文章编号: 1003-1480 (2023) 05-0050-06

# 不同含能添加物对纳米Al/CuO反应性能的影响

汝承博1,2,陈立宏1,2,张洪国1,2,张彦春1,2,于遨洋1,2

(1.中国刑事警察学院刑事科学技术学院,辽宁 沈阳,110854; 2.痕迹检验鉴定技术公安部重点实验室,辽宁 沈阳,110854)

摘 要:为了对比不同含能添加物对纳米铝热剂反应性能的影响程度,采用静电喷雾技术在纳米 Al/CuO 中分别添加高能炸药、强氧化剂以及含氟化合物等含能添加物,并开展热力学计算、开放式燃烧测试和密闭爆发器测试等。结果表明:含能添加物的小分子量气态产物和协同反应效应是提高纳米 Al/CuO 反应性能的主要因素,高能炸药的增强效果最佳,高氯酸铵(AP)次之,全氟代十四酸(PFTD)最差。其中,黑索今(RDX)和奥克托今(HMX)将 Al/CuO 的理论定压火药力提升了 64.3%; HMX 对 Al/CuO 峰值压强和增压速率的提升能力最高,分别达到了 62%和 408%; 而 AP 和 PFTD 削弱了其燃烧传播速率和增压特性。

关键词:纳米铝热剂;含能添加物;理论反应性能参数;静电喷雾;燃烧性能;增压特性 中图分类号:TJ55;TQ560.7 文献标识码:A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.05.010

## Effect of Various Energetic Additives on Reactivity of Nano-Al/CuO

RU Cheng-bo<sup>1,2</sup>, CHEN Li-hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Hong-guo<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan-chun<sup>1,2</sup>, YU Ao-yang<sup>1,2</sup>
(1. College of Forensic Science, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang, 110854; 2. Key Laboratory of Impression Evidence Examination and Identification Technology, Ministry of Public Security, Shenyang, 110854)

Abstract: To evaluate the enhancement of various additives in improving the reactivity of nanothermites, nano-Al/CuO and energetic additive, such as one of high explosives, strong oxidizers and fluorides, were assembled into composite energetic materials by electrospray, and thermodynamics calculations, open combustion test and closed bomb test were carried out. The results show that the small molecular weight gaseous products of energetic additives and synergistic effect among components are the major factors promoting the reactivity of nanothermites. In terms of improvement capacity, high explosives occupy first place, ammonium perchlorate (AP) comes second, and followed by perfluorotetradecanoic acid (PFTD). For nano-Al/CuO, the constant pressure propellant force increases by 64.3% with the addition of hexogen (RDX) or octogen (HMX), and HMX offers the most enhancement in the maximum pressure and pressurization rate with a rise rate of 62% and 408%, respectively. Nevertheless, AP and PFTD could weaken the combustion performance and pressurization characteristic of nano-Al/CuO.

Key words: Nanothermites; Energetic additives; Theoretical reaction performance parameters; Electrospray; Combustion performance; Pressurization characteristics

纳米铝热剂具有能量密度高、稳定燃烧临界直径 小、反应特性可调等优点,可以满足点火芯片、微型 驱动器、可穿戴设备、MEMS 安保机构、固体化学微 推进器、药物释放系统等微纳含能芯片对能源的需求 <sup>11</sup>,是近年纳米含能材料领域的研究热点。纳米铝热剂的反应特性取决于氧化剂与还原剂之间的传质、传热过程,由于其气态产物是大分子量的金属单质或金属氧化物,对外作功输出较差。为了提升纳米铝热剂

基金项目: 辽宁省自然科学基金计划(2023-MS-134);国家自然科学基金资助项目(No.21805310);公安部科研计划项目(2022JC05,2019GABJC06);中国刑事警察学院博士科研启动金项目(No.3242019019)。

收稿日期: 2023-04-28

作者简介: 汝承博(1989-), 男, 讲师, 从事复合含能材料性能调控、爆炸现场分析技术研究。

通讯作者:张彦春(1970-),女,教授,从事爆炸现场分析技术研究。

的反应性能,可以通过降低反应物的特征尺寸以缩短燃料/氧化剂的传质/传热路径,或者使用不同的制备 方法优化反应体系的微界面结构,以及加入添加物调 控反应历程。

现阶段,纳米铝热剂的添加物可以大致分为产气 剂、导热剂和功能调节剂。产气剂可以产生大量的小 分子量气体产物,弥补产气量的不足,增强传质、传 热效率,提高反应输出性能。Xiao 等<sup>[2]</sup>将 RDX 添加 到纳米铝热剂中制备成微米球,提升了复合含能材料 的峰值压强及增压速率。碳纤维、炭黑、纳米金刚石、 石墨烯、碳纳米管等纳米碳材料不仅具有高导电性可 以降低静电感度,还具有高热传导率和催化作用以提 高反应体系的放热量和反应速率。Wang 等[3]发现添加 1 wt%硝基化氧化石墨烯 (NGO) 时, Al/CuO 的点火 温度降到最低,放热量由 2711.2 J·g<sup>-1</sup>提高至 1441.5 J·g-1, 峰值压强以及增压速率达到最大值。含氟化合 物等功能材料可以降低纳米铝热剂的感度,然而也会 降低其反应性能。Ke 等14使用十七氟癸基三乙氧基硅 烷(FAS-17)包覆纳米铝热剂,提高了纳米 Al/CuO 的抗氧化能力,但也降低了在石英管中的线性燃速。

前期研究大多考察同一种添加物对一种或多种 纳米铝热剂的影响规律<sup>[5]</sup>,并没有系统地对比不同含 能添加物对纳米铝热剂反应特性的增强效果。因此, 本文选择高能炸药(RDX、HM、CL-20)、强氧化剂 (高氯酸铵,AP)和含氟化合物(全氟代十四酸, PFTD)作为纳米 Al/CuO 的含能添加物,通过热力学 理论计算和实验测试相结合的方式,对比不同含能添 加物对铝热剂反应特性的影响程度,为其在微纳火工 品中的应用提供设计依据。

# 1 实验

#### 1.1 实验材料及仪器

实验材料:纳米铝粉,皓锡纳米科技(上海)有限公司;纳米氧化铜、火棉胶溶液(4%~8%wtNC)、 正己烷,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高氯酸 铵、甲醇、无水乙醇、乙醚、乙腈,国药集团化学试 剂有限公司;全氟代十四酸(PTFD,96%),美国 Sigma-Aldrich 试剂有限公司; RDX、HMX、CL-20, 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术中心。

实验仪器:高压电源(P3031ACD1、N3031 ACD1),东文高压电源股份有限公司;微量注射泵 (LSP02-2B),兰格恒流泵有限公司;超声波清洗器 (KQ-300DB),昆山市超声仪器有限公司;高速摄像 机(CP70-2-M/C-1000),德国Optronis公司;压电压 力传感器(CY-YD-205)、电荷放大器(YE5854A), 江苏联能电子技术有限公司。

#### 1.2 样品制备

所有样品中 Al/CuO 的组分配比不变,由于纳米 铝粉中存在不可忽略的氧化铝钝化层,因此设定 Al 与 CuO 的质量比为 24/76<sup>[6]</sup>。将铝粉和氧化铜分散至 正己烷中形成悬浮液,固体颗粒浓度为 100 mg·mL<sup>-1</sup>。 经 60 min 超声浴后,将悬浮液倒入表面皿中,待溶剂 挥发完毕,得到待测的 Al/CuO。利用静电喷雾技术 将纳米铝热剂和含能添加物组装成组分均匀分散的 复合含能材料<sup>[7]</sup>。第 1 步,准备复合含能材料的前驱 液,具体组成如表 1 所示。

	表1	<b>丽</b> 躯液组成
Tah 1	Proc	ursors compositi

Tab.1 Frecursors compositions			
固体颗粒	溶剂	WNC/%	W isinght/%
Al/CuO	正己烷(超声混合)	-	-
Al/CuO/NC	乙醇/乙醚(3:1)	5	-
Al/CuO/NC/RDX	乙醇/乙醚(3:1)	5	5
Al/CuO/NC/HMX	乙醇/乙醚(3:1)	5	5
Al/CuO/NC/CL-20	乙醇/乙醚(3:1)	5	5
Al/CuO/NC/AP	甲醇/乙醚(3:1)	5	5
Al/CuO/NC/PTFD	乙腈	5	5

加入硝化棉(NC)以提高溶液的黏度,保证制 备过程中固体颗粒的悬浮状态。NC质量含量为5% 时,纳米铝热剂的反应性能最佳<sup>[6,8]</sup>,因此NC和含能 添加物的质量分数均设定为5%。以Al/CuO/NC/CL-20 为例,首先将NC和CL-20溶于有机溶剂中,形成透 明溶液;然后加入纳米铝热剂颗粒,形成悬浮液,随 后超声分散1h、磁力搅拌24h。第2步,静电喷雾制 备待测样品。将前驱液转移至注射器中,使用平头针 头作为喷口,内径为0.43 mm,外径为0.61 mm。喷 口与基底之间的距离为15 cm,针头上加载+15 kV高 压,导电基底加载-3 kV高压,微量注射泵控制流速 为1.75 mL·h<sup>-1</sup>。带电液滴在飞向基底的过程中经历裂 变、挥发和再结晶的过程,在导电基底(铝箔)上沉 积形成复合含能材料,用塑料薄片小心刮取、待用。

## 1.3 理论反应性能参数计算

使用美国NASA研发的Chemical Equilibrium and Application (CEA)软件,基于最小自由能原理,计 算含有不同含能添加物复合含能材料的燃烧产物组 成和热力学参数<sup>[9]</sup>。理论计算中 Al/CuO 的组分配比 值φ设定为 1.0,即 Al 和 CuO 质量比为 18.4/81.6。燃 烧反应条件设定为等压等焓(*hp*),输入反应物的质 量比例、分子式、生成热等基本数据,如表 2 所示。

表 2 含能添加物热力学参数

#### Tab.2 Thermodynamic parameters of energetic additives

材料	分子式	生成焓/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
NC	C <sub>6</sub> H <sub>7.583</sub> O <sub>9.835</sub> N <sub>2.418</sub>	-727.2
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	70.7
HMX	$C_4H_8N_8O_8$	87.5
CL-20	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	416.0
AP	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-295.3

计算可得到反应产物的组成、状态、平均分子量 ( $M_w$ )以及燃烧温度( $T_p$ )等性能参数,继而根据公 式(1)计算出定压火药力 $f_p$ :

 $f_p = n_g \mathbf{R} T_p \tag{1}$ 

式(1)中: ng为气态产物摩尔数; R 为通用气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

#### 1.4 形貌表征

使用扫描电子显微镜(SEM)获得样品的形貌及 粒径范围等信息,结合 X 射线能谱(EDS-mapping) 分析评估各组分的分布均匀程度。

## 1.5 开放式燃烧性能测试

将 3 mg 待测样品放置在样品台上,恒压电源激励镍铬桥丝,引燃样品,使用高速摄像机记录开放环境中的燃烧过程,记录帧率为 15 000~30 000 fps,光 圈值为 F32,曝光时间为 15 μs。

## 1.6 增压特性测试

将 25 mg 待测样品置于 15mL 的密闭燃烧室,恒压 电源激励镍铬桥丝,引燃样品产生高温高压的气态产物, 压力传感器产生电信号,经电荷放大器处理,由示波器记 录压力——时间曲线,得到各反应体系燃烧能达到的峰值 压强  $P_{\text{max}}$  (MPa)和增压速率 $\Delta P_{\text{max}}$  (MPa·ms<sup>-1</sup>)<sup>[6]</sup>。

# 2 实验结果与分析

# 2.1 AI/Cu0/NC/添加物的微观形貌

Al/CuO/NC/添加物的表面形貌和元素分布情况

如图1所示。



(g) A1/Cu0/NC/HMX 元素分布
图 1 A1/Cu0/NC/添加物的形貌
Fig.1 Morphologies of Al/CuO/NC/additives

由图 1 可以看出,超声混合制备的 Al/CuO 样品 中,铝粉和氧化铜的纳米颗粒均分分布,没有明显的 团聚。含能添加物为 PFTD、RDX、HMX 及 CL-20 时,Al/CuO/NC/添加物均被静电喷雾过程组装成微米 量级的近球形颗粒,平均粒径分别为 3.2,2.5,3.3, 4.6 µm,表面粗糙、多孔,固体颗粒分布均匀。AP 是强电解质,会大幅提升前驱液的导电率,不利于电 荷在液滴表面的积累,难以发生带电液滴的裂变或变 形,产生小尺寸的带电液滴,只能形成无规则的 Al/CuO/NC/AP 混合体系。从 Al/CuO/ NC/HMX 的元 素分布图谱中可以看到,Al (代表 Al)、Cu (代表 CuO)和N(代表 NC 和 HMX)元素分布均匀,说 明复合含能材料的各组分分布均匀、接触紧密,没有 明显的纳米颗粒团聚现象。

# 2.2 理论反应性能参数

含能添加物和 Al/CuO/NC/添加物的理论反应性



Al/CuO的反应产物大部分以凝聚态存在,摩尔数占比达到了 67.2%,气态产物摩尔数仅为 5.42 mol·kg<sup>-1</sup>,燃烧温度为 2 833 K。含能添加物单独燃烧后,没有凝聚态产物残留,均为高温的气态产物。高能炸药的理论燃烧温度均高于 NC (2 406 K),其中CL-20 的理论燃烧温度最高,达到了 3 068 K, AP 的绝热反应温度仅为 1 378 K; RDX 和 HMX 的产气量最高,达到了 42.5 mol·kg<sup>-1</sup>, AP 的产气量仅为 36.1 mol·kg<sup>-1</sup>;对比火药力发现,RDX 的火药力最高,为 1 034.7 kJ·kg<sup>-1</sup>, AP 的火药力仅为 RDX 的 40%。综合对比理论反应性能参数,可以看出 AP 对 Al/CuO 的反应特性增强效果低于高能炸药。

在 Al/CuO 中加入含能添加物后,反应产物的组 成变化明显,也显著地提升了输出性能。Al/CuO/NC 的燃烧温度、气体产物摩尔数和火药力分别达到了 2 759 K、7.20 mol·kg<sup>-1</sup>和 165.1 kJ·kg<sup>-1</sup>。继续加入含能 添加物后,反应性能进一步提升。对比 CL-20、AP、 RDX、HMX 对 Al/CuO 的增强效果发现,RDX 和 HMX 对 Al/CuO 反应性能的增强效果最佳,CL-20 次 之,AP 的增强效果最差。含能添加物的加入会继续 降低 Al/CuO 体系的燃烧温度,但也能大幅提升产气 量,继而提高理论定压火药力。RDX (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)和 HMX (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>)的分子式相似、生成热相近,加 入 RDX 和 HMX 后,尽管燃烧温度小幅度下降至 2 708 K,但产气量大幅提升至 9.31 mol·kg<sup>-1</sup>,使得火药 力增加到 209.7 kJ·kg<sup>-1</sup>,相对于 Al/CuO,增幅达到 64.3%。而加入 CL-20 和 AP 后,Al/CuO 体系的产气 量低于 Al/CuO/NC/RDX(HMX), 对 Al/CuO 火药 力的增幅分别为 62.1%和 54.1%。

## 2.3 开放燃烧过程

Al/CuO/NC/添加物在开放环境中的燃烧过程如 图 3 所示,图 3 中首次出现火焰的图像标记为 0 s。





从图 3 可以看出,含能添加物会改变纳米 Al/CuO的燃烧传播过程和燃烧反应完全程度。纳米 Al/CuO从燃烧开始到达到最大火焰面积所需要的时间为0.33 ms,燃烧过程中未完全燃烧的反应物溅射火光,燃烧持续时间为1.2 ms。Al/CuO/NC的燃烧更加剧烈,0.07 ms 后燃烧火焰面积即达到最大,燃烧持续时间 仅为0.33 ms。继续加入高能炸药 RDX、HMX、CL-20,Al/CuO/NC/添加物燃烧的剧烈程度没有发生明显的变化。加入 AP、PFTD 后,复合含能材料的燃烧性能降低,火焰面积达到最大所需时间与 Al/CuO 相近,燃烧持续时间分别增加至 1.57 ms 和 2.20 ms,燃烧过程中没有出现溅射的火光,说明反应更加完全。

#### 2.4 增压特性

使用密闭爆发器测得 Al/CuO/NC/添加物的峰值 压强和增压速率,如图 4 所示。从图 4 可以看出,除 了 PFTD 外,含能添加物的加入大大提升了 Al/CuO 的增压特性。纳米 Al/CuO 的峰值压强为 0.50 MPa, 增压速率为 0.72 MPa·ms<sup>-1</sup>。加入 NC 后,Al/CuO/NC 的峰值压强则增加到 0.78 MPa,同时增压速率提高了 3 倍,达到 2.34 MPa·ms<sup>-1</sup>。继续加入含能添加物后, 复合含能材料的峰值压强变化幅度较小,但是增压速 率呈现出了明显的变化趋势。加入 5%含能添加物后, 除 Al/CuO/NC/HMX 外,反应体系的峰值压强均有所 下降。高能炸药会继续提高反应体系的增压速率,AP 和 PFTD 则会降低反应性能。Al/CuO/NC/HMX 的峰 值压强和增压速率达到最大值,分别为 0.81 MPa 和 3.66 MPa·ms<sup>-1</sup>,相对于 Al/CuO 的增幅分别达到 62% 和 408%。RDX 对复合含能材料的增压速率的增强效 果优于 CL-20,分别为 3.31 MPa·ms<sup>-1</sup>和 2.94 MPa·ms<sup>-1</sup>。 AP 会略微降低 Al/CuO/NC 的增压特性,峰值压强和 增压速率分别下降 6.4%和 5.5%。PFTD 的加入则显 著降低了增压速率,为 0.43 MPa·ms<sup>-1</sup>,仅为 Al/CuO 的 60%、Al/CuO/NC 的 18%。



2.5 分析与讨论

纳米铝热剂的反应特性受限于氧化剂与还原剂 之间的传质、传热过程,反应过程中凝聚态产物的占 比较高,而且气态产物大多是大分子量的金属单质, 因此传质、传热效率较低。加入 5%的 NC、高能炸药 等含能添加物之后,气态产物摩尔数明显增加,反应 区域与未反应区域之间的压强差值增大,有利于对流 传质,提高传热效率,大幅提升纳米铝热剂的反应性 能。相对于 CHON 添加物,AP 中钾和氯元素的质量 占比较高,生成的气态产物摩尔数较低,因此对反应 性能的提升能力相对较低。PFTD 的熔点约为 131 ~137 ℃,沸点约为 270 ℃,可以在较低的温度范围 内发生分解和汽化,而逸出的气态产物更容易与纳米 铝粉反应生成放热量更高的 AIF<sub>3</sub>,造成产气量的下 降,降低 Al/CuO/NC/PFTD 的增压特性;同时 C-F 键能较强,需要消耗更多的能量<sup>[1011]</sup>,减弱了燃烧性能。

含能添加物过高时,其气态分解产物会将未反应 的固体颗粒分散开,增加氧化剂与还原剂之间的传 质、传热特征长度,削弱铝热剂的反应性能。Wang 等<sup>[8]</sup>发现,当 NC 含量超过 5%时,Al/CuO/NC 的峰 值压强和增压速率均出现了明显的下降。因此,在 Al/CuO/NC 中继续添加 5%的 AP 和 PFTD 时,复合 含能材料的反应特性出现了衰落,但高能炸药的快速 反应特性补偿了输出性能的下降。

此外,含能添加物与纳米 Al/CuO 之间存在协同 反应,可以改变含能添加物的分解历程和促使铝热剂 的凝聚态反应过程,提高能量释放效率。纳米 Al 和 CuO 颗粒会促使 NC 中 O-NO2键的断裂以及 RDX、 HMX 等高能有机单分子炸药中 C-N 键的断裂,促使 有机分子分解,生成具有反应性的小分子量气态 CH<sub>2</sub>O、HCN、NO、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和 CO 等 产物,进一步与铝发生放热反应<sup>[12]</sup>。纳米铝粉的吸附 作用会促使 CL-20 中 C-N、N-N 键的断裂,生成 AlNO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH),N<sub>2</sub>O 会继续与其他气态产 物以及纳米铝粉发生氧化还原反应,生成 CO、N<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>并释放出热量<sup>[13]</sup>。

纳米铝粉颗粒是一个典型的核壳结构,由 3~5 nm 厚度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层包覆着铝核。含有氟或氯的强氧 化剂会与纳米铝粉表面的氧化铝壳层在低温区域 (300~400℃)发生预点火反应,消除纳米铝粉与 氧化物之间传质传热的障碍,提高反应利用率。纳米 Al 和 CuO 颗粒会促使 AP 的低温分解<sup>[14]</sup>,分解产物 消耗 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳层, 生成低沸点的 AlCl<sub>3</sub> (180 ℃) 气态 产物,破坏钝化层的完整性,继而裸露的 Al 与 CuO 发生固-固反应(<660 ℃),随着温度升高(>660 ℃), 熔融的铝核会从钝化层的裂缝中流出,与 CuO 发生 固-液反应,留下空心的纳米氧化铝颗粒。含氟化合 物与铝粉反应可以生成 AIF<sub>3</sub>,其生成焓( $56.1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成焓(31.0 kJ · g<sup>-1</sup>) 高接近 2 倍<sup>[10]</sup>。AlF<sub>3</sub> 的沸点为1276℃,相对于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>更容易变为气态产 物,消除纳米铝粉的反应壁垒。同时β-AIF<sub>3</sub>具有强协 同作用,会降低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点和相变温度,诱发壳体 的变形,将铝核裸露出来,增加氧气和铝的扩散通道。

# 3 结论

通过热力学计算和实验测试,对比了高能炸药、

强氧化剂和含氟化合物等不同含能添加物对纳米 Al/CuO的理论反应性能参数、燃烧过程、增压特性 等反应性能的影响程度,主要结论如下:

(1)静电喷雾法可以将纳米铝热剂和含能添加 物组装成组分分布均匀、接触紧密的复合含能材料。

(2)含能添加物显著地提升了 Al/CuO 的理论定 压火药力, RDX 和 HMX 的增强效果最佳, CL-20 次 之, AP 的增强效果最差。

(3)含能添加物与纳米颗粒之间存在协同反应 效应,促进铝热反应和含能添加物的分解反应,释放 出更多的气态产物和热量,有效地提升纳米铝热剂的 反应性能。

(4)高能炸药分解产生小分子量的气体产物, 并与纳米固体颗粒进一步反应,提高 Al/CuO 的燃烧 传播速率和燃烧反应完全程度。其中,HMX 的增强 能力最强,相对于 Al/CuO,峰值压强和增压速率增 幅分别达到 62%和 408%。

(5) AP 中钾和氯元素的质量占比较高, 气态产物较少, 对 Al/CuO 反应性能的提升能力低于高能炸药。PFTD 在较低的温度范围内容易分解和汽化, 与纳米铝粉反应生成凝聚态的 AlF<sub>3</sub>, 同时 C-F 键能较强, 需要消耗更多的能量, 降低了 Al/CuO 体系的增压特性和燃烧性能, 增压速率降至 0.43 MPa·ms<sup>-1</sup>, 仅为 Al/CuO 的 60%。

#### 参考文献:

- 赵志斌,杨海峰,徐传豪,等.Ti纳米颗粒对Al/CuO基叠层 薄膜燃烧行为的影响[J].火工品,2022(4):31-36.
- [2] Xiao L, Zhao L, Ke X, et al. Energetic metastable Al/CuO/ PVDF/RDX microspheres with enhanced combustion performance[J].Chemical Engineering Science,2020(231):116 302-116 311.
- [3] Wang Y, Li F, Shen Y, et al. Fabrication of high electrostatic safety metastable Al/CuO nanocomposites doped with nitro-functionalized graphene with fast initiation ability and tunable reaction performance[J]. Combustion and Flame, 2021

(233): 111 580-111 589.

- [4] Ke X, Zhou X, Gao H, et al. Surface functionalized core/shell structured CuO/Al nanothermite with long-term storage stability and steady combustion performance[J]. Materials & Design, 2018(140): 179-187.
- [5] Hu Y, Yang Y, Lin K, et al. Ammonium perchlorate encapsulating nanothermites as high energetic composites: preparation, thermal decomposition and combustion properties [J]. Chemical Engineering Science, 2019(207): 334-343.
- [6] Chen L, Ru C, Zhang H, et al. Assembling hybrid energetic materials with controllable interfacial microstructures by electrospray[J]. ACS OMEGA, 2021, 6(26): 16 816-16 825.
- [7] 张纯, 史凯文, 周翔. 静电纺丝工艺制备 Si@PVDF 纳米结构含能材料[J].火工品, 2020 (6): 34-37.
- [8] Wang H, Jian G, Egan G C, et al. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(8): 2 203-2 208.
- [9] 代梦艳, 刘海峰, 代晓东, 张彤, 陈春生. CEA 在烟火药剂 设计和理论计算中的应用[J]. 火工品, 2013 (2): 36-39.
- [10] Kappagantula K S, Farley C, Pantoya M L, et al. Tuning energetic material reactivity using surface functionalization of aluminum fuels[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(46): 24 469-24 475.
- [11] Campbell L L, Hill K J, Smith D K, et al. Thermal analysis of microscale aluminum particles coated with perfluorotetradecanoic (PFTD) acid[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 145(2): 289-296.
- [12] Yan Q, Zhao F, Kuo K K, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016(57): 75-136.
- [13] Zhang H, Jiao Q, Ou Y, et al. Pyrolysis pathway redirection of HNIW by nano-aluminum[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2018(137): 293-298.
- Wang C, Xu J, Dai J, et al. Probing the reaction mechanism of Al/CuO nanocomposites doped with ammonium perchlorate[J].
  Nanotechnology, 2020, 31(25): 255 401-255 409.