

文章编号:1006-9941(2008)06-0727-04

多孔硅/高氯酸钠复合材料合成与爆炸特性研究

黎学明¹, 胡 欣¹, 黄 辉², 郁卫飞², 聂福德²

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用电化学阳极氧化法制备多孔硅,考察不同阳极氧化条件下多孔硅孔隙率及膜厚变化规律,分析阳极氧化条件、高氯酸钠溶液浓度及多孔硅贮存方法等多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸特性的影响。结果表明,多孔硅孔隙率随阳极氧化电流密度增加而增大,当电流密度达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时趋于稳定,当氢氟酸浓度增加时多孔硅孔隙率反而减小,而阳极氧化时间延长时多孔硅孔隙率呈先增加后减小现象,且氧化时间为 30 min 时孔隙率最大;多孔硅膜厚随时间增加而增大,其生长速度为 $2 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右;当新鲜多孔硅形成后,其表面出现微裂缝,内部含大量长度为 $40 \mu\text{m}$,宽度为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 硅柱;当新鲜或乙醇贮存 7 天内的多孔硅浸入浓度不小于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaClO_4 甲醇溶液后,形成的多孔硅/高氯酸钠复合材料能够发生爆炸。

关键词:电化学;多孔硅;复合材料;爆炸; NaClO_4

中图分类号:TJ55; O646

文献标识码:A

1 引 言

自美国科学家 Bard^[1]首次报道多孔硅/氧化剂复合物含能材料爆炸反应以来,其爆炸特性逐渐被人们发现。随后,德国 Kovalev^[2]在实验中意外发现多孔硅/氧化剂复合物含能材料的低温爆炸现象,美国 Sailor^[3]发现添加硝酸钆的多孔硅材料在室温下即可爆炸。这一系列爆炸现象的发现,预示着多孔硅能够用于含能材料的研究与开发中。由于这种新型复合材料具有爆炸能量高和环境危害小等特点,多孔硅与硝酸盐可发生爆炸这一特性在许多领域具有潜在应用价值^[4]。Clément^[5]等将这种材料用于汽车的气囊引发实验,并在制备工艺上有了很大改进,首先在硅片上低压气相沉积 800 nm 厚的 Si_3N_4 膜,然后利用标准光刻工艺在 4 英寸单晶硅片上光刻形成多个 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 窗口单元,电化学刻蚀所有单元并在单元内形成多孔层,然后在多孔层内注入氧化剂(如熔融硫、高氯酸盐和硝酸盐等),最终获得的多孔硅/氧化剂含能材料爆炸能量是等量 TNT 炸药的两倍左右。在国内,郁卫飞^[6-7]等也开展了以纳米结构多孔硅为骨架的纳米复合物含能材料,它以多孔硅为骨架,采用适当的方式将硝酸盐等氧化剂的溶液加入到纳米孔洞中,形成粒径小于孔洞尺寸的氧化剂纳米晶体,多孔层具有的纳米

孔洞结构和极高的比表面积决定了氧化剂和还原剂具有极高的接触面积,所得的多孔硅/硝酸钆复合物具有了纳米复合含能材料的特性。Plessis^[8]采用电阻率为 $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型单晶硅片,以高氯酸钠作氧化剂制备多孔硅复合材料,比较 NaClO_4 、S 以及 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 这三种氧化剂对复合材料爆炸特性的影响,并预测其可用于采矿工业,以解决传统起爆装置不太安全的问题。针对国内外研究现状,本实验拟采用电阻率为 $6 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型单晶硅片制备多孔硅并探讨与高氯酸钠形成复合材料的爆炸能力。

2 实 验

2.1 多孔硅电化学制备

采用单面抛光的 n 型单晶硅片,晶面方向 $\langle 100 \rangle$,电阻率为 $6 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$,厚度为 $500 \mu\text{m}$ 。实验前先对硅片进行预处理^[9]。电化学阳极氧化法采用的电解液为氢氟酸、无水乙醇组成的混合液,配比为 $V_{\text{HF}} : V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 : 1 \sim 5 : 1$,电流密度 $15 \sim 60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,阳极氧化时间 $10 \sim 60 \text{ min}$,温度为室温,阳极氧化过程中同时采用 300 W 碘钨灯照射。

2.2 多孔硅表征

2.2.1 孔隙率与膜厚测定

多孔硅孔隙率及膜厚是两个十分重要的参数,其数值大小将直接影响到多孔硅的性能。其测定方法主要为失重法^[10],反应原理是多孔硅在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中能发生剧烈反应而完全溶解,称取多孔硅形成前、形成后和多孔硅在 NaOH 溶液中溶解后硅

收稿日期:2008-01-10;修回日期:2008-10-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 10476035)

作者简介:黎学明(1967-),男,教授,博士生导师,现主要从事应用电化学、光电子材料与器件研究。e-mail: xuemingli@cqu.edu.cn

片质量即可按下式计算孔隙率 P 和膜厚 d :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100\%, \quad d = \frac{m_1 - m_3}{\rho \cdot S}$$

式中, m_1 为阳极氧化前单晶硅片质量, m_2 为阳极氧化后硅片质量, m_3 为 NaOH 溶液完全溶解多孔硅膜层后硅片质量, ρ 为单晶硅片密度, S 为阳极氧化面积。

2.2.2 多孔硅结构分析

采用 PHILIPS XL30-TMP 扫描电子显微镜观察多孔硅表面与剖面形貌, 放大倍数 1000、1250 倍, 激发电压为 20 kV。

2.3 多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸特性测试

称取一定量高氯酸钠 ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 溶解于 5 mL 甲醇中即可形成不同浓度的 NaClO_4 甲醇溶液。用微量进样器取 10 ~ 20 μL 上述溶液滴加到新鲜制备或贮存一段时间的多孔硅表面后真空干燥, 利用自制引爆装置 15 kV 电火花触发多孔硅/高氯酸钠复合材料, 并观察爆炸前后复合层是否从硅基片上脱落、复合层颜色变化以及爆炸声响与烟雾等。

3 结果与讨论

3.1 阳极氧化条件对多孔硅孔隙率与膜厚的影响

图 1、图 2 给出不同阳极氧化条件 (如阳极氧化电流密度、氧化时间和氢氟酸浓度等) 下多孔硅孔隙率与膜厚的变化规律。由图 1 可见, 多孔硅孔隙率随阳极氧化电流密度的增加而增大, 当电流密度达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时孔隙率趋于稳定; 随氢氟酸浓度增加孔隙率反而减小; 由图 2 可见, 孔隙率随着阳极氧化时间延长先增大后减小, 当氧化时间为 30 min 时孔隙率最大。综合分析认为, 对多孔硅膜厚影响最大的因素是阳极氧化时间, 氧化时间越长膜层厚度越厚, 多孔硅膜厚与氧化时间近似于线性关系, 而阳极氧化电流密度和电解液配比对膜厚影响较小。

3.2 多孔硅表面及剖面形貌

图 3 给出多孔硅的表面形貌和剖面情况, 制备条件为: 阳极氧化电流密度 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 阳极氧化时间 20 min, 电解液为 $V_{\text{HF}} : V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 3 : 1$ 。由图可知, n 型单晶硅片经电化学阳极氧化后形成的多孔硅表面因内应力炸裂为不规则多孔硅网格, 尺寸大概为 15 ~ 40 μm , 剖面硅柱长度 (膜层厚度) 约 40 μm , 硅柱宽度为 2 ~ 3 μm ; 随阳极氧化时间延长, 该硅柱长度会逐渐增长, 宽度也会变宽。文献 [8] 中采用电阻率为 $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型单晶硅片制备多孔硅, 其膜厚约为 20 μm 。

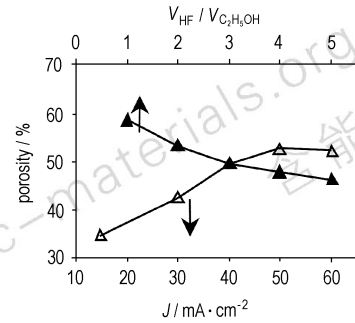


图 1 电流密度、氢氟酸浓度对孔隙率的影响

Fig. 1 Effect of current density and HF concentration on porosity

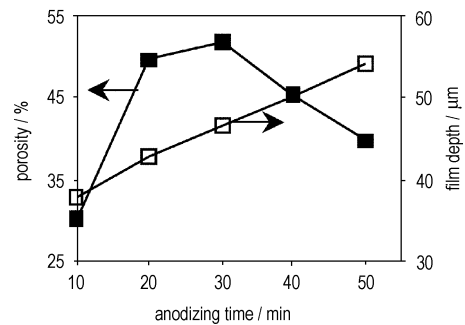
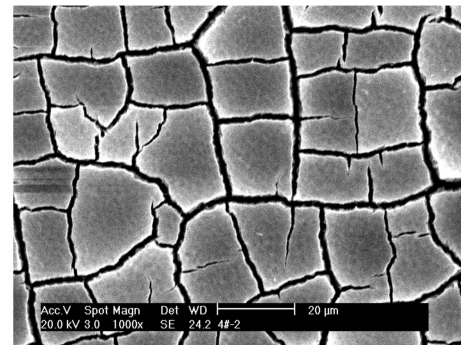
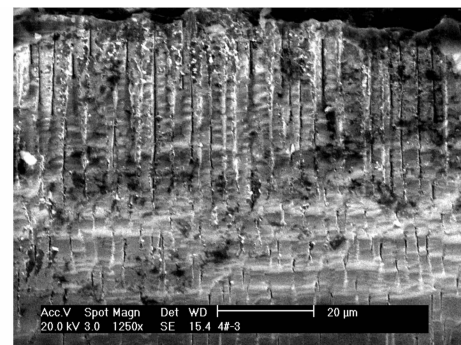


图 2 氧化时间对孔隙率和膜厚的影响

Fig. 2 Effect of anodizing time on porosity and film depth



a. surface



b. cross-section

图 3 多孔硅的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of porous silicon

3.3 多孔硅/高氯酸钠复合材料合成条件对其爆炸特性影响

表1为不同阳极氧化条件下获得的多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸情况,其中添加的 NaClO_4 甲醇溶液是将 $0.5\text{ g NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 5 mL 甲醇中。从可爆炸样品来看,多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸时反应速度快,伴随明亮桔黄色火焰,产物为大量淡黄色粉末和少量刺激性气味气体;当阳极氧化电流密度不小于 $40\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,氧化时间不小于 20 min 时,多孔硅/高氯酸钠复合材料能够爆炸。反之,若阳极氧化条件不在该范围时,所得样品不能发生爆炸反应,这可能是由于此时腐蚀量少,形成的孔隙少,不能为还原剂/氧化剂复合物提供足够大的界面面积和足够高的反应活性所致。

表1 不同阳极氧化条件下多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸结果
Table 1 Explosion results of porous silicon/ NaClO_4 composites prepared under different anodized conditions

anodized conditions			explosion results
current density $/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	anodizing time $/\text{min}$	$V_{\text{HF}} : V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	
20	20	3 : 1	explosion
40	20	3 : 1	no explosion
50	20	3 : 1	explosion
40	10	3 : 1	no explosion
40	20	3 : 1	explosion
40	30	3 : 1	explosion
40	20	2 : 1	explosion
40	20	3 : 1	explosion
40	20	4 : 1	explosion

表2给出 NaClO_4 浓度对多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸特性的影响,不同浓度 NaClO_4 甲醇溶液来源于称取 $0.1 \sim 1.5\text{ g NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 5 mL 甲醇中,以单位毫升甲醇中 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量表示浓度,多孔硅制备条件同SEM样品。分析表明,当 NaClO_4 浓度不小于 $0.1\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸强度较大,爆炸现象明显,如图4a所示;当 NaClO_4 浓度为 $0.06\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,复合材料轻微爆炸,发出微弱火花,如图4b所示。但当 NaClO_4 浓度小于 $0.06\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,沉积到多孔硅孔隙内的高氯酸钠过少,样品不能发生爆炸反应。

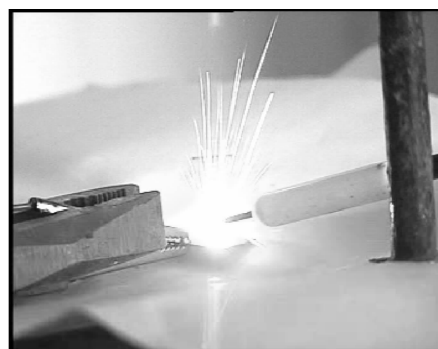
3.4 多孔硅贮存方法对多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸特性影响

表3列出三种不同贮存方法下多孔硅/高氯酸钠复合材料的爆炸特性,多孔硅制备条件同SEM样品,

NaClO_4 浓度为 $0.1\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。分析表明,无水乙醇浸泡多孔硅是最为理想的保存方法,经乙醇浸泡7天内的多孔硅添加高氯酸钠形成复合材料,其爆炸现象并无明显减弱;多孔硅在空气中自然存放后,爆炸强度明显下降,表明多孔硅在空气中不稳定,这是由于新鲜制备的多孔硅表面存在大量活性非常强的 Si-H_x 键,置于空气中时易被氧化成 Si-O 键,进而影响起爆性能;而经过 NaClO_4 甲醇溶液过长时间的浸泡反而会使材料的爆炸性能减弱甚至丧失,这可能与多孔硅表面具有还原性的 Si-H_x 键被 NaClO_4 氧化有关。

表2 NaClO_4 浓度对多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸特性影响
Table 2 Effect of NaClO_4 concentration on explosion characteristics of porous silicon/ NaClO_4 composites

concentration of $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $/\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	explosion characteristics
0.02	no explosion
0.04	no explosion
0.06	weak explosion, faint spark
0.10	strong explosion, obvious spark
0.16	strong explosion, obvious spark
0.20	strong explosion, obvious spark
0.24	strong explosion, obvious spark
0.30	strong explosion, obvious spark



a. strong explosion



b. weak explosion

图4 多孔硅复合材料的爆炸现象

Fig. 4 Explosion phenomena of porous silicon composites

表 3 贮存方法对多孔硅/高氯酸钠复合材料爆炸特性影响
Table 3 Effect of storage methods on explosion characteristics of porous silicon/ NaClO_4 composites

storage method	storage time /d	explosion characteristics
placed in the air	1	weak explosion, faint spark
	3	no explosion
	7	no explosion
dipping in ethanol	1	strong explosion, obvious spark
	3	strong explosion, obvious spark
	7	weak explosion, faint spark
dipping in NaClO_4 solution	1	weak explosion, faint spark
	3	weak explosion, faint spark
	7	no explosion

4 结 论

从研究结果来看,实验采用 n 型单晶硅片电化学制备多孔硅能够与高氯酸钠形成可发生爆炸的复合材料,其思路是可行的;多孔硅孔隙率随阳极氧化电流密度增加而增大,随氢氟酸浓度增加反而减小,随阳极氧化时间延长而先增加后减小,多孔硅膜厚随阳极氧化时间延长而增大;当阳极氧化电流密度不小于 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,氧化时间不小于 20 min 时,新鲜制备或乙醇浸泡 7 天内的多孔硅加入浓度不小于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 溶液时,多孔硅/高氯酸钠复合材料能够发生爆炸。

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: 68 - 69.

- [2] Kovalev D, Timoshenko V Yu. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(6): 068301 - 068304.
- [3] Mikulec F V, Kirland J D, Sailor M J. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(1): 38 - 41.
- [4] Plessis M du. Nanoporous silicon explosive devices [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 106: 227 - 230.
- [5] Clément D, Diener J. Highly explosive nanosilicon-based composite materials [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2005, 202(8): 1357 - 1364.
- [6] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米复合含能材料的研究进展 [J]. 含能材料, 2005, 13(5): 340 - 343.
- YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Research on nano-composite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 340 - 343.
- [7] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米多孔硅复合含能材料爆炸反应的实验与理论研究 [J]. 含能材料, 2004(增刊): 476 - 482.
- YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Experimental and theoretical investigation on explosion phenomena of nano-structure porous silicon composite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 476 - 482.
- [8] Plessis M du. Properties of porous silicon nano-explosive devices [J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, 135: 666 - 674.
- [9] 黎学明, 潘进, 杜军, 等. 化学侵蚀温度对多孔硅粉理化性质的影响 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2003, 26(3): 39 - 41.
- LI Xue-ming, PAN Jin, DU Jun, et al. Effect of the temperature on properties of porous silicon powder in chemical etching process [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 2003, 26(3): 39 - 41.
- [10] Vazsonyi E, Szilagyi E, Petrik P, et al. Porous silicon formation by strain etching [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388(1): 295 - 302.

Synthesis and Explosion Characteristics of Porous Silicon/ NaClO_4 Composites

LI Xue-ming¹, HU Xin¹, HUANG Hui², YU Wei-fei², NIE Fu-de²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Porous silicon was prepared by electrochemical anodized method, and the porosity and film depth of porous silicon prepared under different anodized conditions as well as the effect of anodized conditions, sodium perchlorate concentration and storage methods on the explosion characteristics were studied. Results show that the porosity of porous silicon increases with the increasing of current density, and is stable when current density is $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. With the increasing of hydrofluoric acid concentration, the porosity of porous silicon decreases; with the increasing of anodizing time, the porosity increases firstly and then decreases; the porosity reaches the maximum when the anodizing time is 30 min. Film depth is thicker when anodizing time is longer, and its growth speed is about $2 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. Porous silicon cracks on surface and contains silicon columns internal which are $40 \mu\text{m}$ in length and $2 - 3 \mu\text{m}$ in width. Porous silicon/ NaClO_4 composite can explode when sodium perchlorate concentration is higher than $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ and the porous silicon is fresh or dipping in the ethanol within 7 days.

Key words: electrochemistry; porous silicon; composite; explosion; NaClO_4