

氢气在镧镍五 (LaNi₅) 上的吸附热研究

一些金属合金可以在特定压力和温度下吸附氢气形成金属氢化物然后在另一个不同的、较低的压力下将氢气释放出来，从而达到储氢的目的。镧镍五 (LaNi₅) 即是这种金属合金。图 1 是以压力为组成的 LaNi₅ 氢气等温吸附线，当氢气与 LaNi₅ 的反应时，这种行为形成了一个明显的“平台”。该反应对温度有很高的依赖性，使用不同温度下的等温吸附，可以计算得到吸附热报告，在一定程度上理解 LaNi₅-H₂ 系统的形成机理。

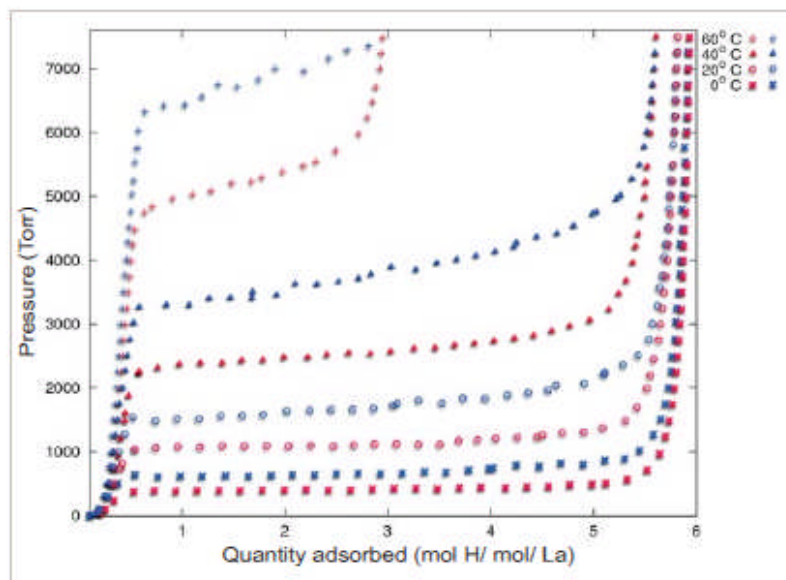


Figure 1: Isotherms of adsorption of hydrogen on lanthanum pentanickel at various temperatures. Adsorption is shown in blue, desorption in red.

材料

分析使用的是纯度为 99.9% 的 LaNi₅ 粉末 (Alfa Aesar) 和超高纯度 (UHP) 的氢气，超高纯度的氢气来进行分析后的自由空间测试。

准备

首先将待分析的样品置于 250 psi (~13000 torr) 的氢气中 24 小时。分析之前，取大约 5g 的样品放入 ASAP 2050 的样品管中，处于 150 psi (~7500 torr) 的氢气中 48h。注意，此处必须进行二次浸润过程，这是因为在常规的操作过程中，LaNi₅ 很可能暴露在空气中。再次的氢气浸润可以纯化和还原 LaNi₅。

分析

将 LaNi₅ 在纯氢气中的浸润后进行一系列的分析实验。使用 ASAP 2050，分别采集 0 °C、20 °C、40 °C 和 60 °C 下，0.1 torr 到 7500 torr 的等温线。

数据

通过同一个样品在多个温度下的分析，可以得到等量吸附热报告。等量吸附热是指吸附质即气体吸附在吸附剂 (即样品) 上所需能量。等量吸附热是通过样品在多个温度等温吸附线计算而得。将压力插入到一组等间隔体积增量中。使用这些插入的压力和体积，以每个体

积所对应的压力点的自然对数，对 $1/RT$ 作图，然后利用 van't Hoff 方程，直接计算出每个等量点吸附热：

$$\ln(P) = \frac{-\Delta(H)}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

此处： ΔH 是吸附焓（吸附热），kJ/mol； ΔS 是吸附熵，kJ/mol*K； P 是压力，torr； R 是气体常数，0.0083144 kJ/mol*K。

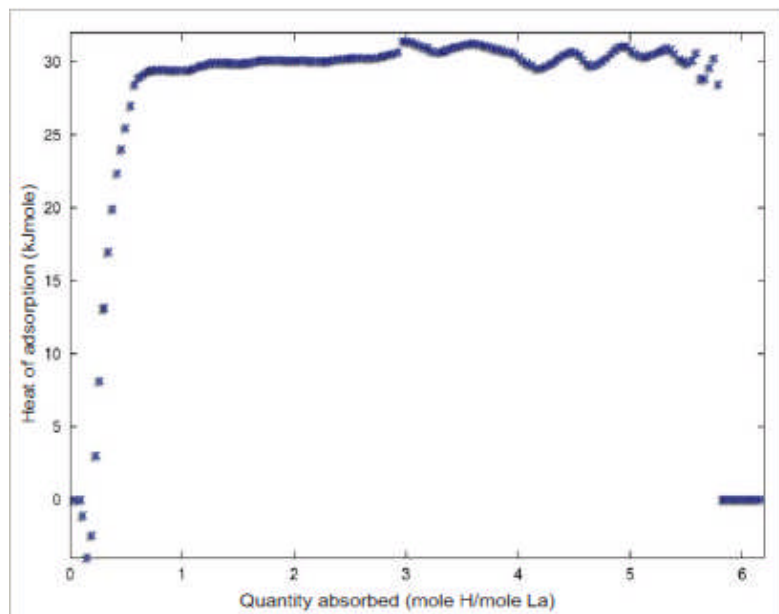


Figure 2: Heat of adsorption for $H_2 / LaNi_5$ of lanthanum pentanickel

找到每一个等量线的斜率，得到等量线所对应的指定体积下的吸附焓，从体积和吸附焓的数据，就能够得到如图2所示的吸附热图。平台的平均值可认为是总吸附热，即为 H_2 吸附在 $LaNi_5$ 上的吸附热，为30.295 kJ/mol。氢气在碳材料的物理吸附热大概为4-10 kJ/mol[1]，而在 $LaNi_5$ 上的吸附热为30.295 kJ/mol，与文献报道的 $LaNi_5$ 的焓范围29-32 kJ/mol一致[2]，该值比氢气物理吸附典型吸附焓高是由于 $LaNi_5$ 解离并吸收氢气。在ASAP2050分析的大多数材料如碳，都是物理吸附氢分子，而 $LaNi_5$ 是化学吸收氢原子进入到骨架结构中。在化学吸附过程中，氢分子解离，并以两个氢原子的状态被吸收到 $LaNi_5$ 上：在750 torr，300 K下，由于氢分子键的断裂，吸附热大大增加，比仅有解离效应增加高达19.6 kJ/mol。氢的化学吸附对吸附热的影响是最大的，但是，氢的吸收对吸附热的增加上也极其重要。解离出的氢原子被吸收到金属晶格的间隙中，导致晶格扩张，对其余增加的吸附热的贡献最大[4]。吸附热数据标明， $LaNi_5$ 的氢气吸附和存储远远超过简单的物理吸附范畴，同时对结果的解释也可以帮助确定氢气和 $LaNi_5$ 之间的作用力。

参考文献

- 1、Gigras, A., Bhatia, S., Kumar, A., Myers, A.. Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons. Carbon 45, 1043-1050
- 2、Schlapbach, L., Züttel, A.. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature 414, 353-358
- 3、Sandrock, G., Thomas, G. The IEA/DOE/SNL on-line hydride databases. Appl. Phys. A 72, 153-155
- 4、Yamamoto, T., Inui, H., Yamaguchi, M.. Effects of lattice defects on hydrogen adsorption- desorption pressures in $LaNi_5$. Materials Science and Engineering 329-331, 367-371