

一种适合民用的制备氢气的方法、装置以及一种组合物

技术领域

本发明具体的涉及一种适合民用的制备氢气的方法、装置以及一种组合物。

背景技术

氢气是一种具有良好前景的新能源。但是，氢气的高密度储运存在很多技术瓶颈。另一种方法是采用化学方式现场制备氢气以满足应用要求。

用金属氢化物进行化学反应制备氢气，能够获得较高的能量密度，例如： $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2$ 、 $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NaB}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2$ 。但是金属氢化物通常较为昂贵，而且毒性较大，因此不适合民用，仅适合军用。

金属铝具有与水反应产生氢气的潜力，由于铝比较便宜并且无毒，而且理论上具有较高的产氢重量密度，所以吸引了科学界的注意。但是铝并不能简单地与水持续反应，其原因可能是初始反应产物在铝的表面形成了致密的保护层。

一种背景技术，将铝投入强碱溶液， $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} = \text{NaAl}(\text{OH})_4 + 1.5\text{H}_2$ 。由于 NaOH 的摩尔质量较大，甚至超过了铝本身的摩尔质量，所以使得产氢重量密度大大降低。

或者，将铝投入强酸溶液，例如 $\text{Al} + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 1.5\text{H}_2$ ，另有 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ 。有些强酸如 HCl 的挥发性很强，会随氢气流溢出，损坏输气管路及用氢装置、危害环境。有些强酸如 H_2SO_4 的挥发性虽然不强，但是摩尔质量较大，使得产氢重量密度大大降低。

另一种背景技术将低熔点金属，例如在常温下呈液态的汞，覆盖在铝的表面形成铝汞齐，可能有助于破坏铝表面的致密保护层，使得铝与水的反应能够持续进行。但是，汞是有毒物质，汞的蒸气更是剧毒，制备铝汞齐的过

程中所用到的氯化汞或硝酸汞，也都是剧毒物质。

几年前，美国学者用另一种低熔点金属，无毒无害的镓，与铝组成合金，也能起到类似于汞的作用。但是，镓在合金中的用量高达 20%，而镓的市场价格是铝的市场价格的约 100 倍，因此制氢成本大大提高。

美国专利 6,969,417 提供了一种与水接触能将水分解成为氢与氧的合金，由铝、钠、铅和（铂）组成，其中钠相对于铝的重量比优选为约 5:1。

美国专利 6,899,862 中，将氢氧化钠水溶液注入反应器并接触其中的含铝物质，通过调整溶液液位高低、改变溶液注入速度、将溶液抽出反应器等方法来控制反应进程。

韩国经 PCT 至中国的专利 200880001156.4 提供了一种与水接触能产生氢气的组合物：100 重量份的铝粉，80~150 重量份的选自氧化钙粉末和白云石粉末的至少一种粉末，5~20 重量份的氢氧化钠粉末。并指出，当氧化钙少于 80 重量份时，将难于控制产氢反应的速度；当氧化钙多于 150 重量份时，反应速度将过慢。

与上述韩国专利包含相同发明人的中国专利 201110240844.X（公开日 2012.01.18）指出，上述技术可在短时间内生成大量氢气，但缺点为需要储氢罐及相关设施储存氢气，并且设备本身的体积和重量较大，无法携带使用。201110240844.X 还提供了一种使用制氢剂及携带式高分子燃料电池的小型发电机；为使反应不激烈，制氢剂中混有含直径为 1~5mm 的含铝固体颗粒；反应室（7）内设有制氢剂（6），制氢剂（6）浸入在水（5）中。

美国专利 20070020174 中，将铝及反应促进剂与含水液体接触，提供合适的反应条件，选择反应材料及含水液体的量，使得液体反应产物的 PH 值约小于 12。其采用了较低质量比的 NaOH、CaH₂、CaO 或 KOH 与铝混合，并加入过量的水，配合磁力搅拌、加温等措施，部分实施例得到了约 85% 的反应充分度。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是为了克服现有的制氢技术中，产氢重量密度低，毒害环境、或者成本高等缺陷，而提供了一种适合民用的制备氢气的方法、装置以及一种组合物。本发明的制氢方法反应充分度高，产氢重量密度较高，成本低，环境友好，适合民用。

本发明人经过大量研究、思考和分析，认为：

背景技术的美国专利 20070020174 指出了用较低质量比的碱金属及碱土金属氢化物、碱金属及碱土金属氢氧化物、碱金属及碱土金属氧化物与金属铝混合，再加入水能够产生氢气。但是氢化物都有一定的毒性及强烈的腐蚀性；碱金属氢氧化物及氧化物都有强烈的腐蚀性；碱金属氧化物中， Li_2O 价格较高， Na_2O 及 K_2O 难于制造，通常生成过氧化物及超氧化物，重量较大，且遇水产生的氧气混入氢气中存在潜在的爆炸危险；碱土金属氢氧化物及氧化物虽然腐蚀性较低而比较安全，但是效果较差，用量很多，不利于提高能量密度。

但是碱金属氢氧化物与金属铝的混合物遇水反应过于猛烈，即使采用较低质量比的氢氧化物，也难于采用少量控制加水的方法来实现平稳的反应。

背景技术的中国专利 200880001156.4 及 201110240844.X 共采用了三项措施来解决这个问题：1，加入大量的 CaO ；2，制成直径较大的混合物圆球以减少接触面积；3，浸入过量的水中，从而降低氢氧化钠的浓度，增加系统热容量以避免升温过快。其第 1 及第 3 项措施显著牺牲了能量密度，第 3 项措施不利于通过自动化的方式根据需要停止反应而降低了实用性。

美国专利 20070020174 采用加入过量水来解决这个问题，并通过磁力搅拌等方式来提高反应的充分度。这两项措施也显著牺牲了能量密度，且不利于通过自动化的方式根据需要停止反应而降低了实用性。

本发明的对比实施例 2 测试了使用碱金属氢氧化物的情况，为了避免烧穿反应器外壳，不得不浸泡在水中以限制反应器外壳的温升。

因此，为解决上述技术问题，本发明提供了下述技术方案：

本发明首先提供了一种组合物，其包含碱性物质以及金属铝；其中，所述的碱性物质为碱金属、合金、或者弱酸的碱金属盐，碱性物质与金属铝的有效摩尔计量比小于 0.8，大于 0；所述的有效摩尔计量比，是以所述碱性物质或其与水的反应产物溶于足量水所能产生的氢氧根离子与金属铝的摩尔比来进行计算的；所述的碱金属为 Li、Na 或 K；所述的合金为 Li 合金、Na 合金或 K 合金。

在本申请随后进一步提供的氢气的制备方法中，正是将该组合物应用于氢气的制备中，从而解决了本发明要解决的技术问题，取得了本发明的积极进步效果。

本发明中，所述的碱性物质，是指能溶于水并产生氢氧根离子的物质，或者能与水反应，其反应产物能溶于水并产生氢氧根离子的物质。

本发明中，所述的弱酸较佳的为在 25℃ 时，pKa 大于 11.00（如有多个解离常数，以数值最大的解离常数为准进行判断）的弱酸，pKa 的上限可以是已知的弱酸的理论 pKa 上限，如偏铝酸（pKa 为 12.20）、偏硅酸（pKa 为 11.80）、正硅酸（ H_4SiO_4 ）、或正硼酸（ H_3BO_3 ）。

本发明中，所述的合金较佳的为 Li、Na 或 K 与金属铝形成的合金。所述合金中，Li、Na 或 K 与金属铝的摩尔比可为 3:1~1:3，优选 2:1~1:2（如 1:1）。所述的合金的粒径可为 1mm 以下，其下限为制备工艺的技术极限。

本发明中，所述的碱性物质与金属铝的有效摩尔计量比优选为小于 0.8，大于 0.001，进一步优选为大于 0.003，小于 0.8；进一步优选为大于 0.003，小于 0.4，再进一步优选大于 0.01，小于 0.4。

本发明中，所述的金属铝优选颗粒状的金属铝，其平均粒径小于 1mm；进一步优选平均粒径小于 0.1mm，其下限为制备工艺的技术极限，例如目前可能是 10nm。在用于本发明的制氢方法中时，这有助于加快制氢反应速度，迅速消耗加入的水并产生氢气。

本发明中，所述的组合物为各组分混合前的套装组合物形式，或者为各组分混合后的形式。本发明的组合物还可包含少量水，或者水和碱性物质以及金属铝反应得到的物质。例如，碱性物质在某些情况下也许会出现吸潮现象，吸潮后，少量水和碱性物质以及金属铝进行反应，形成了一种组合物，其包含碱性物质、金属铝，以及水和碱性物质以及金属铝进行反应后得到的物质，这种组合物当然也在本发明的组合物所涵盖范围之内。

本发明进一步提供了一种适合民用的制备氢气的方法，该方法主要使用金属铝产生氢气。

该方法中，将水加入由碱性物质与金属铝共同放置所形成的反应物集合。所述碱性物质和金属铝的种类均同前所述。所述反应物集合较佳的为前述的组合物，组合物中的各组分种类、含量及优选条件均同前所述。反应物集合在不加入水的情况下，本身不会反应，可以长期保存及携带，其储能密度较高。而水是在大多数情况下，比较易于取得的；在民用环境中，便利店均提供饮用水；在军用环境中，河水、雨水、露水、尿液均可通过专业过滤器成为净水。

该方法中，所述的碱性物质或其与水的反应产物，其参与了与前述金属铝的传质接触的部分，相对于所述金属铝的有效摩尔计量比，小于 0.8，优选为小于 0.8，大于 0.001，进一步优选为大于 0.003，小于 0.8；进一步优选为大于 0.003，小于 0.4，再进一步优选大于 0.01，小于 0.4；有效摩尔计量比，是以所述碱性物质或其与水的反应产物溶于足量水所能产生的氢氧根离子计算的。所述传质接触是指接近到足以发生化学反应的距离。碱性物质的用量较小，具有很多优点：首先是降低了成本。其次是减少了重量而提高了制氢重量密度。另外，意外泄漏遇到过量的水时，少量碱性物质被充分稀释，其与金属铝反应产生可燃性氢气的速度显著降低，便于氢气及时逃逸而不易达到危险浓度；其对环境的腐蚀作用，也显著减小。当该方法中的碱性物质与金属铝共同放置所形成的反应物集合为前述的组合物时，其中各组分

类和含量只要满足前述组合物中的各条件即可，不需要通过上述方式计算传质接触部分与金属铝的有效摩尔计量比。正是由于该特别选择的组合物，其与方法中的其他条件配合在一起，更佳的解决了本发明要解决的技术问题。

该方法中，所述水，是缓缓加入所述反应物集合的；反应过程中，残留于其中尚未反应的可反应水，相对于初始加入的所述金属铝的摩尔计量比，小于 1，优选为小于 0.5，进一步优选为小于 0.3。这一点非常重要，如果加入水的速度太快，会显著稀释碱性物质而降低浓度，导致反应速度降低而无法及时消耗新加入的水，使得水越积越多而陷入恶性循环。另外，太多的水，也会使得停止加入水以后，仍然缓缓地持续产生太多的氢气，以至于系统控制的时滞太大，实用性下降。另外，从本申请实施例 2 的再次中断 8 小时测试可以看出，当系统长时间放置后如果再次启动并间歇式工作，由于运行时间还很短，残留于其中尚未反应的可反应水还没有来得及积累，其量是非常少的，其理论下限是大于 0。

所述残留于其中尚未反应的可反应水，是指如果停止向所述反应物集合加入水以后，能够继续与所述反应物集合反应并且产生氢气的水；因此不包含距离金属铝较远而难于通过传质扩散与金属铝接触反应的水，例如位于输水管路中的水；也不包含已经结晶或在浓缩、冷却过程中会结晶而无法与金属铝反应的水，例如某些氢氧化物的结晶水。测量所述残留于其中尚未反应的可反应水的一种方法是：中断向反应物集合加入水，然后收集反应产生的氢气，直至氢气不再继续产生为止，记录氢气的量；根据 $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 1.5\text{H}_2$ 的计量比计算水的量，即为测量结果。

该方法中，所述由碱性物质与金属铝共同放置所形成的反应物集合中，所述碱性物质与所述金属铝可以位于共同的流体通道中，沿流体流动方向，所述碱性物质位于上游，所述金属铝位于下游。

该方法中，可以将柔性材料与所述反应物集合共同填充于反应器内；优选为将所述柔性材料以筒状包围所述反应物集合。其一个作用是吸收反应物

集合在反应过程中的尺寸膨胀，避免损坏反应器外壳；另一个作用是避免反应物集合的尺寸膨胀受到反应器外壳的限制而使反应物集合变得过度致密，水、碱性物质溶液、氢气难于在其中流动、扩散。所述柔性材料，是指受到压力能够收缩变形的材料，例如泡沫塑料、泡沫硅胶等，优选聚丙烯发泡塑料。

聚丙烯发泡塑料具有良好的轻质性、疏水性、耐腐蚀性、耐热性、环保性以及适当的硬度，因此是柔性材料的一种优选。但是不适合以片状卷成圆筒状，而需要模具才能制成圆筒状。同时，如果以小圆球状混入反应物集合，要求小球足够小才能与反应物集合均匀混合，尽管聚苯乙烯发泡塑料已经有了市售可得的 0.5mm 的小圆球，但是聚丙烯发泡塑料由于商业原因而非技术原因难于少量购得 0.5mm 的小圆球，只有 3mm 圆球，通常采用模具制成各种形状的家用电器的包装防震材料。为了解决这个问题，发明人用厨房的水果刨，在家用电器的包装防震材料上，刨出粒径 0.2~1mm 离散分布的聚丙烯发泡塑料颗粒。

发明人认为，本发明的制备氢气的方法中，低计量比的碱金属弱酸盐或碱金属铝合金与金属铝，以及缓缓受控加入水，这两个技术特征的结合，是一种最优的，近于完美的组合。既保证了初始反应的平缓度，又由于没有过量水的稀释而保证了后期反应的充分度（最优实施例 2 的反应充分度达到 90% 以上），可以根据需要停止反应而具有良好的实用性，还显著提高了能量密度。由于水是在运行过程中逐步加入的，在使用本项技术为燃料电池供氢的情况下，还便于在运行过程中循环回收燃料电池产生的水，而进一步减少水的携带量。

碱金属弱酸盐的安全性、环保性显著优于碱金属氢氧化物；碱金属铝合金未遇水时不具有腐蚀性，遇水立即生成其偏铝酸盐，其氢氧化物存在的时间极短，也具有良好的安全性、环保性。因此，反应物集合的生产、储存及运输更容易得到政府的允许，对民用市场的最终顾客更为负责。

根据实验得知：本发明披露的制备氢气的方法，具有系统简单、反应可控，使用方便的优点。

本发明进一步提供了一种反应器，所述反应器中含有本发明前述的组合物。其中组合物的成分、含量及优选条件均同前所述。

在所述的反应器中，较佳的还包含柔性材料，与组合物一起，共同填充于反应器中，更佳的，所述组合物被柔性材料所包围，如通过筒状包围所述组合物。所述的柔性材料的种类同前所述。

在所述的反应器中，所述组合物中的碱性物质与金属铝可位于共同的流体通道中，沿流体流动方向，碱性物质位于上游，金属铝位于下游。此时，所述的反应器可为包含两个连通的固体容器的反应器，该两个固体容器分别含有所述组合物中的碱性物质和金属铝。包含碱性物质的固体容器位于流体流动方向的上游，包含金属铝的固体容器位于流体流动方向的下游。

在所述的反应器上，还可设有可拆卸接口，该接口可用于连接其他装置的适配接口。例如其他固体容器通过该接口进行拆卸。

在所述的反应器上，还可设有流体进口，其可使流体进入反应器中。

本发明还提供了一种用于制备氢气的反应装置，其包含上述反应器以及液体容器；所述的反应器与液体容器连通，所述的液体容器中含有水。

该反应装置是为配合本发明的制氢方法而特别设计的，液体容器中的水进入反应器，与本发明的组合物发生反应，从而产生氢气，实现本发明制备氢气的方法。

较佳的，在所述的反应器和液体容器之间还可通过液泵连通。所述的液泵为容积式液泵或动量式液泵，优选容积式液泵，所述的容积式液泵优选蠕动泵。通过液泵的选择，可以控制液体容器中的包含水的液体进入反应器的速度。

本发明的反应装置中，反应器和液体容器之间、或反应器和液泵之间可通过反应器的可拆卸接口进行连接。

在不违背本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于：克服了现有高能量密度制氢技术成本较高、或者有毒的问题，因此比较适合民用。

附图说明

图 1 为具体实施方式中所用的制备氢气的装置图，其中，1 为液体容器，2 为液泵，3 为反应器，箭头方向为流体流动方向，以及氢气的出气方向。

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

本发明涉及到的原料均市售可得：

名称	规格	供应商
金属铝	平均粒径 9~11 μ m	河南省远洋铝业有限公司， www.hnyyly.com
NaAlO ₂	粉末，化学纯	国药集团化学试剂有限公司， www.reagent.com.cn
LiAl 合金	Li20%、 Al80%，平均粒径 0.07~ 0.15mm	江西赣锋锂业股份有限公司， www.ganfenglithium.com
Li ₂ O	粉末，纯度 98.5%	江西赣锋锂业股份有限公司， www.ganfenglithium.com

KOH	片状，分析纯	上海化学试剂有限公司上海试剂一厂
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	粉末，分析纯	上海新宝精细化工厂， www.nicechem.com
一次性医用注射器	10ml，塑料	常州悦康医疗器材有限公司， www.yuekang.com.cn
柔性材料，经耐高温改性的聚氨酯泡沫塑料片	闭孔，比重 0.12，厚度约为 2.5mm，孔密度约为 80PPI	上海正阳泡绵有限公司， www.zy-pu.com
过滤材料，经耐高温改性的聚氨酯泡沫塑料	开孔，比重 0.06，孔密度约为 80PPI	上海正阳泡绵有限公司， www.zy-pu.com
Na_2SiO_3	纯度约 97%，由于颗粒较粗，采用 200 目筛网筛选，选取落下部分。	青岛东岳泡花碱有限公司， www.qssf.com
Na_4SiO_4 (2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)	纯度 > 87%，粒度在 20 目到 100 目之间的占 80%	青岛东岳泡花碱有限公司， www.qssf.com

所有实施例的共同点是：

在下述所有的实施例中，由盛有水的烧杯充当液体容器 1，由蠕动泵充当液泵 2，由填充了所述组合物的所述一次性医用注射器充当反应器 3，如

附图 1 所示。

使用蠕动泵向反应物集合加入水，蠕动泵运行时的流量约为 0.02g/min。仅实施例 4 例外，流量较小。

金属铝的平均粒径为 9~11 μ m。

采用 10ml 塑料一次性医用注射器的外壳充当反应器外壳。不使用针头，将外壳与针头连接的接口充当进水口，并与蠕动泵的出水口连接。将其推杆拔出，取下推杆上的橡胶活塞，塞在原推杆插入口，充当出气口密封塞。并在橡胶活塞中央开一小孔，充当出气口以便引出氢气。

将柔性材料，经耐高温改性的聚氨酯泡沫塑料片裁剪并卷成外径约 15mm，内径约 10mm，长约 65mm 的圆筒状，塞入反应器外壳内并尽可能靠近进水口。仅实施例 5 例外。

将反应物集合填充在上述柔性材料圆筒中，尽可能贴近进水口，并裁剪合适尺寸的过滤材料，经耐高温改性的聚氨酯泡沫塑料塞入该柔性材料圆筒并压紧，顶住反应物集合。

反应过程中，上述反应器垂直放置，进水口向上，出气口向下。

测量氢气产量的方法是排水容积法。

环境温度为室温。反应器置于环境空气中，仅对比实施例 2、对比实施例 3 在部分时间例外，实施例 4 在全部时间例外。

反应过程中，有一部分水吸收反应热后，气化成为水蒸气，随氢气流出。因此，加入水的流量与产氢的流量不成严格的计量比。

实施例 1:

以 1.25g 的 Li20%、Al80%合金，与 1.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。其中 Li 的含量为 0.25g，约 0.036 摩尔。金属铝的含量为 2.7 克，约 0.1 摩尔。碱性物质相对于金属铝的有效摩尔计量比为 $0.036/0.1=0.36$ 。

蠕动泵累计运行 8.5 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。

累计收集到约 3.4L 的氢气。理论计算, 0.25g 的 Li 应产生氢气约 0.4L, 2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L, 合计 3.76L。所以, 反应充分度约为 90.4%。

蠕动泵运行 4 小时以后, 曾经中断 8 小时, 再重新开启。在中断的 8 小时的结尾, 氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内, 共收集到氢气约 0.2L, 对应约 0.018 摩尔的水, 相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.18。

实施例 2:

以 0.3g 的 NaAlO_2 与 2.7g 的金属铝机械混合, 作为反应物集合。 NaAlO_2 溶于水不一定 100% 电离, 因此其有效摩尔量 ≤ 0.0037 , 相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.037 。

蠕动泵累计运行 6.5 小时后, 氢气的产生速度开始明显降低, 实验结束。累计收集到约 3.09L 的氢气。理论计算, 2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以, 反应充分度约为 92%。

蠕动泵运行 4 小时以后, 曾经中断 8 小时, 再重新开启。在中断的 8 小时的结尾, 氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内, 共收集到氢气约 0.3L, 对应约 0.027 摩尔的水, 相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.27。

上述中断 8 小时后的重新开启, 蠕动泵仅运行 5 分钟, 然后再次中断 8 小时, 再重新开启。在所述再次中断的 8 小时的结尾, 氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在所述再次中断的 8 小时内, 共收集到氢气约 10mL, 对应约 0.0009 摩尔的水, 相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.009。

实施例 3:

将 0.6g 的 NaAlO_2 填充在反应器内与进水口相邻的空间, 将 2.7g 的金属铝填充在反应器内与 NaAlO_2 相邻, 远离进水口的空间。沿流体流动方向, NaAlO_2 位于上游, 金属铝位于下游, 形成反应物集合。 NaAlO_2 溶于水不一

定 100% 电离，因此其有效摩尔量 ≤ 0.0073 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.073 。

蠕动泵累计运行 7 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。在开始的约 0.5 小时，氢气产生速度很低，随后逐步上升至正常。累计收集到约 2.62L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以，反应充分度约为 78%。

蠕动泵运行 5 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.25L，对应约 0.022 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.22。

实施例 4:

以 0.025g 的 NaAlO_2 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。 NaAlO_2 溶于水不一定 100% 电离，因此其有效摩尔量 ≤ 0.0003 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.003 。

全部反应时间，反应器水浴于 40 摄氏度的热水中。

蠕动泵流量为 0.005g/min。以 3 小时为时间单位，记录氢气的产量。在第一个 3 小时，收集到氢气 510mL；在第二个 3 小时，收集到氢气 470mL，在第三个 3 小时，收集到氢气 360mL。虽然蠕动泵流量不变，但是氢气的产率不断下降，因此结束实验。

累计产生氢气 1.34L。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。反应充分度约为 39.9%。

实施例 5:

以 0.3g 的 NaAlO_2 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。 NaAlO_2 溶于水不一定 100% 电离，因此其有效摩尔量 ≤ 0.0037 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.037 。

然后再混入上述聚丙烯发泡塑料颗粒堆积体积 5cc，在有盖塑料小瓶中

反复滚动摇晃以便尽量混合均匀，混合后填入反应器的总堆积体积 6cc。不使用圆筒状聚氨酯泡沫塑料。

蠕动泵累计运行 6 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。累计收集到约 2.81L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以，反应充分度约为 83.6%。

蠕动泵运行 4 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.15L，对应约 0.0135 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.135。

发明人进行理论推测，认为本例的反应充分度劣于例 2，可能是由于聚丙烯发泡塑料颗粒的形状不规则妨碍了液相扩散所致；本例的反应中断残余水量少于例 2，可能是由于聚丙烯发泡塑料良好的疏水性所致。反应中断残余水量较少，有助于减小应用系统中储存残余反应氢气的缓冲器。

实施例 6:

以 0.6g 的 Na_2SiO_3 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。 Na_2SiO_3 溶于水不一定 100% 电离，同时考虑到是 2 价，考虑到纯度，因此其有效摩尔量 ≤ 0.0095 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.095 。

蠕动泵累计运行 6.5 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。累计收集到约 2.55L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以，反应充分度约为 75.9%。

蠕动泵运行 4 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.1L，对应约 0.009 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.09。

实施例 7:

以 0.6g 的 Na_4SiO_4 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。 Na_4SiO_4

溶于水不一定 100%电离，同时考虑到是 4 价，考虑到纯度，因此其有效摩尔量 ≤ 0.0113 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.113 。

蠕动泵累计运行 6 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。累计收集到约 2.57L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以，反应充分度约为 76.5%。

蠕动泵运行 4 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.2L，对应约 0.018 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.18。

实施例 8:

以 6g 的 NaAlO_2 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。 NaAlO_2 溶于水不一定 100%电离，因此其有效摩尔量 ≤ 0.074 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.74 。

蠕动泵累计运行 6 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。累计收集到约 3.15L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以，反应充分度约为 94%。

蠕动泵运行 4 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.15L，对应约 0.0135 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.135。

实施例 9:

以 0.12g 的 NaAlO_2 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。 NaAlO_2 溶于水不一定 100%电离，因此其有效摩尔量 ≤ 0.0015 ，相对于金属铝的有效摩尔计量比 ≤ 0.015 。

蠕动泵累计运行 6 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。累计收集到约 2.8L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。

所以，反应充分度约为 83%。

蠕动泵运行 2 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.3L，对应约 0.027 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.27。

实施例 10：

在本例中，发明人测试了采用本发明提供的组合物，但是不完全采用本发明提供的方法，加入过量的水，所导致的结果。

在过量水的情况下，常用的一次性医用注射器由于结构紧凑，难于容纳过量水，可能会导致溶解了碱性物质的水被氢气流带出，从而影响组合物的稳定性。所以采用了一容积约为 50cc 的塑料烧杯充当反应器，并采取辅助密封措施收集氢气。由于空间较大，不再需要柔性材料。反应环境仍为室温空气。采用的组合物与实施例 2 相同。

以 10min 为间隔，采用手动注射器向所述塑料烧杯中每次注入 0.5g 的水。每次均有较为快速的反应输出氢气，并在 2~4min 后产氢速度迅速下降至无法观察到流量，产氢量约为 0.15L。如此 12 次，累计产生氢气 1.8L。

然后，采用手动注射器一次注入 2.5g 的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝，计量比为 1.38。此时不再发生快速的反应，而是非常缓慢地输出氢气，经 1 小时仅收集到 0.11L；产氢速度还进一步持续下降，在此后的 8 小时，仅收集到 0.24L；但是反应并未停止，仍在以极低速度产生氢气。

发明人进行理论分析，认为过量的水稀释了碱性物质，导致反应速度很低；同时，过量的水还增大了系统的热容量，在反应速度很低的情况下，更难以通过反应热升温来加速反应。于是，系统陷入恶性平衡。

当然，这也证明了这种组合物在意外泄漏时，以过量水冲洗的安全性。

对比实施例 1

以 0.3g 的 Li_2O 与 2.7g 的金属铝机械混合, 作为反应物集合。每摩尔 Li_2O 溶于足量水能产生 2 摩尔氢氧根离子, 因此有效摩尔量约为 0.02, 相对于金属铝的有效摩尔计量比约为 0.2。

蠕动泵累计运行 6.5 小时后, 氢气的产生速度开始明显降低, 实验结束。累计收集到约 2.53L 的氢气。理论计算, 2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以, 反应充分度约为 75.3%。

蠕动泵运行 5 小时以后, 曾经中断 8 小时, 再重新开启。在中断的 8 小时的结尾, 氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内, 共收集到氢气约 0.35L, 对应约 0.031 摩尔的水, 相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.31。

在本例中, 虽然碱性物质的重量与本发明实施例 2 相同, 但是反应充分度低得多, 并且 Li_2O 的市场价格也较高, 并且 Li_2O 遇水生成的 LiOH 腐蚀性较强不够环保。

对比实施例 2

以 0.3g 的 KOH 与 2.7g 的金属铝机械混合, 作为反应物集合。 KOH 的有效摩尔量约为 0.0054, 相对于金属铝的有效摩尔计量比约为 0.054。

由于市售可得的 KOH 通常为片状, 在与金属铝机械混合的过程中, 如果不充分捣碎, 可能会导致反应过程中出现局部高温点, 烧穿反应器外壳。因此同时采取了两项措施: A, 在 KOH 与金属铝机械混合的过程中, 尽量将其充分捣碎。B, 在反应的第一个小时内, 将反应器水浴于 60 摄氏度的热水中; 满一个小时候后再取出, 与其它实施例一样, 置于室温空气中。

蠕动泵累计运行 6.5 小时后, 氢气的产生速度开始明显降低, 实验结束。累计收集到约 2.85L 的氢气。理论计算, 2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以, 反应充分度约为 84.8%。

蠕动泵运行 3 小时以后, 曾经中断 8 小时, 再重新开启。在中断的 8 小时的结尾, 氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内, 共

收集到氢气约 0.25L，对应约 0.022 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.22。

在本例中，为了避免烧穿反应器外壳，不得不浸泡在水中以限制反应器外壳的温升。如果实际应用中需要对外壳限温或者使用耐高温外壳，必然会显著提高系统的成本、重量、体积。在小概率情况下，反应器中残留的空气与产生的氢气混合后还有可能被局部高温引爆。另外，KOH 的安全性、环保性也较差。

对比实施例 3

将 3.3g 的 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 2.7g 的金属铝机械混合，作为反应物集合。每摩尔 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于足量水能产生 2 摩尔氢氧根离子，因此有效摩尔量约为 0.025，相对于金属铝的有效摩尔计量比约为 0.25。

蠕动泵累计运行 6 小时后，氢气的产生速度开始明显降低，实验结束。在最后的 2 小时中，由于反应较弱，而将反应器水浴于 60 摄氏度的热水中，起到了一定的改善作用。累计收集到约 2.51L 的氢气。理论计算，2.7g 的金属铝应产生氢气约 3.36L。所以，反应充分度约为 74.7%。

蠕动泵运行 4 小时以后，曾经中断 8 小时，再重新开启。在中断的 8 小时的结尾，氢气输出流量已降到接近 0 而无法观测。在中断的 8 小时内，共收集到氢气约 0.2L，对应约 0.018 摩尔的水，相对于初始加入的 0.1 摩尔金属铝的计量比为 0.18。

在本例中， $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的重量远高于本发明实施例 2，而在即使有热水辅助的情况下，其反应充分度也低得多。如果实际应用，能量密度会很差，成本会较高，对铝的浪费也会比较严重。即使将 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 替换为等摩尔的 SrO ，其重量及成本仍然比较可观，并且理论推测会在使用中吸收结晶水而变重。

本领域技术人员熟知的简单变换，均在本发明的保护范围之内。

例如，本领域技术人员有可能会在反应器中，仅存放金属铝；而在水源与反应器之间，增加一容器以存放碱性物质；水流过时，溶解碱性物质并将其带到反应器中与金属铝反应。这一方案由于系统相对复杂，碱性物质浓度集中，而没有作为优选方案。但这一方案，与实施例 6 非常接近，显然也在本发明的保护范围之内。

另外，本领域技术人员还有可能在上述存放碱性物质的容器中，放置过量的碱性物质，但其被水溶解并携带至与金属铝传质接触的部分，有效摩尔计量比仍小于 0.8；其留存在存放碱性物质的容器中的部分，可以供下一次使用。这一方案由于系统维护步骤复杂、需要在不同的时间周期更换金属铝与补充碱性物质，而没有作为优选方案。但这一方案，显然没有跳出权利要求 8 的特征 B。

1、一种组合物，其特征在于：其包含碱性物质以及金属铝；其中，所述的碱性物质为碱金属、合金、或者弱酸的碱金属盐，碱性物质与金属铝的有效摩尔计量比小于 0.8，大于 0；所述的有效摩尔计量比，是以所述碱性物质或其与水的反应产物溶于足量水所能产生的氢氧根离子与金属铝的摩尔比来进行计算的；所述的碱金属为 Li、Na 或 K；所述的合金为 Li 合金、Na 合金或 K 合金。

2、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于：所述的弱酸为在 25 °C 时，pKa 大于 11.00 的弱酸，如弱酸有多个 pKa，以数值最大的 pKa 为准进行判断。

3、如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于：所述的弱酸为偏铝酸、偏硅酸、正硅酸或正硼酸。

4、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于：所述的合金为 Li、Na 或 K 与金属铝形成的合金。

5、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于：所述的碱性物质与金属铝的有效摩尔计量比为小于 0.8，大于 0.001。

6、如权利要求 5 所述的组合物，其特征在于：所述的碱性物质与金属铝的有效摩尔计量比为大于 0.01，小于 0.4。

7、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于：所述的金属铝为颗粒状的金属铝，其平均粒径小于 0.1mm。

8、一种适合民用的制备氢气的方法，该方法主要使用金属铝产生氢气，其特征在于：

A，将水加入由碱性物质与金属铝共同放置所形成的反应物集合；

B，所述碱性物质或其与水的反应产物，其参与了与所述金属铝的传质接触的部分，相对于所述金属铝的有效摩尔计量比，小于 0.8；有效摩尔计

量比，是以所述碱性物质或其与水的反应产物溶于足量水所能产生的氢氧根离子计算的；

C，反应过程中，残留于其中尚未反应的可反应水，相对于初始加入的所述金属铝的摩尔计量比，小于 1，大于 0；

其中，碱性物质和金属铝的种类如权利要求 1~7 任一项所述。

9、如权利要求 8 所述的方法，其特征在于：该方法主要使用金属铝产生氢气，其特征在于：

A'，将水加入权利要求 1~7 任一项所述的组合物中；

B'，反应过程中，残留于其中尚未反应的可反应水，相对于初始加入的所述金属铝的摩尔计量比，为小于 1，大于 0。

10、如权利要求 8 或 9 所述的方法，其特征在于：反应过程中，残留于其中尚未反应的可反应水，相对于初始加入的所述金属铝的摩尔计量比，为小于 0.5。

11、如权利要求 8 或 9 所述的方法，其特征在于：该方法中，所述由碱性物质与金属铝共同放置所形成的反应物集合中，所述碱性物质与所述金属铝位于共同的流体通道中，沿流体流动方向，所述碱性物质位于上游，所述金属铝位于下游。

12、一种反应器，其特征在于：所述的反应器中含有权利要求 1~7 任一项所述的组合物。

13、如权利要求 12 所述的反应器，其特征在于：在所述的反应器中，还包含柔性材料，其与组合物一起，共同填充于反应器中。

14、如权利要求 13 所述的反应器，其特征在于：所述的组合物被柔性材料通过筒状包围，

和/或，所述的柔性材料为聚丙烯发泡塑料。

15、如权利要求 12 所述的反应器，其特征在于：在所述的反应器中，所述组合物中的碱性物质与金属铝位于共同的流体通道中，沿流体流动方

向，碱性物质位于上游，金属铝位于下游；此时，所述的反应器为包含两个连通的固体容器的反应器，该两个固体容器分别含有所述组合物中的碱性物质和金属铝；包含碱性物质的固体容器位于流体流动方向的上游，包含金属铝的固体容器位于流体流动方向的下游；

和/或，

在所述的反应器上，还设有可拆卸接口，该接口可用于连接其他装置的适配接口；

和/或，在所述的反应器上，还设有流体进口，其可使流体进入反应器中。

16、一种用于制备氢气的反应装置，其包含权利要求 12~15 任一项所述的反应器，以及液体容器；所述的反应器与液体容器连通，所述的液体容器中含有水。

17、如权利要求 16 所述的反应装置，其特征在于：在所述的反应器和液体容器之间通过液泵连通。