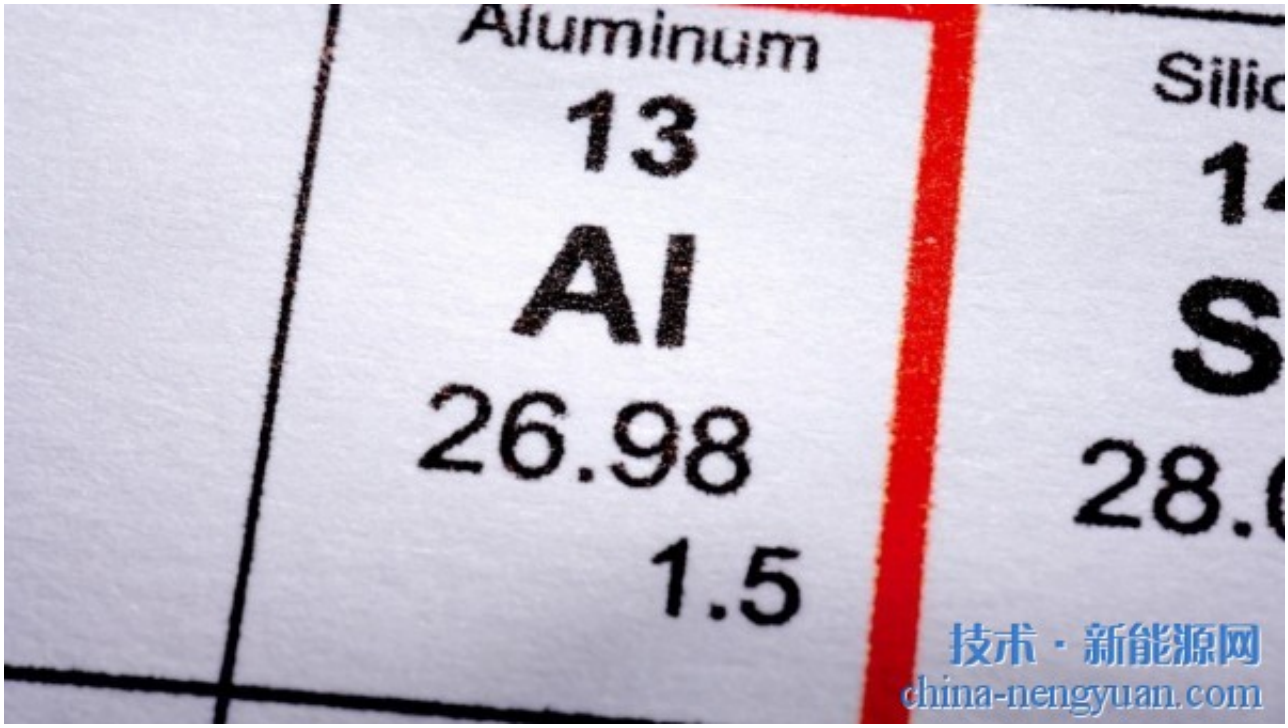
麻省理工研究人员用铝和水实现了氢燃料的生成



新的反应过程是由麻省理工学院的机械工程教授开发的。随着低碳氢燃料的生产对全球脱碳的努力变得越来越重要，一种使用铝和水生产氢气的新方法已经被开发出来。

一个有希望的反应

氢能源面临的主要挑战之一是清洁生产，但同时也要经济实惠。使用铝和水生产的新型氢燃料可能非常有前景。原因是铝在室温下就会与水发生反应，不存在重大的技术挑战。反应结果是氢气和氢氧化铝。在我们的日常生活中，水和铝都被广泛使用，但这种反应并不总是发生，原因是：原始的金属铝自然地覆盖了一层氧化铝。这一氧化层阻止了铝金属本身直接接触水。

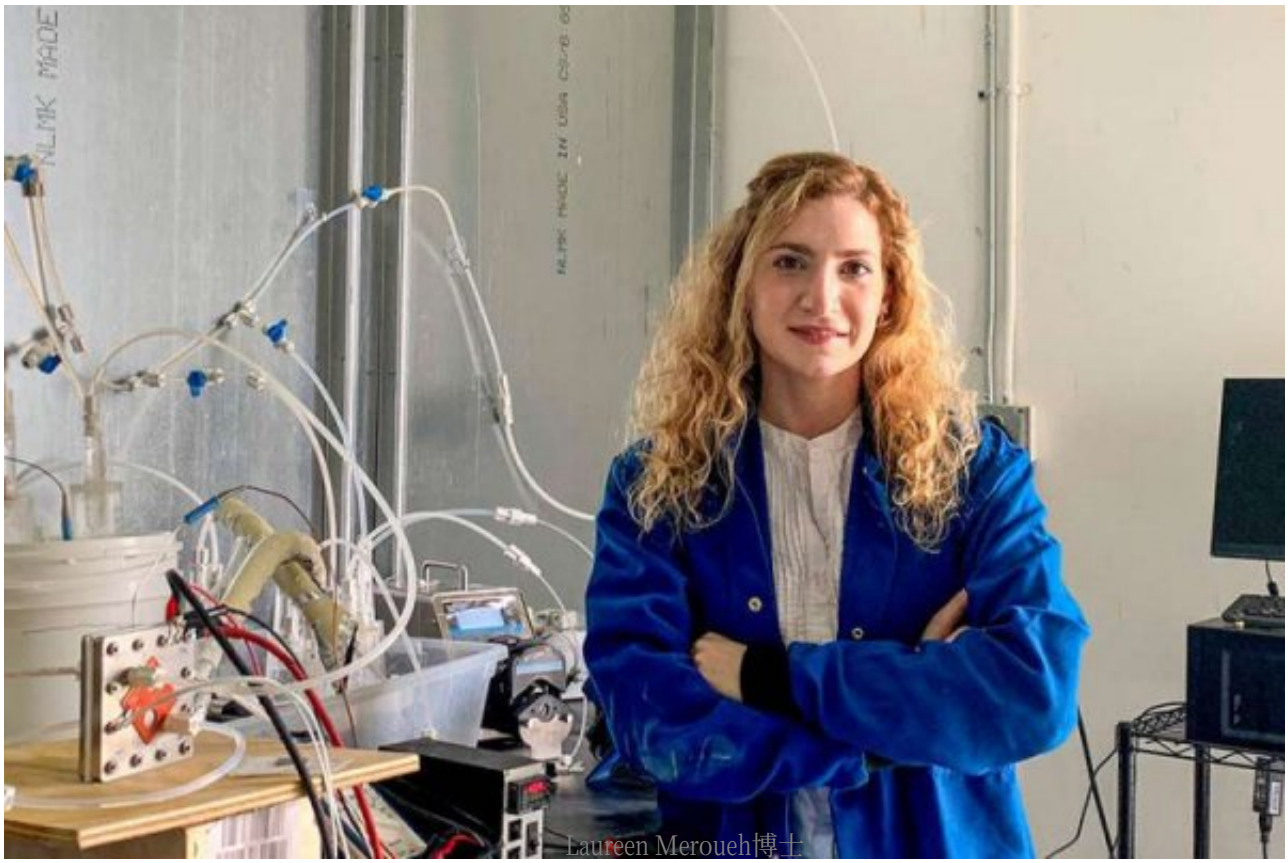
通过使用铝和水来产生氢气，整个过程不会排放任何温室气体。此外，像这样的技术可以帮助克服任何有水的地方的交通挑战。任何已经有水的地方只需要引入铝，就可以在现场产生反应生成氢气。

采用铝和水相结合的氢燃料制氢方法可使氢气更具实用性。麻省理工学院机械工程教授道格拉斯·P·哈特说：“从根本上说，铝能够成为一种储存氢的机制，而且是一种非常有效的机制。使用铝作为我们的原料，我们可以变相的‘存储’氢，其密度是我们以压缩气体的形式存储的10倍。”

到目前为止，有两个问题阻碍了将铝用于这一目的：

首先，要确保金属铝表面是干净的，这样它才能与水发生反应。在这方面，首先必须采用一种实用的方法来改性铝的氧化层。然后，在反应发生时，还必须有一种防止它重新形成的方法。

其次，与铝有关的问题是，这种金属的开采和生产过程是能源密集型的。因此，任何使用这种金属的可行方法都需要集中使用各种来源的废铝。不幸的是，废金属很难作为原料，因为它们通常是一种含有其他元素的合金，以满足其最初用途。


Laureen Meroueh博士

“如果我们要在实际应用中使用废铝产生氢气，我们需要能够更好地预测我们将从铝水反应中观察到的氢气产生特性，”Laureen Meroueh博士说，去年，她获得了机械工程博士学位。

由于反应的基本步骤尚不清楚，因此很难预测从废铝中形成氢的速率和体积，其中可能包含不同类型和浓度的合金元素。因此，Hart、Meroueh和麻省理工学院材料科学与工程系教授Thomas W. Eagar决定以系统的方式研究这些合金元素对铝水反应的影响，以及防止形成氧化层的技术。

为了准备，他们让Novelis Inc.的专家制造了纯铝和特定的铝合金样品，这些样品由商业纯铝与0.6%的硅（按重量计）、1%的镁或两者混合制成——这是典型的废铝成分。麻省理工学院的研究人员使用这些样品进行了一系列测试，以探索铝水反应的不同方面。

铝材预处理

第一步是展示一种有效的方法来穿透铝金属表面形成的氧化层。固体铝由微小的颗粒组成，这些颗粒与边界不完全对齐。为了最大限度地提高氢气产量，研究人员需要防止在所有这些内部晶粒表面上形成氧化层。

研究小组已经尝试了各种方法来保持铝颗粒“活化”以与水反应。有些人将废料样品粉碎成非常小的颗粒，以至于氧化层无法粘附。但是铝粉是危险的，因为它们会与湿气发生反应并爆炸。另一种方法是磨碎废料样品并添加液态金属以防止氧化物沉积。但研磨是一个昂贵且耗能的过程。

对Hart、Meroueh和Eagar而言，最有前途的方法（由Jonathan Slocum在Hart的研究小组工作时首次引入）涉及通过在顶部涂上液态金属来预处理固体铝，并让它们渗透到晶界。

为了确定这种方法的有效性，研究人员需要确认液态金属会到达内部晶粒表面，无论是否存在合金元素。他们必须确定液态金属需要多长时间才能覆盖纯铝及其合金的所有颗粒。

他们首先将两种金属——镓和铟——按特定比例混合，形成一种“共晶”混合物；也就是说，在室温下会保持液态的混合物。他们在样品上涂上共晶，并允许其渗透48到96小时。然后他们将样品暴露在水中并监测氢气产量和流速25

0分钟。48小时后，他们还拍摄了高倍扫描电子显微镜 (SEM) 图像，以便观察相邻铝晶粒之间的边界。

根据氢产率测量值和SEM图像，麻省理工学院团队得出结论，镓-铟共晶物确实会自然渗透并到达内部晶粒表面。然而，渗透的速度和程度因合金而异。掺硅铝样品的渗透速率与纯铝样品相同，但在掺镁样品中较慢。

也许最有趣的是掺杂硅和镁的样品的结果——这是一种经常在回收材料中发现的铝合金。硅和镁化学键合形成硅化镁，它作为固体沉积物出现在内部晶粒表面。Meroueh假设，当废铝中同时存在硅和镁时，这些沉积物可以充当阻碍镓-铟共晶流动的屏障。

实验和图像证实了她的假设：固体沉积物确实起到了屏障的作用，预处理48小时的样品图像显示渗透不完全。显然，长时间的预处理对于最大限度地提高来自含硅和镁的铝废料的氢气产量至关重要。

Meroueh列举了他们使用的过程的几个好处。“你不需要为镓-铟共晶物施加任何能量就可以在铝上发挥它的魔力并去除氧化层，”她说。“一旦你激活了你的铝，你就可以把它放在水中，它会产生氢气——不需要能量输入。”更好的是，共晶不会与铝发生化学反应。“它只是在颗粒之间移动，”她说。“在这个过程结束时，我可以回收我投入的所有镓和铟并再次使用它们”——这是一个有价值的特征，因为镓和铟价格昂贵且供应相对短缺。

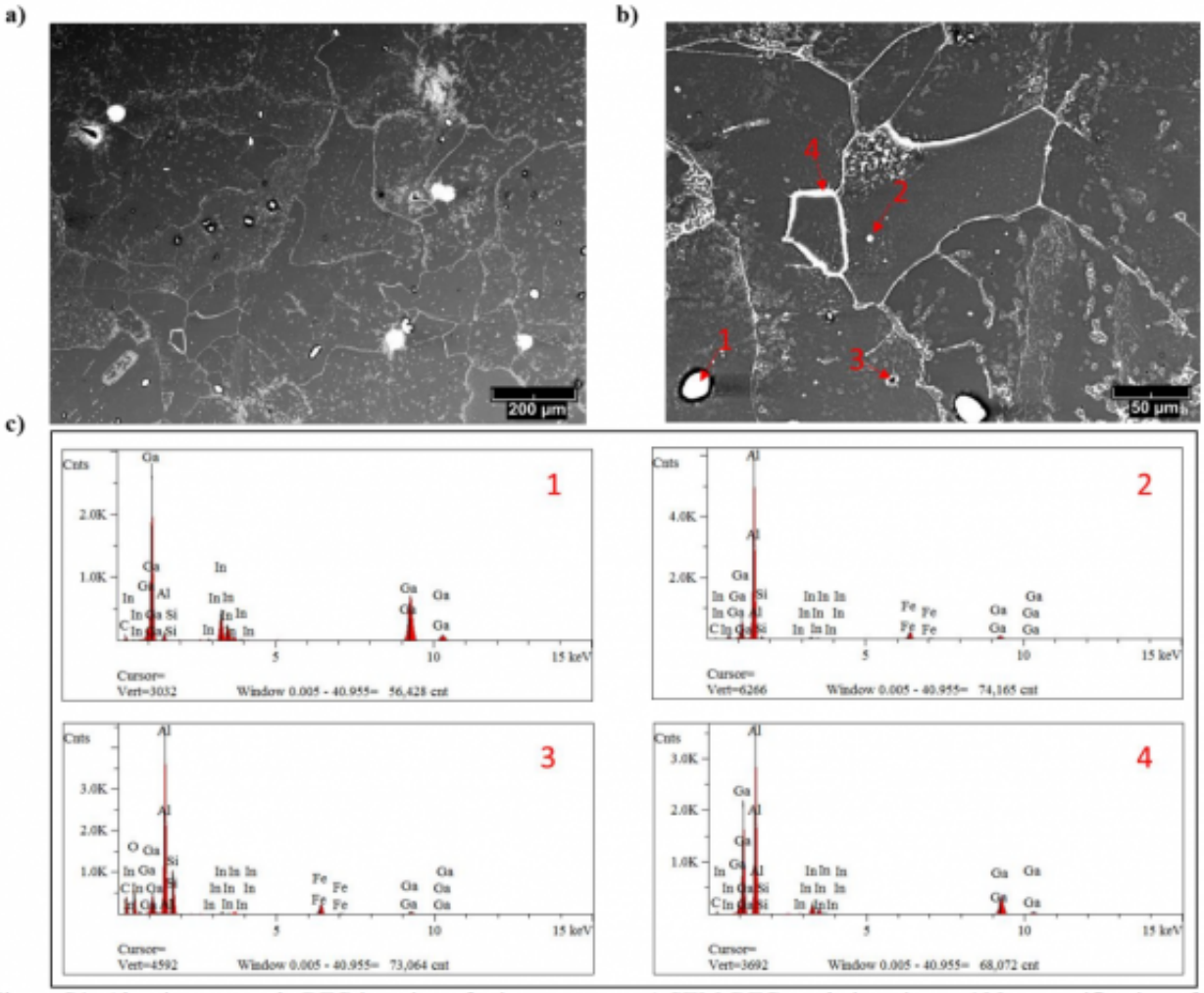


Figure S1. Aluminum sample BEC imaging of microstructure. a) SEM-BEC mode imaging at 100x magnification of Al, in which white delineation indicates presence of eGaIn at grain boundary. b) SEM-BEC imaging at higher magnification, 370x on which grain and grain boundary composition analysis is performed. c) EDS analysis of grain boundary composition at 4 points in (b).

合金元素对产氢的影响

研究人员接下来研究了合金元素的存在如何影响氢气的产生。他们测试了经过共晶处理96小时的样品；到那时，所

有样品的氢气产量和流速都已趋于平稳。

与纯铝相比，0.6%硅的存在使给定重量铝的产氢率增加了20%——即使含硅样品的铝含量低于纯铝样品。相比之下，1%镁的存在产生的氢要少得多，同时添加硅和镁会提高产率，但没有达到纯铝的水平。

硅的存在也大大加快了反应速度，在流速中产生了更高的峰值，但缩短了氢气输出的持续时间。镁的存在产生了较低的流速，但允许氢气输出随着时间的推移保持稳定。再一次，含有两种合金元素的铝产生氢的流速介于掺镁和纯铝之间。

这些结果为如何调整氢气输出以匹配耗氢装置的运行需要提供了实用指导。如果起始材料是商业纯铝，则添加少量精心挑选的合金元素可以调整氢气产量和流速。如果起始材料是废铝，仔细选择原料可能是关键。对于高而短暂的氢气爆发，来自汽车垃圾场的含硅铝片可以很好地工作。对于较低但较长的流量，来自已拆除建筑物框架的含镁废料可能更好。对于介于两者之间的结果，含有硅和镁的铝应该效果很好；这种材料可以从报废的汽车和摩托车、游艇、自行车车架，甚至智能手机壳中大量获得。

Meroueh指出，还可以结合不同的铝合金废料来调整结果。“如果我有一个仅含有硅的活性铝样品和另一个仅含有镁的样品，我可以将它们都放入盛有水的容器中，让它们发生反应，”她说。“所以我从硅中获得了氢气产量的快速上升，然后镁接管并具有稳定的输出。”

这种材料可以从报废的汽车和摩托车、游艇、自行车车架，甚至智能手机壳中大量获得。

另一个调整机会：减小晶粒尺寸

影响氢气产量的另一种实用方法可能是减小铝晶粒的尺寸——这种调整能够增加可用于发生反应的总表面积。

为了研究这种方法，研究人员要求他们的供应商提供特别定制的样品。使用标准工业程序，Novelis的专家首先将每个样品送入两个滚筒，从顶部和底部挤压，使内部颗粒变平。然后他们加热每个样品，直到长而扁平的颗粒重新组织并缩小到目标尺寸。

在一系列精心设计的实验中，麻省理工学院团队发现，在不同样品中，减小晶粒尺寸可以不同程度地提高效率并缩

短反应持续时间。同样，特定合金元素的存在对结果有着重大影响。

意想不到的结果

在整个实验过程中，研究人员遇到了一些意想不到的结果。例如，标准腐蚀理论预测纯铝比掺硅铝产生更多的氢——这与他们在实验中观察到的相反。

为了阐明潜在的化学反应，Hart、Meroueh和Eagar研究了氢“通量”，即铝表面每平方厘米随时间产生的氢气量，包括内部晶粒。他们检查了四种成分中每一种的三种晶粒尺寸，并收集了数千个测量氢通量的数据点。

结果表明，减小晶粒尺寸具有显著效果。它使掺杂硅的铝的峰值氢通量增加了100倍，而其他三种成分的峰值氢通量增加了10倍。对于纯铝和含硅铝，减小晶粒尺寸也会减少峰值通量之前的延迟并增加之后的下降速率。对于含镁铝，减小晶粒尺寸会导致峰值氢通量增加，并导致氢输出速率的下降略微加快。在同时存在硅和镁的情况下，当不控制晶粒尺寸时，随着时间的推移，氢通量类似于含镁铝的氢通量。当晶粒尺寸减小时，氢输出特性开始类似于在含硅铝中观察到的行为。

研究人员强调了对所涉及的潜在化学反应进行更好的基本原理了解的好处。除了指导实用系统的设计之外，它还可以帮助他们找到预处理混合物中昂贵的铟的替代品。其他工作表明，镓会自然地渗透通过铝的晶界。“在这一点上，我们知道共晶中的铟很重要，但我们并不真正了解它的作用，所以我们不知道如何替换它，”Hart说。

但是Hart、Meroueh和Eagar
已经展示了两种调节氢反
应速率的实用方法：向铝中添加某些元素和控制内
部铝晶粒的大小
。结合起来，这些方法可以产生显著的结果。“如果你从晶粒尺寸最大的含镁铝到晶粒尺寸最小的含硅铝，你会得到两个数量级的氢反应速率，”Meroueh说。“如果你试图设计一个使用这种反应的真实系统，那将是巨大的进步。”

（原文来自：纳米技术 全球氢能网、新能源网综合）

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/172503.html