

活性 Al 制氢技术的发展及展望

张建斌, 杨耀民, 朱程, 臧树俊, 石珏

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 氢能是理想的能源载体, 活性金属分解水制氢具有固态含能、现场制氢、按需供氢, 且对水质要求低等特点。本文从 Al/H₂O 反应热力学和动力学两方面综述了铝合金活化的共性问题; 从影响 Al/H₂O 反应的内因和外因等因素归纳了活性铝工程化的可行途径。采用多元合金化和合适的制备工艺是活化铝的有效途径; 活性铝制氢技术工程化应用的潜力与突破是适应极端环境。此外, 指出 Al/H₂O 自发反应的预判性研究、可持续反应的定量性研究、产业化中产物的循环再利用问题等是活性 Al 制氢技术进一步发展的方向。最终实现成本低廉、环境友好、安全可靠的活性铝分解水制氢技术的工业化应用。

关键词: Al; 氢气; 分解水; 热力学; 动力学

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4571-16

能源短缺和环境污染是全世界面临的共同问题, 寻求化石能源的可替代解决方案一直是科学家和工程师的不懈追求。

2019 年全世界对一次能源的消耗达到了 5.839×10^{20} J, 化石能源仍然占据着绝对的主导地位, 其中石油、天然气和煤炭等分别占到了总量的 33.1%、24.2%和 27%(见图 1), 由此导致二氧化碳全年排放量高达 3.4169×10^{10} t^[1], 不断加剧着地球的温室效应^[2, 3]。2019 年联合国环境规划署 (UNEP) 强调务必在 2020~2030 年间, 确保碳排放量每年下降 7.6%^[4, 5]。因此寻找清洁、无污染的能源是一项紧急任务。

H₂ 燃烧时产生的热值达到 141.8 kJ/g^[6, 7], 无论作为内燃机还是燃料电池的能源供给, 其副产物都是水, 完全无污染, 是一种非常有前景的替代能源^[8], 吸引着企业界和产业界的关注。但 H₂ 仅在室温和更高温度下作为气体存在, 即使将氢压缩或将其液化, 氢气能量密度仍低于每升 10 MJ。低能量密度以及储存和运输中的安全性阻碍了氢能经济的发展。

制备氢气的方法较多, 如化石燃料制氢^[9, 10]、电解水制氢^[11]、光催化裂解水制氢^[12, 13], 核能制氢^[14], 生物质制氢^[15]和利用活泼金属与水反应制氢^[7]等, 这些方法按 H₂ 来源可归结为 2 大类: 化石燃料和水。

虽然化石燃料制氢是现今最主要的制氢方式, 占据着约 95%的份额^[6]。但这种方法除一次投资大、氢气纯度不高外, 还导致 CO₂ 和其他污染物的大量排放^[17];

水作为原料的分解水制氢中, 采用再生能源/核能等产生的电力分解水时, 对水质及设备要求高, 停工损失大。而采用活性金属分解水制氢具有固态含能, 现场制氢, 按需供氢等优点, 且对水质要求低, 海水, 冰雪、污水、极端环境 (体液等) 等含水介质都可用来制氢, 但这种制氢方式成本高, 目前应用于极端环境燃料电池氢燃料来源, 如海上无人潜航器 (UUV)、高寒冰雪地区电力系统。

已经有大量综述性文献报道过 Al/H₂O 反应的研究工作进展, 如 Xu 等^[18]介绍了 Na 基、K 基、Mg 基、Al 基、Zn 基、Fe 基等与水反应制氢的研究进展; Kumar^[19]介绍了铝合金不同的活化方法; Xu 等^[7]从电化学、相组成、界面反应和能量转变过程分析了 Al/H₂O 反应的机理, 并介绍了一些低熔点金属与 Al 相互作用的特殊现象。

本文综合近年来铝合金制氢的研究进展, 从电化学反应数据 (热力学) 和化学反应数据 (动力学) 2 个方面综述铝合金活化的共性问题, 归纳出多元合金化和合适的制备工艺是铝合金活化的有效途径; 从影响 Al/H₂O 反应的内因和外因等因素归纳了工程化的可行路径。

1 分解水制氢

根据纯金属与水反应的条件, 可以将金属简单地分为 3 类, 如图 2^[20]所示, 元素符号下方数据为标准

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51675256)

作者简介: 张建斌, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2341538, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com

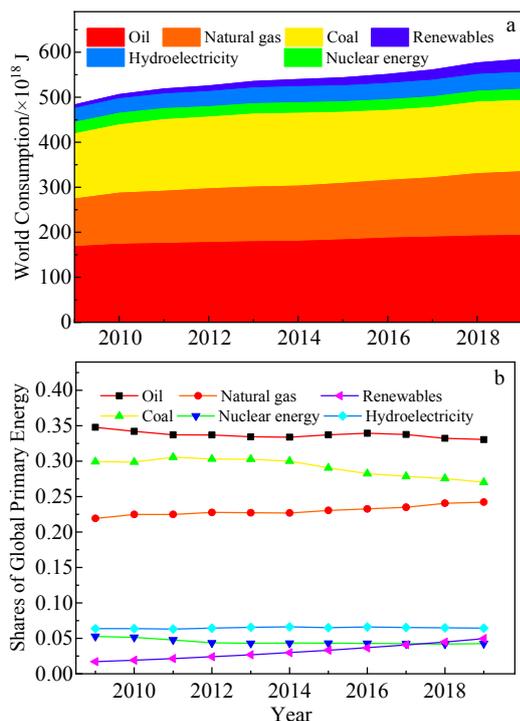


图 1 一次性能源的消耗量及一次性能源的占比

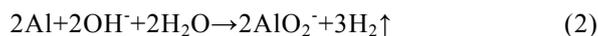
Fig.1 World consumption of primary energy (a) and shares of global primary energy (b)^[1]

电极电位数据。第 1 类是高活性金属，即室温下与水反应，主要包括锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钫 (Fr)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镭 (Ra) 和铕 (Eu)。但除锂以外，其余反应剧烈，不可控，且有爆炸的危险。第 2 类是中等活性金属，只有在特定条件下才能与水反应，主要包括镁 (Mg)、铝 (Al)、钪 (Sc)、

钇 (Y)、镧 (La)、铈 (Ce) 和钕 (Nd)。其中，常见金属镁和铝合金化后，反应以可控速率进行，镁主要用于生物医疗领域，铝主要用于油气田开发领域。第 3 类是低活性金属或惰性金属，只有在高温下和水蒸气反应生成相应的氧化物和氢气，主要包括锌 (Zn)、铁 (Fe)、锡 (Sn)、钛 (Ti)、锰 (Mn)、钴 (Co)、铬 (Cr)、锆 (Zr) 和铅 (Pb)^[18]。图 3 对可候选金属的丰度、价格、质量能量密度和体积能量密度进行了比较^[21]。其中 Li 是最轻的金属元素，质量能量密度最大，但在地壳中的储量小、价格高，因此，Li 不适宜用于制氢。IA 族元素 Na 和 K 与水反应剧烈，甚至会发生爆炸，因此也不适用于制氢。Mg、Zn 和 Al 都可用作制氢材料。综合考虑安全性、可控性、小型化和成本价格等因素，Al 是分解水制氢的首选金属。铝不仅在地壳中含量丰富，价格低廉，而且具有高的体积能量密度和质量能量密度。理论上，1 g 的 Al 被完全反应掉时，会生成 0.0556 mol 的 H₂。

1.1 Al/H₂O 反应

纯 Al 是一种两性金属，既可以与酸反应产生 H₂，也可以和碱反应产生 H₂，其反应见式(1)和式(2)。



通常情况下，在铝接触到水介质之前，往往已经在空气中暴露过，铝表面极易产生纳米尺度的氧化膜^[22]，氧化膜成分复杂，主要为氧化铝，也有氢氧化铝和勃姆石^[23,24]。

现实中是氧化铝先与水接触，因此，可以用式 (3)、(4) 和 (5) 表示铝在干燥空气、潮湿环境中的氧化现象。

I A												0														
1	H											2	He													
0.000																										
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	
-3.405		-1.847												13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
-2.731		-2.37												-1.660												
11	Na	12	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	I B	II B	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr			
-2.925		-2.866		-2.080	-1.630	-1.175	-0.913	-1.179	-0.037	-0.277	-0.250	+0.337	-0.763	-0.549	-0.150											
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn			
-2.925		-2.866		-2.080	-1.630	-1.175	-0.913	-1.179	-0.037	-0.277	-0.250	+0.337	-0.763	-0.549	-0.150											
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd			
-2.925		-2.890		-2.859	-1.539	-0.644	-0.220	+0.400	+0.790	+0.800	+0.800	+0.799	-0.430	-0.342	-0.136	+0.240										
55	Cs	56	Ba	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl			
-2.923		-2.905		-1.700	-0.750	-1.050	+0.368	+0.800	+1.156	+1.188	+1.500	+0.851	-0.336	-0.126	+0.200	+0.76										
87	Fr	88	Ra	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Uun																
-2.9		-2.8																								

图 2 制氢金属的分类

Fig.2 Classification of hydrogen producing metals^[20]

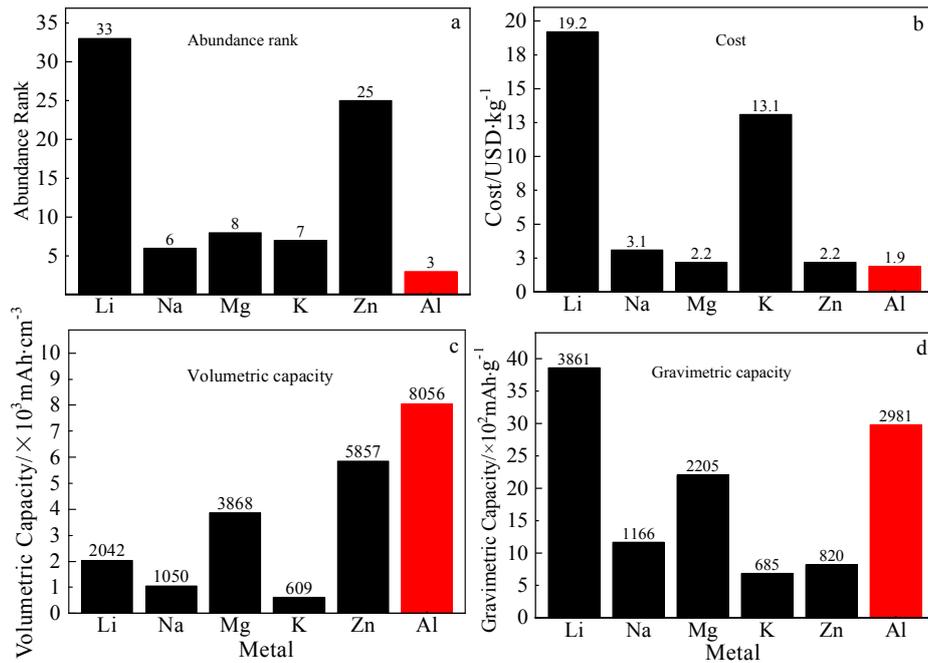


图 3 金属的丰度、成本、体积能量密度及质量能量密度

Fig. 3 Comparison of abundance (a), cost (b), volumetric capacity (c), and gravimetric capacity (d) of the metals^[21]

不管氧化产物成分如何变化, 其均可与酸性介质或碱性介质反应^[18, 25], 且碱性介质比酸性介质更有效的破坏氧化膜。因此, 研究人员集中精力对 Al 在碱性溶液中的研究^[24], 具体过程如式 (6)、(7) 所示^[26, 27], 在整个过程中, 碱仅起催化剂的作用, 不会被消耗。

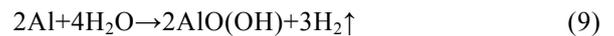


然而, 酸或者碱对反应设备会造成腐蚀破坏, 泄露风险和成本提高了投资成本。因此, 开发成本低廉、环境友好、可工业化生产的活性铝合金是国内研究的热点。

1.2 Al/H₂O 反应热力学

从热力学上判断 Al/H₂O 反应的方向和限度是一个非常重要的科学问题。

对 Al/H₂O 反应过程中所涉及的热力学参数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 等研究^[28-30]表明: Al/H₂O 反应存在 (8)、(9)、(10) 所示的反应和产物, 方程式代表特定温度下, Al/H₂O 反应生成的最稳定产物^[31]。值得注意的是, 在特定温度下, Al/H₂O 并不只发生某一个反应, 往往是多个反应并存。



无论 Al/H₂O 反应生成哪一种产物, 其吉布斯自由能变化都是小于零, 即在热力学上 Al/H₂O 反应是可以自发持续进行的。由于对 Al/H₂O 反应理论计算没有考虑 Al 的表面氧化, 导致理论上高于室温 (298.15 K) Al/H₂O 反应放 H₂, 而现实中即使沸水浇到 Al 上也无法产生 H₂。

图 4 是温度和压强对 Al/H₂O 反应式 (3)、(4)、(5) 吉布斯自由能影响的计算结果。可见, 在研究的温度和压强下吉布斯自由能均为负值。虽然不同研究者计算结果中温度对 ΔG 的影响存在差异 (图 4a^[28]和 4b^[29]), 即产物 Al(OH)₃、AlO(OH) 和 Al₂O₃ 稳定存在的温度区间不同。升高温度有助于 AlO(OH) 和 Al₂O₃ 生成, 但不利于 Al(OH)₃ 生成。而压强增加不利于 Al/H₂O 反应, 见图 4c^[28]。

由于 Al/H₂O 既包含化学反应, 也包括电化学反应。因此仅用吉布斯自由能判断 Al/H₂O 反应方向存在局限性, 必须考虑电化学中电极电位来判断 Al/H₂O 反应方向。

铝的 E-pH 腐蚀图 (见图 5) 分成 3 个区域: (1) 钝化区。金属 Al 往往会被氧化物或氢氧化物覆盖, 阻止金属 Al 与环境介质的接触; (2) 腐蚀区。金属 Al 作为离子 (可溶) 产物是稳定的, 容易受到腐蚀的影响;

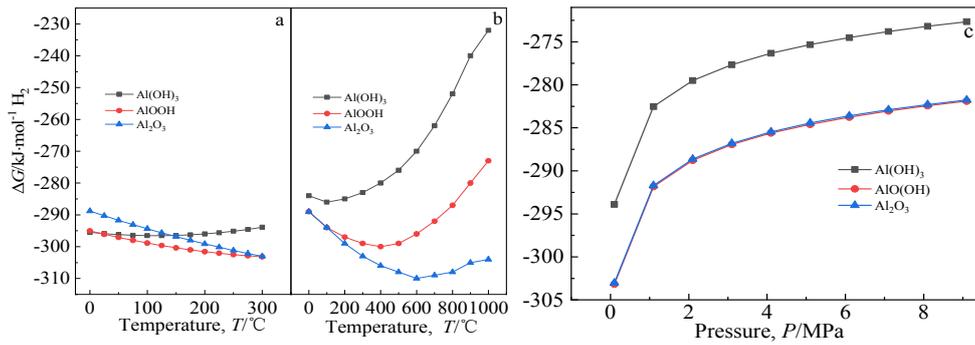


图 4 Al/H₂O 反应生成 1 mol H₂ 时, ΔG 随温度的变化及 Al/H₂O 反应生成不同产物时 ΔG 随压强的变化关系

Fig.4 Changes of ΔG with temperature when Al/H₂O reacts to produce 1 mol H₂ (a, b)^[28,29]; changes of ΔG with pressure when Al/H₂O reacts to produce different products (c)^[28]

(3) 稳定区。在该区域的电位和 pH 值条件下, 金属 Al 不会被腐蚀^[32]。表 1 是部分铝合金的电极电位^[33-35]。研究发现: 铝合金的电极电位与其成分组织、实验温度、溶液 pH 值等因素有关。对于大部分合金而言, 在 5%NaCl(质量分数)溶液中的电极电位小于 -1.2 V 时, 就可以与 H₂O 发生可持续反应^[33, 34]。

1.3 Al/H₂O 反应动力学

从动力学上判断 Al/H₂O 反应速率和反应程度是走向工程化必由之路。

前已述及, 铝与氧气的亲和力大, 根据环境的不同, 铝表面氧化膜的形成机制也有所不同^[22]: 在室温干燥空气中(式(6)), Al 会迅速与 O₂ 反应, 在表面形成一层 3~5 nm 厚的氧化膜^[20]; 在含氧 21% 的气氛下(见图 6), 在 1500 °C 附近铝粒(3~4.5 μm)会被完全氧化^[36]。相比于干燥空气, 因为在潮湿空气中氧气和水气共存, 铝更易氧化, 如图 6 所示, 铝粒(3~4.5 μm)在 1000 °C 附近即可被完全氧化^[36]。

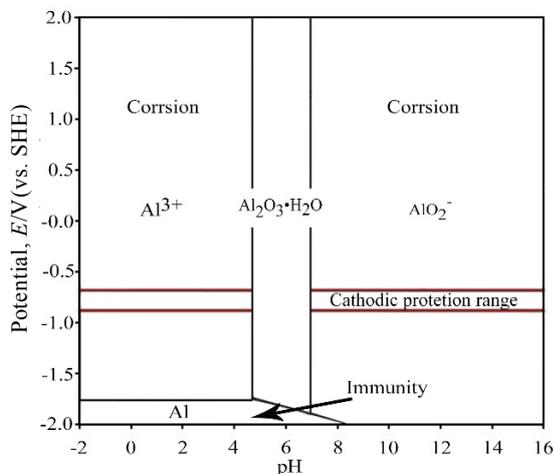


图 5 25 °C 时铝的 E-pH 腐蚀图

Fig.5 E-pH corrosion diagram of aluminum at 25 °C^[32]

表 1 不同 Al 合金的电极电位

Table 1 Electrode potential of different Al alloys^[33-35]

Composition, ω/%	Potential/V	References
Al(99.99%)	-0.60	[33, 34]
80Al-10Ga-10In	-1.48	[33, 34]
80Al-5Ga-5Zn-5Bi-5Sn	-1.28	[33, 34]
75Al-5Ga-5Zn-5Bi-5Sn-5Mg	-1.38	[33, 34]
65Al-10Ga-10Zn-5Bi-5Sn-5Mg	-1.25	[33, 34]
Al-7Mg-4Ga-9Sn-0.2In	-1.32	[35]

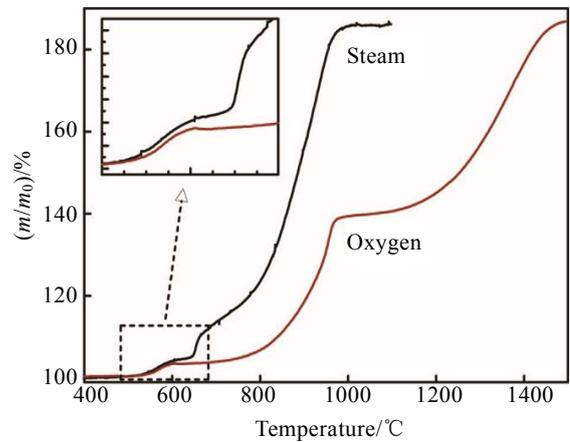


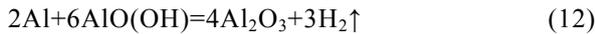
图 6 铝粒在蒸气和氧气中氧化的热重曲线

Fig.6 TG curves of aluminum particles oxidizing in steam and oxygen (the gas concentrations are 27vol% H₂O and 21vol% O₂)^[36]

Deng 等^[37]提出解释铝的表面存在 Al₂O₃ 薄膜时 Al/H₂O 表面反应模型。

当 Al 和水接触时, Al 表面的 Al₂O₃ 首先会和水反应生成 AlO(OH), 其反应见式(11); 当 Al 表面的 Al₂O₃ 被消耗完之后, 新鲜的 Al 就会和 AlO(OH)接触发生反应又生成 Al₂O₃, 其反应见式(12), 同时产生 H₂; 生成的 H₂ 和 Al₂O₃ 附着在新鲜的 Al 表面, 但由于 AlO(OH)的结构疏松, 所以 H₂O 可以透过 AlO(OH)和

式(12)中产生的 Al_2O_3 接触, 继续按式(11)发生反应。



式(11)和式(12) 2 个反应交替进行, 产生的 H_2 不断积聚形成气泡, 等气泡中的压力达到一定程度时, 就可以冲破 Al 的水解产物使新鲜的 Al 暴露出来。由于 O_2 在水中的溶解度小, 为 6.88 g/L 左右^[38], 所以暴露出的新鲜的铝不会被水中溶解的 O_2 氧化成 Al_2O_3 , 而是按式(8)、(9)或(10)进行反应, 源源不断释放出 H_2 。

2 活化铝合金

铝表面的氧化膜阻碍了 Al/H_2O 反应的进行, 因此, 研究 Al/H_2O 反应的首要问题就是如何破坏铝表面的氧化膜, 即如何启动 Al/H_2O 反应。

一旦 Al/H_2O 放热反应启动, 反应速率涉及到 H_2 气泡中的压力(逸出)、不溶于水的固体产物是否沉积在新鲜的铝表面、逸出的 H_2 能否有助于固体产物沉积层的剥落。依热力学计算, 后续新鲜的铝与水可以自发进行。

实验表明, 从电化学方面考虑, 需要制备电极电位小于 -1.2 V 的活化铝合金来启动 Al/H_2O 反应^[33, 34]。

活化铝合金的方法有: 添加溶解在水中的腐蚀性化合物(苛性钠、盐酸等)、添加昂贵的低熔点金属(如镓、铟等)或通过额外的外部能量(如过热蒸气等), 主动去除原生钝化层强制发生水解反应以产生 H_2 。其中低熔点金属活化铝合金一种通用办法。

2.1 低熔点金属活化铝合金

常用低熔点金属包括 Ga、In、Sn、Pb、Bi、Zn 等^[39-43], 它们的熔点如表 2 所示^[44, 45]。采用低熔点金属破坏 Al 表面的氧化膜^[31, 46], 低熔点金属在铝合金中以 2 种形式存在^[47]: 一部分低熔点金属固溶在铝基体中形成铝固溶体; 另一部分低熔点金属以第二相的形式在晶界处析出。由于 Ga、In 等低熔点金属的价格昂贵, 大量使用会降低铝合金制氢的经济效益, 但如果含量过少, 又会直接影响铝合金的产氢性能。图 7 是 Al-Ga 与 Al-Sn 二元合金相图^[48], 当 Ga 在铝合金中的含量超过 20%(质量分数)时, 就会形成 Al 与 Ga 的化合物; 而 Sn 在铝基体中的固溶度非常小(0.6%), 所以 Sn 不适宜于单独加入。因此, 需要研究 Ga、In 等低熔点金属在铝合金中的最佳含量。

可见, 低熔点金属活化铝合金的本质是通过点腐蚀和电偶腐蚀加速新鲜铝的裸露。如图 8 所示, 固溶在铝基体中的低熔点金属溶出首先诱发电蚀, 随后铝固溶体与铝合金中的第二相存在电极电位差产生电偶腐蚀。在点蚀和电偶腐蚀共同作用下, 腐蚀产物沉积、

剥落, 腐蚀沿晶界不断扩展, 裸露的新鲜铝与水反应, 持续释放出 H_2 。在不同的体系中, 电偶腐蚀中阴极会有所不同。如图 9 所示^[49, 50], 在 $Al_{82}Mg_8Ga_4Sn_6$ 中, 充当阴极的是灰白色的 Mg_2Sn , 但在 $Al_{84}Li_{16}$ 中, 则是 $AlLi$ 充当电偶腐蚀中的阴极。

此外, 如果考虑反应前后反应物与产物之间的体积变化、气泡中 H_2 的逸出, Al/H_2O 反应中还涉及到了应力腐蚀。根据不同物质的密度, 可以计算出不同化学反应前后反应物与产物的体积, 具体数据如表 3 所示。可以看出, 在 Al/H_2O 反应所涉及的各种物质变化中, 产物的体积均大于反应物的体积, 产物层在生长的过程中可能会产生压应力。

研究表明^[51, 52], 无论是压应力还是拉应力都会降低材料的耐蚀性, 加快其腐蚀速度。如图 10 所示, 当

表 2 铝和部分低熔点金属的熔点

Table 2 Melting point of aluminum and some low melting point metals^[44, 45]

Metal	Al	Ga	In	Sn	Pb	Bi	Zn
Melting point/°C	660	29.78	156.4	232	327	271.3	419.5

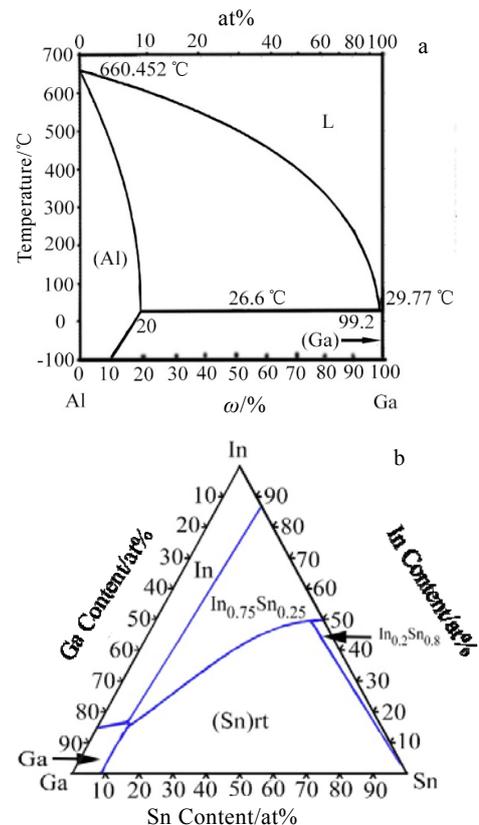


图 7 Al-Ga 二元合金相图与 Ga-In-Sn 三元合金相图

Fig.7 Binary phase diagram of Al and Ga (a) and ternary phase diagram of gallium, indium and tin (b)^[48]

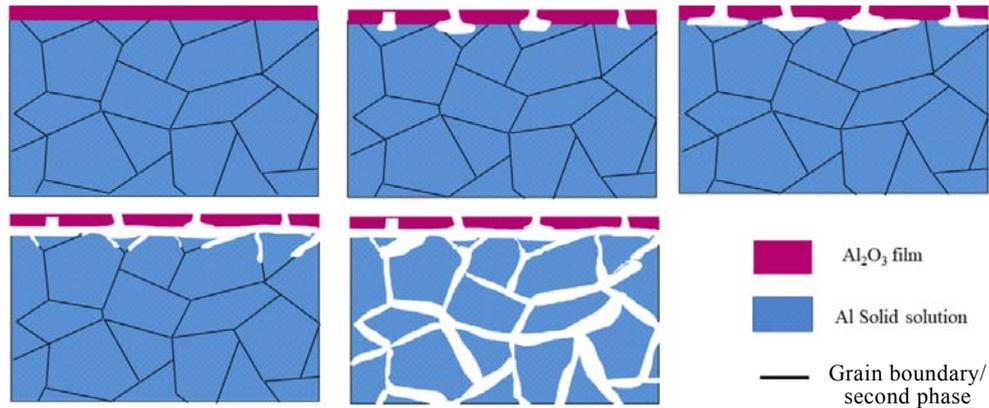


图 8 低熔点金属激活铝合金示意图

Fig.8 Schematic diagram of low melting point metal activated aluminum alloy

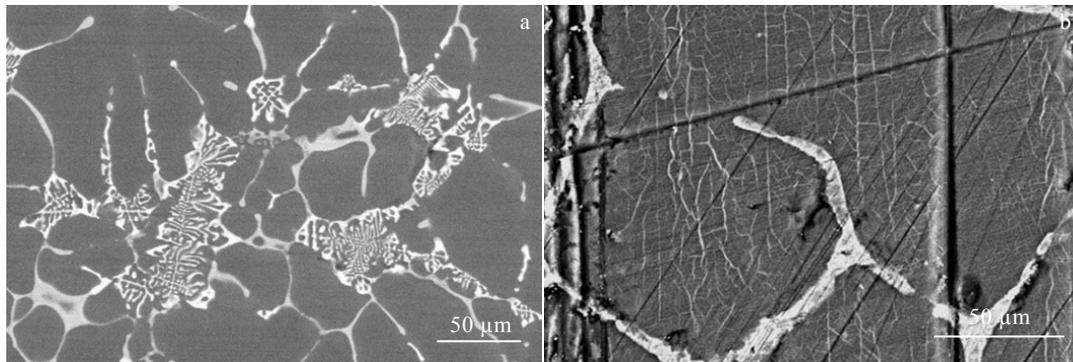


图 9 Al₈₂Mg₈Ga₄Sn₆ 及 Al₈₄Li₁₆ 合金的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of Al₈₂Mg₈Ga₄Sn₆ (a)^[49] and Al₈₄Li₁₆ (b)^[50] alloys

表 3 Al/H₂O 反应中的体积变化

Table 3 Volume change in Al/H₂O reaction

Material change/ mol	Volume of reactant, V ₁ /cm ³	Product volume, V ₂ /cm ³	V ₂ /V ₁
Al→Al(OH) ₃	10	32.23	3.223
Al→AlO(OH)	10	19.5~20	1.95~2
2Al→Al ₂ O ₃	20	26.15~29.14	1.31~1.457
Al ₂ O ₃ →2AlO(OH)	26.15~29.14	39.1~40	1.49~1.53

Al₂O₃ 与 H₂O 反应生成 AlO(OH)的时候, 体积会变大, 会对周围剩余 Al₂O₃ 和基体 Al 造成压应力, 引起应力腐蚀。在应力作用下, 基体 Al 更易与水反应生成 Al(OH)₃, 同样会引起体积变大, 继续对基体 Al 产生压应力, 这样循环往复, 加快反应速度。

低熔点金属活化铝合金按照制备技术分为高温熔炼合金法(熔炼法)^[53-55]、高能机械球磨法(球磨法)^[26, 27, 31, 39, 56-60]、熔盐电解法^[61, 62]、铝晶界浸润法^[63, 64]和气体雾化法^[65]等, 如图 11 所示。

Al/H₂O 反应是固体铝同液体水反应, 属固/液反应。启动活性铝分解水产氢的理论基础是化学反应和

电化学原理。只要反应持续进行, 活性铝合金产氢量随温度的升高而增大, 可采用阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation)来描述其反应动力学过程; 铝合金分解水从反应开始到反应结束的整个过程中, 产氢量与时间之间的关系接近于线性关系。

2.2 内因

合金体系、制备技术等内因对产氢性能和产氢行为有显著的影响。多元合金化和合适的制备工艺是控制活化 Al 合金产氢行为、优化产氢性能、降低成本的有效途径^[66-70]。

2.2.1 合金化

在 Al/H₂O 反应的研究中, 改变合金成分和革新制备工艺是一种常见方法。

表 4 列出了用于 Al/H₂O 反应的活性铝合金的发展历程。从表中可以看出, 活性铝的发展经历了从二元到三元, 再到多元的历程, 同时在制备方法也越来越多样化^[53-55, 59, 63-65, 71-84]。

在二元合金体系中, 主要包括 Al-Ga、Al-Li、

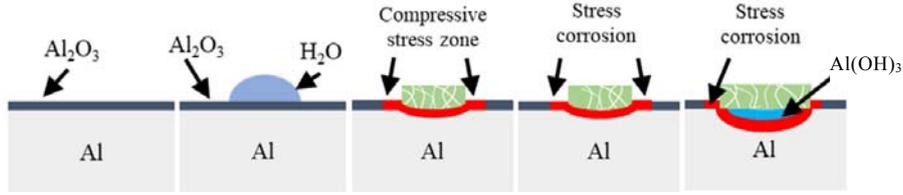


图 10 Al/H₂O 反应中的应力腐蚀示意图

Fig.10 Schematic diagram of stress corrosion in Al/H₂O reaction

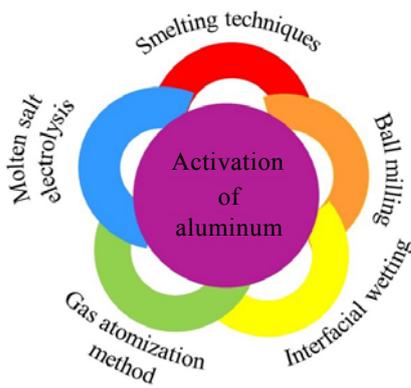


图 11 活性铝的制备方法

Fig.11 Preparation method of active aluminum

Al-Bi、Al-Sn 和 Al-Ca 合金等。2011 年，美国普渡大学的 Ziebarth^[71]采用熔炼法制备出了 Al₅₀Ga₅₀ 合金，发现 Al₅₀Ga₅₀ 可以和水反应产生 H₂，并且产氢率在 3%~4%。Cheng 等^[64]采用晶界润湿法制备出了可与水反应的 Al-Ga 二元合金，并且发现相比于低角度晶界，Ga 更容易分布在高角度晶界处，并且适度的冷轧可以帮助 Ga 进入 Al 的晶界。储向峰等^[62]首先使用电解法制备了一系列的 Al-Ga 合金，然后对其进行了球磨，发现球磨之后的 Al₉₃Ga₇ 合金与 40 °C 的水反应，在 60 min 内可以产生氢气 1095 mL。在 Al-Li 合金中，He 等^[72]采用熔炼法制备了 Al₉₈Li₂ 合金，发现由于 Li 的含量过少，Al₉₈Li₂ 合金不和水反应；陈星宇等^[50, 74]采用真空感应炉熔炼制备 Al_{79.9}Li_{20.1} 合金，并随后对其进行了粉碎，发现其在 30 s 内的产氢转化率就已经达到了 100%；刘姝^[73]采用球磨法制备了 Al₆₀Li₄₀ 合金，发现其产氢转化率达到 100%，最大产氢速率达到了 2748 mL/(min·g)。Liu 等^[65]采用气相雾化法制备了纯 Al 粉、Al₈₀Bi₂₀ 和 Al₈₀Sn₂₀，发现在产氢实验之前，如果没有和空气接触，在 50 °C 的蒸馏水中，纯 Al 粉、

Al₈₀Bi₂₀ 和 Al₈₀Sn₂₀ 的最终产氢转化率分别为 92.22%、100%和 100%，所用时间分别为 500、100 和 200 min。当在空气中暴露 20 min 之后，在 50 °C 的蒸馏水中，Al₈₀Bi₂₀ 和 Al₈₀Sn₂₀ 合金的产氢转化率分别达到了 91.44%和 80.8%，所用时间分别为 160 和 608 min。并且 Al₁₈₀Bi₂₀ 的产氢速率更快。其原因是相比于 Al 和 Sn 的线膨胀系数，Al 和 Bi 的线膨胀系数相差较大，当 Al/H₂O 反应导致水温上升时，Bi 颗粒将会从 Al 表面脱落，暴露出新鲜的 Al，从而引起反应速率的增加。陈星宇^[74]采用球磨法制备了 Al₈₀Ca₂₀ 合金，发现球磨 60 min 后的合金在 3000 s 内的产氢率在 47.87%。

在三元合金体系中，He 等^[76]采用熔炼法制备了 Al₈₅Ga_{9.5}In_{5.5} 和 Al₈₅Ga_{9.5}Sn_{5.5} 合金，它们在 70 °C 的蒸馏水中的产氢率分别为 95%~100%和 90%，最大产氢速率分别达到了 583 和 1595 mL/(min·g)。Xu 等^[63]将 Al 片和预先制备的 Ga_{75.5}In_{24.5} 一起放入 0.4 mol/L 的 NaCl 溶液中，在 Al 片和 Ga_{75.5}In_{24.5} 相互接触之前，两者都不产生氢气，但当两者接触之后，Al 片开始产生氢气，其产氢转化率和产氢速率分别为 19.8%和 5.5 mL/(min·g)，并且在 Al/H₂O 反应完成之后，低熔点金属恢复了最开始的状态，可以被再次使用。

Fan 等^[77]使用球磨法制备了 Al₇₅Li₂₀Bi₅ 合金，在最优的条件下，产氢转化率和最大产氢速率分别达到了 100%和 988 mL/(min·g)。刘姝^[73]采用球磨法制备了 Al₈₂Li₆Sn₁₂ 合金，在 25 °C 的水中，产氢转化率和最大产氢速率分别达到了 95%和 1112 mL/(min·g)。Fan 等^[78]使用球磨法制备了 Al₈₆Li₃In₁₁ 合金，发现 Al₈₆Li₃In₁₁ 的产氢量和最大产氢速率分别为 899 mL/g 和 54 mL/(min·g)。

在四元合金体系中，He 等^[76]采用熔炼法制备了 Al₈₅Ga_{9.5}In_{3.75}Sn_{1.75} 合金，在 70 °C 的蒸馏水的最大产氢速率为 1256 mL/(min·g)。Ziebarth^[71]采用熔炼法制备了 Al₅₀Ga₃₄In₁₁Sn₅ 合金，产氢率最高达到了 83.8%，合金在放置一个月之后，产率达到了 100%。与三元合金的做法一样，Xu 等^[63]发现当用 Ga_{68.5}In_{13.734}-Sn_{17.766} 代替 Ga_{75.5}In_{24.5} 后，产氢转化率和产氢速率分

表 4 不同材料产氢性能

Table 4 Hydrogen production properties of different materials

Composition, ω/%	Preparation	Conversion yield/%	Generation rate/mL·(min·g) ⁻¹	References
Al ₅₀ Ga ₅₀	Smelting techniques	3~4	-	[71]
Al-Ga	Interfacial wetting	-	-	[64]
Al ₉₈ Li ₂	Smelting techniques	0	0	[72]
Al ₆₀ Li ₄₀	Ball milling	100	2748	[73]
Al ₈₀ Bi ₂₀	Gas atomization method	91.44	-	[65]
Al ₈₀ Sn ₂₀	Gas atomization method	80.8	-	[65]
Al ₈₀ Ca ₂₀	Smelting techniques	100	-	[74, 75]
Al ₈₅ Ga _{9.5} In _{5.5}	Smelting techniques	95~100	583	[76]
Al ₈₅ Ga _{9.5} Sn _{5.5}	Smelting techniques	90	1595	[76]
0.2 g Al-4 g Ga _{75.5} In _{24.5}	Interfacial wetting	<20	5.5	[63]
Al ₇₅ Li ₂₀ Bi ₅	Ball milling	100	988	[77]
Al ₈₂ Li ₆ Sn ₁₂	Ball milling	95	1112	[73]
Al ₈₅ Ga _{9.5} In _{3.75} Sn _{1.75}	Smelting techniques	-	1256	[77]
Al ₅₀ Ga ₃₄ In ₁₁ Sn ₅	Smelting techniques	83.8	-	[71]
0.2 g Al-4 g Ga _{68.5} In _{13.734} Sn _{17.766}	Interfacial wetting	96	19.7	[63]
Al-Ga-Mg-Sn	Smelting techniques	93.6	20.6	[53]
Al ₈₆ Li ₃ In ₄ Zn ₇	Ball milling	100	137	[78]
Al _{92.5} Ga _{3.8} In _{1.5} Sn _{0.7} Fe _{1.5}	Smelting techniques	100	125	[55]
Al _{93.0} Ga _{3.8} In _{1.5} Sn _{0.7} Ti _{1.0}	Smelting techniques	96	570	[79]
Al ₈₀ Ga ₅ In _{2.34} Sn _{9.66} Cu ₃	Smelting techniques	100	-	[80]
Al ₈₆ Ga _{3.8} In _{1.5} Sn _{0.7} Cu ₈	Smelting techniques	16.6	104	[81]
Al ₉₂ Ga _{3.8} In _{1.5} Sn _{0.7} Mg ₂	Smelting techniques	90	957	[54]
0.2 g Al-4 g Ga _{68.5} In _{7.875} Sn _{16.38} Bi _{7.245}	Interfacial wetting	92.5	12	[63]
Al ₉₂ Ga _{3.8} In _{1.5} Sn _{0.7} Li ₂	Smelting techniques	100	17	[72]
Al-20% Ca-7% NaCl	Ball milling	100	-	[74, 75]
Al-5%InCl ₃ -7%(Ni-33% Bi-B)	Ball milling	100	687	[59]
Al-10%Bi(OH) ₃ -5%NaCl	Ball milling	82	100	[82]
MHA-2%NaOH	Ball milling	46.0	-	[83]
Al-1.0%Ga-1.5%In-3.0%SnCl ₂ -1.0%Bi ₂ O ₃	Ball milling	86.2	1030.5	[84]

别为 96%和 19.7 mL/(min·g)左右。张建斌等^[53]采用熔炼法制备了 Al-Ga-Mg-Sn 合金，在 90 °C 的水中，产氢速率为 20.6 mL/(min·g)，产氢量为 1064.8862 mL/g。Fan 等^[77]使用球磨法制备了一系列的 Al-Li-In-Zn 合金，发现最优组成为 Al₈₆Li₃In₄Zn₇ 的合金的产氢量和最大产氢速率分别为 1243 mL/g 和 137 mL/(min·g)。

图 12 是在五元合金体系 Al-Ga-In-Sn-X(X 代表 Ti、Cu、Zn、Mg 元素)中，X 元素添加量和制备方法对活化能的影响^[55, 79, 80, 85]。可见，熔融铸造法制备的含 Ti、Cu、Zn 的五元 Al-Ga-In-Sn-X 试样中，活化能在含量约为 1%(质量分数)时均会出现极值；而在快速凝固制备 Al-Ga-In-Sn-Mg 试样中活化能与 Mg 加入量无明显关系。

在 Al-Ga-In-Sn-X (X 代表 Ti、Cu、Zn、Mg 元素)中，由于 X 元素的加入量、实验温度存在差异，因此不同研究者的转化率结果无法定量比较。表 5 列出了 Al-Ga-In-Sn-X 合金分解水产氢的最优研究结果^[54, 79, 80, 85]。可见，在 70 °C 下，Ti 和 Mg 的最佳含量分别为 1.0% 和 3.0%，他们的产氢转化率分别达到了理论值得 96% 和 90%；在 40 °C 下，Cu 和 Zn 的最佳含量都为 3.0%，他们的产氢转化率分别达到了理论值的 100%和 98%。

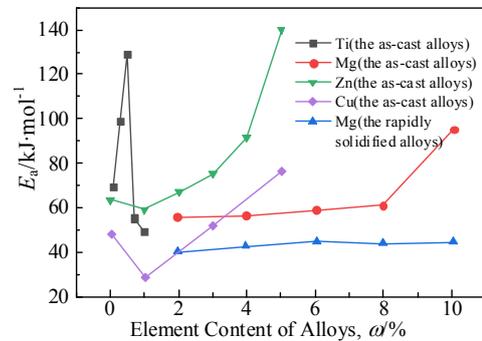


图 12 成分和制备工艺对 Al/H₂O 反应活化能的影响

Fig.12 Influence of composition and preparation process on activation energy of Al/H₂O reaction^[55, 79, 80, 85]

Wang 等^[55]发现当 Ga 的质量分数达到 3.8%时，氢气的产生速率最大；提高合金中 Sn 的含量，能提高氢气的产生速率；当合金中 Fe 的含量较低时，提高其含量，基本不会影响 Al/H₂O 反应产氢速率。He 等^[79]发现，当 Ti 含量小于 0.5%时，铝晶粒呈柱状，当 Ti 含量大于 0.5%时，铝晶粒呈等轴状；含 Ti 量较高(0.7%, 1%)的合金与水一接触，马上就会产生氢气；但含 Ti 量较低(0.1%, 0.3%, 0.5%)的合金与水接触之后，首先会有一个诱导期。并且产氢速率随着 Ti 含量的增加呈现

先减小后增加的趋势，含 Ti 量为 0.3% 的合金的产氢速率是最慢的。Wei 等^[80]发现产氢量随着 Cu 含量的增加呈先增加后减小的趋势，Cu 含量为 3% 达到最大产氢量。但加 Cu 始终对合金的产氢速率是不利的。He 等^[81]发现，在 Al-Ga-In-Sn 合金中添加 Cu 之后，不但会引起 Al 晶粒的细化，并且会出现 Al₂Cu 相。该相不仅会影响低熔点合金的形成和分布，而且会将 Al 晶粒和低熔点合金隔开，造成产氢的速率和转化率变小。He 等^[54]发现当普通铸造成型时，Mg 含量只有在比较高（10%）的情况下，才会显著地阻止 Al/H₂O 反应，但当采用快速凝固成型时，Mg 含量几乎不会影响合金的产氢性能。Liu 等^[85]发现添加少量的 Zn 会提高最大产氢速率，但 Zn 含量过高时则会抑制 Al/H₂O 反应。Xu 等^[63]发现将 0.2 g 的 Al 和 4g 的 Ga_{68.5}In_{7.875}Sn_{16.38}Bi_{7.245} 一起放入 30 °C、0.4mol/L 的 NaCl 溶液中，其产氢转化率和产氢速率分别为 92.5% 和 12 mL/(min·g) 左右。He 等^[72]采用熔炼法制备了 Al₉₂Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Li₂ 合金，发现由于 Li 的加入，形成了 AlLi 和 Li₅Sn₂ 相，影响了 GIS(Ga-In-Sn) 相的形成和分布，所以 Al₉₄Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7} 相比，Al₉₂Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Li₂ 的产氢速率和产氢量都有所下降。研究表明，Al₉₂Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Li₂ 合金在 50、60 和 70 °C 的产氢转化率分别达到了 84%、94% 和 100%。Wei 等^[80]和 He

等^[81]的实验结果之所以存在差异，很可能是因为 Wei 等^[80]在增加 Cu 的含量时，没有减少 Al 的含量，而是减少了低熔点金属的含量，而 He 等^[81]在增加 Cu 的含量时，并没有减少低熔点金属的含量，而是减少了 Al 的含量。

图 13 为不同体系的铝合金产氢量与时间的关系及 Al-Ga-In-Sn-Fe-X 体系的铝合金产氢量与时间的关系。从图 13a 中可以看出^[49, 71, 76, 85]，在 Al₅₀Ga₅₀ 合金中，虽然低熔点金属的总量达到了 50%，但是产氢率非常低，只达到了理论值的 3%~4%^[71]；与 Al₅₀Ga₅₀ 合金相比，虽然 Al₈₅Ga_{9.5}Sn_{5.5} 和 Al₈₅Ga_{9.5}In_{5.5} 合金中低熔点金属的总量都为 15%，但 Al₈₅Ga_{9.5}Sn_{5.5} 和 Al₈₅Ga_{9.5}In_{5.5} 的产氢性能都更优异；Al_{76.2}Ga₉Mg₈Sn₆Cu_{0.8} 和 Al₉₀Ga_{2.5}In_{5.58}Sn_{1.92} 都实现了 100% 的产氢率，但 Al₉₀Ga_{2.5}In_{5.58}Sn_{1.92} 在 20 min 以内就完成了反应，而 Al_{76.2}Ga₉Mg₈Sn₆Cu_{0.8} 在 60 min 时才完成了反应。

从图 13b 中可以看出^[54, 55, 72, 81, 85, 86]，Li、Mg 和 Cu 对于产氢有着较大的影响。Li 与 H₂O 反应生成 LiOH 附着在 Al 的表面，阻止了 Al 和 H₂O 的接触，降低了铝合金的产氢性能；Mg 的存在使得 In 和 Sn 不能形成 In₃Sn 或 InSn₄，减少了 GIS 相的形成，导致产氢性能下降^[54]；Cu 与 Al 形成了 Al₂Cu 相，将 GIS 相与

表 5 部分元素在 Al-Ga-In-Sn-X 体系中的最佳含量

Table 5 Optimal content of some elements in Al-Ga-In-Sn-X system^[54,79,80,85]

Element	Optimal content, ω/%	Conversion yield/%	Temperature/°C	References
Ti	1.0	96	70	[79]
Cu	3.0	100	40	[80]
Zn	3.0	98	40	[85]
Mg	2.0	90	70	[54]

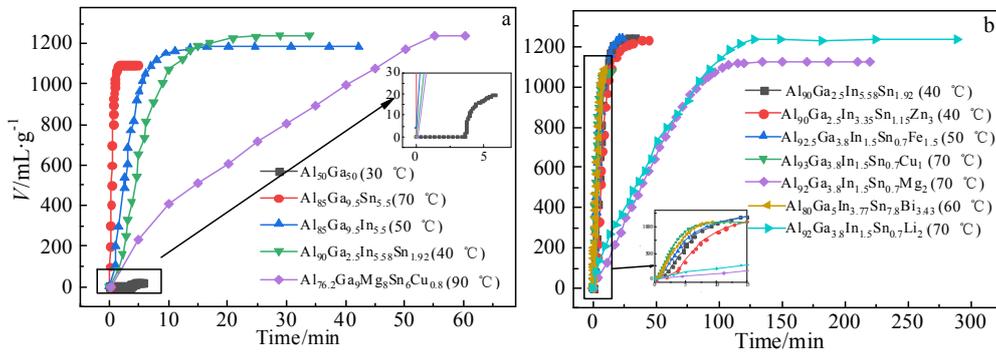


图 13 不同体系的铝合金产氢量与时间的关系及 Al-Ga-In-Sn-Fe-X 体系的铝合金产氢量与时间的关系

Fig.13 Relationship between hydrogen production and time of aluminum alloys in different systems (Al₅₀Ga₅₀^[71], Al₈₅Ga_{9.5}Sn_{5.5}^[76], Al₈₅Ga_{9.5}In_{5.5}^[76], Al₉₀Ga_{2.5}In_{5.58}Sn_{1.92}^[85], Al_{76.2}Ga₉Mg₈Sn₆Cu_{0.8}^[49]) (a); relationship between hydrogen production and time in the Al-Ga-In-Sn-Fe-X system aluminum alloy (Al₉₂Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Li₂^[72], Al₈₀Ga₅In_{3.77}Sn_{7.80}Bi_{3.43}^[86], Al₉₂Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Mg₂^[54], Al₉₀Ga_{2.5}In_{3.35}Sn_{1.15}Zn₃^[85], Al₉₃Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Cu₁^[81], Al_{92.5}Ga_{3.8}In_{1.5}Sn_{0.7}Fe_{1.5}^[55], Al₉₀Ga_{2.5}In_{5.58}Sn_{1.92}^[85]) (b)

Al 基体隔开, 使得 Al 不能充分与水接触, 导致产氢量下降。

2.2.2 复合化

除了进行合金化之外, 制氢用铝还朝着复合化发展。陈^[74]和 Zhao 等^[75]使用球磨法制备了 Al-20%Ca-7%NaCl(质量分数), 发现与 Al-20%Ca 相比, 产氢转化率由 47.87%增加到了 100%。Irankeh^[87]在球磨过程中加入了不同种类和不同含量的盐, 发现随着 NaCl 的含量增加(0.5%~2%), 最大产氢速率、平均产氢速率和产氢量都增加了; 并且当 NaCl、KCl 和 BaCl₂ 3 种盐的含量都是 2%时, 与 BaCl₂ 球磨的 Al 粉产氢速率是最大的, 但产氢量却是最低的; 与 NaCl 球磨的 Al 粉的, 虽然其产氢速率是最慢的, 但是产氢量却是最大的。Chen 等^[59]发现当 Ni-Bi-B 合金里面 Bi 的含量达到 33%(质量分数)时, Ni-Bi-B 合金拥有最大的比表面积(32.2 m²/g)和孔隙率(0.169 m³/g), 对于 Al 的活化效果最好, 并且 Ni-Bi-B 合金和 InCl₃ 对 Al 的活化有协同作用。实验表明, 最优成分为 88%Al-5%(InCl₃)-7%(Ni-33%Bi-B), 其产氢转化率达到 100%, 产氢速率达到了 687 mL/(min·g)。Chen 等^[82]发现如果将 NaCl 和 Al 粉一起球磨, 制备出的 Al-5%NaCl 复合材料和 Al 粉一样, 都不能够和水反应; 将 Bi(OH)₃ 和 Al 粉一起球磨, 制备出的 Al-10%Bi(OH)₃ 复合材料可以在 600 s 内产生 800 mL 的氢气, 表明 Bi(OH)₃ 可以激活 Al 粉; 而当 Al 粉和 Bi(OH)₃、NaCl 一起被球磨之后, 制备出的 Al-10%Bi(OH)₃-5%NaCl 复合材料不仅可以消除 NaCl 的诱导期, 而且产氢量也从 800 mL 增加到了 1000 mL, 表明掺杂 NaCl 可以改善 Al-Bi(OH)₃ 复合材料的产氢性能。Naseem^[83]首先采用熔炼法制备了 Al₃Mg₂ 合金, 对其进行粉碎后, 进行了加氢处理, 使的 Al₃Mg₂ 合金转变为 Al 和 MgH₂, 最后将 Al、MgH₂ 和 NaOH 一起球磨, 得到 MgH₂-Al-2%NaOH 复合材料。结果表明在球磨 2 h 后, 1 g 的 MgH₂-Al-2%NaOH 复合材料 60 min 之内在 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中产生了 1263 mL 的氢气, 达到了理论转化率的 97.47%。Guan 等^[84]研究表明结果表明, 在球磨过程中掺入 Ga、In、SnCl₂ 和 Bi₂O₃ 可以明显提高 Al 的制氢性能, 在最优条件下, Al-1.0%Ga-1.5%In-3.0%SnCl₂-1.0%Bi₂O₃ 的产氢转化率和产氢速率分别达到了 86.2%和 1030.5 mL/(min·g)。

2.3 外因

除内因外, 温度、压力、比表面积、介质 pH 值等外因也对产氢性能和产氢能力有显著影响。

2.3.1 温度

众所周知, 温度通过 2 个方面影响化学反应速率,

第 1: 升高温度可以提高活化分子的占比; 第 2: 升高温度可以提高分子的平均运动速度。这两者都可以增加反应物分子之间的有效碰撞, 提高反应速率。

Wang 等^[55]发现含 Fe 的 Al-Ga-In-Sn 合金在产氢实验中, 当水温低于 10 °C 时, 反应只能持续数十分钟, 但是重新将水温上升到 15 °C 时, 反应又会重新进行。Ho 等^[88]发现当温度低于 60 °C 时, 随着温度的升高, 产氢速率和产氢量的增加都不是特别明显, 但当温度达到 70 °C 时, 产氢速率和产氢量都有一个非常明显的提高。因此, 认为实现高的产氢速率和产氢量的临界温度必须高于 60 °C。

如图 14 所示^[79], He 等^[79]发现在合金成分相同的情况下, 升高 Al/H₂O 反应时的温度, 可以提高产氢速率。这一结论与 He^[81]、Liu^[85]和 Xie 等^[89]的结论相同。Chen 等^[82]发现温度会影响 Al/H₂O 反应诱导期的长短, 随着水温从 5 °C 升高到 50 °C, Al-10%Bi(OH)₃ 的诱导时间从 16 s 降到了 2 s, 但 Al-10%Bi(OH)₃-5%NaCl 只在 5 °C 的水温中, 表现出了长度为 2 s 的诱导期, 而在其它温度的水中, 没有表现出诱导期。张建斌等^[53]发现在 Al-Ga-Mg-Sn 体系中, 产氢速率和产氢量均随温度的升高而增加。He 等^[54]发现当 Al/H₂O 反应的温度从 50 °C 升高到 70 °C 时, 通过快速凝固制备的在 Mg 含量为 8%的 Al-Ga-In-Sn-Mg 合金的产氢量会降低, 即产氢转化率会降低。Xu^[63]也发现当温度过高时, 产氢转化率会下降, 作者认为当温度过高时, 会加剧 Al(OH)₃ 的凝聚, 阻止 Al/H₂O 反应。

从上面的描述中可以看出, 当 Al/H₂O 反应温度升高时, 产氢速率都会增加, 但产氢转化率有可能升高, 也有可能降低。

2.3.2 气压

Godart^[30]发现可以通过改变反应过程中的压强和温度来调整 Al/H₂O 反应的产物。当 Al/H₂O 反应生成

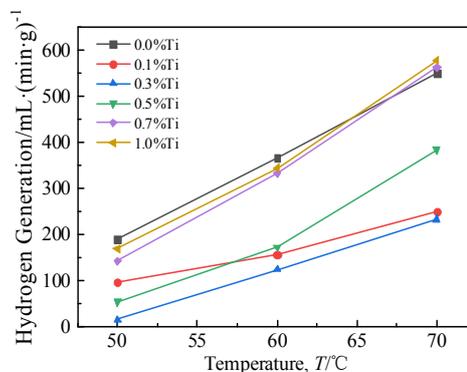


图 14 温度对产氢速率的影响

Fig. 14 Effects of temperature on hydrogen generation rate^[79]

不同的产物时, 吉布斯自由能的变化是不相同的。又因为在反应中可以认为温度和压强是保持不变的, 所以可以用吉布斯自由能的变化来预测在某个反应条件下, 最有利于哪一种产物的生成。在图 15 中, 线条之间的区域表示在该条件下, 是最有利于某个反应进行的。比如, 在 0.1 MPa 的气压下, 当温度低于 294 K 时, 最有利于生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 当温度位于 294~578 K 之间时, 最有利于 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的生成; 当温度高于 578 K 时, 最有利于 Al_2O_3 的生成。Godart^[30] 的工作证实了可以通过调节压强和温度来改变 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的主要产物。如果可以让 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应全部生成 $\text{AlO}(\text{OH})$, 则可以在不改变产生的氢气的量的前提下, 节约 33.3% 的水。如图 16 所示, Gai 等^[90]发现 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应开始时的气压会影响反应诱导时间、产氢速率和产氢转化率。诱导时间会随

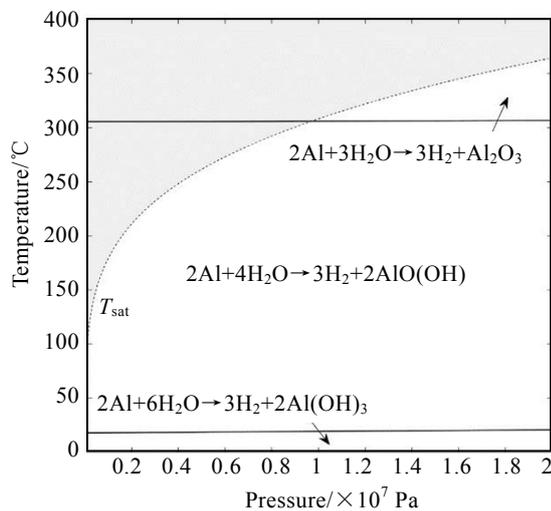


图 15 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应转变图

Fig.15 Diagram of aluminum-water reaction transition^[30]

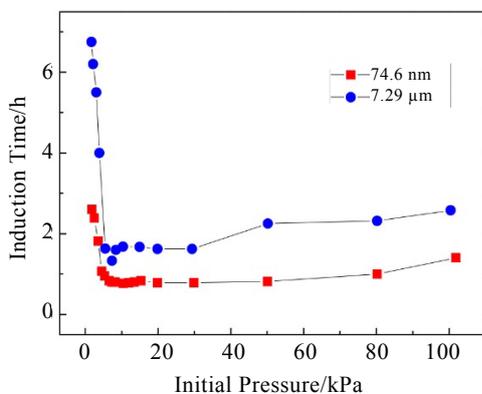


图 16 不同铝粉粒径下压强对诱导时间的影响

Fig.16 Effects of the initial pressure on the induction time with different Al particle sizes^[90]

着初始气压的降低先快速降低再缓慢增加, 这个最短的诱导时间被称为最优初始压力, 并且最短的诱导时间与水的饱和蒸气压非常接近。研究人员同时发现最优初始气压与 Al 粉体的粒径无关, 而与反应温度相关^[91]。

目前, 关于压强对于 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的研究相对还比较少, 还有待于更进一步的研究。

2.3.3 比表面积

表面对活性铝合金的产氢行为具有双重影响, 一方面增加比表面积加大了铝/水反应接触面而促进产氢速率; 另一方面比表面积加大了铝/水反应起始难度(因铝在空气中极易氧化)。对铸造块体通常研究晶粒尺寸的影响、对球磨粉体研究粉末粒度的影响。后续尚需研究装置中铝/水比来控制产氢行为。如图 17 所示^[49,78,87], 通过铸造制备的活性铝通常呈棒状, 在产氢测试中, 常将其切割成小于 1 g 的块状进行试验。在块状铝合金中, 晶粒尺寸对产氢性能有着明显的影响; 而通过球磨制备的活性铝呈颗粒状, 根据球磨是加入物质和时间的不同, 其尺寸也从几十个微米到几十个纳米不等, 也会影响铝粒的产氢性能。

如图 18 所示^[92,93], Wang 等^[92]发现晶粒尺寸的减小可以降低 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的活化能, 提高产氢速率。Jeong 等^[94]发现在经过淬火的 Al-Sn 合金的产氢速率比随炉冷却的 Al-Si 合金的产氢速率快; 但在 Al-Sn 合金中, 随炉冷却的合金的产氢速率却高于淬火的合金。其原因是因为在 Al-Sn 合金中, 淬火所形成的柱状晶在电偶腐蚀时, 电子的转移路径比随炉冷却形成的等轴晶小, 所以腐蚀速率快, 产氢速率也快。在 Al-Si 合金中, 虽然淬火减小了晶粒尺寸, 但淬火也使得 Si 均匀地分散在了合金中, 没有形成较大 Si 的颗粒来作为阴极, 所以腐蚀偏向于均匀腐蚀, 腐蚀速率较慢, 产氢速率也较慢。He 等^[54]分别制备了铸态和快速凝固 2 个系列的 Al-Ga-In-Sn-Mg 合金。随着 Mg 含量(质量分数)的增加, 铸态合金的平均晶粒尺寸从 221 μm (2%Mg) 降到了 42 μm (10%Mg); 但通过快速凝固制备的合金的平均晶粒尺寸都在 2~4 μm 。铸态合金的产氢速率随着晶粒尺寸的下降而下降; 快速凝固制备的合金的产氢速率则保持在一个稳定的数值附近。Zhou 等^[95]发现随着晶粒细化剂(Al-3Ti-0.3C)含量的增加, Al 晶粒和 GIS 相的平均尺寸都在不断地下降, 但产氢速率在 Ti 含量达到 0.12% 时最大, 之后基本保持不变; 产氢转化率在 Ti 含量达到 0.09% 时最大。作者认为 Al-3Ti-0.3C 的含量控制在 2.4% 时是最有利于产氢的。Xie 等^[89]发现在 Al-3Ga-3In-Sn 中加入 0.1% 的 $\text{Al-Ti}_5\text{-B}$, 可以使铝晶粒的尺寸由 120 μm 变到 40 μm ; 30 °C 的产氢转化率由

40%增加到 100%，最大产氢速率由 30 mL/(min·g)增加到 44 mL/(min·g)。Du 等^[69]在 Al-Ga-In-Sn 合金中加入了不同含量的 Al-Ti₅-B 晶粒细化剂，发现当 Ti 的含量为 0.12%(质量分数)时，产氢速率最快，而当 Ti 的含量为 0.03%时，产氢转化率最高。Wei 等^[96]发现 Al₂O₃ 的添加也可以细化 Al 晶粒，当 Al₂O₃ 的含量达到 1%(质量分数)时，产氢速率最快。

Fan 等^[78]将 Al₈₆Li₉In₄Zn₁ 的球磨时间从 1 h 延长到 20 h 时，发现铝粒的平均尺寸从几十个微米降到了几个微米，铝粒的产氢性能也得到了相应的提高。Irankhah^[87]将 Al 与 NaCl 一起球磨时发现铝粒的尺寸随着球磨时间的延长呈先减少后增大的趋势，导致产氢性能也随着球磨时间的延长先增大后减少。

2.3.4 介质 pH 值

向 Al/H₂O 反应的水(溶液)中添加碱或盐，都可以改变铝合金的水解性能。Irankhah^[87]研究发现，反应时 NaOH 浓度越高，产氢速率和产氢量越高。Yang 等^[97]发现制氢时，当 NaOH 浓度达到 0.75 mol·L⁻¹ 时，再增

加 NaOH 浓度，产氢速率的增加是很小的，所以作者认为最佳的 NaOH 浓度是 0.75 mol/L。Dudoladov^[98]在低温下研究了在水溶液中添加不同的盐对于产氢性能的影响。研究发现：在 -40 °C 时，相比于 ZnCl₂，在水中添加 CaCl₂ 更能够提高产氢量；研究同时发现，向水中加入 CuCl₂ 和 FeCl₃，可以使未被活化的铝粉可以与水反应，且添加 CuCl₂ 的效果更好。

除此之外，一些研究团队还发现了一些催化剂可以用来催化 Al/H₂O 反应。Teng^[99]和 Prabu^[100]都证明了 Al(OH)₃ 对 Al/H₂O 反应有催化作用。Kuang 等^[101]进一步明确在 25 °C 的水温下，当采用 Al(NO₃)₃ 制备的 Al(OH)₃ 与 Al，水之间的比例满足 Al:Al(OH)₃:H₂O=3:15:50 关系时，催化效果最好，在 6 min 之内就可以达到 100%的产氢率。

Liang 等^[102]发现 Al 粉在去离子水中诱导时间超过了 50 h，但在同一温度和同一体积的 Al(OH)₃ 悬浊液中的诱导时间下降到了 3 h 左右；而且 Al(OH)₃ 悬浊液的浓度越高，产氢速率越快，但产氢转化率并没

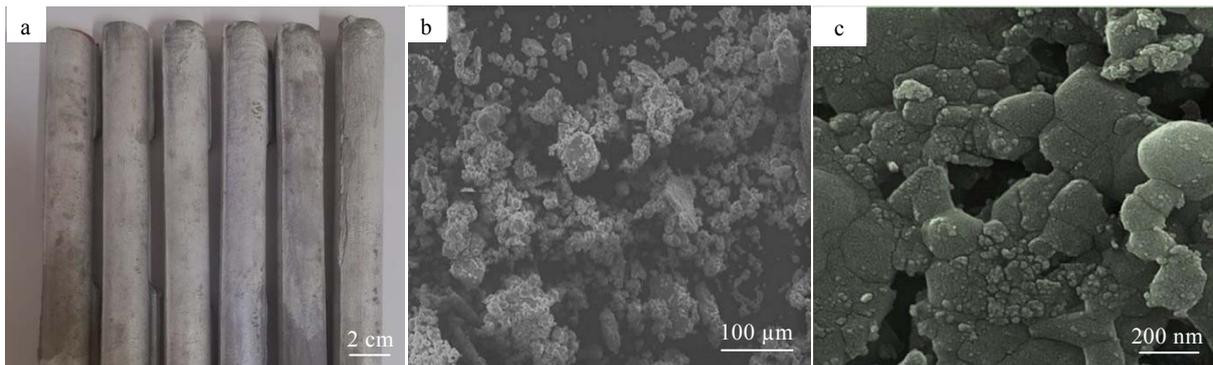


图 17 不同尺寸的活性铝宏观及微观照片

Fig.17 Macroscopic and microscopic images of the activated aluminum with different sizes: (a) Al₈₂Mg₈Ga₄Sn₆^[49]; (b) Al₈₆Li₉In₄Zn₁ after 1 h ball milling^[77]; (c) Al-2%NaCl powder ball-milled for 20 h^[87]

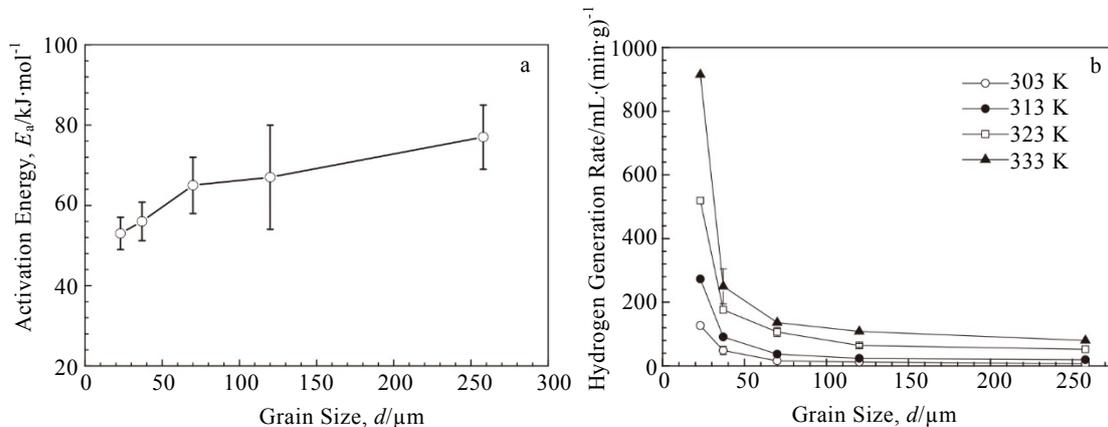


图 18 晶粒尺寸对活化能和产氢速率的影响

Fig.18 Effects of grain size on activation energy (a) and the H₂ generation rate (b)^[92,93,101]

有一直随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 悬浊液的浓度的升高而升高。除了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之外, 研究人员还开发出来 $\text{AlO}(\text{OH})^{[103]}$, TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{[104]}$, Fe-B , Ni-B , $\text{Co-B}^{[105]}$ 和 $\text{Co-Fe-B}^{[106]}$ 等催化剂。Samikannu 等^[107]通过水热法合成了掺杂石墨的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可以将 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的活化能降低到 27.943 kJ/mol。如图 19 所示^[107], 即使只使用少量的这种催化剂, 在室温下, 也可以在 20 min 内实现 100% 的产氢率。

在 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的过程中, 会生成各种产物, 这些产物一旦附着在 Al 的表面, 就会阻碍基体 Al 与水的接触, 进而降低产氢速率和产氢转化率。如果能够使这些反应产物及时地从基体 Al 的表面脱落, 就可以加大 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 的接触面积, 进而提高产氢速率和产氢转化率。Huang 等^[108]在进行水解产氢实验时, 对溶液进行了超声波震动。实验发现, 随着超声波功率的提高, 产氢速率和产氢量都有所提高。当超声输出功率大于 180 W 时, 转换率可达 100%。作者认为这是因为超声波在溶液中所产生的空化效应导致水解产物被剥离而引起的。

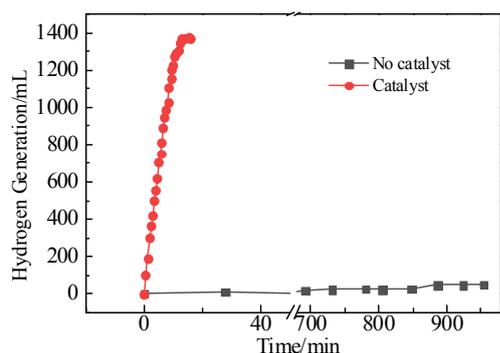


图 19 催化剂对 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的影响

Fig. 19 Effect of catalyst on $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ reaction^[107]

3 结果与展望

铝是地壳中含量最丰富的金属元素, 低的密度、良好的导电性和高的回收利用率使得铝和铝制品在轻量化、电力等传统领域得到了广泛应用。

在氢能领域, 活性铝分解水制氢也成为研究热点, 在合金体系、水体环境和制备技术上取得长足进步, 逐步走上反应持续可控、高效产氢、成本低廉、环境友好的工业化应用之路。

后续, 活性铝分解水制氢尚需解决以下问题:

(1) $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应的自发性研究。化学反应和电化学反应共存时, 合金的活性、反应的启动温度、水

解的自持续条件。

(2) 自持续反应的半定量性研究。根据具体活性铝合金的成分与组织、接触面积和反应条件等提出降解速率的半定量表达式。

(3) 工程化示范应用的推进。目前, 活性铝分解水制氢的最大障碍是成本高。因此, 可作为新能源在极端环境下的示范工程推进, 如科普基地的演示性应用、大型燃料电池的工程化应用、海上游艇的电力供应等。

(4) 活性铝及水解产物的循环再利用研究。高成本低熔点金属如 Ga、In 的回收; 水解产物 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等的再利用; 多元合金化铝合金中元素及化合物对环境的影响。

参考文献 References

- [1] Chen S Y, Zhang Q, McClellan B *et al.* *Petroleum Science*[J], 2020, 17(6): 1779
- [2] Xue F L, Feng X T, Liu J. *Frontiers in Energy Research*[J], 2021, 9: 475
- [3] Samimi A, Zarinabadi S. *The Journal of American Science*[J], 2012, 8(12): 1011
- [4] Liu Xiao(刘 晓), Zhu Yongbin(朱永彬), Peng Yongming(彭永明) *et al.* *Resources Science(资源科学)*[J], 2012, 34(5): 864
- [5] Fan Xing(樊 星), Wang Jijie(王际杰), Wang Tian(王 田) *et al.* *Climate Change Research(气候变化研究进展)*[J], 2020, 16(3): 367
- [6] Saxena R C, Seal D D, Kumar S *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2008, 12(7): 1909
- [7] Xu S, Zhao X, Liu J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 92: 17
- [8] Wang Gang(王 刚), Zhu Chengfei(朱承飞), Xue Jinhua(薛金花) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*[J], 2008(6): 365
- [9] Ersoz A, Olgun H, Ozdogan S. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 154(1): 67
- [10] Welaya Y M A, El Gohary M M, Ammar N R. *Alexandria Engineering Journal*[J], 2012, 51(2): 69
- [11] Choi B, Panthi D, Nakoji M *et al.* *Chemical Engineering Science*[J], 2017, 157: 200
- [12] Li Y, Zhang D, Feng X *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2020, 41(1): 21
- [13] Koumi N S, Njomo D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2012, 16(9): 6782
- [14] El-Emam R S, Ozcan H, Zamfirescu C. *Journal of Cleaner*

- Production*[J], 2020, 262: 121 424
- [15] Meng N, Dennis Y C L, Michael K H L *et al.* *Fuel Processing Technology*[J], 2005, 87(5): 461
- [16] Ibrahim D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(2): 1954
- [17] Muradov N, Veziroglu T. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(3): 225
- [18] Xu S, Liu J. *Frontiers in Energy*[J], 2019, 13(1): 27
- [19] Kumar D, Muthukumar K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 835: 155 189
- [20] Wu Weichang(吴维昌), Feng Hongqing(冯洪清), Wu Kaizhi(吴开治). *Handbook of Standard Electrode Potential (标准电极电位数据手册)*[M]. Beijing: Science Press, 1991: 18
- [21] Das S K, Mahapatra S, Lahan H. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(14): 6347
- [22] Bunker B C, Nelson G C, Zavadil K R *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2002, 106(18): 4705
- [23] Lin C J, Wang S L, Huang P M *et al.* *Water Res*[J], 2009, 43(20): 5015
- [24] Yang Shiyong(杨世迎), Zhang Yixuan(张艺萱), Zheng Di(郑迪) *et al.* *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2017, 29(8): 879
- [25] Wang H Z, Leung D Y C, Leung M K H *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2009, 13(4): 845
- [26] David B. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 117(8): 1157
- [27] Huang X, Gao T, Pan X L *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 229: 133
- [28] Liu Zhidong(刘志东). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018
- [29] Godart P, Fischman J, Seto K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(23): 11 448
- [30] Godart P, Fischman J, Seto K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(1): 1195
- [31] Tang Zhongyi(汤忠毅). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017
- [32] Roberge P R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*[M]. New York: McGraw-Hill, 2008: 80
- [33] Marya M. *US Patent*, 2010209288(A1)[P]. 2010
- [34] Jordan A L, Kamath R U, Nixon V E *et al.* *US Patent*, 2008105438[P]. 2008
- [35] Yang B, Zhu J F, Jiang T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(38): 24 393
- [36] Schoenitz M, Chen C, Dreizin E L. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2009, 113(15): 5136
- [37] Deng Z Y, Ferreira J M F, Tanaka Y *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(5): 1521
- [38] *Water Quality. Determination of Dissolved Oxygen. Electrochemical Probe Method*(水质. 溶解氧的测定. 电化学探头法)[S]. 2009
- [39] Fan M Q, Xu F, Sun L X. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(14): 2809
- [40] Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 397(1-2): 58.
- [41] Parmuzina A V, Kravchenko O V. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(12): 3073
- [42] Plakhotnikova N A, Gopienko V G, Kolpachev A A *et al.* *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 1989, 27(8): 605
- [43] Trenikhin M V, Bubnov A V, Nizovskii A I *et al.* *Inorganic Materials*[J], 2006, 42(3): 256
- [44] Wu Xizhe(武希哲), Li Yunkang(李运康). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1984, 13(1): 53
- [45] Shen Guoyong(沈国勇). *Mechanical Engineering Materials*(机械工程材料)[J], 1981(4): 30
- [46] Chen Bo(陈博). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2013
- [47] Reboul M, Gimenez P, Rameau J J. *Corrosion-NACE*[J], 1984, 40(7): 366
- [48] Ziebarth J T. *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. West Lafayette: Purdue University, 1991
- [49] Jiao Kai(焦凯). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020
- [50] Chen X Y, Zhao Z W, Hao M M *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2013, 37(13): 1624
- [51] Hua Tianshun(花天顺), Song Renguo(宋仁国), Zong Yu(宗筠) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2019, 32(3): 36
- [52] Yin Chengxian(尹成先), Wang Xinhui(王新虎), Zhao Xuehui(赵雪会) *et al.* *Material Protection*(材料保护)[J], 2014, 47(9): 29
- [53] Zhang Jianbin(张建斌), Liu Zhidong(刘志冬), Yao Bingnan(姚冰楠) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(3): 598
- [54] He T T, Chen W, Wang W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154 290
- [55] Wang W, Chen W, Zhao X M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(24): 18 672

- [56] Soler L, Macanás J, Muñoz M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 169(1): 144.
- [57] Zhao Chong(赵冲), Xu Fen(徐芬), Sun Lixian(孙立贤) *et al.* *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2016, 28(12): 1870
- [58] Jung C R, Kundu A, Ku B *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 175(1): 490
- [59] Chen J, Xu F, Sun L *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2019, 39: 268
- [60] Zhao Feiyan(赵飞燕), Zhang Xiaodong(张小东). *Nonferrous Metals, Extractive Metallurgy*(有色金属, 冶炼部分)[J], 2020(1): 60
- [61] Xia Niannian(夏念念). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2016
- [62] Chu Xiangfeng(储向峰), Xia Niannian(夏念念), Gan Zhengqiang(干正强) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 105112945A[P]. 2015
- [63] Xu S, Cui Y T, Yang L X *et al.* *Journal of Renewable and Sustainable Energy*[J], 2020, 12(1): 14 701
- [64] Cheng K, Fu R D, Sang D L *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 129: 84
- [65] Liu Y H, Liu X J, Chen X R *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(16): 10 943
- [66] He T T, Wang W, Chen W *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(9): 5627
- [67] Chang Ying(常鹰), Liu Bei(刘备), Wang Huihu(王辉虎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2428
- [68] Srinivas M, Adapaka S K, Neelakantan L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 683: 647
- [69] Du B D, Wang W, Chen W *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(34): 21 586
- [70] Zhang Jianbin(张建斌), Liu Junjun(刘建军), Li Qinglin(李庆林). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(6): 592
- [71] Ziebarth J T, Woodall J M, Kramer R A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(9): 5271
- [72] He T T, Xiong Y, Du S M *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(4): 2459
- [73] Liu Shu(刘姝). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Yiwu: China University of Metrology, 2012
- [74] Chen Xingyu(陈星宇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2010
- [75] Zhao Z W, Chen X Y, Hao M M. *Energy*[J], 2011, 36(5): 2782
- [76] He T T, Wang W, Chen W *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(4): 397
- [77] Fan M Q, Mei D S, Chen D *et al.* *Renewable Energy*[J], 2011, 36(11): 3061
- [78] Fan M Q, Liu S, Wang C *et al.* *Fuel Cells*[J], 2012, 12(4): 642
- [79] He T T, Wang W, Chen D M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(2): 684
- [80] Wei C D, Liu D, Xu S N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 738: 105
- [81] He T T, Chen W, Wang W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 821: 153 489
- [82] Chen C, Guan X, Wang H B *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(24): 13 139
- [83] Naseem K, Zhong H, Wang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831: 154 793
- [84] Guan X, Zhou Z, Luo P *et al.* *Energy*[J], 2019, 188: 116 107
- [85] Liu D, Gao Q, An Q *et al.* *Crystals*[J], 2020, 10(3): 167
- [86] Huang T P, Gao Q, Liu D *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(5): 2354
- [87] Irankhah A, Seyed Fattahi S M, Salem M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(33): 15 739
- [88] Ho C, Huang C. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(6): 3741
- [89] Xie Z X, Dong S J, Luo P *et al.* *Materials Transactions*[J], 2017, 58(5): 724
- [90] Gai W Z, Deng Z Y. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(25): 13 491
- [91] Gai Weizhuo(盖卫卓). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013
- [92] Wang W, Chen D M, Yang K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(21): 12 011
- [93] Du Bangdeng(杜邦登). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018
- [94] Jeong H Y, Yun K S, Ramchandra S K *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2014, 20(4): 619
- [95] Zhou D D, Fan J. *Materials Transactions*[J], 2020, 61(6): 587
- [96] Wei C D, Liu Z, Wei J L *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2020, 738: 136 845
- [97] Yang H Q, Zhang H L, Peng R C *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2019, 43(9): 4797
- [98] Dudoladov A O, Buryakovskaya O A, Vlaskin M S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(4): 2230
- [99] Teng H T, Lee T Y, Kuang Chenyu *et al.* *Journal of Power*

- Sources[J], 2012, 219: 16
- [100] Prabu S, Hsu S, Lin J *et al.* *Topics in Catalysis*[J], 2018, 61(15-17): 1633
- [101] Kuang C Y, Teng H T, Lee T Y *et al.* *International Journal of Energy and Environmental Engineering*[J], 2014, 5(2-3): 265
- [102] Liang G H, Gai W Z, Deng, Zhen Y *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(42): 35 305
- [103] Gai W Z, Zhang S H, Yang Y *et al.* *Sustainable Energy Technologies and Assessments*[J], 2020, 38: 100 676
- [104] Deng Z Y, Tang Y B, Zhu L L *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(18): 9561
- [105] Meng H X, Wang N, Dong Y M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 268: 550
- [106] Wang N, Meng H X, Dong Y M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(30): 16 936
- [107] Samikannu P, Wang H W. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(58): 33 419
- [108] Huang H J. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2020, 65: 105 064

State of the Arts and Development of Hydrogen Produced by Activated Aluminum Splitting Water

Zhang Jianbin, Yang Yaomin, Zhu Cheng, Zang Shujun, Shi Yu

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Hydrogen energy is an ideal energy carrier. Hydrogen production from activated metal splitting water has the characteristics of solid-state containing energy, produce hydrogen immediately, supplied hydrogen on demand, and the lower requirements for water quality. In this paper, the common problems of activated aluminum alloy were reviewed from the thermodynamics and kinetics of Al/H₂O reaction. The feasible methods of engineering applied were summarized from the internal factors and external factors affecting Al/H₂O reaction. The key issue of activated aluminum is to adopt multi-element alloying and suitable fabrication processing. The potential of the engineering application of Al/H₂O reaction is extreme environment. Moreover, it is pointed out that the predictive investigation, quantitative investigation of Al/H₂O spontaneous reaction and the recycling of Al/H₂O reaction products in industrialization are the further direction of development. Finally, the aim of industrial application of hydrogen produced by activated aluminum splitting water is low-cost, environment-friendly, safe and reliable.

Key words: aluminum; hydrogen; splitting water; thermodynamics; kinetics

Corresponding author: Zhang Jianbin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2341538, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com