

文章编号: 1006-9941(2010)04-0427-04

## 铝-氧化铜复合薄膜化学反应性能

朱 朋, 沈瑞琪, 叶迎华, 胡 艳, 黄道伍

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘 要:** 用磁控溅射的方法制备了铝-氧化铜复合薄膜, 采用差热分析(DSC)方法研究了其化学反应性能。研究表明: 铝-氧化铜复合薄膜在一定的条件下, 可以发生氧化还原反应, 化学反应热为  $\Delta H = -1197.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与标准状态下的  $\Delta H^{\circ} = -1203.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  十分接近。用 Kissinger 方法计算了第二步反应的活化能为  $565.146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明在无外界刺激的情况下, 薄膜材料可以稳定存在。理论推导出, 反应可以达到的最高温度是  $2573 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (即铜的沸点), 薄膜间的化学反应分两步进行。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; Al/CuO 复合薄膜; 热分析; 化学反应性能

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.016

### 1 引 言

铝-氧化铜复合薄膜是一种具有化学反应性能的含能薄膜材料, 由于化学反应的参与增强了薄膜的能量释放强度, 这种薄膜材料有可能用于电爆装置的换能元, 提高能量转换效率, 实现桥箔的能量倍增。此外, 这种薄膜材料还可以用于微机电系统(MEMS)火工品的发火单元和能量传递单元, 实现含能装药的小型化。因此, 铝-氧化铜复合薄膜在提高电爆装置的可靠性和小型化方面具有潜在的应用价值。2003年 Blobaum 等<sup>[1]</sup>为实现微机械的焊接, 开始研究了铝-氧化铜多层薄膜的自蔓燃烧特性。2007年 ZHANG Kai-li 等<sup>[2-3]</sup>用电镀铜后热退火的方法制作了氧化铜纳米线, 并用铂金作为加热桥, 测试了其能量释放强度, 取得了较好的效果, 但成本太高, 没有对反应性能作出进一步分析。2004年沈瑞琪课题组开展了铝-氧化铜, 镁-氧化铜, 铝-氧化铜三种复合薄膜材料的制备和性能研究, 表明了铝-氧化铜具有更强的放热量<sup>[4-6]</sup>。本实验用磁控溅射的方法制备铝-氧化铜复合薄膜, 掌握了制备工艺和条件, 并对材料进行结构表征和热分析, 计算了复合薄膜第二步反应的活化能, 分析了复合薄膜反应性能。

### 2 实验部分

#### 2.1 磁控溅射

使用的铝靶和氧化铜陶瓷靶纯度均为 99.99%, 基底材料为普通载玻片, 经丙酮、乙醇和去离子水超声清洗后烘干。磁控溅射的条件对成膜速率和质量影响都很大, 经过一系列实验, 对不同条件下制作的铝膜和氧化铜膜进行表征, 得出制备铝薄膜较好工艺条件是: 溅射气压 0.4 Pa, 溅射功率 150 W, 氩气质量流量  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (standard state); 制备氧化铜薄膜较好工艺条件是: 溅射气压 0.4 Pa, 溅射功率 200 W, 氩气质量流量  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此条件下制备的薄膜, 经采用美国产的 XP-2 型台阶测试仪测量薄膜的厚度, 成膜速率最快, 铝膜和氧化铜膜均可以达到  $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。经扫描电子显微镜和原子力显微镜表征后发现膜表面平整, 颗粒大小均匀致密。经电子能谱分析和 X 射线衍射分析后, 发现膜表面的元素和靶材相同, 杂质元素比较少, 铝膜和氧化铜膜晶粒大小适中, 都小于 40 nm, 为多晶态。

#### 2.2 DSC 检测与反应活化能计算

铝与氧化铜完全反应的物质的量之比为 2 : 3, 铝薄膜和氧化铜薄膜的密度按照体密度计算, 所用设备溅射铝薄膜和氧化铜薄膜沉积速率大约  $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 可以算出铝薄膜和氧化铜薄膜发生完全反应总的厚度比是 1 : 2。这个值只能用作参考, 因为铝薄膜和氧化铜薄膜厚度均低于  $1 \text{ } \mu\text{m}$ , 反应机理与块体材料有所不同。为了比较, 遴选出薄膜的理想厚度比, 制备了五种

收稿日期: 2009-11-26; 修回日期: 2010-04-02

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助(9140C3701020901)

作者简介: 朱朋(1978-), 男, 助理研究员, 在职博士, 主要从事火工技术及薄膜材料研究。e-mail: zhupeng05@hotmail.com

不同厚度比的铝-氧化铜复合薄膜。为了更有效地分析薄膜样品的固相界面反应过程,采用了三层铝薄膜夹两层氧化铜薄膜的结构形式,增强了界面反应的信号强度(图1)。制备成复合薄膜后,将其从基片上取下,使其成为自支撑薄膜,消除基片的影响,可以最大程度反映来自界面反应的信号。

采用 METTLER/TOLEDO 功率补偿型 DSC 测定铝-氧化铜复合薄膜的热效应,可以直接用 DSC 的峰面积来计算试样的总焓变  $\Delta H$ 。为了用 Ozawa 方程和 Kissinger 方程计算反应的活化能,设定温度范围 25 ~ 1000 °C,升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C · min<sup>-1</sup>。复合薄膜质量为 1.0 mg 左右,用陶瓷坩埚,氮气保护,气体流量为 40 mL · min<sup>-1</sup>。实验得到的 DSC 图形状都很相似,图2是升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup> 的 DSC 图。

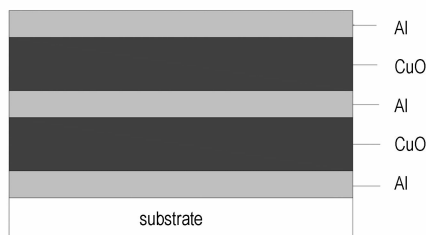


图1 复合薄膜结构图

Fig.1 Schematic diagram of the multilayer films

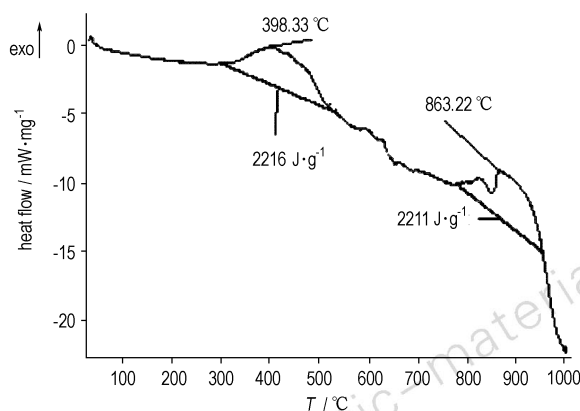


图2 Al/CuO 复合薄膜 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of the Al/CuO multilayer films

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反应热与活化能

从图2可以看出,反应有两个放热峰,第一个放热峰起始温度约 300 °C,终止于 500 °C 左右,第二个放热峰起始温度约 750 °C,终止于 950 °C 左右。铝的熔点是

660 °C,薄膜材料在远低于铝熔点时就发生了化学反应,比固体颗粒铝热剂降低了约 360 °C,热感度明显提高。同时铝熔点明显低于第二个放热峰起始温度,所以在第二步反应之前,铝薄膜已经全部熔化。从 DSC 图中读取放热峰的面积,可以大致计算出反应热,在单层铝薄膜和单层氧化铜薄膜的厚度分别为 0.25, 0.6 μm 时反应热最大,  $\Delta H = -1197.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与标准状态下的  $\Delta H^0 = -1203.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相比,相差不大。

DSC 图有两个放热峰,复合薄膜的反应应分两步进行,每一步对应不同的活化能。Blobaum<sup>[1]</sup> 计算第一步反应的活化能约为 2.91 eV (280.291 kJ · mol<sup>-1</sup>)。本文用 Ozawa 方程解得第二步反应的活化能约为 554.238 kJ · mol<sup>-1</sup>,用 Kissinger 方程解得第二步反应的活化能为 565.146 kJ · mol<sup>-1</sup>。两种方法计算的活化能值比较接近,可以认为铝-氧化铜薄膜的第二步反应的活化能为 565.146 kJ · mol<sup>-1</sup>。从活化能可以看出,在常温下 Al/CuO 复合薄膜常温下很难发生反应,可以在常温下长期保存。第一步反应活化能的值远小于第二步反应活化能,要使第二步反应进行下去,就必须有较高的外界能量来激发。

#### 3.2 薄膜界面反应过程

Coffey 等<sup>[7-9]</sup> 研究了 Nb/Al 和 Ni/Si 两种纳米多层薄膜界面反应过程,提出了纳米多层薄膜界面反应的两阶段模型:首先金属间化合物在亚层界面位置形成反应核心,沿着平行于界面方向侧向生长成为一个连续的化合物层,然后化合物层沿着垂直于界面的方向长大。

铝-氧化铜复合薄膜经 DSC 检测,出现了两个较强的放热峰,说明反应经历了两个不同的阶段,每个阶段又对应着相应的活化能。根据实验结果,推测铝-氧化铜复合薄膜界面反应过程是(图3):首先铝薄膜与氧化铜薄膜在层界面位置形成反应核心且反应,沿着平行于界面方向生长成为一个连续的化学反应区,对应于第一放热峰。当界面反应完全后,铝薄膜熔化,熔化后的铝元素具有较强的扩散能力,能穿过界面反应区与氧化铜薄膜反应,反应沿着垂直于界面的方向进行直至反应完成,同时放出大量的热,对应于第二放热峰。在界面区,铝薄膜与氧化铜薄膜已经充分接触,并且部分铝与氧化铜已经相互扩散,因此反应不需要太高的外界能量,所以反应温度较低,与之对应的第一步反应活化能也较低。当界面区反应完全后,其生成物把铝薄膜和氧化铜薄膜分开,因此必须有更高的能量使得铝薄膜熔化后再穿过界面区与氧化铜薄膜反应,所以反应温度较高,与之对应的第二步反应活化能也增高。

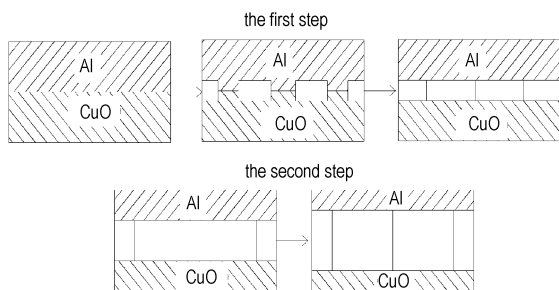


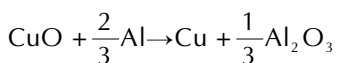
图3 Al/CuO 复合薄膜反应两阶段示意图

Fig. 3 Schematic of two-stage model for redox in Al/CuO multilayer films

### 4 薄膜反应温度

火工品点火材料所能达到的温度至关重要,本研究通过理论计算预测了铝-氧化铜复合薄膜材料,在发生化学反应时所能达到的温度,并通过实验进行验证。

假设反应在绝热的条件下进行,反应后的产物是固体,根据化学反应方程式:



建立方程式:

$$-\Delta H_r = (x_1 c_1 + x_2 c_2) (T_0 - T_i) \quad (1)$$

式中,  $\Delta H_r$  是生成 1 mol 铜和 1/3 mol 氧化铝的焓变,  $\Delta H_r = -401 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_0$  是反应的最高温度,  $T_i$  是反应的点火温度,因为复合薄膜用火柴即可点燃,所以可以暂定  $T_i$  是  $800^\circ\text{C}$ ,  $x_1$  和  $x_2$  是生成的铜和氧化铝的物质的量,  $x_1 = 1 \text{ mol}$ ,  $x_2 = 1/3 \text{ mol}$ ,  $c_1$  和  $c_2$  是铜和氧化铝的等压比热容,  $c_1 = 24.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $c_2 = 79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

解得:  $T_0 = 8704^\circ\text{C}$

$T_0$  的值远高于铜的熔点 ( $1083^\circ\text{C}$ ) 和氧化铝的熔点 ( $2050^\circ\text{C}$ ), 因此铜和氧化铝肯定熔化, 于是 (1) 式可以改写成 (2) 式:

$$-\Delta H_r = (x_1 c_1 + x_2 c_2) (T_0 - T_i) + x_1 \Delta H_{m1} + x_2 \Delta H_{m2} + x_2 \Delta H_{t2} \quad (2)$$

式中,  $\Delta H_{m1}$  是铜的熔化焓,  $\Delta H_{m1} = 13.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{m2}$  是氧化铝的熔化焓,  $\Delta H_{m2} = 108.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在  $1050^\circ\text{C}$  与  $1220^\circ\text{C}$  之间氧化铝会从  $\gamma$  相转化为  $\alpha$  相,  $\Delta H_{t2}$  为氧化铝  $\gamma$  相转化为  $\alpha$  相的相变焓,  $\Delta H_{t2} = 21.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解得:  $T_0 = 7589^\circ\text{C}$

该温度远高于铜和氧化铝的沸点, 铜的沸点为

$2573^\circ\text{C}$ , 小于氧化铝的沸点  $2977^\circ\text{C}$ , 可能有部分铜先蒸发。因此, 计算铝和氧化铜反应温度时要考虑铜蒸发热, 铜的蒸发热  $\Delta H_{v1} = 303.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_0 = 2573^\circ\text{C}$  (铜沸点), 铜蒸发的物质质量  $x_3$  用 (3) 式计算:

$$-\Delta H_r = (x_1 c_1 + x_2 c_2) (T_0 - T_i) + x_1 \Delta H_{m1} + x_2 \Delta H_{m2} + x_2 \Delta H_{t2} + x_3 \Delta H_{v1} \quad (3)$$

解得:  $x_3 = 0.838 \text{ mol}$ ,  $x_3 < 1 \text{ mol}$

因此点火后只有部分铜蒸发, 薄膜反应的最高温度是  $2573^\circ\text{C}$  (即铜的沸点)。铜蒸发的物质质量是在绝热条件下得到的, 考虑到实际点火过程中的热损失, 蒸发的铜物质量应比计算值要小。

为了验证计算结果, 我们把薄膜从基片上剥离下来, 用火柴点燃使薄膜发生化学反应, 发现有铜颜色的液滴出现, 特别在薄膜的边缘和反应的末端出现了大量的铜颜色的液滴。但是在点火区没有铜的液滴, 这是因为在点火区, 反应薄膜被火柴加热, 预热增加了薄膜点火区的反应热量, 使得点火区的铜大部分蒸发, 其他地方反应的热量只能使生成的铜熔化不能使它蒸发。实验结果与理论计算吻合较好, 可以认为铝-氧化铜复合薄膜发生化学反应的最高温度是  $2573^\circ\text{C}$ 。图 4 和图 5 分别是点火前和点火后的铝-氧化铜复合薄膜。

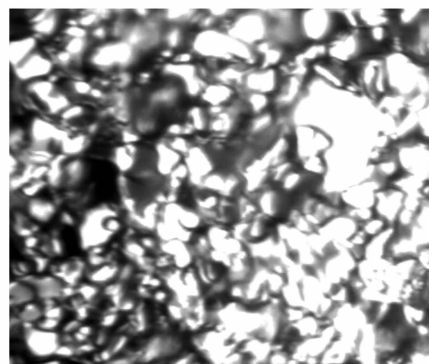


图4 点火前 Al/CuO 复合薄膜

Fig. 4 Al/CuO multilayer films pre-ignition

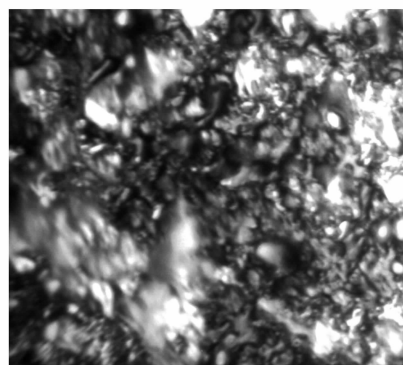


图5 点火后 Al/CuO 复合薄膜

Fig. 5 Al/CuO multilayer films after ignition

## 5 结 论

磁控溅射法制备铝-氧化铜复合薄膜, 制作方法相对简单, 生产效率较高。通过热分析的方法, 得到了铝薄膜和氧化铜薄膜发生化学反应的理想厚度比, 计算出了薄膜第二步反应的活化能 ( $565.146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和薄膜反应的最高温度 ( $2573 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 并在此基础上对薄膜的反应性能进行了分析。可以确定, 铝-氧化铜复合薄膜材料是一种新型的火工品材料, 这种薄膜材料有可能用于电爆装置的换能元, 提高能量转换效率, 实现桥箔的能量倍增。在今后的工作中, 将着重研究铝-氧化铜复合薄膜材料在外界能量如电、激光等刺激下的反应效果, 以及与其他含能材料的实际作用效果。

### 参考文献:

- [1] Blobauma K J, Wagner A J. Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx /Al thermite reaction in a multilayer foil geometry[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003 (94): 2915 – 2922.
- [2] ZHANG Kai-li, Rossi C, Tenailleau C, et al. Development of a nano Al/CuO based energetic material on silicon substrate[J]. *Appl Phys Lett*, 2007(91): 113 – 117.
- [3] ZHANG Kai-li, Rossi C, Petrantonì Marine, et al. A nano initiator

realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater[J]. *Journal of MEMS*, 2008(17): 832 – 836.

- [4] 崔庆华. 氧化铜-铝复合膜的制备与性能表征研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- CUI Qing-hua. Study on the preparation and characterization of Zr/CuO multilayer films [D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2006.
- [5] 朱朋. 微推进器点火桥阵列制作及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- ZHU Peng. Study on the preparation and performance of micro-thruster ignition array [D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2007.
- [6] 董能发. 铝-氧化铜可反应性膜的制备与性能表征研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- DONG Neng-hua. Study on the preparation and characterization of Al/CuO reactive multilayer films [D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2008.
- [7] Coffey K R, Clebenger L A, Barmak K, et al. Evidence for nucleation during thin-film reactions [J]. *Applied Physics Letters*, 1989, 55 (9): 852 – 854.
- [8] Lucadamo G, Barmak K, Carpenter D T, et al. Microstructure evolution during solid state reactions of Nb/Al multilayers [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49 (14): 2813 – 2826.
- [9] Barmak K, Rickman J M, Michaelsen C. Evolution of grain structure in thin film reactions [J]. *Journal of Electron Materials*, 1997 (26): 1009 – 1020.

## Chemical Reaction Property of Al/CuO Multilayer Films

ZHU Peng, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, HU Yan, HUANG Dao-wu

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Al/CuO multilayer films were deposited with magnetron sputtering process and analysed with differential scanning calorimetry (DSC). Results show that the reduction-oxidation may happen. The chemical reaction heat is about  $1197.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The activation energy of the second reaction calculated by Kissinger equation is about  $565.146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Because of the high activation energy, Al/CuO multilayer films can be conserved for a long time. The process of the reaction between films is composed of two steps and the highest temperature of the reaction is  $2573 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** military chemistry and pyrotechnic technology; Al/CuO multilayer films; thermal-analysis; chemical reaction property

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.016