文章编号: 1003-1480 (2022) 04-0031-06

Ti纳米颗粒对Al/CuO基叠层薄膜燃烧行为的影响

赵志斌^{1,2},杨海峰³,徐传豪²,谯志强²,黎学明³,何 嵘¹,竹文坤¹ (1. 西南科技大学 国防科技学院,四川 绵阳, 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳, 621999; 3. 重庆 大学化学化工学院,重庆, 400044)

摘 要:为降低亚稳态分子间复合物的点火能量,利用抽滤的方式制备了一系列不同 Ti 掺杂浓度(10%~30%)的 Al-Ti/CuO 叠层薄膜。采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、激光点火和差示扫描量热仪(DSC)对 其形貌、化学成分及燃烧行为进行了测试,并分析 Ti 纳米颗粒在 Al/CuO 叠层薄膜中的作用机制。结果表明: Ti 纳米颗粒的添加降低了 Al/CuO 叠层薄膜的点火阈值,其中 20%Ti 添加量的叠层薄膜点火阈值仅为 21.2 mJ,相比 Al/CuO 降低 了约 36%。但过量添加 Ti 纳米颗粒会导致大量微米级球状烧结结构的生成,该结构会包裹未反应的纳米铝颗粒,阻碍 其能量的释放和后期火焰的传播。

关键词:亚稳态分子间复合物;Ti纳米颗粒;叠层薄膜;激光点火;点火阈值
中图分类号:TJ450.4 文献标识码:A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.04.007

Effects of Ti Nanoparticles on Combustion Behavior for Al/CuO-based Multilayered Films

ZHAO Zhi-bin^{1,2}, YANG Hai-feng³, XU Chuan-hao², QIAO Zhi-qiang², LI Xue-ming³, HE Rong¹, ZHU Wen-kun¹
(1. School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang,
621010; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621999; 3. School of
Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044)

Abstract: In order to reduce the ignition energy of metastable intermolecular complex, a series of Al-Ti/CuO multilayered films with different mass ratio (10% ~ 30%) of Ti nanoparticles were prepared by suction filtration. By use of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), laser ignition and differential scanning calorimetry (DSC), the corresponding morphology, chemical structure and combustion behavior were tested, and the effects of Ti nanoparticles in Al/CuO multilayered films was further analyzed. These results show that the addition of Ti nanoparticles reduce the ignition threshold of Al/CuO multilayered films, the ignition threshold of thermite multilayered film with 20% Ti addition is only 21.2 mJ, which is about 36% lower than that of Al/CuO. However, a large number of micron spherical sintering structures are formed during the combustion process with the excessive addition of Ti nanoparticles. These sintered structures cover onto the fuel, which deteriorate the energy release and cause the combustion process decline obviously.

Key words: Metastable intermolecular complex; Ti nanoparticles; Multilayered films; Laser ignition; Ignition threshold

亚稳态分子间复合物(MIC)是一种由纳米金属 粒子燃料和纳米金属氧化物组成的复合含能材料^[1], 具有高能量密度、高携氧量、高质量密度、组分选择 范围广、配方灵活、易成型等特点^[2-4],广泛应用于推进剂、火药和含能点火桥等领域,被誉为最有望满足含能器件能量输出需求的绿色含能材料^[5-6]。为增强

<sup>收稿日期: 2022-03-15
作者简介:赵志斌(1996-),男,在读硕士研究生,从事含能材料研究。
通讯作者:竹文坤(1983-),男,教授,从事能源材料的研究。
基金项目:国家自然科学基金资助(No.21976147);四川省科技厅专项资助(No.2019ZDZX0013)。</sup>

MIC 反应活性,研究人员开发了多种特殊的微纳结构 [^{7-8]},其中叠层薄膜由于具有在外界能量加载前可以保 持化学惰性的优势而被广泛应用[^{9-10]}。纳米铝作为典 型的纳米金属粒子燃料^[10-12],因其表面钝化层的存在 导致反应活性和可靠性降低、点火所需能量升高 ^[13-15]。为提高纳米铝反应活性,国内外学者围绕 Al 表面改性开展了一系列研究。Wang等^[16]采用电喷雾 技术制备了 Al/AP/NC 复合材料,发现高氯酸盐(AP) 释放的酸性气体会腐蚀纳米铝 Al 表面的氧化铝钝化 层,从而降低铝的点火温度。Aly等^[17]采用球磨在 Al-Ni和 Al-Zn 复合粉末中形成合金相,加速了铝的 低温氧化过程,改善了纳米 Al 的点火动力学。Seema 等^[18]通过磁控溅射的方式制备了 Al/Ti 反应性多层薄 膜并发现 Al/Ti 会在 450 ℃左右发生放热反应。

为改善 Al/CuO 叠层薄膜的反应活性,本文通过 在 Al/CuO 叠层薄膜中添加不同摩尔比的 Ti 纳米颗粒 制备了一系列 Al-Ti/CuO 叠层薄膜,并进行了形貌表 征和成分分析;通过激光点火研究了叠层薄膜的燃烧 行为和放热机制,并对其燃烧产物进行分析,探究了 Al-Ti/CuO 叠层薄膜燃烧效果变差的原因,为 Ti 纳米 颗粒调控 MIC 反应活性提供理论支持。

1 实验

1.1 实验原料

纳米 Al 粉(n-Al),标称粒径为 50nm,上海皓 田纳米科技有限公司;纳米 Ti 粉(n-Ti),标称粒径 为 60nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化 铜(CuCl₂·2H₂O),柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O),氢氧化钠 (NaOH),无水乙醇(C₂H₆O, >99.7%),绵阳信捷 商贸有限责任公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 CuO 的制备

采用化学法制备 CuO 纳米颗粒(n-CuO),操作 步骤:将0.68g CuCl₂·2H₂O(4.0mmol)和0.15g C₆H₈O₇· H₂O(0.71mmol)混合在 60mL 水中,然后加入 4.0gNaOH(100mmol)到混合溶液中,形成蓝色 Cu(OH)₂沉淀。10min 后过滤蓝色沉淀,用蒸馏水和 乙醇洗涤数次,随后在 80 ℃空气中干燥 5 h。最后, 将蓝色 Cu(OH)2粉末在 400 ℃空气中退火 4 h,得到 黑色 CuO 纳米颗粒。

1.2.2 Al-Ti/CuO 叠层薄膜的制备

叠层薄膜的配方如表 1 所示。假设燃料与氧化剂 完全反应,并考虑到 n-Al 及 n-Ti 外层钝化壳的影响, 燃料与氧化剂的当量比设定为 1.25。Al-Ti/CuO 叠层 薄膜的制备流程如图 1 所示。首先,将 n-Al 和 n-Ti 分别按 9:1、8:2 和 7:3 的摩尔比分散于无水乙醇 中超声 1 h(250W,53kHz),并将 n-CuO 分散于无 水乙醇中超声 1 h。然后,按化学计量比分别抽取 Al-Ti 分散液及 CuO 分散液,通过抽滤的方式交替沉积在 PTFE 滤膜上,真空干燥 12h,得到 3 种 Al-Ti/CuO 叠 层薄膜。并按类似流程制备 Al/CuO 及 Ti/CuO 叠层薄 膜。

表1 叠层薄膜的配方

Tab.1 Formulations of multilayered films										
叠层薄膜	x_{Ti} %	w _{Al} /%	w _{Ti} /%	w _{CuO} /%						
Al/CuO	0	22.0	0	78.0						
Al90-Ti10/CuO	10	20.1	2.9	77.0						
Al80-Ti20/CuO	20	17.4	5.8	76.8						
Al70-Ti30/CuO	30	15.1	8.6	76.3						
Ti/CuO	100	0	27.3	72.7						
CuO 超声 Al-Ti			抽滤	Al-Ti/CuO 叠层薄膜						
图 1 AI-Ti/CuO 叠层薄膜制备流桯示意图										
Fig 1 Schomatic diagram of propagation process of										

Fig.1 Schematic diagram of preparation process of Al-Ti/CuO multilayered films

1.3 实验表征及测试

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Ultra 55, 德国)对原料 n-Al、n-Ti、n-CuO 及叠层薄膜进行形 貌表征和元素分析。采用 X-射线衍射仪(XRD, X Pert pro,荷兰)分析叠层薄膜样品的化学成分。采用 MFSC-10 固体激光器(1064nm)对叠层薄膜样品进 行激光点火试验,研究 n-Ti添加量对 Al/CuO 叠层薄 膜激光点火性能的影响,激光功率密度为 24.12W/cm², 每次取样 5mg,并通过 Photron VEO410L 高速摄影机 在 640×480 分辨率、3 000 FPS 采样率及 100µm 曝光 下记录点火过程。依据高速摄影机输出 G/R 基色的灰 度值与标准钨灯丝的灯丝温度之间的线性关系得到 燃烧温度,并将燃烧温度随时间的变化绘制成变温模 拟曲线。采用差示扫描量热仪(DSC, 1/1100, 瑞士) 分析叠层薄膜的热释放性能。采用 X-光电子能谱仪 对燃烧产物进行形貌和元素分析。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征与物相分析

原料 n-Al、n-Ti、n-CuO 和 Al80-Ti20/CuO 叠层 薄膜的 SEM-EDS 图如图 2 所示。由图 2 (a) ~ (c) 可见,原料 n-Al 和 n-Ti 形貌相似,均为球状结构, 粒径约为 50~100 nm,而 n-CuO 为纳米棒结构。由 图 2 (d) ~ (e)可见,Al80-Ti20/CuO 叠层薄膜截面 各相分层清晰且堆积紧密,呈现出有序的层状结构, 总厚度约为 125μm,Al-Ti 层厚度约为 12μm,CuO 层 厚度约为 30μm。图 2 (f)的 EDS 能谱图以绿色、紫 色、黄色分别标注Al80-Ti20/CuO 叠层截面的 Al、Ti、 Cu 元素分布,可见 Al、Ti、Cu 3 种元素分层清晰, 表明所制备的 Al-Ti/CuO 叠层薄膜形貌结构良好。



图 2 原料和 A180-Ti20/CuO 叠层薄膜的 SEM-EDS 图 Fig. 2 SEM-EDS images of raw materials and A180-Ti20/CuO multilayered film

Al/CuO、Al80-Ti20/CuO、Ti/CuO 3 种叠层薄膜的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可见,Al-Ti/CuO 叠层 薄膜中 Al、Ti、CuO 的衍射峰均与各原料的标准卡片 相匹配(Al, PDF#85-1327; Ti, PDF#88-2321; CuO, PDF#48-1548),且衍射峰的位置没有偏移,表明叠层 薄膜在未受能量激发前保持化学稳态。



图 3 3 种叠层薄膜的 XRD 图 Fig.3 XRD images of 3 kinds of multilayered films

2.2 燃烧行为研究

不同 n-Ti 含量的 Al-Ti/CuO 叠层薄膜的激光点火照片如图 4 所示。



由图 4 可见, Al/CuO 叠层薄膜在激光加载 11 ms 后被点燃且产生明亮火焰, 点火阈值为 33.3mJ, 燃烧 持续时间在 40 ms 内。Al90-Ti10/CuO 叠层薄膜在 10 ms 内被点燃, 点火阈值为 30.3mJ, 相比 Al/CuO 仅降 低了 3mJ; Al80-Ti20/CuO 叠层薄膜在 7ms 内被点燃,

different mass ratio of n-Ti

点火阈值为 21.2mJ,相比 Al/CuO 降低了约 36%; Al70-Ti30/CuO 和Ti/CuO 叠层薄膜的点火延迟时间均 为 4 ms、点火阈值均为 12.1 mJ,但 Ti/CuO 叠层薄膜 未发生自蔓延燃烧,持续燃烧 113 ms 后烧结成球状 结构。结果表明:随着 n-Ti 含量增加,叠层薄膜的点 火阈值降低,但燃烧效果逐渐衰弱。Al70 -Ti30/CuO 叠层薄膜在燃烧过程中有明亮的球形烧结物,Ti/CuO 叠层薄膜甚至会直接烧结成暗红色的球形。这是因为 过量的 n-Ti 引发烧结包裹金属燃料,导致燃料和金属 氧化物之间反应不充分,进而阻碍能量的释放,不利 于燃烧火焰传播。

Al/CuO、Al80-Ti20/CuO和Ti/CuO叠层薄膜的变 温模拟曲线如图 5 所示。由图 5 可见,Ti/CuO叠层薄 膜前期反应较快,在点火4 ms内快速升温至2005 K, 但由于烧结成球状,阻碍了其后续燃烧过程的热量释 放,温度维持在2000 K。Al/CuO叠层薄膜前期反应 较慢,在点火11 ms后升温至2380 K。Al80-Ti20/CuO 叠层薄膜初期反应放热能力较 Al/CuO有所增强,在 点火7 ms内升温至2424 K。此外,Al/CuO与Al80-Ti20/CuO叠层薄膜的峰值燃烧温度相当,Al/CuO在 点火34ms后迅速降温,而Al80-Ti20/CuO的降温过 程稍显缓慢,表明适量的 n-Ti并不会过多影响叠层薄 膜的燃烧温度,还可以加快其初期反应进程。



图 5 3 种叠层薄膜的的变温模拟曲线 Fig.5 Variable temperature simulation curves of 3 kinds of multilayered films

2.3 燃烧与放热机制研究

考虑到 n-Ti 掺杂可能会造成 Al/CuO 薄膜叠层薄 膜吸收激光能量性能的改变,采用紫外可见漫反射光 谱仪对不同 n-Ti 含量叠层薄膜的吸光能力进行测试,得到的 UV-Vis-NIR 曲线如图 6 所示。由图 6 可见,与 Al/CuO 薄膜相比,Ti/CuO 叠层薄膜的吸光能力有 显著提升。但由于 n-Ti 添加量有限,3 种 Al-Ti/CuO

叠层薄膜的光吸收能力(1064nm 处)较 Al/CuO 薄 膜仅有微弱提升。因此,可以排除叠层薄膜中光吸收 的改变对于激光点火阈值的影响。

不同 n-Ti 含量叠层薄膜的 DSC 图如图 7 所示, 放热性能参数如表 2 所示。







Fig.7 DSC curves of multilayered films with different mass ratio of n-Ti

表 2 不同 Ti 含量叠层薄膜的放热性能参数

Tab.2 Exothermic performance parameters of multilayered films with different mass ratio of n-Ti

M /	第1放热峰			第2放热峰			首前执导		
ATi/	起始	峰温	放热量	起始	峰温	放热量	心风然里		
<i></i> %0	温度/℃	/°C	/(J·g ⁻¹)	温度/℃	∕°C	/(J·g ⁻¹)	/(J·g-1)		
0	574.8	645.9	1 1 3 1	-	-	-	1 131.0		
10	461.2	520.4	131.3	622.7	683.3	903.8	1 035.1		
20	426.3	500.1	264.6	590.8	636.8	736.3	1 000.9		
30	402.2	480.5	346.5	581.4	634.4	575.2	921.7		
100	426.7	488.7	71.5	634.0	675.7	82.9	154.4		

由图 7(a)和表 2 可知,Al/CuO 仅存在 1 个放 热峰,起始温度为 574.8℃;Ti/CuO 存在 2 个微弱的 放热峰,第1放热峰的起始温度为 426.7℃,放热量 仅为 71.5J/g,可能是由于 n-Ti 表层的钝化层反应放 热所致^[19]。3 种 Al-Ti /CuO 叠层薄膜的放热曲线均出 现 2 个放热峰。其中,第1 放热峰的起始温度在 402.2~461.2℃之间,放热量在 131.3~346.5 J/g 之间, 明显大于 Ti/CuO 放热量 (71.5J/g)。这是由 Al-Ti 合 金化反应所导致的^[19],而这一反应也是其具有较低点 火阈值的主要原因。由此,推测在 Al-Ti/CuO 叠层薄 膜中首先发生 Al-Ti 合金化反应,该反应释放热量并 加速了 Al/CuO 和 Ti/CuO 的铝热反应。从图 7(b) 可知,随着 n-Ti 含量增加,Al-Ti/CuO 叠层薄膜的第 2 放热峰温单调递减,体系总放热量稍有降低,这可 能是因为 Ti 理论焓值较小的缘故^[20]。

收集燃烧后产物并通过 XRD 表征其化学成分, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, Al/CuO 叠层薄膜燃 烧产物中可以观测到 Al₂O₃(PDF#74-1081)的特征衍 射峰; Ti/CuO 燃烧产物中存在 TiO₂(PDF#71-0650) 的特征衍射峰; Al80-Ti20/CuO 燃烧产物相比 Al/CuO 及 Ti/CuO 还发现了 Al_xTi_x合金。



进一步对燃烧产物进行 XPS 分析, 如图 9 所示。





由图 9 (a) 可知, 掺杂了 n-Ti 的叠层薄膜在燃 烧 后 可 以 观 测 到 Ti 2p 轨 道 的 特 征 峰 。 对 Al80-Ti20/CuO 叠层薄膜燃烧后的 Ti 2p 轨道进行分 析,由图 9(b)可知,存在 463.9eV、459.3eV、457.98eV、453.2eV 4 个峰, 其中 463.9eV 和 457.98eV 处的特征 峰表明产物中存在 TiO₂, 453.2eV 处的结合能则对应 于 Al-Ti 的金属键能,也证实了燃烧产物中 Al_xTi_x合 金的存在。这种 Al-Ti 合金化反应在 402.2 ~ 461.2 ℃

开始释放大量热量,这将促进 Al/CuO 及 Ti/CuO 的反应,最终形成自蔓延燃烧过程。

为了进一步探究 Al-Ti/CuO 叠层薄膜燃烧效果变差的原因,对3种典型叠层薄膜(Al/CuO、Ti/CuO 以及 Al-Ti/CuO)激光点火后的燃烧产物进行了形貌和元素分析,如图10所示。



(c) Al80-Ti20/CuO 燃烧产物
 (d) Al80-Ti20/CuO 燃烧产物
 EDS 能谱
 图 10 燃烧产物的 SEM-EDS 图
 Fig.10 SEM-EDS images of combustion products

由图 10 可知, Al/CuO 叠层薄膜的燃烧产物呈百 纳米级颗粒状(*d*=(240.8±121.8)nm),而 Ti/CuO 叠 层薄膜在激光能量的加持下烧结为上千微米(*d*=1 294µm)的球状结构,正是这种大颗粒的存在影响了 其燃烧的传热过程,使其燃烧温度低至 2 000K 左右, 燃烧持续时间长达 113ms,从而导致叠层薄膜的燃烧 效果变弱。Al80-Ti20/CuO 燃烧产物除纳米颗粒外, 还有大量微米级小球存在(*d*=1.412µm),进一步对其 进行 EDS 能谱分析,观测到了 Al、Ti 和 Cu 3 种元素 的信号。

3 结论

本文合成了一系列不同 n-Ti 含量的 Al-Ti/CuO 叠 层薄膜,研究表明:

(1)n-Ti的掺杂使 Al/CuO 叠层薄膜中 Al 和 Ti 在 402.2~461.2℃开始发生合金放热反应,该放热反 应加速了叠层薄膜的起始反应,从而降低了其点火阈 值。其中,Al80-Ti20/CuO 叠层薄膜点火阈值为 21.2 mJ, 仅为 Al/CuO 点火阈值的 63.6%。

(2)Al70-Ti30/CuO 叠层薄膜的激光点火图像中 观测到明亮的球状火焰;Ti/CuO 叠层薄膜甚至在激光 点火后不发生自蔓燃烧,直接烧结成上千微米的球 形。由此可见,过量的 n-Ti并不利于叠层薄膜的燃烧, 反而会使得 Al/CuO 叠层薄膜发生烧结包裹住金属燃 料形成球状结构,阻碍其能量释放,降低了传热效率 及燃烧速度,最终导致燃烧效果变差。

参考文献:

- He W, Liu P J, He G, et al. Highly reactive metastable intermixed composites (MICs): preparation and characterization [J]. Advanced Materials, 2018, 30(41): 1 706 293.
- [2] Sundaram D, Yang V, Yetter R A. Metal-based nanoenergetic materials: synthesis, properties, and applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017(61):293-365.
- [3] 王军,张文超,沈瑞琪,等.纳米铝热剂的研究进展[J].火炸药 学报, 2014, 44(4): 1-8.
- [4] 王亚军,李泽雪,于海洋,等.亚稳态分子间复合物反应机理研 究[J].化学进展, 2016, 28(11): 1 689-1 704.
- [5] Mao Y F, Zhong L, Wang D J, et al. 3D printing of micro-architected Al/CuO-based nanothermite for enhanced combustion performance[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(12): 190 082 5.
- [6] Yi Z X, Ang Q, Zhu S G, et al. Sulfate-based nanothermite: a green substitute of primary explosive containing lead[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6(7): 8 584-8 590.
- [7] Sullivan K T, Zhu Cheng, Spadaccini C M, et al. Controlling material reactivity using architecture[J]. Advanced Materials, 2016, 28(10):1 934-1 939.
- [8] Sui H T, Lesergent L, Wen J Z. Diversity in addressing reaction mechanisms of nano-thermite composites with a layer by layer structure[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(3): 170 082 2.
- [9] 倪德彬,于国强,史胜楠,等. Al/CuO 二维多层薄膜点火药的

制备与性能研究[J].火工品, 2018(1): 28-32.

- [10] Shi K W, Guo X D, Zhou X, et al. Alcohol-thermal synthesis of approximately core-shell structured Al@CuO nanothermite with improved heat-release and combustion characteristics[J]. Combustion and Flame, 2021(228):331-339.
- [11] 刘勇强,王帅,丁燕军.自组装 GO/Al/Co₃O₄ 铝热剂的制备及 性能研究[J].火工品, 2019(1): 30-33.
- [12] 汝承博,张晓婷,叶迎华,等.用于喷墨打印微装药方法的纳米 铝热剂含能油墨研究[J].火工品, 2013(4): 33-36.
- [13] Liu P, Li X Y, Song D M, et al. Preparation and characterization of n-Al/FeF₃ nanothermite[J]. Chemical Engineering Journal, 2018(331):850-855.
- [14] Zhu X Z, Yang H L, Ji S X, et al. The effects of varying Mg and Si levels on the microstructural inhomogeneity and eutectic Mg₂Si morphology in die-cast Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(7): 5 773-5 787.
- [15] Shaheen K, Suo H L, Wang Yi, et al. Ag-Ni and Al-Ni nanoparticles for resistive response of humidity and photocatalytic degradation of methyl orange dye[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020(244): 122 748.
- [16] Wang H Y, Jacob R J, Zachariah M R, et al. Assembly and encapsulation of aluminum NP's within AP/NC matrix and their reactive properties[J]. Combustion and Flame, 2017(180): 175-183.
- [17] Aly Y, Schoenitz M, Dreizin E L, et al. Aluminum-metal reactive composites[J]. Combustion Science and Technology, 2011, 183(10): 1 107-1 132.
- [18] Seema S, Markus L, Peter S, et al. Synthesis and characterization of Ti/Al reactive multilayer films with various molar ratios[J]. Thin Solid Films, 2017(631): 99-105.
- [19] Alibay Z, Kline D J, Zachariah M R, et al. Mechanism of microwave-initiated ignition of sensitized energetic nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2021(415): 128 657.
- [20] Zhao W J, Hui R, Jiao Q J, et al. Nanocomposites with Al and Ti binary fuels and potassium oxysalts for energetic applications[J]. Materials Letters, 2020(262): 127 189.