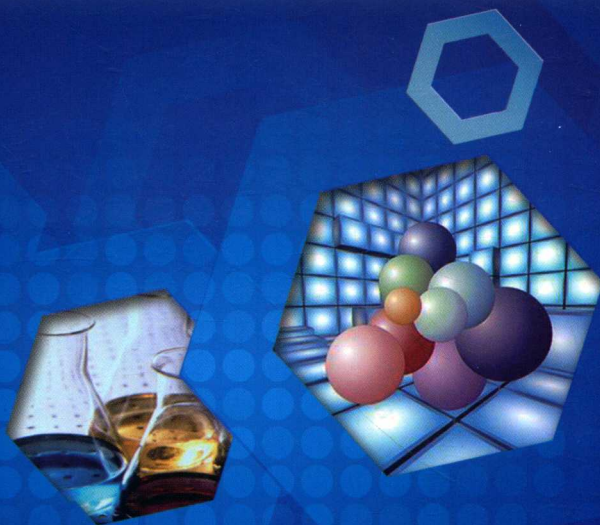


Al-based Energetic Nanomaterials:
Design, Manufacturing, Properties and Applications

铝基纳米含能材料

——设计、制备、性质与应用

[法] 卡罗尔·罗西 (Carole Rossi) 著
任慧 闫涛 刘洋 译



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

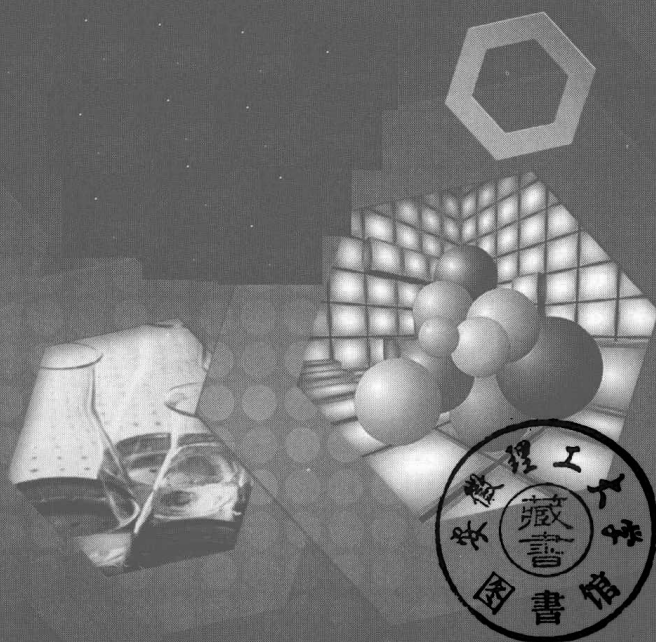
WILEY

Al-based Energetic Nanomaterials:
Design, Manufacturing, Properties and Applications

铝基纳米含能材料

——设计、制备、性质与应用

[法] 卡罗尔·罗西 (Carole Rossi) 著
任慧 闫涛 刘洋 译



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目 (CIP) 数据

铝基纳米含能材料: 设计、制备、性质与应用 / (法) 卡罗尔·罗西 (Carole Rossi) 著; 任慧, 闫涛, 刘洋译. —北京: 北京理工大学出版社, 2020. 1

书名原文: Al - based Energetic Nanomaterials: Design, Manufacturing, Properties and Applications

ISBN 978 - 7 - 5682 - 7536 - 1

I. ①铝… II. ①卡… ②任… ③闫… ④刘… III. ①铝基复合材料 - 纳米材料 - 功能材料 - 研究 IV. TB333.1②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 185511 号

北京市版权局著作权合同登记号 图字 01 - 2017 - 8058 号

Title: Al - based Energetic Nanomaterials: Design, Manufacturing, Properties and Applications by Carole Rossi, ISBN: 9781848217171

Copyright © ISTE Ltd 2015

All Rights Reserved. This translation published under license. Authorized translation from the English language edition, Published by John Wiley & Sons . No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

印 张 / 10.25

字 数 / 146 千字

版 次 / 2020 年 1 月第 1 版 2020 年 1 月第 1 次印刷

定 价 / 58.00 元

责任编辑 / 封 雪

张海丽

文案编辑 / 封 雪

张海丽

责任校对 / 刘亚男

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

前言

在过去 20 年间, 纳米化学和纳米技术迅速发展, 已经实现多种材料和氧化物在纳米尺寸的制备, 从而使得制备新型含能复合物与纳米含能材料成为可能。铝热剂混合物、金属间化合物反应体系以及纳米金属燃料通常被称为纳米含能材料。纳米含能材料被各国学者详细研究, 其在火工烟火领域具有非常广泛的应用。在火工烟火行业里, 纳米含能材料主要用作传统产气剂的一种成分以及用于近年来瞩目的新含能复合物。引入纳米技术使得金属基活性材料的表面积增大、扩散间隙降低, 从而提升反应速率、缩短点火延滞期, 并改善了安全性 [BAD 08, DLO 06, DRE 09, ROS 07]^[1-4]。正因为有如此多的技术优势, 纳米含能材料的研究工作得以迅猛开展。近年来, 从原子尺度描述界面区域的新观点为调控纳米材料热性能提供了另外的思路和方法 [HEM 13, KWO 13]^[5, 6]。新型金属基含能材料本身以及作为成分添入推进剂和炸药配方具有很多优势, 有望满足高能量密度、低撞击感度和高燃烧温度, 同时在反应中有大量的气体生成。给纳米含能材料重新分类, 亦可称其为活性纳米材料, 这些活性纳米材料将引发烟火药、炸药和推进剂

相关材料以及小尺寸集成火工器件的突破性变革。随着研究的深入进行,纳米含能材料集成于微机电系统(MEMS)取得了一些新进展,这些新成果开创了“纳米含能芯片化”器件发展的美好前景,并开启了微小型火工系统在推冲装置 [APP 09, CHU 12, ROS 02]^[7-9]、微点火和快速起爆 [CHU 10a, ZHA 13, WAN 12, ZHA 08, MOR 10, ZHO 11, ZHU 11, MOR 11, STA 11d, QIU 12, YAN 14, MOR 13, TAT 13, ZHU 13, LEE 09, BAE 10, HOS 07]^[10-25]等若干领域的潜在应用。

伴随着新型击发药、炸药和推进剂添加剂 [STA 10, REE 12, WAN 13]^[26-28]、新材料处理工艺 [LEE 09, BAE 10, HOS 07]^[23-25]的出现和发展,表明活性纳米材料在这些领域具有标志性应用。此外,大量研究工作证实铝热剂体系新颖奇特的应用前景,例如 MEMS 能量源 [ROS 07]^[4]、压力可调的分子输运 [ROD 09, KOR 12]^[29,30]、材料合成 [RAB 07, KIM 06, MCD 10]^[31-33]、生物剂失活、制氢以及用于能量储存的纳米电源 [PAN 09b]。

本书采用自下而上的论述方式,从纳米材料合成到领域应用。从高活性燃料纳米铝颗粒的制备入手,详细阐述迄今为止成功制备铝基活性纳米材料的若干方法。综述了表征纳米铝粉的技术手段及发展,基于公开发表的文献,解释了铝基活性纳米材料点火与燃烧的基础机理。本书还指出了纳米含能材料及其相关结构应用的可行性和局限性,并介绍了材料化学性质和热性能的分析结果。书中以自持燃烧速度为表征参数,通过反应放热和反应活性来整体评价活性材料的效能,本书最后描述了纳米含能材料蕴含的丰富应用潜力,勾勒了铝基活性纳米材料与微机电系统集成制造的美好前景。

同时希望通过此书的出版,将我们已有的专业认知和相关的研究经历致力于高端铝基纳米含能材料的工程实践。经过 20 年的研究,许多优秀的综述类文章均全面细致地研讨了纳米含能材料,特别是铝基活性材料的发展历程,本书引用了其中很多优秀的成果,并给出了参考文献,这些文献为本书的内容增色不少,我们热忱地鼓励读者朋友们积极查阅 [DRE 09, ROS 07, ROG 10, ROG 08, ROS 14, ROS 08, ADA 15]。



致 谢

首先，感谢我的同事 Alain Esteve 博士，法国国家科学研究院研究员，他提供给我大量的观点和专业意见，对我们科研团队的研究工作给予了大力的支持和指点，极大提升了本书的专业水平；同时也要感谢我所有的博士生和博士后，他们参与实施了所有技术性研究工作。要感谢的人很多，在此我想着重感谢 Gustavo Ardila - Rodriguez 博士，Marine Petrantoni 博士，Guillaume Taton 博士，Jean Marie Ducere、Theo Calais，Ludovic Glavier 和 Vincent Baijot，并向 Daniel Esteve 博士、Mehdi Djafari - Rouhani 和 Veronique Conedera 教授表示感谢，谢谢他们在我的研究中给予的帮助。最后，因篇幅有限，我要向自从 1997 年开始陪伴我但是没有提及名字的所有人表示歉意。

目 录

1 纳米尺度铝金属燃料	001
1.1 铝纳米颗粒制备	002
1.1.1 气相凝结法	002
1.1.2 湿化学法	006
1.1.3 机械法	006
1.2 纳米铝颗粒钝化方法示例	007
1.2.1 金属基包覆	008
1.2.2 有机类包覆	008
1.3 铝纳米颗粒性质表征	010
1.3.1 光散射方法	011
1.3.2 气体吸附法：比表面积测量，BET 直径	012
1.3.3 热分析：纯度或铝含量比和氧化层厚度	012
1.3.4 化学分析	014
1.4 铝的氧化：基础化学及模型	014
1.4.1 铝氧化初始阶段的第一性原理计算	015
1.4.2 缓慢加热条件下铝氧化的热力学模型	016
1.5 为什么将铝纳米颗粒应用于推进剂和火箭技术	021

1.5.1	降低熔点	021
1.5.2	增强反应活性	022
2	铝纳米颗粒在凝胶推进剂和固体燃料中的应用	024
2.1	胶体推进剂	024
2.2	固体推进剂	026
2.3	固体燃料	027
3	纳米铝颗粒应用——铝热剂	029
3.1	制备方法	031
3.1.1	超声混合纳米颗粒	031
3.1.2	超临界快速膨胀分散 (RESD)	034
3.1.3	纳米颗粒分子自组装	034
3.2	主要参数	037
3.2.1	堆积密度、理论密度和压实密度	037
3.2.2	化学计量比	039
3.2.3	铝和氧化剂颗粒尺寸	041
3.2.4	钝性氧化层	043
3.3	燃烧压力测试	045
3.4	燃烧实验	046
3.4.1	开放环境	046
3.4.2	光学温度测量: 光谱学	048
3.4.3	光电二极管	048
3.4.4	封闭燃烧测试	049
3.5	点火测试	050
3.5.1	冲击点火	051
3.5.2	高速加热 ($10^6 \sim 10^7$ °C/s)	051
3.5.3	均匀缓慢加热 ($10 \sim 100$ °C/s)	051
3.6	静电感度测试 (ESD)	052
4	其他反应活性纳米材料和纳米铝热剂	056
4.1	溶胶-凝胶技术	056
4.2	反应活性多层箔	059

4.2.1	双金属多层箔	061
4.2.2	铝热剂多层箔	064
4.2.3	结论	069
4.3	致密活性材料	069
4.3.1	抑制球磨法 (ARM)	069
4.3.2	冷喷涂凝结技术	073
4.4	核壳型材料	074
4.5	活性多孔硅	077
4.6	其他含能材料	079
5	燃烧和压力产生机理	082
5.1	Al 颗粒燃烧的普适性规律: 微米级和纳米级, 基于扩散理论的 动力学	084
5.2	氧化层中的应力和核收缩模型	086
5.3	铝燃烧过程的扩散反应机理	087
5.4	熔融分散机理	089
5.5	气体和压力产生机理	090
5.5.1	动力学模型	090
5.5.2	Al/CuO 应用实例	092
6	应用	095
6.1	活性焊接	096
6.2	微点火芯片	098
6.3	微作动/推进	101
6.3.1	高能作动器	101
6.3.2	快速脉冲纳米铝热剂型推进器	101
6.3.3	低能作动器	104
6.4	材料加工以及其他领域	107
7	结论	108
8	参考文献	111
9	专业术语对照表	142

1

纳米尺度铝金属燃料

将固体推进剂、火炸药和烟火药中的微米级金属燃料，如铝粉或硼粉用相应的纳米尺度材料（纳米铝粉）替代已成为近年来新型火箭推进剂和固体燃料设计发展的趋势。纳米尺寸颗粒在应用中有以下特点：

- (1) 缩短点火延滞期。
- (2) 降低燃烧时间，增加燃烧彻底性，进而提高比冲。
- (3) 高比表面积从而提升传热速率。
- (4) 有利于研发内含新燃料的推进剂体系，使推进剂具有理想的物理性质和能量特性。

此外，纳米尺度材料的可控制备与性质的可调可控使其在应用上有了新的拓展，例如，作为固体燃料应用于汽车发动机 [KLE 05]。

目前已研发了多种技术手段成功制备出不同性质、大小和形貌的纳米颗粒，本书重点关注纳米铝粉。纳米铝粉在工程实践中主要用于推进剂、火炸药和烟火药中的重要添加剂。铝不仅能够为体系提供适宜的高能量密度，同时铝在地壳中的含量很高，原料来源丰富，可以满足大批量生产的使用需求 [STA 10, REE 12, WAN 13, DUB 07]。CL20 ($C_6N_{12}H_6O_{12}$) 燃烧焓仅为 8 kJ/g (图 1.1) [SIM 97]，相比之下，铝氧化成氧化铝 (Al_2O_3) 会释放出 31.1 kJ/g 的能量。硼 (B) 也是一种非常好的添加剂，B 氧化为 B_2O_3 释放能量为 58.9 kJ/g，但是其表面生成低熔点的氢硼氧类中间产物 (HBO 、 HBO_2)，会减缓燃烧进程，从而降低能量释放速率。

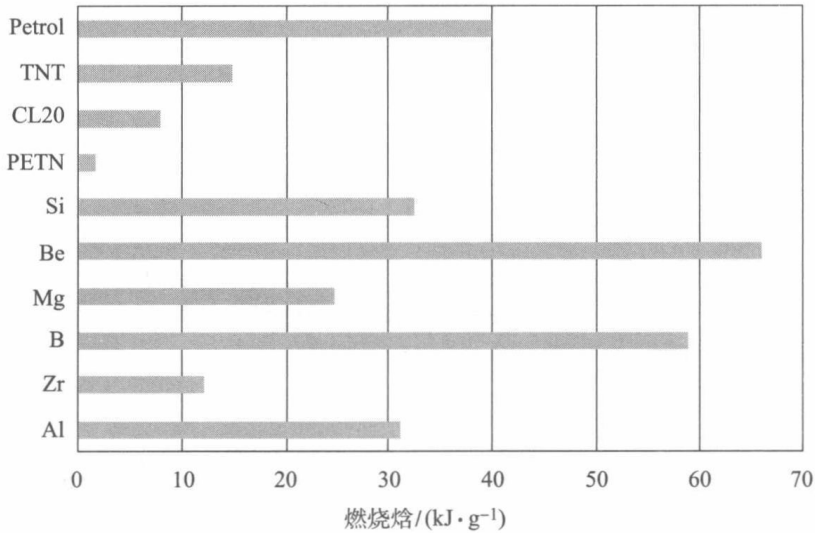


图 1.1 部分单分子含能材料与若干金属燃料最大燃烧焓的对比

1.1 铝纳米颗粒制备

纳米含能材料领域研究的快速发展离不开纳米铝粉制造技术的进步。正是这一契机带动了实验室研究项目体量和数量的成倍增长。按照制备方法的不同，将金属纳米颗粒的制备分为三类：气相凝结法、少量的液相湿化学法和机械法。下面分别讨论。

1.1.1 气相凝结法

1.1.1.1 电爆炸与金属丝气化

绝大多数关于铝纳米颗粒及其复合含能材料研究中使用的纳米铝粉都是通过电爆炸法（EEW）在不同环境气氛下制备得到的。该方法源于 Narme 和 Faraday（1774）的工作，20 世纪 80 年代末苏联科学家率先开展金属纳米粒子制备研究 [DOL 89]，自那时起，该实验技术为各国学者争相研究，并逐步改进 [SED 08, IVA 03, JIA 98, KWO 01, SAR 07]。电爆炸过程伴随有冲击波产生，同时金属丝瞬间被快速升温

至 10^4 °C，升温速率大于 10^7 °C/s。金属丝爆炸的物理本质迄今依然是研究课题，但在爆炸中形成等离子体已是不争的事实，等离子体的空间分布受到脉冲产生高强度场的限制，当金属蒸气压力大于金属的内聚力时，电流被突然中断，瞬间产生等离子体，此时大量金属团簇以超声速度形成。EEW 技术能制备出粒径在 40 ~ 100 nm 之间，比表面积为 $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 Al、Ti、Zr、Mg 及其他金属的纳米粉末。该方法可用于大规模制备金属粉，生产能力大约为每小时几百克，纳米粉末的生产速率主要取决于金属种类。

即使电爆丝法制备工艺在惰性气氛下实施（如 He、Ar 或者 Xe），但是纯铝粉在形成团簇的同时不可避免会发生自燃，铝颗粒会自发、被钝化形成薄的氧化铝层，氧化铝薄层在低温下自发形成，属于无定形态，其厚度范围为 0.5 ~ 4 nm。商业化生产纳米铝粉的多数实验数据给出的氧化层厚度范围为 2 ~ 3 nm。控制颗粒氧化层厚度的方法是在纳米颗粒形成后将其在可控的保护性氧化气氛中缓慢钝化（参见图 1.2）。这样做的目的是有效避免新生成的纳米金属粉末在储存中发生进一步氧化。实际上，新制备的铝纳米颗粒对任何氧化性气氛均敏感，从而导致不同性质和厚度的氧化层形成，例如颗粒表面形成氢氧化物钝化层。钝化阶段通常作为单独的处理步骤，将反应器中的惰性气体抽空，再用氧化性混合气体填充。通常，含有较低氧分压（例如总压力的 0.01%）的干燥气氛就足以控制样品钝化过程。ALEX[®] 是通过 EEW 技术 [SAR 07, TEP 00] 生产纳米粉末的主要制造商，ALEX[®] 公司通过金属丝电爆法获得的纳米铝粉末典型的透射电镜（TEM）照片如图 1.3 所示。

铝纳米颗粒也可以通过给细铝丝加载强电流而造成金属丝气化，随后铝蒸气凝结获得。在凝结之后，收集爆炸容器内壁上的颗粒样品。非铝之外的许多其他金属或者合金的纳米颗粒也可以用此方法获得，例如 Cu、Ni、Fe、Cu/Zn、TiO₂、TiN、Fe₂O₃，等等。研究人员曾经广泛、深入地对比研究了压力、环境气氛、电流脉冲特征以及其他实验参数对制备的影响规律。目前业界普遍达成的共识是，压力越高制备得到的颗粒越粗糙，有的研究报道认为提高惰性气体压力会增加铝纳米颗粒

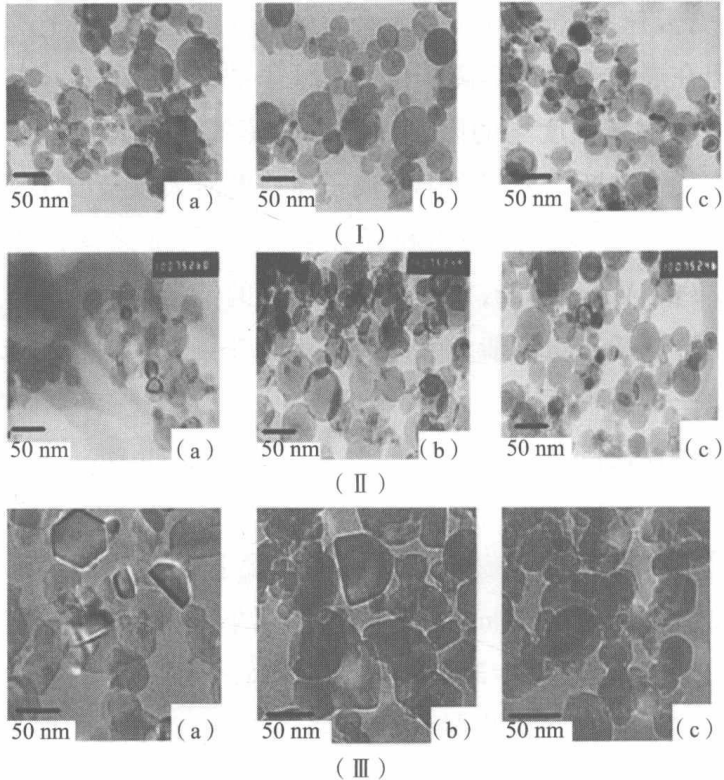


图 1.2 不同气氛下制备的铝纳米颗粒透射电镜照片

不同氧分压环境：(a) 0.025 MPa，(b) 0.05 MPa，(c) 0.1 MPa [SAR 07]

(版权 2007，爱思唯尔出版集团)

(I) 氩气；(II) 氮气；(III) 氮气

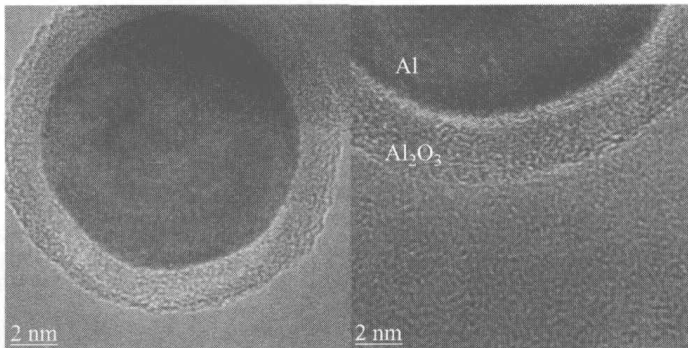


图 1.3 ALEX[®] 铝纳米颗粒透射电镜照片，纯铝核包覆有 3~4 nm 的氧化铝壳

的产量。这一技术工艺能够在不同环境中制备铝纳米颗粒。通过改变气氛的组成和浓度，可以调控钝化层的组分。例如，包覆薄层为 AlN 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或者 $n-\text{Al}_4\text{C}_3$ 的铝颗粒，均可通过将电爆炸实验环境气氛设

计为氮气-氩气混合器、水或者癸烷获得。其他种类的钝化壳也有相应研究，例如含氟聚合物、硬脂酸和油酸以及二硼化铝。在图 1.4 中，可以看到双层有机钝化包覆的铝颗粒，本书后述章节对钝化层有详尽说明。

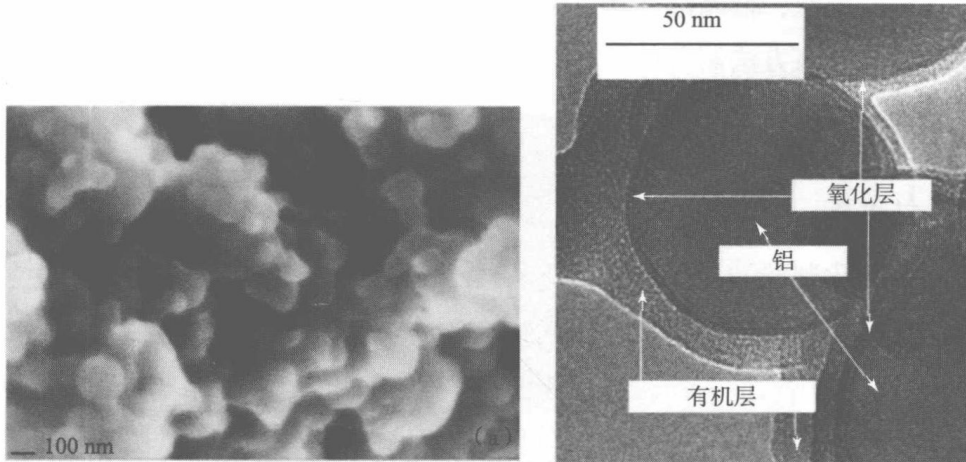


图 1.4 硬脂酸钝化处理的铝纳米颗粒扫描电镜照片 [GRO 06b] (版权 2006, 约翰·威立出版集团)

电爆炸方法制备纳米金属粉具有很多优势：操作简单，高效，容易制备大量纳米颗粒。通常情况下，金属丝电爆法制备的颗粒尺寸的粒度分布较宽，从 40 nm 到 100 nm 不等。通过改变流过金属丝的高能电场能量，选择适宜的环境气氛可以控制纳米颗粒的尺寸和形貌。

1.1.1.2 其他方法

有研究提出若干其他制备纳米铝颗粒技术并得到应用。文献报道有人利用可控的气相凝结技术处理雾状球形铝或微米铝粉气溶胶，从而制得铝纳米颗粒。盛有球形铝粉的坩埚在流动的惰性气氛中加热直至气化。加热可以通过若干不同的手段实现：辐射加热、感应加热、激光、电弧或特殊高温炉，等等。凝结过程的压力和气氛属性对颗粒特征影响很大：低压（低于 1 kPa）的惰性气体会形成纳米颗粒，气体压力增大则颗粒的尺寸随之增加，除此之外，金属蒸气在相对密度小的惰性气体（如 He、Ar 或 Xe）中凝结可以制备出更细的颗粒。

金属的低温熔融是制备金属纳米粉末的另一种有效方法，金属蒸气

在低温液体中自发冷凝而形成金属颗粒。高能加速器中的金属棒被快速感应加热从而产生金属蒸气，这种加热方法在极短时间内产生很高的蒸气压，低温液体被连续送入反应器中，通过饱和金属蒸气的快速冷凝制备得纳米颗粒，低温液体快速冷却颗粒，使之达到饱和并快速结晶，据文献报道，该方法制备的颗粒直径在 70 nm 以下，特别适用于高熔点金属的纳米粒子制备。

1.1.2 湿化学法

商业化制造纳米铝粉中湿化学技术很受欢迎，这是因为湿化学法装置简单，在液相环境下处理活性粉末本质安全性高，在制造过程中可以人为掌控颗粒表面修饰与官能化。在文献 [HIG 01] 中，通过惰性气氛下有机溶剂中铝烷加合物的分解来制备铝纳米粉末。经过实验验证，上述加合物种类很多，包括三烷基胺、四甲基乙二胺、二恶烷和其他芳族胺和醚，等等。通过调节催化剂浓度和改变加合物种类及浓度，可获得 65 ~ 500 nm 范围内颗粒均匀、粒度分布可调的产物。已有湿化学技术制备的典型工艺是，一定剂量的起始溶液小心缓慢地混合，接着连续搅拌及对产物进行干燥。显然，这种工艺不适合大规模生产，要想获得所需的活性纳米粉末，必须进行实质性改良，因此，到目前为止，湿化学技术制备纳米铝粉还没有实现商业化。

1.1.3 机械法

研磨法是作为气体冷凝法或金属丝电爆法之外制备高活性颗粒的又一技术手段。在文献 [AND 13] 中，Andre 等提出了用机械研磨来制备活性铝纳米颗粒。目前的研究主要是开发性能优良的纳米结构粉末研磨技术，并与不同种类的微米尺寸颗粒进行对比 [PAT 12]。由于铝材料的高延展性，机械类方法非常适于制备铝纳米颗粒。在研磨过程中引入氧可获得高比表面积粉末，最佳比表面积约为 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，但制备出的纳米颗粒是非球形。在此需要指出的是，铝核是多晶结构（参见图 1.5），并且无定形态的氧化铝壳比之前所有方法得到的壳更厚。具体

来说, Andre 等使用研磨技术合成铝纳米粉末, 测得厚度为 (4.5 ± 0.5) nm, 制备条件如下: 使用来自 AlfaAesar¹ 的高能行星式球磨设备研磨纯度为 99.8% 的粉末, 容器和平台旋转方向相反, 旋转速度分别为 800 r/min 和 400 r/min, 研磨时间为 16 h, 加入一定量的空气 (71 cm^3) 以监控薄氧化铝层的形成。

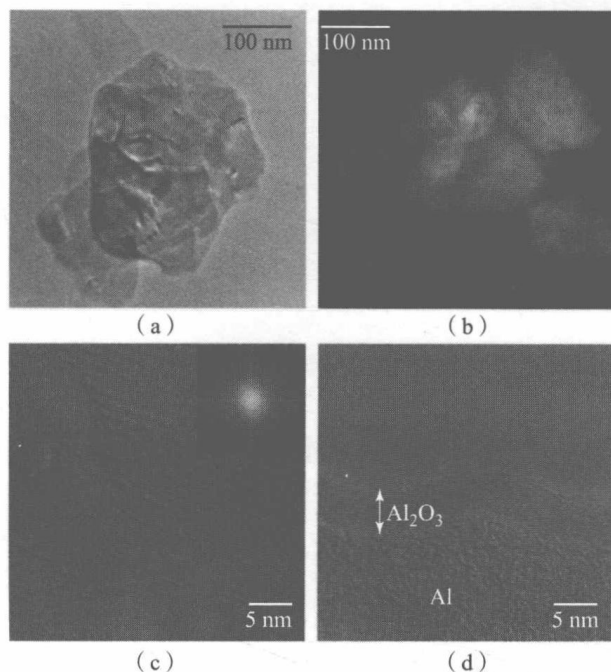


图 1.5 高能球磨制备的铝纳米颗粒的透射电镜照片 [AND 13] (版权 2013, 爱思唯尔出版集团)

(a), (b) 团聚的颗粒; (c) 铝核多晶结构放大; (d) 无定形态氧化铝层放大

与气相凝结法得到的纳米颗粒区别在于晶界处有氧化铝。

1.2 纳米铝颗粒钝化方法示例

铝颗粒表面的钝化对于安全性和后续处理非常重要, 同时钝化层对铝粉热性能和能量效能也有很大影响。如前所述, 纯铝会发生自燃, 同时其表面会形成一薄层无定形氧化铝钝化层, 厚度为 $0.5 \sim 4$ nm, 氧化铝壳厚度取决于暴露在氧环境中的时间 (主要与储存时间有关)。目前

关于纳米铝粉的研究集中在如何依据不同策略来制备高品质和表面钝化层完好的颗粒，下文将详细介绍。研究的主旨是开发表层包覆的钝化物，使其既可以保护颗粒在空气中储存时不被氧化，同时又不影响颗粒燃烧性能。此外，还要防止氧化铝钝化层的进一步生长，增加铝粉纯度（即纯铝在整个产品上的比例），保证其储能的可靠性。通常由蒸气冷凝制备的铝颗粒表面会有自然形成的氧化铝钝化层，纳米铝粉颗粒度为 20 ~ 80 nm，相应的纯度为 42% ~ 81%，纯度数据主要依赖于颗粒直径的变化，钝化壳厚度一般约为 2 nm。使用钝化层包覆可以防止自发氧化，粉末中金属铝的含量可以高达 95% ~ 98%，显著提升了单位质量纯铝的百分比。在此，我们将包覆层分为金属基钝化层和有机类包覆层。

1.2.1 金属基包覆

例如，在铝纳米颗粒上附着过渡金属层，以防止它们在空气中氧化。在文献 [FOL 05] 中，通过在惰性气氛下钛催化铝烷溶液的热分解制备出纳米铝粉。在文献 [GAO 07] 中，纳米铝粉通过混合干燥铝与镍盐共混的 NaOH 溶液制备而得。这两种情况都是将铝纳米颗粒用作过渡金属络合物的还原剂，使得在铝表面上生成还原的金属膜。

1.2.2 有机类包覆

在不同的钝化方法中，文献 [JOU 05a, JOU 06] 报道了表面包覆非金属自组装单层膜 (SAMs) 的纳米铝粉。通过在 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 溶液中 $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ 或 $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{Me})\text{Pyr}$ 的催化分解（详情参见 [JOU 05b]）并且使用全氟烷基羧酸 SAM 原位包覆，在溶液中制备铝纳米颗粒。铝颗粒直接在溶液中进行包覆，因此没有暴露在氧气中，观察到 SAM 包覆钝化铝可防止颗粒暴露于空气氧化。与氧化铝包覆的纳米颗粒相反，它使纳米粉末可溶于极性有机溶剂如乙醚 [JOU 05b, JOU 06]，所得复合颗粒（包覆有机物的铝）如图 1.6 所示。保护层显然相当厚，导致材料的能量密度总体降低。