

富镧混合稀土-镍贮氢材料 CO, O₂ 和 H₂O 中毒的表面特征

虞心南 张青哲 谢 侃
齐上雪 康 瑾 林彰达

(中国科学院物理研究所)

1982年12月6日收到

提 要

本文用 UPS, XPS 研究了贮氢材料 MNi_5 ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd}$) 的 CO , O_2 和 H_2O 的中毒. 在 UPS 谱中, 我们观察到在 E_F 以下峰 a (0.3eV) 和峰 b (1.2eV) 强度随中毒气体暴露量增加有显著变化, 并向低动能端位移, 逐渐形成肩峰. 与此同时, 峰 c (6eV) 和峰 d (9.5eV) 的强度随暴露量增加而增加, 并有能量位移. 配合 XPS 分析, 分别确定相应的化学态. 氧中毒后的 MNi_5 , 经 300°C 加氢还原, 从 UPS 谱可以看到峰 a, b 强度增加; H_2O 和 CO 中毒后, 在超高真空条件下, 分别经 300°C 加热处理, 和 Ar^+ 剥离方法, 均获得类似的效果, XPS 分析进一步证实了这些结果.

实验给出了贮氢材料 MNi_5 中过渡金属镍的 d 电子与气体自由分子轨道间电荷转移的信息, 为在实际应用中认识此类贮氢合金的表面催化中毒和再生提供了依据.

近年来, 由于能源和环境污染问题日趋严重, 迫使人们探索和开发新能源. 氢能作为未来最清洁和可以普遍使用的人工燃料, 越来越受到广泛的重视. 可是, 氢能的利用受到贮存、运输等问题的限制. 目前认为最有效的方法是用贮氢合金, 以氢化物形式贮运氢. 稀土金属间化合物贮氢材料如 LaNi_5 具有吸氢量大, 吸放氢动力学性能好, 平衡压力低, 活化容易以及抗毒性强等优点, 已为人们所公认^[1]. 但是, 纯稀土金属价格昂贵, 实际应用受到限制. 以富镧混合稀土 ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd}$) 为基的富镧混合稀土-镍贮氢合金, 不但具备 LaNi_5 的优点, 而且价格便宜, 适于大规模工业应用, 为开辟结合我国稀土资源特点的贮氢材料提供了可喜的前景.

本工作介绍用 UPS 和 XPS 研究氢气源中常见的 CO , O_2 和 H_2O 对贮氢材料 MNi_5 中毒后的表面性质.

一、CO, O₂ 和 H₂O 对 MNi_5 吸氢量的影响

CO , O_2 和 H_2O 对 MNi_5 产生中毒. 从图 1 得知, 约 500ppm 的 CO , O_2 和 H_2O 能使 MNi_5 贮氢量下降 15—30%, 三种杂质气的危害程度按 $\text{CO} > \text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}$ 的次序排列.

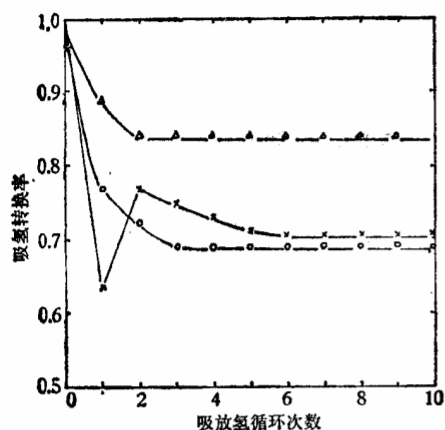
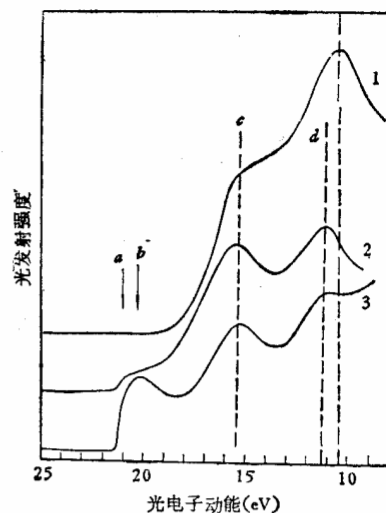
图1 含约500ppm的CO, O₂和H₂O的氢气对MINi₅吸氢量的影响○为CO中毒; ×为O₂中毒; △为H₂O中毒

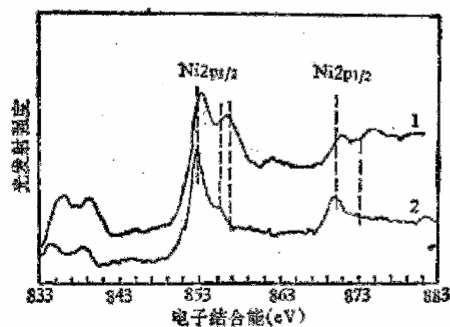
图 2

1为CO中毒; 2为CO中毒后用1kVAr+剥离5min; 3为0LCO

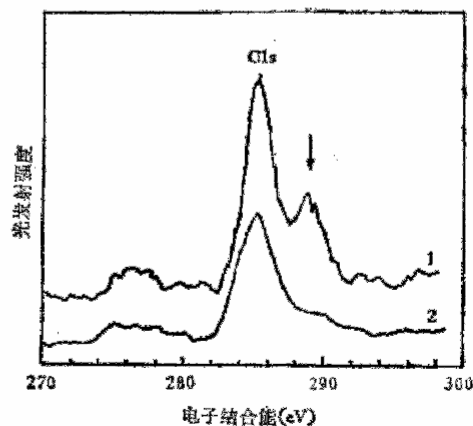
二、MINi₅ CO, O₂ 和 H₂O 中毒后的表面分析

1. CO 中毒 MINi₅经CO中毒后测得的UPS谱,见图2,测量以HeI辐射作光源;电压0.68kV,电流40mA,通能2.0eV,倍增器电压2.1kV,时间常数为0.33s.

图中0LCO的UPS谱,在E_F以下峰a(0.3eV)和峰b(1.2eV)为镍的d带表面结构,峰c, d是由于制备合金时,从原料中带入的溶解氧和氧化物给出的O2p峰.因此要获得无氧的MINi₅清洁表面十分困难. MINi₅经CO中毒后,峰a、b几乎完全消失,峰c向低动

图3 CO/MINi₅ 镍的XPS谱

1为CO中毒; 2为中毒后用1kVAr+剥离5min

图4 CO/MINi₅ 碳的XPS谱

1为CO中毒; 2为CO中毒后用1kVAr+剥离5min

1) 1L = 1Langmuir = 10⁻⁶ Torr·s.

能端位移,并形成肩峰;峰 d 向低动能端位移 0.8eV 。

用 1kV 的 Ar^+ 剥离 5min 后,峰 a, b 的强度有所增加;峰 c, d 的形状和能量位置恢复到 CO 中毒前的状况。

从 Ni 和 C 的 XPS 分析,我们观察到在 CO 中毒后,除 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 的特征峰外,在结合能为 856.9eV 和 875eV 处增加了两个新的结构;C1s 谱中,除了 285.2eV 处的峰外,在 289eV 处也有一个新峰,经 Ar^+ 剥离后,上述结构全部消失,见图 3 和图 4。其 XPS 的测量条件是:以 $\text{MgK}\alpha$ 辐射作光源;电压 15kV ,电流 10mA ,通能 50eV ;时间常数为 1s 。

由此可以认为, CO 对 MnNi_5 的中毒,主要是与 MnNi_5 表面上的 Ni 原子相互作用,可能与 LaNi_5 相类似,形成相应的羰基镍,致使贮氢量降低^[2]。中毒层厚度约在 $100\text{\AA}$ 上下。

2. O_2 中毒 图 5(a) 是不同氧暴露量下测得的 MnNi_5 的 UPS 谱。由图可见,峰 a, b 的强度随 O_2 暴露量增加而逐渐减弱;峰 c, d 的强度随 O_2 暴露量增加而增加。当暴露量在 $10\text{--}2000\text{L}$ 之间,峰 c 稍向低动能端位移;峰 d 稍向高动能端位移;再增加暴露量,峰 a, b 变成肩峰,峰 c, d 的能量位移方向恰与上述相反。比较 Ni, O 的 XPS 谱得知,随着 O_2 暴露量的增加, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 在 855.5eV 处和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 在 873eV 处分别出现谱峰,与金属镍的特征峰 ($\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 为 853eV 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 为 870eV) 强度相比,其比值相对增大,峰的能量位置与清洁处理前的氧化物峰一致,见图 6(a)。图 7 中 $\text{O}1\text{s}$ 表征氧化物的 529.5eV 处的峰强度,因暴露于氧而得到增强,充分说明,氢气源中的氧杂质使 MnNi_5 表面形成氧化物层。

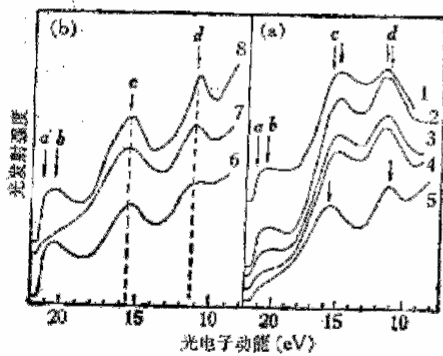


图 5

1 为 10L_{O_2} ; 2 为 100L_{O_2} ; 3 为 500L_{O_2} ;
4 为 $2000\text{L}_{\text{O}_2}$; 5 为 $3000\text{L}_{\text{O}_2}$; 6 为 0L_{O_2} ;
7 为 $3000\text{L}_{\text{O}_2}$; 8 为 $3000\text{L}_{\text{O}_2}$ 后, 300°C 通
 100L_{H_2} 还原

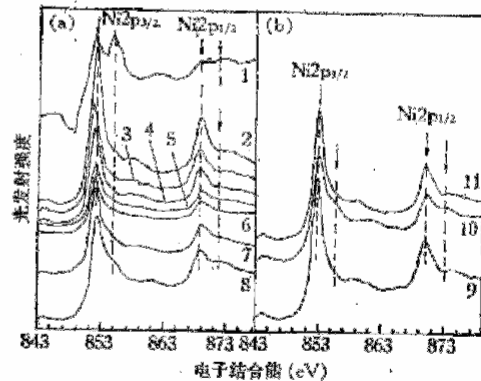


图 6 MnNi_5 的 XPS 谱 (a) O_2/MnNi_5 镍的 XPS 谱;

(b) O_2/MnNi_5 经还原处理后镍的 XPS 谱

1 为剥离前; 2 为 0L_{O_2} ; 3 为 10L_{O_2} ; 4 为 100L_{O_2} ;
5 为 500L_{O_2} ; 6 为 $1000\text{L}_{\text{O}_2}$; 7 为 $2000\text{L}_{\text{O}_2}$; 8 为 $3000\text{L}_{\text{O}_2}$;
9 为 0L_{O_2} ($4\text{kV}, 8\text{min}$); 10 为 $3000\text{L}_{\text{O}_2}$;
11 为 $3000\text{L}_{\text{O}_2}$ 后 300°C 通 100L_{H_2} 还原

O_2 中毒后的 MnNi_5 , 置于超高真空中 ($\sim 10^{-9}\text{Torr}$), 加热到 300°C , 并通入 100L 高纯氢气, 我们发现图 5(b) 中, 峰 a, b 强度明显增加, 峰 c, d 强度相对减弱。代表镍氧化物的 XPS 峰也随之消失。见图 6(b)。从而说明氧中毒后的 MnNi_5 , 失去或部分失去吸氢能力, 可

以通过真空加热通氢还原方法,将表面氧化物还原成金属态,使其催化活性得以恢复,重新具有吸氢能力。

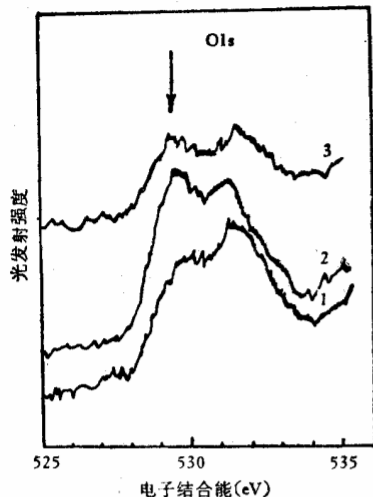


图7 $O_2/MINi_3$ 氧的 XPS 谱
1 为 $0L_{O_2}$; 2 为 $3000L_{O_2}$; 3 为 $3000L_{O_2}$ 后, 加热到 $300^\circ C$ 通 $100L_{H_2}$ 还原

3. H_2O 蒸汽 ($28^\circ C$ 饱和水蒸汽) 中毒 水蒸汽中毒后 $MiNi_3$ 的 UPS 谱与 O_2 中毒较为相似。由图 8(a) 可见, 其中峰 a, b 强度随水蒸汽暴露量增加逐渐降低, 峰 c, d 强度相对增强, 峰 c 向低动能端稍有位移, 峰 d 位置保持不变。

从图 9(a) 中镍的 XPS 分析得到, 结合能为 $855.5 eV$ 和 $873 eV$ 处的肩峰, 随着 H_2O 暴露量增加而增加。

H_2O 中毒后的 $MiNi_3$, 在 UHV 中 ($\sim 10^{-9} Torr$), 以 $300^\circ C$ 加热十分钟, 测得的 UPS 谱见图 8(b)。我们看到峰 a, b 强度又重新增加, 峰 c 向高动能端约有 $0.7 eV$ 的位移, 峰 d 向低动能端位移, 并变成肩峰。真空加热处理后镍的 XPS 谱, 出现在结合能 $855.5 eV$ 和 $873 eV$ 处的肩峰消失, 如图 9(b) 所示。可见, 在真空还原气氛下, 经加热处理, 能使 H_2O 中毒的 $MiNi_3$ 获得再生。

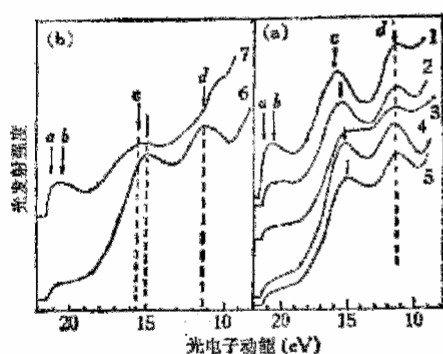


图8 $H_2O/MiNi_3$ 的 UPS 谱
1 为 $0L_{H_2O}$; 2 为 $100L_{H_2O}$; 3 为 $500L_{H_2O}$;
4 为 $1000L_{H_2O}$; 5 为 $2000L_{H_2O}$; 6 为 $2000L_{H_2O}$;
7 为 $2000L_{H_2O}$ 后, $300^\circ C$ 加热 10min

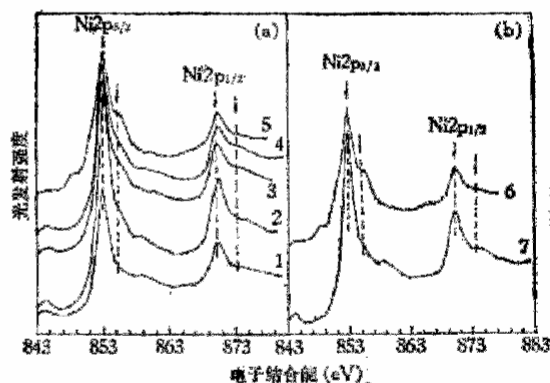


图9 (a) $H_2O/MiNi_3$ 镍的 XPS 谱; (b) $3000L_{H_2O}$ 经真空加热处理后镍的 XPS 谱
1 为 $0L_{H_2O}$; 2 为 $100L_{H_2O}$; 3 为 $1000L_{H_2O}$;
4 为 $2000L_{H_2O}$; 5 为 $3000L_{H_2O}$; 6 为 $3000L_{H_2O}$;
7 为 $3000L_{H_2O}$ 后, $300^\circ C$ 加热处理 10min

三、讨论与小结

1. 富镍混合稀土-镍贮氢材料, 适合我国资源特点, 价格低廉。它是性能良好的实用贮氢合金。它在贮氢过程中, CO , O_2 和 H_2O 对 $MiNi_3$ 产生中毒, 在表面均生成相应的表面结构, CO 中毒可能以形成羰基镍为主; 氧中毒后, 表面生成氧化物 (吸氢时亦可变成氢氧化物); 水蒸汽中毒与 O_2 中毒有类似的中毒机制。它们的毒化程度按 $CO > O_2 > H_2O$

的次序排列。

2. MnNi_5 在吸氢过程中, 促使氢分子催化分裂成氢原子的是表面的金属镍原子,^[3] 镍的催化性质是由 d 带电子来表征, 代表 d 带电子的峰 a 和峰 b 强度, 随毒物暴露量增加而减弱, 这是由于毒物在 MnNi_5 中毒过程中, 活性镍原子与毒物气体分子间的相互作用, 镍原子中 d 带电子转移的结果。因此, 用峰 a, b 来预测 MnNi_5 的催化活性和失活, 说明是可行的。

3. CO , O_2 和 H_2O 中毒后, 可以采取不同的再生措施, 使其激活, 以延长使用寿命。

O_2 与 H_2O 中毒, 通过真空加热处理 (或通氢加热处理) 可使表面中毒层还原, 将氧化态的镍还原呈金属态, 活性得到恢复。方法简便易行, 在实际应用中也是可取的。 CO 中毒, 即使是严重中毒, 其表面中毒层充其量只有几百埃数量级, 虽然用剥离方法在使用中较为困难, 采用重新活化或加温重新活化, 以增加新鲜的活性表面, 达到贮氢量的恢复。

参 考 文 献

- [1] F. A. Kuipers, *Philips Research Rep. Suppl.*, (2) (1973), 1; H. H. Van Mal, *Philips Research Rep. Suppl.*, (1) (1976), 18.
- [2] G. D. Sandroek and P. D. Goodell, *Journal of the Less-Commun Metals*, 73(1980), 161.
- [3] 虞心南、张青哲、谢侃、康瑾、林彰达, 物理学报, 待发表。

THE SURFACE FEATURES OF THE POISONING OF LATHANIUM RICH MIXED RARE EARTH-NICKEL HYDROGEN STORAGE MATERIAL BY CO, O₂ AND H₂O

YU XIN-NAN ZHANG QING-ZHE XIE KAN, QI SHANG-XUE KANG JIN LIN ZHANG-DA
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, we report the study on the poisoning of hydrogen storage material MNi_5 ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd}$) by CO , O_2 , H_2O using x-ray and ultra violet photoelectron Spectroscopy (XPS and UPS). With increasing of the poisoning gas exposure, peak a (0.3eV) and peak b (1.2 eV) below E_F in UPS show evident change, they decayed shift toward the higher BE side and form a shoulder gradually: While the peak c (6eV) and peak d (9.5 eV) shifted increase with gas exposure. The chemical states of poisoned material were identified by XPS technique.

The MNi_5 poisoned by oxygen was restored by hydrogen at 300° C and after regenerating we observed from UPS the increasing of a , b intensities.

Similar results were obtained in MNi_5 material poisoned by carbon monoxide and water vapor and then heated in UHV and etched by Ar^+ .

These results were further demonstrated by XPS. The experiment results provide information on the Charge-transfer between d-electron of transition metal nickel in MNi_5 and free molecular orbital of poisoning gases. It is a base for understanding of poisoning and regenerating of surface catalysis in practical use.