

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.01.001

填充叠氮化铜的碳纳米管纳米材料的制备研究^{*}

张程刚 胡 艳 郭 锐 叶迎华 沈瑞琪
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 首先采用电化学沉积法在碳纳米管中沉积铜,再利用叠氮化反应制备填充叠氮化铜的碳纳米管纳米材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和X射线能谱(EDS)对样品的微观形貌和晶体结构进行表征。结果表明,利用电化学沉积方法在定向碳纳米管中空管腔内合成了针状纳米枝晶铜,非连续的枝晶结构有利于后续的气固叠氮化反应,最终制备得到填充叠氮化铜晶体的碳纳米管纳米材料。

[关键词] 碳纳米管;叠氮化铜;电化学沉积法

[分类号] TB332

Preparation of Copper Azide Filled Carbon Nanotubes

ZHANG Chenggang, HU Yan, GUO Rui, YE Yinghua, SHEN Ruiqi
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Copper azide filled carbon nanotubes were prepared by azide reaction on carbon nanotubes electrochemically deposited with copper. The morphology and crystal structure of the product were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray energy spectrum (EDS). Results show that the formation of dendritic-coppers within the aligned carbon nanotubes by electrochemical deposition and the discontinuous distribution of dendritic structure would be in favor of further gas-solid azide reaction and the resultant copper azide filled carbon nanotubes.

[KEYWORDS] carbon nanotubes; copper azide; electrochemical deposition method

引言

随着弹药技术的发展,传统装药的体积、成本和可靠性等方面已经难以满足需求,小型化、智能化、成本低以及可靠性高成为装药发展的要求。叠氮化铜^[1-3]作为一种高能量的含能材料,其起爆能力显著高于叠氮化铅和斯蒂芬酸铅^[4-5],且铜的毒性小于铅,对身体和环境的危害小。但是,由于叠氮化铜具有较高的静电感度和机械感度,从而限制了其在实际生产中的应用。

基于碳纳米管具有特殊的一维结构和优良的物理化学性质^[6],不论是碳纳米管掺杂复合物、碳纳米管外壁负载复合物还是碳纳米管内部填充复合物,其性质都会发生不同程度的改变^[7-8]。虽然利用

电化学技术已经可以很好地在碳纳米管外壁沉积金属材料,但在碳纳米管内部利用电化学技术沉积的例子还是较少,比较常见的都是在多孔阳极氧化铝(AAO)模板沉积金属^[8-13]。因为AAO模板具有良好的通透性和润湿性,电解液易于浸入模板孔道,比较适合金属纳米线形成,而碳纳米管具有超疏水特性,与AAO模板相比存在较大差异,所以利用电化学技术在碳纳米管内部沉积金属较为困难。Pelletier等^[14]在AAO模板制备的定向碳纳米管阵列的基础上,利用物理吸附的方法将纳米氧化铜胶体颗粒填充于碳纳米管管腔中,再利用氢气将填充的纳米氧化铜颗粒还原为铜,进一步叠氮化反应获得填充叠氮化铜的碳纳米管纳米材料。王燕兰等^[15]采用电化学沉积法将纳米铜颗粒填充于碳纳米管管腔中,制备叠氮化铜填充的碳纳米管纳米材料,但文

^{*} 收稿日期:2016-10-11
基金项目:江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20140788);预研基金项目(9140A05070114BQ02073)
作者简介:张程刚(1991-),男,硕士,主要从事碳纳米管等含能材料方面的研究。E-mail:1289788348@qq.com
通信作者:胡艳(1977-),女,副研究员,主要从事含能材料应用技术研究。E-mail:huyan@njust.edu.cn

章中并未对碳纳米管管腔中填充的铜和叠氮化铜进行详细的结构表征。本文中,采用化学气相沉积法在 AAO 模板中制备定向碳纳米管阵列,然后利用电化学沉积技术在其内部管腔中沉积铜,再采用气固叠氮化反应得到填充叠氮化铜的碳纳米管,对该材料的微观形貌和晶体结构进行了表征和分析。

1 试验

1.1 试剂与仪器

定向碳纳米管阵列是利用双通阳极氧化铝(AAO)模板(直径 25 mm,厚度 60 μm,孔径 200 nm,上海上木科技有限公司)制备得到。试验中用到的试剂包括五水硫酸铜、硼酸、氢氧化钠、叠氮化钠、硬脂酸、无水乙醇等,所用的试剂均为分析纯。

纳米材料制备过程中用到的仪器包括真空管式炉(上海大恒光学精密机械有限公司),电化学工作站(武汉科斯特有限公司)。采用场发射扫描电子显微镜(日立高新技术公司,仪器型号:S-4800 II FESEM)和场发射 300 kV 高分辨透射电镜(FEI 公司,仪器型号:TecnaiG2F30 S-Twin TEM)对样品的微观形貌和晶体结构进行表征。

1.2 定向碳纳米管的制备

本文中,采用化学气相沉积法在 AAO 模板中制备定向碳纳米管。首先,将 AAO 模板置于真空管式炉中,在真空条件下,以 10 °C/min 的升温速率由室温升至 700 °C。然后,通入乙炔、氢气和氩气的混合气体(乙炔为碳源,氢气为还原气体,氩气为保护气),控制乙炔和氢气的流量比为 2:1,并保持真空度为 0.05 MPa,恒温 150 min。试验结束后,关闭气体阀门和真空管式炉,使样品在氩气气氛下自然冷却至室温,取出样品,此时得到沉积有定向的碳纳米管阵列的 AAO 模板。

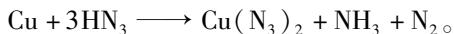
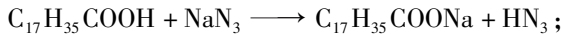
1.3 填充铜的碳纳米管纳米材料的制备

在定向碳纳米管制备的基础上,采用电化学沉积法,在碳纳米管中空管腔内原位制备铜。首先,在沉积了定向碳纳米管阵列的 AAO 模板的一个表面进行喷金(Pt)处理;然后,以 AAO 模板的喷金表面作为工作电极,以铂电极作辅助电极,以 Ag/AgCl 电极作参比电极,采用恒电流法进行电化学沉积反应。电化学沉积过程中,电流密度大小为 0.6 mA/cm²,沉积时间为 1 h,电解液组分包括五水硫酸铜(50 g/L)和硼酸(15 g/L)。电化学沉积结束后,用 2 mol/L 的氢氧化钠溶液浸泡样品以除去 AAO 模板,并用去离子水洗涤多次,最终得到填充铜的碳

纳米管纳米材料的粉末样品。

1.4 叠氮化反应

利用叠氮化钠与硬脂酸反应制备得到叠氮酸气体,然后利用气固反应实现铜的叠氮化反应,具体反应方程式如下:

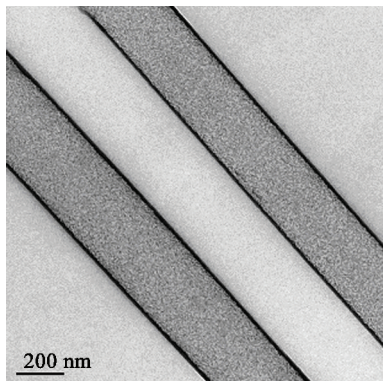


在 250 mL 的圆底烧瓶中同时加入叠氮化钠(1 g)与硬脂酸(5.5 g),并用集热式磁力搅拌器加热至 130 °C 左右,反应得到叠氮酸。试验过程中要缓慢搅拌,使生成的叠氮酸气体缓慢地通过样品 48 h,与铜反应,并在试验开始与结束后通入氮气。叠氮酸及叠氮化铜容易发生爆炸,故叠氮化反应的整个过程均在通风橱中进行。

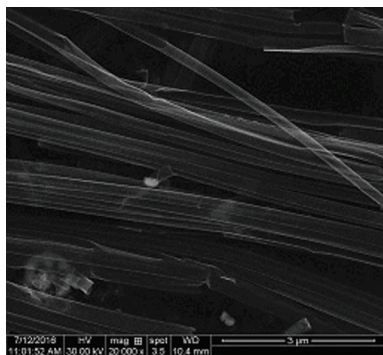
2 结果与分析

2.1 定向碳纳米管的表征

图1为制备的定向碳纳米管阵列的透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)照片。可以看出,利用化学气相沉积法制备的碳纳米管具有



(a)TEM



(b)SEM

图 1 去模板后定向碳纳米管的 TEM 和 SEM 照片

Fig. 1 TEM and SEM images of CNTs array without AAO template

两端开口、高度定向和尺寸均一的特点,而且去除 AAO 模板后,碳管之间也无任何缠绕现象,进一步证明了制备的碳纳米管具有高度定向的特性。经过化学气相沉积后的 AAO 模板表面孔道没有碳膜覆盖,且模板未发生弯曲,这对于进一步的电化学沉积试验也是非常重要的。

图 2 为制备的定向碳纳米管阵列的 X 射线能谱(EDS)谱图,元素分析见表 1。谱图中几乎全为碳元素,说明去除模板后,样品几乎都为碳纳米管,且化学气相沉积法制备碳纳米管阵列过程中无其他杂质产生,这也与电镜观察到的现象一致。

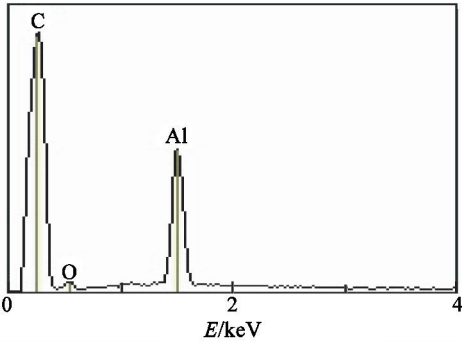


图 2 去模板后定向碳纳米管阵列的 EDS 谱图
Fig. 2 EDS spectrum of CNTs array without AAO template

表 1 元素分析

Tab. 1 Elemental analysis

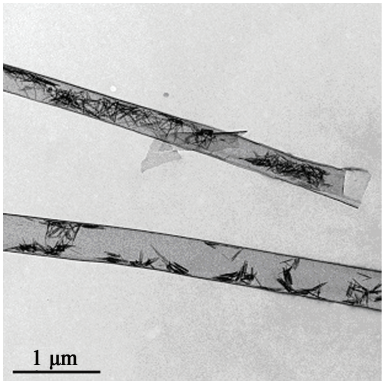
元素	质量百分比/%	原子数百分比/%
C	88.68	93.43
O	3.92	3.10
Al	7.41	3.47

2.2 填充铜的碳纳米管纳米材料的表征

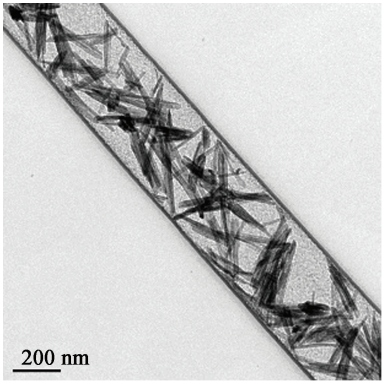
图 3 为填充铜的碳纳米管的 TEM 照片。可以看出,纳米铜以针状枝晶的形式填充于碳纳米管管腔中,不同于以往金属填充的形貌,透射电镜的暗场照片也证实了铜存在于碳纳米管管腔中。大多数文献中,金属填充碳纳米管管腔均生成实心的金属纳米线,本文中这种非实心的结构更容易对填充的铜进行进一步气固叠氮化反应。

为了进一步验证碳纳米管管腔内部的填充物为纳米铜枝晶,对所得的样品进行高分辨透射电镜(HRTEM)和 EDS 测试,分别如图 4 和图 5 所示。

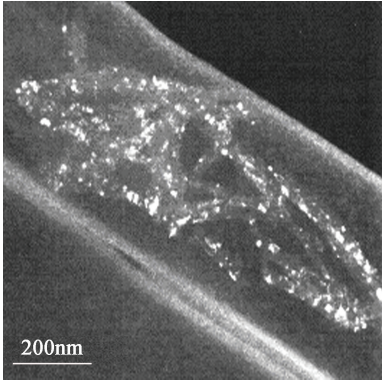
通过 HRTEM 照片(图 4),可以看到明显的晶格条纹,计算出其晶格条纹间距值等于 0.204 1 nm,与 Cu[111]晶面的理论晶面间距值(0.208 6nm)非常接近,差值在误差范围之内,确定了在碳纳米管管腔生成的铜枝晶是以[111]晶面的形式存在。对图3



(a) 明场 1#



(b) 明场 2#



(c) 暗场

图 3 填充铜的碳纳米管的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of CNTs array confined with copper

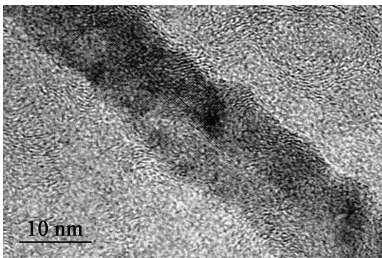


图 4 填充铜的碳纳米管的 HRTEM 照片
Fig. 4 HRTEM image of CNTs array confined with copper

明场区域进行选区 EDS(图 5)分析,可以看到存在 C、Cu、O、Al 等元素(表 2),其中 C 的来源为碳纳米管,O 和 Al 来源于试验所用的氧化铝模板。因此,可以确定碳纳米管内部填充的为纳米铜枝晶。

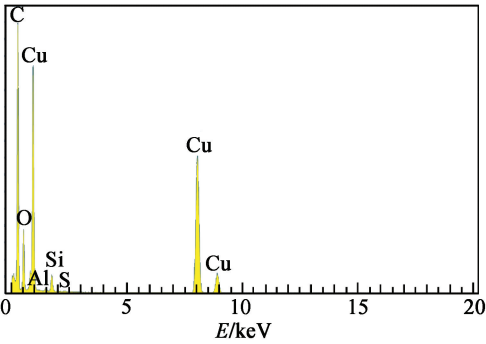


图 5 填充铜的碳纳米管的 EDS 谱图

Fig. 5 EDS spectrum of CNTs array confined with copper

表 2 元素分析

Tab. 2 Elemental analysis

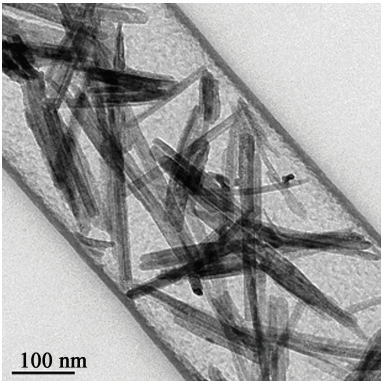
元素	线类型	<i>k</i> 因子	吸收修正	质量百分比/%
C	K 线系	2. 742 04	2. 83	68. 09
O	K 线系	2. 000 67	4. 74	19. 43
Al	K 线系	1. 045 82	1. 16	0. 18
Si	K 线系	1. 000 00	1. 00	0. 74
S	K 线系	0. 991 42	0. 86	0. 04
Cu	K 线系	1. 289 08	0. 74	11. 52
总量				100. 00

2.3 填充叠氮化铜的碳纳米管纳米材料的表征

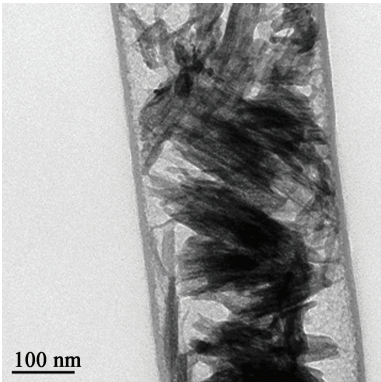
图 6 为叠氮化反应前、后样品的透射电镜照片。可以看出,样品经叠氮化反应后,碳纳米管管壁的形貌未发生任何变化,说明碳纳米管不受叠氮化反应的影响;而碳纳米管中铜的形貌发生了明显变化,铜枝晶不再具有明显的针状形貌,而且铜枝晶尺寸变大,说明碳纳米管管腔中填充的铜与叠氮酸发生了反应。

图 7 为叠氮化反应后样品的 HRTEM 照片。从照片中可以看到明显的晶格条纹,计算出其晶格条纹间距值为 0. 266 0 nm 和 0. 227 8 nm,与叠氮化铜 [121] 和 [400] 晶面的理论晶面间距值(0. 267 6 nm 和 0. 227 2 nm)非常接近,差值在误差范围之内,说明碳纳米管管腔中的铜确实与叠氮酸发生反应,生成了叠氮化铜,且 HRTEM 照片中晶格条纹间距值与叠氮化亚铜的理论晶面间距值不符,说明叠氮化反应后基本无叠氮化亚铜存在。

图 8 为叠氮化反应后样品在透射电镜下的选区



(a) 反应前



(b) 反应后

图 6 叠氮化反应前后样品的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of the sample before and after azide reaction

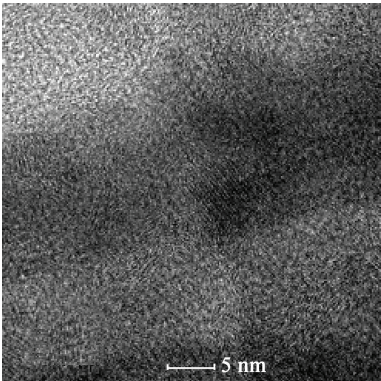


图 7 叠氮化反应后样品的 HRTEM 照片

Fig. 7 HRTEM image of the sample after azide reaction

电子衍射图。可以看出,叠氮化铜是以多晶的形式存在于碳纳米管管腔中,测量图中衍射环的半径 *R* 为 3. 768 0(1/nm),对应的晶面间距为 0. 265 4 nm,这也与叠氮化铜的 [121] 晶面的理论值相接近,进一步证实了碳纳米管中叠氮化铜的存在。

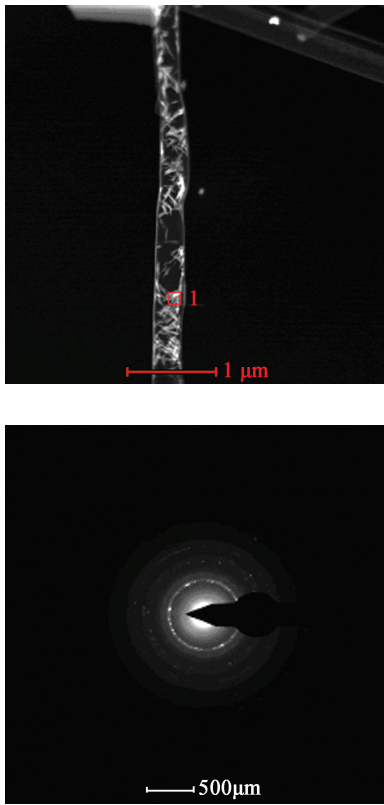


图 8 叠氮化反应后样品的选区电子衍射图

Fig. 8 Selected area electron diffraction pattern of the sample after azide reaction

3 结论

利用 AAO 模板,结合化学气相沉积法制备的碳纳米管管径均匀、两端开口、高度定向且无杂质生成。利用电化学沉积方法在定向碳纳米管管腔内合成了针状纳米枝晶铜,这种非连续的枝晶结构有利于后续的气固叠氮化反应,最终制备得到填充叠氮化铜晶体的碳纳米管纳米材料。

参 考 文 献

[1] ZHANG F, WANG Y, BAI Y, et al. Preparation and characterization of copper azide nanowire array[J]. Materials Letters, 2012, 89(24):176-179.

[2] DENNIS L M, ISHAM H. Hydronitric acid. VI. [J]. Journal of the American Chemical Society,1907,29(2): 216-223.

[3] LOTFI-KALJAH I A, SAVALONI H. Investigation on the production of copper nitride (copper azide) thin films and their nanostructures[J]. Journal of Theoretical & Applied

Physics, 2013, 7(7):1-6.

[4] CARTWRIGHT M, WILKINSON J. Correlation of structure and sensitivity in inorganic azides I effect of non-bonded nitrogen nitrogen distances [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010,35(4):326-332.

[5] EVANS B L, YOFFE A D, GRAY P. Physics and chemistry of the inorganic azides [J]. Chemical Reviews, 1959, 59(4):515-568.

[6] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354:56-58.

[7] ROSSI C, ZHANG K L, ESTÈVE D, et al. Nanoenergetic materials for MEMS: a review[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2007, 16(4):919-931.

[8] ZHANG K L, ROSSI C, RODRIGUEZ G A A, et al. Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(11):113117.

[9] HULTEEN J C, MARTIN C. A general template-based method for the preparation of nanomaterials[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(7):1075-1087.

[10] FOSS C A, HORNYAK G L, STOCKERT J A, et al. Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(11):2963-2971.

[11] WHITNEY T M, SEARSON P C,JIANG J S, et al. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires [J]. Science, 1993, 261(5126):1316-1319.

[12] PARTHASARATHY R V, PHANI K L N, MARTIN C R. Template synthesis of graphitic nanotubes [J]. Advanced Materials, 1995, 7(11):896-897.

[13] BAO J, TIE C, XU Z, et al. Template synthesis of an array of nickel nanotubes and its magnetic behavior [J]. Advanced Materials, 2001, 13(21):1631-1633.

[14] PELLETIER V, BHATTACHARYYA S, KNOKE I, et al. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(18):3168-3174.

[15] 王燕兰, 张方, 张蕾,等. 原位反应法制备填充叠氮化铜的碳纳米管阵列[J]. 含能材料, 2016, 24(4): 386-392.

WANG Y L, ZHANG F, ZHANG L, et al. In-situ preparation of carbon nanotubes array confined with copper azide [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(4): 386-392.