

硼氢化钠制氢催化剂的表面改性处理

孙元明¹, 周媛媛², 崔用武², 顾军³

(1. 南京大学常州高新技术研究院, 常州 213100; 2. 常州大学, 常州 213100; 3. 南京大学, 南京 210000)

[摘要] 在硼氢化钠催化水解制氢反应过程中, 催化剂的表面活性以及比表面积的大小直接影响催化效果。采用氟化处理法对催化剂 Mg_2Ni 合金粒子进行表面改性, 并对氟化处理后的催化剂进行镍还原处理。研究了改性前后合金粒子表面结构、形态、元素分布及催化性能的变化, 结果表明: 氟化处理明显改善了合金粒子的表面构造, 显著增大了比表面积; 经过氟化处理的合金, 其催化效果约为未处理合金的 4 倍; 再进行镍的还原处理, 催化剂的活性可进一步提高, 且与镍还原量成正比关系。

[关键词] 氟化处理; 镍还原; 水解制氢; 催化剂; 表面改性

[中图分类号] TQ426

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0036-03

Surface Modification Treatment Technique for Hydrogen Generation Catalysts of Boron Sodium Hydride

SUN Yuan-ming¹, ZHOU Yuan-yuan², CUI Yong-wu², GU Jun³

(1. High-Tech Research Institute of Nanjing University, Changzhou 213100, China;

2. Changzhou University, Changzhou 213100, China; 3. Nanjing University, Nanjing 210000, China)

[Abstract] In the process of hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride, the surface activity and the specific surface area of the catalysts directly effect on the reaction rate. With a chemical method—fluoride treatment, the alloy particle of catalysts Mg_2Ni was surface modified by fluridation and the catalysts treated by fluoridation was treated by Ni reduction. The structure, morphology, elemental distribution of the alloy surface before and after modification were studied. The result shows that the surface structure is significantly improved and the specific surface area is increased by fluoride treatment. The catalytic activity of the sample with fluoride treatment is increased by 4 times compared with the untreated catalyst. Further studies show that reduction of Ni also affects the activity which is proportional to the amount of Ni reduction.

[Key words] fluoridation; Ni reduction; hydrogen generation; catalysts; surface modification

一般认为, 作为储氢材料, 氢在化合物中的质量分数大于 5% 就有重要应用性。在众多的储氢材料中, 硼氢化物有高达 10.8% (质量分数) 的储氢量, 这种液体氢燃料在碱性条件下可稳定存在, 通过催化剂催化其水解即可制取氢气, 且对环境友好。随着人类对新能源重视度的提高, 有越来越多的研究人员关注硼氢化物水解制氢, 并对相关催化剂的成分及改性等进行了诸多研究^[1-4]。

氟化处理技术始于 1991 年, 由于其能够去除合金表面致密的氧化膜层, 形成高比表面积的表面结构, 提高合金的活性、强度和寿命, 因此得到广泛应用^[5-6]。目前, 氟化处理技术已经发展成为一种用于改善表面

性能和电化学性能的方法, 它可提高比表面积, 进而使合金性能得到数十倍的提高。文中采用该方法对硼氢化物制氢固体催化剂进行表面改性, 并通过 SEM 和 EPMA 分析, 了解该方法对固体催化剂表面构造变化的影响, 希望通过对该处理方法的研究, 使合金从表面构造到表面特性都发生质的改变, 从而提高催化活性。

1 实验

1.1 催化剂

实验中的催化剂为 Mg_2Ni 合金。将原料 Mg_2Ni 合金 (A_2B 型) 用粉碎机磨碎, 之后用孔径 25 μm 以下

[收稿日期] 2010-03-15; **[修回日期]** 2010-05-12

[基金项目] 江苏省 2008 年科技支撑计划 (BE2008040)

[作者简介] 孙元明 (1951—), 男, 北京人, 博士, 研究员, 主要研究方向为氢能技术开发及其应用。

的筛子进行筛选,备用。筛选出来的合金粉末比表面积为 $1.12 \text{ m}^2/\text{g}$,颗粒平均直径 $19.7 \mu\text{m}$ 。

1.2 氟化-1(F-1)处理

将氢氟酸(HF 质量分数 40%)和 KF(纯度 99%)按一定比例配制成氟化处理溶液,量取 500 mL,向其中加入 10 g 固体催化剂 Mg_2Ni 合金,以 850 r/min 的转速搅拌处理 30 min,之后将合金粉末过滤出来,用蒸馏水洗涤,真空干燥,备用。

1.3 Ni 还原处理

向经 F-1 处理 30 min 的溶液中加入 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,升温至 80°C ,加入 pH 缓冲剂调节 pH 值到中性范围,继续加入络合剂 $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,待温度稳定后,加入还原剂 NaBH_4 ,再进行 Ni 还原复合处理。添加不同量的 Ni^{2+} 全部还原到合金粒子表面之后(当处理溶液由绿色变成无色时,可以认为 Ni 的还原反应已经进行完全),将合金粉末过滤出来,用蒸馏水洗涤,真空干燥,备用。

1.4 粒子表面观察

使用电子探针显微分析仪(EPMA-8705,岛津制造),对粒子进行 SEM 像表征观察及表面元素分布的 EPMA 分析。

1.5 催化剂颗粒的比表面积测量

为考察氟化处理对合金比表面积的影响,以便分析催化性能,用流动式比表面积测量装置(BET 法)对合金粉末的比表面积进行测量。

1.6 氢气发生量的测定

常温常压条件下,在装有 20 mL 反应液(NaBH_4 和 NaOH 的质量分数分别为 5.0% 和 10%)的烧瓶中加入催化剂样品,检测气密性,用质子流量计测量氢气发生量。

2 结果与讨论

2.1 氟化-1 处理的催化剂表面结构分析

2.1.1 SEM 表面特征分析

固体催化的反应过程,可分为同相体系和多相体系。研究中所采用的液体氢化物硼氢化钠,当其与催化剂接触时,即发生催化水解反应,同时释放出气体氢,这说明该体系是一个液、固、气的多相反应体系。该反应体系存在以下 2 种过程:1)受化学动力学因素影响,在固体催化剂表面进行氢气发生的化学反应过程;2)受固体表面物理性能影响,即反应液及氢气向固体界面正反 2 个方向的扩散过程。因此,为了加速催化反应过程,除温度、压力以外,一种具有高活性(高化学动力学性能)、高比表面积(高物理性能)的固体表面

结构,在固体催化反应中是十分重要的。

图 1 为样品的 SEM 表面形貌,可以看出, Mg_2Ni 合金颗粒未处理时表面呈光滑状态,经氟化-1 处理后,表面变成均匀的网状结构,该结构使合金成为了与微泡沫金属结构相似的固体催化剂。因此可以认为,通过氟化处理,催化剂得到了高比表面积,并在表面形成了有利于气体吸附和脱附的新型结构,这是催化剂活性得到提高的主要原因。后文中比表面积和氢气发生量的测定结果证实了该推测。

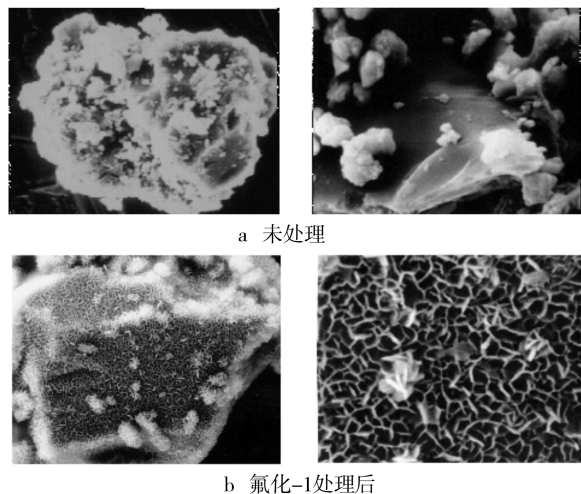


图 1 Mg_2Ni 合金氟化-1 处理前后的 SEM 表面形貌
Fig. 1 SEM photographs on Mg_2Ni alloy surface before and after F-1 fluorination

2.1.2 EPMA 分析

催化剂 Mg_2Ni 合金样品进行氟化-1 处理后的表面 EPMA 分析见图 2,图 2a 为粒子外形全貌,对照观察图 2b—d 中 Ni, Mg, F 元素(浅色部分)的分步情况,可以清楚地看出,在 Mg 元素分布较多的区域, F 的分

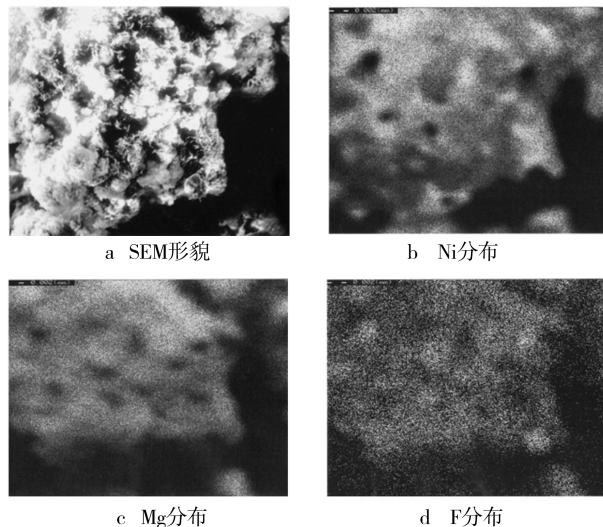


图 2 氟化-1 处理后合金粒子表面 SEM 结构和各元素分布
Fig. 2 The SEM image and element distribution of alloy particle after F-1 fluorination

布也较多,而 Ni 与 F 的分布就截然相反。通常碱金属和碱土金属都可以形成氟化物,实验中所用的试样是 Mg_2Ni 合金,这说明在氟化处理过程中,形成的氟化物是 MgF_2 。结合图 1 可以判断,经过氟化处理后的合金粒子表面形成了凹凸不平的类似网状的结构,这是表面形成的 MgF_2 化合物所致。

此外,由于合金表面形成了一定量的 MgF_2 ,使表面结构发生了变化,即从 Mg_2Ni 到 $MgF + Ni$ 的结构改变,Ni 是硼氢化钠水解制氢很好的催化剂,所以 Ni 的相对富集对于催化性能是有促进作用的,可在一定程度上提高催化剂的活性。

2.2 氟化-1+Ni 还原复合处理的催化剂表面结构分析

经氟化-1 处理 30 min,再进行 Ni 还原复合处理,形成的 Ni 析出附着在多孔表面上,使得合金的凹凸表面上可以富集更多的活性物质 Ni(见图 3)。合金的比表面积进一步增大,催化活性中心的数量也得到了提高,该结构的形成是催化剂性能进一步得到提高的重要因素。后文中氢气发生量的测定结果也表明,经过氟化-1+Ni 还原复合处理的 Mg_2Ni 合金与未处理的 Mg_2Ni 合金相比,催化制氢速率得到很大提高,因此可以认为处理后粒子表面附着的活性物质 Ni 起到了很好的催化效果。

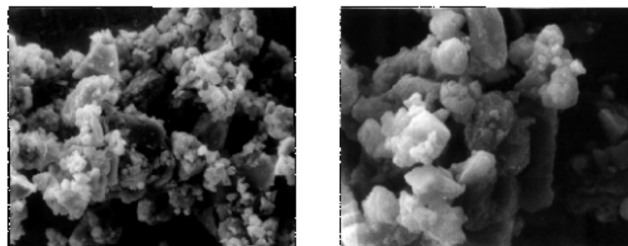


图 3 氟化-1+Ni 还原复合处理后合金表面的 SEM 表征

Fig. 3 The SEM image of Mg_2Ni alloy surface

after F-1 + Ni duplicated fluorination

2.3 处理前后的催化剂比表面积对比

图 4 为催化剂 Mg_2Ni 合金比表面积的测定结果。从图 4 中可见, Mg_2Ni 合金经氟化-1 处理后,比表面积比未处理时提高了约 7 倍,说明氟化处理能显著增大比

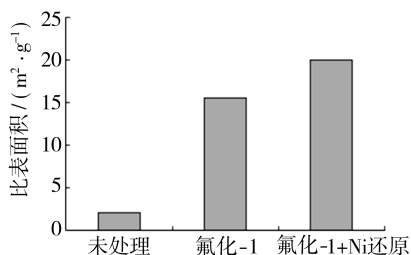


图 4 Mg_2Ni 合金经不同方法处理后的比表面积

Fig. 4 Specific surface area of alloy after different treatment

表面积,而经过 Ni 还原处理后,比表面积进一步提高。

2.4 催化效果分析

图 5 给出了几种催化剂样品(均采用氟化-1+Ni 还原处理,Ni 还原量不同)催化制氢的氢气发生量,为进行对比,也给出了用未处理的 Mg_2Ni 合金制氢的数据。可以看出,采用处理过的催化剂制氢,其催化效果约为未处理合金的 4 倍;此外,适当提高还原处理时 Ni 的还原量,可提高氢气的发生速率。

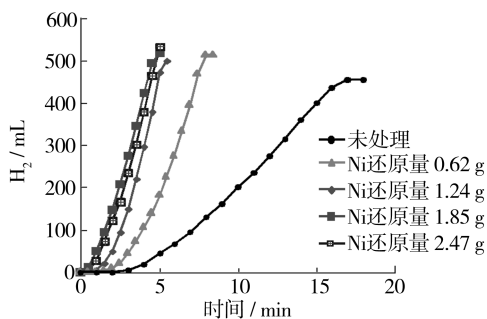


图 5 氢气发生量与 Ni 还原量的关系

Fig. 5 The relationship between the amount of Ni and the rates of H-generation

3 结论

文中采用一种化学表面处理方法——氟化处理,对催化剂 Mg_2Ni 合金进行表面处理改性,达到了预期的目标,使得合金颗粒的表面结构、形态、元素分布及催化性能等均有较大改善:

1) 未处理的合金 Mg_2Ni 表面是光滑的,在对其进行氟化-1 处理后,表面修饰成类似于网状多孔固体催化剂的表面,比表面积是未处理合金的近 10 倍,在表面形成了 MgF_2 化合物且分布均匀。

2) 氟化-1+Ni 还原复合处理可进一步提高合金的比表面积,增加还原活性物质 Ni,从而提高催化剂 Mg_2Ni 合金的催化性能。比表面积和活性中心的增加,是提高催化剂性能的重要因素。进一步研究表明,镍的还原处理对催化剂的催化活性有直接影响,其活性与镍还原量成正比关系。

氟化处理方法快速简便,处理后的合金具有良好的催化活性,因此成为今后合金催化剂表面处理的一个重要研究方向。

[参 考 文 献]

- [1] Yoshitsugu Kojima, Ken-ichirou Suzuki, Kazuhiro Fukumoto. Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002(27): 1029—1034.

(下转第 68 页)

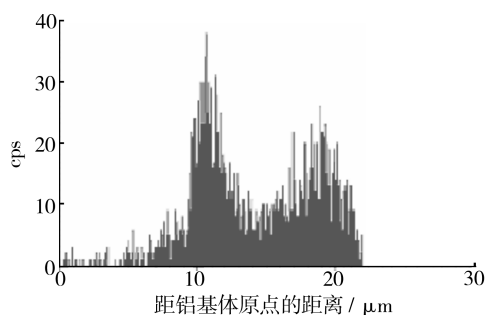


图 11 复合膜层横截面 Cr 元素线性扫描分析

Fig. 11 The linear scan analysis of

Cr element in composite film cross-section

3 结论

1) 在微弧氧化的基础槽液中添加 Cr_2O_3 , 采用恰当的工艺可以在 6063 铝合金表面制备出含有大量 Cr_2O_3 颗粒的复合膜层, 说明此方法制备微弧氧化 Cr_2O_3 /氧化铝复合膜层具有可行性。

2) 膜层中 Cr_2O_3 的沉积量随溶液中 Cr_2O_3 的含量、电流密度、微弧氧化时间的增大而增大, 电解液的 pH 值对复合沉积量也有影响。实验表明, 在含硅酸钠 8 g/L、三聚磷酸钠 3 g/L 的基础槽液中, 添加 2.5 g/L 的 Cr_2O_3 , 控制 pH 值为 11~13, 以 2.5 A/dm² 的电流密度直流微弧氧化 25 min, 可获得较佳的复合膜层。

3) 以优化工艺制备的复合膜, 表面含有大量 Cr_2O_3 微粒, 且 Cr_2O_3 微粒已沉积到了氧化膜内部。

[参 考 文 献]

- [1] 周鼎华. 铝合金表面处理技术新进展[J]. 热处理技术与装备, 2006, 27(4): 10—14.
- [2] 韩东锐, 张波, 欧家才, 等. 微弧氧化 6061 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 29—31, 35.
- [3] 辛铁柱. 铝合金表面微弧氧化陶瓷膜生成及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [4] 王亚明, 崔艳芹, 侯正全, 等. LY12 铝合金微弧氧化/树脂填料复合涂层的组织与防热性能[J]. 金属热处理, 2010, 35(3): 8—12.
- [5] 席晓光. 微弧氧化技术述评[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 66—68, 75.
- [6] 东青, 陈传忠, 王德云, 等. 铝及其合金的微弧氧化技术[J]. 中国表面工程, 2005, 18(6): 7—10.
- [7] 贺子凯, 蒋玉思. 铝合金微弧氧化生成陶瓷膜的研究[J]. 昆明理工大学学报, 2001, 26(1): 17—20.
- [8] 郝建民, 丁毅. 铝合金微弧氧化陶瓷层生长过程研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 27(1): 10—11.
- [9] 卢立红, 沈德久, 王玉林. 微弧氧化陶瓷膜层的性能及应用[J]. 材料保护, 2001, 34(1): 17—18.
- [10] 蒋百灵, 白力静, 蒋永峰. 铝合金微弧氧化陶瓷层组织结构与性能的研究[J]. 中国机械工程, 2001, 12(3): 331—333.
- [11] 徐晋勇, 王斌, 高原. 铝及铝合金等离子体微弧氧化技术的研究[J]. 机械, 2006, 33(9): 2—3.
- [12] 张振华, 郭忠诚. 复合镀中纳米粉体分散的研究[J]. 中国表面工程, 2007, 15(2): 9—13.
- [13] Nguyen Ngoc Phong, Ngo Thi Anh Tuyet, Do Chi Linh, et al. An Application of Electrochemical Method for Studying Nano-Composite Plating[J]. Metals and Materials International, 2006(6): 493—496.
- [14] 孙米强. 纳米复合镀技术研究现状[J]. 石油化工应用, 2006(2): 3—6.
- [15] 赵坚, 宋仁国, 李红霞, 等. 纳米添加剂对 6063 铝合金微弧氧化层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(4): 125—128.
- [16] 栾新伟, 王明智, 赵玉成. 电镀镍-纳米金刚石复合镀层研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005, 6(3): 20—22.
- [17] Wei Tong-bo, Yan Feng-yuan, Tian Jun. Characterization and Wear and Corrosion-resistance of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on Aluminum Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005(89): 169—176.

(上接第 38 页)

- [2] Wu C, Zhang H M, Yi B L. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Catalysis Today, 2004, 93—95: 477—483.
- [3] Ozkar S, Zahmakiran M J. Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride Using Ru(0) Nano-clusters as Catalyst[J]. Alloys and Compounds, 2005, 404—406: 728—731.
- [4] 张玉洁, 杨猛, 丁毅, 等. 表面处理对储氢合金电化学性能的影响研究[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 9—11.
- [5] Sun Y M, Suda S. Study on the Fluorination Method for Improving Surface Properties and Characteristics of AB5-types of Hydrides[J]. Alloys and Compounds, 2002, 330—332: 627—631.
- [6] Suda S, Sun Y M, Uchida M. Fluorinated Metal Hydrides for the Catalytic Hydrolysis of Metal-hydrogen Complexes[J]. Metals and Materials, 2001, 7(1): 73—75.