

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.03.001

电泳沉积法制备纳米 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的研究^{*}

马小霞 胡 艳 张 伟 叶迎华 沈瑞琪
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用电泳沉积法在铜基底上成功沉积了纳米 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜。运用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)和能谱仪(EDS)等对铝热剂薄膜的物相和形貌进行了测量与分析,并通过对比单位面积铜基底沉积前后的质量、差示扫描量热法(DSC)和激光点火试验分别探讨了沉积时间对铝热剂薄膜的质量、放热性能和燃烧性能的影响。结果表明:电泳沉积法制备的 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜具有良好的薄膜形貌,且纳米颗粒分散均匀。沉积时间在 10 min 以内时,薄膜沉积速率稳定在 $0.785 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 时,单位质量的薄膜放热量不变;沉积时间超过 10 min 后,薄膜沉积速率下降,改变了铝热剂的当量比,导致单位质量的薄膜放热量减少,薄膜燃烧的火焰强度下降;确定最佳的沉积时间为 10 min。

[关键词] 电泳沉积;纳米 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜;放热性能;燃烧性能

[分类号] TQ560.7

Preparation of $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ Nanothermite Film by Electrophoresis Deposition

MA Xiaoxia, HU Yan, ZHANG Wei, YE Yinghua, SHEN Ruiqi

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

[ABSTRACT] The $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ nanothermite film was successfully deposited on copper substrate by electrophoretic deposition method. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) were used to characterize the phase and morphology of the nanothermite film. The effects of deposition duration on the depositional mass, heat release and combustion performance of the films were investigated by comparison of mass per unit area of Cu substrate before and after deposition, differential scanning calorimetry (DSC) and laser ignition experiments, respectively. The results show well defined morphology and homogeneous dispersion of nanoparticles within the $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ nanothermite film prepared by electrophoretic deposition. The deposition rate is rather stable having a value of about $0.785 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ accompanied by a constant heat release rate per unit mass when the deposition duration is less than 10min. After more than 10 min deposition, the deposition rate will decrease leading to the change of equivalent ratio of thermites and thus the decrease in heat release per unit mass and in the flame intensity of the film. The optimal deposition duration was confirmed as 10 min.

[KEYWORDS] electrophoretic deposition; $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ nanothermite film; heat release; combustion

引言

纳米 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 是一种性能优异的亚稳态分子间复合物,其产气量高达 0.894 g/g ,绝热反应温度可达 $3\,253 \text{ K}$,理论放热量可达 $2\,118.4 \text{ J/g}^{[1]}$,能作为烈性炸药的添加剂、推进剂、火工药剂等应用于民用行业和军事领域。尤其是 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 铝热反应

的产物 Bi 具有相对较低的沸点($1\,560 \pm 5$) $^{\circ}\text{C}$,可以产生大量气态金属 $\text{Bi}^{[2]}$,相同质量下其产气量约为 Al/CuO 的 3 倍、 Al/MoO_3 的 4 倍、 $\text{Al/Fe}_2\text{O}_3$ 的 10 倍^[1],因此成为铝热剂研究领域的热点。

近年来,研究者们主要通过反应球磨法^[3]和物理混合法^[4]来制备纳米 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$,但这两种方法制备的均是粉体状的纳米 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$,难以直接应用于微型火工品器件和微推进系统,还需要进一步的装

^{*} 收稿日期:2017-01-04

基金项目:基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20140788)

作者简介:马小霞(1991-),女,硕士,主要从事纳米含能材料的制备及应用研究。E-mail:mxnlg@163.com

通信作者:胡艳(1977-),女,副研究员,硕士,主要从事纳米复合材料、亚稳态分子间复合物和含能薄膜材料等的研究。E-mail:huyan@njust.edu.cn

药才能实现。如果能将纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 以薄膜的方式直接与含能器件集成,实现合成、装药一体化,则可简化含能器件的制备过程;且薄膜状的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 更加密实,能提高含能器件的能量或压力输出。Patel 等^[5]在 2015 年用化学气相沉积的方法将纳米 Bi_2O_3 沉积在溅射有金层的硅基底上,再使用磁控溅射技术在其上面覆盖一层纳米 Al ,制备出双层 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜。但这种方法存在工序复杂、设备昂贵的劣势,将成为制约该法制备 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂膜的瓶颈。如果能够通过一种简便高效的方法将纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 制备成薄膜形态,将为其在微含能器件方面开辟出崭新的应用空间。电泳沉积法利用外加电场使分散介质中的带电颗粒在电极上堆积,是一种简单快捷的成膜方法,往往只需要几秒到几分钟,且重复性好,膜厚可控,有望成为制备铝热剂薄膜的新方法^[6-7]。

笔者采用电泳沉积法,以铜基底为阴极,石墨片为阳极,将带正电的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 分散颗粒沉积到铜基底上,制备出纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜,对其表面形貌和组成进行表征,并研究了不同的电泳沉积时间对薄膜质量、放热性能和燃烧性能的影响,以期纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 与微含能器件的集成提供参考。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

使用的材料有纳米 Bi_2O_3 (溶液法自制,粒径 50 ~ 200 nm)、纳米 Al (活性铝质量分数 70.2%,粒径 50 nm,阿拉丁试剂公司)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、异丙醇 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司) 和硝酸 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。使用的仪器包括 KQ-200TDS 型超声波清洗器、CHI1140A 型电化学工作站、FA2004 型电子分析天平和 DZ-2BC 型真空干燥烘箱。

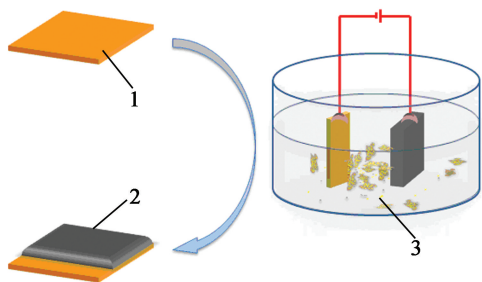
1.2 材料的制备

电泳沉积法制备纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜分为两步:电泳液配制和电泳沉积。

配制电泳液时,将 100 mg 纳米 Al 粉和 400 mg 纳米 Bi_2O_3 (当量比为 1.51) 分别加入 20 mL 异丙醇中,超声分散 1 h,然后将纳米 Bi_2O_3 分散液慢慢加入纳米 Al 粉分散液中,并且继续超声分散 1 h。之后再向混合分散液中加入 $V(\text{异丙醇}):V(\text{DMF}) = 1:1$ 的混合溶剂,稀释至 500 mL,使其质量浓度为

1 mg/mL,搅拌均匀并超声 30 min。为了便于实现快速沉积,再向混合液中加入 0.2 mL 的稀硝酸(物质的量浓度为 4 mol/L),超声 1 min 即可。

电泳沉积时,以 2 cm × 2 cm 的铜基底为阴极,石墨片为阳极,电极间距为 1.5 cm,设置输入电压 60 V,即可开始电泳。设置 5 个不同的电泳时间,分别为 1、5、10、15 min 和 20 min,得到不同电泳时间下的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜;将电泳后的铜基底放入真空烘箱中,在 35 °C 下干燥 12 h 即可。电泳沉积过程的示意图见图 1。



1 - 铜基底; 2 - 纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜;
3 - 电泳沉积。

图 1 电泳沉积过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrophoretic deposition process

1.3 材料的表征及其性能研究

试验对沉积时间为 10 min 的样品进行了形貌和物相表征,分别使用日本日立公司的 S-4800 型场发射扫描电镜测量了薄膜的表面形貌,使用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征薄膜的组成,还利用美国热电公司的 Noran 能谱仪对样品进行面扫描元素分析。另外,使用美国 PerkinElmer 公司的 DSC 8500 型差示扫描量热仪测量不同沉积时间下样品的放热性能,其中升温速率为 10 °C/min,气氛为 N_2 。

使用 Nd:YAG 脉冲激光器对不同沉积时间下的薄膜进行激光点火试验,使用减光片将激光能量调节至 100 mJ,同时使用 MotionXtra HG-100K 型高速摄影仪记录了薄膜的燃烧过程,拍摄速度为 20 000 帧/秒。图 2 是激光点火试验装置示意。

2 结果与讨论

2.1 形貌和物相表征

2.1.1 XRD 分析

电泳沉积 10 min 后得到的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的 X 射线衍射能谱如图 3 所示。由图 3 可

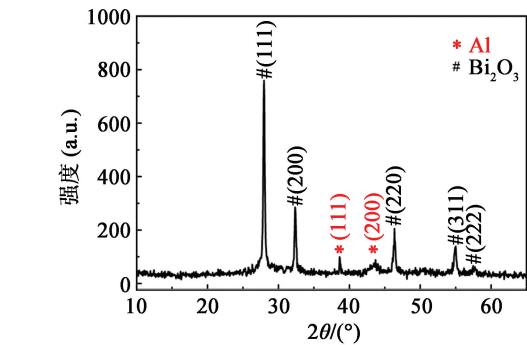
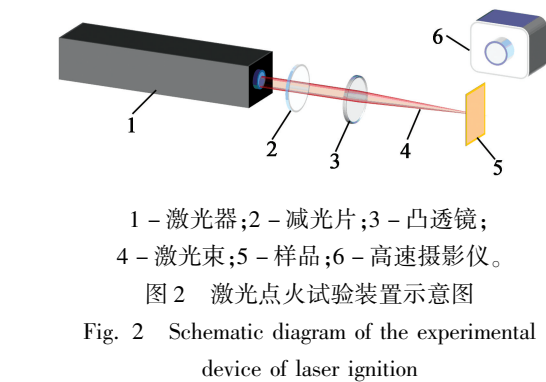


图 3 电沉积时间 10 min 时的纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of Al/Bi₂O₃ nanothermite film after deposition of 10 min

知,铝热剂薄膜在 27.9°、32.4°、46.4°、55.1°和 57.7°附近出现 5 个十分明显的峰,符合 Bi₂O₃ 的特征衍射峰,分别对应立方晶型 Bi₂O₃ 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,并且 Bi₂O₃ 的特征峰尖锐,半峰宽较窄,说明其结晶性较好^[8]。另外,在38.5°和 44.7°左右出现了 Al 的特征衍射峰,分别对应其(111)和(200)晶面。这说明铝热剂薄膜中含有纳米 Al 和纳米 Bi₂O₃,电沉积法可以将纳米 Al/Bi₂O₃ 沉积成膜。

2.1.2 形貌分析

图 4 为电沉积时间为 10 min 时,纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜的实物照片和 FESEM 照片。其中,图 4(a)为实物照片;图 4(b)为 FESEM 照片,放大倍数50 000倍。由图 4(a)可知,铝热剂薄膜表面无明显的裂缝、凹凸出现,较为平坦密实。从图 4(b)可以清晰地分辨出球形的纳米 Al 粒子和棱锥形的纳米 Bi₂O₃ 颗粒,且两种粒子分布较为均匀,无团聚现象发生。这再一次说明电沉积法成功制备了纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜,且成膜效果好。

2.1.3 EDS 分析

图 5 是电沉积时间 10 min 时纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜 4 种元素 Cu、Bi、O、Al 的 EDS 面扫描。其中,图 5(a)中的 Cu 元素来自于电沉积使用

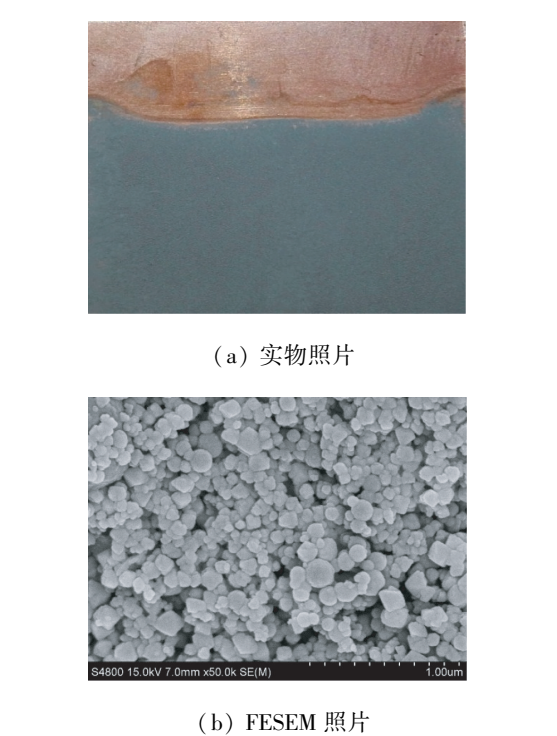


图 4 电沉积时间为 10 min 时,纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜的实物照片和 FESEM 照片

Fig. 4 Macro and FESEM photos of Al/Bi₂O₃ nanothermite film after deposition of 10 min

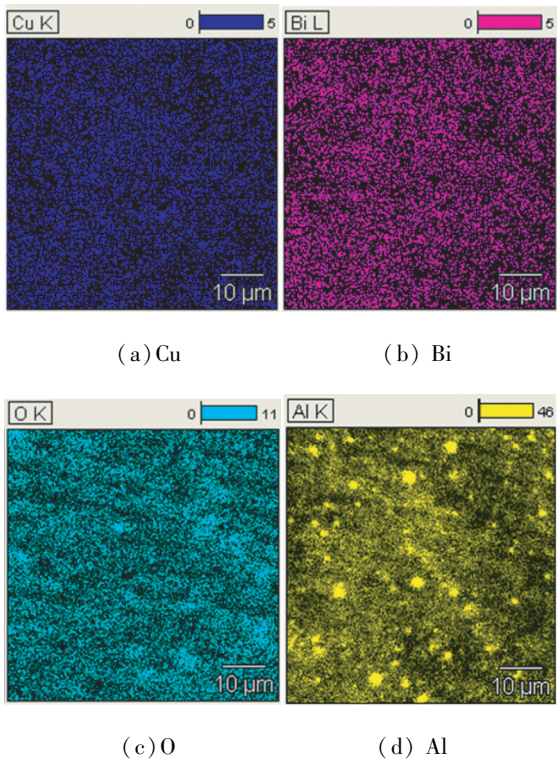


图 5 电沉积时间为 10min 时,纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜中 4 种元素 Cu、Bi、O、Al 的 EDS 面扫描

Fig. 5 EDS scanning maps of four elements Cu, Bi, O, and Al in Al/Bi₂O₃ nanothermite film after deposition of 10 min

的铜基底。从图 5(b) 和图 5(c) 可以看出, Bi 元素和 O 元素分布密集且均匀, 说明电泳沉积可以使 Bi_2O_3 均匀密实地沉积在铜基底上。图 5(d) 中出现较大的黄色亮斑, 这是部分粒径比较大(达到微米级别)的 Al 粒子引起的, 但可以看到纳米级别的黄色小点在整个视野均有分布, 没有大的空缺出现, 说明 Al 粒子也能通过电泳沉积在铜基底上均匀成膜。由图 5(b)、图 5(c)、图 5(d) 可知, 电泳沉积制备的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜较为均匀密实、无团聚。

2.2 电泳沉积时间的影响

电泳沉积时间是决定成膜效果的一个关键因素, 设置了 5 个电泳沉积的时间, 分别为 1、5、10、15 min 和 20 min, 并比较了不同电泳沉积时间下沉积质量、化学放热性能和燃烧性能的差异。

2.2.1 沉积质量

使用电泳沉积前后铜基底的质量差除以沉积的面积, 得出单位面积铜基底上沉积的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的质量, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 当沉积时间低于 10 min 时, 沉积质量增长迅速, 几乎呈线性增长, 沉积速率约为 $0.785 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$; 超过 10 min 后, 沉积速率下降明显。这是因为, 在前 10 min 内, 电泳液仍保持较好的稳定性, 沉降现象较为轻微, 能够为薄膜的增长提供稳定的粒子来源, 保证了薄膜以稳定的速度生长。随着电泳沉积时间的延长, 纳米粒子间相互碰撞形成大的团聚体, 出现严重的沉降现象, 导致悬浮液已无法为薄膜的增长提供稳定的粒子来源, 从而使得薄膜的沉积速率不断减少^[9]。

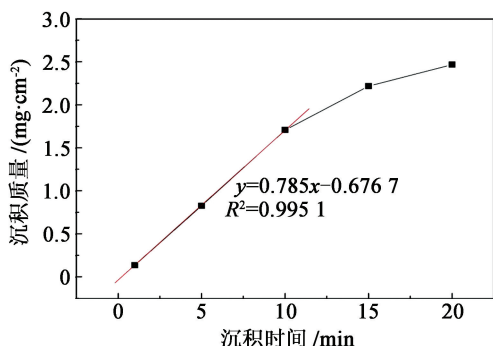


图 6 不同电泳沉积时间下单位面积铜片上的沉积质量

Fig. 6 Deposition mass per unit area with different electrophoretic deposition durations

2.2.2 化学放热性能

不同电泳沉积时间制备的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的 DSC 曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 5 个电泳沉积时间下铝热剂薄膜的放热过程均分为两个阶段: 第一个阶段在 $550 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 此阶段出现

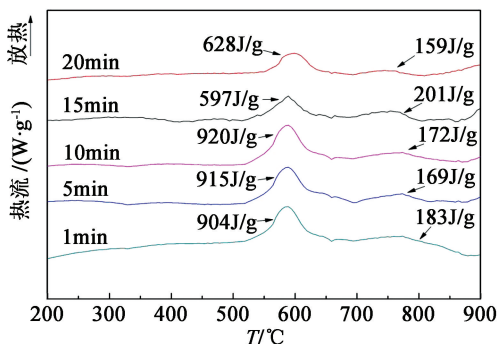


图 7 不同电泳沉积时间的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curve of $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ nanothermite films with different electrophoretic deposition durations

一个较大的放热峰, 这是固-固相的纳米 Al 和纳米 Bi_2O_3 反应的放热峰; 接着在 $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 出现 Al 的熔融吸热峰; 然后第二阶段的放热开始, 这个阶段为液-固相纳米 Al 和纳米 Bi_2O_3 反应的放热峰。

图 7 中所示的放热量通过面积积分法得到, 电泳沉积时间为 1、5、10、15 min 和 20 min 的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的总放热量分别为 1 087、1 084、1 092、798 J/g 和 787 J/g。由此可知, 实际的最大放热量只达到理论放热量的 51.5%, 这可能是因为纳米 Al 和纳米 Bi_2O_3 吸附溶剂中 H^+ 和 OH^- 的能力不同, 导致它们在溶剂中的 Zeta 电位不同^[10], 因此具有不同的电泳沉积速率, 从而电泳沉积过程改变了铝热反应的当量比, 导致实际放热量的减少。但对比几个样品的放热量可知, 电泳沉积时间在 10 min 之内时, 纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜的放热量几乎不变, 随着沉积时间的继续增加, 总放热量开始发生变化。这是因为, 当电泳沉积在 10 min 之内时, 铝热剂薄膜可以以稳定的沉积速率生长, 因此, 当量比也比较稳定, 最终表现出放热量相当的现象。而当电泳沉积时间超过 10 min 后, 沉积速率不再稳定, 当量比也发生变化, 因此, 总放热量也发生改变。而电泳沉积时间在 10 min 以内的放热量大于 10 min 之后的放热量, 可能是因为前者产生的当量比可以放出更多热量所致。

2.2.3 燃烧性能

不同电泳沉积时间制备的纳米 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 铝热剂薄膜激光点火后的燃烧过程见图 8。由图 8 可知, 沉积时间为 1 min 和 5 min 的样品由于沉积质量过小, 燃烧比较微弱, 而沉积时间为 15 min 和 20 min 的样品由于当量比的变化, 燃烧强度不如沉积时间为 10 min 的样品; 但沉积质量的增加, 使燃烧时间变长。而电泳沉积 10 min 的样品火焰最为明

亮,燃烧强度最大,火焰的发展十分迅速,这可能是因为,沉积时间为 10 min 时铜基底上的铝热剂薄膜的质量足够大,且产生的当量比可使铝热剂的燃烧更加猛烈迅速所致,因此,10 min 为最佳沉积时间。

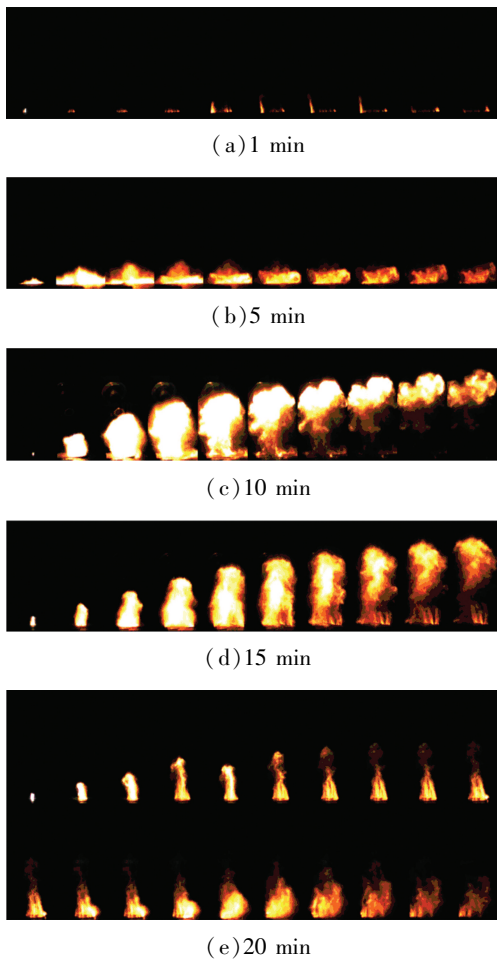


图8 不同电沉积时间的纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜的燃烧过程

Fig.8 Combustion processes of Al/Bi₂O₃ nanothermite films with different electrophoretic deposition durations

3 结论

1)采用电沉积的方法在铜片上成功沉积上纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜,电沉积时间为 10 min 时,两种粒子分布较为均匀,无明显裂缝与凹凸,成膜效果好。

2)比较了不同电沉积时间下,纳米 Al/Bi₂O₃ 铝热剂薄膜的沉积质量、放热性能和燃烧性能。结果表明,沉积时间在 10 min 内,沉积速率稳定,放热量差别不大;沉积时间大于 10 min 时,沉积速率下降且不稳定,改变了铝热剂薄膜的当量比,放热量也有所下降。另外,沉积时间为 10 min 的样品,沉积质量足够大,当量比也较为合适,因此火焰高度、强

度和燃烧速度均较大,燃烧性能最为优秀,可以认为 10 min 是最佳的电沉积时间。

参 考 文 献

[1] FISCHER S H, GRUBELICH M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals [C]// 24th International Pyrotechnics Seminar. Monterey, CA, 1998.

[2] 江自生. 亚稳态分子间复合物 Al/Bi₂O₃ 的制备及性能研究[D]. 北京:北京理工大学, 2016.

JIANG Z S. Preparation and properties of metastable intermolecular composite Al/Bi₂O₃ [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.

[3] WILLIAMS R A, PATEL J V, ERMOLINE A, et al. Correlation of optical emission and pressure generated upon ignition of fully-dense nanocomposite thermite powders[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(3):734-741.

[4] NELLUMS R R, TERRY B C, TAPPAN B C, et al. Effect of solids loading on resonant mixed Al-Bi₂O₃ nanothermite powders[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(5):605-610.

[5] PATEL V K, GANGULI A, KANT R, et al. Micropatterning of nanoenergetic films of Bi₂O₃/Al for pyrotechnics[J]. Rsc Advances, 2015, 5(20):14967-14973.

[6] ZHANG D X, LI X M, GUO X G, et al. Fabrication of cobalt oxide (Co₃O₄) coating by electrophoretic deposition[J]. Materials Letters, 2014, 126:211-213.

[7] ZHANG D X, LI X M, QIN B, et al. Electrophoretic deposition and characterization of nano-Al/Fe₂O₃, thermites[J]. Materials Letters, 2014, 120:224-227.

[8] 李家宽, 马小霞, 胡艳, 等. KNO₃/GO 复合含能材料的制备与表征[J]. 爆破器材, 2016, 45(2):1-5.

LI J K, MA X X, HU Y, et al. Preparation and characterization of KNO₃/GO composite energetic materials[J]. Explosive Materials, 2016, 45(2):1-5.

[9] 张代雄. 电沉积法制备新型纳米铝热剂膜的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2015.

ZHANG D X. A Study on fabrication of novel thermites film by electrophoretic deposition method [D]. Chongqing:Chongqing University, 2015.

[10] 卢立柱, 胡湖生, 谢慧琴, 等. 电沉积法制备固体电解质薄膜的沉积速率和沉积机理[J]. 化工冶金, 1998, 19(2):97-103.

LU L Z, HU H S, XIE H Q, et al. Mechanism and kinetics of electrophoretic deposition (EPD) of yttria-stabilized zirconia (YSZ) film [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1998, 19(2):97-103.