

文章编号:1006-9941(2022)06-0557-07

铝基水凝胶的铝/水反应机理研究

郭春雨,李廷润,赵洋洋,包淑霞,张慧娟,吴瑞凤

(内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010050)

摘要: 为了研究PVA-*n*Al/HTPB的铝水反应特性,将端羟基聚丁二烯(HTPB)包覆的纳米铝粉(*n*Al/HTPB)分散于物理交联法制备的聚乙烯醇(PVA)水凝胶中得到聚乙烯醇-*n*Al/HTPB。通过研究25、40、55、70、85 °C和100 °C下PVA-*n*Al/HTPB复合物在0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液中的铝水反应及反应后残渣,探究铝水反应机理。结果表明,PVA-*n*Al/HTPB的最大产氢量和最大产氢速率分别比PVA-*n*Al高76 mL·g⁻¹和80 mL·g⁻¹·min⁻¹,铝水反应的最终产物为羟基氧化铝(AlO(OH))。

关键词: PVA-*n*Al/HTPB; 铝水反应; 产氢量; 产氢速率; 铝水反应机理

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021273

1 前言

以金属燃料与水反应为能源的推进系统是当前正在研究的水下动力系统。金属/水反应的优点在于能量密度高,其产物氢气可以作为发动机工作的推进物质,所以必须维持金属与水之间持续不断的剧烈反应。2000年,我国开始对以金属与水反应作为能源的高速鱼雷进行研究,主要涉及水冲压发动机的原理、模型和理论性能等^[1-4]。近年来,水反应金属基燃料的制备和性能研究受到广泛的关注,主要集中在金属镁、镁铝合金和铝基水反应活性材料^[5-13]。

与镁粉相比,铝粉具有更高的能量密度和比冲,与水反应放出大量的热,可以满足水下动力系统对能量的要求。铝/水反应放出热量的同时还产生高纯氢气和铝的氧化物,对环境无污染且可以回收利用,因此被视为理想的“绿色”推进系统的动力来源^[14]。方银娥^[15]研究了NaOH溶液的浓度对铝/水反应产氢量和产氢速率的影响,当NaOH浓度为1 mol·L⁻¹时铝水反应激烈,产氢量大,反应完全。刘慧^[16]研究了酸碱介

质、酸碱浓度和反应温度对铝水反应性能的影响,结果表明无论是在酸性介质还是碱性介质中,产氢速率和产氢量都会随着温度的升高而增大。贾艳艳^[17]研究了氯盐溶液的浓度对铝/水制氢反应的影响,结果表明在1 mol·L⁻¹ CoCl₂溶液中铝/水反应产氢量最多。高磊娟^[18]研究了Fe、Co和Ni在35、45 °C和55 °C下对铝水产氢反应的影响,研究结果表明随着温度的升高,Fe、Co和Ni在催化铝水反应时诱导期下降,铝水反应产氢量增大。纳米铝粉与水的混合物在70 °C即可发生剧烈反应,与微米金属粉相比,纳米金属粉具有较低的反应温度和较短的反应时间,可以有效减少两相损失^[19]。

虽然纳米铝粉与水反应比微米金属粉与水反应的优势突出,但纳米铝粉因其表面易形成氧化膜而使其具有反应启动困难、反应不充分等问题,因此需要对纳米铝粉表面进行处理,防止纳米铝粉氧化,提高纳米铝粉的反应活性。本课题组在前期工作中以端羟基聚丁二烯(HTPB)为包覆剂对纳米铝粉的表面进行包覆^[20],发现包覆后的纳米铝粉与水反应的温度降低约10 K,这一发现为解决铝粉表面易形成氧化膜、反应启动困难和反应不充分等问题提供了新的方向。

与目前实验室或理论研究阶段常采用的高压载气和高压载液的给料方式相比,固体药柱的给料方式是水下推进和空间推进系统中最有可能实用化的水反应金属燃料的给料方式,其具有组分分散均匀、贮存方

收稿日期:2021-10-19; 修回日期:2021-11-21

网络出版日期:2022-02-25

作者简介:郭春雨(1995-),男,硕士研究生,主要从事复合功能材料研究。e-mail:786670344qq.com

通信联系人:吴瑞凤(1970-),女,教授,主要从事复杂体系的物理化学研究。e-mail:rfwu02@imut.edu.cn

引用本文:郭春雨,李廷润,赵洋洋,等. 铝基水凝胶的铝/水反应机理研究[J]. 含能材料,2022,30(6):557-563.

GUO Chun-yu, LI Ting-run, ZHAO Yang-yang, et al. Aluminum/water Reaction Mechanism of Aluminum-based Hydrogels[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(6):557-563.

便、供料稳定可靠和制备工艺简单等优点。为实现纳米铝粉/水燃料系统的固体给料方式,本课题将HTPB包覆后的纳米铝粉分散在聚乙烯醇中,通过物理交联法制备了铝基/聚乙烯醇复合水凝胶,探究铝/水反应的机理,为复合铝基水凝胶材料在水下推进剂领域的应用提供支持。

2 实验部分

2.1 材料和仪器

材料:聚乙烯醇(PVA),平均聚合度(1750±50),天津福晨化学试剂有限公司;纳米Al粉(*n*Al),平均粒径80 nm,上海攀田粉体材料有限公司;端羟基聚丁二烯(HTPB),淄博齐龙化工有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,上海实验试剂有限公司;无水乙醚(CH₃OCH₃),分析纯,上海阿拉丁化学试剂公司。

仪器:红外测试仪器为日本岛津公司IRTracer-100傅里叶红外光谱仪;XRD测试仪器为日本理学(Rigaku)公司SmartLab型X射线衍射仪;SEM测试仪器为荷兰Phenom公司Phenom LE型场发射扫描电子显微镜;DSC测试仪器为北京恒久科学仪器厂HSC-1型热流式差示扫描量热仪;TG测试仪器为北京恒久科学仪器厂HSC-4型热重分析仪。

2.2 铝基水凝胶的制备

根据文献[20]制备了*n*Al/HTPB复合粒子。在烧杯中加入0.8 g PVA与16 mL蒸馏水,将烧杯放入水浴锅中,90 °C加热搅拌1 h,降温至0 °C后加入0.62 g *n*Al/HTPB(*n*Al的含量为90%,HTPB的含量为10%),继续搅拌5 min,将溶液倒入模具中,模具放入冰箱,-25 °C冷冻12 h,15 °C解冻12 h,往复循环3次得到PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶。为了对比包覆前后铝基水凝胶的铝水反应动力学,同时制备了PVA-*n*Al铝基水凝胶,药品用量为0.8 g PVA、16 mL蒸馏水、0.5 g *n*Al,制备过程同上。

2.3 铝水反应

配置0.1 mol·L⁻¹的NaOH溶液100 mL,把NaOH溶液加入到250 mL的三口烧瓶中,将三口烧瓶放入设置不同温度(25、40、55、70、85、100 °C)的水浴锅中预热10 min,然后把制备好的铝基复合含能材料加入到三口烧瓶中,塞好塞子,产生的气体经过冷凝管、导管,进入到装满水的集气瓶中,从集气瓶中排出的水用量筒收集,每隔10 s记录一下量筒内水的体积,直至不再有水排出为止。每个样品平行做3次,取

平均值。反应后的溶液离心处理得到反应残渣,在烘箱中以40 °C的温度干燥后做后续表征。

3 结果与讨论

3.1 PVA-*n*Al/HTPB 铝基水凝胶的表征

为验证PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶中的各组分是否存在,分别对*n*Al/HTPB、PVA和PVA-*n*Al/HTPB进行了红外光谱测试,结果如图1所示。对比*n*Al/HTPB、PVA和PVA-*n*Al/HTPB的红外曲线可以看出,2920 cm⁻¹为PVA和HTPB共有的C—H反对称伸缩振动特征峰,2845 cm⁻¹为PVA和HTPB共有的C—H对称伸缩振动特征峰,1634 cm⁻¹为PVA和HTPB共有的—C=C—伸缩振动特征峰,931 cm⁻¹为PVA和HTPB共有的—OH摇摆振动峰,1440 cm⁻¹为HTPB的—OH弯曲振动峰,673 cm⁻¹为PVA的C—H面内弯曲振动特征峰。推测HTPB包覆在纳米铝粉表面并且仍然保留其骨架结构,与文献[20]结果一致。另外,在PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶中依旧保留PVA的骨架结构。3424 cm⁻¹为PVA和HTPB共有的—OH伸缩振动吸收峰,推测包覆剂HTPB中的—OH与纳米铝粉表面并未产生化学键的作用,属于物理吸附作用,PVA中的一—OH与纳米铝粉表面也未发生化学键的作用,与文献结果一致^[21]。因此,通过红外光谱的对比可初步证明制备过程对*n*Al/HTPB和PVA的结构没有影响。

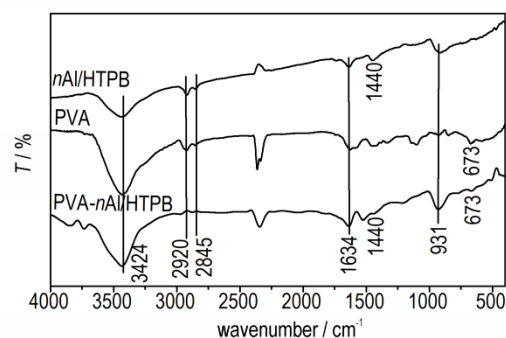


图1 *n*Al/HTPB、PVA和PVA-*n*Al/HTPB的FT-IR谱图

Fig.1 FT-IR spectra of *n*Al/HTPB、PVA and PVA-*n*Al/HTPB

采用XRD图谱对*n*Al/HTPB和PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶的晶型结构进行物相分析,测试范围为5°~90°,扫描速度为30 °·min⁻¹(见图2)。2θ=38.46°、44.8°、65.1°、78.28°等归属于铝的衍射峰,这些衍射峰分别对应于面心立方(fcc)结构金属铝的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射,与标准卡片一致。说明PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶中的*n*Al/HTPB依然保持

纳米铝原有的晶型。由图2中PVA-*n*Al/HTPB的曲线发现,在 $2\theta=20^\circ$ 左右处有相对应的衍射峰,而在图2中*n*Al/HTPB的曲线上并无相对应的衍射峰,推测为PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶中PVA有机物的晶型衍射峰。

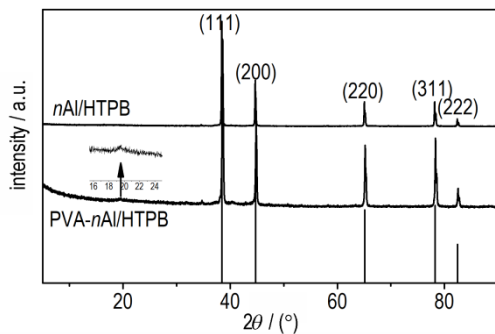
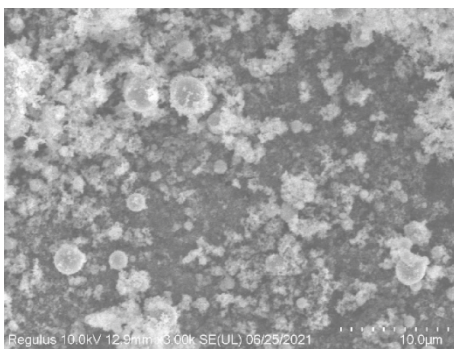


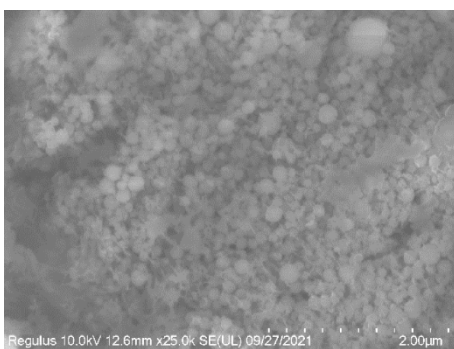
图2 *n*Al/HTPB和PVA-*n*Al/HTPB的XRD谱图

Fig.2 XRD spectrum of *n*Al/HTPB and PVA-*n*Al/HTPB

为研究PVA-*n*Al/HTPB铝基水凝胶中*n*Al/HTPB的分布状况,对*n*Al/HTPB和PVA-*n*Al/HTPB进行了SEM测试,结果如图3所示。由图3a可以推测出,灰色的大球为*n*Al,在灰色大球表面附着白色物质为HTPB。由图3b可以看出,*n*Al/HTPB在PVA中的分布较为均匀,*n*Al/HTPB的形貌并没有发生改变,仍然保持为球型。



a. *n*Al/HTPB



b. PVA-*n*Al/HTPB

图3 *n*Al/HTPB和PVA-*n*Al/HTPB的SEM图

Fig.3 SEM images of *n*Al/HTPB and PVA-*n*Al/HTPB

在瓷坩埚中加入10 mg样品,在空气气氛下以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率对*n*Al/HTPB、PVA和PVA-*n*Al/HTPB在 $50\sim 720^\circ\text{C}$ 范围内的热行为进行探究,结果如图4所示。由图4中*n*Al/HTPB的DSC曲线可以看出,在 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 之间有1个放热峰,峰顶温度为 540°C ,该峰为*n*Al的氧化放热峰^[20]。PVA的DSC曲线在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 之间有1个放热峰,峰顶温度为 470°C ,为PVA的分解放热峰。而PVA-*n*Al/HTPB的DSC曲线在 $50\sim 720^\circ\text{C}$ 范围内出现两个放热峰,其中在 $470\sim 520^\circ\text{C}$ 之间有1个放热峰,峰顶温度 492°C ,推测为PVA的分解放热峰;在 $530\sim 570^\circ\text{C}$ 之间有1个放热峰,峰顶温度 548°C ,推测为*n*Al的氧化放热峰。对比*n*Al/HTPB、PVA和PVA-*n*Al/HTPB的DSC曲线可知,PVA-*n*Al/HTPB中PVA的分解放热峰向后移了 22°C ,*n*Al/HTPB的氧化放热峰向后移了 8°C ,推测其可能是PVA-*n*Al/HTPB中PVA的-OH与*n*Al形成分子间作用力导致了放热峰的后移。

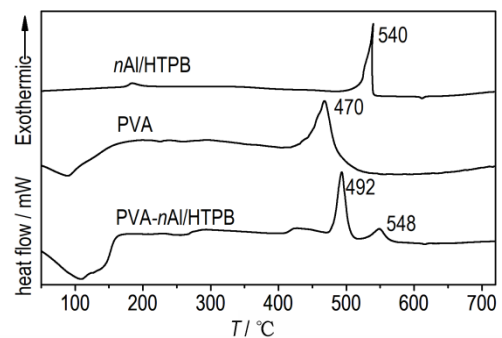
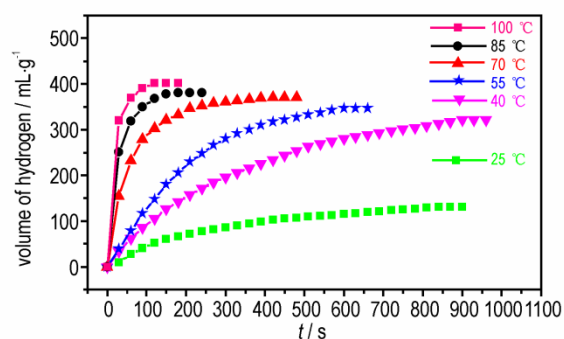


图4 *n*Al/HTPB、PVA和PVA-*n*Al/HTPB的DSC曲线

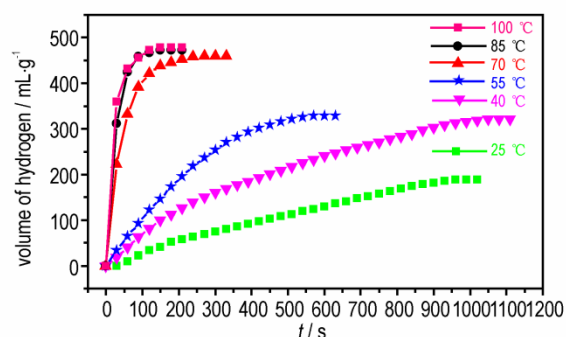
Fig.4 DSC curves of *n*Al/HTPB、PVA and PVA-*n*Al/HTPB

3.2 铝水反应特性

随着温度的升高,铝水反应特性会发生变化,为研究温度对铝水反应特性的影响,测试了PVA-*n*Al和PVA-*n*Al/HTPB在不同温度下与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH反应的产氢量和产氢速率,结果如图5和图6所示。由图5和图6可以看出,PVA-*n*Al和PVA-*n*Al/HTPB的最大产氢量和产氢速率均随着温度的升高而增大。当温度达到 100°C 时,PVA-*n*Al的最大产氢量为 $402\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,最大产氢速率 $640\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,PVA-*n*Al/HTPB的最大产氢量和最大产氢速率分别为 $478\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $720\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,推测其原因可能是随着温度的升高,铝基水凝胶中PVA的溶解程度越高,释放出的*n*Al越多,铝水反应产生的氢气越多;随着温度的升高,铝基水凝胶中PVA的溶解速率加快,*n*Al的释放速率加快,铝水反应的产氢速率也加快,同时,随着温度的增



a. PVA-nAl



b. PVA-nAl/HTPB

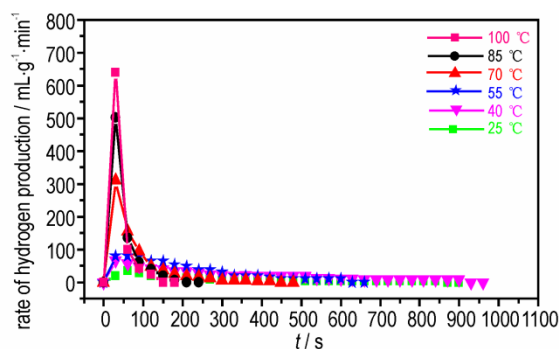
图5 不同温度下 PVA-nAl 和 PVA-nAl/HTPB 与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 反应的产氢量与时间的关系曲线

Fig. 5 The relationship between hydrogen production and time curves in the reaction of PVA-nAl and PVA-nAl/HTPB with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH at different temperatures

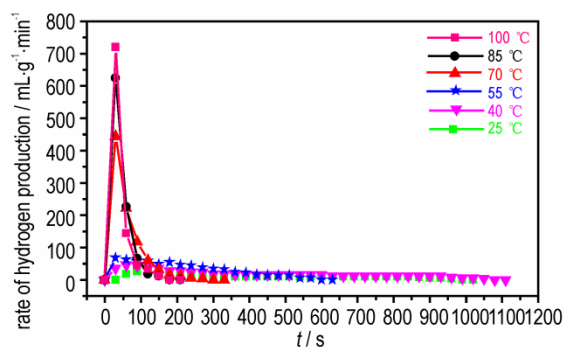
加, 铝原子由核向壳的扩散速率增加, 壳层中的铝原子与水发生强烈反应, 导致铝水反应速率加快, 与王敬凯等^[22]研究一致。另外, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, PVA-nAl/HTPB 最大产氢量比 PVA-nAl 的最大产氢量高 $76 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 推测可能是包覆在 nAl 表面的 HTPB 对 nAl 起到了保护的作用, 阻止了 nAl 的进一步氧化, 从而提高了铝水反应的产氢量; PVA-nAl/HTPB 的最大产氢速率比 PVA-nAl 的最大产氢速率高 $80 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 推测其原因可能是 nAl 表面包覆的 HTPB 阻碍了 nAl 表面氧化膜的形成, 从而提高了铝水反应的速率。

3.3 铝水反应机理

为探究铝水反应残渣的组分, 对 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 PVA-nAl/HTPB 与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液反应后的残渣进行红外光谱测试, 结果如图 7 所示。由图 PVA-nAl/HTPB 反应残渣的红外曲线可以看出, 3403 cm^{-1} 为一 OH 的伸缩振动吸收峰, 1410 cm^{-1} 为一 OH 的摇摆振动峰, 推测 PVA-nAl/HTPB 的铝水反应产物为含有一 OH 的化合物; 1634 cm^{-1} 为一 C=C—



a. PVA-nAl



b. PVA-nAl/HTPB

图6 不同温度下 PVA-nAl 和 PVA-nAl/HTPB 与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 反应的产氢速率与时间的关系曲线

Fig. 6 The relationship between hydrogen production rate and time curves in the reaction of PVA-nAl and PVA-nAl/HTPB with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH at different temperatures

伸缩振动峰, 673 cm^{-1} 处 PVA 的 C—H 面内弯曲振动特征峰消失, 推测 1634 cm^{-1} 为 HTPB 的一 C=C—伸缩振动峰, 其原因为 PVA 高温下易溶于 NaOH 溶液中, 经过离心处理后消失, 而 HTPB 不易溶于 NaOH 溶液, 所以随着反应残渣一起被离心出来。通过对比图 7 中 PVA-nAl/HTPB 和 PVA-nAl/HTPB 反应残渣的红外曲线可以看出, PVA-nAl/HTPB 反应残渣的红外曲线在 1070 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处出现了 2 个峰, 推测这 2 个峰为 Al—O 键的特征峰。

采用 XRD 对 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 PVA-nAl/HTPB 与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液反应残渣的晶型结构进行物相分析, 测试范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $30^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, $2\theta=14.49^\circ$ 、 28.18° 、 38.34° 、 48.93° 、 64.03° 、 72.48° 等处归属于铝的衍射峰, 这些衍射峰分别对应于面心立方 (fcc) 结构 AlO(OH) 的 (020)、(120)、(031)、(051)、(231) 和 (122) 晶面的特征衍射峰, 与标准相卡片一致。表明在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 PVA-nAl/HTPB 与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 反应产物为 AlO(OH),

与图7中PVA-*n*Al/HTPB反应残渣的红外谱图结果一致。而在 $2\theta=20^\circ$ 左右处相对应的衍射峰消失,推测为PVA-*n*Al/HTPB反应残渣中的PVA消失,与图7反应残渣的红外曲线中PVA的C-H面内弯曲振动特征峰消失的结果相一致。

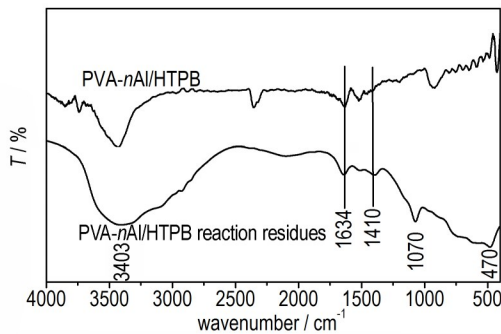


图7 PVA-*n*Al/HTPB和PVA-*n*Al/HTPB反应残渣的红外谱图
Fig.7 FT-IR spectra of PVA-*n*Al/HTPB and PVA-*n*Al/HTPB reaction residues

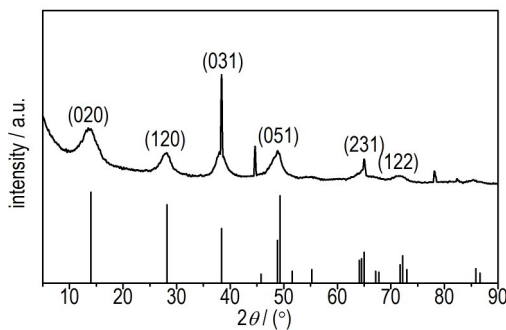
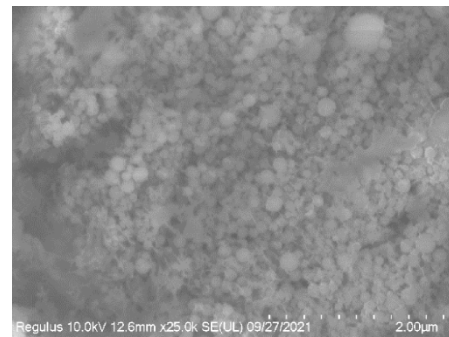


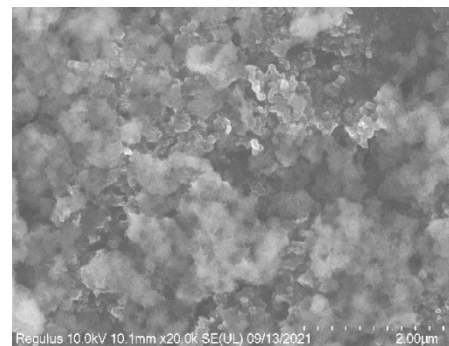
图8 PVA-*n*Al/HTPB反应残渣的XRD谱图
Fig.8 XRD spectrum of PVA-*n*Al/HTPB reaction residues

为研究 100°C 下PVA-*n*Al/HTPB与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液反应残渣的形貌,对反应残渣进行了SEM测试,结果如图9所示。对比图9a和图9b可以看出,PVA-*n*Al/HTPB在反应前为球状, 100°C 下PVA-*n*Al/HTPB与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液反应后的残渣为颗粒尺寸较大,团聚不均匀的块状物;由图9b可以看出,团聚不均匀的块状物上有白色物质,推测白色物质为HTPB,与图7反应残渣的红外曲线中含有HTPB的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的特征峰的结论一致。

为了探究 100°C 下PVA-*n*Al/HTPB与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液反应的残渣组分,在空气气氛下,对HTPB和反应残渣在 $50\sim 1100^\circ\text{C}$ 范围内进行了TG测试,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,结果如图10所示。从图10a的TG-DTG曲线可以看出,在 $377\sim 497^\circ\text{C}$ 范围内仅存在一个质量损失过程,质量损失约95.00%,为HTPB的



a. PVA-*n*Al/HTPB

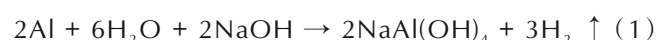


b. PVA-*n*Al/HTPB reaction residues

图9 PVA-*n*Al/HTPB和PVA-*n*Al/HTPB反应残渣的SEM图
Fig.9 SEM images of PVA-*n*Al/HTPB and PVA-*n*Al/HTPB reaction residues

分解质量损失,且在 454°C 达到最大质量损失速率。从图10b的TG-DTG曲线可以看出,反应残渣在 $50\sim 287^\circ\text{C}$ 范围内存在一个质量损失过程,质量损失约15.00%,此阶段为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的脱水质量损失,质量损失值与理论计算的结果相一致。另外,残渣在 $287\sim 438^\circ\text{C}$ 范围内存在一个质量损失过程,质量损失约11.00%,此阶段为残渣中HTPB的分解质量损失,质量损失值与PVA-*n*Al/HTPB中HTPB(10%)的含量基本一致。从图10b的DTG曲线可以看出, $\text{AlO}(\text{OH})$ 的脱水质量损失速率在 73°C 达到最大,反应残渣中HTPB的分解质量损失速率在 372°C 达到最大。

通过对 100°C 下PVA-*n*Al/HTPB与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液反应残渣的一系列表征分析,结果表明在 100°C 下PVA-*n*Al/HTPB与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液反应过程中,铝水反应的产物为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。结合文献[15-16],推测纳米Al在NaOH溶液中的化学方程式如下所示:



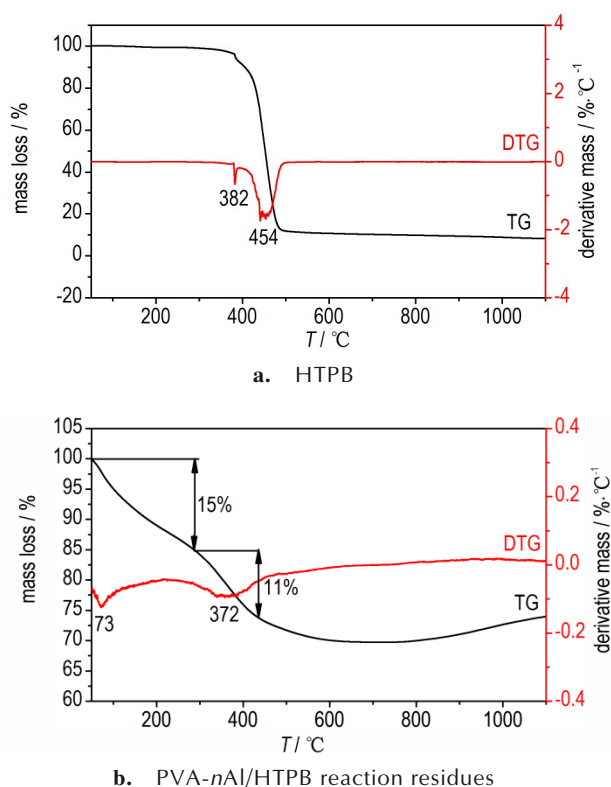


图 10 HTPB 和 PVA-nAl/HTPB 反应残渣的 TG-DTG 曲线
Fig. 10 TG-DTG curves of HTPB and PVA-nAl/HTPB reaction residues

4 结论

(1) 利用物理交联法制备了 PVA-nAl/HTPB 铝基水凝胶, 并对其进行了结构和形貌的表征, 结果表明 PVA-nAl/HTPB 铝基水凝胶中的 nAl 在 PVA 中分布较为均匀, HTPB 依旧包覆在 nAl 表面, 且 nAl 没有发生变性, 依旧以铝单质的形式存在。

(2) 探究了 PVA-nAl 和 PVA-nAl/HTPB 两种铝基水凝胶在不同温度下与 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液反应的特性, 结果表明温度由 25 °C 增加到 100 °C, 铝水反应的最大产氢量与最大产氢速率也在增加。通过对比 PVA-nAl 和 PVA-nAl/HTPB 含能水凝胶的铝/水反应的特性, 结果表明 PVA-nAl/HTPB 的最大产氢量比 PVA-nAl 的最大产氢量高 76 mL·g⁻¹, PVA-nAl/HTPB 的最大产氢速率比 PVA-nAl 的最大产氢速率高 80 mL·g⁻¹·min⁻¹, 由此证明纳米铝表面包覆的 HTPB 保护了 nAl, 提高了铝水反应的最大产氢量, 同时提高了铝水反应的最大产氢速率。

(3) 通过对 PVA-nAl/HTPB 铝基水凝胶在 100 °C 下与 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液反应的机理进行研究, 结

果表明铝水反应的过程分为两步, 首先纳米 Al 与 H₂O 和 NaOH 反应生成了 NaAl(OH)₄ 和 H₂, 接着 NaAl(OH)₄ 分解为 NaOH、H₂O 和 AlO(OH)。

参考文献:

- [1] 胡凡, 焦绍球, 张为华, 等. 水反应金属燃料发动机初步试验[J]. 推进技术, 2008(3): 367-370.
HU Fan, JIAO Shao-qi, ZHANG Wei-hua, et al. A preliminary experiment of hydroreactive metal fuel motor[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008(3): 367-370.
- [2] 甘晓松, 何国强, 王建儒, 等. 水冲压发动机原理性试验技术研究[J]. 固体火箭技术, 2008(1): 4-7.
GAN Xiao-song, HE Guo-qiang, WANG Jian-ru, et al. Experimental investigation on concept of water ramjet[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008(1): 4-7.
- [3] 李芳, 夏智勋, 张为华, 等. 水/金属燃料发动机水滴蒸发非傅里叶效应研究[J]. 固体火箭技术, 2005(3): 169-171+183.
LI Fang, XIA Zhi-xun, ZHANG Wei-hua, et al. Non-fourier effect of water drop vaporization for water/metal fuel motor[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005(3): 169-171+183.
- [4] 罗凯, 党建军, 王育才, 等. 金属水反应水冲压发动机系统性能估算[J]. 推进技术, 2004(6): 495-498.
LUO Kai, DANG Jian-jun, WANG Yu-cai, et al. System capability estimating for a metal/water reaction fuel ramjet system[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004(6): 495-498.
- [5] 王传华, 郭晓燕, 邹美帅, 等. 铝基水反应活性材料制备及其性能研究[J]. 兵工学报, 2016, 37(5): 817-822.
WANG Chuan-hua, GUO Xiao-yan, ZOU Mei-shuai, et al. Preparation and hydro-reactivity of ball-milled aluminum-based hydro-reactive metal materials[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(5): 817-822.
- [6] 王传华. 铝基水反应活性材料制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
WANG Chuan-hua. Study on the preparation and performance of aluminum-based water-reactive materials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [7] 张天佑. 铝基金属燃料与水反应的高温动力学及产氢放热特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
ZHANG Tian-you. Study on the high-temperature kinetics of the reaction between aluminum-based metal fuel and water and the characteristics of hydrogen production and heat release[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [8] 范美强, 曾巨澜, 邹勇进, 等. 铝水推进剂用铝基复合材料的制备及性能研究[J]. 固体火箭技术, 2007(6): 510-513.
FAN Mei-qiang, ZENG Ju-lan, ZOU Yong-jin, et al. Study on Preparation and performance of aluminum matrix composites for aluminum water propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007(6): 510-513.
- [9] 刘冠鹏. 镁(铝)金属粉的改性及其在金属/水反应推进剂中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
LIU Guan-peng. Study on the modification of magnesium (aluminum) metal powder and its application in metal/water reaction propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [10] 郑邯勇, 王永昌. 铝水反应机理的试验研究与分析[J]. 舰船科学技术, 2005(3): 81-83.
ZHENG Han-yong, WANG Yong-chang. Experimental re-

- search and analysis on the mechanism of aluminium water reaction[J]. *Ship Science and Technology*, 2005(3): 81-83.
- [11] 王天放. 新型高能燃料叠氮缩水甘油聚醚/硼和铝/水基燃料的燃烧特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
WANG Tian-fang. Study on the combustion characteristics of new high-energy fuel azide glycidyl polyether/boron and aluminum/water based fuels [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008.
- [12] 万俊. 铝/水反应特性及热动力学研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
WAN Jun. Study on the characteristics and thermokinetics of aluminum/water reaction [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [13] KRAVCHENKO O V, SEMENENKO K N, BULYCHEV B M, et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2005, 397(1-2): 58-62.
- [14] 郑邯勇. 铝水推进系统的现状与发展前景[J]. 舰船科学技术, 2003, 25(5): 24-25.
ZHENG Han-yong. Development of the aluminum-water power system [J]. *Ship Science and Technology*, 2003, 25(5): 24-25.
- [15] 方银娥. 铝水制氢反应机制与实验研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2011.
FANG Yin-e. Research on the reaction mechanism and experimental research of hydrogen production from aluminium water [D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2011.
- [16] 刘慧. 酸碱介质中的铝-水反应产氢研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2018.
LIU Hui. Study on hydrogen production by aluminum-water reaction in acid-base medium [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2018.
- [17] 贾艳艳. 铝/水反应制氢[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2014.
JIA Yan-yan. Aluminum/water reaction to produce hydrogen [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2014.
- [18] 高磊娟. 铁钴镍及氢氧化铝对铝/水产氢的研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2016.
GAO Lei-juan. Study on hydrogen production from aluminum/water by Iron, cobalt, nickel and aluminum hydroxide [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2016.
- [19] Goroshin S, Higgins A J. Powdered magnesium-carbon dioxide propulsion concepts for mar missions[C]//AIAA 99-2408.
- [20] JU Zi-ying, AN Jia-li, GUO Chun-yu, et al. The oxidation reaction and sensitivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020(1): 1-14.
- [21] GUO Lian-gui, SONG Wu-lin, HU Mu-lin, et al. Preparation and reactivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(8): 2413-2417.
- [22] 王敬凯, 陈捷, 睢贺良, 等. 微纳米铝粉的氧化动力学研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 251-266.
WANG Jing-kai, CHEN Jie, SUI He-liang, et al. Review on micro-nano aluminum oxidation kinetics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3): 251-266.

Aluminum/water Reaction Mechanism of Aluminum-based Hydrogels

GUO Chun-yu, LI Ting-run, ZHAO Yang-yang, BAO Shu-xia, ZHANG Hui-juan, WU Rui-feng

(School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010050, China)

Abstract: In order to study the aluminum-water reaction characteristics of PVA-*n*Al/HTPB, the PVA-*n*Al/HTPB composites were prepared by dispersing *n*Al/HTPB in the polyvinyl alcohol (PVA), which was obtained by physical cross-linking method. In order to explore the aluminum-water reaction mechanism, the aluminum-water reaction characteristics of the polyvinyl alcohol-*n*Al/HTPB with 0.1 mol·L⁻¹ NaOH solution at different temperatures (25, 40, 55, 70, 85 °C and 100 °C) were investigated and the residue after the aluminum-water reaction were characterized. The results show that the maximum hydrogen production and rate of PVA-*n*Al/HTPB is 76 mL·g⁻¹ and 80 mL·g⁻¹·min⁻¹, respectively, which is higher than that of PVA-*n*Al. The product of the aluminum-water reaction is aluminium oxyhydroxide (AlO(OH)).

Key words: PVA-*n*Al/HTPB; Aluminum water reaction; Hydrogen production; Hydrogen production rate; Aluminum water reaction mechanism

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021273

(责编: 王馨逸)