

La 系储氢合金表面氟化处理技术*

周媛媛^{1a}, 崔用武^{1b}, 李锦春^{1a}, 孙元明²

(1. 常州大学 a 材料科学与工程学院 b 化学化工学院, 江苏 常州 213100; 2. 南京大学常州高新技术研究院, 江苏 常州 213100)

摘要: 通过分析不同 HF/KF 配比调制的溶液 pH 及 F 离子浓度, 绘制了可用于对 La 系储氢合金进行表面处理的溶液组成参考图。通过 ICP、EPMA、BET 等分析手段对处理前后的合金进行观察和表征, 得到氟化处理最佳条件并证明了氟化处理的反应机理包含除去氧化物反应、Ni 离子溶出反应和在合金表面形成氟化物反应 3 个阶段。结合活化速度和电化学特性分析表明, 通过氟化处理方法对储氢合金粒子进行表面化学处理, 可达到去除合金表面氧化物膜, 增加比表面积, 保持合金的表面活性和延长合金的耐久性的目的。

关键词: 氟化处理; 反应机理; 比表面积; 活化特性

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)01-0056-05

Surface Fluorination Treatment of Hydrogen Storage Alloys La

ZHOU Yuan-yuan^{1a}, CUI Yong-wu^{1b}, LI Jin-chun^{1a}, SUN Yuan-ming²

(1a.School of Materials Science and Technology; b.School of Chemistry and Chemistry Engineering, Changzhou University, Changzhou Jiangsu 213100; 2.High-tech Research Institute of Nanjing University, Changzhou Jiangsu 213100)

Abstract: Different initial solution compositions of HF/KF were prepared in this paper, and the solution can be used to the surface treatment of hydrogen storage alloys. According to the investigation on the pH value of solution and the concentration of fluorine, we draw a diagram concerning the composition of the fluorination solution. The pre- and post-treatment alloy were analyzed and characterized by ICP, EPMA and BET, and then offered optimum conditions and illustrated reaction mechanism. The fluorination included three stages: oxide film removed from alloy surface, Ni ion released and fluoride formatted on the surface of alloys. And based on the investigation of activatory speed and electrochemical performance, it may safely draw the conclusions that oxide film removed from alloy surface, specific surface area increased, high surface activity keeping and durability were improved.

Key words: fluorination; reaction mechanism; specific surface area; activation property

0 引言

储氢合金作为一种新能源材料自从20世纪70年代受到世界各国研究学者的重视, 日本等少数国家在开发利用方面取得了长足的进展^[1-4]。但是, 作为新能源材料的储氢合金由于存在以下的缺点在应用方面受到了一定的限制^[5-6]:

(1) 越是对于氢具有高活性的合金, 表面越容易被氢以外的不纯物质所毒化, 因此只能使用高纯度的氢气。不纯物的侵入会降低合金的活性致使降低合金的储氢效率。

(2) 越细的合金粉体在空气中, 表面越容易被氧化甚至发生自燃现象, 因此合金的粒度受到了一定的限制。

(3) 合金在反复进行吸-放氢的过程中, 由于粒子的微粉化作用使得合金的性能随着时间的延长而发生衰减, 从而影响了合金性能的稳定性。

因此, 开发一种对合金表面进行亲水性处理的改性加工技术就变得极为重要了^[7-8]。文中采用一种含氟的水溶液, 经过在不同试验条件下对储氢合金粒子进行表面化学处理, 以达到去除合金表面氧化物膜, 增加比表面积, 保持合金的表面活性和延长合金的耐久性的目的。通过对处理反应过程的分析研究, 得出对反应机理的判断, 把握了最佳的处

收稿日期: 2010-11-16; 修回日期: 2010-12-15

基金项目: *江苏省科技支撑计划-工业部分(BE2008040)

作者简介: 周媛媛(1986—), 女(汉), 江苏常州市人, 硕士生。

理条件和技术方法,取得了比较满意的效果。

1 试验方法与条件

1.1 氟化处理溶液的配制

将HF(液体)与KF(固体)以各种比例用蒸馏水配成混合溶液备用。

1.2 储氢合金试样

以La系AB₅合金为试样,试验采用LaNi_{4.7}Al_{0.3}经粉碎成26~75 μm粒径的试样备用。

1.3 合金处理条件

将氟化处理溶液200 mL注入带有刻度的烧杯中,烧杯置于可调式电热煲中恒温30℃。将校正后的pH电极放入烧杯中并加以固定,使用聚四氟连杆两翼搅拌器对溶液进行搅拌(搅拌速度为600 r/min),将5 g合金粒子轻轻投入到烧杯中,处理开始,记录pH变化直至稳定值出现即认为反应完全,处理结束。

1.4 试样的洗净

将处理后烧杯中的试样溶液转移至离心机的离心杯中,在1 000 r/min的转速下将试样与溶液进行分离,去除离心杯中的液体后,再加入蒸馏水将瓶盖盖紧后充分摇动2 min,放入离心机中重复以上程序,反复洗涤合金5~6次后,将合金与滤纸一同放入烘箱中干燥,干燥后的合金转移至密封的试样瓶中备用。

1.5 检测方法

(1) 催化剂粒子的比表面积测量

考察氟化处理对合金催化剂比表面积及其催化性能的影响,用ASAP2010C型(Micromeritics)表面孔径吸附仪(BET法)对其比表面积进行测量。

(2) 催化剂粒子表面分析

观察氟化处理前后和产生氢气反应后合金粒子表面形态结构变化,采用JSM-6360LA型扫描电镜对合金粒子表征及表面元素分布进行分析测定。

(3) Ni 离子溶出浓度检测

考察氟化处理时间与Ni离子溶出浓度的关系,采用HP6890型气相色谱仪对Ni离子溶出浓度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 HF/KF比例与pH的关系

用不同配比浓度的氟化处理溶液对合金粒子进行处理时,通过对pH变化数据的记录,可以得出不同的溶液pH曲线。

(1) 每100 mL容量瓶中分别加入0.02~0.2 mL的HF溶液作为固定组分,分别在各个固定组分的溶液中加入KF的质量0~2.0 g,用蒸馏水稀释至刻度摇匀后测量其pH值得出图1的一组曲线。可以看出,随着KF添加量的增加,溶液的pH从酸性向碱性方向移动,KF的浓度为零时,各个HF溶液的pH值基本上在3.0附近,而各个溶液中KF的浓度最大时基本上pH值在5.5~6.0之间。

(2) 每100 mL的容量瓶中分别加入0.6~1.4 g的KF溶液作为固定组分,分别在各个固定组分的溶液中加入HF的体积为0.02~0.2 mL,用蒸馏水稀释至刻度摇匀后测量其pH值,得出图2的一组曲线。

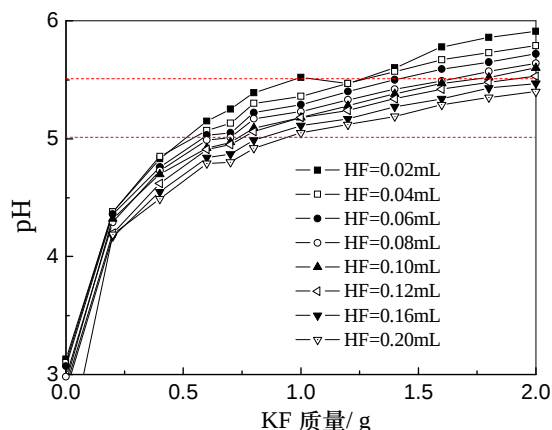


图1 在一定HF溶液中添加KF量与pH值的关系

Fig.1 pH-change vs the amount of KF added into HF solution

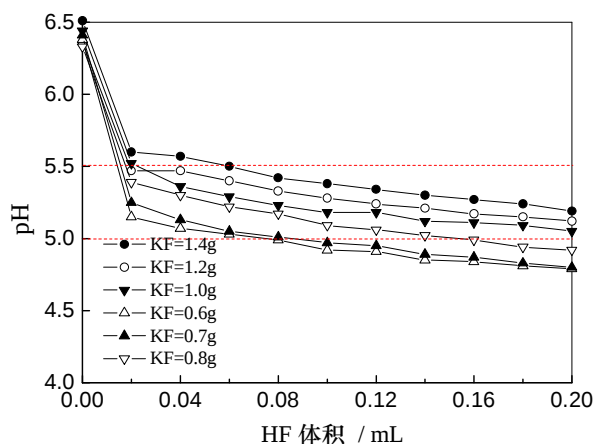


图2 在一定KF溶液中添加HF量与pH值的关系

Fig.2 pH-change vs the amount of HF added into KF solution

可以看出,随着HF添加量的增加,溶液的pH从碱性向酸性方向移动开始较为明显,然后趋于平稳。HF的浓度为零时,各个KF溶液的pH值基本上在6.5附近,而各KF溶液中的HF浓度最大时的pH值在5.0附近。

从图1、图2的pH值变化曲线可以看出,当在溶液中调整HF/KF的配比时,KF对pH变化的影响大于HF,而且可以起到缓冲溶液的作用。

2.2 HF/KF比例与F离子浓度的关系

图3和图4的溶液配比参考2.1。可以看出向溶液中添加HF主要是为了调节pH,改变KF的添加量对调节F离子浓度起主要作用。当F离子浓度在0.002~0.004 g/mL之间,且pH值在5.0到5.5之间时,溶液发挥最大效果。因此,在实际应用时可结合图1~4配制所需溶液。

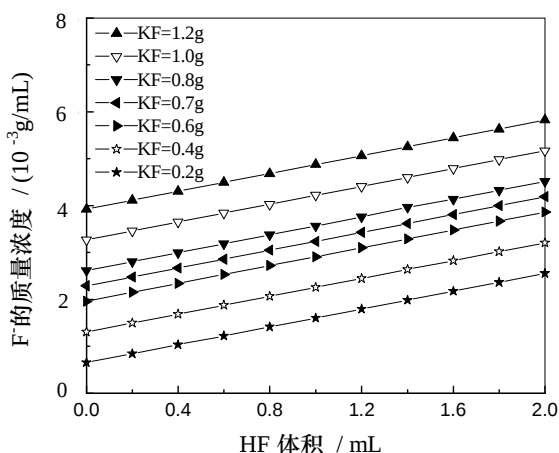


图3 在一定KF溶液中添加HF量与[F⁻]的关系

Fig.3 [F⁻]-change vs the amount of HF added into KF solution

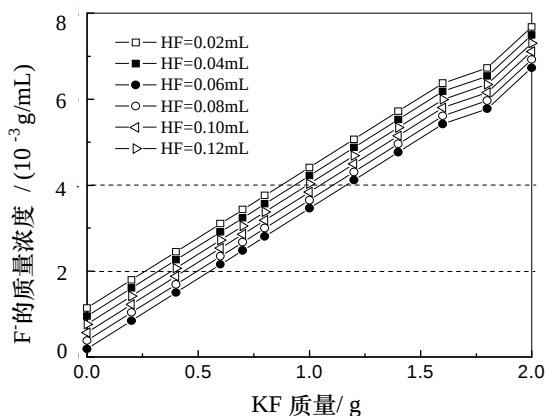


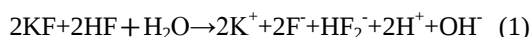
图4 在一定HF溶液中添加KF量与[F⁻]的关系

Fig.4 [F⁻]-change vs the amount of KF added into HF solution

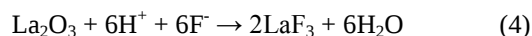
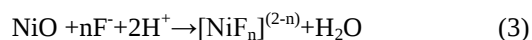
2.3 储氢合金的氟化处理反应机理

通常,在处理储氢合金的反应过程中,通过监测溶液pH值的变化可以直观了解反应进行的程度,而F离子浓度则是考虑处理合金量的参数,因为合金的氟化处理反应以下面的反应式进行:

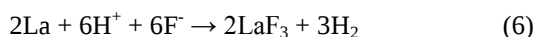
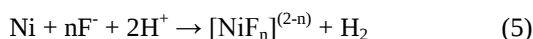
首先, HF/KF在溶液中发生以下解离:



以LaNi_{4.7}Al_{0.3}合金为例,当合金表面存在氧化物时,处理时发生以下反应:



同时,在合金的表面还可能形成以下反应:



从(1)~(6)式可以看出,随着各阶段反应的进行,处理溶液的pH从酸性向碱性的方向改变,对于(3)和(5)式是伴随着合金处理反应过程Ni与F形成一定的络合物溶解到液体当中,通过抽取各个时间的溶液样品进行ICP分析得出如图5的结果。从图5的Ni离子溶出浓度曲线可以看出,处理合金的前40 min Ni溶出反应较明显,后就不再溶出。

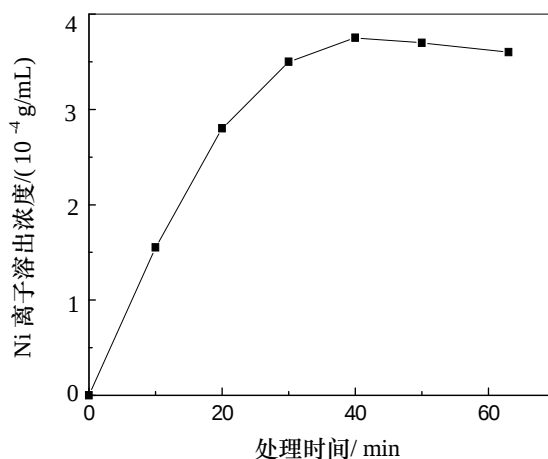


图5 氟化处理过程中Ni离子溶出浓度与处理时间的关系
Fig.5 The relation ship between the concentration of Ni ion released and the time during fluorination

2.4 氟化处理过程中的pH变化曲线

图6是储氢合金氟化处理反应过程中的pH与

处理时间关系曲线。可以看出,不同HF/KF配比的处理溶液对于同一合金进行处理时却得到不同的pH变化曲线。通过对氟化处理反应机理的研究,可以认为不同阶段的反应与溶液的pH值有着紧密的相关性,即在不同的pH范围中,将分别发生以上公式(3)到(6)的逐级反应。整个反应过程应该是缓慢和溶液酸度起变化的过程,当pH停止变化时,可以认为反应停止,即可结束处理。

图6中当HF的浓度保持0.02 mL/100 mL不变,相对KF的浓度较大时,pH变化曲线陡峭,很短的时间就停止了pH变化,可以认为反应不够完全。而当HF/KF的比例相对100 mL溶液为0.06 mL/0.6 g、0.1 mL/0.6 g以及0.02 mL/0.2 g时,pH变化逐渐从弱酸性向弱碱性方向改变,说明合金粒子表面正在发生氟化反应,尤其HF/KF比例0.02 mL/0.2 g的处理,pH明显出现3个变化阶段,正好符合了反应机理所推断的除去氧化物反应、Ni离子溶出反应和在合金表面形成氟化物反应的三部曲,认为是氟化处理最佳的溶液配比。

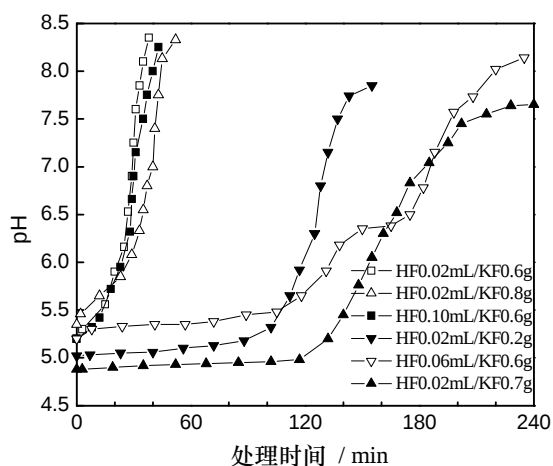


图 6 处理时间与 pH 变化关系曲线

Fig.6 Curves of pH-change vs time during fluorination

2.5 氟化处理后合金粒子的表征分析

图7是利用EPMA对氟化处理前后合金粒子表面构造进行扫描的SEM像图,明显看出相对于处理前合金粒子光滑的表面,氟化后的合金粒子表面形成了凹凸不平,类似网状的结构。这说明一方面表面有部分Ni成分的溶出造成了微细的凹陷,另一方面表面上氟化物,即 LaF_3 的形成又进一步加剧了表面构造的复杂化,从而获得了这种特殊的氟化合金表面形态。

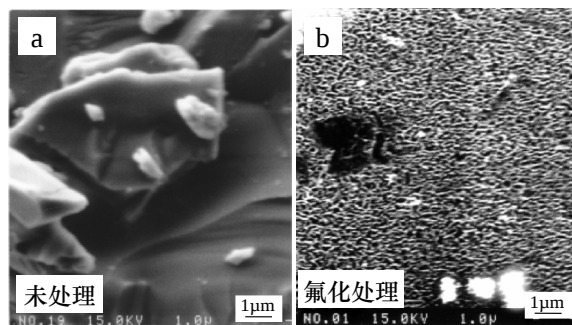
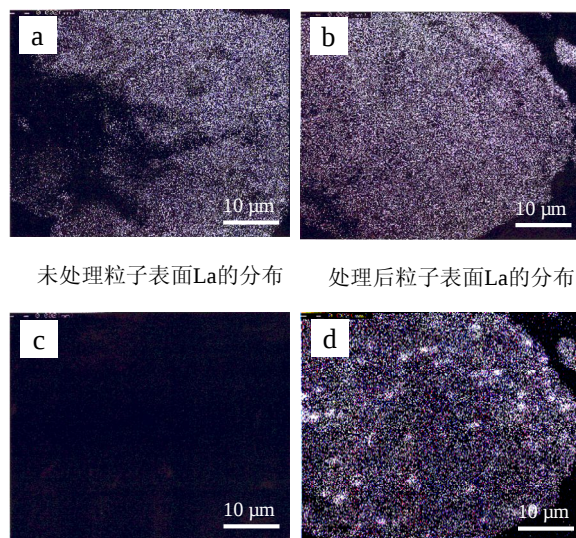


图 7 放大 10 000 倍的 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金粒子表面 SEM
Fig.7 SEM pictures of the surface structures of the $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ alloys before and after fluorination

另一方面,通过EPMA对氟化处理前后合金粒子表面进行元素分布分析结果表明(见图8),未处理的合金粒子表面虽然存在La的均匀分布,但是看不到F的存在。进行了氟化处理以后,合金表面La存在的地方同样均匀地分布着F元素,说明合金表面形成了 LaF_3 ,而且由于处理时间较长已经明显的在部分区域出现了氟化物的集中点,这正好对应了图7中处理后合金表面出现凹凸不平构造的表征。



未处理粒子表面La的分布 处理后粒子表面La的分布
未处理粒子表面F的分布 处理后粒子表面F的分布

图 8 处理前后 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金粒子表面 EPMA 元素分布
($\times 2\,000$)

Fig.8 Fluoride distribution of the $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ alloys surface before and after fluorination ($\times 2\,000$)

2.6 氟化处理后比表面积对比

如图9所示,结合图7和图8的EPMA分析结果,对氟化处理前后的合金粒子进行比表面积测定后发现,氟化后的合金比表面积比处理前的比表

面积增大了8、9倍。在氟化处理去除合金表面氧化膜的同时,形成的氟化物不但可以防止合金表面的进一步氧化,同时由于对氢有选择性的透过,有助于氢的原子化,可以提高储氢合金的活性化特性。高比表面积可以提高合金对氢的吸附效率,氟化物形成的网状结构又可以增加表面的强度,防止合金的微粉化。

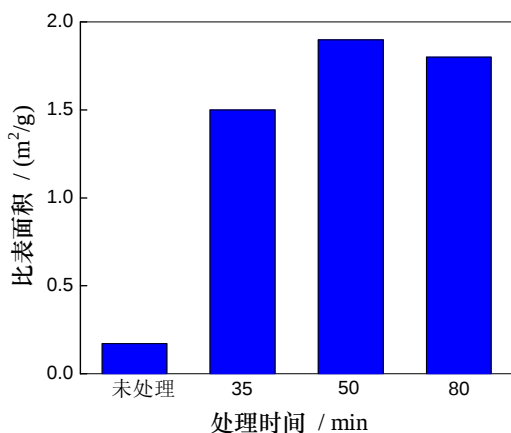


图9 氟化处理前后合金粒子比表面积

Fig.9 Specific surface area of alloys before and after fluorination

2.7 对活化速度的评价

图10是LaNi_{4.7}Al_{0.3}合金吸/放氢的初期活化特性曲线。H/M是以氢气与储氢合金的原子比例表示的该合金的储氢容量。没有进行氟化处理的合金初始活化保留时间大约需要十几分钟,而氟化处理以后缩短到只需要几秒钟。这是因为氟化处理去除了合金表面的不纯物质及氧化膜,加速了氢在表面进行原子化过程,显著地提高了合金的初期活化性能。

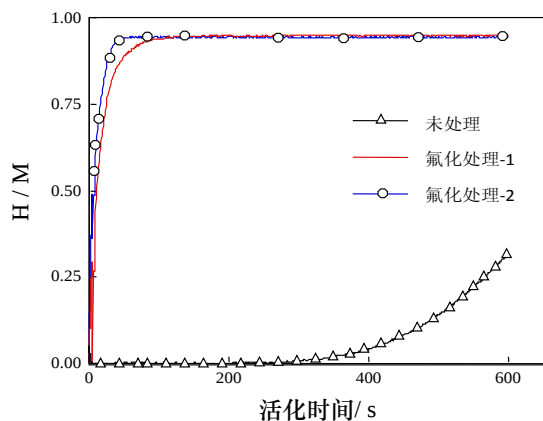


图10 LaNi_{4.7}Al_{0.3}合金吸/放氢初期活化特性曲线

Fig.10 Curves of hydrogen absorption and desorption of LaNi_{4.7}Al_{0.3} alloys on its initial activation property

2.8 对电化学特性的评价

图11中可以看出,经过氟化处理的合金无论是初期放电效率还是放电容量都比未处理的合金有大幅度的提高,其中30 min处理效果最佳。由此看出,处理时间过长并不见得效果就一定好,因为如果合金表面形成的氟化物层过多导电性就会下降,从而会影响合金的放电容量。另外,处理后的合金电极的耐久性有所改善,这和处理后合金表面的耐腐蚀性提高有关,可以在碱性电解液中长时间的进行充放电而电极的衰减缓慢。

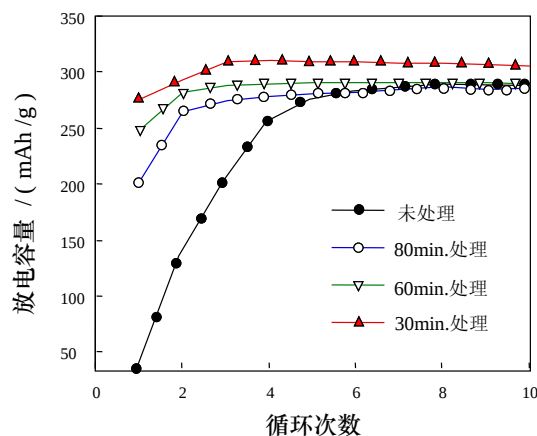


图11 LaNi_{4.7}Al_{0.3}合金的电化学特性

Fig.11 Electrochemical characteristics of LaNi_{4.7}Al_{0.3} alloys

3 结论

(1) 利用HF/KF的混合溶液可以对储氢合金进行表面化学处理,即氟化处理。

(2) 氟化处理后的合金表面呈现了类似于网状的凹凸不平的复杂构造,从而大幅度地提高了合金粒子的比表面积。

(3) 由于处理时产生的氟化物与合金表面的氧化物进行了置换,去除了不纯物质,以及氟化物对氢的选择性透过,提高了合金的吸/放氢初期活化特性。

参考文献:

- [1] 大角泰章. 水素吸蔵合金—その応用 [M]. 東京: アグネ技術センター, 1993.
- [2] Iwakura C, Oura T, Inouse H, et al. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB₅-type hydrogen storage alloys [J]. Electrochim. Acta, 1996, 41(1): 117-126.

(下转第65页)