

文章编号:1006-9941(2020)10-1017-09

含能铝粉表面改性技术研究进展

刘 勇,白海军,甘巧玉,景黄丽,石建波,王洪波,黄 革,赵奇志

(中国人民解放军 61699 部队,湖北,枝江,443200)

摘 要: 铝粉作为常用的含能材料已经在推进剂、火炸药中广泛应用,但其也存在易氧化、易团聚等劣势,导致能量密度降低、点火温度升高、燃速降低等缺点。针对不同的应用需求,采取不同的方式对铝粉表面进行改性、优化能量释放效果是当前国内外研究的热点。本文根据材料在铝粉能量释放时的作用机制,综述了国内外利用含能材料、含氟聚合物、金属氧化物、惰性聚合物、小分子有机物、单质材料六类材料对铝粉表面进行改性的方法和产物性能特点,对不同改性方法的应用场景进行了分析,并展望了铝粉表面改性技术的发展方向:利用含氟聚合物对表面进行初步改性,并进一步利用金属氧化物、含能材料等制备性能更为全面、可调控的复合铝粉,如硝化棉负载 $n\text{-Al@PVDF}$ 等,将是未来一段时间的重点发展方向。

关键词: 含能铝粉;表面改性;核壳结构;抗氧化性;点火温度;燃烧速度;能量密度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019202

1 引言

19 世纪末,随着电解铝技术的改进和电力成本的降低,金属铝的生产和应用发展迅猛,已成为人们生活中必不可少的金属材料。而 20 世纪五六十年代火箭技术的发展,使人们注意到金属铝作为一种推进剂添加组份可有效提升推进剂的点火性能和燃烧性能,铝粉作为一种含能材料开始受到广泛的重视。

铝粉作为一种含能材料,具有能量密度高($30460 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)、易点火等优点,目前广泛应用于铝热剂、推进剂和烟火药等配方中。同时,伴随着纳米技术的发展,纳米铝粉展示出比传统铝粉更为优异的性能。研究表明,当铝粉的粒径由 $100 \mu\text{m}$ 降低至 100 nm 时,铝粉的点火温度将由 2350 K 降低至 933 K ^[1]。而在 PET 粘合剂体系的固体推进剂中,当采用纳米铝粉替代微米铝粉时,推进剂的静态燃速可提升 $10\%\sim 20\%$,动态燃速提升 $10\%\sim 15\%$ ^[2]。纳米铝粉作为一

种性能更优的含能材料得到更加广泛的关注和应用。

然而,铝作为一种活泼金属材料,极易与空气中氧气、水等反应,导致铝表面生成厚度为 $0.5\sim 4 \text{ nm}$ 、包含氧化铝等组分的钝化层,钝化层的生长与氧气分压、暴露时间、温度等参数呈正相关,其相互关系可以通过 G. Litrico 等^[3]建立的 Mott-Cabrera 模型进行分析。钝化层的存在可以抑制铝颗粒的进一步氧化,但钝化层(主要是氧化铝)融解温度高,将导致铝粉的点火温度升高、燃速降低等不利因素^[4]。微米级铝粉($\mu\text{-Al}$)主要优点在于活性铝含量高(质量分数 $98\%\sim 99.5\%$),但表面存在的一定厚度钝化层,将加剧其在燃烧过程中铝核的凝聚,使铝粉燃速降低甚至燃烧不完全。而纳米铝粉($n\text{-Al}$)燃速快,点火温度低,但纳米厚度钝化层的存在将明显降低材料活性铝的含量和能量密度。同时,纳米颗粒极高的比表面积将导致颗粒易于团聚,而颗粒表层钝化层的生成和增长将加剧这一现象,进而不利于铝粉的有效分散,影响纳米铝粉的快速能量释放^[5-7]。

为抑制铝颗粒表面钝化层的生成和增长,常用办法有两种:一是利用真空或者保护气体对颗粒进行保护,使金属铝无法接触到氧化剂,从而防止被氧化。这要求铝粉在生产、运输、成品化等过程中处于外部环境保护状态,极大的增加了使用成本,且铝粉作为含能材

收稿日期:2019-07-16;修回日期:2020-03-02

网络出版日期:2020-03-16

作者简介:刘勇(1989-),男,博士,工程师,主要从事含能材料和新能源材料的研究。e-mail:liuzi244@sina.com

通信联系人:赵奇志(1974-),男,博士,高级工程师,主要从事含能材料的研究。e-mail:zhaoqz1214@163.com

引用本文:刘勇,白海军,甘巧玉,等.含能铝粉表面改性技术研究进展[J].含能材料,2020,28(10):1017-1025.

LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, et al. Surface Modification Technologies of Energetic Aluminum Powders: A Review[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(10):1017-1025.

料使用时可能会与固体氧化剂混合,而铝粉尤其是纳米铝粉在较高温度下会与固体氧化剂反应^[8],因此此方法对含能铝粉进行保护难以达到预期效果。二是利用表面改性技术对颗粒表面进行处理改性,改善微纳米颗粒表面的化学和物理特性,从而抑制颗粒表面的氧化反应,这是目前活泼金属表面处理的通用办法^[9]。

近年,国内外开展了大量具有核壳结构的含能铝粉相关研究,用于改善铝粉的点火、燃烧和存储等性能。为使研究者针对不同的应用场景,快速了解铝粉表面改性处理思路,本论文主要根据包覆材料在铝粉能量释放时的作用机制,将包覆材料分为含能材料、含氟聚合物、金属氧化物、惰性聚合物材料、小分子有机物、单质材料六大类,分别综述了采用六类材料对铝粉进行包覆的研究进展,分析了不同包覆方法的性能特点,并对铝粉表面改性技术的研究方向进行了展望。

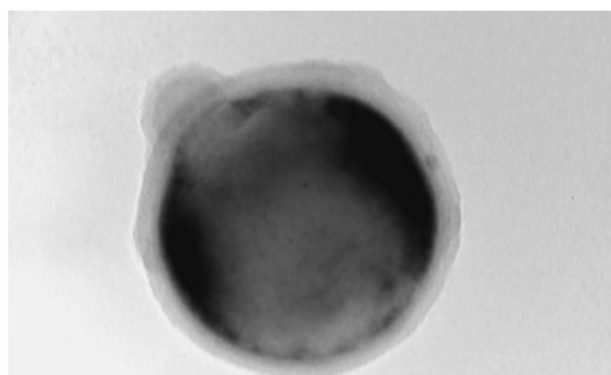
2 铝粉表面改性技术

2.1 Al@含能材料

采用含能材料进行包覆,既能防止铝颗粒表层氧化膜的生成和增长,又能提供较高的能量,是一种理想的表面改性材料。包覆用含能材料包括端羟基聚丁二烯(HTPB)、硝化棉(NC)、叠氮化合物等,根据材料的结构和性能特点,可以采用溶剂-非溶剂法、偶联剂反应法、直接反应法等方法对含能铝粉进行包覆。

HTPB是固体推进剂中常用组分,在推进剂中不仅可以与氧化剂反应释放能量,同时也在推进剂中起骨架作用^[10-12]。利用HTPB包覆铝粉通常采用溶液共混法,即将HTPB充分溶解于溶剂后,再将铝粉均匀分散在溶剂中,蒸发溶剂使HTPB在铝粉表面析出,形成HTPB包覆铝颗粒的核壳Al@HTPB结构。而在溶剂中添加少量的偶联剂可以有效改善包覆层的均匀性。A.B.Vorozhtsov等^[13]分别采用乙酸乙酯和矿物油精为溶剂,邻苯二酚和戊间二酮为偶联剂,将 n -Al和HTPB在溶剂中充分分散,旋转蒸发溶剂即得到核壳结构的Al@HTPB,其形貌如图1所示。核壳结构的Al@HTPB可有效抑制铝粉与水蒸气的反应,减缓了铝粉在存储过程中的老化,同时,Al@HTPB比普通铝粉能在推进剂中更有效分散,使推进剂的燃速更快、点火延迟更短。刘松松等^[14]以HTPB为包覆剂,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为固化剂,将HTPB和 μ -Al形成的悬浊液滴入含固化剂的丙酮中,充分反应使HTPB固化,制备了具有核壳结构的微米级Al@HTPB复合粒子,并研究

了氨基硅烷偶联剂和包覆剂含量对包覆效果的影响。结果表明偶联剂能有效促进核壳结构的形成,而合适的包覆剂含量既可以使包覆层完全形成,也能防止颗粒之间团聚。HTPB在低于400℃的条件下稳定,这使Al@HTPB能有效防止Al在存储过程中的氧化,延长存储寿命,而在点火条件下,HTPB的快速可燃特性使铝粉也可以快速反应,提升铝粉的燃速。



Acquisition Date	Accelerating Voltage	Camera Length	Magnification	Scale Bar
25.10.12. 18:40	200 kV	-	400000×	— 50 nm —

图1 采用HTPB包覆铝粉的TEM照片^[13]

Fig.1 TEM image of HTPB coated Al particles^[13]

NC是炸药、推进剂中的重要含能组分,它具有性能稳定、能量高的特点。Liu等^[15]利用NC溶于乙酸乙酯而不溶于环己烷的特点,采用溶剂-非溶剂法,将 n -Al分散在溶解了NC的乙酸乙酯中后,将混合溶液缓慢滴加入环己烷中,使NC析出并均匀包覆在纳米铝颗粒表面,形成Al@NC核壳产物,NC包覆层的厚度约为20~50 nm。Al@NC具有和Al@HTPB类似的性能特点:NC在室温下稳定,包覆层能有效抑制铝粉在存储过程中的氧化,延长了存储寿命,且在点火条件下NC能快速点燃并传热,增加了铝粉的能量释放速率和能量密度。晋苗苗等^[16]采用溶胶-凝胶法,利用甲苯二异氰酸酯(TDI)作为固化剂,将NC和 n -Al的悬浮混合体系固化,制备含铝粉湿NC凝胶,并结合超临界干燥法对凝胶进行干燥处理,使 n -Al均匀分布在凝胶体系中,制备了硝化棉均匀负载 n -Al的复合结构,而铝粉在NC气凝胶中起到部分骨架支撑作用,提升了复合凝胶的孔径和孔体积,使复合凝胶能更完全接触空气,且铝粉参与了NC气凝胶的热分解反应,使NC凝胶负载 n -Al比凝胶NC具有更优的能量密度,NC的分解热能由 $1689 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升至 $2408 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ($n_{\text{Al}}:n_{\text{NC}}=1:2$)。

高氮化合物是目前含能材料研究的热点,它具有极高的能量密度,优异的爆轰性能,且稳定性好,是极

具应用潜力的一类含能材料^[17-18]。Gong等^[19-20]以缩水甘油叠氮聚合物(GAP)为包覆剂,TDI为偶联剂,通过偶联剂分子上两个异氰酸基团分别与铝表面羟基和GAP分子上的羟基反应,使GAP包覆在铝表面,其反应如图2所示。制备的核壳结构Al@GAP的水接触角(142.4°)远高于普通铝粉(20.2°),铝粉由亲水表面转变为疏水表面,这使铝粉在潮湿和水热环境下具有更强的抗氧化性。同时,核壳结构Al@GAP在燃烧过程中铝粉与反应物接触更充分,其燃烧速率比纯铝粉快约一倍。A.N.Zhigach等^[21]通过悬浮喷雾干燥法和机械混合法,将表面氧化和硅烷化的 n -Al均匀分散在微米级奥克托今(HMX)颗粒表面,制备的Al/HMX混合物随着存储时间的增长,燃烧速率反而增快,这主要是由于铝粉受到HMX的保护不易氧化,且HMX在存储过程中晶体颗粒将持续长大,这使得Al/HMX混合物在存储后具有更优的燃烧性能,在存储150天后,悬浮喷雾干燥法制备的Al/HMX的燃烧速度将由 $21 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增长至 $29 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,机械混合法制备的Al/HMX的燃烧速度将由 $21 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增长至 $39 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

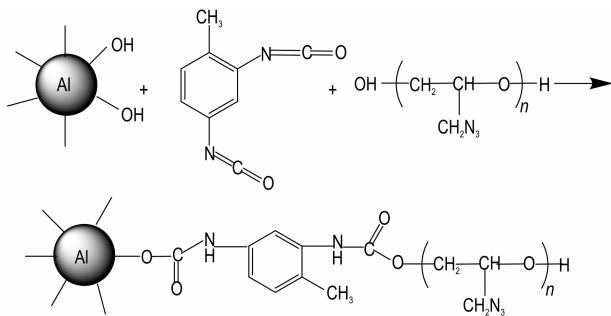


图2 Al表面接枝GAP反应^[19-20]

Fig.2 Formation progress of core-shell Al@GAP particles^[19-20]

2.2 Al@含氟聚合物

卤代烷烃与金属在高温下反应早在20世纪初就已经发现,随着金属镁、铝等在推进剂中的广泛应用,含氟聚合物包覆铝粉作为高能推进剂组分已成为国内外研究的热点。Al@含氟聚合物在点火条件下,含氟聚合物不仅可以直接与铝反应,也可以与铝粉表面的氧化铝反应,这将极大加快铝粉的能量释放速率,从而使复合推进剂具有更强的推力^[22]。常用的含氟聚合物包括全氟聚醚(PFPE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚全氟乙烯(PTFE)等。

机械活化法是制备Al@含氟聚合物的常见方法,但是面临混合不均匀等问题^[23-24]。PFPE是一种处于亚稳态的含氟聚合物醚类,具有一定的反应活性。S. Iacono等^[25-26]利用PFPE的反应活性,采用亚稳态的

PFPE作为包覆剂,利用PFPE与 n -Al在机械活化过程中发生部分预反应,使 n -Al表面形成Al-C、Al-O、Al-F键等,从而使PFPE均匀包覆在铝粉表面,Al@PFPE具有较低的起始反应温度(583 K, $n_{\text{Al}}:n_{\text{PFPE}}=2:3$),再将其均匀分散在环氧树脂中后,可以制备得到稳定、高能环氧树脂基复合含能材料。同时,作者也研究利用纤维负载或者金属氧化物负载Al@PFPE后复合含能材料的能量特性,其研究表明选择合适的原料可以有效调控复合铝粉的能量特性^[27-28]。

PVDF是一类常见的粘结剂,其作为包覆剂不仅可以在点火条件下和铝粉反应,也可以作为复合铝粉中的粘结剂材料,有利于材料成型。K.Kim等^[29]以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,将表面处理后 μ -Al与PVDF充分搅拌后蒸发溶剂,获得核壳结构的Al@PVDF。PVDF包覆层不仅可以有效防止氧化铝等产物的生成,也可提供有效的氧化路径使铝核能更快的接触到外部氧原子,从而使 μ -Al具有更优的性能:Al@PVDF中Al的起始氧化温度达到943 K,高于纯 μ -Al的起始氧化温度(873 K);在1023~1473 K的温度区间中,Al@PVDF的放热量($11040 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)远高于纯 μ -Al($4850 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)。同时,作者也采用同样的方法利用PTFE对铝粉进行包覆,得到的Al@PTFE具有和Al@PVDF基本一致的性能^[30]。Yang等^[31]通过电喷雾沉积法,将PVDF、DMF和 n -Al充分分散后,装入电喷雾注射器中,注射器喷出一定速率的雾状混合物,在强电场作用下溶剂迅速挥发,PVDF则在 n -Al表面成膜,形成粒径为1~5 μm 的Al@PVDF核壳产物。Al@PVDF具有比铝粉更高的点火温度,更快的能量释放速率,在空气中具有更强烈的燃烧反应。

PTFE具有和PVDF类似的性能,且相对于PVDF含氟量更高。Wang等^[32]通过化学气相沉积法,首先在热分解器中将全氟醚先驱体分解产生 CF_2 自由基,自由基在气流推进下,进入反应室并在 n -Al颗粒表面聚合,形成Al@PTFE核壳结构,通过控制气流速度和聚合时间来控制PTFE聚合层厚度,其制备过程和点火反应如图3所示。制备的Al@PTFE核壳产物具有比纯

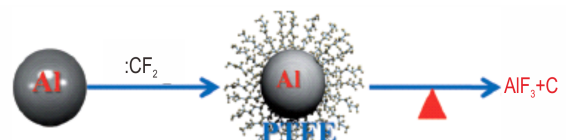


图3 化学气相沉积法制备核壳Al@PTFE及其点火反应^[32]

Fig.3 Core-shell Al@PTFE prepared through CVD and its igniting reaction^[32]

铝更强的抗水侵蚀能力,更快的燃烧和能量释放速率。Wang等^[33]通过磁控溅射的方法,制备具有超晶格结构的PTFE-Al交替层,Al层和PTFE层厚度分别为10 nm和15 nm。在溅射过程中产生的少量Al-F键是超晶格结构能稳定存在并具备较高能量密度的关键,超晶格PTFE-Al的起始反应温度仅为631 K,能量密度达到 $3224.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,是一种极具潜力的引发剂。

M. Lerner等^[34]则利用氟橡胶对 n -Al进行表面改性,作者通过溶液浸渍法,将 n -Al、氟橡胶(Viton)和马来酸酐等桥连剂在乙酸乙酯溶液中充分混合,通过低压蒸发溶剂的方法,得到Al@Viton核壳产物。Viton包覆层的存在使 n -Al的起始氧化温度由390 K上升至502 K,且Al@Viton在加热过程中展示出尖锐热量释放速率,同时稳定的聚合物(Viton层)的存在可以有效抑制铝粉在水汽侵蚀和存储过程中氧化。姚二岗等^[35]将全氟十四酸和 n -Al在加温条件下反应,使铝粉表面形成 $\text{Al-OOCC}_{12}\text{F}_{27}$,有效的抑制了 n -Al的团聚,同时在点火燃烧时铝粉火焰更加集中,亮度更强,这主要是在燃烧条件下Al与F元素反应生成 AlF_3 导致。

含氟聚合物与亚微米级铝粉形成的亚稳态含能材料是一类具有高反应活性的材料,由于铝粉的粒径、分布等因素差异,其燃烧、点火等能量特性也会有较大的差别^[36]。而 n -Al与含氟聚合物形成的复合材料,由于氧化剂和还原剂具有较大的接触面积且接触紧密,这将导致材料活性过高,出现难以实际应用的问题。为调控 n -Al/含氟聚合物材料的反应活性,He等^[37]利用PDA可以有效链接 n -Al和PTFE颗粒的特点,先在 n -Al颗粒表面生成厚度可调控的PDA层,再将Al@PDA与PTFE充分混合,生成Al@PDA/PTFE材料。PDA包覆层可以有效防止Al和PTFE的直接接触,从而抑制Al和PTFE之间的反应,这使Al/PTFE材料的起始反应温度由 $\sim 628 \text{ K}$ 上升至 $\sim 685 \text{ K}$,且PDA的存在可以使 Al_2O_3 与PTFE更反应加完全,Al/PTFE材料的热量释放速率加快。Wang等^[38]则通过利用碳纳米管和石墨烯的高热导率特性,将碳纳米管和石墨烯加入Al/PTFE体系中,用以调节Al/PTFE体系的起始反应温度、能量密度和燃速,其结果表明,添加3%的碳纳米管使Al/PTFE体系起始反应温度由 858 K 降低至 741 K ,能量密度由 $2106 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $3158 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,燃速由 $260 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 上升至 $397 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,而5%石墨烯的加入则使Al/PTFE体系的能量密度下降至 $1016 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,燃速下降至 $340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,并可以通过控制碳纳米管和石墨烯的含量对含能参数进行进一步调控。

2.3 Al@金属氧化物

金属氧化物如氧化铁等可与铝发生铝热反应,反应过程具有极高的温度,而金属氧化物在室温下稳定,因此,采用金属氧化物对铝粉进行表面包覆是抑制铝粉氧化和团聚、增强铝粉燃烧温度等性能的可行思路。铝热剂中常见的氧化剂包括氧化铁、氧化铜等。

氧化铁为铝热剂中最常见的氧化剂。Hu等^[39]首先利用花粉作为模板制备多孔氧化铁微米颗粒,再将 n -Al颗粒通过低压复合装入多孔氧化铁的孔道中,制备了核壳Al@ Fe_2O_3 的复合材料,其核壳产物和制备示意图如图4所示。核壳Al@ Fe_2O_3 超级铝热剂相对于普通铝热剂具有更高的能量释放效率,这主要是由于 n -Al填充至孔道后抑制了 n -Al在反应过程中熔融团聚,有效的发挥了纳米颗粒大比表面积的优势。但由于 Fe_2O_3 会预先和Al反应,Al@ Fe_2O_3 的起始氧化温度相对铝粉会变低,且Al@ Fe_2O_3 和NC、GAP的相容性较差,不能应用于长期贮存双基推进剂和含GAP的含能配方中。

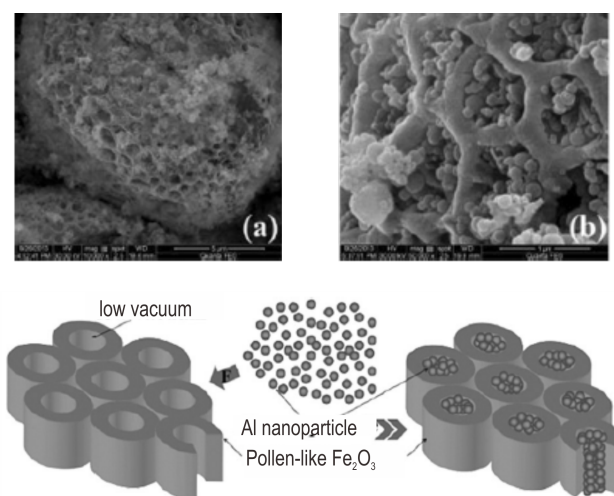


图4 Al@ Fe_2O_3 的实际形貌图(a,b)和合成示意图(c)^[42]

Fig.4 SEM images of Al@ Fe_2O_3 (a,b) and its schematic illustration of formation progress (c)^[42]

同时,利用表面修饰剂,使金属氧化物和铝紧密接触,从而使铝粉在点火过程中快速反应,防止铝粉在燃烧过程中熔融板结,有利于提升铝粉的能量释放速率。Ke等^[40]利用电泳沉积法,以乙醇为溶剂,通过控制沉积电流,在铜集流体表面沉积了均匀分布的Al- Fe_2O_3 纳米层,并利用1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)对Al- Fe_2O_3 纳米层进行表面修饰。修饰后Al- Fe_2O_3 纳米层具有极强的疏水性能,水接触角达到 150° 以上。超疏水特性使Al- Fe_2O_3 纳米

层在恶劣的条件下仍具有极长的存储稳定性,在自然条件下存储20天后水接触角仍在 140° 以上。在燃烧过程中,由于FAS-17可以和 Al_2O_3 反应,使Al和 Fe_2O_3 能快速发生反应, $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ 具有更快的能量释放速率,在 $840\sim 1013\text{ K}$ 的温度区间内,放热能量达到 $2180\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。优异的存储稳定性和能量释放速率,使 $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米层成为极具潜力的长存储寿命推进剂组分。

氧化铜也可用做铝热剂中氧化剂组分。C. Rossi等^[41]利用DNA定向组装技术,首先利用单链DNA做为表面修饰剂,将 $n\text{-Al}$ 和纳米氧化铜直接组装成微米级 Al/CuO 复合材料。DNA定向组装 Al/CuO 复合材料具有极高的反应热,且性能明显优于通过机械混合的 Al/CuO 复合材料。He等^[42]利用物理自组装方法,先在 $n\text{-Al}$ 表面聚合生成PDA,形成核壳 Al@PDA 产物,再将 Al@PDA 与 Cu(OH)_2 (由 $\text{Cu(NO}_3)_2$ 与 NaOH 反应制备)混合并在水热釜中加热,并通过控制温度使 Cu(OH)_2 完全生成 CuO ,从而制备 Al@PDA@CuO 产物。 Al@PDA@CuO 具有相对普通 Al/CuO 更优的热稳定性,其起始反应温度达到 801 K ,能量密度为 $2934.8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,且 Al@PDA@CuO 在反应过程中显示出明显的集中放热过程,是一种高能推进剂的潜在应用材料。

2.4 Al@惰性聚合物

惰性聚合物具有结构稳定、对水和空气不敏感的特点,是一种理想的保护材料。同时,聚合物易于制备、易于成膜,通过简单的方法即可在颗粒表面成膜形成核壳结构。常用的包覆材料包括酚醛树脂、聚多巴胺、聚乙烯等。Ye等^[43]采用酚醛树脂等作为包覆剂,通过溶剂-非溶剂法,利用氨基硅烷做表面修饰剂,将 $n\text{-Al}$ 均匀分散在溶解了聚合物的乙酸乙酯溶剂中,将混合物缓慢滴入环己烷中,利用聚合物在环己烷中无法溶解的特性,使聚合物析出并包覆 $n\text{-Al}$,作者通过优化聚合物和铝粉比例等实验参数,在铝粉表面分别包覆了厚度 $5\sim 15\text{ nm}$ 的酚醛树脂、氟橡胶(Viton B)和虫胶层,对包覆产物进行分析表明:酚醛树脂和氟橡胶包覆层的存在可有效抑制铝粉的老化,而虫胶包覆对抑制老化作用不明显;采用氟橡胶包覆可以延缓铝粉的氧化过程,且铝粉放热将更快更集中,而采用酚醛树脂和虫胶包覆降低了铝粉的氧化能量;但虫胶对铝粉和高氯酸铵反应的催化作用更明显。这要求明在不同的应用背景下选择合适的惰性聚合物包覆材料。

肖春等^[44]利用多巴胺(DA)易于自聚合特性,将 $\mu\text{-Al}$ 和DA在三(羟甲基)氨基甲烷溶液中($10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$\text{pH}=8.5$)充分混合并反应,使DA在铝粉表面聚合,并通过优化DA含量,控制DA聚合速度,使DA能更好在Al颗粒表面成膜形成核壳 Al@PDA 结构。PDA的空间位阻效应、丰富的活性基团等特性,使 Al@PDA 在HTPB体系中不易沉降,具有比纯铝粉更好的分散稳定性,更有利于 Al-HTPB 体系燃烧性能的发挥。

C. Dubois等^[45]通过改进的齐格勒-纳塔反应(Ziegler-Natta reaction)过程,在 $n\text{-Al}$ 颗粒表面催化乙烯聚合,并通过控制聚合时间调控聚合物包覆层的厚度,制备 Al@PE 核壳结构产物,实验结果表明,产物中也存在一定量的由于聚合物桥连所形成的团簇,并未形成完全独立的 Al@PE 核壳颗粒。老化试验表明,聚乙烯的包覆有效的抑制了铝粉在加速老化条件下($60\text{ }^\circ\text{C}$, 100% 湿度)的活性铝损失,也可以防止铝粉在室温下的氧化,这种方法可用于制备具有长存储寿命的燃料铝粉。

Liu等^[46]通过两步法制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆铝粉,作者先将铝粉和过硫酸铵溶液混合,利用静电力使过硫酸铵吸附在铝粉颗粒表面,并以过硫酸铵为引发剂催化甲基丙烯酸甲酯在铝粉表面原位聚合,制备 Al@PMMA 核壳材料,有效抑制了铝粉的团聚。P. Jelliss等^[47]则通过利用 $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ 易于分解产生 $n\text{-Al}$ 的机理,将 $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ 和PMMA溶液混合后,诱发 $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ 分解,烘干后 $n\text{-Al}$ 将均匀分布在PMMA聚合物中,制备的 Al-PMMA 复合物在可以通过控制光解时间调控其与碱液反应的产氢速率,也有效抑制了铝粉在产氢反应过程中的团聚,这种利用聚合物光解条件下“活性”和产氢反应过程中的“惰性”综合调控 $n\text{-Al}$ 的反应活性,为铝粉表面改性进而调控能量特性提供更加宽泛的思路。

2.5 包覆小分子有机物

和RDX等高能小分子有机物不同,普通小分子有机物结构稳定,同时具有一定的可燃性,且有机物中常见的羧基、卤基等基团易于和活泼金属铝反应成键,从而形成稳定的表面钝化层。通过简单的化学反应法即可以在铝粉表面包覆一些小分子有机物。

M. Fogliazza等^[48]通过直接化学反应法将 $n\text{-Al}$ 和卤代烷在甲苯中充分反应,在铝粉表面形成 Al-R 产物,并采用 $\text{I-(CH}_2)_2\text{-C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{I-(CH}_2)_9\text{CH}_3$ 和 $\text{Br-(CH}_2)_9\text{CH}_3$ 作为反应先驱体和铝粉进行反应,对产物进行XPS、IR和TGA-DSC进行分析,证明了铝粉表面 Al-R 产物的存在。虽然此种方法对抑制铝粉团聚和存储过程中老化作用不明显,但提供了一种在铝粉表面接枝有机基团

的有效思路,未来可以通过调控烷基基团R,从而实现Al@Al-R核壳产物性能的调控。

K. A. Trowell等^[49]则利用硬脂酸分子上的羧基与铝反应,在铝粉表面形成Al-OOCR结构,从而对 n -Al进行包覆,核壳Al@Al-OOCR展示出更强的抗水腐蚀能力,更高的点火温度。Van等^[50]利用硅烷偶联剂(3-氨基丙基三乙氧基硅烷,APTES)易于与铝粉表面-OH基团反应的特性,首先将铝粉的氧化表面硅烷化,形成Al@APTES结构,但一次反应形成Al@APTES结构无法抑制铝的氧化,于是作者利用戊二酸酐(GA)进行二次反应,制备形成Al@APTES@GA,制备过程如图5所示。老化实验表明,一次反应形成Al@APTES结构无法抑制铝的氧化,但经过二次反应形成Al@APTES@GA后,铝粉的抗氧化性明显增强,同时二次反应后颗粒不易团聚;当和 Fe_2O_3 组成铝热剂时,未处理Al、Al@APTES和Al@APTES@GA的燃烧速度分别为1.7、4.3和 $5.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

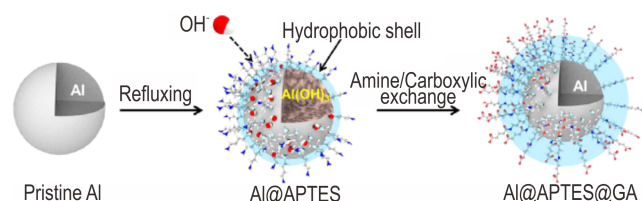


图5 铝颗粒表面二次反应包覆法^[50]

Fig. 5 Schematic illustration of stabilization of pristine Al with APTES and GA

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)利用等离子体激活气体先驱体,从而使先驱体反应并在基体表面成膜,是一种纳米材料表面成膜的有效方法。T. Matsoukas等^[51-52]采用异丙醇、甲苯等有机物做为先驱体,利用PECVD方法在 n -Al颗粒表面制备了厚度为5~30 nm的包覆层,包覆层的元素组成由先驱体的种类决定,而有机包覆层使铝粉的水接触角变大,抑制了铝粉在潮湿环境存储过程中的氧化,延长了存储寿命。同时通过控制先驱气体的种类,改变包覆层的组分,可以提升或者降低铝粉点火温度,从而使铝粉适用于不同的应用场景。

2.6 Al@单质材料

碳和硅等非金属单质材料结构稳定,易于制备,是含能铝粉表面包覆的理想材料。H. Hong等^[53-54]运用ReaxFF分子动力学模拟的方法分析了 n -Al氧化过程和碳包覆 n -Al的制备(激光诱导等离子法)和氧化燃烧过程,分子模拟分析结果表明,烃类先驱体的种类对

包覆层的厚度有较大的影响,且包覆后产物具有更优的高温燃烧性能,这主要是包覆后铝粉更加不易于聚集,且在铝粉在燃烧过程烃类的存在更有利于热量的快速传导,从而使铝粉燃速更快。

K.Park等^[55]采用激光诱导等离子和等离子电弧的方法,首先利用激光束激发铝片表面铝金属汽化,在氩气气流急冷作用下形成 n -Al颗粒,同时将乙烯作为先驱体掺入气流中,在电弧作用下先驱体分解产生碳,包覆在 n -Al颗粒表面,形成核壳Al@C材料,碳包覆层厚度为1~3 nm。Al@C产物具有700 °C以上氧化稳定性,900 °C以上的热稳定性。R.Dave等^[56-57]通过磁辅助冲击包覆干颗粒的方法,分别制备了核壳Al@C、Al@Si和Al@Ti三种材料,包覆层的存在抑制了颗粒的聚集,增强了铝颗粒流动性,这些效果也使铝粉的燃速更快、燃烧更加充分。虽然这类方法产生杂质极少,但是也存在工艺要求严格,制备成本高等短板。

不活泼金属材料具有更强的抗氧化性,可以用于活泼铝粉表面修饰。程志鹏等^[58]在以明胶为保护剂、氟离子为络合剂的水溶液中,通过化学反应沉积法,将 μ -Al与铜盐直接进行反应,使铜以纳米颗粒的形式沉积在 μ -Al的表面,形成Al@Cu核壳结构。纳米铜层的存在不仅有效抑制了铝粉的氧化,也使 μ -Al具有更大的比表面积,在纳米铜的包覆下,铝粉的比表面积由 $0.89 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增长至 $23.24 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,使铝粉具有更好反应活性。Lee等^[59]同样利用化学反应沉积法在 μ -Al表面沉积了均匀的纳米金属镍颗粒层,制备的优化结构的核壳Al@Ni产物对粉末的高温氧化速率有一定的提升作用。Hu等^[60-61]以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为先驱体,分别用化学反应法和气相沉积法,利用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 易于分解的特点,在铝粉表面生成均匀、致密的纳米级铁包覆层,这种核壳结构的Al@Fe相对于纯铝粉具有更优异的燃烧性能,这主要是由于Fe层的包覆可以抑制铝的氧化,同时,Fe氧化形成的 Fe_2O_3 可以与铝发生铝热反应,产生的高温更有利于铝粉燃烧,在纳米铁层的辅助作用下, μ -Al在大气环境下室温至1400 °C下的焓变由 $268 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增长至 $7528 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,明显提升了 μ -Al的燃烧性能。但金属材料固有的易氧化特性,使Al@金属单质难以在长寿命含能材料方向应用。

3 结论与展望

表面改性可以有效改善含能铝粉表面化学和物理特性,从而起到抑制颗粒表面的氧化、防止团聚等作

用,从而优化铝粉的能量释放特性。综合含能铝粉表面改性技术的国内外研究进展可以看出,针对不同的用途,必须合理选择表面包覆条件:

(1) 针对能量密度要求高的应用领域,采用含能材料进行包覆是最优方法,亦可以采用能生成极薄包覆层的手段进行改性,如分子级小分子有机物包覆、纳米级氟聚物包覆等。

(2) 针对燃速、燃温要求较高的应用领域,采用可与铝粉发生反应的含氟聚合物和金属氧化物进行包覆较好。

(3) 针对高安全、长存储的应用领域,可以采用惰性聚合物和非金属单质材料进行包覆。

从发展方向来看,含氟聚合物具有室温稳定、易于成膜包覆、点火条件下与铝反应产生高能等特点,是当前铝粉表面包覆材料研究和应用的热点,而充分利用含氟聚合物粘结性强等特性,引入其他材料(如NC、纳米氧化铁、PDA等),从而制备出性能更为全面、可调控的复合铝粉,将是未来一段时间的重点发展方向。

参考文献:

- [1] Sundaram D S, Yang V, Zarko V E. Combustion of nano aluminum particles (Review)[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2015, 51(2): 173-196.
- [2] 李伟, 包玺, 唐根, 等. 纳米铝粉在高能固体推进剂中的应用[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(5): 67-70.
LI Wei, BAO Xi, TANG Gen, et al. Application of nano-aluminum powder in high energy solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 67-70.
- [3] Litrico G, Proulx P, Gouriet J B, et al. Controlled oxidation of aluminum nanoparticles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26(1): 1-7.
- [4] Paravan C, Verga A, Maggi F, et al. Accelerated ageing of micron- and nano-sized aluminum powders: Metal content, composition and non-isothermal oxidation reactivity [J]. *Acta Astronautica*, 2019, 158: 397-406.
- [5] Pisharath S, Zhang F, Ang H G. Influence of passivation on ageing of nano-aluminum: Heat flux calorimetry and microstructural studies [J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 635: 59-69.
- [6] Antipina S A, Zmanovskii S V, Gromov A A, et al. Air and water oxidation of aluminum flake particles[J]. *Powder Technology*, 2017, 307: 184-189.
- [7] Coulet M V, Rufino B, Esposito P H, et al. Oxidation mechanism of aluminum nanopowders[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 119(44): 25063-25070.
- [8] 李鑫, 赵凤起, 徐司雨, 等. 纳米铝粉氧化反应特性研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2014, (3): 360-368.
LI Xin, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Research progress of the characteristics of oxidation reactions for nano-aluminum powders [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(3): 360-368.
- [9] 刘志芳, 刘新红, 黄亚磊, 等. 铝粉表面包覆改性的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(11): 73-79.
LIU Zhi-fang, LIU Xin-hong, HUANG Ya-lei, et al. Technological progress in modification of aluminum powder by surface coating[J]. *Materials Review*, 2017, 31(11): 73-79.
- [10] 吴俊峰, 李新田, 田辉, 等. 固液火箭发动机推进剂组合能量特性分析[J]. *固体火箭技术*, 2013, 36(2): 225-229.
WU Jun-feng, LI Xin-tian, TIAN Hui, et al. Analysis of the energy characteristics of hybrid rocket motor propellant combinations [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(2): 225-229.
- [11] 罗运军, 葛震. 含能黏合剂合成研究新进展[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(2): 1-5.
LUO Yun-jun, GE Zhen, New research progress in the synthesis of energetic binders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(2): 225-229.
- [12] 马龙泽, 余永刚. AP/HTPB推进剂微尺度燃烧特性的数值分析[J]. *含能材料*, 2017, 25(3): 178-183.
MA Long-ze, YU Yong-gang. Numerical simulation of micro-scale combustion characteristics of AP/HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 178-183.
- [13] Vorozhtsov A, DeLuca L, Reina A, et al. Effects of HTPB-coating on nano-sized aluminum in solid rocket propellant performance [J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2015, 76: 105-109.
- [14] 刘松松, 叶明泉, 韩爱军, 等. Al/HTPB含能复合粒子的制备及表征[J]. *含能材料*, 2013, (6): 743-748.
LIU Song-song, YE Ming-quan, HAN Ai-jun, et al. Preparation and characterization of Al/HTPB energetic composite particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 743-748.
- [15] Liu S, Ye M, Han A, et al. Preparation and characterization of energetic materials coated superfine aluminum particles [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288(1): 349-355.
- [16] 晋苗苗, 罗运军. NC/Al纳米复合含能材料的制备与表征[J]. *含能材料*, 2013, 21(2): 230-234.
JIN Miao-miao, LUO Yun-jun. Preparation and characterization of NC/Al Nano-composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 230-234.
- [17] 周阳, 龙新平, 王欣, 等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. *含能材料*, 2006, 14(4): 315-320.
ZHOU Yang, Long Xin-ping, WANG Xin, et al. Review on high-nitrogen energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 315-320.
- [18] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. *化学进展*, 2008, 20(4): 526-537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials[J]. *Progress In Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [19] Zeng C, Wang J, He G, et al. Enhanced water resistance and energy performance of core-shell aluminum nanoparticles via in situ grafting of energetic glycidyl azide polymer[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(17): 12091-12102.
- [20] 刘小兵, 潘丽萍, 张建虎, 等. 表面接枝GAP改性超细铝粉的制备与性能[J]. *含能材料*, 2015, 23(8): 813-816.
LIU Xiao-bing, PAN Li-ping, ZHANG Jian-hu, et al. Properties of ultrafine aluminum powders modified by facile grafting with

- glycidic azide polymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 813-816.
- [21] Zhigach A N, Leipunskii I O, Pivkina A N, et al. Aluminum/HMX nanocomposites: Synthesis, microstructure, and combustion[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2015, 51(1): 100-106.
- [22] Padhye R, Aquino A J A, Tunega D, et al. Fluorination of an alumina surface: modeling aluminum - fluorine reaction mechanisms[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28): 24290-24297.
- [23] 陶俊, 王晓峰. 金属-氟聚合物机械活化含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(5): 8-14.
TAO Jun, WANG Xiao-feng, Research progress in metal-fluoropolymer mechanical activation energetic composites[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(5): 8-14.
- [24] Huston M R, Sippel T R. Confined flame propagation of Al/PTFE mechanically activated composites [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 203: 83-91.
- [25] Miller H A, Kusel B S, Danielson S T, et al. Metastable nanostructured metallized fluoropolymer composites for energetics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(24): 7050-7058.
- [26] 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.
- [27] Mccollum J, Pantoya M L, Iacono S T. Activating aluminum reactivity with fluoropolymer coatings for improved energetic composite combustion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18742.
- [28] Clayton N A, Kappagantula K S, Pantoya M L, et al. Fabrication, characterization, and energetic properties of metallized fibers[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(9): 6049-6053.
- [29] Kim D W, Kim K T, Min T S, et al. Improved energetic-behaviors of spontaneously surface-mediated Al particles[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 4659.
- [30] Kim K T, Kim D W, Kim C K, et al. A facile synthesis and efficient thermal oxidation of polytetrafluoroethylene-coated aluminum powders[J]. *Materials Letters*, 2016, 167: 262-265.
- [31] Yang H, Huang C, Chen H. Tuning reactivity of nanoaluminum with fluoropolymer via electrospray deposition [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 127(3): 2293-2299.
- [32] Wang J, Qiao Z, Yang Y, 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.
- [33] Wang J, Jiang X, Zhang L, et al. Design and fabrication of energetic superlattice like-PTFE/Al with superior performance and application in functional micro-initiator[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 597-605.
- [34] Lerner M I, Glazkova E A, Vorozhtsov A B, et al. Passivation of aluminum nanopowders for use in energetic materials [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 9(1): 56-61.
- [35] 姚二岗, 赵凤起, 郝海霞, 等. 全氟十四酸包覆纳米铝粉的制备及点火燃烧性能[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 70-75.
YAO Er-gang, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Preparation of aluminum nanopowders coated with perfluorotetradecanoic acid and its ignition and combustion characteristics [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 70-75.
- [36] He W, Liu P-J, He G-Q, et al. Highly Reactive Metastable Intermixed Composites (MICs): Preparation and Characterization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(41): 1706293.
- [37] He W, Liu P-J, Gong F, 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.
- [38] Wang J, Zeng C, Zhan C, et al. Tuning the reactivity and combustion characteristics of PTFE/Al through carbon nanotubes and grapheme [J]. *Thermochemica Acta*, 2019, 676: 276-281.
- [39] Hu X, Xin L, Xiao L, et al. High-energy pollen-like porous Fe₂O₃/Al thermite: synthesis and properties[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 40(6): 867-872.
- [40] Xiang K, Xiang Z, Hao G, et al. Rapid fabrication of superhydrophobic Al/Fe₂O₃ nanothermite film with excellent energy-release characteristics and long-term storage stability [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 137-144.
- [41] Fabrice S, Pierre A, Alain E, et al. High-energy Al/CuO nanocomposites obtained by DNA - directed assembly [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(2): 230-230.
- [42] He W, Tao B, Yang Z, 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.
- [43] Ye M, Zhang S, Liu S, et al. Preparation and characterization of pyrotechnics binder - coated nano-aluminum composite particles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 35(3): 1-14.
- [44] 肖春, 祝青, 谢斌, 等. PDA 包覆铝粉及其在 HTPB 中的分散稳定性[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(3): 60-63.
XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, et al. Polydopamine coated on aluminum powders and its disperse stability in HTPB[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 60-63.
- [45] Dubois C, Lafleur P G, Roy C, et al. Polymer-grafted metal nanoparticles for fuel applications[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2012, 23(4): 651-658.
- [46] Hui L, Ye H, Zhang Y. Preparation of PMMA grafted aluminum powder by surface-initiated in situ polymerization[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(17): 7219-7224.
- [47] Zeng W, Buckner S W, Jelliss P A. Poly(methyl methacrylate) as an environmentally responsive capping material for aluminum nanoparticles[J]. *ACS Omega*, 2017, 2: 2034-2040.
- [48] Morgan F, Lorette S, Philippe D, et al. Powerful surface chemistry approach for the grafting of alkyl multilayers on aluminum nanoparticles[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(22): 6092-6098.
- [49] Trowell K A, Wang J, Wang Y, et al. Effect of particle coating on the thermal response of mixtures of micro- and nano-aluminum particles with water [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 127(1): 1027-1036.
- [50] Tran V T, Kim J H, Jeong K-J, et al. Highly stable functionalized aluminum nanoparticles for magneto-energetic composite fabrication[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 187: 96-104.

- [51] Shahravan A, Desai T G, Matsoukas T. Passivation of aluminum nanoparticles by plasma-enhanced chemical vapor deposition for energetic nanomaterials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 157-175.
- [52] Matthew Flannery T D, Themis Matsoukas, Saba Lotfizadeh M A O. Passivation and stabilization of aluminum nanoparticles for energetic materials [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015(8): 1-12.
- [53] Hong S, Duin A C T V. Molecular dynamics simulations of the oxidation of aluminum nanoparticles using the ReaxFF reactive force field [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(31): 17876-17886.
- [54] Hong S, Duin A C T V. Atomistic-scale analysis of carbon coating and its effect on the oxidation of aluminum nanoparticles by ReaxFF-Molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(17): 9464-9474.
- [55] Park K, Rai A, Zachariah M R. Characterizing the coating and size-resolved oxidative stability of carbon-coated aluminum nanoparticles by single-particle mass-spectrometry [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8(3): 455-464.
- [56] Michelle, Wu C Y, Watano S, et al. Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters[J]. *Powder Technology*, 2000, 112(1): 137-148.
- [57] Jallo L J, Schoenitz M, Dreizin E L, et al. The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity ☆ [J]. *Powder Technology*, 2010, 204(1): 63-70.
- [58] 程志鹏, 杨毅, 刘小娣, 等. 置换法制备核壳结构 Cu/Al 复合粉末 [J]. *化学学报*, 2007, 65(1): 81-85.
- CHENG Zhi-Peng, YANG Yi, LIU Xiao-Di, et al. Preparation of core-shell Cu/Al powders by displacement method [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(1): 81-85.
- [59] Sanghyup L, Kwanyoung N, Jihwan L, et al. Thermo-physical characteristics of nickel-coated aluminum powder as a function of particle size and oxidant [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2016, 29(6): 1244-1255.
- [60] Rong D, Hu M, Xie C, et al. Preparation of Fe/Al Composites with Enhanced Thermal Properties by Chemical Liquid Deposition Methods [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2012, 37(5): 597-604.
- [61] Wang Z, Hu M, Chen Z, et al. Study on the structure and properties of core-shell Fe/Al composite powder synthesized by MOCVD in fluidized bed [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(2): 676-681.

Surface Modification Technologies of Energetic Aluminum Powders: A Review

LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, JING Huang-li, SHI Jian-bo, WANG Hong-bo, HUANG Ge, ZHAO Qi-zhi

(The 61699 Unit of Chinese People's Liberation Army, Zhijiang, 443200, China)

Abstract: Energetic aluminum powders have been widely used in propellants and explosives. However, aluminum powders usually suffer from the drawbacks of aggregation and spontaneous oxidation, which lead to decrease in energy density and burning rate and increase in ignition temperature. Developing energetic performances of aluminum powders by various surface modification technologies according to practical demands is an international hot research topic. Herein, the materials used for surface modification of aluminum powders, including energetic materials, fluoropolymers, metallic oxide, inert polymers, low-molecular-weight organics and elementary substance, were reviewed based on the corresponding reaction mechanisms during energy release. The application scenarios of different modification methods were introduced and the development trends were prospect-ed. Further improving and even controlling the performance of composites of fluoropolymers modified aluminum powders with metal oxides and energetic materials etc. will be a key research direction in the future.

Key words: energetic aluminum powders; surface modification; core-shell structure; antioxidant activity; ignition temperature; energy release rate; energy density

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019202

(责编:高毅)