

# Temperatūros įtaka aliuminio ir vandens reakcijų kinetikai išgaunant vandenilį, skirtą mažos galios prietaisams

**Marius Urbonavičius,**

**Simona Tučkutė,**

**Šarūnas Varnagiris,**

**Martynas Lelis,**

**Darius Milčius**

*Lietuvos energetikos institutas,  
Vandenilio energetikos  
technologijų centras,  
Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas  
El. paštas Marius.Urbonavicius@lei.lt*

Vandenilio kuro elementai gali būti naudojami kaip švarūs energijos šaltiniai nešiojamuose elektroniniuose prietaisuose. Pagrindinės kliūtys tokioms sistemoms naudoti yra sudėtingos ir brangios vandenilio saugojimo bei transportavimo technologijos. Be to, būtinas saugumo užtikrinimas dėl didelio vandenilio dujų reaktyvumo. Siekiant įveikti šias technologines problemas, vandenilio gamyba pagal poreikį galėtų būti realizuojama panaudojant egzoterminę aliuminio reakciją su vandeniu. Nors ši reakcija yra termodinamiškai palanki, tačiau plonas ir tankus aliuminio oksido sluoksnis, susiformavęs po metalo paviršiaus sąlyčio su ore esančiu deguonimi, veikia kaip barjeras vandens molekulėms bei trukdo Al metalui reaguoti su vandeniu.

Šiame straipsnyje pateikiama žematemperatūros vandenilio plazmos panaudojimo analizė siekiant modifikuoti aliuminio miltelių paviršių, sukuriant mikrodefektus bei keičiant paviršiaus energiją, kad aliuminio paviršius iš hidrofobinio taptų hidrofiliškas ir vandens molekulėms būtų atverti keliai gryno metalo paviršiaus link. Tyrimas sutelktas į vandenilio ir elektros energijos generavimo eksperimentus po Al+vanduo reakcijų keičiant vandens temperatūrą. Nemodifikuoti ir plazmoje modifikuoti milteliai buvo charakterizuojami naudojant laboratorinę analitinę įrangą: skenuojantis elektroninis mikroskopas skirtas paviršiaus morfologiniams pakitimams nustatyti, energijos dispersijos spektroskopas – cheminių elementų sudėčiai analizuoti, rentgeno spindulių fotoelektroninis spektroskopas – paviršiaus elementinės sudėties pokyčiams įvertinti.

**Raktažodžiai:** aliuminio milteliai, plazma, vandenilio išsiskyrimas, kuro elementas, elektros energijos generavimas

## IVADAS

Pastaraisiais metais vandenilio kuro elementai yra laikomi kaip perspektyvios energijos tiekimo sistemos, kurios gali būti naudojamos tiek

stacionariuose, tiek nešiojamuose prietaisuose [1–5]. Kuro elementai gali prisidėti prie tvarių ateities energijos išteklių plėtros ir į aplinką išmetamo bendro CO<sub>2</sub> kiekio mažinimo. Nors vandenilis pasižymi didele energetine verte, o

šalutinis reakcijos su deguonimi produktas yra vanduo, praktinį pritaikymą riboja brangių ir sudėtingų vandenilio gavybos bei saugojimo technologijų poreikis [6–7]. Vandenilis gali būti gaunamas įvairiais būdais: biologinio proceso metu, fotoelektrochemiškai, anglies dujinimo metodu ar taikant vandens elektrolizę [8]. Dabar daugiausia vandenilio pagaminama naudojant angliavandenilių junginių riformingą, kurio metu į aplinką išsiskiria anglies dvideginis [9].

Siekiant išvengti masyvių vandenilio saugojimo ir transportavimo sistemų mobiliuose elektroniniuose įrenginiuose, vandenilio gamyba pagal poreikį galėtų būti užtikrinama metalų reakcijos su vandeniu metu [10]. Yra nemažai metalų (Mg, B, Al, Ti, Cr Mn, Fe, Zn, Sn, W), kurie reakcijos su vandeniu metu išskiria vandenilį [11]. Todėl mokslininkus domina medžiagų, gebančių išskirti vandenilį minėtu būdu, sintezė [10]. Dabar reakcijai su vandeniu daugiausia naudojami įvairūs metalų hidridai ( $MgH_2$ , LiH, NaH,  $LiBH_4$ ,  $NaBH_4$  ir t. t.), tačiau daugelis jų yra brangūs, kai kurie labai nestabilūs. Pavyzdžiui,  $NaBH_4$  kaina rinkoje siekia 55 JAV dolerius už kilogramą, o Al milteliai kainuoja beveik 40 kartų mažiau [12–13].

Perspektyvia laikoma *in situ* vandenilio gavyba, pritaikyta mažos galios nešiojamiems prietaisams, turintiems PEM kuro elementus. Naudojant šią technologiją vandenilis gali būti išskiriamas vykstant aliuminio reakcijai su vandeniu. Aliuminio milteliai, palyginti su kitų metalų milteliais, gali išskirti daugiausia vandenilio dujų, kai naudojama toks pats kiekis medžiagos [11]. Aliuminis yra nebrangus, lengvas, turintis didelį elektronų tankį ir vienas labiausiai paplitusių cheminių elementų Žemės plutoje (~8,1 %) [14]. Teoriškai 1 g aliuminio reakcijos su vandeniu metu gali išskirti 1 245 ml vandenilio dujų (gravimetrinis tankis – 3,7 %) [15].

Vandenilis išskiriamas vykstant šioms egzoterminėms Al oksidacijos reakcijoms:

- (1)  $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$ ;
- (2)  $2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlO(OH) + 3H_2$ ;
- (3)  $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$  [15].

Susidaro stabilūs kietos frakcijos reakcijos šalutiniai produktai ( $Al(OH)_3$ ,  $AlO(OH)$  ir  $Al_2O_3$ ) [16]. Aliuminio oksidas ir hidroksidas gali būti naudojami kaip efektyvūs absorbentai chromatografijoje, dažų priemonės ir pigmentai ar liepsnai atsparios medžiagos [17].

Nors aliuminio ir vandens reakcija termodinamiškai galima, tačiau dėl atmosferoje esančio deguonies, vandens garų, OH grupių poveikio, metalo paviršius yra pasivuojaamas. Susidaro plonas apsauginis oksido sluoksniu (iki 10 nm storio), kuris kaip barjeras neleidžia metalui tiesiogiai kontaktuoti su vandeniu ir vykti vandens skaidymo reakcijai.

Literatūroje pateikiama nemažai skirtingų metodų, kaip suardyti ar pakeisti aliuminio oksido sluoksniu struktūrą. Paprasčiausias ir pigiausias būdas yra vandenyje ištirpintų hidroksidų, kaip aktyvatorių, naudojimas (NaOH, KOH) [15, 18]. Tačiau tokiam šarminiam (pvz., 5M koncentracijos NaOH) tirpalui būdingos korozinės savybės, tokio tirpalo naudojimas gali sugadinti vandenilio kuro elementą [16]. Todėl tokiai sistemai reikia papildomų filtrų. Be to, reikia atsižvelgti į vandens temperatūrą, kuri turi įtakos aliuminiui reaguojant su šarminiu vandeniu [19]. Kuo aukštesnė vandens temperatūra, tuo reakcija efektyvesnė.

Aliuminio miltelių paviršiaus morfologija turi didelės įtakos vandenilio generavimo kinetikai [20]. Nanodydžio milteliai su vandeniu reaguoja greičiau, palyginti su mikrodydžio, tačiau gerokai didesnė kaina ir didesnis susidariusio aliuminio oksido kiekis paviršiuje (dėl didelio paviršiaus ploto) daro juos mažiau patrauklius [21].

Vandenilis gali būti gaunamas aliuminiui darant mechaninį poveikį vandenyje. Pjovimas, šlifavimas ar grėžimas leidžia vandens molekulėms reaguoti su aliuminio metalo paviršiumi [22]. Tačiau nustojus mechaniškai veikti aliuminį, reakcija su vandeniu tuoj pat sustoja dėl paviršiaus pasyvacijos, ir vandenilis nebeišsiskiria [23].

Nustatyta, kad malant aliuminį kartu su neorganinėmis druskomis (NaCl arba KCl) rutuliniu malimo būdu, aštrios druskų dalelių briaunos sukuria įtrūkius ploname  $Al_2O_3$  sluoksnyje [15]. Šie įtrūkiai – tai atverti keliai, leidžiantys vandens molekulėms pasiekti metalo paviršius. Didžiausias išsiskyrusio vandenilio kiekis ir geriausia reakcijos kinetika gali būti pasiekta, kai NaCl ir Al molių santykis yra 1,5, o vandens temperatūra siekia 70 °C [24]. Taikant šį metodą Al-vandens reakcija tampa labai priklausoma nuo vandens temperatūros. Literatūroje pateikiama įvairių kitų druskų maišymo su aliuminiu

(LiCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>), kad būtų pagerintas aliuminio reaktyvumas vandenyje [15]. Al ir NaBH<sub>4</sub> mišinio naudojimas gali gerokai pagerinti vandenilio dujų išsiskyrimą reakcijos metu [25], tačiau natrio borohidridas yra brangus, turintis ribotą tirpumą cheminis junginys. Be to, šalutinių reakcijos produktų perdirbimas reikalauja nemažai energijos sąnaudų [13].

Sužadinti reakciją tarp aliuminio ir vandens galima mechaniškai aliuminį malant su oksidais arba formuojant lydinius su kitais metalais. Įrodyta, kad aliuminio reaktyvumas vandenyje gali būti padidintas modifikuojant jį su įvairiais metalų oksidais (TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, ZnO) [26]. Geriausi rezultatai gaunami naudojant TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ar Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

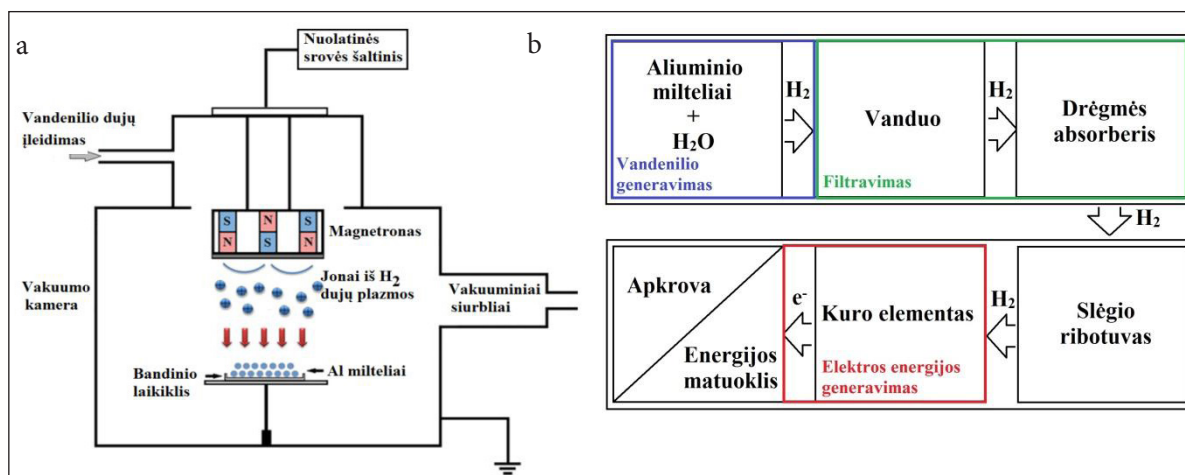
Pagrindinis šio darbo tikslas ir yra žematemperatūrių plazmos technologijų taikymas modifikuotam aliuminiui gauti, kai realizuojama energetinė aktyvacija besiformuojančios struktūros korpuskulinių dalelių srautais, išgaunamais iš plazmos. Išvengti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plėvelės susidarymo neįmanoma, tačiau vandenilio dujų plazma gali būti naudojama siekiant pakeisti šios plėvelės struktūrą ar sukurti mikrodefektus, kurie atvertų kelius vandens molekulėms link gryno metalo paviršiaus, o reakcijos metu būtų išskiriamas vandenilis, tinkamas žemos temperatūros vandenilio kuro elementams. Vykstant Al miltelių paviršiaus modifikavimui vandenilio plazmoje, milteliai yra veikiami H<sup>+</sup> jonų, neutralių H<sub>2</sub> molekulių, atomų ir kitų dalelių. Dėl šios priežasties išvengiama didelių deguonies bei an-

glies junginių koncentracijų. Be to, nedideli oksidų, hidroksidų ar anglies junginių sluoksniai gali būti pašalinami vykstant redukcijos reakcijai plazmoje ir bandinio paviršių bombarduojant energetiškai aktyviomis dalelėmis iš vandenilio dujų plazmos. Taip modifikuotas aliuminis gali būti panaudotas esant poreikiui vandenilio gamybai ir elektros energijai generuoti, neprireiktu organizuoti vandenilio saugojimo ir transportavimo.

## EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR METODIKA

### Al miltelių modifikavimas vandenilio dujų plazmoje

Al miltelių modifikavimas plazmoje yra vienas būdų priversti aliuminį tiesiogiai reaguoti su vandeniu. Nedidelis aliuminio miltelių kiekis buvo patalpintas vakuomo kameroje po apskritu magnetronu (su aliuminio katodu), kuris naudotas kaip plazmos generatorius (1a pav.). Vakuomo kameros sienelės buvo aušinamos vandeniu. Atstumas tarp magnetrono ir bandinio – 7 cm. Pradiniam vakuumui iki 0,2 Pa slėgio pasiekti naudoti rotacinis ir difuzinis vakuuminiai siurbliai. Al miltelių paviršiaus modifikavimas atliktas naudojant vandenilio dujų plazmą. Darbinis vandenilio dujų slėgis kameroje buvo apie 13 Pa. Nuolatinės srovės maitinimo šaltinis buvo prijungtas prie magnetrono ir naudojamas plazminiam išlydžiui gauti. Al miltelių paviršius buvo veikiamas 1 valandą esant nustatytai 250 W galiai.



1 pav. Al miltelių modifikavimo plazmoje eksperimentinė schema (a) ir elektros energijos generavimo schema (b)

## ANALIZĖS METODAI

Pirminių ir plazmoje modifikuotų Al miltelių paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (Hitachi S-3400N). Bandinių elementinė sudėtis nustatyta rentgeno spindulių energijos dispersijos (EDS) spektroskopu (Bruker Quad 5040). Pirminių ir modifikuotų bandinių cheminių elementų pasiskirstymas medžiagos paviršiuje charakterizuotas rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopu (PHI 5000 Versaprobe).

Modifikuotų Al miltelių reakcijos su vandeniu metu išsiskyręs vandenilio kiekis buvo matuojamas naudojant apverstą, vandeniu užpildytą biuretę. Naudojamos biuretės skalė sugraduota po 1 ml. Reakcijos metu gauta vandenilio išėiga fiksuota skirtingais laiko momentais pagal išstumtą vandens kiekį biuretėje iki kol reakcija tarp Al miltelių ir vandens sustoja. Vandens temperatūra buvo kontroliuojama naudojant vonelę su termostatu (BWT-U).

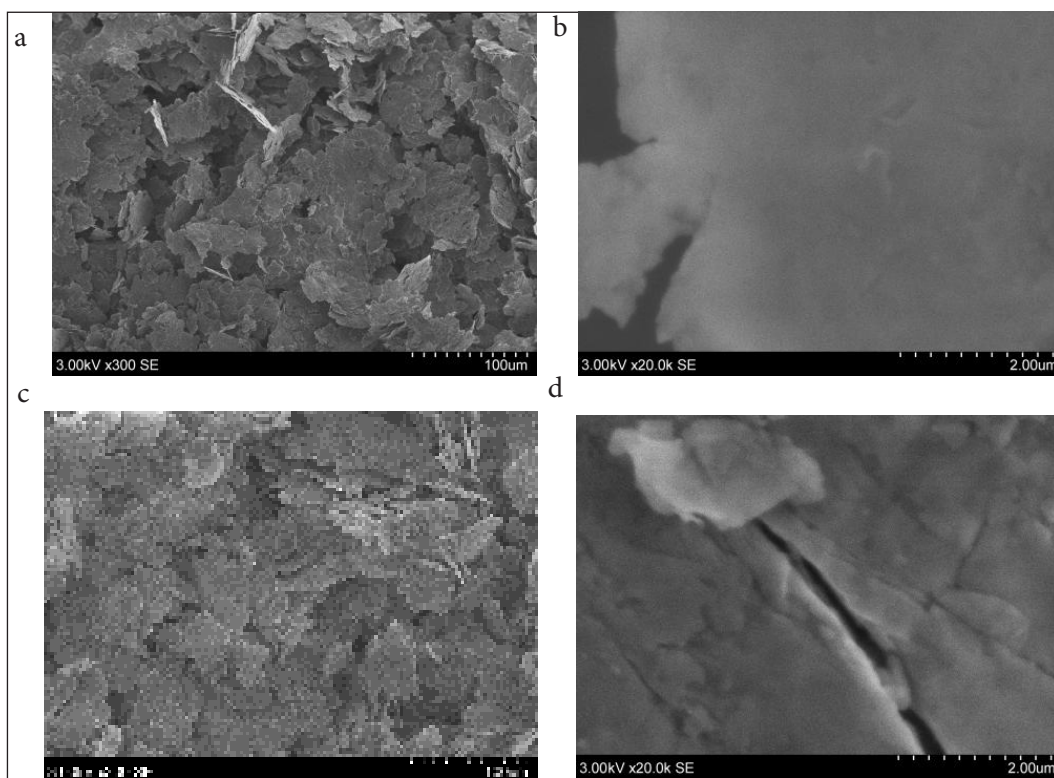
Reakcijos metu išsiskyręs vandenilis nukreiptas į 1,5 W galios protonų mainų membranos

vandenilio kuro elementą ir generuojama elektros energija pagal 1b pav. pateiktą schemą. Prieš patekdamos į kuro elementą vandenilio dujos pereina per filtravimo sistemą. Nepageidaujamų medžiagų pašalinimas iš vandenilio dujų užtikrina ilgaamžiškesnę kuro elemento gyvavimo laiką. Generuojamos elektros energijos pagrindinių parametrų matavimai atlikti energijos matuokliu *Horizon Energy Monitor*, prie jo buvo prijungiama žinomo dydžio (varža) apkrova.

## REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### Al miltelių morfologijos tyrimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) ir cheminė elementų analizė energijos dispersijos spektroskopu (EDS)

Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (250 W, 1 h) Al miltelių paviršiaus nuotraukos, gautos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, pateiktos atitinkamai 2a, b ir 2 c, d paveiksluose. 2a pav. aiškiai matomos netaisyklingų formų bei skirtingo dydžio (nuo 10 iki 100  $\mu\text{m}$ ) Al miltelių dalelės. Nemodifikuotų Al miltelių paviršius yra ganėtinai



2 pav. Nepaveiktų (a, b) ir modifikuotų plazmoje (c, d), esant 250 W galiai (poveikio laikas – 1 val.), Al miltelių paviršiaus SEM nuotraukos

lygus ir pasižymi tik nedideliais paviršiaus reljefo nelygumais (2b pav.). Lyginant šiek tiek padidintus nemodifikuotų (2a pav.) ir plazmoje modifikuotų Al miltelių (2c pav.) paviršiaus vaizdus, šiek tiek padidinus, jokių žymių paviršiaus morfologinių pakeitimų nepastebima.

Labiau padidinus atsitiktinai pasirinktose vietose galima pastebėti Al dalelių plyšimus bei nehomogeniškai pasiskirsčiusius mikroįtrūkius (2d pav.). Šie įtrūkiaai yra Al miltelių paviršiaus bombardavimo energingais jonais iš plazmos rezultatas. Didžiausio įtrūkio skersmuo, pažymėto 2d pav., yra 0,22  $\mu\text{m}$ .

Nors metalo oksidas laikomas barjeru vandeniliui, tačiau tikėtina, kad labai maža dalis vandenilio gali būti įterpta per kristalų defektus (tarpkristalinėmis briaunomis), sukurtus plazmos joninio spinduliavimo metu [27–28]. Taip pat įmanoma, kad įterptas vandenilis sukėlė paviršinio aliuminio oksido sluoksnio struktūros pakeitimus bei lėmė mikroįtrūkimų atsiradimą.

Energijos dispersijos spektroskopu atlikta Al miltelių elementinė analizė pateikta lentelėje. Plazmoje modifikuotų Al miltelių O/Al santykis išliko beveik toks pat (paklaidų ribose), kaip ir prieš modifikaciją (lentelė). Plazmos poveikis nepašalina oksido plėvelės, tačiau galimai sukūrė kelius, kuriais vandens molekulės gali prasiskverbti iki metalo paviršiaus.

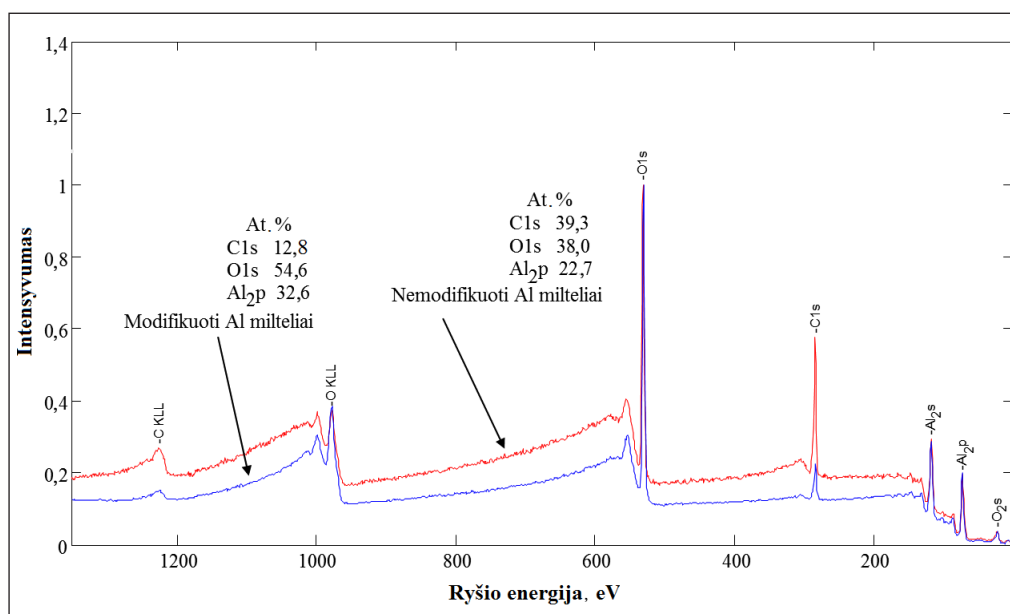
Lentelė. Al miltelių EDS elementinės analizės rezultatai

Bandiniai	O, at.%	Al, at.%
Nemodifikuoti Al milteliai	2,73	97,27
Modifikuoti Al milteliai	2,90	97,10

### Al miltelių paviršiaus tyrimas rentgeno spindulių fotoelektroniniu spektroskopu (RSFS)

RSFS matavimo metodu buvo analizuojami nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų Al miltelių bandinių paviršiai iki 10 nm gylio (3 pav.). Nustatyta, kad nemodifikuoti milteliai paviršiuje turi 22,7 at.% aliuminio, 38,0 at.% deguonies ir 39,3 at.% anglies. Po plazmos poveikio paviršiuje randama 32,6 at.% Al, 54,6 at.% O ir 12,8 at.% C (3 pav.).

Po plazmos poveikio aliuminio ir deguonies koncentracijos padidėja, tačiau O/Al santykis išlieka toks pat, kaip ir prieš poveikį. Be aliuminio oksido plėvelės ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), paviršiuje taip pat gali būti randamas plonas  $\text{AlOOH}$  arba  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sluoksnis, atsiradęs dėl sąveikos su ore esančia drėgme [29]. Ženklus anglies koncentracijos sumažėjimas paviršiuje gali būti siejamas su paviršiaus bombardavimu energingais jonais iš  $\text{H}_2$  dujų plazmos. Anglies atomai ar junginiai, turintys anglies, gali būti nudulkinti tamprios sąveikos su vandenilio jonais metu ir / arba formuojantis  $\text{C}_x\text{H}_y$  lakiems junginiams paviršiuje, kurie vėliau desorbuoja į vakuumą.



3 pav. Nemodifikuotų ir plazmoje modifikuotų (250 W, 1 h) Al miltelių cheminės RSFS paviršiaus analizės spektrai

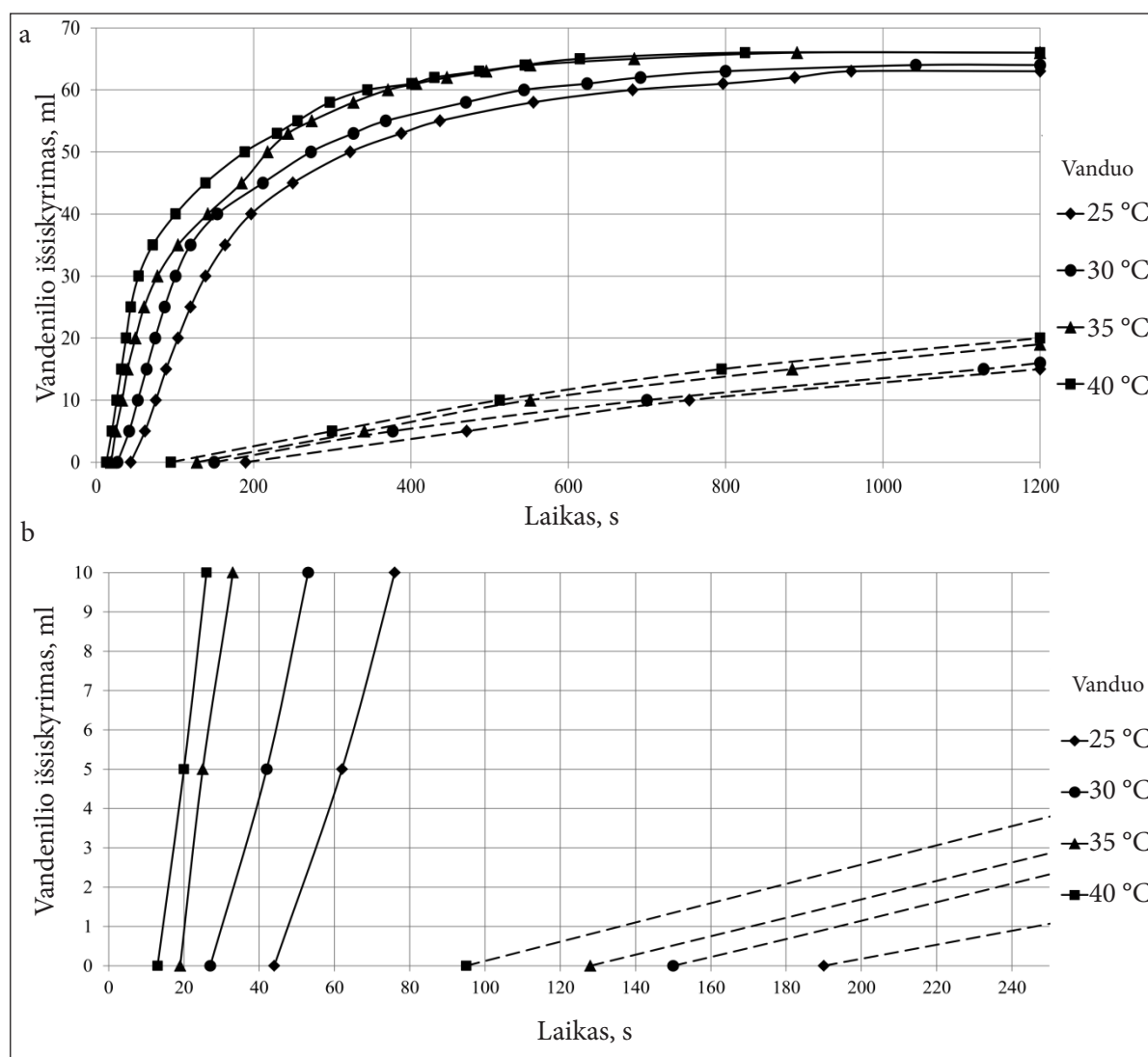
Taigi, plazmoje paveiktų Al miltelių paviršiaus energija padidėja, todėl jie pasižymi hidrofiliskumu. Hidrofiliskumas lemia, kad plazmoje paveikti Al milteliai, vos tik įdėti į vandenį, iš karto nuskęsta.

#### Vandens temperatūros įtaka Al miltelių ir vandens reakcijos kinetikai

Distiliuotame vandenyje buvo ištirpintas nedidelis natrio hidroksido kiekis (0,2 g NaOH – 100 ml H<sub>2</sub>O), kuris padidina OH anijonų kiekį vandenyje ir veikia kaip reakcijos aktyvatorius (padidindamas vandens pH vertę nuo 7,5 iki 12). Išsiskyrusio vandenilio kiekis po modifikuotų ir nmodifikuotų Al miltelių reakcijos su skirtingos temperatūros vandeniu buvo matuojamas naudojant 0,05 g Al milte-

lių ir 40 ml vandens (4 pav.). Vandens temperatūra buvo keičiama pasitelkus vonelę su termostatu nuo 25 iki 40 °C (keičiant temperatūrą kas 5 °C).

Įbėrus modifikuotus miltelius į talpą su vandeniu, šie tuoj pat nuskęsta ir po kurio laiko pradeda reaguoti, o nmodifikuoti milteliai yra labai hidrofobiški ir plūduriuoja vandens paviršiuje. Didinant vandens temperatūrą, išsiskyrusio vandenilio kiekis abiem atvejais šiek tiek didėjo. Padidinus vandens temperatūrą nuo 25 iki 40 °C, reakcijos metu išsiskyrusio vandenilio kiekis padidėjo nuo 63 iki 66 ml naudojant modifikuotus Al miltelius ir atitinkamai nuo 15 iki 20 ml naudojant plazmoje nepaveiktus Al miltelius (4a pav.). Padidintas reakcijos pradžios vaizdas pateiktas 4b pav.



4 pav. Modifikuotų ir nmodifikuotų (punktyrinės linijos) Al miltelių reakcijos metu vandenilio kiekio išsiskyrimo priklausomumas nuo laiko skirtingos temperatūros vandenyje (a) bei padidintas reakcijos pradžios vaizdas (b)

Plazmos indukuoti mikroįtrūkiai, nelygumai bei pačio paviršiaus struktūriniai pokyčiai padeda išvengti oksido barjero susidarymo bei padidina vandens molekulėms ir OH grupėms galimybę reaguoti su grynu metalu.

Teoriškai 1 g Al gali generuoti iki 1 245 ml vandenilio dujų. Nemodifikuotų miltelių reakcija su vandeniu yra labai lėta ir pasyvi, ji prasideda tik po 190 sekundžių esant 25 °C vandens temperatūrai (4b pav.). Padidinus vandens temperatūrą iki 40 °C, reakcijos pradžios laikas sutrumpėjo dvigubai (prasidėjo po 95 s). Modifikuoti Al milteliai pradeda reaguoti atitinkamai po 44, 27, 19 ir 13 s, kai vandens temperatūra buvo nustatyta 25, 30, 35 ir 40 °C (4b pav.). Modifikuotas aliuminis intensyviai reaguoja su vandeniu ne tik dėl paviršiuje atsiradusių struktūrinių defektų, tačiau ir dėl plazmos indukuoto hidrofiliškumo, dėl kurio Al milteliai didesniu paviršiaus plotu sąveikauja su vandeniu.

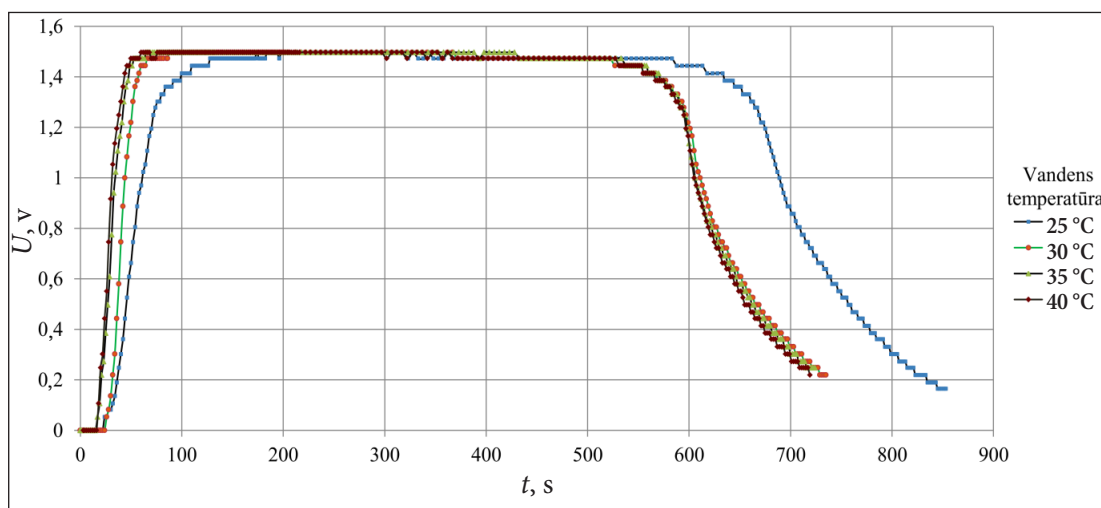
Didinant vandens temperatūrą, vandenilio išsiskyrimo sparta didėja. Be to,  $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 1,5\text{H}_2 + 426,5 \text{ kJ}$  reakcija yra egzoterminė, todėl jos metu išsiskyrusi šiluma papildomai šildo vandenį [25]. Vykdamas eksperimentus vandens temperatūra buvo kontroliuojama panaudojant vonelę su termostatu (BWT-U), ji užtikrino temperatūros kontrolę 25–40 °C intervale. Temperatūros kontrolė vyko  $\pm 0,1$  °C tikslumu. Pastebėta, jog šaltame vandenyje (žemesnėje nei 15 °C) ši reakcija beveik nevyksta [30].

### Elektros energijos generavimas naudojant protonų mainų membranos kuro elementą

Generuojama elektros energija buvo matuojama naudojant 1b pav. pateiktą stendą. Vandeniliui išgauti buvo naudojama 0,1 g plazmoje modifikuotų Al miltelių (250 W, 1 h) ir 40 ml vandens, kurio temperatūra buvo keičiama nuo 25 iki 40 °C. Kaip minėta, didinant vandens temperatūrą reakcijos pradžios laikas trumpėja, dėl to generuojant elektros energiją nominali įtampa pasiekama taip pat greičiau (5 pav.). Mažėjant vandenilio srautui, kuro elemento generuojama įtampa taip pat mažėja. Vis dėlto išmatuotas generuojamas elektros energijos kiekis apytiksliai išlieka panašus visais atvejais: 13,6 mWh esant 25 °C vandens temperatūrai ir 12,5 mWh esant 30, 35 ir 40 °C.

Elektros energijai generuoti reikia nekintančio ir nuolatinio valdomo vandenilio dujų tiekimo kuro elementui. Reakcijos temperatūros reguliavimas ir reaguojančios medžiagos kiekio parinkimas gali būti vienas metodų, skirtų reguliuoti išsiskyrusį vandenilio dujų srautą ir kiekį. Literatūroje [11] taip pat stebimas vandenilio dujų susidarymo greičio priklausomumas nuo temperatūros ir teigiama, kad aukštesnėje temperatūroje aktyvacijos energija, reikalinga reakcijos Al+vanduo pradžia, sumažėja.

Tokios „Al+vanduo – kuro elementas“ sistemos gali būti pritaikytos labai mažiems autonominiams povandeniniams laivams plukdyti arba elementams pakeisti nuotolinio ryšio priemonėse



5 pav. Elektros energijos generavimas naudojant modifikuotų Al miltelių reakciją su skirtingos temperatūros vandeniu (25, 30, 35 ir 40 °C)

[31–32]. Keletas tokių sistemų taikymų buvo nagrinėjami šaltiniuose [33–35]. Be to, išsiskyręs vandenilis po aliuminio reakcijos su vandeniu yra komerciškai naudojamas orų stebėjimo balionuose kaip keliančios dujos (meteorologijos stotyse) [36].

Paskaičiuota [18], kad elektros energijos generavimas naudojant aliuminio atliekų reakciją su vandeniu yra gamtai draugiškas ir ekonomiškai pagrįstas procesas.

## IŠVADOS

Kuro elementui tiekiamų generuojamų vandenilio dujų kinetikos reguliavimas yra laikomas esminiu veiksmu norint vandenilio generavimą *in-situ* taikyti mažos galios elektroniniuose prietaisuose.

Aliuminio miltelių paviršius gali būti modifikuotas vandenilio dujų plazmoje, taip paviršius nuvalomas, indukuojami mikroįtrūkiai ir nelygumai, milteliai iš hidrofobiškų tampa hidrofiliški. Paviršiaus pakitimai buvo registruoti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu ir rentgeno spindulių fotoelektroniniu spektroskopu. Įmetus Al miltelius į vandenį, stebimas ryškus vandenilio generavimo skirtumas tarp modifikuotų ir nemonifikuotų Al miltelių reakcijų. Naudojant modifikuotus Al miltelius, reakcijos su vandeniu metu išsiskiria nuo 3 iki 4 kartų daugiau vandenilio. Didinant vandens temperatūrą, trumpėja reakcijos pradžios laikas ir didėja išsiskyrusio vandenilio srauto greitis, tačiau bendras generuojamo vandenilio kiekis išlieka praktiškai nepakitęs.

Protonų mainų membranos kuro elemento generuojamas elektros energijos kiekis visais atvejais taip pat labai panašus (13 mWh – 25 °C ir 12,5 mWh – 30, 35 ir 40 °C).

Gauta 2016 06 30

Priimta 2016 08 05

## Literatūra

- Shaw L., Pratt J., Klebanoff L., Johnson T., Arienti M., Moreno M. Analysis of H<sub>2</sub> storage needs for early market “man-portable” fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. P. 2810–2823.
- Wang Y., Chen S. K., Mishler J., Chan Cho S., Adroher X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*. 2011. Vol. 88. P. 981–1007.
- Li F., Sun L., Zhao J., Xu F., Zhou H., Zhang Q., Huang F. Mechanisms of H<sub>2</sub> generation for metal doped Al<sub>16</sub>M (M = Mg and Bi) clusters in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. Vol. 38. P. 6930–6937.
- Lototskyy M. V., Davids M. W., Tolj I., Klochko Y. V., Sekhar B. S., Chidziva S., Smith F., Swanepoel D., Pollet B. G. Metal hydride systems for hydrogen storage and supply for stationary and automotive low temperature PEM fuel cell power modules. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40(35). P. 11491–11497.
- Elmer T., Worall M., Wu S., Riffat S. B. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 42. P. 913–931.
- Durbin D. J., Malardier-Jugroot C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. P. 14595–14617.
- Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 50. P. 457–469.
- Franzoni F., Milani M., Montorsi L., Golovitchev V. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35(4). P. 1548–1559.
- Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 50. P. 457–469.
- Gai W., Liu W., Deng Z., Zhou J. Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 13132–13140.
- Yavor Y., Goroshin S., Bergthorson J. M., Frost D. L. Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. P. 1026–1036.
- Macanas J., Soler L., Candela A. M., Munoz M., Casado J. Hydrogen generation by aluminum



- corrosion in aqueous alkaline solution of inorganic promoters: The AlHidrox process. *Energy*. 2011. Vol. 36. P. 2493–2501.
13. Soler L., Candela A. M., Macanas J., Munoz M., Casado J. Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 1038–1048.
  14. Deng Z. Y., Ferreira J. M. F., Sakka Y. Hydrogen-generation materials for portable applications. *Journal of American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91(12). P. 3825–3834.
  15. Huang X., Gao T., Pan X., Wei D., Lv C., Qin L., Huang Y. A review: feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 29. P. 133–140.
  16. Petrovic J., Thomas G. *Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen*. U.S. Department of Energy, 2008. P. 1–26.
  17. Razavi-Tousi S. S., Ali Nematollahi G. H., Ebadzadeh T., Szpunar J. A. Modifying aluminum-water reaction to generate nano-sized aluminum hydroxide particles beside hydrogen. *Powder Technology*. 2013. Vol. 241. P. 166–173.
  18. Wang H., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes. *Applied Energy*. 2012. Vol. 90. P. 100–105.
  19. Shkolnikov E. I., Zhuk A. Z., Vlaskin M. S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. P. 4611–4623.
  20. Soler L., Macanas J., Munoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as source of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 169. P. 144–149.
  21. Kumar A., Swamy N., Shafirovich E. Combustion of activated aluminum with water. *8th U.S. National Combustion Meeting, May 19–22, 2013*. P. 1–8.
  22. Uehara K., Takeshita H., Kotaka H. Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002. Vol. 127. P. 174–177.
  23. Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009. Vol. 13. P. 845–853.
  24. Alinejad B., Mahmoodi K. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34(19). P. 7934–7938.
  25. Dai H. B., Ma G. L., Kang X. D., Wang P. Hydrogen generation from coupling reactions of sodium borohydride and aluminum powder with aqueous solution of cobalt chloride. *Catalysis Today*. 2011. Vol. 170. P. 50–55.
  26. Wang H., Chung H., Teng H., Cao G. Generation of hydrogen from aluminum and water – effect of metal oxide nanocrystals and water quality. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 15136–15144.
  27. Begrambekov L., Dvoychenkova O., Evsin A., Kaplevsky A., Sadvoskiy Ya., Schitov N., Vergasov S., Yurkov D. Hydrogen transport through oxide metal surface under atom and ion irradiation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. Vol. 567. P. 1–5.
  28. Pedersen A., Jonsson H. Simulations of hydrogen diffusion at grain boundaries in aluminum. *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. P. 4036–4045.
  29. Meng H. X., Wang N., Dong Y. M., JIA Z. L., Gao L. J., Chai Y. J. Influence of M-B (M = Fe, Co, Ni) on aluminum-water reaction. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 268. P. 550–556.
  30. Czech E., Troczynski T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 1029–1037.
  31. Elitzur SH., Rosenband V., Gany A. Study of hydrogen production and storage based on aluminum-water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39(12). P. 6328–6334.
  32. <http://articles.maritimepropulsion.com/article/Hydrogen-From-Water-With-The-Help-Of-Aluminum14706.aspx>
  33. Park J., Xu X., Wang J., Zhu X. A small-scale and portable 50 W PEMFC system that automatically generates hydrogen from a mixture of Al, CaO, NaOH and sodium CMC in water without external power supply. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38(12). P. 10511–10518.

34. Fan M., Sun L., Xu F. Feasibility study of hydrogen production for micro fuel cell from activated Al-In mixture in water. *Energy*. 2010. Vol. 35. P. 1333–1337.
35. Vlaskin M. S., Shkolnikov E. I., Bersh A. V., Zhuk A. Z., Lisicyn A. V. Sorokovikov A. I., Pankina Y. V. An experimental aluminum-fueled power plant. *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 8828–8835.
36. <http://www.alumifuelpowertech.com/>

**Marius Urbonavičius, Simona Tučkutė,  
Šarūnas Varnagiris, Martynas Lelis, Darius Milčius**

#### **EFFECTS OF TEMPERATURE ON HYDROGEN PRODUCTION RATE DURING DIRECT REACTIONS OF ACTIVATED ALUMINUM WITH WATER**

##### *Summary*

Hydrogen fuel cells could be used as clean energy sources in portable electronic devices. The main challenges associated with hydrogen-based energy systems are related to the need of complex and expensive hydrogen storage and transportation technologies. Furthermore, safety must be ensured because of high hydrogen gas reactivity. In order to overcome these technological

challenges, hydrogen generation on-board could be achieved from an exothermic aluminum reaction with water. Although the reaction is thermodynamically favourable, a thin and dense aluminum oxide layer, which is spontaneously formed on metal surface after interaction with atmospheric air, acts as a barrier layer and prevents reaction between Al and water.

This article presents results on the use of low-temperature hydrogen plasma for modification of aluminum particle surfaces by creating micro-defects and altering surface energy. Hydrophobic aluminum surface is transformed into hydrophilic, and water molecules can reach pure metal surface accordingly. It is shown that hydrogen and electricity generation could be controlled by changing water temperature during aluminum and water reaction. Unmodified and plasma-modified aluminum powder were characterized using analytical laboratory equipment: scanning electron microscope for identification of surface morphology changes, energy dispersive spectroscope for analysis of chemical elements content, and X-ray photoelectron spectroscope for determination of the very surface elemental composition.

**Keywords:** aluminum powder, plasma, hydrogen production, fuel cell, electricity generation