

文章编号: 1006-9941(2013)06-0734-04

火焰法制备 Al/MoO₃ 纳米片阵列的影响因素

赵娜¹, 沈金朋², 李瑞², 杨光成², 黄辉²

(1. 西南科技大学, 四川 绵阳 621000; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 亚稳态分子间复合物(MIC)阵列由于具有高能量密度、小尺寸条件下能自持反应的优点,在集成化火工品方面具有潜在的应用价值。采用火焰法在硅基底上原位制备了高度有序的 MoO₃ 纳米片阵列,探讨了基底材料、纳米阵列生长时间、火焰源因素对生成 MoO₃ 形貌的影响,得到了 MoO₃ 纳米片阵列的优化制备工艺条件:以硅片为基底,生长时间为 5 min 和甲烷为火焰源。制备的纳米片厚度为 100~200 nm,宽度约 5 μm,长度达到十几个微米。分别采用磁控溅射和热蒸发在 MoO₃ 纳米片阵列表面镀铝得到 Al/MoO₃ MIC 阵列,在铝膜厚度相同的情况下,采用热蒸发镀铝方式优于磁控溅射。热蒸发铝膜厚度为 900 nm 时,所获得的 Al/MoO₃ MIC 阵列具有较高的放热量,达到 3276 J·g⁻¹。

关键词: 应用化学; 含能材料; Al/MoO₃; 亚稳态分子间复合物(MIC); 火焰法

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.009

1 引言

亚稳态分子间复合物(Metastable Intermolecular Composites, MIC)是近年来出现的一种具有广阔应用前景的新型含能材料,该复合含能材料不仅具有高的能量密度,而且由于反应物尺寸达到纳米级,使得氧化剂(如金属氧化物)和还原剂(主要是纳米铝粉)间的传质距离变短,传质输运界面面积增大,从而达到较快的能量释放率^[1],在新型火工品起爆药剂方面有突出的应用前景。MIC 的制备方法较多,其中最常用的方法是物理混合法^[2-5]和溶胶凝胶法^[6-10]。这两种方法具有低成本、批量化制备的优点,有望替代传统起爆药剂。但在集成化火工品起爆药剂方面,纳米粉体 MIC 表现出集成工艺复杂、一致性较差的缺陷。

原位集成 MIC 阵列可以有效克服粉体材料的缺陷,成为近年来国内外微起爆领域的研究热点。最早 Menon L^[11] 在多孔阳极氧化铝模板中沉积 Fe 单质,然后经氧化处理将 Fe₂O₃ 阵列镶嵌在 Al 箔中制备了 Al/Fe₂O₃ MIC。MIC 阵列要获得实际应用,还必须获得高能量密度,以保证在微环境下足够抵消热量损失

而保持自持反应。在大量可选择的 MIC 体系中^[12], Al/MoO₃ 可以释放出较多的热量(4705 J·g⁻¹)以及具有较高的绝热温度(3253 K),成为重点关注的材料^[13-16],目前关于 Al/MoO₃ 的报道主要集中在粉体制备与性能,鲜有 Al/MoO₃ 阵列的研究。本实验采用较为简单的火焰法制备了 MoO₃ 阵列,在其上复合纳米 Al 膜,研究了 Al/MoO₃ 阵列的制备工艺和热性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原材料:钼丝(纯度为 99.9%),自贡硬质合金有限责任公司;铝丝(纯度为 99.9%),石家庄新日锌业有限公司。

仪器及设备:火焰炉(非标);NM2000-T6-SE1 磁控溅射系统;Auto 306 热蒸发系统;Hitachi TM-1000 型扫描电镜(日本);TA Instruments SDT Q20 差热示差扫描(美国)。

2.2 制备方法

分别将硅片、铜片、玻璃片用酒精及丙酮进行超声清洗,剪取长为 3 cm,宽为 1 cm 的长方形条状并依次编号。将 3 m 的钼丝(直径为 0.18 mm)缠绕在长为 3 cm,宽为 2 cm 的长方形铁架上,然后放置在炉子火焰的出口处 0.5 cm,将不同的基底放置钼丝的上方 0.5 cm 处,以甲烷为燃料,点燃燃料,温度控制在约 850 °C。灼烧时间视实验要求从 1 min 至 7 min 不等。

收稿日期: 2013-04-08; 修回日期: 2013-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(11002128, 11272292, 11172276)

作者简介: 赵娜(1985-),女,硕士研究生,主要从事纳米含能材料研究。e-mail: zhaona0909@126.com

通讯联系人: 黄辉(1961-),研究员,主要从事含能材料研究。

e-mail: huanghui@caep.ac.cn

图 1 为火焰法合成 α -MoO₃ 纳米片阵列过程示意图。

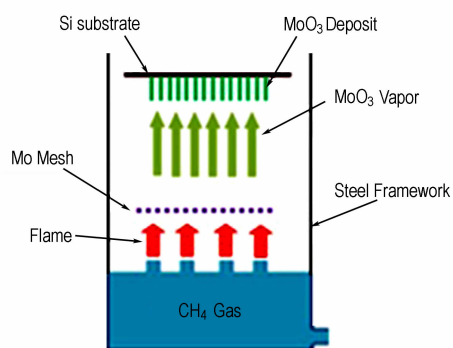


图 1 火焰法合成 α -MoO₃ 纳米片阵列过程示意图

Fig.1 Schematic of the flame synthesis of α -MoO₃ nanobelt arrays

2.3 Al/MoO₃ MIC 的制备及热分析

磁控溅射制备纳米 Al/MoO₃ 的参数设置为: 射频功率 60 W, 氩气氛围, 流量为 100 sccm, 真空度约为 0.1 Pa。真空热蒸发镀铝时的真空度为 6.0×10^{-4} Pa。

DSC 测试条件, 在 99.999% 氮气氛围下, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 基底对 MoO₃ 纳米阵列形貌的影响

制备 MoO₃ 纳米阵列的步骤为: 火焰下钼与空气中的氧气反应生成 MoO₃, MoO₃ 熔点较低, 火焰下变成气态。MoO₃ 气体离开火焰区域后在基底表面沉积形成一定规则形状的 MoO₃ 晶体。图 2 为生长在不同基底上 MoO₃ 的 SEM 图, 生长时间均为 5 min, 所用燃料为甲烷气体。由图 2a 可以看出, 在铜基底表面没有生成有序的纳米阵列, 表面颗粒形状不规则。而在玻璃基底上(图 2b), 则有少量的纳米片生成, 但有序性较差, 一部分纳米片倾斜生长于基底, 另一部分则平铺在基底上。在硅基底上, 有大面积的有序纳米片阵列生成, 其结构高度一致, 厚度约 100 ~ 200 nm, 宽度大约 $5 \text{ } \mu\text{m}$ (见图 2c 和图 2d)。

3.2 生长时间对 MoO₃ 纳米片形貌的影响

图 3 为不同生长时间以硅作为基底, 甲烷为火焰源制备 MoO₃ 纳米片的 SEM 图。当生长时间为 1 min 时, 生成少量的 MoO₃ 纳米片, 且大部分的纳米片都是垂直生长于基底(图 3a)。当生长时间 3 min 时, 有大量的纳米片生成, 部分垂直于基底, 部分倾斜于基底(图 3b)。当生长时间为 5 min 时, 纳米片呈现高度有序性, 并垂直于基底生长(图 3c)。当生长时间为

7 min 时, 可以看到生成的纳米片上, 有少量的较小纳米片生成(图 3d)。可见, 生长时间为 5 min 时纳米片具有比较整齐的阵列结构。热氧化制备金属氧化物一般经历气相到固相转变过程, 气体分子在已经形成纳米 MoO₃ 阵列表面按照晶格取向生长, 当生长到一定程度, 一定空间内纳米片数量增加, 纳米片增大, 相互间接触干扰, 纳米片不能按照晶格取向继续生长, 则会出现支状生长, 不规则程度增加。另外支状生长的纳米片与基底接触不紧密, 容易在后期处理过程中脱落。所以合适的生长时间为 5 min。

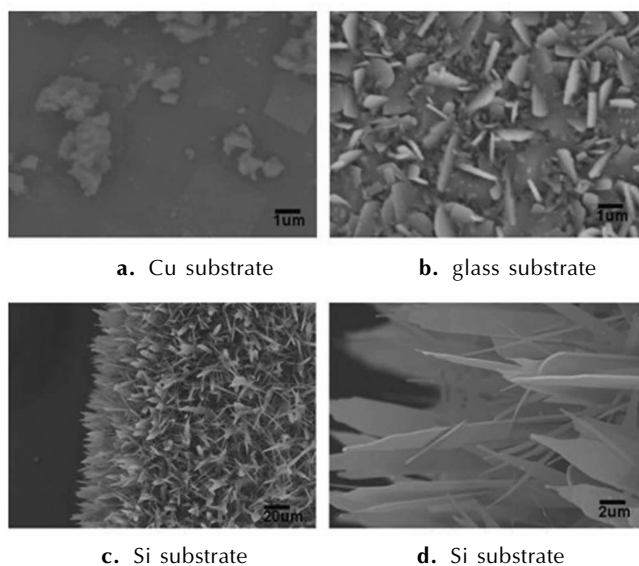


图 2 不同基底所得 MoO₃ 纳米阵列的 SEM 图

Fig.2 SEM images of MoO₃ nano arrays with different substrate

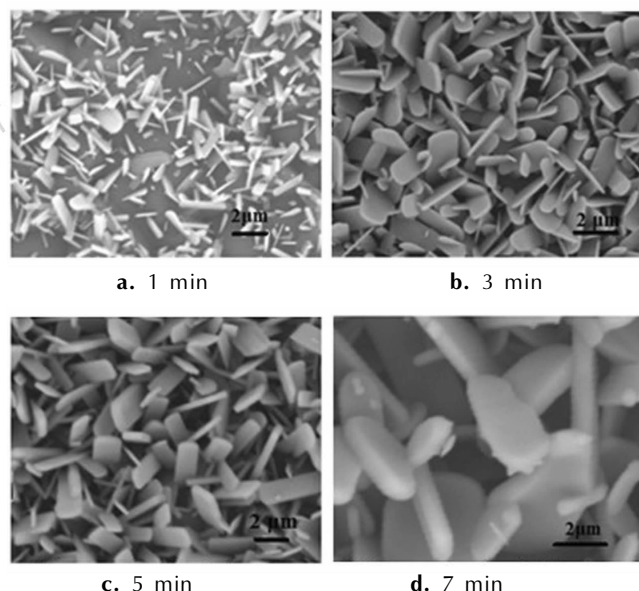


图 3 硅基底上不同生长时间制备的 MoO₃ SEM 图

Fig.3 SEM images of MoO₃ on the Si substrate with different growing time

3.3 不同的火焰源对 MoO_3 纳米片形貌的影响

不同火焰产生不同的温度,影响气相的流动,从而影响纳米阵列的形成及形貌。以硅片为基底,生长时间控制为 5 min,采用不同的火焰源所制备的 MoO_3 纳米片,其 SEM 如图 4 所示。由图 4a 可以看到,硅基底上生成了具有不规则空间结构的交织网状结构,并未有纳米片阵列出现。图 4b 是制备 MoO_3 纳米片阵列的剖面图,可以看出,以甲烷为燃料的火焰源,生成的 MoO_3 纳米阵列高度有序,垂直于硅基底上。由此可知,以甲烷为燃料更有利于 MoO_3 纳米片阵列的生长。

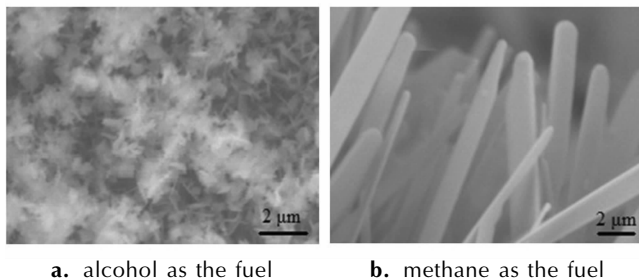


图 4 不同的火焰源制备的 MoO_3 SEM 图

Fig. 4 SEM images of MoO_3 prepared by different flame sources

3.4 镀铝方式对 Al/MoO_3 MIC 形貌和放热量的影响

采用磁控溅射法和热蒸发法两种不同镀铝方式制备 Al/MoO_3 MIC,发现其形貌及放热性能有较明显差别,结果如图 5 所示。由图 5a 可以看到,在沉积纳米铝的过程中,使用传感器测量沉积纳米铝的厚度,当镀铝厚度为 900 nm 时,纳米 Al 均匀的粘附在 MoO_3 纳米片外侧形成核-壳结构。与磁控溅射法不同,由热蒸发法制备 Al/MoO_3 MIC,纳米铝则大部分从上方沉积到 MoO_3 纳米片上,在纳米片的最顶端形成了“小山”的形状(如图 5b 所示)。

图 6 为采用磁控溅射和热蒸发法所制备 Al/MoO_3 纳米片阵列的 DSC 曲线。如图 6 可知,二者都有一个放热峰和一个吸热峰,660 $^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热峰是未反应完全铝的融化吸热峰。放热峰来自于由铝和三氧化钼反应,磁控溅射法镀铝制备的 Al/MoO_3 MIC 纳米片阵列放热峰为 596 $^{\circ}\text{C}$ (图 6a),而热蒸发法制备产物的放热峰为 538 $^{\circ}\text{C}$ (图 6b),比磁控溅射法降低了 58 $^{\circ}\text{C}$ 。根据 DSC 结果,磁控溅射法和热蒸发法镀铝制备的 Al/MoO_3 MIC 纳米片阵列的放热量分别约为 2170 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 3276 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。所以,热蒸发法镀铝的放热量更大。这是由于不同制备方法形成的燃料/燃界面会发生界面化学反应,导致部分燃料反应,从而影

响了总的氧/燃之间的比例。

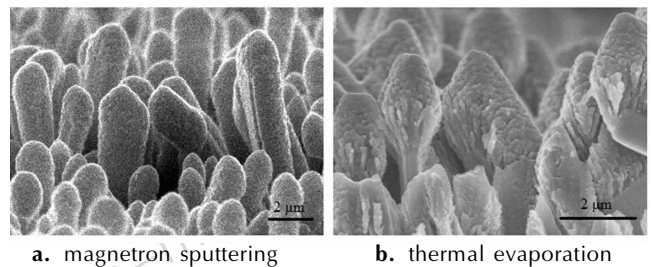
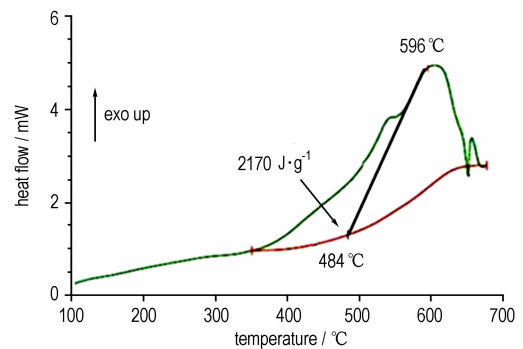
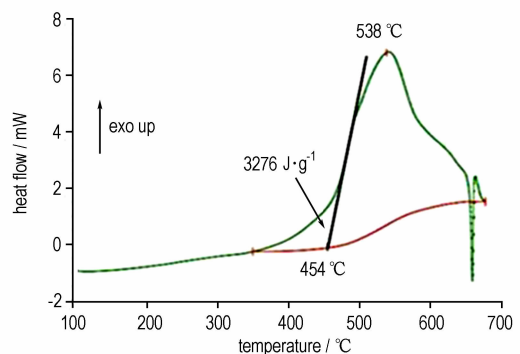


图 5 Al/MoO_3 MIC 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of Al/MoO_3 MIC.



a. magnetron sputtering



b. thermal evaporation

图 6 Al/MoO_3 MIC 的 DSC 图

Fig. 6 DSC plot of the heat flow for Al/MoO_3 MIC

4 结论

(1) 采用火焰法制备了 MoO_3 纳米片阵列。其优化生长条件:以硅片为基底,甲烷为火焰燃料,生长时间为 5 min。

(2) 磁控溅射法和热蒸发法两种方法在 MoO_3 纳米片阵列上沉积纳米铝膜,均获得了 Al/MoO_3 MIC 纳米阵列。DSC 测试结果表明:当热蒸发法镀铝 900 nm 时制备的 Al/MoO_3 MIC 阵列具有最高的放热量,为 3276 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Umbrajkar S M, Schoenitz M, Dreizin E L. Control of structural refinement and composition in Al-MoO₃ nanocomposites prepared by arrested reactive milling[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 382–389.
- [2] Pantoya M L, Granier J J. Combustion behavior of highly energetic thermites: Nano versus micron composites[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 53–62.
- [3] Hunt E M, Malcolm S, Pantoya M L, et al. Impact ignition of nano and micron composite energetic materials[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2009, 36(6): 842–846.
- [4] Dutro G M, Yetter R A, Risha G A, et al. The effect of stoichiometry on the combustion behavior of a nanoscale Al/MoO₃ thermite[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 1921–1928.
- [5] Weismiller M R, Malchi J Y, Yetter R A, et al. Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 1895–1903.
- [6] Prakash A, Mc Cormick A V, Zachariah M R. Aero-Sol-Gel Synthesis of nanoporous iron-oxide particles: A potential oxidizer for nanoenergetic materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(8): 1466–1471.
- [7] ZHANG Fang, WANG Yan-lan, FU Dong-xiao, et al. In-situ preparation of a porous copper based nano-energetic composite and its electrical ignition properties[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2013, 38(1): 41–47.
- [8] Kim S H, Zachariah M R. Enhancing the rate of energy release from nanoenergetic materials by electrostatically enhanced assembly[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(20): 1821–1825.
- [9] CHEN Ren-jie, LUO Yun-jun, SUN Jie, et al. Preparation and properties of an AP/RDX/SiO₂ nanocomposite energetic material by the sol-gel method[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2012, 37(4): 422–426.
- [10] Plantier K B, Pantoya M L, Gash A E, et al. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 299–309.
- [11] Menon L, Aurongzeb D, Richter C, et al. Size dependence of energetic properties in nanowire-based energetic materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(3): 034317.
- [12] ZHANG Kai-li, Rossi C, Ardila Rodriguez G A, et al. Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(11): 113117.
- [13] Ilunga K, Del Fabbro O, Yapi L, et al. The effect of Si-Bi₂O₃ on the ignition of the Al-CuO thermite[J]. *Powder Technology*, 2011, 205(1/3): 97–102.
- [14] Bockmon B S, Pantoya M L, Son S F, et al. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98: 064903.
- [15] Watson K W, Pantoya M L, Levitas V I. Fast reactions with nano- and micrometer aluminum: A study on oxidation versus fluorination[J]. *Combustion and Flame*, 2008, 155: 619–634.
- [16] Asay B W, Son S F, Busse J R, Oschwald D M. Ignition characteristics of metastable intermolecular composites[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 216–219.

Preparation and Influence Factors of Al/MoO₃ Nano-arrays via Flame MethodZHAO Na¹, SHEN Jin-peng², LI Rui², YANG Guang-cheng², HUANG Hui²

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang, 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: With high energy density and self-sustained combustion under the condition of small size, metastable intermolecular composites (MIC) array has potential value in the application of intergrated initiating explosive devices. In the current study, highly ordered MoO₃ nanobelts array was prepared by a flame method. The possible factors which may influence the morphology of MoO₃ nanobelts, such as different substrate, growing time, and the flame source, were also studied. The optimal conditions for growing MoO₃ nanobelts array were obtained as follows: utilizing Si as the substrate and CH₄ gas as the flame source with the growing time of 5 min. The as-synthesized MoO₃ nanobelts possess a thickness of ~5 nm, a width of ~5 μm, and a length larger than 10 μm. And then MIC-Al/MoO₃ array was prepared by aluminum plating on the surface of MoO₃ nanobelts via the magnetron sputtering and thermal evaporation method respectively. The results show that MIC-Al/MoO₃ fabricated by thermal evaporation method has higher heat release (3276 J · g⁻¹) compared that by the magnetron sputtering method with the same aluminum film thickness.

Key words: applied chemistry; energetic materials; Al/MoO₃; metastable intermolecular composites(MIC); flame method

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.009