

原位产氢用铝合金的性能研究

汪洪波^{1,2}, 谢志雄^{1,2}, 周 敏^{1,2}, 许章华^{1,2},
陈 晨^{1,2}, 董仕节^{1,2}, 黄海军³

(1. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068)

(2. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068)

(3 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 利用熔铸法制备了一种原位产氢用高反应活性的铝合金。结果表明, 添加适量的 AlTi_5B 能显著提高 Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金水解产氢性能。反应温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $1\text{ g Al-3Ga-3In-3Sn}$ 铝合金水解反应 230 min , 产氢量为 980 mL , 转化率为 79.3% ; 而 $1\text{ g Al-3Ga-3In-3Sn-0.1\%AlTi}_5\text{B}$ 铝合金(合金名称中百分数为质量百分数, 下同)反应 230 min , 产氢量达 1200 mL , 转化率达 97.1% 。随着水解温度的升高, 铝合金产氢性能进一步提升。 AlTi_5B 促进 Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金水解产氢性能提升的原因可主要归结为以下 3 个因素: 一是加入 AlTi_5B 后, 铝晶粒得到了显著细化, 铝晶粒平均尺寸由原来的 $70\text{ }\mu\text{m}$ 的柱状晶变为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的等轴晶, 晶界面积大幅度增加, Ga-In-Sn 共晶合金(GIS)晶界相体积分数增加; 二是 AlTi_5B 的添加使 $\text{Al-3Ga-3In-3Sn-0.1\%AlTi}_5\text{B}$ 铝合金晶界形成低熔点的 GIS 相, 当铝合金的水解温度高于 GIS 相的熔点时, GIS 相变为液态, 不仅为铝原子与水的反应提供了通道, 而且还保护了铝原子不被氧化, 进而促进了铝合金与水的反应; 三是 AlTi_5B 的添加进一步降低了铝合金的开路电压, 增加了铝合金活性, 促进了铝合金与水的反应。

关键词: AlTi_5B ; 铝合金; 氢气; 水; 原位产氢

中图分类号: TK91 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2020)12-0974-07

Research on Properties of Al Alloy for *In-Situ* Hydrogen Production

WANG Hongbo^{1,2}, XIE Zhixiong^{1,2}, ZHOU Min^{1,2}, XU Zhanghua^{1,2},
CHEN Chen^{1,2}, DONG Shijie^{1,2}, HUANG Haijun³

(1. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(2. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(3. The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A highly activated aluminum alloy for portable *in-situ* hydrogen production was prepared using melt-casting method. The results showed that the addition of a proper amount of AlTi_5B to Al-3Ga-3In-3Sn aluminum alloy can significantly improve the hydrogen production performance of aluminum alloy. When the water temperature is $20\text{ }^\circ\text{C}$, $1\text{ g Al-3Ga-3In-3Sn}$ aluminum alloy reacts for 230 min to produce 980 mL of hydrogen and get a conversion rate of 79.3% , while $1\text{ g Al-3Ga-3In-3Sn-0.1\%AlTi}_5\text{B}$ aluminum alloy reacts 230 min , hydrogen production is 1200 mL , and the conversion rate is 97.1% . The reason that the hydrogen production properties of Al-3Ga-3In-3Sn alloy are improved can be ascribed to the following three factors. Firstly, with adding AlTi_5B , the average grain sizes of the aluminum alloy are refined from columnar crystals with an average size of $70\text{ }\mu\text{m}$ to equiaxed crystals with an average size of $30\text{ }\mu\text{m}$. The grain boundary areas increase significantly, which results in the increase of volume fraction of Ga-In-Sn eutectic alloy (GIS) phase. Secondly, a low melting point GIS grain boundary phase was present in $\text{Al-3Ga-3In-3Sn-0.1\%AlTi}_5\text{B}$ due to the addition of AlTi_5B . When the reaction temperature of the aluminum alloy is higher than the melting point of the GIS phase, the GIS phase changes to the liquid state. The liquid GIS phases not only provide a channel for the reaction of aluminum atoms with water, but also protect the aluminum

atoms from oxidation, thereby promoting the reaction of aluminum alloy and water. Thirdly, the open circuit voltage of aluminum alloy decreased with adding $0.1\%\text{ AlTi}_5\text{B}$, which indicates that the activity of $\text{Al-3Ga-3In-3Sn-0.1\%AlTi}_5\text{B}$ alloy is improved. The reduction of open circuit voltage is beneficial to the reaction of aluminum alloy with water.

Key words: AlTi_5B ; Al alloy; hydrogen; water; *in-situ* hydrogen production

收稿日期: 2019-08-20 修回日期: 2019-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51771071)

第一作者: 汪洪波, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 谢志雄, 男, 1976 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: xzx@hbut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201908031

1 前言

随着环境污染的加剧和化石燃料的减少,人们迫切需要开发一种可再生清洁能源来代替传统化石燃料^[1,2]。氢气(H_2)具有能量密度高、清洁、储量丰富等特点,被认为是替代化石能源的最佳选择^[3,4]。质子交换膜燃料电池可以将 H_2 的化学能直接转化为电能,是使用 H_2 的最佳途径。

H_2 可以通过电解水^[5]、生物质气化和微生物催化^[6]、化石燃料重组^[7]、金属或金属氢化物水解^[8]等方式获得。近年来,铝(Al)分解水制备 H_2 得到了广大研究人员的认可^[9],但由纯 Al 易在空气中氧化产生一层致密的氧化膜,阻碍 Al 与水的反应,因此纯 Al 不能直接与水反应制备 H_2 ^[10]。科研人员采用了许多方法来提高 Al 的反应活性,以促进 Al 和水的反应。利用金属汞(Hg)活化 Al, Hg 和 Al 生成的汞齐可以破坏氧化膜,促进 Al 和水的反应^[11]。Fan 等^[12]在氩气(Ar)气氛保护下采用球磨法制备了 Al-10%Hg(合金中百分数为质量百分数,下同),在室温下,1 g Al-10%Hg 反应 2 min 产生 917 mL H_2 ,转化率为 82%。但 Hg 的剧毒性使得此方法不能被广泛推广。之后众多研究发现,镓(Ga)、铟(In)、锡(Tin)、锌(Zn)等金属也可以活化 Al,促进 Al 与水反应^[13]。Dupreez 等^[14]在氮气(N_2)的保护下利用球磨法制备了 Al-2%Sn-8%In 铝合金,在室温条件下,该合金反应 1050 s 生成 H_2 的转化率为 90.5%。Ilyukhina 等^[15]利用球磨法制备了 Al90%-(Ga_{70%}-In_{30%})10%铝合金,在室温下该铝合金的最大产氢速率为 1280 mL/(g·min),反应开始 1 min 时 H_2 转化率为 90%,反应 1 h 时 H_2 转化率为 95%。Qiao 等^[16]在高纯度 Ar 保护下利用高频感应熔炼法制备了 Al85%-(Ga₆₇In₂₉Zn₄)15%铝合金,在室温下 1 g 该合金最大产氢量为 1150.8 mL,转化率为 99.6%,但是总反应时间却达到了 7.5 h。金属镓和铟的价格昂贵,使得该铝合金制备 H_2 的成本较高,导致该方法同样无法被推广使用。Wang 等^[17]指出铝合金与水反应产生 H_2 的速率与 Al 晶粒尺寸紧密相关,当 Al 晶粒尺寸小于 50 μm 时,产氢速率快速增加。

本文利用熔炼法制备了 Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金,并对其产氢的机理进行了研究和分析。研究发现,在熔炼过程中添加适量的 AlTi₅B,可有效细化 Al 晶粒,减少镓和铟的用量,不仅使铝合金的产氢量和产氢速率得到了提高,而且使得经济、高效、环保制备氢气的方法成为了可能。原位产氢对一些便携式电子设备,特别是急需能源的灾区具有重大意义,而铝合金的运输和储存比氢气更加容易,因此,铝合金的原位产氢对氢气的广泛使用具有重要意义^[18]。

2 实验

2.1 实验原料

铝锭(Al, 99.9%, 质量分数,下同),镓锭(Ga, 分析纯, 99.9%),铟粒(In, 99.9%),锡块(Sn, 99.9%), AlTi₅B(99.9%, 郑州轻研合金科技有限公司)。

2.2 合金制备

采用传统的熔铸法制备铝合金,因为干燥空气对 Al 的氧化较小^[19],所以整个熔炼过程在干燥空气中进行。具体操作过程如下:首先将 27.3 g 铝锭放在刚玉坩埚中,并将其置于井式炉中在 800 $^{\circ}C$ 条件下熔为液态,然后将 0.9 g 镓锭、0.9 g 铟粒和 0.9 g 锡块加入到铝熔体中,同时为了确保合金的成分均匀,熔炼过程中使用搅拌棒搅拌熔体 30 s 并保温 20 min,之后向铝熔体中加入 AlTi₅B 并充分搅拌, AlTi₅B 添加量分别为 0%, 0.05%, 0.1% 和 0.15%,搅拌完毕保温 3 min 后将熔体倒入石墨模具中进行冷却,最终得到铝合金铸锭。

2.3 实验仪器

利用 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪(XRD, Cu K α , $\lambda=0.154$ nm)分析铝合金的相组成。利用带有能谱仪(EDX)的场发射扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI SU8010)观察和分析铝合金的微观形貌和成分。采用差式扫描量热法(DSC, Mettler-Toledo)测量铝晶界相的熔点。利用电化学工作站(CHI660B)以及标准三电极体系进行电化学检测, HgO/Hg 为参比电极,石墨为对电极, 0.1mol/L 高氯酸锂乙醇溶液为电解液。

2.4 实验原理及方法

由于金属镓、铟和锡的标准电动势分别为-0.549, -0.345 和-0.136 V,均高于 Al 的标准电动势-1.662 V,因此,在铝合金与水反应的过程中 Al 可以作为阳极,而这些金属作为阴极,从而形成微电池元诱导电化学腐蚀发生^[20,21]。因此 Al 与水反应产生 H_2 的过程实际上也是 Al 腐蚀的电化学过程,本文从电化学的角度对铝合金与水的反应进行了研究^[22]。

电化学检测过程如下:首先将 1 g 铝合金放入内径为 40 mm 的模具中,在 30 MPa 压力下压制 5 min 进行压片处理,之后对其进行电化学性能测试,并记录当样品片组成改变时,相应开路电压的变化。

在电化学检测过程中,样品片中 Al 的晶界析出了低熔点的金属间化合物(晶界相),采用 DSC 测量该铝晶界相的熔点。晶界相检测过程如下:将 40 mg 试样放入铝坩埚中,在 N_2 气氛保护下进行测试,温度范围为-20~300 $^{\circ}C$,加热/冷却速率均为 10 $^{\circ}C/min$ 。

铝合金水解产氢实验操作过程如下:水解产氢反应

分别在 20, 40 和 60 °C 的水温条件下进行, 为了保持反应温度的恒定, 将盛有 300 mL 自来水的 500 mL 三口烧瓶放入水浴锅中进行恒温处理。待水温到达额定值后, 使用工具钳夹断铝合金, 取 1 g 块体铝合金加入上述三口烧瓶中, 并通过排水法收集、测量反应产生 H_2 的体积, 为了保证实验的准确性, 每次产氢反应重复 3 次取平均值。

利用公式(1)计算 H_2 转化率:

$$\alpha = V/V_0 \quad (1)$$

其中, V 是产生的 H_2 的体积, V_0 是理论产生 H_2 的体积。1 g Al 在标准反应条件下 (273 K, 1 个标准大气压) 与水反应理论上可以产生 1.244 L H_2 。

为了研究不同铝合金的水解反应动力学, 根据热力学 Arrhenius 公式分析不同铝合金反应的活化能:

$$k = A \exp^{-E_a/RT} \quad (2)$$

其中, k 是反应速率, 其数值大小取决于反应温度 T (K) 和反应活化能 E_a , A 是常数, R 是理想气体常数^[20, 21]。

3 结果与讨论

3.1 XRD 物相组成检测

图 1 为制备的不同铝合金的 XRD 图谱。由图 1 可知, 铝合金的 XRD 图谱特征峰主要由 Al(Ga) 固溶体以及金属间化合物 In_3Sn 和 $InSn_4$ 的衍射峰组成, 这与文献结果一致^[23]。图 1 中未有 $AlTi_5B$ 衍射峰的出现, 可能是其含量少的原因。此外, 经过对比发现, 随着 $AlTi_5B$ 含

量的增加, XRD 图谱中 Al(Ga) 衍射峰的强度比值 ($I_{(111)}/I_{(200)}$) 在减小, 表明在冷却凝固过程中 Al 晶粒优先沿着 (200) 晶面生长, 并逐渐变为等轴状^[24]。

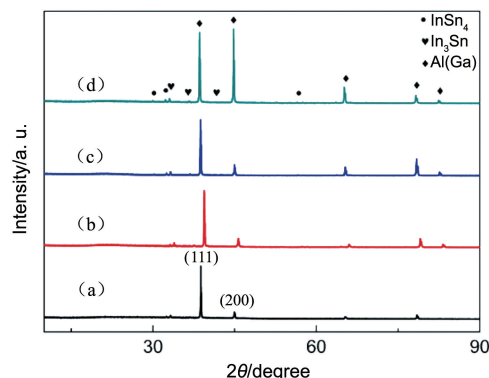


图 1 不同铝合金的 XRD 图谱: (a) Al-3Ga-3In-3Sn, (b) Al-3Ga-3In-3Sn-0.05% $AlTi_5B$, (c) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% $AlTi_5B$, (d) Al-3Ga-3In-3Sn-0.15% $AlTi_5B$

Fig. 1 XRD pattern of different Al alloys: (a) Al-3Ga-3In-3Sn, (b) Al-3Ga-3In-3Sn-0.05% $AlTi_5B$, (c) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% $AlTi_5B$, (d) Al-3Ga-3In-3Sn-0.15% $AlTi_5B$

3.2 SEM 微观形貌和 EDX 能谱分析

为了研究铝合金的微观形貌和成分, 利用工具钳将铝合金夹断取一小块, 然后用导电胶带将其固定在样品台上, 将载物台放入 SEM 样品室并在 5 kV 电压下进行检测。图 2 是 Al-3Ga-3In-3Sn 和 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% $AlTi_5B$ 合金断面的 SEM 照片。由图 2a 和 2b 可以看出, 没有添

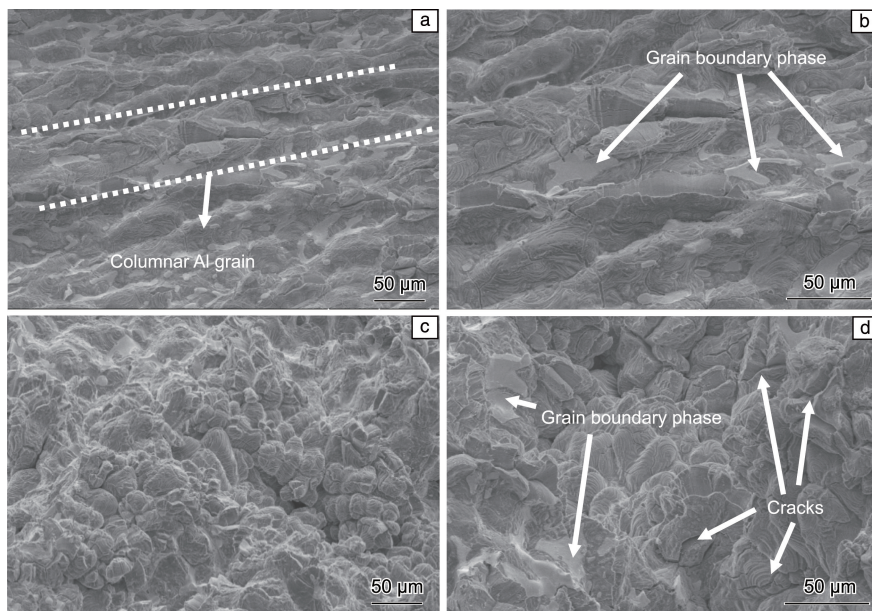


图 2 不同铝合金断面的 SEM 照片: (a, b) Al-3Ga-3In-3Sn, (c, d) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% $AlTi_5B$

Fig. 2 SEM image of different Al alloy sections: (a, b) Al-3Ga-3In-3Sn, (c, d) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% $AlTi_5B$

加 AlTi_5B 的铝合金中 Al 晶粒是柱状的, 平均尺寸(柱状晶宽)约为 $70\ \mu\text{m}$ 。图 2c 和 2d 为添加 0.1% AlTi_5B 的铝合金的断面形貌, 可以看出, Al 晶粒由原来的柱状晶变为等轴晶, 并且晶粒平均尺寸减小为 $30\ \mu\text{m}$ 。由此可得出结论, Al 晶粒得到明显细化, 这是由于合金中添加了 AlTi_5B 造成的。据研究报道^[25], 在铝熔体中添加 AlTi_5B 有利于更多 TiAl_3 的形成, 从而促进 Al 晶粒细化。由于 AlTi_5B 的加入, 当 Al 熔体中 Ti 原子出现成分起伏时, 一些游离的 Ti 原子会在细化剂自身含有的 TiB_2 表面上与 Al 偏析形成 TiAl_3 ^[26, 27]。而 TiAl_3 与 $\alpha\text{-Al}$ 是共格关系, 所以 TiAl_3 的形成会促进 Al 晶粒形核, 进而细化 Al 晶粒。此外, 还可以观察到 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金中有许多裂纹, 如图 2d 所示, 这是由于添加 AlTi_5B 后, 铝合金晶粒得到细化, 晶界面积增大, 使得分布在晶界上的金属间化合物 In_3Sn 质量分数增加所致, 同时从侧面表明了添加 0.1% AlTi_5B 会增加铝合金的脆性, 使得 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金在发生水解反应时, 可被迅速分解为粉末状, 从而加速了其与水的反应。图 2b 和 2d 都出现了晶界相, 该晶界相是不同于 Al 晶粒的金属间化合物, 进一步通过能谱(EDX)分析其成分。图 3 是 Al-3Ga-3In-3Sn 和 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金的 EDX 面扫描谱图, 可以发现, Al-3Ga-3In-3Sn 和 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金析出的晶界相主要组成元素为镓和锡, 表明两种铝合金晶界上都存在富锡和镓的 Ga-In-Sn 共晶合金(GIS)相, 而添加 0.1% AlTi_5B 的铝合金由于晶粒细化, 晶面面积增大, 使得 GIS 相体积分数更大。另外, 锡和镓在晶界富集, 也可能形成 Sn/In 金属间化合物, 这与图 1 中 XRD 图谱检测的物相组成含有 In_3Sn 和 InSn_4 相一致。此外, 由图 3b 和 3c、3g 和 3h 可知, Ga 的分布区域和 Al 的分布区域基本一致, 这说明 Ga 在铝合金中形成了 $\text{Al}(\text{Ga})$ 固溶体。

3.3 DSC 热力学分析

图 4 为 Al-3Ga-3In-3Sn 和 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金的 DSC 曲线。在 Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金 DSC 曲线中出现了两个吸热峰, 分别位于 11.01 和 $118.56\ ^\circ\text{C}$ 处, 其中 $11.01\ ^\circ\text{C}$ 非常接近 GIS 相的熔点($10.7\ ^\circ\text{C}$), 因此可以确定在 Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金中存在低熔点 GIS 相; 另一个吸热峰位于 $118.56\ ^\circ\text{C}$, 非常接近 $120\ ^\circ\text{C}$, 这可能是由 Al 和 In_3Sn 共晶合金的反应引起的^[18]。而在 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金中仅出现了 $11.01\ ^\circ\text{C}$ 的吸热峰, 说明在该铝合金中只存在 GIS 相。这是由于添加 0.1% AlTi_5B 后, 铝合金熔体中 Al 晶粒快速形核影响了铝合金中的元素分布, 使得 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金中只存在 $11.01\ ^\circ\text{C}$ 的吸热峰。此外, 由于 GIS 相的熔点较低, 且一般在 Al 晶界析出, 因此又被称为晶界

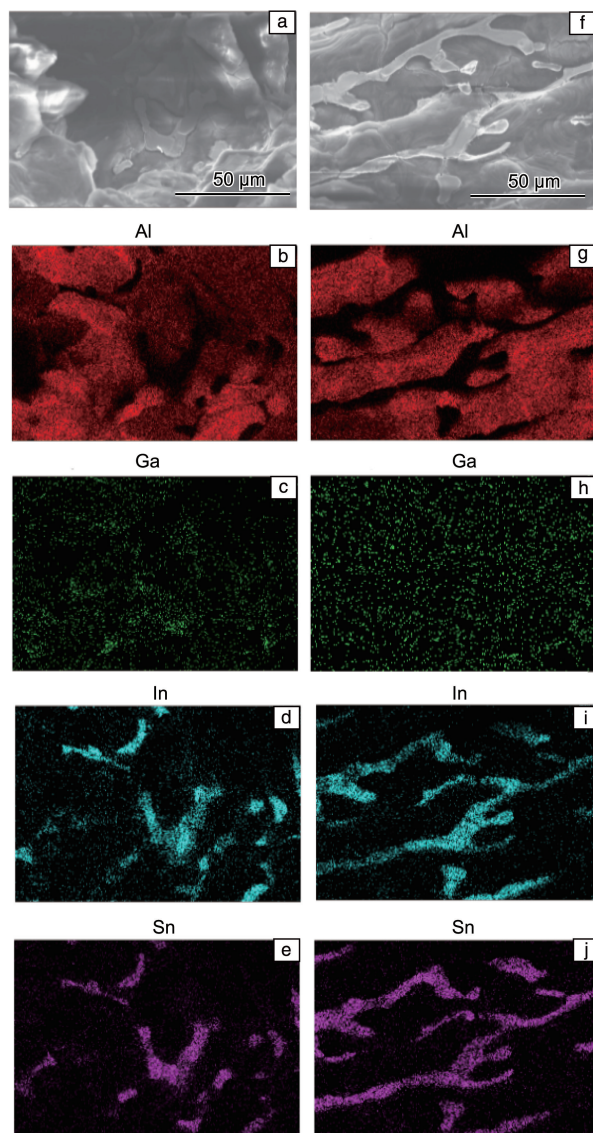


图 3 不同铝合金的 EDX 谱图: (a~e) Al-3Ga-3In-3Sn, (f~j) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B

Fig. 3 EDX spectrum of different aluminum alloys: (a~e) Al-3Ga-3In-3Sn, (f~j) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B

相。有关研究结果表明, Al 原子扩散到 GIS 相中形成 Al-Ga-In-Sn 共熔合金, 是 Al 与水反应的基础^[24]。当铝合金的反应温度高于 GIS 相的熔点时, GIS 相为液态, 该液态 GIS 不仅为 Al 原子与水的反应提供了通道, 而且能保护 Al 原子不被氧化, 此外, 由于 Al 原子在液态 GIS 中的扩散能力强, 可以使铝合金与水的反应更充分^[28]。所以相比于 Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金, Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金与水反应时速率更快, 反应更彻底。

3.4 电化学分析

图 5 是 Al-3Ga-3In-3Sn 和 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 铝合金电化学测试结果。由图 5 可知, Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金的起始开路电压为 $-1.257\ \text{V}$, 而 Al-3Ga-3In-3Sn-

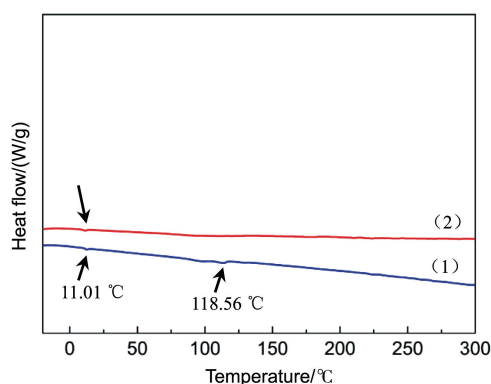


图 4 DSC 曲线: (1) Al-3Ga-3In-3Sn, (2) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B

Fig. 4 DSC curves: (1) Al-3Ga-3In-3Sn, (2) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B

0.1% AlTi₅B 铝合金的起始开路电压为 -1.352 V, 表明添加 0.1% AlTi₅B 导致铝合金的开路电压负移, 使其电化学活性更强, 更有利于铝合金与水反应。随着反应的进行, 400 s 时, Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金的开路电压变为 -1.374 V, Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B 铝合金的开路电压变为 -1.379 V, 在电化学测试过程中, 两种合金的开路电压均出现了一定程度的降低, 这是因为随着反应的进行, 铝合金发生水解反应后, 溶液中 OH⁻ 离子的浓度增加, 使电解液的导电性增强, 从而导致铝合金的开路电压下降。

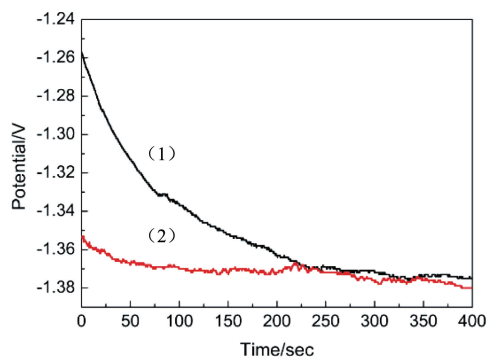


图 5 不同铝合金的开路电压: (1) Al-3Ga-3In-3Sn, (2) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B

Fig. 5 Open circuit voltage of different Al alloys: (1) Al-3Ga-3In-3Sn, (2) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B

3.5 产氢性能测试

图 6 是不同铝合金在不同反应温度下的产氢性能曲线。从图中可以看出, 在相同温度和反应时间条件下, 随着 AlTi₅B 的加入, 1 g 铝合金的产氢量均出现增加, 尤其在室温条件下发生水解反应, 增加幅度更大。在相同温度和反应时间条件下, 当加入的 AlTi₅B 含量小于 0.1%

时, 随着 AlTi₅B 含量的增加, 产生的 H₂ 体积增加并且转化率也增大。例如反应温度为 20 °C 时, 1 g Al-3Ga-3In-3Sn 铝合金反应 230 min 产生 980 mL H₂, 转化率为 79.3%; 1 g Al-3Ga-3In-3Sn-0.05% AlTi₅B 铝合金反应 230 min 产生 1190 mL H₂, 转化率为 96.3%; 1 g Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B 铝合金反应 230 min 产生 1200 mL H₂, 转化率为 97.1%。这是因为当 AlTi₅B 含量小于 0.1% 时, 随着 AlTi₅B 含量逐渐增加, 铝合金的脆性增加, 与水接触时迅速破裂分解为小颗粒状, 加速了铝合金与水的反应; 另外, Al 晶粒的形状由柱状晶变为等轴状晶, Al 晶粒平均尺寸进一步从 70 μm 减小至 30 μm, 晶粒尺寸的减小使铝合金与水接触的面积增大, GIS 晶界相体积份数增加, 促进了铝合金与水的反应; 同时铝合金的开路电压降低增加了铝合金的电化学活性, 导致 AlTi₅B 含量为 0.1% 的铝合金的产氢量增加、反应速率增大。一旦 AlTi₅B 含量超过一定值, 如 0.1%, 则随着其含量增加, 铝合金产生 H₂ 的转化率反而出现下降, 反应速率也降低。例如反应温度为 20 °C 时, 1 g Al-3Ga-3In-3Sn-0.15% AlTi₅B 铝合金反应 230 min 产生 1130 mL H₂, 转化率为 91.4%, 比 Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B 铝合金相比产氢量下降 5.8% (体积分数)。这是由于随着铝合金中 AlTi₅B 含量超过 0.1% 且持续增加后, 铝合金中 Ti 含量也随之增加, 而 Ti 本身不与水反应, 且含量较高时会在 Al 表面形成 Ti 膜, 进一步阻碍 Al 与水反应。因此, AlTi₅B 的含量较高时, 则会对铝合金与水的反应产生阻碍作用^[29]。由此可得出结论, 当 AlTi₅B 含量为 0.1% 时, 该铝合金的产氢转化率达到最大。

对比图 6a~6c 可发现, 随着反应温度的提高, 铝合金与水反应的产氢量和反应速率都得到了提高。例如在反应温度为 20 °C 时, 1 g Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B 铝合金反应 230 min 产生 1200 mL H₂, 转化率为 97.1%; 反应温度为 40 °C 时, 1 g Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B 反应 80 min 产生约 1220 mL H₂, 转化率为 98.7%; 反应温度为 60 °C 时, 1 g Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi₅B 反应 40 min 产生 1230 mL H₂, 转化率为 99.53%。这是由于当反应温度升高时, 铝合金与水反应产生 H₂ 的速率增加, H₂ 气泡将反应产物及时从铝合金表面冲走, 暴露出未反应的 Al 使铝合金反应更彻底, 所以随着反应温度增加, 产氢量增加、转化率提高。

3.6 活化能分析

图 7 为计算的不同铝合金的 E_a , 结果表明, 随着 AlTi₅B 含量从 0 增加到 0.1%, 铝合金的 E_a 从 31.4 kJ/mol 下降到 28.9 kJ/mol, 由式 (2) 可知, 在 T 保持不变的条

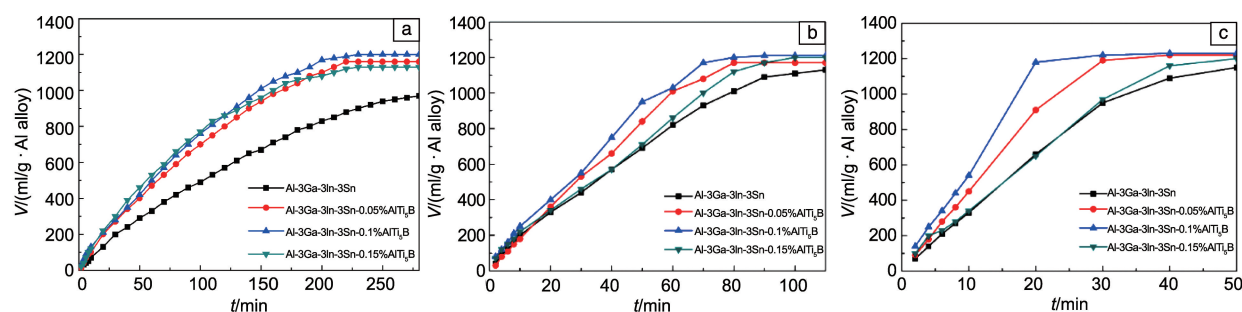


图 6 不同铝合金在不同温度下的产氢性能曲线：(a) 20 °C，(b) 40 °C，(c) 60 °C

Fig. 6 The hydrogen production performance curves of different Al alloys at 20 °C (a), 40 °C (b) and 60 °C (c)

件下， E_a 的降低会使 k 增大，所以 AlTi_5B 含量增加会促进铝合金与水的反应。当 AlTi_5B 含量继续增加为 0.15% 时，铝合金的 E_a 反而升高为 32.9 kJ/mol，表明当 AlTi_5B 含量超过 0.1% 且继续增加时，铝合金水解反应速率会降低，这与前述实验现象一致。上述情况产生的原因可能是 AlTi_5B 含量较高时，会在 Al 表面上形成 Ti 膜阻碍 Al 与水反应，最终导致 E_a 升高。

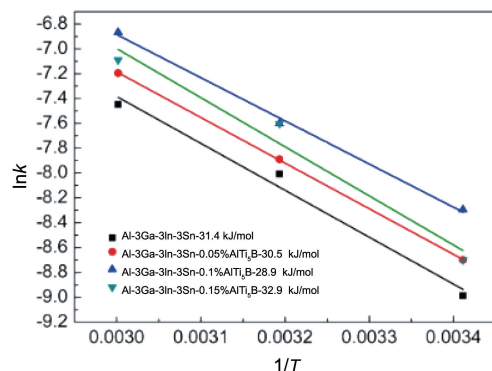


图 7 $\ln k$ 对 $1/T$ 的直线拟合效果图

Fig. 7 $\ln k$ vs. $1/T$ line fitting effect diagram

4 结 论

本文利用熔铸法制备了 Al-3Ga-3In-3Sn 和 Al-3Ga-3In-3Sn-(0~0.15)% AlTi_5B 铝合金，并进行水解反应评估其产氢性能，通过分析铝合金物相结构、显微组织、热学和电化学性能，得到如下结论：

(1) 向铝合金中添加适量的 AlTi_5B ，能显著细化 Al 晶粒，使 Al 晶粒由 70 μm 的柱状晶变为 30 μm 的等轴晶；

(2) Al-3Ga-3In-3Sn-0.1% AlTi_5B 中含有低熔点的 GIS 晶界相，该晶界相是提高铝合金活性，促进 Al 原子与水反应的基础。当铝合金的反应温度高于 GIS 的熔点时，GIS 晶界相变为液态，该液态 GIS 不仅为 Al 原子与水的反应提供了通道，而且还保护 Al 原子不被氧化，进而促

进了铝合金与水的反应；

(3) 由于 AlTi_5B 的添加，铝合金的起始开路电压由原来的 -1.257 V 降低为 -1.352 V，出现负移，从而提高了铝合金的电化学活性，促进了铝合金与水反应，提高了铝合金的产氢性能；

(4) AlTi_5B 含量小于 0.1% 时，随着 AlTi_5B 含量增加，铝合金水解反应活化能降低。当 AlTi_5B 含量超过 0.1% 增加到 0.15% 时，活化能反而增加，这可能是 Al 表面的 Ti 膜阻碍了 Al 原子与水接触的缘故。

参考文献 References

- [1] XIE Z, DONG S, LUO P, *et al.* Materials Transactions[J], 2017, 58 (5): 724-727.
- [2] LIU Y, LIU X, CHEN X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(16): 10943-10951.
- [3] OUYANG L, MA M, HUANG M, *et al.* Energies[J], 2015, 8(5): 4237-4252.
- [4] AMBARYAN G N, VLASKIN M S, DUDOLADOV A O, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2016, 41(39): 17216-17224.
- [5] CHOI B, PANTHI D, NAKOJI M, *et al.* Chemical Engineering Science[J], 2017, 157: 200-208.
- [6] TANKSALE A, BELTRAMINI J N, LU G M. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2010, 14(1): 166-182.
- [7] ERSOZ A, OLGUN H, OZDOGAN S. Journal of Power Sources[J], 2006, 154(1): 67-73.
- [8] SHARMA P, KOLHE M L. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2017, 42(36): 22704-22712.
- [9] GAI W Z, DENG Z Y. Journal of Power Sources[J], 2014, 245: 721-729.
- [10] XU F, SUN L, LAN X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(11): 5514-5521.
- [11] HUANG X N, LV C J, HUANG Y X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(23): 15119-15124.
- [12] FAN M Q, SUN L X, XU F. Energy Conversion and Management[J], 2010, 51(3): 594-599.

- [13] JAYARAMAN K, CHAUVEAU C, GÓKALP I. *Energy and Power Engineering*[J], 2015, 7(9): 426–432.
- [14] DUPREEZ S P, BESSARABOV D G. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(46): 21398–21413.
- [15] ILYUKHINA A V, KRAVCHENKO O V, BULYCHEV B M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 690: 321–329.
- [16] QIAO D, LU Y, TANG Z, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(7): 3527–3537.
- [17] WANG W, CHEN D M, YANG K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(21): 12011–12019.
- [18] HUANG T, GAO Q, LIU D, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(5): 2354–2362.
- [19] WANG Y Q, GAI W Z, ZHANG X Y, *et al.* *RSC Advances*[J], 2017, 7(4): 2103–2109.
- [20] XIAO F, GUO Y, LI J, *et al.* *Energy*[J], 2018, 157: 608–614.
- [21] XIAO F, GUO Y, YANG R, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(3): 1366–1373.
- [22] 罗辉. 铝基微/纳米复合水解制氢材料的制备及其性能的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2012.
- LUO H. The Preparation and Application of Al-Based Micro/Nano Composite Materials for Hydrogen Generation in Pure Water [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2012.
- [23] HE T T, WANG W, CHEN W, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(9): 5627–5637.
- [24] WANG W, ZHAO X M, CHEN D M, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(3): 2187–2194.
- [25] FAN Z, WANG Y, ZHANG Y, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 84: 292–304.
- [26] SIGWORTH G K. *Scripta Materialia*[J], 1996, 34(6): 919–922.
- [27] SCHUMACHER P, GREER A L, WORTH J, *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 1998, 14(5): 394–404.
- [28] HE T, WANG W, CHEN W, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(4): 397–403.
- [29] HE T T, WANG W, CHEN D M, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(2): 684–691.

(编辑 费蒙飞)