

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0069- 04

LaNi_{4.7}Al_{0.3}和 MnNi_{4.5}Al_{0.5}合金在 H₂-CO 系统中贮氢性能下降的研究^①

桑 革, 涂铭旌, 李全安, 闫康平, 陈云贵, 李 宁, 唐定骧
(四川大学 金属材料系, 成都 610065)

摘 要: 研究了贮氢合金 LaNi_{4.7}Al_{0.3}和 MnNi_{4.5}Al_{0.5}在纯氢(99.999%)及氢中含 CO 气体杂质条件下的 p - c - t 特性及循环性能。结果表明, 合金经 CO 毒化后, 平台压升高, 平台倾斜加剧, 平台宽度缩小, 饱和吸氢量减小。毒化后两种贮氢合金的循环性能衰退, 而且随着循环次数的增加吸氢量减少, 增加 CO 的浓度, 吸氢量减少更加明显。合金贮氢性能下降的原因可能是由于表面生成了氧化物及新相, 阻止了氢的吸附与扩散。

关键词: 一氧化碳; 贮氢合金; 毒化

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

近年来, 贮氢合金得到了广泛的应用^[1~5]。各种应用均要求贮氢合金具有较长的寿命, 能长期保持良好的吸放氢性能。然而由于气源不纯、系统泄漏等原因使系统中存在气体杂质, 造成贮氢合金吸氢容量下降, 吸放氢性能减弱^[6]。系统中的气体杂质以 CO 气体杂质对贮氢合金毒害最大, 因此研究 CO 对贮氢合金的毒化具有重要意义^[7]。Block 研究了 LaNi₅ 和 FeTi 被 CH₄, CO₂, CO, H₂S 等气体毒化的动力学特性宏观现象^[8], 结果表明 CO 对 LaNi₅ 的毒化较严重, 随着循环次数的增加, 吸氢量减少加快, 循环到第 4 次时吸氢量几乎丧失。Goodell 等人^[9~13]研究了不同温度、不同 CO 浓度条件下对 LaNi₅ 和 Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti 合金性能的影响, 还研究了其它几种气体对合金性能的影响, 认为 CH₄ 对这两种合金的吸氢速率几乎无影响, CO₂ 对这两种合金的吸氢速率影响甚小, 但是, CO 和 H₂S 对这两种合金的吸氢速率影响较大。Schweppe 等人^[14]研究了 O₂, CO, H₂S, CO₂, N₂ 对 LaNi₅ 吸氢动力学的影响, 研究了不同浓度毒化气体反应分数与时间的关系, 认为随着样品毒化的增加, 在反应分数与时间的关系 $F-t^n$ 中, 指数 n 增加而速率下降, V/V_0 下降, n 值接近于 1; 而当 n 值大于 1 时, 在吸氢过程中 LaNi₅ 粒子裂成碎片, 产生了新鲜的表面, 吸氢能力增加。而在贮氢合金的实际应用中, 对贮氢合金最重要的评判指标却是合金的

p - c - t (压力-浓度-温度)特性。然而, 这方面的文献却很少见报道。本文研究 CO 对贮氢合金的 p - c - t 特性的影响。

1 实验

1.1 实验材料

本研究所用的 LaNi_{4.7}Al_{0.3}和 MnNi_{4.5}Al_{0.5}是由金属纯 La(99.99%)、电解镍(>99.96%)、电解铝(>99.5%)与 Mn(为四川稀土原材料, 经提取铈、钕后剩余的富钕混合稀土)熔炼而成。

采用中频真空感应炉熔炼合金, 首先抽真空至 -9.47×10^4 Pa, 再反充氩至 $(-3.95 \sim -5.26) \times 10^4$ Pa。熔炼后合金采用紫铜锭模浇注。合金锭在真空球磨机中粉碎 1h, 球磨中通氩气保护。然后过筛, 合金粉粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$ 。

所用的氢气纯度为 99.999%, 混合气体为纯氢中含 0.1% 的 CO 气体。

1.2 实验仪器

本实验所用的 p - c - t 测试仪为浙江大学生产, 实验温度为 30℃。X 射线衍射分析用 MAC-SCIENCE-M18XHF-SRA 衍射仪, CuK α 辐射。表面分析用 Kratos XSAM-800 电子能谱仪, 激发源为 AlK α (1486.6 eV) 或 MgK α (1253.6 eV)。样品分析室真空度为 5.0×10^{-8} Pa, 工作电压 13 kV, 电流

① 基金项目: 四川省计委重点攻关项目(川计 1997)及中国工程物理研究院院外基金项目(98-03-0714)

收稿日期: 1999-07-01; 修订日期: 1999-09-28 作者简介: 桑 革, 女, 博士研究生

25 mA。表面荷电效应对结合能的影响用污染碳峰 C_{1s} 285.0 eV 进行校正。

2 结果与讨论

$LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 合金被氢气中的 CO (0.1%) 毒化前后的 p - c - t 特性如图 1 所示, 被氢气中不同浓度 CO 毒化后循环次数与吸氢量的关系如图 2 所示。

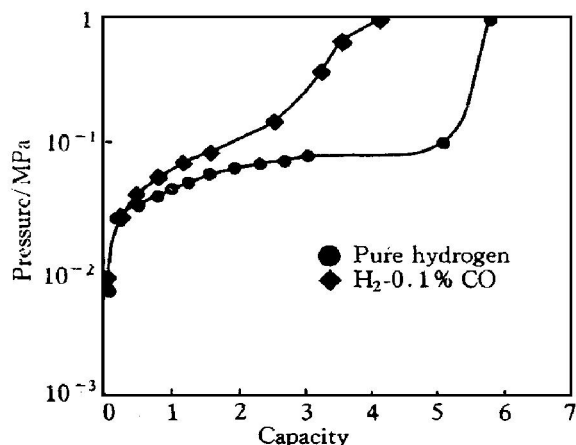


图 1 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 被氢气中 CO 毒化前后的 p - c - t 曲线

Fig. 1 Pressure-composition isotherms of unpoisoned and poisoned $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$

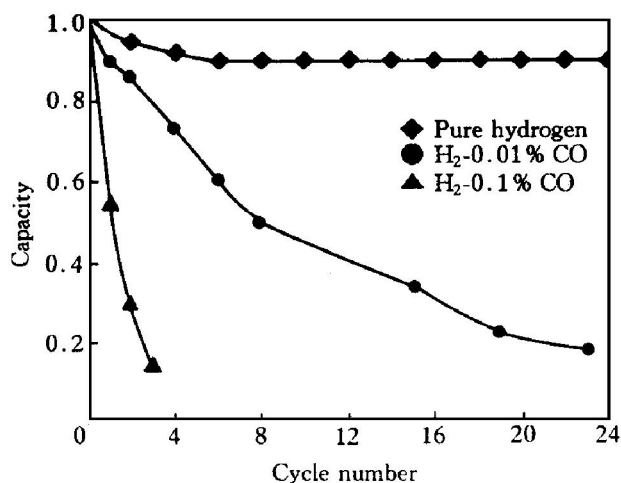


图 2 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 循环次数与吸氢量的关系曲线

Fig. 2 Changes of hydrogen absorption capacity of $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ during hydriding-dehydriding cycling

由图 1 可见, $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 合金被 CO 毒化后平台压升高, 平台变短, 倾斜, 吸氢量减小。

由图 2 可见, $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 合金在纯氢气中循环 24 次, 吸氢量基本上未衰退; 在含 0.01% CO 的氢气中循环 24 次, 吸氢量仅为初值的 20%; 在含

0.1% CO 的氢气中循环 3, 4 次, 吸氢量几乎丧失。表明, 随着 CO 浓度的增加, 合金的循环次数减少。

$MNi_{4.5}Al_{0.5}$ 被氢气中 CO (0.1%) 毒化前后的 p - c - t 特性如图 3 所示, 被氢气中不同浓度 CO 毒化后循环次数与吸氢量的关系曲线如图 4 所示。

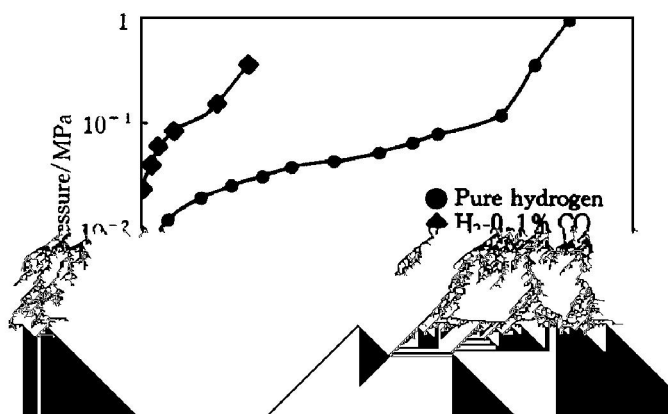


图 3 $MNi_{4.5}Al_{0.5}$ 被氢气中 CO 毒化前后的 p - c - t 曲线

Fig. 3 Pressure-composition isotherms of unpoisoned and poisoned $MNi_{4.5}Al_{0.5}$

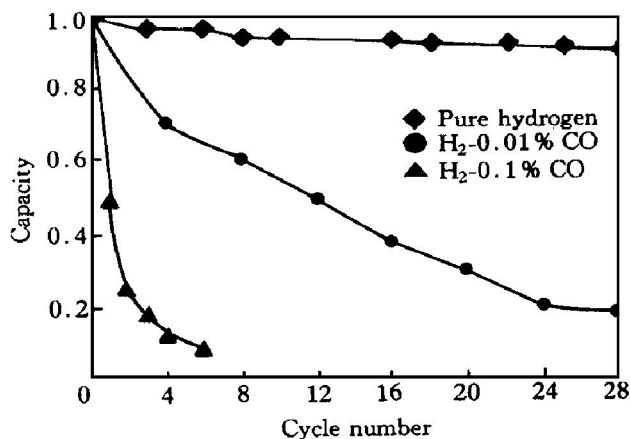


图 4 $MNi_{4.5}Al_{0.5}$ 循环次数与吸氢量的关系曲线

Fig. 4 Changes of hydrogen absorption capacity of $MNi_{4.5}Al_{0.5}$ during hydriding-dehydriding cycling

由图 3 可见 $MNi_{4.5}Al_{0.5}$ 合金被 CO 毒化后平台压升高, 平台倾斜加剧, 平台宽度缩小, 吸氢量减小。

由图 4 可见, $MNi_{4.5}Al_{0.5}$ 合金在纯氢中循环 30 次左右, 吸氢量基本上未衰退, 在含 0.01% CO 的氢气中循环 24 次, 吸氢量仅为初值的 10%, 在含 0.1% CO 的氢中循环 6~7 次, 吸氢量几乎丧失。表明, 随着 CO 浓度的增加, 合金的循环次数减少。

Wallace 等人^[15]认为 $LaNi_5$ 合金暴露在空气中的表面形成了 $La(OH)_3$ 和原子 Ni 族。Schlapbach

等人^[16]认为 LaNi_5 在表面形成 La_2O_3 和 Ni 族, Ni 族成为吸氢活性中心。Han 等人^[17]研究了 LaNi_5 表面氧化层的吸氢动力学, 认为 LaNi_5 暴露在空气中的表面与氧气作用生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 Ni 族, 氢原子通过表层进行扩散, 金属 Ni 在氢分子的分离与重新结合中扮演了重要角色。当有 CO 分子吸附到金属 Ni 表面时, 由于其具有比氢高的活性而占据了氢原子的位置。由于 CO 分子占据了活性中心, 因此合金不再吸氢。

为了探索合金吸氢性能下降的原因, 本文对被氢气中 CO 毒化后的 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金进行了 XPS 分析, 如图 5 所示。从图 5 分析可知, La 的峰值为 835.1 eV, 对应于 La_2O_3 的 $3d_{5/2}$ 峰; Ni 的峰值为 853.2 eV 及 856.0 eV, 分别对应于 NiO 和 Ni_2O_3 的 $2p_{3/2}$ 峰; O 的峰值为 531.5 eV, 对应于 Al_2O_3 的 $1s$ 峰。合金表面形成了一层氧化膜, 合金与气体杂质发生了物理吸附与化学吸附, 结果阻止了氢的吸附, 导致了合金贮氢能力的下降。

为了探索合金更深层的变化, 对被氢气中 CO 毒化前后的 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 和 $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金进行了 X 射线衍射分析, 如图 6 所示。

从图 6(a) 分析可知, $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 未受到 CO 毒化时吸氢后形成 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_6$, 毒化后有吸氢量较低的 $\text{Al}_{1.06}\text{LaNi}_{3.94}\text{H}_{5.10}$ 产生, 所以 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 的吸氢能力降低了。对于 $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金, 从图 6(b) 分析可知, 毒化前吸氢后生成物以 $\text{Al}_{0.5}\text{MnNi}_{4.5}\text{H}_{5.1}$ 为主相, 被 CO 毒化后还伴随有含氢量极低的 $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ 氢化物相产生, 从而使得 $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金的整体吸氢量降低。随着循环次数的增加, 根据 Han 所建立的毒化模型^[18], 在每一次循环中引入新的气体杂质后, CO 立即毒化部分合金, 对氢分子具有离解吸附作用的活性位置被完全钝化, 毒化粒子不再吸氢。循环性能的衰退是

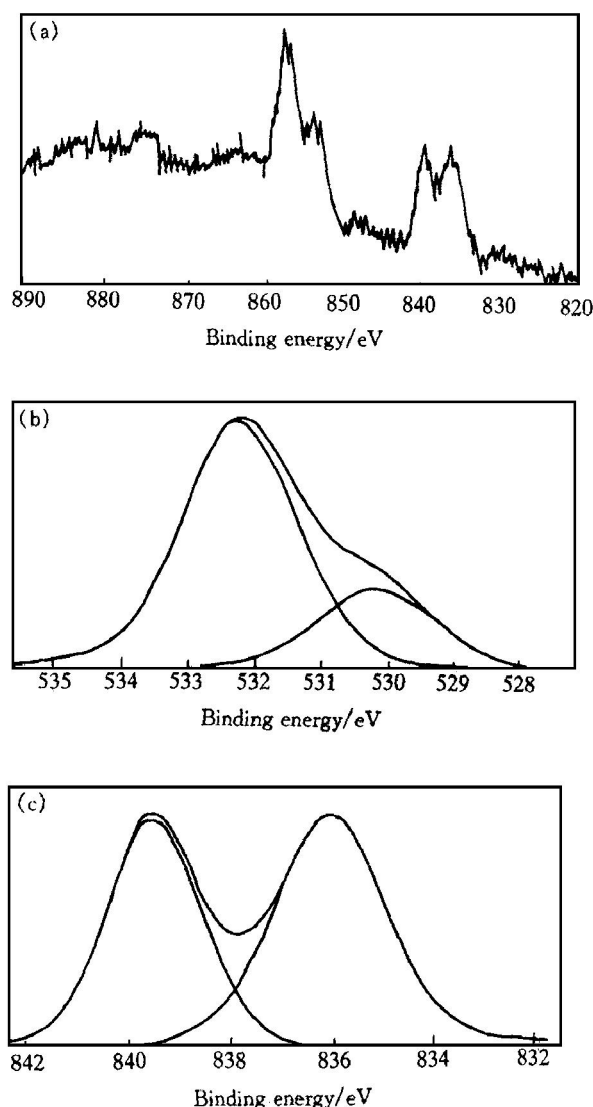


图 5 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金毒化后的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of poisoned $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

由于每一次循环中引入新的 CO, 使毒化粒子数量增加, 活性位置逐渐被钝化所造成。CO 浓度越高, 毒化粒子的数量增加, 循环性能的衰退越快。

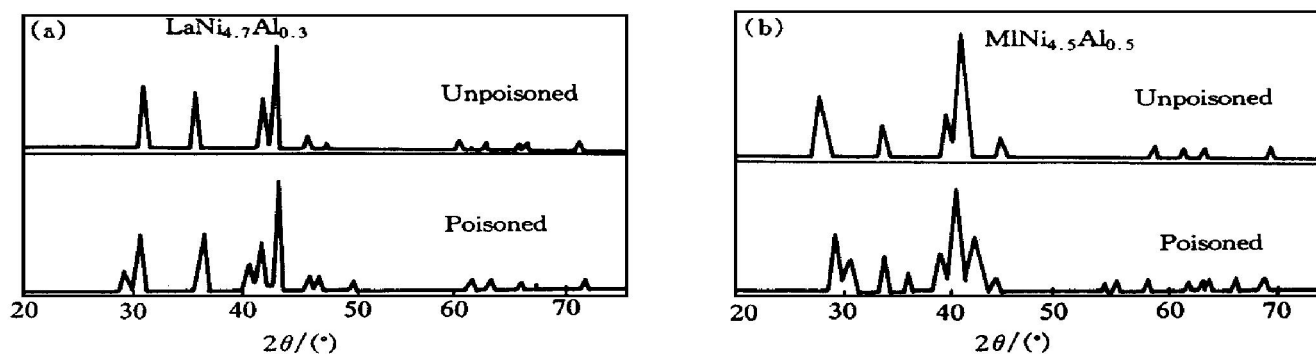


图 6 合金被氢气中 CO 毒化前后的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of unpoisoned and poisoned alloys

(a) — $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$; (b) — $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$

REFERENCES

- [1] Imoto T and Satoh K. Poisoning by air of AB₅ type rare earth nickel hydrogen absorbing alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 223: 60~ 64.
- [2] CHEN Lixin(陈立新), *et al.* 镁掺杂对贮氢电极合金 M₁(NiCoMnTi)₅ 电化学性能的影响 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1999, 9(1): 61~ 64.
- [3] HE Weiyong(贺维勇) and GAO Guozhong(高国忠). 稀土组元对储氢合金 La(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}) 电化学性能的影响 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1998, 8(1): 24~ 27.
- [4] CHEN Qiyuan(陈启元), WANG Zhixin(王志新), LI Xinhai(李新海), *et al.* 贮氢合金 La(NiSnCo)_{5.12} 微包覆镍研究 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1998, 8(3): 477~ 481.
- [5] Yamamoto M and Kanda M. Investigation of AB₅ type hydrogen storage alloy corrosion behavior in alkaline electrolyte solutions [J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253~ 254: 660~ 664.
- [6] Goodell P D. Cycling hydriding response of LaNi₅ in hydrogen containing oxygen as a minor impurity [J]. *J Less-Common Met*, 1983, 89: 45~ 54.
- [7] Sandrock G D and Goodell P D. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen overview and engineering considerations [J]. *J Less-Common Met*, 1984, 104: 159~ 173.
- [8] Block F R and Bans H J. Investigation of selective absorption of hydrogen by LaNi₅ and FeTi [J]. *J Less-Common Met*, 1983, 89: 77~ 84.
- [9] Sandrock G D and Goodell P D. Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe, Mn)Ti by O₂, CO and H₂O [J]. *J Less-Common Met*, 1980, 73: 161~ 168.
- [10] Goodell P D, Sandrock G D and Huston E L. Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides [J]. *J Less-Common Met*, 1980, 73: 135~ 142.
- [11] Goodell P D. Thermal conductivity of hydriding alloy powders and comparisons of reactor systems [J]. *J Less-Common Met*, 1980, 74: 175~ 182.
- [12] Goodell P D and Rvdman P S. Hydriding and dehydriding rates of the LaNi₅-H system [J]. *J Less-Common Met*, 1983, 89: 117~ 125.
- [13] Eisenberg F G and Goodell P D. Cyclic response of reversible hydriding alloys in hydrogen containing carbon monoxide [J]. *J Less-Common Met*, 1983, 89: 55~ 62.
- [14] Schweppe F, *et al.* Hydrogen absorption of LaNi₅ powders pre-covered with O₂, CO, H₂S, CO₂ or N₂ [J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253: 511~ 514.
- [15] Wallace W E, Karlcek R F and Imamura H. Mechanism of hydrogen absorption by LaNi₅ [J]. *J Phys Chem*, 1979, 83: 1708~ 1712.
- [16] Schlappbach L, Seiler A and Siegmann H C. Surface effects and the formation of metal hydrides [J]. *J Less-Common Met*, 1980, 73: 145~ 160.
- [17] Han J I and Lee J Y. The effect of CO impurity on the hydrogenation properties of LaNi₅, LaNi_{4.7}Al_{0.3} and MnNi_{4.5}Al_{0.5} during hydriding-dehydriding cycling [J]. *J Less-Common Met*, 1989, 152: 319~ 327.
- [18] Han J I and Lee J Y. Simulation of the degradation behavior of the hydrogen absorption kinetics of LaNi₅ under the cyclic operations in H₂-CO and H₂-O₂ [J]. *J Less-Common Met*, 1990, 157: 187~ 199.

Degradation of hydrogenation properties of LaNi_{4.7}Al_{0.3} and MnNi_{4.5}Al_{0.5} alloys on condition of H₂-CO atmosphere

SANG Ge, TU Ming-jing, LI Quan-an, YAN Kang-ping, CHEN Yun-gui, LI Ning, TAND Ding-xiang
Department of Metal Materials and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

Abstract: The *p-c-t* degradation behaviours and cycling hydriding of LaNi_{4.7}Al_{0.3} and MnNi_{4.5}Al_{0.5} alloys were investigated by measuring the difference between pure hydrogen and hydrogen containing CO. The plateaus of LaNi_{4.7}Al_{0.3} and MnNi_{4.5}Al_{0.5} alloys were both lifted and inclined, the width of *p-c-t* curve was shorted, the absorbed hydrogen content was reduced drastically after poisoning. The amount of hydrogen absorbed was decreased continuously as the number of cycles was increased under same concentration of CO. The higher of the concentration of CO, the lower of the cycling properties. The reasons of poison was analyzed through XPS and XRD.

Key words: carbon monoxide; hydrogen storage alloys; poisoning

(编辑 袁赛前)