

文章编号: 1006-9941(2013)02-0262-06

铝粉与水反应的电化学研究

全大明, 蔡水洲, 谢长生, 曾大文, 夏先平

(纳米智能传感实验室, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

摘要: 为评价 Al-H₂O 反应中铝粉的燃烧效率, 从电化学角度对粒径为 50 nm, 2 μm, 13 μm 和 29 μm 的铝粉进行水反应研究。通过测定不同温度下铝水反应极化曲线, 初步建立起使用电化学参数(腐蚀电位, 腐蚀电流密度, 腐蚀电位温度系数)表征铝水反应的评价体系。拟合分析了实验数据, 探讨了粒径和温度对铝水反应的影响。用法拉第定律和吉布斯-亥姆霍兹方程对反应进行了电化学热力学研究。结果表明, 随着铝粉粒径的减小, 反应的腐蚀电位减小, 反应越容易进行。当粒径小于 2 μm 时, 粒径的减小对腐蚀电位的影响更加明显。25 °C 下 50 nm 的 Al 粉在铝水体系中燃烧效率即可达 90.6%, 远高于 2 μm Al 粉的 66.7%。

关键词: 材料科学; 铝水反应; 电化学热力学; 纳米铝; 微米铝**中图分类号:** TJ55; O657.1**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.022

1 引言

铝粉是一种能量密度高、理论比冲量大且经济耐用的金属粉末^[1]。从 20 世纪 40 年代起, 科学家就进行了铝水反应的相关研究^[2]。目前, 该反应已被应用于鱼雷超空泡、水下推进系统以及新能源的制备^[3-5]等。自 20 世纪 90 年代将纳米技术引入以来, 应用纳米铝粉进行铝水反应已经得到很多研究人员的重视。研究者从反应条件^[6-7]、反应中能量变化^[8]、动力学^[9]以及铝颗粒的性能^[10-12]等方面进行了研究。然而, 如何实现金属铝粉在水中的快速反应并提高反应释能, 从而达到快速燃烧和高效能量转化, 成为该技术广泛应用的关键。Grant A Risha 等^[13]设计了铝水雾化装置, 并在绝氧气氛中点燃, 通过测定火焰形貌和温度来表征铝粉的燃烧速率。也有研究人员使用反应釜^[14]或类似绝热反应装置^[15], 来研究影响铝粉能量释放率或燃烧速率的因素。然而, 这些研究均未能切实表征铝粉在水中的反应放热情况。在传统的探索微米热力学研究中, 主要面临以下问题: (1) 在传统量热器的装置中, 微纳米粉体材料不可避免地会吸附空

气中的水分和其他杂质, 导致量热误差。(2) 在热传导测定过程中, 对粉体的施压会破坏材料的组织结构, 进而破坏材料的密度、比热容等热力学参数。(3) 在绝热装置中, 不可能深入到反应内部本身去研究其反应放热。只能通过燃烧过程中火焰温度, 或是对周围气氛的影响来间接表征反应物之间的热力学变化。

由于传统研究方法存在以上不足, 所以反应中热力学函数的精确定量研究已成为亟待解决的一个课题, 需要一种新的研究方法对该反应进行分析。考虑到铝水反应作为一种氧化还原反应, 其反应进程中复杂的电子得失过程可以用电化学方法进行分析。同时在反应热力学研究方面, 电化学方法也可以精确定量研究铝水反应中的热力学函数。因此, 可以探讨使用电化学手段对铝水反应进行研究。

由于电化学反应研究的特殊限制以及实际应用, 本课题组主要研究了铝粉在 NaCl 溶液中的反应, 探讨了不同温度下不同粒径的铝粉在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为。从电化学动力学和热力学的角度, 分析了粒径对铝水反应的影响以及不同粒径铝粉在水反应中的能量释放情况, 对铝水反应性能进行了量化研究, 建立起使用电化学参数表征铝水反应的评价体系。

收稿日期: 2012-11-07; **修回日期:** 2012-12-19**基金项目:** 数字制造装备与技术国家重点实验室开放基金(DMETKF2012009); 航天科技创新基金(CACS200903)**作者简介:** 全大明(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事铝粉含能材料研究。e-mail: tong_daming@sina.com**通讯联系人:** 蔡水洲(1973-), 男, 副教授, 主要从事纳米材料制备与应用研究。e-mail: szcai@hust.edu.cn

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

铝粉: 四种粒径 50 nm, 2 μm, 13 μm 和 29 μm, 均由深圳尊业纳米技术有限公司生产。电化学工作站:

华中科技大学化学学院 CS300 系列电化学工作站。

2.2 实验过程

(1) 工作电极的制备

将导电玻璃切割为 2.5 cm × 2.5 cm 的小块, 将其置于酒精中浸泡 24 h, 用于除去导电玻璃表面的杂质。取出风干后, 用银浆料将铜导线粘在导电玻璃的导电面端, 并用环氧树脂将连接处密封。取一定量刚拆封的 4 种铝粉试样, 分别与石墨按质量比为 3: 1 混合, 并滴入几滴聚四氟乙烯乳液 (PTFE)。将粉末与乳液搅拌均匀, 使其成为具有一定粘度的浆料。然后将浆料涂覆在导电玻璃的导电面上, 并用一块干净的盖玻片盖上。将两片玻璃片用胶带固定, 如图 1 所示。将制备好的电极在室温下风干 10 h。由于 PTFE 可以在空气中凝固, 因此风干后浆料固化。

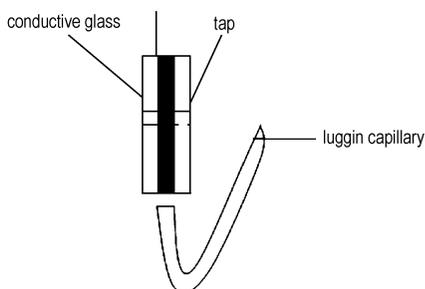


图 1 工作电极示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrode

(2) 在溶液中极化曲线的测定

试验中使用饱和甘汞电极 (SCE) 和铂电极分别作为参比电极和辅助电极。用该三电极体系在 100 cm³ 的四口烧瓶中进行电化学实验。在每次试验之前, 工作电极需在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h。参比电极用鲁金毛细管连接, 其尖端尽可能接近工作电极两玻璃之间的电极浆料层, 但不要接触。将各个电极接在电化学工作站的相应接口上, 并开始进行相应的极化曲线测试。

(3) $E_{\text{corr}}-T$ 曲线的测定

使用恒温加热装置控制反应温度, 将每组样品在 20, 22.5, 25, 27.5, 30 °C 条件下分别测极化曲线, 记录此时的腐蚀电位 E_{corr} 。

3 结果与讨论

3.1 铝粉在 NaCl 溶液中的极化曲线

将 50 nm 的 Al 粉在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中极化, 极化区间为 -1.9 ~ 0.4 V。极化结果如图 2 所

示。从图 2 中可以看出, 极化过程可以分为四个阶段。

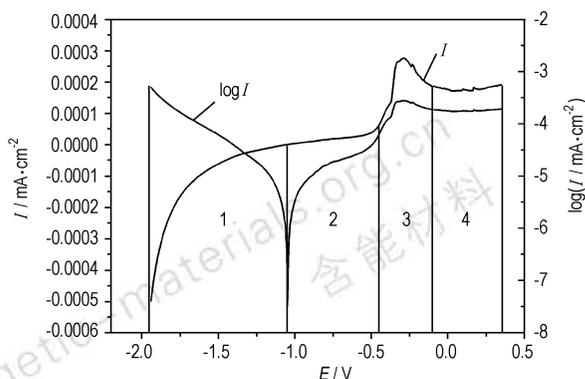


图 2 50 nm-Al 在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves for 50 nm-Al in 3.5% NaCl solution

(1) -1.9 ~ -1.04 V, 阴极化区。工作电极上发生氢离子的还原反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

(2) -1.04 ~ -0.45 V, 活化区。此时工作电极上发生 Al 的氧化, 而辅助电极上发生 H^+ 的还原。

为了进一步说明这一阶段的电化学过程, 我们将工作电极在 -1.04 V 和 -0.5 V 两个电势下恒电位腐蚀 3 h。并对反应产物进行 XRD 分析, 如图 3 所示。由图 3 可见在 -0.5 V 恒电位极化 3 h 后, 工作电极上的氧化产物 Al_2O_3 多于在 -1.04 V 恒电位极化。该结果表明, 铝粉在 -1.04 V 腐蚀电位附近极化时, 其电化学反应可以看做是极其缓慢, 对环境的影响几乎不变的缓慢进行的过程。因此, 在 -1.04 V 腐蚀电位附近的电化学反应可以近似看作平衡状态。

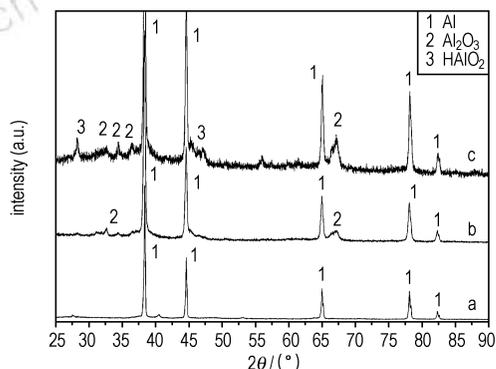


图 3 样品恒电位极化后 XRD 图

a—原料铝粉, b—1.04V 恒电位极化下产物, c—0.5V 恒电位极化下产物

Fig.3 X-ray diffraction patterns for the samples after constant potential polarization

a—raw material Al powder, b—constant potential polarized powder under -1.04V, c—constant potential polarized powder under -0.5 V

(3) $-0.45 \sim -0.15$ V, 阳极活化区以及钝化区。在这个阶段中, 电极反应相对剧烈。因此, 氧化层包覆在铝颗粒表面, 并阻止内部活性铝进行反应。在这个过程中, 极化电流突然增大, 然后减小。由于 Cl^- 的存在会促进氧化层的分解^[18], 氧化层可能会不断地形成、分解。在曲线上可能会表现出电流密度的波动性。

(4) 大于 -0.15 V, 过钝化区。铝颗粒表面覆盖了稳定的钝化层。此时, 工作电极上的反应为析氧反应: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ 。

3.2 Al-H₂O 反应的电化学动力学分析

图 4 为 25 °C 下, 不同粒径大小的铝粉在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。表 1 为极化曲线中的各个电化学参数值 (腐蚀电流密度 I_{corr} , 腐蚀电位 E_{corr} 和 Tafel 斜率 b_c , b_a)。

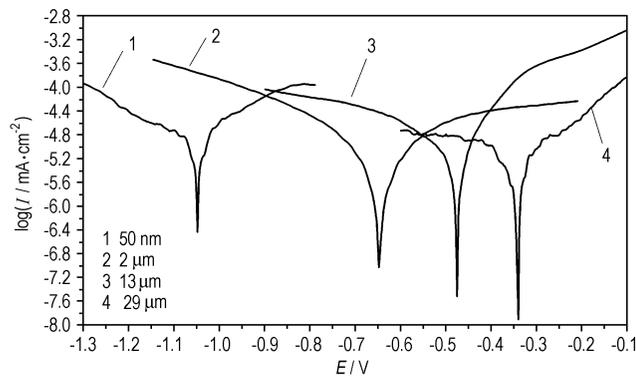


图 4 不同粒径铝粉在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves for Al powder with different particle size in 3.5% NaCl solution at 25 °C

表 1 4 种粒径铝粉在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线电化学参数

Table 1 The electrochemical parameters associated with polarization measurements for the four samples in 3.5% NaCl solution at 25 °C

particle size	E_{corr} (SCE) / V	b_a / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$-b_c$ / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	I_{corr} / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
50 nm	-1.04	575.69	448.79	129.4
2 μm	-0.65	570.71	444.76	89.5
13 μm	-0.47	529.29	445.55	42.8
29 μm	-0.34	543.34	482.25	20.7

Note: E_{corr} , b_a , $-b_c$, I_{corr} is corrosion potential, the slopes of the anodic, the slope of cathodic and corrosion current respectively.

由图 4 和表 2 可见, 随着粒径的减小, 腐蚀电流密度 I_{corr} 增大, 腐蚀电位 E_{corr} 呈负向增大趋势。此处的腐蚀电位 E_{corr} 为 Al-H₂O 反应达到稳定状态时所测得的

电位。电化学动力学表明, 离子电荷在 Al 颗粒与 H₂O (aq) 的两相交界面上进行转移, 伴随着电荷的转移, 同时在相界面上发生物质的变化。在 Al(s) / H₂O (aq) 界面上, 电荷转移速率和物质变化速率相等, 这一速率宏观上表现为化学反应速率, 并通过电流密度来表示: $I_{\text{corr}} = nFv$ 。由此可见, 腐蚀电流密度 I_{corr} 与反应速率呈正比。同时在 Al-H₂O 反应过程中, 由于 Al 颗粒表面附近的溶液电荷浓度较高, 电极反应受到液相传质、电荷转移等的阻力, 因此在不断反应的过程中会达到一个平衡状态, 即固相到液相的电荷迁移速率与电荷向本体溶液中扩散速率相等。外加电场可改变电荷向本体溶液的扩散速率, 即可通过外加电压表征反应的阻力。当外加电场阻碍电荷扩散, 且这一扩散速率与固相到液相的电荷迁移速率相抵时, 反应达到平衡状态。由此可见腐蚀电压 E_{corr} 是表征反应克服界面阻力难易程度的一个参数。当 E_{corr} 绝对值较大时, 反应能够克服的阻力值较大, 所对应的 Al-H₂O 在自由反应时会比较剧烈。因此, 图表中的数据表明, 铝粉粒径越小, Al-H₂O 反应速率越大, 反应越容易进行。通过上述分析, 可以建立起利用 I_{corr} 表征 Al-H₂O 反应的速率以及 E_{corr} 表征反应能够克服的外界阻力值大小, 即反应难易程度的评价体系。

Tafel 斜率 $-b_c$, b_a 反映出电流密度 I 随外加电场 E 变化的快慢程度。由表 1 可见, $-b_c$, b_a 值几乎与粒径大小无关。这个结果表明, 粒径的减小仅仅是由于接触面积的增大而使反应活性增加, 其反应机理并没有改变。将 25 °C 下腐蚀电位 E_{corr} 与粒径 D 进行拟合 ($E_{\text{corr}}-D$), 结果如图 5 所示。

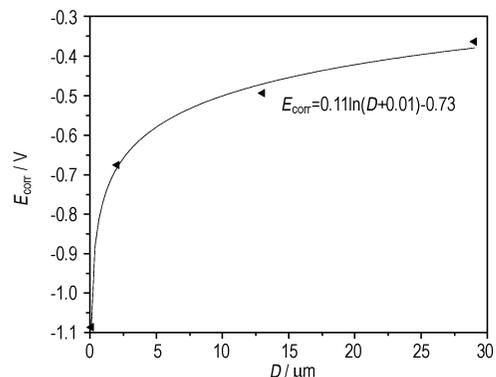


图 5 25 °C 下腐蚀电位 E_{corr} 随粒径变化的拟合曲线

Fig. 5 The fitted curve of E_{corr} with particle size at 25 °C

由图 5 可见, D 与 E_{corr} 成近似对数关系, 随着粒径的减小, 腐蚀电位随之减小。当粒径小于 2 μm 时, E_{corr}

与 D 的关系几乎呈斜率较大的直线,表明在此范围内减小颗粒的粒径对 E_{corr} 的影响更加明显。其原因主要是纳米级铝粉存在一定的纳米效应,在制备过程中对颗粒注入较高的能量。纳米铝具有较高的比表面积以及较大的表面缺陷能,是一种亚稳态金属粉末。在纳米尺度范围减小颗粒粒径,会使比表面积成倍增长,与水分子接触面积随之增大,因此对反应的影响较为明显。

3.3 温度对 Al-H₂O 反应的影响

腐蚀电位温度系数 $\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$ 是电化学热力学中一个重要的参数。在本研究中,由于腐蚀电位在温度过高或者过低时,反应机理可能发生变化,电位变化将会十分复杂,此处只在常温下(20 ~ 30 °C)进行研究。对不同粒径的铝粉,在 3.5% NaCl 溶液中分别测定温度为 20, 22.5, 25, 27.5 和 30 °C 下的腐蚀电位,结果如表 2 所示。可以看出,随着温度升高,腐蚀电位不断降低。分析其原因可能为升高温度不仅提高了反应活性,而且加速了 Al(s)/H₂O(aq) 界面附近电荷向本体溶液中的扩散速率,从而降低了反应阻力, E_{corr} 也不断负向增大。然而,从化学平衡原理来看,由于 Al 的氧化反应是放热反应,因此升高温度不利于氧化反应的正向进行。可见,温度对 Al-H₂O 反应的影响比较复杂。不同粒径铝粉,在不同温度范围内,温度对反应的影响有很大区别。这也是本实验采用小范围温度变化研究的原因之一。

表 2 不同粒径铝粉腐蚀电位 E_{corr} 随温度 T 的变化

Table 2 E_{corr} of aluminum powder with different particle size at different temperatures

T/K	E_{corr}/V			
	50 nm	2 μm	13 μm	29 μm
293.15	-1.0043	-0.6220	-0.4495	-0.3235
295.65	-1.0305	-0.6342	-0.4587	-0.3359
298.15	-1.0480	-0.6490	-0.472	-0.3430
300.65	-1.0621	-0.6620	-0.4845	-0.3527
303.15	-1.0863	-0.6750	-0.4928	-0.3620

为求得不同粒径腐蚀电位温度系数 $\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$, 对表 2 中的数据进行 $E_{\text{corr}}-T$ 拟合,不同粒径的铝粉腐蚀电位拟合方程分别为:

$$50 \text{ nm}: E_{\text{corr}} = 8.4571 \times 10^{-6} T^2 - 0.0583 T + 8.8033 \quad (1)$$

$$2 \text{ μm}: E_{\text{corr}} = 2.2857 \times 10^{-6} T^2 - 0.0067 T + 1.1504 \quad (2)$$

$$13 \text{ μm}: E_{\text{corr}} = 8.6857 \times 10^{-5} T^2 - 0.0563 T + 8.5796 \quad (3)$$

$$29 \text{ μm}: E_{\text{corr}} = 4.1143 \times 10^{-5} T^2 - 0.0283 T + 4.4321 \quad (4)$$

可以看出,在 20 ~ 30 °C 条件下腐蚀电位 E_{corr} 随温度 T 呈二次函数关系,不同粒径的 $E_{\text{corr}}-T$ 方程系数不同。由以上方程即可求得 $\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$, 即 E_{corr} 随温度的变化程度。25 °C 时,不同粒径 $\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$ 的结果列于表 3 中,可见随着粒径的减小 E_{corr} 对温度的敏感程度增大。分析其原因可能是小颗粒铝粉比表面积较大,与水接触较充分,因此对环境的敏感程度较高。综合上述分析,可以建立起利用腐蚀电位温度系数 $\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$ 表征铝水反应对温度敏感程度的评价体系。

3.4 反应电化学热力学分析

铝水反应放热量是决定铝粉作为水冲压燃料性能优劣的一个重要技术指标。科学家在研究活性金属粉末在 NaCl 溶液中水反应制氢的课题中发现,金属粉末在 NaCl 溶液中的主要反应依然是与水分子的反应,虽然氯离子对金属氧化物的水解有一定促进作用,但铝粉在 3.5% NaCl 水溶液中进行的主要反应如下^[16-18]: $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$, $\Delta H = -410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (298.15 K, 1 atm)。

由该反应式可知,1 mol Al 参与反应,对应电子转移数为 3 mol,即 $z=3$ 。根据法拉第定律和吉布斯-亥姆霍兹方程式可知,在电化学平衡态有如下方程:

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -zFE_{\text{corr}} \quad (5)$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p \quad (6)$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m \quad (7)$$

式中, $\Delta_r G_m$ 为反应的吉布斯自由能变化量,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; z 为单位摩尔电子转移数; F 为法拉第常数; T 为温度,单位为 K; $\Delta_r S_m$ 为反应熵变,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r H_m$ 为反应焓变,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由于处于腐蚀电位附近的工作电极处于平衡状态,则由以上方程可对 25 °C 条件下,反应中的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 以及 $\Delta_r H_m$ 进行求解。其结果列于表 3 中。燃烧效率 η 由方程(8)得出:

$$\eta = \frac{\Delta_r H_m}{\Delta H} \times 100\% \quad (8)$$

式中, ΔH 为理论的摩尔焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r H_m$ 为实际反应中的摩尔焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由表 3 可见,实际的铝粉的燃烧焓 $\Delta_r H_m$ 并不能

达到理论值($\Delta H = -410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 50 nm 的铝粉与水的反应有较高的燃烧效率, 可达到 90.6%, 而 29 μm 铝粉的燃烧率仅 54.9%。可以利用这一参数表征铝水反应放热情况, 即随着粒径的减小, 反应的放热量越大。这一结果可以较好地指导 Al-H₂O 反应的

实际应用。无论哪种颗粒大小的铝粉, 目前的技术都无法完全解决反应过程中致密氧化膜包覆而导致的燃烧不完全问题。然而, 在考虑到贮存过程中的氧化变质等因素, 纳米铝在水中的反应已接近完全, 这个结果反映出纳米铝在水冲压发动机应用中的巨大潜力。

表 3 25 °C 下电化学研究铝水反应的热力学参数

Table 3 The thermodynamic parameters obtained by electrochemical analysis for the reaction of Al-H₂O at 25 °C

particle size	$\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$	$\Delta_r G_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_r H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\eta / \%$
50nm	-0.00782	303.35	-2.26	-371.36	90.6
2 μm	-0.00535	187.86	-1.55	-273.68	66.7
13 μm	-0.00446	136.62	-1.29	-248.29	60.5
29 μm	-0.00376	99.28	-1.09	-225.11	54.9

4 结 论

从电化学角度对 Al-H₂O 反应进行研究, 用 Al-H₂O 反应腐蚀电位 E_{corr} 表征反应难易程度。分析了粒径和温度对 E_{corr} 的影响, 并得到了 $E_{\text{corr}}-D$ 及 $E_{\text{corr}}-T$ 关系式。结果表明当粒径小于 2 μm 时, 粒径的减小对反应的影响较为显著。对反应热力学的研究表明, 粒径为 50 nm 的铝粉燃烧率达到 90% 以上。具体结果如下:

(1) Al-H₂O 反应极化过程可分为四个阶段: 阴极化区、活化区、阳极活化区及钝化区、过钝化区。通过恒电位极化分析可得, 在腐蚀电位 -1.04 V 附近, 工作电极上的极化过程是极其缓慢的一个近似平衡态。

(2) 不同粒径铝粉在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线表明, 随着粒径的减小, 腐蚀电流密度 I_{corr} 增大, 腐蚀电压 E_{corr} 负向增大, Tafel 斜率 b_c , b_a 由于反应机理的不变而保持基本不变。建立了以 I_{corr} 和 E_{corr} 表征 Al-H₂O 反应速率以及反应难易程度的评价体系。由此可知, 随着粒径减小 Al-H₂O 反应越剧烈。特别当颗粒小于 2 μm 时, 粒径的减小对反应的影响较为显著。

(3) 在 20 ~ 30 °C 范围内, 随着温度的升高, E_{corr} 负向增大, 反应越剧烈。且由拟合结果知, 该温度范围内, E_{corr} 与温度 T 呈二次函数关系。并建立了腐蚀电位温度系数 $\left(\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial T}\right)_p$ 表征铝水反应对温度变化的敏感程度的评价体系。

(4) 铝水反应电化学热力学分析表明, 铝颗粒粒径越小, 反应放热越大。25 °C 下 50 nm 铝粉在铝水反应

中反应放热值达 -371.36 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对应的燃烧效率为 90.6%, 远大于 2 μm 铝粉的 66.7%。说明, 可用反应燃烧焓表征 Al 粉在 Al-H₂O 反应中能量释放, 并表明, 纳米铝在实际应用中具有更好的发展前景。

参考文献:

- [1] 周杰, 王树宗. 超空泡鱼雷推进系统相关问题设计初探[J]. 鱼雷技术, 2006, 14(5): 27-30.
ZHOU Jie, WANG Shu-zong. Discussion on design of supercavitating torpedo propulsion[J]. *Torpedo technology*, 2006, 14(5): 27-30.
- [2] 郑邯勇. 铝水推进系统的现状与发展前景[J]. 舰船科学技术, 2003, 25(5): 24-25.
ZHENG Han-yong. Development of the aluminum-water power system[J]. *Ship Science And Technology*, 2003, 25(5): 24-25.
- [3] Franzoni F, Milani M, Montorsi L, et al. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(4): 1548-1559.
- [4] Shafrovich E, Diakov V A. Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation [J]. *Combust Flame*, 2006, 144: 415-418.
- [5] Huang Y, Risha G A, Yang V, et al. Analysis of nano-Aluminum particle dust cloud combustion in different oxidizer environments [C] // 43th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, 2005.
- [6] Czech E, Troczynski T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(3): 1029-1037.
- [7] Mahmoodi K, Alinejad B. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(11): 5227-5232.
- [8] Barcia S Á, Flores J R. The interaction of Al atoms with water molecules: a theoretical study [J]. *J Chem Phys*, 2009, 131: 174307.
- [9] Miller T F, Herr J D. Green rocket propulsion by reaction of Al and Mg powders and water [C] // 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE

- Joint Propulsion Conference and Exhibit, Fort Lauderdale, Florida, 2004.
- [10] Armstrong R W, Baschung B, Booth D W, et al. Enhanced propellant combustion with nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(2): 253–255.
- [11] Luman J R, Wehrman B, Kuo K K, et al. Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients [J]. *P Combust Inst*, 2007, 31(2): 2089–2096.
- [12] Watanabe M. Chemical reactions in cracks of aluminum crystals: generation of hydrogen from water [J]. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71(9): 1251–1258.
- [13] Risha G A, Huang Y, Yetter R A, et al. Combustion of aluminum particles with steam and liquid Water [C] // 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, 2006.
- [14] 万俊, 蔡水洲, 刘源, 等. 推进剂用铝粉与水反应特性研究 [J]. 固体火箭技术, 2012, 25(2): 207–211.
- WAN Jun, CAI Shui-zhou, LIU Yuan, et al. Study on reaction characteristic of aluminum powder with water applied to propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 25(2): 207–211.
- [15] Trunov Mikhaylo A, Schoenitz M, Dreizin Edward, et al. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 36–43.
- [16] Black S A, Jenkins J F. Powdered metal source for production of heat and hydrogen gas: US 4017414 [P]. 1977.
- [17] Soler L, Candela A M, Macanas J, et al. Hydrogen generation by aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(20): 8511–8518.
- [18] Sayed S A, Hassan H H, Amin M A. Corrosion inhibition study of pure Al and some of its alloys in 1.0 M HCl solution by impedance technique [J]. *Corros Sci*, 2004, 46(1): 5–25.

Reaction of Al Powder and Water Via Electrochemistry Technology

TONG Da-ming, CAI Shui-zhou, XIE Chang-sheng, XIA Xian-ping, ZENG Da-wen

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Nanomaterials and Smart Sensors Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to evaluate the combustion efficiency of Al powder in Al-H₂O reaction, the reaction of Al powder with particle size of 50 nm, 2 μm, 13 μm and 29 μm and H₂O was studied from electrochemistry. An evaluated system to characterize the Al-H₂O reaction with parameters including corrosion potential, corrosion current density and corrosion potential temperature coefficient was initially established by polarization curves of Al-H₂O reaction at different temperatures. The experimental data were fitted and analyzed to discuss the behaviours of Al-H₂O reaction affected by particle size and temperature. The electrochemical thermodynamics of Al-H₂O reaction was studied by Faraday's law and Gibbs-Helmholtz equation. Results show that with the reduction of particle size of Al powder, the corrosion potential (E_{corr}) of Al-H₂O reaction decreases and the Al-H₂O reaction easily takes place. The decrease rate of E_{corr} is relatively significant when the particle size is less than 2 μm. The combustion efficiency of Al powder with 50 nm is 90.6% in Al-H₂O system, which is much higher than that of Al powder with 2 μm at 25 °C (66.7%).

Key words: material science; Al-H₂O reaction; electrochemical thermodynamics; nano-Al; micro-Al

CLC number: TJ55; O657.1

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.022