

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.03.009

表面 Pd 膜对 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金贮氢性能的影响

刘丽飞, 肇博涛, 张平柱, 叶一鸣, 胡石林

(中国原子能科学研究院 特种材料工程部, 北京 102413)

摘 要: 为改善 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 贮氢合金表面抵抗杂质气体毒化的能力, 采用化学镀对粒径 d 为 150~300 μm 的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒进行了表面金属 Pd 的包覆。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)对化学镀前后 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金颗粒的表面形貌及结构进行表征分析; 采用容量法测试材料的贮氢性能。结果表明: 化学镀在 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒表面沉积了一层晶体 Pd 单质, 膜层均匀且有一定的致密性。表面金属 Pd 层能够使 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒在含杂质(O₂ 和 N₂) 氢气中的贮氢容量的衰减幅度由 1.928% 降至 0.086%, 有效提升了其抵抗 O₂ 和 N₂ 毒化的能力。

关键词: LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金; 贮氢性能; 化学镀; Pd

中图分类号: TG174.44; TG139.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)03-0056-07

Influences of Surface Palladium Film on Hydrogen Storage Performance of LaNi_{4.25}Al_{0.75} Alloy

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

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

Abstract: The LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloy particle of the size of 150~300 μm was coated with palladium via electroless plating process to improve its durability against surface poisoning by impurity gases. Surface morphologies and structure of LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles before and after electroless plating were characterized and analyzed by SEM, EDX and XRD, and the hydrogen storage properties were tested by the volumetric method. It is found that a uniform elemental Pd film of crystalline structure and certain compactness is introduced by electroless plating on the surface of LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles. The surface palladium layer is able to decrease the amplitude attenuation of hydrogen storage capacity of LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles in hydrogen with O₂ and N₂ impurities from 1.928% to 0.086%, and thus effectively improve its resistance against O₂ and N₂ impurities.

Keywords: LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloy; hydrogen storage property; electroless plating; palladium (Pd)

0 引 言

贮氢合金因具有较高的贮氢容量、良好的动力学性能以及较佳的安全性能^[1-3]而在氢的贮存与运输、热能—机械能转换、电池、氢的回收精制、氢同位素分离等诸多领域获得了较为广泛的应用。各种应用系统均要求贮氢合金能够在较长的使用周期内保持其良好的吸放氢性能。然而, 杂质气体如 O₂, CO, N₂ 和 CO₂ 等, 会造成合

金贮氢容量的下降以及吸放氢性能的减弱^[4-7]。

Hchida^[8]等指出暴露于空气中的 LaNi₅ 吸氢速度大大减慢; 蒋春丽等^[9]对 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 在氧气中吸氢行为的研究发现: 氧含量较低时, 不会影响合金的初始吸氢速率, 但会降低合金的贮氢容量; 随着 O₂ 含量逐渐升高, 合金吸氢速率变慢, 贮氢容量大大降低; Qi Wan 等^[10]发现, 30 °C 时, LaNi_{4.7}Al_{0.3} 在含 CO 杂质的氢气中循环 3 次

收稿日期: 2015-01-19; 修回日期: 2015-04-21

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: 2015-05-07 17:19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150507.1719.007.html>

引文格式: 刘丽飞, 肇博涛, 张平柱, 等. 表面 Pd 膜对 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金贮氢性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 56-62.

Liu L F, Zhao B T, Zhang P Z, et al. Influences of surface palladium film on hydrogen storage performance of LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloy [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 56-62.

基本失去吸氢能力。实际应用过程中,来自原料气或是系统缺陷所引入的杂质气是无法避免的。因此,贮氢合金在系统应用之前,需采取适当的措施以提高其抵抗杂质气体毒化的能力,来保持其作为新型贮氢材料的性能优势。一般认为杂质气体通过消耗贮氢合金的活性表面来影响其贮氢性能^[4-5,7]。因此贮氢合金活性表面的保护对于改善合金对杂质气体的承受能力来讲是一个比较直接的切入点。表面包覆作为一种直观的隔离手段,可以在不改变合金基体性质的前提下,通过包覆元素的选择,建立起一层对 H₂ 高透而对大分子杂质气体高度疏离的有效隔离屏障,以减弱杂质气体对合金活性表面的侵蚀,提高其在杂质气中的吸放氢性能,是提高贮氢合金的抗毒化性能及循环稳定性能的较佳选择。

文中选择化学镀来实现对 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金颗粒的表面包覆处理,选取了对氢透过性极高的金属 Pd 作为表面膜层的构成元素。设计了 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 贮氢合金表面 Pd 膜层的化学镀覆方案,对所沉积的表面 Pd 膜进行了形貌及结构的表征,并探究了化学镀前后 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金贮氢性能的变化,其中化学镀 Pd 后所得合金记为 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}。此外,由于 Pd 属贵金属,化学镀处理会增加 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金使用时的投入成本,实际应用时需加以考虑。

1 试验与方法

1.1 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 基体颗粒的制备

试验以机械粉化的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金颗粒为基底材料进行表面 Pd 的化学沉积,为保证试验的平行性,排除 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒大小对化学镀工艺及 Pd 镀层形成的影响,镀覆前对 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒材料进行了严格的过筛处理,电动筛分过程持续 30 min。选择粒度分布在 150~300 μm 的合金颗粒进行表面金属 Pd 的化学镀覆处理。

1.2 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75} 的制备

通过活化和化学镀 2 个步骤实现 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒表面金属 Pd 的化学镀覆(记为 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75})。活化工艺为传统的敏化—活化两步法^[11-12],即先用酸性 SnCl₂ 溶液浸渍 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒,使部分 Sn²⁺ 吸附在 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒表面。再以 PdCl₂ 溶液作为活化液,利用 Sn²⁺ 的强还原性将 Pd²⁺ 还原成单质 Pd (Sn²⁺ + Pd²⁺ → Sn⁴⁺ +

Pd),沉积在 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒表面,作为后续化学镀过程中还原反应所形成的金属 Pd 的成核中心。过程中敏化液及活化液组成如表 1 所示。

表 1 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒表面化学镀 Pd 敏化液及活化液的组成

Table 1 Composition of the sensitizing solution and activating solution in electroless plating process for Pd deposition on surface of LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles

Substance	Sensitizing solution	Activating solution
C _{HCl (36%)} / (mL · L ⁻¹)	20	2.50
C _{SnCl₂} / (g · L ⁻¹)	5	
C _{PdCl₂} / (g · L ⁻¹)		0.25

化学镀以 PdCl₂ 为主盐, N₂H₄ · H₂O 为还原剂, NH₃ · H₂O 为络合剂, NaOH 为 pH 值调节剂, NH₄Cl 为稳定剂。为便于使用,具体配置过程中,将还原剂以外的各物质配置成一种稳定混合液。以 1(g) : 100(mL) 的比例将活化后的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒与上述混合液混合,调节 pH 后加入还原剂,水浴加热维持恒定温度,磁力搅拌(500 r/min)下化学镀覆金属 Pd。反应完成后,静止沉淀,分离镀液,去离子水清洗包覆 Pd 后的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 颗粒 3 次,于 60 °C 真空干燥 8 h。

化学镀过程中探究了还原剂 N₂H₄ · H₂O 添加量(V)、镀覆时间(t)、镀覆 pH 值、镀液温度(T)、络合剂浓度(c)等相关参数对表面沉积膜层特性的影响。确立了化学镀沉积金属 Pd 膜层还原剂 N₂H₄ · H₂O 的工艺参数为: V = 0.2 mL, t = 30 min, pH = 10, T = 60 °C, C_(NH₃ · H₂O) = 320 mL/L。

1.3 表面形貌及结构表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试化学镀前后样品(LaNi_{4.25}Al_{0.75} 及 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}) 的 XRD 图谱,铜靶(Kα₁, λ = 1.540 6 Å),扫描速度 4 °/min,考察表面镀层及 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金相结构。对化学镀 Pd 前后的合金颗粒在 JOEL-JSM-6360LV 型扫描电镜上进行形貌观察,研究合金颗粒粒度大小及表面镀层的形貌,考察镀层的致密性与均匀性。

1.4 吸放氢性能测试

将 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 及 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75} 在一定

杂质气体含量的氢气中进行吸放氢性能测试,做出相应的动力学及压力-组成-温度($P-C-T$)曲线,考察表面镀层的存在对合金体系在杂质气氛中的吸放氢性能及贮氢容量的影响。吸放氢性能在自制的 Sieverts 测试设备上,选取 La 系合金实际应用时最常见的杂质气体 O_2 、 N_2 作为杂质气,杂质含量(摩尔分数)分别设定为: O_2 0.307%, N_2 1.204%, 测试样品质量 1.5 g, 压力 0.65 MPa。其中, P 代表高纯氢, 99.999%; M 代表混合气, 0.307% O_2 + 1.204% N_2 + H_2 。后续讨论中, 为方便描述, 文中将 M-混合气简记为 O_2-N_2 杂质气。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与相结构

2.1.1 表面形貌

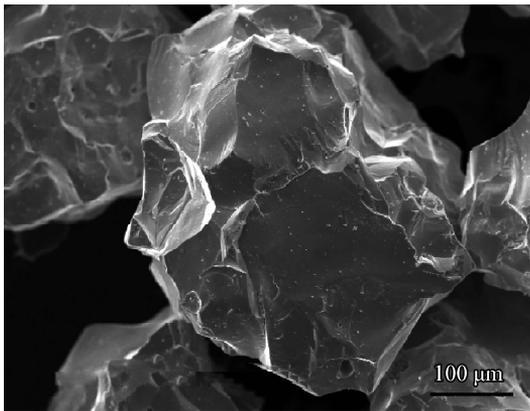
图 1(a)(b) 为基底 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 合金颗粒的形貌。合金颗粒基本分布于预置的粒径范围($d =$

150 ~ 300 μm)内。未经任何处理的基底 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒表面光滑、平整。该区域表面各元素的原子数分数比大致为 $n(La) : n(Ni) : n(Al) = 17 : 74 : 9$, 即 $LaNi_{4.35}Al_{0.53}$ 。这与合金颗粒整体的元素组成 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 相差不多, 表明合金整体构成相对比较均匀。

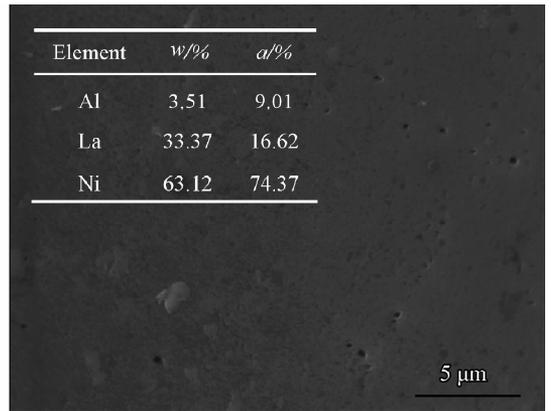
$Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的微观形貌及表面元素组成如图 1(c)(d) 所示。对比基底 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒, 不难发现, 化学镀 Pd 处理后, 合金颗粒的表面均匀地包覆上了一层由较大比表面积的近球形小颗粒紧密团聚堆积而成的金属 Pd 膜层, 膜层完整而致密。粒径对比显示, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒仍处于预置的粒径范围($d = 150 \sim 300 \mu m$)内。

2.1.2 相结构

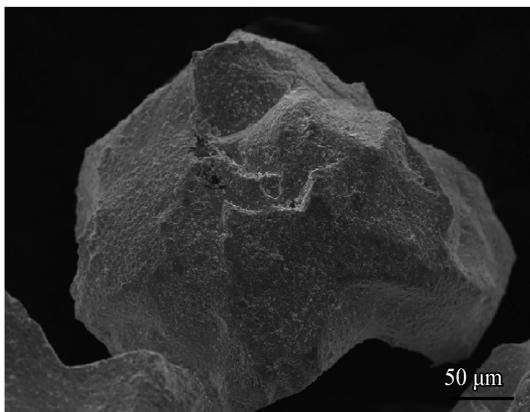
表面化学镀处理前后样品的 XRD 谱如图 2 所示。由图可以看出: ①化学镀处理后, 样品的 XRD 谱中明显出现了金属 Pd 的(111)及(200)晶



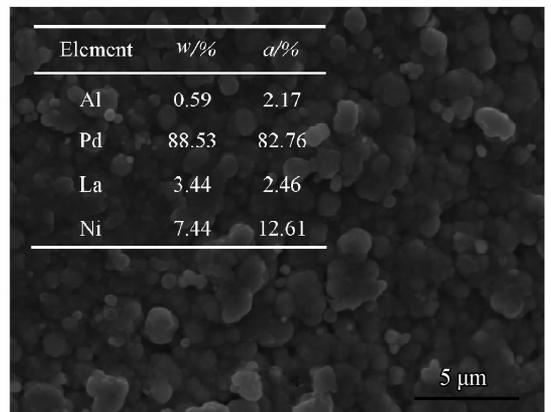
(a) Surface morphology, $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$



(b) Elements composition, $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$



(c) Surface morphology, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$



(b) Elements composition, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$

图 1 沉积 Pd 前后 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的表面形貌及元素组成

Fig. 1 Surface morphologies and elements composition of the $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ particles before and after depositing Pd

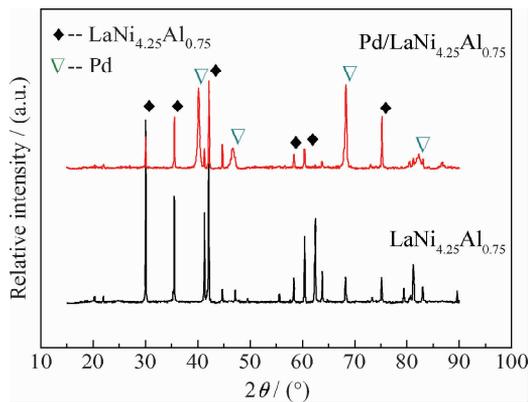


图2 沉积Pd前后LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of the LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles before and after depositing Pd

面的衍射峰,峰形较为尖锐且峰强较高,属晶体结构;②基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}各衍射峰均独立完整存在,表明表面Pd膜的引入并未对基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}的结构造成明显影响。

2.2 贮氢性能

2.2.1 LaNi_{4.25}Al_{0.75}的贮氢性能

(1) 杂质气对LaNi_{4.25}Al_{0.75}吸氢动力学的影响

图3为不同温度下,LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒在纯氢

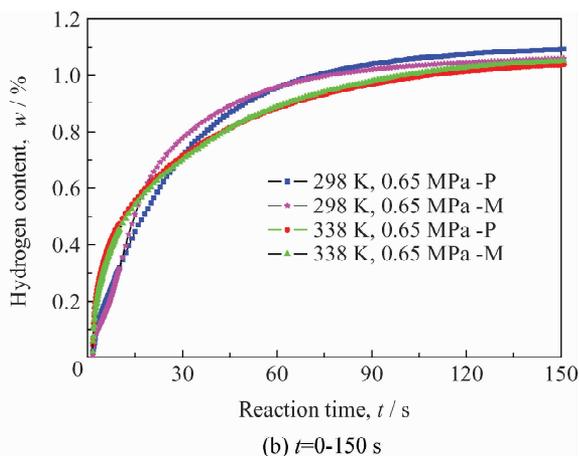
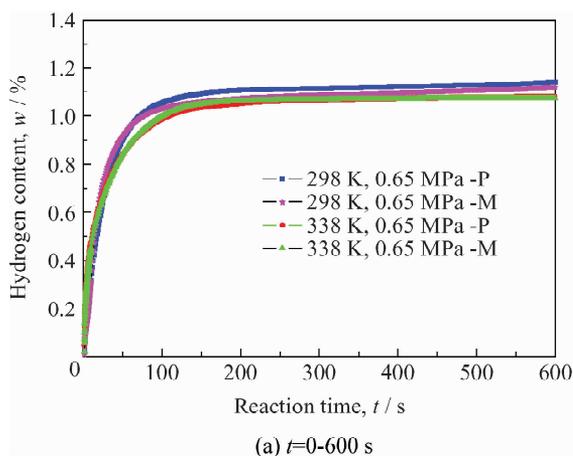


图3 纯氢及O₂-N₂杂质气中LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的吸氢动力学曲线及其局部放大图

Fig. 3 Absorption kinetics and its partial enlargement of the LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles in pure hydrogen and O₂-N₂ impurities

(3) O₂、N₂杂质、温度对LaNi_{4.25}Al_{0.75}吸放氢P-C-T曲线的影响

由图4可知:当温度为338 K时,LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒内所吸收贮存的氢原子并未被完全释放出来,表现为P-C-T曲线并未完全闭合,这可

及O₂-N₂杂质气中的吸氢动力学曲线。可以看出:298 K时,系统内的微量O₂、N₂杂质会降低LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的贮氢容量;而338 K时,O₂、N₂杂质对于LaNi_{4.25}Al_{0.75}的贮氢容量则基本无影响。两种温度下,LaNi_{4.25}Al_{0.75}的饱和和吸氢时间均无明显改变。另外,动力学曲线的局部放大图(图3(b))显示:O₂、N₂杂质对于LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的初始吸氢速率并无显著影响。

因此,体系内的微量O₂、N₂杂质会降低LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金颗粒在298 K时的贮氢容量。

(2) 温度对LaNi_{4.25}Al_{0.75}吸氢动力学的影响

图4为LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒P-C-T曲线。由图4可知:LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒在纯氢中的贮氢容量有所降低,升温会显著提高其吸氢反应的平台压力;而在O₂-N₂杂质气中,升高温度,LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的贮氢容量变化较小,温度对其贮氢容量的影响较为微弱。动力学曲线的局部放大图(图3)可以看出:升高温度,LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒初始20 s的吸氢速率显著升高。

因此,升高温度会降低LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金颗粒在纯氢中的贮氢容量,但能够提高其对O₂、N₂杂质的耐受度。另外,升高温度有助于提高LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的初始(20 s)吸氢速率。

能是由于先行的吸氢及放氢过程在合金内部产生了部分应力及缺陷区域,这些区域对氢原子的扩散能量要求较高,阻碍了氢原子由内向外的转移。另外,提高反应温度和引入杂质气均会造成LaNi_{4.25}Al_{0.75}吸氢反应平台压力的升高,导致338 K温度

下, O_2 、 N_2 杂质气中 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的滞后效应要大于纯氢中的。

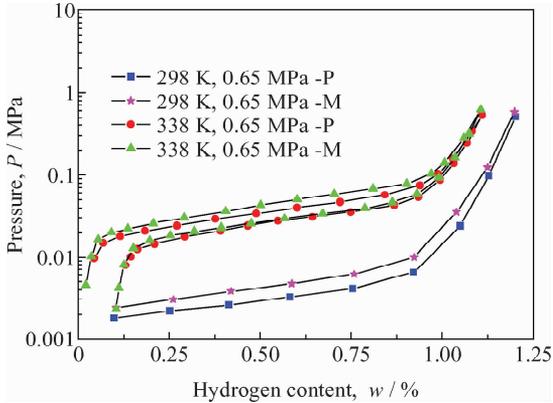


图4 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的 $P-C-T$ 曲线

Fig. 4 $P-C-T$ curves of the $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ particles

2.2.2 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 的贮氢性能

(1) 杂质气对 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 吸氢动力学的影响

图5(a)为不同温度下, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒在纯氢及 O_2-N_2 杂质气中的吸氢动力学曲线(图中 Pd/S 代表 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$)。可以看出: 两种温度下, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒在纯氢及 O_2-N_2 杂质气中的吸氢动力学曲线基本重合, 表明系

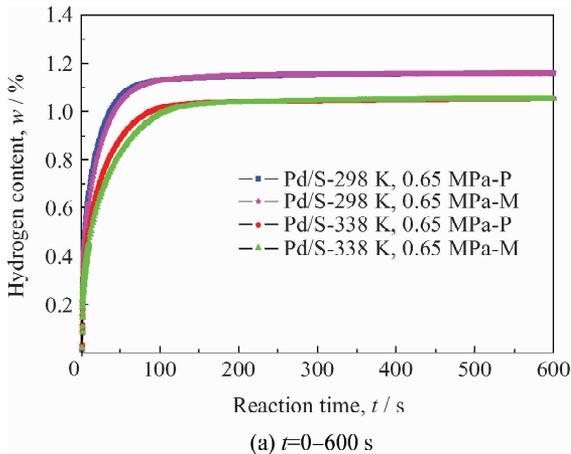
统内微量 O_2-N_2 杂质的存在对 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 的贮氢容量基本没有影响。

而对比图5(b)中 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 初始吸氢150 s的动力学曲线可以发现: 体系中的 O_2 、 N_2 杂质会导致 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒在初始150 s内吸氢速率的略微下降, 但随着时间的增长, 影响越来越微弱, 直至消失。因此, 体系内的微量 O_2 、 N_2 杂质并不会对 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 合金颗粒的贮氢容量产生显著影响, 但会略微降低其初始吸氢速率。

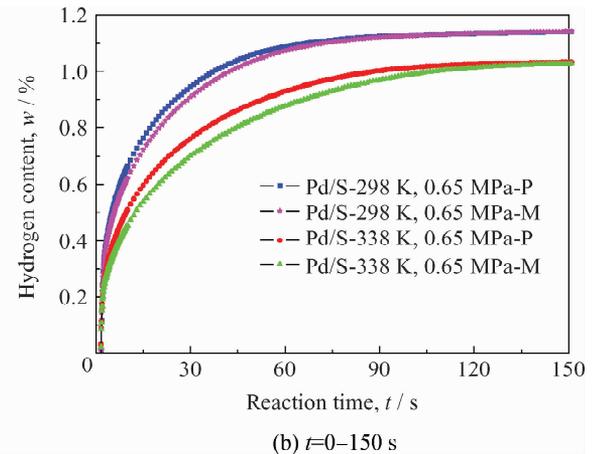
(2) 温度对 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 吸氢动力学的影响

图5(a)显示, 不同于 $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒, 温度由298 K升至338 K, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的贮氢容量下降明显。对于 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 而言, 平台压升高对其贮氢容量的影响要远胜于杂质气体的入侵。同样, 动力学曲线的局部放大图(图5(b))可以看出, 温度对于 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 的初始吸氢速率有着较大影响: 升高温度, $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒初始150 s的吸氢速率显著下降。

因此升高温度不仅会造成 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒在两种体系中贮氢容量的显著降低, 还会降低其初始吸氢速率。



(a) $t=0-600$ s



(b) $t=0-150$ s

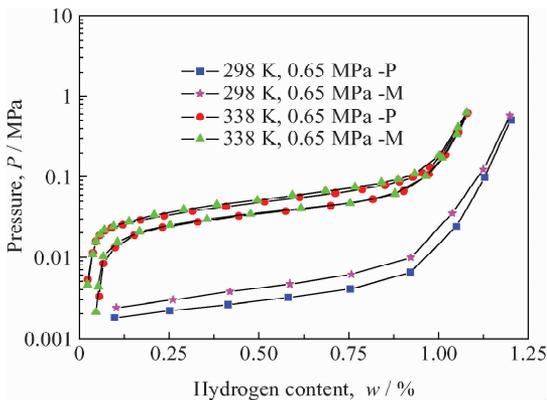
图5 纯氢及 O_2-N_2 杂质气中 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的吸氢动力学曲线及其局部放大图

Fig. 5 Absorption kinetics and its partial enlargement of the $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ particles in pure hydrogen and O_2-N_2 impurities

(3) O_2 、 N_2 杂质、温度对 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 吸放氢 $P-C-T$ 曲线的影响

图6为不同温度下 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒在高纯氢及 O_2-N_2 杂质气中吸/放氢过程的 $P-C-T$ 曲线。不难看出: 提高反应温度会造成 $Pd/La-$

$Ni_{4.25}Al_{0.75}$ 吸/放氢反应平台压力的升高; 298 K时, 体系中引入杂质气也会显著增加 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 吸氢反应的平台压。但338 K时, O_2-N_2 杂质气中 $Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ 颗粒的 $P-C-T$ 曲线则基本与纯氢中一致。

图6 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒的P-C-T曲线Fig. 6 P-C-T curves of the Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75} particles

2.3 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}的抗毒化性能

在基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}及Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}样品充分吸氢的前提下,统一选取吸氢动力学曲线上吸氢时间 $t=600$ s的吸氢容量值进行样品饱和和贮氢容量的比较,结果见表2。

表2 包覆Pd前后样品的吸氢容量对比

Table 2 Comparison of the hydrogen absorption capacity of samples before and after depositing Pd coating ($w/\%$)

Samples	298 K			338 K		
	H ₂	H ₂ + (O ₂ -N ₂)	Variation after impurities	H ₂	H ₂ + (O ₂ -N ₂)	Variation after impurities
LaNi _{4.25} Al _{0.75}	1.141	1.119	-1.928%	1.080	1.074	-0.556%
Pd/LaNi _{4.25} Al _{0.75}	1.159	1.158	-0.086%	1.054	1.052	-0.190%
Variation after depositing Pd	1.578%	3.485%		-2.407%	-2.048%	

3 Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}表面Pd膜层的作用机制

一般,单纯贮氢合金在含有O₂、N₂杂质的氢气中贮氢性能的下降主要来自于以下两个方面^[4,8]:

(1) O₂、N₂分子在合金表面的物理吸附占据了部分H₂分子解离反应的活性位点,使得合金颗粒表面的游离氢原子浓度降低,扩散变慢,合金吸氢速率下降。

(2) 氧的化学腐蚀消耗了LaNi_{4.25}Al_{0.75}表面的部分活性金属,致其丧失催化解离及贮氢性能。

在贮氢合金的表面微包覆修饰中,表面镀覆元素的选择十分重要^[13]。金属Pd作为H₂解离为氢原子的高效催化介质,以及高效的H输运、存储介质,存在于LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金表面有助于

由表2可以看出:①同基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}类似,降低温度,Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}样品的贮氢容量有所提升,且幅度更为显著。②298 K及338 K温度下,基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒在O₂-N₂杂质气中的贮氢容量有所下降,分别为-1.928%及-0.556%;而同等条件下,Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}样品在O₂-N₂杂质气中贮氢容量的下降幅度则大为降低,分别为-0.086%及-0.190%。③相比于基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金颗粒,在298 K时,Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}样品在高纯氢及O₂-N₂杂质气中的贮氢容量均有所提高,分别提高了+1.578%及+3.485%;但在338 K时,Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}在两种气氛中的贮氢容量都比基底LaNi_{4.25}Al_{0.75}颗粒低,分别为-2.407%及-2.048%。

综上,表面化学镀包覆一层金属Pd膜层能够提高LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金颗粒在较低温度(298 K)下对体系内微量O₂、N₂杂质的耐受能力,也能提高其在纯氢中的贮氢容量。

氢分子的解离及氢原子向合金体相的扩散转移,能够有效提高合金的贮氢性能^[14-17]。

经过表面化学镀处理后,体系内的微量O₂、N₂杂质并不会对Pd/LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金颗粒的贮氢容量产生显著影响,这得益于金属Pd对O₂有反应惰性的特点。表面Pd层在保护内部合金表面活性元素不被氧化的同时,自身亦不受到损伤,十分有利于保持合金的表面活性。

另外,经过化学镀覆金属Pd后,原本十分光滑的合金表面铺展了一层球形颗粒堆积扩展连接而成的相对粗糙表面,该新生成的表面不仅具有着更大的面积,而且有着适宜的粒子沉积间距,增加了合金与H₂作用的有效活性表面。

物理吸附是放热过程,升高温度将不利于O₂、N₂杂质分子在合金表面层的吸附,减弱了其

物理吸附所致的活性表面流失而产生的贮氢速率以及贮氢容量的损失。虽然 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金颗粒表面有了金属 Pd 膜层的保护,但是金属 Pd 并不能阻止 O_2 、 N_2 的物理吸附过程,因此初始吸氢速率受到影响。同时,由于 Pd/ $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金表面基本不会受到来自 O_2 、 N_2 杂质气的化学腐蚀,仅仅是微弱的物理吸附决定着合金性能的损伤程度,对于 Pd/ $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 体系,升高温度只存在 O_2 、 N_2 物理吸附的逆向移动。因此,升高温度有利于提高 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金在含 O_2 - N_2 杂质的 H_2 中的吸氢性能,但该温度效应对于 Pd/ $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 样品并不十分明显。

4 结 论

(1) 通过化学镀在 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金颗粒表面沉积了一层晶体 Pd 膜;表面 Pd 膜的引入并未对 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 结构造成影响。

(2) 提高吸氢温度有利于提高 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金在含 O_2 - N_2 杂质的 H_2 中的吸氢性能;但该温度效应对于 Pd/ $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 样品并不明显。

(3) 表面化学镀包覆一层金属 Pd 膜层能够显著改善 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金颗粒对 O_2 、 N_2 杂质的耐受能力,同时提高其在纯氢中的贮氢容量。

参考文献

[1] Züttel A. Hydrogen storage methods [J]. *Naturwissenschaften*, 2004, 91(4): 157-172.

[2] 胡子龙. 储氢材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 49-50.

Hu Z L. Hydrogen storage materials [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002: 49-50 (in Chinese).

[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): 1121-40.

[4] Goodell P D. Cycling hydriding response of lanthanum-nickel (LaNi_5) in hydrogen containing oxygen as a minor impurity [J]. *Less-Common Metal*, 1983, 89(1): 45-54.

[5] 桑革, 涂铭旌, 闫康平, 等. 氢中杂质 CO 对 LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金 PCT 特性的影响 [J]. *中国稀土学报*, 2000, 18(2): 124-126.

Sang G, Tu M J, Yan K P, et al. Effect of CO impurity in hydrogen on PCT properties of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ alloy [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2000, 18(2): 124-126 (in Chinese).

[6] Yu X B, Wu Z, Huang T Z, et al. Effect of surface oxide layer on activation performance of hydrogen storage alloy $\text{TiMn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(1): 81-86.

[7] Prigent J, Latroche M, Leoni E, et al. Hydrogen trapping properties of Zr-based intermetallic compounds in the presence of CO contaminant gas [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(S2): 801-803.

[8] Hchida H U, Chtani Y, Kawahata T, et al. Reaction kinetics of H_2 absorption by lanthanum with and without surface oxide layers [J]. *Less-Common Metal*, 1991, 172-174: 832-840.

[9] 蒋春丽, 白斌, 李嵘, 等. $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 型贮氢合金氧化前后吸放氢性能研究 [J]. *稀有金属*, 2005, 29(1): 43-46.

Jiang C L, Bai B, Li R, et al. Studies on hydrogen absorption and desorption properties of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ hydrogen storage alloy before and after oxidation [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005, 29(1): 43-46 (in Chinese).

[10] Qi W, Li P, Li Y L, et al. CO impurities effect on $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ hydrogen storage alloy hydrogenation/dehydrogenation properties [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2014, 37(4): 837-842.

[11] Ambrosio R C, Ticianelli Edson A. Studies on the influence of palladium coatings on the electrochemical and structural properties of a metal hydride alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 197(2/3): 215-222.

[12] 郭为民, 金丽华, 涂加万. 包覆钯对储氢合金粉末性能的影响 [J]. *材料开发与应用*, 2000, 15(2): 5-7.

Guo W M, Jin L H, Tu J W. Effect of Pd coating on properties of hydrogen storage alloy particles [J]. *Development and Application of Materials*, 2000, 15(2): 5-7 (in Chinese).

[13] Parimala R, Ananth M V, Ramaprabhu S, et al. Effect of electroless coating of Cu, Ni and Pd on $\text{ZrMn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}$ alloy used as anodes in Ni-MH batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(5): 509-513.

[14] Kong X C, Du J L, Wang K, et al. Electrocatalysis induced by surface-modification with Pd through sol-gel method for $\text{Ti}_{33}\text{V}_{20}\text{Cr}_{17}$ alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8088-91.

[15] Shan X, Payer J H, Jennings W D. Mechanism of increased performance and durability of Pd-treated metal hydriding alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(1): 363-369.

[16] Lototsky 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(S2): 555-561.

[17] Janota R, Rougiera A, Aymarda L, et al. Enhancement of hydrogen storage in MgNi by Pd-coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356-357: 438-441.