

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.04.001

多孔硅/高氯酸钠纳米复合含能材料的冲量研究*

吉 飞 沈瑞琪 叶迎华 胡 艳 朱 朋 吴立志

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为了研究多孔硅(PS)类含能材料的输出性能,对填充高氯酸钠的多孔硅复合含能薄膜的表面形貌和能量特性进行了表征和分析,采用扭摆推力测试平台对多孔硅/高氯酸钠复合物在不同点火电压下的反应冲量进行了测试。研究表明,制备的多孔硅薄膜表面平整、无龟裂,表面粗糙度仅为 2.7 nm,厚度达到 25 μm 。填充的高氯酸钠带有结晶水,可以稳定存在于多孔硅孔隙中。多孔硅/高氯酸钠复合物在大约 494.7 $^{\circ}\text{C}$ 时开始反应,反应放热量达到 689.5 J/g。冲量测试结果表明多孔硅/高氯酸钠复合含能材料反应的冲量在微牛顿秒级,冲量值随着点火电压的增大而增大。

[关键词] 多孔硅/高氯酸钠;复合含能材料;表面形貌;能量特性;冲量

[分类号] TJ45

引言

1992 年,McCord 等^[1]首次发现多孔硅与硝酸的爆炸现象,开启了多孔硅研究应用的一个全新领域——含能材料领域。2001 年,Kovalev 等^[2]发现多孔硅纳米含能材料中存在大量 H 元素,特别是通过湿法腐蚀制备的样品。对多孔硅爆炸性能的研究发现 Si—H 键在反应过程中起到重要作用^[2-3]。新鲜多孔硅表面主要是氢饱和,伴有微弱的氧化。随着存放时间增加,氧化越来越严重,化学性质活泼的氢越来越少,触发爆炸反应所需要的发火能量越来越高。2004 年,Clement 等^[4]通过比较不同氧化剂对多孔硅纳米含能材料反应的影响,发现高氯酸盐具有比硝酸盐更高的爆炸能量,同时还发现结晶水的存在是高氯酸盐在孔隙中稳定存在的必要条件之一。du Plessis 等^[5]对填充 NaClO_4 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和 S 的多孔硅纳米含能材料的爆炸特性进行了研究,结果表明 NaClO_4 作为氧化剂时反应最剧烈。国内,王守旭等^[6-7]对多孔硅薄膜的制备以及填充 NaClO_4 的多孔硅含能材料的电点火性能进行了研究。

多孔硅内嵌氧化剂后形成的新型纳米结构的含能材料,目前已经被尝试应用于点火装置^[4,8-9]和微推进器中^[10]。本文通过对多孔硅纳米含能材料的性能表征和反应冲量的测试分析,研究了多孔硅纳米含能材料的能量特性和输出特性,这将为多孔硅纳米含能材料在微推进领域的进一步研究和应用提供参考。

1 试验

1.1 样品制备与表征

采用传统的双槽电化学腐蚀方法制备多孔硅。硅基底为单面抛光的 P 型单晶硅,厚度为 500 μm ,电阻率为 0.1 ~ 0.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。电解液为氢氟酸/乙醇混合溶液,体积比为 3 : 1;恒定电流 0.1 A,通电时间 15 min。通过真空磁控溅射技术在制备好的多孔硅表面镀上一层 Cr 点火桥,当在 Cr 桥两端施加一定电压,可引起桥区发生电爆反应。电流的热效应和反应产生的等离子体作用到多孔硅上引发多孔硅含能材料反应。使用导电银浆连接 Cr 桥和铜线,将样品芯片化。选择 NaClO_4 作为氧化剂,配制成丙酮饱和溶液,采用溶液浸泡法,将多孔硅芯片放置在溶液中,辅之以超声振荡,使溶液渗入到多孔硅孔隙中。样品浸泡约 6 h 后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,使丙酮溶剂挥发,而 NaClO_4 保存在孔隙中。多孔硅/高氯酸钠含能芯片实物如图 1 所示,图中黑色圆形区域为多孔硅区域,直径 3 mm。

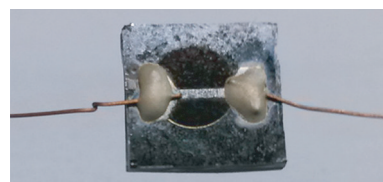


图 1 多孔硅/高氯酸钠含能芯片

Fig. 1 PS/ NaClO_4 energetic chip

* 收稿日期:2015-01-17

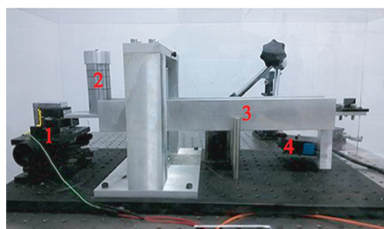
作者简介:吉飞(1990~),男,硕士研究生,主要从事纳米含能材料研究。E-mail:jf15195995319@163.com

通信作者:沈瑞琪(1963~),男,博导,教授,主要从事 MEMS 技术、火工技术研究。E-mail:rqshen@mail.njust.edu.cn

试验采用日本奥林巴斯光学工业株式会社生产的 OLS3100 型激光共聚焦显微镜 (LSCM) 来测量多孔硅薄膜的厚度;使用 Quanta FEG 250 场发射扫描电镜 (FESEM) 和 Solver P47 SPM 原子力显微镜 (AFM) 观察多孔硅薄膜表面形貌;采用德国布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 和美国 TA-Q600 型热分析仪 (DSC-TG) 对填充了 NaClO_4 的多孔硅纳米含能薄膜进行 XRD 分析和 DSC-TG 分析。

1.2 冲量测试原理与测试装置

多孔硅纳米含能材料的反应冲量通过扭摆冲量测试平台进行测量。测试平台主要由 4 部分组成,包括扭称 (摆臂)、激光位移传感器、电磁阻尼器和配重,测试装置如图 2 所示。



1 - 阻尼器;2 - 配重;3 - 摆臂;4 - 激光位移传感器

图 2 扭摆冲量测试装置

Fig. 2 Thrust stand system

扭摆系统动力学模型可归结为二阶质量-弹簧-阻尼模型^[11],冲量 I 与振幅 A 之间的关系如下式:

$$I = \frac{J_0 \omega_0}{l_{\text{force}} l_{\text{sensor}}} A. \quad (1)$$

式中: $\omega_0 = 2\pi/T_0$, T_0 为不加金属块时的摆动周期, s; l_{force} 为样品作用点到转轴的距离, mm; l_{sensor} 为位移传感器的测量点到转轴的距离, mm。 l_{force} 和 l_{sensor} 均为已知量。根据平行轴定理^[12]可以计算得到 J_0 :

$$J_0 = \frac{2T_0^2}{T'^2 - T_0^2} (J_m + m_m d^2). \quad (2)$$

式中: $J_m = m_m d^2/8$, 表示质量为 m_m 的金属块的理论转动惯量, $\text{kg} \cdot \text{m}^2$; d 为金属块中心到旋转轴的距离, mm; T' 为加金属块时的摆动周期, s。

通过测量摆动周期 T_0 和 T' , 进而计算出 ω_0 和 J_0 , 根据式 (1) 计算出冲量 I 与振幅 A 之间的关系。

试验采用电点火, 点火电压最低 80 V, 最高 200 V, 步长 20 V。同一电压下测试 5 个样品。试验过程中, 样品按如图 3 所示的方式放置, 样品上多孔硅面朝向摆臂, 尽量靠近摆臂, 利用反应产生的推力“吹”动摆臂。这种方式可以减少样品对测试系统的干扰。

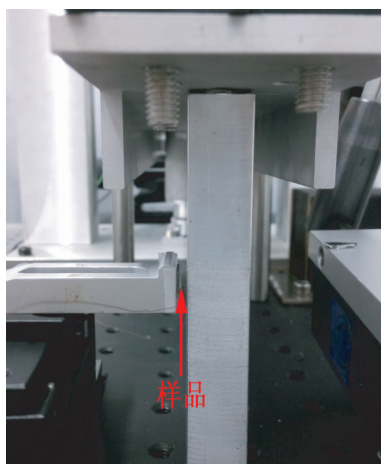


图 3 样品放置示意图

Fig. 3 Position of samples

2 结果与讨论

2.1 多孔硅含能材料的性能表征

2.1.1 多孔硅薄膜表面形貌分析

LSCM 观察下的多孔硅薄膜厚度如图 4 所示, 图中两平面间的台阶 ΔZ 即为多孔硅厚度。测试得到多孔硅薄膜的平均厚度约为 25 μm 。

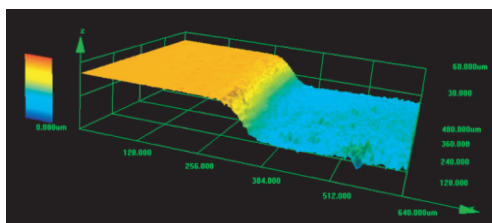
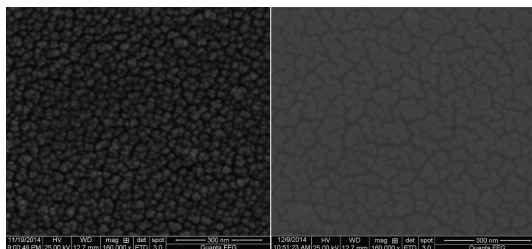


图 4 LSCM 观察的多孔硅薄膜厚度

Fig. 4 Thickness image of PS film observed by LSCM

如图 5 所示为 FESEM 观察下的多孔硅薄膜表面形貌与单晶硅表面形貌的对比。放大倍数为 16 万倍, 图 5(a) 为多孔硅薄膜表面形貌, 图 5(b) 为单晶硅表面形貌。通过比较可以发现, 多孔硅表面存在大量的孔隙, 孔隙分布较均匀, 表面完整, 没有出现龟裂、脱落, 而单晶硅表面主要是不规则的裂纹。



(a) 多孔硅

(b) 单晶硅

图 5 FESEM 观察的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology observed by FESEM

AFM 观察的多孔硅表面形貌如图 6 所示, 测得表面粗糙度仅为 2.7 nm, 表明多孔硅表面平整光滑, 没有明显的凸起和凹陷。

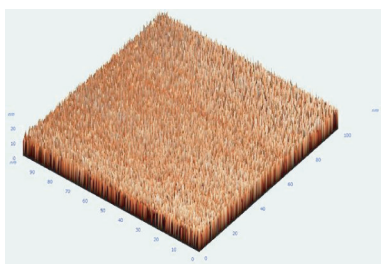


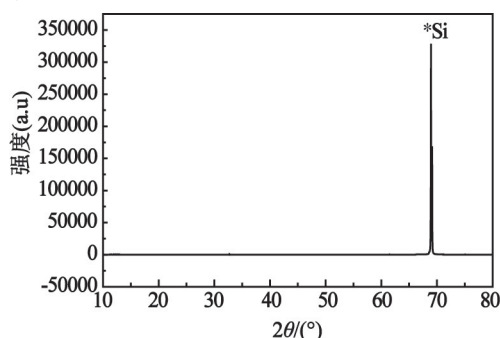
图6 原子力显微镜观察下的多孔硅表面形貌

Fig. 6 AFM image of surface morphology of PS film

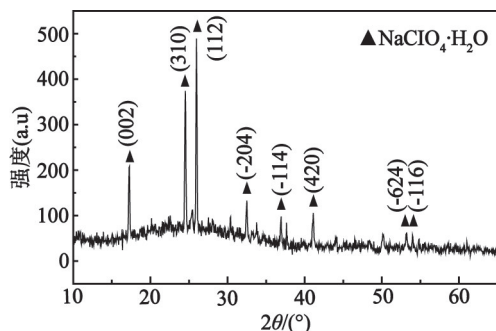
2.1.2 多孔硅纳米含能材料表征

2.1.2.1 XRD 分析

试验首先对未填充 NaClO_4 的多孔硅薄膜进行 XRD 分析,发现在 2θ 约为 70° 处出现一个极强的峰,如图 7 所示,类似结果在相关文献中也有报道^[7],这个峰的位置为单晶硅出峰的位置。

图7 未填充 NaClO_4 的多孔硅薄膜的 XRD 谱线Fig. 7 XRD curve of PS film without NaClO_4

由于 Si 的峰强度极强,会掩盖其他物质的峰,因此在测定多孔硅中是否填充 NaClO_4 时,选择角度范围为 $10^\circ \sim 65^\circ$,避免出现强的单晶硅峰。填充 NaClO_4 的多孔硅薄膜的 XRD 谱线如图 8 所示。

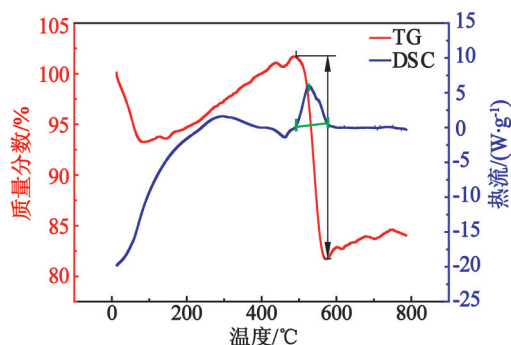
图8 填充 NaClO_4 的多孔硅薄膜的 XRD 谱线Fig. 8 XRD curve of PS film filled with NaClO_4

从图 8 中可以看出, NaClO_4 是以 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在多孔硅中。在图 8 中, 2θ 分别在 17.146° 、 24.379° 、 25.864° 、 32.395° 、 36.846° 、 40.926° 、 53.179° 和 53.900° 处出现明显峰形,对应的晶型分别为 (002)、(310)、(112)、(-204)、(-114)、(420)、(-624) 和 (-116)。试验结果表

明 NaClO_4 氧化剂可以通过溶液浸泡的方法有效填充到多孔硅孔隙中。

2.1.2.2 DSC-TG 分析

在进行热分析之前,先将多孔硅薄膜从硅片上刮下。在处理已经填充了 NaClO_4 的多孔硅薄膜时,要注意防护。多孔硅薄膜尽量保持湿润,不宜在干燥后处理,操作在隔爆挡板后进行,佩戴手套、护目镜等设备。刮下的薄膜在干燥后进行 DSC-TG 分析。样品质量为 1.24 mg ,保护气体为氮气,氮气流速为 80.0 mL/min ,样品以 20°C/min 的升温速率从室温加热到 800°C 。参比物为 Al_2O_3 坩埚。试验结果如图 9 所示。

图9 填充 NaClO_4 的多孔硅纳米含能材料的 DSC-TG 曲线Fig. 9 DSC-TG curve of PS nano material filled with NaClO_4

从升温开始, TG 曲线便下降,样品开始失重。失重主要有 3 个方面的原因: 1) 从 XRD 的分析中知道多孔硅薄膜中填充的 NaClO_4 是带有结晶水的 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在加热到 60.0°C 时便开始失去结晶水^[13]; 2) NaClO_4 很容易吸湿, 在空气中放置后便会吸收水分而变潮, 在加热过程中这部分水分也会挥发; 3) 多孔硅孔隙中可能还存在丙酮溶剂未被干燥。因此这个阶段为残留溶剂、水分的挥发阶段。

当温度达到 84.3°C 时, 失重停止, TG 曲线开始上升, 样品质量开始增加。这一阶段, 溶剂和水分已经挥发完全, 增重的原因是硅与氮气中的杂质氧气在高温下发生了氧化反应。这一过程缓慢且持续时间较长。在升温到 438.0°C 时样品质量不再增加。

从 12.9°C 到 438.0°C 的升温过程中, DSC 曲线对应存在放热峰, 这表明整个体系一直处于一个持续放热的状态, 这个放热现象与硅的缓慢氧化状态相对应。

从 438.0°C 开始到 494.7°C , DSC 曲线出现一个吸热峰。此时应为高氯酸钠的熔融阶段, 因为熔融是一个吸热的过程^[14]。查阅相关资料^[15] 得到

NaClO_4 的熔点为 $482.0\text{ }^\circ\text{C}$, 与试验结果相符。随后 TG 曲线急剧下降, 同时 DSC 曲线出现明显的放热峰。此阶段, 纳米多孔硅与 NaClO_4 发生反应, 直到 $574.3\text{ }^\circ\text{C}$ 失重停止, 即反应停止。在反应结束后, 测得样品失重 20.07% , 约 0.25 mg , 放热量约为 689.5 J/g 。

综合 DSC 和 TG 的测试结果可以看出, 样品失重和放热量都比较大, 这说明多孔硅薄膜的孔隙中填充的 NaClO_4 较多, 多孔硅与 NaClO_4 的反应也比较充分。反应的失重和放热量还说明了多孔硅与 NaClO_4 的反应是一个快速的氧化还原反应。

2.2 冲量测试结果分析

对制备的多孔硅/高氯酸钠含能芯片进行冲量测试。试验首先对相关参数进行标定。

只有配重和阻尼, 不加金属块时, 测得的平均周期 $T_0 = 2.29\text{ s}$, 则 $\omega_0 = 2.75\text{ rad/s}$ 。

加上质量 $m_m = 104\text{ g}$ 的铝块, 铝块中心到旋转轴的距离 $d = 60\text{ mm}$, 测得平均周期 $T' = 2.30\text{ s}$, 计算得到铝块的转动惯量 $J_m = 4.68 \times 10^{-5}\text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 。根据式(2)得到 $J_0 = 0.048\text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 。

已知 $l = l_{\text{force}} = l_{\text{sensor}} = 324\text{ mm}$ 。进一步计算得出 $J_0 \omega_0 / l^2 = 1.26\text{ kg/s}$ 。即

$$I = 1.26A_{\text{max}} \quad (3)$$

使用扭摆测试平台测得摆臂的最大振幅 A_{max} 后, 根据式(3)可计算相应的反应冲量。典型的振幅 A 与时间 t 的关系如图 10 所示。冲量计算只与图 10 中首次出现的最大振幅 A_{max} 有关, 后面的振动不影响试验结果。

在不同点火电压下冲量测量数据如表 1 所示, 冲量与点火电压之间的关系如图 11 所示。 80 V 时, 测得多孔硅/高氯酸钠含能芯片的平均冲量仅为 $19.09\text{ }\mu\text{N} \cdot \text{s}$, 而在 200 V 时达到了 $728.42\text{ }\mu\text{N} \cdot \text{s}$,

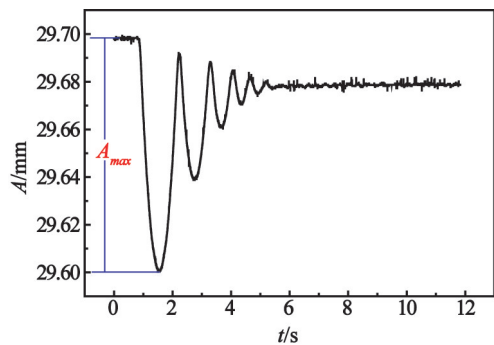


图 10 摆臂振幅与时间之间的关系

Fig. 10 Relationship between amplitude of swinging arm and time

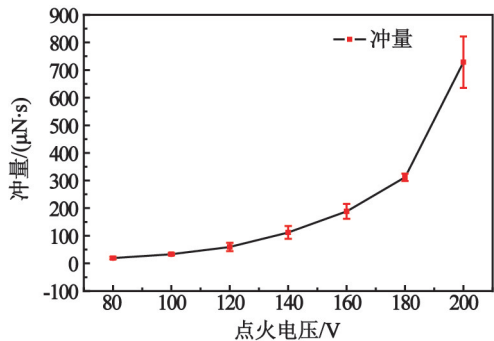


图 11 冲量与点火电压之间的关系

Fig. 11 Relationship between impulse and ignition voltage

从图 11 中可以看出, 冲量随电压的增大而增大。

根据动量定理:

$$I = mv - mv_0 \quad (4)$$

式中: m 为运动物质的质量, kg ; v_0 、 v 分别为物质运动的初速度和末速度, m/s 。在多孔硅/高氯酸钠含能芯片的反应过程中, 向外运动的物质初速度为 0, 于是式(4)可写为

$$I = mv \quad (5)$$

从式(5)看出, 物质质量增加、速度加快时, 可以获得更大的冲量。随着点火电压的增大, 多孔硅/

表 1 不同点火电压下多孔硅/高氯酸钠含能芯片冲量测量值

Tab. 1 Impulse of PS/ NaClO_4 energetic chips tested in different ignition voltages

点火电压/V	冲量测量值/ $(\mu\text{N} \cdot \text{s})$					平均值/ $(\mu\text{N} \cdot \text{s})$	标准误差*
	1	2	3	4	5		
80	12.78	16.08	20.25	22.78	23.54	19.09	4.57
100	27.56	30.38	33.20	36.02	38.85	33.20	4.46
120	47.85	47.97	49.75	74.05	78.10	59.54	15.18
140	87.85	95.57	102.53	133.67	139.36	111.80	23.24
160	157.21	160.50	211.01	206.96	206.07	188.35	27.01
180	299.11	302.27	304.68	326.20	326.70	311.79	13.53
200	623.66	697.96	712.39	729.48	878.59	728.42	93.16

* 标准误差: 相同条件下制备的 5 个试样在同一点火条件下测得的冲量值的标准误差。

高氯酸钠含能芯片反应更剧烈,产物量更多,因此反应冲量更大,并且点火电压越高,冲量增加越明显。测试结果表明多孔硅/高氯酸钠含能芯片反应产生的冲量小,可以通过调节点火电压来获得不同大小的冲量。

3 结论

采用电化学腐蚀方法制备的多孔硅薄膜表面平整,粗糙度仅为2.7 nm。通过XRD分析发现 NaClO_4 作为氧化剂以 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在于多孔硅孔隙中。通过热分析发现,在与多孔硅反应之前 NaClO_4 已经熔融,反应放热量达到689.5 J/g。试验采用扭摆冲量测试平台测得的多孔硅/高氯酸钠含能芯片在电点火条件下的反应冲量很小,冲量值随着点火电压的增大而增大。

参 考 文 献

- [1] McCord P, Yau S L, Bard A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257(5066): 68-69.
- [2] Kovalev D, Timoshenko V Y, Künzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(6): 683011-683014.
- [3] Manilov A I, Skryshevsky V A. Hydrogen in porous silicon—a review[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2013, 178(15): 942-955.
- [4] Clement D, Diener J, Kovalev D. Explosive porous silicon—from laboratory accident to industrial application [C]//*Proceedings of the 35th International Conference of ICT*. 2004;5.
- [5] du Plessis M. Properties of porous silicon nano-explosive devices[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, 135(2): 666-674.
- [6] Wang Shouxu, Shen Ruiqi, Ye Yinghua, et al. An

investigation into the fabrication and combustion performance of porous silicon nanoenergetic array chips[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(43): 435701-435708.

- [7] Wang Shouxu, Shen Ruiqi, Yang Cheng, et al. Fabrication, characterization, and application in nanoenergetic materials of uncracked nano porous silicon thick films[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 4-9.
- [8] Clement D, Diener J, Gross E, et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2005, 202(8): 1357-1364.
- [9] du Plessis M, Conradie C. Nano-explosions in porous silicon[C]//*Microelectronics, MEMS, and Nanotechnology*. Australia: International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [10] Sachdev C. Chip provides more bang[J]. *Technology Research News*, 2002, 20: 2000-2004.
- [11] Hiroyuki Koizumi. Study on micro space propulsion[D]. Tokyo: Department of Aeronautics and Astronautics, University of Tokyo, 2006.
- [12] 叶继飞, 洪延姬. 基于扭秤的激光干涉差动测量微小冲量方法[J]. *应用光学*, 2013, 34(6): 990-994.
Ye Jifei, Hong Yanji. Laser interference differential measurement of micro impulse based on torsion balance [J]. *Journal of Applied Optics*, 2013, 34(6): 990-994.
- [13] Devlin D J, Herley P J. Thermal decomposition and dehydration of sodium perchlorate monohydrate [J]. *Reactivity of Solids*, 1987, 3(1-2): 75-84.
- [14] 张霞. 新材料表征技术[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2012: 177.
Zhang Xia. Characterization of new materials [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2012: 177.
- [15] Weast R C. Handbook of chemistry and physics [J]. *The American Journal of the Medical Sciences*, 1969, 257(6): 423.

Impulse Research of Porous Silicon/ NaClO_4 Nanocomposite Energetic Materials

JI Fei, SHEN Ruiqi, YE Yinghua, HU Yan, ZHU Peng, WU Lizhi

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] To research the output property of porous silicon (PS) energetic materials, the surface morphology and energy performance of PS/ NaClO_4 composite energetic films were characterized and analyzed. Impulses of PS/ NaClO_4 composite energetic materials in different ignition voltages were measured by thrust stand. The results show PS films are smooth and uncracked. The surface roughness is only 2.7 nm while the thickness is 25 μm . Sodium perchlorate with crystal water presents in the pores steadily. Reaction of PS/ NaClO_4 composite materials begins at 494.7 $^{\circ}\text{C}$ and the heat generation is 689.5 J/g. Impulses of reactions are in the grade of $\mu\text{N} \cdot \text{s}$, and the increase of impulses depends on the increase of ignition voltages.

[KEY WORDS] porous silicon/ NaClO_4 ; composite energetic materials; surface morphology; energy performance; impulse