

亚/超临界水中铝水反应机制及制氢效率研究

续雨昊¹ 吴宗键¹ 袁铭¹ 孙五川¹ 黄佐华¹ 陈顿² 折勇² 张英佳¹

(1. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安; 2. 内蒙机械动力研究所, 010010, 呼和浩特)

摘要: 为揭示亚/超临界水对铝水反应制氢效率的影响规律及其作用机制, 针对多物理场耦合作用下反应机制尚不明确的问题, 本研究搭建了高温高压反应釜实验平台, 采用电子扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段, 系统分析了固相产物的物相组成与微观形貌, 探究了铝颗粒表面钝化层破裂机制, 阐明了铝颗粒粒径、反应温度、介质密度及超临界水环境对产氢能力的影响规律。结果表明: 铝水反应产物具有显著温度与密度依赖性, 在 400~600 K 液态水中主要生成 AlOOH , 仅在低温下 (400 K) 存在少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与未反应铝, 而在 773 K 超临界水中完全转化为 Al_2O_3 。制氢效率受粒径与温度协同影响显著, 完全反应温度随粒径减小由 600 K (154 μm) 降低至 380 K (12 μm)。在 600 K 条件下, 52 μm 与 154 μm 铝粉在液态水中的制氢效率分别为 95.1% 和 92.5%, 显著高于水蒸气环境 (78.9% 和 49.2%)。正庚烷包覆铝粉在亚临界水中基本不反应, 而在超临界水中 690 K 时制氢效率达到 70.3%。本文量化了粒径、温度、相态对铝水反应的协同作用, 为铝基材料低温高效制氢过程的优化与机理分析提供了实验依据。

关键词: 铝水反应; 制氢效率; 超临界水; 反应机制

中图分类号: TK91 **文献标志码:** AA

文章编号: 0253-987X(XXXX)XX-0001-14

Reaction Mechanism and Hydrogen Production Efficiency of Aluminum-Water Reaction in Sub- and Supercritical Water

XU Yuhao¹, WU Zongjian¹, YUAN Ming¹, SUN Wuchuan¹, HUANG Zuohua¹, CHEN Di², SHE Yong², ZHANG Yingjia¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Inner-Mongolia Power Machinery Institute, Hohhot 010010, China)

Abstract: To elucidate the influence of sub- and supercritical water on the hydrogen production efficiency and underlying mechanism of the aluminum-water reaction, an experimental study was conducted to address the unclear reaction mechanism under multiphysics coupling conditions. A high-temperature and high-pressure sealed reactor was established, and scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were employed to systematically characterize the phase composition and microstructure of solid products. The rupture mechanism of the passivation layer on aluminum particles

收稿日期: 2022-01-25。

was investigated, and the effects of particle size, reaction temperature, medium density, and supercritical water environment on hydrogen production performance were clarified. The results show that the reaction products exhibit significant temperature and density dependence. In liquid water at 400 ~ 600 K, AlOOH is the dominant product, with minor amounts of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and unreacted aluminum observed only at 400 K. In contrast, the product is completely transformed into Al_2O_3 in supercritical water at 773 K. Hydrogen production efficiency is strongly affected by the synergistic effects of particle size and temperature, and the temperature required for complete reaction decreases from 600 K (154 μm) to 380 K (12 μm) as particle size decreases. At 600 K, the hydrogen production efficiencies of 52 μm and 154 μm aluminum powders in liquid water are 95.1% and 92.5%, respectively, which are significantly higher than those in vapor (78.9% and 49.2%). Heptane-coated aluminum particles exhibit negligible reactivity in subcritical water, while a high hydrogen production efficiency of 70.3% is achieved at 690 K in supercritical water. These results demonstrate the synergistic effects of particle size, temperature, and phase state on the aluminum-water reaction, providing experimental evidence for the optimization and mechanistic understanding of hydrogen production from aluminum-based materials under low-temperature conditions.

Keywords: aluminum-water reaction; hydrogen production efficiency; supercritical water; reaction mechanism

全球气候变化加剧, 可再生绿色能源解决方案需求迫切, 金属材料制氢因其零碳排放特性逐渐成为研究热点。其中, 铝因其储量丰富、能量密度高以及与水反应释氢能力突出, 被视为理想的制氢材料^[1]。铝水反应制氢过程清洁高效, 易于操作, 为能源转型与碳减排提供了新的技术路线。

在常温条件下, 由于铝颗粒表面普遍存在一层致密且稳定的 Al_2O_3 钝化膜, 该钝化层有效阻隔了金属铝与水分子的直接接触^[2], 导致铝水制氢反应速率缓慢, 难以满足实际应用需求。因此, 如何有效削弱或破坏该钝化层、提升铝颗粒的反应活性, 成为铝水制氢领域的核心科学问题之一。围绕这一目标, 现有研究主要集中于“破壳”机制与表面活

化策略, 可以分为以下三类: □ 铝基复合材料法。该方法通过引入其他活性组分或低熔点金属, 改变铝的表面结构与电化学行为, 从而提升其水解反应活性。Liu 等人^[3]研究了高活性铝基复合材料($\text{Al-LiBH}_4\text{-Bi}$)的产氢性能, 发现球磨后的 $\text{Al-5\%LiBH}_4\text{-3\% Bi}$ 复合材料产氢量达 1 480 mL/g, 最大产氢率为 975 mL/(g·min)。在铝中添加镓、锂等金属, 可取代铝表面钝化层, 共生为微原电池结构, 增强反应活性。Zhang 等人^[4]基于密度泛函理论研究了铝-镓(Al-Ga)合金水解行为, 表明 Ga 的引入显著提升了铝表面活性, 最佳镓铝原子数比为 3.5:1。Wang 等人^[5]发现铝-镓-铟(Al-Ga-In)合金在 50°C 下氢气转化效率达 97.3%, 产氢速率约为 0.014 23

L/min。然而,该类方法通常需要引入额外金属组分或复杂制备工艺,在提升反应活性的同时不可避免地牺牲了体系的能量密度,并显著提高了材料制备成本。□ 化学溶液催化法。该方法通过在特定化学环境中引入催化剂或碱性介质,加速铝钝化层的溶解,从而促进铝水反应的持续进行。Chen 等人^[6]研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 催化铝水反应,在 $\text{pH} = 11.6$ 、质量比 $\text{Al}:\text{催化剂}:\text{H}_2\text{O} = 1:3:10$ 的条件下,反应可在 160 s 内完成。Ambaryan 等人^[7]提出在 $\leq 0.1 \text{ mol/L}$ KOH 溶液中通过高强搅拌(400 rpm)实现粗铝氧化,在 90°C 、溶液/铝质量比为 4 的条件下,5 h 转化率达 75.4%。值得注意的是,比表面积 $22 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的铝片与 $5.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的颗粒转化率相当,表明该方法对铝形态不敏感。此类方法通常依赖化学溶液环境,运行成本较高,且易引发设备腐蚀及潜在的环境污染问题,制约了其长期和大规模应用。□ 纳米尺度活化法。该策略通过减小铝颗粒尺寸、显著增大比表面积,从而提高铝与水之间的接触效率。Yavor 等人^[8]对比发现,纳米铝粉(120 nm)在 70°C 时产氢速率符合 Arrhenius 关系,在 50°C 即可达 98% 产氢率,而微米铝粉(6 ~ $13.8 \mu\text{m}$)需 200°C 时才可达到相近效率。该方法的局限性是纳米铝粉制备成本高、储存稳定性差、工程化潜力低。

上述方法虽能提升铝颗粒活性,但其局限性也较为突出。Vlaskin 等人^[9]研究了微米铝粉(4.1 ~ $77.5 \mu\text{m}$)在高温

沸水($230 \sim 370^\circ\text{C}$)中的氧化动力学行为。发现粒径越小、温度越高,反应速率越快。4.1 μm 铝粉在 296°C 下可完全氧化,反应时间从 237°C 的 870 s 缩短至 359°C 的 33 s。Trowell 等人^{[11][12]}探究了铝粉在亚/超临界水(475 ~ 650 K)中的产氢行为,发现超临界条件下($> 647 \text{ K}, > 22.1 \text{ MPa}$),所有样品均能达到理论产氢率。此外,作者还发现,高密度水(450 g/L)作为氧化剂时效率远高于低密度水(50 g/L)环境。可见,该方法无需预处理或添加化学试剂,仅通过高温高压环境即可提升制氢效率。意味着,超临界水氧化铝制氢有望成为高效绿色低碳制氢的重要技术途径。

为进一步验证上述规律,本文建立了高温高压反应釜实验平台,针对 12 μm 、52 μm 、154 μm 铝颗粒,在 300 ~ 700 K 温度范围内,系统研究液态水、水蒸气、超临界水相态下的制氢效率,并考察正庚烷包覆铝颗粒在 600 ~ 750 K 下的反应特性,系统研究制氢效率的尺度效应以及温度、密度依赖特性,构建了铝水制氢效率计算方法。

1 实验系统和方法

1.1 实验平台

本文搭建了高温高压石英管反应釜平台,可实现铝水精准装载、快速密封、气/固产物收集与定量分析。实验装置如图 1 所示,主要包括四部分:铝水装样平台、石英管高温密封平台、加热平台以及反应产物检测平台。参考欧

国标等人实验方法^[10], 选择长度 200 mm 的石英管, 一端开口一端封闭。低压石英管(外径 8 mm、内径 4 mm、壁厚 2 mm)适用于 300 ~ 600 K 亚临界实验; 高压石英管(外径 9 mm、内径 4 mm、壁厚 2.5 mm)适用于 600 K 以上跨、超临界实验。每次实验称取 5 mg 铝粉置于石英管底部, 用微型进样针注入定量(过量)蒸馏水。石英管开口端经氢氧焰熔封, 将热电偶触点固定于管底侧壁, 放入加热炉升温至目标温度并开

始计时。管内压力由蒸馏水量控制, 液态水工况水量为 380 μl , 气液相界面上方为该温度下的饱和蒸汽压; 气态水工况水量为 60 μl , 600 K 压力为 5.71 MPa; 超临界水工况水量为 290 μl , 700 K 压力为 23.91 MPa。反应 1 h 后取出石英管, 自然冷却至室温。气相产物分析前, 用氩气吹扫取样管以排出空气, 破碎石英管后抽取待测气体, 并注入气相色谱检测。固相产物经烘干后进行 SEM 与 XRD 分析。

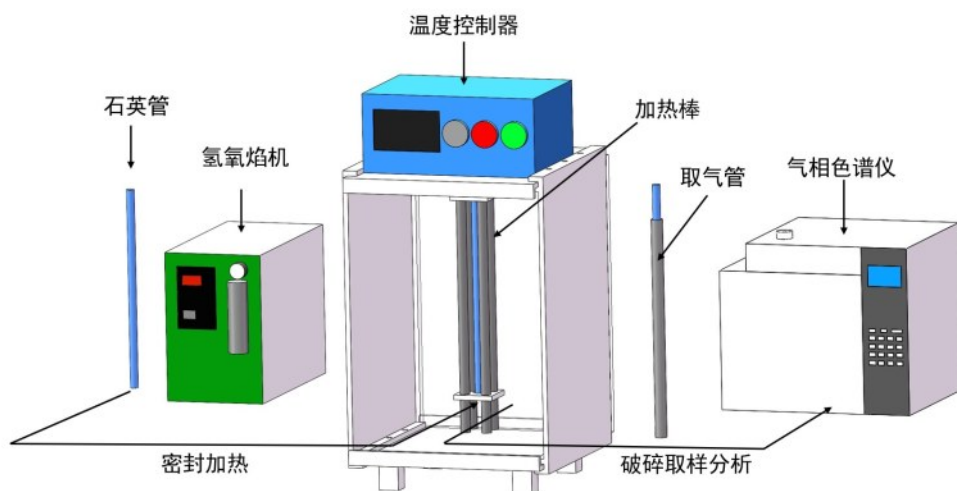
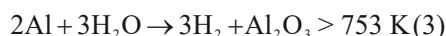
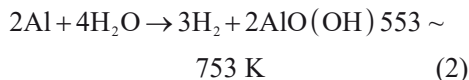
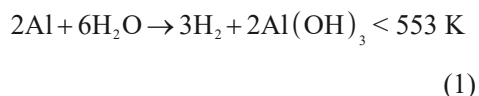


图1 高温高压石英管反应釜实验平台示意图

Fig. 1 Schematic diagram of high-temperature and high-pressure sealed reactor experimental platform

1.2 制氢效率计算方法

铝水反应路径受温度影响较大, 主要遵循以下三种路径:



可以看出, 尽管含铝产物不同, 但气相产物均为氢气 (H_2), 且铝和氢气的化学计量比恒为 2:3。因此, 本文以

H_2 实际气相产量与理论产量比值定义制氢效率 η , 公式如下,

$$\eta = \frac{V_{H_2, \text{actual}}}{V_{H_2, \text{theoretical}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, 理论产氢量 $V_{H_2, \text{theoretical}}$ 由化学反应式计算得到 (1 g 铝完全反应生成 1 361 mL H_2 , STP), 实际产氢量 $V_{H_2, \text{actual}}$ 由气相色谱仪测定。

1.3 实验方案

本研究工况范围为 300 ~ 700 K, 其中 647 K 以下为亚临界液态水, 647 K 以上为超临界水。选用 D50 = 12 μm 、52 μm 、154 μm 三种不同粒径的纯铝粉与 50 μm 正庚烷包覆铝粉, 研究液态水、水蒸气以及超临界水三种相态下铝水制氢效率。铝颗粒粒径分布如图 2 所示, 具体实验工况见表 1。

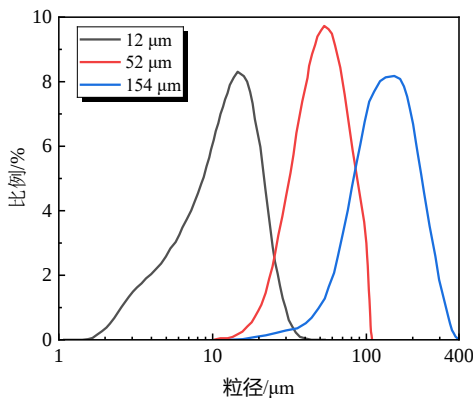


图 2 铝颗粒粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of aluminum powder

表 1 铝水反应实验工况

Table 1 Experimental conditions of aluminum-water reaction

铝粉	反应温度/K	相态
12 μm Al	300 ~ 700	液态/超临界态
52 μm Al	300 ~ 700	液态/气态/超临界态
154 μm Al	300 ~ 700	液态/气态/超临界态
50 μm Al@ <i>n</i> -heptane	300 ~ 760	液态/超临界态

2 结果与讨论

2.1 固相产物分析

SEM 观察结果 (图 3) 显示, 400 ~ 773 K 下, 12 μm 铝颗粒与水或水蒸气反应 1 h 后, 表面形貌随温度变化明显, 说明温度对铝颗粒结构演变有显著影响。400 K 液态水中, 铝颗粒表面仅出现少量微裂纹, 形态相对完整。温度升至 550 K 和 600 K, 铝颗粒在液态水中出现明显破裂和团聚现象, 表面形成规则块状结晶体, 形貌清晰完整。600 K 水蒸气环境下, 晶体尺寸减小, 结晶度降低。773 K 超临界水中, 铝颗粒表面呈现两种典型形貌: 形貌 1 为片层状结晶 (图 3(e)), 有良好的定向生长特性; 形貌 2 为结晶度较低的不规则结构 (图 3(f)), 反映了超临界条件下反应的复杂性。

XRD 分析进一步确定了产物的物相组成及其质量相对含量 (图 4, 表 2)。400 K 液态水中, 产物以 $AlOOH$ 为主, 含少量 $Al(OH)_3$ 与未反应铝。

550 K 和 600 K 液态水中, 产物几乎全部转化为 AlOOH 。600 K 水蒸气中, AlOOH 仍为主相, 但存在明显未反应铝, 说明水蒸气环境铝反应活性相对较低。773 K 超临界水中, 产物完全转化

为 Al_2O_3 。该物相演变规律与前文所述三种反应路径理论预测基本一致, 证实了温度与介质相态对铝水反应机制和产物特性的关键调控作用。

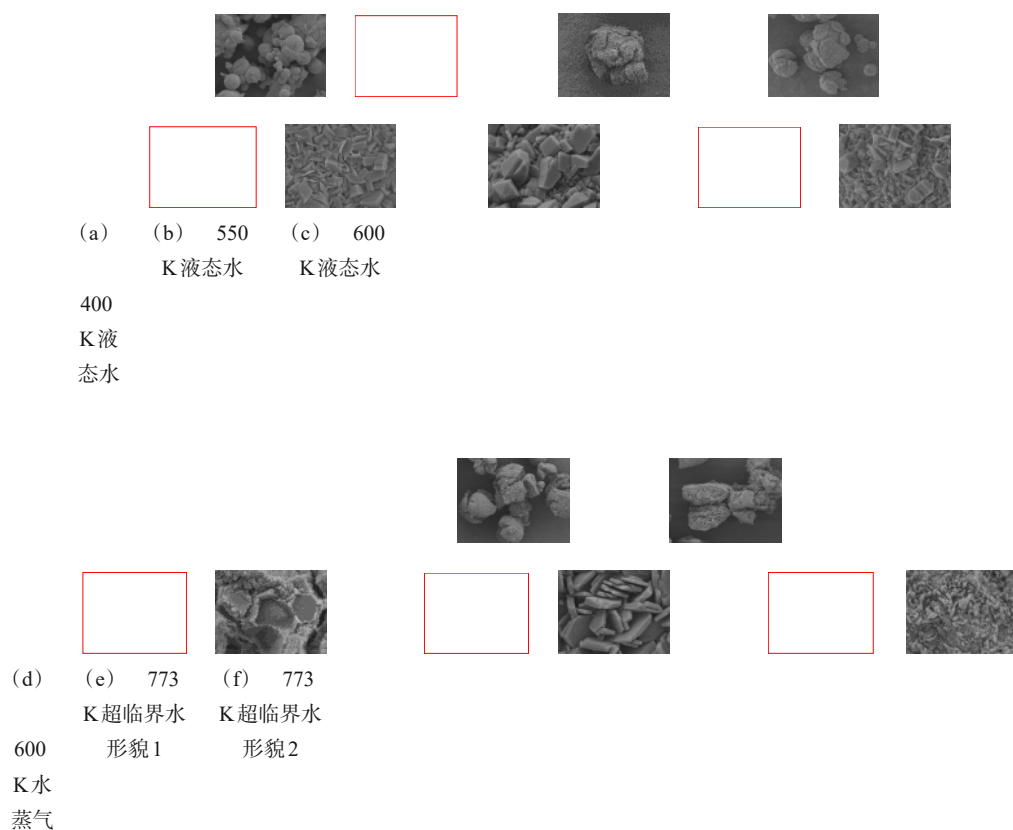


图3 12 μm 铝颗粒在 400 ~ 773 K 下固相产物的微观形貌

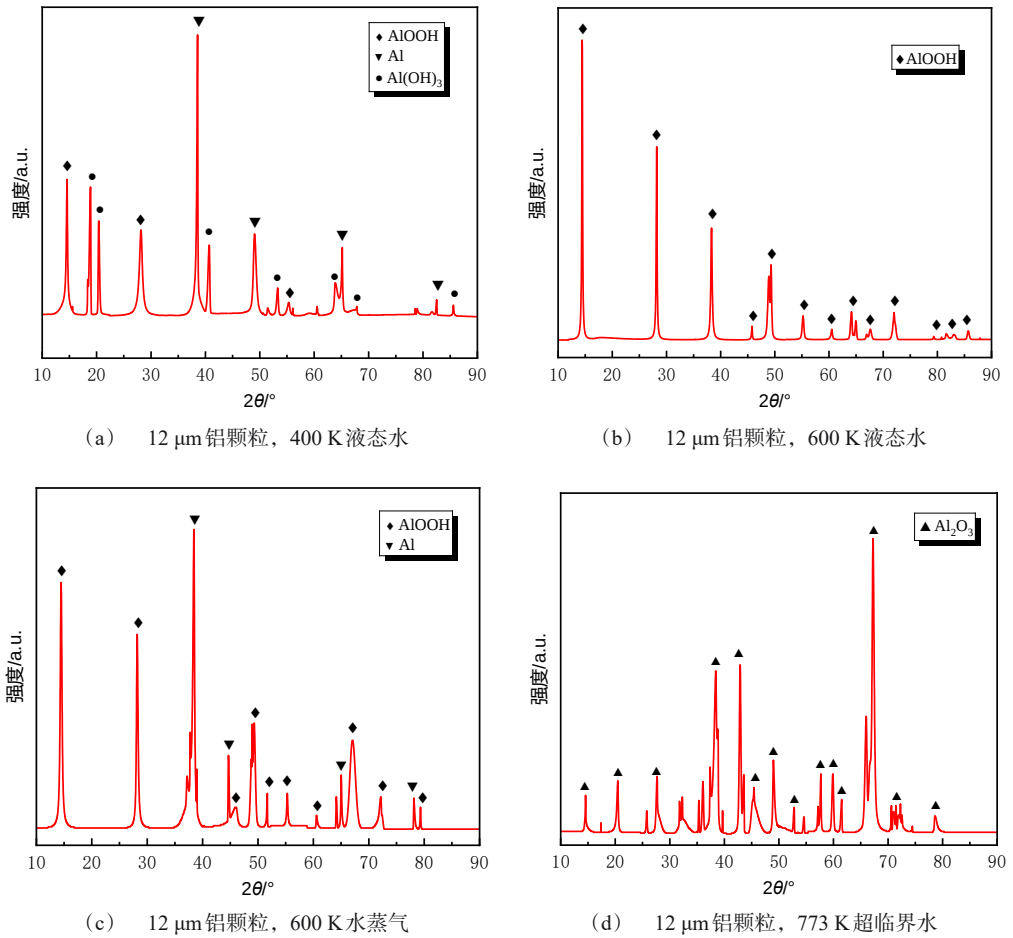
Fig. 3 Microstructure of solid products from 12 μm Al powder reacted at 400 ~ 773 K.

2.2 铝颗粒表面破壳机制

SEM 图像显示铝颗粒与水反应后均出现不同程度的团聚与破裂。本文引入收缩核模型^[13]解释该现象, 将铝水反应分为三个阶段(图 5):

(1) 诱导阶段(图 5(a)): 铝颗粒表面无定形 Al_2O_3 钝化层与水发生反应, 逐渐转化为定形结晶 AlOOH :

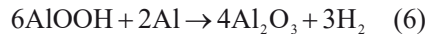


图4 12 μm 铝颗粒在 400 ~ 773 K 下固相产物的 XRD 图谱Fig. 4 XRD patterns of solid products from 12 μm Al powder reacted at 400 ~ 773 K

随着反应的进行, AlOOH 晶体沿铝颗粒径向向内生长。多颗粒间 AlOOH 晶体融合导致图 3 中的宏观团聚。此阶段基本无氢气产生, 反应缓慢, 受扩散控制, 该缓慢的固-液界面反应有利于 AlOOH 结晶充分生长, 最终形成完整块状晶体, 该行为与 SEM 图像中观察到的形貌特征吻合。

(2) 氢气气泡生长阶段(图 5(b)): 氢

氧根离子(OH)穿透 Al_2O_3 钝化层孔隙与内部单质铝发生反应:



生成的氢气在 Al/ Al_2O_3 复合界面处聚集成泡并增长。随着氢气气泡体积增大, 其内部压力逐渐升高, 最终达到临界压力。图 5(c)给出了单个氢气气泡受力分析,

其中 a 、 b 分别为氢气气泡的半轴

长度, h 为气泡外部氧化壳层厚度。气泡受外界环境压力 $F_{\text{atm}}(P_{\text{atm}})$ 、壳层应力 $F_i(P_i)$ 、及内部氢气压力 $F_{\text{H}_2}(P_{\text{H}_2})$ 等多力学因素共同作用。因此, 气泡受力平衡为:

表2 12 μm 铝颗粒固相产物的物相组成质量百分比

Table 2 Phase composition (Mass percentage) of solid products from 12 μm Al powder

温度(K)/相态	Al	Al(OH) ₃	AlOOH	Al ₂ O ₃
	物相占比(%)			
400/液态水	3	9.5	87.5	0
550/液态水	0	0	100	0
600/液态水	0	0	100	0
600/水蒸气	2.8	0	97.2	0
773/超临界水	0	0	0	100

$$2\pi a h \sigma_h \cos \beta + \pi a^2 P_{\text{atm}} = \pi a^2 P_{\text{H}_2} \quad (7)$$

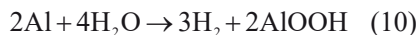
β 为壳层应力与外界环境压力的夹角。壳层应力表示为:

$$\sigma_h = \frac{a(P_{\text{H}_2} - P_{\text{atm}})}{2h \cos \beta} \quad (8)$$

随着氢气的产生, 壳层应力 σ_h 逐渐增大, 当 σ_h 大于壳层可承受的临界应力 σ_c 时, 钝化层壳体发生破裂。此时, 氢气气泡临界压力 $P_{\text{H}_2}^c$ 为:

$$P_{\text{H}_2}^c = P_{\text{atm}} + \frac{2h\sigma_c \cos \beta}{a} \quad (9)$$

(3) 快速产氢阶段(图 5(d)): 壳体破裂后, 水与内部单质铝直接接触, 随即发生剧烈放热反应并释放氢气:



Al-H₂O 接触界面处快速生成固相

反应产物 AlOOH, 逐步沉积并覆盖在未反应的单质铝表面, 最终形成新保护壳层。体系重复循环第(2)、(3)阶段, 直至铝单质完全反应殆尽。新生 AlOOH 壳层结构疏松、局部缺陷密集、机械强度低^[14], 导致该壳层可承受的应力极限相对较低, 缺陷位置更易成为破裂应力集中点。相比第(2)阶段, 新生壳层破裂所需时间显著缩短, 破裂频率提高, 释氢速率加快。

2.3 制氢效率的尺度效应

不同粒径铝颗粒产氢曲线如图 6 所示, 其中蓝色线为 Trowell 等人^[11]报道的实验结果(粒径分别为 12 μm 、55 μm 、120 μm), 黑色线为本研究测得的结果(粒径分别为 12 μm 、52 μm 、154 μm)。开始产氢与完全反应所需的温度随粒径增大而升高。具体为, 12 μm 铝颗粒在温度超过 300 K 时开始产氢, 380 K 达最大效率; 52 μm 铝颗粒相应为 >420 K 与 500 K; 154 μm 铝颗粒则为 >500 K 与 600 K。由于制氢效率的温度依赖受铝粉生产工艺、生产标准、品质以及实验设备构型、实验方法等多方面因素影响, 导致相同颗粒尺寸样品在细观结构上仍存在活性差异, 该现象在文献中普遍存在^{[8][11][15]}。不同粒径铝颗粒的氧化层厚度均为纳米级^[16], 差异主要源于第(2)、(3)阶段。较小粒径的铝颗粒壳层延展性低, 可容纳氢气气泡体积小, 壳层破裂临界压力低, 气泡生长与破壳所需时间短, 相同温度下产氢所需

时间短^[17]。此外,小粒径铝粉比表面积大,增强了水/铝间的界面传质,使反应更易启动。

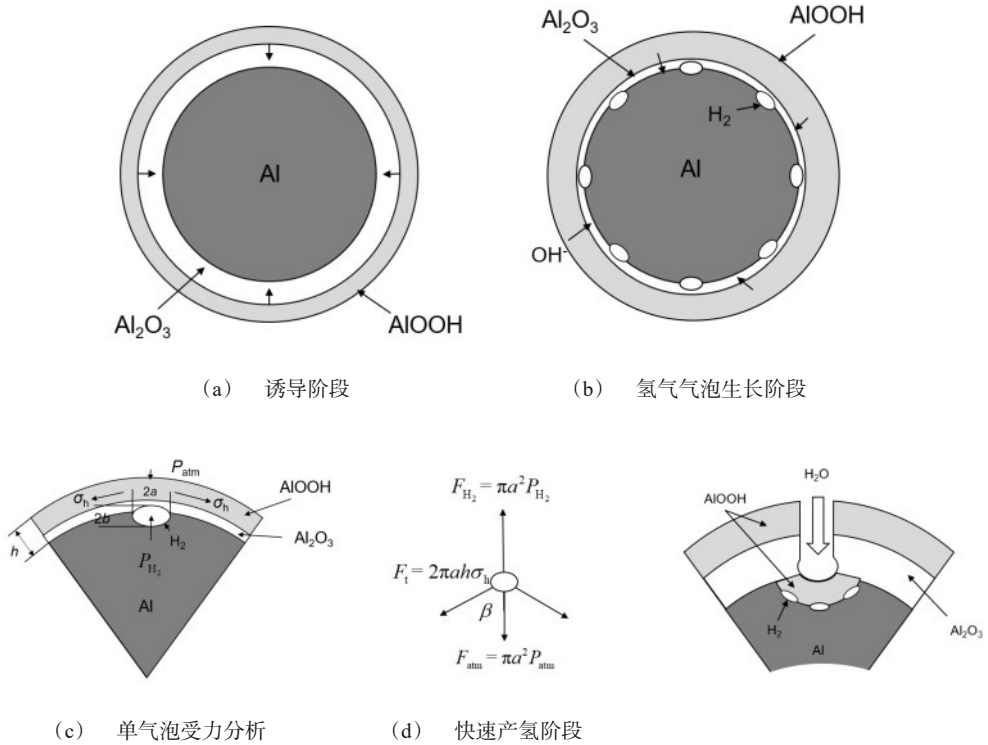


图5 铝水反应的三阶段破壳机制示意图

Fig. 5 Schematic diagram of three-stage shell-breaking mechanism in aluminum-water reaction

2.4 制氢效率的温度依赖

制氢效率随温度的变化如图7所示。三种粒径铝颗粒的制氢效率均随温度升高先增后降。12 μm 铝颗粒制氢效率在 300 ~ 380 K 区间上升, 380 ~ 550 K 区间稳定, >550 K 下降; 52 μm 铝颗粒在 400 K 以下为 0, 400 ~ 500 K 区间上升, >600 K 下降; 154 μm 铝颗粒在 500 K 以下为 0, 500 ~ 610 K 区间上升,

>610 K 下降。可见, 制氢效率并非随温度升高稳定上升, 而是在特定温区快速上升并稳定。该现象主要由于铝水反应三阶段速率均与温度正相关: 相同反应时间内, 温度越低, 不产氢的诱导期越长; 温度升高会使诱导期缩短, 从而在固定反应时间内实现产氢^[18]。在 573 K 以下, 水中 H^+ 与 OH^- 浓度随温度升高而增加^[19], 其中 OH^- 可迁移穿透钝化层

微孔与内层活性铝反应^[20],同时 H^+ 参与反应生成氢气^[21],故未达超临界态即可实现完全反应。

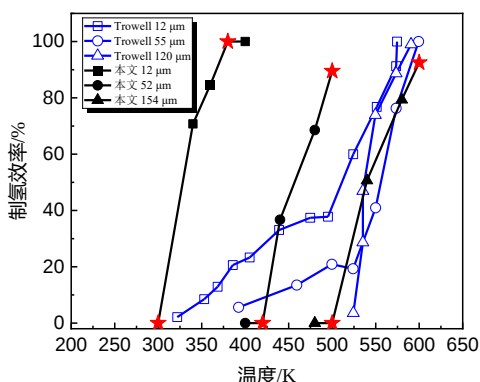


图6 不同粒径铝颗粒制氢效率

Fig. 6 Hydrogen production efficiency of aluminum powder with different particle sizes

2.5 制氢效率的密度依赖性

实验发现,铝水制氢效率在跨临界点后略有下降,该现象可能与水的物性变化有关。在本实验中,600 K亚临界液态水密度约为 655.1 kg/m^3 ,而700 K时超临界水密度仅约 115.4 kg/m^3 。超临界水温度高、分子动能大,但较低密度和较低离子浓度限制了反应过程中的传质效率。相比之下,亚临界液态水密度大、OH浓度较高,更易通过钝化层微孔与铝反应,进而提升制氢效率。为验证此推测,在600 K恒定温度条件下,对比了 $52 \mu\text{m}$ 和 $154 \mu\text{m}$ 铝颗粒在液态水(高密度)和水蒸气(低密度)中的制氢效率(图8)。两者在蒸气相中的制氢效率均低于液相: $52 \mu\text{m}$ 铝颗

粒制氢效率分别为78.9%(蒸气)和95.1%(液相); $154 \mu\text{m}$ 铝颗粒为49.2%(蒸气)和92.5%(液相),与Trowell等人^[12]的研究结果一致。大粒径铝颗粒对水密度变化更敏感:水环境从高密度液态转变为低密度蒸气态时, $154 \mu\text{m}$ 铝粉制氢效率下降43.3%,而 $52 \mu\text{m}$ 铝粉下降17.1%,表明液相密度对促进大粒径铝颗粒传质起关键作用。

2.6 包覆层对制氢效率的影响

正庚烷包覆铝颗粒的制氢效率如图9所示。在临界温度($<647 \text{ K}$)下,包覆铝颗粒几乎不反应,无氢气产生;进入超临界态后,反应活性显著提升,660 K下制氢效率为50.9%,690 K下达到峰值70.3%,随后呈负温度依赖。正庚烷包覆层在低温下形成疏水屏障,隔绝水与铝接触,抑制表面氧化膜的形成与反应的发生。在超临界条件下,水的氢键网络被破坏^[22],介电常数降低^[23],接近非极性溶剂,能够溶解非极性有机物如烷烃和芳香烃^[24],使得正庚烷包覆层迅速溶解。OH在超临界水中扩散能力增强,一旦包覆层溶解,铝水反应迅速进行。690 K以上制氢效率下降归结于水量减少导致超临界水密度降低。上述结果充分体现了超临界水在促进化学反应中的独特优势,其强氧化能力可作为金属基水反应制氢高效能源转化的重要介质。

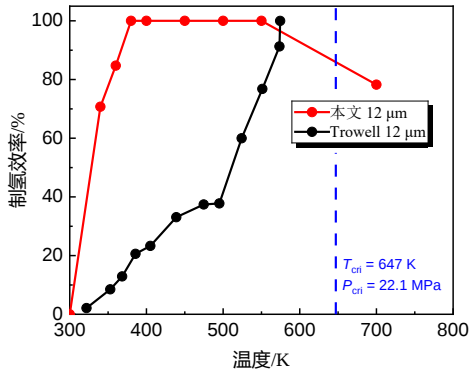
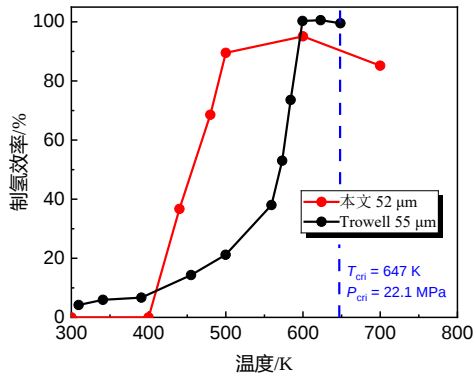
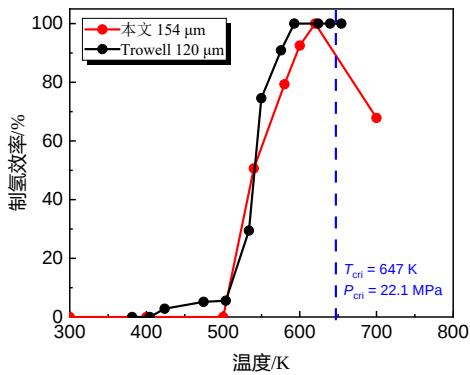
(a) 12 μm 铝粉(b) 52 μm 铝粉(c) 154 μm 铝粉

图7 不同温度下铝水制氢效率
Fig. 7 Hydrogen production efficiency of aluminum-water reaction at different temperatures

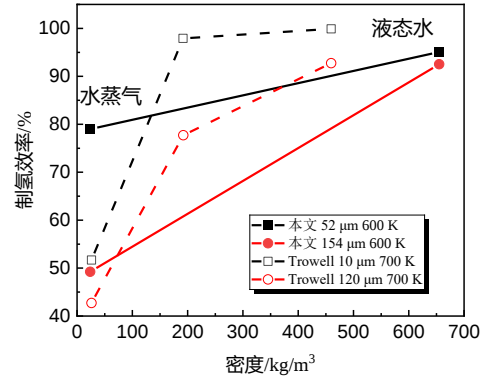


图8 不同水密度下铝水制氢效率

Fig. 8 Hydrogen production efficiency of aluminum-water reaction at different water densities

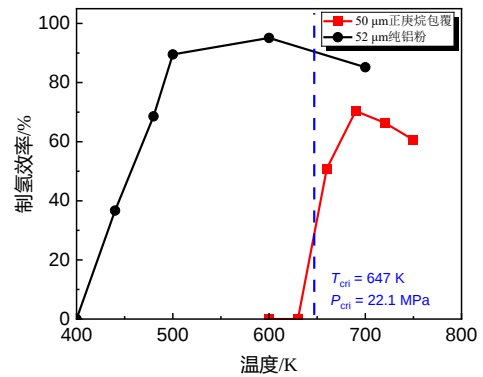


图9 包覆层对铝水制氢效率的影响

Fig. 9 Effect of coating layer on hydrogen production efficiency of aluminum-water reaction

3 结论

本文通过高温高压反应釜实验,结合产物表征与理论分析,系统揭示了铝水反应机制及制氢效率关键影响因素。主要结论如下:

(1) 固相产物的组成与微观形貌受温度与相态共同控制。400 K 液态水中

产物主要以 AlOOH 为主, 含少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与未反应铝; $550 \sim 600 \text{ K}$ 液态水中完全转化为 AlOOH , 表面为规则块状结晶; 水蒸气中结晶度下降, 反应活性降低; 773 K 超临界水中产物转变为 Al_2O_3 , 呈片层状与非晶态共存形貌。

(2) 铝水反应遵循三阶段破壳机制。诱导阶段, Al_2O_3 钝化层转化为 AlOOH , 反应缓慢, 无氢气产生; 氢气气泡生长阶段, OH 穿透钝化层与铝反应产生氢气, 气泡增长使壳层应力达到临界值破裂; 快速产氢阶段, 铝水直接接触发生剧烈反应, 新生疏松 AlOOH 壳层强度低、缺陷多, 破裂频率高, 释氢速率快。

(3) 制氢效率存在显著的尺度、温度、密度依赖。粒径减小显著降低完全反应所需温度, 小粒径铝颗粒因壳层更易破裂、比表面积大而更易活化产氢; 制氢效率在亚临界区随温度升高而增加, 临界点附近达峰值, 超临界区因密度骤降, 效率略有回落, 形成温度-相态协同作用; 液相水更利于 Al_2O_3 壳层破裂, 相同温度下蒸气相中制氢效率较低, 大粒径铝颗粒对反应介质密度变化更敏感。

(4) 超临界水对包覆层有较强解构效应。正庚烷包覆铝粉在亚临界水中反应受抑制, 而在超临界水中因包覆层被溶解, 制氢效率显著提升。

本研究证实了超临界水环境可有效克服氧化铝壳层对铝水反应释氢的阻碍, 为低温高效铝基金属水反应制氢技

术突破提供实验和理论依据。

参考文献

- [1] BERGTHORSON J M. Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 169-196.
- [2] SACELEANU F, VUONG T V, MASTER E R., et al. Tunable kinetics of nanoaluminum and microaluminum powders reacting with water to produce hydrogen[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43: 7384 - 7396.
- [3] 刘昊, 孙立贤, 徐芬, 等. 高活性 $\text{Al-LiBH}_4\text{-Bi}$ 铝基复合制氢材料[J]. *电源技术*, 2015, 39(11): 2409 - 2411, 2432.
LIU Hao, SUN Lixian, XU Fen, et al. High active $\text{Al-LiBH}_4\text{-Bi}$ composite for hydrogen generation[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(11): 2409 - 2411, 2432.
- [4] ZHANG Xiaoliang, FANG Jiawei, FENG Yao, et al. The mechanism of water decomposition on surface of aluminum and gallium alloy during the hydrogen production process: a DFT study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 66: 354 - 361.
- [5] WANG Hongchao, MA Huanhuan, JIN Zhijiang, et al. Sn-free Al-based on-demand hydrogen production materials for easy recycling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 49: 1332 - 1343.
- [6] CHEN Yiting, HUANG Liangying, WANG Hongwen. Optimization of aluminum hydroxide catalyst for efficient hydrogen generation from aluminum-water reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 91: 303 - 309.

- [7] AMBARYAN G N, VLASKIN M S, DUDOLADOV A O, et al. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 17216 - 17224.
- [8] YAVOR Y, GOROSHIN S, BERGTHORSON J M, et al. Enhanced hydrogen generation from aluminum - water reactions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38: 14992 - 15002.
- [9] VLASKIN M S, SHKOLNIKOV E I, BERSH A V. Oxidation kinetics of micron-sized aluminum powder in high-temperature boiling water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 6484 - 6495.
- [10] 欧国标,任一飞,金辉,等. 典型煤种超临界水气动力学模型[J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(8): 2009-2018.
- [11] TROWELL K A, GOROSHIN S, FROST D L, et al. The use of supercritical water for the catalyst-free oxidation of coarse aluminum for hydrogen production[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4: 5628 - 5635.
- [12] TROWELL K A, GOROSHIN S, FROST D L, et al. Hydrogen production rates of aluminum reacting with varying densities of supercritical water[J]. *RSC Advances*, 2022, 12: 12335 - 12343.
- [13] DENG Zhenyan, FERREIRA J, TANAKA Y, et al. Physicochemical mechanism for the continuous reaction of g-Al₂O₃ modified Al powder with water[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (5): 1521 - 1526.
- [14] DENG Zhenyan, LIU Yufu, TANAKA Y, et al. Modification of Al Particle Surfaces by g-Al₂O₃ and Its Effect on the Corrosion Behavior of Al[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(4): 977 - 979.
- [15] GAO Xingyue, WANG Changan, HOU Yujie, et al. Experimental study on characteristics and mechanism of hydrogen production from aluminium - water reaction for carbon-free power generation[J]. *Fuel*, 2025, 380
- [16] BUNKER B C, NELSON G C, ZAVADIL K, et al. Hydration of Passive Oxide Films on Aluminum[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(18): 4705 - 4713.
- [17] MEZULIS A, RICHTER C, LESNICENOKS P, et al. Studies on Water - Aluminum Scrap Reaction Kinetics in Two Steps and the Efficiency of Green Hydrogen Production[J]. *Energies*, 2023, 16: 5554.
- [18] GAI Weizhuo, LIU Wenhui, DENG Zhenyan, et al. Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 13132 - 13140.
- [19] GALKIN A A, LUNIN V V. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2005, 74: 21 - 35.
- [20] VEDDER W, VERMILYEA D A. Aluminum + water reaction[J]. *Transactions of the Faraday society*, 1969, 65: 561 - 584.
- [21] BUNKER B C, NELSON G C, ZAVADIL K R, et al. Engelhardt and D. R. Baer, Hydration of Passive Oxide Films on Aluminum[J]. *The Journal of Physical Chemis-*

- try B, 2002, 106(18): 4705 - 4713.
- [22] MIZAN T I, SAVAGE P E, ZIFF R M. Temperature dependence of hydrogen bonding in supercritical water[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100 (1): 403 - 408.
- [23] 郑豪, 鱼涛, 屈撑囤, 等. 超临界水的基本特性及应用进展[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(2/3): 62 - 66.
- ZHENG Hao, YU Tao, QU Chengtun, et al. Basic Characteristics and Application Advances of Supercritical Water[J]. Technology and Development of Chemical Industry, 2020, 49(2/3): 62 - 66.
- [24] 续京. 超临界水与环境保护[J]. 化工装备技术, 2006, 27(4): 63 - 66.
- Xu, Jing. Supercritical Water and Environmental Protection [J]. Chemical Equipment Technology, 2006, 27(4): 63-66.