

文章编号: 1003-1480(2024)02-0030-06

电泳沉积PVDF/Al/CuO复合含能薄膜 及其燃烧性能研究

胡祥¹, 王宇¹, 王玉滢¹, 齐梦迪¹, 马自力², 尹艳君¹

(1. 巢湖学院 化学与材料工程学院, 安徽 巢湖, 238024; 2. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽 合肥, 230026)

摘要: 基于含氟聚合物的强氧化及含氟量高的特性, 以聚偏二氟乙烯 (PVDF) 为代表, 通过电泳技术, 采用石胆酸 (LCA) 作为表面活性剂, 制备了 PVDF/Al/CuO 有机/无机杂化含能薄膜, 并对其组分、结构、形貌及含能特性进行了系统的表征。结果表明: PVDF 电泳沉积过程中石胆酸的最佳添加剂量为 3mL (1wt%); 当 PVDF 添加量为 2wt% 时, PVDF/Al/CuO 复合薄膜的燃烧性能最好, 热释放能量达 3 924J/g, 远远高于 Al/CuO 的热释放能量。产生上述实验结果的主要原因是 PVDF 本身具有氧化特性, 能够与铝发生化学反应, 释放热量; 此外, PVDF 热分解产生的氟能够腐蚀铝表面的钝化膜, 进而释放活性铝, 极大提升了 Al/CuO 体系的能量释放效果。

关键词: 电泳沉积; PVDF/Al/CuO 含能薄膜; 燃烧现象

中图分类号: TJ55; TQ560.7 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.02.006

Electrophoretic Deposition of PVDF/Al/CuO Composite Energetic Films and Their Combustion Properties

HU Xiang¹, WANG Yu¹, WANG Yu-ying¹, QI Meng-di¹, MA Zi-li², YIN Yan-jun¹

(1. School of Chemistry and Material Engineering, Chaohu University, Chaohu, 238024; 2. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

Abstract: Based on the strong oxidizing property and high fluoride content of fluorinated polymers, PVDF/Al/CuO organic/inorganic hybrid energetic thin films were prepared by electrophoresis technology (EPD), using polyvinylidene fluoride (PVDF) as representative and lithocholic acid (LCA) as surfactant. And the composition, structure, morphology, and energetic properties of PVDF/Al/CuO were systematically characterized. It is found that the optimal amount of lithocholic acid added in PVDF electrophoretic deposition is 3mL(1wt%); The combustion performance of PVDF/Al/CuO composite film is the best when the amount of PVDF is 2wt%, the heat release energy is up to 3 924 J/g, which is much higher than that of Al/CuO. The main reasons are the reaction between PVDF and aluminum with heat release. Additionally, the thermal decomposition of PVDF generates fluorine, which can corrode the passivation Al₂O₃ layer on the surface of aluminum, thereby releasing active aluminum, greatly improving the energy release of Al/CuO.

Key words: Electrophoretic deposition; PVDF/Al/CuO energetic thin film; Combustion phenomenon

含能薄膜作为一种亚稳态材料, 其结构有序均匀, 可靠发火、安全钝感、高能量密度等优点, 在含能材料领域得到广泛的重视。随着科技的进步, 以铝热剂能够满足特殊形状器件设计需求, 且具有快速响应、

收稿日期: 2023-10-20

作者简介: 胡祥 (2003-), 男, 本科生, 主要从事铝热剂含能薄膜制备及燃烧性能研究。

通讯作者: 尹艳君 (1990-), 女, 副教授, 主要从事含能材料研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.52202321); 安徽省高校学科 (专业) 拔尖人才学术资助项目 (No. gxbjZD2022060)。

引用本文: 胡祥, 王宇, 王玉滢, 等. 电泳沉积 PVDF/Al/CuO 复合含能薄膜及其燃烧性能研究[J]. 火工品, 2024(2): 30-35.

为代表的含能薄膜合成技术发展日新月异,加速推动了其在起爆器件、电子封装、自蔓延焊接等方面的广泛应用^[1]。早在1986年,研究者就将电子束蒸发技术用于制备Rh/Si含能薄膜,并且研究了该体系的自蔓延放热行为^[2]。法国国家科学研究中心的Rossi教授团队^[3]使用原子层沉积方法研究了ZnO阻挡层对Al/CuO含能薄膜放热量的影响。研究发现,原子技术沉积的ZnO夹层可以阻止CuO中的O原子向Al扩散,有效抑制了Al/CuO含能薄膜中Al₂O₃预反应层的形成,Al/CuO含能薄膜的放热量由理论放热量的78%提高到了98%。Son等^[4]通过喷墨打印技术在基底上沉积了Al/Bi₂O₃和Al/CuO纳米铝热剂薄膜,研究了纳米含能材料在机电系统中控制基板断裂的潜力。北京理工大学任慧教授课题组^[5]为了解决火工品药剂快速、密实装填问题,采用旋涂技术制备了厚度可控的Al/MoO₃/氟橡胶薄膜。对比研究了添加石墨烯前后铝热剂薄膜的导热系数、燃烧速率变化,并采用金属桥带进行发火试验。结果表明,添加石墨烯能改善铝热剂的燃烧和发火性能,更利于铝热剂作为点火药的应用。

随着电泳沉积技术(Electrophoretic Deposition, EPD)首次应用于无机薄膜的制备,该技术在含能材料领域获得了广泛关注。电泳沉积技术具有成膜快、能耗小、对电极形状要求低、操作简易等优点,相比微型点火器件中常采用的磁控溅射、气相沉积等技术,其具有成本低、效率高的特点。Sullivan^[6]等在不使用表面活性剂的情况下,利用电泳沉积技术在导电衬底上制备了微米级铝和纳米级氧化铜二元复合材料。对比滴涂成膜法,EPD获取的薄膜具有明显的稳定性,密度为2.6 g·cm⁻³,达到理论最大密度的51%;且薄膜表面均匀,燃烧过程更平稳,燃烧速度更快。

在军事工程中,高效、可控地放热与燃烧性能是表征含能材料威力的重要指标。铝基薄膜含能体系中燃料铝含量丰富、比能量密度高,然而,铝粉的高活性导致其表面存在着致密且惰性的Al₂O₃薄膜层,其熔点高达2 200°C,严重阻碍了铝热反应过程的传热和燃烧过程^[7]。研究发现,Al、Al₂O₃可与含氟聚合物分解生成的小分子氟化物反应生成AlF₃,且AlF₃气

化点远低于传统铝热剂产物,能极大地提高体系燃烧速率、推进能力、毁伤特性等^[8]。此外,含氟聚合物因含有氧化性较强的氟元素,在含能材料中可以用作氧化剂、含能特性改性剂,还可用于粘结、涂敷、钝化、保护燃料粒子,减少粒子团聚和空气氧化,提升存放时间与勤务安全性能等^[9]。因此,含氟聚合物在促进铝热剂含能材料性能有效提升方面备受青睐。然而,含氟聚合物多显电中性、结构较为复杂,其成膜、成型操作面临了一定的挑战。为此,笔者以常见高分子聚偏二氟乙烯(PVDF)为代表,通过电泳沉积技术组装PVDF/Al/CuO有机/无机杂化含能薄膜,探究PVDF对Al/CuO铝热剂体系放热性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与耗材

实验材料:纳米铝粉(尺寸50~100 nm,纯度99.9%),广西宏武纳米科技有限公司;纳米氧化铜(尺寸40 nm)、聚偏二氟乙烯、异丙醇、无水乙醇、石胆酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。在电泳沉积过程中,纯铜片(尺寸1 cm×5 cm,纯度99.99%)经砂纸打磨,并用去离子水和无水乙醇超声洗涤,干燥处理后作为电极。

1.2 样品制备及表征

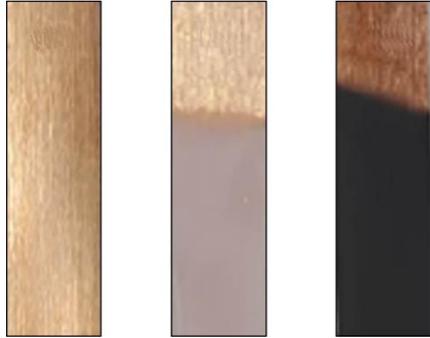
1.2.1 聚偏二氟乙烯PVDF电泳沉积过程研究

取1.000 0 g石胆酸溶解在无水乙醇中,用100 mL容量瓶定容,制得1wt%的石胆酸乙醇溶液。为探究石胆酸表面活性剂对PVDF电泳成膜质量的影响,开展了如下实验:取0.01 g PVDF,置于100 mL异丙醇溶剂中(重复6组),于上述6组烧杯中分别加入0, 1, 2, 3, 4, 5 mL的1wt%石胆酸乙醇溶液,常温超声15 min,用打磨过的纯铜片做电极,设置电泳沉积电压150 V,沉积时间5 min,最后在铜片阳极得到白色薄膜,干燥备用。

1.2.2 电泳沉积PVDF/Al/CuO含能薄膜

将一定量的PVDF、纳米氧化铜、纳米铝粉分散于100 mL异丙醇溶剂中,常温超声10 min;然后,加入1wt%石胆酸乙醇溶液3 mL,再超声10 min;以

打磨洗好的纯铜片为电极, 且保持两电极之间的距离为 1 cm, 设置电泳仪的电压、沉积时间等条件, 开启电泳仪进行沉积实验。沉积实验结束后, 在阳极获得 PVDF/Al/CuO 复合薄膜, 经过 50 °C 真空干燥 12h 即可。实验用纯铜片、电泳沉积得到的 PVDF 薄膜、PVDF/Al/CuO 复合含能薄膜的实物图片如图 1 所示。



(a) 纯铜片 (b) PVDF 薄膜 (c) PVDF/Al/CuO 复合薄膜

图 1 PVDF/Al/CuO 复合含能薄膜的实物图片

Fig. 1 The images of PVDF/Al/CuO films obtained by EPD

1.2.3 PVDF/Al/CuO 含能薄膜燃烧性能研究

以镍铬电阻丝为电极, 重复上述电泳沉积过程, 用在电阻丝上制得的 PVDF/Al/CuO 含能薄膜进行点火试验。设置直流电源的电流为 3 A, 用电极固定电泳有 PVDF/Al/CuO 薄膜的电阻丝, 开启电源, 同时用高速摄像机记录燃烧过程。高速摄像机的帧率设置为 5 000 帧/s。

1.2.4 样品表征

通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, ZEISS Sigma 300) 和傅立叶变换红外光谱 (FT-IR, Nicolet IN10) 表征样品的形貌及结构。X-射线衍射仪 (XRD, D/Max 2500PC) 表征样品的组分, 扫描速率为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $5\sim 90^\circ$ 。采用 Zeta 电位仪 (Malvern Zetasizer Nano ZS90) 表征石胆酸的添加剂量对 PVDF 表面电性的影响。此外, 通过差示扫描量热法 (DSC, NETZSCH STA 449F3) 在 99.999 % 的氩气氛中研究含能薄膜的放热行为, 升温范围为 $30\sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率保持在 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 电泳沉积 PVDF 薄膜优化研究

稳定的悬浮液是电泳沉积过程成功实施的关键,

其中溶剂种类、粒子浓度及表面活性剂等都会影响沉积薄膜的效果。聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的分子链规整度高、分子链间排列紧密, 是一种具有高结晶度的高分子聚合物。然而, 聚偏二氟乙烯分子量大, 且在传统有机溶剂中其表面电荷也较少 (实验证明 PVDF 分散在异丙醇中, 其 Zeta 电位只有 1.43 mV), 导致其在分散液中极易发生沉降, 对电泳沉积过程不利。且传统的表面添加剂在聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯表面表现出较差的吸附性^[10]。因此, 需要寻找能够在 PVDF 表面有较强吸附性, 同时可以有效提高 PVDF 表面带电荷量的表面活性剂。调研发现, 石胆酸 (LCA) 作为一种阴离子表面活性剂可以用于有机溶剂中提升目标粒子 (如 PVDF、PTFE 等) 的表面电荷量和分散性^[10]。石胆酸中包含类固醇核心和阴离子羧基, 推测类固醇骨架将促进石胆酸在 PVDF 上的吸附, 而羧酸基团将提供电泳沉积所需的电荷。为此, 研究了不同石胆酸的添加剂量对电泳沉积 PVDF 薄膜质量的影响。优化实验条件如表 1 所示。

表 1 电泳沉积 PVDF 薄膜优化实验研究
Tab.1 Study on optimization of PVDF thin films obtained by EPD

编号	$V_{\text{异丙醇}}/\text{mL}$	$w_{\text{PVDF}}/\%$	$V_{\text{石胆酸}(1\text{wt}\%)/\text{mL}}$
1	50	2	0
2	50	2	1
3	50	2	2
4	50	2	3
5	50	2	4
6	50	2	5

不同石胆酸添加剂量下沉积的 PVDF 薄膜如图 2 所示。由图 2 可见, 当添加 3 mL 石胆酸溶液时, 在铜片上沉积 PVDF 的量较多, 且薄膜均匀。添加 4、5 mL 石胆酸溶液时, 铜片表面沉积的 PVDF 膜变薄, 且薄膜不均匀。

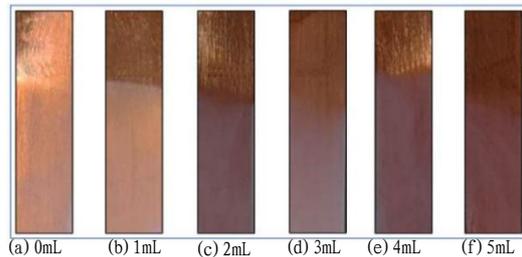


图 2 不同石胆酸添加剂量的 PVDF 薄膜
Fig. 2 PVDF thin films with different amounts of lithocholic acid added

此外, 为了进一步验证石胆酸对 PVDF 粒子表面电荷的影响, 对添加不同剂量石胆酸的电泳液进行了 Zeta 电位测试, 如图 3 (a) 所示。由图 3 (a) 可见, 当 PVDF 电泳液中不添加石胆酸表面活性剂时, Zeta

电位为 1.43 mV, 且为正值, 说明 PVDF 表面呈现正电性; 随着石胆酸添加剂量的增加, PVDF 电泳液的 Zeta 电位由正值变为负值且绝对值增加。其中, 在添加 3 mL 石胆酸溶液时, PVDF 电泳液的 Zeta 电位绝对值达到最大, 而后随着石胆酸添加剂量的增加, Zeta 电位绝对值下降。分析其原因, 认为: 首先, 石胆酸是一种阴离子表面活性剂, 能够有效改变 PVDF 粒子的表面电性, 并增加其表面电荷量; 其次, 当石胆酸的添加剂量为 3 mL 时, Zeta 电位的绝对值达到最大, 从图 3 (b) Zeta 电位分布峰可见, 添加 3 mL 的石胆酸时电泳液的电位分布峰尖锐且分布较窄。但是, 若石胆酸的添加量过多 (如 4, 5 mL), 会造成 PVDF 表面电荷过多, 粒子之间互斥力加强, 进而发生沉降, 表现为 Zeta 电位绝对值下降, 对应的电泳沉积效果也变差。

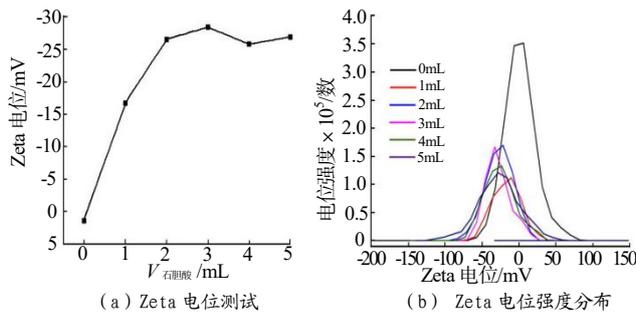


图 3 不同石胆酸添加剂量 PVDF 悬浮液的 Zeta 电位及电位强度分布

Fig. 3 The Zeta potential and Zeta potential intensity distribution of PVDF suspension with different amounts of lithocholic acid added

上述研究表明, 石胆酸作为一种表面活性剂, 能够吸附在 PVDF 表面, 使 PVDF 表面具有足够的电荷, 有利于其在电场力驱动下有序迁移和形成薄膜。

2.2 样品结构分析

为了了解沉积薄膜的组分, 采用 X-射线衍射仪对样品进行了表征, 结果如图 4(a) 所示。根据 PVDF (ICSD)、Al (ICSD 43423) 和 CuO (ICSD 69757) 的标准卡片, 在 PVDF/Al/CuO 复合膜中能够检测到 CuO ($32.69, 35.49, 39.06, 48.75, 58.44, 61.76, 68.39^\circ$), Al ($38.55, 44.65, 67.37^\circ$) 和 PVDF ($18.23, 19.93, 26.50^\circ$) 的代表性衍射峰。此外, 43° 和 51° 处的衍射峰是纯铜片衬底。结果表明, 通过 EPD 技术可以有效地将有机高分子 PVDF 与无机纳米粒子 Al、CuO 组装成复合薄膜。另外, 为了进一步验证复合薄膜中各组分的

结构, 检测了样品的红外光谱, 如图 4 (b) 所示。与 Al/CuO 复合膜相比, 在 PVDF/Al/CuO 样品中能够检测到 PVDF 的红外特征峰。在 $1409, 1188 \text{ cm}^{-1}$ 处分别是 PVDF 中 CH_2 的变形伸缩振动吸收峰和 CF_2 的伸缩振动吸收峰。

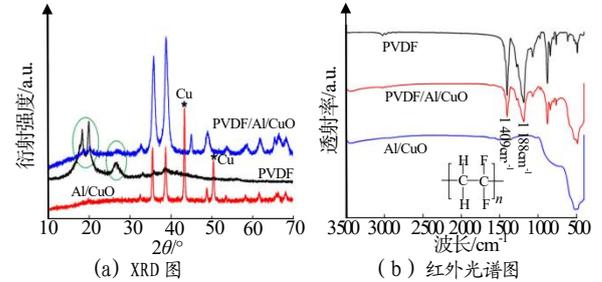


图 4 XRD 及红外光谱图
Fig. 4 XRD and FT-IR spectrogram of the prepared samples

2.3 样品形貌分析

采用扫描电镜对样品的形貌进行了分析, 结果如图 5 所示。

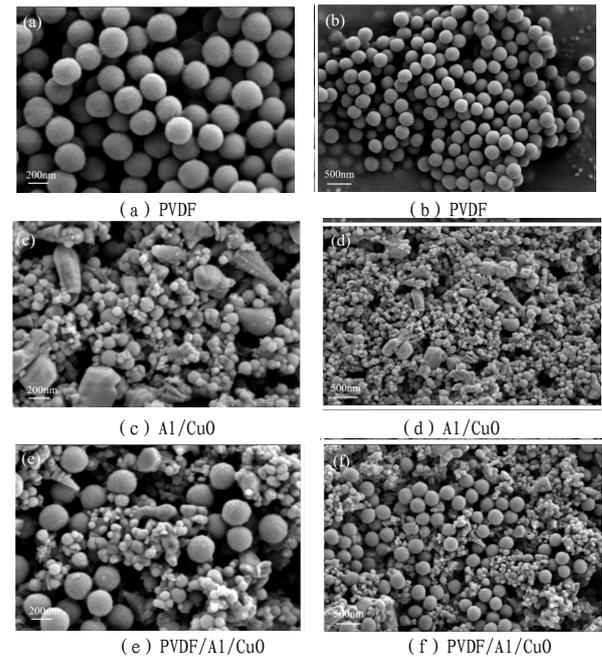


图 5 PVDF, Al/CuO, PVDF/Al/CuO 薄膜的 FE-SEM 图像
Fig. 5 The FE-SEM images of PVDF, Al/CuO and PVDF/Al/CuO

由图 5 (a) ~ (b) 可见, PVDF 呈现球形, 表面光滑, 分布均匀, 球形尺寸约为 200 nm。由图 5 (c) ~ (d) 中可以看出, 在 Al/CuO 复合薄膜中有块状的 CuO 和球状的 Al, 两种粒子均匀复合, 纳米铝的尺寸为 50~100 nm。可以看出, 电泳沉积技术在制备薄膜的过程中并未破坏纳米颗粒的结构和形貌。由图 5 (e) ~ (f) 中能够清楚地看到, 球形的 PVDF 均匀分布在 Al、CuO 颗粒之间, 再次证明通过电泳沉积

技术能够将有机高分子与无机纳米粒子复合在一起, 从而获得 PVDF/Al/CuO 有机/无机杂化含能薄膜。

2.4 含能特性及反应机理研究

为了探究 PVDF 不同添加量时, PVDF/Al/CuO 复合薄膜的燃烧性能, 对样品进行了点火试验, 并采用高速摄像机记录了燃烧过程, 结果如图 6 所示。

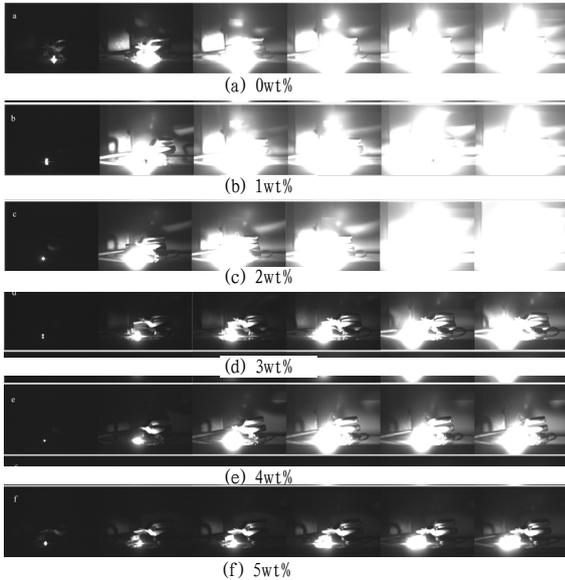


图 6 不同 PVDF 添加量的 PVDF/Al/CuO 复合薄膜燃烧过程
Fig.6 Combustion process of PVDF/Al/CuO composite films with different amounts of PVDF

由图 6 可见, 试验中电源开启的瞬间, 样品迅速反应, 产生了明亮的火焰, 伴随着剧烈的爆鸣声。其中, 当 PVDF 的添加量为 2 wt% 时, PVDF/Al/CuO 复合薄膜的反应效果最好, 且较 Al/CuO 样品的燃烧效果突出。然而, 当 PVDF 的添加量为 3 wt%、4 wt%、5 wt% 时, 燃烧效果变差。当 PVDF 添加量过高时, 在 Al/CuO 体系中占比过多, 造成 Al 和 CuO 接触面积变小, 进而影响了体系的氧化还原反应。

为了定量研究含能薄膜的能量释放效果, 在氩气氛围中对比测试了 PVDF(2wt%)/Al/CuO 和 Al/CuO 复合薄膜的放热量, 如图 7 所示。

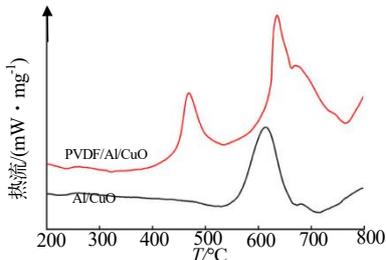


图 7 Al/CuO 和 PVDF(2wt%)/Al/CuO 含能薄膜的 DSC 图
Fig.7 DSC diagram of Al/CuO and PVDF(2wt%)/Al/CuO energetic thin films

由图 7 可见, Al/CuO 体系的反应始于 565 °C, 结束于 700 °C, 反应过程有 1 个放热峰, 放热量为 1 200 J/g。PVDF(2wt%)/Al/CuO 薄膜的初始反应温度为 448 °C, 低于 Al/CuO 的温度, 终点温度为 750 °C, 反应过程有 2 个放热峰, 放热量为 3 924 J/g, 与 Al/CuO 样品相比增加了 2 724 J/g (约 3.2 倍)。

为了了解 PVDF/Al/CuO 体系的反应机理, 将燃烧产物进行了 SEM 和 XRD 表征, 如图 8 所示。

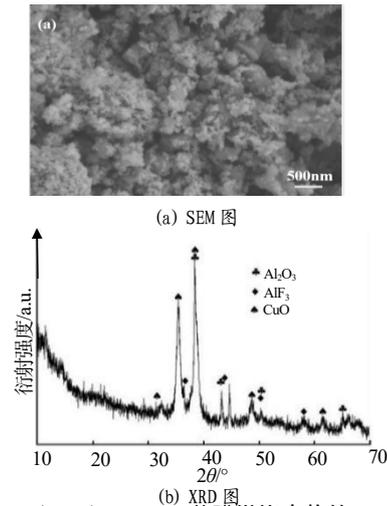


图 8 PVDF(2wt%)/Al/CuO 薄膜燃烧产物的 SEM 和 XRD 图
Fig.8 SEM and XRD of combustion products of PVDF(2wt%)/Al/CuO thin films

将图 8 (a) 与图 5 (f) 对比, 可见反应过后, 在产物中没有均匀球状物质的存在, 说明 PVDF、Al、CuO 3 种物质确实发生了化学反应。另外, 从图 8 (b) X-射线衍射结果中可以看出, 产物中有 Al₂O₃、AlF₃、CuO 等。因此, 推测 PVDF(2wt%)/Al/CuO 的反应机理为: 在外界温度不断升高的过程中, PVDF 开始分解 (361°C 以上), 产生氟酸、氟化物、氟碳化合物等一系列物质^[11], 氟酸能够腐蚀铝表面的钝化层, 进而释放出活性纳米铝; 此外, PVDF 作为一种有机分子, 含有 C、H、F 元素, 具有一定氧化性, 可以与纳米铝发生氧化还原反应, 生成 AlF₃^[12], 并释放热量, 产生第 1 个放热峰; 随着温度进一步升高, 达到 Al 与 CuO 反应的着火点, 纳米铝与 CuO 发生剧烈的铝热反应, 产生第 2 个放热峰。且第 2 个放热峰位置与 Al/CuO 体系放热峰的位置接近, 但 PVDF(2wt%)/Al/CuO 体系第 2 个放热峰较 Al/CuO 体系放热量大; 此外, PVDF 在加热条件下具有较好的黏性, 可以将纳米 Al 和 CuO 很好地粘结在一起, 使 Al 和 CuO 充分反

应。同时,这也是产物中出现 Al_2O_3 的原因(Al 被 CuO 氧化为 Al_2O_3)。产物中的 CuO 有 2 种来源:一是未反应的原料;二是铝热反应还原出来的铜,在空气中氧化导致的。综上所述, PVDF/Al/CuO 含能薄膜显示出更好的放热性能,且与上述燃烧结果一致。

3 结论

基于含氟聚合物的强氧化及含氟量高的特性,以聚偏二氟乙烯 PVDF 为代表,通过电泳沉积方法制备了 PVDF/Al/CuO 复合含能薄膜,并对其燃烧与放热性能进行了深入探究,得出的主要结论如下:

(1) 石胆酸作为一种阴离子表面活性剂,能够有效提升 PVDF 的表面电荷量,强化了 PVDF 电泳悬浮液的稳定性。PVDF 电泳沉积过程中石胆酸的最佳添加剂量为 3 mL (1wt%);

(2) 鉴于纳米铝表面钝化膜限制铝热剂的反应性能,借助 PVDF 有机高分子含氟氧化性及反应过程破坏氧化铝钝化层,从而释放活性铝的机理,研究其对传统铝热剂 Al/CuO 燃烧性能的影响。筛选了 PVDF/Al/CuO 含能特性最佳的实验条件:当 PVDF 添加量为 2wt% 时, PVDF/Al/CuO 复合含能薄膜燃烧效果最好,放热量高达 $3\,924\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,与 Al/CuO 相比增加了 $2\,724\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;

(3) 有机高分子 PVDF 能够与无机纳米铝、氧化铜粒子通过电泳沉积技术复合成膜,并且改善 Al/CuO 铝热剂的燃烧效果。本研究有望为电化学方法制备有机/无机杂化含能薄膜提供参考。

参考文献:

- [1] Zapata J, Nicollet A, Julien B, et al. Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates[J]. *Combustion and Flame*, 2019(205): 389-396.
- [2] He W, Liu P J, Yan Q L, et al. Highly reactive metastable intermixed composites (MICs): preparation and characterization[J]. *Advanced Materials*, 2018(30): 1706-293(1-20).
- [3] Marín L, Gao Y Z, Rossi C, et al. Performance enhancement via incorporation of ZnO nanolayers in energetic Al/CuO multilayers[J]. *Langmuir*, 2017(33): 11086-11093.
- [4] Westphal E R, Murray A K, Son S F, et al. The effects of confinement on the fracturing performance of printed nanothermites[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018(43): 1-9.
- [5] Li H J, Liu J, Ren H, et al. Spin-coating preparation of micro and nanothermite films and their combustion performances[J]. *Acta Armamentaria*, 2017(38): 267-272.
- [6] Sullivan K T, Worsley M A, Kuntz J D, et al. Electrophoretic deposition of binary energetic composites[J]. *Combustion and Flame*, 2012(159): 2210-2218.
- [7] Yin Y J, Li X M. Al/CuO composite coatings with nanorods structure assembled by electrophoretic deposition for enhancing energy released[J]. *Vacuum*, 2019(163): 216-223.
- [8] Wu J X, Feng B, Gao Z R, et al. Investigation on the thermal decomposition and thermal reaction process of PTFE/Al/MoO₃ fluorine-containing thermite[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021(241): 109676(1-7).
- [9] Mccollum J, Pantoya M L, Iacono S T. Activating aluminum reactivity with fluoropolymer coatings for improved energetic composite combustion[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015(7): 18742-18749.
- [10] Zhao Q, Liu X, Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of materials using lithocholic acid as a dispersant[J]. *Materials Letters*, 2020(275): 128129(1-4).
- [11] 卓震. 聚偏二氟乙烯(PVDF)特性及其在过程工业中应用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2004,16(2):118-120.
- [12] Collard D N, Fleck T J, Rhoads J F, et al. Tailoring the reactivity of printable Al/PVDF filament[J]. *Combustion and Flame*, 2021(223):110-117.