

文章编号: 1006-9941(2016)04-0357-06

宽温度范围纳米多孔硅/高氯酸钠热分解特性

付琼¹, 刘玉存¹, 张志军¹, 武晔², 于国强³, 李尚杰⁴, 刘媛⁴

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 中国五洲工程设计集团有限公司, 北京 100053; 3. 陕西应用物理化学研究所, 陕西西安 710061; 4. 西安物化巨能爆破器材有限责任公司, 陕西西安 710061)

摘要: 以纳米多孔硅粉(nPS)为燃烧剂,高氯酸钠(NaClO_4)为氧化剂制备nPS/ NaClO_4 复合含能材料,利用差示扫描量热-热重(DSC-TG)法研究其在宽温度范围(25~1200℃)的热分解特性。为了更全面地了解该复合含能材料的热分解特性,同时研究了nPS、 NaClO_4 、Si/ NaClO_4 、nPS/ NaCl 复合材料热分解特性。结果显示,氧气气氛下硅氢键在400.0℃发生断裂,而其在氩气氛围下的断裂温度为820.0℃。 NaClO_4 在581.0℃分解放热,总失重量为68.31%。nPS/ NaCl 复合材料在883.3℃出现最强放热峰,放热量为 $567.0\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。硅氢键的存在使nPS/ NaClO_4 放热量达到 $359.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,与Si/ NaClO_4 相比,增大了 $15.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。综合热分析测试结果,推测出nPS/ NaClO_4 复合含能材料的热分解机理: O_2 使硅氢键提前断裂并参与放热反应,800℃后未断裂的硅氢键与 NaCl 发生反应最终生成Si。固体燃烧产物的XRD图谱证明了该推论的合理性。

关键词: 宽温度范围; 硅氢键; 纳米多孔硅粉(nPS); 复合含能材料; 热分解特性

中图分类号: TJ55; O61

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.008

1 引言

纳米多孔硅(Nano Porous Silicon, nPS)是一种在硅表面形成微纳米多孔结构的硅基底材料^[1],自发明以来被广泛应用于电子及发光元件中,其存在形式包括纳米多孔硅片以及纳米多孔硅粉。1992年,McCord P^[2]首次报道了纳米多孔硅片的爆炸性能,在随后的20年,纳米多孔硅与固体氧化剂之间的爆炸反应被陆续发现^[3-4],此后其作为新型燃烧剂引起了广泛关注。nPS的制备方法包括电化学腐蚀法^[5]、化学腐蚀法^[6]、固体火焰放热法^[7]、 Si_2H_6 化学气相沉积技术^[8-11]、钠热还原法^[12]、Bottom-up合成法^[13],其中电化学腐蚀法和化学腐蚀法被普遍采用。利用化学腐蚀法制备纳米多孔硅粉,操作简便且成本较低,实现了nPS的工业化生产^[14-15],为其大规模应用于含能材料领域迈出了重要一步。纳米多孔硅基复合含能材料燃烧及爆炸性能良好,国外学者对其进行了系统研究^[16-17],美国已经成功将其应用于无起爆药雷管^[18]。而关于纳米多孔硅基复合含能材料热分解特性及燃烧

机理报道较少,已有研究也主要针对片状纳米多孔硅复合含能材料^[19-20],且其温度测试范围相对较窄,如Becker C R等^[21]报道了25~550℃温度范围内nPS/ NaClO_4 复合含能材料的热分解性能,无法反映此类材料的热分解全过程。

基于此,本研究以化学腐蚀法制备的纳米多孔硅粉为燃烧剂,高氯酸钠(NaClO_4)为氧化剂,制备nPS/ NaClO_4 复合含能材料,采用差示扫描量热-热重(DSC-TG)法,在25~1200℃宽温度范围对其热性能进行分析。为了更好地反映该复合含能材料的热分解特性,分别测试了nPS和 NaClO_4 的热分解特性,同时制备了Si/ NaClO_4 复合含能材料进行对比实验,并分析了nPS在氧气(O_2)氛围下的反应特性以及nPS/ NaCl 复合材料热分解特性。探讨宽温度范围内nPS/ NaClO_4 复合含能材料的热分解机理,研究结果对更好地认知nPS/ NaClO_4 的燃烧机理具有指导意义。

2 实验部分

2.1 实验

2.1.1 实验原料

纳米多孔硅粉(中北大学采用化学腐蚀法^[22]自制,Brurauer-Emmerr-Teller(BET)比表面积 $72.4327\text{ m}^2/\text{g}$,Barrett-Joyner-Halenda(BJH)平均孔径 7.67 nm);

收稿日期: 2015-06-23; 修回日期: 2015-09-18

作者简介: 付琼(1984-),女,博士研究生,主要从事复合含能材料的相关研究。e-mail: wonderful0517@163.com

通信联系人: 刘玉存(1961-),男,教授,主要从事含能材料有机合成研究。e-mail: lyc2ct@sina.com

NaClO_4 , 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团; 实验用水均为蒸馏水。

2.1.2 样品制备

nPS/ NaClO_4 (质量比为 1 : 1^[22]) 复合含能材料的制备方法如下: 将 10 mL 含有 1 g NaClO_4 的乙醇溶液分三次加入装有 1 g nPS 粉末的表面皿中, 制备过程中保持超声波震荡, 使得 NaClO_4 乙醇溶液与 nPS 混合均匀充分, 待溶剂挥发后 NaClO_4 在纳米孔洞内发生重结晶, 从而形成 nPS/ NaClO_4 复合含能材料。以同样方法制备 Si/ NaClO_4 复合含能材料。样品在 60 °C 烘干 24 h。

nPS/ NaCl 复合材料制备方法如下: 将 1 g nPS 投入到 8.2 mL 的浓度为 1 mol · L⁻¹ 的 NaCl 水溶液中 (1 g NaClO_4 受热分解, 理论上产生 0.48 g NaCl), 由于 nPS 具有较强的疏水性, 充分搅拌后, 进行超声波震荡至溶剂挥发, nPS/ NaCl 复合材料制备完成, 60 °C 烘干 24 h。

2.2 实验仪器及方法

Elementar 元素分析仪 (STA_449F3, GER); DX-2700 型 X 射线衍射仪 (丹东方圆仪器有限公司)。

热分析实验: Netzsch 同步热分析仪 (STA_449F3, GER), 加盖三氧化二铝 (Al_2O_3) 坩埚盛放样品, 样品用量约为 3 mg, 气氛为氩气 (Ar), 吹扫气体流量为 30 mL · min⁻¹, 测试温度范围为 25 ~ 1200 °C, 升温速率为 15 °C · min⁻¹, 以初始质量为基准计算分解放热量 ΔH_d 。

3 结果与讨论

3.1 nPS 元素分析测试

表 1 为分三次取样以燃烧法^[23]测定的 nPS 中氢元素的含量。由表 1 可知, nPS 中 H 含量约为 0.5%, 有少量的 C 以及 N 元素, 这可能是由于在测试过程有少量空气进入仪器中造成。其中 nPS 中氢元素是以最简单的硅氢基团 (Si—H 和 SiH₂) 形式存在^[22]。

表 1 nPS 的元素分析 (燃烧法)

Table 1 The elemental analysis of nPS by combustion method

mass / mg	content / %		
	C	N	H
5.290	0.036	0.080	0.500
4.820	0.027	0.100	0.488
4.540	0.031	0.100	0.516

3.2 nPS/ NaClO_4 的热分解特性

3.2.1 nPS 的 DSC-TG 分析

nPS 样品的 DSC-TG 曲线如图 1 所示。由图 1 中的 TG 曲线可知, nPS 在 820.0 °C 开始增重。随着温度的逐渐升高, 硅颗粒受热膨胀, 硅氢键发生断裂, nPS 被坩埚中残留的少量空气所氧化, 直至升温结束, nPS 样品增重量为 10.5%。DSC 曲线表明, nPS 在 25 ~ 1200 °C 没有出现明显的放热或吸热峰。

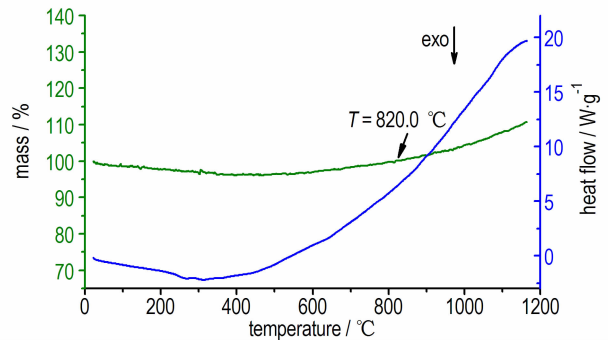


图 1 nPS 在氩气氛围下的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves for nPS in argon flow

3.2.2 NaClO_4 的 DSC-TG 分析

NaClO_4 为无色晶体, 有吸潮性, 其分解机理至今仍未有确切的定论。 NaClO_4 的 DSC-TG 曲线如图 2 所示。

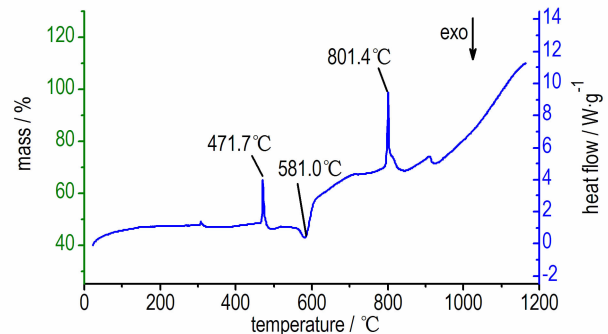


图 2 NaClO_4 在氩气气氛下 DSC-TG 曲线

Fig. 2 DSC-TG curves of NaClO_4 in argon flow

DSC-TG 结果显示, 在氩气保护下, NaClO_4 在 471.7 °C 发生相变并观察到吸热峰。565.2 ~ 602.9 °C 出现最强的分解放热峰, 峰温为 581.0 °C, $\Delta H_d = 130.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。798.5 ~ 831.5 °C 出现一个尖锐的熔融吸热峰, 峰温为 801.4 °C, 这可能是因为 NaCl 发生相变, 呈熔融状态。TG 曲线显示, NaClO_4 样品共有两

个失重阶段,其中 469.0 ~ 602.9 °C 为第一失重阶段,失重量为 36.26%,667.5 ~ 985.1 °C 为第二失重阶段,失重量为 32.05%,总失重量达到 68.31%,其中 52.4% 是 NaClO_4 分解放出 O_2 的理论失重量,其余可能是 NaCl 达到熔点后部分挥发造成的。

3.2.3 nPS/ NaClO_4 形貌

光学显微镜放大 40 倍后 nPS/ NaClO_4 复合含能材料表面形貌如图 3 所示。

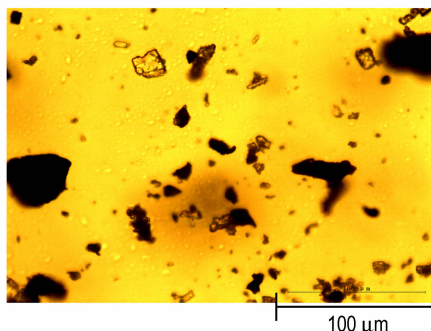


图 3 nPS/ NaClO_4 复合含能材料形貌 ($\times 40$)

Fig. 3 The morphology of nPS/ NaClO_4 ($\times 40$)

图 3 中透明晶体为 NaClO_4 ,黑褐色物质为 nPS,可以看出,部分 NaClO_4 晶体颗粒并没有进入到 nPS 孔洞之内。这意味着对于 nPS/ NaClO_4 来说,部分 NaClO_4 与 Si 发生反应。而进入纳米孔内的 NaClO_4 ,则与 nPS 发生反应。

3.2.4 复合含能材料的 DSC-TG 分析

nPS/ NaClO_4 和 Si/ NaClO_4 两种复合含能材料在氩气气氛下的 DSC-TG 曲线如图 4 所示。

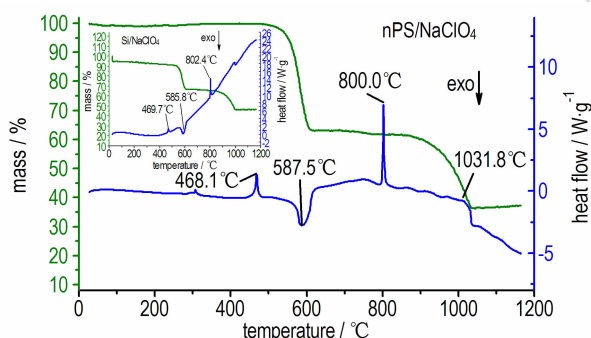


图 4 nPS/ NaClO_4 与 Si/ NaClO_4 在氩气气氛下 DSC-TG 曲线

Fig. 4 DSC-TG curves of nPS/ NaClO_4 and Si/ NaClO_4 in argon flow

由图 4 可知, nPS/ NaClO_4 复合含能材料在

468.1 °C 附近熔化吸热,随后在 587.5 °C 出现最强放热峰,这是由于 NaClO_4 与燃烧剂 nPS 之间发生反应,混合物着火燃烧并放出大量的热。相比 Si/ NaClO_4 复合含能材料在该阶段的放热量 $\Delta H_d = 344.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, nPS/ NaClO_4 放热量较大, $\Delta H_d = 359.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,这是由于硅氢键参与放热反应造成了放热量的增大,这与 Becker C. R 等^[21]的研究结果相吻合。值得注意的是,800.0 °C NaCl 熔化后,与 Si/ NaClO_4 复合含能材料的热反应特性相比, nPS/ NaClO_4 复合含能材料基本处于吸放热平衡状态。温度上升到 1031.8 °C 后, nPS/ NaClO_4 复合含能材料开始快速放热,但因仪器测试温度范围的限制,没有检测出完整的放热峰。由此推测当温度达到 800 °C 以后,未发生断裂的硅氢键与 NaClO_4 的分解产物之间发生了某种放热反应,放出的热量被吸收,使得 nPS/ NaClO_4 复合含能材料在该温度范围内出现了吸放热平衡现象。基于此,分析了 nPS 与 NaClO_4 的分解产物 O_2 和 NaCl 的热反应过程。

图 5 是 nPS 样品在 O_2 吹扫条件下的 DSC-TG 曲线;图 6 为 nPS/ NaCl 复合材料在氩气保护下的 DSC-TG 曲线。

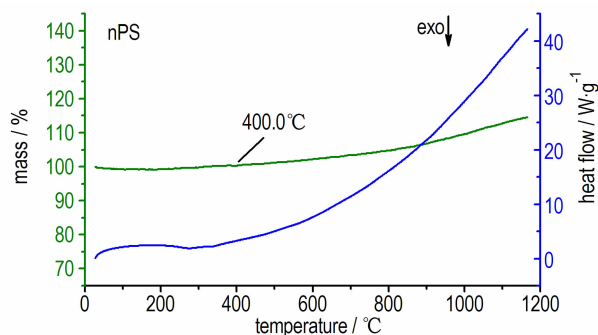


图 5 nPS 在氧气气氛下 DSC-TG 曲线

Fig. 5 DSC-TG curves of nPS in O_2 flow

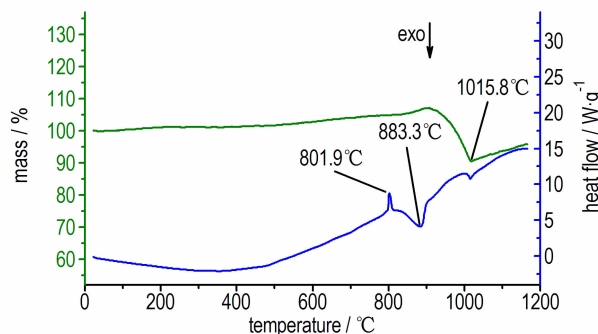


图 6 nPS/ NaCl 在氩气气氛下 DSC-TG 曲线

Fig. 6 DSC-TG curves of nPS/ NaCl in argon flow

由图 5 可知, nPS 在 O_2 吹扫条件下, DSC 曲线没有出现明显的峰, TG 曲线显示 nPS 在 $400.0\text{ }^\circ\text{C}$ 开始增重, 这表明在 O_2 充足的条件下, 硅氢键发生断裂的温度与氩气氛围下相比提前了 $420.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。 O_2 因扩散作用进入 nPS 颗粒内部, 氧化反应开始, 直至反应结束, nPS 增重 14.5% 。图 6 表明, $799.2\text{ }^\circ\text{C} \sim 808.2\text{ }^\circ\text{C}$, NaCl 融化发生相变。 $840.4\text{ }^\circ\text{C} \sim 934.9\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个明显的、意料之外的放热峰, 峰温为 $883.3\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_d = 567.0\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一放热峰的出现表明在该温度范围内两种物质之间发生某种放热反应, 由于相关反应特性未见报道, 因此参照硅氢化合物反应特性, 推测在 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 发生如下反应, 其反应流程如图 7 所示:

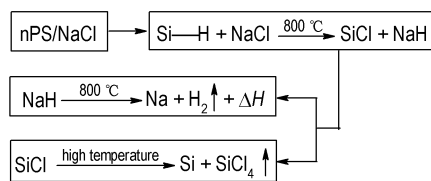


图 7 nPS/NaCl 在 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应流程

Fig.7 The reaction scheme of nPS/NaCl at $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$

推测 nPS/NaClO₄ 复合含能材料的热分解机理如下: nPS/NaClO₄ 复合含能材料在 $587.5\text{ }^\circ\text{C}$ 着火燃烧, NaClO₄ 受热分解放出 O_2 并生成 NaCl, O_2 使硅氢键提前发生断裂, 参与反应使放热量增大。当温度上升到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后, NaCl 融化离子键被破坏, 离子呈现游离态并开始自由移动。未断裂的硅氢键与熔融态 NaCl 发生卤代反应, 这一推测与文献[24]中所描述的硅氢键与无机卤化物发生卤代反应的机理相吻合。NaH(氢化钠)的熔点为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 同时在该温度下开始分解, 产生氢气 (H_2) 并放出热量^[25], $840.4\text{ }^\circ\text{C} \sim 898.9\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现明显放热峰。nPS 颗粒受热膨胀吸收了 NaH 分解所放出的热量, 因此 nPS/NaClO₄ 在该温度范围内呈现热平衡状态。另外一氯化硅 (SiCl) 寿命极短, 温度过高发生歧化反应生成 Si 以及挥发性液体 SiCl₄, SiCl₄ 沸点 $57.6\text{ }^\circ\text{C}$, 高温条件下迅速挥发^[26], 图 6 中 TG 曲线在 $1015.8\text{ }^\circ\text{C}$ 有小幅上升, 这可能是 SiCl₄ 气体快速挥发对天平造成冲击而产生的波动。

3.2.5 固体燃烧产物的 XRD 衍射

为了验证以上推论的合理性, 利用 X 射线衍射仪分析 nPS/NaClO₄ 复合含能材料的固体燃烧产物组

分, 测试结果与 JCPDS 粉末衍射卡 271402 进行对比, 如图 8 所示。

由图 8 可知, 固体燃烧产物的衍射峰与 271402 的 Si (syn) 完全一致, 除此之外, 并没有发现其他物质。测试结果与推测可能产生的分解产物相一致, 从而验证了关于 nPS/NaClO₄ 复合含能材料热分解机理推论的合理性。

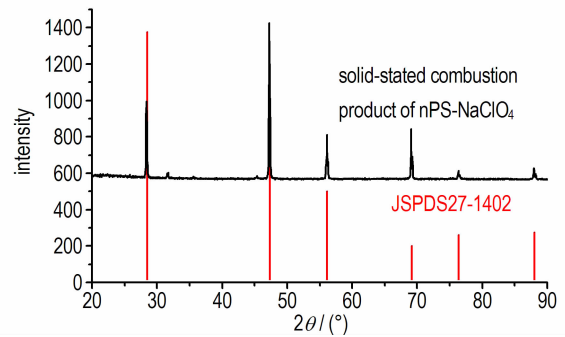


图 8 nPS/NaClO₄ 固体燃烧产物的 XRD 分析

Fig.8 XRD analysis of solid-stated Combustion product of nPS/NaClO₄

4 结论

(1) O_2 对硅氢键发生断裂的温度具有显著影响。nPS 在氩气氛围下的硅氢键断裂的温度为 $820.0\text{ }^\circ\text{C}$, 但在 O_2 吹扫条件下, 硅氢键断裂温度提前至 $400.0\text{ }^\circ\text{C}$, 其断裂温度降低了 $420.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) NaClO₄ 在 $581.0\text{ }^\circ\text{C}$ 出现最强分解放热峰, 该温度范围内共有两个失重阶段, 总失重量 68.31% 大于理论失重量 52.4% , 推测是由于达到熔点后 NaCl 部分挥发造成的。

(3) 硅氢键可以增大复合含能材料的分解放热量。nPS/NaClO₄ 在 $587.5\text{ }^\circ\text{C}$ 出现最强放热峰分解, 硅氢键参与放热反应, 放热量增加至 $359.5\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于 Si/NaClO₄ 所释放的热量 $344.2\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(4) 综合热分析测试结果, 得出 nPS/NaClO₄ 复合含能材料的热分解机理如下: 复合含能材料在 $587.5\text{ }^\circ\text{C}$ 着火燃烧, NaClO₄ 分解释放 O_2 并生成 NaCl, O_2 使硅氢键提前断裂并参与放热反应, 放热量增大。温度上升到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, NaCl 融化, 未断裂的硅氢键与其发生卤代反应, 生成 NaH 和 SiCl。NaH 达到熔点分解并放出热量, SiCl 高温下发生歧化反应, 生成 Si 以及 SiCl₄。

参考文献:

- [1] 单燕,徐伯庆,陈麟. 电化学制备多孔硅的工艺对其形貌的影响[J]. 光学仪器, 2015, 37(1): 9-13.
SHAN Yan, XU Bo-qing, CHEN Lin. Preparation and morphology influence of porous silicon by electrochemical etching condition[J]. *Optical Instruments*, 2015, 37(1): 9-13.
- [2] 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.
- [3] Kovalev D, Timoshenko V Y, Kunzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(6): 683011.
- [4] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 38-41.
- [5] 薛艳,卢斌,解瑞珍,等. 纳米多孔硅含能芯片性能研究[J]. 火工品, 2008, 3(6): 9-11.
XUE Yan, LU Bin, XIE Rui-zhen, et al. Study on the property of nano-porous silicon/oxidant systems[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008, 3(6): 9-11.
- [6] Farrell D, Limaye S Y, Subramanian S. Vesta Research, Ltd, US7560085B2[P]. 2009.
- [7] Wona C W, Nersisyan H H, Shin C Y, et al. Porous silicon microparticles synthesis solid flame technique[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 126(1): 166-170.
- [8] Fenollosa R, Manzano F R, Tymczenkoab M, et al. Porous silicon microspheres: synthesis characterization and application to photonic microcavities [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(25): 5210-5214.
- [9] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(4): 353-358.
- [10] Evanoff K, Magasinski A, YANG Jun-bing, et al. Nanosilicon-coated grapheme granules as anodes for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4): 495-498.
- [11] Fenollosa R, Manzano F R, Tymczenkoab M, et al. Porous silicon microspheres: synthesis, characterization and application to photonic microcavities [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(25): 5210-5214.
- [12] WANG Jing-feng, WANG Kai-xue, DU Fei-hu, et al. Amorphous silicon with high specific surface area prepared by a sodio-thermic reduction method for supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(44): 5007-5009.
- [13] FANG Dai, ZAI Jian-tao, RAN Yi, et al. Bottom-up synthesis of high surface area mesoporous crystalline silicon and evaluation of its hydrogen evolution performance [J]. *Nature communications*, 2014, 5(4): 3908-3915.
- [14] Farrell D, Limaye S, Subramanian S. Vesta Research, Ltd, US 7569202[P], 2009.
- [15] Clément D, Diener J, Kovalev D. Explosive Porous silicon - from laboratory accident to industrial application[C]//35th Int. Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, June 29-July 2, 2004: 5-1-5-11.
- [16] Shanthi S, Terry T, Santosh L, et al. Nanoporous silicon based energetic materials[R]. US Vesta Sciences. 2008: 1-7.
- [17] Plummer A, Cao H, Dawson R, et al. The influence of pore size and oxidizing agent on the energetic properties of porous silicon [J]. *Proceeding of SPIE*, 2008, 7627(1): 263-270.
- [18] Oyler K D, Cheng G, Mehta G, et al. Green explosive: potential replacements for lead azide and other toxic detonator and primer constituents[EB/OL]. Scribd Com, [2012-3-10].
- [19] 薛艳,卢斌,任小明,等. 纳米多孔硅含能材料性能研究[J]. 含能材料 2010, 18(5): 523-526.
XUE Yan, LU Bin, REN Xiao-ming, et al. Properties of energetic materials based on nano-porous silicon [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 523-527.
- [20] 王守旭,沈瑞琪,叶迎华. 多孔硅含能芯片的制备工艺和性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 527-531.
WANG Shou-xu, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua. Preparation and properties of porous silicon energetic chips [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 527-531.
- [21] Becker C R, Currano L J, Churaman W A. Thermal analysis of the exothermic reaction between galvanic porous silicon and sodium perchlorate [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 2988-3003.
- [22] 付琼,刘玉存,柴涛,等. 纳米多孔硅粉的化学腐蚀及其理化性质表征[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 146-150.
FU Qiong, LIU Yun-cun, CHAI Tao, et al. Preparation of nanoporous silicon powder by chemical etching and its physicochemical properties characterization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 146-150.
- [23] 李晓银,丛日新,范国宁,等. 燃烧法测定丁腈橡胶中结合丙烯腈含量[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(3): 186-188.
LI Xiao-yin, CONG Ri-xin, FAN Guo-ning, et al. Determination of bound acrylonitrile content in nitrile rubber by combustion method [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2013, 36(3): 186-188.
- [24] 杜作栋,陈剑华,贝小来,等. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 124.
DU Zuo-dong, CHEN Jian-hua, BEI Xiao-lai, et al. *Organosilicon chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 124.
- [25] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M]. 吴永宽,苗艳秋,译. 北京: 化学工业出版社, 1990: 19-32.
OSumi Y. *The properties and applications of metal hydrides* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 19-32.
- [26] 天津化工研究院. 无机盐工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 591-594.
Tianjin Chemical Research & Design Institute, *Inorganic salt industry handbook* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 591-594.

Thermal Decomposition of Nano Porous Silicon/ NaClO_4 in a Wide Temperature Range

FU Qiong¹, LIU Yu-cun¹, ZHANG Zhi-jun¹, WU Ye², YU Guo-qiang³, LI Shang-jie⁴, LIU Yuan⁴

(1. School of Chemical Engineering and Environment North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. The First Design Institute China Wuzhou Engineering Group, Beijing 100053, China; 3. Shanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China; 4. Xi'an WuhuaJuneng Blasting Equipment Co., LTD., Xi'an 710061, China)

Abstract: The composite energetic material nPS/ NaClO_4 was prepared by using nano porous silicon (nPS) as reducing agent and sodium perchlorate (NaClO_4) as oxidizer. And its thermal decomposition was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC)-thermogravimetric (TG) analysis in a wide temperature range from 25 °C to 1200 °C. To better understand the properties of nPS/ NaClO_4 , the thermal decomposition of nPS, NaClO_4 , Si/ NaClO_4 , nPS/ NaCl were analyzed, respectively. Results show that the Si—H bonds was broken around 400.0 °C in the oxygen atmosphere, and 820.0 °C in the argon atmosphere. The exothermic decomposition peak for NaClO_4 was 587.8 °C with the total mass loss of 68.31%. The exothermic decomposition peak for nPS/ NaCl composite material was 883.3 °C with heat release of 567.0 J · g⁻¹. The heat releasing for nPS/ NaClO_4 reached 359.5 J · g⁻¹, 15.3 J · g⁻¹ more than that of Si/ NaClO_4 under the same condition, which may be due to the existence of Si—H bonds. Based on the analysis of thermal test results, thermal decomposition mechanism for nPS/ NaClO_4 composite energetic material may be as follows; the cleavage of the Si—H bonds is in advance for the existence of O_2 , which participates in the exothermic reaction. The remaining Si—H bonds after 800 °C react with NaCl and generate Si. The XRD spectra of solid combustion product of nPS/ NaClO_4 allow a convincing check of the validity of the mechanistic assumptions.

Key words: wide temperature range; Si—H bonds; nano porous silicon (nPS); composite energetic material; thermal decomposition characteristics

CLC number: TJ55; O61

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.008