

Al-Mg-Ga-Sn 合金的海水制氢行为

张建斌, 焦 凯, 高计计, 容 煜, 石 玟

(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 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 采用铸造法制备 6 种不同 Al/Ga 比的 Al-Mg-Ga-Sn 合金。研究该类合金在模拟海水(质量分数 3.5%NaCl)中, 30、50、70 和 90 °C 下的制氢行为, 定量分析产氢速率、产氢量、能量密度和转化率。从组织结构和电化学角度进行了定性分析。采用 XRD 结合 SEM 分析发现: Al-Mg-Ga-Sn 合金主要组成相为 Al_{ss} (铝基固溶体)、Mg₂Sn 和 Ga₅Mg₂。Al-Mg-Ga-Sn 合金/海水反应产物除 NaCl 外, 30~70 °C 时产物为 Al_{ss}、Mg₂Sn 和 Al(OH)₃; 90 °C 时产物为 Al_{ss} 和 AlO(OH)。室温下, Al-Mg-Ga-Sn 合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化电阻随 Al/Ga 比值增大逐渐增大; 且腐蚀电流与组织结构相关。在 90 °C 和 Al/Ga=8/1 时, 产氢速率 19.36 mL/(min·g), 产氢量 1.156×10³ mL/g, 能量密度 3.515×10¹⁰ J/m³, 转化率达 97.6%。

关键词: 铝合金; 模拟海水; 制氢; 腐蚀电流

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3582-08

氢能源是最有发展潜力的新能源。目前, 制约氢能规模化应用的瓶颈有: 缺乏低成本、高纯度的制氢技术; 尚无大容量的储氢技术和安全的用氢和加氢体系。在制氢方面, 氢能来源广泛, 主要有化石燃料制氢^[1-3]、生物质气化制氢^[4,5]、电解水制氢^[6-8]、光催化制氢^[9,10]以及非矿物质含能材料制氢^[11]等。在储氢方面, 主要有液态储氢(加压或低温)^[12]和固态储氢(物理或化学)^[13]。在用氢和加氢方面, 需要依赖燃料电池技术的进步和国家相关法律法规的支持^[14]。可见: 高效、经济、安全是氢能系统研发的重点和热点。

实现高纯度氢(99.999%)的低成本、高效率制备, 是氢能大规模工业化应用的关键。从发展方向来看, 水是制氢的主导材料。Al 具有的高能量密度(85 MJ/m³)被看做是一种能源载体, 燃烧热值可达 45.77 kJ/cm³, 是极具前景的非矿物质含能材料^[15]。活化 Al/H₂O 制氢具有原材料资源丰富、价格低廉和安全低噪等特点。从热力学方面分析: 在常压和一定温度下, Al/H₂O 放热反应可自发、持续地进行; 但实践中, Al 表面极易产生钝化层, 阻止反应进行, 即使在沸水中也不可持久反应^[16]。Al/H₂O 自持续反应的理论基础是化学反应和电化学原理, 即 Al 表面钝化层的连续去除或破坏、水解产物的剥离^[17]; 从动力学方面分析: 影响产氢速率和产氢量的因素有内因如合金体系(添加低熔点 Ga、In、Sn, 形成二元, 三元, 多元等)、制

备技术(球磨, 烧结, 熔炼等)等; 外因如温度、介质(酸碱盐 pH 值)、比表面积(粉体, 块体, 或多孔)等^[18]。

随着海上活动频繁, 利用高能量密度 Al 合金固态携氢特征, 使用时按需直接从未经处理的海水中制取氢气, 将有效解决船舶舰艇的动力来源问题^[19]。

解决 Al/H₂O 反应热力学和动力学问题的焦点是 Al 活化, 研究人员主要从合金化(活化)和温度等方面加以解决。

Al-Ga 多元 Al 合金体系制氢被大量关注, 研究者分析了制备工艺、温度(pH 值等)、成分等对产氢性能的影响。球磨法制备的 Al-Ga-Sn 合金^[20], 在 0 °C 纯水中产氢量达到 1132.8 mL/g; 电弧熔炼制备的 Al-Ga-In-Sn 合金^[21], 在 40 °C 纯水中产氢速率和产氢量分别为 12.3 mL/min·g 和 989 mL/g, 在 75 °C 纯水中的产氢速率和产氢量分别为 600 mL/min·g 和 1200 mL/g; Kravchenko 等^[22]研究了 Ga、Sn、Pb、Bi 等金属添加剂对 Al 基材料产氢性能的影响, 结果发现 Ga 影响较大, 认为 Ga 不仅显著提高了 Al 的活性, 而且破除了金属表面致密的氧化膜。

基于燃料电池对高纯度氢的需求, 本研究以 Al/H₂O 反应为基础, 利用熔炼铸造法制备自发、可持续和速率可控的活性铝合金, 使用自制装置采用排水法测试该铝合金在 30, 50, 70 和 90 °C 拟海水(3.5%NaCl)

收稿日期: 2019-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(51561021); 甘肃省基础研究创新群体(17JR5RA107)

作者简介: 张建斌, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com

中的产氢速率和产氢量。通过电化学工作站测试合金在室温模拟海水中的极化曲线。揭示不同 Al/Ga 比的合金成分、在不同温度下模拟海水中的产氢行为及其规律,为活化 Al/海水制氢合金材料研发提供理论参考和技术支持。

1 实验

实验采用的原材料有 Al 锭(纯度 $\geq 99.70\%$,西北铝业有限公司)、Mg 锭(纯度 $\geq 99.93\%$,太原华银泰合金有限公司)、Sn 锭(纯度 $\geq 99.90\%$,云南锡业集团有限责任公司)、Ga 锭(纯度 $\geq 99.95\%$,北京吉亚半导体有限公司)。

实验采用的仪器有 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(日本电子,工作电压 15.0 kV); D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(Japan Rigaku Corporation, Cu 靶、其扫描步长为 0.02° 、扫描角度为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 、扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 、扫描电压为 40 kV、扫描电流为 40 mA); CHI-660E 型电化学工作站(上海晨华仪器制造有限公司,初始扫描电压为 -2.0 V ,终点扫描电压为 -0.8 V ,扫描速度为 0.01 V/s); CP214 电子天平(上海奥豪斯有限公司); SX-G181232 箱式电阻炉(天津中环电炉股份有限公司,额定温度 $1600\text{ }^\circ\text{C}$)。

采用熔融浇铸法制备 6 种不同 Al-Ga 配比的合金材料,成分设计见表 1。合金成分中保持 Mg+Sn 总量为 10%,且 Mg/Sn 质量比为定值 1/1。Al/Ga 的比例为 17/1、14/1、12/1、10/1、9/1 和 8/1,相对应的试样编号为 S1、S2、S3、S4、S5 和 S6。按要求称量好所需要的 Al、Mg、Ga、Sn 金属单质进行备料,采用节能箱式电阻炉,升温至设定温度,保温、搅拌、加入适量 Al 合金晶粒细化剂(Al-5Ti-B)、精炼、扒渣和浇铸。钢模尺寸为 $\Phi 16\text{ mm}\times 100\text{ mm}$,每种合金浇铸 6 根铸锭。

将试样加工成直径 16 mm,厚度约 3 mm 的圆片,用金相砂纸打磨(至 1200#)称重,用于产氢性能(产氢速率和产氢量)测试,实验装置原理如图 1 所示。

将配制好的 3.5% NaCl 的溶液 200 mL,倒入三口烧瓶之中,将烧瓶放入数显恒温水浴锅(精确度 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$)中;待水浴锅温度分别达到设定温度 30、50、70 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时,将试样放入三口烧瓶;采用排水法测试不同试样在不同温度下排出水的体积,即为实验合金产生的氢气体积。

表 1 6 种不同铝镓合金的成分配比

Table 1 Six different compositions of Al-Ga alloy (mass ratio)

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Al/Ga	17/1	14/1	12/1	10/1	9/1	8/1

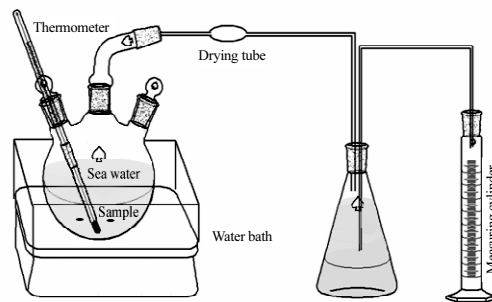


图 1 产氢装置示意图

Fig.1 Schematic diagram for hydrogen generation experiment device

每种试样做 3 组平行实验,若平行实验数据偏差 $\leq \pm 5\%$,则取平均值为实验结果;若实验数据偏差 $> 5\%$,则重新做,直至达到偏差 $\leq \pm 5\%$ 后取 3 组实验平均值为实验结果。

2 结果与讨论

2.1 Al-Mg-Ga-Sn 合金设计

Al-Mg-Ga-Sn 合金成分设计主要基于二元相图和 Al-Mg-Sn 三元相图^[23],具体成分见表 1。由 Al-Ga 二元相图知,Al/Ga 在 4/1(即 Ga 含量在 20%)以下时,Ga 元素以固溶态形式存在于 Al 基体中。本实验虽改变 Al/Ga 的比例(Al/Ga 的质量比分别为 17/1、14/1、12/1、10/1、9/1 和 8/1),但都在 4/1 以下,故理论上无 Al 和 Ga 的化合物生成。图 2a 为 Mg-Sn 二元相图。在 $770.5\text{ }^\circ\text{C}$,Sn 含量约为 72%时形成 Mg_2Sn 中间相;在高 Sn 低 Mg 时, $203.5\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生共晶反应;在高 Mg 低 Sn 时, $561.2\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生共晶反应。本实验保持 Mg+Sn 总量为 10%,且 Mg/Sn 质量比为定值 1/1,理论上无 Mg_2Sn 相生成。图 2b 为 Ga-Mg 二元相图。Ga 在 Mg 中的最大固溶度为 5%,理论上 Ga-Mg 可生成多种中间相,如 Ga_5Mg_2 、 Ga_2Mg 、 GaMg 、 GaMg_2 和 Ga_2Mg_5 。

本实验熔炼合金具体相组成还受各元素间的交互作用、元素烧损、熔炼工艺、冷却速度等因素影响,需通过组织和相组成分析表征确定。

2.2 XRD 分析

图 3 为 6 种 Al-Mg-Ga-Sn 合金铸态试样的 XRD 图谱。均含有 Al_{ss} 、 Mg_2Sn 和 Ga_5Mg_2 ;且 Al/Ga=8/1 时 Ga_5Mg_2 衍射峰强度最为明显。

图 4 为 6 种合金在不同温度下海水制氢后沉淀物即降解产物(自然风干)的 XRD 图谱。沉淀物均有 Al_{ss} 和 NaCl,但未发现 Ga_5Mg_2 ;在 30、50 和 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图

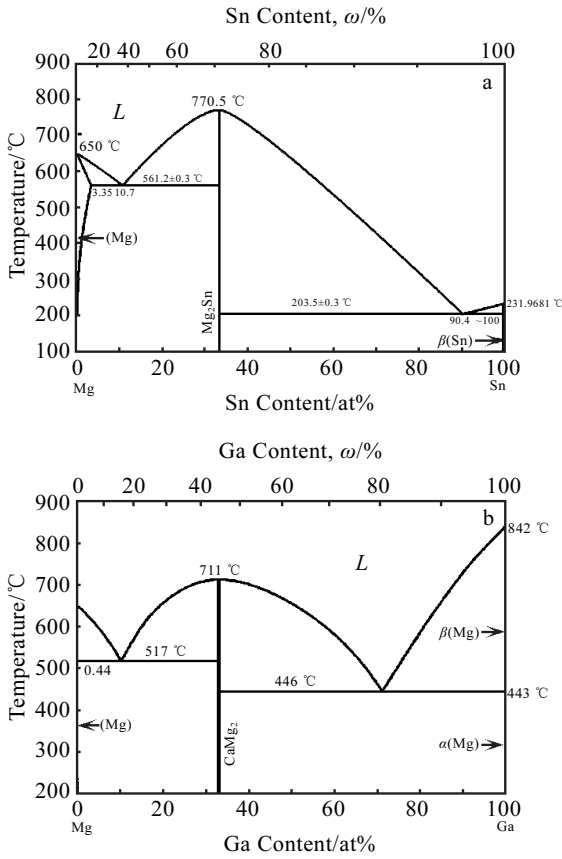


图 2 Mg-Sn 和 Ga-Mg 的二元相图

Fig.2 Binary phase diagrams of Mg-Sn (a) and Ga-Mg (b)

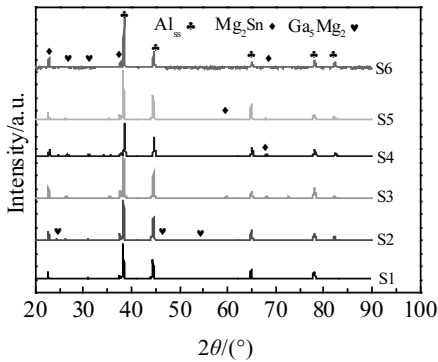


图 3 不同铝镓合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of different Al-Ga alloys

4a), 沉淀物主要为 Al(OH)₃ 和 Mg₂Sn; 在 90 °C 时 (图 4b), 沉淀物主要为 AlO(OH)。XRD 区分 Al(OH)₃ 和 AlO(OH) 的依据是 AlO(OH) 在 27° 出现特征峰, 但沉淀物主相的界定还需结合电子探针微区成分分析及 Al 和 O 的原子比。

结合图 3 和图 4, 在合金初始相组成相同, 且合金均可海水降解的前提下, 温度决定降解产物的组成。

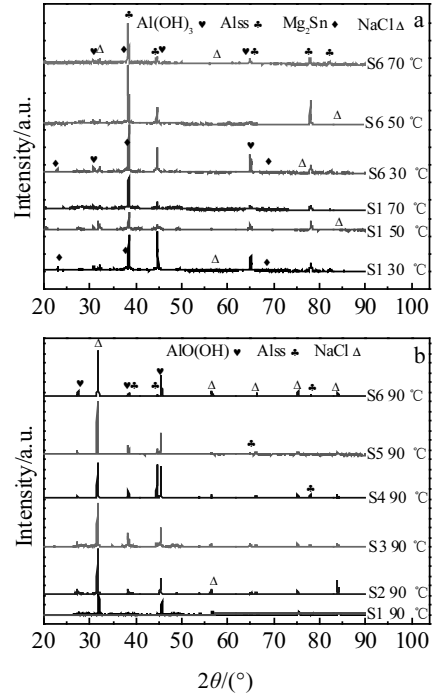
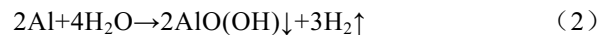
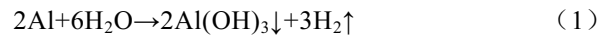


图 4 不同温度产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of product at different temperatures:

(a) 30~70 °C and (b) 90 °C

根据活化铝水反应化学方程式:



6 种合金在海水中反应可按式 (1) 或式 (2) 进行, 当温度大于 90 °C, 反应主要按式 (2) 进行: 即产生同样体积氢气消耗更少量的海水; 而 30、50 和 70 °C 反应, 主要按式 (1) 进行。温度越高, 水分蒸发越多, NaCl 浓度越高; 温度越低, Mg₂Sn 特征峰越明显。

2.3 显微组织与微区成分分析

Al-Mg-Ga-Sn 合金极易与水反应, 金相制样存在困难, 因此组织分析采用背散射扫描分析。图 5 为铸态 Al-Mg-Ga-Sn 合金 SEM-BSE 图像。枝晶、鱼骨状的共晶组织特征明显。

进一步观察铸态组织发现: 组织由灰色和白色 2 种衬度组成。对图 5 中灰色和白色区域分别进行 EDS 成分分析, 结果见和表 2。点 1、点 4 所指灰色区域主要为 Al, 含有总量不超过 5% 的其他元素, 表明灰色基体为 Al 固溶体。特别是合金 S1 基体中 Mg 含量为零, 表明所加入的 Mg 与 Sn 产生共晶反应生成 Mg₂Sn。与 S1 相比 (点 1), S3 合金 (点 4) 基体中 Sn 含量降低, Mg 含量上升, Ga 含量基本保持不变。点 2 所指

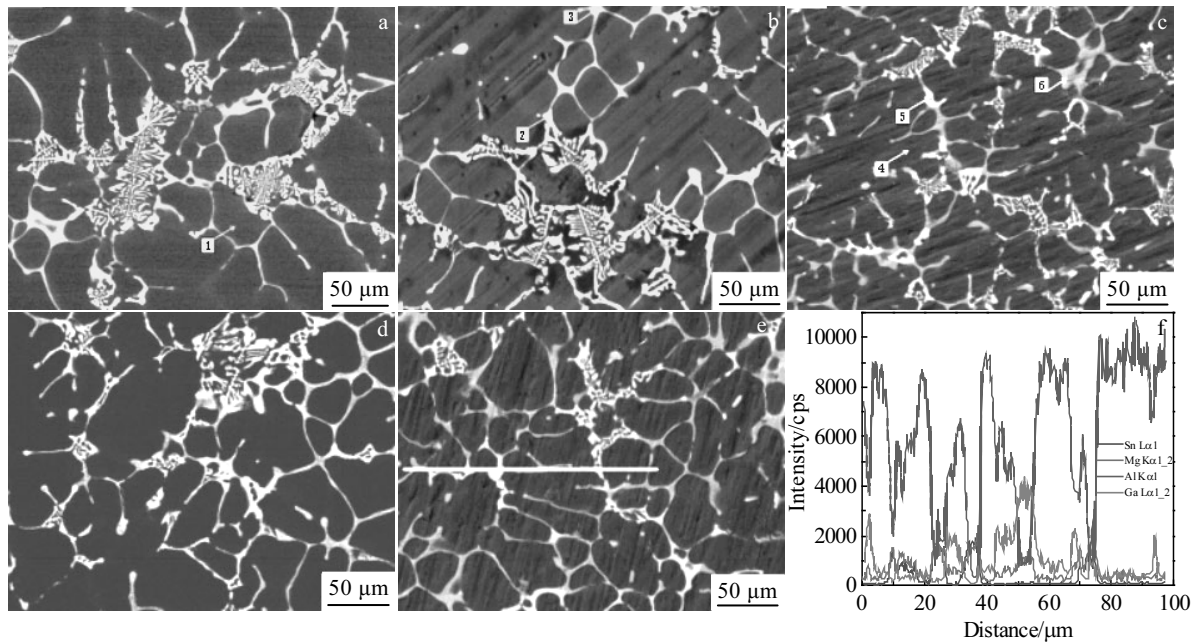


图 5 不同铝/镓合金的 SEM-BSE 图及 EDS 线扫描

Fig.5 SEM-BSE images (a~e) of different Al/Ga alloys and EDS line scanning (f) for Fig.5e: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, and (e) S6

表 2 图 5a~5c 中 1~6 各点能谱分析结果

Table 2 EDS results of 1~6 points shown in Fig.5a~5c

Point	Color	Content/at%			
		Al	Mg	Sn	Ga
1	Grey	97.80	0	1.80	0.40
4		95.32	3.24	0.95	0.49
2	White	8.00	59.67	32.23	0.10
3		13.59	28.92	0.61	56.88
5		4.63	61.21	29.65	4.51
6		10.21	26.85	0.54	62.40

白色区域 Mg 与 Sn 原子比接近 2/1, 结合 XRD 和 Mg-Sn 二元相图可以确定白色为 Mg₂Sn。与 S2 相比 (点 2), S3 合金 (点 5) 中 Mg 与 Sn 原子比亦接近 2/1, 但 Ga 含量高, 为 4.51, 表明除 Mg₂Sn 外还存在 Ga 的化合物。点 6 所指白色区域中 Ga/Mg 原子比接近 2.5/1, 结合 XRD 和 Mg-Ga 二元相图可以确定为 Ga₅Mg₂。同理, 点 3 中 Ga 的化合物为 Ga₅Mg₂。

低熔点元素 Sn 易与 Mg 形成化合物 Mg₂Sn, 随着 Ga 含量的增加, 剩余的 Mg 与 Ga 结合生成新相 Ga₅Mg₂。由于 Ga₅Mg₂ 在 Mg₂Sn 晶界交汇处形核, 导致图 5 中白色区域中难以通过 EDS 点扫描 (即灰度) 区分 Ga₅Mg₂ 和 Mg₂Sn。因此对图 5e 划线处进行 EDS 线扫描分析, 见图 5f。结果表明: Mg 与 Sn 的趋势一

致, 即生成 Mg₂Sn。50~60 μm 处, Sn 含量接近零时, Mg 和 Ga 的强度较高, 此时晶界处为 Ga₅Mg₂。70~90 μm 处为晶界处, Mg、Sn、Ga 趋势一致, 表明 Ga₅Mg₂ 和 Mg₂Sn 共存于此晶界处。

对 6 种试样中白色区域所占面积采用 Image J 软件进行定量计算, 结果见表 3。随着 Al/Ga 比的降低, 白色区域逐渐增多, 从 6.7% 到 16.7%; 灰色基体上分布着白色枝晶和鱼骨状共晶相, 鱼骨状组织限制在一个晶粒内, 且一次枝晶和二次枝晶发达。随 Al/Ga 比的降低, 共晶组织除一次枝晶外, 二次枝晶生长受限; Mg₂Sn 在晶界处形核, 在晶粒内长大, 表现在形态上为晶粒越细, 鱼骨状共晶相变小或细长。

2.4 产氢性能分析

图 6 和图 7 为 S1 试样产物的电子探针图。表 4 为不同温度下 S1 产物的 EDS 点分析结果。图 6 所示 70 °C 下 S1 试样产物的 Al/O 原子比接近 1/3, 结合 XRD, 产物主要为 Al(OH)₃; 90 °C 时, 如图 7 所示 S1 试样产物的 Al/O 原子比接近 1/2, 结合 XRD, 产物主要为 AlO(OH)。可以得出活化 Al 与海水反应化学方程式分别遵循前述式 (1) 和式 (2)。文献[20-24]的铝合

表 3 不同试样中白色区域面积占比

Table 3 White area ratio (R_{white}) in different samples

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6
R _{white} /%	6.7	8.5	11.8	13.0	14.4	16.7

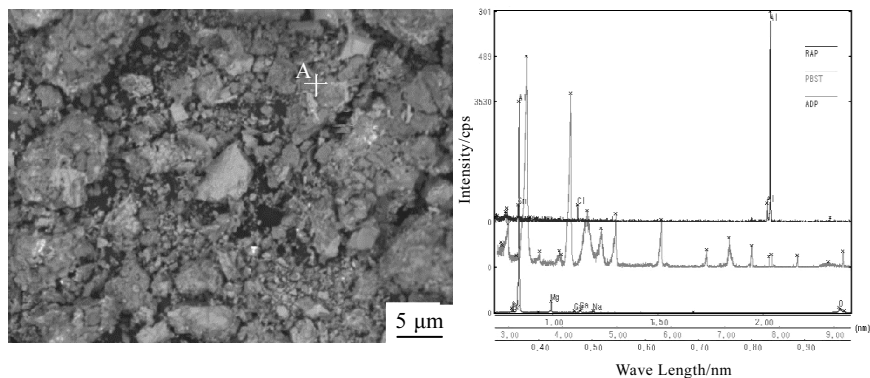


图 6 S1 试样 70 °C 下产物的电子探针图

Fig.6 Electron probe map of product of S1 at 70 °C

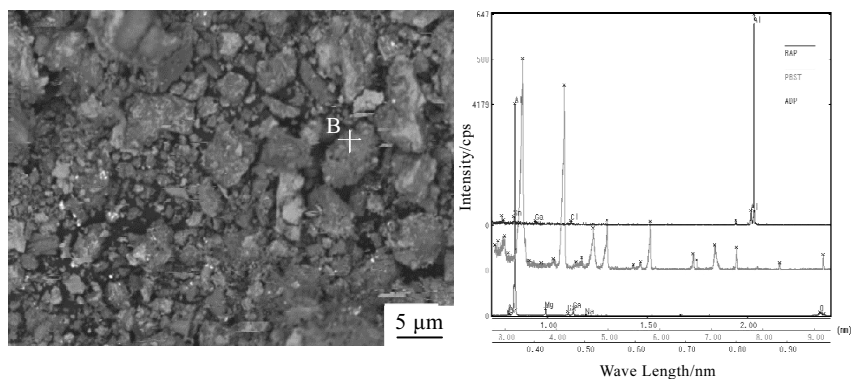


图 7 S1 试样 90 °C 下产物的电子探针图

Fig.7 Electron probe map of product of S1 at 90 °C

表 4 图 6, 7 中对应 A, B 点的成分分析结果

Table 4 Composition analysis results of point A, B marked in Fig.6, 7 (at%)

Element	Point A (70 °C)	Point B (90 °C)
Al	23.291	29.825
O	73.144	66.634

金的成分虽然有差异, 但不同温度下的水解反应产物主要为 Al(OH)₃。本实验中 90 °C 时, 产物为 AlO(OH), 因而反应主要按式 (2) 进行, 消耗更少的水。

产氢量 (V_H), 产氢速率 (R_H) 和产氢转化率 (Y) 是衡量产氢性能的 3 个重要指标, V_H 为图 1 产氢装置中量筒中的水的体积, 而 Y 采用式 (3) 计算:

$$Y = \frac{V_m}{V_t} \times 100\% \quad (3)$$

式中: V_m 为实际产生氢气的体积; V_t 为理论产生氢气的体积。

Zou 等^[25]通过机械研磨制成 Mg-Al 合金, 在海水

中, 合金的产氢量为 900 mL/g, 最高转化率为 97.2%。图 8a 和 8b 分别为本实验各试样在不同温度下的产氢量和产氢转化率。最低产氢量为 S1 在 30 °C 时, 计算得出产氢量 0.570×10^3 mL/g, 产氢转化率为 51.1%, 最高产氢量为 S6 在 90 °C 时, 可达 1.156×10^3 mL/g, 产氢转化率可达 97.6%。如图 8b 所示, Al/Ga 比的降低, 引起第二相的增加, 导致产氢转化率也随之增加。同一温度下, 不同成分, Al/Ga 比与产氢转化率量成负相关。这是因为随着 Ga 含量的增高, Ga 原子进入氧化膜的缺陷或者缝隙处, 类似于 Hg 与金属生成汞齐的作用, 从而加快分离氧化膜, 加速了 Al 的降解。

产氢速率 R_H (mL/min·g) 和能量密度 E (J/m³) 是直接影响产氢材料产业化的关键因素, 分别表征稳定化 (持续可控产氢) 和轻量化, 分别用式 (4) 和 (5) 计算:

$$R_H = \frac{V_H}{t} \quad (4)$$

$$E = E_H \rho_{Al-Ga} \quad (5)$$

式中: V_H 为产氢量 (mL), t 为产氢所需时间; E_H 为标况下单位质量氢气所含的能量, ρ_{Al-Ga} 为不同 Al/Ga 比下合金的密度。

表 5 和表 6 分别为产氢速率和能量密度的计算结果。从中可以看出, 实验合金产氢速率和能量密度随着 Ga 含量的升高而升高, 且同一组分与温度呈正相关。S6 合金在 90 °C 最高产氢速率 19.36 mL/(min·g), 最高能量密度 3.515×10^{10} J/m³。Huang 等^[26]制备的

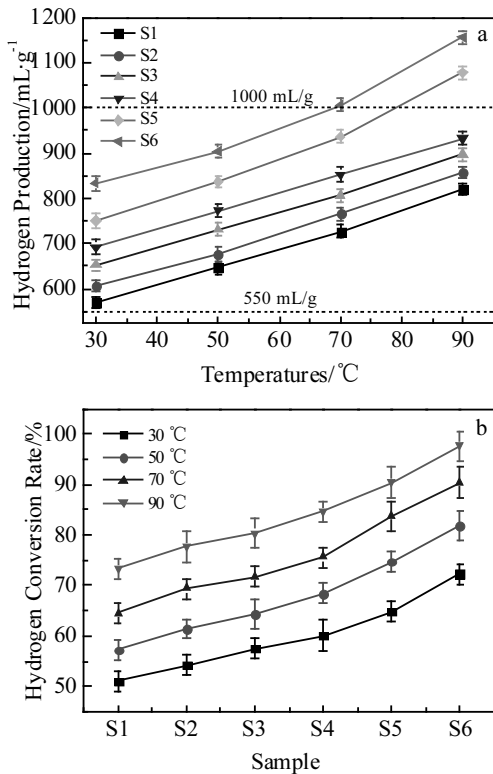


图 8 6 种合金不同温度下的产氢量和产氢转化率

Fig.8 Hydrogen production (a) and conversion rate (b) of six Al-Ga alloys at different temperatures

表 5 6 种铝镓合金的产氢速率
Table 5 Hydrogen generating rate of six Al-Ga alloys

Sample	$R_H/\text{mL} \cdot (\text{min} \cdot \text{g})^{-1}$			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
S1	0.98	1.45	2.41	4.43
S2	1.28	1.94	2.74	5.19
S3	1.67	2.31	3.12	6.64
S4	2.49	3.06	4.63	8.89
S5	2.76	4.95	8.73	12.85
S6	3.55	6.21	11.53	19.36

表 6 6 种铝镓合金的能量密度
Table 6 Energy density of six Al-Ga alloys

Sample	$E/\times 10^{10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
S1	1.872	1.994	2.388	2.796
S2	1.994	2.158	2.582	2.812
S3	2.211	2.224	2.650	2.946
S4	2.277	2.342	2.737	3.065
S5	2.366	2.398	3.012	3.214
S6	2.737	2.934	3.184	3.515

Al-In-Ga-Sn-Bi 五元合金在室温就可以与纯水反应, 最大产氢速率可达 15.6 mL/(min·g)。

2.5 Tafel 曲线分析

图 9 为模拟海水中 Al-Ga 合金的塔菲尔曲线。由图 9 (放大部分为 Al/Ga ≤ 12/1) 利用 Tafel 外推法求出自腐蚀电位 E_{corr} 和电流密度 I_{corr} , 根据公式 $I=B/R_p$, 计算出极化电阻 R_p 。极化电阻是电极腐蚀速率的一个重要动力学参数, 它的大小与腐蚀电流密度成反比, 极化电阻越小, 金属的耐腐蚀性越差, 反之性能越好。从图 9 可以明显看出, 不同 Ga 含量的试样, 曲线形状几乎一样。表明在模拟海水中, Al 合金有着相同的降解过程; Al/Ga 比越大, 极化电阻越大; 表 7 是合金在模拟海水中的极化曲线拟合结果。从表中可以看出, 随着 Al/Ga 比的降低, 电流密度 (I_{corr}) 逐渐升高。这是由于阳极氧化后, 极化电阻减小所造成的, 从而加快了腐蚀, 其结果符合图 8b 结果, 同一温度, 当 Al/Ga 比降低时, 电流密度升高, 产氢速率也随之提高。

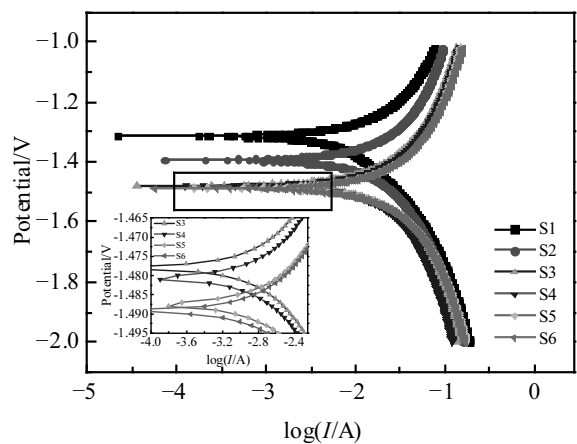


图 9 模拟海水中 Al-Ga 合金的塔菲尔曲线

Fig.9 Tafel curves of Al-Ga alloy in simulated seawater

表 7 不同 Ga 含量 Al-Ga 合金的腐蚀参数
Table 7 Corrosion parameters of the Al-Ga alloys with different Ga contents

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
S1	-1.313	8.82×10^{-3}	5.1
S2	-1.392	1.29×10^{-2}	3.6
S3	-1.478	1.32×10^{-2}	3.4
S4	-1.481	1.45×10^{-2}	3.2
S5	-1.489	1.51×10^{-2}	2.9
S6	-1.490	1.62×10^{-2}	2.9

3 结 论

1) Al-Mg-Ga-Sn 合金在模拟海水中制氢的主要原理是合金中第二相 Mg_2Sn , Ga_5Mg_2 的作用; 30~70 °C 水解产物主要为 Al_{ss} 、 Mg_2Sn 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 90 °C 产物主要是 Al_{ss} 和 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。

2) Al-Mg-Ga-Sn 合金在 Al/Ga=8/1 时产氢效果最好, 90 °C 下的产氢量为 $1.156\times 10^3 \text{ mL/g}$, 产氢转化率可达 97.6%, 不同试样 Al/Ga 比越低, 产氢速率越快, 产氢量越多。

3) Al-Mg-Ga-Sn 合金具有轻量化, 小型化的特点, 最高产氢速率达 $19.36 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$, 最高能量密度达 $3.515\times 10^{10} \text{ J/m}^3$ 。

4) 铸态 Al-Mg-Ga-Sn 合金具有相同的腐蚀过程, 第二相明显降低了合金的极化电阻, 导致电流密度 I_{corr} 逐渐升高, 加快了水解。

参考文献 References

- [1] Li Peijun(李培俊), Cao Jun(曹 军), Wang Yuanhua(王元华) et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2015, 34(6): 1588
- [2] Kyriakou V, Garagounis I, Vourros A et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2018, 553: 163
- [3] Burmistrz P, Chmielniak T, Czepirski L et al. *Journal of Cleaner Production*[J], 2016, 139: 858
- [4] Zhang Yaning, Li Bingxi, Liu Bingxu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(28): 14 290
- [5] Lu Youjun, Sha Li, Guo Liejin et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(13): 7161
- [6] Chi Jun, Yu Hongmei. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2018, 39(3): 390
- [7] Chang Ming(常 明), Chen Aiping(陈爱平), He Hongbo(何洪波) et al. *CIESC Journal*(化工学报)[J], 2012, 63(7): 2195
- [8] He Hongbo, Chen Aiping, Chang Ming et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2013, 19(4): 1112
- [9] Shen Jun, Wang Rui, Liu Qinqin et al. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2019, 40(3): 380
- [10] He Tiantian(何田田), Chen Aiping(陈爱萍), Sun Xiuli(孙秀丽) et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等化学学报)[J], 2015, 36(5): 971
- [11] Preeti Sharma, Uma Melkania. *Waste Management*[J], 2018, 78: 115
- [12] Qi Suitao(齐随涛), Huang Jun(黄 俊), Cheng Hao(陈 昊) et al. *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2012, 70(24): 2467
- [13] Wang Dahui(王大辉), Luo Yongchun(罗永春), Yan Ruxu(闫汝煦) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1283
- [14] Guo Ting(郭 婷), Yang Yunpeng(杨运芃), Wang Jinwei(王金伟) et al. *Bus & Coach Technology and Research*(客车技术与研究)[J], 2018, 40(4): 57
- [15] Zhang Yungang(张运刚), Pang Aimin(庞爱民), Zhang Wengang(张文钢) et al. *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术)[J], 2006, 29(1): 52
- [16] Zhang Jianbin(张建斌), Liu Junjun(刘军军), Li Qinglin(李庆林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4039
- [17] Chen Xingyu, Zhao Zhongwei, Hao Mingming et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 222(2): 188
- [18] Xu Shuo, Zhao Xi, Liu Jing et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 92: 17
- [19] Zheng Hanyong(郑邯勇). *Ship Science and Technology*(舰船科学与技术)[J], 2003(5): 24
- [20] Chang Ying, Liu Bei, Wang Huihu et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(9): 2428
- [21] He T T, Wang W, Chen W et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(9): 5627
- [22] Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 397(1-2): 58
- [23] Zhang Jianbin(张建斌), Liu Junjun(刘军军), Li Qinglin(李庆林) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(6): 592
- [24] Liu Yongan, Wang Xinhua, Liu Haizhen et al. *Energy*[J], 2014, 72: 421
- [25] Zou Meishuai, Guo Xiaoyan, Huang Haitao et al. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 219: 60
- [26] Huang T, Gao Q, Liu D et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(5): 2354

Hydrogen Production Behavior of Al-Mg-Ga-Sn Alloy in Seawater

Zhang Jianbin, Jiao Kai, Gao Jiji, Rong Yu, Shi Yu

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Key Laboratory of Non-ferrous Metals Alloys and Processing, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Al-Mg-Ga-Sn alloys with six different Al/Ga mass ratios were prepared by casting. The hydrogen production behavior of these alloys in simulated seawater (3.5wt% NaCl) at 30, 50, 70 and 90 °C was investigated; Quantitative analysis of hydrogen production rate, hydrogen yield, energy density and conversion rate, and qualitative analysis of microstructure and electrochemical performance were conducted. XRD analysis combined with SEM observation reveals that the phases of Al-Mg-Ga-Sn alloys are Al_{ss} (Al-based solid solution), Mg₂Sn and Ga₅Mg₂. In addition to NaCl, the reaction products of Al-Mg-Ga-Sn alloy/seawater include Al_{ss}, Mg₂Sn and Al(OH)₃ at 30~70 °C, whereas Al_{ss} and AlO(OH) at 90 °C. The polarization resistance of Al-Mg-Ga-Sn alloy in the 3.5wt% NaCl solution at room temperature gradually increases with the increases of Al/Ga ratio, and the corrosion current is related to the microstructure. At 90 °C and Al/Ga=8/1, hydrogen production rate is 19.36 mL/(min·g), hydrogen yield is 1.156×10³ mL/g, energy density is 3.515×10¹⁰ J/m³, and conversion rate is up to 97.6%.

Key words: aluminum alloy; simulated seawater; hydrogen production; corrosion current

Corresponding author: Zhang Jianbin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com