

LaNi₅ 的硫化物中毒及其再生的表面研究

虞心南 张青哲 谢侃 康瑾 林彰达

(中国科学院物理研究所)

1982 年 3 月 11 日收到

提 要

本文概括了氢气中的硫化物(如 H₂S, SO₂ 和 CS₂)对 LaNi₅ 的表面中毒和再生。

AES, XPS 的分析表明,三种硫化物的中毒性质不同: H₂S 中毒产生 La₂S₃ 和 NiS 这样的表面化合物; SO₂ 和 CS₂ 中毒分别发生化学吸附和物理吸附。此外,从 Ni(2P_{3/2}) 谱峰强度变化,表明了 LaNi₅ 表面上活性镍的表面催化性质。纯氢循环法再生 CS₂ 和 SO₂ 中毒是有效的,但对 H₂S 中毒无效。试验结果对解释稀土金属间氢化物的表面中毒机理和再生机理非常有用。

研究稀土金属间化合物贮氢材料,在从不纯气源(例如煤气、工业排放空气等)提取氢气过程中,微量杂质气体对它的中毒现象,是当前实际应用中必须解决的重要研究课题,可是,有关这方面的研究工作报道甚少^[1]。

本工作从表面分析着手,研究了 LaNi₅ 在贮氢过程中,一些杂质气体对贮氢量的影响,特别分析了硫化物对材料的表面催化中毒和纯氢循环再生后的表面状态。由实验结果,初步探讨了 LaNi₅ 硫化物中毒机理和循环再生机理。

一、材料准备和试验方法

材料准备 用纯度 99.9% 的金属镧和纯度 99.99% 的金属镍,分别用有机溶剂超声清洗,用稀盐酸除去镍的氧化物,再以去离子水超声清洗、吹干,按化学计量比称重,在真空电弧炉中熔炼,炉内真空佳于 2×10^{-5} Torr,充氩,起弧点火,反复熔炼 2 至 3 次,使熔融均匀,熔冷后,即得质脆、易氧化、呈银白色的多晶块状样品。

活化处理 在室温下以几十公斤压力的氢气活化数小时(活化时间随氢压大小,样品块度、温度高低等条件而异),得灰褐色粉末状活性 LaNi₅ 样品,其粒径一般以 20 μ m 为最多,随氢化周期增加,材料进而粉碎至更小粒度。

中毒试验操作 1) 抽空盛有作过吸氢特性试验的样品室,直接通入高浓度毒物(气体或饱和蒸汽); 2) 将毒物与高纯氢气配置成不同浓度,作中毒试验。

二、试验结果及结果分析

1. 一些气体对 LaNi₅ 贮氢量的影响

氢能源调查表明,氢气源中往往伴随各种不同浓度的微量气体,例如 O₂, N₂, CO,

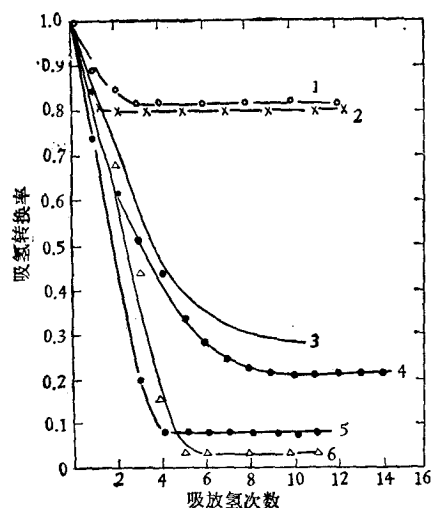
CO₂, NH₃, CH₄, C₂H₄, H₂S, SO₂ 和 CS₂ 等, 有些气体在贮氢材料表面发生吸附(物理吸附或化学吸附)、分解、沉积和表面反应等现象, 从而影响吸氢动力学和贮氢量。

由表 1 可见, CO, O₂ 以及硫化物对 LaNi₅ 贮氢产生明显中毒。

表 1

编 号	杂质气体	中毒前 H/LaNi ₅	中毒后 H/LaNi ₅	中毒后衰减百分率 (%)	备 注
1	H ₂ S	6.8	0.55	92%	CS ₂ 饱和蒸汽
2	SO ₂	6.5	0.32	95	
3	CS ₂	6.8	2.4	65	
4	CO	6.4	0.74	88	
5	O ₂	6.9	2.4	65	
6	CO ₂	6.4	6.46	0	NH ₃ 饱和蒸汽
7	N ₂	6.7	6.82	0	
8	NH ₃	6.8	6.8	0	
9	C ₂ H ₄	6.3	6.3	0	

众所周知, 硫化物是过渡金属催化剂最危险的毒物, 表面催化中毒形成了新的表面状态(表面结构、表面化学态的改变等), 从而抑制了 H₂ → 2H 的催化分裂和氢的扩散, 致使暂时或永久地丧失吸氢能力。

图 1 不同浓度硫化物对 LaNi₅ 吸氢转换率的关系

- 1 为 ~200ppm 的 H₂S;
- 2 为 ~250ppm 的 CS₂;
- 3 为 ~500ppm 的 SO₂;
- 4 为 ~1500ppm 的 CS₂;
- 5 为 >2000ppm 的 H₂S;
- 6 为 ~2000ppm 的 SO₂;

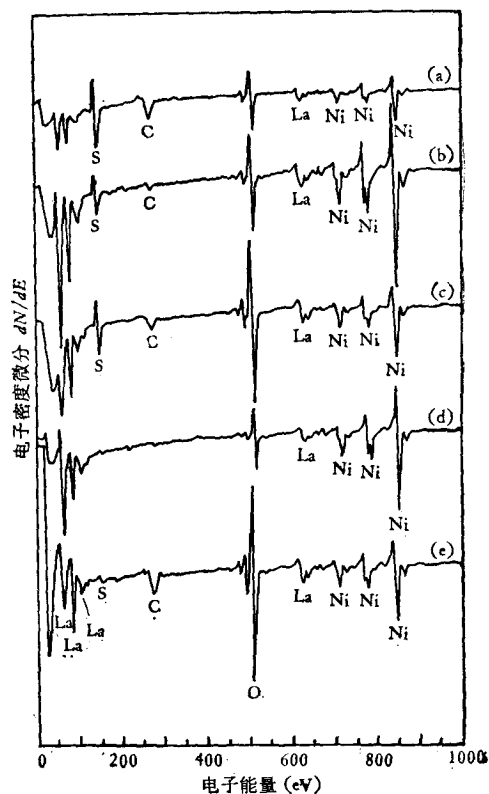


图 2

- (a) 为 H₂S 中毒;
- (b) 为 H₂S 中毒后剥离 20min;
- (c) 为 SO₂ 中毒;
- (d) 为 SO₂ 中毒后剥离 16min;
- (e) 为 CS₂ 中毒

由图 1 可知, 不纯气源中硫化物气体的含量高低, 性质不同, 其中毒程度也不相同. 当浓度达 200ppm 左右, 发生明显中毒, 贮氢量减少 $\sim 20\%$ 左右; 如果浓度增大到约 2000ppm, 即发生严重中毒, 其贮氢量可减少 90% 以上. 此外, 我们发现, 以不同浓度作中毒试验, 起初贮氢量随循环次数急剧减小, 然后逐渐缓慢, 直到不再下降, 中毒趋于停止. 此刻, 中毒反应与解毒作用两者建立可逆的动态平衡, 中毒相对停止, 贮氢量不再变化.

2. LaNi_5 硫化物中毒的表面分析

图 2 是 LaNi_5 硫化物中毒的 AES 谱. 测量条件为: 入射电子束能量为 3keV, 束流为 $20\mu\text{A}$, 调制电压为 6eV, 时间常数为 0.01sec, 真空度为 $\sim 10^{-9}\text{Torr}$.

图 2 中, 在 152eV 电子能量处均出现硫的谱峰, 证实硫的存在. 由图 2 中 (a), (b) 可见, H_2S 中毒的样品, 经 20min Ar^+ 剥离后, 硫峰强度变化不大; 而 SO_2 中毒的样品,

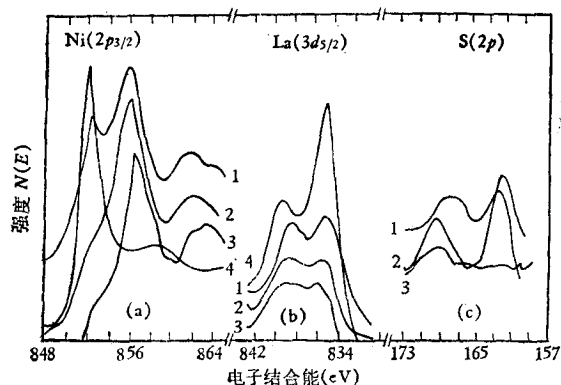


图 3 LaNi_5 H_2S 中毒的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$, $\text{La}(3d_{5/2})$ 和 $\text{S}(2p)$ 的 XPS 谱

- (a) 中为 1——中毒前, 2——中毒后, 3——再生后, 4——金属镍;
 (b) 中为 1——中毒前, 2——中毒后, 3——再生后, 4——金属镧;
 (c) 中为 1—— NiS , 2——中毒后, 3—— La_2S_3

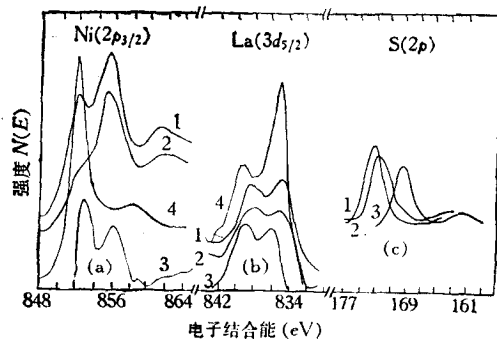


图 4 LaNi_5SO_4 中毒的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$, $\text{La}(3d_{5/2})$ 和 $\text{S}(2p)$ 的 XPS 谱

- (a) 中为 1——中毒前, 2——中毒后, 3——再生后, 4——金属镍;
 (b) 中为 1——中毒前, 2——中毒后, 3——再生后, 4——金属镧;
 (c) 中为 1—— $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, 2—— NiSO_4 , 3——中毒后

经 16min Ar^+ 剥离后,硫峰基本消失,见图 2 中 (c), (d). 由此可见, SO_2 中毒留于表面,而 H_2S 中毒渗入到“内层”.

图 3 是一组 LaNi_5 H_2S 中毒的 XPS 谱. 其测量条件是: 辐射光源为 $\text{MgK}\alpha$, 电压为 8kV, 电流为 30mA, 通过能量为 50eV, 倍增器电压为 2345eV, 时间常数为 1sec.

图 3 中测得高纯镍的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 峰的电子结合能为 852.2eV, 与美国 ϕ 公司的 XPS 标准谱相一致. 比较表明, LaNi_5 对应于金属镍 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 处出现峰, 中毒后该峰强度大大减弱, 镍处于中毒状态. 中毒后的 $\text{La}(3d_{5/2})$ 峰向高结合能端位移 1eV. $\text{S}(2p)$ 谱在 161.9eV 和 169.1eV 结合能处分别出现峰, 正对应于 NiS 和 La_2S_3 的 $\text{S}(2p)$ 峰, 由此可见, H_2S 中毒后, LaNi_5 表面分别形成 NiS 和 La_2S_3 表面化合物.

图 4 是 LaNi_5 SO_2 中毒的 XPS 谱. 由图 4 可见, 中毒前后 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 峰强度变化, 与 H_2S 中毒相类似. $\text{La}(3d_{5/2})$ 峰未见明显位移. $\text{S}(2p)$ 峰与 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NiSO_4 中硫的结合能相差很大, 排除生成硫酸盐的可能性, 其结合能与 >S=O 或 SO_2 相吻合^[2]. 我们初步推测 SO_2 中毒可能是一种化学吸附.

CS_2 中毒后的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 和 $\text{La}(3d_{5/2})$ 峰没有强度和位移的变化, $\text{S}(2p)$ 峰与气态 CS_2 峰相近, 见图 5. 不难判断, 这是 CS_2 分子在 LaNi_5 表面上的物理吸附.

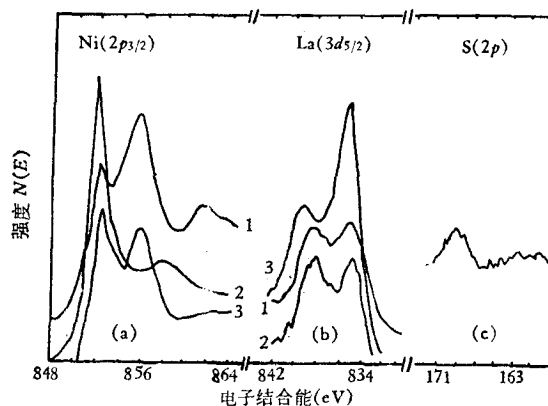


图 5 LaNi_5 CS_2 中毒的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ $\text{La}(3d_{5/2})$ 和 $\text{S}(2p)$ 的 XPS 谱

(a) 中为 1——中毒前, 2——金属镍, 3——中毒后;
(b) 中为 1——中毒前, 2——中毒后, 3——金属镍;
(c) 中为中毒后

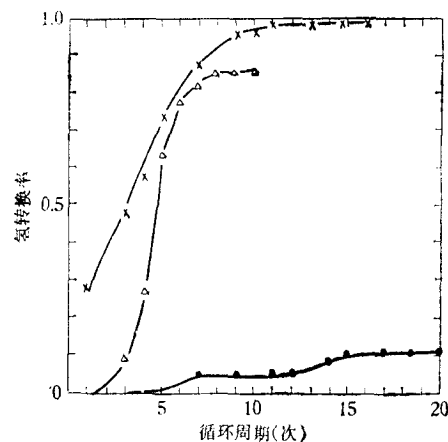
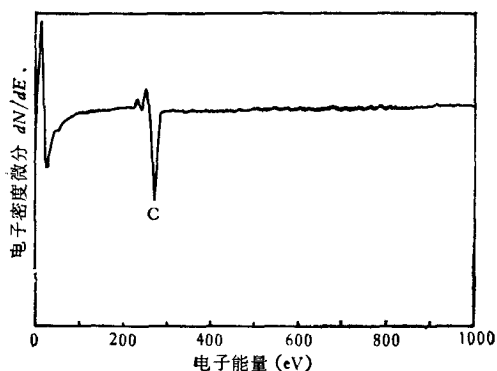
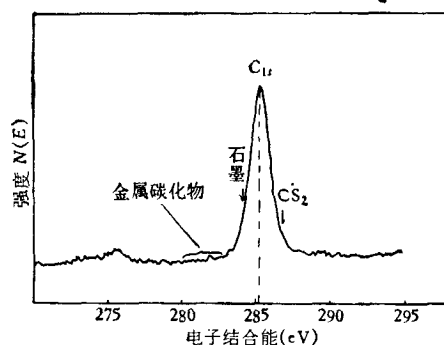


图 6 LaNi_5 中毒后, 循环周期与氢转换率的关系

$\times-\times-\times$ 为 CS_2 中毒;
 $\triangle-\triangle-\triangle$ 为 SO_2 中毒;
 $\bullet-\bullet-\bullet$ 为 H_2S 中毒

3. 纯氢循环再生硫化物中毒

用纯氢循环再生的试验结果, 见图 6. 从中看到, H_2S 中毒后经 20 次循环再生, 其贮氢量仅能回升到原贮氢量的 $\sim 10\%$ 左右. 图 3 中 XPS 分析表明, 再生后的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 峰强度没有变化, 可以认为, H_2S 中毒所形成的表面化合物, 用纯氢循环再生法未能激活中毒状态的镍, 氢分子在活性镍上的催化分裂被抑制, 贮氢量不可能恢复, 达不到满意的再生效果.

图7 LaNi₅ CS₂ 中毒后再生的 AES 谱图8 LaNi₅ CS₂ 中毒后再生的 C(1s) 的 XPS 谱

SO₂ 中毒后,经过 8 次再生循环,其贮氢量回升到 ~85% 左右,不再增加. 从图 4 中发现,再生后的 Ni(2p_{3/2}) 峰强度显著增加,说明处于中毒状态的镍被氢气循环再生所激活,随之贮氢量回升,达到较为满意的再生效果.

CS₂ 中毒后的再生比较容易,经过 11 次循环再生,贮氢量回升到 98% 左右,活性基本恢复. 再生后的 AES 分析发现,见图 7 所示. 表面全部被碳所覆盖. 从图 8 的 C(1s) 的 XPS 谱得出, C(1s) 的电子结合能是 285.3eV, 此值通常为碳氢键合的范围,这可能是再生过程中氢与碳在稀土金属间化合物催化剂作用下,形成了碳氢化合物^[3]. 值得注意的是,这种覆盖膜对氢是透明的.

三、讨论与结语

1. 不纯气源中的硫化物 (H₂S, SO₂, CS₂), CO, O₂ 对贮氢材料 LaNi₅ 产生中毒,致使贮氢量减小. 硫化物是稀土金属间化合物贮氢材料中起催化作用的过渡元素最危险的毒物,其中毒程度与成分有关,并随浓度增加. 在实际应用中,应当充分利用低浓度毒物的中毒动力学性质,使在高氢转换率情况下,建立可逆的动态平衡,以延长材料的使用寿命.

2. 结果认为,三种硫化物对 LaNi₅ 中毒有三种类型的中毒机理. H₂S 中毒后, LaNi₅ 表面原子与硫形成相应的表面化合物,活性中心——镍的失活,破坏了 H₂ → 2H 的催化分裂作用,降低或失去贮氢能力. SO₂ 中毒后的价态分析表明,硫处于正四价,而再生较为容易,估计形成亚硫酸盐的可能性不大. 我们认为,这是 SO₂ 分子与活性镍原子的化学吸附,使活性镍失活,但是,它们的结合,比起共价结合要脆弱得多.

CS₂ 中毒是 CS₂ 分子对 LaNi₅ 的物理吸附,以范德瓦耳斯力较为松散的结合.

Wallace 等人曾指出 LaNi₅ 吸氢机制模型中,表面镍原子起催化作用的概念^[4],可是,他们并未观察到实际证据. 我们从中毒后的表面分析得出,中毒和再生前后 Ni(2p_{3/2}) 峰强度变化,不仅证明硫化物中毒发生在表面镍原子上,从而作为 LaNi₅ 中毒的重要判据;而且首次从实验上给出了在 LaNi₅ 表面上活性镍原子具有催化性质的直接证据.

3. 纯氢循环再生法简单易行,对 SO₂ 和 CS₂ 中毒后的再生效果较好,其贮氢量可望

回升到 85% 以上,通过再生,基本恢复了催化活性,但是,对 H₂S 中毒后的再生,仅能回升到中毒前贮氢量的 10% 左右,效果不好.

总之,研究阐明贮氢材料应用中的中毒和再生机理,具有理论和实际意义,值得重视.作者正在继续进行有关这方面的深入研究.

参 考 文 献

- [1] G. D. Sandrock and P. D. Goodell, *J. of the Less-Comm. Metals*, **73**(1980), 161.
- [2] 染野檀, 安盛岩雄编[日], 表面分析, 科学出版社, (1980).
- [3] Roland L. Chin, Azza Elattar, W. E. Wallace and David M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **84**(1980), 2895.
- [4] W. E. Wallace, R. F. Karlicek, Jr. and H. Imamura, *J. Phys. Chem.*, **83**(1979), 1708.

STUDY OF SURFACE POISONING AND REGENERATING ON LaNi₅ BY SULPHIDES

YU SHING-NAN ZHANG CHING-ZHE XIE KAN

KANG GIN LIN ZHANG-DA

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This article is a brief summary of our study on poisoning and regenerating at the surface of LaNi₅ by impurities, which are H₂S, SO₂ and CS₂ contained in the hydrogen used. The AES, XPS analyses show that the feature of the poisoning for three sulfides are different: LaNi₅ poisoned by H₂S produces the surface compounds, such as La₂S₃ and NiS. The chemisorption and physisorption occurred due to SO₂ and CS₂ poisoning respectively.

In addition, surface catalytic property of active nickel on LaNi₅ can be shown by evaluation of the changes in the intensity of nickel peak in the Ni(2p_{3/2}) spectrum. Pure hydrogen cycle method is effective for regeneration of LaNi₅ poisoned by SO₂ and CS₂, but this is not true for H₂S-poisoned samples. These results are very useful in explaining the mechanisms of rare earth intermetallic hydrides surface poisoning and regenerating.