

文章编号:1006-9941(2020)06-0557-07

## 硅基 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜的制备与表征

魏海,刘旭文,胡艳,唐惠梁,叶迎华,沈瑞琪

(南京理工大学化工学院,江苏南京 210094)

**摘要:** 针对叠氮化铜( $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ )静电感度高、难以实际应用的问题,设计了一种基于硅基底的内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能薄膜材料。首先,采用改进的两步阳极氧化法在硅基底上制备多孔氧化铝薄膜,然后将其作为模板,先后通过化学气相沉积法和电化学沉积法在氧化铝孔道中制备内嵌铜纳米颗粒的定向碳纳米管(CNTs)阵列,最后利用气固相叠氮化反应制备得到可与微机电系统(MEMS, Micro-electro Mechanical Systems)加工工艺相兼容的硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)等手段对材料的微观形貌、晶体结构和组成成分进行了表征,利用差示扫描量热法(DSC)对复合含能薄膜进行了热分解动力学研究,采用升降法测试了复合含能薄膜的静电感度。研究表明:硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜的活化能约为  $230.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,热爆炸临界温度约为  $193.18 \text{ }^\circ\text{C}$ ;复合薄膜的静电感度明显得到改善,50%的着火能量约为  $4.0 \text{ mJ}$ 。

**关键词:** 复合含能薄膜; $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs;静电感度;电化学沉积

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019166

### 1 引言

与叠氮化铅、斯蒂芬酸铅、二硝基重氮酚等一些含硝基的高能起爆药相比,叠氮化铜( $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ )的反应产物对环境污染危害很小<sup>[1-3]</sup>,是一种绿色环保的起爆药。而且,叠氮化铜的起爆性能优异,起爆太安的极限药量约为叠氮化铅的  $1/6$ <sup>[4-5]</sup>。在 MEMS 火工品中将叠氮化铜替代叠氮化铅作为初始装药,可以在保证爆轰性能的同时进一步减小含能装药所占的体积,符合现代火工品微型化、高可靠性及安全性的发展要求。然而,叠氮化铜的机械感度和静电感度很高,制约了它的实际应用<sup>[6-7]</sup>。

碳纳米管(CNTs)是一类具有优良导电、传热和机械性能的一维纳米材料,在含能材料领域展现了重要的应用价值<sup>[8-9]</sup>。Rubtsov 等<sup>[10]</sup>使用重结晶法将少量

碳纳米管添加到三硝基甲苯、季戊四醇四硝酸酯、苯并三唑嘧氮氧化合物(TNT, PETN, BTF)等高能炸药中,降低了炸药对静电的敏感性。与纯奥克托今(HMX)相比, Li 等<sup>[11]</sup>制备的碳纳米管/HMX 纳米复合材料的撞击、摩擦和冲击感度分别降低了 73%、29% 和 74%。将敏感的叠氮化铜装填在导电的容器中,可以大大降低其静电感度。Pelletier 等<sup>[12]</sup>利用毛细作用将氧化铜颗粒填入以自支撑氧化铝薄膜为模板制备的两端开口的定向碳纳米管中,在氢气氛下将氧化铜还原为铜,再利用叠氮化氢气体将铜氧化为叠氮化铜。为了简化  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的制备过程,王燕兰<sup>[13]</sup>和张程刚<sup>[14]</sup>采取电化学沉积法在定向碳纳米管中直接沉积铜。目前国内外碳纳米管复合含能材料的研究,主要着眼于将碳纳米管与含能材料机械混合,以此方式得到的复合含能材料无法充分发挥碳纳米管材料结构上的优异性质;而向碳纳米管内填充含能材料的工作尚少,且制备碳纳米管的模板均为自支撑氧化铝薄膜,制得的微纳含能材料及以此为基础制备的微纳含能器件无法与 MEMS 工艺相兼容。

为了将内嵌  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  碳纳米管复合薄膜材料应用于 MEMS 火工品的含能装药,开展了与 MEMS 工艺相

收稿日期:2019-06-12;修回日期:2019-07-27

网络出版日期:2019-11-05

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划资助(KYCX19\_0320)

作者简介:魏海(1992-),男,在读硕士生,主要从事含能材料的制备及性能研究。e-mail:871541149@qq.com

通信联系人: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@njjust.edu.cn

引用本文:魏海,刘旭文,胡艳,等.硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜的制备与表征[J].含能材料,2020,28(6):557-563.WEI Hai, LIU Xu-wen, HU Yan, et al. Preparation and Characterization of Silicon-based  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs Composite Films[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(6):557-563.

兼容的硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜制备方法研究,并对材料的微观形貌、晶体结构、成分组成及热化学性能进行了表征和分析。在制备硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜的过程中,于硅基底上制备大孔径、孔道笔直有序且无阻挡层的多孔氧化铝薄膜是后续沉积定向碳纳米管阵列的基础和关键步骤。另外,利用电化学沉积法在定向碳纳米管中沉积 Cu 纳米颗粒的工艺条件也是决定碳纳米管中叠氮化铜密度的关键因素。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:磷酸、草酸、五水硫酸铜、硼酸、氢氧化钠、叠氮化钠、硝酸、无水乙醇和硫脲,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纯水:自制,南京易普易达科技发展有限公司;氢气、氩气和乙炔气体,纯度分别为 99.97%、99.99% 和 99.9%,上海浦江特种气体有限公司。

仪器:可编程大功率直流稳压电源(IT6514C 型,艾德克斯电子有限公司);真空管式炉(Ei-5Z 型,上海大恒光学精密机械有限公司);电化学工作站(CS350 型,武汉科斯特有限公司);场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800 型,日立高新技术公司);透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 S-TWIN 型,美国 FEI 公司);X 射线衍射仪(XRD, D8ADVANCE 型,德国 BRUKER AXS GMBH 公司);差示扫描量热仪(DSC, DSC1 型,梅特勒-托利多公司);静电感度测试仪(JGY-50 III 型,中国兵器第 213 研究所);EPED-10TJ 型超纯水仪。

### 2.2 实验

#### 2.2.1 Al/Ti/Si 材料的制备

在材料制备之前,首先要对硅片进行清洗。将硅片依次置于丙酮、异丙醇和超纯水中进行超声清洗,然后用氮气吹干备用。采用电子束蒸发法在硅片上先后沉积 Ti、Al 层, Ti 层作为过渡层用于增加 Al 层的附着强度。

#### 2.2.2 硅基多孔氧化铝薄膜的制备

采用改进的两步阳极氧化法<sup>[15]</sup>制备硅基多孔氧化铝薄膜。制备过程主要分三步:(1)选取  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  草酸为电解液,以乙醇/水(V/V=1:1)作为电解液溶剂,电解液温度保持在  $1\sim 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,电压以  $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  的增长速率从 0 V 升至 100 V(氧化电压),磁力搅拌器转速为  $430 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,硅基铝层的第一步阳极氧化时间为

40 min;(2)将材料样品浸置于  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  的 1.8%  $\text{CrO}_3$  和 6% 磷酸混合溶液中 3 h,以去除生成的氧化铝膜,然后对硅基铝层进行第二步阳极氧化,电解液为 0.5% 磷酸溶液,氧化至电流降为  $0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;(3)将材料样品在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5% 磷酸溶液中扩孔 40 min。

#### 2.2.3 硅基 $\text{Cu}$ @CNTs 复合含能薄膜的制备

首先,采用化学气相沉积法在硅基多孔氧化铝薄膜孔道内制备定向碳纳米管阵列。将硅基多孔氧化铝薄膜置于管式炉中,在真空条件下,升温至  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,同时通入乙炔、氢气和氩气的混合气体,乙炔和氢气的流量分别为 60 sccm 和 120 sccm,并维持真空度为 0.05 MPa,沉积时间为 90 min。然后,采用电化学沉积法在定向碳纳米管中沉积铜纳米颗粒。以材料样品作为工作电极、铂电极作为对电极,电解液为 0.08 M 的五水合硫酸铜和 0.4 M 的硼酸,并加入  $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫脲作为添加剂,电流密度为  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,探索了不同电解液温度(20, 25, 30,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ )对碳纳米管中沉积铜纳米颗粒的影响。最后,将材料样品浸泡在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液中 1 h 以去除氧化铝薄膜。

#### 2.2.4 叠氮化反应

在常温下硝酸与叠氮化钠反应产生叠氮化氢气体,利用铜与叠氮化氢的气固相反应生成叠氮化铜,上述过程涉及的反应方程式如下:



将硅基  $\text{Cu}$ @CNTs 复合含能薄膜样品放入密闭容器中,首先向其中通入  $\text{N}_2$  以排除容器中的空气,然后向容器中先后加入  $4 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的硝酸和  $2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的叠氮化钠溶液,反应 72 h 后得到硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜。

#### 2.2.5 样品表征与静电感度分析

利用 FESEM 和 TEM 对材料样品的微观形貌进行表征,利用 XRD、高分辨透射电镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)和能量色散 X 射线光谱(EDS)对材料样品的晶体结构和组成成分进行表征。采用差示扫描量热法对  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜的热分解动力学进行了研究,气氛为  $\text{N}_2$ ,气体流量为  $40 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,升温速率分别为 5, 10, 15,  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用升降法<sup>[16]</sup>对硅基  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜进行了静电感度测试研究。测试样品 50% 静电发火能量或发火电压进而评估样品的静电感度。通过找到临界发火电压  $U_{50\%}$  计算样品 50% 发火能量  $E_{50\%}$ 。

### 3 结果与分析

#### 3.1 硅基多孔氧化铝薄膜的微观形貌

图1是制备的多孔氧化铝薄膜的断面和表面FESEM照片。从图1a可以看出,氧化铝薄膜孔道的垂直有序性较好,厚度约  $1.2\ \mu\text{m}$ ,阻挡层基本消失,表明扩孔过程有效去除了阻挡层。由图1b可知,多孔氧化铝薄膜的孔洞相对比较规则和均匀,孔径约为  $150\ \text{nm}$ 。

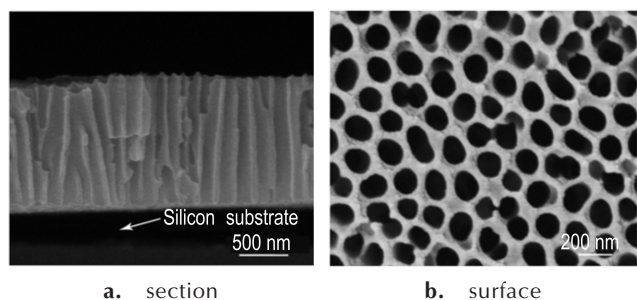


图1 硅基多孔氧化铝薄膜的FESEM照片

Fig.1 FESEM images of the silicon-based porous alumina film

#### 3.2 硅基 $\text{Cu}@\text{CNTs}$ 复合含能薄膜的表征

图2a和图2b分别是去除了氧化铝模板的定向碳纳米管阵列的FESEM照片和单根碳纳米管的TEM照片。从图2可以很清楚地看到,碳纳米管为一端开口、一端封闭的直管结构,其长度约为  $1.2\ \mu\text{m}$ 、外径约为  $150\ \text{nm}$ 。图2的结果与图1基本一致,因此可以推断,碳纳米管壁是紧贴氧化铝孔道内壁生长的,所以其很好地复制了氧化铝薄膜孔道的形貌。

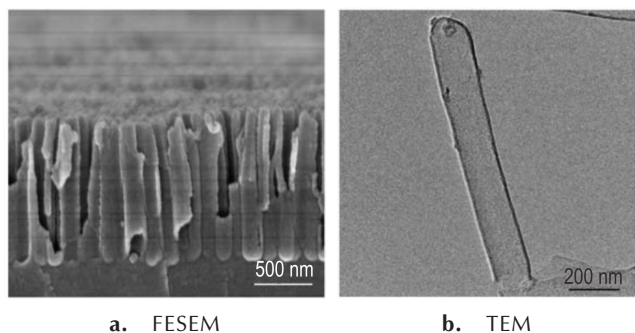


图2 碳纳米管的FESEM和TEM照片

Fig.2 FESEM and TEM images of carbon nanotubes

对电化学沉积铜之后的材料样品进行了TEM表征,图3分别是在电解液温度为  $20, 25, 30, 35\ ^\circ\text{C}$  条件下制备的  $\text{Cu}@\text{CNTs}$  复合含能薄膜的TEM照片。从图3可知,在电解液温度较低( $20\ ^\circ\text{C}$ )条件下,只在碳纳米管封闭

端及内壁的某些位置沉积了数量较少的铜纳米颗粒。在电解液温度更高( $25, 30, 35\ ^\circ\text{C}$ )条件下,可在碳纳米管全管中均匀沉积铜纳米颗粒,而且沉积的铜纳米颗粒密度随着电解液温度升高而增大,在电解液温度为  $35\ ^\circ\text{C}$  条件下沉积的铜纳米颗粒密度最大。

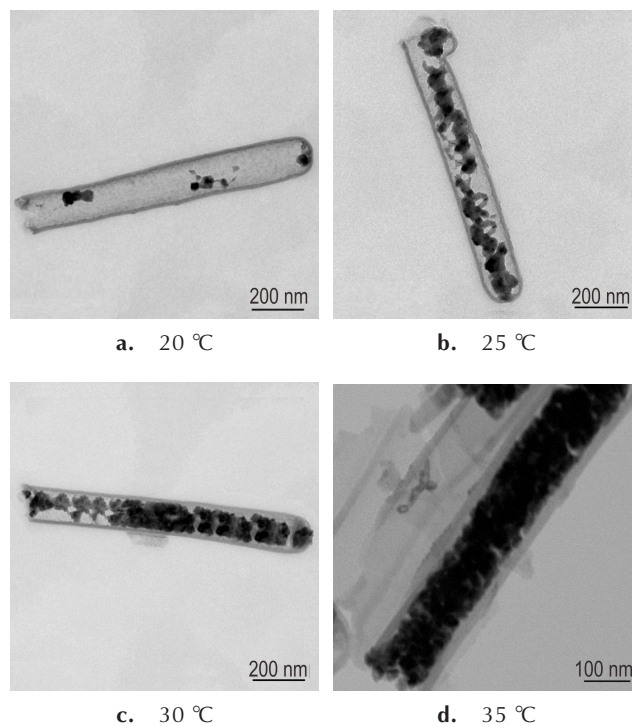


图3 不同电解液温度条件下制备的  $\text{Cu}@\text{CNTs}$  的TEM照片

Fig.3 TEM images of the  $\text{Cu}@\text{CNTs}$  composite materials prepared by electrochemical deposition at different temperatures

利用XRD、高分辨透射电镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)和能量色散X射线光谱(EDS)对在电解液温度为  $35\ ^\circ\text{C}$  条件下制备的  $\text{Cu}@\text{CNTs}$  材料样品进行进一步的表征分析。图4是  $\text{Cu}@\text{CNTs}$  复合材料的XRD图。图4中  $2\theta$  在  $20^\circ \sim 80^\circ$  之间有明显的特征衍射峰,  $43.317^\circ$  和  $50.520^\circ$  的特征衍射峰分别对应于Cu的(111)和(200)晶面(JCPDS No.01-1241),表明其为Cu的面心立方晶体;  $32.931^\circ$  的特征衍射峰对应于CuS的(006)晶面(JCPDS No.65-3561),推测CuS是由电解液中的  $\text{Cu}^{2+}$  与硫脲的  $\text{S}^{2-}$  反应生成的。图5~图7及表1分别是  $\text{Cu}@\text{CNTs}$  复合材料的HRTEM图、SAED图、EDS图及元素分析结果。使用软件对图5中的晶格衍射条纹进行分析,计算得到晶面间距分别为  $0.1996\ \text{nm}$  和  $0.1813\ \text{nm}$ ,与Cu面心立方晶体的(111)、(200)晶面(JCPDS No.01-1241)的晶面间距理论值( $0.2080\ \text{nm}$ 、 $0.1810\ \text{nm}$ )基本一致。图6中2

个衍射环分别对应于 Cu 面心立方晶体的 (111)、(200) 晶面 (JCPDS No.01-1241), 与图 4 和图 5 的结果也是一致的。由图 7 和表 1 可知, 材料样品中存在的元素主要为 C 和 Cu 元素, 同时存在极少量的 O 和 S 元素。

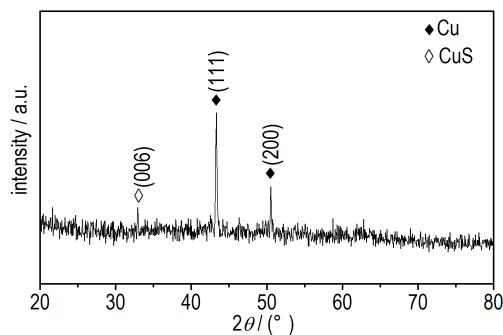


图 4 Cu@CNTs 复合材料的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of the Cu@CNTs composite material

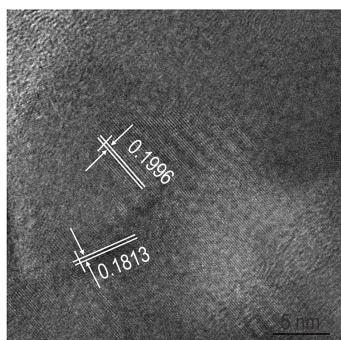


图 5 Cu@CNTs 复合材料的 HRTEM 图

Fig.5 HRTEM image of the Cu@CNTs composite material

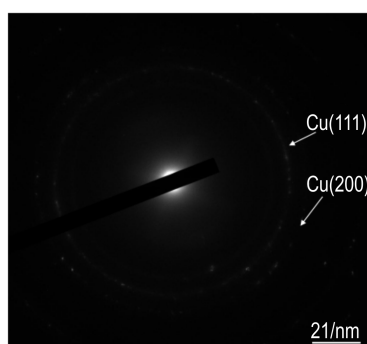


图 6 Cu@CNTs 复合材料的 SAED 图

Fig.6 SAED image of the Cu@CNTs composite material

综合图 4~图 7 及表 1 的结果可以得到如下结论: 采用电化学沉积的方法能够在以硅基多孔氧化铝薄膜为模板制备的定向碳纳米管中成功填充铜纳米颗粒; 碳纳米管中填充的纳米颗粒主要是铜的面心立方晶体, 另外存在极少量铜的硫化物及氧化物; 在研究的电解液温度范围 (20~35 °C) 内, 提高电解液温度有利于增加沉积的铜纳米颗粒密度。

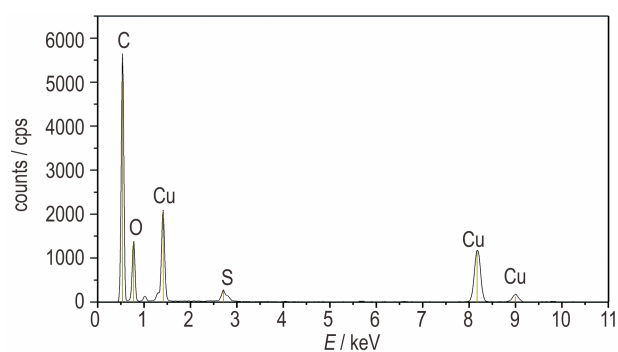


图 7 Cu@CNTs 复合材料的 EDS 图

Fig.7 EDS pattern of the Cu@CNTs composite material

表 1 Cu@CNTs 复合材料的元素分析

elements	C	O	Cu	S	%
mass ratio	41.77	2.48	52.90	2.85	
molar ratio	76.36	3.40	18.28	1.95	

### 3.3 硅基 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 复合含能薄膜的表征

图 8 和图 9 分别为进行叠氮化反应后材料样品的 XRD 图和 TEM 图。由图 8 可以看到明显的特征衍射峰, 分析主要的特征衍射峰 ( $11.805^\circ$ 、 $16.366^\circ$ 、 $27.942^\circ$ 、 $31.916^\circ$ 、 $32.462^\circ$ 、 $33.436^\circ$ 、 $35.845^\circ$ 、

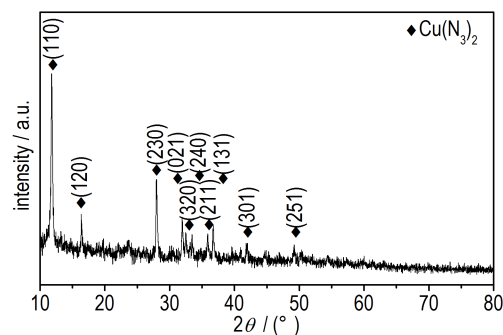


图 8  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 样品的 XRD 图

Fig.8 XRD pattern of the  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs sample

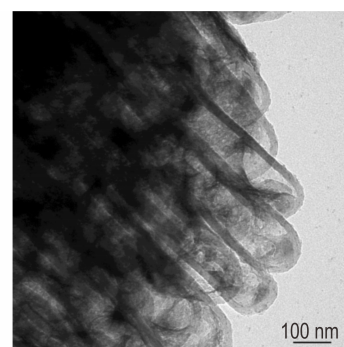


图 9  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs 样品的 TEM 图

Fig.9 TEM image of the  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs sample after azidation reaction

36.781°、41.829°和 49.229°) 分别对应于正交晶系叠氮化铜的 (110)、(120)、(230)、(021)、(320)、(240)、(211)、(131)、(301)、(251) 晶面 (JCPDS No. 21-0281), 表明经过叠氮化反应之后铜纳米颗粒几乎完全转变为了叠氮化铜。与图 3 相比, 图 9 中的碳纳米管结构未发生变化, 但是碳纳米管中的填充物质形貌变成了变化, 铜纳米颗粒经历叠氮化反应生成了絮状结构的叠氮化铜。

### 3.4 DSC 分析

图 10 是不同升温速率条件下 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜的 DSC 曲线。从图 10 可看出: 放热峰的峰值温度随着升温速率的增加而增加; 而且, 随着升温速率的增加, 放热峰积分面积更大、峰形更尖, 表明放热过程更剧烈、放热量更大、放热反应速度更快。

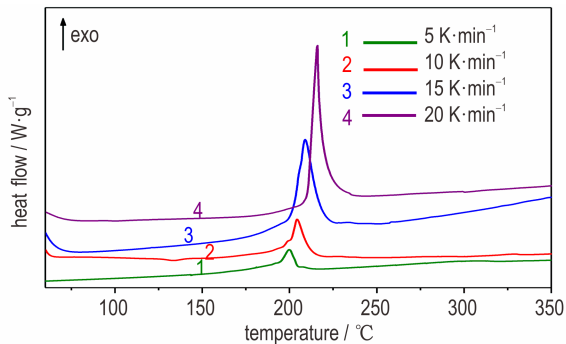


图 10 不同升温速率下 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜的 DSC 曲线

Fig.10 DSC curves of the Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs composite films at different heating rates

利用 Kissinger 公式(式(3))<sup>[17]</sup> 计算 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜的表观活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ :

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_c^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_c} \quad (3)$$

式中,  $\Phi$  为升温速率,  $K \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_c$  为 DSC 曲线峰值温度,  $K$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$  或  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_a$  为表观活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

不同升温速率下 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜 DSC 热分析的相关参数如表 2 所示。根据表 2 的数据

表 2 不同升温速率下 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜的 DSC 分析数据

Table 2 DSC data of the Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs composite film at different heating rates

$\Phi/K \cdot \text{min}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_c/\text{K}$	$T_c^{-1}/\text{K}^{-1}$	$\ln(\Phi/T_c^2)$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/\text{min}^{-1}$	$T_{c0}/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$
5	199.60	472.75	$2.115 \times 10^{-3}$	-10.7077	230.00	$1.66 \times 10^{25}$	185.32	193.18
10	205.01	478.16	$2.091 \times 10^{-3}$	-10.0373				
15	207.00	480.15	$2.083 \times 10^{-3}$	-9.6401				
20	211.02	484.17	$2.065 \times 10^{-3}$	-9.3691				

以  $\ln(\Phi/T_c^2)$  对  $T_c^{-1}$  作图, 并进行线性拟合, 如图 11 所示。从图 11 中可以看出, 在所测量温度区域, 反应满足 Arrhenius 关系, 求得的  $E_a$  和  $A$  结果见表 2。

为了消除升温速率对峰值温度的影响, 根据公式 (4) 对升温速率趋于零时的峰值温度进行线性回归计算。

$$T_{c_i} = T_{c_0} + b\Phi_i + c\Phi_i^2 + d\Phi_i^3 \quad (4)$$

式中,  $\Phi_i$  为某一升温速率,  $K \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_{c_i}$  是升温速率为  $\Phi_i$  时的峰值温度,  $K$ ;  $T_{c_0}$  是升温速率趋于零时的峰值温度,  $K$ ;  $b, c, d$  为常数。

将计算得到的  $E_a$  和  $T_{c_0}$  代入热爆炸临界温度计算公式 (5)<sup>[18]</sup> 中, 可以得到材料样品热爆炸临界温度 ( $T_b/K$ ), 结果见表 2。由表 2 可知, Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜的表观活化能为  $230.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 热爆炸临界温度为  $193.18 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{c0}}}{2R} \quad (5)$$

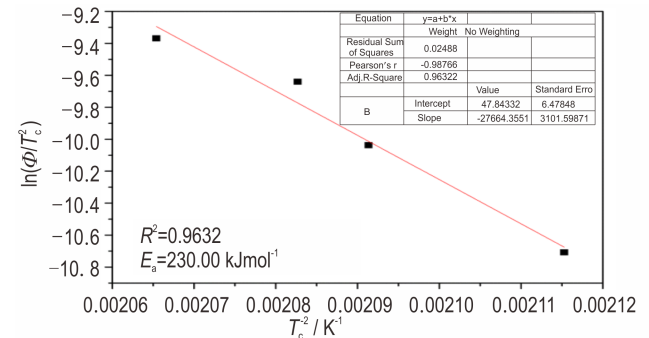


图 11 Kissinger 法计算 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜的  $\ln(\Phi/T_c^2)$  与  $T_c^{-1}$  的关系

Fig.11 Plot of the activation energy obtained by Kissinger for the Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs composite film

### 3.5 静电感度测试

采用升降法测试硅基氧化铝模板 Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs 复合含能薄膜进行静电感度, 结果见表 3。

根据估计量公式<sup>[16]</sup>:

$$X = X_0 + \left(\frac{A}{n} \pm 0.5\right)d \quad (6)$$

表3 以升降法测试的硅基Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs复合含能薄膜的静电感度

Table 3 The electrostatic sensitivity of the silicon-based Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs composite film by lifting method

<i>i</i>	discharge voltage/kV	<i>n</i> <sub>0</sub>	<i>n</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>i</i> <sub><i>n</i></sub>
2	1	2	0	4
1	2	5	3	5
0	3	5	6	0
-1	4	2	5	-2
-2	5	0	2	0
Σ	-	14	16	7

Note: *n<sub>i</sub>* is the number of fires, and *n<sub>0</sub>* is the number of unfired.

表3中发火试探次数*n<sub>i</sub>*>不发火试探次数*n<sub>0</sub>*,分析用试探数*n<sub>i</sub>*=*n<sub>0</sub>*,又*X<sub>0</sub>*=5,*n*=14,*A*=7,*d*=1,“±”取“+”。带入数值计算得50%发火电压:*U*<sub>50%</sub>=3+(7/14+1/2)=4.0 kV

实验测试使用的电容值为500 pF,通过电容储能公式:

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \quad (7)$$

计算出样品的50%发火能量*E*<sub>50%</sub>=1/2×500×10<sup>-12</sup>×(4.0×10<sup>3</sup>)<sup>2</sup>=4.0 mJ。

硅基氧化铝模板Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs复合含能薄膜的静电感度测试结果见表4。从表4可知,*U*<sub>50%</sub>为4.0 kV,计算得出*E*<sub>50%</sub>为4.0 mJ,与文献[19]报道中纳米叠氮化铜的*E*<sub>50%</sub>为0.2 mJ相比,改善显著。

表4 硅基Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs复合薄膜的静电感度

Table 4 Electrostatic sensitivity of the silicon-based Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs composite film

electrode gap/mm	capacity/pF	<i>U</i> <sub>50%</sub> /kV	<i>E</i> <sub>50%</sub> /mJ
0.12	500	4.0	4.0

## 4 结论

(1) 采用改性的两步阳极氧化法制备了硅基多孔氧化铝薄膜,通过FESEM表征,结果表明薄膜的孔径约150 nm,厚度约1.2 μm。

(2) 通过化学气相沉积法在多孔氧化铝孔道内制备了碳纳米管,并以其为工作电极,制备了硅基Cu@CNTs复合含能薄膜,进行FESEM、TEM、XRD等表征,结果表明沉积在碳纳米管中的铜为纳米颗粒结构,且并未发生明显团聚现象。

(3) 将硅基Cu@CNTs复合含能薄膜置于硝酸溶液和叠氮化钠溶液生成潮湿的叠氮酸气体中,进行叠

氮化反应,通过TEM和XRD进行表征,结果表明,碳纳米管中的铜纳米颗粒生成了纳米叠氮化铜。

(4) 利用DSC测试分析得出Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs复合含能薄膜的表观活化能*E<sub>a</sub>*为230.00 kJ·mol<sup>-1</sup>,临界温度*T<sub>b</sub>*为193.18 °C;静电感度测试结果表明,Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs复合含能薄膜的静电感度较Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>明显改善,*E*<sub>50%</sub>为4.0 mJ。

## 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] 张国英, 王虹阳, 杨利. Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及其复合结构的分子动力学模拟[J]. *火工品*, 2018(1): 54-56.  
ZHANG Guo-ying, WANG Hong-yang, YANG Li. Molecular dynamics simulation of Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> composites[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018(1): 54-56
- [3] Zhou M, Li Z, Zhou Z, et al. Antistatic modification of lead styphnate and lead azide for surfactant applications[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 569-576.
- [4] Fedoroff B T, Aaronson H A, Reese E F, et al. The encyclopedia of explosives and related items (Volume 1) [M]. United states: National Technical Information Service, 1968: A532-A535.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 李娜. 基于三维多孔微-纳结构Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>原位合成的MEMS含能芯片研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.  
LI Na. Study of MEMS energy chip based on in-situ synthesis of three-dimensional porous micro-nano structured Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [8] 郭锐. 碳纳米管填充氧化剂复合含能材料的制备方法及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.  
GUO Rui. Fabrication and application of carbon nanotubes composite energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [9] 常艺, 裴久阳, 周苏生, 等. 功能化碳纳米管改性热塑性复合材料研究进展[J]. *材料导报*, 2017(19): 87-93.  
CHANG Yi, PEI Jiu-yang, ZHOU Su-sheng, et al. Progree in functionalized carbon nanotubes-modified thermoplastic polymer nanocomposites [J]. *Materials Review*, 2017(19): 87-93.
- [10] Rubtsov I A, Prueel E R, Ten K A, et al. Electric conductivity of high explosives with carbon nanotubes [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, 899(9): 092012.
- [11] Li H, Ren H, Jiao Q, et al. Fabrication and properties of insensitive CNT/HMX energetic nanocomposites as ignition ingredients [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 126-135.
- [12] Pelletier V, Bhattacharyya S, Knoke I, et al. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes [J]. *Advanced Func-*

- tional Materials*, 2010, 20(18): 3168–3174.
- [13] 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 Yan-lan, ZHANG Fang, ZHANG Lei, et al. In-situ preparation of carbon nanotubes array confined with copper azide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(4): 386–392.
- [14] 张程刚. 填充叠氮化铜的定向碳纳米管复合含能材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.  
ZHANG Cheng-gang. Fabrication and performance of  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ -filled aligned carbon nanotubes composite energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [15] Lee W, Park S J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(15):7487–7556.
- [16] 国防科学技术工业委员会. GJB377-83, 1987, 感度试验用升降法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.  
National Defense Science and Technology Industry Commission. GJB377-83, 1987, Lifting Method for Sensitivity Test [S], Beijing: Standard Press of China, 1987.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [18] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244: 171–176.
- [19] Wang Q, Feng X, Wang S, et al. Metal-organic framework templated synthesis of copper azide as the primary explosive with low electrostatic sensitivity and excellent initiation ability [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(28): 5766–5766.

## Preparation and Characterization of Silicon-based $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs Composite Films

WEI Hai, LIU Xu-wen, HU Yan, TANG Hui-liang, YE Ying-hua, SHEN Rui-qi

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

**Abstract:** Considering the problem that copper azide ( $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ ) has high electrostatic sensitivity and it is difficult to be practically applied, the silicon-based  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @carbon nanotubes (CNTs) composite energetic film which can be compatible with Micro-electro Mechanical Systems (MEMS) was designed. First, the silicon-based porous alumina film with CNTs grown inside the pores was prepared by a modified two-step anodic oxidation method. Then copper nanoparticles were deposited in the CNTs by electrochemical deposition. The hydrogen azide gas was prepared by reaction between the nitric acid and sodium azide, which reacted with the copper nanoparticles to synthesize  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ . The morphology, structure and composition of the prepared silicon-based  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs composite energetic films were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Thermal decomposition kinetics of the composite energetic film was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Electrostatic sensitivity of the composite energetic film was tested by lifting method. Results show that activation energy of the silicon-based  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs composite film is about  $230.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , while the critical temperature of thermal explosion is about  $193.18 \text{ }^\circ\text{C}$  and the 50% ignition energy is about 4.0 mJ. The electrostatic sensitivity of silicon-based  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs composite energetic film is significantly reduced.

**Key words:** composite energetic films;  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ @CNTs; electrostatic sensitivity; electrochemical deposition

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019166

(责编:王艳秀)