

La-Ni-Al 系贮氢材料的吸、放氢行为研究*

彭述明 赵鹏骥 姚书久 张小安 翟国良 罗顺中

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都, 610003)

研究了 La-Ni-Al 系贮氢材料的吸、放氢行为。给出了 LaNi_{5-x}Al_x (x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) 的吸附等温线、吸附速率及其氢化物的解吸平衡压与温度的关系曲线; 定量确定了合金的吸附平衡压和饱和吸附容量等吸氢性能参数及基本的热力学参数 ΔH^\ominus 值和 ΔS^\ominus 值; 初步探讨了上述参数与 Al 含量之间的定性关系。这为 La-Ni-Al 系贮氢材料的应用提供了理论依据。

关键词 La-Ni-Al 合金 吸附速率 解吸平衡压

自 60 年代发现了金属间化合物的贮氢特性以来, 金属氢化物作为一种新型的功能材料受到了人们的广泛关注。目前, 贮氢材料已发展了包括稀土系、钛系、镁系以及锆系等在内的许多合金系列, 它具有丰富的理论研究内容, 涉及到晶体结构与相变机制、氢与金属反应的热力学和动力学、表面化学等诸多学科。贮氢材料也具有广阔的应用前景, 诸如: 氢同位素的贮存、分离与纯化, 热泵, 空调, 二次电池及燃氢汽车等^[1]。

LaNi₅ 是典型的稀土系贮氢合金, 对它的吸氢特性人们已经比较熟悉并开展了一些理论研究, 在氢同位素处理和电化学方面也获得了应用^[2]。为了改善 LaNi₅ 的吸氢特性, 用其它金属 M 取代部分 Ni 以形成三元合金 LaNi_{5-x}M_x (M = Fe, Co, Mn, Al 等)。其中, 对 LaNi_{5-x}Al_x 最为关注。因为 Al 置换了部分 Ni, 显著改变了平台压力与焓值, 增加了 LaNi₅ 氢化物的稳定性; 而且较大的 Al 原子取代了较小的 Ni 原子, 改变了原 LaNi₅ 晶体的晶胞参数和空隙大小, 从而改变了吸附容量、吸附平衡压和吸附速率等吸氢特性; 并且在处理氢同位素方面具有特殊的性质^[3,4]: 作为氦贮存材料, 由氦衰变产生的 ³He 将陷入晶格中, 当氦释放出来时, ³He 将稳定地存在于 La-Ni-Al 合金的基体中。因此, 研究 La-Ni-Al 系贮氢材料的吸、放氢行为具有重要意义, 也是研究其它化学行为的基础。

1 实验

1.1 实验系统

实验在由 316 不锈钢管及容器, 化学床, 加热、控温、抽空和测温、测压装置等构成的高温、

* 中国工程物理研究院基金资助课题

收稿日期: 1996-10-03 收到修改稿日期: 1996-12-09

高压真空系统中进行。

1.2 实验方法

1.2.1 La-Ni-Al 系材料的活化 将一定质量的粉碎的合金置入不锈钢容器中, 接入实验系统, 达到一定真空度后, 室温下充氢至一定初始氢压使材料吸附氢, 然后加热到一定温度恒温, 使氢充分释放。如此吸、放氢循环数次, 合金即可活化。

1.2.2 室温吸附速率和饱和吸附容量的测定 使活化的合金在一定的初始氢压下吸氢, 测定压力随时间的变化, 直至吸附平衡; 如此反复至吸附饱和为止。

1.2.3 La-Ni-Al 系氢化物的解吸平衡压与温度的关系的测定 将饱和吸附的 La-Ni-Al 系氢化物在不同的温度下恒温, 使氢脱吸释放, 测定氢化物的解吸平衡压。

2 结果与讨论

2.1 室温下 LaNi_{5-x}Al_x 的吸附等温线

从室温下 LaNi_{5-x}Al_x (x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) 的吸附等温线(图 1)可知: 随着 x 的增大, 等温线平台长度减少, 吸附平衡压降低, 平台斜率增大。这说明 Al 对 LaNi₅ 中 Ni 置换的比例越大, LaNi₅ 的晶胞体积和晶格内的四面体空隙和八面体空隙的改变就越大, 相应地, 对合金吸氢性能的影响就越大。

2.2 吸附容量和氢化物化学式

吸附容量是金属氢化物的吸氢性能的基本标志。在图 1 所示的吸附等温线中, 从吸附平台的终点所对应的横坐标值(H 与 LaNi_{5-x}Al_x 的摩尔比值)可确定 La-Ni-Al 系氢化物的实验表观化学式, 从而可推出其饱和吸附容量(简称吸附容量), 结果如表 1 所示。

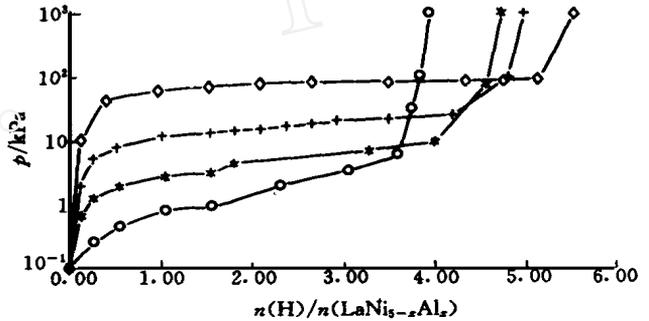


图 1 La-Ni-Al 系合金的室温吸附等温线
Fig. 1 Absorption isotherms of La-Ni-Al alloys at room temperature
— LaNi_{4.75}Al_{0.25}; + — LaNi_{4.5}Al_{0.50};
* — LaNi_{4.25}Al_{0.75}; — LaNi₄Al₁

表 1 La-Ni-Al 系贮氢材料的室温吸附容量和氢化物化学式

Table 1 Absorption capacities and stoichiometries of La-Ni-Al hydrides at room temperature

合金化学式	氢化物化学式	吸附容量/mL · g ⁻¹
LaNi ₄ Al ₁	LaNi ₄ AlH _{3.5}	97.8
LaNi _{4.25} Al _{0.75}	LaNi _{4.25} Al _{0.75} H _{4.2}	115.1
LaNi _{4.5} Al _{0.50}	LaNi _{4.5} Al _{0.50} H _{4.7}	126.4
LaNi _{4.75} Al _{0.25}	LaNi _{4.75} Al _{0.25} H _{5.2}	137.2

显然, La-Ni-Al 系贮氢材料的吸附容量随 Al 含量增加而减少。

2.3 解吸平衡压与温度的关系

在 100—250 的温度范围内, LaNi_{5-x}Al_x 氢化物的解吸平衡压 (ln p_{H₂}) 与温度的倒数具有良好的线性关系。如图 2 所示, 而且随着 Al 含量增加, 直线斜率增大。

2.4 La-Ni-Al 系合金吸、放氢热力学

金属氢化物具有普遍的热力学性质:

$$\ln p_{H_2} = \Delta H^\ominus / RT - \Delta S^\ominus / R \quad (1)$$

其中, p_{H₂}——温度 T (K) 时的解吸平衡压;
 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus ——分别为标准焓值和标准熵值。

图 2 所示结果表明: 在一定的温度范围内, ln p_{H₂} 与 1/T 呈线性关系, 拟合图中实验曲线可确定 La-Ni-Al 系材料的基本热力学参数 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus , 结果如表 2 所示。

显然, 随 Al 含量增加, La-Ni-Al 氢化物的 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 都减小, 说明 Al 含量增加, LaNi_{5-x}Al_x 系氢化物的稳定性增加, 氢化物的室温平衡压降低。这揭示了 Al 含量对 La-Ni-Al 系贮氢材料吸氢性能的影响的热力学依据。

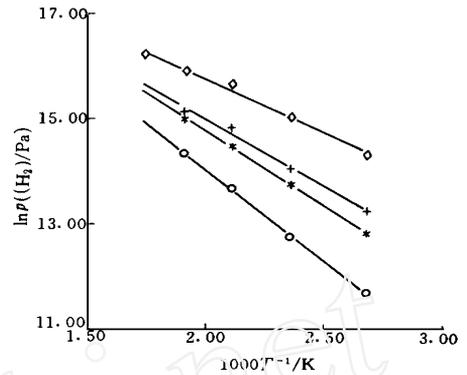


图 2 La-Ni-Al 系氢化物的解吸平衡压与温度的关系

Fig 2 Relationships between desorption equilibrium pressure and temperature of La-Ni-Al hydrides

—LaNi_{4.75}Al_{0.25}; + —LaNi_{4.5}Al_{0.50}
 * —LaNi_{4.25}Al_{0.75}; —LaNi₄Al_{1.00}

表 2 La-Ni-Al 系贮氢材料的标准焓值 ΔH^\ominus 和标准熵值 ΔS^\ominus

Table 2 Standard ΔH^\ominus and ΔS^\ominus of La-Ni-Al hydrides

合金化学式	$\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
LaNi ₄ Al ₁	- 28.7	- 78.3
LaNi _{4.25} Al _{0.75}	- 23.4	- 73.9
LaNi _{4.5} Al _{0.50}	- 20.5	- 69.6
LaNi _{4.75} Al _{0.25}	- 16.7	- 68.5

2.5 吸附速率

将活化的 LaNi_{5-x}Al_x 合金置于一定的初始氢压 (约 5×10^5 Pa) 下, 测定压力随时间的变化, 如图 3 所示。实验结果表明: LaNi_{5-x}Al_x (x = 0.25, 0.50, 0.75) 系合金的吸氢速度相当快, 在很短的时间内即可达到吸附平衡, 而 LaNi₄Al₁ 的吸氢速率明显降低, 并呈现随着 x 增大吸附速度相应减慢的变化规律。这为进一步研究 La-Ni-Al 系合金的吸氢机理提供了实验基础。

3 结论

通过对 LaNi_{5-x}Al_x 系贮氢材料的吸、放氢行为研究, 揭示了合金的吸氢性能与 Al 含量之间的关系, 随着 x (x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) 的增大, 氢化物的饱和吸附容量从 137.2 mL/g 降低至 97.8 mL/g, 室温吸附平衡压从 8.0×10^4 Pa 减至 9.0×10^2 Pa, 等温线平台斜率增大,

吸附速率相应降低, 标准焓值 ΔH^\ominus 由 -16.7 kJ/mol 减少到 -28.7 kJ/mol, 标准熵值 ΔS^\ominus 由 -68.5 J/mol·K 减少到 -78.3 J/mol·K。这些变化规律基本反映了 La-Ni-Al 系贮氢材料与氢相互作用的热力学和动力学, 为该材料的应用研究提供了理论依据。

参 考 文 献

- 1 Lynch FE. Metal Hydride Practical Applications J Less-Common Met, 1991, 172—174: 943
- 2 Heung LK, Tran RS, Stoner KJ. Metal Hydride Compacts for Hydrogen Isotope Separation J Less-Common Met, 1991, 172—174: 1313.
- 3 Nobile A. Effects of Radiolytic Tritium Decay on Thermodynamic Behaviour of LaNi_{4.25}Al_{0.75} J Less-Common Met, 1991, 172—174: 1352
- 4 Nobile A. In-Bed Measurement of Tritium Loading in Process Metal Hydride Beds: DPST-88-498

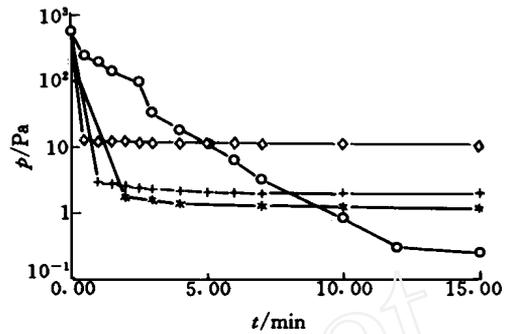


图 3 La-Ni-Al 系合金的室温吸附速率曲线

Fig. 3 Absorption rate of La-Ni-Al alloys at room temperature

— LaNi_{4.75}Al_{0.25}; + — LaNi_{4.5}Al_{0.5};
* — LaNi_{4.25}Al_{0.75}; — LaNi₄Al

STUDIES ON BEHAVIORS OF HYDROGEN ABSORPTION AND DESORPTION OF La-Ni-Al

Peng Shuming Zhao Pengji Yao Shujiu Zhang Xiaoran Zai Guoliang Luo Shunzhong

(Institute of Nuclear Physics Chemistry, China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 525, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

The behaviors of hydrogen absorption and desorption of La-Ni-Al alloys are investigated in the paper. The plots of absorption isotherms, absorption rates, relationships between desorption equilibrium pressure and temperature are given. The absorption equilibrium pressure, saturated absorption capacity, basic thermodynamical parameters, ΔH^\ominus and ΔS^\ominus , of La-Ni-Al hydrides are defined, and qualitative relationships between these parameters and contents of Al in alloys are discussed. It supports fundamentals for applications of La-Ni-Al hydrides.

Key words La-Ni-Al alloy Absorption rate Desorption equilibrium pressure