

文章编号: 1006-9941(2012)02-0223-06

## 硅烷偶联剂对多孔硅的稳定化研究

王守旭, 沈瑞琪, 叶迎华, 胡艳

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了将多孔硅应用于含能材料的制备, 采用电化学双槽腐蚀法制备了平均孔径 4.3 nm, 厚度超过 100  $\mu\text{m}$  的不龟裂多孔硅薄膜, 利用硅烷偶联剂 (KH550, KH560, KH570) 对此多孔硅薄膜进行表面处理, 采用红外光谱 (FTIR) 技术研究了三种硅烷偶联剂对多孔硅处理前后红外光谱的变化。结果显示, 三种硅烷偶联剂均大大降低了多孔硅表面的 Si—Hx 键的数量, 使不稳定的 Si—H 键转化成更加稳定的 Si—OR 键。其中 KH550 和 KH570 消除悬挂键的效果优于 KH560。

**关键词:** 应用化学; 多孔硅; 硅烷偶联剂; 表面改性; 悬挂键; 稳定化

**中图分类号:** Tj55; Tj45; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.019

### 1 引言

多孔硅 (porous silicon, PS) 在 20 世纪 50 年代由美国贝尔实验室的 Uhlir<sup>[1]</sup> 首次被发现, 多孔和易被氧化的特点使其从 20 世纪 70 年代就在硅集成电路中作为电隔离结构和 SOI (silicon-on-insulator) 结构中得到广泛应用。1990 年, 英国科学家 Canham<sup>[2]</sup> 发现, 用紫外光或氩离子激光照射多孔度达到一定程度的多孔硅表面时, 可在室温下观察到强烈的可见光发射。这一发现在科学界产生很大轰动, 引起了人们将硅半导体应用于 LED (light-emitting diode) 发光器件和面积平板显示技术的极大兴趣。此外, 多孔硅在 MEMS (micro-electromechanical systems) 技术<sup>[3]</sup>、电致发光/光致发光<sup>[2,4-6]</sup>、太阳能电池<sup>[7-9]</sup> 和燃料电池<sup>[10-13]</sup> 等方面得到广泛的研究。

多孔硅在含能材料领域的研究始于多孔硅与浓硝酸爆炸现象的发现<sup>[1]</sup>。此后, 2001 年德国的 Kovalev<sup>[14]</sup> 在实验中发现了多孔硅的低温 (4.2 ~ 90 K) 和低压 (100 Pa ~ 100 kPa) 下的爆炸现象, 该反应过程极为迅速, 反应时间在  $10^{-6}$  s 量级; 2002 年美国科学家 Sailor 又发现添加硝酸钆的多孔硅在室温下的爆

炸现象<sup>[15]</sup>。此后, 中国、美国、德国、南非和俄罗斯等<sup>[16-22]</sup> 国家的研究人员对多孔硅的爆炸现象进行了研究, 发现多孔硅在填充单质硫、高氯酸钠、高氯酸铵、镧系金属的硝酸盐等多种氧化性物质时均可发生强烈的爆炸反应。通过填充适当氧化剂, 多孔硅可以用于制备新型高能含能材料和体积小、威力大的智能型火工器件。

电化学腐蚀法制备的多孔硅表面性质很活泼在空气中极易氧化, 严重影响其在新型含能材料中的应用<sup>[23]</sup>。虞献文<sup>[24-25]</sup> 等利用阴极还原和阳极氧化等方法对多孔硅进行稳定化处理, 取得了一定的效果, 但这些处理技术不适合多孔硅在新型含能材料领域中的应用。因此, 为了将多孔硅应用于新型纳米含能材料领域, 南京理工大学化工学院 303 教研室利用硅烷偶联剂对多孔硅进行了表面稳定化研究<sup>[23-26]</sup>, 结果表明硅烷偶联剂对多孔硅进行表面改性可以极大提高多孔硅在储存中的化学稳定性。在此基础上, 本工作采用 FTIR 技术研究了三种硅烷偶联剂 (KH550, KH560, KH570) 对多孔硅进行表面改性处理的影响以期消除多孔硅表面悬挂键, 实现多孔硅的稳定化并将其应用于制备新型纳米含能材料。

### 2 实验

#### 2.1 仪器与药剂

Sirion2000 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 FEI 公司; GENESIS60S 型电子能谱仪 (EDS), 荷兰 FEI 公司; Nicolet is-10 型傅里叶变换红外光谱仪

收稿日期: 2011-03-23; 修回日期: 2011-06-13

作者简介: 王守旭 (1982 -), 男, 博士研究生, 主要从事纳米含能材料的微结构、点火和爆炸性能的研究。e-mail: hongliushu03@gmail.com

通讯联系人: 沈瑞琪 (1963 -), 男, 教授, 博导, 主要从事含能材料的点火、燃烧和爆炸机理及应用、火工品的模拟仿真技术和火工芯片集成技术等研究。e-mail: rqshen@mail.njust.edu.cn

(FT-IR), 美国赛默世尔公司; OLS3100 型激光共聚焦显微镜, 奥林巴斯光学工业株式会社; ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; CHI1140A 型电化学分析仪, 上海辰华仪器公司; KQ-500DB 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; DH1139 型单晶硅片, P 型, (1 0 0) 晶面, 单面抛光, 厚度  $(525 \pm 25) \mu\text{m}$ , 浙江杭州海纳半导体有限公司; 铂片电极的纯度 99.95%, 尺寸  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , 厚度 0.2 mm, 国药集团; 氢氟酸, 浓度 40%, 工业纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , 95.0%, 分析纯, 温州市化工试剂厂。

## 2.2 多孔硅薄膜的制备方法和试验装置

制备多孔硅的常见方法主要有采用硝酸和氢氟酸作为腐蚀液的化学法和采用氢氟酸和乙醇作为腐蚀液的电化学方法。其中电化学法又可以细分为单槽腐蚀法和双槽腐蚀法。化学腐蚀法在反应中会产生有毒的  $\text{NO}_x$ , 并且试验重复性较差已经基本不采用。而电化学腐蚀法中的单槽腐蚀法需要在单晶硅片的背面蒸镀一层金属膜来降低电化学过程中的接触电阻, 还需要采用一定的措施防止蒸镀的金属被腐蚀, 实验步骤繁琐。而电化学双槽腐蚀法由于不需要对单晶硅片进行蒸镀金属膜和对金属膜进行保护处理, 试验步骤简单, 试验周期和成本都大大降低。而且制备的多孔硅膜性能稳定, 可以得到厚度较大且不龟裂的多孔硅膜。因此在本研究中采用电化学双槽腐蚀法制备多孔硅膜, 腐蚀槽的示意图见图 1。

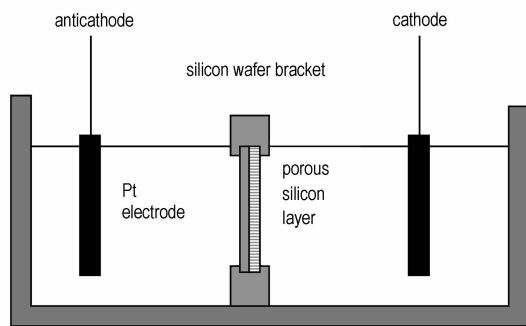


图 1 电化学双槽腐蚀法制备多孔硅薄膜的装置示意图  
Fig. 1 Sketch of preparation of porous silicon layers with electrochemical method

本实验中制备的纳米微孔的多孔硅膜是用电化学双槽腐蚀法在 P 型单晶硅片上得到的。硅片掺杂硼,

电阻率  $0.1 \sim 0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ , 单面抛光, 在抛光的一面制备多孔硅薄膜。

制备多孔硅膜的工艺条件: 腐蚀液由三份 40% 的氢氟酸和一份无水乙醇配制而成, 腐蚀电流密度  $85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 反应时间  $10 \sim 40 \text{ min}$ 。

## 2.3 用硅烷偶联剂处理多孔硅的工艺

采用加热回流装置对多孔硅薄膜进行表面处理。工艺条件: 20 mL 硅烷偶联剂、80 mL 无水乙醇和 100 mL 异丙醇。控制回流温度  $(70 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , 回流 3 h, 并加强搅拌。试验结束后经自然冷却, 将溶液过滤, 把过滤出的片状多孔硅在  $40 ^\circ\text{C}$  下烘干, 备用。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 多孔硅的形貌表征

宏观上, 多孔硅薄膜表面呈黄褐色或黑色, 表面平整不龟裂; 在微观上, SEM 照片 (图 2) 显示多孔硅表面均匀密布纳米级微孔, 孔径  $2 \sim 7 \text{ nm}$ ; 利用 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪测得多孔硅的孔径分布 (图 3) 范围是  $2 \sim 7 \text{ nm}$ , 用 BET 法测得孔径  $4.3 \text{ nm}$ , 比表面积  $587 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔体积  $1.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 激光共聚焦显微镜照片 (图 4) 显示多孔硅膜的厚度  $130 \mu\text{m}$ ; 用 EDS 对多孔硅进行元素分析结果 (图 5) 显示多孔硅的主要元素是 Si, 此外还存在微量的 O、C 和 F 元素。而这些微量的 C 和 F 元素来自于吸附在多孔硅纳米孔内吸附的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{CO}_2$  和 HF。多孔硅膜中的 O 元素则来自于多孔硅存放在空气中被氧化形成的硅氧化物。

### 3.2 多孔硅表面悬挂键的形成机理

多孔硅表面悬挂键的形成机理如图 6 所示。

在腐蚀液中,  $\text{F}^-$  离子在 P 型单晶硅基体中的空穴 ( $\text{h}^+$ ) 的协助下进攻单晶硅集体中的 Si 原子, 形成  $\text{SiF}_4$  等化合物溶于腐蚀液中。在电场的作用下, 硅基体中的  $\text{h}^+$  不断扩散到基体表面, 在  $\text{F}^-$  离子的作用下 Si 原子不断溶解, 从而形成密布纳米微孔的多孔硅。在多孔硅表面的部分硅原子处于不饱和状态, 从而形成悬挂键。这些不饱和的硅原子吸附酸性溶液中的氢离子 ( $\text{H}^+$ ) 从而形成  $\text{Si}-\text{H}$  键。这些  $\text{Si}-\text{H}$  可以在一定程度上起到稳定化多孔硅的作用, 但这些  $\text{Si}-\text{H}$  键并不稳定, 在空气中容易被氧化破坏, 从而使多孔硅表面的 Si 被氧化。这是多孔硅在空气中不稳定的主要原因。

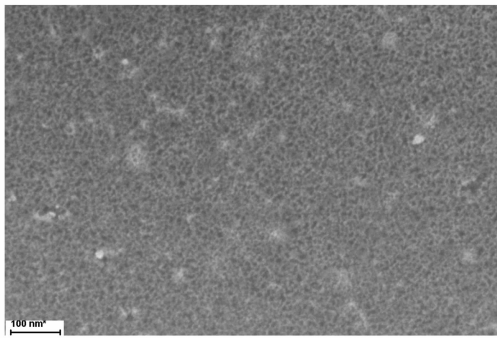


图2 多孔硅薄膜表面的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of porous silicon layers

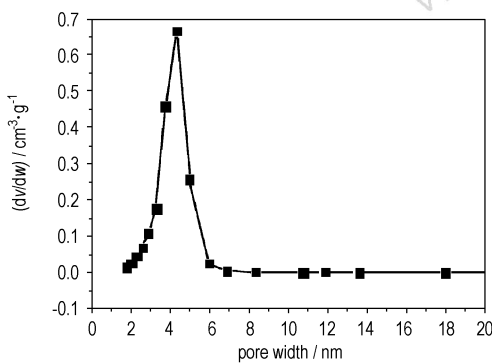


图3 BET 测试多孔硅膜中纳米孔直径的分布

Fig.3 Pore diameter distribution curve of porous silicon layers in BET test

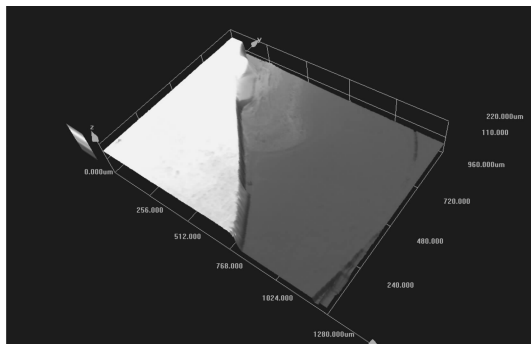


图4 利用激光共聚焦显微镜测试多孔硅薄膜的厚度

Fig.4 Thickness of porous silicon with Laser scanning confocal microscope

表1 三种硅烷偶联剂的名称和化学式

Table 1 The molecular formulas and names of three silane coupling agents

lable	name	molecular formulas
KH550	3-triethoxysilylpropylamine APTES	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
KH560	$\gamma$ -(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilan	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
KH570	[3-(methacryloyloxy) propyl] trimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

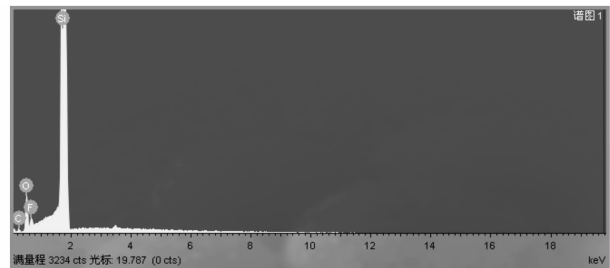


图5 EDS 测试未经过硅烷偶联剂处理的多孔硅膜的元素组成

Fig.5 Elements analysis of porous silicon in EDS test

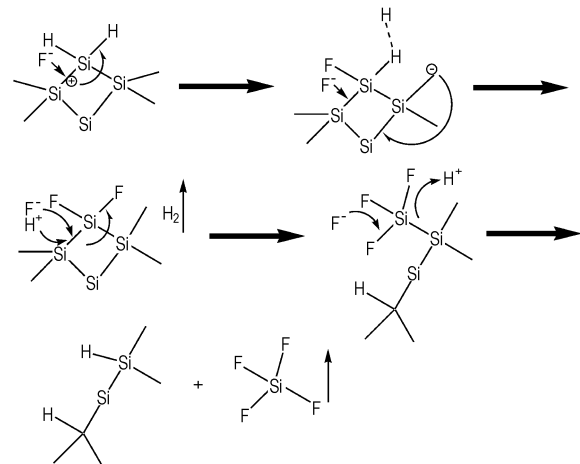


图6 多孔硅表面悬挂键的形成机理

Fig.6 Mechanism of handing bonds on porous silicon surface

### 3.3 经硅烷偶联剂处理的多孔硅的 FTIR 分析

由于多孔硅薄膜是附着在 P 型单晶硅片上的,并且硅片的厚度为 525  $\mu\text{m}$ ,所以直接用带基底的多孔硅薄膜进行 FTIR 测试效果很差。为了得到更好的 FTIR 的测试效果,将多孔硅薄膜从单晶硅片上取下来,用玛瑙研钵研磨成粉末再进行测试,四种样品的 FTIR 图谱见图 7。其中样品 1 是未经处理的多孔硅样品(简称 1 号样品,其余类推),而样品 2、3、4 分别是经 KH550、KH560 和 KH570 处理的多孔硅样品。试验中所用的三种硅烷偶联剂见表 1。

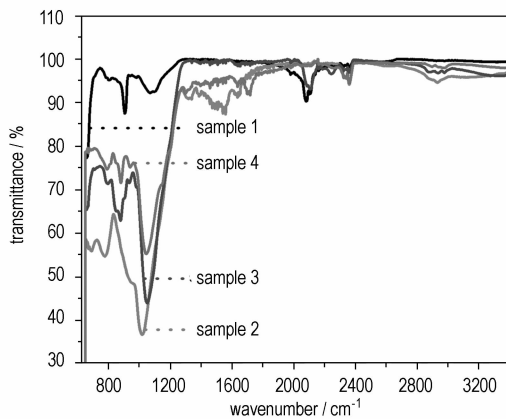


图7 多孔硅的红外图谱

Fig.7 FTIR spectra of different porous silicon powders

由图7可以看到,1号样品主要存在三个吸收峰:  $850\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Si-H}_2$  的弯曲振动峰、 $1000\text{ cm}^{-1}$  左右的  $\text{Si-O}$  拉伸振动峰和  $2100\text{ cm}^{-1}$  前后的  $\text{Si-H}_2$  和  $\text{Si-H}$  拉伸振动峰。 $\text{Si-H}_x$  的存在与多孔硅表面存在 H 钝化的 Si 原子的不饱和键一致,而  $\text{Si-O}$  键振动峰的存在一方面是因为多孔硅表面的  $\text{Si-H}_x$  在空气中不稳定,极易被氧化产生  $\text{Si-O}$  键;另一方面还有可能是在多孔硅表面存在不太稳定的  $\text{Si-OH}$  悬挂键。而与1号样品相比,2号样品在  $812\text{ cm}^{-1}$  和  $908\text{ cm}^{-1}$  前后的吸收峰明显变小,说明经 KH550 处理的多孔硅  $\text{Si-H}$  键数量锐减。1号样品在  $1000\text{ cm}^{-1}$  左右的  $\text{Si-O}$  拉伸振动峰在样品 2、3 和 4 中向  $1000\text{ cm}^{-1}$  处移动并有所加强,这证明硅烷偶联剂在多孔硅表面形成了  $\text{Si-OR}$  键,从而起到了消除了多孔硅表面的悬挂键的作用,达到了稳定化多孔硅的目的。2号和4号样品在  $1480\text{ cm}^{-1}$  出现了  $-\text{CH}_3$  的吸收峰,  $-\text{CH}_3$  基团只能来源于硅烷偶联剂,这也是硅烷偶联剂与多孔硅发生作用的最直接证据。在  $1760\text{ cm}^{-1}$  处4号样品出现  $-\text{C}=\text{O}$  的振动峰,这也只能来源于 KH570 分子中的  $\text{C}=\text{O}$ 。  $2070\text{ cm}^{-1}$  处样品 1 和 3 有  $\text{Si-H}$  的振动峰,说明 KH560 虽然可以与多孔硅表面未饱和键的硅原子结合,但是由于空间位阻的原因有多个悬挂键的 Si 原子并不是所有的悬挂键都能被硅烷偶联剂所饱和。1号样品在  $2116\text{ cm}^{-1}$  和  $2109\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Si-H}_2$  和  $\text{Si-H}$  拉伸振动峰最强,3号次之,2号和4号样品的很弱,说明 KH550 和 KH570 比 KH560 消除多孔硅表面悬挂键的作用要强一些。在  $2900\text{ cm}^{-1}$  和  $2980\text{ cm}^{-1}$  处样品 2、3 和 4 均出现了  $\text{C-H}$  振动峰,而样品 1 此处并没有明显的吸收峰,这证明硅烷偶联剂确实与多孔硅

作用改变了多孔硅表面性质,减少了多孔硅表面的  $\text{Si-H}$  悬挂键。

从图7整体来看,样品 2、3 和 4 的振动峰与样品 1 相比,在低频的振动强度明显加强。结合化学键红外吸收峰的振动频率与成键原子的质量的关系,说明经过硅烷偶联剂处理的多孔硅样品中比较大的基团明显增多,这是硅烷偶联剂与多孔硅发生了反应的明证。

综上所述,消除多孔硅悬挂键的能力与硅烷偶联剂分子本身的性质有关, KH550、KH560 和 KH570 对多孔硅表面状态的改变均具有明显效果,但 KH550 和 KH570 消除多孔硅表面的  $\text{Si-H}$  和  $\text{Si-H}_2$  的效果要强于 KH560。

### 3.4 硅烷偶联剂消除多孔硅表面悬挂键机理的讨论

当制备多孔硅的电化学腐蚀过程结束时,硅基体表面会存在部分硅原子处于高能过渡态,表面存在悬挂键(图8)。由于腐蚀液是酸性的(存在氢氟酸),所以多孔硅表面会吸附一部分氢,可以在一定时间和一定条件下起到钝化硅表面的悬挂键的作用。但多孔硅表面吸附的 H 保护层并不稳定,在空气中存放时会被空气中的氧化性气氛破坏,导致多孔硅表面生成硅的氧化物或  $\text{Si-OH}$  结构,这会大大降低多孔硅的反应活性。这也是文献[24]中发现多孔硅在空气中存放一段时间后制备的多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药难以点火的原因。另一方面,被吸附的氢原子钝化层的稳定性并不高,德国科学家<sup>[15]</sup>发现新鲜的多孔硅在填充液氧的情况下在  $4.2\sim 90\text{ K}$  的低温下即可被引发链式反应,发生强烈爆炸。这证明了被 H 吸附层钝化的多孔硅仍具有很高的反应活性。

为了消除多孔硅表面高活性的悬挂键,形成较稳定的钝化结构,本研究采用三种硅烷偶联剂对多孔硅进行表面改性处理,其原理如图9所示。硅烷偶联剂分子脱去一个或是两个烷基基团  $\text{R}_x$  (此处的烷基基团  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  可以相同也可以不同),通过氧原子与多孔硅表面未饱和的硅原子结合,形成比  $\text{Si-H}_x$  更稳定的化学键,起到增强多孔硅稳定性的作用。

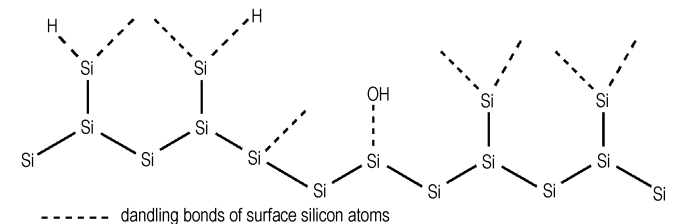


图8 多孔硅表面悬挂键的结构示意图

Fig.8 Two-dimensional sketch of porous silicon surface atoms' dandling bonds

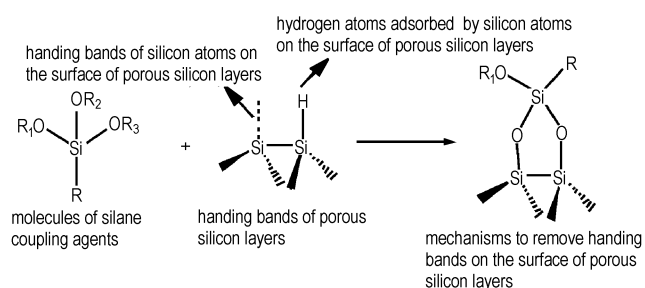


图9 硅烷偶联剂消除多孔硅表面悬挂键的示意图

Fig.9 Sketch of making porous silicon surface silicon atoms reach saturation

## 4 结论

利用电化学双槽腐蚀法可以制得表面均匀分布纳米级孔的多孔硅薄膜,平均孔径4.3 nm,表面平整不龟裂,薄膜厚度达到100 μm以上。而利用硅烷偶联剂KH550、KH560和KH570对多孔硅进行表面改性处理可以大大减低多孔硅表面的Si—Hx键,使不稳定的Si—H键转化成更加稳定的Si—OR键,从而增强多孔硅的化学稳定性。其中KH550和KH570消除悬挂键的效果优于KH560。

### 参考文献:

- [1] McCord P, Yan 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( July 3 ): 68 – 69.
- [2] Can ham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046 – 1048.
- [3] 马家志, 胡明, 田斌, 等. 多孔硅及其在 MEMS 中的应用[J]. *固体电子学研究与进展*, 2003, 23(1): 107 – 111. MA Jia-zhi, HU Ming, TIAN Bin, et al. Porous silicon and its applications in MEMS[J]. *Reseach & Progress of SSE*, 2003, 23(1): 107 – 111.
- [4] 龚孟谦, 曾春莲, 黄伟国, 等. 用恒电解法制备光致发光的掺铽多孔硅[J]. *中国稀土学报*, 1998, 16(2): 126 – 130. GONG Meng-lian, ZENG Chun-lian, HUANG Wei-guo, et al. Photoluminescent holmium-doped porous silicon prepared by a novel electrochemical approach[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1998, 16(2): 126 – 130.
- [5] Lopez H A, Fauchet P M. 1.54 μm electroluminescence from erbium-doped porous silicon composites for photonic applications[J]. *Physica Status Solidi (A) – Applied Research*, 2000, 182(1): 413 – 418.
- [6] Kayahan E, Oskay T, Hacıyev F. Ageing effect on photoluminescence of p-type porous silicon[C]//12th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, Spie-Int Soc Optical Engineering, 2002, 5226: 219 – 222.
- [7] Dimassi W, Bouaicha M, Nouri H, et al. Combination of gettering and etching in multicrystalline silicon used in solar cells processing

- [8] Baik D G, Cho S M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 354(1 – 2): 227 – 231.
- [9] Lee S, Lee E. Characterization of nanoporous silicon layer to reduce the optical losses of crystalline silicon solar cells[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7(11): 3713 – 3716.
- [10] Yamazaki Y. Application of MEMS technology to micro fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2 – 3): 663 – 666.
- [11] Presting H, Konle J, Starkov V, et al. Porous silicon for micro-sized fuel cell reformer units[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 18(1 – 2): 162 – 165.
- [12] Pichonat T, Gauthier-Manuel B, Hauden D. A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1 – 3): 107 – 111.
- [13] Lee Chi-Yuan, Chuang Chih-Wei. A novel integration approach for combining the components to minimize a micro-fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 115 – 120.
- [14] Kovalev D, Timoshenko V Yu, Künzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(6): 683011 – 683014.
- [15] Sailor M J, Trogler W C, Letant S E, et al. Low-power microsensors for explosives and nerve warfare agents using silicon nanodots and nanowires[J]. *Proc of SPIE*, 2001, 4393: 153 – 165.
- [16] Monuko du Plessis, Corrie Conardie. Nano-explosions in porous silicon[J]. *Proc of SPIE*, 2005, 6037: 60370X-1 – 60370X-10.
- [17] Clement D, Diener J, Gross E, et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials[J]. *Physica Status Solidi (A) – Applications and Materials Science*, 2005, 202(8): 1357 – 1364.
- [18] Frederic V Mikulec, Joseph D Kirtland, Michael J Sailor. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(1): 38 – 41.
- [19] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J. Explosive nano-crystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 38 – 41.
- [20] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的进展[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(4): 9 – 13. HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9 – 13.
- [21] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米多孔硅复合材料爆炸反应的实验与理论研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(增刊): 476 – 481. 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, 12(Supplement): 476 – 482.
- [22] Lazaruk S K, Dolbik A V, Labuno V A, et al. Combustion and explosion of nanostructured silicon in microsystem devices[J]. *Physics of Semiconductor Devices*, 2007, 21(9): 1113 – 1119.
- [23] 王守旭. 多孔硅爆炸复合物发火性能的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007. WANG Shou-xu. Study on the initiating properties of porous silicon[D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2007.
- [24] 虞献文, 朱荣锦, 朱自强, 等. 多孔硅的干燥方法[J]. *半导体学报*, 2003, 24(6): 663 – 667. YU Xian-wen, ZHU Rong-jin, ZHU Zi-qiang, et al. Drying of porous silicon[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(6): 663 – 667.

- [25] 虞献文, 陈燕艳, 应桃开, 等. 多孔硅新的表面处理技术[J]. 半导体学报, 2005(26): 406-409.  
YU Xian-wen, CHEN Yan-yan, YING Tao-kai, et al. New surface treatment technique of porous silicon[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005(26): 406-409.
- [26] 贾金涛. 多孔硅的制备及稳定化研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.  
JIA Jin-tao. Study on the preparation and stability of porous silicon [D]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology, 2007.

## Stability of Porous Silicon with Silane Coupling Agent

WANG Shou-xu, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, HU Yan

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

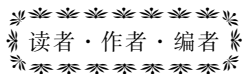
**Abstract:** The uncracked porous silicon (PS) membrane which was fabricated by electrochemical etching technic was used to create nanoenergetic materials (nEMs) in experiments. The average diameter of pores was 4.3 nm, and the thickness of PS membrane was over 100  $\mu\text{m}$ . The surface of PS membrane was modified by suitable coupling agents (KH550, KH560 and KH570). The infra-red spectrum (IR spectrum) of samples was tested by FTIR technology. The experimental results show that the coupling agents can remove the handing bonds on the surface of PS membrane by translating unstable bond of Si—H to much more stable chemical bond Si—OR. And KH550 and KH570 were more suitable to remove the handing bonds than KH560.

**Key words:** applied chemistry; porous silicon; Silane coupling agent; surface modification; banding bond; stability

**CLC number:** TJ55; TJ45; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.019



## 《含能材料》创刊 20 周年纪念活动——专刊征稿

2013 年,《含能材料》迎来创刊 20 周年。过去的 20 年,是我国含能材料科学技术事业大发展的 20 年,也是《含能材料》稳步发展、茁壮成长的 20 年。作为以董海山院士为代表的我国火炸药科技事业的开拓者们创建的专业学术期刊,《含能材料》见证了我国火炸药、推进剂等领域 20 年来的光辉发展历程。20 年来,《含能材料》凝炼出“传承火药文明,创新能源材料”的办刊理念。

重温过去,展望未来,为纪念《含能材料》创刊 20 周年,《含能材料》将于 2013 年 4 月(第 2 期)出版“《含能材料》创刊 20 周年纪念专刊”,并特设新能源材料专栏,报道聚变能源材料、储氢材料、金属氢等新能源材料的研究成果。

为此,特向国内外广大专家征集研究快报、研究论文和综述,以期集中反映我国近年来在含能材料、新概念含能材料及其相关领域取得的重要学术成果。

**稿件类型:**(1) 简要报道新概念含能材料最新研究成果的研究快报(英文),以基金项目为主。(2) 具有较高创新性的原创研究论文;(3) 具有较高水平的综述文章。

**截稿日期:**2012 年 12 月 30 日。

请通过《含能材料》网上投稿系统直接上传稿件,请在“拟投栏目”中选择“《含能材料》创刊 20 周年纪念专刊”。

《含能材料》编辑部