纳米流体燃料稳定性及金属颗粒改性方法研究进展 *

伍婷婷，刘建忠，陈冰虹，杜龙金，杨卫娟

（浙江大学 热能工程研究所，浙江 杭州 310027）

摘　要：为提高纳米流体燃料的稳定性，探求更有效的金属颗粒改性方法，文中简要回顾了纳米流体燃料的发展历程和关于稳定性的理论研究，重点介绍了提高纳米流体燃料稳定性的技术途径和金属颗粒的改性方法，从影响因素和DLVO理论两方面介绍了纳米流体燃料的稳定性机理，简述了应用于纳米流体燃料的稳定性评价方法，报告了纳米流体燃料的制备方法。文中还指出，研究中采用添加表面活性剂和金属颗粒表面改性是提高纳米流体燃料稳定性的主要方法，其中金属颗粒表面改性是能同时解决纳米燃料稳定性和燃烧两方面问题的有效方法，通过分析硼、铝颗粒表面改性的相关研究，总结了金属颗粒改性方法及效果，对未来研究的趋势进行了展望。

关键词：纳米流体燃料；稳定性；金属颗粒；表面改性；综述

中图分类号：V312　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1001-4055（2020）03-0481-12

DOI：10.13675/j.cnki. tjjs. 190313

Research Progress on Nanofluid Fuels Stability and Metal Particle Modification Methods

WU Ting-ting，LIU Jian-zhong，CHEN Bing-hong，DU Long-jin，YANG Wei-juan

（Institute of Thermal Energy Engineering，Zhejiang University，Hangzhou 310027，China）

Abstract：For the purpose of enhancing the stability of nanofluid fuels，scholars are seeking a more effective approach of metal particles modification. Development process of nanofluidic fuels as well as theoretical researches on its stability are briefly reviewed in the article，with focusing on the technical approaches to improve the stability of nanofluid fuels and the modification methods of metal particles. The stability mechanism of nanofuels is firstly introduced from two aspects：influencing factors and DLVO theory. The stability evaluation methods applied to nanofluid fuels are briefly described with that. After that，the preparation methods of nanofluid fuels are reported. In addition，it is pointed that using surfactants and surface modification of metal particles are principal means for improving the stability of nanofluid fuels and that surface modification of metal particles is an effective solution for both stability and combustion of nanofuels. Finally，after analyzing the related researches on the surface modification of boron and aluminum particles，the approaches and results of metal particles modification are summarized，and the future research trends are prospected.

Key words：Nanofluid fuels；Stability；Metal particles；Surface modification；Review

*　**收稿日期**：2019-05-16；**修订日期**：2019-07-24。

基金项目：国家自然科学基金（51876187）。

作者简介：伍婷婷，硕士生，研究领域为含能材料。E-mail：21827005@zju.edu.cn

通讯作者：刘建忠，博士，教授，研究领域为能源清洁利用与高效转化。E-mail：jzliu@zju.edu.cn

引用格式：伍婷婷，刘建忠，陈冰虹，等. 纳米流体燃料稳定性及金属颗粒改性方法研究进展[J]. 推进技术，2020，41(3)：481-492.（WU Ting-ting，LIU Jian-zhong，CHEN Bing-hong，et al. Research Progress on Nanofluid Fuels Stability and Metal Particle Modification Methods[J]. *Journal of Propulsion Technology*，2020，41(3)：481-492.）

1 引 言

20世纪中叶，NACA Lewis实验室对金属-烃类浆体进行的长期研究表明，金属及金属烃类浆体燃料在火箭可用推力、导弹射程和可操作性方面具有潜在优势[1]。现代航空技术的发展有赖于具有更高的能量密度和体积热值的航空燃料，通过人工合成高密度燃料的能量密度却不会随着化学结构的变化而无限制增大，在传统液体燃料中添加纳米金属颗粒形成纳米流体燃料则能突破这种限制[2]，因此对纳米流体燃料的研究逐年增加。

金属颗粒具有较高的燃烧焓，作为燃料的添加剂可以提高燃料的能量密度，缓解燃烧不稳定状态，缩短点火延迟时间，对燃烧具有催化效果，能够促进完全燃烧，降低污染物排放[3]。纳米级金属颗粒作为液体燃料添加剂的优势主要在于：(1)纳米金属颗粒表面所占体积百分数大，因此随着颗粒直径的减小，表面原子数目与体原子数目比例急剧增加[4]。(2)表面原子配位不全导致表面活性高，反应性增强，熔化所需能量低[5]。(3)纳米金属颗粒的表面光滑程度随着粒径减小而降低，化学反应的接触面积越大[6]。除此之外，早期研究中，颗粒为微米级或毫米级，与液体燃料的密度相差过大，易沉淀、磨损和堵塞流道，而纳米颗粒具有小尺寸效应，行为更接近液体分子，能保持稳定悬浮而不沉淀，可以减小对管路的磨损和堵塞[7]。

然而，金属纳米颗粒在基液中团聚会对纳米流体燃料的流动和燃烧性质有着显著的影响，因此，进行纳米流体燃料研究和推广应用的前提是维持和提高纳米流体燃料的稳定性和分散性。目前，通过改性配体(有机化学品和高能聚合物)对颗粒进行表面改性被认为是实现纳米流体长期稳定性的最佳方式[8]。

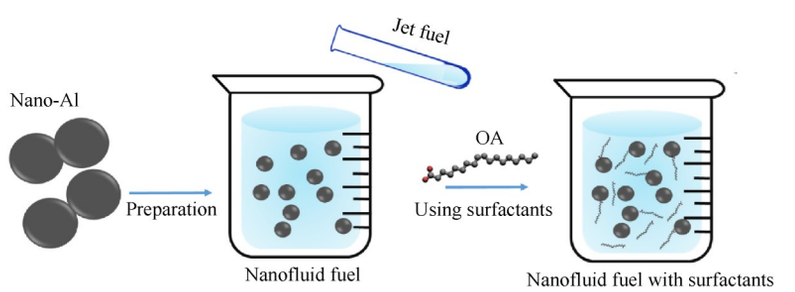
本文从纳米流体燃料的稳定性机理出发，对采用表面改性方法的纳米流体燃料的研究进行综述，并对未来的研究方向进行了展望。

2 纳米流体燃料的稳定性

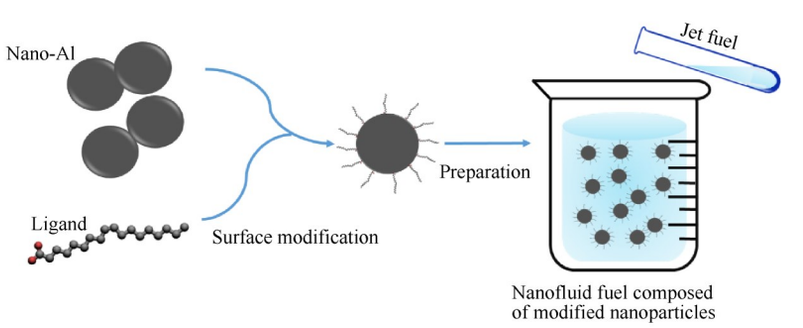
2.1 纳米流体燃料稳定性机理

基于Choi提出的纳米流体概念，Basu等[9]提出纳米流体燃料是在传统燃料(如汽油和柴油)中添加微量(1vol.%)的高能纳米金属颗粒(1nm~50nm)形成的纳米相燃料悬浮液，如图1所示，属于胶体分散体系，其稳定性是指纳米燃料体系的浓度、颗粒粒径或密度等性质能够在一定的时间和空间内均匀不变。

纳米流体燃料稳定性差是多种因素导致的，其中，金属颗粒受到的重力作用是导致沉降的最主要的力；流体中的纳米颗粒处于不规则运动，因此受到布朗力的作用，布朗力可以抵消重力沉降并且有助于分散纳米颗粒；微观上看，纳米流体为液固两相体



(a) Using surfactants



(b) Surface modification

Fig. 1 Schematic diagram of nanofluid fuel composition

系，固体颗粒与液体分子间存在着明显相界面，即存在流体对颗粒的浮升力[10]；由于金属纳米颗粒表面原子占比大，相邻的颗粒间众多原子相互吸引，因此颗粒之间存在范德瓦尔力；金属纳米颗粒易吸附液体燃料中的阴离子而带负电，相邻的带负电颗粒间存在静电斥力。图 2 为纳米流体燃料中单个颗粒受力示意图，在这些力的共同作用下，金属颗粒易碰撞、团聚并沉降，团聚的速率通常由碰撞的频率和碰撞过程中的团聚概率决定，故纳米流体燃料要保持良好的稳定性，需要降低碰撞的频率和效率，以减小金属颗粒团聚体的尺寸。

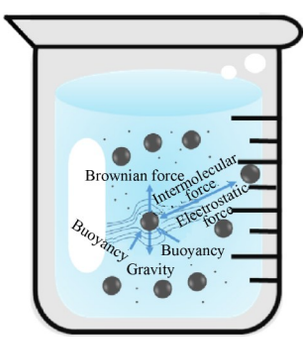


Fig. 2　Schematic diagram of single particle force in nanofluid fuels

目前，普遍采用 DLVO 理论来解释纳米流体燃料中带电金属颗粒组成的胶体系统的稳定性，该理论认为，颗粒在溶液中的稳定性是由范德华引力和电性双层斥力的平衡决定的。以两个圆形的金属颗粒为例，颗粒之间的双电层排斥相互作用的势能和颗粒之间的范德华相互作用能分别为 $V_R(H)$ 和 $V_A(H)$，总相互作用能 $V(H)$ 方程式[11]为

$$V(H)=V_R(H)+V_A(H)=\frac{64\pi ankT\gamma^2}{\kappa^2}e^{-\kappa H}-\frac{Aa}{12H} \tag{1}$$

式中 $\gamma=\tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$，$k$ 为玻尔兹曼常数（$k=1.38\times10^{-23}\,m^2\cdot kg/(s^2\cdot K)$），$T$ 为热力学温度，n 为溶液的体积浓度，z 为溶液中离子的化合价，e 为基本电荷，$e=1.602\times10^{-19}C$，ψ_0 为颗粒的表面势能。当 $V(H)<0$ 时，双电层排斥相互作用能弱于范德华相互作用能时，在范德华力的作用下，金属纳米颗粒相互吸引，发生碰撞，导致颗粒团聚和沉降，此时纳米流体燃料的稳定性差；当 $V(H)>0$，即双电层排斥相互作用能强于范德华相互作用能时，金属纳米颗粒将在液体燃料中保持稳定，此时颗粒之间电性双层斥力越大，纳米流体燃料稳定性越好。

图 3 为参数关系图，图中 $1/\kappa$ 为球形带电粒子的双电层厚度，a 为金属颗粒的半径，H 为两颗粒表面距离。

2.2　纳米流体燃料稳定性评估

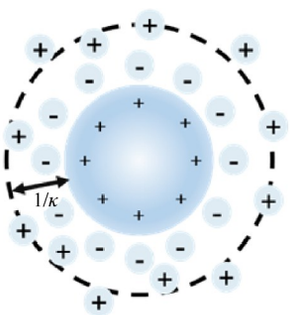
研究中采用沉降法、离心法、光谱吸收性分析、显微技术、ζ 分析和光散射中的一种或多种方法分析纳米流体燃料的稳定性[12-13]。

2.2.1　沉降法和离心法

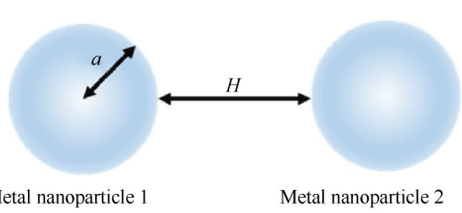
在评估纳米流体燃料稳定性的方法中，沉降法是最简单基础的、应用最广泛的方法[10]。沉降法是指将实验液体制备好后静置在不受干扰的环境下，在一定的时间间隔下拍摄纳米流体悬浮液的照片，通过观察比较这些照片中纳米颗粒的沉积体积定性分析纳米流体燃料的稳定性的方法，图 4 为静置 1 个月后，不同百分比油酸改性后纳米铝颗粒与 JP-10 形成的纳米流体燃料的沉降率[14]。然而，沉降法具有观察期长、只能定性分析和对高浓度流体无法区分沉积物等缺陷[15]。对于沉降周期长的纳米流体采用离心法可以加速纳米流体燃料的沉降过程。

2.2.2　光谱吸收性分析

光谱吸收性分析是评价纳米流体稳定性的比较有效和可靠的方法，其原理是纳米粒子在液体中的吸收强度与浓度呈线性关系。因此选择一定的时间



（a）Electrical double layer of thickness $1/\kappa$ (Debye length) around a spherical charged particle



（b）Two spherical charged metal nanoparticle with radius a and their surfaces separated by a distance H

Fig. 3　Schematic diagram of $1/\kappa$, a and H

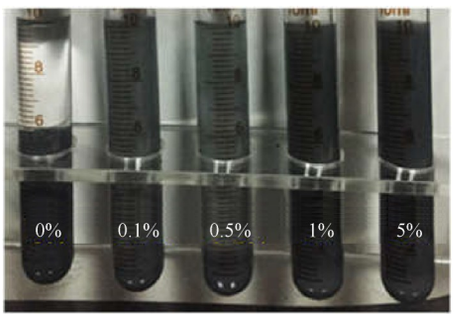
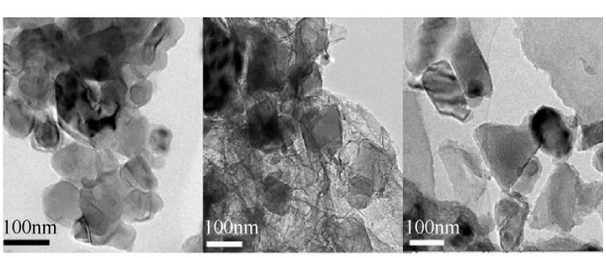


Fig. 4 Settlement rate of nanofluid fuels formed by different percentages of oleic acid modified nano-aluminum particles and JP-10 after standing for 1 month[14]

间隔取纳米燃料的上清液测试，多次测量后即可绘制燃料浓度随时间的变化图像。如果流体具有200nm~900nm的特征吸收带，则可以进一步利用UV-Vis(紫外-可见光)光谱分析评价纳米流体燃料，该方法不仅可以得出定量结果，且适用于不同基液形成的纳米流体燃料[16]。

2.2.3 显微技术

显微技术是可以直接观察纳米颗粒大小、形状和分散状态的方法，纳米材料表征中最常用的显微技术是透射电镜(SEM)和扫描电镜(TEM)。SEM/TEM可以提供纳米燃料中金属颗粒团聚的规模和方式，获得定性的颗粒分布，图5为油酸与铝颗粒摩尔比分别为0.1，0.2，0.3时改性纳米铝颗粒的TEM图[17]，高分辨率的TEM图像中还可以得到颗粒间距和表面配体的信息。然而此方法必须干燥样品且干燥过程需要确保不造成颗粒团聚，干燥后不能呈现流体内部金属颗粒的情况，不能获得统计结果，不适用于油基纳米燃料[18]。



(a) 0.1 (b) 0.2 (c) 0.3

Fig. 5 TEM diagram of different molar ratio of oleic acid to aluminum particles[17]

2.2.4 光散射

基于单个颗粒散射光强度与颗粒体积相关的原理提出的纳米流体颗粒的光散射理论也可用于评估纳米流体燃料的稳定性，如在Shariatmadar等[19]和Chen等[20]的研究中均采用根据光散射原理制造的仪器分析纳米流体燃料稳定性，此类仪器分析周期可比沉降法观察周期短50倍。

3 纳米流体燃料的制备方法

在静止状态下，纳米流体燃料中金属颗粒沉降速度满足斯托克斯定律[21]，该定律揭示了纳米颗粒所受的重力、浮力和粘性阻力的关系为

$$v = \frac{2R^2}{9\mu}\left(\rho_{\mathrm{p}} - \rho_{\mathrm{L}}\right)g \tag{2}$$

式中v为颗粒沉降速度，R为球形粒子半径，μ为液体介质粘度，ρ_{p}和ρ_{L}分别为颗粒和液体介质密度，g为重力加速度。

制备稳定的纳米流体燃料的前提是降低燃料中颗粒沉降速度，根据式(2)，可以采用减小金属颗粒粒径、采用高粘度液体燃料、减小金属颗粒和液体燃料的密度差等方法提高纳米燃料稳定性。根据制备过程，纳米燃料制备方法分为两类：两步法和单步法。

3.1 两步法

两步法是指先通过化学或者物理方法制备金属纳米颗粒，然后利用强磁力搅拌、超声波搅拌、高剪切搅拌、球磨等方法打破原有纳米颗粒之间的平衡，使较大粒径的团聚体解团聚[22]，将颗粒再分散到液体燃料中制备纳米流体燃料的方法。两步法易于结合金属颗粒表面改性及再分散时加入表面活性剂等提高纳米流体燃料稳定性的方法。

制备金属纳米颗粒的方法按介质环境可分为固相法、液相法和气相法。最常见的固相法是利用机械粉碎法制备金属纳米颗粒，将金属粉末(通常为微米级)加入高能球磨机中，通过球磨机中钢球或碳化钨球球体的高速旋转，将金属粉末研磨成纳米级颗粒[23]。机械化学合成方法也是固相法的一种，此方法是通过还原金属盐制备金属纳米颗粒[24]。此外，也有采用高温热解法制备纳米金属/活性炭复合材料的研究[25]。液相法一般通过加热催化金属的无机或有机化合物溶液制备金属纳米颗粒。该方法可以精确控制化学组成，因此得到的金属纳米颗粒成分单一。气相法通常是在真空或惰性气体中，采用蒸发、金属爆炸、激光、电子束等方法蒸发金属材料后将其冷凝成超细颗粒的方法。其中，蒸发冷凝是较为成熟的制备纳米铝颗粒的物理方法，能形成均匀的、高纯度纳米铝颗粒[26]。

目前，制备金属纳米颗粒的方法已经较为成熟，因此两步法是最有可能规模化生产纳米燃料的方法，在纳米燃料研究中被广泛采用。Gan等[27]先将Span-80作为表面活性剂添加到正癸烷和乙醇中，再直接加入购买的Al，B纳米颗粒，通过超声波分散制备纳米流体燃料。Javed等[28]先用行星球磨机制备涂覆OA的纳米铝颗粒，再手工剧烈搅拌使颗粒在煤油中分散制备纳米燃料。鄂秀天凤等[29]先采用化学方法制备干燥的改性Al纳米颗粒，再将其超声分散于JP-10中。

3.2　单步法

单步法是通过物理气相沉积技术或液体化学法（纳米颗粒从金属气相中冷凝）同时制造和分散纳米金属颗粒的方法，其中物理气相沉积技术常用作纳米涂层喷涂工艺[30]。此方法避免了两步法中的干燥、储存、运输和再分散等可能导致颗粒团聚的过程，从而提高了纳米燃料的稳定性。

单步法的成本高昂，难以规模化，由于缺少纯化和清洗过程，因此反应物易留在基液中[31]，故在纳米流体燃料研究中较少被采用。Smirnov等[32]制备了采用无氧等离子体分解有机铝化合物的方法，利用液态烃燃料快速冷却分解产物，制备了含纳米铝的均相正癸烷复合燃料。该纳米燃料中纳米铝颗粒直径约为20nm，暴露在空气中则易变性。虽然未添加表面活性剂，未采用改性方法，但是该样品在密封保存的2个月内，光学特性保持不变，具有较强的分散稳定性。

4　提高纳米流体燃料稳定性的方法

纳米金属颗粒的比表面积增大、表面原子配位不全导致活化位多、表面自由能高等特点，一方面，导致纳米金属颗粒作为液体燃料添加剂在快速氧化时具有更大的接触面积，燃烧时能释放更多的能量[6]，另一方面，导致纳米金属颗粒活性高易被氧化，虽然根据胶体化学理论，当颗粒尺寸降低到临界尺寸时，由于颗粒的布朗运动，不会发生沉降，但是颗粒的表面原子占颗粒自身体积的比例随着颗粒粒径减小而提高，各颗粒的表面原子间的范德华力增大，导致颗粒易团聚，氧化和团聚都会导致纳米流体燃料稳定性降低，影响纳米流体燃料的燃烧性能[2]。

纳米流体燃料作为胶体溶液，根据DLVO理论，增强其稳定性的原则是提高颗粒之间电性双层斥力以抵消范德华引力的团聚作用。如图6所示[33]，增强

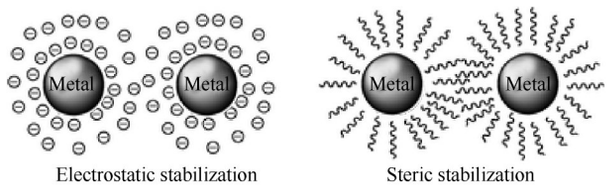


Fig. 6　Electrostatic and steric stabilization in metal nanoparticles[33]

纳米燃料稳定性的机制有两种：静电稳定和空间稳定，对应金属纳米颗粒之间存在的静电斥力和空间斥力。当带同种电荷的颗粒彼此接近时，将会产生静电斥力平衡范德华力，故采用极性溶剂或电解质溶液作基液可使颗粒带表面电荷以达到静电稳定。大分子可压缩颗粒的运动空间和提供防止颗粒互相接近的屏障，产生空间斥力平衡范德华力，因此相对浓度的渗透作用将聚合物或表面活性剂等大分子附着（接枝或化学吸附）在颗粒表面可实现空间稳定。

目前，增强纳米流体燃料稳定性的主要方法是在纳米流体燃料中添加表面活性剂和对纳米金属颗粒表面改性以制备纳米流体燃料[8]。

4.1　添加表面活性剂

表面活性剂能够吸附在纳米颗粒的液固界面上，改变颗粒表面性质，降低表面自由能，形成一层溶剂化膜，利用空间位阻效应阻碍颗粒互相接近[16]。添加表面活性剂结合两步法中的机械分散方法，能够达到更好的稳定分散效果。

使用表面活性剂的纳米流体燃料的部分研究见表1，金属颗粒的种类和粒径、液体燃料的种类、表面活性剂的种类不同，则纳米流体燃料的稳定性不同。然而，载有金属颗粒的纳米燃料的燃烧过程本身就是一个复杂过程，在纳米流体中含有表面活性剂则会显著增加燃烧过程的复杂性，因此金属颗粒表面改性成为同时解决纳米燃料稳定性和燃烧两方面问题的最有效的方法[8]。

4.2　金属颗粒表面改性

纳米颗粒表面改性是指通过物理和化学方法改变纳米微粒的表面结构和状态，因此，吸附、湿润、分散等性质都会随之改变。对纳米金属颗粒进行表面改性可以达到以下目的：（1）提高纳米金属颗粒的表面活性。（2）表面改性可以消除金属纳米颗粒的带电性并在颗粒表面形成势垒，改善分散性，防止团聚[2]。（3）改善金属纳米颗粒和液体燃料的相容性，提高纳米燃料的稳定性。（4）赋予纳米金属颗粒表面新的物理、化学、机械性能及新功能。

Table 1 Partial study of nanofluid fuels using surfactants

Author	Nano particles	Liquid fuels	Surfactants	Remarks
Shariatmadar[19]	B	ATK(aviation turbine kerosene)	Oleic acid Propylene glycol Span-80 Tween-85 CTAB	Span-80 has the longest settling time with 50h and 6h, respectively for nano-sized and micron-sized boron.
Gan[34]	Al	Ethanol *n*-decane	Span-80	Without the addition of surfactant, the nano-aluminum particle suspension in *n*-decane and ethanol was respectively stable for 10min, and 24h without significant precipitation. Mixed with the Span-80, Al particles were added in liquid fuels, and the nano-aluminum particles with *n*-decane could remain dispersed and stabilized for at least 3h.
Mehta[3]	Fe Al B	Diesel	Span-80	According to the principle of light scattering, the nano-fuel with maximum particle loading was selected, which was 30nm~60nm Fe, 5nm~150nm Al, and 80nm~100nm B, respectively.
Chen[20]	Al	JP-10	Tween-85	A certain amount of Tween-85 was added to JP-10, and after stirring, nano-aluminum particles were added, and then, ultrasonic dispersion was carried out for 10min to mix it.

金属颗粒的表面改性一般在制备中或制备后进行,包括固相法、液相法和气相法。固相法制备过程中,将改性配体和金属粉末混合后加入高能球磨机中研磨,研磨过程中形成的新的金属颗粒表面将被改性配体包覆。如Javed等[28]将油酸(OA)和纳米铝颗粒添加至行星球磨机中研磨1h制备OA包覆的纳米铝颗粒。液相法中金属颗粒改性方法有两种。一种是在制备金属纳米颗粒的同时加液相表面活性剂或高分子聚合物包覆金属纳米颗粒或者与金属纳米颗粒表面原子形成化学键,提高金属颗粒在液体溶剂中的分散稳定性[29]。另一种则是制备好纳米颗粒后,将颗粒加入到含有表面活性剂的溶剂中,将溶剂加热到一定温度对纳米金属颗粒进行熟化使其改性[35]。气相法中,可在超细颗粒形成后将包覆材料蒸发冷凝,以超细颗粒为晶核生长形成表面包覆的纳米金属颗粒。如在抽吸等离子体反应器中形成的纳米铝颗粒的同时蒸发棕榈酸,将棕榈酸(PA)覆盖在铝颗粒表面,最终得到PA包覆的、粒径为140nm的纳米铝颗粒[36]。

5 纳米流体燃料中金属颗粒表面改性方法

表2列出了可以用作纳米流体燃料的金属的理化特性,图7对比了各金属和典型的航空燃料JP-10,RP-3的质量热值和体积热值。锂的熔点低、活性高、不易保存;铍的氧化物具有毒副作用;钨和锆的质量热值低,熔、沸点高,不易点火;铂和钯的价格高昂,因此常选用硼、铝、镁、铁作为燃料添加剂[2,37]。硼虽然属于非金属元素,但是燃烧时表现出金属的特性,燃烧热值显著大于其它金属,在研究中常作为高能金属添加剂,但是极易氧化;铝的成本低廉,工艺完善,热值高于镁、铁,因此现阶段研究以硼、铝作为纳米燃料添加剂为主,故本章主要叙述已报道的纳米燃料中硼、铝颗粒的表面改性方法。

Table 2 Physical and chemical properties of metals[37]

Metal	Density/(g/cm^3)	Atomic weight/(g/mol)	Melting point/℃	Boiling point/℃
Li	0.54	6.94	179	1336
Be	1.85	9.01	1285	2970
B	2.34	10.81	2074	2550
Mg	1.74	24.30	650	1117
Al	2.70	26.98	660	2447
Fe	7.86	55.84	1538	2862
W	19.3	183.84	3410	5555
Zr	6.44	91.22	2120	5770

5.1 硼颗粒的表面改性方法

B质量热值远超Mg,Al,Fe,然而硼自身熔、沸点高,需氧量大,其颗粒表面活性高,极易在表面形成熔点高于硼的氧化硼,导致硼颗粒点火困难,燃烧性能差[39]。进行硼的表面改性不仅能使其在液体燃料中稳定,还能通过在硼表面引入其它物质,阻碍氧化层的形成。硼表面改性方法包括提纯、包覆和团聚,

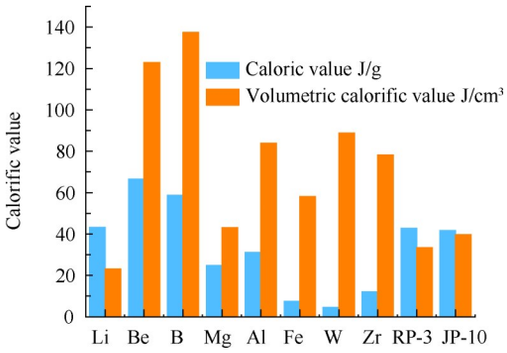


Fig. 7　Calorific value and volumetric calorific value of fuel[37-38]

其中表面包覆是硼颗粒表面改性的核心[2]，目前已经开发出较多的包覆材料，如 LiF、氟橡胶（Viton A）、硅烷、服聚叠氮浓水甘油醚（GAP）、高氯酸铵（AP）、硝酸铵（AN）、硝基胍（NQ）、奥克托今（HMX）、氟化石墨（CFx）、Mg、Ti 和 Zr 等。然而现阶段的研究以去除硼颗粒氧化膜，促进硼颗粒的点火燃烧和降低硼颗粒燃点为目的，用以提高硼颗粒在纳米流体燃料中稳定性的研究较少。

早在 1990 年，美国航空化学研究试验公司就提出用钛、锆、镁等可燃金属包覆硼粉，防止硼颗粒形成低温氧化层，促进硼的点火燃烧[40]。该公司 Calcote 等[41]生产金属钛包覆的硼颗粒的流程是：先用过量的液态或气态的钠与三氯化硼反应，生产出悬浮在 NaCl 气体和 Na 气体中的硼粉，然后通入四氯化钛的气体与过量的钠反应生成钛气体，气态钛在硼颗粒表面冷凝，包覆在硼颗粒表面，最后通过碰撞收集器使包覆钛的硼颗粒分离。

1996 年，Liu 等[42]采用了中和沉积工艺和相分离工艺分别制备了包覆 LiF 的硼颗粒和包覆 Viton A 的硼颗粒，硼颗粒经真空脱气后浸入硅烷/甲醇溶液中，然后蒸发甲醇溶剂、干燥得到包覆硅烷的硼颗粒。

2009 年，Van Devener 等[43]采用高能球磨法制备了受油酸、十二烷基硫酸钠（SDS）和 CeO_2 包覆的纳米硼颗粒。分别以油酸和 SDS 作为改性配体，己烷或 JP-5 作为基液，将改性配体加入基液与硼粉的混合物中，用研磨球进行研磨。硼颗粒研磨产生新的表面将与配体的羧酸端反应，形成 B—O—C 键，以表面延伸出来的碳氢化合物长链保护硼颗粒。将硼粉、研磨球和 CeO_2 的混合物干磨 30min 后，再添加己烷和油酸研磨 2.5h，最终得到表面涂覆 CeO_2 的硼颗粒。以上改性硼颗粒在碳氢化合物溶剂中均稳定分散，但是粒度分布不均，在 50nm~600nm 之间。

2015 年，鄂秀天凤等[35]在氮气气氛和磁力搅拌下将改性配体（油酸、油胺、三正辛基氧膦（TOPO）、三辛基膦（TOP）、十二烷基胺、十二烷腈、三聚磷酸盐（TPP）等表面活性剂）、硼纳米颗粒和 JP-10 的混合物加热至 186℃熟化 6h，离心/洗涤/再分散纯化颗粒后，在 80℃下干燥 24h 得到改性硼颗粒。将改性硼颗粒再分散到 JP-10 中，油胺、油酸、TOP 和 TOPO 作为改性配体可以短时间稳定燃料中的硼纳米颗粒，而 TOPO 保护的 10nm~50nm 的硼纳米颗粒能在 JP-10 中均匀分散时间超过一周。

2016 年，Liang 等[44]、陈冰虹等[45]先后采用重结晶法分别制备了氧化剂 AP，KNO_3，$LiClO_4$，AN，NQ，HMX 包覆的硼颗粒。重结晶的一般方法是先配置了氧化剂的饱和溶液，将该溶液与硼颗粒以一定的质量比混合，利用超声波振荡器水浴加热，在一定温度下蒸干混合液后获得包覆氧化剂的硼颗粒。

5.2　铝颗粒的表面改性方法

铝的密度、质量热值和容积热值均较高，熔点低于硼，更易点燃，来源广泛，成本低廉，燃烧产物无毒害，因此被广泛应用于含能燃料添加剂领域[46]。然而，铝纳米颗粒表面本身就极易氧化生成一层致密的氧化层，而铝纳米颗粒由于比表面积更大，生成的氧化层占比更大，对铝纳米颗粒着火特性的影响更大[17]。虽然铝纳米颗粒在煤油中较硼颗粒更易分散，但是铝颗粒和液体燃料存在的密度差仍旧会导致纳米流体燃料不稳定[47]。因此，需要对纳米铝颗粒进行表面改性。

纳米铝颗粒的改性可在制备过程中或制备后进行，且由于纳米铝颗粒极易氧化，因此常在制备中进行改性。其中，最简单的改性方法是在采用机械球磨法的研磨过程中添加改性配体。制备铝颗粒的液相化学法有三类：（1）通过 $AlCl_3$ 与 $LiAlH_4$ 反应生成 AlH_3，催化加热后可以得到纳米铝颗粒。（2）催化分解铝的有机化合物制备纳米铝颗粒，在制备过程中将改性配体和催化剂加入 AlH_3 或铝的有机化合物的溶液中得到改性纳米铝颗粒。（3）直接对纳米颗粒进行液相加热回流。前两类可以通过控制制备条件来控制纳米铝颗粒的粒径。此外，在直流热等离子体反应器中蒸发改性配体使其包覆在纳米铝颗粒上也能对纳米铝颗粒改性。

目前研究中报道了油酸、油胺、TOPO、环氧化合物、聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和三苯基膦（PPh3）等多种用作铝颗粒表面改性的改性配体，然而用于制备纳米流体燃料常用

油酸、油胺和TOPO等表面活性剂作为改性配体。

5.2.1 机械球磨法

Javed 等[28]和 Kim 等[48]使用行星式球磨机(PM100)对颗粒的表面进行OA涂覆,从而可以获得无氧化物、配体保护和稳定悬浮在液体燃料中的铝纳米颗粒。Kim等[48]将改性纳米铝颗粒加入煤油中获得的均匀悬浮液,能保持2h内没有铝颗粒沉降。

5.2.2 AlH_3和AlH_3的有机络合物加热分解

根据$AlCl_3$与$LiAlH_4$反应制备纳米铝颗粒的通式为式(3),在制备过程中,先进行$AlCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 4AlH_3 + 3LiCl$反应生成$AlH_3$,分离LiCl,然后在$AlH_3$溶液中加入改性配体,催化加热则可使$AlH_3$分解生成改性的纳米铝颗粒。

$$AlCl_3 + 3LiAlH_4 \xrightarrow{\Delta} 4Al + 6H_2 + 3LiCl \quad (3)$$

$$AlCl_3 + 3LiAlH_4 \begin{cases} \xrightarrow[164℃]{1,3,5-\text{tirmethylbenzene/Organic}} \\ \xrightarrow[110℃]{\text{Toluene/Organic}} \end{cases} 4Al + 6H_2 + 3LiCl \quad (4)$$

2016年,王方等[17]根据式(4)制备了三苯基磷、油胺和油酸包覆的纳米铝颗粒,改变加热方式和磁力搅拌方式将会生成不同形貌的改性铝颗粒,但是颗粒的粒径都比较大,分散性较差,团聚现象比较明显。

此外,常以AlH_3的有机络合物作为前体,如N,N-二甲基乙胺醛烷络合物和AlH_3的乙醚络合物$AlH_3 \cdot Et_2O$制备纳米铝颗粒,反应通式分别如式(5)和式(6)所示。

$$H_3Al(NMe_2Et) \xrightarrow[\Delta]{\text{Titanium(IV)Isopropoxide}} \text{nano-Al} + NMe_2Et + \frac{3}{2}H_2 \quad (5)$$

$$AlCl_3 + 3LiAlH_4 + 4Et_2O \rightarrow 4AlH_3 \cdot Et_2O + 3LiCl$$

$$AlH_3 \cdot Et_2O \xrightarrow[\Delta]{\text{Titanium(IV)Isopropoxide}} \text{nano-Al} + \frac{3}{2}H_2 + Et_2O \quad (6)$$

根据式(5),2008年,Fernando等[49]在油酸条件下,以N,N-二甲基乙胺醛烷络合物为前体,以异丙醇钛(IV)为催化剂,将油酸、十二烷、前体和催化剂加入声波降解器中,通过超声辅助分解最终获得油酸改性的纳米铝颗粒,发现当油酸浓度分别为3.8mmol/L,11.4mmol/L时,纳米铝颗粒的平均粒径分别为30nm,5nm,粒径分布分别为20nm~70nm,2nm~15nm。2018年,Lee等[50]将生长时间控制为1h,2h,3h,获得了油酸包覆的、粒径分别为22.3nm,40.1nm和169.5nm的纳米铝颗粒。

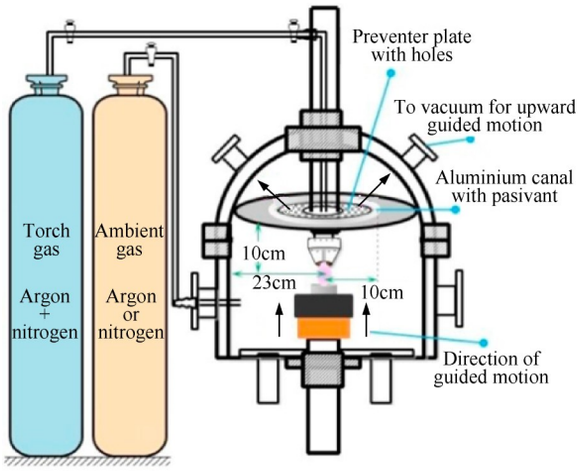
王方等[17]和鄂秀天凤等[29]分别在2016年和2018年根据式(6)获得$AlH_3 \cdot Et_2O$。王方等[17]以油酸、油胺、TOPO和1,2-环氧己烷作为改性配体,发现当改性配体不同时所得纳米铝颗粒粒径有所不同:油酸包覆的纳米铝颗粒粒径分布均匀,平均粒径20nm;TOPO包覆的纳米铝颗粒平均粒径30nm,且杂质较前者多;油胺、1,2-环氧己烷包覆的纳米铝颗粒粒径分别在15nm~26nm,20nm~50nm。油酸与铝颗粒的摩尔比为0.1时,改性的铝颗粒粒径较小、分布均匀,在JP-10中的分散性最好,添加1%油酸作为表面活性剂,该纳米流体燃料可静置半年无明显变化。鄂秀天凤等[29]以油酸、油胺和TOPO为改性配体,将改性配体和$AlH_3 \cdot Et_2O$的混合物在磁性搅拌下加热回流5min后加入$Ti(i-OPr)_4$,搅拌1h后离心得到改性的纳米铝颗粒。所得颗粒平均粒径为16nm,分布均匀,在JP-10中稳定分散,静置6个月后,沉降率不大。

5.2.3 液相加热回流

2016年,鄂秀天凤等[51]在氮气气氛中,将一定量的纳米铝粉、TOPO和甲苯加入到烧瓶中,在110°C下加热回流6h,离心分离、真空干燥24h后得到表面改性的铝颗粒。含10wt%表面改性铝颗粒在HD-03燃料能稳定分散6周以上。此外,还通过液相加热回流制备了油酸、油胺、TOPO、TOP、十二烷基胺、十二烷腈和TPP等配体改性的纳米铝颗粒[52],该实验中原始的铝颗粒的粒径为50nm,但是测得的分布中有约70%的颗粒大于300nm,即未处理铝颗粒聚集成大颗粒,而通过油酸改性的铝颗粒粒径在50nm~100nm,并且经8kr/min离心10min后,管底无沉淀,呈现出良好的分散稳定性。

5.2.4 其它方法

2016年,文献[36]在直流热等离子体反应器合成纳米铝颗粒,该反应器通过阴极和一级阳极产生的气体击穿形成等离子体羽流,该等离子体羽流被定向引导撞击在二级阳极(铝)上,蒸发该阳极,形成的铝蒸汽被低温环境淬灭,从而形成纳米铝颗粒,如图8所示。同时,在反应器中被隔离出的钝化区蒸发棕榈酸,通过抽吸纳米铝颗粒到钝化区将棕榈酸



(a) Schematic

(b) Photograph of preventer plate

Fig. 8　Schematic diagram of the thermal plasma reactor[36]

(PA)覆盖在铝颗粒表面,最终得到PA包覆的、平均粒径为140nm的纳米铝颗粒。

2017年,Chen等[14]将平均粒径为100nm的铝颗粒与JP-10混合,超声分散30min,加入油酸后超声搅拌10min、磁搅拌3h、离心、洗涤、在JP-10中再分散三次以纯化纳米铝颗粒,最后在60°C干燥24h得到吸附油酸分子的纳米铝颗粒。将改性纳米铝颗粒分散至JP-10溶液中形成纳米流体燃料,Al含量为5%时可稳定分散1个月。

以上改性方法汇总于表3。纳米级的铝颗粒表面改性方法众多,其中最为广泛且用于提高纳米流体燃料稳定性,生成纳米铝颗粒粒径较小、较均匀的方法为液相反应法,该方法在制备过程中进行表面改性,能通过改变反应条件如前体的种类、改性配体的种类[17]和浓度[49]、纳米铝颗粒的生长时间[50]等改变纳米铝颗粒的粒径。但是目前的研究依然存在以下问题:(1)采用的试剂有毒,如四氢呋喃。(2)有机化合物在加热过程较危险,可能会发生爆炸,不利于规模化生产。(3)一些改性配体实际效果较差,仍需要添加分散剂保持在液体燃料中更长时间的分散稳定[17]。机械球磨法可通过延长研磨时间使颗粒粒径分布均匀[48],但是对纳米颗粒效果较差,且在改性过

Table 3　Surface modification method of aluminum particles

Author	Year	Modified ligand	Method	Average particle size/nm
Fernando[49]	2008	Oleic acid	Heat decomposition of AlH_3 organic complex	30(3.8mmol/L OA) and 5(11.4mmol/L OA)
E Xiu[51]	2016	Oleic acid, Oleylamine, TOPO, TOP, dodecylamine, dodecyl nitrile, TPP	Liquid reflow heating	50
Wang[17]	2016	Oleic acid Oleylamine 1,2-epoxyhexane TOPO	Heat decomposition of AlH_3 and AlH_3 organic complex	20(Oleic acid) and 30(TOPO)
Mathe[36]	2016	Palmitic acid	Direct current thermal plasma reactor	140
Javed[28] Kim[48]	2013 2016	Oleic acid	Mechanical ball milling	-
Chen[14]	2017	Oleic acid	Ultrasonic stirring, magnetic stirring, centrifugation, washing and redispersion	100
Lee[50]	2018	Oleic acid	Heat decomposition of AlH_3 organic complex	22.3(1h growth time), 40.1(2h growth time), 169.5(3h growth time)
E Xiu[29]	2018	Oleic acid oleylamine TOPO	Heat decomposition of AlH_3 organic complex	16

程中易引入杂质;直流热等离子体反应器的设备复杂,制备的改性纳米铝颗粒均匀性需要提高;超声搅拌、磁搅拌、离心、洗涤、再分散的方法虽然获得了改性纳米铝颗粒,但是未形成新的纳米铝颗粒表面,不能保证在改性前纳米铝颗粒未被氧化。

6 结论与展望

本文综述了纳米流体燃料稳定性机理和评价方法、纳米流体燃料的制备方法、提高纳米流体燃料稳定性的方法和金属颗粒表面改性方法的研究进展。在制备过程中,提高纳米流体燃料的稳定性需要减小金属颗粒粒径、采用高粘度液体燃料、减小金属颗粒和液体燃料的密度差。纳米颗粒易团聚,根据增强纳米燃料的两种稳定性机制——静电稳定和空间稳定,提高纳米流体燃料的稳定性可以采用两种方法:添加表面活性剂、金属颗粒表面改性。从同时促进纳米流体燃烧的角度出发,采用金属颗粒表面改性是目前比较有效的方法。

针对硼、铝颗粒的表面改性方法较多,但是目前针对硼、铝改性纳米颗粒作为纳米流体燃料添加剂的研究较少。纵观现阶段硼、铝纳米流体燃料的发展历程和研究现状,纳米流体燃料稳定性不足成为制约纳米流体燃料应用的主要原因,为提高纳米流体燃料的稳定性和促进纳米流体燃料的进一步应用,建议:

(1)改进纳米硼颗粒和铝颗粒的制备和改性方法,寻找新的改性配体,研究制备粒度分布均匀,在液体燃料中分散效果好的改性纳米硼、铝颗粒。

(2)对多种改性方法进行比较研究,充分研究各种改性方法对纳米燃料的稳定性、点火特性的影响,以实际效果为导向,强化表面改性的效果,解决纳米流体燃料的稳定性问题。

(3)深入研究改性原理和稳定性机理,形成对不同流体燃料、不同金属颗粒、不同改性配体和表面活性剂的纳米流体燃料性质的系统的评估方法,寻找更优的纳米流体燃料。

致 谢:感谢国家自然科学基金的资助。

参考文献

[1] Gibbs J B, Preston C N Jr. Preparation and Physical Properties of Metal Slurry Fuels[R]. *Cleveland: Lewis Flight Propulsion Lab*, 1952.

[2] 鄂秀天凤, 邹吉军, 于开录. 基于亲油性纳米颗粒的高密度悬浮燃料研究[D]. 天津:天津大学, 2015.

[3] Mehta R N, Chakraborty M, Parikh P A. Nanofuels: Combustion, Engine Performance and Emissions [J]. *Fuel*, 2014, 120: 91-97.

[4] Klabunde K J, Stark J, Koper O, et al. Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(30): 12142-12153.

[5] Delogu F. Thermodynamics on the Nanoscale[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(46): 21938-21941.

[6] Berner M K, Zarko V E, Talawar M B. Nanoparticles of Energetic Materials: Synthesis and Properties (Review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2013, 49(6): 625 - 647.

[7] 宣益民. 纳米流体能量传递理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.

[8] Ojha P K, Karmakar S. Boron for Liquid Fuel Engines-A Review on Synthesis, Dispersion Stability in Liquid Fuel, and Combustion Aspects[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2018, 100: 18-45.

[9] Basu S, Miglani A. Combustion and Heat Transfer Characteristics of Nanofluid Fuel Droplets: A Short Review [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 96: 482-503.

[10] Agarwal D K, Vaidyanathan A, Sunil K S. Synthesis and Characterization of Kerosene-Alumina Nanofluids [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 60(1): 275-284.

[11] Ohshima, Hiroyuki, Kimiko Makino. Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development[M]. *Amsterdom: Elsevier*, 2014.

[12] E Xiu-T-F, Zhang Y, Zou J J, et al. Oleylamine-Protected Metal (Pt, Pd) Nanoparticles for Pseudohomogeneous Catalytic Cracking of JP-10 Jet Fuel[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(31).

[13] E Xiu-T-F, Zhi X, Zhang X, et al. Ignition and Combustion Performances of High-Energy-Density Jet Fuels Catalyzed by Pt and Pd Nanoparticles[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 2163-2169.

[14] Chen B H, Liu J Z, Yao F, et al. Effect of Oleic Acid on the Stability and Rheology of Nanoaluminium/JP-10 Bi-Phase System[J]. *Micro & Nano Letters*, 2017, 12(9): 675-679.

[15] Li Y, Zhou J, Tung S, et al. A Review on Development of Nanofluid Preparation and Characterization[J]. *Powder Technology*, 2009, 196(2): 89-101.

[16] Ghadimi A, Saidur R, Metselaar H S C. A Review of Nanofluid Stability Properties and Characterization in Stationary Conditions[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(17-18): 4051-4068.

[17] 王 方, 邹吉军. 有机包覆的纳米铝颗粒制备及在碳

氢燃料中的分散性研究[D]. 天津:天津大学, 2016.

[18] Yu F, Chen Y, Liang X, et al. Dispersion Stability of Thermal Nanofluids[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(5): 531-542.

[19] Shariatmadar F S, Pakdehi S G. Synthesis and Characterization of Aviation Turbine Kerosene Nanofuel Containing Boron Nanoparticles[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 112: 1195-1204.

[20] Chen B H, Liu J Z, Yuan J F, et al. Adsorption Behaviour of Tween 85 on Nano-Aluminium Particles in Aluminium/JP-10 Suspensions[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(4): 2108-2115.

[21] Hiemenz P C, Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded[M]. *Boca Raton: CRC Press*, 1997.

[22] Ilyas S U, Pendyala R, Marneni N. Sedimentation, and Agglomeration of Nanofluids[J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2014, 37(12): 2011-2021.

[23] Prasad Yadav T, Manohar Yadav R, Pratap Singh D. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites[J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(3): 22-48.

[24] Paskevicius M, Webb J, Pitt M P, et al. Mechanochemical Synthesis of Aluminium Nanoparticles and Their Deuterium Sorption Properties to 2 kbar[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1-2): 595-599.

[25] 宋怀兵, 徐复铭, 周伟良. 纳米金属/炭复合材料的制备及表征[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.

[26] Neeleshwar S, Chen Y Y, Wang C R, et al. Superconductivity in Aluminum Nanoparticles[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2004, 408: 209-210.

[27] Gan Y, Lim Y S, Qiao L. Combustion of Nanofluid Fuels with the Addition of Boron and Iron Particles at Dilute and Dense Concentrations[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(4): 1732-1740.

[28] Javed I, Baek S W, Waheed K, et al. Evaporation Characteristics of Kerosene Droplets with Dilute Concentrations of Ligand-Protected Aluminum Nanoparticles at Elevated Temperatures[J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(12): 2955-2963.

[29] E Xiu-T-F, Zhang L, Wang F, et al. Synthesis of Aluminum Nanoparticles as Additive to Enhance Ignition and Combustion of High Energy Density Fuels[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, 12(3): 358-366.

[30] 何庆兵, 李忠盛, 吴护林, 等. 等离子喷涂ZrO_2基纳米涂层研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(11): 128-132.

[31] Yu W, Xie H Q. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, (1): 1-17.

[32] Smirnov V V, Kostritsa S A, Kobtsev V D, et al. Experimental Study of Combustion of Composite Fuel Comprising *n*-Decane and Aluminum Nanoparticles[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(10): 3554-3561.

[33] Balanta A, Godard C, Claver C. Pd Nanoparticles for C-C Coupling Reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(10): 4973-4985.

[34] Gan Y, Qiao L. Combustion Characteristics of Fuel Droplets with Addition of Nano and Micron-Sized Aluminum Particles[J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(2): 354-368.

[35] E Xiu-T-F, Zhi X, Zhang Y, et al. Jet Fuel Containing Ligand-Protecting Energetic Nanoparticles: A Case Study of Boron in JP-10[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 129: 9-13.

[36] Mathe V L, Varma V, Raut S, et al. Enhanced Active Aluminum Content and Thermal Behaviour of Nano-Aluminum Particles Passivated During Synthesis Using Thermal Plasma Route[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 16-26.

[37] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. *Boca Raton: CRC Press*, 2014.

[38] 尹敦兵, 陈铁重, 丛培胜, 等. 基于JP-10与RP-3燃烧的数值模拟[J]. 海军航空工程学院学报, 2008(3): 276-280.

[39] 刘建忠, 梁导伦, 周禹男, 等. 硼颗粒点火燃烧特性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(5): 573-582.

[40] 李辰芳. 包覆硼粒子提高硼的燃烧效率[J]. 推进技术, 1994, 15(2): 53-57. (LI Chen-fang. Coating Boron Particles to Increase the Combustion Efficiency of Boron Fuel[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 15(2): 53-57.)

[41] Calcote H F, Gill R J, Berman C H, et al. Production and Coating of Pure Boron Powders[R]. *Princeton: Aerochem Research Labs Inc*, 1990.

[42] Liu T K, Shyu I M, Hsia Y S. Effect of Fluorinated Graphite on Combustion of Boron and Boron-Based Fuel-Rich Propellants[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1996, 12(1): 26-33.

[43] Van Devener B, Perez J P L, Jankovich J, et al. Oxide-Free, Catalyst-Coated, Fuel-Soluble, Air-Stable Boron Nanopowder as Combined Combustion Catalyst and High Energy Density Fuel[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23(12): 6111-6120.

[44] Liang D, Liu J, Chen B, et al. Improvement in Energy Release Properties of Boron-Based Propellant by Oxidant Coating[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 638: 58-68.

[45] 陈冰虹, 刘建忠, 梁导伦, 等. 氧化剂包覆硼颗粒对

硼基推进剂点火燃烧特性的影响[J]. 含能材料，2016，24(8)：774-780.

[46] 周禹男，刘建忠，王架皓，等. 铝颗粒氧化机理与燃烧理论研究进展[J]. 兵器材料科学与工程，2017，40(2)：122-129.

[47] 刘香翠，朱 慧，张 炜，等. 纳米铝粉在煤油中的均分散技术[J]. 推进技术，2005，26(2)：184-187.（LIU Xiang-cui，ZHU Hui，ZHANG Wei，et al. Study on Dispersion of Nano-Aluminum Powder in Kerosene [J]. *Journal of Propulsion Technology*，2005，26(2)：184-187.）

[48] Kim D M，Baek S W，Yoon J. Ignition Characteristics of Kerosene Droplets with the Addition of Aluminum Nanoparticles at Elevated Temperature and Pressure[J]. *Combustion and Flame*，2016，173：1339-1351.

[49] Fernando K A S，Smith M J，Harruff B A，et al. Sonochemically Assisted Thermal Decomposition of Alane N，N-Dimethylethylamine with Titanium（IV）Isopropoxide in the Presence of Oleic Acid to Yield Air-Stable and Size-Selective Aluminum Core-Shell Nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*，2008，113(2)：500-503.

[50] Lee Y J，Lee C，Lee H M. Synthesis of Oxide-Free Aluminum Nanoparticles for Application to Conductive Film [J]. *Nanotechnology*，2018，29(5).

[51] 鄂秀天凤，彭 浩，邹吉军，等. 含有纳米铝颗粒的高密度悬浮燃料研究[J]. 推进技术，2016，37(5)：974-978.（E Xiu-Tian-feng，PENG Hao，ZOU Ji-jun，et al. Study on Al NPs-Containing Suspension as High-Density Liquid Fuel [J]. *Journal of Propulsion Technology*，2016，37(5)：974-978.）

[52] E Xiu-T-F，Pan L，Wang F，et al. Al-Nanoparticle-Containing Nanofluid Fuel：Synthesis，Stability，Properties，and Propulsion Performance[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*，2016，55(10)：2738-2745.

（编辑：史亚红）