

文章编号: 1006-9941(2012)04-0400-06

## 硅烷偶联剂稳定化处理的多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 的反应性能

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新型含能材料,研究了经硅烷偶联剂稳定化处理的多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的反应性能。用电化学腐蚀法制备了多孔硅,用 KH550、KH560 和 KH570 改性了多孔硅,制成了 10/90-多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药。用氧弹、DSC、TG、MS 测定了多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药的反应性能,用 XRD 分析了多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药分解和燃烧后的残渣。结果表明:(1) 经硅烷偶联剂 KH550、KH560、KH570 处理的多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药(样品 2、样品 3、样品 4)的放热量低于未经硅烷偶联剂处理的多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药(样品 1),但其放热峰温度未发生改变,表明硅烷偶联剂只影响多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药分解反应的动力学行为;(2) 样品 1~4 燃烧热值的降低次序为样品 2 > 样品 3 > 样品 4 > 样品 1;(3) 多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  点火药分解和燃烧后的残渣为氧化铅和硅酸铅;(4) 硅烷偶联剂 KH550、KH560 和 KH570 可使多孔硅在空气中的稳定性提高。

**关键词:** 应用化学; 多孔硅; 硅烷偶联剂; 稳定化; 反应性能

**中图分类号:** TJ45; Q69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.004

### 1 引言

多孔硅是 20 世纪 50 年代由美国贝尔实验室首先发现的<sup>[1]</sup>。由于多孔硅不同于块体硅材料的独特性质,它在过去的几十年里得到了广泛的研究。由于多孔硅容易氧化和氧化硅固有的优良的绝缘性能,多孔硅在 20 世纪 70 年代就作为 SOI(Silicon-On-Insulator)结构<sup>[2]</sup>在大规模集成电路和超大规模集成电路领域中得到了广泛应用。1990 年,英国的 L. T. Canham<sup>[3]</sup>发现了多孔硅的光致发光现象,引起了多孔硅研究的新热潮。随后,美国学者 P. McCord 等在 1992 年发现的浓硝酸与多孔硅的爆炸现象<sup>[4]</sup>开创了多孔硅在新型纳米含能材料领域的应用。此后,1996 年 G. J. Fan 等<sup>[5]</sup>发现了 Si/PbO 系统的反应;2001 年 D. Kovalev 等<sup>[6]</sup>报道了多孔硅与液氧在低温下的爆炸反应;2008 年 Monuko du Plessis 等<sup>[7]</sup>报道了分别添加  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 S 的多孔硅的爆炸反应;俄罗斯科学家 S. K. Lazaruk 等<sup>[8]</sup>研究了填充  $\text{KNO}_3$  的多孔硅的热爆炸现象。国外研究多孔硅制备新型含能材料的还有 D. Clément 等<sup>[9-15]</sup>。中国工程物

理研究院<sup>[16-17]</sup>、南京理工大学<sup>[18-19]</sup>兵器 213 所<sup>[20]</sup>和重庆大学<sup>[21]</sup>等单位对多孔硅的制备以及其在含能材料方面的应用进行了研究,其中南京理工大学的研究表明,新制备的多孔硅表面化学性质极为活泼,在空气中存放时容易被氧化从而降低多孔硅的反应活性,而当多孔硅在空气中的存储时间达到两周时,多孔硅在 4A 的激发电流下也不能与  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  反应<sup>[17]</sup>。因此,南京理工大学化工学院<sup>[18]</sup>利用硅烷偶联剂对多孔硅进行稳定化处理并达到了预期的目标。在此基础上,本工作将重点研究硅烷偶联剂稳定化处理对多孔硅/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$  反应性能的影响。

### 2 实验

#### 2.1 多孔硅的制备

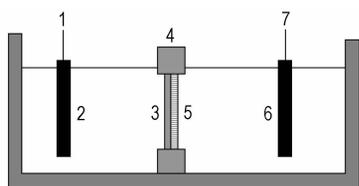
采用电化学双槽腐蚀法制备多孔硅,所用硅片为 B 掺杂的 P 型单晶硅片,(100)晶面,厚度( $525 \pm 25$ )  $\mu\text{m}$ ,电阻率  $0.1 \sim 0.3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ;采用 Pt 平板电极,电极尺寸  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ ,纯度 99.95%。制备多孔硅的装置见图 1<sup>[21]</sup>。

制备多孔硅膜的工艺条件:腐蚀液是由氢氟酸(浓度 40%,分析纯)和无水乙醇(分析纯)以 3:1 的体积比配制,腐蚀电流密度  $85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,反应时间  $10 \sim 40 \text{ min}$ 。反应结束后,分别用丙酮和无水乙醇将多孔硅彻底漂洗,保存在洁净的无水乙醇中,以防止多孔硅被空气氧化。

收稿日期: 2011-08-25; 修回日期: 2011-12-07

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制备、微结构、点火和爆炸性能的研究。e-mail: hongliushu03@gmail.com

通信联系人: 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

图1 多孔硅腐蚀槽示意图<sup>[21]</sup>

1—阳极, 2—铂金电极, 3—硅基底, 4—支架, 5—多孔硅, 6—铂金电极, 7—阴极

Fig. 1 Sketch of etching cell to fabricate porous silicon

1—anticathode, 2—Pt electrodes, 3—silicon substrates, 4—bracket, 5—porous silicon, 6—Pt electrodes, 7—cathode

表1 试验中所用的三种硅烷偶联剂的名称和结构式

Table 1 Name and structure of silane coupling agents

trade name	name	structure	molecular weight
KH550	3-triethoxysilylpropylamine APTES	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	221
KH560	$\gamma$ -(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilan	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	236
KH570	[3-(methacryloyloxy) propyl] trimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	248

### 2.3 样品制备

将经过硅烷偶联剂处理的多孔硅膜用玛瑙研钵研细,加入适量溶解好的硝化棉混合均匀,再加入分析纯级的Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(多孔硅粉与Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量比为1:9),混合均匀,制成多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>点火药片。试验所用4种样品见表2。

表2 样品详情

Table 2 Conditions of samples 1-4

No.	silane coupling agents
sample 1	porous silicon was not modified by silane coupling agents
sample 2	porous silicon was modified by KH550
sample 3	porous silicon was modified by KH560
sample 4	porous silicon was modified by KH570

## 3 结果与讨论

### 3.1 多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的热分析测试

测试仪器和测试条件: DSC823e型差示扫描量热仪(DSC),瑞士梅特勒托利多公司; TGA/SDTA815e型热重/差热同步分析仪,瑞士梅特勒托利多公司; QMS403C型质谱仪,德国耐驰公司; 在测试中, TG同质谱联用, 升温速率是15 K·min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>气氛, N<sub>2</sub>流量30 mL·min<sup>-1</sup>。

4种样品的DSC曲线如图2所示。DSC测试结果表明: 4种样品放热峰的位置变化不明显, 而且反

### 2.2 多孔硅的稳定化处理

将在无水乙醇中保存的多孔硅在40℃下于真空干燥箱中彻底干燥, 将多孔硅膜从硅基体上剥离后放入加热回流装置中对多孔硅进行稳定化处理。处理多孔硅的溶液由20 mL硅烷偶联剂、80 mL无水乙醇和100 mL异丙醇配制成, 控制回流温度(70±5)℃, 回流时间3 h。回流结束后将母液自然冷却, 过滤, 把得到的多孔硅在真空干燥箱中烘干, 控制烘干温度不超过40℃。试验中所用硅烷偶联剂的常用名称、化学名称和结构式见表1。

应起止温度也基本相同, 但是放热量却明显不同: 从1号样品到4号样品的放热量分别是157.12, 91.92, 54.10, 30.55 J·g<sup>-1</sup>。

这说明硅烷偶联剂基本没有改变多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>药剂的化学反应热力学性质, 而是仅仅改变了其化学反应动力学性质, 同时也说明硅烷偶联的稳定化处理对多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的反应具有明显的影响: 三种硅烷偶联剂均使多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在DSC测试中的放热量明显降低, 都起到了将多孔硅稳定化的作用。

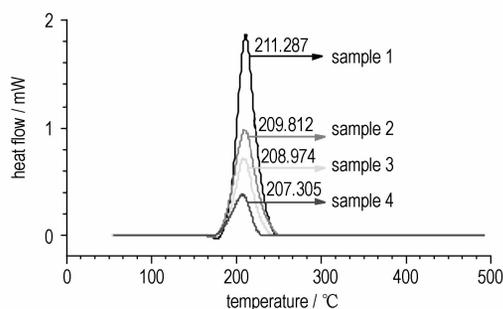


图2 样品1~4的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of samples 1-4

图3是多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的TG曲线, 图4是升温速率15 K·min<sup>-1</sup>、N<sub>2</sub>气氛下TG测试中的质谱图(TG同质谱是联用的)。TG测试结果: 表明四个样品的失重曲线都可以分为两个阶段, 其第一步的失重率小于5%, 这是由于硝化棉的分解导致的; 第二步是多孔硅与Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>反应的失重。TG曲线表明四个样品第二步

失重的起始温度均在 200 °C 左右, 这一步的失重包括硅烷偶联剂的分解和多孔硅与  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的反应。从图 3 的失重曲线可以得出结论: KH550、KH560 和 KH570 对多孔硅的稳定化作用依次增强。

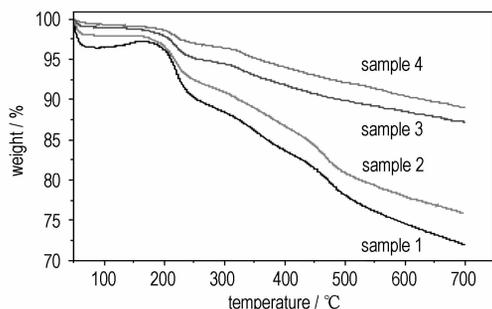


图 3 样品 1~4 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of samples 1-4

从图 4 可得到: (1) 从质量数为 18 的质谱曲线可以读出: 1 号样品在 500 s 之后出现唯一的一个较大的质谱峰; 2 号样品在 250 s 和 500 s 前后分别出现两个较小的质谱峰; 3 号样品同 1 号样品相同的位置出现质谱峰, 但强度明显小于 1 号样品; 4 号样品在 250 s 之后、500 s 之前出现两个质谱峰, 并且质谱峰强度最高。(2) 从质量数为 44 的质谱曲线可以读出: 1 号样品和 2 号样品在 500 s 之后和 1500 s 左右均出现两个明显的质谱峰且质谱峰位置相同, 只是 1 号样品的第一个质谱峰稍强; 3 号样品第一个质谱峰的位置同 1 号和 2 号样品相同, 只是峰强度明显变小, 而 3 号样品的第二个质谱峰在 750 s 和 1000 s 之间且非常微弱; 4 号样品此条质谱曲线无明显变化。(3) 对于质量数为 60 的质谱峰, 四个样品都无明显变化。因此, 从图 4 可以得出结论: (1) KH560 中对多孔硅起稳定化作用的基团中的 H 最稳定, 稳定性远高于多孔硅表面的 Si-H 键。(2) KH550、KH560 和 KH570 对多孔硅起稳定化作用的基团中 C 的稳定性依次升高, 并且对多孔硅的稳定作用也依次升高。因此, 综合考虑图 2、图 3 和图 4, KH560 中对多孔硅其稳定作用的基团中的 H 具有最高的稳定性, 而 KH570 对多孔硅中 Si 具有最好的稳定化作用。

为了全面评估硅烷偶联剂对多孔硅的稳定作用, 利用 XRD 技术分析了上述 4 种样品的 DSC 分解残渣成份 (见图 5)。结果表明, 残渣中是  $\text{PbO}$  (PDF 卡片号: 05-0561), 而且残渣中没有检出硅的氧化物, 这说明图 4 中质量数为 44 的粒子为  $\text{CO}_2$  和  $\text{SiO}$ 。因此在热分析过程中, 多孔硅中的 Si 主要被氧化成  $\text{SiO}$ 。

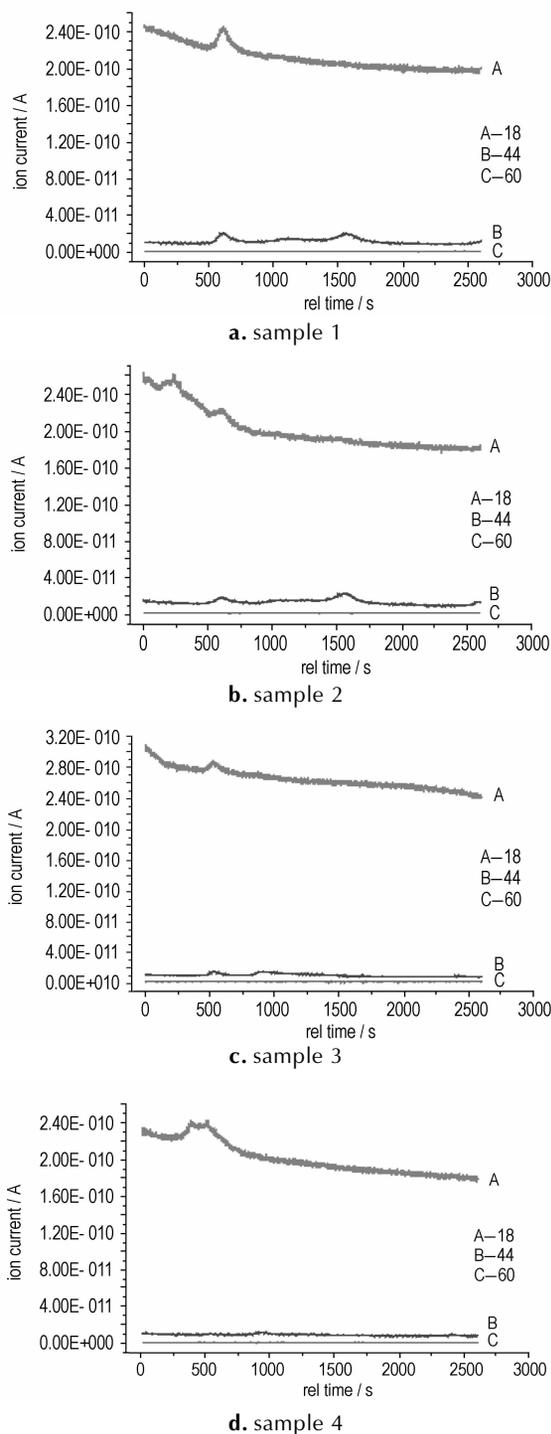


图 4 样品 1~4 的质谱图

Fig. 4 MS curves of samples 1-4

因此, 在 DSC 和 TG 测试中存在多孔硅与  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的化学反应:



对 4 种样品反应过程的 DSC、TG、质谱测试和对其 DSC 反应残渣的 XRD 测试都说明在 DSC 过程中反应按

式(1)进行。反应过程中 Si 被氧化生成 SiO(常温下为气态)。Si 被氧化成 SiO 的  $\Delta_f G^\theta$  是  $-126.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而被氧化生成 SiO<sub>2</sub> 的  $\Delta_f G^\theta$  是  $-856.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,四种样品在 DSC 测试过程中生成 SiO 而不是 SiO<sub>2</sub>,这是样品在测试中放热量不高的重要原因。

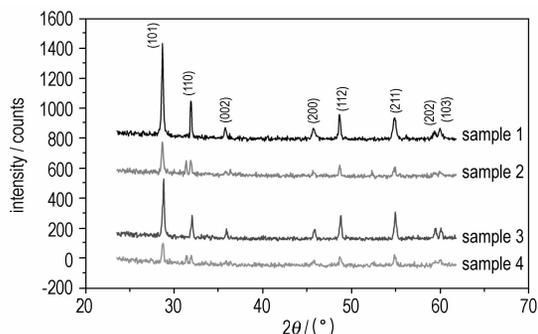


图5 DSC 测试后样品 1~4 分解残渣的 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra of decomposition residues of samples 1-4 after DSC testing

### 3.2 多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的燃烧测试

为了将多孔硅应用于纳米含能材料领域,多孔硅不仅需要合适的稳定性还需要适当的化学反应活性,也就是要求多孔硅要在稳定性和反应性之间取得适当的平衡。为了测试经硅烷偶联剂稳定化处理的多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的反应性能,本实验采用自动量热仪测试多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 点火药在充氧(2 MPa)条件下的燃烧热。该自动量热仪采用镍铬合金桥丝点火,桥丝直径 0.08 mm,电阻率  $264 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ 。自动量热仪首先利用纯苯甲酸压成的药片在充氧至 2 MPa 的条件下校准,然后利用该自动量热仪分别测试样品的燃烧热(见表 3)。表 3 的数据表明:经过硅烷偶联剂处理的 2 号、3 号、4 号样品的燃烧热都明显高于未经过硅烷偶联剂处理的 1 号样品。而 2 号、3 号和 4 号样品的反应热随硅烷偶联剂分子量的增大而降低,说明这三种硅烷偶联剂对多孔硅既起到了稳定化的作用又不至于过分影响多孔硅的反应活性,宜即表明,采用硅烷偶联剂对多孔硅进行稳定化处理,既能在常温常压下增强多孔硅的稳定性,又不至于影响多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的燃烧,在多孔硅的稳定和化学活性之间得到了良好的平衡,同时这三种硅烷偶联剂还可以实现对多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 燃烧热的调控。

热分析过程中的化学反应是缓慢进行的,而点火药在实际使用中发生的却是剧烈的燃烧反应。因此,为了分析硅烷偶联剂对样品燃烧性能的影响,在氧弹中测试了样品的燃烧热(结果见表 3)并对燃烧后的残渣进行 XRD 分析。多孔硅/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在空气中燃烧后的残渣和

残渣中的金属铅颗粒,如图 6 所示。而经 DSC 测试的样品残渣中却只含有 PbO 而不含单质 Pb。这说明样品在 DSC 测试中的反应与它的燃烧反应是不同的。

为证明以上推测,将样品在自动量热仪中燃烧后的残渣进行分析。1~4 号样品在自动量热仪中燃烧后的残渣经玛瑙研钵研磨,发现里面存在大量微小的软金属颗粒,可以确认是金属铅。过 200 目筛后的残渣粉末呈白色泛微黄,经 XRD 测试发现残渣的结晶性很差。为了得到较好 XRD 数据,将过 200 目筛后的粉末在马弗炉中于 400 °C 下灼烧 4 h,得到图 7 的 XRD 测试图谱。这时残渣粉末变成暗红色,说明灼烧后残渣中存在铅的氧化物。

表 3 样品 1~4 的燃烧热

Table 3 Combustion heat of samples 1-4

samples	Q/kJ · g <sup>-1</sup>
standard sample (benzoic acid)	26.327
sample 1	0.9728
sample 2	2.7823
sample 3	2.0521
sample 4	1.4293



a. residues of sample 1      b. lead particles in residues

图 6 样品 1 在空气中燃烧后的固体残渣

Fig. 6 Residues of sample 1 after combustion in air

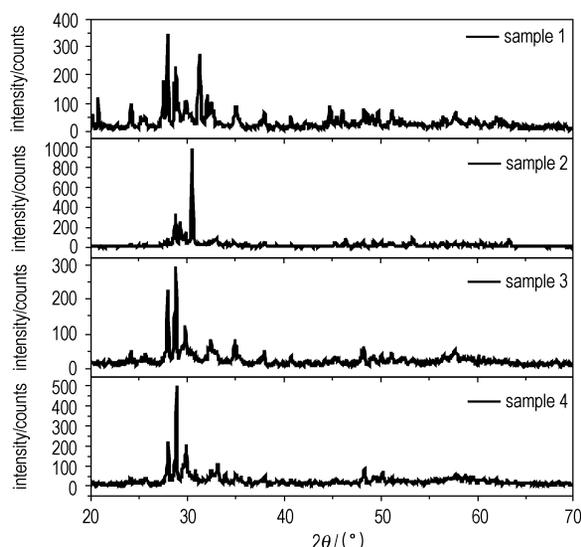


图 7 燃烧后样品 1~4 残渣的 XRD 谱

Fig. 7 XRD spectra of residues of samples 1-4 after combustion

分析图 7 发现: 在 4 种样品中均检出有硅酸铅, 但它们的化学式并不相同, 分别是  $Pb_2SiO_4$ 、 $Pb_4SiO_6$ 、 $Pb_{11}SiO_{17}$  和  $Pb_{11}SiO_{17}$ 。这说明硅烷偶联剂对多孔硅/ $Pb_3O_4$  的燃烧过程也有影响, 也许正是反应产物的不同导致了其具有不同的燃烧热。

#### 4 硅烷偶联剂消除多孔硅表面悬挂键的机理

电化学腐蚀法制备的多孔硅表面存在大量的悬挂键。这是因为当关闭电源结束多孔硅的电化学腐蚀过程时, 硅基体表面仍然会有部分硅原子处于化学反应的中间阶段即部分硅原子处于高能态的过渡态, 这些处于高能态的硅原子就是多孔硅表面悬挂键的来源(图 8)。并且, 电化学腐蚀法制备多孔硅的腐蚀液是酸性的, 这样在多孔硅的表面就不可避免地存在吸附的 H 原子<sup>[6]</sup>。这些吸附的氢原子也起到了将多孔硅稳定化的作用<sup>[6]</sup>。但是多孔硅表面吸附的 H 原子层稳定性有限, 它们容易被空气中的氧化性物质所氧化, 导致多孔硅表面生成了硅的氧化物, 严重影响了多孔硅的化学反应活性。该结果同文献<sup>[18]</sup>的研究结论一致。

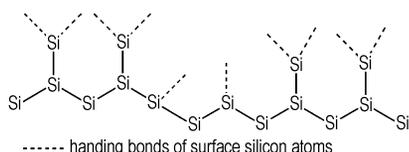


图 8 多孔硅表面悬挂键的二维示意图

Fig. 8 Two-dimensional sketch of porous silicon surface dangling bonds

理论上, 有机基团与具有未饱和键的硅原子结合可以消除多孔硅表面的悬挂键, 从而可以实现多孔硅的稳定化。文献<sup>[22]</sup>采用  $CH_3I$  等烯烃对多孔硅进行化学稳定化处理, 但  $CH_3I$  毒性很大。因此, 本研究采用常见且毒性小的硅烷偶联剂 KH550、KH560 和 KH570, 利用加热回流技术对多孔硅进行化学稳定化处理。硅烷偶联剂对多孔硅稳定化的原理见图 9。硅烷偶联剂分子脱去一个或是两个烷基基团  $R_x$  (此处的烷基基团  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  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  $SiH_x$  更稳定的化学键, 起到增强多孔硅稳定性的作用。同时由于与多孔硅结合的是有机基团, 它既可以大大增强多孔硅在空气等弱氧化性环境下的稳定性又不会影响多孔硅与  $Pb_3O_4$  等强氧化剂的反应性能。这可以由多孔硅/ $Pb_3O_4$  点火药的热分析和在自动量热仪中

的测试结果证明。也就是说, 硅烷偶联剂增加了多孔硅在室温下的化学稳定性, 但其与  $Pb_3O_4$  等强氧化剂的燃烧反应并没有因为硅烷偶联剂的影响而难以进行。

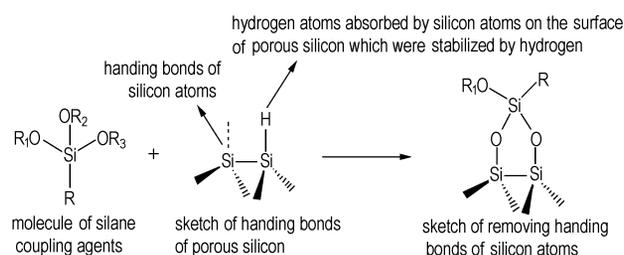


图 9 硅烷偶联剂消除多孔硅的悬挂键的原理图

Fig. 9 Sketch of removing hanging bonds of porous silicon

#### 5 结论

热分析结果表明, 经硅烷偶联剂稳定化处理后的多孔硅与  $Pb_3O_4$  的反应放热量比未经处理的多孔硅与  $Pb_3O_4$  的放热量明显降低, 但放热峰的位置基本无变化。这说明硅烷偶联剂增强了多孔硅在较温和条件下的稳定性。自动量热仪的测试结果表明: 经硅烷偶联剂处理的多孔硅/ $Pb_3O_4$  点火药的放热量远高于未经硅烷偶联剂处理的多孔硅/ $Pb_3O_4$  点火药, 放热量是未经处理的样品的 1.47 ~ 2.86 倍。这表明, 硅烷偶联剂的稳定化处理对多孔硅在较强烈的条件下的燃烧反应并无不利影响, 是一种对多孔硅/ $Pb_3O_4$  点火药剂进行调控的可行技术。因此, 硅烷偶联剂 KH550、KH560 和 KH570 对多孔硅的稳定化处理既大大增强了其在温和条件(如储存条件下)下抗缓慢氧化的能力(即稳定性)又对其在较强烈条件下的燃烧反应无不利的影响。所以, 本研究中采用的三种硅烷偶联剂对多孔硅的稳定化处理是合适的, 具有良好的应用价值。

综上所述, 硅烷偶联剂 KH550、KH560 和 KH570 对多孔硅的表面改性处理大大降低了多孔硅表面活性中心的数量, 在不影响其燃烧性能的条件下大大增强了多孔硅在储存条件下的稳定性, 这三种硅烷偶联剂不仅可以在多孔硅的稳定性和反应性之间取得良好的平衡还可以调整多孔硅/ $Pb_3O_4$  的燃烧热, 实现了预期的研究目标。

#### 参考文献:

- [1] Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon[J]. *The Bell System Technical Journal*, 1956, 35: 333 - 347.
- [2] Imai Kazuo. A new dielectric isolation method using porous silicon[J]. *Solid-State Electronics*, 1981, 24(4): 159 - 164.
- [3] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electro-

- chemical and chemical dissolution of wafers[J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046–1048.
- [4] 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: 68–69.
- [5] Fan G J, Son X P, Quan M X, et al. Explosive reaction during mechanical alloying of the Si/PbO system[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 35(9): 1065–1069.
- [6] Kovalev D, Timoshenko V Yu, Kunzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(6): 683011–683014.
- [7] Monuko du Plessis, Corrie Conardie. Nano-explosions in porous silicon[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, 147: 226–229.
- [8] Lazaruk S K, Dolbik A V, Labunov V A, et al. Combustion and explosion of nanostructured silicon in microsystem devices[J]. *Physics of Semiconductor Device*, 2007, 41(9): 1113–1116.
- [9] Clément D, Diener J, Gross E, et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials[J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2005(8): 1357–1364.
- [10] Monuko du Plessis. Investigating nanoporous silicon explosive devices[J]. *Phys Status Solidi C*, 2009, 6(7): 1763–1768.
- [11] Wayne Churaman, Luke Currano, Anant Kumar Singh, et al. Understanding the high energetic behavior of nano-energetic porous silicon[J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 464: 198–201.
- [12] Christopher D Malec, Nicolas H Voelcker, Joseph G Shapter, et al. Carbon nanotubes initiate the explosion of porous silicon[J]. *Materials Letters*, 2010, 64: 517–2519.
- [13] Sailor M J, Troglor 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*, 4393: 153–165.
- [14] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J, et al. Explosive nano-crystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 38–41.
- [15] Clement D, Diener J, Kovalev D. Explosive porous silicon—from laboratory accident to industrial application[C]//Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICP. Karlsruhe, June 29–July 2, 2004: 5/1–5/11.
- [16] 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, 8(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 and Propellants*, 2005, 8(4): 9–13.
- [17] 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(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(Supplement): 476–482.
- [18] 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 University of Science and Technology, 2007.
- [19] 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. Study on preparation and properties of porous silicon energetic chips[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 527–531.
- [20] 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(6): 9–11.  
XUE Yan, LU Bin, XIE Rui-zhen, et al. Study on property of nanoporous silicon/oxidant systems[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(6): 9–11.
- [21] 黎黎明, 胡欣, 陈建文. 多孔硅/高氯酸钠复合材料的合成与爆炸特性研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(6): 727–730.  
LI Xue-ming, HU Xin, CHEN Jian-wen. Study on synthesis and explosion properties of porous silicon/NaClO<sub>4</sub> composite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 727–730.
- [22] Inez N Lees, Haohao Lin, Christie A Canarie, et al. Chemical stability of porous silicon surfaces electrochemically modified with functional alkyl species[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 9812–9817.

## Reactive Performances of Porous Silicon/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Stabilized by Silane Coupling Agents

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

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

**Abstract:** For applications of porous silicon in energetic materials field, the reactivity of porous silicon/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified by silane coupling agents was studied. The porous silicon used in this work was fabricated by an electrochemical etching technique and modified by KH550, KH560 and KH570, and the 10/90- porous silicon/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ignition composition was prepared. The reactive performances of the ignition composition were measured by oxygen bomb, DSC, TG and mass spectrometry. The residues after decomposition and combustion were analyzed by XRD. The results show that: (1) the heats released from samples 2, 3 and 4 modified by silane coupling agents KH550, KH560 and KH570 respectively, are higher than that of sample 1, which is not modified by silane coupling agents, but their temperatures of exothermic peaks are same, showing that the silane coupling agents just affect the kinetic behavior of decomposition reaction of the ignition composition; (2) The values of combustion heat of samples 1–4 decrease in the order: sample 2 > sample 3 > sample 4 > sample 1; (3) the residues of all porous silicon/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> after decomposition and combustion are PbO and lead silicate, respectively; (4) the KH550, KH560 and KH570, make the stability of the porous silicon in air enhance.

**Key words:** applied chemistry; porous silicon; silane coupling agent; stabilizing; chemical property

**CLC number:** TJ45; Q69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.004