

[通 讯]

LaNi₅ 基贮氢合金的还原性*

宏存茂 杨勇

(北京大学化学学院, 北京 100871; 国家高技术新型储能材料工程开发中心, 广东省中山港 528437)

关键词: LaNi₅-基合金, 氧化还原反应

1 引言

镍氢二次电池所用的 AB₅ 型贮氢合金是具有六方结构的 CaCu₅ 型金属间隙化合物, 其中 A 为金属镧或混合稀土, B 为镍、钴或多种金属元素的取代物. 为了改善合金粉的导电性和抗碱蚀能力, 常采用化学镀铜或镍^[1,2], 工艺较繁且要用大量的化学试剂, 如酸、碱、还原剂等. 本工作的目的在于, 考查 LaNi₅ 基合金间隙化合物的还原性, 以寻求合金粉表面处理的简便方法.

2 实验

纯金属镧、镍、钴、锰和铝经碱洗、酸洗和去离子水漂洗后, 与 CuSO₄ 溶液的反应进行了观测. 镧、锰和钴与 CuSO₄ 溶液的反应很快, 其中镧和锰与 CuSO₄ 溶液的反应除沉积出金属铜外, 尚有气泡逸出, 经色谱分析为氢. 铝与 CuSO₄ 溶液反应较慢; 镍不与 CuSO₄ 溶液反应.

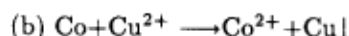
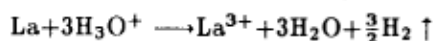
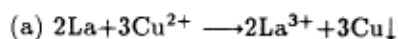
所研究的合金包括 LaNi₅、LaNi_{4.7}Al_{0.3}、LaNi_{2.5}Co_{2.5} 和 LaNi_{2.5}Mn_{2.5}. 氧化剂为 CuSO₄ 水溶液.

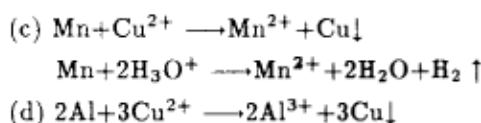
各合金由其组成的金属元素按计量配料, 用电弧炉炼制, 每块 10g. 所用金属的纯度: 镧 98% (质量分数, 下同); 镍、钴、锰和铝均高于 99%. 所制合金机械粉碎至 200 目 (76 μm) 以下.

在室温于 20mL 的 0.8 mol·L⁻¹ CuSO₄ 溶液中加入 1.000g 合金粉, 反应立即进行. 可以观察到合金粉表面上沉积出紫铜色或褐色沉积物. 一般来说, 4h 后合金可完全反应. 用等离子光谱仪 (Leeman Labs ICP/Echelle) 分析溶液中的金属离子组成; 反应生成的沉积物由 D/Max 2200 X-射线衍射仪鉴定.

3 实验结果与讨论

依据纯金属的实验现象, 可以推论单一的纯金属与 Cu²⁺ 的反应如下:





尽管镍的还原电势 ($E_0 = -0.259\text{V}$) 与钴 ($E_0 = -0.277\text{V}$) 相近, 钴可快速与 CuSO_4 溶液反应, 而镍则观测不到任何反应. X 射线衍射指出, 各种金属与 Cu^{2+} 水溶液反应后的沉积物均为铜 (紫铜色或褐色).

由镧、镍、钴、锰和铝组成的 AB_5 型金属间隙化合物 (合金) 均能快速地与 CuSO_4 溶液反应. 反应前溶液呈浅蓝色, 仅含金属离子 Cu^{2+} ; 反应后除沉积出金属铜外, 溶液的颜色发生明显改变. 不同的合金反应后呈现出不同的溶液颜色: LaNi_5 和 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 反应后溶液变浅绿色; $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ 反应后溶液变浅红色; $\text{LaNi}_{2.5}\text{Mn}_{2.5}$ 反应后溶液近于无色 (微绿). 由 ICP 分析得出溶液中金属离子的组成见表 1.

表 1 反应后溶液中的金属离子 (折合金属重量, 克)

Table 1 Metal ions in the solution after reacton (reduced to their corresponding metals, g)

Alloys	La^{3+}	Ni^{2+}	Co^{3+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}
LaNi_5	0.301	0.627				0.085
$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$	0.280	0.559			0.0055	0.100
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$	0.324	0.341	0.346			0.009
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Mn}_{2.5}$	0.344	0.340		0.301		0.005

反应之前, 溶液中的金属离子只有 Cu^{2+} 一种, 其总量为 1.024g. 上述 ICP 分析结果表明, 反应后合金中的 La、Ni、Co、Mn 和 Al 均被 Cu^{2+} 氧化为相应的离子 La^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+} . 与纯金属镍不同, AB_5 合金中的镍可被 Cu^{2+} 氧化为镍离子 Ni^{2+} .

由表 1 的实验结果可以得出溶液中生成的各金属离子比值:

$$\text{LaNi}_5 \text{ 反应后 } \text{La}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=1:4.9$$

$$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} \text{ 反应后 } \text{La}^{3+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:4.7:0.1$$

$$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5} \text{ 反应后 } \text{La}^{3+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}=1:2.5:2.5$$

$$\text{LaNi}_{2.5}\text{Mn}_{2.5} \text{ 反应后 } \text{La}^{3+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Mn}^{2+}=1:2.3:2.2$$

尽管 Al^{3+} 的分析结果偏差较大, 其原因尚未弄清, 综合各种元素的分析结果, 考虑到 ICP 微量分析的误差, 可以认为组成合金的各金属元素均按其化学计量被 Cu^{2+} 氧化为相应的离子.

另一方面, 依据溶液中 Cu^{2+} 的消耗量可以推出, 每 mol 的合金被氧化所需的 Cu^{2+} mol 数:

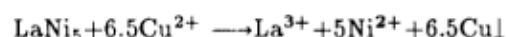
$$1 \text{ mol } \text{LaNi}_5 \quad 6.6 \text{ mol } \text{Cu}^{2+}$$

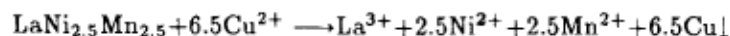
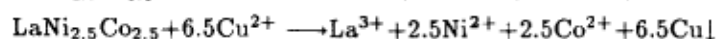
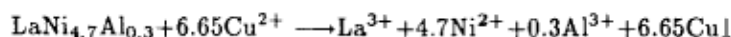
$$1 \text{ mol } \text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} \quad 7.0 \text{ mol } \text{Cu}^{2+}$$

$$1 \text{ mol } \text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5} \quad 6.7 \text{ mol } \text{Cu}^{2+}$$

$$1 \text{ mol } \text{LaNi}_{2.5}\text{Mn}_{2.5} \quad 6.3 \text{ mol } \text{Cu}^{2+}$$

综合上述分析, 各合金与 Cu^{2+} 的反应可表示如下:





此外, 以 AgNO_3 水溶液与上述合金反应, Ag^+ 为氧化剂也得到类似的结果.

4 结论

LaNi_5 基合金可与 CuSO_4 溶液直接反应, 合金中的 La、Ni、Co、Mn 和 Al 被 Cu^{2+} 氧化为相应的离子, 可以认为反应是按化学计量进行的.

基于该反应, 控制 Cu^{2+} 的用量, 可以在合金粉表面形成一个覆盖铜层.

参 考 文 献

- 1 Ishikawa H, Ogura K, Kato A, et al. *J. Less-Common Met.*, 1985, 101:107; 1986, 120:123
- 2 Sakai T, Yuasa A, Miyamura H, et al. *Rare Earth*, 1990, 16:94

Reductive Property of LaNi_5 -based Alloys

Hong Cunmao Yang Yong

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871;

National Engineering Development Center of High Technology Energy-Storage Materials, Guangdong Province, Zhongshan Port 528437)

Abstract At room temperature, LaNi_5 -based multicomponent alloys can easily react with Cu^{2+} aqueous solution (such as the CuSO_4 solution). The elements La, Ni, Co, Mn and Al in the alloys were oxidized to form their ions correspondingly, and the Cu^{2+} ion was reduced to precipitate as metal copper.

Keywords: LaNi_5 -based alloy, Redox reaction