MNi_{4.8}Sn_{0.2}(M=La, Nd)合金粒子负载的 纳米碳管复合储氢材料

任建伟 廖世军 刘军民*

(华南理工大学化学科学学院, 广州 510641. * 联系人, E-mail: liujm@scut.edu.cn)

摘要 采用浸渍-还原法制备了 LaNi_{4.8}Sn_{0.2}/CNTs 和 NdNi_{4.8}Sn_{0.2}/CNTs 两种复合材料, 在室温、1.0 MPa 氢压下, 分别可获得 2.96% 和 2.88% (质量分数) 的储氢量. 在相同条件下, 该储氢值为 MNi_{4.8}Sn_{0.2}(M = La, Nd) 合金粒子储氢量的 3 倍, 此结果可归因于合金粒子与纳米碳管(CNTs)之间的协同作用. XRD 和 TEM 测试结果表明, 合金粒子粒径在 30 nm 左右且较均匀地分布在 CNTs 载体上. 储放氢实验显示, 两种复合材料有较好的储氢稳定性, 经历 100 个吸放氢周期后, 其储氢降低率小于 6%; 同时, 材料的晶体结构没有发现明显的变化.

关键词 储氢 多壁纳米碳管 稀土元素 纳米粒子

AB₅ 型合金, 如 MNi₅(M=La, Nd), 已经在镍氢电池中被广泛作为储氢材料研究. 随着燃料电池和氢能, 特别是规模储氢的技术研究的开展 [1~5], AB₅ 型合金等储氢材料的研究越来越受到众人的关注. 研究发现, 部分取代 Ni 原子得到的合金储氢材料, 可有效地提高合金的热力学性能、合金储氢量以及合金储氢的稳定性 [6]. 当部分 Ni 原子被第 a 族元素, 特别是 Sn 取代后, 合金储氢平台的压力降低, 同时合金在镍氢电池中的循环寿命增长 [7,8].

报道显示 LaNi_{5-x}Sn_x(x = 0.20~0.25) 的金属氢化物在热循环过程中具有较低的平台压力和较长的循环寿命 [9,10]. 当 x < 0.2 时, 循环后合金 X 射线衍射峰产生宽化, 合金会裂成碎块; 而 x ≥ 0.2 时却不会出现这种现象 [9]. Bowman 等人 [11] 的研究结果表明, 组成为 LaNi_{4.8}Sn_{0.2} 的合金在经历 1500 个循环后, 储氢量仅下降 10%; 经历 10000 个循环后, 储氢量的下降也小于 15%. 这种良好的稳定性应该归因于替代原子与 Ni 原子之间的较强的结合力, 减少了合金原子的流动性, 防止了成分偏析的发生.

尽管 MNi_{4.8}Sn_{0.2}(M=La, Nd) 类合金具有较好的储氢稳定性能, 然而在室温、1.0 MPa 氢压下, 其储氢量仅约为 1% (质量分数), 但对于规模储氢的应用来说还是比较低的. 我们认为合金粒子较大的粒径 (>10 μm) 是导致其低储氢量的原因之一.

近来, 金属合金负载的纳米碳管作为储氢材料成

为了可能 [12~16]. 在我们前面的工作中也报道了 PdNi₁₈ 合金粒子负载的纳米碳管作为储氢材料, 结果显示复合材料有较高的储氢量, 归因于 PdNi₁₈ 合金粒子较小的粒径及粒子与纳米碳管之间的协同效应 [17].

本研究采用浸渍-还原法将 MNi_{4.8}Sn_{0.2}(M=La, Nd) 合金粒子负载到预处理后的纳米碳管上, 成功得到两种高性能的纳米储氢材料. 当合金粒子负载量均为 10%, 粒子粒径约为 30 nm 时, 在室温、1.0 MPa 氢压条件下, 两种复合材料的储氢量分别可达 2.96% 和 2.88%.

1 原料与方法

实验所用多壁纳米碳管(CNTs)购自清华大学, 是以丙烯为碳源, Fe-Mo/Al₂O₃ 为催化剂, 采用催化裂解法制备而得 [18], 其管长 10 μm, 外径 3~25 nm, 内径小于 10 nm. 首先对纳米碳管样品进行了溴化和热处理, 溴化过程在我们前面工作中有详细说明 [17]. 热处理过程如下: 干燥的 KOH, KBr 和溴化后的 CNTs 样品按质量比 4:4:1 的比例在研钵中充分混合后, 样品放入瓷舟中, 移入管式炉; 在 N₂ (100 mL/min) 气氛保护下, 炉温以 10 °C/min 的升温速度升到 500 °C 并保温 2 h 后自然冷却; 取出样品用 0.1 mol/L 的盐酸溶液浸泡, 接着把样品过滤、去离子水洗涤、100 °C 干燥. 预处理之后, CNTs 样品的比表面积从 112 m²/g 提高到 379 m²/g.

复合材料 MNi_{4.8}Sn_{0.2}(M=La, Nd) 由浸渍-还原法制得, 以 10% 负载量为例, 步骤如下: 在强烈搅拌

(500 r/min)条件下, 1.0 g 预处理后的 CNTs 浸入到含有 0.0553 g LaCl_3 (0.0139 g NdCl_3)、0.14 g NiCl_2 和 0.0085 g SnCl_2 的 10 mL 丙酮和 10 mL 去离子水的混合溶液中, 接着用 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液滴定至混合溶液 pH 值约为 10, 过滤、去离子水洗涤并真空干燥; 样品转入管式炉, 升温到 1000 , 通入氢气(流量为 20 mL/min)还原 2 h 后, 自然冷却; 最后用去离子水洗涤样品, 300 脱气。

材料分别采用 X 射线衍射(D/max- A, Japan)、透射电子显微镜(JEM-100CXII, Japan)、能谱仪(EDS)(Inca 3000, Britain)、光电子能谱仪(XPS)(Axis Ultra, Kratos, Japan)和比表面积测试仪(BET)(ST-08A, China)等手段进行了表征。

样品储氢量及循环稳定性的测定是在室温、0.1~1.0 MPa 条件下, 在参考文献 [19] 而自组装的装置上进行的。实验所用 H_2 纯度为 99.999%, 样品储放氢量是用误差为 0.1% 的精密质量流量计来计量的, 在储氢测试前会对装置的气密性进行检查。

2 结果与讨论

图 1 是预处理后 CNTs、复合材料 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) 及其前驱体 $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{NiO} \cdot 0.4\text{SnO}/\text{CNTs}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) 的 XRD 衍射图谱。在图 1(a) 的 CNTs 衍射峰谱中, 2θ 为 25.92° , 43.57° 和 54.26° 处分别出现的 3 个衍射峰, 对应于 CNTs 的 (002)、(101) 和 (004) 3 个晶面。在前驱体的衍射峰图谱上可以分别看到 La_2O_3 , Nd_2O_3 , NiO 和 SnO 几种氧化物的衍射峰。

图 1(b) 和 (c) 是复合材料 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) (10%)/CNTs 的 XRD 衍射图谱, 除 CNTs 的峰外, 还可观察到多组新峰, 该组峰与文献 [4,20] 所报道 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) 合金的 XRD 衍射峰一致。用谢乐公式 [21] 估算可知, 合金粒子粒径为 30~50 nm。另外, 值得注意的是, 经历了 100 个储放氢循环后, 两种材料的 XRD 衍射峰形状并没有发现明显的改变, 说明这两种材料具有良好的结构稳定性。

图 2 是 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) (10%)/CNTs 两种材料的透射电子显微镜及其对应的能谱图。从图 2(a) 和 (b) 中可以看到 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) 合金粒子较为均匀地分散在纳米碳管表面上, 且粒子粒径为 30~50 nm, 高分散的合金粒子对提高材料的储氢量是非常有利的。图 2(c) 和 (d) 是两种材料的表面组成能谱图, 分析表明两种材料中相应的 La, Ni, Sn 和 Nd,

Ni, Sn 几种元素的摩尔比分别为 $1:4.78:0.22$ 和 $1:4.47:0.21$, 这与 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) 合金的组成比较接近。

为了进一步验证材料中各元素的存在状态, 我们对两种储氢材料进行了光电子能谱分析, 结果如图 3 和 4 所示。图 3(a) 是 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$ 的全能级谱图, 表明了 C, O, La, Ni 和 Sn 几种元素的存在; 图 3(b) 在结合能为 834.84 eV ($\text{La}3d_{5/2}$) 和 852.04 eV ($\text{La}3d_{3/2}$) 处出现了一组峰; 图 3(c) 在结合能为 856.1 eV ($\text{Ni}2p_{3/2}$) 和 874.4 eV ($\text{Ni}2p_{1/2}$) 处出现两个能谱峰;

图 1 前驱体及 100 次储放氢周期前后的 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) (10%)/CNTs 的 XRD 图

(a) , 预处理 CNTs; , $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{NiO} \cdot 0.4\text{SnO}/\text{CNTs}$, , $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{NiO} \cdot 0.4\text{SnO}/\text{CNTs}$; (b) , 储氢循环前 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$, 100 次储氢循环后 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$; (c) , 储氢循环前 $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$, , 100 次储氢循环后 $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$

图2 样品 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$)(10%)/CNTs 透射电子显微镜图(a, b)及对应的能谱图(c, d)

图 3(d)在结合能为 486.9 eV($\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$)和 496.2 eV($\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$)处也出现了两个峰. 这些峰值与文献报道的 La^0 , Ni^0 和 Sn^0 的结合能一致 [22,23].

图 4 是 $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ /CNTs 的光电子能谱图, 其中图 4(a)是全谱图, 表明了 C, O, Nd, Ni 和 Sn 几种元素的存在; 在图 4(b)~(d)中分别可以看到 980.93 eV ($\text{Nd}3\text{d}_{5/2}$), 1001.2 eV ($\text{Nd}3\text{d}_{3/2}$), 856.2 eV ($\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$), 874.6 eV ($\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$), 486.8 eV ($\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$)和 496.1 eV ($\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$)一系列能谱峰的出现, 也与文献报道的 Nd^0 , Ni^0 和 Sn^0 的结合能的出峰位置一致 [23], 只是峰值稍高, 可能是由于粒子粒径的减小而造成的 [24].

图 5 是室温下各材料储氢量随储氢压力变化的曲线, 其中点线和实线分别代表放氢和吸氢曲线. 由图可知, 所有的吸放氢曲线都随着氢压的升高而呈

现上升的趋势. 在室温、1.0 MPa 条件下, 纳米碳管原粉储氢量为 0.17%; 而预处理后的样品储氢量提高到 1.18%, 是原粉的 7 倍. 当 10% 的 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$)负载到预处理后的 CNTs 上时, 其储氢量分别可达 2.96% 和 2.88%, 这表明了纳米碳管预处理和 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$)合金粒子在纳米碳管上的负载对提高材料储氢量均有重要的作用.

我们通过多个储放氢循环考察了复合材料 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$)(10%)/CNTs 的循环稳定性能, 结果表明, 在第 100 个周期, 两种材料储氢量分别从最初的 2.96% 和 2.88% 下降到 2.87% 和 2.74%, 下降率均小于 6%. 我们认为材料储氢量的降低是由材料中少量不可逆化学吸附氢的作用引起的.

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-14-1620>

图 3 样品 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$ 的 XPS 图

(a) $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$; (b) La3d ; (c) Ni2p ; (d) Sn3d

图 4 样品 $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$ 的 XPS 图

(a) $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$; (b) Nd3d ; (c) Ni2p ; (d) Sn3d

图5 CNTs 原粉、预处理 CNTs 及 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) (10%)/CNTs 复合材料的储氢量随储氢压力变化的趋势图, CNTs 原粉, 放氢; $\square$, CNTs 原粉, 吸氢; $\triangle$, 预处理后 CNTs, 放氢; $\diamond$, 预处理后 CNTs, 吸氢; $\circ$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$, 放氢; $\square$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$, 吸氢; $\triangle$, $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$, 放氢; $\diamond$, $\text{NdNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}/\text{CNTs}$, 吸氢. 每个值均为相同条件下 5 个周期的平均值

3 结论

本文采用浸渍-还原法制备了 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) (10%)/CNTs 两种复合储氢材料. 结果表明, 溴化和热处理有利于提高 CNTs 储氢量; 合金粒子的高度分散以及合金粒子和 CNTs 之间的协同效应使得两种材料在室温、1.0 MPa 条件下的储氢量高达 2.96% 和 2.88%, 是单一 $\text{MNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}$) 合金粒子储氢量的 3 倍. 另外, 材料还具有良好的循环稳定性能.

致谢 作者感谢中南民族大学的李金林教授在 TEM 和 XPS 测试中提供的帮助.

参 考 文 献

- Mulana F, Nishimiya N. Application of mechanical milling to synthesize a novel quarterly hydride. *J Alloys Comp*, 2006, 413 (1-2): 273—280 [DOI]
- Kadono J, Hirano K, Nishiuchi S, et al. Hydrogen absorbing characteristics of R-M ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) binary systems. *J Alloys Comp*, 2006, 408-412: 327—330 [DOI]
- Li Q, Chou K C, Xu K D, et al. Hydrogen absorption and desorption characteristics in the $\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{17}$ prepared by hydriding combustion synthesis. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31(4): 497—503 [DOI]
- Drašner A, Blažina Ž. Interaction of hydrogen with the $\text{LaNi}_{4.9}\text{In}_{0.1}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{In}_{0.2}$ and $\text{LaNi}_{4.8}$ alloys and their Nd analogues. *J Alloys Comp*, 2006, 420(1-2): 213—217 [DOI]
- 平飞林, 蒋刚, 张林, 等. LaNi_5 合金氚老化效应的微观机理. *中国科学 G 辑: 物理*, 2005, 35(4): 424—434
- Crivello J C, Gupta M. Electronic properties of $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$. *J Alloys Comp*, 2003, 356-357: 151—155 [DOI]
- Luo S, Flanagan T B, Bowman Jr R C, et al. Hydrogen isotherms for $\text{LaNi}_{4.6}\text{M}_{0.4}$ alloys where $\text{M}=\text{group 4A elements}$. *J Alloys Comp*, 2002, 330-332: 531—535 [DOI]
- Jurczyk M, Nowak M. Application of nanocrystalline LaNi_5 -type hydrogen absorbing alloys in Ni-MH_x batteries. *J Rare Earths*, 2004, 22(5): 596—599
- Luo S, Clewley J D, Flanagan T B et al. Further studies of the isotherms of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{-H}$ for $x=0\sim0.5$. *J Alloys Comp*, 1998, 267(1-2): 171—181 [DOI]
- Bowman Jr R C, Lindensmith C A, Luo S, et al. Degradation behavior of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{H}_2$ ($x=0.20\sim0.25$) at elevated temperatures. *J Alloys Comp*, 2002, 330-332: 271—275 [DOI]
- Bowman Jr R C, Luo C H, Ahn C C, et al. The effect of tin on the degradation of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Sn}_y$ metal hydrides during thermal cycling. *J Alloys Comp*, 1995, 217(2): 185—192 [DOI]
- Mu S C, Tang H L, Qian S H, et al. Hydrogen storage in carbon nanotubes modified by microwave plasma etching and Pd decoration. *Carbon*, 2006, 44(4): 762—767 [DOI]
- Kim H S, Lee H, Han K S, et al. Hydrogen storage in Ni nanoparticle-dispersed multiwalled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2005, 109(18): 8983—8986 [DOI]
- Zacharia R, Kim K Y, Fazle Kibria A K M, et al. Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles. *Chem Phys Lett*, 2005, 412(4-6): 369—375 [DOI]
- Yu X B, Walker G S, Bowering N, et al. Electrochemical hydrogen storage in hydride-carbon composite. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8(11): A596—A598 [DOI]
- Gao X P, Lan Y, Pan G L, et al. Electrochemical hydrogen storage by carbon nanotubes decorated with metallic nickel. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4(10): A173—A175 [DOI]
- 任建伟, 廖世军, 刘军民. 钯镍合金粒子负载的多壁纳米碳管储氢材料在温和条件下的储氢行为. *科学通报*, 2006, 51(21): 2481—2484
- Huang W, Wang Y, Luo G H, et al. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*, 2003, 41(13): 2585—2590 [DOI]
- Bacsa R, Laurent C, Morishima R, et al. Hydrogen storage in high surface area carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition. *J Phys Chem B*, 2004, 108(34): 12718—12723 [DOI]
- Laurencelle F, Dehouche Z, Goyette J. Hydrogen sorption cycling performance of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. *J Alloys Comp*, 2006, 424(1-2): 266—271 [DOI]
- Liang J H, Chao D S. Formation of tungsten silicide films by ion beam synthesis. *Surf Coat Technol*, 2001, 140(2): 116—121 [DOI]
- 于广华, 朱逢吾, 柴春林. 磁性薄膜中原子的化学状态. *科学通报*, 2001, 46(23): 1944—1947
- 周清. 电子能谱学. 天津: 南开大学出版社, 1995. 544—547
- Bekyarova E, Hashimoto A, Yudasaka M, et al. Palladium nanoclusters deposited on single-walled carbon nanohorns. *J Phys Chem B*, 2005, 109(9): 3711—3714 [DOI]