

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.001

文章编号: 1006-9941(2014)03-0279-02

观点

亚稳态分子间复合物面临的挑战

亚稳态分子间复合物 (metastable intermolecular composite, MIC) 具有高体积能量密度、高达数千米/秒的燃烧速率、微米级的临界反应传播尺寸等性能, 在含能微机电系统 (microelectromechanical systems, MEMS) 器件、反红外诱饵材料、高能添加剂等诸多方面展现了很好的应用潜力; 另一方面, 氧化剂和还原剂以纳米尺度复合展现出独特的反应动力学特性, 如颗粒尺寸依赖、传质扩散、能量释放等机制与传统固相反应有很大差别, 这对于凝聚态物理科学来说也具有足够的吸引力。经过多年的研究, MIC 材料的制备、性能、基础理论和应用方面取得了显著的进展, 但同时也面临着诸多棘手的问题。

1. 对反应传播机理的认识还处在起步阶段

基于数值模拟的“熔融-扩散机制” (V. I. Levitas. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 071909.) 和“金属-氧翻转机制” (F. Shimojo. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 043114.), 仅考虑界面处的质量扩散与反应速率, 只能帮助我们理解反应初期 (点火阶段) 氧化物中的氧原子 (O) 的逃逸以及与活性金属结合过程; 实际上点火完成后, 反应传播过程的机理更为复杂, 为什么 MIC 粉体表现出数千米/秒的燃烧速率, 而薄膜等微尺寸下 MIC 反应速率仅约数米/秒? 除了受反应温度、O 原子逃逸与扩散速率、反应过程压力、气体流场这些“理想性因素”影响外, 反应区尺寸、热量耗散、压力损失这些“非理想”因素也会对反应传播过程产生巨大的影响。面对复杂多因素的挑战, 一个有效的策略是把单个影响因素剥离开来进行实验和理论模型的研究 (M. R. Weismiller. *Proc. Combust. Inst.*, 2009, 32, 1895.)。而要做到这一点, 理解和运用反应传播过程不同阶段的差异以及主导因素 (J. P. Shen. *Appl. Ther. Eng.*, 2014, 62, 732.) 显然有助于实验设计, 也便于得到简化的或者理想的单因素模型 (J. P. Shen. *Combust. Flam.*, 2014, In Press.)。但这些模型还过于简单, 描述多因素实验相对较少, 不同研究者所采取的 MIC 样品由于粒径、聚集程度、微观结构、化学组成等不同也加剧了反应过程的复杂性, 因此对于 MIC 点火和反应传播机理的研究和理解, 未来还需要全世界同仁共同努力。

2. 性能突破还面临装填密度、稳定性等因素制约

尽管 MIC 材料具有高体积能量密度, 但其反应产物中缺少大量气体, 难以获得理想的能量输出, 如高压、冲击波等。要获得高燃烧速率必须依赖加热粉体空隙间的空气来加速对流传质, 这使得反应速度与装填密度的依赖性非常大, 因此虽然可以通过空心球、枝状的等微观结构上的设计来略微增加反应速度 (G. Jian. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 1341. & V. K. Patel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 13364.) , 但难以平衡粉体配方对装填密度的需求与反应速率之间的矛盾。另一方法

是直接通过 MIC 的组成设计在产物中引入气体产物,如 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 、 PTFE/Al 、猛炸药/ CuO/Al 、 $\text{IO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 、高碘酸盐/ Al 等。其中 $\text{IO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 、高碘酸盐/ Al 等体系的反应速度虽然略有提升,但在材料的稳定性和储存性能方面带来新的问题;猛炸药/ CuO/Al 体系虽然获得较高的压力输出、反应速度、燃烧转爆轰能力,但急剧增加的感受度也带来新的挑战,相对而言可能 PTFE/Al 的缺陷更少一些,但其性能上的研究目前相对较少。另外需要注意的是,随着上述这些体系中新反应物质的加入,反应过程可能会更加复杂,因此对这些新组合 MIC 的反应行为研究需要加强。

3. 工程化应用需要新的突破

由于 MIC 大多采用高活性纳米金属 (Al 、 Mg 等) 为还原剂,如何避免或减少高活性金属的自氧化,是工程化应用首当其冲的问题。以纳米 Al 粉为例,采用高分子聚合物或其他惰性物质包覆容易使铝粉团聚影响其在 MIC 中的分散性,此外为保证良好的包覆,这些惰性包覆物质的含量往往很高,降低了体系的能量密度和增加了反应产物的复杂性。另外, MIC 还面临纳米含能材料应用过程中的共同问题,在配方设计过程中,要靠粘结剂将高比表面积的纳米颗粒粘结起来显然是一个噩梦 (*M. R. Zachariah. Propellants Explos. Pyrotech. , 2013, 38, 7.*)。

除传统粉体的应用模式外,基于含能 MEMS 器件集成技术可以避免粘结和成型问题,在防止自氧化方面也有更好的措施,如构建 Mg@CuO 核壳阵列结构 (*X. Zhou. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 7641.*)。另外在微含能器件的应用模式下, MIC 临界反应尺寸小的特点也更加契合。虽然 MIC 在微型含能器件中的应用研究才起步,前景无疑是广阔的。当然,在微器件这样的小尺寸下, MIC 材料反应过程的研究还面临非理想性和方法学上的挑战。

综上所述,虽然 MIC 面临一些问题,但相关的研究正从不同的角度紧锣密鼓地开展,通过不同尺度环境下能量释放、能量传递机理的深入认识,在此基础上指导材料的设计与合成,必将进一步发挥 MIC 的特殊性能,并不断拓展 MIC 的应用领域。

杨光成, 谯志强

中国工程物理研究院化工材料研究所

国家自然科学基金 (No. 11272292, No. 11372288)

e-mail: ygcheng@hotmail.com