

铝锡合金制氢技术研究

范美强^{1,2}, 刘颖雅^{1,2}, 杨黎妮^{1,2}, 曹朝霞^{1,2}, 孙立贤¹, 徐芬¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 采用机械球磨法制备了铝锡系列合金. 水解制氢曲线和 XRD 结果表明, 添加剂(锌和氢化物)的加入和球磨时间的延长, 有利于金属铝和金属锡的均匀混合和活性一致. 常温下该系列合金与水反应迅速, 氢气产量高. 尤其是球磨 10 h 的 Al-10% Sn-5% Zn-5% MgH₂ (质量分数)合金, 在 10 min 内水解反应结束, 氢气产量为 785 mL/g, 水解速率为 78.5 mL/(min·g).

关键词 铝锡合金; 水解性能; 活化

中图分类号 O647; O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0356-04

受燃料电池(PEMFC)和 CO₂ 减排两大驱动力的推动, 清洁能源(氢能)将成为人类社会实现可持续发展的基础. 但氢能的推广主要受到制氢技术、贮存技术和运输技术等 3 个方面的限制. 氢气密度小, 采用液态方式贮存消耗的能量大, 而且易泄露, 存在安全隐患. 因此, 改变氢能的贮存和运输方式, 实现随时制取氢气和供给氢气, 可有效地解决上述问题. 如采用 NaBH₄ 水溶液制氢, 可以很方便地调节氢气产量和氢气生成速率. 当溶液与催化剂不再接触时, 即终止供氢, 这样可以实现现场制氢和即时供氢. 目前, 利用 Pt/C 催化剂成功地实现了快速、高效地现场制氢, 可给数百瓦甚至 10 kW 的 PEMFC 供氢^[1,2]. 但 NaBH₄ 存在成本高昂、催化剂易中毒等缺点, 限制了其使用和推广.

金属铝水解反应产生氢气是一种很有应用前景的储存和运输能量的方式. 铝金属具有资源丰富、价格低廉、易保存和水解氢气产量大(1244 mL/g)等特点, 是 NaBH₄ 水解制氢的理想替代品. 虽然铝在空气和水中表面易形成一层致密的氧化膜, 使其在中性溶液中处于钝化状态, 但在碱性溶液中铝表面的氧化膜会被溶解破坏, 与水直接反应而产生大量的氢气, 完全可以为燃料电池提供氢气^[3]. 铝与低熔点金属(锡、镓、铟等)熔炼成合金, 可以提高铝合金的活性, 该合金在中性热水溶液中产生大量的氢气. Nagira 等^[4]采用高温熔炼和快速退火方法制备铝锡合金, 大大提高了铝锡合金的化学活性, 该合金在常温下缓慢与水反应放出氢气. Kravchenko 等^[5]研究发现, 铝与多元低熔点金属形成合金后, 在 82 °C 热水中快速进行水解反应, 放出 1060 mL/g 的氢气; 并认为 Sn-Ga-In-Zn 在金属铝表面形成低熔点共熔合金, 不但显著提高了铝的活性, 而且破除了金属表面致密的氧化膜.

本文采用机械球磨法制备了铝锡系列合金, 该系列合金在常温下与水反应迅速, 氢气产量高.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用的铝粉、锡粉和锌粉均购自天津市金铂兰精细化工有限公司, 氢化镁和氢化钙均购自北京 Alfa 公司.

采用 QM-ISP2 行星式球磨机(南京大学仪器厂)制备合金.

1.2 实验过程

将各种原料的粉末按一定比例放入 50 mL 球磨罐中混合均匀, 按球和粉质量比为 30:1 取若干个不

收稿日期: 2007-06-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20473091, 20573112, 50671098)和国家“八六三”计划(批准号: 2007AA05Z115, 2007AA05Z102)资助.

联系人简介: 孙立贤, 男, 博士, 研究员, 主要从事材料热化学和电化学研究. E-mail: lxsun@dicp.ac.cn

徐芬, 女, 博士, 副研究员, 主要从事能源材料热化学研究. E-mail: fenxu@dicp.ac.cn

同直径的不锈钢球, 将球与粉一并放入球磨罐中, 然后将球磨罐抽真空, 并充入氩气保护. 采用 QM-ISP2 行星式球磨机(南京大学仪器厂), 以 450 r/min 的转速球磨. 铝粉在球磨过程中易团聚, 导致合金粉混合不均匀. 每隔一定时间要取下球磨罐, 缓冷至室温后, 敲下结块部分研磨成粉末, 然后重新充入氩气保护, 并继续球磨至实验结束. 为了防止样品氧化, 所有的操作都在充氩气的手套箱(德国 M. Braun 公司)中进行.

称量合金粉末 0.2 ~ 0.5 g, 然后投入装有 25 °C 的 40 mL 蒸馏水的密封金属罐中. 产生的氢气从金属罐顶端导出, 先后经过冷凝管和干燥管后, 采用排水法收集到刻度为 0.1 mL 的量筒中. 实验重复 2 次, 取平均值. 合金水解产生氢气的体积为排出的水体积, 氢气生成速率为单位时间内排出水的体积, 而氢气产率为单位质量合金水解产生的氢气的实际体积与理论体积之比. 在转靶型 X 射线衍射仪上(日本理学电机株式会社 Rigaku D/max-yb)进行 XRD 结构分析. 采集条件: Cu K α 靶线, 石墨单色器. 管压为 40 kV, 管流为 200 mA, 扫描速度为 5°/min.

2 结果与讨论

2.1 锡含量的影响

铝锡合金属于偏晶合金, 即使在 600 °C 高温下, 也只有质量分数为 0.026% 的 Sn 溶解在铝晶格中, 大量的金属锡游离在铝晶格周围, 导致铝合金热不稳定性, 提高了合金的电化学活性^[6]. 金属锡的活化作用在于: 金属锡以单个或多个原子态进入铝表层氧化膜的缺陷或缝隙处与铝形成合金, 类似于汞与金属生成汞齐的作用, 从而分离氧化膜. 同时, 铝锡合金具有更负的电化学电位(-1.54 V, 参比电极为 HgO/Hg)^[7], 低于水分解电位 -1.29 V. 因此, 沉积有低熔点单质金属锡的部位成为铝首先活化溶解的活性点^[8]. 随着金属锡含量的增加, 铝合金粉末的溶解速率加快, 这在图 1 中进一步得到证实.

图 1 为不同铝锡合金粉水解氢气产量与时间的关系曲线. 在 0 ~ 12 min 内, 铝合金粉水解氢气生成速率随着锡含量的增加而增加, Al-20% Sn 合金具有最大的水解速率[66 mL H₂/(min · g)]. 但随着时间的延长, Al-10% Sn 合金水解速率反而增加较快. 这是由于 Sn 含量的增加, 导致铝的相对含量降低, 合金水解氢气产量也相对减小. 通过计算合金水解氢气的产率可知, Al-10% Sn 合金氢气产率为 84.4%, Al-15% Sn 合金氢气的产率为 86.86%, Al-20% Sn 合金氢气的产率为 87.9%. 研究结果表明, Sn 含量的增加有利于提高铝的水解氢气产率. 但铝粉和锡粉在球磨过程中很容易团聚成块, 导致合金绝大部分团聚成块, 合金成分分布严重不均匀. 团聚的块状合金颗粒活性低, 与水反应缓慢, 氢气的产率在 30% 以内, 甚至不与水反应. 因此在球磨过程中, 需要加入适当的添加剂阻止铝的团聚.

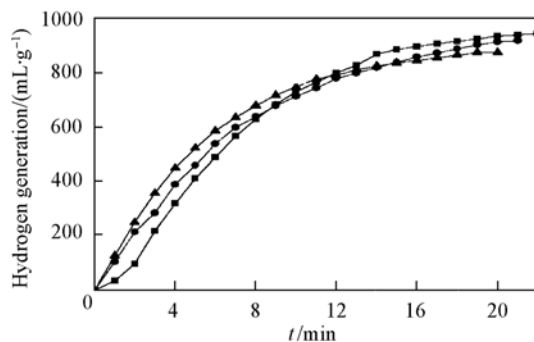


Fig. 1 Hydrogen generation of the Al-Sn alloy powders in water

—■— Al-10% Sn alloy; —●— Al-15% Sn alloy;
—▲— Al-20% Sn alloy.

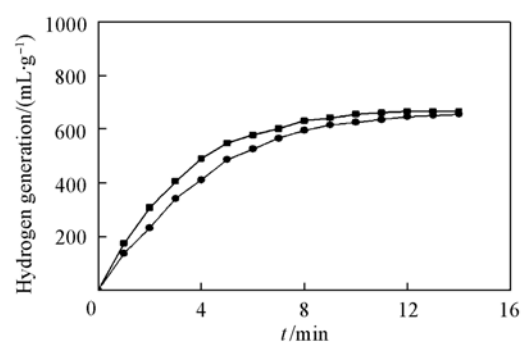


Fig. 2 Hydrogen generation of the Al-Sn-Zn alloy powders in water

—■— Al-10% Sn-10% Zn alloy;
—●— Al-15% Sn-15% Zn alloy.

2.2 添加剂的影响

金属锌是铝基合金活化的主要元素, 其能使铝锌合金的电位降到 -0.95 V 以下(相对甘汞参比电极), 若掺入到铝锡合金中, 可以进一步降低铝锡合金负极电位, 提高合金的电化学活性. 同时, 铝锌

合金的形成有利于破除铝表面的氧化膜,促进锡原子在铝晶格表面的沉积^[9].随着锌粉含量的增加,铝锌合金的颗粒化明显降低,这有利于合金粉化和成分均一化.

图2为不同锌含量的铝锡锌合金水解氢气产量与时间的关系曲线.在12 min内,Al-10% Sn-10% Zn和Al-15% Sn-5% Zn合金水解速率分别为56和54 mL H₂/(min·g),氢气产量分别为667和647 mL/g,氢气产率分别为67%和65%.实验结果显示,含质量分数为10%的锌合金的水解速率和氢气产率明显高于含质量分数为5%的锌合金的水解速率和氢气产率.

MgH₂和CaH₂属于离子型的化合物,这类氢化物反应活性受到样品状态、纯度和分散度的影响.纯物质分散度低,导致活性不高,常温下与水反应缓慢.但是球磨后,活性迅速提高,与水接触时产生氢气和碱并释放出热量.所以该氢化物可做氢气的辅助来源,而产生的碱性物质可做铝合金水解的催化剂.氢化物易粉碎,产生大量缺陷,不但增大了比表面积^[10],而且在球磨过程中分散在合金粉周围,可防止铝与铝、锡与锡的结合,从而阻挡了合金的团聚,有利于合金成分的均一化.观察球磨产物可以发现,Al-Sn-MgH₂合金和Al-Sn-CaH₂合金团聚颗粒少,产物基本为粉状固体.图3为不同氢化物的铝基混合物水解氢气产量与时间关系曲线.Al-Sn-MgH₂混合物水解速率和氢气产率明显高于Al-Sn-CaH₂合金水解速率和氢气产率.在9 min内,上述合金水解速率分别为82和55 mL H₂/(min·g),氢气产量分别为736和492 mL/g,氢气产率分别为74%和49%(计算时不考虑氢化物水解氢气产量).

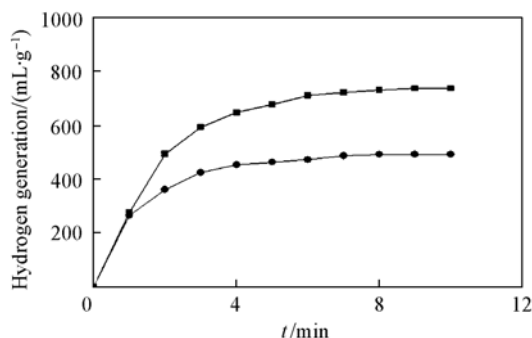


Fig. 3 Hydrogen generation of the Al-Sn-hydride mixture in water

—■— Al-15% Sn-5% CaH₂ mixture;
—●— Al-15% Sn-5% MgH₂ mixture.

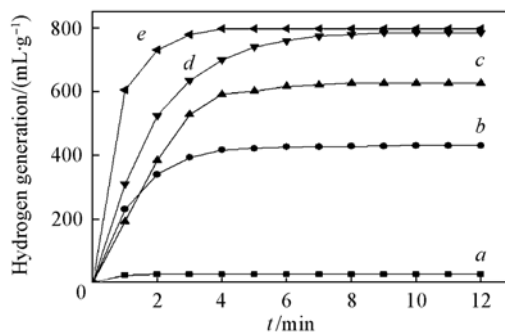


Fig. 4 Hydrogen generation of the Al-10% Sn-5% Zn-5% MgH₂ (mass fraction) mixture in water

a. 0.5 h; b. 2 h; c. 5 h; d. 10 h; e. 20 h.

2.3 球磨时间的影响

图4为不同球磨时间的铝合金水解氢气的产量随时间变化的曲线.将合金球磨0.5 h后,与水接触,迅速产生25.5 mL/g的氢气,然后反应停止.从合金组成可知,氢气主要来自于MgH₂的水解.因为反应没有继续,说明没有铝发生水解.但随着球磨时间的延长,铝活性逐渐提高,导致水解反应速度随之加快.合金球磨2 h时,产物在10 min内水解产生430 mL/g的氢气,水解速率为43 mL H₂/(g·min).而球磨时间延长至5 h时,产物在10 min内产生626 mL/g的氢气,水解速率为62.6 mL H₂/(min·g);当球磨时间进一步延长到10 h,产物在10 min内水解,产生785 mL/g的氢气,水解速率提高到78.5 mL H₂/(min·g),继续延长球磨时间到20 h,产物在10 min内水解产生790 mL/g的氢气.实验结果表明,球磨时间延长有利于提高铝锌合金的化学活性,加快合金水解速率,但球磨时间超过10 h后,氢气产量变化不大.

对比不同球磨时间产物的XRD图(图5)可发现,球磨时间延长,并没有新相生成.但随着球磨时间继续延长,相的峰形出现宽化,说明晶体粒径减小,趋向纳米化^[11].而添加剂(金属锌相和氢化

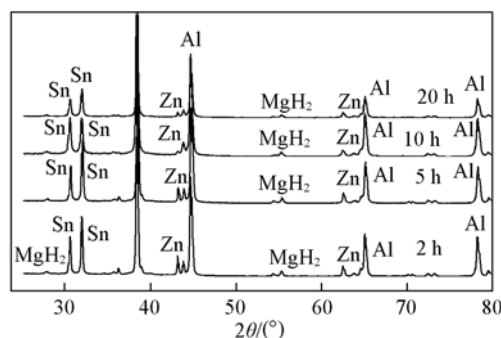


Fig. 5 XRD patterns of the Al-10% Sn-5% Zn-5% MgH₂ mixture milled for different time

消失. XRD 结果表明, 随球磨时间的延长, 有利于混合物的均匀混合. 铝合金水解遵循微型腐蚀原理^[12]. 金属锡沉积在铝表面, 当与水接触时, 铝与表面的锡形成腐蚀电池, 促进了铝与水反应的进行. 因此, 延长球磨时间的作用在于: 在机械球磨中产生大量的缺陷和微结构促进了铝与锡的充分混合.

3 结 论

采用机械球磨法制备了铝锡系列混合物. 研究表明, 球磨后的铝锡合金具有很好的活性, 在常温下与水迅速反应. 但存在铝金属和锡金属易团聚成块的缺点, 导致合金成分分布不均匀, 活性差异大. 粉状合金活性高, 但大部分的块状合金活性很低, 甚至不参与反应. 通过少量的金属锌或氢化物部分替代合金中的锡后, 混合物颗粒化有明显的降低, 而活性却没有降低, 混合物水解氢气的产率大于 50%, 产氢速率在 50 mL H₂/(min · g) 以上. 尤其是球磨 10 h 的 Al-10% Sn-5% Zn-5% MgH₂ 混合物, 在 10 min 内水解反应结束, 氢气产量为 785 mL/g, 氢气产率为 79%, 水解速率为 78.5 mL H₂/(min · g). XRD 结果显示, 球磨时间延长, 导致颗粒细化, 金属锌和氢化镁的相峰逐渐弱化甚至消失.

参 考 文 献

- [1] Wu C. , Zhang H. M. , Yi B. L. . Catal. Today[J] , 2004 , **93—95** : 477—483
- [2] Yoshitsugu K. , En-ichirou S. , Kazuhiro F. , *et al.* . J. Power Sources[J] , 2004 , **125** : 22—26
- [3] Luis S. , Jorge M. , Maria M. , *et al.* . J. Power Sources[J] , 2007 , **169** : 144—149
- [4] Nagira K. , Shimizu T. . Method of Producing Hydrogen and Material Used Therefore, US 4752463[P] , 1988
- [5] Kravchenko O. V. , Semenenko K. N. , Bulychiev B. M. , *et al.* . J. Alloys Comp. [J] , 2005 , **397** : 59—62
- [6] Reboul M. C. , Gilrlenez P. H. , Rameau J. J. . Corrosion[J] , 1984 , **40** : 366—371
- [7] ZHU Yuan-Bao(朱元保). Handbook of Electrochemical Data(电化学数据手册)[M] , Changsha: Hunan Science Technology Press, 1985: 194—195
- [8] LI Zhen-Ya(李振亚), YI Ling(易玲), LIU Zhi-Hui(刘志辉), *et al.* . Electrochemistry(电化学)[J] , 2001 , **7(3)** : 316—320
- [9] Shayeb H. A. , Wahab F. M. , Abedin S. Z. . Corros. Sci. [J] , 2001 , **43** : 655—699
- [10] Grosjeana M. H. , Zidounea M. , Rouea L. . Inter. J. Hydrogen Energy[J] , 2006 , **31** : 109—119
- [11] JIANG Ji-Sheng(姜继森), GAO Lian(高濂), YANG Xie-Long(杨燮龙), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 1999 , **20(1)** : 1—4
- [12] Fan Mei-qiang, Sun Li-xian, Xu Fen. Inter. J. Hydrogen Energy[J] , 2007 , **32** : 2809—2815

Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Al-Sn Alloys

FAN Mei-Qiang^{1,2}, LIU Ying-Ya^{1,2}, YANG Li-Ni^{1,2}, CAO Chao-Xia^{1,2},
SUN Li-Xian^{1*}, XU Fen^{1*}

- (1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract In this paper the Al-Sn materials were firstly prepared by the mechanical alloying. The results of the hydrogen-produced curves and X-ray diffraction patterns show that the additives (Zn or hydride) and the prolonged milling time favor to make the composition blend uniformly. The milled materials have good hydrolysis properties in water at room temperature, especially that the Al-10% Sn-5% Zn-5% MgH₂ (mass fraction) material milled for 10 h produced 785 mL/g with the hydrogen generation rate of 78.5 mL H₂/(min · g).

Keywords Aluminum-tin alloy; Hydrolysis characteristic; Activation

(Ed. : S, I)