

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-22

火炸药领域的核壳结构 Al 基复合材料研究进展

董英楠, 姜一帆, 赵凤起, 李思恒, 刘 丁, 曲文刚

(西安近代化学研究所, 含能材料全国重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 核壳结构能有效抑制 Al 基复合材料的大颗粒 Al 凝团, 提升 Al 粉释能效率, 改善 Al 粉的点火性能和燃烧释能特性。本研究从核壳结构 Al 基复合材料的特点出发, 介绍了核壳结构 Al 基复合材料的研究进展, 讨论了核壳结构 Al 基复合材料的常用制备方法, 分析了不同组成对核壳结构 Al 基复合材料的燃烧性能、能量释放效率以及稳定性等方面的影响, 并给出核壳结构 Al 基复合材料潜在的应用与发展方向: 优化核壳结构制备技术并实现规模化生产的同时, 调控包覆材料组分或在基体-包覆层界面构筑功能化介层, 可有效改善材料燃烧过程中的传质传热特性。

关键词: 核壳结构; Al 基复合材料; 制备方法; 材料组成; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024304

0 引言

含能材料作为新一代武器和航空航天领域的主要威力与动力来源, 其高能化是当前研究的重要方向, 高能化的具体表现为高燃烧性能和能量密度。使用高体积、高质量热值的金属燃料是实现高能化的主要途径之一。铝(Al)密度小、能量密度高、燃烧焓高, 其独特的铝热反应机制能显著提升燃烧温度和放热量。然而, Al 外层的 Al_2O_3 惰性壳层会阻碍热传递、影响活性铝的充分燃烧, 致使 Al 需要较高的点火温度^[1]。高温下, Al 颗粒易在推进剂表面熔融并聚集成难以完全氧化的大尺寸凝团, 增加热量传递和两相流动损失, 影响剩余 Al 的燃烧反应, 导致其优异燃烧特性难以充分利用^[2]。因此, 亟需通过表面改性、复合、结构设计等技术手段提升 Al 粉的燃烧释能特性。

将 Al 与其他组分复合形成 Al 基复合材料是改善 Al 粉的点火、燃烧释能特性的有效途径之一。在早期的研究中, 国内外学者就发现了一种复合处理纳米 Al 粉和纳米金属氧化物后得到的纳米级金属基含能材料的反应性体系, 并称其为超级铝热剂或亚稳态分子间复合物(MIC)。王亚军等^[3]综述了亚稳态分子间复合物 Al/ Bi_2O_3 的反应机理、制备方法及其应用。结果表明, Al/ Bi_2O_3 在反应中产生的峰值压力比其他纳米铝热剂高 3 倍以上, 且燃烧速度可达 $2500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 具有快速能量释放、高压脉冲、良好的安全性能等特性。纳米 Al 粉与纳米金属氧化物的结合, 会带来更大的比表面积与表面活性, 增强 MIC 的放热与燃烧性能。郑保辉等^[4]制备了以纳米与微米 Al 颗粒作为还原剂的 12 种 MIC, 发现 Al 颗粒粒度是影响铝热剂反应活性的关键因素, 在氧化剂相同的条件下, 含纳米 Al 的 MIC 临界反应温度较含微米 Al 的 MIC 平均降低 $200 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$, 且氧化剂分散效果更好。

此外, 通过界面调控与微结构设计, 构建有利于能量释放的传质与传热条件, 在燃烧快速释能过程中实现动力学控制, 也是提升 Al 性能的有效途径。目前, 复合材料的复合结构主要包括层合结构^[5]、粒子增强结构^[6]、核壳结构和网格结构^[7]等。其中, 对 Al 进行包覆或制成核壳结构材料等表面修饰方法对比其他改性方法拥有更多的优势^[8-9], 核壳结构可以打破 Al 粉颗

收稿日期: 2024-12-20; 修回日期: 2019-00-00

网络出版日期: 2025-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(22175140)

作者简介: 董英楠(2001-), 男, 硕士研究生, 主要从事复合含能材料研究。e-mail: dyn152843@126.com

通信联系人: 曲文刚(1985-), 男, 研究员, 主要从事固体推进剂及含能材料研究。e-mail: cihswd@126.com

姜一帆(1991-), 女, 副研究员, 主要从事纳米含能材料研究。e-mail: jiangyif@mail.ustc.edu.cn

引用本文: 董英楠, 姜一帆, 赵凤起, 等. 火炸药领域的核壳结构 Al 基复合材料研究进展[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024304.

DONG Ying-nan, JIANG Yi-fan, ZHAO Feng-qi, et al. Research progress of Al matrix composites with core-shell structure in the field of pyrotechnic explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024304.

粒“熔融-堆积-团聚”的燃烧过程,减少Al凝团形成的同时,实现局部区域内Al与其他材料在纳米尺度上的均匀复合,增加Al粉与其他材料的接触面积,缩短反应传质、传热距离,有效提升反应速率和反应完全程度。

为深入分析目前核壳结构Al基复合材料的制备方法和包覆类型对复合材料性能的影响,研究总结了常见核壳结构Al基复合材料的制备方法,对不同材料与Al复合形成的核壳结构材料进行分类,探究不同类型材料对于Al基复合材料性能的影响,为新一代Al基复合含能材料设计与释能动力学调控提供新思路。

1 制备方法

典型核壳结构Al基复合材料制备方法有喷雾造粒法、沉积法、溶剂蒸发法、球磨法、原位置换法、醇热法等^[10-11]。

1.1 喷雾法

喷雾法包括静电喷雾法和喷雾造粒法两种。

静电喷雾法^[12]基于荷电射流破碎机制,在10~30 kV高压电场作用下,前驱体溶液会形成泰勒锥并雾化为微米级液滴。此过程中,溶剂快速蒸发,导溶质组分发生相分离,同时静电自组装效应驱动包覆材料向Al核表面定向迁移^[13],最终在Al粉表面构筑具有纳米级厚度的致密包覆层。叶保云等^[14]以1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)为主体,使用静电喷雾装置制备了TKX-50/Al/聚叠氮缩水甘油醚(GAP)复合微球,GAP和TKX-50将纳米Al粉均匀包覆形成了新的含能微单元,与干燥三者的混合悬浮液后得到的物理混合样品相比,复合微球结构表观分解热提升了860.7 J·g⁻¹,热稳定性更好。孙文钊等^[15]采用静电喷

雾法成功制备了纳米Al@聚偏二氟乙烯(PVDF)复合材料,与图1a中的原料相比,图1b的核壳结构样品有2个厚度均为4~5 nm的界面层,颗粒表面较为光滑,呈现良好球形形貌,有较为明显的PVDF层。静电喷雾法可制得均匀致密壳层结构的核壳结构复合材料,材料拥有较好的球形形貌,表面光滑,能够改善整体的热稳定性与释能效率。但由于静电喷雾装置部件的精密度高,维护成本较高^[16];且该方法所用包覆材料成壳过程的粘度^[17]会影响材料包覆的均匀度。因此,优化原料的同时,还需要寻找成本更低的部件,以促进静电喷雾法的推广应用。

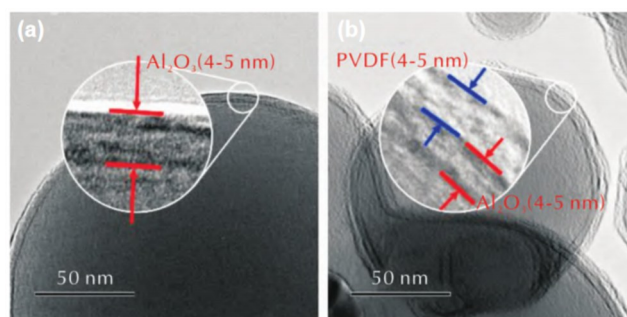


图1 纳米Al粉(a)及静电喷雾法所制备样品(b)的高分辨率透射电镜成像^[15]

Fig.1 HRTEM images of aluminum nanoparticles (a) and samples (b) prepared by electrostatic spray^[15]

雾造粒法^[18]的制备过程是将Al粉颗粒与溶剂混合为溶液或粉浆,加入喷雾干燥装置中,混合溶液在造粒塔中经喷雾热风干燥后溶剂缓慢蒸发,溶质与分散颗粒不断团聚,最终形成球状复合材料颗粒。Nie等^[19]制备了具有多层核壳结构的Al@TMs@AP复合材料,TMs为过渡金属(Ti、Ni或Co)。图2中的SEM结果显示,所得Al@TMs@AP复合材料的表面较Al@TMs更为光滑致密,出现了更明显的核壳包覆结

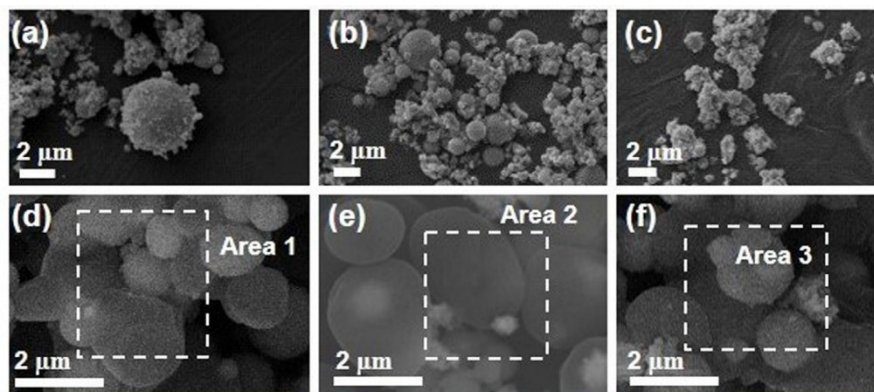


图2 喷雾造粒法制备所得样品的SEM图像:(a)Al@Co;(b)Al@Ni;(c) Al@Ti;(d)Al@Co@AP;(e)Al@Ni@AP;(f)Al@Ti@AP^[19]

Fig.2 SEM images of samples: (a) Al@Co; (b) Al@Ni; (c) Al@Ti; (d) Al@Co@AP; (e) Al@Ni@AP; (f) Al@Ti@AP^[19]

构,表明喷雾造粒成功在 Al@TMs 形成了 AP 壳层。

Chen 等^[20]使用喷雾造粒装置制得了 Al@AP/PVDF 和 3 种不同含量(0.1, 0.2, 0.5%)氧化石墨烯(GO)的核壳结构复合材料: Al@AP/PVDF-GO_{0.1}、Al@AP/PVDF-GO_{0.2} 和 Al@AP/PVDF-GO_{0.5}。发现 Al@AP/PVDF-GO_x(x 为 0.1, 0.2, 0.5)的颗粒较均匀,只有少量纳米 Al(n-Al)零散分布,且喷雾干燥样品的团聚现象得到改善。喷雾造粒法同样可以制备得到含均匀致密壳层的复合材料,且造粒的成核速率快、操作更简单,制得的产物往往较为分散。喷雾干燥装置还可实现全自动控制。但此法需要同时改变喷雾压力、进风温度和物料浓度等^[21-22]多个影响因素,才能实现对于复合材料的尺寸的控制,因此其合成条件探究较静电喷雾更为复杂。故开发相关的模拟程序,辅助研究人员确定实验条件,将会成为喷雾干燥法未来重要的发展方向之一。

1.2 沉积法

作为近年来纳米技术与纳米材料合成方向的研究热点,沉积技术根据沉积机制与原理不同可分为化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)两大类。原子层沉积(ALD)技术是 CVD 中的典型代表,是目前关注度最高的技术,ALD 能精确控制制备的薄膜成分与

厚度^[23]。ALD 可以将气相前驱体以一种自限的方式与底物反应,再引入惰性气体除去前驱体或共反应物,不断重复此过程直至达到所需薄膜厚度。Qin 等^[24]利用 ALD 技术将 Fe₂O₃ 直接沉积到 Al 纳米颗粒表面,制备出了核壳结构纳米复合材料 Al@Fe₂O₃。通过调节 ALD 的循环次数,可以精确控制 Al 颗粒外层 Fe₂O₃ 的厚度。与 Al 纳米颗粒(图 3a)相比,由于 Fe₂O₃ 层被沉积在了 Al 纳米粒子表面,复合材料 Al@Fe₂O₃(图 3b)的平均尺寸显著增加。ALD 技术的另一个优势是可以保持 Al 颗粒的比表面积,如图 3c 所示,在单个 Al@Fe₂O₃ 纳米颗粒上,存在凹凸不平但连续的 Fe₂O₃ 层,但 Al 的球形几何形状被保持。用此方法制备出的核壳结构 Al 基复合材料较其他方法的包覆性更好,同时由于其厚度可控,可以探究出适配不同反应的最佳厚度。然而,由于 ALD 需要消耗大量的气体和前驱体来控制壳层厚度,会导致循环过程中能源较密集,浪费大量的气体和前驱体^[25]。ALD 实现精确控制的同时,单次样品处理涉及多种化学反应^[26],故难以放大批量制备,这限制了 ALD 技术的进一步应用。因此寻找价格低的气体与更易获得的前驱体对其发展尤为重要。改良 ALD 装置,提升其物料处理量则是目前打破其应用限制最主要的发展方向。

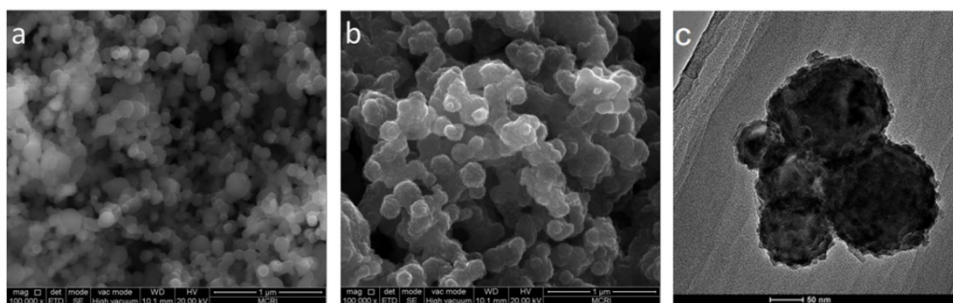


图 3 ALD 前后的 SEM 与 TEM 图像:(a)Al;(b)Al@Fe₂O₃;(c)Al@Fe₂O₃^[24]

Fig.3 SEM and TEM images before and after ALD: (a) Al; (b) Al@Fe₂O₃; (c) Al@Fe₂O₃^[24]

PVD 技术中应用最广泛的是磁控溅射沉积(MSD)技术^[27]。MSD 可以利用磁场和电场相互作用产生的高密度等离子体高速轰击靶材表面,使 Al 颗粒或金属氧化物获得足够动能并脱离靶材,进而不断沉积在基片表面,最终形成薄膜。杨海峰等^[28]用 MSD 将高负载量的 CuO 纳米阵列结构与纳米 Al 材料结合,制备出了纳米 Al@CuO 核壳结构铝热剂。结果表明,Al 微粒随着磁感线移动 40 min 时,与 CuO 前端接触并冷凝,使得大量 Al 堆积在氧化剂前端,最终形成了 Al@CuO 核壳结构材料(图 4)。而 X 射线衍射(XRD)

与 EDS 分析显示,整个 CuO 纳米阵列结构的制备与核壳材料的磁控溅射过程中没有 Cu₂O 的生成,避免复合材料组分分相,提高了薄膜质量与产率。

MSD 沉积速率快、薄膜质量高等优点是基于磁场分布和等离子体特性形成的,但与此同时靶材可能会出现不均匀的侵蚀现象,这会影响所制得壳层的均匀性^[29]。并且在 MSD 的过程中有可能会发生气体放电等不良现象,影响沉积的质量^[30]。而开发出 MSD-ALD 协同沉积方法与基于机器学习的沉积质量预测模型,将会明显拓宽 MSD 的应用前景。

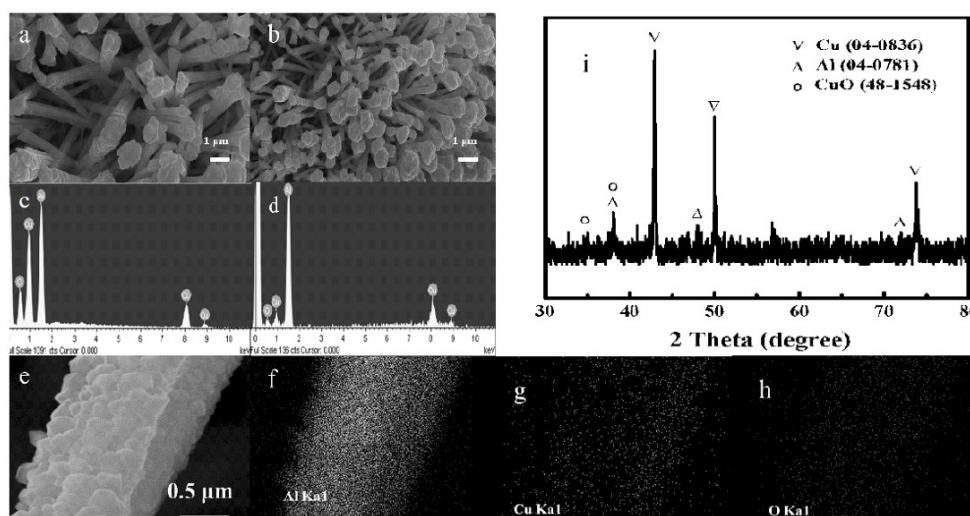


图4 Al@CuO 纳米线核壳结构随磁控溅射时间变化及其化学组成: (a, c) Al/CuO 磁控溅射 20 分钟; (b, d) 40 分钟; (e~i) Al/CuO 磁控溅射 20 分钟的 XRD、EDS 图像^[28]

Fig. 4 FESEM and XRD patterns of CuO/Al MIC changing with different times for magnetron sputtering: (a, c) Al/CuO NWs magnetron sputtering for 20 min; (b, d) for 40 min; (e~i) XRD、EDS elemental mapping results for 20 min^[28]

1.3 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法则是将复合材料的各个原料充分溶解于溶剂中(对于不溶组分则将其充分分散于溶剂中形成微小液滴),再将混合体系中的溶剂蒸发,从而制备出核壳结构纳米复合材料。使用此方法的过程中需要对原料配比、蒸发温度和速度进行调控设计。曹宸等^[31]通过计算,根据零氧平衡条件下的比例,采用溶剂蒸发法,通过三步即制备出了以 Al 为核心、AP 和环三亚甲基三硝胺(RDX)为包覆层的核壳结构复合含能材料。制备得到的 Al@AP/RDX 呈圆形颗粒状,其外层透光性较内层明显更好,由于制备所使用的材料为球形 Al 颗粒、AP 和 RDX 的结晶体,以此判断复合材料的结构为 AP/RDX 包覆 Al 颗粒。但由于所使用制备工艺的局限性,制得的复合材料厚度不均,且存在颗粒间的黏结现象。

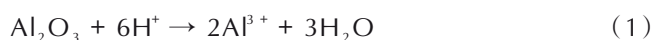
Ji 等^[32]采用溶剂蒸发法将纳米 Al 粉和 PVDF 混合制备出了核壳结构材料 Al@PVDF。如图 5a 所示, PVDF 颗粒呈现典型的均匀球形形貌,粒径分布范围较窄。与使用物理混合法制备的 Al/PVDF 复合材料(图 5b)相比,溶剂蒸发法成功构建了核壳结构 Al@PVDF 颗粒(图 5c)。图 5f~j 为核壳材料的元素分布映射图,红色圆圈部分表示在 F 元素聚集在 Al 元素分布相对稀疏的部位,反之, F 元素在 Al 元素为中心的区域均匀分布。如图 5k 所示, PVDF 在 Al 颗粒表面均匀分布,形成核壳结构复合材料 Al@PVDF。为了进一步研究 Al@PVDF 的结构特点,研究人员将其放入

NaOH 溶液中去除 Al 和 Al_2O_3 , 从而露出 PVDF 壳层。如图 5d 所示,制备出的 Al@PVDF 材料以纳米 Al 颗粒为核心, PVDF 为包覆层。

溶剂蒸发法较其他方法操作更简便,制备成本更低,无需其他仪器辅助。但与此同时,制备得到的材料其性能与材料配比、乳化条件、蒸发速度等条件关联性都很大^[33],材料的包覆厚度难以控制,故其对实验条件的要求很高。而对于热敏感材料,高温蒸发过程可能导致材料结构被破坏^[34]。

1.4 原位置换法

原位置换法是基于 Al 核与金属氧化物或其他金属壳层之间的标准电极电位差异,在特定电化学环境下促使 Al 与壳层前驱体发生置换反应,从而在 Al 表面原位沉积形成核壳结构材料。该方法通过调控电极电位差驱动氧化还原反应,使高电位金属阳离子(或金属氧化物中的金属离子)被低电位的 Al 还原沉积,最终实现 Al 核与壳层的精准界面结合^[35-36]。Chen 等^[37]采用了置换和化学镀的方法制备出核壳结构材料 Al@Ni。由于 Ni^{2+} 无法在碱性溶液中大量存在,影响反应正常进行,故可以加入酸来维持溶液中 Ni^{2+} 浓度,同时酸也可以去除 Al 粒子表面的氧化铝壳层。具体方程式(1)所示:



当 Al 粒子的外层 Al_2O_3 壳被去除后, Al 和 Ni^{2+} 离子发生置换反应,相关方程如下:



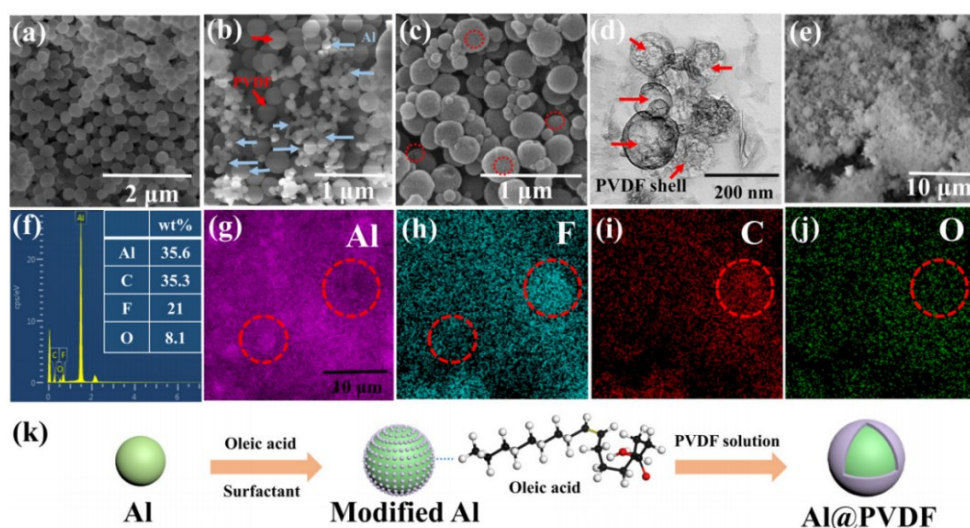


图5 溶剂蒸发法制得的Al@PVDF与原料的SEM、TEM及EDS结果：(a)PVDF；(b)Al/PVDF；(c)Al@PVDF；(d)PVDF外壳；(e)Al@PVDF粒子的EDS区域原始SEM图像；(f~j)Al、F、C和O元素图谱；(k)Al@PVDF制备过程示意图^[32]

Fig. 5 SEM, TEM and EDS images of raw materials and Al@PVDF by solvent evaporation method: (a) PVDF; (b) Al/PVDF; (c) Al@PVDF; (d) TEM image of PVDF shell; (e) the original SEM image of EDS area of Al@PVDF; (f~j) elemental mapping images of Al, F, C and O; (k) preparations diagram of Al@PVDF^[32]

在体系中引入了 NH_4F 作为弱酸配位化合物,与 Al^{3+} 形成稳定的配合物 $[\text{AlF}_6]^{3-}$,使反应(1)中的 Al^{3+} 浓度急剧降低,加速氧化铝壳层的去除,使内部的Al裸露出来持续参与反应(2),形成核壳颗粒。在反应进行过程中加入明胶用以改善颗粒的分散效果,提升Ni的包覆效果。在此基础上,使用化学镀的方法,加入 H_2PO_2^- 离子来使镍离子还原并沉积在核壳结构材料表面,增加Ni壳的厚度。使用原位置换法制备Al基核壳结构材料可以去除Al颗粒带有的氧化铝壳层,优化材料的传热传质效果。

佟乐乐等^[38]采用同样的方式去除 Al_2O_3 外壳后,加入 TiOSO_4 ,经反应后在Al颗粒表面附着 $\text{TiO}(\text{OH})_2$:
 $\text{TiOSO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2(\text{sol}) + \text{H}_2\text{SO}_4$ (3)
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (4)
 $\text{TiOSO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ (5)

当Al表面被 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 完整附着后,其不仅会隔绝 H_2SO_4 与内部Al之间的反应,还会在干燥过程中失水形成 TiO_2 ,从而可得到 $\text{Al}@\text{TiO}_2$ 样品颗粒。

原位置换法可对核壳结构进行较为精确的控制,包括核的大小、壳的组成和厚度等,制备出具有特定结构和性能的核壳材料。但在精确控制的同时,往往伴随着复杂的反应条件和步骤,包括正确的反应物的选择、反应温度的控制、反应时间的优化等,而生长过程中难以精确控制这些条件,导致壳层厚度不均匀,影响材料性能^[39]。

1.5 球磨法

球磨法,即使用行星球磨机将已经充分混合后的Al粉末、待包覆原料与硬球(材料一般为不锈钢、锆、陶瓷等)进行强烈的机械摩擦,从而使待磨粉末中较大的晶粒粉碎成小晶粒的纳米复合材料制备手段^[40]。杨素兰等^[41]通过高能球磨法合成了 $\text{Al}/\text{Ti}@\text{AP}$ /硝化纤维素(NC)和 $\text{Al}/\text{Ti}@\text{PVDF}$ /六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)两种核壳结构Al基复合燃料。经球磨后的两种复合材料的分散性较好,团聚现象不明显,并且复合材料整体上保持了原有的Al和Ti的球形形貌特点(图7a)。

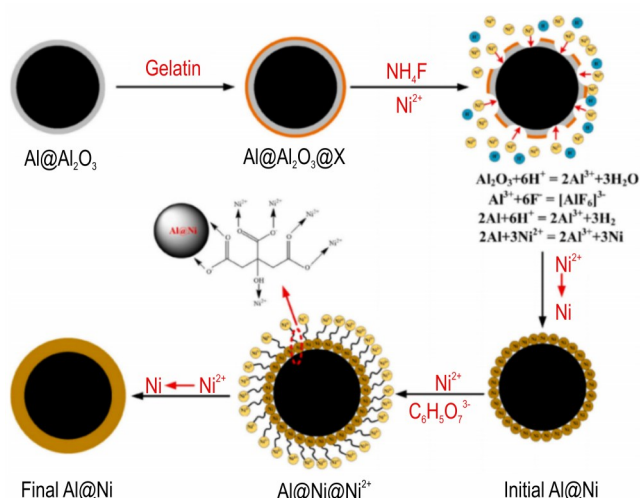


图6 制备可调Ni层厚度的核壳Al@Ni过程示意图^[37]

Fig. 6 Preparation process diagram of core-shell Al@Ni with tunable Ni layer thickness^[37]

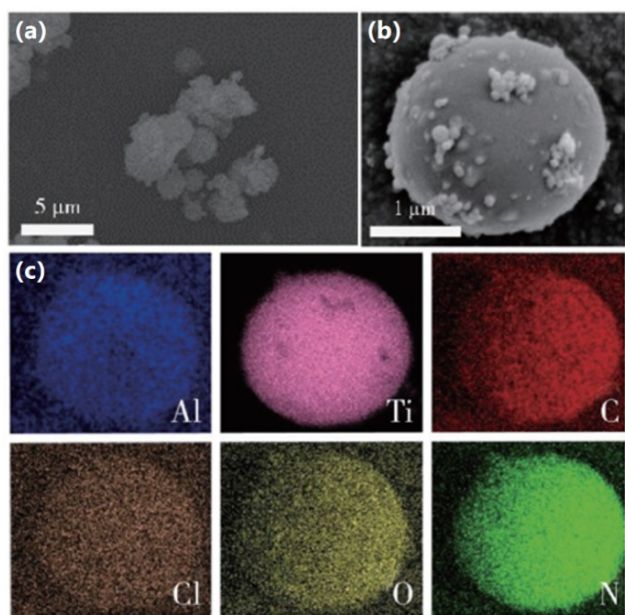


图7 球磨所得样品的SEM图像与EDS分析图:(a)Al/Ti;(b)单颗粒Al/Ti@AP/NC;(c)单颗粒Al/Ti@AP/NC的元素分布^[41]

Fig.7 SEM image and EDS results of sample obtained from ball milling: (a) Al/Ti; (b) single particle Al/Ti@AP/NC; (c) element distribution of single particle Al/Ti@AP/NC^[41]

Xia等^[42]同样使用两步球磨法,利用行星球磨机制备出了具备核壳结构的高密度复合材料 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{@Al}$ 。将 Bi_2O_3 和Al进行球磨后,观察到零散的 Bi_2O_3 原料较物理混合明显减少,说明大部分 Bi_2O_3 在球磨过程中被挤压进入了Al颗粒内部, Bi_2O_3 和Al的晶型都发生了变化。球磨法的制备过程使得Al作为壳层材料成功包覆 Bi_2O_3 的同时,维持了Al的球形形貌。

球磨法的优点是不改变样品元素组成,且不涉及化学反应,适合难以参与反应或不易溶解的原料进行

包覆作业。同时球磨法制备出的复合材料分散性较好,能有效保持球形材料的形状。但在球磨过程中若球磨机转速设置过高或硬球材料选择不合理,则可能在球磨过程中破坏材料粉末中无机物的晶型及结构单元,出现“逆研磨”现象^[43],使核壳结构材料的外层包覆不均匀、球形形貌被破坏,还有可能引入杂质,影响复合材料的性能。

1.6 醇热法

醇热法制备Al基核壳结构材料的过程是将前驱体与Al粉于特定条件下混合于醇溶液中(一般选择乙醇),前驱体会在醇溶液中反应产生复合材料的原料之一,并在此条件下不断向Al粉移动最终包覆在其表面。Shi等^[44]使用醇热法,以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,分别与纳米级和微米级的Al粉混合于乙醇溶液中,制备出了纳米 Al@CuO 和微米 Al@CuO 复合材料。图8b中明显观察到CuO在微米Al表面形成了致密壳层,而图8d中纳米 Al@CuO 的CuO壳层尺寸比较均一,粒径约为10 nm,但并未形成致密的壳层,原因可能为纳米Al颗粒表面积太小,CuO粒子难以形成密堆积方式。图8e~h的元素分布图显示Al、Cu和O在颗粒上呈现均匀分布,说明纳米Al与醇热制备出的CuO混合性好,有利于减少材料的团聚。

醇热法制备Al基核壳结构材料的包覆原料往往是在反应过程中形成的,故合成过程更为简便,省去了对前驱体的处理步骤。但与此同时,制备过程往往对反应条件(如温度、压力、溶剂等)较为敏感,微小的变化可能导致材料结构和性能的显著变化^[45]。同时其制备出的材料壳层稳定性有限,会影响材料的整体性能和稳定性^[46]。

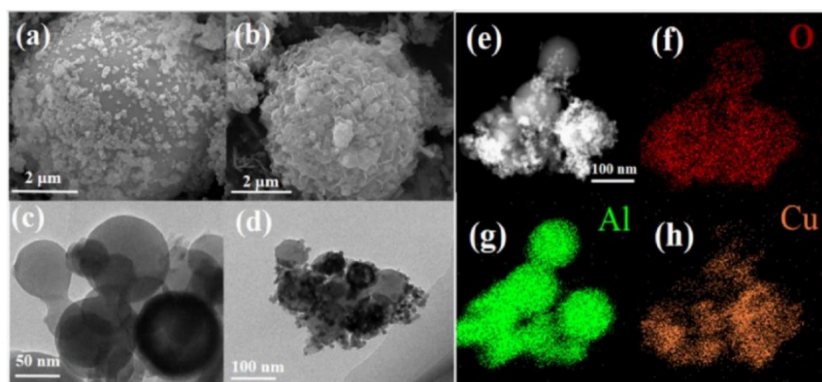


图8 (a)原料微米Al粉的SEM图;(b)以微米Al为核的核壳结构 Al@CuO 的SEM图;(c)原料纳米Al粉的TEM图;(d)以纳米Al为核的核壳结构 Al@CuO 的TEM图;(e~h)图d中O、Al和Cu的元素扫描图^[44]

Fig.8 (a) SEM image of raw micronized Al powder; (b) SEM image of core-shell structure Al@CuO with micronized Al as the core; (c) TEM image of raw nano-Al powder; (d) TEM image of core-shell structure Al@CuO with nano-Al as the core; (e-h) elemental mapping of O, Al and Cu in Figure d^[44]

1.7 新类型方法

除上述方法外,有不少科研工作者在各方法基础上进行改良与互相结合,或在研究过程中发现了仅适用于特定材料,暂未推广至其他包覆材料的合成手段,本节将介绍一些具有代表性的新类型核壳结构复合材料的制备方法。

Maini 等^[47]新开发了一种基于简单的湿化学且无添加剂的核壳结构材料制备方法。如图 9 所示,首先将 Al 微粒在乙醇中超声分散,再将制备出的 Ni-NH₃ 中间体与适量乙醇一起加入 Al 分散液中,进行磁力搅拌后过滤,在整个过程中带负电荷的 Al 和带正电荷的 Ni-NH₃ 配合物之间的静电吸引驱动了核壳结构的形

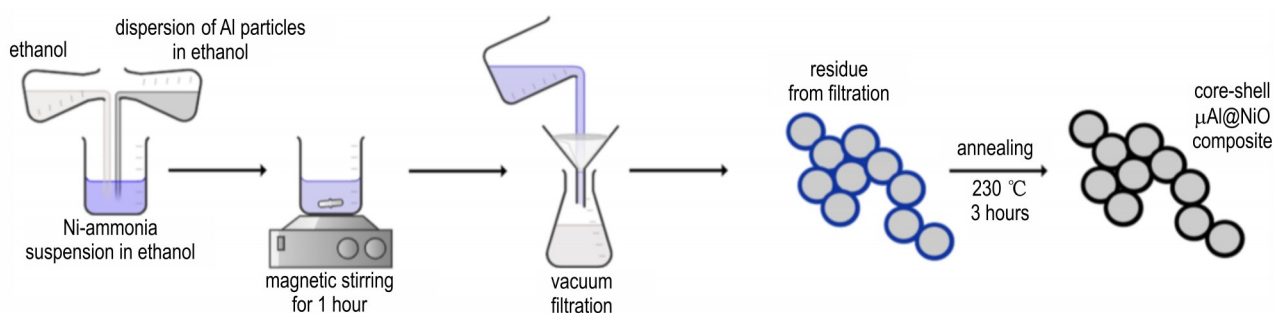


图 9 新的湿化学法制备核壳结构材料过程示意图^[47]

Fig.9 Preparation process diagram of core-shell materials by the new wet-chemical method^[47]

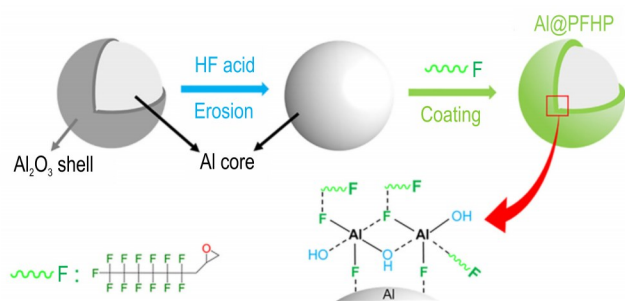


图 10 Al@PFHP 的制备过程示意图^[48]

Fig.10 Preparation process diagram of Al@PFHP^[48]

使用聚多巴胺(PDA)作为辅助的结合位点,帮助合成核壳结构 Al 基复合材料也是目前发展的热点方向。相较于一般的界面控制手段,PDA 不仅可以在简单的条件下就沉积在包括超疏水表面的几乎全部类型的有机与无机基底物上,并且沉积层厚度可控,制成的材料性能更稳定^[49]。Lv 等^[50]首先在微米 Al 颗粒表面附着一层由 PDA 构成的键合层,形成 Al@PDA 粉末,增强了 Al 微粒的表面附着力。并使用喷雾干燥技术分别制备出了以 Al 为核的 Al@RDX 和将 Al 作为包覆层的 AP@Al 两种核壳结构复合材料,并以它们为原料制备了端羟基聚丁二烯(HTPB)基四组分推进剂,制备

成。将收集到的含有胶体核壳颗粒的固体在 230 °C 下进行退火后,得到最终的核壳结构材料 $\mu\text{-Al@NiO}$, 由于其制备方法新颖,且无气体燃烧反应,故在局部产热与靶向样品传递等方面有较好的应用前景。

为了尽可能去除 Al 粉表面的氧化铝壳层,降低复合材料的着火温度,Zhang 等^[48]采用了一锅法用氢氟酸除去 Al 粉表面的氧化铝壳层,同时在 Al 颗粒外层涂覆 3-全氟己基-1,2 环氧丙烷(PFHP),制备出粒径均匀且壳层厚度可控的核壳材料 Al@PFHP,制备过程如图 10 所示。用此方法制备出的核壳 Al 基材料能够降低 Al 粉着火温度,提高其热反应性能。此外,PFHP 涂层外壳还可以有效地提高 Al 粉颗粒材料的疏水性和耐腐蚀性。

原理过程图如图 11 所示。

表 1 对典型核壳结构 Al 基复合材料的制备方法及其优缺点进行了总结。可以看到,常用的核壳结构 Al 基复合材料的制备主要有喷雾法(静电喷雾和喷雾干燥)、沉积法(ALD 和 MSD)、溶剂蒸发法、原位置换法、球磨法和醇热法 6 种。其中静电喷雾法和球磨法均可以保持良好的球形形貌;喷雾干燥法与 MSD 的成核速率则快于其他反应;对于微粒尺寸和壳层厚度有具体要求的 Al 基复合材料来说,ALD 与原位置换法是其合成的首选方法。目前,核壳结构 Al 基复合材料的制备方法已较为成熟,故关注重点为对以上方法的改进优化,或在其基础上开发新的合成手段,从而得到适用于不同形貌、组分要求的复合材料,使其适用于大批量需求。与其余制备方法相比,喷雾法与沉积法在此领域仍拥有较大的发展潜力,未来可更多聚焦于两者的仪器迭代与过程优化,从而使核壳结构 Al 基复合材料的制备方法研究更为深入。

核壳结构 Al 基复合含能材料的性能与其制备技术和组分设计密切相关。制备方法(如高能球磨法、原子层沉积等)通过调控核壳均匀性、界面结合及壳层厚度,直接影响材料的燃烧稳定性和能量释放特性。例

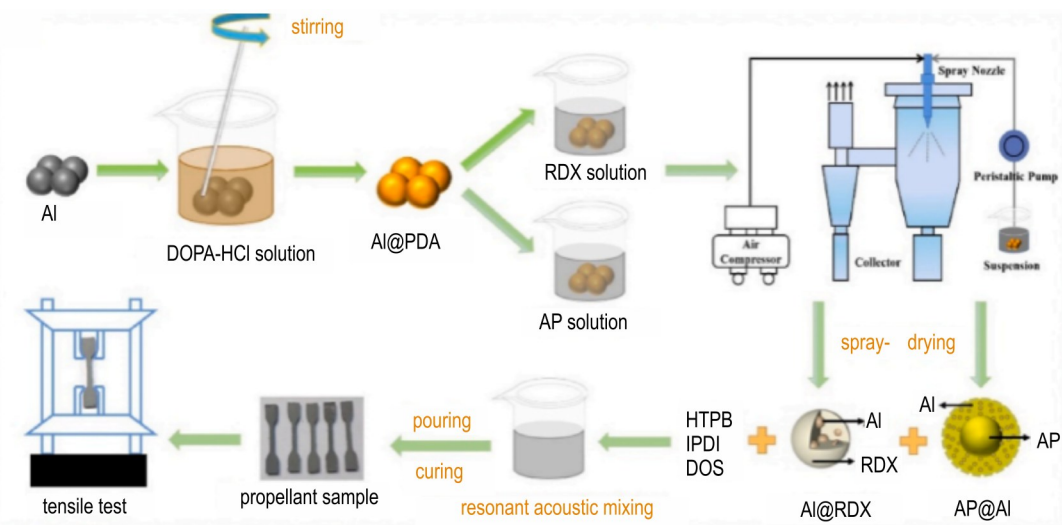


图 11 Al@PDA、Al@RDX、AP@Al 复合材料及其相应的复合推进剂制备过程示意图^[50]

Fig.11 Preparation schematic diagram of Al@PDA, Al@RDX, AP@Al composites and their corresponding composite propellants^[50]

表 1 典型制备方法及其优缺点

Table 1 Typical preparation methods and their advantages and disadvantages

制备方法	优势	缺点	引用
静电喷雾法	球形形貌良好;壳层致密;表面光滑	设备维护成本较高;原材料的导电性和粘度会影响液滴的形成和大小	[12–17]
喷雾造粒法	成核速度快;操作简单;可连续制备	尺寸影响因素较多,难以控制;制备新材料需重新探究实验条件	[18–22]
ALD	包覆效果好;壳层厚度易控制	气体与前驱体消耗量大;难以实现大量制备	[23–26]
MSD	沉积速度快;薄膜质量高	原料不均匀侵蚀会影响所形成的壳层的均匀性;气体放电等会影响沉积的质量	[27–30]
溶剂蒸发法	操作简单;制备成本低	材料性状受多种条件影响;高温蒸发过程可能会破坏材料结构	[31–34]
原位置换法	可精确控制核的大小、壳层厚度及其成分等	需要复杂的反应条件和步骤;某些制剂可能涉及有毒或有害物质	[35–39]
球磨法	操作简单;不改变样品元素组成	转速与硬球选择不当会导致材料外层涂层不均匀	[40–43]
醇热法	成分简单、环保	对反应条件敏感,制备的材料外壳层稳定性有限	[44–46]

如,高能球磨法在均匀分散组分的同时可能引入微观缺陷,而 ALD 技术可精准优化壳层厚度以提升点火效率。进一步研究表明,复合材料的材料组分(金属氧化物、硝胺化合物、含氟聚合物等)选择需与制备工艺协同,以实现高效结构组装。金属氧化物通过催化氧化降低点火温度,含氟聚合物则破坏氧化铝惰性层以释放活性 Al 核。因此,从不同组分与核壳结构的协同效应出发,揭示材料设计对燃烧效率、热稳定性及环境适应性的调控机制,可为核壳结构 Al 基复合含能材料的性能优化提供理论指导。

2 不同核壳结构 Al 基复合材料的特性

Al 基复合材料通常由金属 Al 颗粒与具备高绝热火焰温度及高反应焓特性的功能性组分复合构成,其氧化剂体系可包括金属氧化物、硝胺类化合物或含氟化合物等。在该体系中,Al 作为主要燃料组分参与燃烧反应,其余组分则承担氧化剂或燃烧促进剂功能。

此外,过渡金属单质与聚合物亦可作为 Al 基复合材料的协同组分引入。研究表明,不同组分间的化学配比与界面相互作用会显著调控复合材料的燃烧特性,包括燃烧速率、能量释放效率及反应稳定性等关键性能指标^[51]。

2.1 Al/金属氧化物

Al 与金属氧化物复合得到的核壳结构材料中,金属氧化物壳层能明显提高其能量释放效率和放热量、降低 Al 的点火温度,同时能提高材料整体的稳定性。此时,金属氧化物的种类、壳层厚度、复合微粒粒径与包覆效果是复合材料反应性能的主要影响因素。He 等^[52]利用原位聚合法制备出了核壳结构复合材料 Al@CuO,与使用研磨法制备出的物理混合样品相比,复合微粒的密度从 2.82 g·cm⁻³ 增加到了 3.10 g·cm⁻³,材料密度的增加使得 Al@CuO 材料的体积能量密度达到 77.5 kJ·cm⁻³。CuO 壳层的形成可以降低 Al 的点火温度,Al 在 Al@CuO 复合材料中的初始反应温度也显著降

低至 413.4 °C(非核壳结构为 449.1 °C)。CuO 壳可以催化 AP 的高温分解,对质量比为 15.75% 的 Al@CuO、70% 的 AP 和 12% 的 HTPB 制备成的复合推进剂进行热性能分析,结果如图 12 所示,AP 在 205.1~268.4 °C 范围内即可以完全分解,分解温度范围值远小于非核

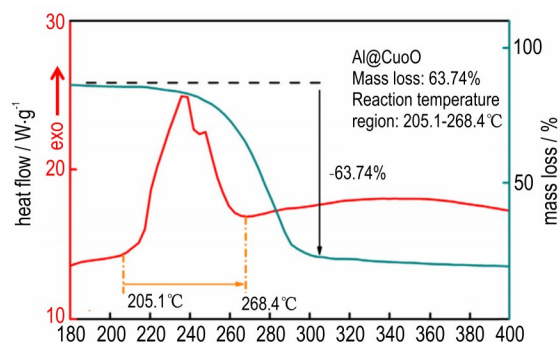


图 12 Al@CuO 为原料的复合推进剂的热流曲线和质量损失曲线^[52]

Fig. 12 Heat flow and mass loss curves of Al@CuO based composite propellants^[52]

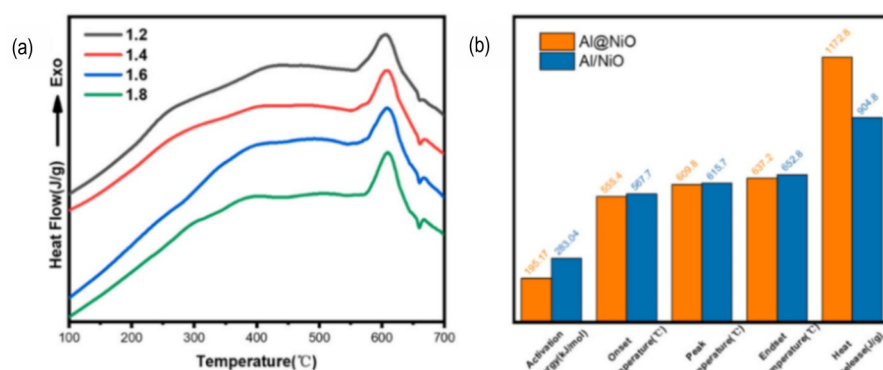


图 13 (a)不同化学计量比下 Al@NiO 的 DSC 曲线;(b)Al/NiO 和 Al@NiO 纳米铝热剂的热性能参数^[55]

Fig. 13 (a)DSC curves of Al@NiO at different stoichiometric ratios; (b)thermal performance parameters of Al/NiO and Al@NiO nanothermites^[55]

Chen 等^[56]开发了微米级核壳 Al 基液态金属改性 Al@Fe₂O₃(GLM-Al@Fe₂O₃)。DSC 测试结果显示,经改性复合的 GLM-Al@Fe₂O₃ 的总释放热量可以达到 2555 J·g⁻¹,远高于同种材料得到的非核壳结构材料放热量,同时其体积能量密度可达 9.96 kJ·cm⁻³。GLM-Al@Fe₂O₃ 的激光点火燃烧性能明显提高,点火能量降低。此外,复合材料的静电放电点火阈值高于 1 J,这表明制备的 GLM-Al@Fe₂O₃ 实现了高能量密度和低激光引燃能量的特性,在提升了材料能量性能的同时保证了其静电安全性。

近年来,对生物材料的研究促进了新型高级 MIC 的制备,如 DNA^[57]、蛋白笼^[58]、芦荟^[59]、多巴胺、鱼精蛋白和血液素^[60]。其中多巴胺拥有强大的黏附能力,

壳结构的同种原料比例复合推进剂所需的 170 °C^[53]。

Chen 等^[54]制备了核壳结构的 Al@MoO₃ 复合材料,DSC 测试结果表明其热释放量(1044 J·g⁻¹)显著高于物理混合材料的结果(692 J·g⁻¹)。经热动力学分析计算发现,制备出的核壳结构铝热剂 Al@MoO₃ 的活化能提高了 8.78 kJ·mol⁻¹,即核壳结构的高能铝热剂的初始反应温度和活化能(E_a)更有优势,确保了高能铝热剂的安全性及稳定性。

Bai 等^[55]通过热溶剂法与煅烧法制得了拥有大比表面积的银耳状 NiO 纳米球,再与纳米 Al 粉经超声混合,使两者之间形成了紧密的结合界面,得到类核壳结构的 Al@NiO 铝热剂。银耳状 NiO 纳米球有效提高了 Al@NiO 的点火与燃烧性能,热分析结果如图 13 所示,与直接将 Al 粉、NiO 混合均匀得到的材料相比,Al@NiO 纳米铝热剂的放热量增加了 268 J·g⁻¹,活化能降低了 88 kJ·mol⁻¹,同时燃烧火焰更亮,燃烧时间更短,能量释放更快。

且可以在碱性条件下氧化并自发自聚合,无需复杂的仪器或苛刻的反应条件即可实现自聚合反应,形成聚多巴胺膜^[61-63]。因此,可以通过在组成纳米粒子表面自聚合多巴胺来简单地制备核壳 MIC,这种制备方式已被应用于 Al 与金属氧化物的复合过程中。He 等^[64]利用多巴胺包覆 n-Al,通过原位聚合形成 PDA 界面结合层。这种界面结合层不仅可以防止 n-Al 进一步氧化,同时也可以将 n-Al 用多个化学基团进行功能化。图 14 中的燃烧与热性能分析显示,与不含 PDA 界面层,且使用同种方法包覆得到的 n-Al/CuO 复合物相比,n-Al@PDA@CuO 具有更高的初始反应温度(528.4 °C)、更强的能量释放(2934.8 J·g⁻¹)和更低的燃烧温度(1606 °C)。同时 PDA 薄膜也可以作为热障

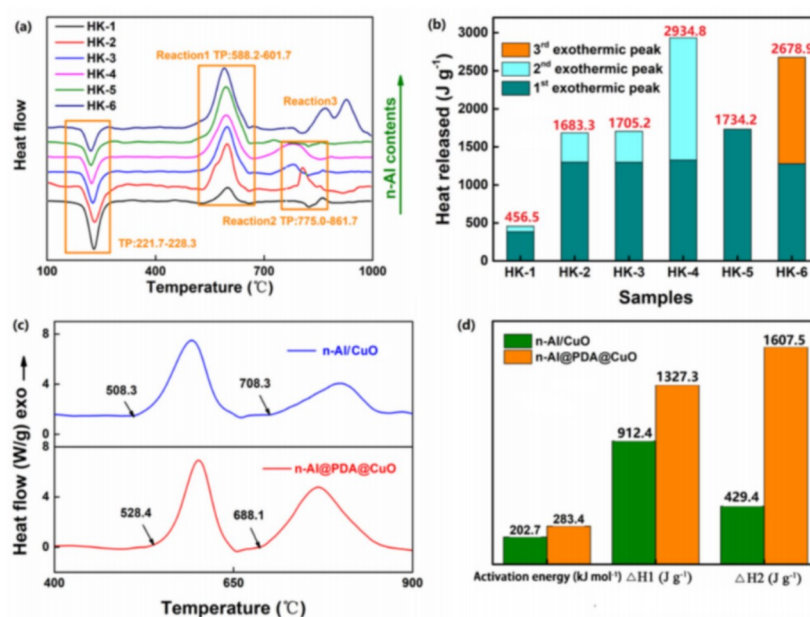


图 14 (a)不同 Al 含量下 n-Al@PDA@Cu(OH)₂ 的热流曲线和 (b) 热释放曲线; (c) n-Al@PDA@CuO (红色) 和 n-Al/CuO (蓝色) 在升温速率为 20 °C · min⁻¹ 时的热流曲线; (d) n-Al@PDA@CuO 和 n-Al/CuO 的活化能和放热^[64]

Fig. 14 (a) Heat flow curves and (b) heat releases of n-Al@PDA@Cu(OH)₂ with different Al contents; (c) heat flow curves of n-Al@PDA@CuO (red) and n-Al/CuO (blue) at a heating rate of 20 °C · min⁻¹; (d) activation energy and heat release of n-Al@PDA@CuO and n-Al/CuO^[64]

层,降低燃烧速率,使其适用于高能量密度固体推进剂。更重要的是,可以通过改变自聚合时间和单体浓度来精细控制制备的壳层厚度,从而保证了所得 MIC 的反应性可调。

上述研究结果表明,金属氧化物的引入对 Al 基复合材料的燃烧特性具有显著调控作用。通过铝热反应释放的额外热量可有效降低 Al 颗粒的点火延迟时间,其机理主要归因于金属氧化物与熔融态 Al 之间的自维持放热反应。该反应不仅为燃烧体系提供持续的能量补充,更能通过热反馈机制调节 Al 颗粒的燃烧动力学过程,从而改善燃烧完全性并提升能量释放效率。Al 与金属氧化物形成的核壳结构材料同样也可以作为氧化剂的助燃剂与催化剂,进一步提高复合材料的燃烧性能。

2.2 Al/硝胺化合物、Al/AP

RDX、环四亚甲基四硝胺(HMX)、CL-20 与 Al 结合形成的新型复合含能材料也成了近年来提高其总体燃烧性能的重要手段之一。这 3 种高能硝胺类化合物在修饰 Al 表面后都能提高复合材料总体的能量释放量,并进一步提高固体推进剂的比冲^[65]与燃烧速度^[66]。王宁等^[67]对于 Al 与 RDX 形成的复合材料进行了反应分子动力学研究,发现 Al(111)晶面对 RDX 的热分解反应具有一定促进作用,同时 RDX 的分解产物

能够反过来增强 Al 颗粒的反应活性,提高复合材料整体的反应性能。Xu 等^[68]将 PDA 包覆在微米 Al 粉表面,通过喷雾干燥技术制备了 Al@HMX、Al@HMX/Co 和 Al@HMX/Ni 3 种复合材料,并且将使用相同原料混合后研磨均匀得到的 Al/HMX 物理混合物作为对比。测定 3 种复合材料的热分解过程与反应热,如图 15 所示,Al@HMX 复合材料中 HMX 的热分解温度相较于混合研磨得到的 Al/HMX 复合材料提高了 1.4 °C。两种催化剂 GO-CHZ-Co 和 GO-CHZ-Ni 进一步降低了 HMX 分解的活化能,点火延迟时间从 115 ms (Al@HMX) 减少到 71 ms (Al@HMX/Co) 和 85 ms (Al@HMX/Ni)。

Zeng 等^[69]使用表面接枝法将 GAP 接枝到纳米 Al 粉表面,制备出核壳结构的 Al@GAP,再将其与 HMX 晶体混合后使用非水溶剂造粒法得到了 HMX@ (Al@GAP)核壳结构炸药。采用压缩试验与布氏压痕实验评价其力学性能,发现 HMX@ (Al@GAP)核壳结构炸药具有更好的抗蠕变性和机械强度,能有效改善了纳米 Al 粉团聚导致的力学性能差的问题,表明通过构建核壳结构、引入 HMX 壳层的表面改性方式,可明显改善 Al@GAP 颗粒的团聚现象,提高了 Al 粉的燃烧效率。此外,经分子动力学模拟发现,HMX@ (Al@GAP)核壳结构炸药的爆速和比动能较简单物理混合材料分别

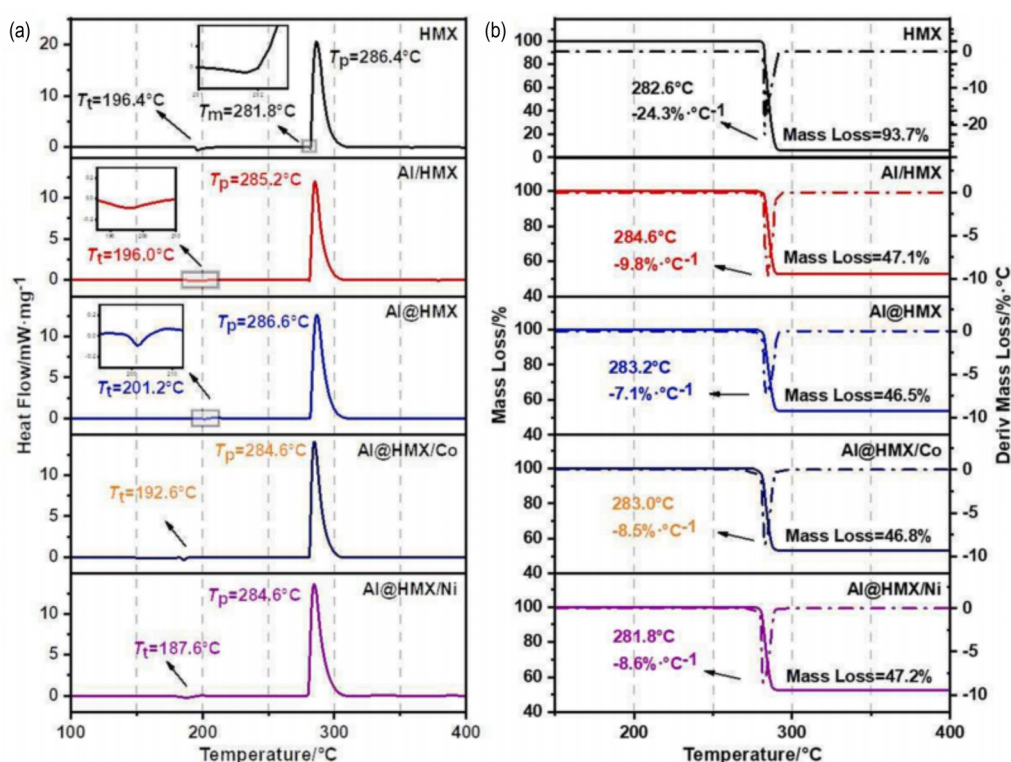


图 15 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, HMX 与制备的复合材料的 (a) DSC、(b) TG/DTG 曲线的比较^[68]

Fig.15 Comparison of (a) DSC, (b) TG/DTG curves between HMX and prepared composites under a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[68]

提高了 1.3% 和 5.1%。

Feng 等^[70]则成功制备出了 Al@CL-20 和将 GO-CHZ-M (M 代表 Co 或 Ni) 作为催化剂的 Al@CL-20-M 复合材料, 与机械混合相比, Al@CL-20 和 Al@CL-20-Co 的反应热分别提高了 9.5% 和 13.6%, 并且燃烧效率显著提高。同时 GO-CHZ-Co 作为催化剂加入复合材料中, 改变了 CL-20 的分解反应模型, 显著提高了二次产物的比例, 燃烧凝聚产物的 D_{50} 也从 $5.62\ \mu\text{m}$ 下降到 $4.33\ \mu\text{m}$ 。GO-CHZ-Ni 则进一步提高了 Al@CL-20 的燃烧效率, 缩短了点火延迟时间。

由于 AP 具有成本低、高氧含量和在燃烧过程中产生大量小分子气体产物等特点, 已经成为复合材料最常用的非金属氧化剂之一^[71], 在复合推进剂中添加 AP 能够改善材料的团聚现象、提高整体的燃烧效率, 使燃烧更充分, 与燃烧催化剂形成包覆结构的 AP 还可以提高复合材料的燃烧速度^[72]。Chang 等^[73]通过分子动力学模拟的方法研究了 Al@AP 结构中的传热、传质和反应机理, 发现 Al@AP 复合燃料相较于物理混合材料, 其燃烧速率对压力的依赖性更低, 证明了包覆结构改性有望使 Al 粉和 AP 实现稳定的燃烧。如图 16 所示, 真空条件下, 燃烧进行到 16 ps 中心温度已达 2700°C , 并且随着 AP 含量的增加, Al@AP 复合燃料中的 Al 颗粒团

聚现象减少, 燃烧产物中残余的 Al 质量明显减少, 燃烧更加充分, 改善了复合材料的燃烧效率。但本项研究主要聚焦于纳米尺度的燃烧模型研究, 对于宏观尺度上的研究还需要更精良的模型与实验去验证。

Yang 等^[74]研究了 3 种核壳结构 Al/TMs@AP 纳米复合燃料的形态、反应热、点火、燃烧性能和凝聚态燃烧产物。研究发现 Al/TMs@AP 的升温速率更快, Al/TMs@AP 纳米复合材料在燃烧时间为 25 ps 时系统压力已达峰值, 仅为同条件下机械混合的 Al/TMs/AP 达峰值所需时间的一半, 表明核壳结构可以缩短反应物之间的传热和传质距离。在 3 种材料中, 由于 Ti 的活性高于 Co 和 Ni, 核壳结构的 Al/Ti@AP 纳米复合材料表现出更剧烈的化学反应, 其点火延迟时间最短 (48.4 ms), 相比机械混合物缩短了 52.7%。复合材料还表现出更剧烈的燃烧火焰和更高的燃烧波温度。Al/Ti@AP 的燃烧波温度最高, 达到 2136.6°C , 燃烧速率也最快。同时, 燃烧产物颗粒尺寸显著减小, 表明其燃烧效率更高。Al/Ti@AP 的燃烧产物颗粒尺寸最小, 仅为 170 nm, 表明 Ti 对抑制 Al 粉团聚的效果最强。

从上述研究中可以发现, 当硝胺类化合物通过核壳结构设计 Al 颗粒形成复合体系时, 材料组分间的接触模式与能量传递路径会发生显著改变。这种结构

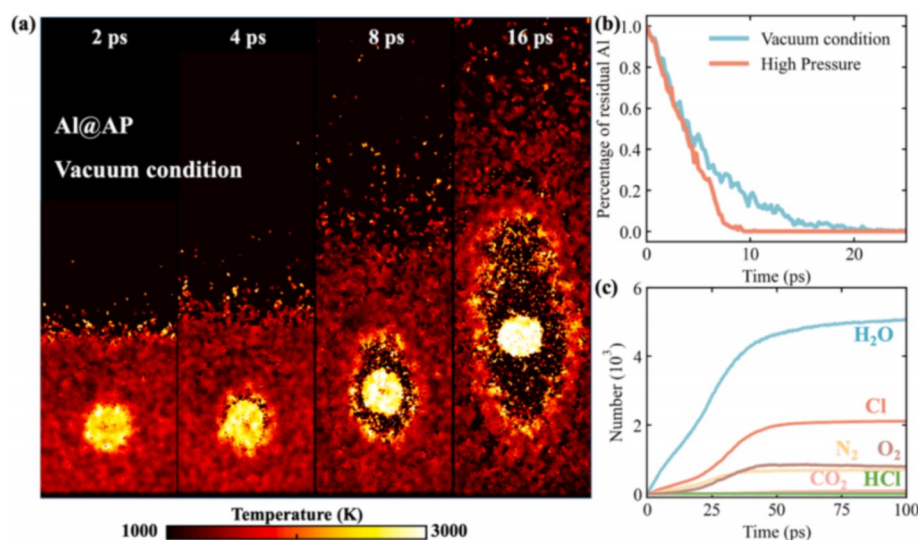


图 16 真空且无外压,分子自由运动传播的条件下(a)温度随时间的变化,(b)Al的残余质量,(c)AP@Al内的反应产物^[73]

Fig. 16 (a) Temporal variations of temperature, (b) residual mass of Al, (c) reaction products within AP@Al under vacuum condition without external pressure and molecular free movement propagation^[73]

重构可有效抑制 Al 颗粒在燃烧过程中的团聚效应,其作用机制源于核壳界面形成的物理阻隔层与化学键合作用的协同效应。值得注意的是,硝胺类化合物与 AP 等氧化剂相比,其能量密度更高,作为复合材料氧化剂的优势更大。这类富氮化合物不仅作为氧化剂参与 Al 的燃烧反应,其分子结构中的高密度化学键能在热分解过程中产生大量活性自由基,形成自加速的链式反应机制^[75]。这种能量耦合效应使得 Al/硝胺复合体系同时具备高燃烧速率与低特征信号特性,特别适用于需要精确控制能量释放过程的高能推进系统,符合目前的高能化发展方向。

2.3 Al/含氟化合物

在 Al 粉表面包覆的众多物质中,关于有机氟化物研究最多,如聚四氟乙烯(PTFE)、PVDF、全氟十四烷(PFTD)、全氟癸二酸(PFS)、全氟戊酸(PFPA)、全氟聚醚(PFPE)和氟橡胶 F2311 等^[76-78]。为了降低 Al 粉的着火温度,Zhang 等^[79]首次从 Al 表面功能化设计的角度出发,通过 PFHP 环氧基包覆 Al 粉,采用一锅法制备 Al@PFHP。PFHP 被均匀地涂覆在 Al 粉表面,形成了致密的保护层。由于 PFHP 促进 Al 粉与氧气在低温下快速反应,生成多孔的 γ -Al₂O₃,从而加快了点火过程,使得 Al@PFHP 的放热焓显著增加,最高可达原始 Al 粉的 1.9 倍,如图 17 所示。同时,核壳结构的 Al@PFHP 的点火延迟从 459 ms 降至 126 ms,燃烧速率更快,燃烧持续时间更长。PFHP 的加入也改善了 Al 粉的表面性能,使 Al@PFHP 的疏水性得到增强,腐蚀抗性提高,增

强了复合材料的稳定性。

He 等^[80]提出了一种利用多巴胺界面控制技术来调节 n-Al 与 PTFE 构成的 MIC 的方法,实现了对复合材料的反应性和能量含量的精确调控。首先通过原位聚合的方式,将 PDA 涂覆在 n-Al 颗粒表面,再与 PTFE 混合,制备出 n-Al@PDA/PTFE 复合材料。PDA 涂层可以有效地控制 n-Al/PTFE 复合材料的反应动力学。通过改变 n-Al/PTFE 复合材料的反应机制,使其从固-固反应转变为固-气反应,从而影响包括预点火反应(PIR)的温度和放热量,以及最终反应的起始温度和放热量。结果表明,n-Al@PDA/PTFE 的反应温度较 n-Al/PTFE 提高了 57 °C,放热量从 163.6 kJ·mol⁻¹ 提高到 335.1 kJ·mol⁻¹。PDA 层增强复合材料反应性的同时,降低其机械感度,提高其安全性。

为了研究 PVDF 包覆层对 Al 材料性能的影响作用,姜一帆等^[81]通过两步低温液相法制备出双层核壳结构的 Al/PVDF/NiO 和 Al/PVDF/CuO 复合材料,这两种复合物的氧化反应速率和燃烧效率相比 Al 粉都有显著提升,且放热更为集中,其中氧化反应速率分别提升了 77.4% 和 78.5%,燃烧效率分别是 Al 粉的 4.4 倍和 5.1 倍。如图 18 所示,通过包覆 NiO 和 CuO 构建的 Al/PVDF/MO 双层核壳结构显著提升了材料的热反应性能。Al/PVDF/NiO 的初始放热峰温降至 990 °C,较原始 Al 粉和 Al/PVDF 分别降低 48 °C 和 76 °C,其初始氧化放热量达到 7408 J·g⁻¹,分别是 Al 粉和 Al/PVDF 的 3.0 倍和 1.4 倍。PVDF 的加入不仅能

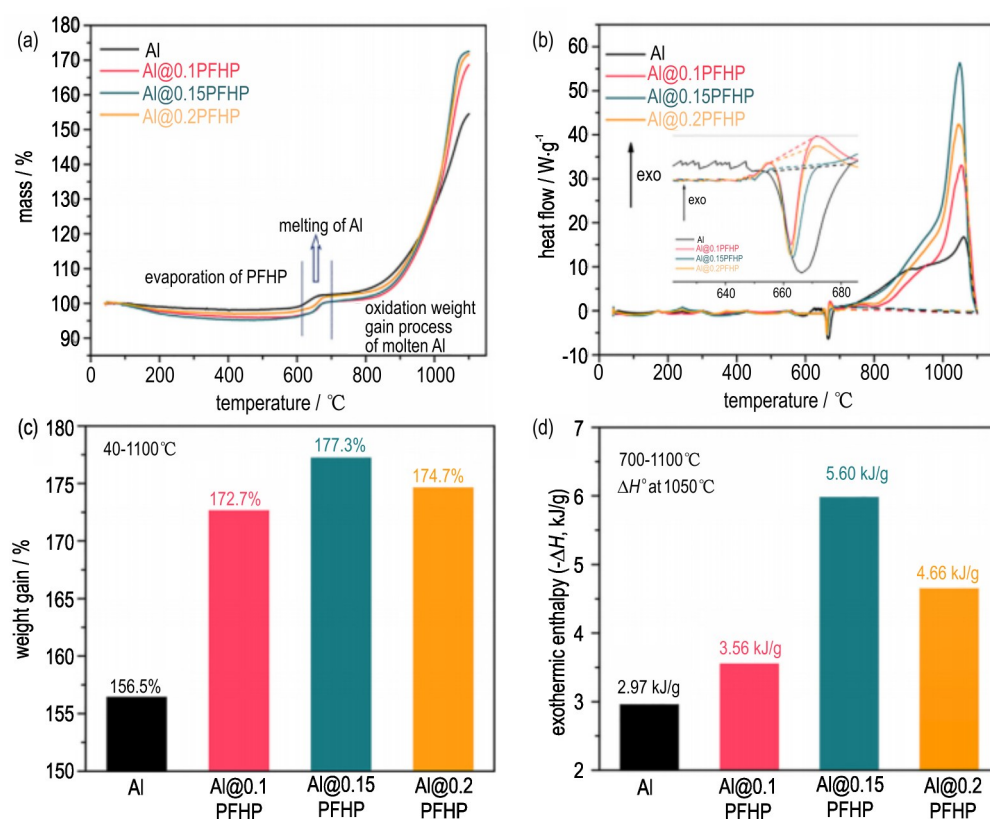


图 17 (a,b)TGA/DSC 曲线, (c,d)在空气中以 20 °C·min⁻¹ 的加热速率加热 Al 和 Al@PFHP, 在 700~1100 °C 温度范围内的增重和放热焓能的比较^[79]

Fig.17 (a, b) TGA/DSC curves, (c, d) comparison of weight gains, exothermic enthalpy energy levels at 700–1100 °C of Al and Al@PFHP with the heating rate of 20 °C·min⁻¹ in air atmosphere^[79]

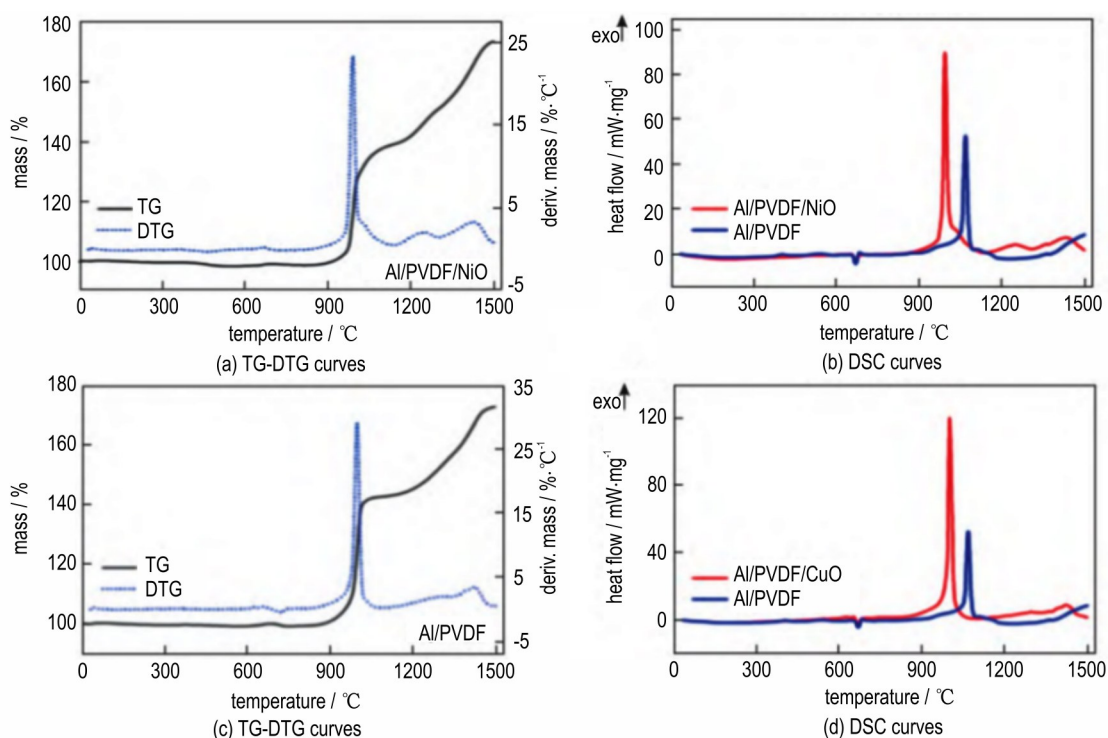


图 18 Al/PVDF/NiO 和 Al/PVDF/CuO 双层核壳结构 MIC 的 TG-DTG 及 DSC 曲线^[81]

Fig.18 TG-DTG and DSC curves of double core-shell structured Al/PVDF/NiO and Al/PVDF/CuO MICs^[81]

使Al粉直接氧化为氟化铝,还可以激活氧化铝的预点火反应,使其转化为氟化铝并释放大量热量,从而促进主反应,改善燃烧放热性能。

当有机氟化物作为功能添加剂引入Al燃料体系时,其热分解产生的活性氟物种(如HF、F·自由基)可在400-600℃温度区间内与Al颗粒表面的氧化铝钝化层发生原位氟化反应。这种界面反应动力学过程具有双重调控效应:一方面通过选择性刻蚀氧化铝晶格形成多孔结构,显著降低Al芯与氧化剂的扩散势垒;另一方面,氟化铝中间产物的生成可重构颗粒表面化学环境,诱导形成低熔点共晶相^[82-83]。该机理可使Al粉着火温度降低约80~120℃,同时通过抑制熔融态Al的毛细流动有效缓解颗粒团聚现象,使燃烧反应区Al颗粒分布均匀性提升40%以上。由于氟化物的特性,其在Al基复合材料领域仍拥有巨大的应用潜力与发展前景。

2.4 α -AlH₃、铝锂合金为内核的复合材料

作为新型的储氢与储能材料,与推进剂配方中常用的Al粉相比, α -AlH₃能有效降低绝热火焰温度,降低燃烧产物中CO₂、H₂O等的比例,释放更多的热量,有效提高推进剂的比冲。在推进剂配方中加入一定量的 α -AlH₃可以改善混合动力和固体火箭发动机的整体性能^[84-85]。铝锂合金也是一种改性Al粉提高燃烧效率的手段,锂的燃烧热(43.1 kJ·g⁻¹)比Al高,熔点(180.5℃)比Al低,Al基合金有利于减少两相流损失,提高燃烧效率^[86]。故使用 α -AlH₃和铝锂合金来替代传统Al基核壳结构MIC中的Al也成了全新的研究方向之一。

Shi等^[87]通过原位聚合技术成功地将聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)聚合在 α -AlH₃表面,制备出了3种 α -AlH₃@聚合物复合材料。聚合物涂层有效隔绝了 α -AlH₃与外界环境的接触,提高了其热稳定性,热性能与稳定性分析结果表明, α -AlH₃@PS复合材料在100℃下分解1%质量所需时间比未涂层 α -AlH₃延长了161 min,活化能提高了11.72 kJ·mol⁻¹。同时聚合物涂层有效阻止了水分子的侵入,提高了 α -AlH₃的湿稳定性。 α -AlH₃@PMA复合材料在68%相对湿度下放置7 d后,燃烧热值仅下降了10%。复合材料的形成也降低了 α -AlH₃的静电感度,其中 α -AlH₃@PVP复合材料的静电感度E50值从24.6 mJ提高到163.2 mJ。这表明 α -AlH₃@PVP是一种具有潜力的固体推进剂燃料。

为了充分发挥铝锂合金燃料的优势,Zhu等^[88]采用1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(PFOTS)

作为表面活性剂,在Al-5Li粉末表面涂覆HTPB,成功制备出核壳结构的Al-5Li@HTPB粉末。HTPB涂层有效地保护了Al-5Li粉末免受氧化和水合作用,显著提高了其储存稳定性。Al-5Li粉末在燃烧过程中会发生微爆炸,而HTPB涂层可以保护内部的活性成分,产生更剧烈的微爆炸和更有效的燃烧。同时PFOTS的引入促进了Al-5Li粉末的燃烧,燃烧效率从96%提高到了97.6%,复合材料燃烧后的团聚现象也得到了明显改善。

α -AlH₃可通过聚合物包覆技术改善复合材料的热稳定性与湿稳定性,降低静电感度;而铝锂合金则可借助与表面活性剂形成核壳结构来提升其燃烧效率,通过诱导微爆炸与抑制氧化团聚来提高燃烧产物的分散性。未来研究需聚焦于智能响应涂层的分子设计、多元合金组分调控及杂化燃料体系开发,重点突破环境适应性与燃烧动力学优化(多孔核壳微结构),为以 α -AlH₃、铝锂合金为内核的复合材料能量密度与安全性的协同提升提供理论和技术支撑。

2.5 其他Al基复合材料

除上述材料外,学者们也找到了许多能作为包覆层,从而对Al基核壳结构材料进行表面改性的其他材料,例如丹宁酸(TA)、共价有机框架结构(COFs)、碘酸盐等。其中TA是一种含有多种儿茶酚功能的植物多酚,其分子结构与多巴胺相似,可直接从许多天然植物中提取,如茶叶、木材、橡木等,因此TA的成本远低于多巴胺。与PDA涂层类似,TA涂层在温和的环境温度条件下也很容易实现^[89]。

Tang等^[90]通过一种简单、绿色、低成本的化学方法,在TA表面原位合成金属碘酸盐,构造出了3种不同的核-壳层结构的n-Al@TA@M(IO₃)_x纳米复合材料(M代表Cu、Fe或Bi)。如图19所示,相较于机械混合的n-Al/M(IO₃)_x材料,原位合成的n-Al@TA@M(IO₃)_x表现出显著提升的热反应活性,铝热反应峰温度分别降低了6.1%(Fe体系)、3.0%(Cu体系)和6.1%(Bi体系)。这种提升源于TA界面层分解产生的碳促进碘酸盐分解并提前引燃铝热反应,同时TA层有效阻隔了氧化铝与碘酸盐间的预反应。此外,TA衍生的碳与碘酸盐的放热反应部分覆盖了M(IO₃)_x分解的吸热峰(如Fe体系在493.3℃出现残余放热峰),而Bi体系更展现出独特的634.6℃新放热峰,表明其反应路径的复杂性。并且n-Al@TA@Bi(IO₃)₃在398.5℃表现出多晶转变峰,较机械混合材料(412.9℃)进一步前移,印证了TA对材料结构演变的调控作用。辅助提高燃烧性能的同时,TA包覆层还可以有效防止纳米Al粉的

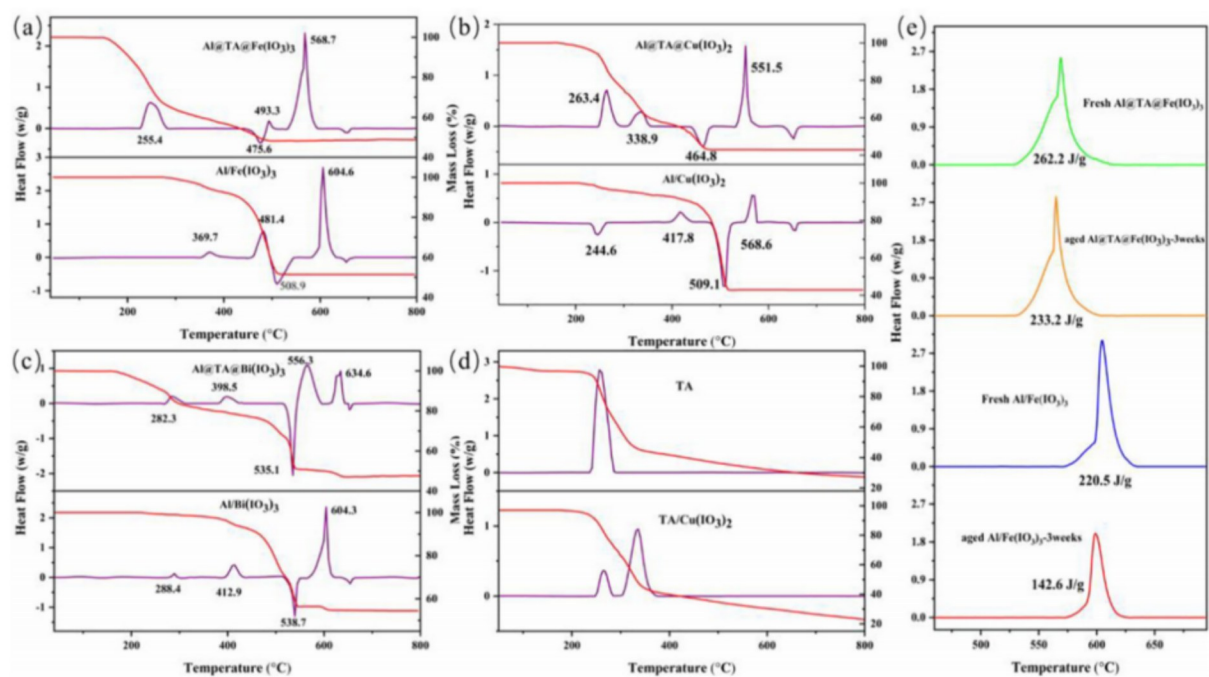


图 19 (a) $n\text{-Al@TA@Fe}(\text{IO}_3)_3$ 和 $n\text{-Al/Fe}(\text{IO}_3)_3$; (b) $n\text{-Al@TA@Cu}(\text{IO}_3)_2$ 和 $n\text{-Al/Cu}(\text{IO}_3)_2$; (c) $n\text{-Al@TA@Bi}(\text{IO}_3)_3$ 和 $n\text{-Al/Bi}(\text{IO}_3)_3$; (d) TA 和 $\text{TA/Cu}(\text{IO}_3)_2$ 的 DSC-TG 曲线; (e) 新鲜制备的 $n\text{-Al@TA@Fe}(\text{IO}_3)_3$ 和 $n\text{-Al/Fe}(\text{IO}_3)_3$ 的 DSC 曲线及其在空气中陈化 3 周的样品^[90]

Fig. 19 (a) DSC-TG curves of $n\text{-Al@TA@Fe}(\text{IO}_3)_3$ and $n\text{-Al/Fe}(\text{IO}_3)_3$; (b) $n\text{-Al@TA@Cu}(\text{IO}_3)_2$ and $n\text{-Al/Cu}(\text{IO}_3)_2$; (c) $n\text{-Al@TA@Bi}(\text{IO}_3)_3$ and $n\text{-Al/Bi}(\text{IO}_3)_3$; (d) TA and $\text{TA/Cu}(\text{IO}_3)_2$; (e) DSC curves of freshly prepared $n\text{-Al@TA@Fe}(\text{IO}_3)_3$ and $n\text{-Al/Fe}(\text{IO}_3)_3$ and aged samples in the air for 3 weeks^[90]

缓慢氧化,提高了复合材料的长期储存稳定性。通过改变单宁酸的包覆时间,可以控制 TA 层的厚度,从而调节复合材料的反应性。

Xiao 等^[91]使用球磨法制备出 Al-PTFE 复合材料,采用 TA 自聚合以及 TA 与铁离子的自组装反应制备出了 Al-PTFE@TA 和 Al-PTFE@TA-Fe 两种新型核壳结构复合材料。如图 20 所示,点火性能测试中,TA 和

TA-Fe 接口层在 Al 的熔点附近产生预点火放热峰,这有效降低了 Al-PTFE@TA 和 Al-PTFE@TA-Fe 的点火温度(从 744 °C 分别降低到了 442 °C 和 379 °C)。同时 TA 和 TA-Fe 的分解产物可以加速 Al 粉的氧化反应,在提高燃烧效率的同时能有效地抑制 Al 粉在燃烧过程中的团聚现象。

Ma 等^[92]利用原位合成法将 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米棒作为模板,通过 H_2BTO 配体与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米棒的配位反应和后续室温聚合,在铜箔上原位合成一种新的高能配位聚合物(Energetic Coordination Polymer, ECP)后,使用电子束蒸发法在 ECP 表面沉积了一层纳米 Al,最终形成了核壳结构的 ECP@n-Al 能量阵列。研究发现随着反应时间的延长,ECP 数组的形貌从纳米棒逐渐转变为交联的纳米片层结构。热分析实验显示,ECP@n-Al 能量阵列的最大放热量为 $1850.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,具有优异的燃烧性能。同时 ECP@n-Al 能量阵列压力输出较高,闭式爆炸实验表明,ECP@n-Al 能量阵列的峰值压力和压力持续时间较物理混合的 $n\text{-Al/CuO}$ 粉末分别提高了 5.5 MPa 和 0.5 s,这归因于 ECP 中引入了气体元素(C, H, N)。扭摆法实验表明,ECP@n-Al

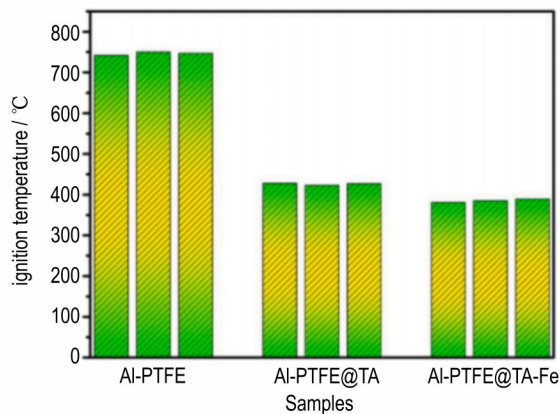


图 20 Al-PTFE, Al-PTFE@TA 和 Al-PTFE@TAFE 在氧气环境中的点火温度^[91]

Fig. 20 Ignition temperatures of Al-PTFE, Al-PTFE@TA and Al-PTFE@TAFE in the oxygen atmosphere^[91]

能量阵列可以产生微米级的位移,证明了其在微推进系统中的应用潜力。

Wang 等^[93]使用原位合成的方法制备出了 Al@COFs 核壳结构复合材料,通过在 Al 粉中填充 AP,并使用三甲氧基(1H,1H,2H,2H-三氟正辛基)硅烷(HFTE)包覆 Al@COFs@AP 复合材料,最终得到多层核壳结构的 Al@COFs@AP@HFTE 材料。COFs 涂层有效提高了 Al 粉的稳定性,降低了其在水中的反应活性。图 21 表明,AP 的负载增强了 Al 粉的燃烧性能,与

原料 Al 粉相比,涂层使得 Al 的熔化峰值温度降低了 2.4~3.7 °C。而最外层 HFTE 的涂覆进一步增强了复合材料的疏水性,Al 粉的燃烧效率从 77.6% 提高到 83.4%,复合材料的点火延迟也由原料的 985 ms 降低为 412 ms。燃烧产物分析表明,HFTE 的引入促进了 Al 粉的完全燃烧,这是由于 HFTE 提高了 Al 的抗氧化性的同时还引入了 F 元素,使得燃烧过程中 Al 的氧化铝壳被破坏,内核 Al 与 F 结合生成 AlF_3 ,从而达到增加材料燃烧热的目的。

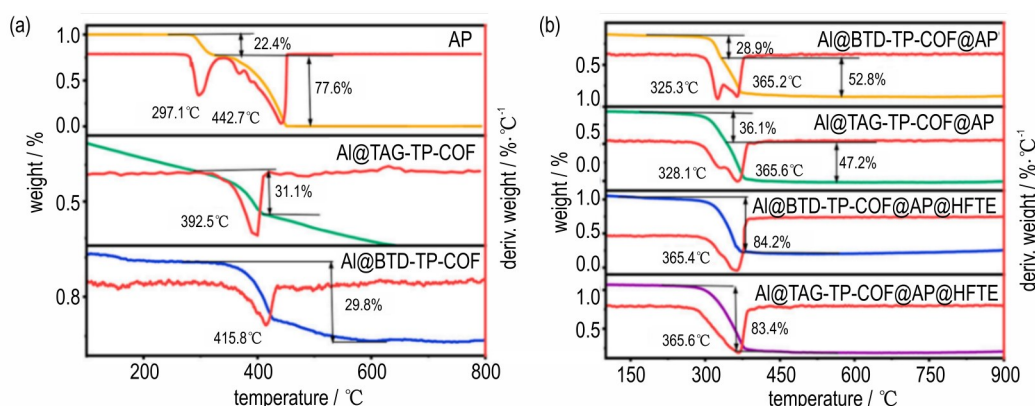


图 21 Ar 气氛下, 30~1000 °C、升温速率为 10 °C·min⁻¹ 的 (a) AP 和 Al@COFs、(b) Al@COFs@AP 和 Al@COFs@AP@HFTE 的 TG/DTG 曲线^[93]

Fig.21 TG/DTG curves of (a) AP and Al@COFs, (b) Al@COFs@AP and Al@COFs@AP@HFTE in Ar atmosphere at 30–1000 °C with the heating rate of 10 °C·min⁻¹^[93]

史喆等^[94]以两种金属有机框架(MOFs)铜-均苯三甲酸($\text{Cu}(\text{BTC})$)和铁-均苯三甲酸($\text{Fe}(\text{BTC})$)对 Al 进行交替包覆,通过层层组装技术调控包覆层数(4~30 层),制备了核壳结构 $n\text{Al}@\text{Cu}(\text{BTC})/\text{Fe}(\text{BTC})$ 纳米铝热剂。MOFs 分解生成的金属氧化物(如 Cu_2O_3 、 Fe_2O_3)与 $n\text{Al}$ 发生高效铝热反应,加速能量释放。壳层结构抑制了 Al 颗粒的预氧化,提高了活性铝利用率。包覆 12 层的 $n\text{Al}@\text{Cu}(\text{BTC})/\text{Fe}(\text{BTC})$ -12 具有最短点火延迟时间(0.509 s)、最短燃烧时间(2.036 s)及最高燃烧温度(1425 °C),氧化反应峰值温度降至 552.5 °C 和 735.0 °C,较未包覆的 $n\text{Al}$ (630.2 °C 和 787.5 °C)明显降低。随着包覆层数增加,壳层逐渐由粗糙疏松转变为光滑致密,但包覆超过 20 层后,多余 MOFs 材料以共混形式存在,导致 Al 氧化增重下降,影响能量释放。

Li 等^[95]开发了一种交联聚多巴胺/聚乙烯亚胺(PDA/PEI)的纳米涂层,通过室温下的一步快速接枝共聚反应,将多巴胺和聚乙烯亚胺在 Al 纳米颗粒表面进行聚合,成功制备了具有优异稳定性和燃烧性能的 Al@PDA/PEI NPs。如图 22 所示,其表面涂层厚度仅

为 15 nm,质量分数仅为 0.24%。稳定性测试显示,Al@PDA/PEI NPs 在 70 °C 热水中或乙腈/水混合物中至少能稳定 1h。燃烧热实验结果表明,Al@PDA/PEI NPs 的燃烧热($24676.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)与 Al NPs($21923.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)相比提高了 12.6%。此外,在常压下,Al@PDA/PEI NPs 在大气中的燃烧速度($0.595 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)与 Al NPs($0.311 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)相比提高了 91.3%。

当前研究进展表明,Al 基复合材料的创新设计已突破传统材料体系的范畴。除金属氧化物、氧化剂及含氟聚合物等经典包覆体系外,国内外研究者正致力于开发基于 COFs、稀土掺杂材料等新型包覆层的核壳结构体系。这类先进复合材料通过界面工程策略实现了热稳定性、抗老化特性及燃烧反应动力学的多维度优化,为新型 Al 基复合材料的原料选取、结构设计与制备等提供了发展方向。综合来看,Al 颗粒与包覆层或被包覆层在燃烧界面处的多相传输过程是影响复合材料整体性能的主要因素,因此深入对新型材料燃烧过程中的机理研究是未来此类材料发展的关键。

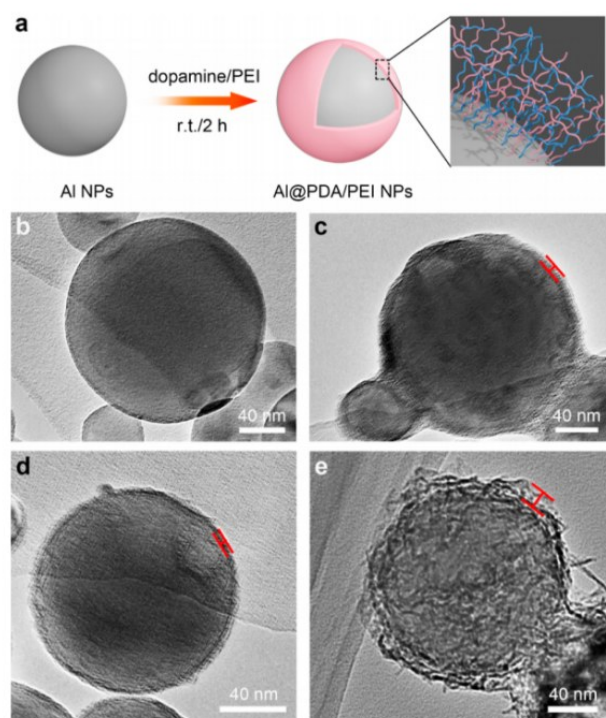


图 22 (a) Al@PDA/PEI NPs 的制备示意图; (b) Al, (c) Al@PDA/PEI, (d) Al@PDA, (e) Al@PEI NPs 的 TEM 图像^[95]

Fig.22 (a) Schematic preparation of Al@PDA/PEI NPs; TEM images of (b) Al, (c) Al@PDA/PEI, (d) Al@PDA, (e) Al@PEI NPs^[95]

3 总结与展望

核壳结构通过壳层包覆实现 Al 基燃料的氧化抑制与传质优化,缩短氧化扩散路径,增大活性比表面积,显著提升燃烧反应动力学特性。同时,通过金属氧化物(如 Fe_2O_3 、 CuO)、硝胺化合物(RDX、HMX)及含氟聚合物(PTFE)的复合设计,实现燃烧热提升与放热速率调控。在制备技术方面,已开发球磨法、喷雾造粒法、原位置换法等制备工艺,实现 Al 基核壳材料的组分均匀分布与微观结构可控组装。

然而,现有方法难以实现壳层厚度一致性控制,且产率较低,无法满足火炸药领域的实际应用需求。缺乏连续化生产工艺,批次稳定性差,制约了规模化应用。同时单一壳层材料(如氧化物、聚合物)难以兼顾抗氧化、促燃、降感等多重功能,复杂环境(高温/高湿/高压)下易发生界面剥离。实际配方适配性研究不足,缺乏与 CL-20、ADN 等新型氧化剂的协同燃烧数据,对于多工况环境下的动态燃烧产物分布与两相流损失量化分析数据严重缺失。

为实现核壳结构 Al 基复合材料在火炸药领域的

工程化应用,需围绕以下方向开展攻关:

(1) 规模化制备技术突破:开发新型化学气相沉积、微流控自组装等连续化工艺,集成在线监测技术(如激光粒度分析、红外热成像)实现壳层厚度、覆盖率的精准调控。探索微波辅助聚合、等离子体增强包覆等绿色制备技术,降低能耗与生产成本。

(2) 功能化表面改性创新:构建多层梯度壳层,比如内层采用含氟化合物(如 PFOTS)提升抗氧化性,外层引入纳米铝热剂(Al/CuO)增强燃烧触发响应,同时设计温度/压力敏感型聚合物(如温敏水凝胶包覆),实现燃烧速率的动态调控。

(3) 新型复合材料体系探索:一是探究 Al@新型氧化剂、Al@含能离子液体等复合材料,突破传统氧化剂-燃料物理混合的能量释放限制。二是研究 Al 基多元合金核壳结构,通过金属协同效应提升燃烧热与燃烧效率。

(4) 跨尺度模拟与数据驱动设计:结合分子动力学与计算流体力学,构建多尺度预测模型,筛选最优壳层组分与结构参数,加速新材料开发周期。

核壳结构 Al 基复合材料的发展需通过工艺革新突破规模化瓶颈,通过结构设计实现性能跃升,最终构建涵盖材料研发、配方优化、实际应用的全链条技术体系,为高能火炸药领域提供兼具高能量密度与高可靠性的新一代解决方案。

参考文献:

- [1] WANG Yue-ting, XU Jian-bing, SHEN Yun, et al. Fabrication of energetic aluminum core/hydrophobic shell nanofibers via coaxial electrospinning [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 132001-132009.
- [2] JIANG Yue, WANG Hai-yang, BAEK J, et al. Perfluoroalkyl-functionalized graphene oxide as a multifunctional additive for promoting the performance of aluminum [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14658-14665.
- [3] 赵宁宁, 贺翠翠, 刘健冰, 等. 超级铝热剂 $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备、表征及对环三亚甲基三硝胺热分解的影响 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(12): 2498-2504.
ZHAO Ning-ning, HE Cui-cui, LIU Jian-bing, et al. Preparation and characterization of superthermite $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and its effect thermal decomposition of cyclotrimethylene trinitramine [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(12): 2498-2504.
- [4] 郑保辉, 王平胜, 罗观, 等. 超级铝热剂反应特性研究 [J]. *含能材料*, 2015, 23(10): 1004-1009.
ZHENG Bao-hui, WANG Ping-sheng, LUO Guan, et al. Reaction Properties of Super Thermites [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 1004-1009.
- [5] ALI R, ALI F, ZAHOOR A, et al. Tailoring microstructure and mechanical properties of aluminum matrix composites rein-

- forced with novel Al/CuFe multi-layered core-shell particles[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(6): 1822-1833.
- [6] ZHENG Zhu-yuan, WANG Dong, ZHANG Yi, et al. Structures and reactivities of the $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ reverse catalyst: a DFT+U study[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(9): 1360-1368.
- [7] TEIMOURI R, ABNOUS K, TAGHDISI MOHAMMAD S, et al. Protein-based hybrid scaffolds: Application in bone tissue engineering[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024, 32: 4102-4129.
- [8] KIM J H, KIM H S, CHA J K, et al. Effect of energetic polymer encapsulation for aluminum/potassium periodate-based composites on ignition sensitivity and combustion characteristics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136519-136523.
- [9] YANG Su-lan, MENG Ke-juan, XIE Wu-xi, et al. Thermal reactivity of metastable metal-based fuel Al/Co/AP: Mutual interaction mechanisms of the components[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123203-123225.
- [10] 王新瑞,寇明月,尹海亮,等.典型核壳结构复合材料制备方法的研究进展[J]. *山东化工*, 2022, 51(20): 100-102+105. WANG Xin-rui, KOU Ming-yue, YIN Hai-liang, et al. Research progress on preparation methods of typical core-shell composites[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(20): 100-102+105.
- [11] 扈颖慧,杨玉林,林凯峰,等.微纳结构复合含能材料精细组装研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2020, 43(6): 725-738. HU Ying-hui, YANG Yu-lin, LIN Kai-feng, et al. Research progress on fine assembly of micro-nano structured energetic composites[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 725-738.
- [12] 胡绵伟,张哲,刘晓莲,等.静电喷雾法制备 $\text{HMX}/\text{F}_{2603}$ 复合物及其性能研究[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6): 608-613+619. HU Mian-wei, ZHANG Zhe, LIU Xiao-lian, et al. Preparation of $\text{HMX}/\text{F}_{2603}$ composite by electrostatic spray method and its performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 608-613+619.
- [13] ISLAM K B, GUO Lin, AHMED E. Influence of different cross-linking mixtures on the mechanical properties of composite solid rocket propellants based on HTPB[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 33(1): 52-60.
- [14] 叶宝云,冯宸赫,安崇伟,等.静电喷雾法制备 TKX-50/Al/GAP 含能微单元及其性能研究[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(1): 60-66. YE Bao-yun, FENG Chen-he, AN Chong-wei, et al. Preparation of TKX-50/Al/GAP energetic micro-units by electrostatic spray method and its performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(1): 60-66.
- [15] 孙文钊,李亚宁,李维康,等.静电喷雾法制备 n-Al@PVDF 复合粒子及其燃烧性能研究[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(6): 856-864. SUN Wen-zhao, LI Ya-ning, LI Wei-kang, et al. Preparation of n-Al@PVDF composites by electrospray method and study on its combustion properties[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 856-864.
- [16] CHEN Jia-ming, CUI Yue-cheng, XU Xin, et al. Direct and effective preparation of core-shell PCL/PEG nanoparticles based on shell insertion strategy by using coaxial electrospray[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 547: 1-7.
- [17] ISLAM K B, GUO Lin, AHMED E. Influence of Different Cross-linking Mixtures on the Mechanical Properties of Composite Solid Rocket Propellants Based on HTPB[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 33(1): 52-60.
- [18] SEID M J, CORDIN A, MIGUEL A C, et al. Nano spray drying of food ingredients; materials, processing and applications[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2021, 109: 632-646.
- [19] NIE Hong-qi, YANG Su-lan, YAN Qi-long. Enhancement in ignition and combustion of solid propellants by interfacial modification of Al/AP composites with transition metals[J]. *Combustion and Flame*, 2023, 256: 112968-112968.
- [20] CHEN Shu-wen, TANG De-yun, ZHANG Xue-xue, et al. Enhancing the combustion performance of metastable Al@AP/PVDF nanocomposites by doping with graphene oxide[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 1019-1027.
- [21] AHMAD Z, AHMAD B A, LUIS P, et al. Spray drying of pharmaceuticals and biopharmaceuticals: Critical parameters and experimental process optimization approaches[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, 127: 300-318.
- [22] SEENIVASAN M, JEYAKUMAR J, JOSE R, et al. Spray-drying Al onto hydroxide precursors to prepare $\text{LiNi}_{0.855}\text{Co}_{0.095}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ as a highly stable cathode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 926(10): 166753-166763.
- [23] MUHAMMAD F K N, DAVID M R, DAMIEN E, et al. Comparative study of the environmental impact of depositing Al_2O_3 by atomic layer deposition and spatial atomic layer deposition[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(41): 15072-15082.
- [24] QIN Li-jun, YAN Ning, LI Jian-guo, et al. Enhanced energy performance from core-shell structured $\text{Al@Fe}_2\text{O}_3$ nanothermite fabricated by atomic layer deposition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(12): 7188-7197.
- [25] OCTAVIO G, JOSEP P, DAVID M. Liquid atomic layer deposition as emergent technology for the fabrication of thin films[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(19): 6373-6381.
- [26] NOAH H P, ANGEL Y, OSAMA Y A, et al. Intelligent agents for the optimization of atomic layer deposition[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 17022-17033.
- [27] SIAVASH B, SAEED S, ALAIN B, et al. Deposition of Nanoporous BiVO_4 thin-film photocatalyst by reactive magnetron sputtering: effect of total pressure and substrate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(3): 957-971.
- [28] 杨海峰,杨光城,谯志强,等.可控负载的纳米 Al@CuO 核壳结构阵列铝热剂的制备[J]. *山东化工*, 2019, 48(8): 58-60+64. YANG Hai-feng, YANG Guang-cheng, QIAO Zhi-qiang, et al. Preparation of Al@CuO compact nano-core-shell structure with controllable surface density[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(8): 58-60+64.
- [29] LONG Qian, WANG Lin-qing, YU Weijie, et al. Structural and mechanical properties of amorphous Si-C-based thin films deposited by pulsed magnetron sputtering under different sputtering powers[J]. *Vacuum*, 2021, 191(9): 110319-110327.
- [30] MOHAMMED I, ANAMUL H M, MATHEUS A T, et al. Radiation resistance and mechanical properties of magnetron-sputtered Cr_2AlC thin films[J]. *Journal of Nuclear*

- Materials*, 2019, 526: 151742–151747.
- [31] 曹宸, 解立峰, 李斌. AP/RDX 共晶包覆微米铝粉的制备及表征[J]. 推进技术, 2020, 41(12): 2868–2873.
CAO Chen, XIE Li-feng, LI Bin. Preparation and characterization of AP/RDX Co-crystal coated micron aluminum powder[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41(12): 2868–2873.
- [32] JI Jie, LIANG Li, XU Heng, et al. Facile solvent evaporation synthesis of core-shell structured Al@PVDF nanoparticles with excellent corrosion resistance and combustion properties [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 238: 111925–111934.
- [33] CHENG Jin-xue, ZHAO Na-jia, ZHANG Yu-xin, et al. Facile preparation of PMMA@PLA core-shell microspheres by PTFE membrane emulsification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644(15): 120178–120188.
- [34] Vinod M, Gopchandran K G. Ag@Au core-shell nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: Effect of plasmon coupling and their SERS performance[J]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 913–919.
- [35] XU Hui, WANG Jing, YAN Bo, et al. Hollow Au@Ag/Au core-shell nanospheres as efficient catalysts for electrooxidation of liquid fuels[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(35): 12996–13003.
- [36] 徐向远, 郭泽荣, 相宁, 等. Al@Co 微米核壳含能粒子的可控制备与性能[J]. 含能材料, 2023, 31(6): 561–567.
XU Xiang-yuan, GUO Ze-rong, XIANG Ning, et al. Controlled preparation and properties of Al@Co micron core-shell energetic particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(6): 561–567.
- [37] CHEN Yong-peng, ZHANG Jian-guo, ZHU Jia-wei, et al. High energy Al@Ni preparation of core-shell particles by adjusting nickel layer thickness [J]. *Vacuum*, 2022, 205: 111344–111344.
- [38] 佟乐乐, 先明春, 毛健, 等. Al@TiO₂/KClO₄ 含能药剂的制备及反应性能[J]. 含能材料, 2024, 32(10): 1049–1057.
TONG Le-le, XIAN Ming-chun, MAO Jian, et al. Preparation and reaction properties research of Al@TiO₂/KClO₄ energetic pyrotechnic composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10): 1049–1057.
- [39] CHEN Dong, LI Cheng-yin, LIU Hui, et al. Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11949–11947.
- [40] AHMADZADEH M. A. Fabricating a highly uniform Al 2024-TiC surface metal matrix nanocomposite using a novel combined approach [J]. *Next Materials*, 2025, 6: 100296–100299.
- [41] 杨素兰, 张皓瑞, 聂洪奇, 等. Al/Ti 基纳米复合燃料热反应性及燃烧性能[J]. 兵工学报, 2023, 44(4): 1118–1125.
YANG Su-lan, ZHANG Hao-rui, NIE Hong-qi, et al. thermal reactivity and combustion performances of Al/Ti-based nano-composite fuels[J]. *Acta Armamentarii*, 2023, 44(4): 1118–1125.
- [42] XIA Min, YAO Qi-fa, YANG Hui-lian, et al. Preparation of Bi₂O₃/Al core-shell energetic composite by two-step ball milling method and its application in solid propellant[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019, 12(11): 1879–1879.
- [43] 任秀秀, 赵省向, 韩仲熙, 等. 纳米复合含能材料的制备方法、复合体系及其性能的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3939–3948.
REN Xiu-xiu, ZHAO Sheng-xiang, HAN Zhong-xi, et al. Research progress on preparation methods, composite system and its property of nano-composite energetic materials[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(23): 3939–3948.
- [44] SHI Kai-wen, GUO Xiao-de, CHEN Ling, et al. Alcohol-thermal synthesis of approximately core-shell structured Al@CuO nanothermite with improved heat-release and combustion characteristics[J]. *Combustion and Flame*, 2021, 228: 331–339.
- [45] WANG Ji-eun, BAEK C, JUNG Y H, et al. Surface-to-core structure evolution of gradient BaTiO₃-Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ core-shell nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 278–284.
- [46] WEI Qing-bo, YE Zhang-wen, REN Xian-pei, et al. Core-shell CoS₂@MoS₂ nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155264–155264.
- [47] MAINI S, WANG A, WEN J Z. Characteristics of gasless combustion of core-shell Al@NiO microparticles with boosted exothermic performance[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(34): 36434–36444.
- [48] ZHANG Li-chen, WANG Shuo, SU Xing, et al. Preparation and characterization of core-shell Al@PFHP with improving the combustion and ignition properties of aluminum powder [J]. *Particulogy*, 2022, 77: 62–70.
- [49] ZHAO Jing, FANG Chen-hao, ZHU Yi-wei, et al. Manipulating the interfacial interactions of composite membranes via a mussel-inspired approach for enhanced separation selectivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19980–19988.
- [50] LV Xiang, XU Jia-xing, XU Rui-xuan, et al. The effect of Al/oxidizers interfacial structure on the mechanical properties of composite propellants [J]. *Polymer Testing*, 2023, 126: 108167–108167.
- [51] SUNDARAM D S, YANG V, ZARKO V E. Combustion of nano aluminum particles (Review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2015, 51(2): 173–196.
- [52] HE Wei, LYU Jie-yao, TANG De-yun, et al. Control the combustion behavior of solid propellants by using core-shell Al-based composites[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 441–452.
- [53] CHATRAPADDA K, VARGESE A A. Synergistically catalysed pyrolysis of hydroxyl terminated polybutadiene binder in composite propellants and burn rate enhancement by free-standing CuO nanoparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 182: 28–35.
- [54] CHEN Jia-lin, LI Shu-tao, CHEN Du, et al. Enhancement of thermal properties of Al/MoO₃ thermite by electrostatic spraying[J]. *Engineering Reports*, 2023, 5(7): 12644–12655.
- [55] BAI Chao-fei, LI Sheng-nan, YANG De-sheng, et al. Tremella NiO effectively improve the energy output of Al@NiO nanothermite[J]. *Vacuum*, 2023, 207: 111553–111562.
- [56] CHEN An, WU Bo, LI Dong-xiao, et al. Pushing the limits of energy performance in micron-sized thermite: core-shell assembled liquid metal-modified Al@Fe₂O₃ thermites [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(10): 11777–11786.

- [57] SLOCIK J M, CROUSE C A, SPOWART J E, et al. Biologically tunable reactivity of energetic nanomaterials using protein cages[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2535–2540.
- [58] PATEL V K, BHATTACHARYA S. High-performance nanothermite composites based on Aloe-vera-directed CuO nanorods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13364–13374.
- [59] SLOCIK J M, DRUMMY L F, DICKERSON M B, et al. Bioinspired high-performance energetic materials using heme-containing crystals [J]. *Small*, 2015, 11 (29) : 3539–3544.
- [60] YAN Qi-long, GOZIN M, ZHAO Feng-qi, et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 4799–4851.
- [61] LIU Yan-lan, AI Ke-long, LU Le-hui. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057–5115.
- [62] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426–430.
- [63] LEE H, LEE B P, MESSERSMITH P B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos[J]. *Nature*, 2007, 448 (7151): 338–341.
- [64] HE Wei, TAO Bo-wen, YANG Zhi-jian, et al. Mussel-inspired polydopamine-directed crystal growth of core-shell n-Al@PDA@CuO metastable intermixed composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1093–1101.
- [65] GONG Fei-yan, ZHANG Jian-hu, DING Ling, et al. Mussel-inspired coating of energetic crystals: A compact core-shell structure with highly enhanced thermal stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 140–150.
- [66] GALTETTI L, DELUCA L T, SEVERINI F, et al. Pre and post-burning analysis of nano-aluminized solid rocket propellants[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11 (1) : 26–32.
- [67] 王宁, 彭金华, 庞爱民, 等. RDX/Al体系热作用下的反应分子动力学研究[J]. *兵工学报*, 2016, 37(S1): 134–140.
- WANG Ning, PENG Ai-hua, PANG Ai-min, et al. Research on reactive molecular dynamics of RDX/Al system under thermal stimuli[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(S1): 134–140.
- [68] XU Rui-xuan, XUE Zhi-hua, YANG Su-lan, et al. Enhancing the reaction efficiency and ignition performance of core-shell Al@HMX composites by precise catalysis of graphene-based carbohydrazide complexes [J]. *Fuel*, 2023, 347: 128442–128452.
- [69] ZENG Cheng-cheng, YANG Zhi-jian, WEN Yu-shi, et al. Performance optimization of core-shell HMX@(Al@GAP) aluminized explosives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126360–126394.
- [70] FENG Zhi-yuan, YU Ming-hui, XU Rui-xuan, et al. Preparation and reactivity of core-shell Al@CL-20 composites embedded with graphene-based complexes as catalysts [J]. *Langmuir*, 2024, 40(19): 10228–10239.
- [71] VELLAISAMY U, BISWAS S. Effect of metal additives on neutralization and characteristics of AP/HTPB solid propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 326–337.
- [72] YADAV N, SRIVASTAVA P K, VARMA M. Recent advances in catalytic combustion of AP-based composite solid propellants [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 1013–1031.
- [73] CHANG Xiao-ya, WEN Ming-jie, CHU Qing-zhao, et al. Fully resolved simulations of micro-unit composite fuel in hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB): Al@AP[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154783–154783.
- [74] YANG Su-lan, YU Ming-hui, HE Wei, et al. The ignition and combustion performances of core-shell Al-based intermetallic nanocomposites surrounded with AP [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 248: 112555–112555.
- [75] KAPLOWITZ D A, JIAN Guo-qiang, GASKELL K, et al. Aerosol synthesis and reactivity of thin oxide shell aluminum nanoparticles via fluorocarboxylic acid functional coating [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, 30 (10) : 881–887.
- [76] MCCOLLUM J, PANTOYA M L, IACONO S T. Catalyzing aluminum particle reactivity with a fluorine oligomer surface coating for energy generating applications [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 180: 265–271.
- [77] WANG Jun, QIAO Zhi-qiang, YANG Yun-tao, et al. Core-shell Al-polytetrafluoroethylene (PTFE) configurations to enhance reaction kinetics and energy performance for nanoenergetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22 (1): 279–284.
- [78] SEVERAC F, ALPHONSE P, ESTEVE A, et al. High-energy Al/CuO nanocomposites obtained by DNA-Directed assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(2): 230–230.
- [79] ZHANG Li-chen, WANG Shuo, SU Xing, et al. Preparation and characterization of core-shell Al@PFHP with improving the combustion and ignition properties of aluminum powder [J]. *Particuology*, 2022, 77: 62–70.
- [80] HE Wei, LIU Pei-jin, GONG Fei-yan, et al. Tuning the reactivity of metastable intermixed composite n-Al/PTFE by polydopamine interfacial control [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32849–32858.
- [81] 姜一帆, 于宪峰, 李辉, 等. 双层核壳结构 Al/PVDF/MO 亚稳态分子间复合物的制备、表征及其热反应特性研究[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(4): 494–503.
- JIANG Yi-fan, YU Xian-feng, LI Hui, et al. Preparation, characterization and thermal reactivity of Al/PVDF/MO metastable intermolecular composites with double core-shell structure [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45 (4) : 494–503.
- [82] DELISIO J B, HU Xiu-li, WU Tao, et al. Probing the reaction mechanism of aluminum/poly (vinylidene fluoride) composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(24): 5534–5542.
- [83] KAPPAGANTULA K S, FARLEY C, PANTOYA M L, et al. Tuning energetic material reactivity using surface functionalization of aluminum fuels [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(46): 24469–24475.
- [84] BAZYN T, KRIER H, GLUMAC N, et al. Decomposition of aluminum hydride under solid rocket motor conditions [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2007, 23(2): 457–464.
- [85] CHEN Su-hang, TANG Yue, YU Hong-sheng, et al. The rapid H₂ release from AlH₃ dehydrogenation forming porous layer in AlH₃/hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) fuels during combustion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 53–61.

- [86] TERRY B C, GUNDUZ I E, PFEIL M A, et al. A mechanism for shattering microexplosions and dispersive boiling phenomena in aluminum-lithium alloy based solid propellant[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(2): 2309–2316.
- [87] SHI Zhe, LU Tao-jie, XU Yi-dong, et al. Constructing α -AlH₃@Polymer composites with high safety and excellent stability properties via in situ polymerization[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(47): 22729–22738.
- [88] ZHU Jia-bao, WANG Shuo, XIONG Wei-qiang, et al. Preparation of core-shell structured Al-5Li@HTPB powders with improved stability and combustion performance by using perfluoroalkylsilane as a surfactant [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 264: 113326–113326.
- [89] GUO Jun-ling, PING Yuan, EJIMA H, et al. Engineering multifunctional capsules through the assembly of metal-phenolic networks [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(22): 5546–5551.
- [90] TANG De-yun, LYU Jieyao, HE Wei, et al. Metastable intermixed core-shell Al@M(IO₃)_x nanocomposites with improved combustion efficiency by using tannic acid as a functional interfacial layer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 384: 123369–123369.
- [91] XIAO Fei, LIANG Tai-xin. Preparation of hierarchical core-shell Al-PTFE@TA and Al-PTFE@TA-Fe architecture for improving the combustion and ignition properties of aluminum [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 412: 127073–127073.
- [92] MA Xiao-xia, CAO Ke, HUANG Xiao-na, et al. In situ synthesized MEMS compatible energetic arrays based on energetic coordination polymer and nano-Al with tunable properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27): 30740–30749.
- [93] WANG Xiao, LI Hui, YANG Yan-jing, et al. Surface-hydrophobic Al@COFs core-shell structured composites: a class of efficient high-energy fuels [J]. *Fuel*, 2024, 371: 131943–131952.
- [94] 史喆, 赵媛媛, 马志伟, 等. 核壳结构 nAl@Cu(BTC)/Fe(BTC) 纳米铝热剂的制备及燃烧性能[J]. 含能材料, 2024, 32(5): 465–474.
- SHI Zhe, ZHAO Yuan-yuan, MA Zhi-wei, et al. Preparation and Combustion Performances of Core-Shell Structured Al@Cu(BTC)/Fe(BTC) Nano-Thermite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(5): 465–474.
- [95] LI Ling-xiao, XIONG Wei-qiang, WU Shi-xi, et al. Ultrastable aluminum nanoparticles with enhanced combustion performance enabled by a polydopamine/polyethyleneimine nano-coating[J]. *Langmuir*, 2023, 39(25): 8833–8840.

Research progress of Al matrix composites with core-shell structure in the field of pyrotechnic explosives

DONG Ying-nan, JIANG Yi-fan, ZHAO Feng-qi, LI Si-heng, LIU Ding, QU Wen-gang

(National Key Laboratory of Energetic Materials, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The core-shell structure can effectively suppress the formation of large aluminum (Al) agglomerates in Al-matrix composites, enhance the energy release efficiency of Al powder, and improve its ignition performance and combustion energy release characteristics. Based on the characteristics of core-shell structured Al-matrix composites, an overview of the research progress was summarized. The commonly used preparation methods for core-shell structured Al-matrix composites was discussed, effects of different compositions on the combustion performance, energy release efficiency and stability of these composites were analyzed. Furthermore, the potential applications and future development directions of core-shell structured Al-matrix composites were outlined. Optimizing the preparation techniques for core-shell structures to achieve large-scale production, regulating the composition of the coating materials or constructing functional interlayers at the matrix-coating interface can effectively improve the mass and heat transfer characteristics during the combustion process of Al-matrix composites.

Key words: core-shell structure; Al matrix composites; preparation method; material composition; properties

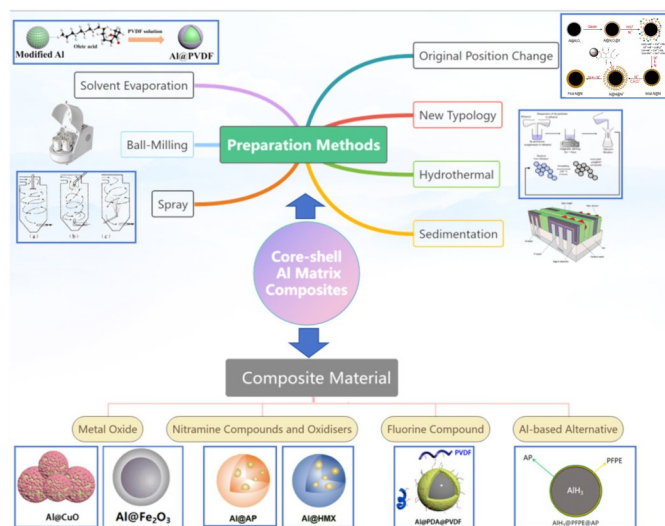
CLC number: TJ55;O69

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024304

(责编: 姜梅)

图文摘要:



Summarizing the preparation methods of Al-based core-shell structural composites in the field of pyrotechnic explosives and the current research status of composites composed of different materials, analyzing the effects of different preparation methods on the structure of composites and the advantages and disadvantages of each method, and exploring the effects of different materials on the performances of Al-based core-shell structural composites, we can get the shortcomings of current researches, and further make a prospect for the future direction of development.