

铝基材料水解制氢技术研究进展

周 勇¹, 姬雄帅¹, 李 航², 孙 良¹, 董 会¹,
翟文彦¹, 刘彦明¹, 胥聪敏¹

(1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 陕西环保集团生态环卫科技有限公司, 陕西 西安 710076)

摘 要: 氢能是全球公认的清洁能源, 被认为是化石能源的理想替代品, 具有广泛的市场前景。铝价格低廉、密度较低且能量密度高, 铝水解产氢是一种有效提供氢能的方法。简述了铝水反应的原理, 介绍了目前国内外主流的 3 种铝基材料水解制氢技术(纯铝与酸碱溶液反应、机械球磨法制备铝基复合材料、熔铸法制备铝基低熔点合金)的研究进展, 并探讨了不同技术的反应原理、不同添加物的作用机理, 对比了各种技术的特点, 提出熔铸法制备低熔点合金将成为日后研究的重点, 最后对未来熔铸法制备铝基低熔点合金的前景进行了展望。

关键词: 氢能; 铝水反应; 低熔点相; Al-Ga-In-Sn 合金

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)05-0429-11

引用格式: 周勇, 姬雄帅, 李航, 等. 铝基材料水解制氢技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 429-439.

ZHOU Y, JI X S, LI H, *et al.* Research Progress on Hydrogen Production Technology for Aluminum-Based Materials[J]. Materials China, 2024, 43(5): 429-439.

Research Progress on Hydrogen Production Technology for Aluminum-Based Materials

ZHOU Yong¹, JI Xiongshuai¹, LI Hang², SUN Liang¹, DONG Hui¹,
ZHAI Wenyan¹, LIU Yanming¹, XU Congmin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Environmental Protection Group Ecological Sanitation Technology Co., Ltd., Xi'an 710076, China)

Abstract: Hydrogen energy is a globally recognized clean energy source and is considered to be an ideal alternative to fossil energy sources with a wide range of market prospects. Aluminum is inexpensive, less dense and has a high energy density. Hydrolysis of aluminum to produce hydrogen is an effective way to provide hydrogen energy. This article briefly describes the principle of aluminum-water reaction, and introduces the research progress of three mainstream aluminum-based materials at home and abroad (reaction of pure aluminum with acid-based solution, preparation of aluminum-based composites by mechanical ball milling method, preparation of aluminum-based low melting point alloys by melt casting method), the reaction principles of different techniques and the mechanism of action of different additives are also discussed, the characteristics of various techniques are compared, the idea of preparing low melting point alloys by melt casting as a focus of future research is put forward, and finally the prospect of preparing aluminium-based low melting point alloys by melt casting in the future is given.

Key words: hydrogen energy; aluminum-water reaction; low melting point phase; Al-Ga-In-Sn alloys

收稿日期: 2021-09-02 修回日期: 2022-04-15

基金项目: 西安石油大学研究生创新与实践能力培养计划资助
项目(YCS20212116)

第一作者: 周 勇, 男, 1963 年生, 教授, 硕士生导师

通讯作者: 孙 良, 男, 1986 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: lsun@xsyu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109002

1 前 言

能源安全已成为关系国家经济发展的重要战略, 同时也是现代文明和全球经济发展的重要基础^[1]。随着全球化石能源储量的不断减少以及世界各国对碳排放的不断重视, 新能源中氢能的发展已经成为各国政治与经济的焦点^[2-4]。氢能是全球公认的清洁能源, 具有储量丰

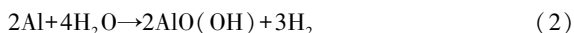
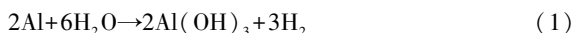
富、燃烧无污染、热值高等优点,被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源^[5,6]。据国家氢能委员会预估,2050 年全球氢能市场规模将达到 2.5 万亿美元^[7]。

国家发展改革委员会于 2022 年 3 月 23 日发布,我国目前是世界最大的制氢国,氢气产能约为 4000 万吨/年。目前制备氢气主要有 4 种技术:化石能源制氢、电解水制氢、工业副产品提纯制氢、可再生能源制氢。化石燃料制氢技术使用最为广泛,占比近八成,然而环境污染严重,难以满足可持续发展战略要求^[8];电解水制氢技术绿色环保,但综合产氢成本较高(约 35~46 元/kg)是阻碍该技术推广的重要瓶颈^[9~11];工业副产品提纯制氢受限于规模,无法广泛应用^[12];可再生能源制氢技术应用规模较小^[13,14]。在氢气储运环节,现阶段采用高压气态储氢方式,液态储运、固态储运仍处于实验阶段。高压气态储氢对容器的承压强度要求较高,且由于氢气密度低,在压缩过程中需消耗大量的能量。目前氢能在制备与储存环节存在的问题极大地限制了其广泛应用^[15~17]。

通过活性金属可以将氢气从水或碳氢化合物中置换出来,反应速度快,并可按照需求大小,随时随地定量取用。铝作为地壳中储量最丰富的金属元素,来源广泛、成本较低、密度低且具有较高的能量密度(约为 31.1 MJ/kg^[18]),其理论释氢率(11.2%)高于常见的 Na (4.34%)、Mg (8.2%) 和 Fe (3.57%) 等金属^[19]。理论上,1 g 铝被完全反应掉时,会生成 0.0556 mol 的 H₂,即在室温下生成 1360 mL 的 H₂^[20]。同时,反应产物环境友好,可通过拜耳过程还原成单质 Al 循环使用,或回收作为吸附剂和阻燃剂使用。因此,金属水解制氢技术这种储运安全、原材料易得、随用随取的制/储氢一体化的技术为氢能的发展提供了新的方向。本文主要介绍铝水反应制氢的原理,讨论了目前国内外主要制氢技术的原理以及最新的研究进展,总结了各种制氢技术的特点,并对未来研究工作进行了展望。

2 铝水反应原理

根据 $\varphi^\theta(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.662 \text{ V}$, H₂O 可以水解成 H⁺、OH⁻,反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$,在常温常压下 Al 与 H₂O 可自发反应放出氢气。Digne 等^[21]运用第一性原理密度泛函方法对铝的氢氧化物在不同温度下的吉布斯自由能进行了计算,具体反应式如下:



在 25~280 °C 温度区间,铝水反应主要按照式(1)进行,最稳定的反应产物是 Al(OH)₃,伴随生成少量 AlO(OH);

280~480 °C 时,主要反应产物为 AlO(OH),如式(2)所示;480 °C 以上时,主要产物是 Al₂O₃,如式(3)。但是在常温的水中,甚至在沸水中也无法观察到铝和水可以发生反应,原因是铝表面在空气中会氧化生成一层纳米级 Al₂O₃ 氧化膜(约 5 nm)^[22]。因此,破除表面 Al₂O₃ 薄膜,使基体铝原子直接与水接触,是促进反应进行的关键。目前,破坏铝表面致密氧化膜的主要方法有:纯铝与酸碱溶液反应、机械球磨法制备铝基复合材料以及熔铸法制备铝基低熔点铝合金等。

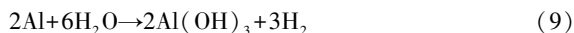
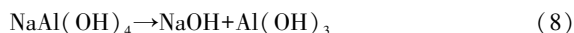
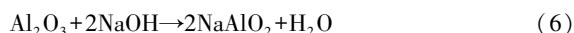
3 铝水反应制氢方法

3.1 纯铝与酸碱溶液反应制备铝基复合材料

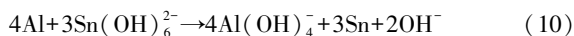
铝表面的 Al₂O₃ 薄膜是两性氧化物,在室温下与酸、碱溶液可以发生反应。在 HCl 溶液中发生反应的方程式如下^[23]:



由上式所示,Al₂O₃ 首先与酸溶液反应,待反应完全后,暴露出的铝基体开始反应,生成氢气。在此过程中,酸性溶液中 H⁺ 被不断消耗,反应减慢,制氢成本较高。在富 OH⁻ 碱性溶液中,反应式如下^[24]:



Al₂O₃ 首先与 NaOH 反应,如式(6)所示。铝水反应消耗 NaOH 生成 NaAl(OH)₄,从式(8)看出 NaAl(OH)₄ 继续分解成为 NaOH。在反应过程中,NaOH 的主要功能为:① 破除表面氧化膜;② 阻止表面 Al(OH)₃ 生成,其总量并未消耗^[25]。KOH 同样可以与铝反应,然而由于 KOH 溶液更容易与空气中的 CO₂ 反应,从而使产氢速率降低^[26]。王芳等^[27]研究发现 KOH 和 NaOH 对铝水反应的促进作用均强于 Ca(OH)₂,而 Mg(OH)₂ 和 Al(OH)₃ 对铝水产氢反应影响较小。实验中 NaOH 的浓度最低为 0.5 mol/L,换算后溶液的 pH 值约为 13.7,OH⁻ 离子浓度越大,氢气生成速率越高。Soler 等^[28]研究了 Na₂SnO₃ 添加物组成的碱性铝基制氢系统,pH 值降低至 11.2,主要原理是利用 Na₂SnO₃ 还原 Sn,见反应式(10):



生成物单质 Sn 作为阴极,Al 作为阳极,通过原电池作用促进铝水反应。同时,沉积在铝表面的 Sn 防止形成聚集性 Al(OH)₃ 钝化层。

同样地,当铝在含有 NaAlO₂ 的海水悬浮液中反应,NaAlO₂ 能够阻止铝在产氢过程中产生的 Al(OH)₃ 所导致

的表面钝化, 并会对铝产生腐蚀协同作用。然而, 强酸碱性溶液腐蚀性极强, 无法避免对设备的腐蚀和对环境的污染, 限制了此方法的大规模应用。

3.2 机械球磨法制备铝基复合材料

通过机械球磨法使得铝粉在短时间内发生强烈撞击、研磨和搅拌, 增加铝粉的比表面积或制备铝基复合材料, 可以把粉末破碎为微米级微粒^[29]。铝颗粒粒径越小, 比表面积越大, 活性越高, 与水反应的速率也越快^[30]。随着球磨时间增加, 高比表面积铝粉会出现团聚现象, 导致粉末比表面积减少, 产氢转化率随之降低。通过将铝粉与助磨剂(如盐类、金属氧化物等)混合球磨, 能够增加粉末水解反应动力, 提升产氢效率^[31]。

NaCl 颗粒由于成本低、安全、无毒、溶解性好、环境友好而成为常用的助磨剂。在球磨过程中, NaCl 通过连续切割或破坏铝粉表面的 Al_2O_3 薄膜, 有效避免铝粉的团聚。在粉末破碎过程中, NaCl 颗粒嵌入基体表面防止铝粉接触和冷焊, 同时隔绝空气避免氧化。另外, 无机盐溶解时释放热量, 在增加铝水解反应的接触面积的同时, 有助于铝基材料水解, 提升铝水反应速率。Yolcular 等^[32]发现无 NaCl 添加的铝粉在球磨 1 h 后发生冷焊而出现团聚现象, 逐渐变为约 $\Phi 0.5$ mm 的球形, 球磨 4 h 后, 粉末直径达到 $\Phi 1 \sim 2$ mm。通过在球磨过程中添加 NaCl 含量 5% (质量分数, 下同) 的铝粉, 球磨 1 h 后, 球形颗粒变为片状颗粒, 进一步球磨 4 h 后, 层片状尺寸持续减小, 获得较高的比表面积, 且表面活化能明显增加。KCl 和 BaCl_2 也可作为助磨剂, 明显缩短反应的诱导时间, 但是氢气转化率略低^[33]。通过加入氧化物同样可以降低铝表面氧化膜的完整性, 从而使铝粉改性并与水反应产生氢气^[34]。一方面, 借助添加较多助磨剂, 能够取得较好的产氢效果, 然而水解产物会残留在 Al 表面, 阻碍反应进一步进行; 另一方面, 单位质量的粉末中 Al 的占比随着添加剂的增多而减小, 粉末产氢量不足^[31, 35]。

朱勤标等^[35]在 Al-Zn-Sn 合金中加入 20% 的 NaCl 后, 产氢速率与产氢转化率大幅提高。胡晓峰等^[36]通过球磨法制备 Al-Ga-In-Sn 合金粉末在加入 10% NaCl 后, 产氢转化率从 18% 提高到 83%。刘康等^[37]制备的 94% Al-3% Ga-3% In (质量分数) 粉末室温下水解产氢转化率仅有 6.7%。在加入 5% SnCl_2 后, 室温下铝合金水解反应产氢转化率达到了 99.3%, 最大产氢速率超过了 $1200 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g})$ 。官旭^[38]在制备 Al-Ga-In 复合材料的过程中出现了团聚现象, 但随着 SnCl_2 的加入阻碍了复合材料的团聚, 增加了材料与水反应的接触面积, 此外, Bi_2O_3 的加入降低了铝表面氧化膜的连续性, 促进了铝水反应的进行。在

60 °C 水中, 该复合材料可以在 2 min 内完全反应, 产氢转化率达到 97.58%, 最大产氢速率高达 $1180 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g})$ 。

除常见的盐类以及氧化物粉末外, 金属 Bi 能够有效促进铝基材料水解产氢, 主要因素是 Bi 脆而硬的性质, 在球磨过程中会像 NaCl 一样嵌入到铝基体中, 避免出现团聚^[39]。Bi 在球磨过程中更容易嵌入质软的纯铝中, 造成更多缺陷、孔洞、裂缝等。单质 Sn 在球磨过程中很难嵌入到铝基体中, 主要包覆在铝基体表面, 造成的表面缺陷也很少, 但是 Sn 能够与 Al 形成电偶腐蚀, 进而有效提高水解产氢速率^[40]。官旭等^[41]在 Al-Sn 合金球磨过程中添加金属 Bi, In 后, 通过合金化生成金属间化合物 InSn_4 、 BiIn , 获得了较高的产氢速率和产氢转化率。du Preez 等^[42]球磨时协同加入 Bi 和 Sn, 制备的 Al-2.5Bi-2.5Sn 粉末在室温下便可达到 99% 的产氢转化率, Al-5Bi-5Sn 粉末在 8 °C 的水中便发生反应, 产氢效率接近 100%。同时, 借助 H_2SO_4 和 HNO_3 可对部分 Bi 和 Sn 进行有效回收, 能够循环利用原材料, 保护环境。

为进一步研究粉末中铝晶粒与添加合金后析出相的关系, Guan 等^[43]通过 TEM 观察 Al-5Ga-3In-5Sn 合金粉末发现, 低熔点元素主要聚集在 Al 原子的晶界处, 如图 1 所示。如图 2 所示, 通过选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)可以看出 Al-5Ga-3In-5Sn 合金的晶粒分布。图 2b 和 2c 为微区放大的铝晶粒形貌, 可以看出经过球磨的 Al-5Ga-3In-5Sn 合金铝晶粒内部存在黑色条纹, 反映了在低于共晶温度的 Al(Ga) 或 Al-In Sn_4 共晶析出 Ga 或 In Sn_4 相后, Al 原子的轻微位移而导致的周期性对比度差异。图 2d 显示了 Al、 Al_2O_3 、 InSn_4 和 In 的弱多晶衍射环的存在。

在球磨过程中, 合适的球磨参数才可使铝基复合材料展现出优秀的产氢性能。Xiao 等^[44]发现球磨时间过长会导致粉末直径持续增大, 不利于水解反应进行。另外, 球磨法制备的铝基材料储存条件严格, 官旭^[38]发现高活性的铝基复合材料 Al-Ga-In- SnCl_2 - Bi_2O_3 即使在空气中仅暴露 30 min, 产氢转化率也会明显下降, 暴露超过 5 h 后, 产氢转化率只有最初的 75% 左右。

球磨法制备的铝基复合材料粉末具有产氢转化率高、产氢速率快、反应诱导时间短等优点, 展现出极高的反应活性。高活性铝基复合材料粉末可以迅速提供大量的氢气, 在水冲压发动机, 野外、无人区等需要快速制氢的场景具有一定的应用潜力。然而, 粉末活性越高, 储存时间就越短, 储存条件也更加苛刻, 储存时也越来越危险。

3.3 熔铸法制备铝基低熔点合金

通过熔铸法, 在熔炼过程中向铝熔体中加入 Mg,

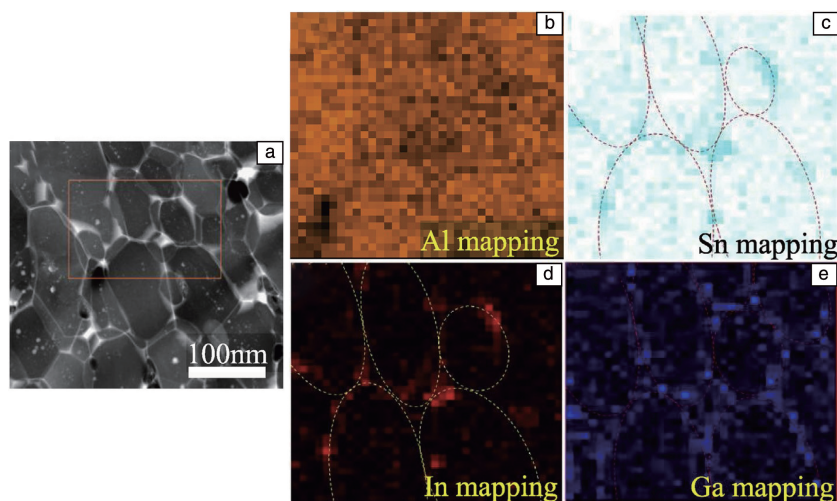


图 1 球磨 Al-5Ga-3In-5Sn 的 TEM 照片 (a) 和 EDS 图谱 (b~e)^[42]

Fig. 1 TEM image (a) and EDS mappings (b~e) of milling Al-5Ga-3In-5Sn^[42]

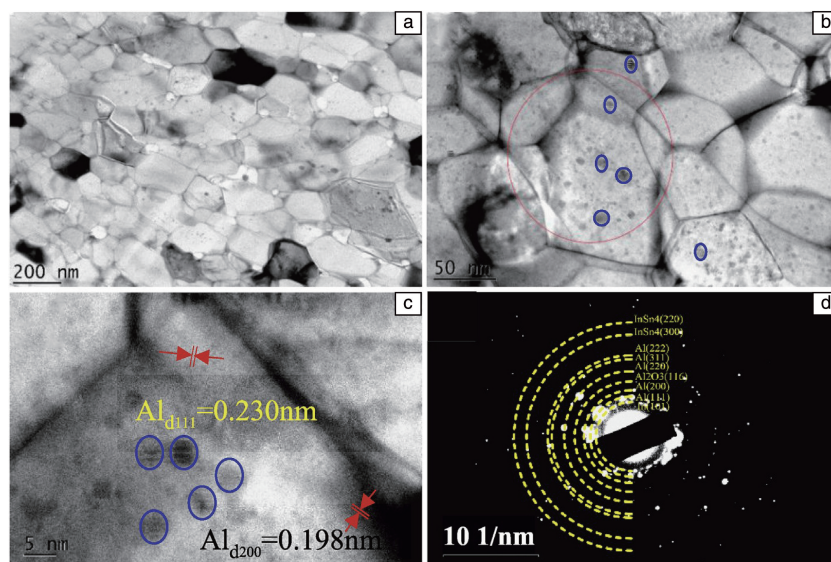


图 2 球磨 Al-5Ga-3In-5Sn 的 TEM 照片 (a~c) 和选区电子衍射 (SAED) 图谱 (d)^[42]

Fig. 2 TEM images (a~c) and selected area electron diffraction (SAED) pattern (d) of milling Al-5Ga-3In-5Sn^[42]

Ga, In, Sn, Bi, Cu, Zn 等低熔点元素制备合金, 能够: ① 破坏铝的氧化膜; ② 与铝形成固溶体, 增大铝晶格体积, 使铝晶体产生畸变, 降低铝表面强度; ③ 使电极电位负移, 低电极电位金属与铝形成原电池腐蚀, 促进铝水反应。

3.3.1 二元合金水解制氢

美国普渡大学 Woodall 首先发现富镓的铝镓 (Al-Ga) 液态合金, 在室温下由于铝原子溶解于液态 Ga 中导致表面 Al_2O_3 薄膜不连续或呈现多孔形态, 能够与水充分反应生成氢气。由 Al-Ga 二元相图得知, 其共晶点温度为 26.6°C , 即为合金表现反应活性的温度点^[45]。黄天平^[46]分别制备了 3 组 Al-10% Ga、Al-20% Ga、Al-30% Ga 合金, 研究发现 Al-Ga 合金的 XRD 衍射峰位置与纯 Al 基

本一致, 铝晶粒表面不存在明显的第二相, 可知 Al-Ga 合金中 Ga 原子固溶于 Al 基体中。水解反应中, Ga 作为低熔点金属溶解铝基体, 自身不参与反应。Al-Ga 合金产氢转化率不足 10%, 无法满足实际的要求。作者课题组^[47, 48]针对铝镓合金固溶体建模, 借助第一性原理计算验证其固溶体的热力学稳定性, 并通过理论计算发现 Ga 固溶后能够显著增强铝基体活性, 但会降低其强韧性。

Al-Ga 二元合金的制备为我们提供了铝水反应产氢的可能性, 然而产氢转化率低且单一贵金属的用量太大, 并不适于推广应用。

3.3.2 三元合金水解制氢

在 Al-Ga 二元合金的基础上, 于嘉等^[49]制备了 Al-In 合金, 发现在 In 的添加量大于 6% 时, 合金可以与水反

应,但是产氢转化率很低。根据相图得知,Ga-In和Ga-Sn二元共晶的熔点分别是15.3和20.5℃。因此,三元合金的制备为合金水解制氢提供了新的思路。He等^[50]按照Ga:Sn=1.73:1和Ga:In=1.73:1的质量比分别制备了Al-Ga-Sn和Al-Ga-In三元合金。Al-Ga-Sn合金中Ga和Sn总含量低于10%时,差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)结果中仅出现一个吸热峰,峰值温度约为218℃,接近Al-Sn二元共晶的熔点(228℃)。当Ga和Sn的总含量超过10%时,除了在218℃的峰值外,还在18.9℃左右有一个明显的吸热峰,非常接近Al-Ga-Sn三元共晶的熔点(19℃)。与Al-Ga-Sn合金类似,当Ga和In的总含量在15%以上时,DSC中Al-Ga-In合金在15℃出现吸热峰。Al-Ga-In系合金和Al-Ga-Sn系合金可以与水反应的机理主要是形成了低熔点的Al-Ga-In共晶和Al-Ga-Sn共晶,只有在水温高于共晶熔点时,铝水反应才会启动。Al-Ga-Sn合金在70℃的水中,10%、12%和15%合金的产氢转化率分别为25%、70%和90%。Al-Ga-In合金在10℃左右表现出反应活性,15%合金在20℃水中的产氢转化率达到90%以上。汤忠毅^[51]测得室温下Al-Ga-Zn、Al-Ga-Sn合金基本不发生水解反应,而Al-Ga-In合金的水解反应效果良好,产氢转化率达到86%。汪洪波^[52]分别制备了Al-Ga-Sn和Al-Ga-In合金,测得Al-5Ga-5Sn合金在水温60℃时最大产氢速率为55 mL/(g·min),但其产氢转化率仅为40.91%;Al-Ga-In系合金的产氢效果明显优于Al-Ga-Sn系合金,尽管Al-5Ga-5In合金在60℃下水解的最大产氢速率仅为38 mL/(g·min),但产氢转化率高达99.82%。Al-Ga-In合金产氢转化率高于Al-Ga-Sn合金,但产氢速率却较低。因此,需做进一步研究去开发出兼具产氢速率、产氢转化率以及较低反应温度的合金。

3.3.3 四元合金水解制氢

由三元合金相关研究结果得知,合金的初始反应温度与合金中低熔点金属形成的共晶熔点密切相关,根据相图(图3)可知Ga与In和Sn形成Ga-In-Sn共晶体,熔点只有10.7℃^[53]。汤忠毅^[51]根据Ga-In-Sn三元相图,对比分析了Al-Ga-In-Sn系合金中液态共晶合金($Ga_{67}-In_{20.5}-Sn_{12.5}$ 、 $Ga_{68.5}-In_{21.5}-Sn_{10}$ 、 $Ga_{62}-In_{25}-Sn_{13}$)与非共晶合金($Ga_{30}-In_{10}-Sn_{60}$)的产氢转化率,尽管非共晶合金的熔点在12℃左右,低于室温,但是非共晶合金在室温下水解产氢转化率不足9%,证明液态共晶合金对铝合金的水解产氢至关重要。

Wang等^[54]通过DSC结果发现Al-Ga-In-Sn四元合金在11.2℃左右出现一个吸热峰,略高于Ga-In-Sn共晶的熔点10.7℃。通过相分析,In和Sn会形成金属间化合物—— In_3Sn 和 $InSn_4$,两物相存在比例与In:Sn的

质量比相关,当In与Sn质量比为1.5:0.7时,合金由Al(Ga)固溶体和 In_3Sn 相组成,质量比开始降低,接近1:1时,合金中不仅有 In_3Sn 相还有 $InSn_4$ 相出现^[55],Al-3.8Ga-1.5In-0.7Sn合金的断口组织如图4所示,图4b~

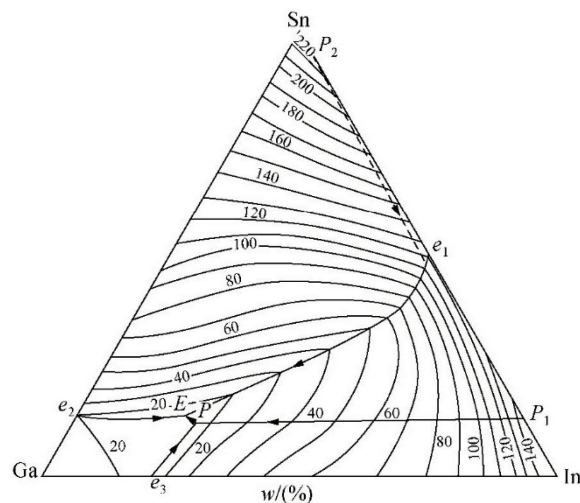


图3 Ga-In-Sn三元相图^[53]

Fig. 3 Ga-In-Sn ternary phase diagram^[53]

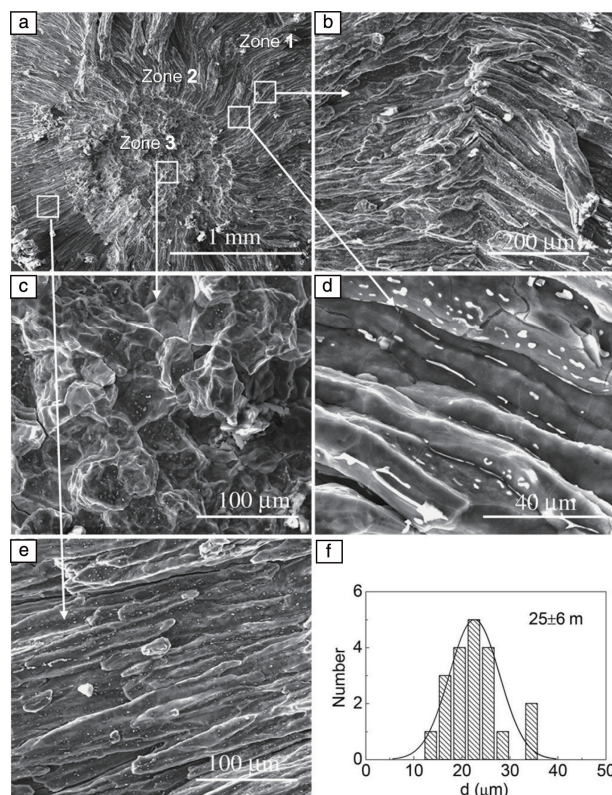


图4 铸棒断口的SEM照片^[54]: (a)整体照片, (b~e)图4a不同区域的放大图, (f)1区的晶粒大小分布

Fig. 4 SEM images of the fracture surface of the cast rod^[54]: (a) whole image, (b~e) enlarged images in the blanks from different regions of fig. 4a, (f) grain size distribution in Zone 1

4e 为断口处的放大图,合金主要由柱状晶的 Al 晶粒和点状或棒状的第二相 In_3Sn 或 InSn_4 组成,图 4f 为晶粒大小统计图,铝晶粒的平均直径在 $25\ \mu\text{m}$ 左右。du Preez 等^[56]进一步测得 In 和 Sn 金属间相的形成由 In:Sn 物质的量的比决定。 $\text{Al-Ga-In}_3\text{Sn}$ 较 Al-Ga-InSn_4 产氢转化率更高,但是 In 的价格远高于 Sn,且不利于环保,因此应该将两者的优点相结合,制备出配比不同的 In_3Sn 和 InSn_4 合金^[46, 50]。黄天平^[46]制备了 $\text{Al-Ga-In}_3\text{Sn-2InSn}_4$ 、 $\text{Al-Ga-In}_3\text{Sn-InSn}_4$ 和 $\text{Al-Ga-2In}_3\text{Sn-InSn}_4$ 这 3 种四元合金,发现同时含有 In_3Sn 和 InSn_4 对产氢速率及产氢转化率有更大的提升。

Al-Ga-In-Sn 合金水解产氢的原理主要是:加入低熔点金属后,合金中会生成熔点很低的共晶相—— In_3Sn 和 InSn_4 ,即便大多数 Ga 固溶在 Al 中,微量的 Ga 也会与 InSn 共晶相形成 Ga-In-Sn 共晶相(GIS 相)。GIS 相通过溶解一定量的 Al 原子,完全包围这些 Al 原子,保护它们不被氧化,因而 Al 原子优先与水发生反应。共晶相中的 Al 原子反应消耗后, Ga 的固溶导致活性提高的 Al 原子补充溶解,水解反应持续进行。因此,低熔点相与活

性提高的 Al 原子共同提升了合金产氢性能,反应机理如图 5 所示^[42]。铝基体中的低熔点相,通过保护固溶的 Al 原子不被氧化,并且为 Al 原子扩散到反应位点提供了通道^[57],这些熔点较低的“通道”可以让合金在较低温度下与水反应,进而,更多 H_2 的产生,需要保持较多单位密度的低熔点合金“通道”,要求共晶相总量适中,尺寸较小,且分布均匀^[58, 59]。共晶相数量太少,会导致活化能降低,影响铝水反应进行,产氢转化率低;数量太多,则导致“通道”过剩,低熔点稀有贵金属消耗量增加,产氢成本过高。An 等^[18]研究了第二相颗粒的形态转变中 Al 原子平均含量对产氢速率的影响,发现随着低熔点元素含量的增加,第二相形状开始从点状到不规则棒状转变,其中溶解的 Al 原子数量也明显增多,如图 6 所示,Al 原子增多会降低反应的吉布斯自由能,减缓反应速率。综上所述,低熔点共晶相尺寸细小且均匀分布在铝基体的表面,能够最大程度地快速激活铝基体参与反应。表 1 为近年来报道的 Al-Ga-In-Sn 合金产氢特性。通过优化合金成分配比, Al-Ga-In-Sn 四元合金已经表现出极高的产氢转化率。

表 1 熔铸法制备 Al-Ga-In-Sn 合金产氢特性

Table 1 Hydrogen production characteristics of Al-Ga-In-Sn alloy prepared by melting and casting method

Representing researcher	Alloy composition/wt%	Reaction temperature/ ℃	Hydrogen conversion rate/%	Hydrogen production rate/ ($\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{min})$)
Guan ^[42]	91Al-5Ga-3In-1Sn	25	95.3	2.6
Wang ^[60]	95Al-3.8Ga-1.5In-0.7Sn	60	93	120
Li ^[61]	94Al-3Ga-2In-1Sn	60	95	146
He ^[56]	97Al-1.75Ga-0.25In-1Sn	75	95	22
Wang ^[53]	85Al-5Ga-5In-5Sn	40	98.76	47

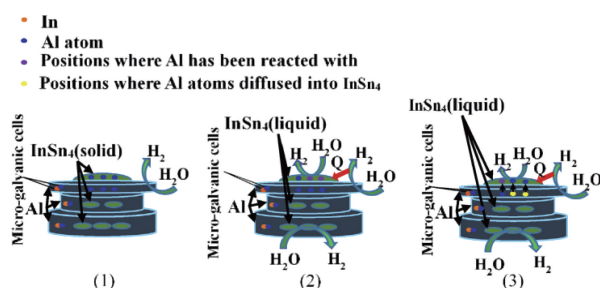


图 5 富铝合金水解的机制^[42]

Fig. 5 Mechanism of Al-rich alloy hydrolysis^[42]

为降低原料成本及环境保护需求,周向阳等^[62]摆脱了高纯铝熔炼合金的限制,利用回收的铝制易拉罐作为合金原材料,实验制备的 $\text{Al-4.2Ga-2.1In-0.7Sn}$ 合金在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下的水解产氢转化率达到 82.8%,原材料成本也进一步降低。李永涛^[23]则提出原料循环利用理念,通过

合金与 $1\ \text{mol/L}$ 的 AlCl_3 反应生成颗粒状的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体。Ga, In, Sn 合金则存于胶体底部,采用固液分离法便可将 Ga-In-Sn 合金与胶体分离,确保了贵金属回收再利用。在不同温度、 Al^{3+} 浓度、时间等条件下,胶体转换为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀后获得 Al_2O_3 。通过进一步高温煅烧,即可得到铝单质,实现金属 Al 的循环再利用。

3.3.4 四元合金产氢优化

基于 Al-Ga-In-Sn 四元合金,通过添加其他金属元素(Bi, Zn, Cu, Mg, Li)、化合物(Al_2O_3 、 Al-5Ti-B)或者稀土元素,能够进一步达到降低成本、调控反应速率和提高合金力学性能等目的。

合金产氢转化率的提升能够有力提高原料效率,而产氢速率则需要根据使用场景进行灵活调控。野外生存场景下,需要迅速产生氢气,而氢燃料电池则需要平稳、可控的产生速率。其中,细化晶粒是提高产氢转化

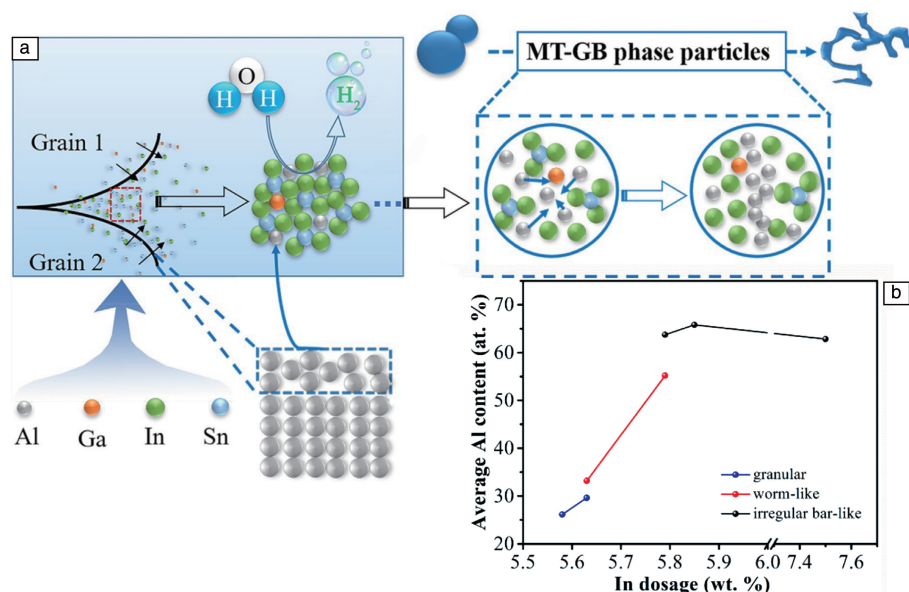


图6 铸态合金中晶界形态转变相形成过程示意图(a), 合金不同形态晶界相颗粒中所含的平均 Al 原子含量的统计(b)^[18]

Fig. 6 Schematic diagram of the formation process of morphology transformation grain boundary phase particles in the as-cast alloys (a), and the statistics of average Al atoms content contained in various morphologies grain boundary phase particles of alloys (b)^[18]

率的一种重要方法。Wei 等^[63]研究了将 Al_2O_3 添加到 Al-Ga-In₃Sn 合金中对产氢性能的影响, 当 Al_2O_3 替代 Al 时, 铝晶粒会细化, 从柱状晶转变为等轴晶, 铝水反应活性提高, 1.0% 的 Al_2O_3 添加有助于提升产氢速率, 但是对产氢转化率无影响, 如图 7a 所示; 而当 1.5% 的 Al_2O_3 替代 In+Sn 时, GIS 相的数量减少, 产氢速率平稳, 适用于氢燃料电池的燃料, 如图 7b 所示。Du 等^[64]在熔炼四元 Al-Ga-In-Sn 合金时加入 0.12% 的 Al-5Ti-B 细化剂, 铝晶粒尺寸从 129 降低至 57 μm , 合金在 30 $^\circ\text{C}$ 水中产氢转化率达到 87%。汪洪波等^[65]在 Al-3%Ga-3%In-3%Sn 中加入 0.1% Al-5Ti-B 后, 铝晶粒由 70 μm 柱状晶变为 30 μm 的等轴晶, 20 $^\circ\text{C}$ 时水解产氢转化率便高达 97.1%。刘州^[66]通过在 Al-Ga-In-Sn 合金中加入 0.03% 稀土 Ce 使铝晶粒明显变小, 平均柱宽仅为 21 μm , 合金在 60 $^\circ\text{C}$ 水中的产氢转化率接近 100%。作者课题组^[67]发现在制备铝基低熔点合金时加入超声波震荡处理后, 不仅可以使得铝晶粒变得细小, 而且可以让低熔点共晶相尺寸更加细小, 分布更加均匀, 综合提升了铝合金产氢转化率和力学性能。

针对铝合金产氢速率控制及合金元素功能性替换, 改善多元铝合金释氢机制。An 等^[68]在 90Al-2.5Ga-1.46In-6.04Sn 合金中加入了金属 Bi, 合金形成以 Ga, In, Sn, Bi 为主的 GISB 相。Bi 和 In 可以形成 InBi, 合金中 InBi 相对含量的增加会让 GISB 相由柱状晶转变为等轴晶, Al 晶粒得到细化, 缩短了 Al 原子从内部扩散至反应位点的距离, 从而提高了合金的产氢转化率。随

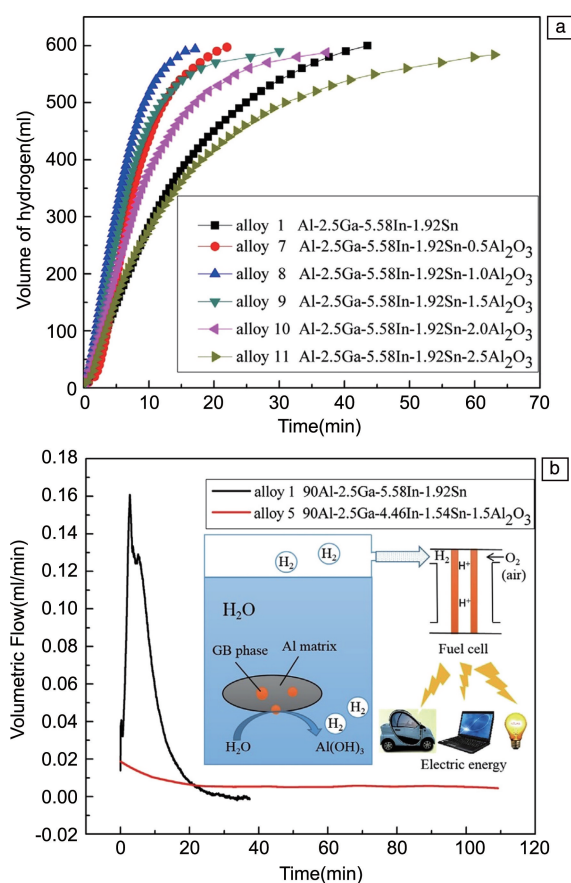


图7 铝合金的 H_2 生成率和产量^[63]: (a) 合金的 H_2 产量与时间的关系, (b) 瞬时产氢率与时间的关系

Fig. 7 H_2 generation rates and yields of Al alloys^[63]: (a) H_2 yields of alloys versus time, (b) instantaneous hydrogen production rate versus time

着 Bi 含量的继续提高, GISB 颗粒在 Al 基体表面的覆盖面积降低, 导致合金的有效反应位点减少, 合金的水解反应受限, 合金的平均最大释氢速率也从 257 降至 48 mL/(g·min)。贺甜甜等^[69, 70]通过向 Al-Ga-In-Sn 合金中添加 Li 发现, 随着 Li 含量的增加, 在产氢转化率稳定的同时四元合金的产氢速率大幅下降。Li 在合金中并不参与反应, 产氢速率降低的原因是铝晶界上会析出 AlLi 和 Li_3Sn_2 相, 影响铝基体与界面 GIS 相的直接接触, 抑制了铝水反应的通道效应。Liu 等^[71]研究了 Zn 替代部分 In_3Sn 对 Al-Ga-In-Sn 合金产氢性能的影响, 发现 Zn 含量为 2% 时较不含 Zn 元素的合金的产氢速率明显下降。合金中 Zn 的存在与 Ga 类似, 主要以 Al-Zn 固溶体的形式存在, Al-Zn 微电流电池的形成, 可以降低最大产氢速率。金属 Cu 和 Mg 也可以降低最大产氢速率, 但对产氢转化率几乎无影响^[72-75]。加入 Cu 元素能够减缓反应速率是因为 Cu 与铝基体生成了 Al_2Cu 第二相, 不仅影响低熔点 Ga-In-Sn 相的形成和分布, 同时隔绝了铝基体与 GIS 相的直接接触^[75]。Mg 延缓产氢速率的原因主要是由于加入 Mg 会形成 Mg_2Sn , 促使第二相颗粒形貌由点状向棒状转变。第二相颗粒与 Al 晶粒之间的连接方式由嵌入式改为非嵌入式, 导致接触面积减小。其次, Mg_2Sn 与 Al 形成原电池, 优先于 Al 发生溶解, 合金的释氢速率降低^[73]。除添加合金元素外, 热处理也可以减缓合金

的产氢速率。李洋^[61]对 Al-Ga-In-Sn 合金进行退火处理后, 合金的产氢速率明显下降, 但产氢的持续时间加长, 产氢转化率由 95% 提升到 97%。主要原因是退火处理可以减少合金的缺陷与裂纹, 使其成分更加均匀, 提高了合金的致密度。杜邦登等^[76]研究了固溶+时效处理对 Al-Mg-Ga-In-Sn 合金产氢效果的影响, 发现热处理改变了 Al-Mg-Ga-In-Sn 合金低熔点界面相的种类、形态及合金晶粒内 Mg 和 Ga 的含量, 热处理态合金比铸态合金中铝晶粒的 Mg 和 Ga 含量高, 可以减缓合金产氢速率的最主要原因就是使 GIS 相通过热处理固溶在 Al 中, 减缓液态 GIS 共晶的析出, 从而减缓反应速率。

提高合金的力学性能可以使合金作为功能性结构材料使用, 例如页岩气开采过程中的井下压裂可溶材料。加入适量强化元素 Cu, Mg 和 Ti 后, Al 晶粒尺寸明显变得细小, 铝基低熔点合金的力学性能也随之提高, 满足 70 MPa 的压缩性能要求, 确保其作为石油井下可溶压裂材料使用^[77]。目前影响铝基低熔点合金使用的主要限制是井下压裂液的温度高, 合金溶解过快, 且难以保证在溶解过程中材料的均匀溶解。

图 8 为熔铸法制备铝基低熔点合金的部分用途。在 Al-Ga-In-Sn 四元合金的基础上, 通过添加其他金属元素、化合物或者经过热处理、超声波震荡等工艺, 可以使得铝基低熔点合金在更多场景具有很大的应用潜力^[78-82]。

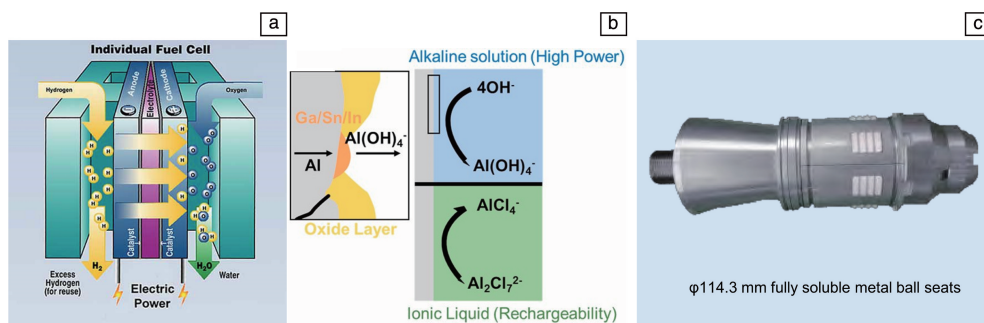


图 8 铝基低熔点合金的用途: (a) 氢燃料电池^[78]; (b) 铝-空气电池^[79]; (c) 可溶压裂球+可溶球座^[80]

Fig. 8 Applications for aluminium-based low melting point alloys: (a) hydrogen fuel cells^[78]; (b) aluminium hollow cells^[79]; (c) soluble frac balls+soluble ball holders^[80]

4 结 语

本文主要介绍了铝水反应制氢的原理, 讨论了目前国内外主要制氢技术的原理以及最新的研究进展。表 2 为不同技术的特点对比, 熔铸法作为一种可实现工业化生产铝基水解制氢材料的技术, 未来更具发展潜力。

氢气具有高热值、低密度和环保等优点, 是一种极具前景的清洁能源。铝基材料水解制氢技术这种储运安全、原材料易得、反应原理简单、随用随取的储/制氢一

体化的技术为氢能的发展提供了新的方向。为了使得熔铸法制备的铝基低熔点合金尽快得到广泛应用, 笔者认为应该从以下 4 个方面继续开展科学研究: ① 虽然合金的产氢转化率已经接近理论值, 但是所需反应温度较高, 需继续提高低熔点合金在室温下的产氢转化率; ② 对铝基低熔点合金的水解反应速率进行深度调控, 以满足更多场景下的使用需求; ③ 用一些废弃的铝材来代替目前使用频率较高的纯铝, 降低成本; ④ 另一方面, 对贵重金属 Ga, In 等寻找替代物或进行有效回收与利用。

表2 不同铝基材料制氢技术特点对比

Table 2 Comparison of the characteristics of different aluminum-based materials for hydrogen production technology

The method of hydrogen production	Cost of raw materials	Cost of equipment	Security	Application scenarios	Research difficulties
Reaction of pure aluminum with acids or bases	Low	Low	Poor, acid and alkali are dangerous and corrosive to equipment	Laboratory and other scenarios requiring small amounts of hydrogen	Equipment requiring corrosion resistance
Preparation of aluminum matrix composites by mechanical ball milling	Medium	High (storage also need inert gas protection)	Poor, powder easy to explode	Very fast, suitable for rapid hydrogen production, etc.	The ball mill itself limits its mass production
Preparation of aluminum-based low melting point alloys by melt casting	High (often need to add precious metals Ga, In)	High (requiring expensive melting equipment)	Safe, blocks are safe and easy to transport	Smooth and fast, can be used for soluble materials in oil wells and hydrogen fuel cells	More expensive metals added

参考文献 References

- [1] 武晓娟, 薛华庆, 彭涌, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(2): 727-734.
WU X J, XUE H Q, PENG Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(2): 717-734.
- [2] 崔卫玉. 江西冶金[J], 2021, 41(3): 56-61+70.
CUI W Y. Jiangxi Metallurgy[J], 2021, 41(3): 56-61+70.
- [3] 马丽梅, 史丹, 裴庆冰. 经济社会体制比较[J], 2018(5): 70-79.
MA L M, SHI D, PEI Q B. Comparative Economic & Social Systems [J], 2018(5): 70-79.
- [4] dos SANTOS R M, SZKLO A, LUCENA A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(51): 25843-25859.
- [5] 武晓娟, 薛华庆, 彭涌, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(2): 727-734.
WU X J, XUE H Q, PENG Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(2): 717-734.
- [6] WANG H, CHANG Y, DONG S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(3): 1236-1243.
- [7] 王彦哲, 周胜, 周湘文, 等. 中国能源[J], 2021, 43(5): 29-37.
WANG Y Z, ZHOU S, ZHOU X W, *et al.* China Energy [J], 2021, 43(5): 29-37.
- [8] 王涵, 李世安, 杨发财, 等. 现代化工[J], 2021, 41(2): 23-27.
WANG H, LI S A, YANG F C, *et al.* Modern Chemical Industry [J], 2021, 41(2): 23-27.
- [9] 郭博文, 罗聃, 周红军. 化工进展[J], 2021, 40(6): 2933-2951.
GUO B W, LUO D, ZHOU H J. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2021, 40(6): 2933-2951.
- [10] 俞红梅, 邵志刚, 侯明, 等. 中国工程科学[J], 2021, 23(2): 146-152.
YUN H M, SHAO Z G, HOU M, *et al.* Strategic Study of CAE[J], 2021, 23(2): 146-152.
- [11] 杜迎晨, 雷浩, 钱余海. 上海节能[J], 2021(8): 824-831.
DU Y C, LEI H, QIAN Y H. Shanghai Energy Conservation [J], 2021(8): 824-831.
- [12] 于蓬, 王健, 郑金凤, 等. 汽车实用技术[J], 2019(24): 22-25.
YU P, WANG J, ZHEN J F, *et al.* Automobile Applied Technology [J], 2019(24): 22-25.
- [13] 张剑光. 化工设计[J], 2019, 29(4): 3-6+26+1.
ZHANG J G. Chemical Engineering Design [J], 2019, 29(4): 3-6+26+1.
- [14] 黄格省, 阎捷, 师晓玉, 等. 石化技术与应用[J], 2019, 37(5): 289-296.
HUANG G S, YAN J, SHI X Y, *et al.* Petrochemical Technology & Application [J], 2019, 37(5): 289-296.
- [15] 陈军, 朱敏. 中国材料进展[J], 2009, 28(5): 2-10.
CHEN J, ZHU M. Materials China [J], 2009, 28(5): 2-10.
- [16] 刘凡, 朱宏康. 中国材料进展[J], 2021, 40(8): 639-644.
LIU F, ZHU H K. Materials China [J], 2021, 40(8): 639-644.
- [17] 陶占良, 彭博, 梁静, 等. 中国材料进展[J], 2009, 28(Z1): 26-40+66.
TAO Z L, PENG B, LIANG J, *et al.* Materials China [J], 2009, 28(Z1): 26-40+66.
- [18] 张建斌, 陆雨, 薛飞. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(8): 2953-2964.
ZHANG J B, LU Y, XUE F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2023, 52(8): 2953-2964.
- [19] 赵冲, 徐芬, 孙立贤, 等. 化学进展[J], 2016, 28(12): 1870-1879.
ZHAO C, XU F, SUN L X, *et al.* Progress in Chemistry [J], 2016, 28(12): 1870-1879.
- [20] 张建斌, 杨耀民, 朱程, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2021, 50(12): 4571-4586.
ZHANG J B, YANG Y M, ZHU C, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2023, 50(12): 4571-4586.
- [21] DIGNE M, SAUTET P, RAYBAUD P, *et al.* Journal of Physical

- Chemistry B[J], 2002, 106(20): 5155-5162.
- [22] 钟家淞, 李秋源, 向雄志, 等. 金属功能材料[J], 2013, 20(6): 36-40.
- ZHONG J S, LI Q Y, XIANG X Z, *et al.* Metallic Functional Materials[J], 2013, 20(6): 36-40.
- [23] 李永涛. Al-Ga-In-Sn 四元合金产氢特性及影响因素研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016.
- LI Y T. Study on the Hydrogen Production Characteristics of Al-Ga-In-Sn Quaternary Alloys and Its Influencing Factors[D]. Jilin: Jilin University, 2016.
- [24] HIRAKI T, TAKEUCHI M, HISA M, *et al.* Materials Transactions [J], 2005, 46(5): 1052-1057.
- [25] 马广璐, 庄大为, 戴洪斌, 等. 化学进展[J], 2012, 24(4): 650-658.
- MA G L, ZHUANG D W, DAI H B, *et al.* Progress in Chemistry [J], 2012, 24(4): 650-658.
- [26] PORCIÚNCULA C B, MARCILIO N R, TESSARO I C, *et al.* Brazilian Journal of Chemical Engineering[J], 2012, 29(2): 337-348.
- [27] 王芳, 刘光明, 解东来. 电源技术[J], 2012, 36(2): 198-200+250.
- WANG F, LIU G M, XIE D L. Chinese Journal of Power Sources [J], 2012, 36(2): 198-200+250.
- [28] SOLER L, CANDELA A M, MACANAS J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(3): 1038-1048.
- [29] ALINEJAD B, MAHMOODI K. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(19): 7934-7938.
- [30] RONG S, ZHU B, SUN Y. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2016, 42(6): 3586-3592.
- [31] RAZAVI-TOUSI S S, SZPUNAR J A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(2): 795-806.
- [32] YOLCULAR S, KARAOGLU S. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects[J], 2017, 39(18): 1919-1927.
- [33] IRANKHAH A, FATTAHI S M S, SALEM M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(22): 15739-15748.
- [34] PAUL D, STAMATIS D, DREIZIN E L. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(8): 4781-4791.
- [35] 朱勤标, 常鹰, 董仕节, 等. 材料导报[J], 2014, 28(S1): 311-313.
- ZHU Q B, CHANG Y, DONG S J, *et al.* Materials Reports[J], 2014, 28(S1): 311-313.
- [36] 胡晓峰, 余昆, 彭大略, 等. 材料导报[J], 2018, 32(21): 3720-3725.
- HU X F, YU K, PENG D G, *et al.* Materials Reports[J], 2018, 32(21): 3720-3725.
- [37] 刘康, 罗平, 官旭, 等. 热加工工艺[J], 2021, 50(2): 68-71+75.
- LIU K, LUO P, GUAN X, *et al.* Hot Working Technology[J], 2021, 50(2): 68-71+75.
- [38] 官旭. 铝基复合材料水解制氢性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2017.
- GUAN X. The Research on Hydrolysis Property of Aluminum Based Composites for Hydrogen Production[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2017.
- [39] 王传华, 郭晓燕, 邹美帅, 等. 兵工学报[J], 2016, 37(5): 817-822.
- WANG C H, GUO X Y, ZOU M S, *et al.* Acta Armamentarii[J], 2016, 37(5): 817-822.
- [40] 陈晨, 蓝彬栩, 刘康, 等. 特种铸造及有色合金[J], 2019, 39(6): 647-651.
- CHEN C, LAN B X, LIU K, *et al.* Special Casting & Nonferrous Alloys[J], 2019, 39(6): 647-651.
- [41] 官旭, 罗平, 董仕节, 等. 功能材料[J], 2017, 48(6): 6203-6209.
- GUAN X, LUO P, DONG S J, *et al.* Journal of Functional Materials [J], 2017, 48(6): 6203-6209.
- [42] du PREZ S P, BESSARABOV D G. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(39): 21896-21912.
- [43] GUAN X, ZHOU Z, LUO P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 796: 210-220.
- [44] XIAO F, GUO Y, LI J, *et al.* Energy[J], 2018, 157: 608-614.
- [45] ZIEBARTH J T, WOODALL J M, KRAMER R A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(9): 5271-5279.
- [46] 黄天平. 合金化活化金属铝及其产氢性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- HUANG T P. An Investigation on Aluminum Activation by Alloying and its Hydrogen Generation Performance[D]. Jilin: Jilin University, 2015.
- [47] ZHOU Y, DANG M H, LI X, *et al.* Materials Research Express [J], 2019, 6(11): 116541.
- [48] ZHOU Y, DANG M H, SUN L, *et al.* Materials Research Express [J], 2019, 6(8): 0865e1.
- [49] 于嘉, 郑邯勇, 赵文忠, 等. 舰船科学技术[J], 2016, 38(5): 124-127+146.
- YU J, ZHEN H Y, ZHAO W Z, *et al.* Ship Science and Technology [J], 2016, 38(5): 124-127+146.
- [50] HE T T, WANG W, CHEN W, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2017, 33(4): 397-403.
- [51] 汤忠毅. 低熔点液态合金激活铝合金铸锭的水解制氢性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- TANG Z Y. Study on the Hydrogen Generation Characteristics of Al Alloys Ingots Activated by Low Melting Point Liquid Alloys [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [52] 汪洪波. 水解制氢用铝合金材料的制备及产氢性能的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- WANG H B. Study on the Preparation and Its Hydrogen Production Performance of Hydrolyzed Aluminum Alloy Materials[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [53] 刁福广, 蔡晋辉, 孙建平, 等. 计量学报[J], 2019, 40(3): 421-426.
- DIAO F G, CAI J H, SUN J P, *et al.* Acta Metrologica Sinica[J],

- 2019, 40(3): 421–426.
- [54] WANG W, CHEN D M, YANG K. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(21): 12011–12019.
- [55] WANG W, CHEN W, ZHAO X M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(24): 18672–18678.
- [56] du PREEZ S P, BESSARABOV D G. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(46): 21398–21413.
- [57] HE T T, WANG W, CHEN W, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 42(9): 5627–5637.
- [58] CHANG Y, LIU B, WANG H H, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(9): 2428–2432.
- [59] WANG F Q, WANG H H, WANG J, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2016, 26(1): 152–159.
- [60] WANG W, ZHAO X M, CHEN D M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(3): 2187–2194.
- [61] 李洋. 产氢用 Al-Ga-In-Sn 四元合金的制备[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- LI Y. The Preparation of Al-Ga-In-Sn Quaternary Alloy for Hydrogen Production[D]. Jilin: Jilin University, 2015.
- [62] 周向阳, 杨焱, 王辉. 热加工工艺[J], 2017, 46(10): 63–66.
- ZHOU X Y, YANG T, WANG H. Hot Working Technology[J], 2017, 46(10): 63–66.
- [63] WEI C D, LIU Z, WEI J L, *et al.* Chemical Physics Letters[J], 2019, 738: 136845.
- [64] DU B D, WANG W, CHEN W, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(34): 21586–21596.
- [65] 汪洪波, 谢志雄, 周敏, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(12): 974–980.
- WANG H B, XIE Z X, ZHOU M, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(12): 974–980.
- [66] 刘州. 富铝合金的微观结构对其产氢性能的影响研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2019.
- LIU Z. Study on the Influence of Microstructure of Aluminum-Rich Alloy on Hydrogen Production Performance[D]. Jilin: Jilin University, 2019.
- [67] 孙良, 党墨含, 赵飞, 等. 一种用超声波震荡铸造制备高强可溶解铝合金材料的方法: CN108265212B[P]. 2021–04–06.
- SUN L, DANG M H, ZHAO F, *et al.* The Invention Discloses a Method for Preparing High Strength Soluble Aluminum Alloy Material by Ultrasonic Shock Casting: CN108265212B[P]. 2021–04–06.
- [68] AN Q, HU H, LI N, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(24): 10887–10895.
- [69] 贺甜甜, 邵若男, 马腾飞, 等. 河南科技大学学报(自然科学版)[J], 2020, 41(3): 1–5+117.
- HE T T, SHAO R N, MA T F, *et al.* Journal of Henan University of Science and Technology(Natural Science)[J], 2020, 41(3): 1–5+117.
- [70] HE T T, XIONG Y, DU S M, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2019, 28: 2459–2464.
- [71] LIU D, GAO Q, AN Q, *et al.* Crystals[J], 2020, 10(3): 167.
- [72] HE T T, CHEN W, WANG W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 821: 153489.
- [73] DU B D, HE T T, LIU G L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(15): 7201–7215.
- [74] HE T T, CHEN W, WANG W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 827: 154290.
- [75] WEI C D, LIU D, XU S N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 738: 105–110.
- [76] 杜邦登, 刘军, 王晓婉, 等. 材料研究学报[J], 2021, 35(1): 25–35.
- DU B D, LIU J, WANG X W, *et al.* Chinese Journal of Materials Research[J], 2021, 35(1): 25–35.
- [77] 王丹鹏. 基于石油井下工具可溶金属铝基金性能分析[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2018.
- WANG D P. Performance Analysis of Soluble Metal Aluminum Based Alloy Based on Oil Downhole Tools[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2018.
- [78] 付甜甜. 电源技术[J], 2017, 41(4): 651–653.
- FU T T. Chinese Journal of Power Sources[J], 2017, 41(4): 651–653.
- [79] BUCKINGHAM R, ASSET T, ATANASSOV P. Journal of Power Sources[J], 2021, 498: 229762.
- [80] 全可溶金属球座体积压裂技术. 石油科技论坛[J], 2022, 41(3): 112.
- The Technology of Volumetric Fracturing with Fully Soluble Metal Ball Seats. Petroleum Science and Technology Forum[J], 2022, 41(3): 112.

(编辑 张雨明)