

## 原子层沉积技术合成氧化铝薄膜包覆二硝酰胺铵

龚 婷<sup>1,2</sup>, 秦利军<sup>1,2</sup>, 严 蕊<sup>2</sup>, 胡 岚<sup>2</sup>, 姬月萍<sup>2</sup>, 冯 昊<sup>1</sup>

(西安近代化学研究所 1. 材料表面工程与纳米修饰实验室; 2. 燃烧与爆炸技术重点实验室, 西安 710065)

**摘 要:** 通过原子层沉积(ALD)技术以三甲基铝和水作为前驱体在二硝酰胺铵(ADN)表面沉积氧化铝包覆膜。分别采用扫描电子显微镜(SEM), X 射线光电子能谱(XPS)对包覆后 ADN 的表面形貌、化学成分进行了分析, 通过蒸汽吸附分析仪(VSA)对包覆氧化铝薄膜的 ADN 样品进行了吸湿性测试, 并且对 ADN 表面氧化铝薄膜生成机理进行了探讨。结果表明: ALD 氧化铝薄膜对 ADN 表面形成了完整的包覆, 薄膜厚度最高可达数百纳米。包覆有 ALD 氧化铝薄膜的 ADN 样品暴露在潮湿空气中 48 h 形貌不发生明显变化。在 25℃, 湿度 70% 的环境条件下, VSA 测得包覆 200 和 400 周期氧化铝薄膜的 ADN 吸湿率分别为 40.99% 和 40.75%。以上研究结果表明, 尽管 ALD 氧化铝对 ADN 表面实现了完整包覆并在潮湿空气中维持了样品形貌, 被包覆的 ADN 样品吸湿性尚未获得明显改善。

**关 键 词:** 原子层沉积(ALD); 二硝酰胺铵(ADN); 氧化铝; 吸湿性

中图分类号: TN304; V512 文献标识码: A

## Alumina Thin Film Coated Ammonium Dinitramide Fabricated by Atomic Layer Deposition

GONG Ting<sup>1,2</sup>, QIN Li-Jun<sup>1,2</sup>, YAN Rui<sup>2</sup>, HU Lan<sup>2</sup>, JI Yue-Ping<sup>2</sup>, FENG Hao<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Material Surface Engineering and Nanofabrication, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** To deposit alumina thin films on ammonium dinitramide (ADN) by atomic layer deposition (ALD), trimethylaluminum and water were used as the precursors. The surface morphology and chemical compositions of the ALD alumina coated ADN were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hygroscopic property of the ALD alumina coated ADN was studied by a vapor adsorption analyzer (VSA). The possible mechanism of ALD alumina film growth on the surface of ADN was discussed. The characterization results indicate that the ALD alumina film completely covers the surface of ADN. The thickness of the alumina film can reach hundreds of nanometers. After 48 h of air exposure, the shapes and topologies of the alumina coated ADN particles are maintained. The hygroscopicity of the ADN samples coated by 200 and 400 cycles of ALD alumina are 40.99% and 40.75%, respectively. Although the ALD alumina coating completely covers the surface of ADN and successfully maintains the shapes and topologies of ADN particles in a wet environment, the hygroscopicity of the ALD alumina coated ADN is not improved.

**Key words:** atomic layer deposition; ammonium dinitramide; alumina; hygroscopicity

二硝酰胺铵( $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ , 简称 ADN)由前苏联高燃速、不含卤素等特点, 用其取代固体推进剂中的高氯酸铵(AP)或硝酸铵(AN)可以大幅度提高推进

收稿日期: 2013-11-04; 收到修改稿日期: 2013-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(21203146) National Natural Science Foundation of China (21203146)

作者简介: 龚 婷(1984-), 女, 硕士, 助理研究员.

通讯作者: 冯 昊, 副研究员. E-mail: fenghao98@hotmail.com

剂能量,降低特征信号,减少环境污染<sup>[1-5]</sup>。但由于 ADN 具有很强的吸湿性,使得该化合物在火箭推进剂和气体发生器中的应用受到了极大限制。因此,解决 ADN 吸湿难题是实现 ADN 广泛应用的关键<sup>[6-11]</sup>。多年来国内外研究人员一直致力于提高 ADN 的抗吸湿性能。目前改善 ADN 抗吸湿性的方法主要有两种:一种是采用球形化技术改变 ADN 颗粒形貌<sup>[12]</sup>;另一种是对 ADN 进行表面包覆处理,隔绝与水的接触<sup>[13-14]</sup>。国外科研机构对 ADN 的抗吸湿性研究起步较早,取得了较好的效果并已实现应用。国内尚未从根本上解决 ADN 抗吸湿问题。

原子层沉积(Atomic Layer Deposition, 简称 ALD)技术是一种先进的纳米结构制造与表面修饰技术<sup>[15-16]</sup>。该技术通过周期性控制气态反应物前驱体与基底材料表面饱和的化学反应实现原子级精度的可控薄膜生长<sup>[17-18]</sup>。ALD 技术独特的薄膜厚度控制机制使得该技术可用于高比表面积颗粒、粉末状材料的表面修饰。ALD 技术的另一特点是薄膜生长温度较低,这对于温度极端敏感的含能材料尤为重要。

氧化铝是一种可用 ALD 方法合成的常用材料。在有机发光材料(OLED)表面,ALD 氧化铝薄膜可将水分子透过率降低至  $6 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ <sup>[19]</sup>,有效延长器件的使用寿命。因此,在 ADN 表面沉积 ALD 氧化铝有可能阻碍水分子扩散,从而降低 ADN 的吸湿性。

本工作采用 ALD 技术生成氧化铝包覆膜覆盖 ADN 表面,并通过改变沉积周期数对包覆膜厚度进行精确调节,达到最优化的包覆效果。通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对 ADN 样品表面生成的氧化铝薄膜进行了表征,并利用蒸汽吸附分析仪(VSA)对 ALD 表面修饰后 ADN 样品的吸湿性进行了测试。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

球形化 ADN,粒径  $300 \mu\text{m}$ ,由西安近代化学研究所合成;三甲基铝( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,简称 TMA)(99%,大连科利德光电子材料有限公司);去离子水;多孔阳极氧化铝(AAO)膜片(孔径  $220 \text{ nm}$ ,直径  $13 \text{ mm}$ ,英国 Whatman 公司);ALD 系统由西安近代化学研究所依据 Elam 等发表的设计方案研制,关于该 ALD 系统的详细描述见参考文献[20-21]。

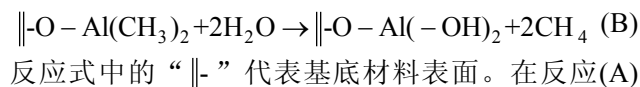
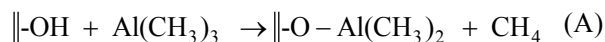
### 1.2 ALD 实验步骤

ADN 的熔化和热分解温度分别为  $90^\circ\text{C}$  与  $120^\circ\text{C}$ 。在真空环境中,添加了球形化助剂的 ADN 样品从

$65^\circ\text{C}$  就开始熔化,因此对 ADN 的 ALD 表面修饰实验在  $55^\circ\text{C}$  进行。

实验进行前 ADN 被存储在干燥(相对湿度  $< 10\%$ )的环境中。从保干器中取出样品迅速称量后将其转移至 ALD 反应室内。将反应室抽真空并通入干燥氮气,通过反应室出口处的调节阀将反应室压力控制在  $133 \text{ Pa}$ ,调节温度控制仪使反应室温度维持在  $55^\circ\text{C}$ 。样品在反应室内放置约  $30 \text{ min}$  以达到平衡的反应温度,并尽可能抽除样品在转移过程中吸收的水分。

当采用 TMA 和  $\text{H}_2\text{O}$  作为前驱体合成 ALD 氧化铝薄膜时,表面反应分两步进行<sup>[22]</sup>:



反应式中的“||-”代表基底材料表面。在反应(A)中,表面羟基与 TMA 反应生成单层的  $\text{Al}(\text{CH}_3)_x$  基团与副产物甲烷,在反应(B)中, $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Al}(\text{CH}_3)_x$  基团反应,将表面甲基再次置换成羟基,释放出甲烷。实验进行过程中将分压约为  $15 \text{ Pa}$  的 TMA 和  $\text{H}_2\text{O}$  以脉冲形式交替通入反应室,脉冲顺序以  $t1 \rightarrow t2 \rightarrow t3 \rightarrow t4$  表示,其中  $t1$  和  $t3$  分别为 TMA 和  $\text{H}_2\text{O}$  两种前驱体的注入时间, $t2$  和  $t4$  为高纯氮的冲洗时间。本研究中采用的脉冲顺序为  $8 \text{ s} \rightarrow 30 \text{ s} \rightarrow 8 \text{ s} \rightarrow 60 \text{ s}$ ,循环周期数分别为 200 和 400。在 ALD 反应进行前后分别用分析天平称量 AAO 膜片的质量,通过 AAO 的增重换算出氧化铝薄膜的厚度。

### 1.3 ALD 薄膜表征

在 ALD 实验中生成的氧化铝薄膜厚度可通过测量与样品一同放置在反应室内的 AAO 膜片的增重换算得到。

经过氧化铝薄膜沉积后 AAO 膜片的增重  $\Delta m$  可由公式(1)计算:

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (1)$$

式中, $m_1$  和  $m_2$  为薄膜沉积前后 AAO 质量。氧化铝薄膜沉积后 AAO 膜片平均孔径  $D_2$  由公式(2)计算:

$$\Delta m = \frac{(D_1^2 - D_2^2) \times \rho \times S \times m_1}{4D_1} \quad (2)$$

式中, $D_1$  为薄膜沉积前 AAO 膜片平均孔径,为  $220 \text{ nm}$ ;  $S$  为 AAO 膜片比表面积  $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $\rho$  为氧化铝密度  $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

ALD 氧化铝薄膜厚度换算值  $h$  可由公式(3)求出:

$$h = \frac{D_1 - D_2}{2} \quad (3)$$

扫描电子显微镜(FEI Quanta 600FEG SEM)用于对原始 ADN 样品及包覆在 ADN 表面的氧化铝薄膜的表面形貌结构进行表征。从包覆氧化铝薄膜的样品中移除 ADN 需要进行如下处理: 样品在去离子水中浸泡 24 h 使 ADN 充分溶解, 经过多次洗涤后滤除水分并烘干, 得到内部不含有 ADN 的纯氧化铝薄膜。

X 射线光电子能谱(Thermo SCIENTIFIC K-Alpha XPS)用于测定 ADN 和包覆氧化铝薄膜后样品的表面化学成分。测量时以 Al  $K_{\alpha}$  (1468.68 eV) 辐射作为 X 射线激发光源, 以 C-C 键结合能(284.6 eV)为标准校正谱线位置。

#### 1.4 ADN 吸湿性测试

利用蒸汽吸附分析仪(VTI-SA, TA Inc)对未包覆和包覆有 200、400 周期氧化铝薄膜的 ADN 样品吸湿过程进行实时监测, 得到吸湿率。实验前, 首先在 60℃ 下使用氮气对样品进行持续吹扫干燥, 直至样品在 5 min 内质量变化率小于 0.005%。吸湿率测量在 25℃ 进行, 利用微天平持续监测样品的质量变化, 当样品 5 min 内质量变化率小于 0.005% 时达到吸湿饱和状态。吸湿率  $W$  由公式(4)计算:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $m_1$ 、 $m_2$  分别为干燥样品和吸湿后样品的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ALD 氧化铝薄膜厚度测量

表 1 列出 ALD 反应前后 AAO 膜片的质量变化以及通过式(1)~(3)计算得到的 ALD 氧化铝薄膜厚度。采用上述方法计算薄膜厚度及生长速度的前提是样品表面反应达到饱和。为了使表面反应达到饱和, 首先需要确保在每一个循环步骤注入足量的前驱体与样品的表面发生反应; 其次前驱体脉冲需要持续足够长的时间以确保对样品的充分渗透。图 1 展示了以二乙基锌和水作为前驱体在 AAO 表面进

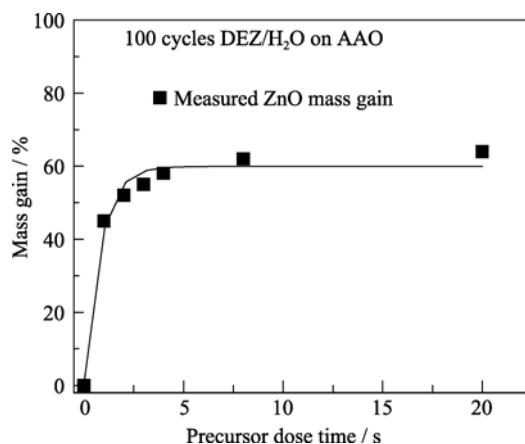


图 1 AAO 表面沉积氧化锌薄膜 ALD 过程饱和曲线

Fig. 1 Saturation curve of ALD ZnO film growth on AAO

用 8 s 的金属烷基化合物类前驱体注入足以使 ALD 表面反应达到饱和。直径为数百微米的 ADN 颗粒的面积远远小于 AAO, 因此本实验所采用的 8 s 前驱体脉冲时间足以使 ADN 样品的表面反应达到饱和。经过计算, 在 55℃、133 Pa 的反应条件下, 经过 200 和 400 周期的 ALD 氧化铝薄膜沉积后, AAO 样品表面薄膜厚度分别达到 20.0 和 40.7 nm。对应的氧化铝薄膜生长速率约为 0.1 nm/cycle, 该数值与文献报道的 ALD 氧化铝薄膜生长速率基本相符<sup>[23]</sup>。按照 ALD 反应特点, 如果 ADN 与 AAO 表面化学性质类似, 通过 AAO 增重计算得到的薄膜厚度应与 ADN 表面沉积的氧化铝薄膜厚度一致。在 ALD 表面修饰前后对 ADN 样品的重量分别进行测量, 实验前后样品重量变化不足 1%。由于样品在转移和称量过程中可能发生吸湿而影响称量的准确性, ADN 样品的重量变化不能作为表面包覆层厚度的判据。

### 2.2 XPS 分析

图 2 是未经表面修饰及经过 200 和 400 周期 ALD 氧化铝修饰后 ADN 样品的 XPS 图谱。如图 2(a) 所示, ADN 样品表面层元素主要组成为 O、N、C 及少量 K、S、Si 元素, 其中 C 元素来自常见的表面污染(284.6 eV), K、S、Si 元素来源于合成 ADN 的原材料及后处理过程。如图 2(b)所示, 结合能为 406.2、402.1 和 400.3 eV 所对应的谱峰分别为 ADN 分子中  $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$  及  $\text{NH}_4^+$ 。经过 200 周期 ALD 氧化铝修饰后, 样品表面 N 元素信号明显减弱, 其它元素的信号消失。经过 400 周期 ALD 氧化铝修饰后, 样品表面 N 元素信号几乎消失。图 2(c)中 Al 元素信号则随着 ALD 周期数的增加明显增强。以上结果表明 ALD 氧化铝修饰层对 ADN 表面实现了较完整

表 1 AAO 表面 ALD 氧化铝薄膜厚度  
Table 1 ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film thickness on AAO

ALD cycles	$m_1/\text{mg}$	$m_2/\text{mg}$	$\Delta m/\text{mg}$	$h/\text{nm}$
200	10.9	14.3	3.4	20.0
400	10.6	16.8	6.2	40.7

行 100 周期氧化锌薄膜沉积实验的 ALD 过程饱和曲线。随着前驱体注入时间的增加, 样品增重逐渐增加并最终达到饱和。实验结果表明, 对于 AAO 采

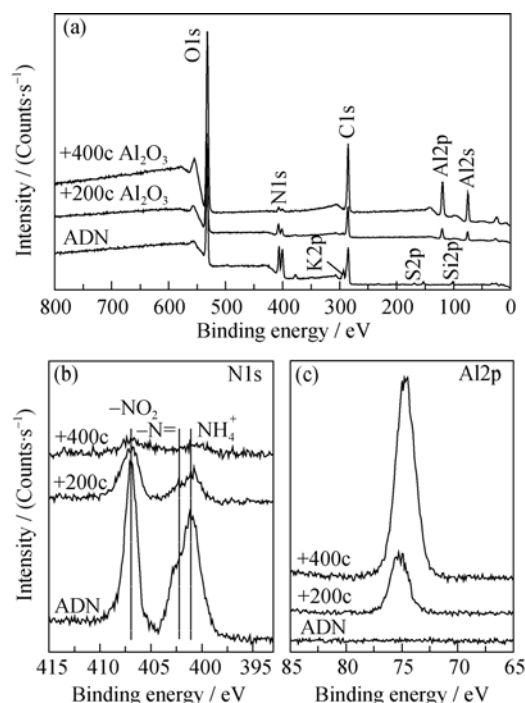


图 2 未经表面修饰及经过 200 和 400 周期 ALD 氧化铝修饰后的 ADN 样品的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of bare ADN and ADN coated by 200- and 400-cycle ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$

(a) Survey scan; (b) N1s; (c) Al2p

的包覆。包覆层遮盖了样品表面几乎所有 ADN 分子及存在的其它元素。

### 2.3 SEM 分析

图 3 为未包覆的 ADN 颗粒以及经过 400 周期 ALD 氧化铝包覆处理并移除 ADN 后的包覆膜在不同放大倍数下的 SEM 照片。观测结果表明: ADN 颗粒表面具有一定的粗糙度, 存在明显的沟槽以及孔洞(图 3(a))。经过 400 周期 ALD 氧化铝包覆处理并移除 ADN 后, 得到的包覆膜完整复制了原样品表面的细微结构(图 3(b)), 电子能谱(EDX)测试结果证明包覆膜的元素组成为纯氧化铝。对包覆膜局部观察发现球形化的 ADN 颗粒是由针状或棒状晶粒组成(图 3(c))。包覆膜表面孔洞的内壁及底部同样存在氧化铝薄膜(图 3(d~e))。氧化铝包覆膜结构致密, 在 SEM 极限分辨率下未能观察到表面缺陷(图 3(f))。在包覆膜断口(由样品后期处理造成)处测量得到的包覆层厚度达数百纳米(图 3(d)), 大大高于通过 AAO 膜片增重测得的数据。这可能是由于 ADN 样品表面存在吸附的水分子, 在与 TMA 接触过程中这些区域的表面化学反应将不限于单层化学吸附, 造成包覆膜局部厚度大幅增加。尽管如此, 对于 ADN 颗粒而言, 数百纳米的包覆层厚度仅为其直径的千分之一, 包覆膜在样品中占据的质量仍然低于 1.0%。

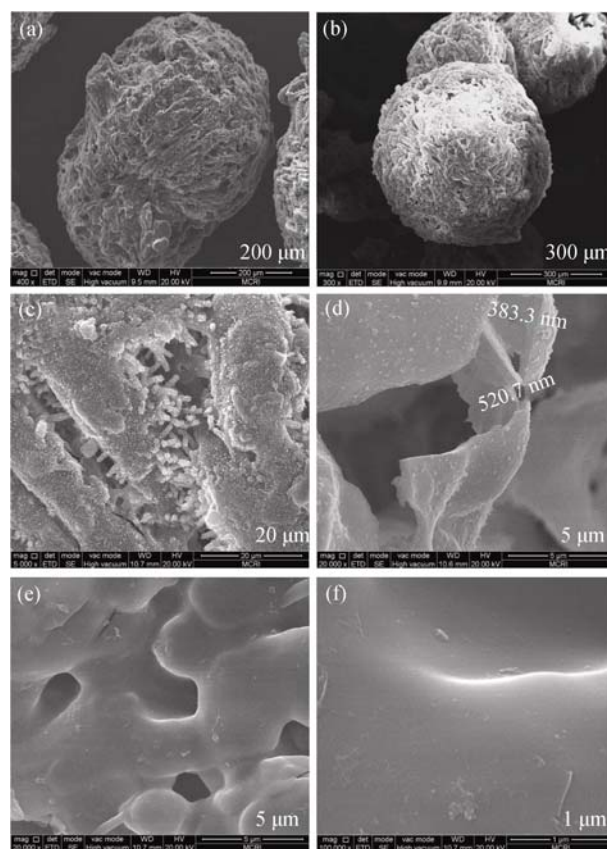


图 3 未包覆的 ADN 颗粒(a)和经过 400 周期 ALD 氧化铝包覆处理并移除 ADN 后包覆膜(b~f)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of uncoated ADN particles (a) and the 400-cycle ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposited on ADN (b~f) in which the ADN substrate is removed

### 2.4 ALD 氧化铝薄膜在 ADN 表面形成与生长机理

ALD 氧化铝薄膜在 ADN 表面的形成与生长可能通过两种方式进行。第一种, 氧化铝的前驱体 TMA(二聚体)属于典型的三中心两电子结构, 具有很强的路易斯酸性, 它极易与具有路易斯碱性的基团连接形成稳定的两中心两电子结构。ADN 分子中含有  $-\text{NO}_2$  基团, 其中的 N 原子与 O 原子均含有未成键电子对, 具有一定的路易斯碱性, 都可能与 TMA 连接并在表面形成含有铝元素的核。在后续 ALD 反应步骤中, 进入反应室的水分子与固定在表面的 TMA 中未完全反应的甲基进行反应并将其置换为羟基。这些表面羟基将作为下一个 ALD 循环的反应位点, 使薄膜沉积得以持续进行。在这种情况下氧化铝薄膜生长将遵循 ALD 单层化学吸附的规律, 在样品表面形成均匀的包覆膜。第二种, 由于 ADN 制备和储存环境并非完全无水, 且样品在转移和装载过程无法避免与空气的短暂接触, 样品表面可能存在吸附的水分子。水分子可以与铵根发生水解反应形成表面羟基, 羟基化的 ADN 表面可通过



氢键作用持续吸湿,在其表面形成多层吸附的水分子层<sup>[24]</sup>。在ALD进行过程中,TMA与水的反应剧烈,可以抢夺ADN表面吸附的水分子形成氧化物。在这种情况下表面化学反应不仅局限于单层化学吸附,薄膜厚度将大幅增加。根据XPS与SEM测试结果,样品表面同时存在氧化铝包覆膜较厚与较薄的区域,说明在ALD反应进行过程中包覆膜很可能同时通过以上两种方式生成。需要说明的是,在薄膜沉积过程中水会作为形成氧化铝薄膜的反应物之一参与表面反应。当水被注入反应室时,分压为15 Pa左右的水蒸汽以脉冲的形式在惰性载气携带下与样品接触,表面反应完成后过量的水蒸气通过惰性气体吹扫清除。实验对ADN样品在该环境条件下的稳定性进行了测试。将分压为15 Pa的水蒸汽持续通入放置有ADN样品的ALD反应室,调节氮气流量使反应室总压力为133 Pa,40 min后取出样品。目测ADN未发生溶化,称量结果表明样品质量无明显变化。这是由于ALD反应中的水蒸汽分压低于ADN存储环境的水汽分压,ALD反应条件不会造成ADN样品的吸湿增重,但有可能在ADN表面形成多层吸附的水分子层,导致薄膜厚度的增加。

## 2.5 ALD氧化铝包覆膜对样品形貌的维持作用

图4(a)和(b)分别是未经包覆处理的球形化ADN与经过400周期ALD氧化铝包覆处理的ADN在潮湿空气中(温度23℃,湿度70%)放置48 h后的形貌对比。如图4所示,经过ALD氧化铝薄膜包覆的ADN样品与未经包覆的样品在潮湿环境下的表观形貌呈现出明显的差异。未经包覆的样品暴露在空气中数分钟之内就开始出现溶化现象,30 min后样品彻底溶化成为溶液(图4(a))。经过ALD包覆处理的样品暴露在空气中后表面形貌无明显变化,部分颗粒间会发生局部粘连,但不会互相融合(图4(b)),即使在潮湿环境中持续放置数星期,样品形

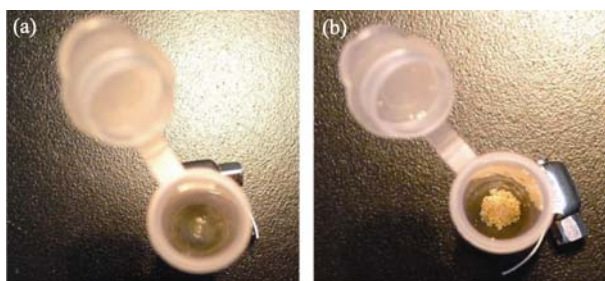


图4 未经包覆处理(a)与经过400周期ALD氧化铝包覆处理的(b)ADN在空气中放置48 h后样品形貌对比

Fig. 4 Comparison between uncoated (a) and 400-cycle ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated (b) ADN samples after 48-h air exposure

貌也不会发生进一步的变化。

## 2.6 ADN吸湿性测试

利用蒸汽吸附分析仪测得在温度25℃,湿度70%环境条件下,未包覆ADN样品与经过200、400周期ALD氧化铝包覆后的样品吸湿率分别为36.20%、40.99%和40.75%。实验结果表明,尽管维持了球形化样品的表观形貌,ALD氧化铝包覆膜尚未能解决ADN的吸湿问题。包覆后ADN样品的吸湿率甚至略有增加。包覆膜厚度对吸湿性的影响不十分明显。

图5对比了未进行包覆处理和经过400周期ALD氧化铝包覆后ADN样品的等温吸湿曲线。当相对湿度低于50%时,未包覆样品的吸湿率增加缓慢;当相对湿度在50%~70%之间时,样品吸湿率迅速增加。而经过ALD氧化铝包覆的ADN样品则在相对湿度大于30%时吸湿速率开始迅速增加。研究认为,ADN的吸湿过程可分为三个阶段:第一阶段(即相对湿度较小的条件下),水分子在ADN表面形成多分子层吸附,其行为符合BET理论<sup>[24]</sup>;第二阶段,随着相对湿度的不断增加,水分子通过样品表面的细小缺陷,快速向ADN样品内部扩散,逐渐形成饱和溶液层,这种现象被称为“毛细孔凝聚效应”,此阶段的吸湿速率明显增大<sup>[25]</sup>;第三阶段,当相对湿度进一步增大时,饱和溶液层不断向内部扩散,ADN完全溶解为溶液,这是由于ADN溶液的水蒸气分压小于环境气体中的水蒸气分压,两者间的压力差致使水分子不断进入溶液中,导致吸湿率持续增加。根据以上测试结果,ALD氧化铝包覆后ADN样品的第二个吸湿阶段明显比未包覆样品提前。这可能是由于ALD包覆膜内部存在SEM无法观测但允许水分子透过的缺陷,这些缺陷为ADN溶液提供了聚集场所和输运通道,使其通过毛细孔凝聚效应迅速渗透整个包覆层,促进了ADN吸湿。氧化铝包覆膜内部缺陷的形成源于低温下ALD反应的不完全性。研究证实,ALD薄膜内部缺陷(表现为未参加反应的羟基)含量随着反应温度的降低逐渐增加<sup>[22,26]</sup>。由于ADN样品熔融温度的限制,ALD氧化铝薄膜沉积只允许在低温下进行,这应该是造成薄膜内部缺陷形成的主要原因。在下一步工作中,我们将继续研究ALD氧化铝包覆膜合成条件与薄膜内部缺陷及ADN吸湿性之间的联系,并对包覆膜表面进行分子层面的改造,使薄膜缺陷处的羟基转换为疏水性基团,破坏包覆膜内部的水分子聚集和输运通道,力求改善包覆膜的抗吸湿效果。并继续探索采用其它ALD过程及材料对ADN进行表面包覆以降低其吸湿性的方法。

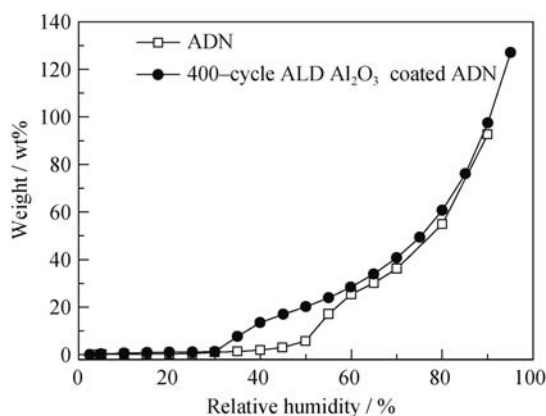


图 5 25℃、未包覆与经过 400 周期 ALD 氧化铝包覆的 ADN 样品的等温吸湿曲线

Fig. 5 Isothermal hygroscopic curves of uncoated and 400-cycle ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated ADN at 25℃

### 3 结论

实验通过 ALD 表面纳米修饰技术以三甲基铝和水作为反应前驱体在球形化 ADN 颗粒表面沉积了氧化铝包覆膜。包覆膜完整覆盖了 ADN 颗粒的全部外表面,厚度可以被控制在纳米尺度范围内,并在一定程度上可调。包覆的 ADN 样品中惰性物质含量仅占体系总质量的 1.0%以下。在潮湿环境中,氧化铝包覆膜可以维持球形化 ADN 颗粒形貌,但 ALD 氧化铝包覆膜并未使 ADN 吸湿性获得明显改善。在低温下 ALD 反应难以进行完全,导致氧化铝薄膜内部存在微小缺陷,这可能是包覆膜未能阻止水分子渗透以及吸湿过程中毛细孔凝聚效应作用阶段提前的主要原因。

### 参考文献:

- [1] LI S W, ZHAO F Q, YUAN C, *et al.* Tendency of research and development for overseas solid propellant. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, **25**(2): 36–42.
- [2] YANG Q J. Combustion characteristics and mechanisms of ammonium dinitramide. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, **24**(2): 97–103.
- [3] YUE P, HENG S Y, HAN F, *et al.* Compatibilities of ADN with five kinds of binders. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, **16**(1): 66–69.
- [4] MA Y, ZHANG H L. Study on prilled ammonium dinitramide (ADN). *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, **25**(1): 29–32.
- [5] XU H X, CHEN Z Q, ZHAO F Q, *et al.* Characteristic of prilled ammonium dinitramide photolyzed with sunlight. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, **15**(1): 50–59.
- [6] XU H X, LIAO L Q, LIU Q, *et al.* Properties of prilled ammonium dinitramide (ADN) coated by polyurethane binders. *Chinese Journal of Energetic Materials*, **16**(6): 712–715.
- [7] ZHANG Z Z, JI Y P, WANG B Z, *et al.* Application of ammonium

- dinitramide in propellants and explosives. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2004, **27**(3): 36–41.
- [8] LIU Q, WANG B Z, ZHANG H H, *et al.* Inorganic synthesis of ADN and its separation and purification. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, **14**(5): 358–360.
- [9] HE J X, YANG T H, ZHANG H L, *et al.* Synthesis and properties test of a new energetic compound guanidine dinitramide. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, **24**(4): 53–55.
- [10] THOMAS H, HEIKE P, JASMIN A, *et al.* Ammonium dinitramide (ADN)-prilling, coating, and characterization. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, **34**(3): 231–238.
- [11] WANG J N, ZHANG G, YAN R, *et al.* Hygroscopicity of ADN with dynamic method. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, **20**(1): 86–89.
- [12] HUANG H Y. Study progress of ammonium dinitramide. *Aerospace Shanghai*, 2005(4): 31–35.
- [13] LIU B, LIU S W, YU H F, *et al.* Research progress in anti-hygroscopicity of ammonium dinitramide. *Chemical propellants & Polymeric Materials*, 2011, **9**(6): 57–60.
- [14] THOMAS H, ULRICH T. Production of Microencapsulated Moisture Sensitive Propellants, Explosives and Oxidizing Agents Comprises Wax Coating Raw Material Particles and Encapsulating with Amine resin. German, A1, DE19923202. 2000.11.23.
- [15] GEORGE S M, OTT A W, KLAUS J W. Surface chemistry for atomic layer growth. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(31): 13121–13131.
- [16] FENG H, ELAM J W, LIBERA J A, *et al.* Palladium catalysts synthesized by atomic layer deposition for methanol decomposition. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(10): 3133–3142.
- [17] HAUSMANN D, BECKER J, WANG S L, *et al.* Rapid vapor deposition of highly conformal silica nanolaminates. *Science*, 2002, **298**(5592): 402–406.
- [18] FENG H, ELAM J W, LIBERA J A, *et al.* Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide nanoliths. *Journal of Catalysis*, 2010, **269**(2): 421–431.
- [19] CARCIA P F, MCLEAN R S, REILLY M H, *et al.* Ca test of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(3): 031915.
- [20] ELAM J W, GRONER M D, GEORGE S M. Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition. *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(3): 2981–2987.
- [21] QIN L J, GONG T, HAO H X, *et al.* Core-shell-structured nanothermites synthesized by atomic layer deposition. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, **15**(12): 1–16.
- [22] DILLON A C, OTT A W, GEORGE S M, *et al.* Surface chemistry of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition using Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in a binary reaction sequence. *Surface Science*, 1995, **322**(1/2/3): 230–242.
- [23] GRONER M D, FABREGUETTE F H, ELAM J W, *et al.* Low-temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(4): 639–645.
- [24] 王婧娜. ADN 的动态吸湿性研究. 西安: 西安近代化学研究所硕士学位论文, 2012.
- [25] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学(下册), 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 156–161.
- [26] OTT A W, KLAUS J W, JOHNSON J M, *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry. *Thin Solid Films*, 1997, **292**(1): 135–144.