相反关系,这可能是由于除几何因素外,电子结构或合金元素间化学亲和性等因素的影响有时也不可忽略^[8]。

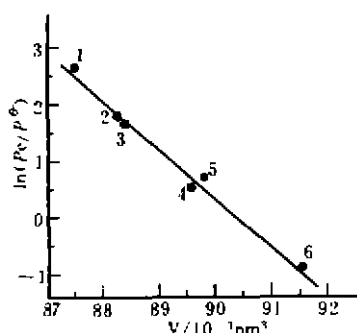


图2 各合金的 $\ln(P_e/P^0) \sim V$ 关系图

Fig. 2 Plot of $\ln(P_e/P^0)$ vs cell volume (110°C)

- 1— $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}$ ^[5]; 2— $\text{LaNi}_{4.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}$;
3— $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$;
4— $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$; 5— $\text{LaNi}_4\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$;
6— LaNi_4Mn ^[7]

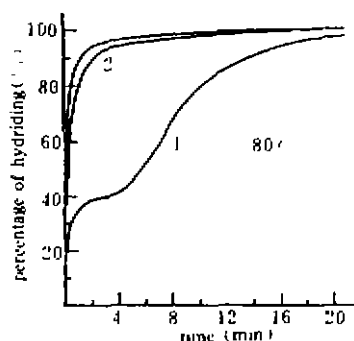


图3 $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 的吸氢速率曲线

Fig. 3 Hydriding rates of $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ for the first (1), second (2) and third (3) cycles

活化实验表明,这些合金吸氢活性较高,只需一次吸放氢循环就能活化,见图3。

2.3 XPS 研究

对 $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 测定了 XPS 谱。 $\text{La}3d_{5/2}$ 区表现出氧化态镧的特征双峰,根据双峰的位置和分离能、溅射前后镧的存在形态分别以 $\text{La}(\text{OH})_3$ (839.3—837.6=3.7 eV) 和 La_2O_3 (839.0—834.8=4.2 eV) 为主^[9],溅射后双峰在高分侧的展宽表明内表面仍有少量 $\text{La}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 谱表明合金表面金属态 Ni (870.1 eV)、NiO (873.1 eV) 和少量 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (874.1 eV, 肩峰) 共存,而溅射后内表面主要是 Ni,但仍有少量 NiO。 $\text{La}3d_{3/2}$ 与 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 重叠,~853.0 eV 处的峰可归为 Ni 和 $\text{La}(\text{OH})_3$,855.2 eV 处的峰则归于 NiO 和 La_2O_3 ^[9],溅射后低能峰增强是由于金属态 Ni 增多。溅射前 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 谱 (641.2 eV) 表明表面锰被氧化,但由于各种锰氧化物的 2p 结合能很接近^[9],难以确定其氧化态;溅射后峰位 (640.3 eV) 介于 Mn (638.8 eV) 和 MnO (641.1 eV) 之间,表明内表面锰处于不完全氧化状态,可表示为 MnO_x (0<x<1)^[10]。 $\text{Co}2p_{3/2}$ 峰较宽 (~779.8 eV),可能是因为多种氧化物及氢氧化物共存,777.9 eV 处的肩峰表明金属态钴的存在,溅射后峰形的变化说明金属态钴增多。 $\text{O}1s$ 谱在 529.4 eV (O^{2-}) 和 531.4 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^[9]。XPS 半定量的表面 La、Ni、Co、Mn 原子比为 1:2.04:0.26:0.49,表面的富镧和富锰性质可用表面偏析作用解释^[10]。

目前一般认为熔炼法制备的镧镍系合金表面镍被完全氧化,而且镍的表面浓度很低 (LaNi_5 表面 La:Ni 为 1:1)^[1,10],而本文制备的合金表面存在金属态镍和钴,而且镍的表面浓度较高,这可能是这些合金吸氢活性较高的原因之一,因为过渡金属对吸氢有一定的催化作用^[11]。

4 结 论

- 1 本文用共沉淀还原扩散法制备的四元镧镍系合金易活化,吸氢量较高。
- 2 La-Ni-Co-Mn 合金的氢化物稳定性与合金的晶胞体积之间有近似的直线关系。
- 3 XPS 研究表明,合金表面的 La 和 Mn 被氧化,而 Co 和 Ni 的金属态与氧化态共存。表面金属态过渡元素的存在是合金吸氢活性较高的原因之一。

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,1980。
- [2] Shen, P. W.; Wang, G. S.; Song, D. Y. et al *Hydrogen Energy System V; Proceedings of the 5th World Hydrogen Energy Conference*, Pergamon, New York, 1984, p. 1303.
- [3] 高恩庆等,化学工程师,1986,(4)16。
- [4] 申泮文、张允什、袁华堂等,高等学校化学学报,1985,8(3),197。
- [5] Colinet C.; Pasturel, A. *J. Less-Common Met.* 1987, 134, 109.
- [6] Pasturel, A.; Liautaud, F.; Colinet, C. et al *J. Less-Common met.*, 1984, 88, 93.
- [7] Lartigue, C.; Percheron-Guegan, A.; Achard, J. C. et al *J. Less-Common Met.*, 1980, 75, 23.
- [8] Percheron-Guegan, A.; Lartigue, C.; Achard, J. C. *J. Less-Common Met.*, 1985, 109, 287.
- [9] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E. et al *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Phys. Electr. Div., Minnesota, 1978.
- [10] Selvam, P.; Viswanathan, B.; Srinivasan V. et al *Int. J. Hydrogen Energy*, 1981, 16(1), 23.

PREPARATION AND PROPERTIES OF SOME QUARTERNARY HYDROGEN-ABSORBING ALLOYS

Gao Enqing Li Yantuan

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

Shen Panwen

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The structure and hydrogen-absorbing characteristics of four new chemically-prepared alloys of the type $\text{LaNi}_{5-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$; $\text{M}'=\text{Mn}$; $0 < x+y < 5$) were investigated. These alloys are easy to be activated, and have relatively high hydrogen capacity. A linear correlation exists between the hydride stability and the cell volume of the La-Ni-Co-Mn alloys. XPS studies on $\text{LaNi}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ indicated that metallic nickel and cobalt exist on the surface, which may be responsible for the good hydrogen-absorbing activity.

Keywords: hydrogen-absorbing alloy LaNi_5 -based alloy hydride stability XPS