

氢化铝锂颗粒释氢反应过程热-力特性分析 及其恒速释氢技术

陈明¹, 何慧之¹, 李智辉², 张凯³, 王钰楠¹, 虞江¹, 沈逸舟¹,
纪维莲¹, 张辉³, 任长³, 成永红^{2,3}

(1. 国网上海市电力公司市南供电公司, 200240, 上海; 2. 西安交通大学电工材料电气绝缘
全国重点实验室, 710049, 西安; 3. 西安一九零八新能源科技有限公司, 710138, 西安)

摘要: 针对氢化铝锂水解释氢反应速度超快、难以控制的难题,从氢化铝锂颗粒与水反应基本特性研究入手,研究了氢化铝锂颗粒水解反应的热-力过程,设计了一种包含储氢材料反应料仓的恒速释氢装置,研究了氢化铝锂颗粒粒径、材料成型力、料柱直径对水解释氢特性曲线的影响。结果表明:氢化铝锂颗粒在水解反应中受到热膨胀浮力、微气泡推力、流体阻力、静水浮力、重力的作用,整个水解释氢过程包含驱动加速、阻力平衡、减速沉降 3 个阶段。其中,驱动加速阶段氢气迅速上升,材料颗粒受到微气泡推力占主导,推动颗粒也迅速上升;阻力平衡阶段氢气已释放、颗粒相对运动速度逐步下降,流体阻力逐步占主导,颗粒逐渐达到阻力平衡;减速沉降阶段由于反应生成物的重力大于浮力,反应生成物逐步沉降;在 19.6 kN 材料成型力下,筛网目数为 200 左右的氢化铝锂颗粒的恒速释氢效果最好。该研究为未来将氢化铝锂作为氢能载体使用提供了一种安全、有效、可控的恒速释氢的方法。

关键词: 氢化铝锂;水解释氢;热-力特性分析;恒速释氢装置

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202605007 **文章编号:** 0253-987X(2026)05-0071-11

Thermal Mechanical Characteristics Analysis of Hydrogen Release Reaction Process of Lithium Aluminum Hydride Particle and Its Constant Rate Hydrogen Release Technology

CHEN Ming¹, HE Huizhi¹, LI Zhihui², ZHANG Kai³, WANG Yunan¹, YU Jiang¹,
SHEN Yizhou¹, JI Weilian¹, ZHANG Hui³, REN Chang³, CHENG Yonghong^{2,3}

(1. Shinan Power Supply Company of State Grid Shanghai Electric Power Company, Shanghai 200240, China;
(2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. Xi'an 1908 New Energy Technology Co., Ltd., Xi'an 710138, China)

Abstract: To address the challenge of the extremely fast and difficult-to-control hydrogen release rate during the hydrolysis reaction of lithium aluminum hydride (LiAlH_4), An investigation into the fundamental characteristics of the reaction between LiAlH_4 particles and water is begun. The thermal-mechanical process of LiAlH_4 particle hydrolysis is examined. A constant-rate hydrogen release device incorporating a reaction chamber for the hydrogen storage material is designed. The

effects of LiAlH_4 particle size, material forming force, and material column diameter on the hydrogen release characteristic curves during hydrolysis are investigated. The results indicate that during the hydrolysis reaction, LiAlH_4 particles are subjected to thermal expansion buoyancy, microbubble thrust, fluid resistance, static water buoyancy, and gravity. The entire hydrogen release process during hydrolysis comprises three stages: driving acceleration, resistance equilibrium, and deceleration sedimentation. In the driving acceleration stage, hydrogen is rapidly released, and the microbubble thrust dominates, propelling the particles to rise rapidly. During the resistance equilibrium stage, hydrogen release nears completion, the relative motion speed of the particles gradually decreases, and fluid resistance becomes dominant, leading the particles to approach a state of resistance equilibrium. In the deceleration sedimentation stage, the reaction products sediment gradually due to their gravity exceeding buoyancy. Under a material forming force of 19.6 kN, LiAlH_4 particles with a particle size around 200 mesh exhibit the most effective constant-rate hydrogen release. It provides a safe, effective, and controllable method for achieving constant-rate hydrogen release from LiAlH_4 , supporting its potential future application as a hydrogen energy carrier.

Keywords: lithium aluminum hydride; hydrolysis to release hydrogen; thermal mechanical characteristic analysis; controlled constant speed hydrogen release device

氢能凭借具有氢原料来源广泛、燃烧性能好、绿色环保、可做为二次能源长期储存等特点,在能源领域占有重要的地位。氢能产业链包括制、储、运、用等环节,其中储运环节是目前氢能发展的障碍之一^[1]。高密度金属氢化物固态储氢材料具有储氢密度高、可常温常压长期存储、不需要压力容器等优点,有望成为重要的氢储运运用方式,但如何安全、高效、可控释放氢气是亟待解决的技术难题。金属氢化物固态储氢材料与水发生化学反应来释放氢气称为水解释氢,是一种重要的释放氢气的途径。水解释氢量由其化学反应式决定,水解释氢特性则与其化学反应过程的热-力特性密切相关。不同储氢材料的水解释氢反应特性不一样^[2],有的反应缓慢,需要催化剂,有的呈“爆炸性”反应,难以控制。对于呈“爆炸性”反应的固态储氢材料,深入开展固态储氢材料水解释氢过程热-力特性分析及其恒速水解释氢技术研究具有重要意义。

常见的高密度固态水解储氢材料有:氢化锂(LiH)、氢化镁(MgH_2)、氢化钙(CaH_2)、硼氢化钠(NaBH_4)、硼氢化锂(LiBH_4)、氢化铝锂(LiAlH_4)等。 LiH 水解反应在过量水的条件下自然进行,氢氧化锂(LiOH)会溶解在过量的水中,并从反应位点移除,维持反应^[3], LiH 与水反应生成氢气的速率,可以用基于非平衡热力学模型来描述,该速率与 LiH 的表面积以及固相和水相中 LiOH 的化学活度差成正比^[4-6]。 MgH_2 水解反应过程中会迅速生成

氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 钝化层,覆盖在 MgH_2 表面,阻碍 MgH_2 与水的进一步接触,可通过添加各种催化剂来改善水解性能,或使用高剪切反应器促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶种和 MgH_2 颗粒之间的传质来改善水解性能^[7-10]。 CaH_2 与水的反应可在相对较低的温度下进行^[11],控制氢气释放速率是关键挑战,一种方法是将 CaH_2 与热固性树脂混合,制备出无机-有机杂化材料^[12],另一种方法是用乙二醇、甲醇和乙醇等溶剂来实现可控放氢^[13]。 NaBH_4 吸水性强,在水中或乙醇中溶解并快速发生水解反应^[14-16],但随后进程缓慢,需要开发高效的催化剂以提高氢气释放速率^[17-19],包括贵金属催化剂(如 Ru 、 Pt)^[20-23] 和非贵金属催化剂(如 Co 、 Ni)^[24-27]。 LiBH_4 与水反应需要开发适当的催化剂,三维磁性催化剂可实现对硼氢化物水解反应的实时动态调控^[28],极性 $\text{O}-\text{Co}-\text{P}$ 位点能够加速双分子活化动力学,降低活化能,从而提高氢气生成效率^[29]。

LiAlH_4 是一种白色固体结晶,理论储氢质量分数为 10.6%,理论水解释氢质量分数可达 21% 以上,是少有的释氢质量分数超过 20% 的储氢材料,是一种具有潜力的高效固态储氢材料。 LiAlH_4 在室温条件下就可以和水进行自发反应产生氢气,在不加控制的情况下, LiAlH_4 遇水立即发生“爆炸性”的剧烈反应,难以控制氢气的流量^[30]。为了安全稳定释氢,有学者发明了一种石墨烯界面纳米阀技术来控制 LiAlH_4 与水的接触^[31],阐释了零下低温条件下水解

动力学特性和醇解动力学特性^[31-33],设计了一种具有增强的应变能力和密封性的水解反应器^[33]。

本文针对化学纯的 LiAlH_4 颗粒水解反应的热-力过程及其恒速水解释氢技术开展研究,以期能够直接匹配燃料电池使用,为未来将 LiAlH_4 作为氢能载体使用提供了一种安全、有效、可控释氢的方法。

1 LiAlH_4 材料颗粒水解释氢过程中热-力特性分析

LiAlH_4 材料颗粒水解释氢是一个复杂的化学反应过程,呈现固、液、气三态。固态 LiAlH_4 储氢材料在遇到液态反应水时发生化学反应,释放气态的氢气,同时产生大量的热;热通过反应水进行传导,并对外散热。水解反应的高热使水产生气化,与氢气一起形成的微气泡作用到 LiAlH_4 材料颗粒上,形成微气泡推动力;同时在热流的作用下对 LiAlH_4 材料颗粒产生热膨胀浮力;热还使反应液体产生流动,与 LiAlH_4 材料颗粒产生速度差,形成流体阻力,多重因素作用下使 LiAlH_4 材料颗粒在反应体系中产生运动。要理解 LiAlH_4 材料颗粒水解释氢过程中热-力特性,需要了解 LiAlH_4 材料颗粒水解释氢热效应,以及整体反应体系中的热膨胀力、反应微气泡运动力、流体阻力、水的静态浮力、材料颗粒的重力等多重力形成的暂态合力对水解释氢过程的影响。

本文以 1 mm 粒径的 LiAlH_4 材料颗粒为例分析 LiAlH_4 水解释氢过程中热-力特性。

1.1 LiAlH_4 水解释氢反应焓计算

LiAlH_4 与水发生反应是一个放热反应。可以用下式来计算反应热



在该反应中, LiAlH_4 中的氢为-1 价,具有强还原性,水中的氢为+1 价,二者发生归中反应生成 0 价的氢气,放出大量的热。在标准状态(25 ℃、101.325 kPa)下,反应焓依据赫斯定律计算:反应的标准焓变等于产物的标准生成焓之和减去反应物的标准生成焓之和。 LiAlH_4 水解反应的标准焓变 ΔH 为

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{LiOH}} + \Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} + \Delta H_{\text{H}_2}) - (\Delta H_{\text{LiAlH}_4} + 4\Delta H_{\text{H}_2\text{O}})$$

(2)

根据 Gurvich 等^[34] 的文献,获取用于计算 LiAlH_4 标准生成焓的数据,如表 1 所示。

表 1 有关物质标准生成焓
Table 1 Standard enthalpy of formation for substances

物质	状态	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
LiAlH_4	固态(s)	-116.3
H_2O	液态(l)	-285.8
LiOH	固态(s)	-508.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$	固态(s)	-1 276.3
H_2	气态(g)	0(单质)

当 1 mol LiAlH_4 和 4 mol H_2O 反应时,会生成 1 mol LiOH 、1 mol $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 4 mol H_2 ,计算得到 LiAlH_4 水解反应标准反应焓 ΔH_{sum} 为 -525.4 kJ/mol,这表明该水解反应过程是放热反应。

1.2 LiAlH_4 水解释氢中颗粒受力计算方法

LiAlH_4 与水发生反应是复杂的多相流过程。 LiAlH_4 水解释氢反应发生在材料颗粒与水接触的界面上,形成气、液、固三相混合区,包括气相的氢气、液相的水和 LiOH 溶液、固相的絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$,且反应过程产生大量热和微气泡,会对反应进程产生影响。

为了解反应过程中颗粒受力运动情况,对 LiAlH_4 水解释氢中颗粒受力运动状态分析作几个核心假设:①反应在颗粒表面均匀快速进行;②产生的氢气在颗粒表面瞬间形成微气泡并迅速脱离;③忽略气泡合并、热辐射、水的汽化吸热等复杂过程;④反应放热全部用于瞬间加热颗粒周围极薄的一层水壳,形成一个高温区;⑤颗粒在反应初期保持球形。

参考文献[35], LiAlH_4 颗粒在水解反应中将受到重力 F 、静水浮力 F_{buoyancy} 、微气泡推力 F_{bubble} 、热膨胀浮力 F_{thermo} 、流体阻力 F_{drag} 等作用。这些力可以通过以下公式来计算。

(1)重力。重力是粒子在地球引力作用下所承受向下作用力,公式为

$$F = m_p g = \rho_{\text{LiAlH}_4} V_p g$$

(3)

式中: m_p 是粒子的质量; g 是重力加速度; ρ_{LiAlH_4} 是 LiAlH_4 的密度; V_p 是粒子体积。经计算, $F = 4.71 \times 10^{-6}$ N。

(2)静水浮力。静水浮力是粒子在水中所承受的静态向上作用力,计算公式为

$$F_{\text{buoyancy}} = \rho_{\text{water}} V_p g$$

(4)

式中: ρ_{water} 是水的密度。经计算, $F_{\text{buoyancy}} = 5.12 \times 10^{-6}$ N。

(3)微气泡推力。微气泡推力是最复杂也最重要的力。气泡脱离时对颗粒产生反冲力,其宏观表现为推力,微气泡推力的计算公式为

$$F_{\text{bubble}} = (dm_{\text{H}_2}/dt)u_{\text{bubble}} \quad (5)$$

式中: dm_{H_2}/dt 是氢气质量产生速率; u_{bubble} 是气泡脱离时的平均速度。

(4)热膨胀浮力。反应热使颗粒周围的水温急剧升高,导致体积膨胀、密度下降,产生额外的局部浮力。热膨胀浮力的计算公式为

$$F_{\text{thermo}} = (\rho_{\text{fcold}} - \rho_{\text{fhot}})V_p g \quad (6)$$

式中: ρ_{fcold} 、 ρ_{fhot} 分别是流体在室温、高温下的密度。

(5)流体阻力。流体阻力与颗粒在流体中运动所受到的阻力,其与运动速度有关,公式为

$$F_{\text{drag}} = \frac{1}{2}\rho_{\text{water}}u_{\text{re}}C_dA_p \quad (7)$$

式中: C_d 是阻力系数(取决于雷诺数 Re); A_p 是颗粒的投影面积; u_{re} 是颗粒的相对运动速度。

1.3 LiAlH₄ 水解释氢中颗粒受力数值计算

对 LiAlH₄ 水解释氢中颗粒受力情况进行数值分析,以 50 目 LiAlH₄ 颗粒粒子(直径约 1 mm)为例进行计算。计算中涉及的基本参数如表 2 所示。

表 2 颗粒受力计算涉及的基本参数

Table 2 Basic parameters involved in particle force calculation

参数	数值
颗粒粒径 d_p/mm	1.0
LiAlH ₄ 密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.917
Al(OH) ₃ 密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.42
LiOH 密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.60
LiAlO ₂ 密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.615
室温水密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.997
100 °C 水的密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.958
水动力黏度 $\mu_{\text{water}}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	1.01×10^{-3}
水的比定压热容 $c_p/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	4 184
重力加速度 $g/(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$	9.81

对于 1 mm 直径的颗粒,可计算得到 $V_p = 0.523 \text{ mm}^3$ 、 $A_p = 0.785 \text{ mm}^2$,进而可计算得到 LiAlH₄、Al(OH)₃、LiOH、LiAlO₂ 颗粒质量分别为 0.479、1.266、0.763、1.367 μg 。基于上述基本参数和计算参数,可计算得到 F 、 F_{buoyancy} 、 F_{bubble} 、 F_{thermo} 、 F_{drag} 。

1.3.1 微气泡推力

由于 LiAlH₄ 接触到水反应速率极快,假设颗粒在反应时间 $t_{\text{reaction}} = 1 \text{ ms}$ 内完全反应,则产生微气泡推力的气泡在瞬态水解反应产生 H₂,因此需要计算 dm_{H_2}/dt 的变化。1 mol LiAlH₄ 水解能产生 4 mol H₂,摩尔质量比为 $8/38 \approx 0.21$,产生的氢气质量约为 0.101 μg 。

由于 LiAlH₄ 接触到水,其反应速率极快,假设颗粒在 $t_{\text{reaction}} = 0.001 \text{ s}$ 内完全反应。则氢气产生速率达到 101 $\mu\text{g/s}$ 。

考虑气泡在脱离前的受力平衡,对于微米级气泡, u_{bubble} 约为 10 ~ 500 mm/s,取中间值 $u_{\text{bubble}} \approx 100 \text{ mm/s}$,可计算得到 $F_{\text{bubble}} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ N}$ 。

1.3.2 膨胀浮力

热膨胀导致浮力计算涉及流体在室温下的密度。由于流体介质为水,该密度可近似为水的密度,即 $\rho_{\text{fcold}} \approx \rho_{\text{water}} = 997 \text{ kg/m}^3$;高温下水的温度计算,首先要计算该水解放热反应能使局部水温升高到多少。颗粒释氢材料的总放热量 Q 和温升 ΔT 计算公式分别为

$$Q = |\Delta H_{\text{sum}}|n_{\text{LiAlH}_4} = |\Delta H_{\text{sum}}|(m_{\text{LiAlH}_4}/M_{\text{LiAlH}_4}) \quad (8)$$

$$\Delta T = Q/(m_{\text{water}}c_p) \quad (9)$$

式中: n_{LiAlH_4} 为 LiAlH₄ 物质的量, mol; m_{LiAlH_4} 为 LiAlH₄ 的质量, g; M_{LiAlH_4} 为 LiAlH₄ 的摩尔质量,取 38 g/mol; m_{water} 为被加热水的质量。

根据 1.1 节计算结果,可得到颗粒材料释氢的总放热量 $Q = 6.62 \text{ J}$ 。假设这部分热量在 $t = 1 \text{ ms}$ 内仅用于加热 10 倍颗粒体积的水(颗粒表面一个非常薄的“热壳”,10 倍颗粒水的体积 $V_{\text{water}} = 5.23 \text{ mm}^3$),该部分水的质量 $m_{\text{water}} = 5.22 \text{ mg}$,从而可以计算得到水的温升约为 304 °C。该温度显然超过了沸点,意味着局部水会剧烈沸腾。在不考虑压力影响的情况下,可用 100 °C 水的密度 $\rho_{\text{water}100}$ 来表示 ρ_{fhot} ,计算可得热膨胀浮力 $F_{\text{thermo}} \approx 2.15 \times 10^{-7} \text{ N}$ 。

1.3.3 流体阻力

根据式(7),要计算流体阻力先要计算出雷诺数。雷诺数的计算公式为

$$Re = (\rho_{\text{water}}u_p d_p)/\mu_{\text{water}} \quad (10)$$

式中: u_p 为颗粒速度; μ_{water} 为水动力黏度; d_p 为颗粒粒径。式(10)表明, Re 与颗粒运动速度成正比。假设在气泡推力主导下,颗粒获得了很高的速度,这里取 $u_p = 500 \text{ mm/s}$,可计算得到雷诺数 $Re = 493$ 。对于球形颗粒来说,当 $Re = 493$ 时,流体阻力处于过渡区, $C_d \approx 0.5$ 。因此,可计算得到 $F_{\text{drag}} = 4.906 \times 10^{-6} \text{ N}$ 。

1.4 LiAlH₄ 水解释氢中颗粒运动状态分析

根据以上计算,对 LiAlH₄ 水解释氢中颗粒合力进行分析。正确的分析需要建立运动微分方程,并观察颗粒速度 $u_p(t)$ 和合力 $F_{\text{net}}(t)$ 随时间的变化。取向上为正方向,在任意时刻 t ,颗粒受到的瞬时合力是时间的变量

$$F_{\text{net}}(t) = F_{\text{bubble}}(t) + F_{\text{thermo}}(t) + F_{\text{buoyancy}} - F - F_{\text{drag}}(u_p(t)) \quad (11)$$

这里, F_{buoyancy} 和 F 是恒定的; $F_{\text{thermo}}(t)$ 和 $F_{\text{bubble}}(t)$ 是脉冲函数, 在 -1 ms 内达到峰值后衰减为0。为简化, 假设它们在 $0 < t < t_{\text{reaction}}$ 内为常数(取其峰值), 之后变为0; $F_{\text{drag}}(u_p(t))$ 完全取决于瞬时速度 $u_p(t)$ 。

利用式(11)可对 LiAlH_4 颗粒的水解释氢反应过程中颗粒的运动状态进行分析。

1.4.1 阶段1:驱动加速阶段($0 < t < 1 \text{ ms}$)

这个阶段是一个复杂固、液、气多相流过程。起初, 反应物是固态, 遇到液态反应水, 生成氢气和固态生成物, 反应界面产生的高温使水汽化形成水蒸气, 水蒸气和氢气的微气泡形成向上的推动力, 瞬时作用在未反应完的 LiAlH_4 颗粒上。同时在热流的作用下, 热流对 LiAlH_4 颗粒材料产生热膨胀浮力, 由于初始时刻 $t=0$, 因此相应颗粒相对运动速度 $u_p = 0$, $F_{\text{drag}} = 0$ 。

颗粒受到合力 $F_{\text{net}} \approx F_{\text{bubble}} + F_{\text{thermo}} + F_{\text{buoyancy}} - F \approx 1.07 \times 10^{-5} \text{ N}$ (方向向上)。

颗粒(固体反应物和固体生成物)被合力加速向上, u_p 从0开始迅速增加, 粒子产生速度差, 形成流体阻力, F_{drag} 开始生成并增大, 导致向上的净合力 F_{net} 逐渐减小, 但方向仍然向上, 颗粒继续加速。

1.4.2 阶段2:阻力平衡阶段(运动速度达峰值 u_{max})

当 u_p 增加到某个值时, 流体阻力 F_{drag} 增长到与向上的推力 F_{bubble} 等驱动力大小相等。 $F_{\text{net}} = 0$, 加速度 $du/dt = 0$, 颗粒速度达到峰值。

该阶段 LiAlH_4 颗粒表面因反应热产生的水蒸气遇到大量的反应水基本被吸收, 只有氢气突出水面继续向上运动, 氢气与固/液分离; 固相的 LiOH 和与水接触溶解的 LiOH 溶液, 固相的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在混合液中漂浮运动, 随着 F_{bubble} 的逐渐消失, 在流体阻力 F_{drag} 作用下, 固相粒子运动渐渐由上升转为下降, 忽略其他小力, $F_{\text{bubble}} \approx F_{\text{drag}} + F$, 逐步达到一个阻力平衡状态。

1.4.3 阶段3:减速沉降阶段($t > 1 \text{ ms}$)

LiAlH_4 颗粒水解反应结束, F_{bubble} 和 F_{thermo} 迅速衰减为0, 此时颗粒仍有向上的速度 u_p 。

合力 $F_{\text{net}} = F_{\text{buoyancy}} - F - F_{\text{drag}}(u) \approx 0.41 \times 10^{-6} - F_{\text{drag}}(u)$, 合力是颗粒运动速度的函数, 随着运动速度的变化, 在速度较大(如 $u_p = 500 \text{ mm/s}$) 时, 流体阻力 $F_{\text{drag}} = 4.906 \times 10^{-6} \text{ N}$, 远大于净浮力 $0.4 \times 10^{-6} \text{ N}$, 使颗粒开始剧烈减速, 很快速度减为

0, F_{bubble} 力消失, 这时 LiAlH_4 颗粒已经转变为液相 LiOH 溶液、固相的絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiOH 已经开始形成水合铝酸锂 $\text{LiAl}(\text{OH})_4$, 它们固相物的重力发生变化: $F_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1.24 \times 10^{-5} \text{ N}$, $F_{\text{LiAlO}_2} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ N}$ 。

这时 $F_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ 和 F_{LiAlO_2} 均远大于 F_{buoyancy} , 颗粒呈现明显的下降运动, 逐步沉降, 整个释氢过程完成。图1为 LiAlH_4 释氢过程颗粒运动受力分析示意图。

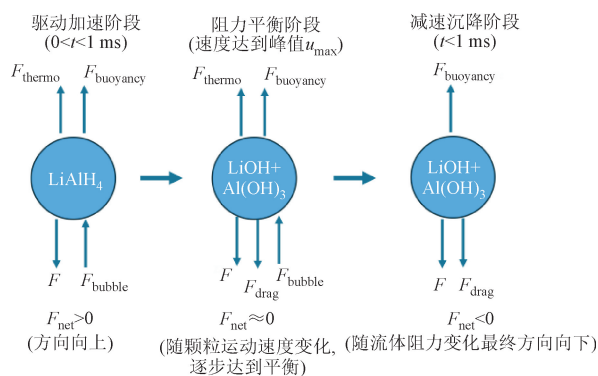


图1 LiAlH_4 水解释氢过程中颗粒运动受力分析示意图

Fig. 1 Schematic diagram of particle motion force analysis during LiAlH_4 hydrogen release process

2 LiAlH_4 恒速水解释氢装置设计

LiAlH_4 的形态主要为粉末状, 材料密度本身较小约 0.917 g/cm^3 。当用粉末材料进行水解释氢反应时, 主要集中在水面反应, 压力、温度变化较快, 使得反应不受控制, 具有燃爆的风险; 当用制备的块状材料进行水解释氢反应时, 块状材料在水中的释氢反应时间很短, 且反应速率具有强波动性, 无法作为燃料电池的稳定供应氢源, 如图2所示。因此, 需要设计一种可以控制 LiAlH_4 释氢过程的装置。

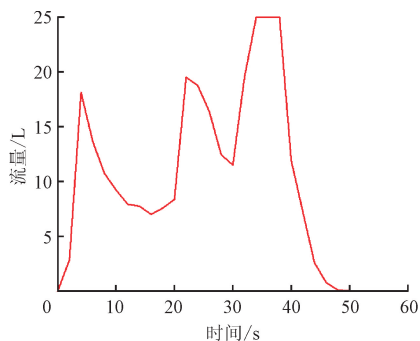


图2 无规则块状 LiAlH_4 水解释氢特性

Fig. 2 Hydrolytic hydrogen release characteristics of irregular block shaped LiAlH_4

根据上述对 LiAlH_4 水解释氢过程的热-力分析,依据水解释氢过程驱动加速、阻力平衡、减速沉降3个阶段呈现出的粒子运动特性,设计了一种安全、可控的 LiAlH_4 水解反应释氢装置,如图3所示。

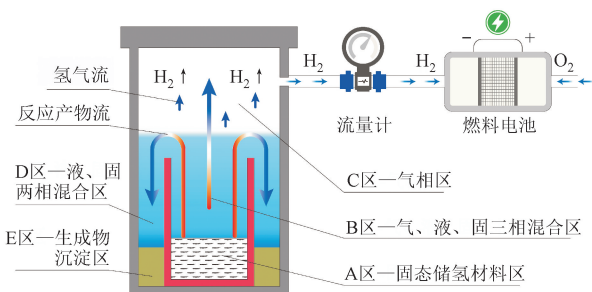


图3 LiAlH_4 水解释氢装置工作原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the working principle of LiAlH_4 hydrogen release device

该装置内部空间分为A、B、C、D、E共5个区,各个区在 LiAlH_4 水解释氢过程承担着不同的功能。A区为 LiAlH_4 固态储氢材料水解释氢料柱单元,其由金属料仓和 LiAlH_4 料柱组成(如图4所示),水解释氢反应发生在A区和B区的界面上,通过金属料仓来限制反应界面的大小,以此控制释氢速率,这个界面在水解反应过程中是不断更新的,反应生成物通过多重作用力运动到金属料仓外部,避免沉降在反应界面上影响反应进程。B区为气、液、固三相混合区,包括氢气、水和反应产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiOH ,该区域存在复杂的多相流过程,一方面固态储氢材料与液态水发生反应,生成氢气和反应生成物,生成物 LiOH 与水接触会溶解在水中形成溶液, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是絮状固态物,它们对持续反应造成影响;另一方面反应过程产生大量的影响反应进程的热和微气泡。C区为气相区,主要是水解释氢产生的氢气以及极少量未被完全吸收的水蒸气。D区为液、固两相混合区,包括水和反应产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (絮状悬浮态)和 LiOH (溶液态)。E区为生成物沉淀区,主要是反应产物水合铝酸锂 $\text{LiAl}(\text{OH})_4$ 。

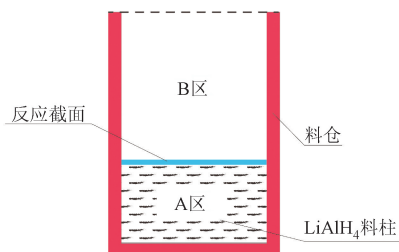


图4 料柱单元结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of silo unit structure

工作时将金属料仓至于反应罐内,再添加反应水,当反应水接触到金属料仓内的储氢材料时,在接触界面发生水解反应。该水解反应在反应界面处非常剧烈,直径为1 mm的材料颗粒在起始反应时受到的向上作用力的合力为 $1.07 \times 10^{-5} \text{ N}$,反应生成物强烈向上运动,实验可以清晰观察到该过程。当气泡推力消失,反应生成物向下运动,但由于不断有新的反应生成物向上运动,导致原本要向下垂直运动的生成物向两边偏移,被带出金属料仓区域。

释氢反应装置在水解释氢过程中起到以下作用。

(1)当 LiAlH_4 水解释氢料柱单元置于反应罐中,向反应罐里添加反应水后,水解反应在 LiAlH_4 与水接触的界面(即A区与B区界面)上发生。由于有料仓的约束,反应被限制在料仓内进行,料仓的截面积决定着释氢速度和流量。水解反应在B区内形成固、液、气三相混合区,整体气固液运动向上,使反应物和生成物呈现向上运动状态。

(2)B区的上界面高于料仓高度,使B区中的反应水有一定的高程差,在反应界面上形成一定的压力,对快速反应起到抑制作用,粒子在反应水中有一个减速过程,防止粒子“溅射”出来造成危险。

(3)料仓内反应界面上产生的水蒸气在穿越反应水时基本被吸收,水解反应释放的氢气通过B区上升到C区,并通过反应罐上的氢气出口输送至反应罐外,可以匹配燃料电池直接使用。

(4)随着反应持续,反应生成物固相 LiOH 逐步溶解形成液相 LiOH 溶液,反应水成为混合 LiOH 溶液的水,且 LiOH 溶液浓度在增加,直至达到饱和状态,使 LiOH 析出,该过程需要较长时间。由于水解反应为放热反应,故B区的反应水溶液存在强烈对流效应,再加上反应所产生的氢气和水蒸气的推动,反应产物中溶解率较低的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 被从B区推动至D区,反应持续析出的未溶解固相 LiOH 也运动至D区,这样就避免了因 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉积在料仓中 LiAlH_4 的表面导致反应速率大幅度下降的问题。

(5)在D区的大部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和固相 LiOH 沉淀到E区。同时,随着D区因液相 LiOH 溶液碱性浓度越来越高,水温也在逐步上升,当达到一定碱液浓度和温度时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 LiOH 逐步形成水合铝酸锂 $\text{LiAl}(\text{OH})_4$,这是一个不稳定相,很容易失去水分子而形成更稳定的偏铝酸锂 LiAlO_2 ,沉淀在E区。

总体来说,通过一定的成型力将粉末状的储氢材料制备成料柱单元,储氢材料与料柱管身紧密接触,水无法通过侧面渗入下方;料仓投入水中后在水面以下进行反应,反应界面一直保持固定,大小为料仓内截面,反应速率基本稳定;反应过程中水与储氢材料表面反应后产生氢气向上排出,形成了进水与出气的动态平衡,使得反应速率一直保持在一定的范围内,从而形成稳定速率释氢。通过以上结构设计,可以实现 LiAlH_4 水解反应的恒速释氢。

3 LiAlH_4 恒速水解释氢特性影响因素实验研究

3.1 实验步骤和参数

实验用 LiAlH_4 材料来自多家供应商,材料均为化学纯,质量分数大于 97%。

由于 LiAlH_4 化学性质活泼,可以和空气中的水分子发生反应,在制备 LiAlH_4 储氢材料水解释氢试样时,全程在有正压氩气保护的手套箱内进行,制备时确保手套箱内的水、氧浓度(质量分数)均低于 0.000 1%,以确保制备过程不会降低样品的纯度。

(1)先使用球磨机,制备不同粒径的 LiAlH_4 颗粒料,再通过分筛的办法,筛选出合适粒径的 LiAlH_4 ,包括 50~60、60~70、70~80、80~100、150~200、200~300 目等。

(2)将不同粒径的 LiAlH_4 粉末置于不同直径的金属料仓容器内,使用压机制备出不同成型力的 LiAlH_4 水解释氢料柱单元。料仓直径分别为 25、36、38、40 mm,成型力分别为 9.8、14.7、19.6、39.2、58.8、78.4 N。

(3)针对研究目的进行水解释氢实验。将由金属料仓和 LiAlH_4 料柱组成的水解释氢料柱单元置于反应罐内,添加适量反应水,盖上密封盖,接通流量计,进行水解释氢流量测量,记录相关实验数据。

本文重点研究不同材料粒径、不同压力、不同料仓直径对 LiAlH_4 释氢特性的影响。每个规格的试样不少于 3 个,以保证测试数据具有重复性。

3.2 不同 LiAlH_4 颗粒粒径对水解释氢特性的影响

LiAlH_4 固态储氢材料的颗粒尺寸对水解释氢反应进程有较大影响,本文研究了在相同储氢材料

质量、相同料仓直径(36 mm)、相同材料成型力(11.76 kN)作用下,不同 LiAlH_4 储氢材料颗粒尺寸对水解释氢特性的影响。实验样品数据如表 3 所示。

表 3 不同材料颗粒粒径样品参数

Table 3 Parameters of samples with different particle sizes

样品 编号	材料颗粒 筛网目数	材料 成型力/kN	材料 质量/g	材料料仓 直径/mm
A1	50~60	11.76	24	36
A2	60~70	11.76	24	36
A3	70~80	11.76	24	36
A4	80~100	11.76	24	36
A5	150~200	11.76	24	36
A6	200~300	11.76	24	36

用上述设计的恒速释氢装置进行水解释氢实验,水解试验用水均采用纯净水,实验获取的释氢平均流量、平均释氢时长、释氢总量如表 4 所示。

表 4 不同材料颗粒粒径样品水解释氢特性

Table 4 Hydrogen release characteristics of samples with different particle sizes during hydrolysis

样品 编号	材料颗粒 筛网目数	平均流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	平均释氢 时间/s	释氢 总量/L
A1	50~60	1.780	1 905	56.85
A2	60~70	1.610	2 090	56.95
A3	70~80	1.478	2 300	57.35
A4	80~100	1.310	2 680	58.85
A5	150~200	1.265	2 730	57.67
A6	200~300	1.182	2 870	56.67

不同粒径 LiAlH_4 水解释氢曲线如图 5 所示。

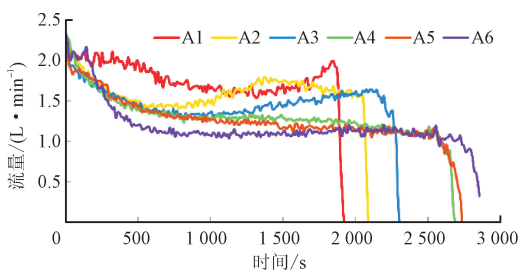


图 5 不同粒径的 LiAlH_4 释氢曲线

Fig. 5 Hydrogen release curves of LiAlH_4 with different particle sizes

(1)设计的 LiAlH_4 储氢材料水解释氢方法可以有效抑制 LiAlH_4 储氢材料遇水爆炸式反应,反

应曲线起始有一个脉冲,随后逐渐平稳直至反应终止,基本实现了恒速释氢,总释氢量在 56.67~58.85 L,平均为 57.39 L,均差为 2.6%,最大差为 3.7%。

(2)不同材料颗粒筛网目数的 LiAlH_4 储氢材料的反应特性仍有明显差异,筛网目数相对较大的 50~60、60~70、70~80 目的样品释氢过程除了起始时的脉冲外,存在着一定程度的波动,其中 50~60 目组的最大波动幅度接近 30%,释氢稳定性相对较差;而 80~100、150~200、200~300 目组释氢在第一脉冲约 360 s 之后非常平稳,波动在 5%之下,释氢稳定性好。

(3)样品材料颗粒筛网目数越小,则材料颗粒粒径越大,一定材料成型力的试样释氢速度越快,相应释氢时间越短;样品材料颗粒筛网目数越大,材料颗粒粒径越小,一定材料成型力的试样释氢速度越慢,释氢时间越长。最大释氢时间为 2 870 s,最小释氢时间约为 1 905 s,两者相差 965 s,时间相差约 1/3;最大释氢速度为 1.780 L/min,最小释氢速度为 1.182 L/min,两者相差 0.598 L/min,即释氢速度相差约 1/3,这表明 150~200 目、200~300 目最有利于恒速缓慢释氢,如需控制释氢速率,可以通过控制 LiAlH_4 筛网目数来实现。

对比未采用本设计装置进行的 LiAlH_4 粉末材料和块状材料释氢,可以发现,未采用本设计装置的释氢,由于没有外边界约束,所有接触到水的材料均迅速与水发生反应,反应时间很短。对于采用本设计的由反应罐和金属料仓结合的装置,由于与水接触的反应界面被控制到金属料仓直径内,料仓提供了储氢材料与水接触的约束条件,且由于储氢材料通过压制,形成了一个整块,反应被约束成一层一层反应,反应比较平稳;释氢反应罐则起到提供反应环境、防止释氢喷溅、过滤水蒸气的作用。

实验中发现了一个反常现象:材料粒径越大,释氢速度越快,材料粒径越小,释氢速率越慢。一方面,与 LiAlH_4 生产工艺及材料反应特性有关,目前国际上工业生产 LiAlH_4 普遍沿用 Schlesinger 反应,即在反应瓶中加入 LiH 及少量的 LiAlH_4 (作引发剂),加入乙醚溶液,经充分搅拌,使其与 LiAlH_4 全部溶解成均一体系,加热回流时滴加无水 AlCl_3 的乙醚溶液,温度控制在 28~31 ℃。反应结束后,室温静置 24 h,通过沉淀分离出 LiAlH_4 的乙醚澄清液和 LiCl 沉淀物。 LiAlH_4 乙醚溶液通过蒸馏析出乙醚得到灰白色固态结晶体的 LiAlH_4 。

LiAlH_4 的结晶直径通常在 0.8~1 mm 左右,对应的目数为 40~80 目。晶体尺寸直接影响材料的物理性质和化学反应活性, LiAlH_4 晶体直径在 0.8~1 mm 时反应活性最大。另一方面,与 LiAlH_4 成型力有关,本文所施加的 9.8~78.4 N 成型力下不会导致晶体颗粒破碎,但会使颗粒压密实,这时大颗粒相互留有的孔隙更大,使其暴露的表面更多,有利于水解反应进行;而小颗粒相互留有的孔隙较少,接触到水的机会下降,水解反应相对较慢。

3.3 不同 LiAlH_4 材料成型力对水解释氢特性的影响

LiAlH_4 材料的成型力对水解释氢反应也有较大影响,材料成型力不同,其致密度不同。本文研究了在相同储氢材料质量、相同料仓直径(36 mm)、储氢材料颗粒尺寸(100~150 目)下,不同材料成型力对水解释氢特性的影响。实验样品数据如表 5 所示。

表 5 不同材料成型力样品参数

Table 5 Sample parameters for different material forming force

样品 编号	材料 成型力/kN	材料颗粒 筛网目数	材料 质量/g	材料料仓 直径/mm
B1	9.8	100~150	9	36
B2	14.7	100~150	9	36
B3	19.6	100~150	9	36
B4	39.2	100~150	9	36
B5	58.8	100~150	9	36
B6	78.4	100~150	9	36

用上述设计的恒速释氢装置进行水解释氢实验,水解实验用水均采用纯净水,实验获取的释氢平均流量、平均释氢时长、释氢总量数据如表 6 所示。

表 6 不同材料成型力样品释氢特性

Table 6 Sample parameters for different material forming force

样品 编号	材料 成型力/kN	平均流量/ (L·min ⁻¹)	平均释氢 时间/s	释氢 总量/L
B1	9.8	1.915	630	20.07
B2	14.7	1.680	730	20.52
B3	19.6	1.380	870	19.98
B4	39.2	0.807	1 550	20.81
B5	58.8	0.496	2 520	20.85
B6	78.4	0.441	2 940	21.61

不同材料成型力下 LiAlH_4 释氢曲线如图 6 所示。

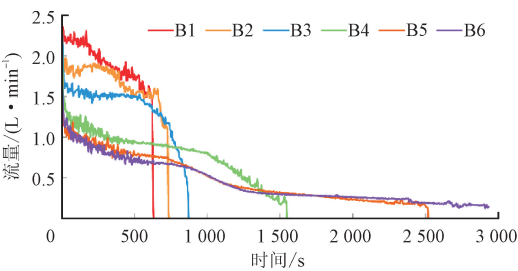


图 6 不同材料成型力的 LiAlH_4 释氢曲线

Fig. 6 Hydrogen release curves of LiAlH_4 with different material forming forces

从实验数据和曲线可以得到以下结果。

(1)不同材料成型力明显对释氢特性有影响,整体上呈现出随着成型力增加释氢速度下降、单位时间释氢量也下降、释氢时间变长的趋势,但总释氢量基本相同,在 19.98~21.61 L,平均为 20.64 L,均差为 3.2%,最大差为 7.5%。不同材料成型力的初始释氢脉冲峰值,最大约为 2.40 L,最小约为 1.68 L,两者相差 0.72 L,这与不同成型力下材料表面致密度有关。最长释氢时间 2940 s 和最短释氢时间630 s 相差 2 320 s,前者是后者的 4.6 倍;最大平均释氢量为 1.915 L/min,最小平均释氢量为 0.441 L/min,相差 1.474 L/min,前者是后者的 4.3 倍;材料成型力大的试样内部致密度高,反应副产物界面更新慢、反应水的渗透慢,致使释氢速度和单位时间释氢量均呈下降状态。

(2)当材料成型力达到 58.8 kN 及以上时,释氢曲线更平稳,大致分为 3 个阶段:第 1 阶段是释氢脉冲,大约维持 500 s 左右;第 2 阶段是释氢平稳阶段,平均释氢量约 0.66 L/min 左右,大约维持 300 s 左右开始衰减,大约 400 s 后进入到第 3 阶段;第 3 阶段约维持平均 0.25 L/min 的释氢直至完全释氢。从总体释氢曲线来看,实现了不同阶段的恒速释氢,但各阶段平均释氢量相差较大,最大平均值是最小平均值的 2 倍以上,这对直接匹配燃料电池使用是十分困难的。

(3)当材料成型力为 9.8 kN 时,释氢曲线不平稳,呈现脉冲后持续波动衰减状态,释氢量从 2.4 L 波动下降至 1.7 L 后在 30 s 内反应迅速终止,持续时间约为 630 s,释氢量下降速率达 0.07 L/min。

(4)当材料成型力在 14.7~39.2 kN 时,释氢曲线中均有一段接近恒速释氢过程,随着成型力的增加,释氢时间在增长。在成型力为 14.7 kN 时,呈现两个恒速释氢段,两者释氢量平均值相差约 0.32 L;成型力为 39.2 kN 时,在释氢脉冲后缓慢下降,然后接一个相对

平稳段,再缓慢下降,其中相对恒速段约持续 600 s,释氢量下降约 0.19 L,下降速率约 0.019 L/min,比成型力为 9.8 kN 的试样下降速率明显减缓;成型力为 19.6 kN 时,在首个释氢脉冲后出现一个持续约 450 s 的接近恒速释氢段,该段释氢量下降约 0.08 L,下降速率约为 0.01 L/min,这对匹配燃料电池提供了一个可选成型力范围,通过控制 LiAlH_4 的成型力来实现一定范围内恒速释氢。

3.4 不同 LiAlH_4 料柱直径对水解释氢特性的影响

水解释氢反应材料与反应水接触面大则单位时间释氢量大,接触面小则单位时间释氢量小。因此,释氢材料料仓直径对水解释氢有较大影响。本文选取不同样品料仓直径研究相同储氢材料粒径和质量下,材料料仓直径对释氢特性的影响。为了研究料仓直径对释氢特性的影响,需要保持其他参数一致,这里由于料仓直径发生了变化,导致单位面积上成型力不一样,要使研究数据具有可比性,需要保持材料颗粒所承受的压强一致,因此根据料仓直径的变化,改变材料成型力,以使作用在颗粒上的压强一致。表 7 给出了实验样品相关数据,其中材料成型压强最大为 19.99 MPa,最小为 19.20 MPa,平均为 19.65 MPa,最大偏差为 0.45 MPa。

表 7 不同储氢材料料仓直径样品参数

Table 7 Sample parameters of different hydrogen storage material silo diameters

样品编号	材料料仓直径/mm	材料颗粒筛网目数	材料成型力/kN	材料成型压强/MPa	材料质量/g
C1	25	100~150	9.8	19.99	18
C2	36	100~150	19.6	19.20	18
C3	38	100~150	22.5	19.89	18
C4	40	100~150	24.5	19.50	18

用上述设计的装置进行水解释氢实验,实验用水均采用纯净水,实验获取的释氢平均流量、平均释氢时长、释氢总量如表 8 所示。

表 8 不同直径样品释氢特性

Table 8 Hydrogen release characteristics of samples with different diameters

样品编号	样品料仓直径/mm	平均流量/(L·min ⁻¹)	平均释氢时间/s	释氢总量/L
C1	25	0.925	2 580	39.80
C2	36	1.427	1 700	40.35
C3	38	1.573	1 530	40.21
C4	40	1.688	1 420	39.96

不同材料料仓直径下材料释氢曲线如图7所示。

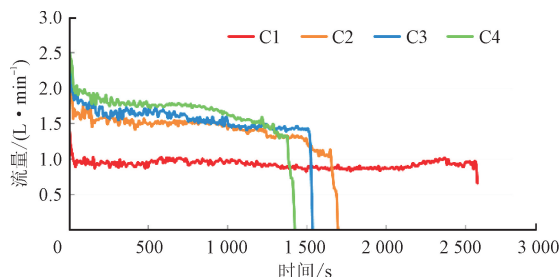


图7 不同材料料仓直径的 LiAlH_4 释氢曲线

Fig. 7 Hydrogen release curves of LiAlH_4 with different material silo diameters

实验表明:

(1)在储氢材料总量相同的情况下,不同材料料仓直径对释氢总量没有影响,释氢总量在 39.80~40.35 L 之间,平均释氢量为 40.08 L,均差为 0.7%,最大差为 1.36%。

(2)受料仓直径的影响,直径 25 mm 的料仓材料释氢时间最长,为 2 580 s;直径 40 mm 的料仓材料释氢时间最短,为 1 420 s;直径 25 mm 的料仓材料释氢速度最慢,为 0.925 L/min,直径 40 mm 的料仓材料释氢速度最快,为 1.688 L/min。

(3)不同材料料仓直径均不明显影响释氢速度。其中释氢曲线最平稳的是直径 25 mm 的料仓,除起始释氢脉冲以外释氢曲线较为平直,最大值为 1.0 L,最小值为 0.83 L,波动率为 17%;直径 36、38、40 mm 的 3 组释氢曲线较为相似,均在起始脉冲后呈现缓慢下降的释氢特征,其中 38 mm 料仓释氢相对最为平稳,波动率约为 20%。如需释氢速度,可以通过改变 LiAlH_4 料仓直径来实现。

4 结 论

(1)通过对水解释氢过程热-力特性的研究,得到了储氢材料颗粒受到的重力、静水浮力、微气泡推力、热膨胀浮力、流体阻力等对 LiAlH_4 材料颗粒水解释氢特性的影响规律;通过对储氢材料颗粒运动轨迹的分析,发现整个水解释氢过程包含驱动加速、阻力平衡、减速沉降 3 个阶段,不同阶段 LiAlH_4 材料颗粒所受到的作用力不同,其运动特性也不相同。

(2)设计了一种基于柱状材料结构的 LiAlH_4 储氢材料恒速水解释氢装置,分析了装置中的 A、B、C、D、E 不同区域的作用,通过有效控制反应界面来控制反应速率和氢气产生量,通过设计料仓结构

来控制反应中粒子的溅射,通过不同区域的作用来有效控制反应生成物对后续反应影响。设计的水解释氢装置能够实现 LiAlH_4 储氢材料水解恒速释氢。

(3)储氢材料颗粒粒径、材料成型力、料柱直径对水解释氢曲线有较大影响。筛网目数越小、粒径越大,释氢流量速度越快,释氢时间越短,200 目左右的颗粒最有利于恒速缓慢释氢;材料成型力增加释氢速度下降、释氢量也下降、释氢时间变长,在 19.8 kN 成型力下制备的试样可直接匹配燃料电池供氢需求;在相同储氢材料量、不同料仓直径对释氢总量没有影响,但料仓直径越小释氢时间越长,如需在一定范围内控制释氢的速度,可以通过控制 LiAlH_4 的料仓直径来实现。

参考文献:

- [1] 国家能源局能源节约和科技装备司, 国能氢创科技有限责任公司. 中国氢能发展报告(2025) [EB/OL]. (2025-04-30) [2025-09-01]. <https://www.nea.gov.cn/20250430/96022785b3a747248288ad1c57d3a025/c.html>.
- [2] 邓雪峰, 陈顺鹏, 武晓娟, 等. 水解制氢材料研究进展 [J]. 无机材料学报, 2021, 36(1): 1-8.
DENG Jifeng, CHEN Shunpeng, WU Xiaojuan, et al. Recent progress on materials for hydrogen generation via hydrolysis [J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(1): 1-8.
- [3] PITCHER G K. Solid lithium hydride as a hydrogen source for fuel cells [C]//Proceedings of Symposium on Autonomous Underwater Vehicle Technology. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 1996: 455-460.
- [4] ZHENG Yuanbo, ZHANG Qian, MEI Suning, et al. Molecular dynamic simulation of $\text{LiH-H}_2\text{O}$ reactions using the ReaxFF reactive force field [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(11): 4329-4338.
- [5] LECKEY J H, NULF L E, KIRKPATRICK J R. Reaction of lithium hydride with water [J]. Langmuir, 1996, 12(26): 6361-6367.
- [6] 肖洒, 帅茂兵, 褚明福. LiH 水解产物及其动力学研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(S2): 321-325.
XIAO Sa, SHUAI Maobing, CHU Mingfu. Research progress on hydrolysis products and kinetics of LiH [J]. Materials Review, 2010, 24(S2): 321-325.
- [7] YUAN Chongyang, CHEN Wei, YANG Zunxian, et al. The effect of various cations/anions for MgH_2 hydrolysis reaction [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 73: 186-192.

- [8] BEREZOVETS V, KYTSYA A, ZAVALIY I, et al. Kinetics and mechanism of MgH_2 hydrolysis in MgCl_2 solutions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(80): 40278-40293.
- [9] 胡启明. 硫酸铁高效催化氢化镁水解制氢研究 [J]. *工业催化*, 2025, 33(1): 58-63.
HU Qiming. MgH_2 hydrolysis reaction catalyzed effectively by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution [J]. *Industrial Catalysis*, 2025, 33(1): 58-63.
- [10] QIN Hongyun, DONG Zixu, YU Rujun, et al. Intensifying hydrogen evolution in solid-liquid MgH_2 hydrolysis reaction by a high shear reactor [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2024, 47(9): e202200573.
- [11] DIXIT D K, GANDHI K, DIXIT B K. Theoretical calculation of hydrogen desorption energies of calcium hydride clusters [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(4): 3767-3771.
- [12] OULD-AMARA S, YADAV V, PETIT E, et al. Calcium hydrazinidoborane: synthesis, characterization, and promises for hydrogen storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(3): 2022-2033.
- [13] NAGASHIMA K, VISBAL H, HIRAO K, et al. Modification of calcium hydride as solid hydrogen source for fuel cell system [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2016, 13(2): 265-268.
- [14] JIA Xinlei, SANG Zhen, SUN Lixian, et al. Graphene-modified Co—B—P catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(16): 2732.
- [15] LIU Hanwen, ZHANG Xin, HAN Rui, et al. High-yield NaBH_4 regeneration for hydrogen storage [J/OL]. *SSRN Electronic Journal*. (2023-01-01)[2025-09-01]. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4493378>.
- [16] 张应, 李明涛, 杨伯伦. 基于量子化学计算的 BH_4^- 水解制氢反应机理研究 [J]. *化学学报*, 2013, 71(5): 769-776.
ZHANG Ying, LI Mingtao, YANG Bolun. Reaction mechanism of hydrogen generation from hydrolysis of BH_4^- : quantum chemistry computing [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(5): 769-776.
- [17] SUN Bingxue, LI Xingguo, ZHENG Jie. Hydrogen generation from NaBH_4 for portable proton exchange membrane fuel cell [J]. *Materials Reports: Energy*, 2024, 4(1): 100248.
- [18] 梁艳, 王平, 戴洪斌. 硼氢化钠催化水解制氢 [J]. *化学进展*, 2009, 21(10): 2219-2228.
- LIANG Yan, WANG Ping, DAI Hongbin. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(10): 2219-2228.
- [19] 张翔, 孙奎斌, 周俊波. 硼氢化钠水解制氢技术研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2010, 42(1): 9-12.
ZHANG Xiang, SUN Kuibin, ZHOU Junbo. Progress in hydrogen production technology from hydrolysis of sodium borohydride [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(1): 9-12.
- [20] WANG M C, OUYANG L Z, LIU J W, et al. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis accelerated by zinc chloride without catalyst: a kinetic study [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 717: 48-54.
- [21] SU C C, LU Mingchun, WANG Suling, et al. Ruthenium immobilized on Al_2O_3 pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(5): 2073-2079.
- [22] SAKA C, SALIH EYGI M, BALBAY A. CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(30): 15086-15099.
- [23] KILINÇ D, SAKA C, ŞAHİN Ö. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel Co(II)-Cu(II) based complex catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 217: 256-261.
- [24] AL-THABAITI S A, KHAN Z, MALIK M A. Bimetallic Ag-Ni nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16452-16466.
- [25] ZHANG Hongming, XU Guochang, ZHANG Lu, et al. Ultrafine cobalt nanoparticles supported on carbon nanospheres for hydrolysis of sodium borohydride [J]. *Renewable Energy*, 2020, 162: 345-354.
- [26] WEI Lei, DONG Xiaolong, MA Maixia, et al. Co_3O_4 hollow fiber: an efficient catalyst precursor for hydrolysis of sodium borohydride to generate hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(3): 1529-1533.
- [27] HASHEM Z, ABDEL-RAHMAN L, GÓMEZ-RUIZ S, et al. NaBH_4 Hydrolysis for Hydrogen Generation over metal-organic frameworks (Cu-BTC) [J]. *Sohag Journal of Sciences*, 2023, 8(3): 377-383.

(下转第 101 页)

- 长沙: 国防科技大学, 2021.
- [18] FARD H N, POUR G B, SARVI M N, et al. PVA-based supercapacitors [J]. *Ionics*, 2019, 25(7): 2951-2963.
- [19] 胡泽君, 吴建军, 欧阳, 等. 硝酸羟胺基固体推进剂电控燃烧特性实验研究 [J]. *宇航学报*, 2024, 45(7): 1040-1051.
- HU Zejun, WU Jianjun, OU Yang, et al. Experimental study on electronic control combustion characteristics of hydroxylamine-nitrate-based solid propellant [J]. *Journal of Astronautics*, 2024, 45(7): 1040-1051.
- [20] 程红波, 王拯, 陶博文, 等. 硝酸羟胺热分解特性及其稳定化技术研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2018, 16(4): 80-85.
- CHENG Hongbo, WANG Zheng, TAO Bowen, et al. Study on thermal decomposition characteristics of hydroxylammonium nitrate and its stabilization technology [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2018, 16(4): 80-85.
- [21] 刘建国, 安振涛, 张倩, 等. 硝酸羟胺的热稳定性评估及热分解机理研究 [J]. *材料导报*, 2017, 31(4): 145-152.
- LIU Jianguo, AN Zhentao, ZHANG Qian, et al. Thermal stability evaluation and thermal decomposition mechanism of hydroxylamine nitrate [J]. *Materials Review*, 2017, 31(4): 145-152.
- [22] YANG Meng, YOH J J, TANG Chenglong, et al. Effect of tungsten size on thermal analysis and mechanism of lithium perchlorate-based electrically controlled solid propellant [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, 47: 103135.
- [23] SINAPOUR H, DAMIRI S, POURETEDAL H R. The study of RDX impurity and wax effects on the thermal decomposition kinetics of HMX explosive using DSC/TG and accelerated aging methods [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(1): 271-279.
- [24] SINAPOUR H, DAMIRI S, RAVANBOD M, et al. The effect of HMX impurity and irganox antioxidant on thermal decomposition kinetics of RDX by TG/DSC non-isothermal method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 429-437.
- [25] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- (编辑 亢列梅)
-
- (上接第 81 页)
- [28] HAN Junchao, YUAN Wuning, WEI Menghui, et al. Real-time tunable hydrogen generation from hydrolysis of borohydrides using 3D magnetic catalysts [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(6): 1876-1886.
- [29] ZHANG Huanhuan, ZHANG Ke, ASHRAF S, et al. Polar O—Co—P surface for bimolecular activation in catalytic hydrogen generation [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(1): e12273.
- [30] 刘姝. 铝锂体系水解产氢行为的研究 [D]. 杭州: 中国计量学院, 2012.
- [31] YANG Na, BU Fanqi, GU Mengyue, et al. Interfacial coating of graphene nanosheets to control the hydrolysis kinetics of LiAlH_4 at subzero temperatures [J]. *Energy and Fuels*, 2024, 38(17): 17017-17025.
- [32] YANG Na, YAO Huchen, BU Fanqi, et al. Hydrolysis kinetics of LiAlH_4 at subzero temperatures [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(4): 2550-2558.
- [33] YANG Na, FU Chengcheng, BU Fanqi, et al. Alcoholysis features of lithium aluminum hydrides for its hydrolysis reaction at low-temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(68): 29382-29389.
- [34] GURVICH L V, VEYTS I V, ALCOCK C B. Thermodynamic properties of individual substances [M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1994.
- [35] CLIFT R, GRACE J R, WEBER M E. Bubbles, drops, and particles [M]. Pittsburgh, PA, USA: Academic Press, 1978.
- (编辑 亢列梅)