

文章编号: 1006-9941(2023)09-0887-08

嵌入包覆型 AlH_3 含能复合颗粒的制备及其反应特性

蔚明辉¹, 张皓瑞¹, 谢五喜², 李雅津², 聂洪奇¹, 严启龙¹

(1. 西北工业大学 燃烧热结构与内流场重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了提高三氢化铝(AlH_3)的稳定性, 采用声共振与喷雾干燥技术相结合的方法制备了3种嵌入包覆型 $\text{AlH}_3@x\text{AP}$ (AHAPs)含能复合颗粒, $\text{AlH}_3@x\text{AP}$ 和AP的质量比分别为9:1(AHAPs-10%)、7:3(AHAPs-30%)和1:1(AHAPs-50%)。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线粉末衍射(XRD)等分析手段对AHAPs及其凝聚相燃烧产物的形貌和结构进行表征, 利用热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)、真空安定仪(VST)研究了样品的热反应活性和稳定性。结果表明, AHAPs含能复合颗粒不仅提高了 AlH_3 的稳定性, 同时还促进了AP的分解, 随着表面AP包覆含量的增加, AlH_3 的起始分解温度提高了8.5~11 °C, AP的高温分解峰温降低了约81.6 °C。与 AlH_3 的分解时间(1006 min)相比, AHAPs-50%复合颗粒的分解时间提高了近50.9%, 达1518 min。此外, 嵌入包覆型复合颗粒 $\text{AlH}_3@x\text{AP}$ 的反应热(9125.6 J·g⁻¹)与机械混合样品相比, 提高了1054.1 J·g⁻¹, 且凝聚相燃烧产物粒径更小, 说明其燃烧更加完全、燃烧效率更高。

关键词: 三氢化铝(AlH_3); 声共振技术; 喷雾干燥技术; 热反应特性; 真空安定性; 凝聚相燃烧产物

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023096

0 引言

固体推进剂是火箭发动机的能源与工质源, 可广泛应用于武器装备和卫星发射等领域^[1-2]。常见复合固体推进剂由燃料、氧化剂、黏结剂及功能添加剂组成, 其能量性能和安全特性的优劣关系着战略、战术导弹的作战效能和生存能力^[3]。因此, 发展高能固体推进剂是促进空天动力系统更新换代的关键环节。金属燃料被广泛用于固体推进剂中来提升其能量水平。其中, 铝(Al)密度大、燃烧热高、耗氧量低且性价比高^[4-6], 将其用作推进剂组分, 不仅可以提高推进剂的能量密度, 而且可以提高发动机的比冲。然而Al粉表面一般会存在致密的保护性氧化层, 阻碍内部活性Al

的进一步氧化, 从而影响Al粉的点火燃烧行为及后续的能量释放特性。此外, Al粉在燃烧过程中易发生团聚, 导致发动机出现两相流损失、残渣积累和喷管烧蚀等问题, 甚至影响发动机的正常工作。与金属燃料相比, 大多数金属氢化物用作推进剂组分时, 可显著提高燃烧效率, 降低燃气平均分子量, 提高推进剂比冲。因此, 高燃烧效率、低残渣率的新型金属氢化物储氢材料已经成为当今高能固体推进剂领域的研究热点^[7]。

根据推进剂理论比冲计算公式 $I_{sp} \propto \sqrt{T_c/M}$ 可知, 提高推进剂比冲的一种有效方法是降低燃气的平均分子量^[3]。在固体推进剂的燃烧过程中引入氢气, 能够有效降低燃气平均相对分子质量; 同时, 氢气具有高燃烧热值, 有助于进一步提高比冲^[8]。三氢化铝(AlH_3)由于较高的质量储氢量(10%)和体积储氢量(0.148 kg·L⁻¹), 是一种很有潜力的高能燃料, 以部分或全部替代Al粉的方式将 AlH_3 应用于固体推进剂配方可显著提高推进剂比冲^[9-12]。热力学计算表明, 与目前含Al固体推进剂相比, 采用 AlH_3 替代Al不仅能降低推进剂的火焰温度(AlH_3 为3310 K, Al为3912 K), 而且能降低燃烧产物中 CO_2 、OH、 H_2O 的占比(AlH_3 为10.8%, Al为11.5%), AlH_3 基推进剂的比冲可提高

收稿日期: 2023-05-05; 修回日期: 2023-07-11

网络出版日期: 2023-08-31

基金项目: 国家自然科学基金NSAF项目(U2030202); 国家自然科学基金(22205177); 西北工业大学博士学位论文创新基金(CX2021045)

作者简介: 蔚明辉(1992-), 男, 博士研究生, 主要从事金属氢化物稳定化改性研究。e-mail: yuminghui1207@163.com

通信联系人: 严启龙(1983-), 男, 教授, 主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail: qilongyan@nwpu.edu.cn

引用本文: 蔚明辉, 张皓瑞, 谢五喜, 等. 嵌入包覆型 AlH_3 含能复合颗粒的制备及其反应特性[J]. 含能材料, 2023, 31(9):887-894.

YU Ming-hui, ZHANG Hao-rui, XIE Wu-xi, et al. Preparation and Reactivity Properties of Embedded-Coated AlH_3 Energetic Composite Particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(9):887-894.

10%以上。研究报道了通过固体火箭发动机同台热试车对比了传统含18%Al粉和3%Al粉、15%AlH₃的固体推进剂配方的标准实测比冲,研究AlH₃对固体推进剂实测比冲的增益作用^[3]。测试结果表明,采用15%的AlH₃取代Al粉,推进剂的标准实测比冲由252.8 s提高至261.3 s,提高了8.5 s。以上结果均说明了AlH₃用于固体推进剂可显著提高推进剂的标准实测比冲,具有良好的应用前景。

然而AlH₃的化学稳定性和热稳定性较差,对空气中的水分和氧气敏感,储存过程中易发生缓慢分解,影响推进剂体系的安全储存和能量释放,严重限制了其在推进剂领域的广泛应用^[13]。研究表明AlH₃表面的缺陷和裂纹结构促进氢空穴的形成,成为成核位点,加速AlH₃的分解^[11, 14]。目前AlH₃的稳定化方法有包覆法、表面钝化法、稳定剂掺杂法、低温储存和合成条件优化等^[14]。其中,包覆法在提高AlH₃稳定性和改善与推进剂组分相容性上,是一种有效可行的方式。然而,目前包覆材料大多是非含能属性的无机和有机小分子稳定剂,会降低推进剂的整体能量性能^[14]。因此,包覆材料应为含能物质,不仅可以提高AlH₃稳定性和相容性,还可以提供更多的能量。课题组前期的研究结果^[15]表明推进剂配方中常用的金属燃料Al和氧化剂AP可以用作AlH₃潜在的包覆层。一方面,它们具有较高的稳定性,并与AlH₃具有良好的相容性,另一方面,通过燃料与氧化剂的一体化设计,可以增大接触面积,增加反应效率。

因此,为了提高AlH₃的稳定性,采用声共振技术将Al颗粒嵌入到AlH₃的孔隙中,并结合喷雾干燥技术制备获得了嵌入包覆型AlH₃@Al@xAP(AHAPs)含能复合颗粒。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)、真空安定仪(VST)、X射线粉末衍射技术(XRD)等表征方法对其形貌结构、热反应特性、真空安定性及燃烧产物进行了对比分析,研究结论可为AlH₃的稳定化改性提供思路和借鉴,为实现其在推进剂领域的应用奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料: α -AlH₃(D_{50} =189.3 μ m)和椭球形高氯酸铵(AP)颗粒(D_{50} =300 μ m),西安近代化学研究所;球形Al粉(1~5 μ m),远洋粉体科技股份有限公司;为增加Al颗粒的粘附性,基于前期课题组的工作^[6],制备了表

面功能化Al@PDA颗粒,若无特殊说明,后面所用Al颗粒均为Al@PDA;去离子水、乙醇,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:声共振仪(Ramixers G500),沃德蓝博科技(深圳)有限公司;喷雾干燥机(YC-015),上海雅程仪器设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM):ZEISS sigma500;热重-差示扫描量热仪(TG-DSC):NETZSCH、STA-692F5,德国耐驰有限公司;氧弹量热仪:ZDHW-HN7000C,鹤壁市华能电子科技有限公司;X射线粉末衍射仪:Panalysis, Xpert Pro MPD;激光粒度仪:Malvern Mastersizer 2000。

1.2 制备过程

嵌入型AlH₃@Al复合颗粒的制备:将AlH₃和球形Al粉按质量比1:1进行称量并置于声共振混合罐中,将罐体安装完毕,连接真空泵并检查设备气密性。打开设备,设置振动强度为15%,振动频率为59.2 Hz,持续时间为5 min,使部分团聚的Al颗粒分散并促进混合颗粒在罐体中均匀分散。停止设备,打开混合罐体,滴入适量乙醇浸润在颗粒表面,以增加颗粒间的黏附性,再次启动设备,同时打开真空泵加快乙醇挥发,最终收集混合罐体中的固体产物,得到混合均匀的AlH₃@Al复合颗粒。

嵌入包覆型AlH₃@Al@xAP复合颗粒的制备:采用喷雾干燥技术制备嵌入包覆型AlH₃@Al@xAP含能复合颗粒。AlH₃@Al@10%AP(AlH₃@Al:AP=9:1(质量比),AHAPs-10%)可通过以下步骤制备。首先将100 mg AP溶于2.5 mL去离子水中搅拌10 min,然后加入900 mg AlH₃@Al超声分散10 min,得到前驱液,通过蠕动泵以6 mL·min⁻¹的速度将前驱液送入雾化器,进、出口温度分别保持在110 $^{\circ}$ C和65 $^{\circ}$ C。最后将颗粒从旋风分离器中的干燥气流中分离出来,从玻璃收集容器中收集。按此方法依次制备质量比为7:3和1:1的复合颗粒,分别命名为AHAPs-30%和AHAPs-50%。

1.3 测试方法

采用SEM对原料和复合颗粒进行形貌和微观结构表征,工作距离8.5 mm,加速电压为15 kV,同时采用EDS分析复合颗粒中元素种类及分布。通过XRD来分析凝聚相燃烧产物的物相组成。采用氧弹量热仪测量复合颗粒的反应热,其中氩气压力为3.0 MPa,样品由电热镍铬丝(直径为0.12 mm)点燃。采用TG-DSC测试样品的热反应性能,测试条件为Ar流量40 mL·min⁻¹,温度范围为50~500 $^{\circ}$ C,升温速率10 K·min⁻¹。此外,利用VST获得样品在恒温(100 $^{\circ}$ C)下的等温分解曲

线,并实时连续记录样品热分解气体压力随时间变化的数据。当样品开始分解时,气体逐渐累积,压力逐渐增加,当不再有气体逸出,压力最终保持恒定,分解过程完成,根据压力曲线中压力升高过程的持续时间计算得到分解时间。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

为研究原料和复合颗粒的表面微观形貌,对原料及 AlH_3 @Al 复合颗粒进行了 SEM 表征,结果如图 1 所示。由图 1a~1c 可以看出,原料 AlH_3 为大颗粒的团聚体,且表面存在较多的孔隙和裂缝。Al 粉为球形颗粒,粒径约为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$,球形度好,表面较为光滑。通过声共振均匀混合后,由于 Al 粉颗粒嵌入到 AlH_3 表面原有的孔洞和缝隙中,得到的 AlH_3 @Al 复合颗粒表面更为致密,孔隙率大幅降低。采用对所得产物进行过筛处理的方法,筛去未嵌入和表面粘附不牢固的 Al 粉,通过 AlH_3 颗粒前后质量的变化,计算得出嵌入的 Al 质量分数约为 7.05%。

图 2 为 AHAPs 复合颗粒的 SEM 和 EDS 图。与 AlH_3 @Al 颗粒相比,AHAPs 复合颗粒表面被蒸发结晶析出的 AP 所包覆,使得其表面原有的凹陷及缝隙更加平整和光滑,颗粒之间的黏附性更强,接触更加紧密。AP 含量为 10% 时,AP 包覆层不均匀,表面仍有裸露的缝隙和孔洞(图 2a),当 AP 含量为 30% 时,AP 包覆层更加致密,但有小部分 AP 颗粒单独析出(图 2b);随着

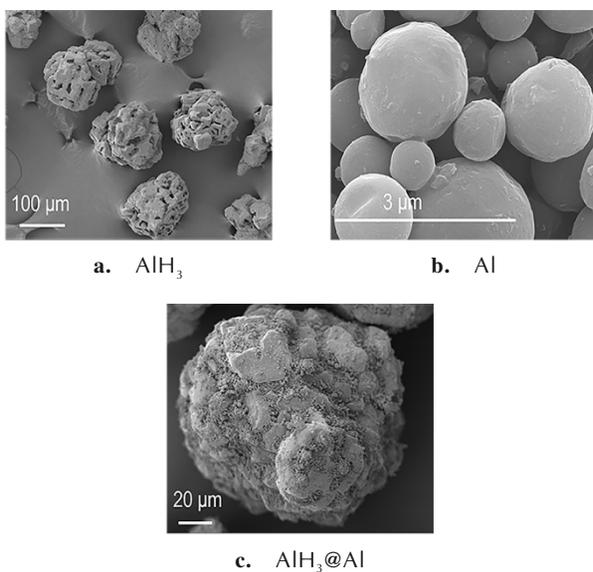


图 1 AlH_3 、Al 和 AlH_3 @Al 颗粒样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of AlH_3 , Al, and AlH_3 @Al composites

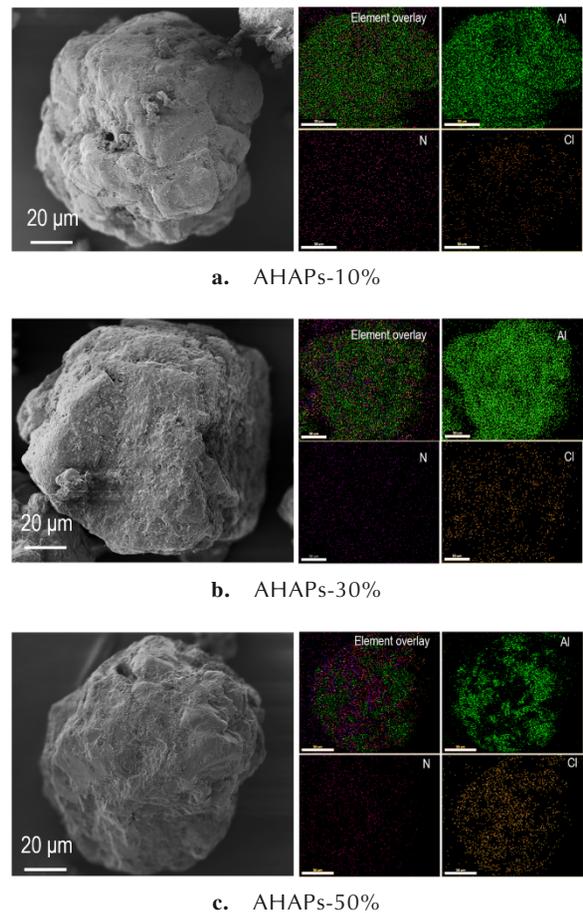


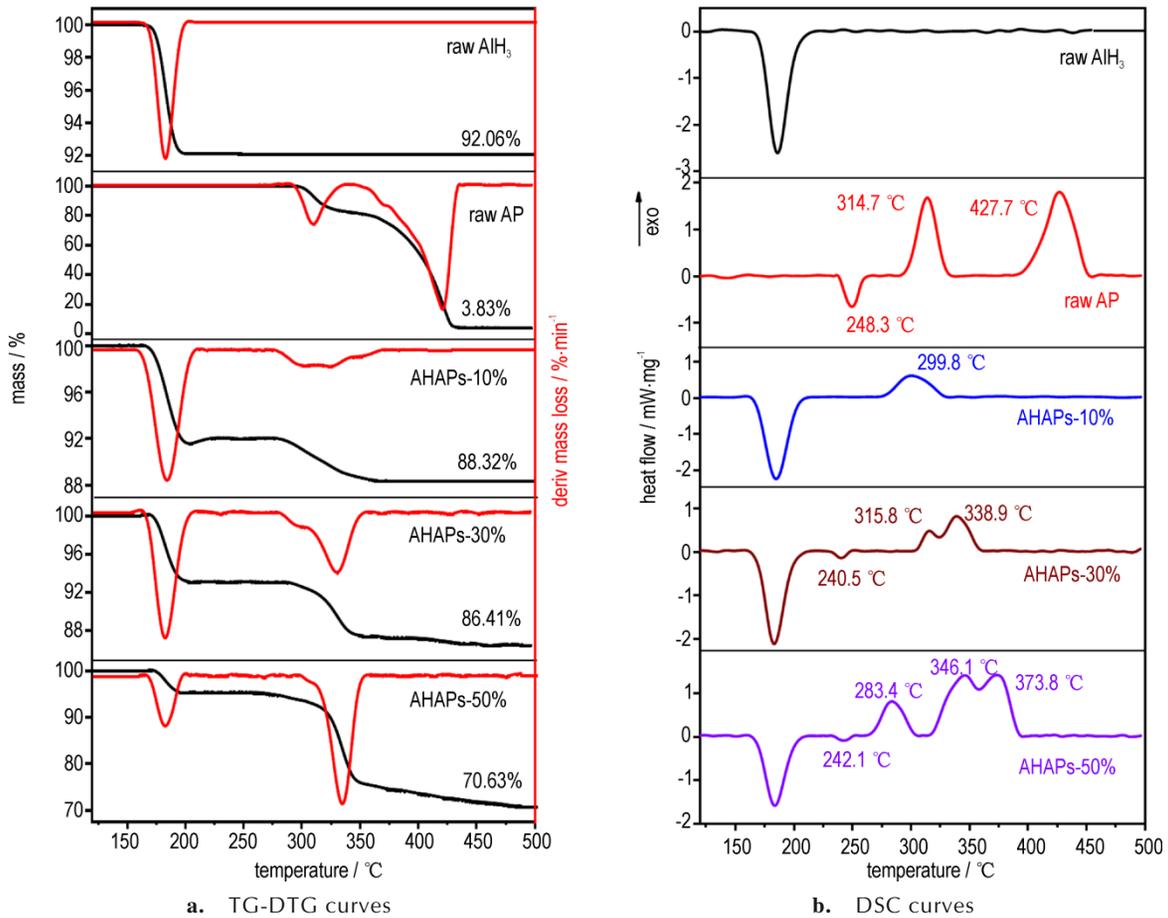
图 2 AHAPs-10%、AHAPs-30% 和 AHAPs-50% 复合颗粒的 SEM 和 EDS 图

Fig.2 SEM and EDS images of AHAPs-10%, AHAPs-30% and AHAPs-50% composites

AP 含量增加到 50%,附着在样品表面的球形 AP 颗粒也随之增加(图 2c)。EDS 能谱图显示随着 AP 含量的增加,对应的 N、Cl 元素含量也逐渐增加,且 Al、N、Cl 等元素均匀分布在颗粒表面,进一步表明了嵌入包覆型 AHAPs 复合颗粒可通过上述方法成功获得。

2.2 热失重过程和热流特性

采用同步热分析仪对原料及 AHAPs 复合颗粒的热分解过程进行了分析,它们的 TG-DTG 与 DSC 结果如图 3 所示,热力学参数见表 1 和表 2。由图 3a 可以看出,原料 AlH_3 的起始分解温度(T_i)为 $161.5\ ^\circ\text{C}$,存在 1 个失重过程,质量损失为 7.94%,是由于 AlH_3 分解释氢所致。而失重量低于理论含氢量(10%),这可能是由于 AlH_3 存在缓慢分解释氢,导致失重量降低^[15]。AHAPs 复合颗粒的热失重过程主要包括 2 个阶段: AlH_3 分解释氢和 AP 分解。由表 1 可知,与原料 AlH_3 相比,AHAPs-10%、30% 和 50% 复合颗粒的起始分解

图3 AlH₃、AP和AHAPs复合颗粒的TG-DTG和DSC曲线Fig. 3 TG-DTG and DSC curves obtained for AlH₃, AP, and AHAPs composites表1 AlH₃、AP及AHAPs复合颗粒的TG-DTG热分解特征参数Table 1 The thermal decomposition parameters of AlH₃, AP, and AHAPs composites obtained from TG-DTG curves

samples	$T_i / ^\circ\text{C}$	$ML / \%$	$T_{p1} / ^\circ\text{C}$	$L_{1\max} / \% \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{p2} / ^\circ\text{C}$	$L_{\max} / \% \cdot \text{min}^{-1}$
α -AlH ₃	161.5	7.94	183.2	5.91	—	—
AP	277.5	96.17	310.2	8.47	421.8	22.39
AHAPs-10%	170.0	11.68	184.9	4.74	317.6	1.03
AHAPs-30%	171.5	13.59	182.5	4.51	332.0	2.04
AHAPs-50%	172.5	29.37	182.8	3.36	343.3	7.61

Note: T_i is the initial temperature of thermal decomposition. ML is the mass loss of thermal decomposition. T_p is the peak temperature of maximum mass loss. L_{\max} is the maximum mass loss rate.

表2 AlH₃、AP及AHAPs复合颗粒的DSC热分解特征参数Table 2 The thermal decomposition parameters of AlH₃, AP, and AHAPs composites obtained from DSC curves

samples	endothermic peaks				exothermic peaks			
	$T_{p1} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{p2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_2 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{p3} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_3 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{p4} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_4 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
α -AlH ₃	186.5	256.8	—	—	—	—	—	—
AP	—	—	248.3	42.3	314.7	187.6	427.7	374.1
AHAPs-10%	186.7	199.3	—	—	299.8	45.1	—	—
AHAPs-30%	183.7	197.2	240.5	6.3	315.8	21.8	338.9	138.3
AHAPs-50%	183.9	167.5	242.1	7.6	283.4	88.7	346.1	427.4

Note: $T_{p1,2}$ are the peak temperatures of endothermic peaks. $T_{p3,4}$ are the peak temperatures of exothermic peaks. ΔH is the heat release.

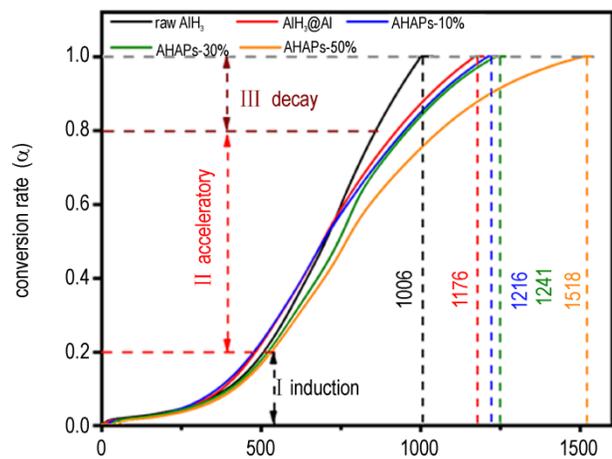
温度分别是 170.0, 171.5 $^{\circ}\text{C}$ 和 172.5 $^{\circ}\text{C}$, 随着表面 AP 包覆含量的增加而增加, 表现出更高的热稳定性。另一方面, 与原料 AP 的热分解过程相比, AHAPs 复合颗粒中的 AP 被催化分解, 由原来的低温分解 (LTD) 和高温分解 (HTD) 两步失重过程转变为一步分解失重。并且 3 种复合颗粒中 AP 的最大失重速率处温度分别为 317.6, 332.0 $^{\circ}\text{C}$ 和 343.3 $^{\circ}\text{C}$, 与原料 AP 的高温分解峰温度 (421.8 $^{\circ}\text{C}$) 相比, 温度最高降低了 104.2 $^{\circ}\text{C}$ 。这表明将 Al 颗粒嵌入至 AlH_3 表面的缝隙中, 并将 AP 致密的包覆形成复合颗粒, 既降低了表面缺陷提高 AlH_3 低温下的稳定性, 又增加了接触面积促进 AP 高温下的分解^[16-17]。

由图 3b 和表 2 可以看出, AlH_3 和 AHAPs 复合颗粒均在 185.0 $^{\circ}\text{C}$ 附近存在吸热峰, 对应于 AlH_3 的分解释氢吸热过程。AP 则在 248.3 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现 1 个吸热峰, 这是 AP 晶体从正交型相转变为立方型相的吸热过程所导致^[16]。此外, AP 颗粒在 314.7 $^{\circ}\text{C}$ 和 427.7 $^{\circ}\text{C}$ 分别经历了 2 个阶段的分解放热。与 AP 相比, AHAPs 复合颗粒中 AP 的转晶吸热受到了抑制, AHAPs-50% 复合颗粒中 AP 的高、低温分解峰温分别降低了 81.6 $^{\circ}\text{C}$ 和 31.3 $^{\circ}\text{C}$, 放热量显著增加, 达到 516.1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。AHAPs-30% 复合颗粒的 2 个分解过程不再易于区分, 而是形成了一个连续宽泛的放热峰。这可能是由于在低温分解阶段 AP 分解产生的产物不断吸附在颗粒表面并覆盖反应中心, 抑制了分解反应, 使其停止。然而, AlH_3 释放的 H_2 会使产物远离表面, 加速 AP 的分解^[15]。因此, 以上结论也进一步验证了嵌入包覆型复合颗粒在提高 AlH_3 稳定性的基础上, 同时促进了 AP 分解。

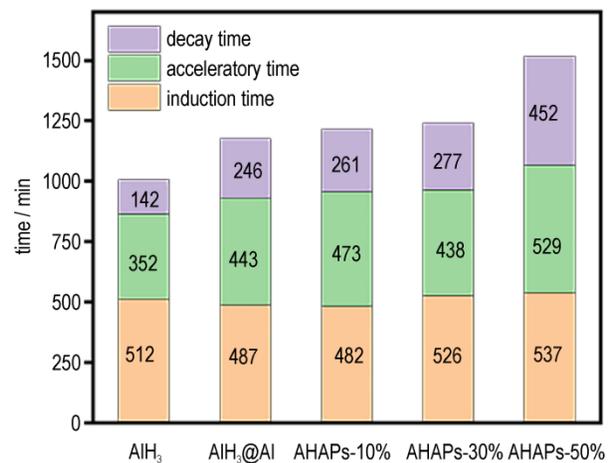
2.3 真空安定性分析

AlH_3 在储存运输或与其他含能材料混合的过程中, 颗粒间的摩擦易产生热量并形成热点, 导致其快速分解、释放氢气, 甚至爆炸^[18]。因此, 研究复合颗粒的真空安定性是保证其稳定贮存的前提。为此, 采用真空稳定性测试仪对原料 AlH_3 、 AlH_3 @Al 和 AHAPs 复合颗粒进行 VST 测试, 得到分解气体压力随时间的变化数据, 通过对原始压力数据进行归一化处理得到分解率 (α) 与时间 (t) 变化的关系, 如图 4a 所示。

为了更好地理解复合颗粒的分解过程, 根据 α 的大小将图 4a 的分解率曲线分成 3 个部分: 诱导期 I ($\alpha=0\sim 0.2$)、加速期 II ($\alpha=0.2\sim 0.8$) 和衰退期 III ($\alpha=0.8\sim 1.0$)。根据图 4b 中每个阶段持续的时间可知, AlH_3 的诱导期为 512 min, 加速期和衰退期分别为 352 min 和 142 min,



a. curves of conversion rate (α) vs time (t , min)



b. time distribution of each stage

图 4 AlH_3 、 AlH_3 @Al 和 AHAPs 复合颗粒的分解率 (α) 随时间 (t) 的变化曲线和各阶段的时间分布

Fig. 4 Conversion rate (α) vs time (t) and time distribution of each stage for the AlH_3 , AlH_3 @Al and AHAPs composites

嵌入包覆对分解诱导期的影响较小, 但可显著减缓分解加速期和衰退期的进程, 使总分解时间大幅提高。其中, AHAPs-50% 样品由于表面更多更致密 AP 的包覆, 分解诱导期 (537 min), 加速期 (529 min) 和衰退期 (452 min) 分别增加了 25, 177 min 和 310 min。 AlH_3 的总分解时间仅为 1006 min, 而 AlH_3 @Al 的分解时间为 1176 min, 提高了 170 min。对于 AHAPs 复合颗粒来说, 分解时间进一步得到了提升, 其中 AHAPs-50% 的分解时间达到 1518 min, 提高了将近 50.9%。由此可见, 嵌入包覆在提高 AlH_3 的稳定性方面具有显著作用。

2.4 能量优化分析

固定 AlH_3 @Al 复合颗粒中 AlH_3 和 Al 的质量比, 研究 AP 的添加含量对 AlH_3 @Al/xAP 复合颗粒能量性能

的影响。将 $\text{AlH}_3@/\text{Al}$ 与不同添加量的 AP 进行均匀混合,并采用氧弹量热仪测量 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/x\text{AP}$ ($x=30\%, 40\%, 50\%, 60\%, 70\%$ 和 80%) 在氩气中的反应热,使用高斯方程^[15]对复合颗粒的反应热数据点进行拟合,以此预估 AP 的最佳含量,结果如图 5 所示。

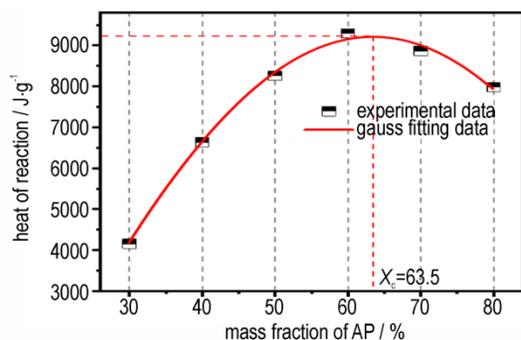


图 5 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/x\text{AP}$ 复合颗粒反应热的高斯拟合曲线

Fig.5 Gaussian fitting curve processed for the heats of reaction measured for $\text{AlH}_3@/\text{Al}/x\text{AP}$ composites

从图 5 可以看出, $\text{AlH}_3@/\text{Al}/x\text{AP}$ 复合颗粒的反应热呈现随 AP 含量的增加先升高后降低的趋势;反应热升高的原因一方面可能是氧燃比逐渐增加,逐渐达到氧平衡;另一方面可能是 AP 的酸性分解产物对 Al_2O_3 层存在刻蚀作用,提升了剩余 Al 粉的反应能力^[19]。而当 AP 过量时,会使燃料不足,导致能量呈下降趋势。图 5 中拟合的红线表明,预估 AP 质量分数为 63.5% 时,复合颗粒的能量输出最大(拟合值: $9230.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)。

为证明拟合结果的准确性,研究在此基础上,使用相同的方法制备了 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 复合颗粒,采用

氧弹量热仪在相同的实验条件下测得其反应热为 $9125.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,该结果与拟合结果($9230.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)基本一致。同时,通过机械搅拌混合法制备了同比例的 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 颗粒,采用氧弹量热仪测得其反应热为 $8071.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此证明,通过将 Al 粉嵌入包覆在 AlH_3 表面,使二者接触更加紧密,反应更加完全,能量性能提高了 $1054.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.5 凝聚相燃烧产物(CCPs)分析

通过从氧弹量热仪中收集 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 和 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 的燃烧产物,并对其形貌、粒径分布和产物组成进行了表征。凝聚相燃烧产物的 SEM,粒径分布和 XRD 结果分别如图 6 和图 7 所示。

由图 6a 可以看出, $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 的 CCPs 平均粒径 D_{50} 为 $12.88 \mu\text{m}$,并且在 $6.36 \mu\text{m}$ 和 $29.28 \mu\text{m}$ 处呈现双峰分布。结合图 6b 中 SEM 可以看出,产物为大量球形颗粒团聚而成的团聚体,大多为未完全反应的 Al 颗粒,说明 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 的燃烧并不充分。而对于嵌入包覆型复合颗粒,其 CCPs 中均为小粒径的球形颗粒,未出现大团聚物。 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 的燃烧产物粒径分布(D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90})均大幅降低,分别降低了 56.8%, 81.2%, 83.1%。更为重要的是,产物中粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的颗粒占比从 39.7% 提升到了 90.9%,粒径大于 $39.6 \mu\text{m}$ 的产物则完全消失(图 6c)。图 7 给出了 2 种样品的凝聚相燃烧产物 XRD 图谱,可以看出产物中均存在 Al、 Al_2O_3 、AlN 和 AlCl_3 的特征峰^[19-22],其中 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 中 Al 的特征峰强度较高,并且仍然存在 AlH_3 (27.5°) 的特征峰^[23],表明通过

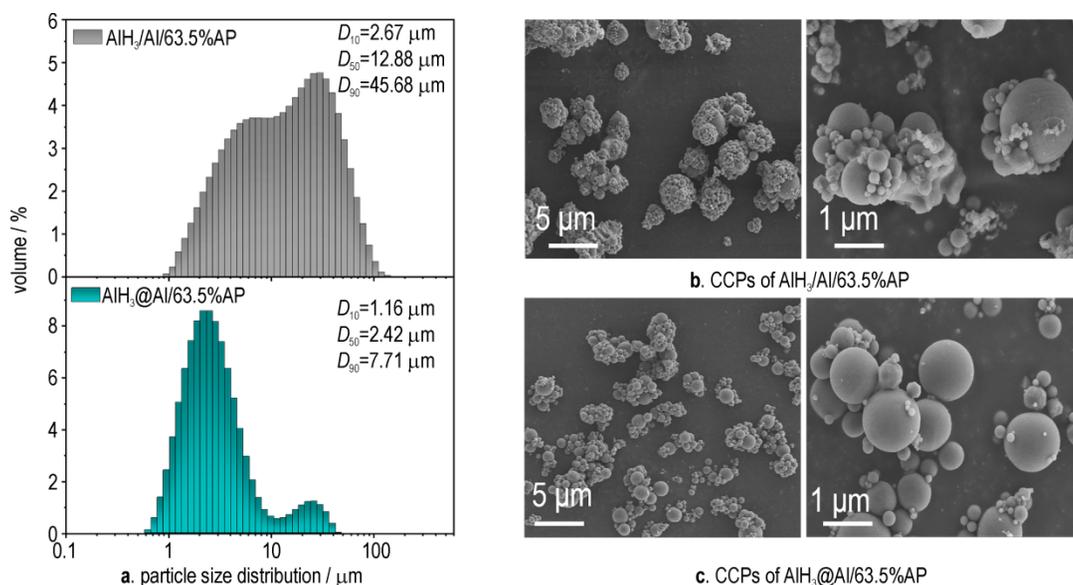


图 6 凝聚相燃烧产物的粒径分布和 SEM 图

Fig.6 The particle size distribution and SEM images of condensed combustion products

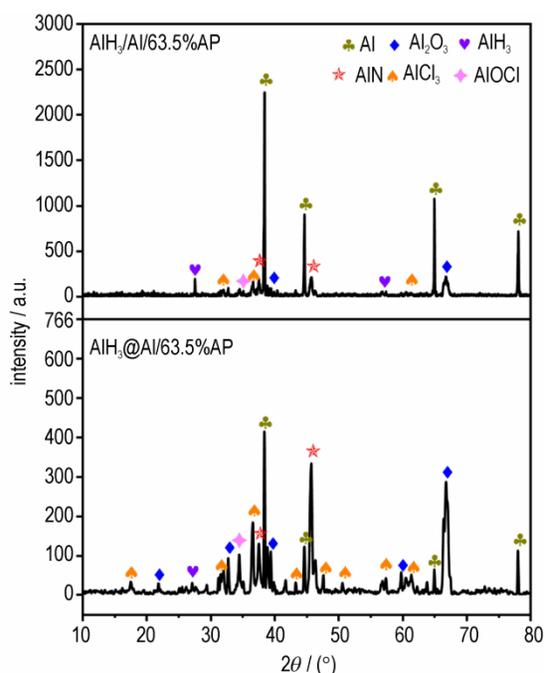


图7 凝聚相燃烧产物的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of condensed combustion products

机械混合, Al 粉与 AlH_3 接触不够紧密,使得 Al 未完全参与燃烧反应。而 $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 的CCPs中未燃烧 Al 的强度大幅降低, Al_2O_3 、 AlN 和 AlCl_3 的含量大幅增加,表明嵌入包覆的方式可以减少固相间距,形成了结构紧密的复合颗粒,增加界面接触面积,减小传质传热距离,使样品燃烧更加完全,反应进行得更加彻底充分。

3 结论

(1) 通过声共振混合技术使球形 Al 粉嵌入到 AlH_3 固有的缺陷和缝隙中,并通过喷雾干燥技术使 AP 在颗粒表面均匀包覆,制备得到表面致密光滑的 AHAPs 复合含能颗粒。

(2) 嵌入包覆型颗粒既可以提高 AlH_3 的稳定性,还可以促进 AP 的分解。 AHAPs 复合颗粒减少了 AlH_3 的固有缺陷,抑制其分解。随着表面 AP 包覆含量的逐渐增加, AlH_3 的起始分解温度提高了 $8.5\sim 11\text{ }^\circ\text{C}$ 。且 AHAPs 复合颗粒中 AP 的分解性能被催化提升,高温分解峰温降低了约 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) $\text{AlH}_3@/\text{Al}/63.5\%\text{AP}$ 复合颗粒具有最高的能量输出,达到 $9125.6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,与机械混合样品相比,提高了 $1054.1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。VST结果表明复合颗粒的稳定性得到大幅提升,与原样品 AlH_3 分解时间相比(1006 min), AHAPs-50\% 分解时间达到 1518 min ,提高了将近

50.9% 。凝聚相燃烧产物分析结果表明,嵌入复合颗粒可以大幅降低产物的粒径,抑制团聚体的出现,使其燃烧更加完全,燃烧效率更高。

参考文献:

- [1] 庞爱民, 郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(4): 5.
PANG Ai-min, ZHENG Jian. Prospect of the research and development of high energy solid propellant technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(4): 5.
- [2] 庞维强, 樊学忠. 金属燃料在固体推进剂中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(2): 6.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong. Application progress of metal fuels in solid propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(2): 6.
- [3] 庞爱民, 朱朝阳, 徐星星. 三氯化铝合成及应用评价技术进展[J]. 含能材料, 2019, 27(4): 317-325.
PANG Ai-min, ZHU Zhao-yang, XU Xing-xing. Recent progresses on synthesis and evaluation of AlH_3 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 317-325.
- [4] AO W, GAO Y, ZHOU, S, et al. Enhancing the stability and combustion of a nanofluid fuel with polydopamine-coated aluminum nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418.
- [5] LV J Y, YU J H, YAN Q L, et al. Unexpected burning rate independence of composite propellants on the pressure by fine interfacial control of fuel/oxidizer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388.
- [6] HE W, LIU P J, YAN Q L, et al. Tuning the reactivity of metastable intermixed composite n- Al/PTFE by polydopamine interfacial control. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2018, 10(38), 32849-32858.
- [7] 敖文, 刘佩进, 吕翔, 等. 固体推进剂燃烧过程铝团聚研究进展[J]. 宇航学报, 2016, 37(4): 10.
AO Wen, LIU Pei-jin, LV Xiang, et al. Review of aluminum agglomeration during the combustion of solid propellants[J]. *Journal of Astronautics*, 2016, 37(4): 10.
- [8] 杨燕京, 赵凤起, 仪建华, 等. 储氢材料在高能固体火箭推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 8-14.
YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Applications of hydrogen-storage materials in high-energy solid rocket propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 8-14.
- [9] YU M H, ZHU Z Y, YAN Q L, et al. Advanced preparation and processing techniques for high energy fuel AlH_3 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129753.
- [10] YOUNG G, RISHA G A, CONNELL T L, et al. Combustion of HTPB based solid fuels containing metals and metal hydrides with nitrous oxide[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(6): 744-750.
- [11] YU M H, ZHU Z Y, YAN Q L, et al. Stability, reactivity and decomposition kinetics of surface passivated $\alpha\text{-AlH}_3$ crystals[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8916-8928.
- [12] LI H P, YU M H, PANG A M, et al. Study on dehydrogenation and oxidation kinetics mechanisms of micron $\alpha\text{-AlH}_3$ in

- an oxidative atmosphere[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(46): 24958–24967.
- [13] 蔚明辉,李和平,庞爱民,等. AlH_3 热分解释氢机理研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2020, 43(2): 138–147.
YU Ming-hui, LI He-ping, PANG Ai-min, et al. Research progress on mechanisms of thermal decomposition and dehydrogenation of AlH_3 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(2): 138–147.
- [14] 蒋周峰,赵凤起,张明,等. 三氯化铝稳定化方法研究进展[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(2): 107–115.
JIANG Zhou-feng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress in the stabilization of aluminum hydride [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 107–115.
- [15] YU M H, YANG S L, YAN Q L, et al. Enhanced stability and combustion performance of AlH_3 in combination with commonly used oxidizers[J]. *Fuel*, 2023, 331.
- [16] WANG S Z, HUANG B B, YAN Q L, et al. High energy core-shell Al@PVDF/AP composites with enhanced combustion efficiency by doping of graphene-based carbohydrazide complexes as catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 330.
- [17] YANG S L, MENG K J, YAN Q L, et al. Thermal reactivity of metastable metal-based fuel Al/Co/AP : Mutual interaction mechanisms of the components[J]. *Fuel*, 2022, 315.
- [18] CHEN R, DUAN C L, LIU X, et al. Surface passivation of aluminum hydride particles via atomic layer deposition[J]. *J. Vacuum Sci. Technol. Vacuum Surfaces Films*, 2017, 35: 03E111.
- [19] 王帅中,王健,严启龙,等. 氧化石墨烯基含能配位聚合物对四组元复合推进剂热分解及燃烧催化作用[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(3):308–315.
WANG Shuai-zhong, WANG Jian, YAN Qi-long, et al. Catalytic effect of graphene oxide based energetic coordination polymers on thermal decomposition and combustion behavior of four-component composite propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(3):308–315.
- [20] 杨素兰,聂洪奇,严启龙. Al/Ni 包覆AP复合燃料的制备及其热反应性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(7):648–658.
YANG Su-lan, NIE Hong-qi, YAN Qi-long. Preparation and thermal reactivity of AP@Al/Ni composite fuel [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7):648–658.
- [21] LV J Y, LIU P J, YAN Q L, et al. Fabrication of high-performance graphene oxide doped PVDF/CuO/Al nanocomposites via electrospinning[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 368.
- [22] 金磊磊,刘建忠,蔚明辉,等. 不同氧含量气氛下 AlH_3 激光点火燃烧特性研究[J]. *推进技术*, 2019, 40(6):1426–1432.
JIN Lei-lei, LIU Jian-zhong, YU Ming-hui, et al. Study on Laser ignition and combustion characteristics of aluminum hydride under different oxygen content atmospheres [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(6):1426–1432.
- [23] LIU J Z, YUAN J F, LI H P, et al. Thermal oxidation and heterogeneous combustion of AlH_3 and Al: A comparative study [J]. *Acta Astronautica*, 2021, 179:636–645.

Preparation and Reactivity Properties of Embedded-Coated AlH_3 Energetic Composite Particles

YU Ming-hui¹, ZHANG Hao-rui¹, XIE Wu-xi², LI Ya-jin², NIE Hong-qi¹, YAN Qi-long¹

(1. Science and Technology on Combustion, Internal Flow and Thermo-structure Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: To improve the stability of aluminum hydride (AlH_3), three kinds of embedded-coated $\text{AlH}_3@Al@xAP$ (AHAPs) energetic composite particles were prepared by the combination of using acoustic resonance and spray drying technology. The mass ratios of $\text{AlH}_3@Al$ and AP were 9:1 (AHAPs-10%), 7:3 (AHAPs-30%), and 1:1 (AHAPs-50%), respectively. The morphologies and structures of the AHAPs and their condensed combustion products were characterized by SEM, EDS, and XRD. The thermal reactivity and stability of the prepared samples were comparatively studied by TG-DSC analysis and vacuum stability tester (VST). Results show that AHAPs energetic composite particles could not only improve the stability of AlH_3 but also promote the decomposition of AP. With the increase of AP content, the initial decomposition temperatures of AlH_3 are increased by 8.5–11 °C, and the peak temperature at high-temperature decomposition stage of AP is decreased by about 80 °C. Compared with the total decomposition time of pure AlH_3 (1006 min), the decomposition time of AHAPs-50% composite particles extend to 1518 min, which corresponds to a 50.9% increment. In addition, the reaction heat of embedded-coated composite particles $\text{AlH}_3@Al/63.5\%$ AP reaches $9125.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, which is $1054.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ higher than that of mechanically mixed samples, and the particle sizes of the condensed combustion products appear to be finer, indicating that their combustion become more complete and the combustion efficiency is greatly enhanced.

Key words: aluminum hydride (AlH_3); acoustic resonance technology; spray drying technology; thermal reactivity properties; vacuum stability properties; condensed combustion product

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023096

Grant support: NSAF Project of the National Natural Science Foundation of China (No.U2030202), the National Natural Science Foundation of China (No.22205177), and the Innovation Foundation for Doctor Dissertation of Northwestern Polytechnical University (No.CX2021045)

(责编:王馨逸)