

铝钙合金的制备及其水解制氢性能

郝明明, 陈星宇, 赵中伟, 田忠良

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过机械球磨制备一种能快速水解制氢的 Al-Ca 合金。为了提高该合金的制氢效果, 在机械球磨制备合金的过程中添加 NaCl 作为 Al-Ca 合金的活化改性剂, 并考察 NaCl 添加量、机械球磨时间和 Ca 含量等不同因素对 Al-Ca 合金的制备及其制氢效果的影响。结果表明: NaCl 的添加能明显抑制颗粒的团聚, 提高合金的制氢产率; Al-Ca 合金的制氢速率和制氢产率随合金中 NaCl 添加量、球磨时间和 Ca 含量的提高而逐渐提高。当 NaCl 的添加量为 7% 时制备得到 Al-20%Ca-7%NaCl 合金, 将其与水反应 1 200 s 左右时制氢产率可达 100%。

关键词: Al-Ca 合金; 制氢; 制氢产率; 机械球磨

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Preparation of Al-Ca alloys and their properties for hydrogen generation through hydrolysis

HAO Ming-ming, CHEN Xing-yu, ZHAO Zhong-wei, TIAN Zhong-liang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel material for fast generating hydrogen by splitting water, Al-Ca alloy, was prepared by mechanical ball-milling. In order to improve the hydrogen generation of alloy, NaCl was added as the activation modifier during the process of ball-milling. The research results show that the addition of NaCl can resist the agglomeration of alloy powder and improve hydrogen yield. The hydrogen generation rate and hydrogen yield increases with increasing NaCl addition, ball-milling time and Ca content. When the addition amount of NaCl is 7%, Al-20%Ca-7%NaCl alloy is prepared, and the hydrogen yield can reach 100% after reacting with water for 1 200 s.

Key words: aluminum-calcium alloy; hydrogen generation; hydrogen yield; ball milling

氢能是一种非常优秀的能源载体, 是替代化石燃料的最好选择之一。因为氢气的燃烧值最高, 燃烧产物只有水, 不排放任何对环境有污染的物质。氢能的推广和普及面临的最大问题就是氢气难以安全储存和运输。如果将储运压缩氢气转变为储运制氢反应剂, 实现实时制备与使用将使其安全性能大大提高。

在各种快速制氢技术中, 金属及合金或金属化合物与水反应制氢成为大家研究的热点。其中, 金属铝因为性质活泼、储量丰富、单位质量产氢率高而受到人们的广泛关注, 但是金属铝反应时表面易形成惰性氧化膜, 阻碍反应进行。要消除惰性氧化膜, 目前主

要有 3 种思路, 第一种就是将铝与碱性的溶液如 NaOH、KOH、NaAlO₂^[1]、Na₂SnO₃^[2] 等溶液反应制氢。但是这些溶液腐蚀性太强, 加之反应放热, 对容器或设备的腐蚀非常严重。第二种办法就是用机械力除去氧化膜, 使铝与水的反应能持续进行。UEHARA 等^[3] 研究了在水中切割铝及铝合金来制氢的可能性。他们发现, 在水中切割铝及铝合金或钻孔时, 不断有氢气产生, 一旦切割或钻孔停止, 则不再产生氢气, 这说明新鲜的铝表面能够与水反应制氢, 但是也很容易生成致密的钝化膜。更多的研究者则采用机械球磨的办法, 即在机械球磨时加入氧化物陶瓷^[4-5] 或水溶性

盐^[5-14]作为研磨剂和保护膜。因为研磨不但会增大颗粒的比表面积,露出新鲜表面,而且能够产生各种缺陷(位错、空位和晶界等),增加铝的反应活性。ASOK等^[4]将 Al_2O_3 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为添加剂与金属铝混合球磨制备成金属陶瓷,再与水反应制取氢气。结果发现铝与水反应的活性得到了提高,但是其最终制氢产率不够高,当添加剂达到90%时,每克铝才产生870 mL氢气。CZECH等^[5]研究了添加NaCl和KCl球磨对铝粉制氢性能的影响。他们发现,分别添加50%(质量分数)的KCl和50%NaCl后,在120 min内铝粉的制氢转化率分别达81%和71%。ALINEJAD等^[6]以NaCl为研磨剂在行星磨中球磨铝粉,然后研究了其制氢性能。在盐和铝摩尔比为1.5的条件下球磨20 h,该混合物粉末与水反应40 min后铝的转化率达到100%。但是此混合物中铝的含量仅为23.5%,因此,单位质量产氢率也只有纯铝的23.5%。总之,这种办法需要加入较高含量的氧化物或水溶性盐,导致最终单位质量产氢率降低。第三种办法就是向铝中加入一种或几种低熔点金属与铝形成合金,提高铝的反应活性。常用的合金元素主要有锂、镓、铟、锡、铋、锌、镉、汞等^[8-15]。WOODALL等^[15]利用铝镓合金制备氢气,一个典型成分就是Ga-28%Al,这种合金能快速与水反应产生氢气。但是这些铝基低熔点合金存在制氢成本过高或者合金元素有毒害的问题,这些问题在很大程度上限制了各种铝合金水解制氢的广泛应用。

因此,有必要开发一种新的铝基合金用于制氢,要求这种铝基合金不仅能抑制惰性氧化铝膜在表面生成,而且能大幅提高单位质量合金的产氢率并降低制氢成本。而金属钙不仅性质活泼,熔点也较低,而且储量丰富易于获得,价格便宜。其中最为重要的是钙与水反应后能释放出有利于铝水解反应进行的 OH^- ,从而改变金属铝与水反应特性,达到消除惰性氧化膜的目的,从而实现铝合金快速水解制氢。因此,本文将通过向金属铝中添加钙来制备活性Al-Ca合金,利用其与水反应制取氢气;同时还将研究Al-Ca合金的活化改性以提高其水解制氢的性能,以及不同反应条件对合金制氢的影响。

1 实验

1.1 Al-Ca合金的制备及活化

实验过程中所需的原料金属Al(99.9%,质量分数,74 mm),Ca(99.5%,质量分数,0.5 mm)和NaCl(99.8%,质量分数,140 mm)都是分析纯。首先用真空感应熔炼炉(ZG-3,上海辰荣电炉有限公司生产)制

备得到Al-75%Ca母合金,作为制备制氢用Al-Ca合金的原料。为了防止熔炼过程中合金的氧化和Ca的烧损,先将感应炉抽真空至0.3 Pa,然后充入保护性气体氩气至0.8 MPa。然后通电直至合金完全熔化,在涡流搅拌作用下反应20~30 min后,停止加热并自然冷却,得到Al-75%Ca的合金。然后将制备得到的Al-75%Ca母合金与Al粉按所需比例混合加入到500 mL的钢制球磨罐中,并按球料比10:1装入不同尺寸的钢制小球,同时充入氩气保护。再将球磨罐置于行星球磨机(Qm-1SP-2,南京大学仪器厂生产)上,控制转速为54 rad/s,球磨时间为10 min到60 min后,制备得到制氢用Al-Ca合金。Al-Ca合金的活化过程是向球磨罐中按活化要求添加一定量的NaCl实现的。制备得到的Al-Ca合金的表面形貌通过扫描电镜(SEM, JSM-5600, JEOL, Japan)获得,合金的物相则由X射线衍射仪(XRD, Dmax/2550VB+, Rigaku Corporation, Japan)来分析。

1.2 Al-Ca合金的水解制氢

Al-Ca合金的制氢反应是在一个50 mL塑料质反应器中进行。每次试验时,先加入0.5 g合金粉末到反应器中,然后再注入20 mL不同温度的水,合金与溶液反应产生氢气。产生的氢气经一根冷凝管连接到一个2 L的水容器中,容器中盛有水,在气体压力下,将容器中的水排出到500 mL的玻璃烧杯中。将500 mL玻璃烧杯放置在电子天平(UX2200H, 岛津公司生产,日本)上,通过该电子天平测得排出水的质量,除以水的密度后转换成产生氢气的体积。试验装置中,为了能得到产生氢气的量随时间变化的曲线,电子天平与计算机相连,通过天平自带软件自动采集质量数据。合金的制氢产率等于实际产生的氢气体积比上合金理论上产生的氢气体积。理论产生的氢气体积要转换成室温条件下的数据,即在101 325 Pa和25 °C下,1 mol H_2 体积为24.45 L。

2 结果与讨论

2.1 Al-Ca合金的制备及制氢

由于金属Ca质软,金属Al也具有一定延展性,同时球磨这两种金属时容易造成金属粘结在钢球和钢罐壁上,无法实现颗粒的细化。为此,采用Al和Al-75%Ca母合金为原料制备Al-Ca合金。由于Al-75%Ca母合金具有脆性,易于粉粹,很好地避免了上述问题的出现。图1所示为真空感应熔炼制备得到的Al-75%Ca母合金的XRD谱。从图1可以看出,

Al-75%Ca 母合金的主要物相为 Al_4Ca 和 Al_2Ca , 还有少量的 Ca。由于此时合金性质活泼易于氧化, 所以也能检测到 Al_2O_3 和 CaO。

机械球磨制备 Al-Ca 合金时, 先将大块 Al-75%Ca 母合金表面被氧化部分去掉后, 再与 Al 粉按不同比例混合, 一起放入钢罐中进行球磨, 制得不同 Ca 含量和不同球磨时间的 Al-Ca 合金。

图 2 所示为不同 Ca 含量和不同球磨时间合金与水反应后的最终制氢产率变化。从图 2 中可以看出, 在相同的球磨时间内合金中 Ca 含量越高, 氢气最终

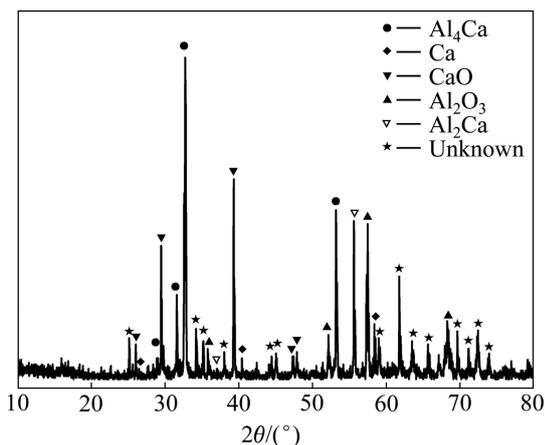


图 1 Al-75%Ca 合金的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of Al-75%Ca alloy

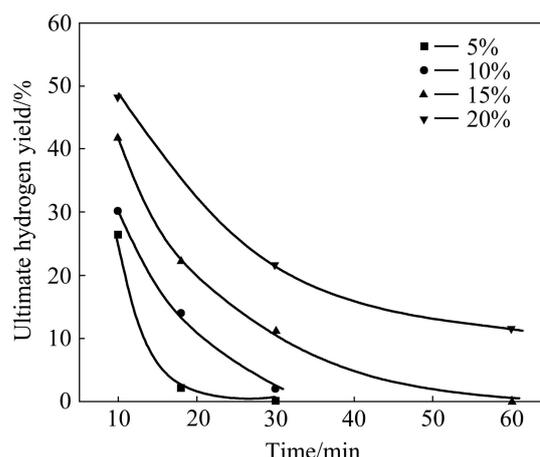


图 2 Ca 含量与球磨时间对 Al-Ca 合金最终制氢产率的影响
Fig. 2 Effect of Ca content and ball milling time on ultimate hydrogen yield of Al-Ca alloy

产率也越高。如当机械球磨 30 min 后, 含 5%Ca 的合金几乎不与水反应, 而 Ca 含量为 20%合金的最终制氢产率可以达到 21%。这是因为 Ca 含量的增加不仅会提高合金的化学反应活性, 而且造成合金颗粒周围局部的 pH 升高, 有利于消除氧化铝惰性膜, 促进铝与水反应。而当合金中 Ca 含量相同时, 最终氢气产率则会随着球磨时间的延长而逐渐降低。图 3 所示为 Al-15%Ca 合金球磨不同时间后的表面形貌。图 3 表明, 合金粉末颗粒尺寸随球磨时间的延长不断变大。

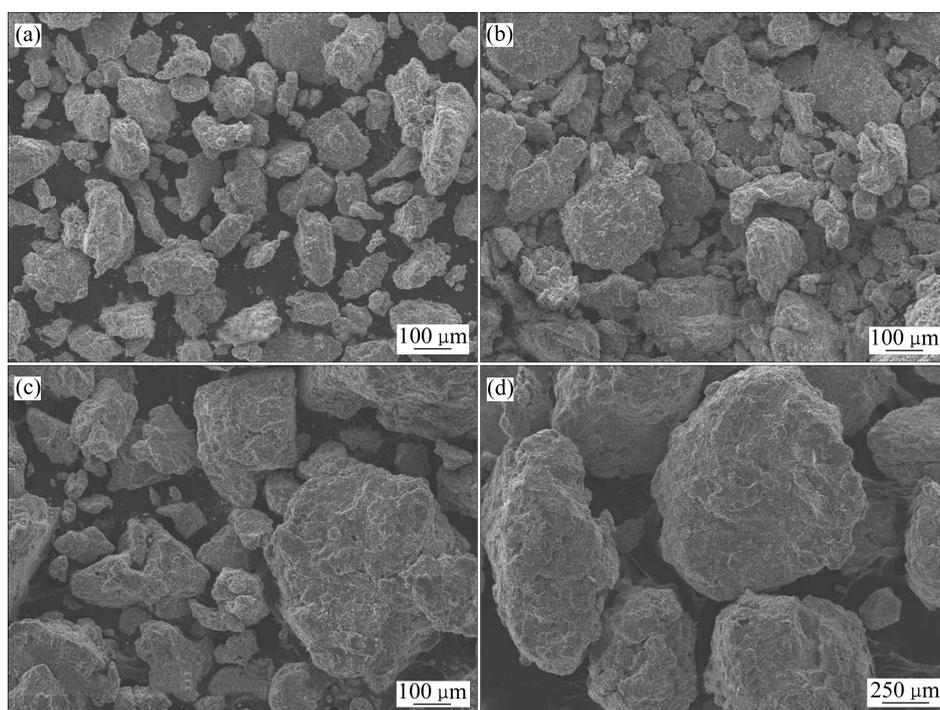


图 3 不同球磨时间下 Al-15%Ca 合金的表面形貌
Fig. 3 Surface morphologies of Al-15%Ca alloy ball milled for different times: (a) 10 min; (b) 18 min; (c) 30 min; (d) 60 min

当球磨时间达到 60 min 时, 颗粒可以达到 900 μm 。这是因为金属 Al 具有延展性, 长时间在强烈的机械力作用下, 容易发生冷焊导致颗粒团聚而不断长大。这时 Al-Ca 合金相逐渐被 Al 包裹, 且球磨时间越长, 包裹越厉害, 最终导致合金的制氢产率随球磨时间延长不断降低。随着 Al-75%Ca 母合金的增加, 单质 Al 的加入量减少, 这种团聚和包裹现象也会减少。

从上述 Al-Ca 合金制氢的效果来看, 即便是球磨时间比较短, 团聚不严重时, 最终的制氢产率也很低, 均不超过 50%。因此, 直接制备得到的 Al-Ca 合金水解反应活性不够高, 需要进一步通过活化改性, 消除合金团聚现象从而提高其制氢性能。

2.2 Al-Ca 合金的活化改性及制氢

为了消除机械球磨制备 Al-Ca 合金过程造成的团聚和提高合金化学反应活性, 通过添加一定量的 NaCl 作为活化改性剂, 以期能够达到消除颗粒团聚、降低合金颗粒粒度、提高其制氢产率的目的。

2.2.1 NaCl 添加量的影响

向 Al 粉和 Al-75%Ca 合金混合物(含 Ca 10%)中添加不同量的 NaCl, 球磨 1 h, 然后分别与水反应。图 4 所示为该合金粉末与水反应的制氢曲线。从图 4 看出, 当 NaCl 添加量为 1% 时, 相比于不添加 NaCl, 其制氢产率有了较为明显的提高, 反应进行 6×10^3 s 以后, 最终制氢产率可以达到 21%。随着 NaCl 添加量的增加, 无论是氢气产生速率还是最终制氢产率都有十分明显的提高。当 NaCl 添加量达到 7% 时, 只需要反应 1.5×10^3 s 左右, 制氢产率就能达到 96% 以上。以上结果表明, 机械球磨时添加一定量的 NaCl 对 Al-Ca 合金水解反应活化作用明显, 且 NaCl 的添加量

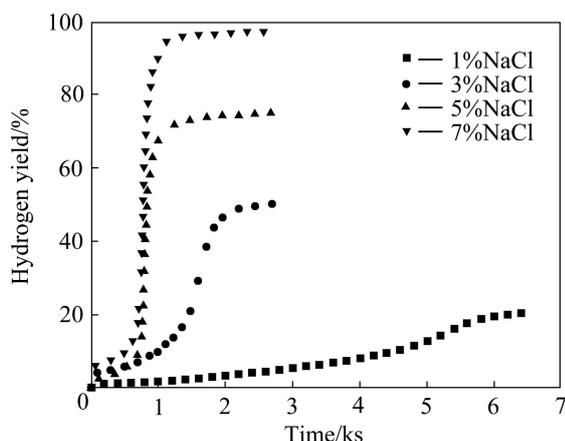


图 4 NaCl 添加量对活化 Al-10%Ca 合金制氢的影响

Fig. 4 Effect of NaCl addition amount on hydrogen generation of Al-10%Ca alloy

越多, 合金被活化的程度越高。NaCl 能活化合金的原因^[6]主要是 NaCl 是具有一定脆性的晶体, 在球磨时被磨碎的 NaCl 晶粒分布在金属表面和裂缝中, 阻止由于冷焊造成的金属或合金颗粒团聚, 从而加速颗粒被磨细。NaCl 的量越多, 金属或合金颗粒表面被附着的 NaCl 量越多, 颗粒就越容易被细化, 合金粉末就越容易被活化, 最终使得合金的化学反应活性被提高。

2.2.2 球磨时间的影响

在没有添加 NaCl 之前, Al-Ca 合金球磨时间过长会发生粉末颗粒团聚现象导致制氢产率急剧下降。图 5 所示为 Al 粉和 Al-75%Ca 合金混合物(含 Ca 20%)添加 7% 的 NaCl, 球磨不同时间后的表面形貌。由图 5 可知, 当球磨时间为 10 min 时, 可以看到大部分都是大块的合金碎块, 形状不规则, 尺寸都在 20 μm 以上, 有些甚至可以达到 50 μm 。不过和添加 NaCl 前相比, 其粒度有很大幅度的减小。当球磨时间为 18 min 时, 大块颗粒逐渐被磨碎, 可以明显看到许多细小颗粒, 最大的不超过 20 μm 。这时从颗粒边缘可以明显看出, 粉末颗粒处在刚刚被破碎状态。随着球磨时间的延长, 粒度又进一步减小, 同时还可以看出颗粒经过较长时间球磨后表面变得粗糙。当球磨时间达到 60 min 时(见图 5(d)), 尽管合金粉末粒度没有明显减小, 但是可以看出每个颗粒表面变得更粗糙。这是由于在机械力作用下, 粉末颗粒不断破碎变形。这个过程就是一个表面活化过程, 颗粒的粗糙表面不仅具有更大的反应面积, 而且也有很高的化学反应活性。SEM 检测结果表明, 添加 NaCl 后球磨时间的延长会加速合金颗粒的破碎和表面活化。

图 6 所示为球磨不同时间的 Al-20%Ca-7%NaCl 合金与水反应的制氢曲线。从图 6 可以看出, 随着机械球磨时间的增加, 制氢速率和制氢产率不断的增加。当球磨 30 min 后, 其制氢产率就可以达到 100%。继续延长球磨时间到 60 min 时, 只需要 20 min 就可以达到 100% 的制氢产率, 相比球磨 30 min, 反应完成时间缩短大约 400 s, 制氢速率进一步被提高。

以上研究结果表明, 向合金中添加一定量 NaCl 进行活化改性时, 增加球磨时间有利于减小粉末粒度, 同时起到充分活化合金的作用, 最终达到加快制氢速率和提高制氢产率的目的。

2.2.3 Ca 含量的影响

图 7 所示为不同 Ca 含量合金粉未经 NaCl 活化改性后表面形貌。从图 7 中可以看出, 含 Ca 为 10% 时, 粉末颗粒大多为 50 μm 左右的不规则块状, 细小颗粒较少; 当 Ca 含量增加到 20% 时, 粉末粒度明显减小,

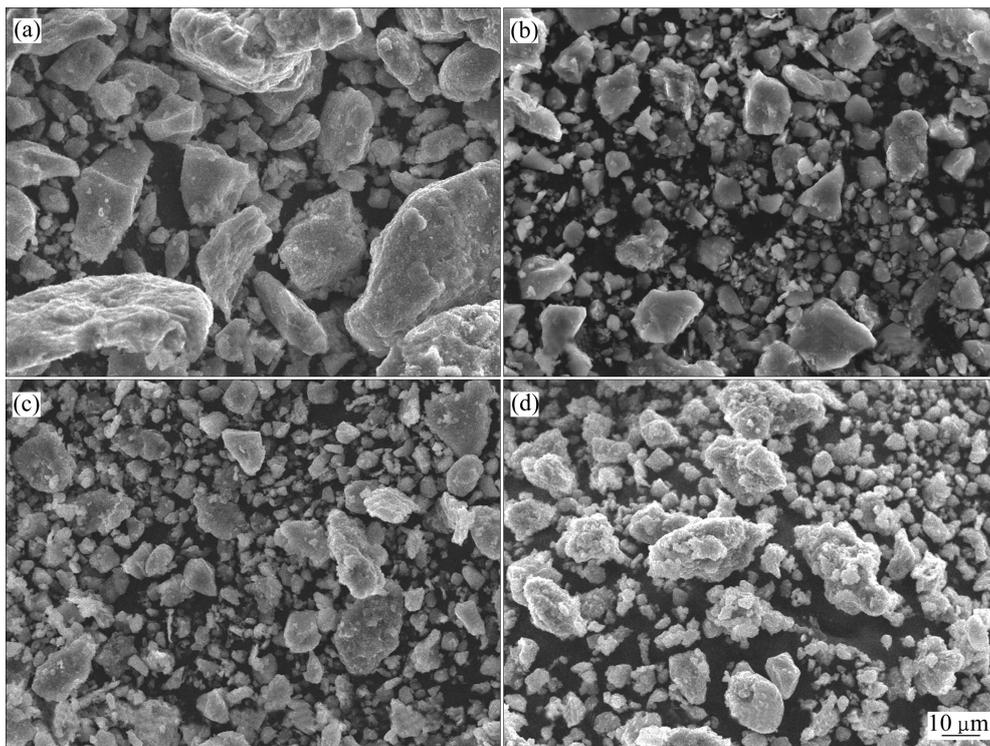


图 5 球磨时间对活化 Al-20%Ca-7%NaCl 的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Al-20%Ca-7%NaCl ball milled for different times: (a) 10 min; (b) 18 min; (c) 30 min; (d) 60 min

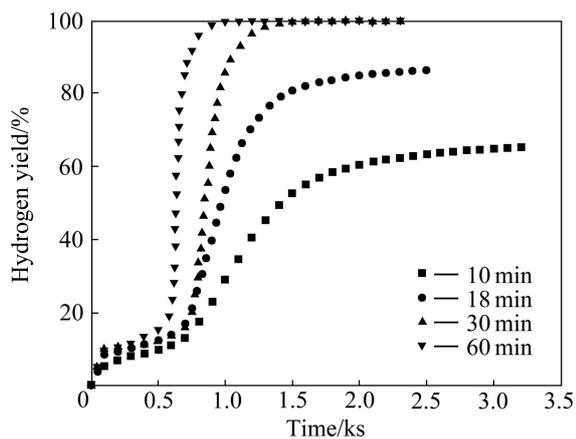


图 6 球磨时间对活化 Al-20%Ca-7%NaCl 合金制氢的影响

Fig. 6 Effect of ball-milling time on hydrogen generation of Al-20%Ca-7%NaCl

几乎不能看到大块的颗粒。由此可见, 增加合金中的 Ca 含量是可以起到细化粉末颗粒的作用的。Al-Ca 合金相如 Al_4Ca 和 Al_2Ca 都具有一定脆性, 当合金中 Ca 含量增加时, 合金相也相应增加, 将会增加整个合金的脆性, 使得合金易于被磨碎。另外, 脆性合金相会起到助磨剂的作用, 类似于在机械球磨时添加的过程控制剂一样, 达到抑制由于粉末冷焊造成的团聚的目的。

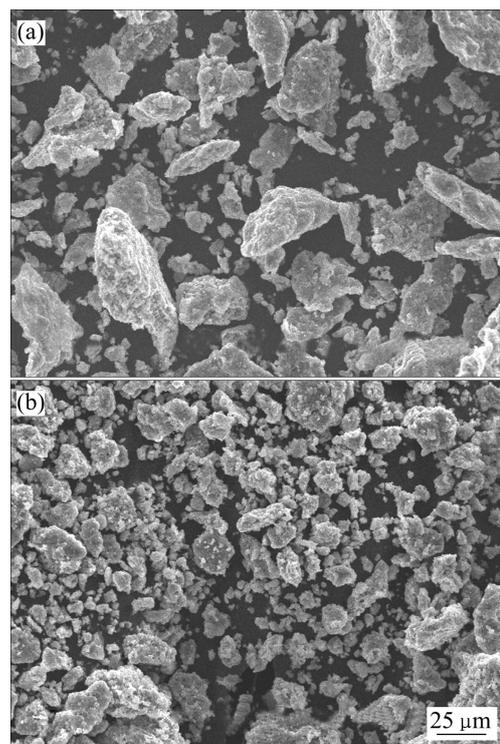


图 7 不同 Ca 含量的 Al-Ca 合金经 NaCl 活化改性后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of Al-Ca alloy with different Ca contents modification by adding NaCl: (a) Al-10%Ca-7%NaCl; (b) Al-20%Ca-7%NaCl

图8所示为Ca含量对活化改性后的Al-Ca合金制氢的影响。从图8可以看出,添加5%NaCl时,含Ca为5%的合金反应 1.5×10^3 s后,制氢反应接近完成,最终制氢产率为71%;随着合金中Ca含

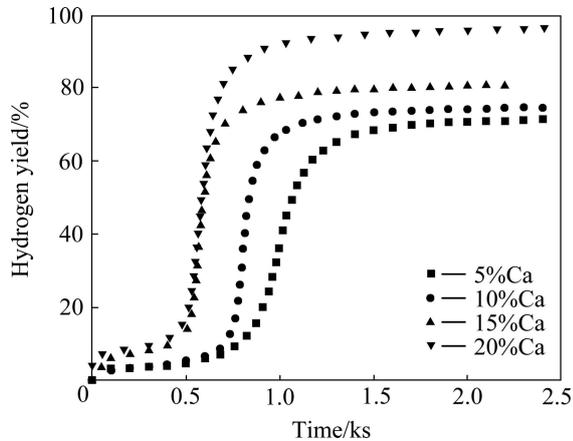


图8 Ca含量对活化改性后的Al-Ca合金制氢的影响

Fig. 8 Effect of Ca content on hydrogen generation of Al-Ca modified by adding 5%NaCl

量不断增加,氢气产生速率不断加快,制氢产率也不断增加;当Ca含量增加到20%时,反应 2×10^3 s后制氢产率可以达到96%。由制氢结果看出,添加NaCl活化Al-Ca合金时,增加Ca含量能够增加合金的化学反应活性,因此,可以加快氢气产生的速率和提高氢气产率。

2.2.4 制备条件对合金制氢产率的综合影响

图9所示为不同NaCl添加量(质量分数)和球磨时间对不同Ca含量的Al-Ca合金最终制氢产率的影响。从图9可以看出,在不同的球磨时间和不同的Ca含量条件下,随着NaCl添加量的增加,最终制氢产率都不断上升。从图9(a)、(b)、(c)和(d)可以看到,每个图中均存在交叉的曲线。这说明,当NaCl的添加量较少时,球磨较短时间的最终制氢产率要高于球磨时间较长的,这与前面不添加NaCl情况下球磨时间越长制氢产率越低的结论是一致的;而当NaCl添加量较多时(大于3%),球磨时间越长,最终制氢产率越高,这进一步说明NaCl有效地抑制了颗粒的团聚。另外,对这几个图进行横向比较可以发现,当合金中Ca含

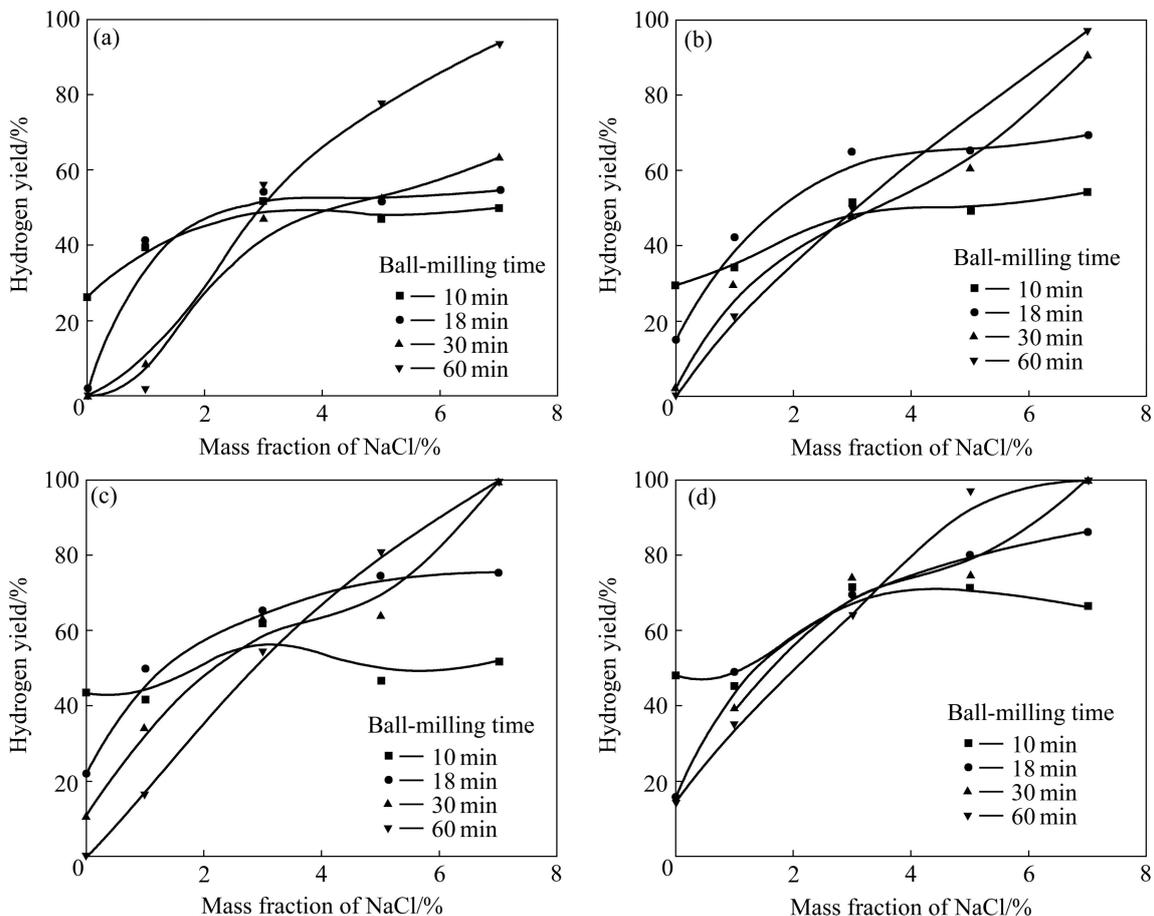


图9 不同NaCl添加量和球磨时间对Al-Ca合金最终制氢产率的影响

Fig. 9 Effect of NaCl addition and ball-milling time on hydrogen generation of Al-Ca alloy: (a) 5%Ca; (b) 10%Ca; (c) 15%Ca; (d) 20%Ca

量较高时, 适当减少 NaCl 的添加量或缩短球磨时间, 同样可以获得较高的制氢产率。例如, 对 Al-20%Ca 合金, 在同样 5% NaCl 的添加量的条件下, 只要球磨 18 min 就可以达到和 Al-5%Ca 合金球磨 60 min 一样的制氢效果。反之, 在较低 Ca 含量的情况下, 当 NaCl 添加量很多时, 也能达到较高的制氢产率。

3 结论

1) 采用机械球磨办法制备的 Al-Ca 合金能抑制致密氧化铝钝化膜的生成, 具有很好的制氢效果。

2) 直接以 Al 粉和 Al-75%Ca 母合金为原料球磨制备的 Al-Ca 合金, 易于团聚, 球磨时间越长, 团聚越厉害, 从而造成合金制氢效果随球磨时间的延长变差。

3) 球磨时添加一定量的 NaCl 能明显抑制合金颗粒的团聚, 使其充分活化, 并极大地改善其水解制氢的效果, 最高制氢产率能够达到 100%; 在较高的 NaCl 添加量下, 延长球磨时间、增加 NaCl 添加量或提高 Ca 含量都会使 Al-Ca 合金的制氢速率和制氢产率相应地增加; 当合金 Ca 含量较高时, 即使减少 NaCl 的添加量或缩短球磨时间, 也能获得较高的制氢产率。

REFERENCES

- [1] SOLER L, CANDELA A M, MACANÁS J, MUÑOZ M, CASADO J. In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192: 21–26.
- [2] SOLER L, CANDELA A M, MACANÁS J, MUÑOZ M, CASADO J. Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate[J]. *Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 1038–1048.
- [3] UEHARA K, TAKESHITA, KOTAKA H. Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 127: 174–177.
- [4] ASOK C D. Hydrogen generation from water split reaction. US: 6440385B1[P]. 2002–08–27.
- [5] CZECH E, TROCZYNSKI T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 1029–1037.
- [6] ALINEJAD B, MAHMOODI K. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 7934–7938.
- [7] MAHMOODI K, ALINEJAD B. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 5227–5232.
- [8] FAN Mei-qiang, SUN Li-xian, XU Fen. Experiment assessment of hydrogen production from activated aluminum alloys in portable generator for fuel cell applications[J]. *Energy*, 2010, 35: 2922–2926.
- [9] FAN Mei-qiang, SUN Li-xian, XU Fen. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2809–2815.
- [10] FAN Mei-qiang, XU Fen, SUN Li-xian, ZHAO Jun-ning, JIANG T, LI Wei-xue. Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460: 125–129.
- [11] FAN Mei-qiang, SUN Li-xian, XU Fen. Feasibility study of hydrogen production for micro fuel cell from activated Al-In mixture in water[J]. *Energy*, 2010, 35: 1333–1337.
- [12] LIU Shu, FAN Mei-qiang, WANG Chao, HUANG Yue-xiang, CHEN Da, BAI Li-qun, SHU Kang-ying. Hydrogen generation by hydrolysis of Al-Li-Bi-NaCl mixture with pure water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.029.
- [13] FAN Mei-qiang, SUN Li-xian, XU Fen. Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51: 594–599.
- [14] KRAVCHENKO O V, SEMENENKO K N, BULYCHEV B M, KALMYKOV K B. Activation of aluminum metal and its reaction with water[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2005, 397: 58–62.
- [15] WOODALL J M, ZIEBARTH J, ALLEN C R. The science and technology of Al-Ga alloys as a material for energy storage, transport and splitting water[C]//*Proceedings of 2nd Energy Nanotechnology International Conference*. California: ASME, 2007: 15–17.

(编辑 龙怀中)