

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.05.004

# 内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能材料的制备与表征<sup>\*</sup>

石城宽 许湘宁 董 成 刘旭文 胡 艳 陈秉文  
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 叠氮化铜是一种绿色环保的高能含能材料,其极高的静电感度限制了它在 MEMS 火工品微型装药中的应用。碳纳米管优异的导电性可以有效地降低叠氮化铜的静电感度,而且取向一致、高机械强度的碳纳米管可以有效地提高叠氮化铜的安全性和爆轰输出能量。本文中,设计并制备了基于硅基底及多孔氧化铝模板的内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能材料,探究了合适的制备条件,并对样品进行了表征分析。结果表明:在氧化电压 45 V、沉积电流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 条件下制备的复合材料,经 72 h 叠氮化反应后得到的内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能材料在静电感度仪测试范围(≤25 kV)内均未发火,有望作为一种新型含能装药应用于 MEMS 器件中。

[关键词] 叠氮化铜;碳纳米管;复合含能材料

[分类号] TB33

## Preparation and Characterization of a Composite Energetic Material of Carbon Nanotubes Embedded with Copper Azide

SHI Chengkuan, XU Xiangning, DONG Cheng, LIU Xuwen, HU Yan, CHEN Bingwen  
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing,210094)

[ABSTRACT] Copper azide is a green and environmentally friendly energetic material, but its high electrostatic sensitivity limits its application in MEMS initiating explosive device. The excellent conductivity of carbon nanotubes can effectively reduce the electrostatic sensitivity of copper azide. Moreover, with uniform orientation and high mechanical strength, aligned carbon nanotube array can effectively improve the safety and output energy of energetic materials. A composite energetic material of carbon nanotubes embedded with copper azide based on silicon substrate and porous alumina template was designed and prepared in this paper. The suitable preparation conditions were studied, and the samples were characterized and analyzed. The results show that, as a novel energetic material, the prepared carbon nanotubes embedded with copper azide, which fabricated under 45V oxidation voltage and 0.1 mA/cm<sup>2</sup> deposition current density and 72 h azide reaction, exhibit low electrostatic sensitivity, and they were hardly ignited in the electrostatic sensitivity meter test voltage range (≤25kV). Therefore, this composite energetic material is expected to be applied to MEMS devices.

[KEYWORDS] copper azide; carbon nanotube; composite energetic material

## 引言

理想的起爆药需要具有优异的起爆性能、合适的感度及低毒性<sup>[1-4]</sup>。目前,工业界常用的含铅起爆药(如斯蒂芬酸铅、叠氮化铅等)所含的重金属离子具有较强的毒性,在使用过程中会对环境产生严重污染。与含铅类起爆药相比,叠氮化铜具有环境友好的优势,铜离子对人体健康和环境更加绿色环保。

叠氮化铜有着很高的火焰感度和很强的点火能力,但是对静电极高的敏感性限制了叠氮化铜在火工品器件中的应用<sup>[5-7]</sup>。碳纳米管具有优异的导电性能,将叠氮化铜内嵌入定向碳纳米管的中空管腔中,可以有效地降低叠氮化铜的静电感度,并且不会影响叠氮化铜的含能特性<sup>[8]</sup>。碳纳米管还具有优异的力学性能,在叠氮化铜发生爆炸反应时,笔直且两端开口的定向碳纳米管可以引导产生的爆轰波沿着它的轴向传播,提高其激发次级炸药的效果<sup>[9-10]</sup>。同时,

<sup>\*</sup> 收稿日期:2019-05-22  
基金项目:南京理工大学本科科研训练“百千万”计划(201710288019)  
第一作者:石城宽(1996-),男,本科,主要从事特种能源技术与工程方面的研究。E-mail:3292218893@qq.com  
通信作者:胡艳(1977-),女,副研究员,主要从事纳米结构含能材料的制备与应用技术研究。E-mail:huyan@njust.edu.cn

碳纳米管也具有十分优异的导热性能,热量可以沿着碳纳米管的轴向传递,高效的热量传递对提高内容物爆炸性能有着积极的作用。

本文中,设计并制备了叠氮化铜碳纳米管复合含能材料;以硅基多孔氧化铝薄膜为模板,通过化学气相沉积法制备碳纳米管有序阵列,然后在碳纳米管中沉积铜纳米晶体,并进行叠氮化反应,最终得到叠氮化铜碳纳米管复合含能材料,并进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

草酸,分析纯(AR);磷酸,AR;三氧化铬,AR;氩气,高纯;氢气,高纯;乙炔,高纯;氢氧化钠,AR;五水硫酸铜,AR;硼酸,AR;硫脲,AR;氯化铜,AR;氯化铁,AR;浓硝酸,AR;叠氮化钠;超纯水。

高精度可编程直流电源,IT6154,艾德克斯电子有限公司;拉曼光谱,inVia,英国雷尼绍公司;X射线衍射仪(XRD),D8 Advance,德国布鲁克公司;透射电子显微镜(TEM),Tecnai,Philips 公司;场发射电子扫描显微镜(FESEM),Quanta 250,FEI 公司;JGY-50 III 静电感度测试仪。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 硅基多孔氧化铝模板的制备

将膜厚  $1\ \mu\text{m}$  的 Al-Ti-Si 材料固定在电解槽底部,进行阳极氧化。采用浓度  $0.3\ \text{mol/L}$  的草酸溶液为电解液,在  $45\ \text{V}$  电压、 $0\sim 2\ ^\circ\text{C}$  条件下制备多孔氧化铝薄膜。一次氧化得到的氧化铝层在  $70\ ^\circ\text{C}$  恒温的  $5.0\%$  (质量分数)磷酸和  $1.8\%$  (质量分数)三氧化铬的混合溶液中浸泡溶解,除去一次氧化铝膜之后,在相同的条件下进行二次阳极氧化,直至 Al 完全被氧化,金属层颜色由原来的金属光泽转变成紫红色。然后,将多孔氧化铝薄膜浸没在  $30\ ^\circ\text{C}$  的  $5.0\%$  (质量分数)磷酸溶液中,进行扩孔,时间为  $30\ \text{min}$ 。

#### 1.2.2 定向碳纳米管有序阵列的制备

采用化学气相沉积(CVD)法在氧化铝规则孔道中制备定向碳纳米管。将氧化铝模板放置在真空管式炉中,通过真空泵将管内抽真空,均匀升温至  $700\ ^\circ\text{C}$ ,随后分别通入 Ar、 $\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$ 。维持  $50\ \text{kPa}$  的沉积气压,沉积时间为  $90\ \text{min}$ 。反应结束后,停止通入  $\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体,在 Ar 气体氛围保护下冷却至室温。

#### 1.2.3 内嵌纳米铜碳纳米管复合材料的制备

采用恒电流电化学沉积的方法将铜沉积到碳纳

米管的中空管腔中。分别称取  $2.0\ \text{g}$  硫酸铜和  $2.5\ \text{g}$  硼酸溶于水中,配制成  $0.08\ \text{mol/L}$  的硫酸铜和  $0.40\ \text{mol/L}$  的硼酸电解液,电沉积结束后,使用超纯水冲洗样品,用  $1\ \text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液除去氧化铝,用超纯水冲洗至 pH 呈中性,所得样品用刀片刮下。

#### 1.2.4 铜的叠氮化反应实验

以硝酸和叠氮化钠制备叠氮化氢,利用叠氮化氢与内嵌在碳纳米管管腔内的铜颗粒发生气固相叠氮化反应,制备叠氮化铜,得到内嵌叠氮化铜的碳纳米管复合薄膜。如图 1,在反应开始前,通入氮气,排出装置中的空气,称取硝酸溶液置于分液漏斗中,称取叠氮化钠溶液置于反应容器底部,将样品固定在容器中部,旋开分液漏斗活塞,缓慢地将硝酸注入到叠氮化钠溶液中,关闭分液漏斗,反应  $72\ \text{h}$ 。待反应结束后,再通入氮气,排出叠氮化氢气体。

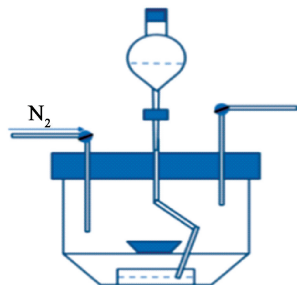


图 1 叠氮化反应装置

Fig. 1 Azide reactor

#### 1.2.5 静电感度实验

在对静电发生器、开关箱及爆炸室进行检查后,将试样放入密闭爆炸室内的样品台上。设置实验电压值,按下静电感度仪“升压”按键,等待实验完成。更换样品,设置不同电压值,完成样品静电感度测试。静电感度测试装置如图 2 所示。



图 2 静电感度测试装置

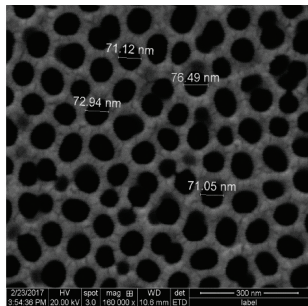
Fig. 2 Electrostatic sensitivity testing device

## 2 结果与讨论

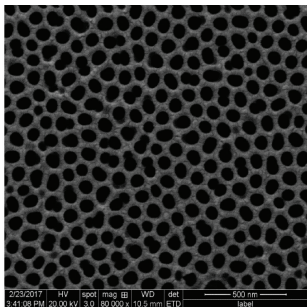
### 2.1 阳极氧化电压对氧化铝模板孔径的影响

图 3 是在不同电压下经过二次阳极氧化,并在

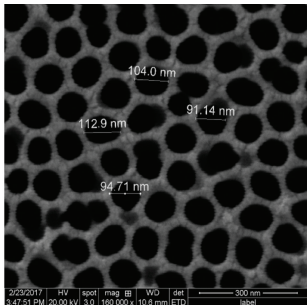
30℃、5.0% (质量分数) 磷酸溶液中扩孔 30 min 后,得到的多孔氧化铝样品的表面 FESEM 图。氧化电压和相应孔径大小关系如表 1 所示。



(a)40 V 电压



(b)45 V 电压



(c)55 V 电压

图3 不同电压下氧化铝模板的 FESEM 图  
Fig. 3 FESEM of aluminium oxide template at different voltages

表 1 氧化电压和孔径大小的关系  
Tab. 1 Relationship between oxidation voltage and pore size

序号	氧化电压/V	孔径/nm
1 <sup>#</sup>	40	73
2 <sup>#</sup>	45	80
3 <sup>#</sup>	50	92
4 <sup>#</sup>	55	106

结果表明:随着氧化电压的增大,多孔氧化铝的孔径也随之增加。同时,随着电压的增加,氧化过程中的电流密度也随之增大,这不仅使氧化时间缩短,

也对氧化铝孔道的规整性产生影响。与其他氧化电压下制备的多孔氧化铝模板相比,在 45 V 电压下氧化得到的氧化铝的孔道规整程度最好。

2.2 碳纳米管表征

用拉曼光谱(图 4)表征碳纳米管的结晶度,用 D 带(左侧)和 G 带(右侧)的相对强度  $R(I_D/I_G)$  表示样品的无序程度和缺陷密度。 $R$  值越大,表明碳纳米管的结晶度越差; $R$  值越小,表明结晶性越好,石墨化程度越高。

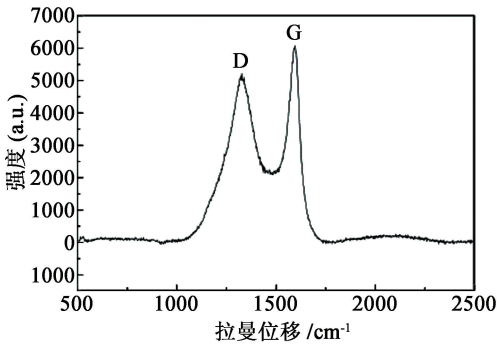


图 4 碳纳米管的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of carbon nanotubes

图 5 为碳纳米管的 TEM 图,显示碳纳米管管壁笔直,呈现试管状,管壁厚度为 8 nm 左右,外径为 150 nm 左右;拉曼光谱图表明,该条件下制备的碳纳米管石墨化程度较低。

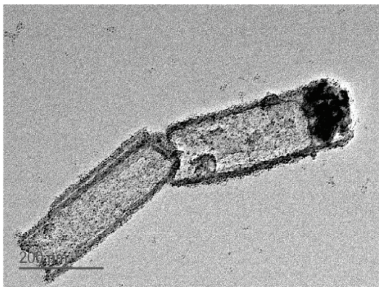


图 5 碳纳米管的 TEM 图

Fig. 5 TEM of carbon nanotubes

2.3 电流密度对沉积铜的影响

以 0.08 mol/L 的硫酸铜和 0.40 mol/L 的硼酸作为电解液进行电沉积实验(表 2)。图 6 为在 3 种不同的电流密度下沉积铜纳米颗粒的 TEM 图。在 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,铜颗粒尺寸约为 35 nm,在靠近碳纳米管开口处的铜颗粒的密度要比底部的密度大,在开口处还存在尺寸较大的铜颗粒。在 0.2 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,铜纳米晶体颗粒大小不一。图 6(c)中,沉积的铜颗粒尺寸较大,与碳纳米管内径相当,约为 90 nm,碳纳米管端口被堵塞。

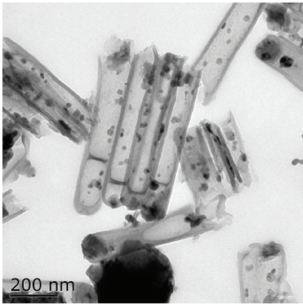
在本实验的电流密度条件下,提高电流密度有



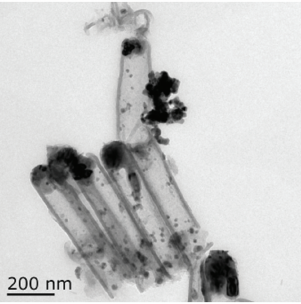
表 2 电沉积实验方案

Tab. 2 Experimental scheme of electrodeposition

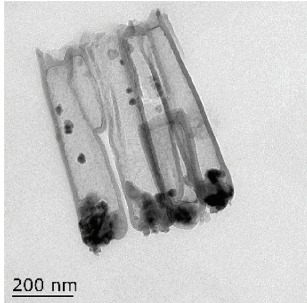
序号	电流密度/(mA · cm <sup>-2</sup> )	电沉积时间/h
1 <sup>#</sup>	0.1	3.0
2 <sup>#</sup>	0.2	1.5
3 <sup>#</sup>	0.3	1.0



(a) 0.1 mA/cm<sup>2</sup>



(b) 0.2 mA/cm<sup>2</sup>



(c) 0.3 mA/cm<sup>2</sup>

图 6 不同电流密度下沉积铜的 TEM 图

Fig. 6 TEM of deposited copper at different current densities

利于晶体的生长,使晶体粗化。沉积电流越小,反应速率越慢,能够沉积出尺寸小的铜颗粒。在电流密度较小时,铜颗粒尺寸较小,因而,沉积初始阶段,碳纳米管中铜离子可以不断地从溶液中得到补充,使得铜颗粒可以继续生成。随着电流密度增大,铜颗粒尺寸不断增大,在电沉积的初始阶段,铜颗粒迅速在碳纳米管顶端生成大颗粒的铜,从而堵塞端口,使碳纳米管中铜沉积终止。因此,电流密度越大,碳纳米管中沉积的铜颗粒越少,颗粒却越大。实验中得

出最佳沉积电流密度为 0.1 mA/cm<sup>2</sup>。

2.4 电沉积铜的表征

为了表征碳纳米管管腔内的物质,在电沉积完成后,用氢氧化钠溶液除去氧化铝,并将样品刮下,进行 XRD 测试。图 7 为内嵌铜纳米颗粒碳纳米管的 XRD 谱图,清晰地显示存在铜的特征峰,2θ 为 43.42° 和 50.41°,分别对应铜的(111)和(200)晶面的特征衍射峰。其中,(111)晶面的峰较强,(200)晶面衍射峰较弱,说明铜在(111)晶面上择优生长。

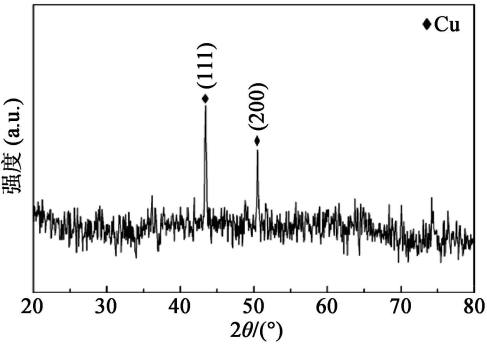


图 7 沉积铜碳纳米管的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectra of carbon nanotubes deposited with copper

2.5 内嵌叠氮化铜碳纳米管的表征

图 8 为反应 72 h 后样品的 XRD 谱图。可以看出,在叠氮化反应 72 h 之后,铜的特征峰完全消失。有明显的叠氮化亚铜特征峰,反应产物主要为叠氮化亚铜。在 2θ 为 11.81° 处出现了明显的叠氮化铜的特征峰,对应叠氮化铜的(110)晶面;表明随着叠氮化反应时间的增加,叠氮化亚铜逐渐转生成叠氮化铜;该特征峰不断变强,表明在该反应条件下铜可以生成叠氮化铜。

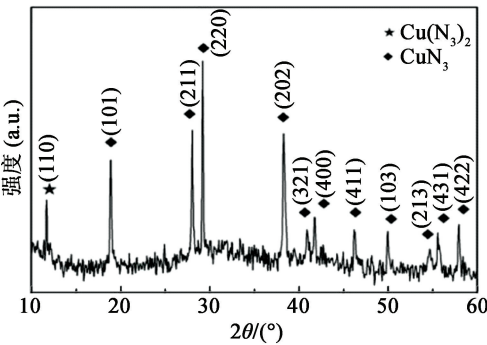


图 8 叠氮化铜碳纳米管的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD spectra of copper azide carbon nanotubes

2.6 内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能材料静电感度测试

利用静电感度仪测试内嵌叠氮化铜碳纳米管复

合薄膜在不同静电电压条件下的静电感度。在每一个设置梯度的静电电压下平行测试 5 个样品,测试结果如表 3 所示。结果表明,在该静电感度仪测试范围内,内嵌叠氮化铜碳纳米管复合薄膜样品均未发火。

表 3 复合含能材料静电感度测试结果  
Tab. 3 Test results of electrostatic sensitivity  
of composite energetic materials

序号	测试电压/kV	测试结果
1 <sup>#</sup>	5	均未发火
2 <sup>#</sup>	10	均未发火
3 <sup>#</sup>	15	均未发火
4 <sup>#</sup>	20	均未发火
5 <sup>#</sup>	25	均未发火

在实验条件范围内,制备的叠氮化铜碳纳米管复合含能材料均未发火,说明该种复合含能材料对静电钝感。实验中利用碳纳米管优良的导电性来分散电荷积聚,有效地解决了叠氮化铜高静电感度的问题,从实践上检验了该复合含能材料实际应用的可行性。

3 结论

本文中,通过化学气相沉积法制备了定向碳纳米管阵列,然后在碳纳米管中沉积铜纳米晶体并进行叠氮化反应,最终得到了内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能材料。利用 SEM、TEM、拉曼光谱、XRD 等手段对样品进行表征,并对所制备的叠氮化铜碳纳米管复合含能材料进行静电感度测试。得到以下结论:

- 1) 阳极氧化法制备硅基多孔氧化铝模板时,随着电压的升高,薄膜的孔径也随之增加,同时对氧化铝模板孔道的规整性也产生了一定的影响。选择最佳电压 45 V 进行阳极氧化制备氧化铝薄膜。
- 2) 由 TEM 图可知,碳纳米管结构呈试管状,管壁笔直,壁厚约为 8 nm,外径约 150 nm。由拉曼光谱图可知,CVD 法制备的碳纳米管石墨化程度较低。
- 3) 电流密度越大,碳纳米管中沉积的铜颗粒密度越小,颗粒却越大。最佳沉积电流密度为 0. 1 mA/cm<sup>2</sup>。
- 4) 由 XRD 谱图可以清晰地看到叠氮化铜的特征峰,成功制备出了叠氮化铜。
- 5) 对制备的叠氮化铜碳纳米管复合含能材料

进行静电感度测试。在仪器测试电压范围内,产品均未发火,表明制得的复合含能材料对静电钝感。

参 考 文 献

[1] FORD D D, LENAHA N S, JOERGENSEN M, et al. Development of a lean process to the lead-free primary explosive DBX-1 [J]. Organic Process Research & Development, 2015, 19(6): 673-680.

[2] YEDUKONDALU N, VAITHEESWARAN G. Structural, electronic and optical properties of well-known primary explosive: mercury fulminate [J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 143(20): 204704.

[3] KRAWIEC M, ANDERSON S R, DUBE P, et al. Hydronium copper( II )-tris( 5-nitrotetrazolate ) trihydrate: a primary explosive [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2015, 40( 4 ): 457-459.

[4] LI Z M, ZHOU M R, ZHANG T L, et al. The facile synthesis of graphene nanoplatelet-lead styphnate composites and their depressed electrostatic hazards [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1( 41 ): 12710-12714.

[5] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151( 2/3 ): 289-305.

[6] 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.

[7] 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.

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

[9] CHOI W, HONG S, ABRAHAMSON J T, et al. Chemically driven carbon-nanotube-guided thermopower waves [J]. Nature Materials, 2010, 9( 5 ): 423-429.

[10] 陈秉文. 内嵌叠氮化铜碳纳米管复合薄膜的制备与性能研究 [D]. 南京:南京理工大学, 2018.

CHEN B W. Preparation and performance of Cu( N<sub>3</sub> )<sub>2</sub> @ CNTs composite films [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2018.