

文章编号:1008-1542(2025)01-0077-14

PVDF 改性硼、铝含能材料的制备方法研究进展

颜丽娟¹, 荀亚静¹, 马坤茹¹, 孙运兰²

(1. 河北科技大学建筑工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 常州大学石油与天然气工程学院 能源学院, 江苏常州 213000)

摘要: 聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)在显著增强硼粉与铝粉点火燃烧性能方面展现了巨大的潜力。基于国内外近年来在 PVDF 改性硼、铝含能材料方面的广泛研究, 归纳提炼了 10 种主流的制备技术, 包括溶剂挥发法、静电纺丝技术、静电喷雾技术、静电喷雾沉积、微乳液法、3D 打印技术、真空冷冻干燥法、非溶剂致相分离法、液相法以及液滴微流控技术, 分别阐述了它们的制备原理、应用场景及优缺点, 指出了 PVDF 改性含能材料面临的挑战, 提出了未来研究的重点方向: 1) 安全改进; 2) 绿色技术; 3) 纳米材料优化; 4) 多尺度设计; 5) 创新的涂层方法; 6) 深入了解反应机制。

关键词: 复合材料; 改性; 含能材料; 聚偏氟乙烯; 硼; 铝

中图分类号: TQ560.1

文献标识码: A

DOI: 10.7535/hbk.2025yx01009

Research progress on preparation methods of polyvinylidene difluoride modified boron and aluminum energetic materials

YAN Lijuan¹, XUN Yajing¹, MA Kunru¹, SUN Yunlan²

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China;

2. School of Petroleum and Natural Gas Engineering/School of Energy, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213000, China)

Abstract: Polyvinylidene difluoride (PVDF) has been demonstrated to possess considerable potential for significantly enhancing the ignition and combustion performance of boron and aluminum powders. Based on the extensive research on PVDF modified boron and aluminum energetic materials at home and abroad in recent years, ten mainstream techniques were summarized and refined, including solvent volatilization method, electrospinning technology, electrostatic spray technology, electrospray deposition method, microemulsion method, 3D printing technology, vacuum freeze-drying method, non-solvent induced phase separation method, liquid phase method and droplet microfluidic technology. Their preparation principles, application scenarios, advantages and disadvantages were described, the challenges of PVDF modified energetic materials were further pointed out, and the key directions for future research were proposed: 1) safety improvements; 2) green technologies;

收稿日期: 2024-06-28; 修回日期: 2024-09-01; 责任编辑: 冯民

基金项目: 国家自然科学基金(52376093)

第一作者简介: 颜丽娟(1988—), 女, 河北保定人, 讲师, 博士, 主要从事高能材料燃烧性能方面的研究。

E-mail: yanlijuan88@126.com

颜丽娟, 荀亚静, 马坤茹, 等. PVDF 改性硼、铝含能材料的制备方法研究进展[J]. 河北科技大学学报, 2025, 46(1): 77-90.

YAN Lijuan, XUN Yajing, MA Kunru, et al. Research progress on preparation methods of polyvinylidene difluoride modified boron and aluminum energetic materials[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2025, 46(1): 77-90.

3) nanomaterial optimisation; 4) multi-scale design; 5) innovative coating methods; and 6) insight into reaction mechanisms.

Keywords: composite material; modified; energetic materials; polyvinylidene difluoride; boron; aluminum

硼(B)粉和铝(Al)粉等含能材料具有很高的燃烧热值,由于这一特征,B粉和Al粉被广泛应用于固体推进剂以及火炸药等含能领域中^[1-2]。然而,B粉和Al粉由于具有高度的化学活泼性,其表面自然形成一层致密的氧化膜作为保护层^[3]。这层氧化膜有效防止了B、Al进一步自然氧化,却也成为影响B、Al燃烧性能的主要因素^[4]。这一效应在微纳米尺度的B粉和Al粉中尤为显著,因为这些材料的极高活性进一步凸显了氧化膜对燃烧性能的负面影响。因此将B粉和Al粉表面改性,在燃烧过程中加快氧化膜的去除有助于改善其燃烧性能。

包覆改性是改善B粉和Al粉燃烧性能的有效方法^[5-7],而含氟高聚物是常用的包覆材料之一。这些聚合物中高密度的氟原子具有很好的氧化性,可以作为含能金属燃料的高效氧化剂^[8-10]。此外,由于含氟高聚物分子结构中有较强的氟碳键^[11-12],再加上氟原子的屏蔽效应^[13-14],使得该聚合物展现出了卓越的耐强氧化剂能力、耐化学腐蚀以及优异的离子交换性能。因含氟高聚物的这一特殊结构特性和众多优点,使其可以同时起到氧化剂和黏合剂的作用。氟化物在燃烧过程中生成HF^[15],能够有效促进燃烧过程中的氧化膜脱落,用含氟聚合物作为黏合剂或氧化剂的高能燃料具有更快的火焰速度、更高的火焰温度^[16-17]。

常用的含氟高聚物包覆材料有聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene,PTFE)、氟橡胶(fluorine rubber,Viton)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride,PVDF)、四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的聚合物(tetrafluoroethylene,hexafluoropropylene,and vinylidene fluoride,THV)等^[18-20]。PTFE虽然含氟量最高,但是几乎不溶于所有的溶剂,这限制了其作为改性剂的使用^[21]。相比较其他氟聚物而言,PVDF溶解性好,含氟量高,能够在多种溶剂中溶解,熔点低,耐腐蚀性强,便于加工成型^[22],既可以作为氧化剂又可以作为黏合剂^[23-24],制备方法多样,近年来得到广泛关注。

本文对PVDF应用于改性B粉和Al粉等含能材料的制备方法进行了梳理,可为PVDF在含能材料中更好的应用提供一定参考。

1 含能材料基于PVDF改性的制备方法

PVDF是一种半晶态聚合物,因其易加工、热稳定性好且具有良好的耐化学性和力学性能而受到人们的广泛关注^[25]。PVDF分子式是 $-(CH_2-CF_2)_n-$,含氟量58%,呈现为半透明或白色的粉末或颗粒状物质。其中分子链排列得相当紧密,形成了较强的氢键作用^[26-27];相容性好,可以溶解于多种溶剂中;可以通过多种方法改性含能材料,既可以作氧化剂又可以作包覆剂(黏结剂),满足于多种制备过程,易于加工成型。常用的制备方法有溶剂挥发法、静电纺丝技术、静电喷雾技术、静电喷雾沉积、微乳液法、3D打印技术、真空冷冻干燥法、非溶剂致相分离法、液相法以及液滴微流控技术。

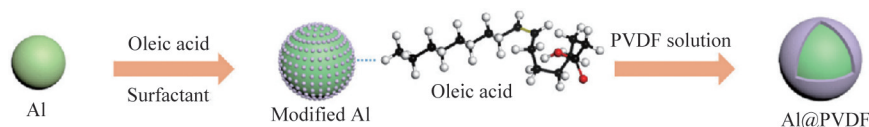
1.1 溶剂挥发法

溶剂挥发法是利用不同物质对同一溶剂的溶解性差异而进行分离提纯,制备过程简单且安全性较高,已被广泛应用于复合薄膜的制备中^[28-29]。

杨洪涛^[30]采用溶剂挥发法制备了3种含氟高聚物改性的B/PVDF、B/Viton、B/PTFE复合物。结果表明,3种含氟高聚物中PVDF对微米B粉活性的改善效果最好,而Viton对纳米B粉活性的改善效果最好,PVDF和PTFE对纳米B粉的活性影响较小。

LI等^[31]采用溶剂挥发法制备了Al/CuO/PVDF复合薄膜。研究表明PVDF能有效去除Al粒子表面外壳的氧化膜,在Al/CuO/PVDF纳米复合材料的热分解过程中,PVDF既是氧化剂又是还原剂。

Ji等^[32]采用溶剂挥发法制备了核壳结构的Al@PVDF颗粒,并对所制备的Al@PVDF颗粒进行了恒容压力试验,如图1所示。实验结果表明,在贫氧环境下,Al@PVDF颗粒具有优异的压力输出能力和燃烧性能,并且与静电喷涂相比该制备方法的技术要求不高,因此更适用于工业生产。

图 1 Al@PVDF 粒子的制备示意图^[32]Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of Al@PVDF particles^[32]

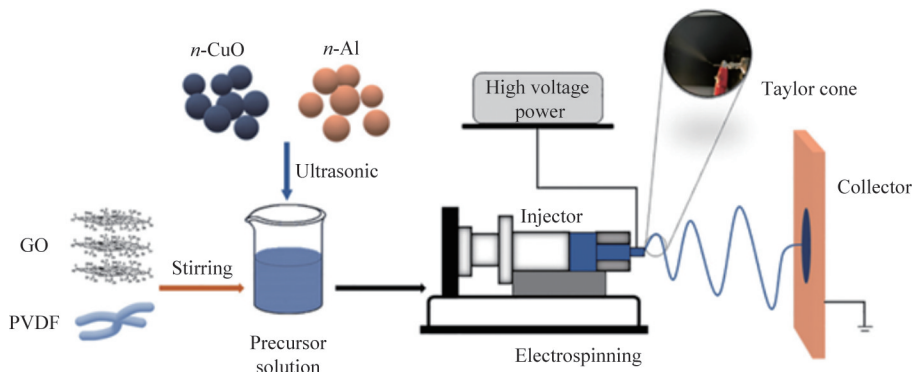
KIM 等^[33]首先用氢氟酸刻蚀 Al 颗粒,除去 Al 颗粒表面的氧化铝膜,然后将 PVDF 溶解至 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide,DMF)溶剂中,将 2 种溶液混合,充分搅拌至包覆完全,之后过滤、洗涤、蒸发、干燥,最终获得核壳结构的 Al/PVDF 复合材料。制备成功的复合核壳 Al 颗粒的外表面包覆着一层 PVDF,可以降低多种氧化物的成型数量,也表现出了较纯 Al 颗粒更快的氧化反应速率。

1.2 静电纺丝技术

静电纺丝、静电喷雾和静电沉积技术等制备方法的工作原理类似,它们都是在高压电场中,液体带电荷后从喷嘴雾化喷出,溶剂挥发、固化,经过一段距离后最终落在收集装置上。通过控制电场强度、喷嘴与收集器之间距离、前驱体溶液浓度等变量,可制备出不同形貌的微纳米颗粒、纤维等^[34]。

静电纺丝技术中,在静电场中雾化喷出的物质不是微小液滴,而是带电的微小射流,这些微流在高电压的作用下,行进了相对更长的距离。在此过程中,微流受到极度拉伸,最终转变为微纳米级纤维^[35]。静电纺丝工艺简单易行,能够制备出不同形态的纳米纤维,从而极大地推动了纳米纤维的扩展和应用^[36-37]。

LYU 等^[38]用静电纺丝法制备了石墨烯包覆的 PVDF/CuO/Al 高能材料,其中 PVDF 作为氧化剂和包覆剂,如图 2 所示。结果表明,氧化石墨烯质量分数为 0.5% 时,Al 和 CuO 纳米颗粒均可被制备成光滑的 PVDF 纳米纤维。与机械搅拌法制备的 n -CuO/ n -Al 和 PVDF/CuO/Al 相比,静电纺丝法制备的氧化石墨烯掺杂 PVDF/CuO/Al 纳米复合材料反应热、密度和抗氧化能力均有所提高,火焰传播速度加快。静电纺丝和氧化石墨烯的掺杂可以提高反应效率,改善纳米复合材料的微观结构质量和性能。

图 2 氧化石墨烯掺杂 PVDF/CuO/Al 纳米复合材料的制作原理图^[38]Fig. 2 Schematic of the fabrication GO-doped PVDF/CuO/Al nanocomposites^[38]

HE 等^[39]通过引入高比表面积的高能金属有机骨架(energetic metal organic frameworks,EMOF)作为反应物,制备了具有化学动力学改进和传热传质速率提高的 Al 基高能材料,如图 3 所示。整个反应过程包括 PVDF 刻蚀纳米 Al 表面氧化层,静电纺丝得到多巴胺改性的纳米纤维以及 EMOF 晶体原位生成。结果表明,所制备的 n -Al@PVDF/EMOF 材料显著提高了放热速率和燃烧速率,比机械混合亚稳态分子间复合物(metastable intermixed composites,MIC)快 5 倍以上。

1.3 静电喷雾技术

静电喷雾技术又被称为电喷涂,和静电纺丝原理类似^[40],其制备过程是利用高压静电场将液滴雾化形成气溶胶。与静电纺丝不同的是两者形成的产物状态,静电喷雾最终产生的是液滴,而静电纺丝形成的是连续的纤维束,造成两者产物状态之间差异的主要原因是聚合物溶液中的分子内聚程度不同。和其他的制膜技术相比,静电喷雾技术最大的优点是其制备的微球粒径分布较窄^[41]。

CHENG 等^[42]通过静电喷雾制备了 B/PVDF/Al 复合微球,如图 4 所示。结果表明,PVDF 能与 Al 和 B 表面氧化膜发生反应,促进燃烧和能量的释放,且 Al 的存在降低了 B 的点火能量,缩短了 B 燃烧时间,改善 B 的燃烧性能。

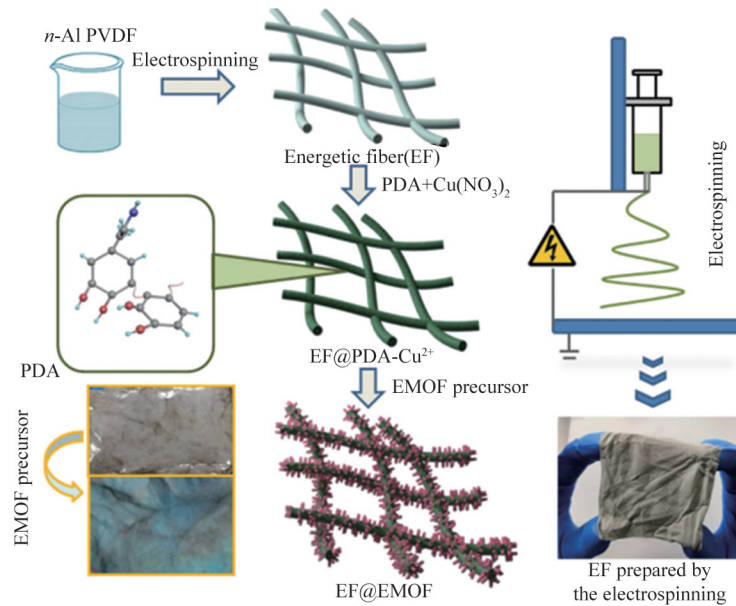


图 3 $n\text{-Al@PVDF/EMOF}$ 纳米复合材料的制作原理图^[39]

Fig. 3 Schematic of the fabrication of the $n\text{-Al@PVDF/EMOF}$ nanocomposites^[39]

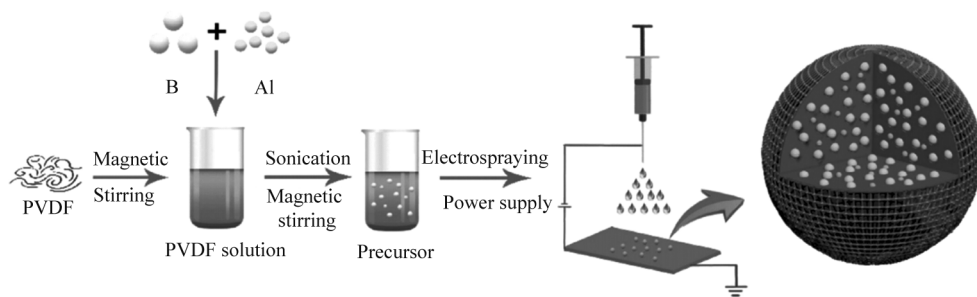


图 4 静电喷雾制备 B/PVDF/Al 复合微球的原理图^[42]

Fig. 4 Scheme of electro spray formation of B/PVDF/Al composite microspheres^[42]

YANG 等^[43]通过静电喷雾法制备了核壳结构的 Al@PVDF 微球粒子,如图 5 所示。将 PVDF 涂敷在 Al 粒子表面,提升了 Al 粒子的能量释放速率,使其在空气中表现出更加强烈的燃烧反应。

柯香等^[44]为了验证 PVDF 对 Al 粉反应特性的激活作用,制备了不同 PVDF 含量的 Al/PVDF 复合含能微球,对其多种状态及性能进行表征,如图 6 所示。结果表明,所制备的不同 PVDF 含量的 Al/PVDF 复合含能微球的形貌规整,燃烧更剧烈。通过引入 PVDF,纳米 Al 粉的抗氧化性能和反应性能都得到了很大的提升,与此同时纳米 Al 粉的反应活性也被激活。

孙文钊等^[45]制备了复合 $n\text{-Al/PVDF}$ 核壳结构材料,如图 7 所示。结果表明,采用 PVDF 对纳米 Al 粉进行改性,所制得的样品形貌规整,核壳结构清晰可见,能够表现出更优异的燃烧性能。

LI 等^[46]分别采用电喷雾法和机械混合法制备了 $n\text{-Al/PVDF}$ 复合材料,如图 8 所示。结果表明,虽然 2 种制备方式都成功地实现了 Al 和 PVDF 的均匀混合,但电喷雾制备方法明显优于物理机械制备,燃烧压力提高了近 1.5 倍,燃烧热和燃烧效率提高了 50%,燃烧速率也显著提高,且 PVDF 对 Al 粉的助燃作用与氧化铝壳体的腐蚀和预点火反应(pre-ignition reaction, PIR)有关。

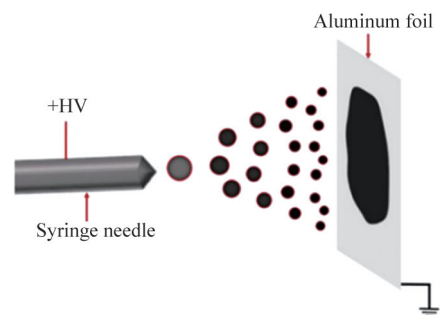


图 5 静电喷雾制备 Al@PVDF 复合微球的原理图^[43]

Fig. 5 Schematic of electro spray deposition for Al/PVDF microsphere^[43]

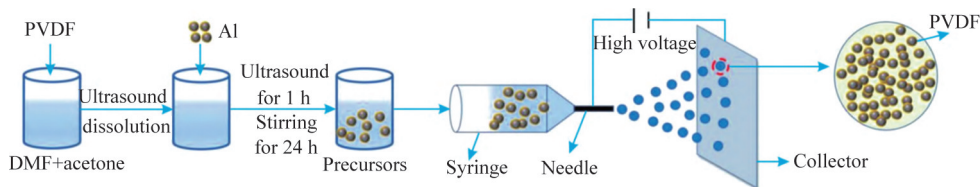


图 6 Al/PVDF 含能微球制备流程示意图^[44]

Fig. 6 Schematic diagram of the preparation process for Al/PVDF energetic microspheres^[44]

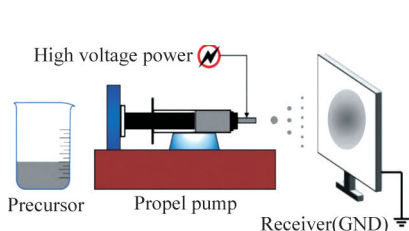


图 7 静电喷雾装置示意图^[45]

Fig. 7 Schematic illustration of electrospay apparatus^[45]

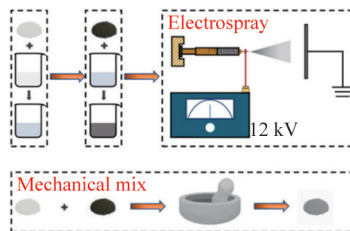


图 8 电喷雾和机械混合法制备样品的示意图^[46]

Fig. 8 Schematic diagram of sample preparation by electrospay and mechanical mixing^[46]

1.4 静电喷雾沉积

静电喷雾沉积制备薄膜的基本原理是利用静电场使溶液雾化并通过高压静电发生装置使喷出的雾滴带电的制膜方法^[47]。与其他制膜技术相比,静电喷雾沉积具有形貌可控、操作方便和设备简单等优点。

WANG 等^[48]采用电喷雾沉积法制备了不同含量、不同层数的 Al/PVDF/I₂ 复合材料,如图 9 所示。PVDF 作为黏合剂,膜中的 I₂ 大部分被 PVDF 和 Al 固定。对 Al/PVDF/I₂ 层复合薄膜的热分解和氧化反应的研究表明,含碘薄膜的放热率和燃烧速率随碘含量的增加而降低。

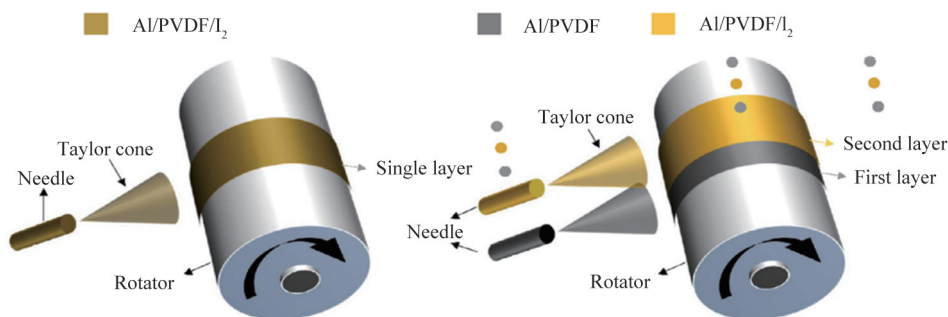


图 9 静电喷雾沉积制备单层和多层 Al/PVDF/I₂ 薄膜的原理图^[48]

Fig. 9 Fabrication by electrospay deposition of single layered and multi-layered Al/PVDF/I₂ films^[48]

WANG 等^[49]还利用电喷雾干燥装置制备了介孔二氧化硅颗粒,然后以介孔二氧化硅颗粒作为燃烧速率调节剂,通过电喷雾沉积法制备了不同二氧化硅含量的 Al/PVDF 薄膜。二氧化硅颗粒分解能有效促进 PVDF 的分解, HF 释放显著增加,导致 Al 具有更高的热释放速率,从而增加了 Al 的燃烧速率。

DELISIO 等^[50]利用电喷雾沉积技术制备了 Al/PVDF 高能薄膜,研究了 Al 与 PVDF 之间的预热反应,探究了 Al/PVDF 体系的反应机理,如图 10 所示。

HUANG 等^[51]利用电喷雾沉积技术,在 PVDF 活性复合薄膜中制备了高负载的纳米 Al 颗粒,如图 11 所示。结果表明,Al 的加入大大降低了 PVDF 的分解温度,因为在

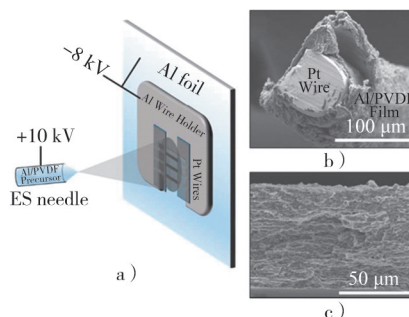


图 10 静电喷雾沉积制备 Al/PVDF 薄膜的原理图^[50]

Fig. 10 Fabrication by electrospay deposition of Al/PVDF films^[50]

薄膜中发生了 PIR, 薄膜呈稳定的自蔓延燃烧, 纳米 Al 颗粒的加入急剧降低了起始分解温度。而且 Al 荷载量越大, 燃烧火焰在空气中传播速度越快。因此, 电喷雾沉积可作为一种既简单又新颖的制备金属基高能复合材料的方法, 并可能为火箭发动机的 3D 打印奠定基础。

陈苏杭等^[52]采用静电喷雾沉积法分别将 5% 和 10% 含量的 Al/CuO/PVDF 复合薄膜铝热剂与 Al/PVDF 复合薄膜原位层间堆积, 进一步得到多层复合薄膜, 如图 12 所示。结果表明, 复合薄膜的燃速大小和燃烧传热方式由铝热剂的组成和厚度直接决定, 而二元复合薄膜比三元复合薄膜表现出更优异的燃烧性能, 可能是由于 Al-PVDF 反应和 Al-CuO 反应之间的相互作用削弱了 Al/CuO/PVDF 铝热剂的高能量密度和高能量释放速率优势。

1.5 微乳液法

微乳液法的制备原理是在表面活性剂的作用下, 通过混合 2 种不相容的溶剂形成乳液。在这个过程中, 微泡会经历成核、聚结、聚集和热处理, 从而制备纳米粒子。这种方法的优点在于制备的粒子具有良好的单分散性和界面特性, 且制备过程设备简单、节能、易于操作^[53-54]。与传统的纳米粒子制备方法相比, 微乳液法更具优势和先进性, 在近年来已经得到了显著的发展和改进, 成为制备单分散纳米粒子的一种关键技术。

HUANG 等^[55]首选采用油酸对 Al 表面进行功能化, 采用改性的微乳液法制备 Al/PVDF 复合材料, 然后与没有表面功能化的机械混合法制备的复合材料进行了比较, 通过光学图像和扫描电镜等手段进行表征, 如图 13 所示。结果表明, 微乳液法制备的 Al/PVDF 复合材料分散性更好, 减少了 Al 的点火延迟时间, 使其燃烧强度和燃烧效率都得到了提升。

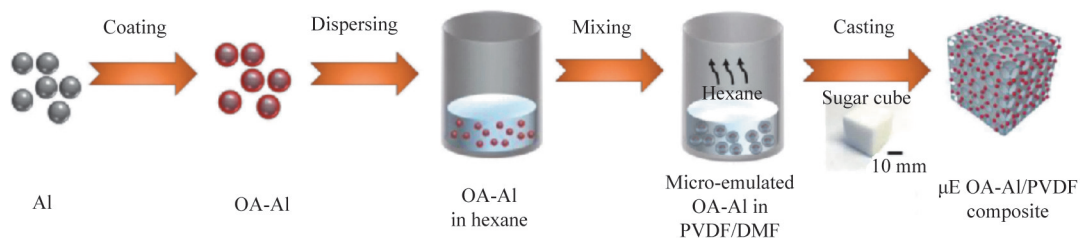


图 13 微乳液法制备 Al/PVDF 复合材料的原理图^[55]

Fig. 13 Schematic diagram of Al/PVDF composites prepared by microemulsion method^[55]

1.6 3D 打印技术

3D 打印技术, 也称为增材制造, 是一种基于数字模型文件, 利用粉末状金属或塑料等可黏合材料, 通过分层打印来构建物体的技术。数字技术材料的打印机通常被用于制作 3D 打印物品^[56]。这种技术操作简单, 广泛应用于众多行业, 包括医疗、珠宝设计、人工智能、汽车制造和航空航天等^[57]。

WANG 等^[58]采用 3D 直写技术制备了 3 种可溶性富氟聚合物 (PVDF、THV、Viton) 与纳米 Al 粒子相结合的薄膜, 并比较了 3 种复合膜的力学性能、着火和燃烧性能。其中 Al/PVDF 膜具有很好的力学性能, 虽然火焰温度最低, 但 PVDF 热分解产生的大量 HF 触发了 Al 的预燃, 并显著降低了 Al 的点火温度, 因此燃烧速度最快。

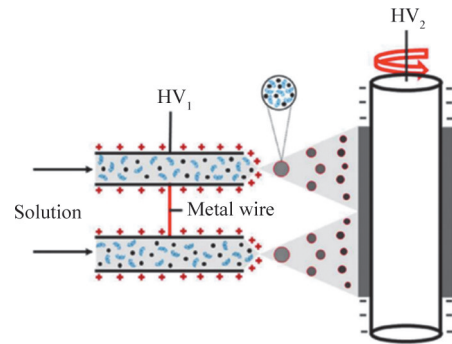


图 11 静电喷雾沉积制备 Al/PVDF 薄膜的原理图^[51]

Fig. 11 Fabrication by electro-spray deposition of Al/PVDF films^[51]

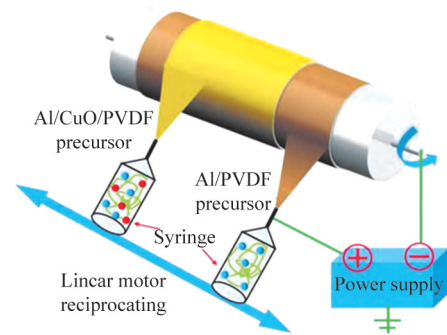


图 12 静电喷雾沉积制备多层膜的效果示意图^[52]

Fig. 12 Schematic diagram of the effect of electro-spray deposition to the preparation of multi-layer films^[52]

BENCOMO 等^[59]在 Al/PVDF 高能共混物中加入聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA),采用 3D 打印技术制备了最高 30% Al 含量的高能薄膜,如图 14 所示。PMMA 的加入提高熔体流速和附着力,促进了 PVDF 的成核,随着 PMMA 和 Al 含量的增加,复合材料的稳定性下降。燃烧结果表明,虽然 PMMA 具有吸热作用,但对 Al 与 PVDF 的反应影响不大,燃烧的主要固体产物为 α -AlF₃ 和无定形炭。这一发现表明通过 3D 打印能够使 Al 和 PVDF 之间更有效地发生反应。

KLINE 等^[60]采用 3D 打印技术制备了 Al/PVDF 和 Ti/PVDF 薄膜,并进行了微波局部点火实验。研究发现,虽然纳米 Al 粒子和复合材料在微波照射下不会被点燃,但钛纳米粒子可以作为有效的反应性微波电感器,使局部的引燃源成为可能。这种方法使得之前研究的高能 Al/PVDF 系统的各种结构可以在战略位置上装配微波敏感的钛复合材料,作为 Al 系统远程点火的一种手段。

LI 等^[61]采用直接喷墨装置制备了 BPN (B/KNO₃)/PVDF 能量棒,使用高速摄像机跟踪不同 BPN 负载、物理尺寸和燃料/氧化剂比能量棒的火焰传播行为,如图 15 所示。研究结果表明,BPN 负载与线性燃烧速率成正相关,其中当 B 的质量分数为 20%~30% 时 BPN 能量棒的线性燃烧速度最高。

1.7 真空冷冻干燥法

静电喷雾沉积和静电纺丝方

法需要几千伏特的高压,这不仅会对含能材料的正常使用产生影响,而且也会对实验人员的人身安全造成严重威胁。而在 3D 打印中为了实现注塑和印刷工艺,需要熔融 PVDF,然后 Al 颗粒混入熔融 PVDF 中,这意味着整个过程是在高温下进行的,这在本质上是不安全的,也可能加速了 Al 的氧化失活。因此,还需要努力开发更安全的制造工艺来制造 Al/PVDF 高能复合材料。

真空冷冻干燥技术结合了真空和低温技术,其过程为将所期望制备粉体成分的或其前驱体成分的溶液或溶胶在低温的环境下降温冻结成固溶体或制成凝胶,再使固溶体或凝胶处于低温并且低压的环境中^[62]。溶液或悬浮液等在较低的温度下迅速冻结成固态,然后在真空下使溶剂直接升华成气态,最终得到含能材料的复合物。真空冷冻干燥技术在制膜过程中既涉及不到高压合成环境,也不会使用到有毒的有机溶剂^[63],制备过程比较安全。真空冷冻干燥法因为干燥温度低、能够很好地减少含能材料的氧化等优点,在含能材料制备领域中同样得到了广泛应用。

KE 等^[64]为提高含能材料制备的安全性,采用真空冷冻干燥技术制备了以纳米 Al 粒子为燃料、PVDF 粉末为氧化剂的纳米含能薄膜,整个过程有效避免了高温,保证了操作安全。形貌和组成表征表明,纳米 Al 粒子均匀分散在疏水性高能黏结剂中,使薄膜具有更高的防水、抗老化和耐腐蚀性能;另外,PIR 破坏了氧化铝壳,薄膜最高 Al 颗粒含量处的火焰传播速度最快。

1.8 非溶剂致相分离法

非溶剂致相分离法(nonsolvent induce phase separation, NIPS)也是目前制备 PVDF 膜的一种常用方法。NIPS 方法也被广泛应用于超滤膜和微滤膜的制备^[65]。在室温条件下,将 PVDF 粉末溶解在高沸点的极性有机溶剂中,形成均匀的聚合物溶液。这种溶液接着被浸入一个非溶剂凝固浴中,引发液-液相分离,并最终转化成三维大分子网络结构的凝胶,从而制成 PVDF 膜^[66]。

CHEN 等^[67]采用 NIPS 法制备了几种具有激光灵敏度和高燃烧性能的海绵状微孔 Al/PVDF 薄膜,如

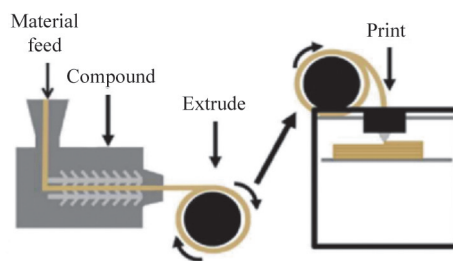


图 14 3D 打印复合材料 PMMA/Al/PVDF 复合材料的原理图^[59]

Fig. 14 Schematic of the 3D printed PMMA/Al/PVDF composites^[59]

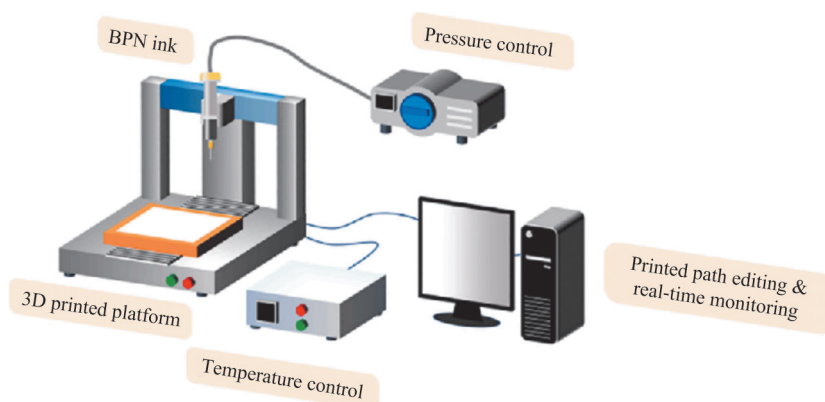


图 15 BPN 高能墨水的 DIW 装置制备示意图^[61]

Fig. 15 Schematic diagram of DIW of BPN energetic inks^[61]

图 16 所示。与真空冷冻干燥的 Al/PVDF 膜相比,该膜的火焰传播速率和质量消耗提高了 5 倍,有助于增强海绵状微孔通道中的对流换热,其中 Al-50 拥有最快的火焰传播速率和燃烧质量速率以及最短的点火延迟时间。

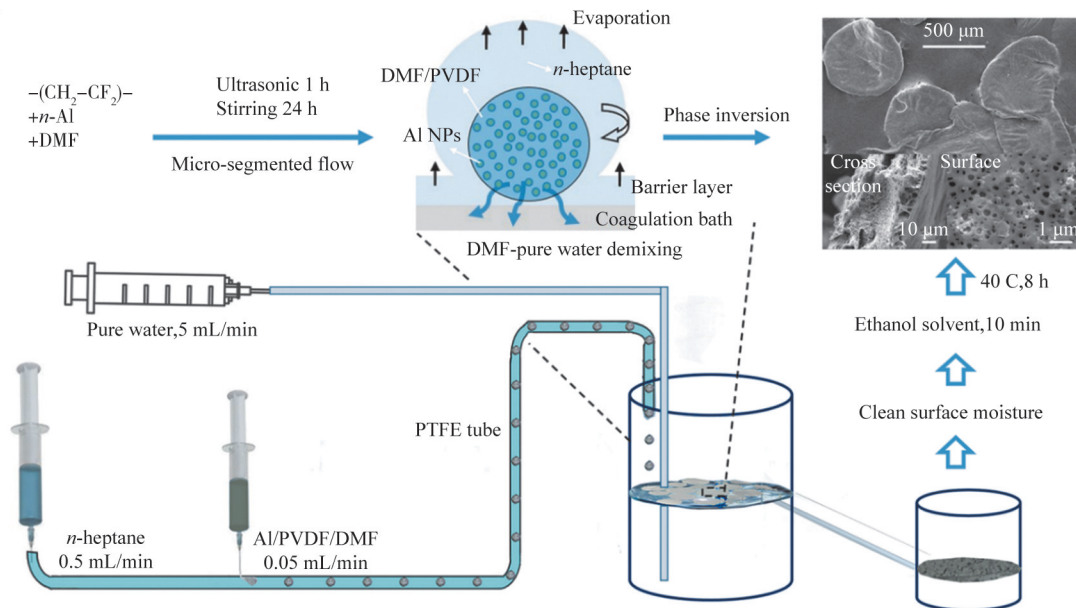


图 16 非溶剂致相分离法制备海绵状微孔 Al/PVDF 薄膜原理图^[67]

Fig. 16 Schematic diagram of Al/PVDF films prepared by non-solvent-induced phase separation^[67]

1.9 液相法

液相法的制膜原理是通过采取一种或多种恰当的可溶性金属盐,根据预定的物质构造进行精确的配比,形成一种溶液,其中的每一种元素都会以离子或分子的形式存在;然后再选择一种恰当的沉积剂,通过蒸馏、提炼、水解等方法,让金属离子能够平稳地沉积或凝固,然后通过对沉积物的去水处理或者高温分解,从而获取所需的物质粉末。

根据制备过程的不同,该方法可分为沉淀法、水热法^[68]、溶胶-凝胶法^[69]、干燥法^[70]、喷雾法^[71]等近 10 种方法。液相法是目前工厂和实验室普遍用来制备纳米粉体的一种制备方法,与溶剂挥发、静电纺丝等其他制备方法相较而言,其显著优势在于原料易于获取、操作简便、产品均匀且纯度高^[72]。液相法主要应用于制备氧化物类型的超微粉体。

ABBASI 等^[68]将铜铝双层氢氧化物(Cu-Al LDH)附着生长在 PVDF 膜上,得到了一种新型叶珊瑚状结构的复合膜,并通过多种方法对 Cu-Al LDH/PVDF 复合材料进行研究表征,如图 17 所示。结果表明,Cu-Al LDH/PVDF 复合膜的亲水性高于纯 PVDF 膜。

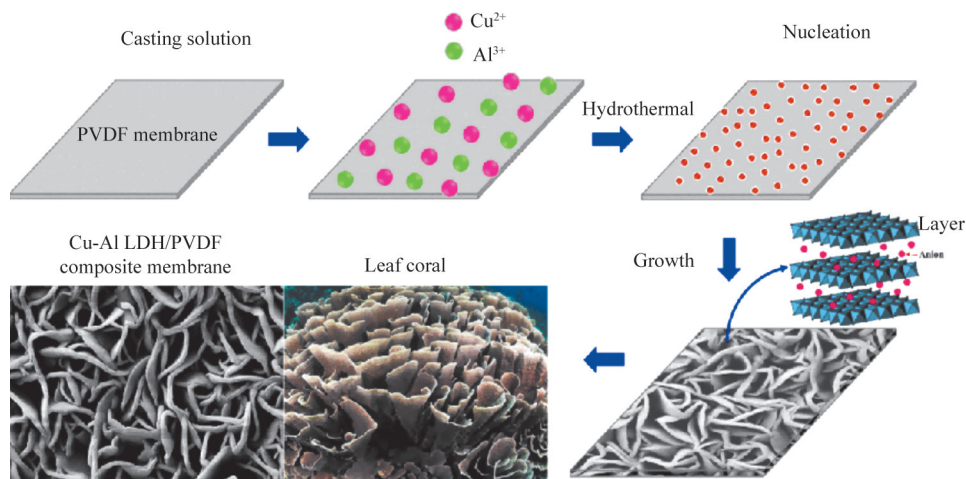


图 17 叶珊瑚状结构 Cu-Al LDH/PVDF 复合膜的制备工艺说明^[68]

Fig. 17 Illustration of preparation process of leaf coral-like structured Cu-Al LDH/PVDF composite membrane^[68]

姜一帆等^[73]采用液相法制备了 2 种双层核壳结构的 MIC 材料:Al /PVDF/NiO 和 Al /PVDF/CuO,结果表明,和纯 Al 粉相比,采用液相法所制备的 2 种复合物在燃烧效率和氧化反应速率方面均得到大幅度的提升,证明了双层核壳结构能够提高 MIC 材料的热反应活性,并且双层核壳结构能够进一步集中放热反应过程,有助于提升反应效率和热反应速率。

1.10 液滴微流控技术

液滴微流控技术是一种在微米尺度空间对流体进行精确操控的技术,其主要基于微流体力学原理^[74-75],利用微小通道中的流体动力学效应和界面张力来生成、操控和分析微小液滴。液滴微流控技术中,液滴的形成方法多种多样,主要包括以下几种:压力驱动法^[76]、电场驱动法和表面张力驱动法^[77]。液滴微流控技术凭借其高通量、低消耗、自动化等优势,广泛应用于生物医药^[78]、材料科学^[79]、化学分析^[80]等领域。

成雅芝等^[81]以 PVDF 作为黏结剂,以纳米 Al 粉和六硝基六氮杂异伍兹烷(hexanitrohexaazaisowurtzitan,CL-20)为原料,采用微流控技术制备了 n -Al@PVDF 和 n -Al@PVDF@CL-20 复合微颗粒。结果表明,制备的 2 种复合微颗粒球形度高、分散性好、粒度分布均匀,复合微颗粒中 PVDF 和 n -Al 表面的氧化层之间均发生了 PIR,促进 PVDF 的分解。

2 制备方法的汇总和对比

综上所述,PVDF 改性 B、Al 等含能材料的制备方法呈现多元化趋势,且在包覆改性含能材料的研究领域占据举足轻重的地位。特别地,微纳米 B 和 Al 因其出色的物理和化学特性,如巨大的比表面积、极短的扩散距离以及卓越的化学反应活性,受到了科研人员的广泛关注。为便于参考和深入理解,现将相关文献中提及的制备方法与所选材料进行细致汇总,并针对含能单质粒径、制备过程温度和改性含能材料形态进行了比较,如表 1 所示。

表 1 制备方法对比

Tab. 1 Comparison of the preparation methods

制备方法	组分	含能单质粒径	制备过程温度	改性含能材料形态	参考文献序号
溶剂挥发法	PVDF、Viton、PTFE、B	80 nm 1.00~1.25 μ m	低	含能膜	[30]
	PVDF、CuO、Al	50 nm	低	含能膜	[31]
	PVDF、Al	50 nm	高	颗粒	[32]
	PVDF、Al	5 μ m	低	颗粒	[33]
静电纺丝技术	PVDF、CuO、Al	70 nm	高	纤维	[38]
	Al、PVDF、EMOF	80 nm	高	纤维	[39]
静电喷雾技术	B、PVDF、Al	Al:50 nm B:80 nm	高	微球	[42]
	Al、PVDF	50 nm	高	微球	[43]
	Al、PVDF	2.5~4.5 μ m	高	微球	[44]
	n -Al@PVDF	69 nm	高	颗粒	[45]
	n -Al/PVDF	80 nm	高	颗粒	[46]
静电喷雾沉积	PVDF、Al、I	85 nm	高	含能膜	[48]
	PVDF、Al、SiO ₂	85 nm	高	含能膜	[49]
	Al、PVDF	50 nm	高	含能膜	[50]
	Al、PVDF	50 nm	高	含能膜	[51]
	Al、CuO、PVDF	50 nm CuO 80 nm Al	很高	颗粒	[52]
微乳液法	Al、PVDF	70 nm,800 nm、 3.0~4.5 μ m	低	含能体	[55]
3D 打印技术	Al、PVDF、THV、Viton	80 nm	高	含能膜	[58]
	Al、PVDF、Ti	80 nm	高	含能膜	[59]
	B、KNO ₃ 、PVDF	5 μ m	低	颗粒	[60]
	Al、PVDF、PMMA	80 nm	高	含能膜	[61]
真空冷冻干燥法	Al、PVDF	50 nm	很低	含能膜	[64]
非溶剂致相分离法	Al、PVDF	77 nm	低	含能膜	[67]
液相法	Cu-Al LDH、PVDF	10 μ m	高	含能膜	[68]
	Al/PVDF/NiO、Al/PVDF/CuO	13 μ m	很高	颗粒	[73]
液滴微流控技术	n -Al@PVDF、 n -Al@PVDF@CL-20	10~20 μ m	高	颗粒	[81]

从表1可以看出,目前PVDF在B粉和Al粉改性中的制备方法多种多样,改性后最终的样品也形态各异,能够满足不同的生产加工需求,这进一步说明了PVDF作为包覆改性材料的优越性和特殊性,能够适应不同形式的含能材料制备,便于成型。

3 问题与展望

虽然目前PVDF应用于B粉和Al粉等含能材料改性中的研究已经十分成熟,但制备方法的选择及改性机理尚不明确,目前主要存在的问题和瓶颈如下。

1)改性方法需要创新 当前的方法涉及将PVDF直接包覆在B粉和Al粉颗粒的表面,以加速燃烧速率,然而,不同的制备方法都有一定的不足。例如静电纺丝、静电喷雾、3D打印等,虽然节约了制备的材料成本且制备自由度高,可以制作任意形状的图形,但是制备过程温度高,对含能单质活性有一定影响,且制备工艺较为复杂;直接蒸发溶剂、真空冷冻干燥等技术制备过程温度低,操作简单,但混合物溶剂无法实现分别回收,造成了材料浪费;液相法虽原料丰富、易于操作,但其工艺要求复杂,只有少数国家和企业使用。因此能满足安全生产、大规模推广应用的新制备技术亟待开发。

2)改性材料形式新形态有待探索 在目前的制备方法中,改性含能材料大多以颗粒、纤维及含能膜等形态存在。然而,PVDF与B粉和Al粉之间的有限接触面积导致反应效率较低,而且PVDF不可燃,导热系数较低,含量较高会反过来降低含能材料的燃速,最终影响燃烧强度。所以在接下来的工作中可开发提高含能材料能量密度的新形态。

3)改性效果的分子机制尚不明确 研究表明PVDF能够改善B粉和Al粉的燃烧性能,主要原因是PVDF释放的HF能够和含能颗粒表面的氧化物壳发生反应,有效去除氧化膜,进而增强燃烧效率。然而,去膜效果的主要影响因素及促进燃烧的机理尚不明确,需要加强对PVDF改性含能材料的分子模拟研究,进一步探究其分子原理。

4)多组分多粒度改性研究匮乏 PVDF改性主要集中在单一纳米或微米粒径含能材料中,而不同粒径含能材料级配是有效改善燃烧性能、充分发挥微纳米优势的重要途径,因此可进一步分析不同粒径含能材料的级配效果。

PVDF在改性含能材料中的应用研究已经取得了显著进展,展示了该材料的多功能性和潜力。文献中探讨的多样化制备方法和改性技术强调了PVDF对不同生产需求的适应性。然而,仍然存在一些挑战和不确定性,迫切需要在这一领域进行进一步的调查和创新。当前的瓶颈,包括制备方法的选择、改性机制以及寻找新的包覆方法,突显了优化PVDF在增强燃烧性能方面的角色的复杂性。解决这些问题将需要跨学科的努力,包括分子模拟研究、先进材料设计概念和新制备技术的发展等。

1)安全改进 有必要开发更安全的制造过程,以确保改性含能材料的正常使用。包括解决像静电喷涂和静电纺丝制备方法所需的高电压要求,以及3D打印中涉及的高温过程。在寻找更安全的制造技术方面仍有很大的进步空间。

2)绿色技术 探索环保和可持续的含能材料制备技术至关重要。低温、低压真空冷冻干燥技术由于避免了高温环境和未使用有毒有机溶剂,因此成为一种有前景的方法,有助于在含能材料制备中广泛应用。

3)纳米材料优化 进一步优化纳米材料的形貌和结构是提高其燃烧效率的关键。深入研究氧化反应机理,可以设计出更有效的纳米结构,提高燃烧效率。

4)多尺度设计 考虑到微观和纳米尺度,制定多尺度设计策略可以提高材料的燃烧性能和能量密度,更好地控制微观和纳米结构,改善燃烧效率和能量密度。

5)创新的涂层方法 应探索新颖的涂层方法,以克服直接PVDF涂层方法的限制。设计新的涂层技术,适应各种制备过程,可以提高材料利用率并为未来的制备技术开辟新方向。

6)深入了解反应机制 在使用PVDF改性B粉和Al粉等含能材料中,深入了解其反应机制,特别是PVDF与B粉和Al粉表面的氧化膜的反应机理至关重要。分子模拟技术可以提供对机制细节的见解,为未来材料设计提供有价值的指导。

本文旨在推动PVDF在含能材料制备领域的研究和应用,促进含能材料性能和安全性的改善。在追求更安全、更高效且具备可扩展性的生产模式过程中,PVDF在微米及纳米级含能材料领域的应用前景,将紧

密依赖于持续的科研探索、广泛的产业合作及对创新解决方案的坚定追求。随着科研团队逐步克服技术挑战,PVDF 的应用前景日益广阔,将在含能材料领域引发一场革命性的变革,进而推动推进剂系统、烟火技术等关键领域向全新的发展阶段迈进。

参考文献/References:

- [1] MA Xiaoxia,LI Yuxiang,HUSSAIN I,et al. Core-shell structured nanoenergetic materials;Preparation and fundamental properties[J]. *Advanced Materials*,2020. DOI: 10.1002/adma.202001291.
- [2] SUNDARAM D,YANG V,YETTER R A. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*,2017,61:293-365.
- [3] 胡秀丽. 基于微纳米硼铝高能燃料的复合含能材料研究[D]. 南京:南京理工大学,2016.
HU Xiuli. Research on the Properties of the High-Energy Nano/Micro Boron and Aluminum Based Energetic Composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2016.
- [4] 李凤生,刘杰. 微纳米含能材料研究进展[J]. *含能材料*,2018,26(12):1061-1073.
LI Fengsheng,LIU Jie. Advances in micro-nano energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*,2018,26(12):1061-1073.
- [5] CHINTERSINGH K A. Improving Boron for Combustion Applications[D]. New Jersey:New Jersey Institute of Technology,2019.
- [6] 严启龙,张晓宏,齐晓飞,等. 纳米核-壳型含能复合粒子的制备及应用研究进展[J]. *化工新型材料*,2011,39(11):36-38.
YAN Qilong,ZHANG Xiaohong,QI Xiaofei,et al. Preparation and application of nano-sized composite energetic materials[J]. *New Chemical Materials*,2011,39(11):36-38.
- [7] 程红波,李洪旭,陶博文,等. 纳米含能复合材料的研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*,2014,12(6):10-14.
CHENG Hongbo,LI Hongxu,TAO Bowen,et al. Research progress of nano energetic composite materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*,2014,12(6):10-14.
- [8] VALLURI S K,SCHOENITZ M,DREIZIN E. Fluorine-containing oxidizers for metal fuels in energetic formulations[J]. *Defence Technology*,2019,15(1):1-22.
- [9] WU Lingyu,LUO Nian,XIE Zilong,et al. Improved breakdown strength of Poly(vinylidene Fluoride)-based composites by using all ball-milled hexagonal boron nitride sheets without centrifugation[J]. *Composites Science and Technology*,2020. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108046.
- [10] 王新新,张泽宇,陈晓勇,等. 含氟聚合物基反应含能材料研究[J]. *应用化工*,2019,48(9):2208-2213.
WANG Xinxin,ZHANG Zeyu,CHEN Xiaoyong,et al. Studies on fluoropolymer based reactive energetic composites[J]. *Applied Chemical Industry*,2019,48(9):2208-2213.
- [11] 梁雷,王彦玲,张杉. 超双疏含氟聚合物的研究进展[J]. *化工进展*,2020,39(3):1070-1079.
LIANG Lei,WANG Yanling,ZHANG Shan. Research progress of super-amphiphobic fluoropolymers[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*,2020,39(3):1070-1079.
- [12] 高康,向艳丽,方建波,等. 含氟丙烯酸酯聚合物微球填充环氧树脂涂料的结构及性能[J]. *高分子材料科学与工程*,2023,39(8):66-73.
GAO Kang,XIANG Yanli,FANG Jianbo,et al. Structure and properties of fluorinated acrylate polymer microspheres filled epoxy resin coatings[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*,2023,39(8):66-73.
- [13] 向洋洋,薛湜,郑朝晖,等. “梳形”含氟功能聚合物的构建与应用[J]. *高分子通报*,2023,36(3):298-309.
XIANG Yangyang,XUE Hao,ZHENG Chaohui,et al. Construction and application of "Comb-shaped" fluorine-containing functional polymers[J]. *Polymer Bulletin*,2023,36(3):298-309.
- [14] 贾正,吴迪,李坚,等. 9,9-二(丙酸十二氟庚酯)芴共聚物的合成及性能[J]. *高校化学工程学报*,2019,33(5):1213-1222.
JIA Zheng,WU Di,LI Jian,et al. Synthesis and characterization of (9,9-bis(dodecafluoroheptylpropanoate)-2,7-fluorene)-co-2,7-(9,9-dioctylfluorene) copolymers[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*,2019,33(5):1213-1222.
- [15] QIN Yang,YU Haomiao,WANG Deqi,et al. Preparation and characterization of energetic composite films with mutual reactions based on B/PVDF mosaic structure[J]. *Chemical Engineering Journal*,2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138792.
- [16] CROUSE C A. Fluorinated Polymers as Oxidizers for Energetic Composites[M]. [S. l.]:American Chemical Society,2012:127-140.
- [17] 张晶晶. 新型金属铝/氟聚合物含能材料制备及其结构性能研究[D]. 北京:北京理工大学,2016.
ZHANG Jingjing. The Preparation and Structure Properties Research of Novel Nanometer Aluminum/Fluorinated Polymer Energetic Material[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology,2016.
- [18] WANG Jun,ZHANG Long,MAO Yaofei,et al. An effective way to enhance energy output and combustion characteristics of Al/PTFE [J]. *Combustion and Flame*,2020,214:419-425.
- [19] 徐松林. PTFE/Al 含能反应材料力学性能研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2010.
XU Songlin. Study on the Mechanical Performance of PTFE/Al Energetic Reactive Materials[D]. Changsha:National University of Defense Technology,2010.
- [20] ZHOU Xiang,XU Daguo,YANG Guangcheng,et al. Highly exothermic and super hydrophobic Mg/fluorocarbon-core/shell nanoenergetic

- arrays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13):10497-10505.
- [21] 张震锋,白晓萍,惠伟. 聚四氟乙烯材料基础性能研究[J]. *电工材料*, 2021(6):25-28.
ZHANG Zhenfeng, BAI Xiaoping, HUI Wei. Study on fundamental performance of material of polytetrafluoroethylene[J]. *Electrical Engineering Materials*, 2021(6):25-28.
- [22] 彭湘梅,黄强. 聚偏氟乙烯膜制备与改性研究进展[J]. *材料科学*, 2020, 10(12):973-979.
PENG Xiangmei, HUANG Qiang. Research progress in preparation and modification of polyvinylidene fluoride membrane[J]. *Material Sciences*, 2020, 10(12):973-979.
- [23] WANG Guowen, WANG Dong, DONG Xiaoli, et al. Sodium persulfate based PVDF membrane for concurrent advanced oxidation and ultrafiltration of ofloxacin in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315:509-515.
- [24] 谭斌,冻瑞岚,彭浩,等. 铝离子电池正极材料的研究进展与展望[J]. *材料科学*, 2020, 10(3):173-178.
TAN Bin, DONG Ruilan, PENG Hao, et al. Research progress and prospects of cathode materials for aluminum ion batteries[J]. *Materials Science*, 2020, 10(3):173-178.
- [25] LEE Y S, COLLINS G, ARINZEH T L. Neurite extension of primary neurons on electrospun piezoelectric scaffolds[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(11):3877-3886.
- [26] 周刘聪,罗健林,李秋义,等. PVDF薄膜压电传感特性及其在工程结构监测应用研究进展[J]. *功能材料*, 2018, 49(12):12079-12083.
ZHOU Liucong, LUO Jianlin, LI Qiuyi, et al. Progress on PVDF film piezoelectric performances and its applications in infrastructure monitoring[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(12):12079-12083.
- [27] 刘祯浩,赵梓年,王昆,等. 溶液结晶-聚合物扩散法 PVDF/LiCl 超滤膜制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):37-41.
LIU Zhenhao, ZHAO Zinian, WANG Kun, et al. Preparation of PVDF/LiCl ultrafiltration membrane by solution crystallization-polymer diffusion method[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):37-41.
- [28] ZHANG Weidong, XIAO Hongmei, FU Shaoyun. Preparation and characterization of novel polypyrrole-nanotube/polyaniline free-standing composite films via facile solvent-evaporation method[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(15):1812-1817.
- [29] YAN Zheng, KOIKE M, TAKEI H. Preparation of spinel ZnGa₂O₄ films on MgO substrates by the solvent evaporation epitaxy method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 165(1/2):183-186.
- [30] 杨洪涛. 高活性硼粉复合物的制备与性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2017.
YANG Hongtao. Preparation and Reactivity of Highly Active Boron Composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [31] LI Xiangyu, HUANG Chuan, YANG Hongtao, et al. Thermal reaction properties of Aluminum/Copper (II) oxide/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(2):899-907.
- [32] JI Jie, LIANG Li, XU Heng, et al. Facile solvent evaporation synthesis of core-shell structured Al@PVDF nanoparticles with excellent corrosion resistance and combustion properties[J]. *Combustion and Flame*, 2022. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111925.
- [33] KIM D W, KIM K T, MIN T S, et al. Improved energetic-behaviors of spontaneously surface-mediated Al particles[J]. *Scientific Reports*, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-04758-7.
- [34] 王为民,赵凤起,徐抗震,等. 静电纺丝技术及其在含能材料应用中的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6):569-577.
WANG Weimin, ZHAO Fengqi, XU Kangzhen, et al. Electrospinning technique and its recent progress in the application of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6):569-577.
- [35] 傅杰财. 静电纺丝中形貌控制及其应用[D]. 兰州:兰州大学, 2015.
FU Jiecai. Morphology Controlling During Electrospinning and Its Applications[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2015.
- [36] CHEN J, AYRANCI C, TANG T. Piezoelectric performance of electrospun PVDF and PVDF composite fibers: A review and machine learning-based analysis[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101571.
- [37] 于川力,王经逸,贾红兵,等. 静电纺丝的应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(sup1):50-55.
YU Chuanli, WANG Jingyi, JIA Hongbing, et al. Application research of electrospinning[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(sup1):50-55.
- [38] LYU Jieyao, CHEN Shuwen, HE Wei, et al. Fabrication of high-performance graphene oxide doped PVDF/CuO/Al nanocomposites via electrospinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368:129-137.
- [39] HE Wei, LI Zhihao, CHEN Shuwen, et al. Energetic metastable n-Al@PVDF/EMOF composite nanofibers with improved combustion performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123146.
- [40] 刘凯龙,姚国强,张和平. 基于电流体加工技术对益生菌包封作用研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(7):24-31.
LIU Kailong, YAO Guoqiang, ZHANG Heping. Research progress in encapsulation of probiotics based on electrofluid processing technology[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(7):24-31.
- [41] 王海洋. 纳米含能材料的静电喷雾法制备与燃烧特性表征[D]. 南京:南京理工大学, 2015.
WANG Haiyang. Electro Spray Formation of Nano Energetic Materials and Characterization of the Combustion Properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [42] CHENG Long, HUANG Chuan, YANG Yue, et al. Preparation and combustion performance of B/PVDF/Al composite microspheres[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2020, 45(4):657-664.

- [43] YANG Hongtao, HUANG Chuan, CHEN Houhe. Tuning reactivity of nanoaluminum with fluoropolymer via electrospray deposition[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 2293-2299.
- [44] 柯香, 张伟强, 张大鹏, 等. Al/PVDF 含能微球的制备及其性能分析[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(6): 865-872.
KE Xiang, ZHANG Weiqiang, ZHANG Dapeng, et al. Preparation and properties analysis of Al/PVDF energetic microspheres[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 865-872.
- [45] 孙文钊, 李亚宁, 李维康, 等. 静电喷雾法制备 n-Al@PVDF 复合粒子及其燃烧性能研究[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(6): 856-864.
SUN Wenzhao, LI Yaning, LI Weikang, et al. Preparation of n-Al@PVDF composites by electrospray method and study on its combustion properties[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 856-864.
- [46] LI Yaning, LI Jian, WANG Boliang, et al. An approach to the induced reaction mechanism of the combustion of the nano-Al/PVDF composite particles[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127912.
- [47] XU Yang, CUI Qingzhong, ZHAO Chengwen. Liquid phase in-situ synthesis of LiF coated Boron powder composite and performance study[J]. *Defence Technology*, 2020, 16(3): 635-641.
- [48] WANG Haiyang, HOLDREN S, ZACHARIAH M R. Preparation and combustion of laminated Iodine containing aluminum/polyvinylidene fluoride composites[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 197: 120-126.
- [49] WANG Haiyang, DELISIO J B, HOLDREN S, et al. Mesoporous silica spheres incorporated aluminum/poly(vinylidene fluoride) for enhanced burning propellants[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018. DOI: 10.1002/adem.201700547.
- [50] DELISIO J B, HU Xiuli, WU Tao, et al. Probing the reaction mechanism of aluminum/poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 2016, 120(24): 5534-5542.
- [51] HUANG Chuan, JIAN Guoqiang, DELISIO J B, et al. Electrospray deposition of energetic polymer nanocomposites with High Mass particle loadings: A prelude to 3D printing of rocket motors[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(1): 95-101.
- [52] 陈苏杭, 秦钊, 李辉, 等. Al/PVDF-Al/CuO/PVDF 层间堆积多层膜的制备及其燃烧性能研究[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(6): 745-752.
CHEN Suhang, QIN Zhao, LI Hui, et al. The preparation and combustion performance of Al/PVDF laminated films sandwiched with Al/CuO/PVDF thermite layers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 745-752.
- [53] 马伟帅. 固体推进剂用功能复合粒子制备与应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [54] 张翼, 周新新, 张玉洁. 金属氧化物涂层钛阳极的研究[J]. *化学进展*, 2009, 21(9): 1827-1831.
ZHANG Yi, ZHOU Xinxin, ZHANG Yujie. Ti-based anodes with metal oxide coatings[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(9): 1827-1831.
- [55] HUANG Sidi, PAN Ming, DENG Sili, et al. Modified micro-emulsion synthesis of highly dispersed Al/PVDF composites with enhanced combustion properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019. DOI: 10.1002/adem.201801330.
- [56] 张习龙, 刘苗娥, 喻尧, 等. 3D 打印技术制备固体推进剂研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2020, 18(1): 24-29.
ZHANG Xilong, LIU Miaoe, YU Yao, et al. Research progress of solid propellants prepared by 3D printing technique[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(1): 24-29.
- [57] THAKAR C M, PARKHE S S, JAIN A, et al. 3D printing: Basic principles and applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 51: 842-849.
- [58] WANG Haiyang, REHWOLDT M, KLINE D J, et al. Comparison study of the ignition and combustion characteristics of directly-written Al/PVDF, Al/Viton and Al/THV composites[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 201: 181-186.
- [59] BENCOMO J A, IACONO S T, MCCOLLUM J. 3D printing multifunctional fluorinated nanocomposites: Tuning electroactivity, rheology and chemical reactivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26): 12308-12315.
- [60] KLINE D J, REHWOLDT M C, TURNER C J, et al. Spatially focused microwave ignition of metallized energetic materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020. DOI: 10.1063/1.5134089.
- [61] LI Chenyang, SONG Haoyu, XU Chuanhao, et al. Reactivity regulation of B/KNO₃/PVDF energetic sticks prepared by direct ink writing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138376.
- [62] 彭润玲, 尹沙沙, 韦妍, 等. 真空冷冻干燥法制备无机纳米粉的研究现状[J]. *真空*, 2019, 56(5): 77-84.
PENG Runling, YIN Shasha, WEI Yan, et al. Preparation of inorganic nanopowders by vacuum freeze-drying[J]. *Vacuum*, 2019, 56(5): 77-84.
- [63] 赵晨曦, 范贺良, 彭文然, 等. 基于真空冷冻干燥法 ZnO 纳米粉体的制备及其气敏性能研究[J]. *仪表技术与传感器*, 2019(3): 5-10.
ZHAO Chenxi, FAN Heliang, PENG Wenran, et al. Preparation of ZnO nano-powders via vacuum freeze-drying approach and studies of its gas sensing properties[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2019(3): 5-10.
- [64] KE Xiang, GUO Shuangfeng, ZHANG Gensheng, et al. Safe preparation, energetic performance and reaction mechanism of corrosion-resistant Al/PVDF nanocomposite films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17713-17723.
- [65] CHEN Ningyuan, ZHAO Jie, SHI Lei, et al. Fabrication of PVDF ultrafiltration membrane using modified thermally induced phase separation: The role of amphiphilic and hydrophilic non-solvents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121919.
- [66] 韩玉, 金建波, 严咪咪, 等. 非溶剂致相分离法制备 PVDF 膜影响因素探究[J]. *宁波大学学报(理工版)*, 2009, 22(3): 419-424.
HAN Yu, JIN Jianbo, YAN Mimi, et al. Influencing factors of nonsolvent-induced phase separation for polyvinylidene fluoride (PVDF)

- membranes[J]. *Journal of Ningbo University(Natural Science & Engineering Edition)*, 2009, 22(3): 419-424.
- [67] CHEN Suhang, YU Hongsheng, ZHANG Wei, et al. Sponge-like Al/PVDF films with laser sensitivity and high combustion performance prepared by rapid phase inversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124962.
- [68] ABBASI M, SABZEHEMEIDANI M M, GHAEDI M, et al. Facile fabrication of leaf coral-like structured Cu-Al LDH/PVDF composite adsorptive membrane with enhanced adsorption performance[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115086.
- [69] XU Yuanlu, YU Yueling, SONG Chunyang, et al. One-step preparation of efficient SiO₂/PVDF membrane by solgel strategy for oil/water separation under harsh environments[J]. *Polymer*, 2022. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125402.
- [70] WANG Shuaizhong, HUANG Binbin, CHEN Shuwen, et al. High energy core-shell Al@PVDF/AP composites with enhanced combustion efficiency by doping of graphene-based carbohydrazide complexes as catalysts[J]. *Fuel*, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125592.
- [71] CHEN Shuwen, TANG Deyun, ZHANG Xuexue, et al. Enhancing the combustion performance of metastable Al@AP/PVDF nanocomposites by doping with graphene oxide[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 1019-1027.
- [72] 傅慧君, 董秀秀, 陈子键, 等. 水热法合成过渡金属氧化物纳米材料及其在食品安全检测传感器中的应用进展[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(7): 905-912.
- FU Huijun, DONG Xiuxiu, CHEN Zijian, et al. Preparation of nano transition metal oxides by hydrothermal method and its electrochemical sensors applications in the field of food safety[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(7): 905-912.
- [73] 姜一帆, 于宪峰, 李辉, 等. 双层核壳结构 Al/PVDF/MO 亚稳态分子间复合物的制备、表征及其热反应特性研究[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(4): 494-503.
- JIANG Yifan, YU Xianfeng, LI Hui, et al. Preparation, characterization and thermal reactivity of Al/PVDF/MO metastable intermolecular composites with double core-shell structure[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 494-503.
- [74] 林建忠. *流体力学*[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [75] 张金松, 王志亮, 张建华, 等. 基于双流体力学的微流体分配新技术[J]. *中国机械工程*, 2014, 25(1): 76-81.
- ZHANG Jinsong, WANG Zhiliang, ZHANG Jianhua. A novel technology for micro-fluid dispensing based on two-phase flow dynamics[J]. *China Mechanical Engineering*, 2014, 25(1): 76-81.
- [76] 王进, 陈青柏, 王建友, 等. 压力驱动及电驱动膜法水软化技术研究现状与展望[J]. *化工进展*, 2022, 41(5): 2649-2661.
- WANG Jin, CHEN Qingbai, WANG Jianyou, et al. Research status and prospect of water softening technology based on pressure-driven and electro-driven membrane processes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(5): 2649-2661.
- [77] 陈上通, 吴笛, 王佳, 等. 微重力下成一定夹角平板间的表面张力驱动流动的研究[J]. *力学学报*, 2022, 54(2): 326-335.
- CHEN Shangtong, WU Di, WANG Jia, et al. Capillary rise of liquid between plates with a certain angle under microgravity[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2022, 54(2): 326-335.
- [78] RODON J, TE N G R, BALLESTER M, et al. Quantification of camelid cytokine mRNA expression in PBMCs by microfluidic qPCR technology[J]. *Developmental & Comparative Immunology*, 2023. DOI: 10.1016/j.dci.2023.105061.
- [79] 李子洋, 李焯赫, 李慧珺, 等. 微流控技术制备荧光纳米材料研究进展[J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1524-1541.
- LI Ziyang, LI Xuanhe, LI Huijun, et al. Research progress in preparation of fluorescent nanomaterials by microfluidic technique[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(10): 1524-1541.
- [80] GAO Rongwei, SONG Yiqi, GAO Yuan, et al. Stable hemoglobin-based biosensor based on coordination-assisted microfluidic technology for Hydrogen peroxide determination[J]. *Sensors and Actuators Reports*, 2023. DOI: 10.1016/j.snr.2023.100146.
- [81] 成雅芝, 王前, 任慧, 等. 微流控组装 nAl@PVDF@CL-20 复合含能微颗粒的制备与表征[J]. *含能材料*, 2022, 30(4): 341-348.
- CHENG Yazhi, WANG Qian, REN Hui, et al. Preparation and characterization of nAl@PVDF@CL-20 composite energetic particles assembled via microfluidic method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(4): 341-348.