

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.02.004

# 烷基功能化镀钯对 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 储氢合金抗毒化性能的影响

肇博涛, 叶一鸣, 刘丽飞, 胡石林, 张平柱

(中国原子能科学研究院 特种材料工程部, 北京 102413)

**摘 要:** 氢气中存在氧、氮等杂质气组分时,  $\text{AB}_5$  型  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  合金的吸氢速率和储氢容量将出现下降。为提高合金的毒化抗性, 在化学镀钯工艺中引进烷基功能化的前处理技术对合金表面进行复合镀覆处理。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对合金颗粒表面形貌和结构进行表征; 通过容量法测试合金的储氢性能。扫描电镜下, 相比纯化学镀样品表面 Pd 颗粒的球形形貌, 复合镀覆  $\gamma$ -Pd- $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  样品表面 Pd 颗粒为立方体型。测试结果表明, 在  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  均为 0.1% 的氢气中, 初始压力 0.71 MPa、恒温 30 °C 条件下, 1%  $\gamma$ -Pd- $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  样品的特征吸氢速率  $k$  和储氢容量  $X_{\text{max}}$  (质量分数) 分别达到 0.065  $\text{s}^{-1}$  和 1.152%, 较  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  分别提高 75.7% 和 9.2%, 较 Pd- $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  分别提高 30% 和 3.2%。表明以烷基功能化为前处理的复合镀覆法, 能够进一步提升合金表面钯膜对  $\text{H}_2$  分子的催化裂解活性, 解决了镀 Pd 质量分数对催化活性提升的瓶颈, 显著提高了  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  合金的抗毒化性能。

**关键词:**  $\text{AB}_5$  型合金; 化学镀; 烷基化; 钯

中图分类号: TG174.44; TG139.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)02-0024-06

## Influences of Electroless Palladium Plating with Pretreatment of Alkylation on Anti-poisoning of $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ Alloy

ZHAO Bo-tao, YE Yi-ming, LIU Li-fei, HU Shi-lin, ZHANG Ping-zhu

(Engineering Department of Special Material, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

**Abstract:** When running into air impurities such as  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  in hydrogen, the dynamic performance and hydrogen capacity of the  $\text{AB}_5$ -type  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy significantly decrease. The pretreatment of alkylation based on electroless palladium plating was introduced to enhance the resistance against poisoning of compound alloy. Surface morphologies and structure of the  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy were characterized by SEM and XRD, and the hydrogen absorption properties were tested by the volumetric method. The palladium particles made by the pretreatment formed nanocubes instead of nanospheres by scanning electron microscope. Characteristics absorption rate  $k$  and hydrogen capacity  $X_{\text{max}}$  (mass fraction) of 1%  $\gamma$ -Pd- $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy are 0.065  $\text{s}^{-1}$  and 1.152% in impure hydrogen, containing both  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  of 0.1% under an initial pressure of 0.71 MPa at 30 °C, which is remarkably raised by 75.7% and 9.2% than that of the  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy; raised by 30% and 3.2% than that of the Pd- $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy, respectively. It's proved the anti-poisoning of  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy is further enhanced by electroless palladium plating with pretreatment of alkylation, because of the catalytic activity improvement of palladium film, breaking the limitation from palladium content.

**Keywords:**  $\text{AB}_5$ -type alloy; electroless plating; alkylation; palladium

## 0 引 言

$\text{AB}_5$  型的  $\text{LaNi}_5$  储氢合金由荷兰 Philips 实验室在 1969 年研制成功, 该合金具有吸放氢速度快、

平衡压力低、容量适中的特点<sup>[1-4]</sup>。利用 Al 元素替代部分 Ni 元素制备的  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  合金, 能够进一步降低其吸氢平衡压力。应用中发现, 受制于

收稿日期: 2015-11-21; 修回日期: 2016-01-22

通讯作者: 张平柱(1967—), 男(汉), 研究员, 博士; 研究方向: 反应堆结构材料; Tel: (010) 6935 7386; E-mail: zhpz@sohu.com

网络出版日期: 2016-04-13 11:34; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160413.1134.012.html>

引文格式: 肇博涛, 叶一鸣, 刘丽飞, 等. 烷基功能化镀钯对  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  储氢合金抗毒化性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 24-29. ZHAO B T, YE Y M, LIU L F, et al. Influences of electroless palladium plating with pretreatment of alkylation on anti-poisoning of  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  alloy[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 24-29.

氢气纯度和设备密封性的影响,氢气中通常混有空气中的主要成分 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>。LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金对以上杂质气体非常敏感,杂质气体分子能够占据合金表面催化裂解 H<sub>2</sub> 分子的活性位点,降低吸氢速率,其中 O<sub>2</sub> 能进一步在合金表面形成氧化层,阻碍 H<sub>2</sub> 分子的裂解扩散过程,使合金的平衡容量下降<sup>[5-6]</sup>,称之为合金的毒化现象。

Pd 对 H<sub>2</sub> 分子具有选择透过性,同时能够作为其裂解过程的催化剂加速氢气的吸收和释放过程<sup>[7-9]</sup>,因此被广泛地用于储氢合金表面抗毒化的处理。利用化学镀的方式能够在任意形状、硬度的合金颗粒表面沉积 Pd 膜,具有简便快捷的特点。镀 Pd 质量分数越大,起到的毒抗效果越好,如 Xi Shan 等发现 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金镀 Pd 质量分数在 1%~10% 间,吸氢速率随 Pd 含量的增加而逐渐增大<sup>[10]</sup>。目前,纯化学镀 Pd 工艺已经得到了广泛的研究,存在的主要问题是难以在

保证毒抗效果的情况下降低镀 Pd 质量分数,严重影响实际应用。

综上,为增强化学镀 Pd 对合金毒抗性能的提升效果,引进了烷基功能化的前处理技术。以 La-Ni<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金颗粒表面氧化层中的羟基 O-H 作为活性位点,利用 O 原子的电负性结合硅烷类有机物进行组装达到功能化的目的,该活性位点在 M. Williams 等研究 LaNi<sub>5</sub> 合金氧化层的组成时已经验证其存在<sup>[11]</sup>。选择氨基丙基三乙氧基硅烷( $\gamma$ -APTES)作为功能化剂,利用其高分支化、可聚合以及亲水性的特点<sup>[12-13]</sup>在合金颗粒表面形成功能化层。其中 Si 原子与合金表面的 O 原子成键,由于 Si-O 键的四面体空间构型,因此  $\gamma$ -APTES 分子与合金表面呈垂直吸附状态<sup>[14]</sup>,如图 1 所示。吸附完成后在 SnCl<sub>2</sub> 的辅助作用下,向  $\gamma$ -APTES 功能化层中引入作为后续化学镀晶种的少量 Pd,即完成了烷基功能化前处理过程。

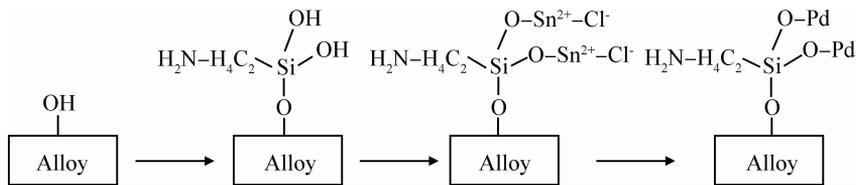


图 1 烷基功能化前处理过程的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electroless palladium plating with pretreatment of alkylation

## 1 试 验

### 1.1 材料与试剂

合金组成为 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub>,由中科院沈阳金属研究所提供。使用 La(质量分数,99%)、Ni(99.9%)和 Al(99%)在氩气保护下熔炼,1 050 °C 真空热处理 6 h 后退火制备。机械粉化后,选择 100~150  $\mu$ m 粒径颗粒作为合金基体。 $\gamma$ -APTES 作烷基化剂,SnCl<sub>2</sub> 作敏化剂,PdCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl 和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 作化学镀液,N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 作还原剂。

### 1.2 表面处理

#### 1.2.1 烷基化

分别配置体积分数为 0.5%、1% 和 3% 的  $\gamma$ -APTES 去离子水溶液,使用 10% 的盐酸调 pH 至 7。将合金加入烷基化液中,液固比为 20 mL : 1 g,90 °C 下密封磁力搅拌 1 h,转速 500 r/min。反应完毕后使用去离子水清洗 2 次。

#### 1.2.2 敏化

将烷基化后的合金加入新配制的敏化液中,液固比为 20 mL : 1 g,室温下磁力搅拌 10 min,转速 300 r/min。敏化液组成为 5 g/L SnCl<sub>2</sub> 和 20 mL/L HCl 的去离子水溶液,该过程中 Sn<sup>2+</sup> 取代  $\gamma$ -APTES 羟基中的 H,与 O 原子成键。反应完毕后使用去离子水清洗 2 次。

#### 1.2.3 活化

将敏化后的合金加入活化液中,液固比为 20 mL : 1 g,室温下磁力搅拌 20 min,转速 300 r/min。活化液为 0.25 g/L PdCl<sub>2</sub> 和 2.5 mL/L HCl 的去离子水溶液,该过程中 Pd<sup>2+</sup> 被 Sn<sup>2+</sup> 还原为 Pd<sup>0</sup>,Pd<sup>0</sup> 作为后续化学镀的晶核与 O 原子成键,完成烷基功能化流程。反应完毕后使用去离子水清洗 3 次。

#### 1.2.4 化学镀 Pd

配制组成为 2 g/L PdCl<sub>2</sub>、27 g/L NH<sub>4</sub>Cl 和 160 g/L NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的镀 Pd 液,水浴加热至

16.7 mL 镀液至 60 °C, 加入 1 g 烷基功能化后的合金, 此时镀 Pd 质量分数为 2%。将 0.2 mL 的  $N_2H_4$  (85%) 稀释 20 倍, 使用注射泵以 16 mL/h 速率滴入镀液, 反应时间 15 min, 磁力搅拌转速 500 r/min。反应完毕后去离子水清洗 3 次, 60 °C 真空烘干 2 h。即分别制备出  $\gamma$ -APTES 体积分数 (浓度) 分别为 0.5%、1% 和 3%, Pd 质量分数均为 2% 的 0.5%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub>、1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 和 3%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品。

同时按步骤 1.2.2~1.2.4 制备镀 Pd 质量分数相同, 纯化学镀的 Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品用于对比分析。

### 1.3 表征与分析

采用德国 Zeiss 公司的 Supra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金表面形貌; 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 Pd 颗粒结晶度, 铜靶 ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), 扫描速度 4°/min。

采用自制的吸放氢测试装置测试合金吸氢动力学性能, 储气室体积  $V_1 = 38.3381 \text{ mL}$ , 样品室体积  $V_2 = 13.2790 \text{ mL}$ , 样品质量  $m = 1.500 \text{ g}$ , 装置实现联机气动控制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

图 2 为各合金样品的表面形貌。图 2(a) 为纯化学镀 Pd 制备的质量分数为 2% 的 Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品, 合金基体被球形 Pd 颗粒完全覆盖, 球形形貌完整, Pd 颗粒粒径在 150~250 nm, 密集堆积形成多孔性的 Pd 膜; 图 2(b) 中经过烷基功能化前处理的 0.5%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品表面球状 Pd 颗粒比例下降, 部分 Pd 颗粒在功能化层的作用下取向性生长, 导致颗粒表面产生棱角, 出现粒径约为 100 nm 的立方体 Pd 颗粒; 图 2(c) 中烷基功能化液体积分数达到 1% 时, 样品表面球形 Pd 颗粒基本消失, 立方体 Pd 颗粒晶面清晰, 均一性尚可, 颗粒生长在由  $\gamma$ -APTES 组成的功能化层上; 图 2(d) 中烷基功能化液体积分数进一步达到 3% 时, 立方体 Pd 颗粒形貌未有明显变化, 但部分与  $\gamma$ -APTES 形成壳层结构, 即被  $\gamma$ -APTES 包裹。以上表明 Pd 颗粒在功能化层上结晶时, 会出现取向性生长, 趋向形成立方结构。晶面在反应分子的吸附及活化方面具有显著的促进作用, 因此是增强 Pd 颗粒催化活性的关键<sup>[15-16]</sup>。

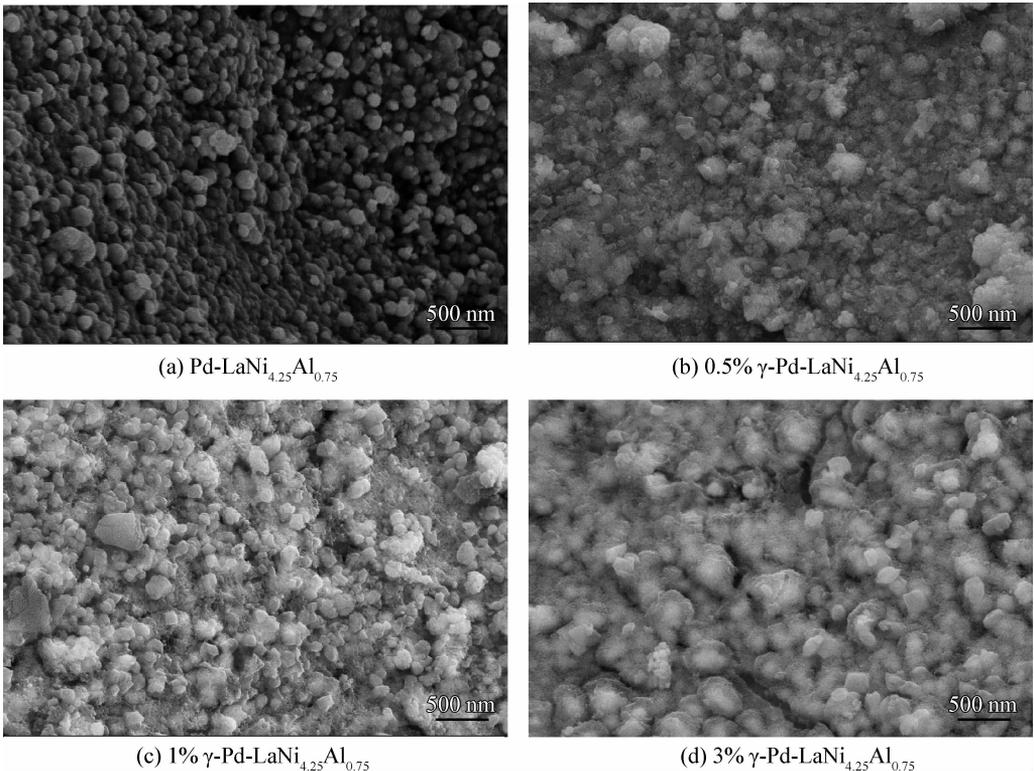
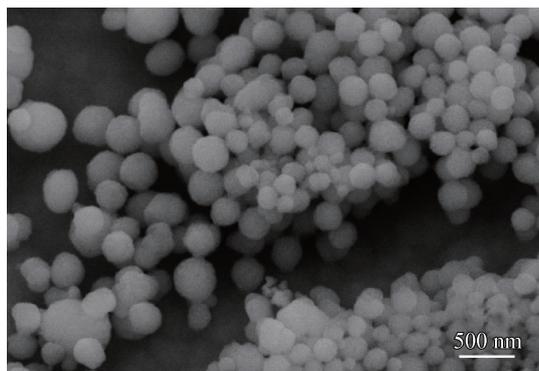


图 2 合金样品的表面形貌

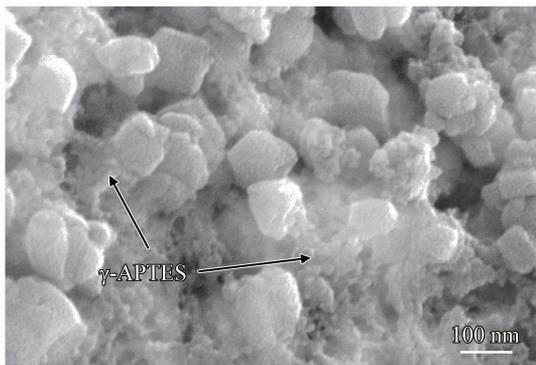
Fig. 2 Surface morphologies of the alloy samples

## 2.2 Pd 颗粒形貌与结晶度

为表征烷基功能化层对 Pd 颗粒形貌与结晶度的影响,分别选取 Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 和 1% $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品做进一步研究,图 3(a)(b) 分别为其表面 Pd 颗粒的形貌。纯化学镀时,Pd 颗粒直接吸附在较为平整的合金表面,而经过 1%烷基化液处理后,Pd 颗粒附着在具有交联结构的  $\gamma$ -APTES 功能化层上。 $\gamma$ -APTES 功能化



(a) Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub>



(b) 1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub>

图 3 合金样品表面 Pd 颗粒的形貌

Fig. 3 Morphologies of the Pd nanoparticles on the alloy samples surface

分子发生相互作用,成为催化活性中心。因此,相比球形颗粒,立方 Pd 颗粒能进一步提高 H<sub>2</sub> 分子的裂解效率,加速氢气在合金表面的裂解扩散速率,使合金吸氢动力学性能提高。图 4 为以上两样品的 XRD 图谱,两样品在 40.42° 和 47.06° 处均出现具有相同峰强和半高宽的 Pd 单质特征峰,同时峰型较为尖锐,表明两种形貌的 Pd 颗粒均为晶体结构且结晶度基本相同。图中其它特征衍射峰均属于 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金,表明样品中只存在 Pd 单质和基体合金两相。

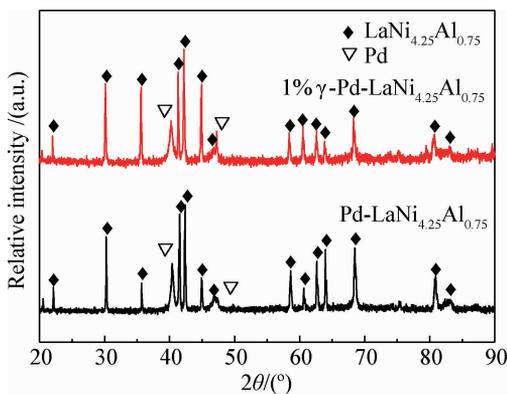


图 4 合金样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the alloy samples

层与 Pd 颗粒间属于化学吸附,由于在 Pd 成核阶段,功能化层的理化环境以及空间结构均与合金表面存在明显差异,因此 Pd 颗粒能够形成热力学上具有更高表面能的立方体。同时,Pd 颗粒平均粒径减小至 100 nm,使其具有更高的比表面积,为 H<sub>2</sub> 分子提供了更大的有效催化界面。

一般情况下,高指数晶面含有高密度的台阶原子和扭结原子,其配位数很低,更容易与反应

## 2.3 抗毒化性能

LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金中毒时,一定条件下储存氢容量和吸氢速率将出现下降。为测试样品的毒化抗性,使用含 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 均为 0.1% 的氢气,在初始压力 0.71 MPa、恒温 30 °C 下,测试其吸氢动力学性能。图 5 为各样品在该条件下的吸氢动力学曲线,发现功能化前处理样品的毒化抗性均在同质量分数 Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 基础上进一步

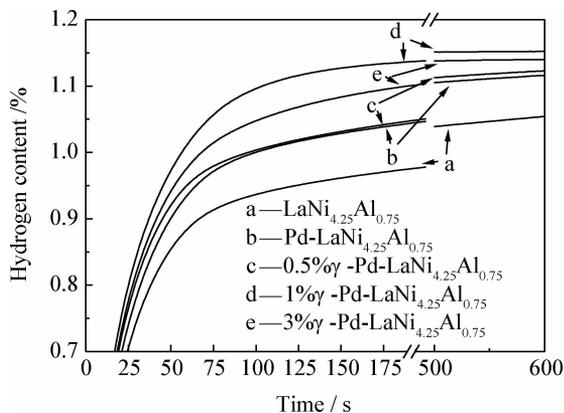


图 5 含氧、氮杂质氢中样品的吸氢动力学曲线

Fig. 5 Hydrogen absorption kinetics curves of the samples in impure hydrogen

增强,表明功能化前处理具有提升该合金镀 Pd 效果的作用。其中 1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品在初期具有最大的吸氢速率,并且在平衡时达到最高储氢容量,抗毒化性能最优。此外,镀 Pd 样品的毒化抗性全部均较未处理 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 明显增强,验证了化学镀 Pd 对 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金抗杂质气体毒化性能的提升作用。

为定量表示样品间毒化抗性的差异,引入 Avrami-Erofeev 方程<sup>[17]</sup>拟合吸氢动力学曲线:

$$(H/AB_5) = (H/AB_5)_{\max} * [1 - \exp(-t/t_0)^n] \quad (1)$$

其中,(H/AB<sub>5</sub>)为  $t$  时刻的吸氢量, $\omega/\%$ ;(H/AB<sub>5</sub>)<sub>max</sub>为最大吸氢量, $\omega/\%$ ;  $t_0$  为特征吸氢时间(特征吸氢速率  $k=1/t_0$ ),s;  $n$  为幂指数,与储氢机理相关; $t$  为时间,s。

图 6 为该方程中特征吸氢速率  $k$  和储氢容量  $X_{\max}$  两项参数拟合值的对比图。在杂质氢气中,吸氢动力学性能最优的 1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品的特征吸氢速率  $k$  和储氢容量  $X_{\max}$  (质量分数)分别达到 0.065 s<sup>-1</sup> 和 1.152%,较 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 分别提高 75.7%和 9.2%,毒化抗性提升幅度显著。同时,相比 Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品的  $k$  和  $X_{\max}$  值分别提升 30%和 3.2%,表明由  $\gamma$ -APTES 和立方 Pd 颗粒组成的复合 Pd 膜相比于纯 Pd 膜在对 H<sub>2</sub> 分子的催化裂解活性上进一步增强。

随烷基化液浓度的增加,图中 0.5%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub>、1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 和 3%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品的毒化抗性先增强后减弱,结合形貌发现是因为当烷基化液浓度未达到 1%时,Pd 颗粒立方晶面的特征与浓度呈正相关,Pd 颗

表 1 不同 Pd 质量分数纯化学镀样品吸氢动力学曲线 Avrami-Erofeev 方程参数拟合值

Table 1 Parameters from Avrami-Erofeev equation fitting of the hydrogen absorption kinetics curves of the pure plating samples with different mass fraction of Pd

Samples	Characteristics absorption rate, $k / s^{-1}$	Hydrogen capacity, $X_{\max} (\omega/\%)$
LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.073 (pure H <sub>2</sub> )	1.155 (pure H <sub>2</sub> )
	0.037	1.055
0.5%Pd-LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.041	1.076
1%Pd-LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.044	1.106
2%Pd-LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.050	1.117
3%Pd-LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.054	1.126
5%Pd-LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.057	1.131
10%Pd-LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	0.058	1.133

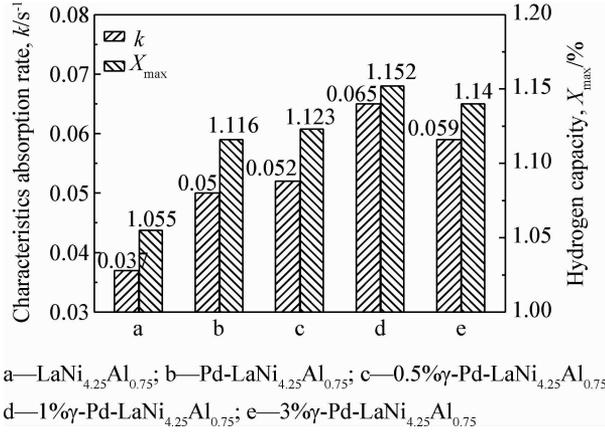


图 6 吸氢动力学曲线 Avrami-Erofeev 方程参数拟合值  
Fig. 6 Parameters from Avrami-Erofeev equation fitting of the hydrogen absorption kinetics curves

粒的催化活性也随之增加;当浓度达到 1%后,过量的  $\gamma$ -APTES 逐渐包覆在 Pd 颗粒表面,使 Pd 颗粒有效催化面积降低,催化活性随之下降。

另一方面,引入烷基功能化的前处理技术能解决纯化学镀所制备 Pd 膜催化活性不足问题。表 1 为 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金在相同测试条件下纯化学镀 Pd 时,不同 Pd 含量样品吸氢动力学曲线的 Avrami-Erofeev 方程参数拟合值表。由表 1 可知:合金的毒抗性随 Pd 质量分数的增加而增强,但增幅逐渐较小,Pd 质量分数达到 5%后,合金毒抗性基本不再变化。首先,合金表面被 Pd 膜完全覆盖后,继续增加 Pd 只能使 Pd 膜厚度增大,而 Pd 膜与 H<sub>2</sub> 分子接触的有效催化面积提升幅度较小。其次,为增加 Pd 而增加化学镀 Pd 液的用量,还原生成的 Pd 单质将不能全部镀覆在合金表面,使镀液的有效利用率下降。

对比发现,采用 Pd 质量分数为 2% 的 1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品,其特征吸氢速率  $k$  和储氢容量  $X_{\max}$  较 10% Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 分别提高 12.1% 和 1.7%,较 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 分别提高 75.7% 和 9.2%。表明烷基功能化前处理镀 Pd 不仅能有效提升合金毒化抗性,还能突破 Pd 质量分数对合金毒化性能提升的瓶颈,提高 Pd 原子的经济性,对储氢合金镀 Pd 工艺的实用化提供了有效的途径。同时,1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 样品在含氧、氮杂质氢气中的特征吸氢速率和储氢容量已较为接近 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金在 99.999% 高纯氢气中的数据,表明由  $\gamma$ -APTES 和立方 Pd 颗粒组成的复合 Pd 膜能有效地保护 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 合金基体表面免受杂质气体的毒化作用,有利于增加合金的使用寿命。

### 3 结论

(1) 在 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 均为 0.1% 的氢气中,初始压力 0.71 MPa、恒温 30 °C 条件下,经过烷基功能化前处理的化学镀 Pd 样品 1%  $\gamma$ -Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 的特征吸氢速率  $k$  和储氢容量  $X_{\max}$  分别达到 0.065 s<sup>-1</sup> 和 1.152%,较 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 分别提高 75.7% 和 9.2%,较 Pd-LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> 分别提高 30% 和 3.2%,合金抗毒化性能提升显著。

(2) 烷基功能化前处理的化学镀能够制备立方体 Pd 颗粒,相比于球型颗粒其比表面积及表面活性位点均明显增加,因此对 H<sub>2</sub> 分子具有更强的催化裂解活性。

(3) 烷基功能化前处理可减少纯化学镀工艺中 Pd 的质量分数,有效地提高了工艺经济性。

### 参考文献

[1] ZÜTTEL A. Materials for hydrogen storage[J]. *Materials Today*, 2003, 6(9): 24-33.

[2] WANG X, WANG C, CHEN C, et al. Stability of AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420(s1/s2): 107-110.

[3] SAKINTUNA B, LAMARI-DARKRIM F, HIRSCHER M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(9): 1121-1140.

[4] 桑革, 沈崇雨, 张义涛, 等. 铜系合金表面镀 Pd 工艺研究[J]. *表面技术*, 2006, 35(5): 29-33.

SANG G, SHEN C Y, ZHANG Y T, et al. Research of the surface of the La-alloy plated Pd[J]. *Surface Technol-*

*ogy*, 2006, 35(5): 29-33 (in Chinese).

[5] REN J, WILLIAMS M, LOTOTSKYY M, et al. Improved tolerance of Pd/Cu-treated metal hydride alloys towards air impurities[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(16): 8626-8630.

[6] UCHIDA H, OHTANI Y, KAWAHATA T, et al. Reaction kinetics of H<sub>2</sub> absorption by lanthanum with and without surface oxide layers[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1991, 172-174(6): 832-840.

[7] LOTOTSKYY M V, WILLIAMS M, YARTYS V A, et al. Surface-modified advanced hydrogen storage alloys for hydrogen separation and purification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: S555-S561.

[8] COUILLAUD S, KIRIKOVA M, ZAÏDI W, et al. Supercritical fluid chemical deposition of Pd nanoparticles on magnesium-scandium alloy for hydrogen storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 574: 6-12.

[9] DAVIDS M W, LOTOTSKYY M, NECHAEV A, et al. Surface modification of TiFe hydrogen storage alloy by metal-organic chemical vapour deposition of palladium[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 9743-9750.

[10] SHAN X, PAYER J H, WAINRIGHT J S. Increased performance of hydrogen storage by Pd-treated LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>, CaNi<sub>5</sub> and Mg<sub>2</sub>Ni[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 426(1/2): 400-407.

[11] WILLIAMS M, LOTOTSKYY M, YARTYS V A. Structural and morphological features of AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy surface - modified with palladium[J]. *International Journal Energy Research*, 2009, 33: 1171-1179.

[12] WEI Y, OOIJ W J V. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1997, 185(1): 197-209.

[13] DEMJEN Z, PUKANSZKY B, FOLDES E, et al. Interaction of silane coupling agents with CaCO<sub>3</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 190(2): 427-436.

[14] BRANDOW S L, CHEN M S, AGGARWAL R, et al. Fabrication of patterned amine reactivity templates using 4-chloromethylphenylsiloxane self-assembled monolayer films[J]. *Langmuir*, 1999, 15(16): 5429-5432.

[15] ALOIS, FÜRSTNER. Gold and platinum catalysis—a convenient tool for generating molecular complexity [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(11): 3208-3221.

[16] FIERRO-GONZALEZ J C, GATES B C. Catalysis by gold dispersed on supports: the importance of cationic gold[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(9): 2127-2134.

[17] FÖRDE T, MAEHLEN J P, YARTYS V A, et al. Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: A semi-empirical model and its verification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(8): 1041-1049.