

文章编号: 1673-5196(2019)02-0021-05

# 温度对 Al-Ga-Mg-Sn 铝合金产氢性能的影响

张建斌, 刘军军, 刘志冬, 焦 凯, 尚天鹏

(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:** 铝基材料水解产氢具有广泛的应用前景. 通过电炉熔炼制备了 5 种新型 Al-Ga-Mg-Sn 铝合金; 利用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)分析手段表征合金在铸态下的组织结构; 采用制氢装置测试铝合金在 50、70、90 °C 自来水中的产氢速率和产氢量. 结果表明: Al-Ga-Mg-Sn 铝合金组织由铝基体和  $Mg_2Sn$  组成, 水解产物为  $AlO(OH)$  等; 同一成分试样, 产氢速率和产氢量均随温度的升高而增加; 不同成分试样在同一温度下, 产氢速率和产氢量与低熔点元素 Ga、合金相中 Al(s) 和  $Mg_2Sn$  的体积分数有关. 进一步分析发现: 产氢动力学服从直线规律, 即同一试样产氢速率与温度成正比, 并基于实验结果进行了拟合与验证.

**关键词:** 铝合金; 温度; 产氢速率; 产氢量

**中图分类号:** TG146 **文献标志码:** A

## Effect of temperature on hydrogen generation performance of Al-Ga-Mg-Sn aluminum alloy

ZHANG Jian-bin, LIU Jun-jun, LIU Zhi-dong, JIAO Kai, SHANG Tian-peng

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Hydrolytic hydrogen generation with aluminum-based materials has broad application prospect. Five new Al-Ga-Mg-Sn aluminum alloys were prepared by means of electric furnace melting, the organization and structure of those alloys in as-cast state were characterized with analysis means such as optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD), and hydrogen generation rate and hydrogen generation yield of aluminum alloy in tap-water were tested at 50, 70, and 90 °C with hydrogen generation device. The result indicated that the organization of Al-Ga-Mg-Sn aluminum alloy would consist of aluminum matrix and  $Mg_2Sn$  and the hydrolyzate would mainly be  $AlO(OH)$ . For the samples with identical composition, hydrogen generation rate and hydrogen generation yield would increase with temperature. The hydrogen generation rate and the hydrogen generation yield for the samples with different composition at the same temperature would be related to the volume-fractions of the low-melting-point element Ga and the Al (s) and  $Mg_2Sn$  in the alloy phase. Further analysis found that the kinetics of hydrogen generation would obey the linear rule, i.e. the hydrogen generation rate of the same sample would be directly proportional to the temperature and it could be fitted and verified based on experimental result.

**Key words:** aluminum alloy; temperature; hydrogen generation rate; hydrogen generation yield

随着社会的发展, 能源的消耗量急剧增长. 能源主要以化石燃料为主, 然而化石燃料的匮乏以及其对环境的污染加剧, 使得人们不得不开发新能源. 新能源主要有太阳能、风能、核能、生物能、潮汐能、地

热能、氢能等, 这些都是可再生的清洁绿色能源, 清洁能源(氢能)将成为人类社会实现可持续发展的基础. 氢能以其燃烧热值高、产物清洁、用途广等优点成为人们所研究的焦点<sup>[1-2]</sup>.

目前, 制氢方法有很多种, 如化石燃料制氢、水分解制氢、生物质制氢、太阳能分解水制氢、铝合金水解制氢等<sup>[3-4]</sup>. 铝基材料水解制氢技术具有低环境

收稿日期: 2017-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(51561021)

作者简介: 张建斌(1972-), 男, 甘肃天水人, 博士, 副教授.

温度、短诱导时间、快产氢速率、高转化率、轻便环保等优点,是最具发展潜力的一种氢能开发利用方法之一.铝水反应的储氢值高达 11.1% (质量分数),其水解反应为放热反应能自发进行,而副产物  $\text{AlO}(\text{OH})$  可以回收循环利用还原得到单质铝<sup>[5-6]</sup>. 铝基材料水解制氢技术的核心是阻止铝表面氧化膜的形成和提高反应活性(水解性)<sup>[7-9]</sup>. 由于铝极易与空气中的氧气反应生成致密氧化膜,从而阻止铝继续与水接触,导致反应很难持续进行.一般采用添加低熔点金属 Ga、In 和 Sn 等方法,或将金属单质与 Al 通过烧结、熔炼、球磨等技术手段进行复合来有效地活化 Al,从而实现产氢速率及产氢量的双重提高<sup>[10-12]</sup>. 国内外对铝基水解制氢技术的研究集中在如何降低铝水反应的启动温度和破坏阻碍铝水反应持续进行的致密氧化膜两个方面.目前在铝水制氢领域应用最多的方法还是在保护性气体(如氩气)环境下的球磨法,并且还需要添加较为昂贵的合金化元素,这使得制氢成本较高,从而限制了金属制氢技术的大规模推广和应用.

实现高纯度氢的低成本、高效率生产,是氢能源大规模工业化应用的关键.本研究开发了一种低温产氢、速率可控、高产氢量的铝合金,研究该类铝合金在不同温度下的产氢行为及其微观组织结构,为 Al 基水解制氢材料的产业化生产和实际应用提供依据.

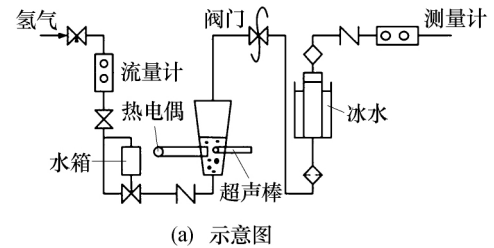
## 1 实验材料及方法

实验所使用的原材料纯度为 99.70% Al 锭、99.93% Mg 锭、99.90% Sn 锭和 99.99% Ga 锭.在电阻熔炼炉中熔炼制备不同成分配比的 5 种 Al-Ga-Mg-Sn 铝合金材料(试样编号为 H01、H02、H03、H04 和 H05).熔炼时,将纯 Al 放在石墨坩埚内,把坩埚放进温度为 700~750 °C 的电阻熔炼炉(型号 SG2-7.5-10)中,待纯铝熔化后,依次加入 Mg、Sn 和 Ga 金属,保温 15 min,搅拌后将合金熔体浇铸到已预热的金属模具中.

铸态试样经粗磨和精磨后,用肥皂水抛光.采用 4XC 型光学显微镜观察组织,利用扫描电镜(JSM-6700 F 型)和配套的 EDS 进行成分分析,并配以图像分析软件(Image J)对合金中组织进行定量分析.采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2200PC, Cu K $\alpha$  (40 kV and 20 mA))进行合金和水解产物的物相确定,扫描角度 20°~90°,扫描速率 2(°)/min.

图 1 所示为制氢装置示意图和自行搭建的测氢装置.使用的仪器设备有电子恒温不锈钢水浴锅

(HH2-4S, 恒温精确度  $\pm 0.5$  °C)、三口圆底烧瓶、锥形瓶、带刻度量筒(5、10、100、500 mL)、导管、胶头滴管、温度计、游标卡尺、电子天平(CP214, 实际分度值 0.000 1 g, 工作温度 10~30 °C)、镊子、小烧杯等.产氢性能的具体测试过程为:铝水反应实验在一个容积 250 mL 的三口圆底烧瓶中进行,一次实验加入水的体积为 200 mL,每次加入的铝合金试样质量为 0.300 0 g.在 50、70、90 °C 释放出的氢气体积由收集排出水的体积决定.



(a) 示意图



(b) 实物图

图 1 制氢装置示意图和实物图

Fig.1 Schematic and physical diagram of hydrogen fabrication plant

## 2 结果与讨论

### 2.1 组织结构

图 2 所示为各试样扫描电子显微组织图.从图 2 中可以看出,不同成分试样组织均主要由灰色基体和亮白色的岛状和线条状第二相组成,其中第二相均匀分布在基体中铝相晶界处.

为了进一步确定基体和第二相成分,对图 2e 进行 EDS 点扫分析,其结果见表 1.从表 1 可以看出,呈白色的物相(1、2 点)处 Mg 和 Sn 原子比接近 2:1,结合 XRD 结果,确定为  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ;成灰色(3 点)处的 Al 含量很高,并含有少量 Ga 元素,几乎没有 Mg 和 Sn 元素,结合 XRD 结果,确定为 Al 固溶体.

表 1 H05 EDS 分析结果

Tab.1 EDS analysis result of H05 alloy

| Point | 原子分数/% |       |       |      |
|-------|--------|-------|-------|------|
|       | Al     | Mg    | Sn    | Ga   |
| 1     | 1.45   | 51.53 | 36.06 | 0.92 |
| 2     | 6.80   | 67.33 | 25.02 | 0.86 |
| 3     | 95.66  | 1.50  | 0.21  | 2.63 |

图 3 所示为铸态试样和反应产物的 XRD 图谱.由图 3a 可知,5 种合金均由 Al 固溶体和  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相

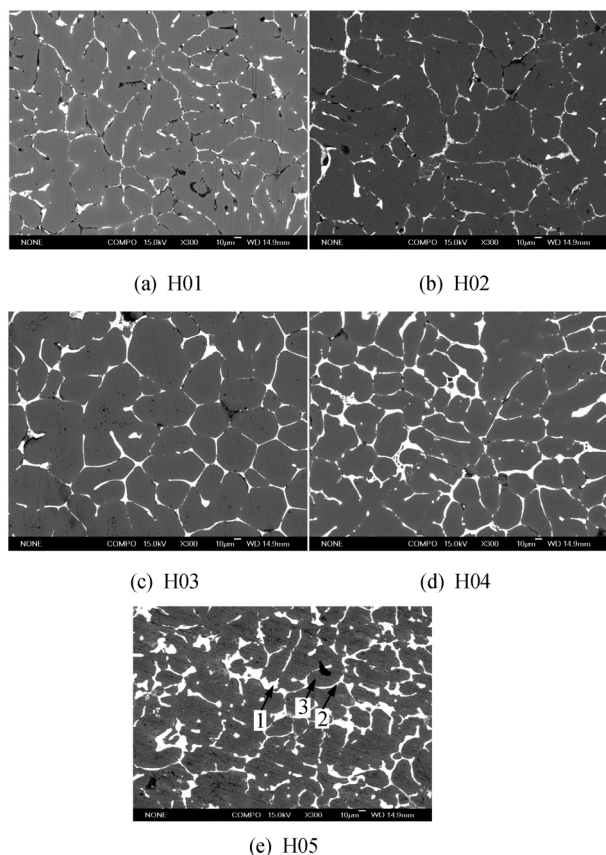
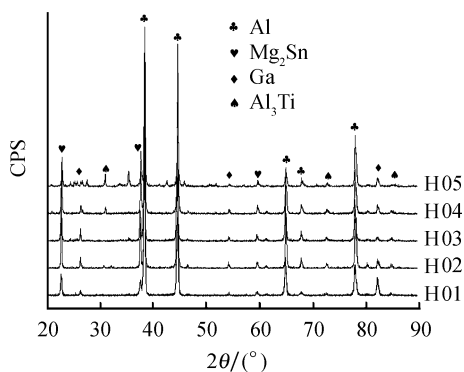
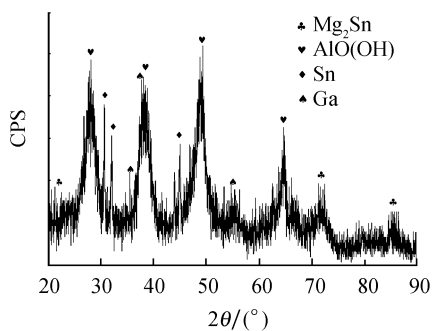


图 2 铸态试样扫描显微组织

Fig.2 Scanning microstructure of as-cast samples



(a) 各铸态试样的XRD图谱

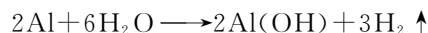


(b) H04试样反应产物的XRD图谱

图 3 铸态试样和反应产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of as-cast samples and reaction resultant

组成, 由于熔炼过程中加入晶粒细化剂 (Al-Ti-B), 在 XRD 检测中出现  $Al_3Ti$  相. 由图 3b 可知, 产物主要是  $AlO(OH)$ , 可知发生的主要化学反应为<sup>[13]</sup>:



除了生成氢气外, 反应生成勃姆石  $AlO(OH)$ .

图 4 所示为试样在水中腐蚀后的光学显微组织. 由于试样枝晶内部为铝基体, 枝晶处主要为  $Mg_2Sn$ , 二者存在电位差, 从而在试样枝晶内外形成电偶腐蚀, 如图 4b 电偶腐蚀示意图; 同时图 4a 和图 4c 中枝晶内部小黑点表明试样枝晶内部发生点蚀, 点蚀的发生与低熔点元素 (Ga+Sn) 的含量密切相关, 如图 4d 点蚀示意图. 可见, 电偶腐蚀、点蚀二者共同作用使铝合金试样持续水解. 初始水解主要由电偶腐蚀和试样与介质的接触面积决定, 点蚀有助于腐蚀产物的剥落并保证腐蚀的持续进行.

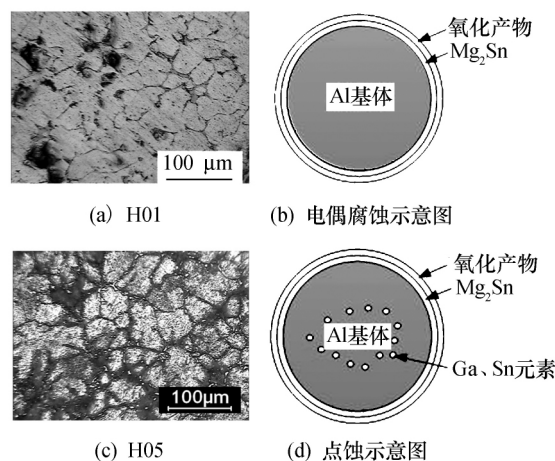


图 4 试样腐蚀后光学显微组织和腐蚀示意图

Fig.4 Optical microstructure of samples after corrosion and schematic diagram of corrosion

## 2.2 产氢性能

每次称取质量为 0.300 0 g (电子天平, 精确度 0.000 1 g) 的 H01、H02、H03、H04 和 H05 铝合金, 选取 50、70、90 °C 为初始温度, 采用图 1 装置进行不同水温下 Al-Ga-Mg-Sn 铝合金产氢性能测试.

图 5 所示为 5 种 Al-Ga-Mg-Sn 铝合金试样在不同温度下的产氢量、产氢速率随温度的变化图. 从图 5a~f 可见: 产氢动力学符合直线规律, 初始阶段稍有偏离, 反应完成阶段平直. 这是由于初始阶段试样表面粗糙度引起的实验误差, 结束阶段是由于反应完成, 继续延长时间没有氢气产生. 产氢动力学的直线规律表明产氢量是时间的函数, 产氢速率是温度的函数. 同一试样在不同温度下, 产氢量随温度的升高而加快. 对于 H04 试样, 0.3000 g 试样在 50、70、90 °C 下的产氢量分别为 253.6、361.4、413.8 mL;

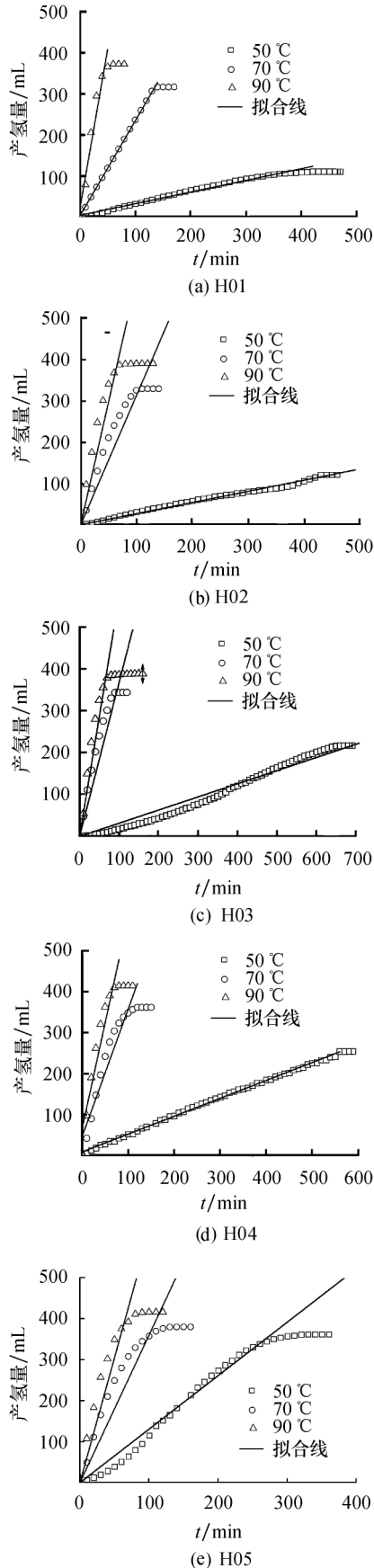


图 5 各试样的产氢行为(虚线)及拟合方程图(实线)  
Fig.5 Hydrogen generation behavior of samples (dotted line) and fitting equation (solid line)

对于 H03 试样来说,0.300 0 g 试样在 50、70、90 °C 下的产氢量分别为 217.1、340.3、388.0 mL.

表 2 列出了各试样成分及组成相体积分数的变化及对应的产氢性能.表中试样 Ga 成分采用设计成分、组成相体积分数采用 ImageJ 计算.

表 2 各试样成分及组成相体积分数对产氢行为的影响  
Tab.2 Influence of volume-fraction of samples composition and composition phase on hydrogen generation

| 试样编号 | Mg <sub>2</sub> Sn 体积分数/% | 低熔点元素质量分数/% | 70 °C 下产氢量/mL | 70 °C 下产氢速率/(mL·min <sup>-1</sup> ) |
|------|---------------------------|-------------|---------------|-------------------------------------|
| H01  | 10.6                      | 6           | 316.2         | 2.3                                 |
| H02  | 11.3                      | 8           | 328.9         | 2.9                                 |
| H03  | 13.5                      | 8           | 340.3         | 3.4                                 |
| H04  | 11.6                      | 10          | 361.4         | 3.1                                 |
| H05  | 13.9                      | 10          | 379.8         | 3.6                                 |

图 6 为试样在 70 °C 产氢行为比较.从图 6a 可见,相近第二相比例组成下,低熔点元素(Ga、Sn)质量分数从 6% 增加到 10%,产氢性能增强;从图 6b 可见,当低熔点元素质量分数同为 10% 时,第二相比例越大,产氢性能越好.

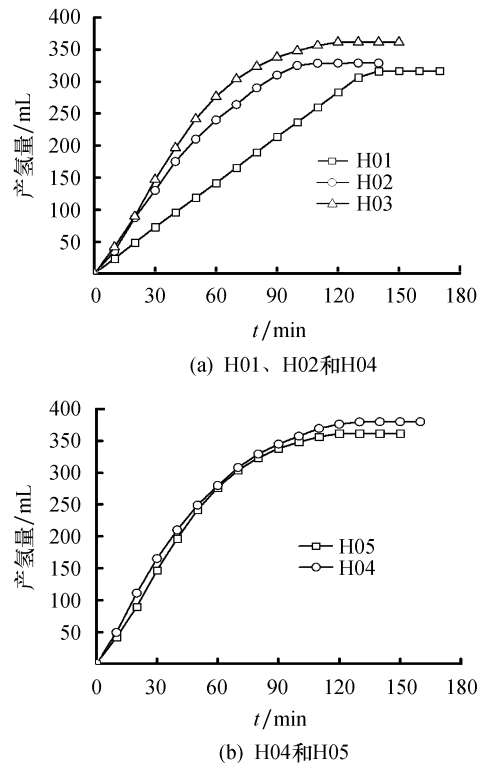


图 6 试样在 70 °C 下产氢行为

Fig.6 Hydrogen generation behavior of samples at 70 °C

### 3 结论

1) Al-Ga-Mg-Sn 铝合金组织主要由灰色 Al 基体和亮白色第二相 Mg<sub>2</sub>Sn 组成.且第二相均匀分布

在 Al 基体晶界处。

2) 该合金产氢量受成分和温度的影响,在 70 °C 下,低熔点元素质量分数从 6% 增加到 10%,产氢量增加了 20.11%;低熔点元素质量分数为 10% 的试样,温度从 50 °C 增加到 90 °C,产氢量提高了 63.17%。

3) 该合金能持续溶解产氢的原因是点蚀和电偶腐蚀的共同作用。

#### 参考文献:

- [1] 范美强,孙立贤,徐 芬,等.铝水反应制氢技术 [J].电源技术,2007,31(7):556-558.
- [2] 汪广溪.氢能利用的发展现状及趋势 [J].低碳世界,2017(29):295-296.
- [3] WANG H Z, LEUNG D Y C, LEUNG M K H, *et al.* A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(4): 845-853.
- [4] 于 嘉,郑邵勇,赵文忠,等.一种新型铝合金的制备及其水反应性能研究 [J].舰船科学技术,2016,38(5):124-127.
- [5] ELSARRAG E, ELHOWERIS A, ALHORR Y. The production of hydrogen as an alternative energy carrier from aluminum waste [J]. *Energy Sustainability & Society*, 2017, 7(1): 9-22.
- [6] MARTINEZ S S, BENITES W L, GALLEGOS A A A, *et al.* Recycling of aluminum to produce green energy [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 88(2): 237-243.
- [7] CHEN X, ZHAO Z, HAO M, *et al.* Research of hydrogen generation by the reaction of Al-based materials with water [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222(2): 188-195.
- [8] 赵 冲,徐 芬,孙立贤,等.铝基材料水解制氢技术 [J].化学进展,2016,28(12):1870-1879.
- [9] 周向阳,杨 焘,王 辉.铝基合金水解制氢的研究进展 [J].材料导报,2016,30(21):1-7.
- [10] FAN M Q, LIU S, WANG C, *et al.* Hydrolytic hydrogen generation using milled aluminum in water activated by Li, In, and Zn additives [J]. *Fuel Cells*, 2012, 12(4): 642-648.
- [11] ILYUKHIN A V, ILYUKHIN A S, SHKOLNIKOV E I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(21): 16382-16387.
- [12] LIU S, FAN M Q, WANG C, *et al.* Hydrogen generation by hydrolysis of Al-Li-Bi-NaCl mixture with pure water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 1014-1020.
- [13] LOZHKOEV A S, GLAZKOVA E A, BAKINA O V, *et al.* Synthesis of core-shell AlOOH hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(20): 205603-205609.