

多孔硅复合含能材料的制备及其燃烧性能研究

臧清高¹, 刘迎彬¹, 胡晓艳¹, 范志强²

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 航空宇航学院, 山西 太原 030051)

摘要: 本文主要对多孔硅复合含能材料在不同环境下的燃烧规律及其定容燃烧压力进行了研究。以粒径为 30 μm 的硅颗粒为原料, 采用化学腐蚀法制备出具有孔道结构的多孔硅粉, 通过扫描电镜对多孔硅粉的表面结构形貌进行了物理表征, 使用失重法计算得出了多孔硅的孔隙率。引入高氯酸钠作为氧化剂, 对比了不同高氯酸钠添加量所形成的多孔硅复合含能材料的结合形貌和放热量大小。对多孔硅复合含能材料在不同引燃温度下及在密闭环境下的燃烧性能进行了研究。结果显示: 由于硅原子各向同性的特性, 硅颗粒经化学腐蚀后表面生长出孔径在数百纳米至微米的孔道结构, 多孔硅孔隙率可达 71.3%。氧化剂的添加量会直接影响复合含能材料的反应放热量。当多孔硅复合含能材料的引燃温度低于高氯酸钠的分解温度时, 会影响含能材料的燃烧放热。多孔硅复合含能材料的燃烧过程由于受产物 SiO_2 的影响, 被分为两个爆燃阶段。在自行设计和组装的 8.01 cm^3 的密闭压力测试容器内开展了 150 mg 复合含能材料的定容燃烧压力测试, 结果显示: 含能材料的压力释放规律同燃烧现象结果一致, 分为两个阶段, 在第一阶段, 压力上升的速度最大为 6.4 MPa/s, 在引燃 600 ms 后, 释放压力达到 1.35 MPa。

关键词: 多孔硅; 含能材料; 燃烧性能

中图分类号: TQ56 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.07.0014

引用格式: 臧清高, 刘迎彬, 胡晓艳, 等. 多孔硅复合含能材料的制备及其燃烧性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(3): 285-292.

ZANG Qinggao, LIU Yingbin, HU Xiaoyan, et al. Preparation of porous silica composite energetic materials and study of combustion properties[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2025, 46(3): 285-292.

Preparation of Porous Silica Composite Energetic Materials and Study of Combustion Properties

ZANG Qinggao¹, LIU Yingbin¹, HU Xiaoyan¹, FAN Zhiqiang²

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Aerospace Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The combustion patterns of porous silicon composite energetic materials in different environments and their constant volume combustion pressures were studied. Silicon particles with a particle size of 30 μm were used as raw materials, and porous silicon powder with pore structure was prepared by chemical etching method. The surface structure morphology of the porous silicon powder was physically characterized by scanning electron microscopy, and the porosity of the porous silicon was calculated by

收稿日期: 2024-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(12072326); 省部共建动态测试技术国家重点实验室开放研究基金(2022-SYSJJ-06)

作者简介: 臧清高(2000-), 男, 硕士生, 主要从事复合含能材料的研究。

通信作者: 刘迎彬(1985-), 男, 副教授, 博士, 主要从事弹药毁伤与防护与安全工程的研究。E-mail: ybliu@nuc.edu.cn。

using the weight loss method. Sodium perchlorate was introduced as an oxidizing agent, and the bonding morphology and exothermic magnitude of porous silicon composite energetic materials formed with different additions of sodium perchlorate were compared. The combustion performance of the porous silica composite energetic materials was investigated at different ignition temperatures and in a closed environment. The results show that due to the isotropic nature of silicon atoms, pore structures with pore diameters ranging from hundreds of nanometers to micrometers grow on the surface of silicon particles after chemical corrosion, and the porosity of porous silicon can reach 71.3%. The amount of oxidizing agent will directly affect the reaction exotherm of composite energetic materials. When the ignition temperature of porous silicon composite energetic materials is lower than the decomposition temperature of sodium perchlorate, it will affect the exotherm of the energetic materials combustion. The combustion process of the porous silicon composite energetic material was divided into two deflagration stages by the product SiO_2 . The constant volume combustion pressure test of 150 mg composite energetic materials was carried out in a closed pressure test vessel of 8.01 cm^3 designed and assembled by ourselves, and the results show that the pressure release pattern of the energetic materials is divided into two phases in line with the results of the combustion phenomenon, and in the first phase, the pressure rise at a maximum of 6.4 MPa/s, and after the ignition for 600ms, the release of the pressure amounts to 1.35 MPa.

Key words: porous silicon; energetic materials; combustion performance

0 引言

多孔硅凭借其高比表面积、良好的生物相容性以及独特的光学和电学特性,近年成为复合材料的重要组成部分^[1-4],在生物、医学、能源和光学等领域逐渐发展为重点研究对象。在生物医学领域^[5-6],多孔硅自身的高比表面积和可调控孔径特性,使其成为理想的药物载体,能够实现精准的药物输送。在光电子器件领域^[7],由于多孔硅具有优异的光电转换性能,因此可用于制造高灵敏度的光电探测器。多孔硅复合含能材料是目前军事领域重点发展的新型含能材料。在微燃烧和推进器领域^[8-10],多孔硅的高比表面积和可控的孔洞结构使其成为了理想的反应材料。另外,多孔硅还可以作为燃料与推进剂的支撑材料^[11]。相比较传统的碳氢氧氮含能材料,多孔硅复合含能材料的反应尺度在微米和纳米级别,其反应接触面更加紧密,反应时固相反应界面大,具有反应物易于扩散和迁移、高放热量等优点。同时,相比传统火工品,其燃烧产物只有 SiO_2 、 H_2O 和 NaCl ,对环境污染少。因此,逐渐成为子纳米含能材料研究的重点。

McCord 等^[12]首次发现了多孔硅与硝酸的爆炸现象。后续研究人员从多孔硅的制备出发,充分研究了利用电化学腐蚀法^[13]、化学腐蚀法^[14]和

水热腐蚀法^[15]等不同方法制备多孔硅的流程和结果,总结了不同原始硅粉粒径、腐蚀液浓度和腐蚀时间等对多孔硅形貌的影响^[16-18]。因为化学腐蚀法操作简单,易实现工业化生产,所以其成为了国内外研究人员制备多孔硅颗粒的首选。

针对多孔硅的还原性,研究人员对比研究了硝酸盐、高氯酸盐和硫等不同氧化性物质作为嵌入成分的多孔硅复合含能材料的放热表现,研究发现,由于高氯酸钠在有机溶剂中高溶解度的特点,它相比其他氧化剂可以更好地借助有机溶剂进入多孔硅孔洞中,从而能够形成高放热量的多孔硅复合含能材料^[19]。因此,研究者们在选择氧化剂时,通常优先选择高氯酸钠。为有效提高氧化剂的填充率,增大多孔硅与氧化剂晶体之间的有效接触面积,研究人员提出了超声波浸泡技术和真空压差法^[20]填充方法。

对于多孔硅复合含能材料的表征,研究数据还停留在对材料的形貌和结构分析上,例如,通过调整实验的制备参数来调节多孔硅的比表面积和孔隙率大小,用以增大与氧化剂的反应接触面积;同时,有研究对含能材料燃烧爆轰时火焰温度进行了测量;还有研究通过调配氧化剂成分和改变硅表面结构等方法来增大氧化放热量和反应速度^[21-27]。

关于多孔硅复合含能材料的燃烧规律以及在恒定体积条件下含能材料的压力释放特性方面的研究仍然较为匮乏。通过参考炸药在密闭空间内爆炸时所产生的准静态压力的大小及其变化规律

的研究结果^[28],可以评估炸药的做功能力以及进行防爆结构的设计。研究表明密闭环境下该含能材料的释放压力值与其在不同环境条件下的安全性和可靠性有直接关系,这些研究结果可为未来的材料设计和应用提供理论和实验数据参考。

本文以粒径 30 μm 的硅颗粒为原材料,利用化学腐蚀法制备出了多孔硅,通过超声填充的方

法将制备的多孔硅与高氯酸钠结合为多孔硅复合含能材料,并对比了不同高氯酸钠添加量对多孔硅复合含能材料的形貌和反应放热量的影响,对其复合含能材料在不同外部引燃温度下的燃烧规律进行了研究。同时,在密闭环境中对复合含能材料燃烧释放的压力值进行了测试。本文与近年文献研究内容的对比如表 1 所示。

表 1 本文与近年文献研究内容的对比

Tab. 1 Comparison of this paper with research in recent years

文献	表征手段	表征内容	研究内容
近年文献 [16-19, 21-25]	SEM,全自动比表面积仪 热成像仪 TG-DSC 分析	形貌、表面结构、孔隙率和比表面积 燃烧时的最大火焰温度 材料的氧化放热量和热分解过程	调节多孔硅的反应接触面积,分析反应结构 验证材料燃烧的机理和性能 分析相变过程和了解放热性能及热稳定性
本文	摄影设备 自行设计的压力测试装置	材料的燃烧规律 定容燃烧压力释放值	优化燃烧性能,分析压力释放特征,对材料进行安全性 评估和做功能力强度测试

1 实 验

1.1 试剂与仪器

真空防爆干燥箱;超声波清洗器;磁力搅拌器;恒温水浴锅;直流可控电源;电加热丝;循环水真空泵 SN-SHZ-D(III),上海尚仪;同步热分析平台 TG-DSC,美国 PerkinElmer STA 6000;扫描电子显微镜,JEOL-6510,日本电子;自行设计的压力测试仓。

硅粉,规格为 30 μm(纯度 99.9%);无水乙醇,天津市天力化学试剂有限公司;氢氟酸(HF,质量分数 40%),上海易恩化学技术有限公司;氨水(质量分数 25%~28%),上海易恩化学技术有限公司;硝酸(HNO₃,质量分数 63%~68%),天津市凯通化学试剂有限公司;亚硝酸钠(NaNO₂),分析纯,上海易恩化学技术有限公司;

高氯酸钠,一水(NaClO₄·H₂O),分析纯,成都市科隆化学品有限公司;蒸馏水。

1.2 多孔硅的制备

多孔硅的制备过程如图 1 所示,由于原料硅粉中会有一些的微量金属及非金属杂质,所以首先需要对硅粉进行预处理^[14]。取预处理后的硅粉,投入到装有化学腐蚀溶液的聚四氟乙烯烧杯中,化学腐蚀溶液由氢氟酸、硝酸和蒸馏水组成,其中氢氟酸质量分数为 15.6%,硝酸质量分数为 5.2%^[18]。搅拌器以 200 r/min 的速度搅拌化学腐蚀混合溶液,配置 NaNO₂ 水溶液(0.1 g/mL),以 330 μL/min 的速度滴加到化学腐蚀混合溶液中。整个反应装置在恒温 28 °C 水浴下进行,在反应持续 2 h 后,利用循环水真空泵将多孔硅清洗抽滤至中性,随后将其放置在真空干燥箱内,60 °C 烘干多孔硅表面残留的水分。

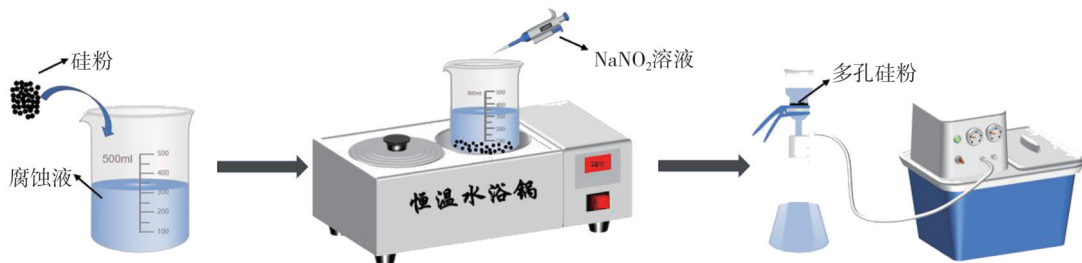


图 1 多孔硅制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of porous silicon

1.3 多孔硅粉的表征方法

利用扫描电镜观察对比腐蚀前后硅颗粒的表

面状态,其中加速电压为 30 kV,采用失重法计算腐蚀后多孔硅的孔隙率。

1.4 两种多孔硅复合含能材料的制备

按照 $m_{\text{硅}}:m_{\text{氧}}=1:1$ 和 $1:2$ 的比例制备多孔硅复合含能材料。在两个烧杯中分别放置 1 g 多孔硅样品, 分别将 10 mL 和 20 mL 的 10% 高氯酸钠/无水乙醇溶液分 3 次加入到两个盛有多孔硅的烧杯中, 烧杯放置于超声波发生器内, 通过超声高频振动加大多孔硅与高氯酸钠饱和溶液的接触并促进无水乙醇溶液的挥发。无水乙醇全部挥发后就完成了两种多孔硅复合含能材料的制备。

1.5 多孔硅复合含能材料的表征

1.5.1 同步热分析

采用美国 PerkinElmer STA 6000 的同步热分析平台 TG-DSC 对制备完毕的两种多孔硅复合含能材料进行热性能测试, 测试条件: 温度范围为 30~750 °C, 升温速率为 20 °C/min, 吹扫气体为 Ar。通过结合热重分析和差热分析技术, 在同一次测量中获得关于多孔硅复合含能材料热稳定性和相变等性质的综合信息。

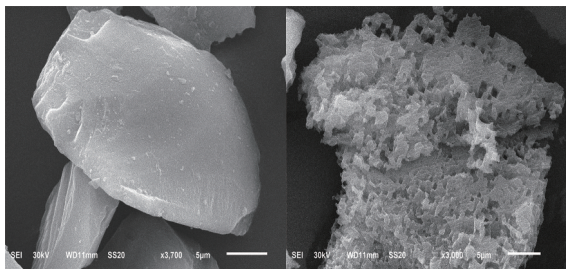
1.5.2 扫描电镜分析

利用扫描电镜观察对比不同氧化剂添加量下形成的多孔硅复合含能材料的表面形貌状态。加速电压 30 kV。

2 结果与讨论

2.1 化学腐蚀前后的硅颗粒表面形貌结果

通过扫描电镜观察硅颗粒在化学腐蚀前后表面形貌的变化, 如图 2 所示, 原始硅颗粒直径尺寸约 30 μm , 在腐蚀前表面较为光滑, 没有明显的微裂纹、孔洞或突起, 整体较为平整。



(a) 化学腐蚀前的硅颗粒结构 (b) 化学腐蚀后的多孔硅结构

图 2 硅颗粒化学腐蚀前后的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of silicon powder before and after chemical corrosion

经化学腐蚀后, 硅颗粒表面形成大量数百微米级和微米级的孔洞, 孔洞尺寸大小不一, 各个

孔洞之间相互连通, 在硅颗粒表面形成蜂窝状结构。在磁力搅拌下, 硅颗粒受氢氟酸多个方向的腐蚀作用, 使得自身表面出现无规则孔道结构, 形成高比表面积的多孔硅材料。

2.2 失重法计算多孔硅颗粒的孔隙率

化学腐蚀后硅表面出现了孔洞, 使得硅结构质量缺失, 体积变小, 由于腐蚀前后硅的化学组分没有改变, 所以可以将孔隙率的计算定性地转化为质量比计算^[26], 在失重法中, 硅腐蚀过程中缺失部分的质量可表示为多孔硅孔洞部分的质量。孔隙率的计算公式为

$$P = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: m_0 为化学腐蚀前硅的质量; m_1 为化学腐蚀后硅的重量; P 为多孔硅的孔隙率。

表 2 为相同初始硅粉质量和相同化学腐蚀条件下用失重法计算得到的 3 次孔隙率的结果。由表 2 可以看出, 化学腐蚀后硅粉的质量下降约 70%, 由于硅颗粒结构表面形成大量的孔结构, 孔洞的存在极大地减小了硅颗粒自身的质量, 增大了硅颗粒的孔隙率, 在此制备条件下形成的多孔硅结构孔隙率可达 71.27%, 高孔隙率也意味着高比表面积, 因而多孔硅与高氯酸钠的反应接触面积增大了。

表 2 3 次相同腐蚀条件下的多孔硅孔隙率

Tab. 2 The porosity of porous silicon under the same three corrosion conditions

序号	腐蚀前质量 m/g	腐蚀后质量 m/g	孔隙率/%
1	5.5	1.66	69.82
2	5.5	1.71	68.91
3	5.5	1.58	71.27

2.3 两种多孔硅复合含能材料的扫描电镜结果

利用扫描电镜对填充后的两种多孔硅复合含能材料进行观察, 结果如图 3 所示。可以看出, 高氯酸钠通过再结晶的形式均匀地附着在两种多孔硅颗粒的孔洞和表面, 高氯酸钠晶体主要以立方体的形态存在, 晶体尺寸在数百纳米到数微米之间, 晶体的大小与填充过程中溶液的浓度、蒸发温度和速度有关。高氯酸钠晶体的沉积显著增加了多孔硅表面的粗糙度, 改变了多孔硅原有的孔隙结构。

由于高氯酸钠添加量的不同, 两种多孔硅复

合含能材料的结合样貌差距较为明显。由图 3(a)可以看出,当 $m_{\text{硅}}:m_{\text{氧}}=1:1$ 时,高氯酸钠晶体在多孔硅表面及孔洞内较为稀疏,仅在部分区域沉积,多孔硅表面大部分区域仍然暴露,并且此时材料中高氯酸钠的含量并不能支撑多孔硅进行氧化反应。由图 3(b)可以看出,当 $m_{\text{硅}}:m_{\text{氧}}=1:2$ 时,高氯酸钠晶体在多孔硅表面与孔洞内广泛分布,由于覆盖率高,增大了高氯酸钠与多孔硅的反应接触面积,最终形成了紧密结合的高氯酸钠/多孔硅复合含能材料。

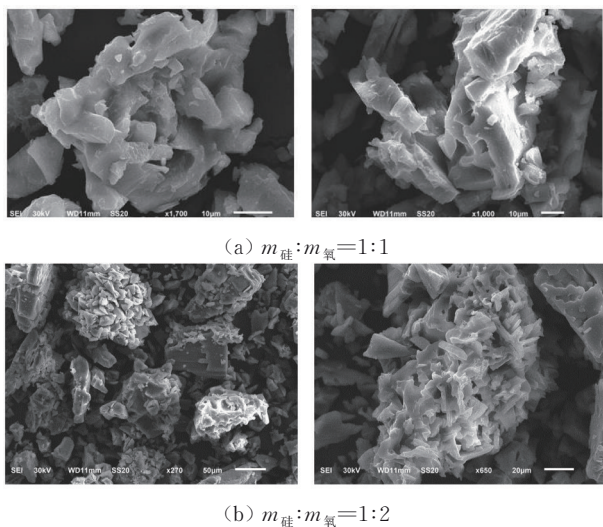


图 3 两种多孔硅复合含能材料的形貌图

Fig. 3 Morphology of two porous silicon composite energetic materials

2.4 两种多孔硅复合含能材料的同步热分析结果

图 4 为两种多孔硅复合含能材料的同步热分析测试结果。由图 4(a)可以看出, $m_{\text{硅}}:m_{\text{氧}}=1:1$ 形成的含能材料,在 $466\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品有一个尖锐的吸热峰,但是样品对应的 TG 曲线并没有出现较大的变化,这是由于该温度下 NaClO_4 吸热发生相变,从固态转变为熔融状态。 $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品开始出现最强放热峰, $611\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时放热峰达到顶点,此时对应的 TG 曲线平台快速下降,根据多孔硅与高氯酸钠的化学反应方程式可知,此时硅与高氯酸钠生成 NaCl 和 SiO_2 并放出大量的热。由图 4 可以看出反应过程中总放热量达到 371.64 J/g 。由图 4(b)可以看出,由于两种含能材料的组分相同, DSC 和 TG 曲线中显示的吸热峰和放热峰的温度区间大致相同,区别在于 $m_{\text{硅}}:m_{\text{氧}}=1:2$ 形成的含能材料放热量有所增加,总放热量达到 602.62 J/g 。这是由于氧化剂的增加使得更多的

硅参与了氧化放热反应,从而有更高的放热量。高氯酸钠与硅氧化放热的方程式为



在同步热分析中,高氯酸钠/多孔硅复合含能材料存在高氯酸钠的受热相变过程和与多孔硅的氧化放热过程,由于温度在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,硅才能与氧气发生剧烈反应,所以两种含能材料的放热峰基本维持在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。

由扫描电镜与同步热分析可知,氧化剂的添加量会直接影响多孔硅复合含能材料的形貌和放热量,这是因为氧化剂的添加量决定着多孔硅参与氧化反应的放热量。基于以上测试结果,下文中的燃烧性能测试选用 $m_{\text{硅}}:m_{\text{氧}}=1:2$ 制备的多孔硅复合含能材料。

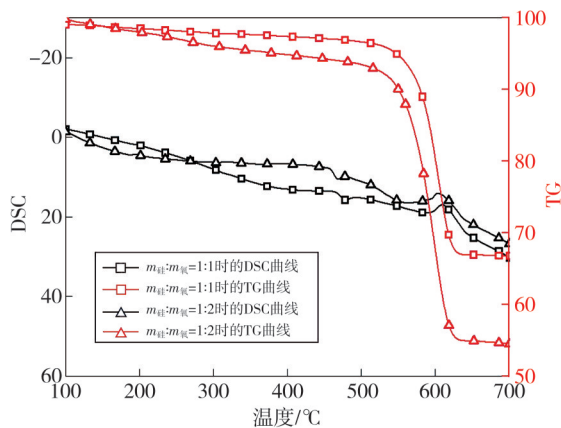


图 4 多孔硅复合含能材料的 DSC 和 TG 曲线

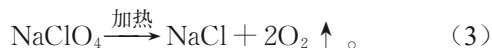
Fig. 4 DSC and TG curves of porous silicon composite energetic materials

3 多孔硅复合含能材料的燃烧性能

3.1 不同引燃温度下多孔硅复合含能材料的燃烧行为

图 5 为不同激发功率下多孔硅复合含能材料的燃烧序列图,可以看出不同引燃温度下多孔硅复合含能材料会表现出不同的燃烧行为。引燃时用直流电源激发电阻加热丝,电阻加热丝的电阻为 $3\ \Omega$ 。当激发电功率为 11.5 W 时,多孔硅复合含能材料被电阻电热丝加热 $6\ 900\text{ ms}$ 后,表面首先出现白烟,这是由于高氯酸钠受热分解温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,受热分解产生 O_2 的结果,在加热到 $9\ 300\text{ ms}$ 后,含能材料被引燃,整个燃烧过程持续了 $6\ 267\text{ ms}$,并出现了两次爆燃现象;当电功率为 13 W 时,多孔硅复合含能材料被电阻加热丝加热

1 100 ms后被引燃,整个燃烧过程持续2 967 ms,燃烧过程出现两次爆燃现象;当电功率为14 W时,多孔硅复合含能材料被电阻加热丝加热575 ms后,便立即发生氧化放热反应而产生火焰,火焰燃烧剧烈,并且燃烧过程持续了1 900 ms后火焰便熄灭了,燃烧过程同样出现了两次爆燃现象。以下为高氯酸钠受热分解的方程式为



为了进一步验证低引燃温度会影响多孔硅复合含能材料最终的放热量,将上文同批制备的含能材料放置在400 °C加热板上加热10 min后,进行同步热分析测试,测试标准与上文相同,测试结果如图5所示。可以看出,含能材料的放热量与不加热状态下相比下降约100 J/g,放热量为517.45 J/g。TG曲线显示,在700 °C样品分解放热后,出现了失重现象,该状态下的质量损失约为36%。上文中没有被加热板加热多孔硅复合含能材料的同步热分析结果显示,质量损失约为55%,质量损失相比减少了约19个百分点,这正是由于高氯酸钠被提前分解,降低了含能材料的反应产物量。

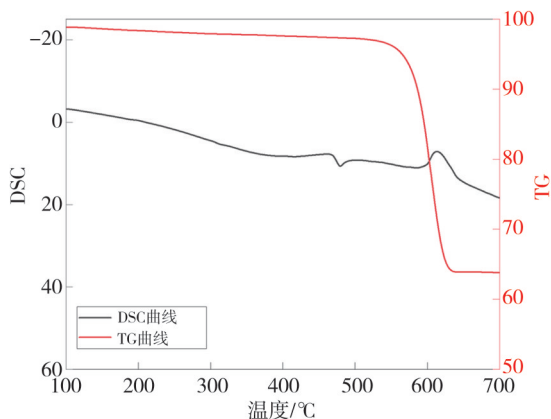


图5 400 °C下加热10 min的多孔硅复合含能材料的DSC和TG曲线
Fig. 5 DSC and TG curves of porous silicon composite energetic materials heated at 400 °C for 10 min

以上实验证明,多孔硅复合含能材料的燃烧行为会受到外部激发能量的影响,当激发能量越大时,多孔硅复合含能材料的燃烧越剧烈。过低的外部激发能量会使多孔硅复合含能材料中的高氯酸钠长时间处于独自受热分解状态,造成氧元素以 O_2 的形式流失,进而影响多孔硅复合含能材料的燃烧放热。实验中还发现,多孔硅复合含能材料在不同的激发能量下都会出现二次爆燃现象,其中第一次燃烧是由于多孔硅表面与高氯酸钠燃烧放热的结果,但由于此过程会产生 SiO_2 ,

而 SiO_2 高熔点的物理特性短时间内阻止了多孔硅复合含能材料持续燃烧放热。

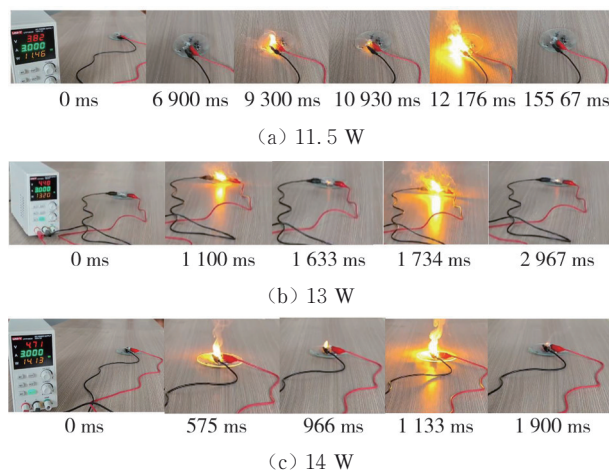


图6 不同激发电功率下复合含能材料的燃烧状态

Fig. 6 Combustion state of composite energetic materials under different excitation electric powers

3.2 多孔硅复合含能材料的燃烧压力测试

由动态信号测试分析系统、直流可调控电源、PCB信号转化收集器、电阻加热丝、密闭压力测试仓(8.01 cm³)和压力传感器组成了压力测试装置,如图7所示。压力传感器的型号为2004GL02,测量范围为10 kPa~2 MPa,电压灵敏度为2.366 6 μV/Pa。

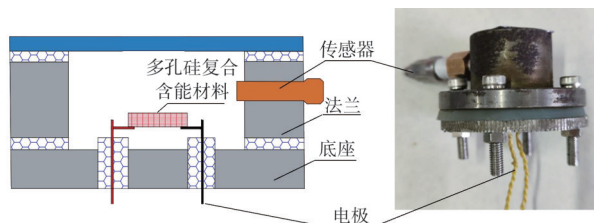


图7 压力测试仓组装图

Fig. 7 Pressure test chamber assembly experiment diagram

对比传统火工品在不同约束条件下(空气中和密闭环境下)的燃烧行为,本文检测了多孔硅复合含能材料在密闭环境下的燃烧性能。取150 mg所制备的多孔硅复合含能材料填充于密闭压力测试仓中,采用直流电源连接的电阻加热丝对其进行加热点火,激发功率为14 W。利用压力传感器收集压力信号,由分析系统输出压力-时间信号。

多孔硅复合含能材料在压力仓内被引燃后,一方面由于燃烧产物气体在密闭压力仓内膨胀,另一方面由于燃烧产生的热量使得气体升温,最终会使压力仓内部的压力在短时间内快速上升,将压力仓震飞地面,具体过程如图8所示。压力

曲线如图 9 所示,可以看出,多孔硅复合含能材料被引燃后,压力仓内部的压力在 100 ms 左右出现第一阶段压力快速上升期,压力最大上升速度为 6.4 MPa/s,然后压力在 600 ms 左右达到最大压力值 1.35 MPa,压力最大上升速度为 2.94 MPa/s。这与上文中在空气中燃烧的结果相同,出现了两次不同的燃烧放热阶段。但是,由于压力测试仓并不是处于绝对密封状态,同时燃烧产生的高温气体会向装置的壁面传导热量,从而导致气体温度降低等原因,使得仓内压力最终缓慢下降。



0 ms 开始点火 133 ms 引燃成功 267 ms 火光最大 500 ms 仓体震飞

图 8 多孔硅复合含能材料的压力测试过程

Fig. 8 Pressure testing process of porous silicon composite energetic materials

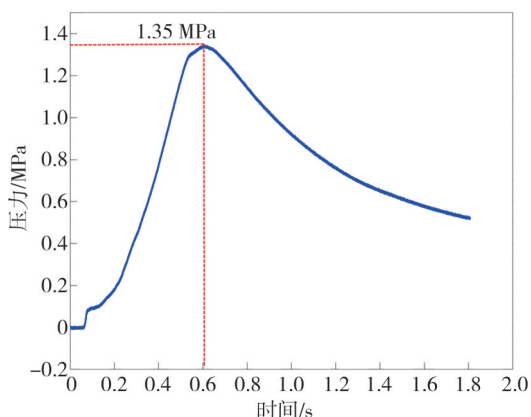


图 9 燃烧压力测试结果

Fig. 9 The result of the burning stress test

4 结 论

硅颗粒经化学腐蚀后,表面生成大量数百纳米级和微米级的孔洞,孔洞之间相互贯通,形成表面具有蜂窝状结构的多孔硅,通过失重法计算出所制备的多孔硅颗粒的孔隙率可达 71.3%。利用多孔硅高孔隙率的特性,将多孔硅与高氯酸钠结合成高氯酸钠/多孔硅复合含能材料,并通过实验证明了氧化剂的添加量对最终的含能材料氧化放热量有着决定性影响。

根据多孔硅含能材料的燃烧规律可以得出,为了避免多孔硅复合含能材料中高氯酸钠因单独受热分解而影响含能材料的最终放热量,必须确

保引燃含能材料的温度高于高氯酸钠的分解温度。

在自行设计和组装的压力测试容器中,对制备的多孔硅复合含能材料进行了定容燃烧压力测试实验,结果表明,150 mg 复合含能材料被引燃后,压力的最大上升速度为 6.4 MPa/s,约 600 ms 后,压力测试容器中的压力即可达到 1.35 MPa。多孔硅复合含能材料表现出高能量释放率和良好的可控性,这为微型化、快速储能装置的能源选择和材料储存提供了新思路。

参考文献:

- [1] BISI O, OSSICINI S, PAVESI L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics [J]. *Surface Science Reports*, 2000, 38 (1/2/3): 1-126.
- [2] LU Z, LIU N, LEE H W, et al. Nonfilling carbon coating of porous silicon micrometer-sized particles for high-performance lithium battery anodes [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2540-2547.
- [3] TÖLLI M A, FERREIRA M P A, KINNUNEN S M, et al. In vivo biocompatibility of porous silicon biomaterials for drug delivery to the heart [J]. *Biomaterials*, 2014, 35(29): 8394-8405.
- [4] DE LA MORA M B, BORNACELLI J, NAVA R, et al. Porous silicon photoluminescence modification by colloidal gold nanoparticles: Plasmonic, surface and porosity roles [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 146: 247-255.
- [5] KOZAK D A, STIEVATER T H, PRUESSNER M W, et al. Porous silicon MEMS infrared filters for micromechanical photothermal spectroscopy [J]. *ECS Transactions*, 2014, 64(1): 197-203.
- [6] SANTOS H A, MÄKILÄ E, AIRAKSINEN A J, et al. Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: preparation and biomedical applications [J]. *Nanomedicine*, 2014, 9(4): 535-554.
- [7] 赵添婷, 朱德伦, 杨林, 等. 锂离子电池多孔硅负极材料制备及工艺优化 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(5): 31-38.
ZHAO Tianting, ZHU Delun, YANG Lin, et al. Preparation and process optimization of porous silicon anode materials for lithium-ion battery [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(5): 31-38. (in Chinese)
- [8] CURRANO L J, CHURAMAN W A. Energetic nanoporous silicon devices [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2009, 18(4): 799-807.

- [9] WEISSE J M, LEE C H, KIM D R, et al. Electroassisted transfer of vertical silicon wire arrays using a sacrificial porous silicon layer[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4362-4368.
- [10] SHEN R, JI F, WANG S, et al. Reactivity and combustion of porous silicon energetic chips[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2020, 19(2): 113-124.
- [11] SONG D. Porous silicon based micro-opto-electromechanical-systems (MOEMS) components for free space optical interconnects[D]. Albany: State University of New York at Albany, 2008.
- [12] MCCORD P, SHUEH-LIN YAU, BARD A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: Evidence for a luminescent siloxane-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257: 68-69.
- [13] 王守旭. 多孔硅纳米含能材料及芯片的制备和性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [14] 付琼. 纳米多孔硅粉的制备及其在含能材料中的应用[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [15] 陈景东. 水热腐蚀多孔硅的光致发光和光电导特性[D]. 汕头: 汕头大学, 2006.
- [16] 付琼, 刘玉存, 王建华, 等. 多孔硅粉的制备及其含能材料性能测试[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(2): 172-176.
FU Qiong, LIU Yucun, WANG Jianhua, et al. Preparation of porous silicon powder and study on its composite energetic materials [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2016, 37(2): 172-176. (in Chinese)
- [17] 饶雪兰, 王谢谢, 张冀周, 等. 宽温域纳米多孔硅/碳复合负极的制备及储锂性能研究[J]. *热加工工艺*, 2023, 52(22): 104-106.
RAO Xuelan, WANG Xiexie, ZHANG Jizhou, et al. Study on fabrication and lithium storage properties of nanoporous silicon/carbon composite anode with wide temperature range [J]. *Hot Working Technology*, 2023, 52(22): 104-106. (in Chinese)
- [18] 陈雪飞, 刘玉存, 柴涛, 等. 化学腐蚀法制备纳米多孔硅及其表面形貌表征[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 86-88.
CHEN Xuefei, LIU Yucun, CHAI Tao, et al. Preparation of nanometer porous silicon by chemical etching method and its surface morphology characterization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 86-88. (in Chinese)
- [19] 高啸, 宋长坤, 徐建勇, 等. 基于多孔硅纳米线的含能材料的制备及性能调控[J]. *火炸药学报*, 2023, 46(2): 126-133.
GAO Xiao, SONG Changkun, XU Jianyong, et al. Preparation and performance regulation of energetic materials based on porous silicon nanowires [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(2): 126-133. (in Chinese)
- [20] 杨叶. 多孔硅的制备、含能化填充及活性保持研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [21] 牟奕轩. 金/银辅助化学腐蚀制备多孔硅技术及其理化性质表征[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [22] 牟奕轩, 简燕, 陈金, 等. 金辅助化学腐蚀法制备多孔硅及其性能研究[J]. *山东化工*, 2021, 50(4): 49-54.
MOU Yixuan, JIAN Yan, CHEN Jin, et al. Preparation and performance of porous silicon by gold-assisted chemical etching [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(4): 49-54. (in Chinese)
- [23] YANG R R, SONG C K, CHEN Y J, et al. Silicon nanowire-based energetic materials with significantly improved hygroscopicity[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(2): 105-110.
- [24] SONG C K, ZHENG Z L, ZHANG W C, et al. Thermal-induced hydrosilylation to endow nanoporous silicon energetic films with long-term chemical stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126074.
- [25] 任秀秀, 赵省向, 韩仲熙, 等. 纳米复合含能材料的制备方法、复合体系及其性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(23): 3939-3948.
REN Xiuxiu, ZHAO Shengxiang, HAN Zhongxi, et al. Research progress on preparation methods, composite system and its property of nano-composite energetic materials [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(23): 3939-3948. (in Chinese)
- [26] PIEKIEL N W, MORRIS C J, CURRANO L J, et al. Enhancement of on-chip combustion via nanoporous silicon microchannels [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(5): 1417-1424.
- [27] 简燕. 多孔硅基复合含能材料制备及爆炸行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [28] 王鑫, 张连生, 张明明, 等. 密闭空间TNT内爆炸准静态压力研究[J]. *兵器装备工程学报*, 2020, 41(5): 188-192.
WANG Xin, ZHANG Liansheng, ZHANG Mingming, et al. Study on quasi-static pressure of tnt internal explosion in confined spaces [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2020, 41(5): 188-192. (in Chinese)