

⑦ 251-253

# CO 毒化 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 贮氢合金的 SIMS 分析\*

桑 革 涂铭旌 李全安 闫康平 宁永功 陈云贵 唐定骧

(四川大学金属材料系, 成都 610065)

**摘 要** 应用 SIMS 方法对 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 贮氢合金被 CO 毒化前后的表面进行了分析, 结果表明: LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 贮氢合金毒化前 C、O 峰不明显, 毒化后 O 峰明显增高, C 峰明显出现. 毒化后生成了 La-C、La-C<sub>2</sub> 和 La-O 的强键, 并在合金表面形成了一层化合物薄膜, 阻止贮氢合金进一步吸氢, 导致 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 贮氢合金吸氢量下降, 吸氢速度降低

**关键词** CO, LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>, 贮氢合金, 表面分析

**中图分类号** TM912.2, TM201.4

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2000)03-0251-03

毒化 氧化层

## SIMS ANALYSIS OF CO STABILIZATION OF LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> ALLOY

TG139.7

SANG Ge, TU Mingjing, LI Quan'an, YAN Kangping, NING Yonggong, CHEN Yungui, TANG Dingxiang  
Department of Metallic Materials and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065

Correspondent: SANG Ge, Tel: (028)96166-9110593, E-mail:angela\_sg@cmmail.com

Manuscript received 1999-08-09, in revised form 1999-11-11

**ABSTRACT** The surface properties of the CO-treated LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy were studied by secondary ion mass spectroscopy. Surface compositions were analyzed and compared with that of the untreated sample. After CO treatment, the strong bonds of La-C, La-C<sub>2</sub> and La-O formed and the hydrogen storage capacity of LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> declined during repeated hydrogen/dehydrogen cycling. The degradation behavior of hydrogen absorption kinetics took place.

**KEY WORDS** CO, LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>; hydrogen storage alloy, surface analysis

Sandrock 等<sup>[1]</sup>在 1980 年注意到 CO 毒化贮氢合金导致吸氢量减小及吸氢速度减慢. Eisenberg 等<sup>[2]</sup>用 CO 作为毒化气体对 LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>, Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ti 进行了循环性能研究. Hiroki 等<sup>[3]</sup>用 Fourier 转换 IR 谱研究了 CO 对 LaNi<sub>5</sub> 吸氢的封闭作用, 认为 CO 与析出的 Ni 发生了化学作用, 而 Ni 则是吸附 H 原子的活性中心, 由于放氢的途经被封闭, 因而 LaNi<sub>5</sub> 中的氢被封存在里面. Han<sup>[4]</sup>对 CO 和 O<sub>2</sub> 毒化 LaNi<sub>5</sub> 进行了分类, 建立了非均匀毒化及均匀毒化模型. Schweppe 等<sup>[5]</sup>对 CO 毒化 LaNi<sub>5</sub> 的覆盖层厚度以及吸氢动力学进行了测量. Wang 等<sup>[6]</sup>对应用氟化方法处理的 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金进行了表面分析, 发现合金经处理后, 形成了小于 1 μm 的细晶粒, 合金元素在表面发生了分凝.

但是 CO 毒化 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金的 SIMS 分析(二次

离子质谱, secondary ion mass spectra)及毒化机理尚未见报道. SIMS 是用能量为几千电子伏至 20 keV 的离子束与表面作用, 溅射出二次离子, 通过四级质谱仪对发射出来的二次离子进行质量分析来鉴别表面元素. 由于发射出来的离子是来自表面的几层原子, 它能检测包括氢在内的所有元素, 本文采用 SIMS 对 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金毒化前后的样品进行分析, 并研究 CO 毒化 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金的机理.

### 1 实验方法

合金采用纯 La(纯度高于 99.5%)和金属 Ni(纯度高于 99.96%), Al(纯度高于 99.5%)按化学计量配比, 抽真空至 -9.57×10<sup>4</sup> Pa, 充氩气至 (-399—-5.32)×10<sup>4</sup> Pa, 在中频感应炉中熔炼, 紫铜锭模浇注. 熔炼后的合金锭在真空球磨机中粉碎 1 h, 通氩保护, 过筛 200 目, 用于吸放氢性能测试. 循环后的试样压制成直径 10 mm 的圆片用于分析测试.

实验用 SIMS 分析仪型号是 VG MICROLAB MKII, 用 Ga<sup>+</sup> 作校正, 加速电压为 8 kV, 束流为 50 μA.

\* 四川省计委重点攻关项目和中国工程物理研究院院外基金项目

收到初稿日期: 1999-08-14, 收到修改稿日期: 1999-11-11

作者简介: 桑 革, 女, 1970 年生, 博士生

2 实验结果及分析

图 1 为  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金被氢气中不同浓度 CO 毒化后, 循环次数与吸氢量的关系曲线。

由图 1 可见,  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金在纯氢中循环 30 次,

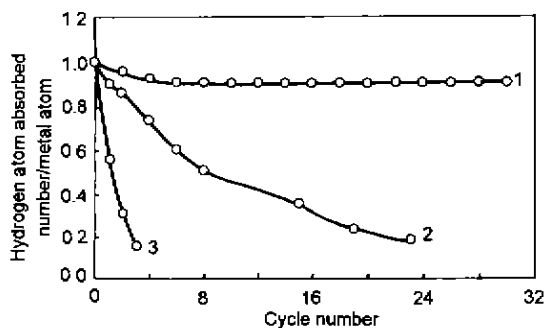


图 1  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金循环次数与吸氢量间的关系

Fig.1 Cycling response of  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  alloy in pure hydrogen (curve 1), hydrogen containing 0.01% CO (curve 2) and hydrogen containing 0.1% CO (curve 3)

吸氢量基本上未衰退, 在氢中含 0.01%CO 中循环 24 次, 吸氢量仅为初值的 20%; 含 0.1%CO 中循环 3, 4 次, 吸氢量几乎丧失。随着 CO 浓度的增加, 合金的循环次数减少。

为了研究  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金在含 CO 的氢气中循环后吸氢量降低的原因, 本文对毒化前后的样品作了 SIMS 分析, 结果如图 2 所示。

从图 2a, b 可以看出  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金毒化前的正离子谱中有  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ , 分析可知存在  $\text{LaH}$ ,  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{LaO}$ ,  $\text{La(OH)}$  化合物。  $\text{LaO}$ ,  $\text{La(OH)}$  的出现是因为合金与空气接触过程中不可避免地吸附  $\text{O}_2$ 。图 2c, d 与图 2a, b 比较, 可以看出  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金毒化后除了出现与毒化前相同的  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{LaH}$ ,  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{LaO}$ ,  $\text{La(OH)}$  外, 还出现了  $\text{LaC}$ ,  $\text{LaC}_2$  化合物。

为了进一步证实 C 的存在, 还进行了合金毒化前后的负离子谱分析, 如图 3 所示。由图 3a 所示的  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金毒化前的负离子谱, 可以观察到  $\text{H}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}^-$ ,  $\text{AlO}^-$ 。图 3b 为  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金毒化后的负离子谱, 与毒化前的图 3a 相比, 有三个明显的特征: (1)  $\text{C}^-$  峰明显增高; (2) 新峰  $\text{C}_2^-$  出现; (3)  $\text{O}_2^-$  峰明显增高。

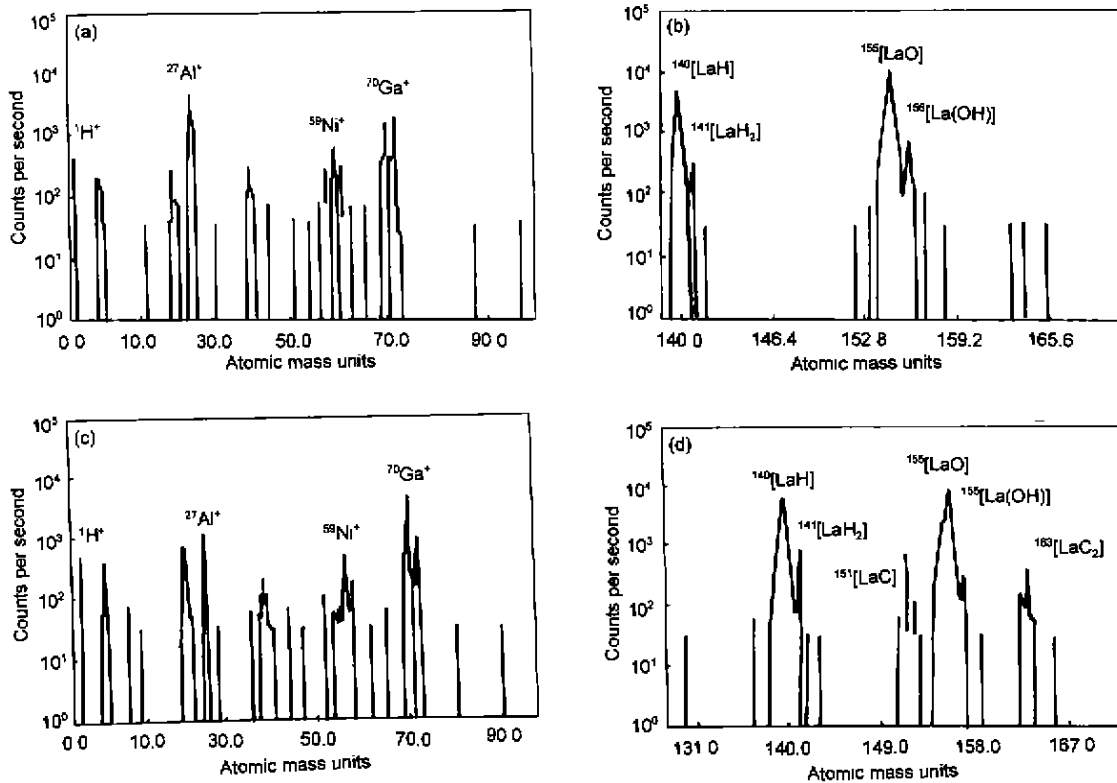


图 2  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金毒化前后正离子谱

Fig.2 Secondary positive ion mass spectra for unpoisoned (a, b) and poisoned (c, d)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  alloys

(a) atomic mass unit=1—100 (b) atomic mass unit=140—172 (c) atomic mass unit=1—100 (d) atomic mass unit=140—172

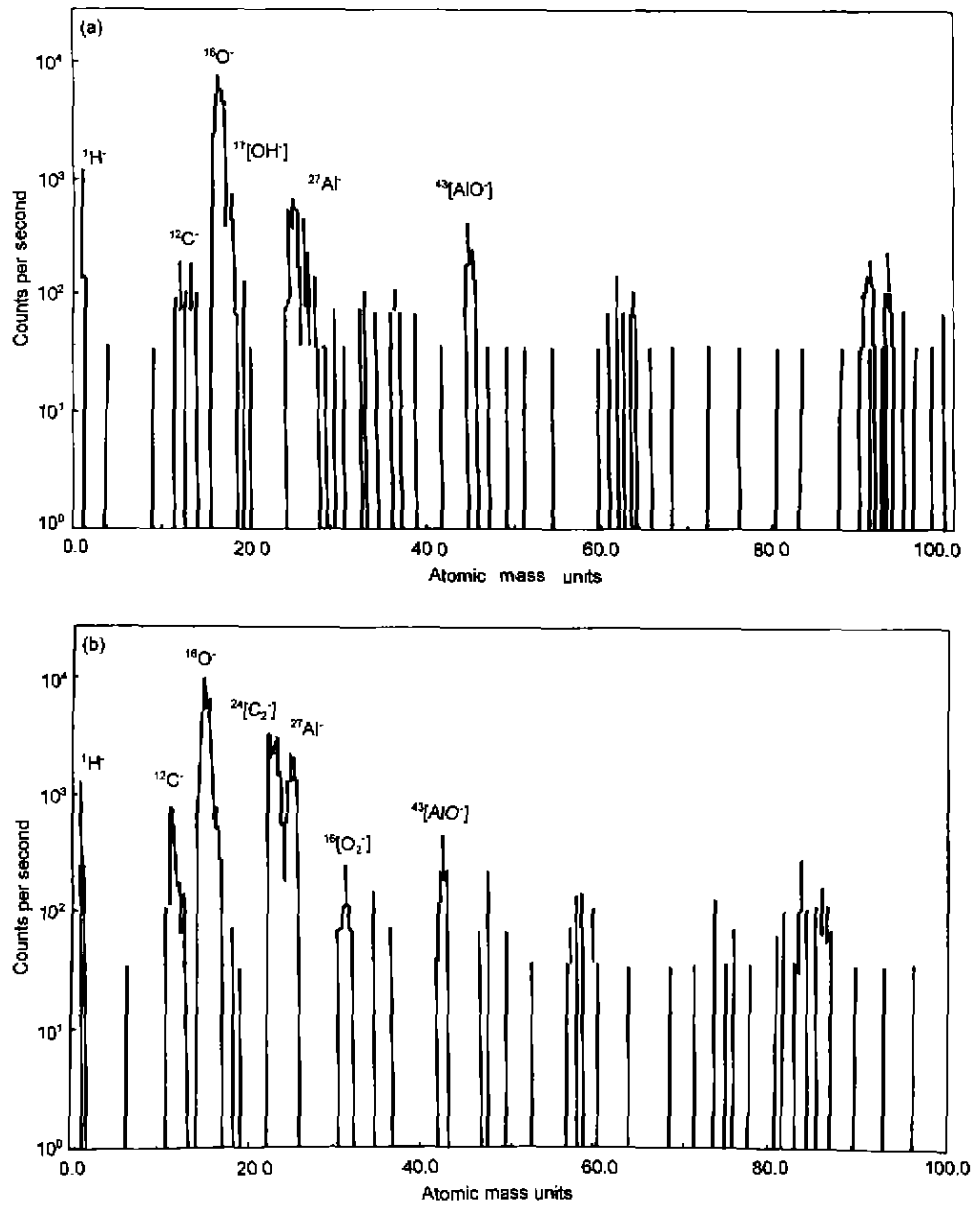


图 3  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金毒化前后负离子谱

Fig.3 Secondary negative ion mass spectra for unpoisoned (a) and poisoned (b)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  alloy

本实验经多次重复,均得到相同的结果,即:未经毒化的样品中 C、O 峰不明显,而毒化后的样品 O 峰明显增高,并出现了 C 峰。C 的键合作用很强,将最活泼的 La 原子束缚起来,La 与 C 的单原子、双原子以及 O 原子反应,合金表面层形成强结合力的 La-C 键、La-C<sub>2</sub> 键、La-O 键,这些键在 SIMS 的离子束轰击下也难以断裂。这些强键形成的表面层阻止了 H<sub>2</sub> 的吸附,导致了  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金吸氢量减少,吸氢速度下降。

### 3 结论

$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  贮氢合金被 CO 毒化前 C、O 峰不明

显。毒化后生成 La-C、La-C<sub>2</sub>、La-O 强键,在合金表面形成了一层化合物薄膜,阻止贮氢合金进一步吸氢,导致了  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  贮氢合金吸氢量下降,吸氢速度降低。

### 参考文献

- [1] Sandrock G D, Goodell P D. *J Less-Com Met*, 1980; 73: 161
- [2] Eisenberg F G, Goodell P D. *J Less-Com Met*, 1983; 55: 62
- [3] Hiroki S, Tetsuji T. *J Alloys Comp*, 1995; 223: 122
- [4] Han J I, Lee J Y. *J Less-Com Met*, 1990; 157: 187
- [5] Schweppe F, Martin M. *J Alloys Comp*, 1997; 253-254: 511
- [6] Wang X L, Suda S. *J Alloys Comp*, 1993; 194: 73