doi: 10.3969/j.issn.1007–9289.2010.05.005

高效氟化表面处理对化学制氢催化剂性能影响*

孙元明[1]，崔用武[2a]，周媛媛[2b]，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 a 化学化工学院，b 材料科学与工程学院，常州 213100；3. 南京大学，南京 210000)

摘 要：硼氢化物催化水解反应过程中，产生的氢气速率是和催化剂性能密切相关的。采用一种合金作为固体催化剂是有效的，通常这种合金本身就是一种吸氢材料，譬如文中研究中使用的镁镍系合金 Mg_2Ni。采用氟化处理的方法可以对其表面进行改性，但更有效的氟化处理方法是通过调节 pH 值进行反复的循环处理，使得处理后合金的比表面积和活性明显比未处理的增强。文中通过 ICPS，SEM 和 EPMA 分析手段对处理前后的合金催化剂进行观察和表征，从而获得处理条件与提高催化剂性能结果的一致性。

关键词：氟化处理；比表面积；催化性能；Mg_2Ni 合金

中图分类号：TQ151.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1007–9289(2010)05–0032–04

The Effect of the Effective Fluorination Treatment on Properties of the Catalyst of Chemical Hydrogen Generation

SUN Yuan–ming[1], CUI Yong–wu[2a], ZHOU Yuan–yuan[2b], GU Jun[3]

(1. High–tech Research Institute of Nanjing University, Changzhou 213100; 2a. School of Chemistry and Chemistry Engineering, b. School of Materials Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213100; 3. Nanjing University, Nanjing 210000)

Abstract: In the process of hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride, the hydrogen generation rate is related to the catalyst performance. Its effective using alloy as a solid catalyst, which is a kind of hydrogen absorption material, such as Mg_2Ni produced in this paper. Fluoride treatment, which is more effective by continuous treatment at determined pH value, can be used for surface modification to increase specific surface area and catalytic activity of the alloy. In the paper, ICPS, SEM, and EPMA were used to analyze the alloys and obtain the relationship between catalyst activity and treatment conditions.

Key words: fluoride treatment; specific surface area; catalytic performance; Mg_2Ni alloy

0 引 言

随着社会发展，能源问题日益突出，化石能源煤、石油价格不断攀升，而且产生大量污染，新能源开发是全球研究的热点。氢经氧化后释放能量的同时排出的是水，氢能是最清洁的能源之一[1]。硼氢化钠溶液水解制氢[2]，虽然成本高，但其可控性强，产氢量高，具有应用到燃料电池上的前景。

在早期的研究中，Schlesinger 等人[3]研究了 $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ 等催化剂，其中发现 $CoCl_2$ 的催化性能最好，在 25 ℃，10 min 内催 $NaBH_4$ 水解化可释放 97 %的 H_2，并且认为真正起催化作用的是钴的硼化物。近年来，以贵金属铂和金属钌催化剂的研究最为引人关注。

研究采用氟化处理的方法[4,5]，以廉价的 Mg_2Ni，一种具有储、吸氢性能的合金为原料，经过化学处理、表面改性使其表面特性和结构发生变化，使其成为对硼氢化钠水解制氢反应具有特殊催化性能的金属（合金）型固体催化剂。该项目的研究成功将实现化学制氢廉价催化剂的制备和生产，

收稿日期：2010−04−27；修回日期：2010−06−25
基金项目：*江苏省科技支撑计划-工业部分(BE2008040)
作者简介：孙元明(1951—)，男(汉)，北京市人，研究员，工学博士。

并推动燃料电池产业化的进程。

2　试验和检测方法

2.1　试验方法

（1）原料细化

将原料 Mg_2Ni 合金(A_2B 型)用粉碎机磨碎成粒径为 60 μm 以下。

（2）氟化处理

氟化–1 处理选择一定粒径的 Mg_2Ni 合金 20 g，取 0.6 mL HF（46 %），6.0 g KF（纯度 99 %）用蒸馏水配置 1L HF·KF 溶液，在 30 ℃下搅拌处理 30 min。

氟化–2 处理: 选择一定粒径的 Mg_2Ni 合金 20 g，取 0.6 mL HF（46 %），6.0 g KF（纯度 99 %）用蒸馏水配置 1L HF•KF 溶液，在 30 ℃下搅拌处理 30 min。处理过程中使用 pH 缓冲剂调节始终使溶液的 pH 控制在一定范围内（最大值为 8）。

（3）氢气发生反应

在室温下，使用各 1.0g 氟化–1 处理和氟化–2 处理的 Mg_2Ni 合金作为催化剂，在 20 mL 5.0 % $NaBH_4$/10 % NaOH 溶液中进行催化水解反应，产生的氢气用气体流量计测量。

2.2　检测方法

（1）氢气发生反应速率

氢气发生反应速率采用 W–NK–2A 型湿式气体流量计（福田–天津仪器仪表制造）进行测定。

（2）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 Micromeritics Flow Sorb II 2300 型流动式比表面积测量仪 (BET 法)对其比表面积进行了测量。

（3）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的合金粒子表面形态结构变化，采用 EPMA–8705 型电子微探针分析仪对合金粒子表征及表面元素分布进行分析测定。

3　结果和讨论

3.1　不同金属催化剂的催化水解性能

图 1 是不同金属与 Mg_2Ni 合金催化剂氟化处理后的性能比较，比较由图 1 可知，Fe，Cu 的氢发生速度慢，Ni，Mg_2Ni 的反应速度快，而 Co 更快但经济性差。Ru 通过负载的催化剂表面有很好的活性，但它的比表面积非常有限。可以用提高比表面积的方法使催化剂活性更好，而且比表面积增大将会减少催化剂的用量。

由氢气发生的反应速度及材料成本等实用因素进行评价，可得出 Mg_2Ni 被认为是具有应用前景的硼氢化钠制氢反应的催化剂。

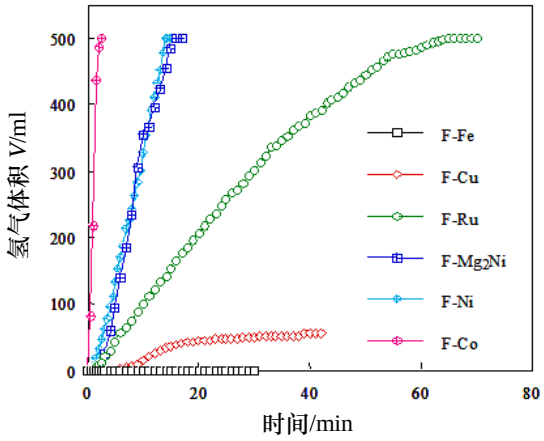

图 1 不同催化剂的氢气发生速度

Fig.1 The rates of hydrogen generation by evolution catalysts

3.2　氟化处理的 Mg_2Ni 合金催化剂活性表面形成机理

（1）氟化后 Mg_2Ni 合金催化剂表面结构分析

根据图 2 表示的催化剂表面 SEM 分析结果，未处理的 Mg_2Ni 合金的表面是光滑状态，进行了氟化–1 处理的合金表面变成为网状的结构。这个结构形成类似微泡沫状结构的固体催化剂。

用氟化–2 处理后的合金表面有更加明显的多层次变化，成为了更复杂的花瓣状结构。可以认为，通过这样的氟化处理，能够得到高比表面积且在其表面形成更容易对气体的吸附和脱附结构的 Mg_2Ni 合金，这是催化剂活性提高的主要因素。

图 3 表面元素分析表明，与未处理的合金表面进行对比，氟化–2 处理后的表面明显有大量氟化物存在，在理论上 Ni 不可能形成氟化物，那么可以确定是形成了 MgF_2。同时，从结构上分析，由于氟化–2 处理是在一定的 pH 范围内反复进行氟化物形成的处理法，所以使得合金表面形成了多层次的复杂结构。

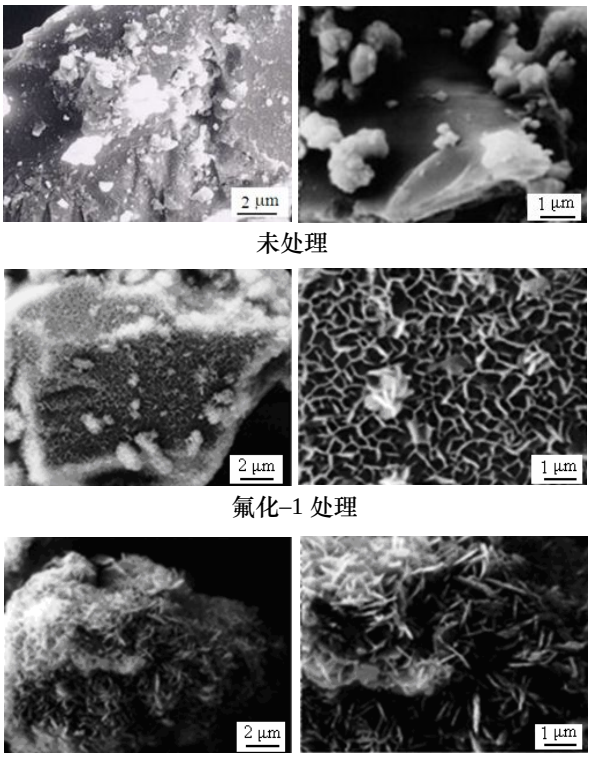

图 2 Mg_2Ni 合金氟化–1 处理和氟化–2 处理后的表面 SEM 像

Fig.2 SEM pictures of the surface structures of the Mg_2Ni alloys before and after fluorination

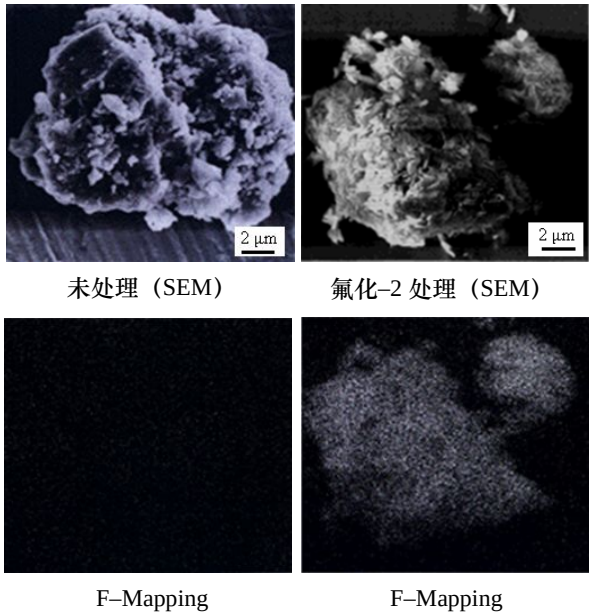

图 3 氟化–2 处理后合金表面氟化物的分布状态

Fig.3 Fluoride distribution of F–2 treated alloy surface

3.3 影响催化剂的性能的主要原因

（1）粒子直径的影响

固体催化剂的粒子直径，对催化作用带来很大地影响。研究使用 Mg_2Ni 作为合金催化剂，其粒子直径分为以下四个范围，25 μm 以下、25～45 μm、45～75 μm、75～105 μm 进行了实验。各使用 1.0 g，测量了氢气发生反应的速度。图 4 是不同粒子直径 Mg_2Ni 催化剂的氢气发生反应的速度，可以看出使用粒子直径小的催化剂，接触的比表面面积大，反应速度快。

由此看来，尽管根据催化剂的种类处理方法有所差别，但是必要地增加比表面积，可能比减小合金粒径是最重要的。

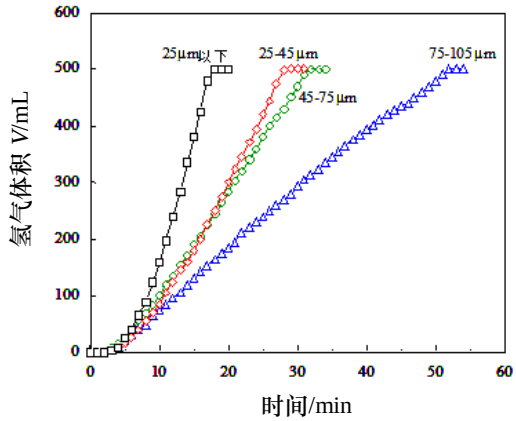

图 4 不同直径的 Mg_2Ni 合金粒子的产氢速率

Fig.4 The rates of hydrogen generation on Mg_2Ni alloy of different particles sizes

（2）比表面积的影响

氟化–2 处理是使氟化–1 处理在一定 pH 范围内反复高效进行的处理方法，所产生的比表面积增加效果在每进行一次周期时使之逐渐增加。图 5 表现了处理前后的比表面积变化。氟化–1 处理后的比表面积比较未处理的增大了约 8 倍，而氟化–2 处理后

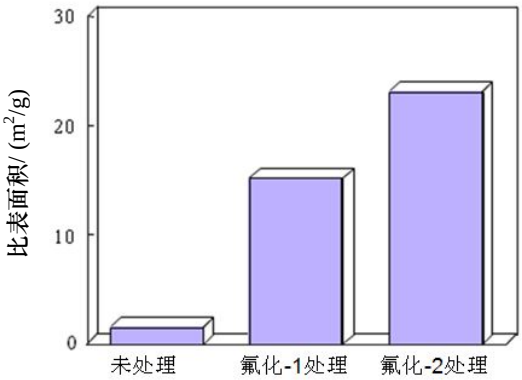

图 5 Mg_2Ni 合金处理前后的比表面积变化

Fig.5 Specific surface area of Mg_2Ni alloy before and after the fluorinations

的比表面积，比较未处理的增大了约 20 倍，因此与单位质量的溶液接触面积就大大增加了，从而使氢气发生的速度比未处理的快 70 % (图 6)。

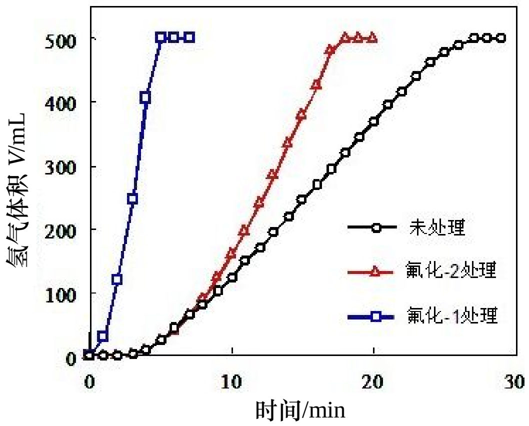

图 6　氟化处理对 Mg_2Ni 合金催化性能的影响

Fig.6 The effect of Fluoride treatment on the catalytic properties of Mg_2Ni alloy

4　结　论

采用高效氟化处理方法，可以提高 Mg_2Ni 合金催化剂在硼氢化物的制氢反应中的催化性能。

（1）各种金属和合金催化剂对硼氢化钠的氢气发生反应速度有很大差异，采用氟化处理的 Mg_2Ni 合金的催化比单体金属性能有显著地提高。

（2）合金 Mg_2Ni 的表面初始是光滑的，氟化–1 处理后表面修饰成为了类似于网状多孔固体催化剂的结构。氟化–2 处理后，合金表面产生被修饰成了具有更多的类似于花瓣状的三维网状结构。

（3）高效的表面处理使得合金的比表面积得到大幅度地增加，从而提高了催化剂在硼氢化钠水解制氢反应过程中的催化性能，几近达到或超过贵金属，如钌（Ru）的催化性能。

参考文献

[1] 大角泰载(日). 金属氢化物的性质与应用 [M]. 北京, 化学工业出版社, 1990.

[2] Steven C Amendola, Stefanie L. Sharp–Goldman, et al. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25(10): 969-975.

[3] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E, et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen [J]. J Am Chem Soc, 1953(75): 215-219.

[4] 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.

[5] Suda S, Sun Y M, et al. Fluorinated metal hydrides for the catalytic hydrolysis of metal–hydrogen complexes [J]. Metals and Materials, 2001, 7(1): 73-75.

作者地址：江苏常州市常武中路 801 号　213164
常州科教城科教会堂 B 座 2 层 2205 室
Tel：(0519) 8633 9991
E–mail：sun66jp@hotmail.com

♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣

(上接第 31 页)

[12] Rezvanian O, Zikry M A, Brown C. Surface roughness, asperity contact and gold RF MEMS switch behavior [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007, 17: 2006-2015.

[13] Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems [J]. Physical Review B, 1998, 37, 6991-7000.

[14] Plimpton S J. Fast parallel algorithms for short−range molecular dynamics [J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.

[15] Yang C, Tartaglino U, Persson B N J. A multiscale molecular dynamics approach to contact mechanics [J/OL]. arXiv, 2006: 1-13.

[16] Persson B N J. Contact mechanics for randomly rough surface [J]. Surf. Sci. Rep, 2006, 61: 201-227.

[17] Delrio F, et al. The role of vander waals forces in adhesion of micromachined surfaces [J]. Nature materials, 2005, 4: 629-634.

[18] Hertz H. On the contact of elastic solids [J]. Reine Angew Math, 1881, 92: 156-171.

[19] Greenwood J A, Williamson J B P. Contact of nominally flat surfaces [J]. Proceedings of Royal Society, 1966, A295: 300-319.

作者地址：重庆市沙坪坝区沙正街 174 号　400044
重庆大学 机械工程学院 421 室
Tel：(023)65106524
E–mail：flduan@cqu.edu.cn