

УДК 544.32.013-14-13-16,544.6.018.4,544.65:544.4

*М.К. Сухий, Д.В. Гиренко, В.Г. Нефедов, Ю.В. Поліщук***ТЕРМОХІМІЧНІ ЕФЕКТИ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВОДНЮ В СИСТЕМІ З РОЗЧИННИМ АЛЮМІНІЄВИМ АНОДОМ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

В роботі наведені результати експериментального визначення і теоретичних обчислень теплового ефекту реакції розчинення алюмінію у лужних розчинах з одночасним виділенням водню. Експерименти проводили в калориметрі ЕК1 з вимірюванням температури кожні 10 с. Використовували розчини гідроксиду калію концентрацією від 0,5 до 5 моль/л. Показано, що криві зміни температури в часі, динаміка зміни температури при різних концентраціях розчину та швидкість розчинення алюмінію мають S-подібну форму. Швидкість реакції розчинення алюмінію у водному лужному розчині залежить від концентрації розчину КОН. При збільшенні концентрації КОН від 0,5 до 2 моль/л спостерігається зростання теплового ефекту реакції. При подальшому збільшенні концентрації лугу до 5 моль/л тепловий ефект майже не змінюється. Тепловий ефект розчинення алюмінію в 3–5 моль/л розчині гідроксиду натрію становить 1300 Дж/г. Значення теплового ефекту, отримане експериментальним шляхом, знаходиться у межах значень, розрахованих за термодинамічними даними (від 1165 до 1528 Дж/г). Отримані результати можуть бути використані при розробленні технологій відносно дешевого виробництва водню.

Ключові слова: водень, електроліз, розчинний анод, термохімічний ефект, алюміній.**DOI:** 10.32434/0321-4095-2024-157-6-55-60**Вступ**

Одним із найгостріших питань сьогодення є пошук екологічно чистого та, за можливості, екологічно безпечного енергоносія. До таких відноситься чистий водень – це безвуглецевий енергоносіє, який можна виробляти з води із одночасним залученням альтернативних джерел енергії (вітер і сонце) та ядерної енергетики.

Чистий водень це не лише вирішення проблеми декарбонізації системи енергопостачання, але це можливість генерації енергії без зовнішніх викидів, оскільки в продуктах згоряння водню відсутні парникові гази.

Воднем можна жити енергомережу, використовувати його для вироблення тепла. Водень можна використовувати відразу або зберігати. Завдяки цьому галузями використання чистого водню є аграрний сектор (виробництво аміаку/

добрих), металургійна та хімічна галузь, виробництво та використання синтетичного палива.

Для одержання водню пропонуються різні методи переробки копалин твердих, рідких та газоподібних палив. Ці способи синтезу водню описані в [1,2]. Ступінь чистоти H_2 за такими способами складає 95–98,5%, із вмістом в ньому 1–5% метану і слідів CO і CO_2 . Найбільш екологічним методом одержання водню із чистотою близько 99,9% є електроліз води.

Історія електролізу води почалася у 1800 році, коли Ніколсон і Карлайл виявили здатність електролітичного розкладання води. До 1900 року було реалізовано біля 400 установок промислового електролізу води. На даний час найбільш комерціалізованими є електролізери, які працюють при температурах $<100^\circ C$ (низькотемпературний електроліз) [3,4]. Вони можуть бути реалізовані у

© М.К. Сухий, Д.В. Гиренко, В.Г. Нефедов, Ю.В. Поліщук, 2024

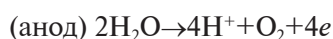
This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).*Thermochemical effects in hydrogen production with a dissolvable aluminum anode system*

таких варіантах:

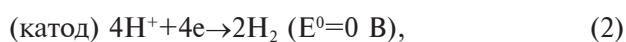
- із рідким електролітом, зазвичай, лужним;
- із іонообмінними мембранами, які, в свою чергу поділяють на протонообмінну (або полімерний електроліт) та аніонообмінну (або лужна система з електролітною мембраною).

Електродні реакції, що мають місце при електролізі, наступні:

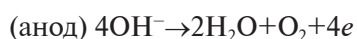
у кислому середовищі:



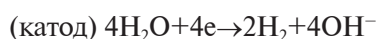
$$(E^0 = 1,23 \text{ V}), \quad (1)$$



у лужному середовищі:



$$(E^0 = 0,40 \text{ V}), \quad (3)$$



$$(E^0 = -0,83 \text{ V}). \quad (4)$$

Незалежно від рН середовища сумарна реакція становить розкладання води із виділенням кисню та водню:



Електролітичний водень може бути одержаний в електролізері при високому тиску до 40 атм і використовуватися без додаткового компримування. Недоліком електрохімічного методу є великі витрати електроенергії на електроліз. Саме тому останнім часом проводиться пошук варіантів зниження собівартості H_2 . Задля цього пропонуються методи виробництва чистого водню, які базуються на класичному електролізі з поєднанням іншого процесу: фотоелектроліз; газифікація біомаси; енергія перетворення теплової енергії океану у поєднанні з електролізом води; геотермальна енергетика у поєднанні з електролізом води, приливна енергетика та електроліз тощо [2]. В цьому напрямку протягом останніх 10–15 років найбільш досліджені та проаналізовані методи фотолізу води (фотоелектроліз, каталітичний фотоліз, біофотоліз) та біоелектрохімічні системи (БЕС) (мікробні електролізні комірки та мікробні паливні елементи) [4–6]. Останні являють собою нову ефективну технологію, здатну збирати частину потенційної енергії електрохімічно актив-

них бактерій в органічні сполуки.

Використання БЕС дозволяє одночасно переробляти відходи виробництва і стічні води та перетворювати органічні речовини на водень без забруднення навколишнього середовища.

Дещо зменшити витрати електроенергії при класичному електролізі можна за рахунок зменшення поляризації електродів шляхом зміни структури електродних матеріалів та нанесення на них каталізаторів, насамперед, металів платинової групи [7]. З метою зменшення собівартості устаткування ведеться пошук більш дешевих каталізаторів [8,9], який, на жаль, зіштовхується з проблемою оцінювання та порівняння електрокаталітичних властивостей різних матеріалів, або вуглецевих наноматеріалів, ефективно використання яких для виробництва та зберігання «зеленої» енергії знаходиться на етапі комерційного впровадження [10].

В роботах [11,12] запропоновано методику одержання водню з використанням алюмінієвих сплавів. Вона полягає в розчиненні алюмінію в лужних розчинах з одночасним виділенням водню на алюмінії. На жаль, виділення водню на алюмінії супроводжується великою поляризацією [17], що обмежує швидкість його генерації. Таку систему можна розглядати як короткозамкнений електрохімічний елемент, в якому генерація електроенергії не можлива.

Для зменшення витрат енергії при електрохімічному одержанні водню нами запропоновано спосіб, у якому анодний процес виділення кисню замінено на реакцію розчинення будь-якого електронегативного металу, наприклад, анода із заліза та алюмінію [1]. Для збільшення швидкості виділення водню, при цьому передбачено використання катоду з низькою перенапругою виділення водню, який є короткозамкненим з алюмінієвим анодом. При цьому аноди планується виготовляти з відходів виробництва, стружок, консервних банок тощо. Вибір цих матеріалів обумовлений їх низькою вартістю та доступністю.

Як електроліти планується використання лугів, гідроксидів калію або натрію. При цьому рівняння реакції розчинення алюмінію можна записати наступним чином:



За мірою розчинення алюмінію в електроліті зменшується концентрація луку та збільшується вміст алюміній-вмісних іонів. Змінюється склад електроліту за рахунок утворення алюмінатів, і,

відповідно, його електропровідність зменшується. Видалення алюмінату з розчину планується методом гідролізу (метод Байера), при якому відбувається його перетворення на не розчинний у воді гідроксид алюмінію. В розчині накопичується гідроксид натрію або калію, які утворюються за реакцією:



Гідроксид алюмінію відфільтровується, а розчин гідроксиду калію випарюється та повертається у виробництво. Продукти анодного розчинення можуть використовуватись як коагулянти або як сировина для одержання чистих металів на металургійних підприємствах.

Ще однією перевагою використання анода з алюмінію є можливість паралельно з виділенням водню генерувати електроенергію. Наприклад, у лужному середовищі розчиненню алюмінію з утворенням алюмінату відповідає електрохімічний потенціал, який дорівнює $-2,3$ В. Рівноважний потенціал виділення водню становить $-0,828$ В, а потенціал алюмінію, що розчиняється з водневою деполяризацією, складає близько $-1,4$ В. Таким чином, система генерує електрорушійну силу, близьку до $0,6-0,8$ В.

Швидкість реакції розчинення алюмінію залежить від температури електроліту. У свою чергу, температура розчину підвищується за мірою протікання реакції.

Метою роботи є визначення виходу енергії (кінетики виділення теплоти) при розчиненні алюмінію чистотою 99,85% (0,15% Si) в розчинах КОН різної концентрації.

Методика експерименту, результати та обговорення

Вимірювання теплового ефекту реакції розчинення алюмінію проводили в електронному калориметрі ЕК-1. Сталу калориметра, яка дорівнює 2517 Дж/К, визначали електричним методом за допомогою нагрівача потужністю 5,6 Вт в розчинах КОН. У склянку заливали 300 см³ розчину гідроксиду калію з концентрацією 0,5; 1, 2; 3 і 5 моль/л при температурі навколишнього середовища, розбивали ампулу з подрібненою на смужки алюмінієвою фольгою товщиною 100 мкм і загальним розміром 50×100 мм. Вимірювання температури проводили кожні 10 с. За результатами вимірів будували криву зміни температури у часі (термохімічна крива), визначали стрибок температури ΔT та розраховували інтегральний тепловий ефект в Дж/г:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta T}{m}, \quad (8)$$

де K – стала калориметра, ΔT – зміна температури в реакції розчинення алюмінієвої фольги масою m .

Швидкість реакції розчинення алюмінієвої фольги (мг/хв) та швидкість виділення теплоти (Дж/(г·хв)) розраховували за кутовим коефіцієнтом нахилу ділянки розчинення термохімічної кривої.

Швидкість зміни температури у часі (dT/dt) та стрибок температури ΔT для кожної концентрації лугу визначали графічним способом. На рис. 1 наведена крива, яка отримана в 1 М розчині КОН. Таку криву можна розділити на три ділянки: АВ – початковий, ВС – головний, CD – кінцевий періоди. В момент часу, який відповідає точці В, починаються термохімічні перетворення. Точка В є початком відліку зміни часу процесу, який завершується в точці С.

Аналогічні за характером криві були отримані для розчинів інших концентрацій гідроксиду натрію. Необхідно відзначити, що кінетику розчинення шматочків фольги вивчали в калориметрі в умовах примусової конвекції, яку забезпечували вбудованою в пристрій мішалкою.

Графіки залежності швидкості зміни температури в часі для розчинів КОН різної концентрації наведені на рис. 2.

З отриманих результатів видно, що швидкість реакції розчинення алюмінію в розбавлених розчинах відносно невелика, і складає менше $1,5 \cdot 10^{-4}$ г/с, вона збільшується із зростанням концентрації КОН.

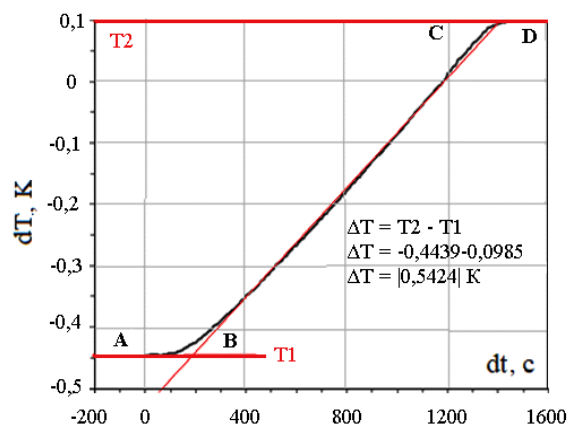


Рис. 1. Термохімічна крива для реакції розчинення алюмінієвої фольги ($m=0,1096$ г) у розчині 1 М КОН. Початкова температура 25°C

На рис. 3 показана залежність швидкості розчинення Al від концентрації розчинів KOH. Залежність має аналогічний S-подібний вид. За цими даними розраховували величину теплового ефекту ΔH розчинення одного грама алюмінію в розчинах KOH різної концентрації (рис. 4).

З аналізу експериментальних даних випливає, що тепловий ефект реакції розчинення фольги практично не залежить від концентрації лугу в діапазоні 2–5 моль/л та знижується при

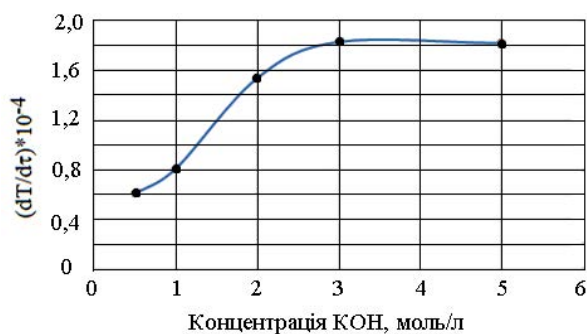


Рис.2. Залежність швидкості зміни температури в реакції розчинення алюмінієвої фольги за різних концентрацій KOH

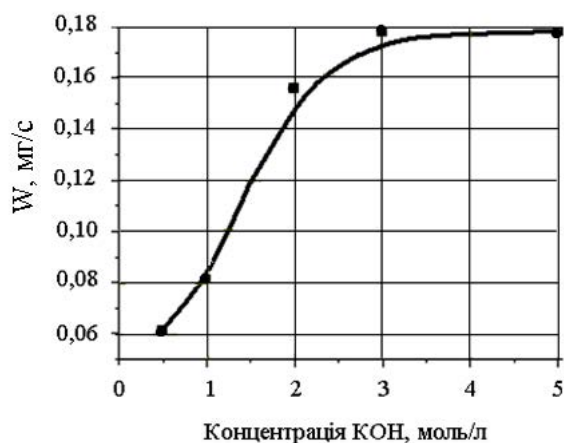


Рис. 3. Залежність швидкості реакції розчинення алюмінієвої фольги від концентрації KOH

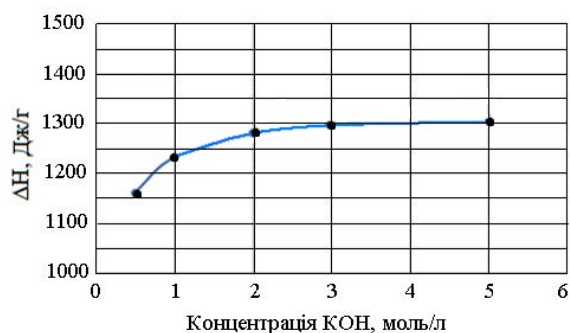


Рис. 4. Залежність теплового ефекту реакції від концентрації KOH

зменшенні концентрації. Така поведінка може бути пояснена незначною зміною температури у часі за достатньо великої тривалості всього процесу. При цьому можлива втрата частини теплоти у навколишнє середовище.

За отриманими даними можна розрахувати тепловий ефект. Для реакції (4) теплоємності (С) компонентів, Дж/(моль·К), дорівнюють: Al – 24,3; H₂O – 75,3; H₂ – 28,83.

Оскільки значення теплоємності алюмінату калію в літературі знайти не вдалося, проведемо оціночний розрахунок для алюмінату натрію.

Теплоємність NaAl(OH)₄ сильно залежить від реакції одержання алюмінату та концентрації лугу, а також прийнятих у визначенні припущень, і за даними [14,15] становить від 140 до 170 Дж/(моль·К).

Теплоємність гідроксидів натрію залежить від концентрації розчинів. Для концентрації 1 моль/л, при співвідношенні кількості молекул води та лугу приблизно 50:1 теплоємність NaOH становить 70,93 Дж/(моль·К).

Виходячи із закону збереження енергії можна записати:

$$Q_{Al} + Q_{NaOH} + Q_{H_2O} = Q_{NaAl(OH)_4} + Q_{H_2} + Q_{TE}, \quad (9)$$

або

$$C_{Al}mT + C_{NaOH}mT + 3C_{H_2O}mT = C_{NaAl(OH)_4}mT + 1,5C_{H_2} + Q_{TE}, \quad (10)$$

де m – кількість речовини ($m=1$ моль); T – температура ($T=298$ К); Q_{TE} – тепловий ефект реакції.

Тоді тепловий ефект реакції становить від 31,568 до 41,273 кДж/моль або, в перерахунку на грам алюмінію, від 1165 до 1528 Дж/г.

Цей діапазон температур відповідає знайденим нами величинам теплового ефекту реакції при розчиненні 1 г алюмінію (1,3 кДж/г, рис. 4). На нашу думку, заміна розчину KOH на NaOH (і відповідно, алюмінату калію на алюмінат натрію в проведених обчисленнях) не має суттєво впливати на величини теплового ефекту реакції розчинення алюмінію, і тому порівняння експериментальних даних і результатів розрахунку є коректним.

Знаючи швидкість розчинення алюмінію (рис. 3), можна визначити силу та густину струму цього процесу. Якщо вважати, що при розчиненні

алюмінію протікає лише один процес, то за законом Фарадея можна записати:

$$I = \frac{1}{k} \cdot \frac{m}{\tau}, \quad (11)$$

де k – електрохімічний еквівалент алюмінію

$$k = \frac{M}{zF} = \frac{27000}{3 \cdot 96500} = 0,93 \text{ мг/А·с; } M - \text{ молярна}$$

маса алюмінію, $M=27 \text{ г/моль}=27000 \text{ мг/моль}$; z – кількість електронів, що беруть участь у реакції); m/τ – швидкість реакції розчинення металу.

Враховано, що загальна площа зразка дорівнює $S=2ab=2 \cdot 50 \cdot 100=104 \text{ мм}^2$ або 100 см^2 . Результати розрахунків наведено у таблиці.

Сила та густина струму реакції розчинення алюмінію в розчинах гідроксиду калію різної концентрації

$C_{\text{КОН}}$, моль/л	W , мг/с	I , А	$i \cdot 10^{-3}$, А/см ²
0,5	0,06	0,0645	0,645
1,0	0,08	0,086	0,86
2,0	0,155	0,167	1,67
3,0	0,18	0,194	1,94
5,0	0,18	0,194	1,94

Висновки

1. Швидкість реакції розчинення алюмінію у водному лужному розчині залежить від концентрації гідроксиду калію.

2. Зі зростанням концентрації КОН від 0,5 до 2 моль/л спостерігається збільшення теплового ефекту реакції. При подальшому збільшенні концентрації лугу до 5 моль/л тепловий ефект майже не змінюється.

3. Залежність теплового ефекту від концентрації лугу в діапазоні 0,5–2 моль/л ми пов'язуємо із значною тривалістю процесу та втратами частини тепла в навколишнє середовище. Це треба враховувати у подальшому експерименті.

Таким чином, великомасштабне, відносно недороге виробництво водню з різноманітних внутрішніх ресурсів може бути створене із забезпеченням економічної конкурентоспроможності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Electrochemical production of hydrogen in reactors with reduced energy costs* / Nefedov V., Matveev V., Sukhyy K., Polishchuk Yu., Bulat A., Bluss B., Mukhachev A. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2023. – Vol.1156. – Art. No. 012034.
2. *Squadrito G., Maggio G., Nicita A.* The green hydrogen revolution // *Renewable Energy*. – 2023. – Vol.216. – Art. No. 119041.
3. *Hydrogen energy system: a critical review of technologies, applications, trends and challenges* / Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2021. – Vol.146. – Art. No. 111180.
4. *How to make clean hydrogen* / Alia S., Ding D., McDaniel A., Toma F.M., Dinh H.N. // *Electrochem. Soc. Interface*. – 2021. – Vol.30. – No. 49. – P.50-56.
5. *Microbial electrolysis: a promising approach for treatment and resource recovery from industrial waste water* / Koul Y., Devda V., Varjani S., Guo W., Ngo H.H., Taherzadeh M.J. et al. // *Bioengineered*. – 2022. – Vol.13. – No. 4. – P.8115-8134.
6. *Hydrogen production in microbial electrolysis cells based on bacterial anodes encapsulated in a small bioreactor platform* / Dubrovin I.A., Hirsch L.O., Rozenfeld S., Gandu B., Menashe O., Schechter A., et al. // *Microorganisms*. – 2022. – Vol.10. – Art. No. 1007.
7. *Karchiyappan T.* A review on hydrogen energy production from electrochemical system: benefits and challenges // *Energy Sources, Part A: Recovery, Util. Environ. Eff.* – 2019. – Vol.41. – No. 7. – P.902-909.
8. *Ren F., Xu J., Feng L.* An effective bimetallic oxide catalyst of $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ for alkaline overall water splitting // *Nano Res.* – 2024. – Vol.17. – P.3785-3793.
9. *Spinel-structured metal oxide-embedded MXene nanocomposites for efficient water splitting reactions* / Vikraman D., Hussain S., Hailiang L., Karuppasamy K., Sivakumar P., Santhoshkumar P., et al. // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – Vol.9. – P.5903-5916.
10. *Mohan A.A., Sandhyarani N.* Chapter 4 Carbon nanostructures for energy generation and storage // *Applications of Multifunctional Nanomaterials*. – Amsterdam: Elsevier, 2023. – P.57-94.
11. *Meroueh L., Eagar T.W., Hart D.P.* Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water // *ACS Appl Energy Mater.* – 2020. – Vol.3. – No. 2. – P.1860-1868.
12. *Xiao F., Yang R., Liu Z.* Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: a review // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol.47. – No. 1. – P.365-386.
13. *Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production* / Bairachnyi V., Rudenko N., Zhelavska Yu., Pilipenko A. // *Mater Today Proc.* – 2019. – Vol.6. – P.299-304.

14. Tossell J.A. Theoretical studies on aluminate and sodium aluminate species in models for aqueous solution $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ // *Am. Mineral.* – 1999. – Vol.84. – No. 10. – P.1641-1649.

15. Coulir Y., Tremaine P.R. Standard partial molar capacities and enthalpies of formation of aqueous aluminate under hydrothermal condition from integral heat of solution measurement // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – Vol.78. – P.79-92.

Надійшла до редакції 12.07.2024

THERMOCHEMICAL EFFECTS IN HYDROGEN PRODUCTION WITH A DISSOLVABLE ALUMINUM ANODE SYSTEM

M.K. Sukhyi, D.V. Girenko, V.G. Nefedov, Yu.V. Polishchuk
*Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: yu.v.polishchuk@gmail.com

This study presents the results of experimental determination and theoretical calculations of the thermal effect of aluminum dissolution in alkaline solutions accompanied by hydrogen evolution. The experiments were conducted using an EKI calorimeter, with temperature measurements recorded every 10 seconds. Potassium hydroxide solutions with concentrations ranging from 0.5 to 5 mol/L were utilized. It was demonstrated that the temperature variation curves over time, the temperature dynamics at different solution concentrations, and the aluminum dissolution rate exhibit an S-shaped profile. The rate of aluminum dissolution in aqueous alkaline solutions depends on the KOH concentration. As the KOH concentration increases from 0.5 to 2 mol/L, the thermal effect of the reaction rises. Further increasing the alkali concentration to 5 mol/L results in almost no change in the thermal effect. The thermal effect of aluminum dissolution in 3–5 mol/L sodium hydroxide solutions was found to be 1300 J/g. The experimentally determined thermal effect falls within the range of values calculated from thermodynamic data (from 1165 to 1528 J/g). The results obtained in this study can be applied to the development of relatively low-cost hydrogen production technologies.

Keywords: hydrogen; electrolysis; dissolvable anode; thermochemical effect; aluminum.

REFERENCES

- Nefedov V, Matveev V, Sukhyi K, Polishchuk Yu, Bulat A, Bluss B, et al. Electrochemical production of hydrogen in reactors with reduced energy costs. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 2023; 1156: 012034. doi: 10.1088/1755-1315/1156/1/012034.
- Squadrito G, Maggio G, Nicita A. The green hydrogen revolution. *Renewable Energy.* 2023; 216: 119041. doi: 10.1016/j.renene.2023.119041.
- Yue M, Lambert H, Pahon E, Roche R, Jemei S, Hissel D. Hydrogen energy system: a critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021; 146: 111180. doi: 10.1016/j.rser.2021.111180.
- Alia S, Ding D, McDaniel A, Toma FM, Dinh HN. How to make clean hydrogen. *Electrochem Soc Interface.* 2021; 30: 50-56. doi: 10.1149/2.F13214IF.

5. Koul Y, Devda V, Varjani S, Guo W, Ngo HH, Taherzadeh MJ, et al. Microbial electrolysis: a promising approach for treatment and resource recovery from industrial waste water. *Bioengineered.* 2022; 13(4): 8115-8134. doi: 10.1080/21655979.2022.2051842.

6. Dubrovin IA, Hirsch LO, Rozenfeld S, Gandu B, Menashe O, Schechter A, et al. Hydrogen production in microbial electrolysis cells based on bacterial anodes encapsulated in a small bioreactor platform. *Microorganisms.* 2022; 10: 1007. doi: 10.3390/microorganisms10051007.

7. Karchiyappan T. A review on hydrogen energy production from electrochemical system: benefits and challenges. *Energy Sources Part A Recovery Util Environ Eff.* 2018; 41(7): 902-909. doi: 10.1080/15567036.2018.1520368.

8. Ren F, Xu J, Feng L. An effective bimetallic oxide catalyst of $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ for alkaline overall water splitting. *Nano Res.* 2024; 17: 3785-3793. doi: 10.1007/s12274-023-6316-4.

9. Vikraman D, Hussain S, Hailiang L, Karuppasamy K, Sivakumar P, Santhoshkumar P, et al. Spinel-structured metal oxide-embedded MXene nanocomposites for efficient water splitting reactions. *Inorg Chem Front.* 2022; 9: 5903-5916. doi: 10.1039/D2QI01564A.

10. Mohan AA, Sandhyarani N. Chapter 4 - Carbon nanostructures for energy generation and storage. In: *Applications of Multifunctional Nanomaterials. Micro and Nano Technologies.* Amsterdam: Elsevier, 2023; p. 57-94. doi: 10.1016/B978-0-12-820557-0.00010-2.

11. Meroueh L, Eagar TW, Hart DP. Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water. *ACS Appl Energy Mater.* 2020; 3(2): 1860-1868. doi: 10.1021/acsaem.9b02300.

12. Xiao F, Yang R, Liu Z. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: a review. *Int J Hydrogen Energy.* 2022; 47: 365-386. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.241.

13. Bairachnyi V, Rudenko N, Zhelavska Yu, Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Mater Today Proc.* 2019; 6: 299-304. doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.108.

14. Tossell JA. Theoretical studies on aluminate and sodium aluminate species in models for aqueous solution $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{NaAl}(\text{OH})_4$. *Am Mineral.* 1999; 84(10): 1641-1649. doi: 10.2138/am-1999-1019.

15. Coulir Y, Tremaine PR. Standard partial molar capacities and enthalpies of formation of aqueous aluminate under hydrothermal condition from integral heat of solution measurement. *J Chem Thermodyn.* 2014; 78: 79-92. doi: 10.1016/j.jct.2014.06.020.