

文章编号: 1003-1480 (2024) 03-0007-07

纳米Al/MnO₂亚稳态分子间复合薄膜的电泳沉积制备及热性能

邓正亮, 王亚军, 何鹏飞, 刘瑞华, 甘强, 冯长根

(北京理工大学 机电学院, 北京, 100081)

摘要: 为将纳米 Al/MnO₂ 亚稳态分子间复合物 (Metastable intermolecular composite, MIC) 薄膜应用于微机电系统, 采用水热法制备了 MnO₂ 纳米棒和 MnO₂ 纳米线, 采用电泳沉积技术 (Electrophoretic deposition, EPD) 制备了纳米 Al/MnO₂ MIC 薄膜, 对其结构、微观形貌以及热性能进行表征分析, 并开展不同悬浮液浓度及电场强度下 Al/MnO₂ MIC 薄膜的沉积动力学研究。结果表明: 沉积的 MIC 膜均匀致密, 无明显裂纹; 纳米 Al 在薄膜中处于过剩状态; Al/MnO₂ 纳米棒薄膜的放热量高于 Al/MnO₂ 纳米线。在沉积电压 (或悬浮液浓度) 不变的情况下, 沉积质量与沉积时间呈抛物线关系, Al/MnO₂ 纳米棒的沉积效率高于 Al/MnO₂ 纳米线。研究表明 EPD 法是制备纳米 Al/MnO₂ MIC 薄膜的理想方法, 具有应用于微机电系统领域的潜力。

关键词: 亚稳态分子间复合物; 含能薄膜; 电泳沉积; 沉积动力学; 热性能

中图分类号: TJ55 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.002

Cathodic Electrophoretic Deposition and Thermal Properties of Nano-Al/MnO₂ Metastable Intermolecular Composites

DENG Zheng-liang, WANG Ya-jun, HE Peng-fei, LIU Rui-hua, GAN Qiang, FENG Chang-gen
(School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract: In order to apply nano-Al/MnO₂ metastable intermolecular composite (MIC) films to micro-electro-mechanical systems (MEMS), MnO₂-nanorod and MnO₂-nanowire were successfully prepared by a hydrothermal method, and nano-Al/MnO₂ MIC films were fabricated by an electrophoretic deposition (EPD) process. The structure, morphology and thermal property of the nano-Al/MnO₂ MIC films were characterized and analyzed, and the deposition kinetics of nano-Al/MnO₂ MIC films were studied under different deposition voltage or suspension concentration. The results show that the deposited MIC film is uniform and dense without obvious cracks; Nano-Al is in a surplus state in the as-prepared film; The heat release of Al/MnO₂-nanorod MIC film is higher than that of Al/MnO₂-nanowire. With the deposition voltage (or suspension concentration) unchanged, there is a parabolic relationship between deposition mass and deposition time, and Al/MnO₂-nanorod has a higher deposition efficiency than Al/MnO₂-nanowire. The study indicates the EPD method is promising for the preparation of nano-Al/MnO₂ MIC films, and is applicable to the field of MEMS.

Key words: Metastable intermolecular composite; Energetic film; Electrophoretic deposition; Deposition kinetics; Thermal property

亚稳态分子间复合物 (Metastable intermolecular composites, MIC) 由于点火后具有高能量输出、高

收稿日期: 2023-10-30

作者简介: 邓正亮 (1999-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事纳米铝热剂应用研究。

通讯作者: 王亚军 (1975-), 男, 博士, 主要从事微纳米复合含能材料研究。

基金项目: 国家自然科学基金 (No.22275018)。

引用本文: 邓正亮, 王亚军, 何鹏飞, 等. 纳米 Al/MnO₂ 亚稳态分子间复合薄膜的电泳沉积制备及热性能[J]. 火工品, 2024(3): 07-13.

温和和高能量密度等特点, 在含能材料领域引起了广泛的关注。其潜在的应用领域包括炸药、焊接、半导体桥、微型固体推进器、爆炸箔起爆器和生物灭菌等方面^[1-3]。在大量 MIC 的相关研究中, 常以 CuO、NiO 或 Fe₂O₃ 为氧化剂^[4-5], 而 MnO₂ 较少受到关注。理论计算结果表明, 以 MnO₂ 为氧化剂的 MIC 材料的绝热反应温度 (2 822 °C) 和放热量 (4.72 kJ·g⁻¹) 远高于其他材料^[6]。朱莹等^[7]采用磁控溅射法制备了 Al/MnO₂ 复合含能材料, 其反应起始温度为 510 °C, Al 熔融前的放热量达到 2 380 J·g⁻¹。安亭等^[8]研究发现, MnO₂ 纳米管和超级铝热剂 Al/MnO₂ 的加入能影响环三甲基三胺的热分解行为和分解过程, 加剧原有占主导的液相分解变为二次的气相反应, 并显著改变环三甲基三胺分解的主峰形状。Song 等^[9]采用电喷雾法制备了 Al/MnO₂/PVDF 薄膜, 其热反应的主要产物为 MnAl₂O₄、MnF₂ 和 AlF₃, 表明该纳米复合含能材料可以充分利用 MnO₂。

物理混合是制备 MIC 材料的一种简便方法, 但由于与微机电系统 (Micro-electro-mechanical systems, MEMS) 工艺不兼容, 难以满足火工结构小型化的要求^[10-11]。将 MIC 材料以薄膜形式直接与含能器件一体化集成, 可使器件的制造更加安全和简单。纳米薄膜材料结构紧凑, 还可以提高含能器件的能量释放或压力输出。在薄膜的制备方法中, 电泳沉积 (Electrophoretic deposition, EPD) 具有简单、低成本、制备周期短及只需调整 EPD 参数 (如沉积电压和时间) 即可控制涂层微观结构的巨大优势^[12], 采用该技术可实现片上含能薄膜制备而将其应用于 MEMS。EPD 的原理是通过直流电场作用将分散在稳定悬浮液中的胶体颗粒沉积在导电电极上而形成薄膜材料。在复合含能材料领域, 使用该方法已经制备了 Al/Fe₂O₃^[13-14], Al/NiO^[15], Al/CuO^[16-17], Al/MoO₃^[18-19], Al/PVDF 和 Al/PTFE^[20]。但目前未见关于沉积 Al/MnO₂ MIC 材料的报道。

本研究通过水热法制备纳米 MnO₂ 纳米棒 (MnO₂-nanorod) 和 MnO₂ 纳米线 (MnO₂-nanowire), 通过 EPD 在镍板上沉积带正电荷的颗粒制备出纳米 Al/MnO₂ MIC 薄膜, 并研究其沉积动力学和热反应性能。

1 实验

1.1 纳米 MnO₂ 的合成

制备 MnO₂ 纳米棒时, 首先, 将 0.15 g KMnO₄ 和 0.27 g MnCl₂·4H₂O 溶于 40 mL 去离子水中, 室温搅拌 30 min; 然后, 将溶液转移至 50 mL Teflon 内衬的水热反应釜中, 在 140 °C 烘箱中处理 12 h。收集所得沉淀物, 用去离子水和乙醇洗涤 6 次; 最后, 将沉淀物在 60 °C 下干燥 12 h。

MnO₂ 纳米线的制备方法与 MnO₂ 纳米棒相似。初始原料为 0.543 4 g K₂S₂O₈、0.341 5 g MnSO₄·H₂O 和 0.284 1 g Na₂SO₄。水热反应温度为 120 °C。

1.2 电泳沉积过程

本研究所有的 EPD 过程中, 悬浮液中固体颗粒的浓度固定为 4 g·L⁻¹。悬浮液由 50 mL C₂H₅OH、0.01 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, *M_w*=10 000)、0.04 g MgCl₂·6H₂O 组成。Al 粉和纳米 MnO₂ 的用量如表 1 所示。热重 (TG) 分析表明, 本研究使用的 100 nm 的 Al 颗粒的活性铝含量为 67.9%。

表 1 EPD 过程中 MIC 的组分含量

Tab.1 MIC composition in the EPD process

样品	<i>m</i> _{Al} /g	<i>m</i> _{MnO₂ 纳米棒} /g	<i>m</i> _{MnO₂ 纳米线} /g	Φ^*
Al/MnO ₂ 纳米棒	0.058 5	0.141 5	-	2.0 (1.36)
Al/MnO ₂ 纳米线	0.090 6	-	0.109 4	1.0 (0.68)

注: *括号内的数据是根据活性铝含量计算的。

采用当量比 Φ 描述 MIC 系统中燃料 (Al) 与氧化剂 (MnO₂) 的比例, 计算公式如式 (1) 所示。

$$\Phi = \frac{(F/O)_{\text{actual}}}{(F/O)_{\text{stoich}}} \quad (1)$$

式 (1) 中: F 和 O 分别表示燃料和氧化剂, 下标 actual 和 stoich 分别表示实际比和理论化学计量比。

与单组分沉积不同, 在多组分沉积过程中需要考虑不同组分颗粒之间的竞争沉积。MIC 材料通常在 $\Phi > 1.0$ 时表现出最佳性能, 因此, 通过调节悬浮液中初始组分比例来控制 MIC 薄膜中各组分的当量比, 并采用 X 射线能谱仪 (EDS) 技术对两种 MIC 薄膜的元素含量进行定量分析, 以评估薄膜的性能。

EPD 过程中, 将 2 个沉积面积为 40 mm×30 mm 的矩形镍板 (50 mm×30 mm×1 mm) 在 100 V 的直流

电场下垂直浸入悬浮液中作为电极。两电极间距固定为 1.5 cm。沉积完成后,将湿薄膜置于 60 °C 的烘箱中干燥 0.5 h,得到 Al/MnO₂ 薄膜。薄膜和极板的总质量用精度为 0.000 1 g 的电子天平测量,薄膜质量 (Δm) 通过式 (2) 计算。

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (2)$$

式 (2) 中: m_1 为极板的质量, g; m_2 为极板和薄膜的总质量, g。

1.3 表征方法

采用 BACPC S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 和配套 EDS 观察薄膜的表面微观形貌。采用 Cu K α 辐射源的 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8) 和拉曼光谱仪 (Raman, In Via) 测定薄膜的晶相和组成。采用 SDT-Q600 (TA Instruments) 同步热分析仪 (TG-DSC) 在氮气气氛 (50 mL·min⁻¹) 下分析薄膜的热反应性能。

2 结果与讨论

2.1 结构和微观形貌

水热法制备的纳米 MnO₂ 的 SEM 图像如图 1 (a) ~ (b) 所示。由图 1 (a) ~ (b) 可见, MnO₂ 纳米棒尺寸均匀, 结构完整, 直径为 100~200 nm。MnO₂ 纳米线具有一维线型结构, 直径为 20~40 nm, 长度为 1~2 μ m。100 V 电压下沉积 10 min 的 Al/MnO₂ 薄膜的 SEM 图像如图 1 (c) ~ (d) 所示, 图中右上角为实物图。由图 1 (c) ~ (d) 可见, 薄膜表面相对平坦致密, 没有明显的裂纹与不规则现象。对比两种薄膜发现, 纳米 Al 在 MnO₂ 纳米棒中分散更加均匀, 而在 Al/MnO₂ 纳米线薄膜中纳米 Al 存在少量团聚。

Al/MnO₂ 纳米棒薄膜及 Al/MnO₂ 纳米线薄膜的 EDS 分析如图 1 (e) ~ (f) 所示, 可见 Al、Mn 和 O 的元素信号均出现在 EDS 谱中, 表明 EPD 法对薄膜组分的混合效果良好。根据 EDS 数据, 得到 Al/MnO₂ 纳米棒薄膜的 $\phi=1.12$, Al/MnO₂ 纳米线薄膜的 $\phi=1.31$, 均满足 MIC 材料富燃料 (Al) 的要求。元素 C 和 Au 的信号分别是导电胶带和喷金导致的, 在数据处理时已自动忽略。因此, 在 EPD 制备 MIC 薄膜过程中,

并未引入其他杂质。

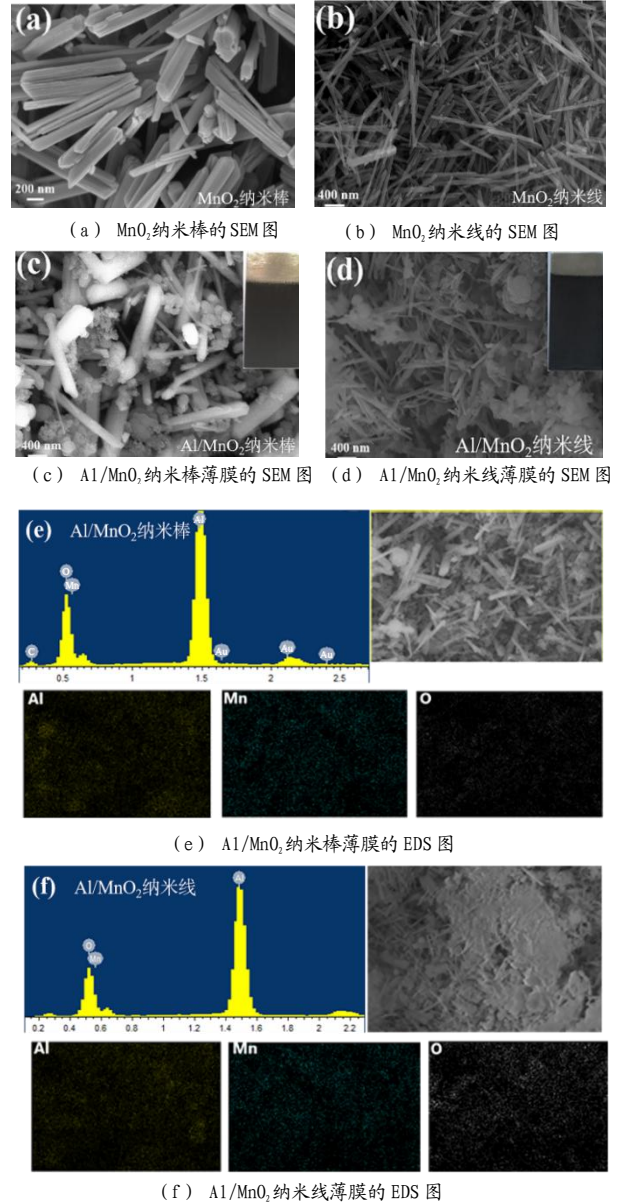


图 1 MnO₂ 纳米棒、MnO₂ 纳米线以及 Al/MnO₂ 薄膜的结构和微观形貌图

Fig.1 SEM images of MnO₂-nanorod, MnO₂-nanowire, Al/MnO₂-nanorod film, Al/MnO₂-nanowire film, and EDS spectrum of Al/MnO₂-nanorod film, Al/MnO₂ nanowire film

纳米 Al、MnO₂ 纳米棒、MnO₂ 纳米线、Al/MnO₂ 纳米棒薄膜和 Al/MnO₂ 纳米线薄膜的 XRD 图谱如图 2 (a) 所示。由图 2 (a) 可见, 纳米 Al 在 2θ 为 38.4, 44.7, 65.0, 78.2, 82.4° 处有较强的衍射峰, 分别对应于 (111), (200), (220), (311), (222) 晶面。

未检测到 Al₂O₃ 相, 这可能是由于 Al₂O₃ 的含量较少以及无定型结构所致。 2θ 为 28.7, 37.3, 41.0,

42.8, 46.1, 56.7, 59.4, 64.8, 67.2, 72.3, 79.6° 处的特征衍射峰分别对应 β -MnO₂ 的 (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), (202) 晶面。较强的特征衍射峰和尖锐的半峰表明, 两种不同微观形貌的 MnO₂ 均具有良好的结晶度。在两种薄膜的 XRD 图谱中成功检测到了 Al 和 MnO₂ 的主要衍射峰, 表明 EPD 过程对 MnO₂ 的晶型没有影响, 两种微观形貌的 MnO₂ 均保持了热力学稳定的 β -MnO₂ 晶型。图 2 (b) 拉曼光谱显示, 两种形貌的 MnO₂ 均存在 3 个峰值。纳米线的振动峰强度明显低于纳米棒。位于 185 cm⁻¹ 和 278 cm⁻¹ 处的振动峰属于 MnO₂ 中的 Mn-O-Mn 扭曲振动, 位于 670 cm⁻¹ 处的振动峰对应于锰氧八面体中 Mn-O 键的 A_{1g} 振动模式。

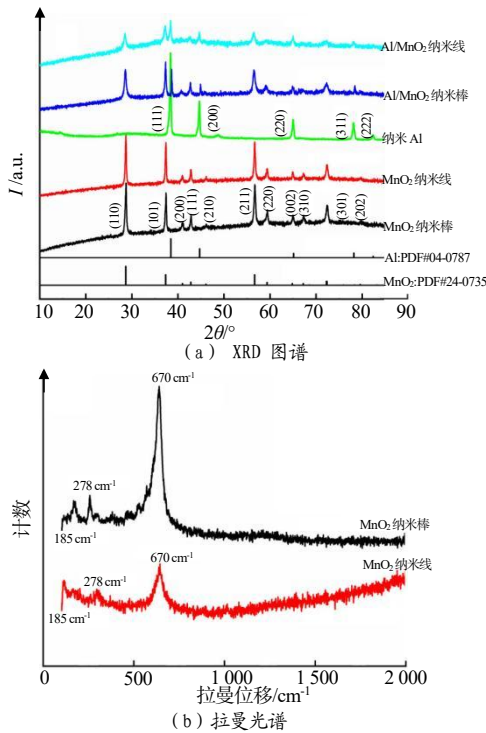


图 2 XRD 图谱及拉曼光谱

2.2 沉积动力学

EPD 过程中的颗粒积累是一个动态驱动过程。研究不同悬浮液浓度 (3, 4, 5 g·L⁻¹) 与电场强度 (50, 75, 100 V) 下 Al/MnO₂ MIC 薄膜的沉积动力学。

实验结果表明, 当悬浮液的酸碱性表现为中性时, 未观察到固体颗粒的沉积。为了保证有效沉积, 初始颗粒表面需吸附足够的带电粒子。为达成该目的, 在悬浮液中加入 0.01 g PVP 和 0.04 g MgCl₂·6H₂O 作为

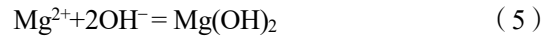
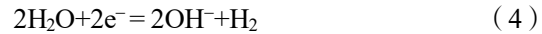
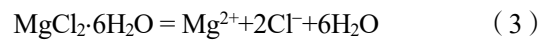
添加剂。MgCl₂·6H₂O 主要有 2 个作用: 首先, Mg²⁺ 可被悬浮的纳米粒子吸附, 这些带正电荷的纳米粒子会向阴极定向迁移而实现沉积; 其次, MgCl₂·6H₂O 可通过电化学还原过程以 Mg(OH)₂ 的形式沉积在阴极上, 以承接纳米粒子^[20]。

由于添加剂存在水合物, H₂O 电离会产生氢离子 (H⁺), 因此确定添加剂中活性离子 (Mg²⁺ 或 H⁺) 的主导作用极为重要。对比实验结果如表 2 所示。

表 2 活性离子验证实验结果

Tab. 2 Results of active ion verification test		沉积质量/g
组分		
空白组	50 mL C ₂ H ₅ OH+0.04 g PVP+0.2 g Al	~0
实验组	50 mL C ₂ H ₅ OH+0.04 g PVP+1 mL H ₂ O+0.2 g Al	~0

由表 2 可见, 与空白组 (无水) 相比, 仅加入 H₂O 并没有使沉积质量显著增加, 说明 H₂O 和 C₂H₅OH 的电离度都相对较低, 不足以为 EPD 提供足够的活性离子。由于 MgCl₂ 的电离度远高于 H₂O 和 C₂H₅OH, 且在沉积过程中, 固体颗粒能够定向沉积至阴极, 因此可以确定 Mg²⁺ 是主导的活性离子。MgCl₂·6H₂O 的电离过程如式 (3) ~ (5) 所示^[21-23]。



纳米 Al 薄膜的沉积质量随 MgCl₂·6H₂O 添加量的变化趋势 (3 次实验的平均值), 如图 3 所示。

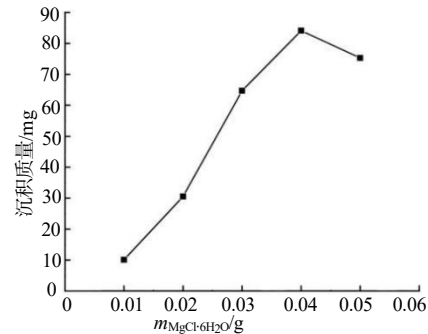


图 3 纳米 Al 薄膜沉积质量与 MgCl₂·6H₂O 添加量的关系
Fig.3 Relationship between the deposition mass of Al thin film and the added amount of MgCl₂·6H₂O

由图 3 可见, 随着 MgCl₂·6H₂O 添加量的增加, 沉积质量先增大后减小, 在添加量为 0.04 g 时达到最大。当 MgCl₂·6H₂O 添加量小于 0.04 g 时, 纳米 Al 表面对 Mg²⁺ 的吸附能力随添加量的增加而增大, 宏观上提高了薄膜的沉积效率。当 MgCl₂·6H₂O 的添加量超过 0.04 g 时, 沉积质量开始下降。这主要有如下

2个原因：(1) 由于加入的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 中含有一定量的水，在电场作用下于阴极处发生析氢反应，产生的气泡与周围流体介质共同对薄膜沉积产生扰动，导致颗粒脱落；(2) 当 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的添加量超过 0.04 g 时，电场的主要运载对象开始由吸附有 Mg^{2+} 的纳米 Al 转变为 Mg^{2+} 。因此，确定 0.04 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为最佳添加量。

薄膜的沉积质量与沉积时间的关系如图 4 所示。

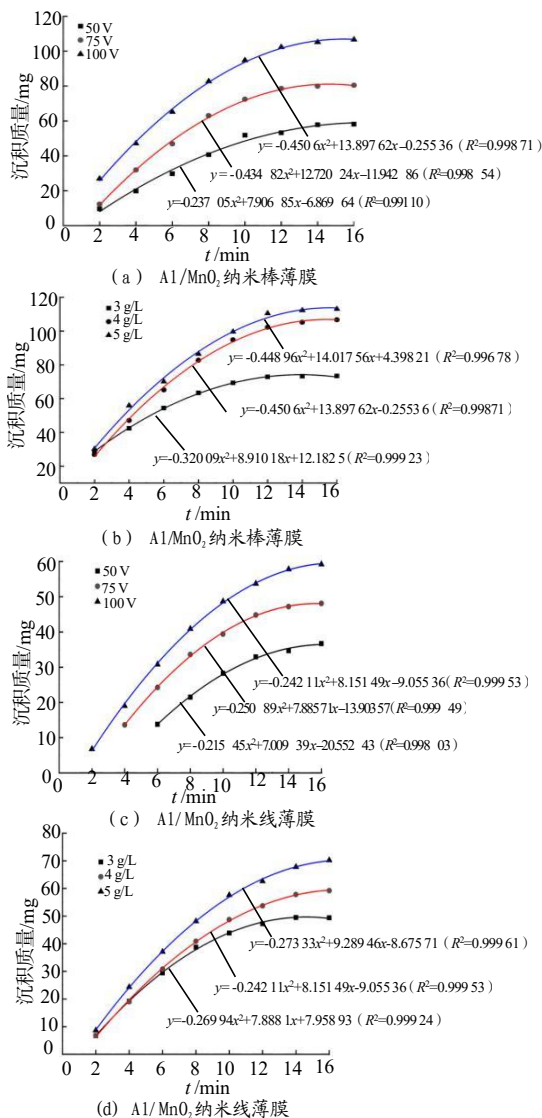


图 4 EPD 法制备 Al/MnO₂ 薄膜的沉积质量与沉积时间的关系
Fig.4 Relationship between deposition mass and deposition time for Al/MnO₂ films prepared by EPD

沉积质量 (y) 与沉积时间 (x) 的关系可以用式 (6) 表示^[24]。在所有沉积条件下，二者均呈现抛物线关系，基本符合 Hamaker 方程 (式 (7)) 的预测^[25]。

$$y = ax^2 + bx + c \quad (6)$$

式 (6) 中： a 、 b 和 c 均为常数。

$$Y = \sigma \cdot c \cdot \iint dV/dn \cdot dS \cdot dt \quad (7)$$

式 (7) 中： Y 为沉积质量，g； c 为悬浮液浓度， $g \cdot mL^{-1}$ ； σ 为常数（取决于悬浮液化学组成，与实验物理条件无关）； dV/dn 为垂直于电极表面的外加电场， $V \cdot m^{-1}$ ； S 为极板面积， mm^2 ； t 为沉积时间，min。

在 EPD 过程中，随沉积时间增加，沉积效率逐渐降低。这主要由 3 方面因素导致：(1) 电阻层。随着时间增加，沉积膜变厚，使得沉积阻力逐渐增大。作用在带电粒子上的有效电压逐渐减小，导致颗粒转移速度逐渐降低；(2) 浓度。随着 EPD 过程的持续进行，悬浮液中待沉积颗粒浓度降低，悬浮液提供的带电粒子数量逐渐减少；(3) 温度。电泳是一个持续加热的过程，由电阻热引起的悬浮液温度升高是不可忽略的。随温度升高，极板附近介质的扰动作用加强，容易造成沉积颗粒脱落。从图 4 还可以看出，随着沉积电压的提高，电场力增大，沉积质量增大。此外，悬浮液浓度越高，参与沉积的带电粒子越多，沉积效率越高。在相同的沉积条件下，由于悬浮液的稳定性更高，Al/MnO₂ 纳米棒的沉积质量均显著高于 Al/MnO₂ 纳米线。

2.3 热性能

Al/MnO₂ 薄膜的热分析结果如图 5 所示。

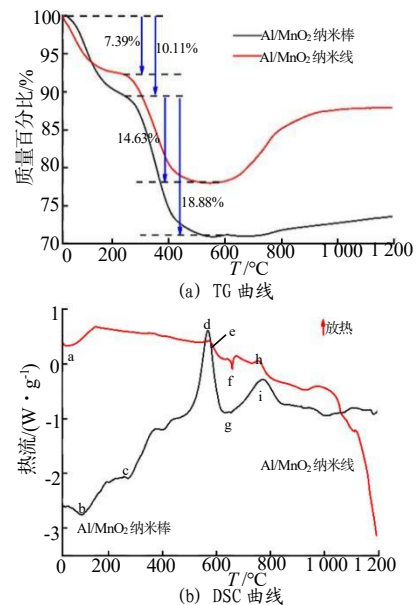


图 5 Al/MnO₂ 薄膜的热分析曲线 (升温速率为 $10 K \cdot min^{-1}$)
Fig.5 Thermal analysis of Al/MnO₂ films at a heating rate of $10 K \cdot min^{-1}$

由图 5(a)可见, 在室温~230 °C 范围内, Al/MnO₂ 纳米棒薄膜与 Al/MnO₂ 纳米线薄膜的失重率分别为 10.11% 和 7.39%。失重主要是由吸附的水和溶剂 (C₂H₅OH) 蒸发引起的, 对应于图 5(b) 中 a、b、c 3 个吸热峰。其中峰 a 和峰 b 是 MnO₂ 去除物理吸附水所致, 峰 c 则是 MnO₂ 去除化学吸附水的过程。随后, TG 曲线中出现一个急剧的失重过程 (Al/MnO₂ 纳米棒: 18.88%; Al/MnO₂ 纳米线: 14.63%), DSC 曲线中也出现 2 个放热峰 (d 和 e)。该阶段 MnO₂ 发生热分解反应, 生成的 O₂ 与 Al 反应生成 Al₂O₃^[26]。反应方程式如式 (8)~(9) 所示。

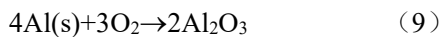
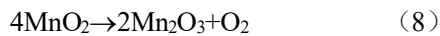
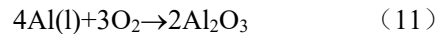
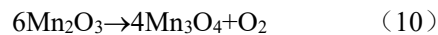


图 5(b) 中, 两种 MIC 薄膜的 DSC 曲线在 660 °C 附近出现 1 个微弱的吸热峰 (f 和 g), 对应于 Al 的熔融吸热过程。在 770 °C 左右出现 1 个显著的放热峰 (h 和 i), 对应于 Mn₂O₃ 与熔融 Al 之间的反应^[26]。反应方程式如式 (10)~(11) 所示。



值得注意的是, 室温~230 °C 的温度范围内, Al/MnO₂ 纳米棒比 Al/MnO₂ 纳米线脱去了更多的水分, 意味着 Al/MnO₂ 纳米棒在制备和储存过程中更容易吸水。

从 DSC 曲线可以看出, Al/MnO₂ 纳米棒的 2 个主要放热峰面积比 Al/MnO₂ 纳米线更大, 释放的能量更多。在 660 °C 附近, Al/MnO₂ 纳米线的熔融吸热峰面积大于 Al/MnO₂ 纳米棒, 表明纳米 Al 粉残留更多。而根据图 1~2 的分析结果, 两种薄膜表面均较为均匀致密, 形貌平整, 没有出现凹凸不平或皱褶的现象, 并且均满足 $\phi > 1$ 的要求。同时, EPD 过程对两种薄膜的组分结构均没有造成影响。但从图 1(c)~(d) 的 SEM 图像可以看出, 纳米 Al 在 MnO₂ 纳米线中出现了少量团聚, 而在 MnO₂ 纳米棒中则分布得更加均匀。综合形貌分析、结构分析和热分析的结果, 可以认为, 纳米 Al 与 MnO₂ 纳米棒之间的反应更加彻底, Al/MnO₂ 纳米线薄膜中的团聚现象可能是出现这种差异的原因之一。

3 结论

采用水热法合成了具有两种微观形貌的纳米 MnO₂, 并成功将其与纳米 Al 通过 EPD 法制备得到 MIC 薄膜。薄膜的沉积质量与沉积时间呈抛物线关系, 与 Hamaker 方程一致。Al/MnO₂ 纳米棒的沉积效率高于 Al/MnO₂ 纳米线。热分析结果表明, Al/MnO₂ 纳米棒薄膜具有更优异的能量释放特性。总体上, Al/MnO₂ 纳米棒薄膜的性能优于 Al/MnO₂ 纳米线薄膜。研究表明, 纳米 MnO₂ 的微观形貌和结构对 Al/MnO₂ 薄膜的热性能和沉积动力学有着重要影响。

参考文献:

- [1] Wang Kexin, Hu Tengjiang, Zhao Yulong, et al. Research on a MEMS pyrotechnic with a double-layer barrier safety and arming device [J]. Defence Technology, 2022, 18(11): 2 034-2 044.
- [2] Xu Jianbing, Tai Yu, Ru Chengbo, et al. Characteristic of energetic semiconductor bridge based on Al/MoO_x energetic multilayer nanofilms with different modulation periods [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(11): 113 301-113 307.
- [3] Staley C S, Raymond K E, Thiruvengadathan R, et al. Effect of nitrocellulose gasifying binder on thrust performance and high-g launch tolerance of miniaturized nanothermite thrusters [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(3): 374-382.
- [4] Luo Qingping, Long Xinping, Nie Fude, et al. Deflagration to detonation transition in weakly confined conditions for a type of potentially novel green primary explosive: Al/Fe₂O₃/RDX hybrid nanocomposites [J]. Defence Technology, 2023 (22): 28-36.
- [5] Feng Shenghua, Xiong Guolin, Zhu Weihua. Ab initio molecular dynamics studies on the ignition and combustion mechanisms, twice exothermic characteristics, and mass transport properties of Al/NiO nanothermite [J]. Journal of Materials Science, 2021(56): 11 364-11 376.
- [6] Lv Huiping, Pan Gongpei, Chen Xin, et al. Experimental study

- on the thermodynamic properties of thermites [J]. *Advanced Materials Research*, 2012(550): 2 777-2 781.
- [7] 朱莹, 马小霞, 张开黎. 纳米结构MnO₂/Al含能复合物的制备及其反应特性研究[J]. *火工品*, 2018(1): 23-27.
- [8] 安亭, 赵凤起, 马海霞, 等. 氧化锰纳米管及其超级铝热剂: 制备及对环三亚甲基三硝胺热分解的影响[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(1): 97-102.
- [9] Song Jiaying, Guo Tao, Ding Wen, et al. Study on thermal behavior and kinetics of Al/MnO₂ poly (vinylidene fluoride) energetic nanocomposite assembled by electrospray [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(44): 25 266-25 273.
- [10] Nellums R R, Terry B C, Tappan B C, et al. Effect of solids loading on resonant mixed Al-Bi₂O₃ nanothermite powders [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(5): 605-610.
- [11] Rossi C, Zhang Kaili, Esteve D, et al. Nanoenergetic materials for MEMS: a review [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16(4): 919-931.
- [12] Besra L, Liu Meilin. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) [J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52(1): 1-61.
- [13] Ke Xiang, Zhou Xiang, Hao Gaozi, 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.
- [14] 薛闯, 高贫, 王桂香, 等. Al/Fe₂O₃纳米铝热剂界面结构和稳定性的周期性密度泛函理论研究[J]. *含能材料*, 2022, 30(3): 197-203.
- [15] Zhang Daixiong, Li Xueming. Fabrication and kinetics study of nano-Al/NiO thermite film by electrophoretic deposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(20): 4 688-4 694.
- [16] Yin Yajun, Li Xueming. Electrophoretic deposition and characterization of an Al/CuO energetic film with a porous hollow microsphere structure [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020(29): 1 375-1 383.
- [17] Yin Yajun, Li Xueming. Al/CuO composite coatings with nanorods structure assembled by electrophoretic deposition for enhancing energy released [J]. *Vacuum*, 2019(163): 216-223.
- [18] Zhu Yuhua, Li Xueming, Zhang Daixiong, et al. Tuning the surface charges of MoO₃ by adsorption of polyethylenimine to realize the electrophoretic deposition of high-exothermic Al/MoO₃ nanoenergetic films [J]. *Materials & Design*, 2016(109): 652-658.
- [19] Guo Xiaogang, Sun Qi, Liang Taotao, et al. Controllable electrically guided nano-Al/MoO₃ energetic-film formation on a semiconductor bridge with high reactivity and combustion performance [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 955.
- [20] He Pengfei, Wang Yajun, Li Shihui, et al. Cathodic electrophoretic deposition and thermal properties of nano aluminum/fluoropolymer metastable intermolecular composite [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 39(4): 399-417.
- [21] Gao Bo, Yue Guozhen, Qiu Qi, et al. Fabrication and electron field emission properties of carbon nanotube films by electrophoretic deposition [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(23): 1 770-1 773.
- [22] Santhanagopalan S, Teng Fei, Meng D D. High-voltage electrophoretic deposition for vertically aligned forests of one-dimensional nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2011, 27(2): 561-569.
- [23] Yang Juan, Yan Xingbin, Chen Jiangtao, et al. Comparison between metal ion and polyelectrolyte functionalization for electrophoretic deposition of graphene nanosheet films [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(25): 9 665-9 670.
- [24] Wang Y C, Leu I C, Hon M H. Kinetics of electrophoretic deposition for nanocrystalline zinc oxide coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(1): 84-88.
- [25] Hamaker H C. Formation of a deposit by electrophoresis [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1940(35): 279-287.
- [26] 宋佳星, 方向, 郭涛, 等. 同步热分析法研究超级铝热剂 Al/MnO₂ 的热安定性[J]. *材料科学与工艺*, 2019, 27(2): 64-69.