纳米铝颗粒在二氧化碳气氛下燃烧的 反应分子动力学研究^{*}

谢博闻,吴玉欣,严 亮,余志兵

(安徽工业大学能源与环境学院,安徽马鞍山 243002)

摘 要:为研究核壳结构纳米铝颗粒 (ANP) 在 CO₂气氛下加热与燃烧的过程,采用反应分子动力 学方法 (ReaxFF MD) 对原子扩散过程进行研究。加热前期,在热膨胀与电场力作用下,核心处的铝原 子与壳层的氧原子间相互扩散,在 ANP 内部形成空腔;加热中后期,ANP 在电场力与浓度梯度作用下, 转变为均匀分布的亚氧化物 (AlO, Al₂O等)。分析原子间化学键以及产物数量的变化趋势发现,未氧 化的铝原子会抑制一氧化碳的产生。当 CO₂进入 ANP 时,发生 2Al+CO₂=Al₂OC+O 反应,产生中间产物, 游离的 O 原子优先氧化未反应的铝原子。当铝原子消耗殆尽后,亚氧化物与中间产物分别发生 AlO+ CO₂=AlO₂+CO 和 Al₂OC+2AlO₂=4AlO+CO 反应产生 CO。研究揭示了 ANP 在 CO₂气氛下加热与燃烧阶段的 微观反应机理,为 Al/CO₂反应体系在火星探测领域的应用提供理论依据。

关键词:纳米铝颗粒;反应分子动力学;Al/CO2反应;化学键;亚氧化物

中图分类号: TG146.21 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2023) 03-210780-10 **DOI**: 10.13675/j.enki. tjjs. 210780

Molecular Reaction Dynamics Study on Combustion of Aluminum Nanoparticles in Carbon Dioxide Atmosphere

XIE Bo-wen, WU Yu-xin, YAN Liang, YU Zhi-bing

(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: In order to study the heating and combustion process of core-shell nano-aluminum particles (ANP) in carbon dioxide atmosphere, the atomic diffusion process was studied by reactive molecular dynamics method (ReaxFF MD). In the early stage of heating, under the action of thermal expansion and electric field force, the aluminum atoms in the core and the oxygen atoms in the shell diffused each other, forming a cavity inside the ANP. In the middle and late stage of heating, under the action of electric field force and concentration gradient, the ANP transformed into a uniform distributed sub-oxides (AlO, Al₂O etc.). Analysis of the chemical bonds among atoms and the change trend of the number of products found that unoxidized aluminum atoms can inhibit the production of carbon monoxide. When carbon dioxide entered the ANP, the $2Al+CO_2=Al_2OC+O$ reaction occurs, resulting in an intermediate product, and the free O atom preferentially oxidizes the unreacted aluminum atom. When the aluminum atoms were exhausted, the sub-oxides and intermediate products undergo the reactions of $AlO+CO_2=AlO_2+CO$ and $Al_2OC+2AlO_2=4AlO+CO$, respectively, to produce carbon monoxide. The study

^{*} 收稿日期: 2021-11-05;修订日期: 2022-05-05。

基金项目:国家自然科学基金(51806001)。

作者简介:谢博闻,硕士生,研究领域为金属燃料燃烧。

通讯作者:吴玉欣,博士,讲师,研究领域为金属燃料燃烧。E-mail: wuyuxincae@163.com

引用格式:谢博闻,吴玉欣,严 亮,等.纳米铝颗粒在二氧化碳气氛下燃烧的反应分子动力学研究[J].推进技术,2023,44(3):210780. (XIE Bo-wen, WU Yu-xin, YAN Liang, et al. Molecular Reaction Dynamics Study on Combustion of Aluminum Nanoparticles in Carbon Dioxide Atmosphere[J]. Journal of Propulsion Technology, 2023, 44(3):210780.)

revealed the microscopic reaction mechanism of ANP in the heating and combustion stages of carbon dioxide atmosphere, and provided a theoretical basis for the application of the Al/CO_2 reaction system in the field of Mars exploration.

Key words: Nano aluminum particles; Molecular reaction dynamics; Al/CO₂ reaction; Chemical bond; Suboxide

1 引 言

火星探测是近些年来的太空探索热点。火星大 气含有丰富的CO,可以作为氧化剂,利用高能量密度 金属与之反应,可实现燃料/氧化剂的就地补给。铝 作为常用的绿色高能金属燃料[1],具有能量密度 高^[2]、储量丰富、价格低廉和燃烧产物对环境友好^[3] 等优点,因此,铝广泛应用于制氢、水下推进器、以及 高能炸药[4-5]中。目前针对火星动力的研究主要以铝 (Al)、镁(Mg)为主。由表1可知,铝的燃烧热以及能 量密度均大于镁,在单位发射成本高昂的航空领域, 铝无疑更适合作为火星探测动力系统的金属燃料。 目前,推进系统中多采用微米铝粉作为燃料,常压下 燃烧存在点火困难且燃速较低的问题。与微米铝粉 相比,纳米铝粉由于具有高比表面积而呈现显著不 同的燃烧特性[6-7]。纳米铝粉的着火温度显著低于微 米铝粉,同时具有更短的颗粒燃烧时间[8],可以起到 加速燃烧的作用。

 Table 1
 Physicochemical properties of magnesium and aluminum

Metal	Chemical symbol	Density/ (g/cm ³)	Heat of combustion/ (kJ/kg)	Product
Aluminium	Al	2.70	3.048×10 ⁴	Al_2O_3
Magnesium	Mg	1.74	2.5205×10^{4}	MgO

Al/CO₂体系在燃烧过程中放出大量热量,可作为 探测器获取动力的方式。因此,探明ANP在CO₂气氛 下的燃烧机理对于未来实现火星探测有重要指导意 义。目前,对于纳米铝粉燃烧的研究主要集中在水 蒸汽、氧气和空气等气氛中燃烧,针对纳米铝粉在CO₂ 气氛中燃烧的研究较少。Masatoshi等^[9]基于量子化学 计算研究Al与CO₂的气相反应,得到了反应中间体并 构建详细的化学动力学模型,其研究结果表明,Al与 CO₂气相反应主要途径为Al+CO₂=AlO+CO 以及Al₂+ CO₂=Al+AlCO₂=Al₂O+CO。Assovskiil等^[10]研究了铝液 滴在CO₂中燃烧,发现产物中存在Al₂OC。Brandstadt 等^[11]提出,在Al/CO₂反应体系中,Al和CO₂先生成中间 产物Al₄C₃和Al₂OC,然后中间产物再与CO₂反应生成 Al_2O_3 以及 CO。Sarou-Kanian 等^[12]研究 Al 在纯 CO₂以 及含有少量水分(H_2O)的 CO₂气氛下燃烧,在燃烧残留 物中均检测出 Al₄C₃和 Al₂OC 等物质,随后对残留物进 行二次燃烧,在燃烧产物中仅检测到 Al₂O₃。

Van Duin 等^[13]在 2001 年提出了基于 ReaxFF 反 应力场的反应分子动力学方法。反应分子动力学方 法(ReaxFF MD)结合了量子化学和传统分子动力学 方法的优势,可以用来模拟复杂体系的化学反应过 程。近年来, ReaxFF MD 方法已经成为研究铝颗粒氧 化机理的有力工具。Van Duin等^[14]利用 ReaxFF MD 方法模拟研究碳涂层对纳米铝颗粒氧化的影响,模 拟结果表明,碳包覆的纳米铝颗粒在低温下反应性 较低,当在高温下去除涂层时,则极易被氧化,其结 果与实验文献一致。Russo等^[15]基于 ReaxFF MD 方 法模拟了水分子在纳米铝团簇上的解离过程,研究 发现水分子浓度对解离过程有重要影响,该发现与 相关量子研究一致。Hong等^[16]采用ReaxFF MD方法 模拟了纳米铝颗粒在氧气气氛下的氧化反应动力学 过程,模拟实验结果与现有实验文献结果高度吻合, 揭示了纳米铝颗粒在氧气气氛下的微观反应机理。 Liu 等^[17]通过 ReaxFF MD 方法研究纳米铝颗粒在氧 气气氛下的点火和燃烧过程,提出燃烧速率受铝原 子及氧气分子的扩散速率控制,其研究结果支持了 扩散控制燃烧理论。

本文基于 ReaxFF MD 方法研究 ANP 在 CO₂气氛 下的燃烧过程,通过原子分布、原子间成键类型、成 键数量及 ANP 结构变化等分析了原子扩散行为;通 过分析 CO 的产生过程,详细描述了 CO₂与 ANP 的反 应过程,揭示 ANP 在 CO₂气氛下燃烧不同阶段的微观 反应机理。

2 模拟方法

2.1 ReaxFF反应力场

ReaxFF 反应力场是基于量子力学原理的势能力场,ReaxFF 采取键序来描述化学反应过程中原子之间成键过程中的相互作用,键序是表征原子间成键强度的数值。ReaxFF 力场总能量表达式为^[18]

 $E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdwaals}} + E_{\text{coublomb}} \quad (1)$

式中 E_{system} 为系统总能量,其中基于化学键之间相互作用: E_{bond} 为键能, E_{over} 为过饱和键能, E_{under} 为不饱和 键能, E_{lp} 为孤对电子能, E_{val} 为键角能, E_{tors} 为二面角 能;非化学键相互作用: $E_{vdwaals}$ 为范德华力作用能, $E_{coublomb}$ 为静电作用能。近年来,ReaxFF被广泛应用于 复杂的化学反应系统研究,包括非均相催化^[19]和原 子层沉积^[20]等。

2.2 模拟体系

本文构建了半径为3.1nm的纳米铝颗粒模型,其 中铝核半径为2.5nm,氧化层厚度为0.5nm,氧化层与 铝核之间留有 0.1nm 的间隙。首先对建立的 ANP 进 行融合处理:在300K温度下维持1ps的弛豫处理,接 着进行持续时间 70ps 的升温过程,将 ANP 从温度 300K加热到1000K,加热速率为10K/ps;随后开始持 续 140ps 的缓慢冷却过程,温度从 1000K 降低到 300K,冷却速率为5K/ps;最后进行10ps的弛豫处理 消除残余应力。在弛豫、升温和降温阶段均采用 NVT系综与 Berendsen 控温。利用 Material Studio 软 件创建尺寸为20nm×20nm×20nm的立方体,采用周 期性边界,并在其中生成随机分布的CO,分子。为保 证反应的充分进行,CO,密度约为常温下的35倍,体 系初始压强约为4MPa。在立方体中心区域挖去一个 半径为3.5nm的球形区域,将融合后的ANP置于其 中。反应体系中的各类原子数目如表2所示,其中铝 核内的铝原子用 cAl表示,氧化层铝原子用 sAl表示, 氧化层氧原子用 sO 表示,环境中 CO,分子内的氧原 子用 eO 表示,碳原子用 C 表示。图1 展示了 ANP 在 融合前后的原子分布,融合过程中壳层的sO原子与 cAl原子相互扩散,在核壳交界处形成了亚氧化物的 结构形态。

时间步长(Timestep)是ReaxFF分子动力学模拟中的一个重要参数。通常来说0.5-1fs是一个合理的

Table 2	Modeling information
---------	----------------------

Table 2 Woulding mildi mation							
Total number of atoms	cAl	sAl	sO	eO	С		
33665	3997	2476	3702	15660	7830		

模拟 ANP 燃烧的时间步长范围^[17],当体系中出现氢 原子以及强键(C-O)时,需要减小时间步长。本文 计算取时间步长为 0.3fs,符合模拟要求。控温器中 的温度阻尼设置为 10fs,图 2展示了体系加热前的初 始状态。经过 300K 温度下 1ps 的弛豫处理后,对初 始模型进行时长为 180ps 的加热阶段模拟。为模拟 固体火箭发动机燃烧室温度,采用 Nose-Hoover 热浴 控制温度从 300K 增加至 3000K,升温速率为 15K/ ps。加热阶段结束后,保持温度不变,对体系进行 360ps 的恒温燃烧模拟。整个模拟过程均基于包含 USER-REAXC 反应力场模块的开源分子动力学计算 软件 LAMMPS^[21]。

3 结果与分析

3.1 加热阶段

3.1.1 原子扩散分析

ANP燃烧过程中,颗粒外表面包裹着一层致密的 Al₂O₃,阻碍了氧化剂分子向铝核扩散。基于铝颗粒燃烧过程中铝原子及氧化剂分子的扩散速率控制理论,常见的原子扩散驱动力有热膨胀、电场力以及浓度梯度。通过计算各类原子在不同时刻的径向密度分布研究原子扩散情况。为减小误差,某时刻径向密度为该时刻前后 1ps 该类原子径向密度的平均值。

图 3(a)展示了 0ps 时刻,各类原子以 ANP 球心为 原点的径向密度分布。从图中可以看出, ANP 融合 阶段, cAl向壳层扩散,壳层中的 sO 以向核心处扩散 为主; sAl与 sO 则恰好相反,以向外扩散为主,在 ANP



的壳层形成富铝环境。根据 Purnendu 等^[22]研究,可 知此时 ANP 壳层中的 Al₂O₃转变为亚氧化物(AlO, Al₂O等),且根据 Puri等^[23]研究,其熔点显著低于 Al₂O₃。在 36ps 时,体系温度为 840K 左右, cAl 已熔



Fig. 2 Snapshots of initial configurations

化。从图 3(b)中观察到, cAl 的径向密度相比 0ps降 低了 46.8%, 同时氧化层向外生长, 这表明 cAl 进一步 向外扩散, sO 则继续向内扩散; sO 在 1.5nm 到 2.5nm 径向密度分布上与 cAl 成高度正相关, 结合 Wu 的研 究^[24]推断出, 该过程主要以 Al+Al₂O₃=3AlO 反应为 主, 宏观上表现为氧化层由 Al₂O₃转变为亚氧化物且 向内生长。在图 3(c)中, 原子分布呈现高度相关性, 其中 cAl 与 sO 及 sAl 与 eO 都按一定配比分布, 推断 ANP已完全转化为亚氧化物。在前 72ps, CO₂不断向 内扩散, 这是由于 ANP 的氧化外壳从致密的 Al₂O₃转 变为亚氧化物,导致 CO₂的扩散速率逐渐增大。

为了更直观地展示加热前期原子的扩散行为, 对 ANP进行切片处理,以 ANP圆心为坐标原点切取 了范围 *x*=-0.4nm 到 *x*=0.4nm 内的原子,如图 4 所示。



Fig. 3 Radial density at different moments

对比图 4(a),(b)和(c),ANP 在加热过程中,核壳界 面出现间隙,并最终在内部形成空腔结构,该现象与 实验观察到的现象一致[25]。关于该现象的解释为: 在加热过程中,铝核受热膨胀直到熔化,导致cAl向 外扩散速率远大于s0向内扩散的速率,两者在壳层 反应引起氧化层同时向内外两个方向生长。在内部 发生反应的同时,大量CO2吸附在ANP表面,这与氧 气分子(O₂)吸附ANP情况相似^[17],因此本文基于氧 原子扩散进入铝颗粒理论^[26]对CO₂的扩散行为进行 分析。一般认为氧原子扩散进入铝颗粒,是由于壳 层中Al³⁺与环境中O²⁻形成驱动电场,引起Al与O相 互扩散。如图5所示,通过切片的方式,将半径5nm 的球形范围分割成25个球壳结构,每个球壳的厚度 为0.2nm,计算了不同时刻各原子在不同位置的平均 电荷。在图5(a)中,展示了未加热前各原子的径向 电荷,对比图5(b),可以发现CO,在靠近ANP的过程 中不断得到电子,并向ANP内部扩散。CO2的扩散行 为可以解释为:CO2在ANP外侧做无规则运动,随着 体系温度上升,CO,与ANP反应活性增强,双方之间 碰撞频率增大,CO,在此过程中不断获取电子,在电 场力的作用下吸附在 ANP 表面。经过上述分析,推 断在加热前期(前72ps),原子扩散行为主要受到热 膨胀、铝核相变以及电场力的影响。随着温度继续 上升,如图4(d)所示,亚氧化物开始熔化,ANP发生

形变,熔化的亚氧化物向核心扩散。从图3(d)、(e) 和(f)中可以明显观察到,各类原子分布都趋于均匀, 此时原子间的扩散主要受到浓度梯度影响,ANP趋 于同质性。

3.1.2 化学键分析

图6展示了加热阶段原子间的成键情况。cAlsO数量在加热初期上升,且随着温度上升,逐渐加 快。第一个拐点出现在30ps附近,该时刻体系温度 约为750K,铝核熔化导致 cAl加速向外扩散。sAl-sO 数量则在该阶段下降,这与前文分析一致,该阶段 ANP中的Al,O3转化为亚氧化物。同时sAl-C与sAleO也在增长,表明CO,向ANP扩散。图7详细展示 了 CO2进入 ANP 的过程。在图 7(a)中, CO2分子在 ANP附近做无规则运动;如图7(b)所示,CO,的C-O 键角发生明显改变;在图7(c)中可以看到,sAl原子 与C原子形成 sAl-C化学键;最后如图7(d)所示, CO,中一个O原子与邻近的sAl成键,CO2解离。整 个过程并没有CO产生,而是生成了包含Al,C和O三 种元素的化合物,这也对应了Brandstadt等^[11]的实验 现象。Brandstadt发现CO,进入铝颗粒内部后,会溶 解在熔融的铝中,产生中间产物Al_OC,Al_O_C和 Al₄C₃。同时铝被不断地消耗,当溶解在铝中的C达到 饱和,随着温度升高,CO,持续扩散进入ANP,导致溶 解的C转化为CO逸出,并生成Al₂O₃。根据上述分



210780-5

1.0

0.5

0.0

-0.5

-1.0

Charge/e





析推断发生的化学反应为Al+CO₂=AlCO₂和2Al+Al-CO₂=Al₂CO+AlO。

30ps后C-eO键断裂,产生大量游离的eO与铝

Radius/nm

(a) 0ps



Fig. 6 Statistics of chemical bond numbers in the heating stage

原子反应。cAl-eO与cAl-C数量开始上升,随着温度继续上升,在60ps附近,多条曲线出现拐点。为了探明该节点发生的反应,本文结合CO和CO₂数量变化(图8)以及原子平均电荷变化(图9)一同分析。根据CO中O原子的来源差异,把CO区分为CO(e)与CO(s)两种类型。首先,图8展示了在60ps和75ps附近,CO(e)与CO(s)开始大规模产生,对应于sAl-C与cAl-C开始减少。在图9中,进入ANP内部C原子在前60ps不断得到电子,与之对应的是cAl不断失电子,直到完全被氧化,此时处于ANP内部的C具有强烈的还原性。随着更多的CO₂进入ANP,开始产生游离的O原子,导致中间产物被氧化;一部分sO也被氧化,转化为CO中的氧元素。这也解释了为什么图6中cAl-sO在60ps后迅速减少。根据上述分析,推断

Radius/nm

(b) 32ps



Fig. 7 Snapshots of CO₂ molecules entering ANP

其反应方程式之一为 Al₂CO+O=Al₂O+CO。此外,通 过追踪 CO中C原子成键变化,发现了另外一种产生 CO的方式,即 CO₂分子在接触 ANP时,被 Al原子夺取 一个 O原子。该方式与气相反应机理类似,反应方程 为 AlO+CO₂=AlO₂+CO。





Fig. 9 Average charge of atoms (where C and eO are the average values within a radius of 3.5nm)

铝及其氧化物相互扩散形成了一个紧密的团簇,由于其组分复杂且产物不连续,无法直接识别。 为了更好地分析反应机理,铝的氧化物通过其配位数中含氧数量加以区分,其基本结构单元分别为 [AlO],[AlO₂],[AlO₃],[AlO₄]和[AlO₅]。Al与CO₂生成的中间产物种类繁多,统一用[AlOC]表示Al同时 与O和C原子成键。图10展示了加热阶段各类组分 的数量变化。

在 0ps 时, ANP 以 3 配位和 4 配位为主。在前 20ps, [AlO₃]大幅减少, [AlO₄]小幅度增加, 而[AlOC] 则迅速增加。即在加热初期, ANP 表面以[AlO₃]为 主, 这符合 ANP 较大的比表面积特性。在 ANP 表面,存在大量配位不饱和的活性 Al 原子, 其与 CO₂接触并反应生成[AlOC], 产生的游离的 O 原子和附近 的[AlO₃]成键,导致了[AlO₄]的增加。在 20~40ps, 铝



Fig. 10 Statistics of fragments in the heating stage

核熔化, cAl原子大量向外扩散,导致[AlO₄]减少以及[AlO₃]和[AlO₂]增加。在65ps左右, Al原子消耗殆尽, [AlOC]数量也达到峰值; 65ps后,如前文分析, CO开始产生,在图10中可见[AlOC]减少。但在80ps后, [AlO], [AlO₂]和[AlO₃]数量开始增加, [AlO₄]数量则开始减少,即铝氧化物开始脱氧被还原。

为了进一步了解加热阶段发生的反应,本文对 加热阶段不同时刻产物的径向数量分布进行研究。 图 11(a)展示了[Al0]与[Al0₂]主要集中在 2.5nm核 壳交界处,这也验证了前文关于 cAl与 sO相互扩散的 分析,即 Al+Al₂O₃=3AlO;在图 11(b)和(c)中发现,处 于 ANP最外侧的[AlO₃]与 CO₂反应,产生[AlOC]; ANP核心处[Al0],[Al0₂]和[Al]减少,则是发生 Al+ O=AlO 和 AlO+AlO=Al₂O₂反应转化为[AlO₃]和 [AlO₄],这也表明氧化层同时向内外两个方向生长。 从图 11(d),(e)和(f)中观察到[Al0]和[AlO₂]数量增 加处坐标与[AlOC]和[AlO₄]减少处坐标完全重合, 且数量变化完全吻合。前文分析过,产生 CO 的条件 是中间产物被氧化,结合上图可推断出[AlO₄]与 [AlOC]发生反应,化学反应方程式为 2AlO₂+Al₂OC= 4AlO+CO。

3.2 恒温燃烧阶段

体系在经过180ps的快速加热过程后,停止加热,并维持温度为3000K,持续360ps。

图 12展示了恒温阶段原子间化学键情况,以Al-O与C-O数量变化为主。Al-C数量平稳下降,表明 ANP在CO₂中燃烧趋于稳定。随着ANP逐渐转化为 Al₂O₃,氧化反应逐渐趋缓。分析 sAl-eO与 cAl-eO, sAl-sO与 cAl-sO数量关系,发现其比值等于 sAl与 cAl数量之比,表明反应进行到该阶段,sAl与 cAl在 氧化程度上已无差异。

图 13 展示了燃烧阶段产物变化情况。[Al0],



Fig. 11 Radial distribution of fragments at different moments

[AlO₂]和[AlOC]数量下降,[AlO₃]数量先小幅度上 升,随后下降,[AlO₄]数量则迅速上升。根据Gonzalo Gutiérrez 等^[27]关于液态Al₂O₃结构与性质的研究,



Fig. 12 Statistics of chemical bond numbers in the constanttemperature combustion stage

Al₂O₃从固态转变为液态时密度下降,转变为以四面体[AlO₄]⁵⁻为最小基元的结构。推断出恒温燃烧阶段,生成大量[AlO₄]⁵⁻的液态Al₂O₃。



Fig. 13 Statistics of fragments in the constant-temperature combustion stage

4 结 论

本文利用 ReaxFF 对 ANP 在 CO₂气氛下的燃烧进 行分子动力学模拟。通过对原子扩散行为、原子电 荷变化、原子间化学键数量变化和化学产物等进行 分析,得到以下结论:

(1)在加热阶段前期,随着铝核的熔化,在热膨胀的驱动下,cAl向外扩散,并与壳层的氧化铝发生反应 Al+Al₂O₃=3AlO,导致氧化铝转变为铝的亚氧化物。同时,壳层的 sO 与 sAl完全相反的扩散方向,则表明原子扩散行为受热膨胀与电场力影响。随着温度逐渐升高,ANP熔化,各种原子分布则逐渐趋于均匀,这表明该阶段,原子扩散受到浓度梯度与电场力影响。

(2)当ANP内存在大量未氧化的Al原子,CO₂中的C原子和O原子与ANP接触时,易获得电子发生2Al+CO₂=Al₂OC+O反应,从而与Al原子成键生成Al₂CO等中间产物进入ANP,故此阶段不会产生CO。随着未氧化的Al原子消耗殆尽,CO₂在与ANP接触时,C相比于O则不易获得电子与Al原子成键,此时存在两种产生CO的方式:(1)被ANP夺取氧原子,被还原成CO,即AlO+CO₂=AlO₂+CO;(2)Al₂OC等中间产物与游离的O原子或过氧化物反应,发生Al₂OC+O=Al₂O+CO或2AlO₂+Al₂OC=4AlO+CO反应产生CO。

致 谢:感谢国家自然科学基金的资助。

参考文献

- Price E W, Sigman R K. Combustion of Aluminized Solid Propellants [J]. Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics, 2000, 185: 663-687.
- [2] Dreizin E L. Metal-Based Reactive Nanomaterials [J].
 Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35 (2): 141-167.
- [3] Yeh C L, Kuo K K. Ignition and Combustion of Boron Particles [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1996, 22(6): 511-541.
- [4] Miller T F, Walter J L, Kiely D H. A Next-Generation AUV Energy System Based on Aluminum-Seawater Combustion[C]. San Antonio: Proceedings of the 2002 Workshop on Autonomous Underwater Vehicles, 2002: 111-119.
- [5] 刘光明, 解东来. 铝水反应制氢技术研发进展[J]. 电源技术, 2011, 35(1): 109-112.
- [6] Sundaram D S, Yang V, Zarko V E. Combustion of Nano

Aluminum Particles [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2015, 51(2): 173-196.

- [7] Trunov M A, Schoenitz M, Dreizin E L. Ignition of Aluminum Powders under Different Experimental Conditions
 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials, 2005, 30(1): 36-43.
- [8] Huang Y, Risha G A, Yang V, et al. Effect of Particle Size on Combustion of Aluminum Particle Dust in Air[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(1): 5-13.
- [9] Saba M, Kato T, Oguchi T. Chemical Kinetics Modeling for Combustion of Al in CO₂[J]. Combustion and Flame, 2021, 233: 111613.
- [10] Assovskii I G, Streletskii A N, Kolesnikov-Svinarev V I. Mechanism of Formation of the Condensed Phase in Aluminum Combustion in Carbon Dioxide[J]. Doklady PhysicalChemistry, 2005, 405(1-3): 235-239.
- [11] Brandstadt K, Frost D L, Kozinski J A. Preignition Characteristics of Nano- and Micrometer-Scale Aluminum Particles in Al-CO₂, Oxidation Systems[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2008, 32(2): 1913-1919.
- [12] Sarou-Kanian V, Rifflet J C, Millot F, et al. Aluminum Combustion in Wet and Dry CO₂. Consequences for Surface Reactions [J]. Combustion and Flame, 2006, 145 (1-2): 220-230.
- [13] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105 (41): 9396–9409.
- [14] Van Duin A C T. Atomistic-Scale Analysis of Carbon Coating and Its Effect on the Oxidation of Aluminum Nanoparticles by ReaxFF-Molecular Dynamics Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials & Interfaces, 2016, 120(17): 9464-9474.
- [15] Russo Jr M F, Li R, Mench M, et al. Molecular Dynamic Simulation of Aluminum-Water Reactions Using the ReaxFF Reactive Force Field [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(10): 5828-5835.
- [16] Hong S, Van Duin A C T. Molecular Dynamics Simulations of the Oxidation of Aluminum Nanoparticles Using the ReaxFF Reactive Force Field [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(31): 17876-17886.
- [17] Liu P, Liu J, Wang M. Ignition and Combustion of Nano-Sized Aluminum Particles: A Reactive Molecular Dynamics Study [J]. Combustion and Flame, 2019, 201: 276-289.
- [18] Chenoweth K, Van Duin A C T, Goddard W A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(5): 1040-1053.

- [19] Chenoweth K, Van Duin A C T, Persson P, et al. Development and Application of a ReaxFF Reactive Force Field for Oxidative Dehydrogenation on Vanadium Oxide Catalysts [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(37): 14645-14654.
- [20] Zheng Y, Hong S, Psofogiannakis G, et al. Modeling and In-Situ Probing of Surface Reactions in Atomic Layer Deposition [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(18): 15848-15856.
- [21] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [R]. Albuquerque: Sandia National Labs., 1993.
- [22] Purnendu Chakraborty, MichaelR. Zachariah. Do Nanoenergetic Particles Remain Nano-Sized During Combustion[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(5).

- [23] Puneesh Puri, Vigor Yang. Thermo-Mechanical Behavior of Nano Aluminum Particles with Oxide Layers During Melting[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12 (8).
- [24] Wu B, Wu F C, Zhu Y, et al. Fast Reaction of Aluminum Nanoparticles Promoted by Oxide Shell[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(14): 144305.
- [25] 孔成栋.金属铝纳米颗粒燃烧机理及动力学研究[D]. 北京:清华大学,2015.
- [26] Coulet M V, Rufino B, Esposito P H, et al. Oxidation Mechanism of Aluminum Nanopowders [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119 (44): 25063-25070.
- [27] Gutiérrez G, Belonoshko A B, Ahuja R, et al. Structural Properties of Liquid Al₂O₃: A Molecular Dynamics Study
 [J]. *Physical Review E*, 2000, 61(3): 2723-2729.

(编辑:刘萝威)