

文章编号: 1006-9941(2016)04-0386-07

原位反应法制备填充叠氮化铜的碳纳米管阵列

王燕兰, 张方, 张蕾, 张植栋, 韩瑞山, 孙星

(陕西应用物理化学研究所应用物理化学国家级重点实验室, 陕西 西安 710061)

摘要: 以定向碳纳米管阵列为工作电极, 采用电化学沉积法制备填充纳米铜颗粒的碳纳米管阵列, 研究不同电沉积参数对碳纳米管填充铜纳米颗粒的影响规律; 采用气-固原位反应法获得填充叠氮化铜的碳纳米管含能阵列。采用扫描电镜、X 射线衍射仪对填充叠氮化铜的碳纳米管阵列及其先驱体进行结构表征, 采用差示扫描量热仪研究其热性能。结果表明: 当沉积电流为 1 mA 和 10 mA, 可获得填充效果理想的填充有纳米铜的碳纳米管阵列; 气固原位反应过程中碳纳米管阵列不与叠氮酸发生反应。在热板点火作用下填充叠氮化铜的碳纳米管阵列可靠起爆。采用兰利法获得其 50% 电发火能量为 3.09 mJ。

关键词: 碳纳米管阵列; 叠氮化铜; 电化学沉积; 原位反应

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.013

1 引言

与叠氮化铅相比, 叠氮化铜起爆太安的极限药量是 0.4 mg, 仅为叠氮化铅的 1/6^[1], 可最大程度地减少敏感药剂装药量, 提高武器安全性, 并减少安执机构所占体积, 降低输入能量, 满足微小型火工品的需求。另外, 铜离子相比铅离子等重金属离子, 属于环境友好型物质。而叠氮化铜由于感度过高, 在处理过程中存在严重的安全问题, 阻碍了其取代叠氮化铅。

近年来, 美国海军在引信年会上公布了关于叠氮化铜的一系列研究^[2-4]: 利用“干法”原位合成技术, 结合纳米多孔铜制备技术, 在火工品关键元器件上制备相应纳米多孔叠氮化铜含能芯片。2008 年~2011 年, 美国先后公布了一系列名为“集成薄膜炸药微雷管”的专利^[5-7], 这组发明中, 使用原位方法制备叠氮化铜薄膜炸药, 用于驱动飞片。原位合成技术可在指定位置形成一定形状、厚度以及密度的叠氮化铜起爆药层, 从根本上改变了微小型火工品在小尺寸下装药危险和困难的现状, 避免操作者与敏感药剂的直接接触, 从而实现这类敏感药剂在实际中的应用。但是上述两种方法同时也回避了叠氮化铜的感度问题。

Farhad F 等^[8-10]利用定向碳纳米管阵列 (CNTs array) 的高导热性以及高度定向性, 采用溶液滴加的方式在碳纳米管的管壁内填充纳米氧化铜, 然后将氧化铜还原成纳米铜颗粒, 与叠氮酸气体反应, 生成碳纳米管填充的叠氮化铜, 该方法在降低叠氮化铜感度的同时, 不影响金属叠氮化物的含能特性和威力, 但该方法工艺复杂, 且氧化铜不能全部转化为铜, 因此产物纯度不高。本课题组在前期的研究中^[11]也尝试利用阳极氧化铝模板的高度定向性, 采用电化学沉积法结合气固原位反应, 获得了叠氮化铜纳米棒阵列, 该方法工艺简单, 但获得的叠氮化铜纳米棒阵列的感度无明显改善。

基于此, 本研究在 Forhar F 等^[8-10]的研究基础上进行了改进, 以定向碳纳米管阵列为工作电极, 采用电化学沉积法在其管壁内填充纳米金属铜, 然后结合气-固原位反应获得填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列, 并对填充有叠氮化铜的碳纳米管含能阵列进行结构表征与性能测试。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

浓硫酸 (98%)、五水硫酸铜、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、氢氧化钠、叠氮化钠、硬脂酸、无水乙醇等, 所用试剂均为分析纯。阳极氧化铝 (AAO) 模板 (孔径 200 nm, 直径 25 mm, 厚度 50 μm), 西安中镜科仪商贸有限公司。

美国泰克公司 PWS4602 型可编程直流电源; 上

收稿日期: 2015-03-24; 修回日期: 2015-06-25

基金项目: 火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室基金 (9140C370301120C37141)

作者简介: 王燕兰 (1983-), 女, 工程师, 主要从事微纳结构含能材料研究。e-mail: cloudyanlan@163.com

海辰华仪器有限公司 CHI660D 型电化学工作站; 中科科仪有限公司 SBC-12 型离子溅射仪; 捷克TESCAN 公司 VEGA TS5136XM 型扫描电子显微镜; 日本JEOL 公司 3100 型高衬度透射电子显微镜; 英国牛津公司 INCA-300 型能量色散谱仪; 德国布鲁克公司 D8 advance 型 X 射线衍射仪; 德国耐驰公司 DSC204F1 型差示扫描量热仪; 美国 NICOLET 公司 MAGNA-760 型傅里叶红外光谱分析仪。

2.2 实验过程

2.2.1 定向碳纳米管阵列的制备

用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂前驱体, 将其溶解于无水乙醇中, 使 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 0.3%。用胶头滴管吸取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -乙醇溶液, 逐滴滴加至 AAO 模板表面, 待溶液中乙醇溶剂蒸发后, 用沾有无水乙醇的棉纱反复擦拭 AAO 模板表面, 除去 AAO 模板表面残留的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

将处理好后的 AAO 放置于石墨模具中, 并将模具放入充填有 N_2 气氛的真空管式炉中升温至 $720 \sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。当炉温达到设定值后, 向 CVD 炉内通入 H_2 和 C_3H_6 , 控制其流量比为 11:1, 以在 AAO 模板内孔内生长碳纳米管。1 h 后, 关闭 H_2 和 C_3H_6 , 并关闭 CVD 炉的保温程序, 使炉子在 N_2 气氛中冷却降温。待炉温降至室温时, 打开 CVD 炉, 取出 AAO 模板, 此时 AAO 模板由白色变为黑色, 即碳纳米管阵列在 AAO 模板内孔内生成。

2.2.2 定向碳纳米管阵列填充纳米金属铜的制备

将定向碳纳米管阵列制作成工作电极, 以大面积紫铜片为对电极, 以 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4$ 及 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 为基础镀液, $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为添加剂, 在 $0.1 \sim 50\text{ mA}$ 的电流密度下电沉积反应 $30\text{ min} \sim 1\text{ h}$ 获得填充有纳米金属铜的定向碳纳米管阵列。制得的样品分别用去离子水及无水乙醇仔细清洗后, 浸泡在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中 30 min 去除氧化铝模板。

2.2.3 填充金属铜的碳纳米管的原位叠氮化

采用气-固反应工艺将填充有金属铜的碳纳米管原位叠氮化。具体的制备流程参考文献[7]。

3 结果与讨论

3.1 填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列的结构表征

3.1.1 定向碳纳米管阵列的结构表征

定向碳纳米管阵列的扫描电镜照片如图 1 所示。获得的定向碳纳米管阵列为黑色薄膜, 其结构与阳极氧化铝模板^[9]高度一致, 具有两端开口、高度定向、结构统一的特性, 碳纳米管阵列表面没有覆盖热解碳, 也没有杂乱生长的碳纳米管。对去除氧化铝模板后的碳纳米管阵列(图 1c)观察, 发现碳纳米管阵列的平均管径接近 200 nm , 管身平直, 无任何缠绕现象, 仍然保持整齐排列的阵列结构, 说明由阳极氧化铝模板法制备的碳纳米管的定向性良好。

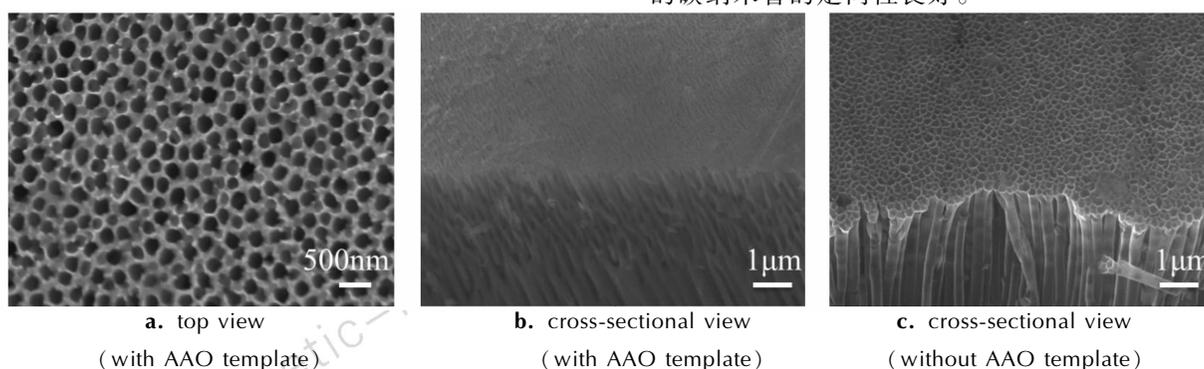


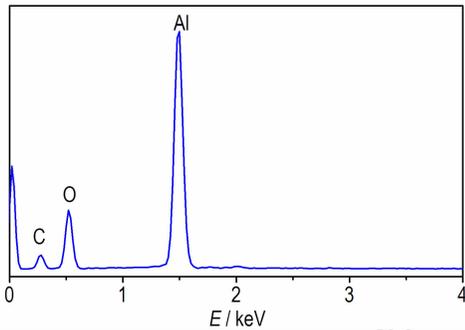
图 1 定向碳纳米管阵列的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of CNTs array

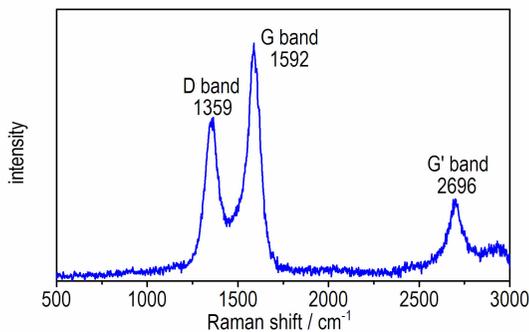
图 2 为定向碳纳米管阵列的 X 射线能谱 (EDS) 和拉曼 (Raman) 光谱图, 由图 2a 可以看出, 阳极氧化铝模板的主要成分 Al 和 O, 而谱图中多出的元素为 C, 表明已经生成了碳纳米管。分析 Raman 波谱可知, 1592 cm^{-1} 为碳纳米管的 G 峰, 是由石墨的 E_{2g} 模式产生的, 对应于石墨层中二维六方晶格内 sp^2 杂化

碳原子的振动, 1359 cm^{-1} 处出现的峰为 D 峰, 代表无序石墨中平面末端碳原子的振动, 2696 cm^{-1} 为碳纳米管的 G' 峰, 通常为 D 峰的二阶倍频, D 峰与 G 峰强度的比值 ID/IG 常用于衡量碳材料中无序结构与碳纳米管的比例, ID/IG 比值越小, 则碳纳米管的结晶度越高, 从图 2b 可以看出, G 峰强度远大于 D 峰, 证明

碳产物具有较好的结晶度, 高耸的 G' 峰也可证明这点。对于碳纳米管而言, D 峰的出现证明其石墨烯层中具有一定的 sp^3 杂化缺陷, 但这是多壁 CNTs 都具有的特点^[12]。



a. EDS spectrum (with AAO template)



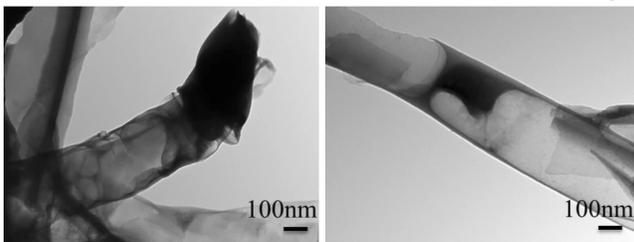
b. Raman pattern (without AAO template)

图2 定向碳纳米管阵列的 EDS 谱图及 Raman 谱图

Fig.2 EDS spectrum and Raman pattern of CNTs array

3.1.2 填充铜的碳纳米管阵列的结构表征

对填充铜的碳纳米管进行透射电镜分析(图3)。结果表明, 纳米铜以铜纳米颗粒或者纳米棒的形式填充在碳纳米管内侧。



a. copper nano-particles

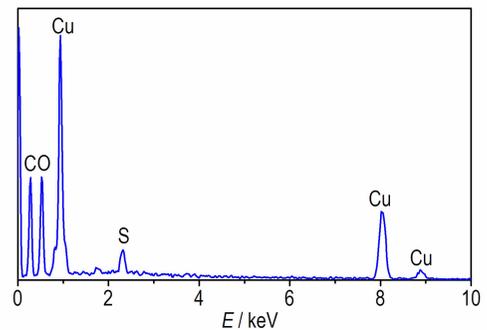
b. copper nano-rods

图3 填充铜的碳纳米管阵列的透射电镜照片

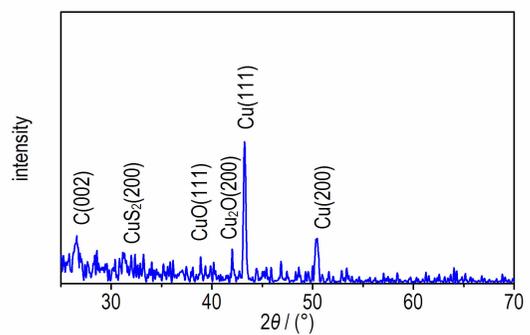
Fig.3 TEM images of CNTs array confined with copper

图4为填充有纳米铜的碳纳米管阵列的 EDS 谱图及 XRD 谱图。由图4a可知, 主要元素为铜、碳、氧以及少量的硫, 由图4b可知, 在 $2\theta = 43.25^\circ, 50.43^\circ$ 处出现的明显的特征衍射峰分别对应于铜的(111)、

(200)晶面, 为立方晶系结构; 在 $2\theta = 26.48^\circ$ 处出现的衍射峰为碳纳米管的(002)晶面特征衍射峰, 与石墨(002)晶面的特征峰($2\theta = 26.6^\circ$) ((JCPDS 41-1487)接近, 表明碳纳米管的石墨化程度较高; 另外, 在 $2\theta = 31.25^\circ, 38.91^\circ, 42.00^\circ$ 处出现的特征衍射峰分别对应于立方结构的硫化铜的(200)晶面、单斜结构的氧化铜的(111)晶面以及立方结构的氧化亚铜的(200)晶面。这一结果表明: 经过电化学沉积后填充到碳纳米管中的颗粒主要由立方晶系结构的铜组成, 氧化铜、氧化亚铜以及硫化铜的特征峰强度较低, 其中氧化铜以及氧化亚铜的存在可能是由于铜颗粒的部分氧化生成的, 硫化铜的存在可能是由于电解液没有完全清洗干净造成的。



a. EDS spectrum



b. XRD pattern

图4 填充有纳米铜的碳纳米管阵列的 EDS 谱图及 XRD 谱图

Fig.4 EDS spectrum and XRD pattern of CNTs array confined with copper

3.1.3 填充叠氮化铜的碳纳米管阵列的结构表征

图5a、图5b为经过叠氮化反应后填充铜的碳纳米管阵列的扫描电镜照片。经过叠氮化反应之后, 碳纳米管的管状结构没有发生变化, 但原本光滑的外壁变粗糙, 初步推测为碳纳米管外壁负载的纳米铜颗粒发生叠氮化生成了叠氮化铜。

为了验证叠氮酸气体是否与碳纳米管发生反应,

采用部分填充了纳米铜颗粒的碳纳米管阵列进行叠氮化,其中,碳纳米管对铜的填充主要集中在—侧约 20 μm 处,从获得的背散射照片(图 5c)结合能谱点分析可看出,叠氮化也主要集中在碳纳米管阵列上填充有铜的部位,在纯碳纳米管的位置没有发生反应。

填充叠氮化铜的碳纳米管阵列的 EDS 及 XRD 谱图见图 6。由图 6a 可知,样品中含有 C,N,O,Cu 等元素,由图 6b 可知,在 $2\theta=13.85^\circ, 16.63^\circ, 21.49^\circ$ 以及 33.13° 处出现的明显的特征衍射峰分别对应于叠氮化

铜的(0 2 0)、(1 2 0)、(1 3 0)、(2 4 0)晶面,其中叠氮化铜具有(1 2 0)晶面的择优取向,而在 $2\theta=18.28^\circ, 28.06^\circ, 35.67^\circ, 38.21^\circ$ 处出现的特征衍射峰分别对应于叠氮化亚铜的(1 0 1)、(2 1 1)、(1 1 2)、(2 0 2)晶面。此外还存在碳纳米管的(0 0 2)晶面特征衍射峰,表明碳纳米管管径内发生的叠氮化反应没有破坏其结构。没有铜的特征衍射峰出现,表明经过气固原位反应之后,碳纳米管管壁内填充的纳米铜全部发生叠氮化反应,大部分转变为叠氮化铜,少数转化为叠氮化亚铜。

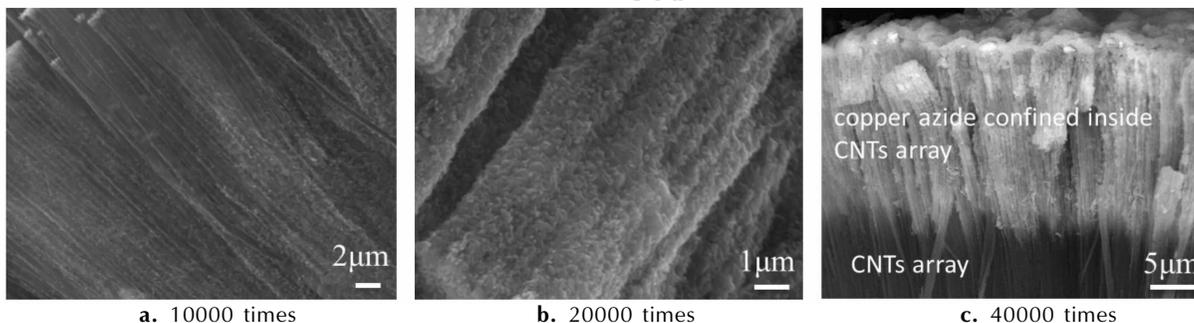


图 5 填充叠氮化铜的碳纳米管阵列的扫描电镜照片
Fig.5 SEM images of CNTs array confined with copper azide

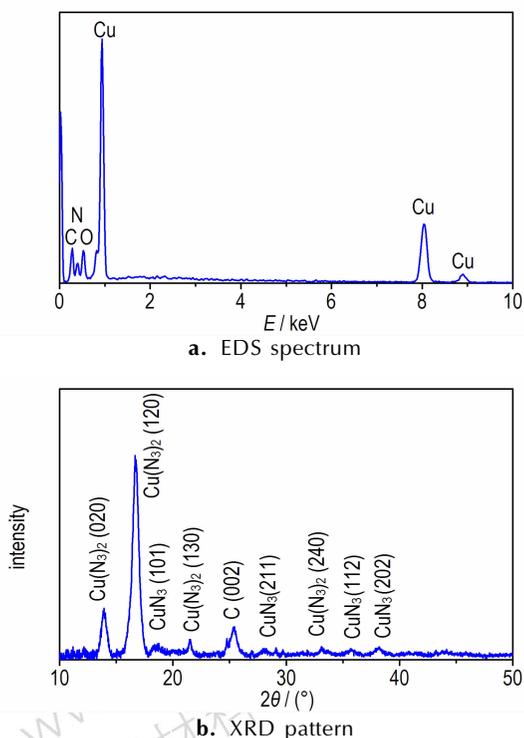


图 6 填充叠氮化铜的碳纳米管阵列的 EDS 谱图及 XRD 谱图
Fig.6 EDS spectrum and XRD pattern of CNTs array confined with copper azide

(图 7)进行红外光谱对比分析。其中,在 2050 cm^{-1} 处的强吸收峰为叠氮根的反对称伸缩振动,在 3448 cm^{-1} 处的宽峰为 O—H 的伸缩振动峰,这可能是在原始碳纳米管的制备过程中引入的羟基。

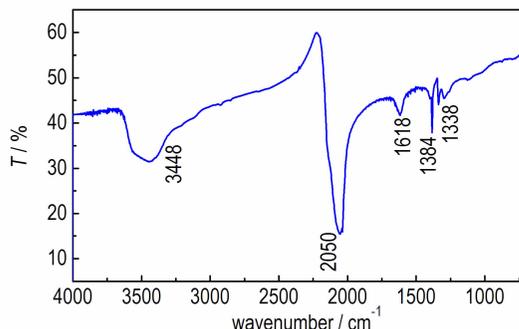


图 7 填充叠氮化铜的碳纳米管阵列的 IR 谱图
Fig.7 IR spectrum of CNTs array confined with copper azide

3.2 沉积电流对金属铜填充的影响

图 8 为不同沉积电流和不同沉积时间条件下的填充铜的碳纳米管阵列的扫描电镜照片,从图 8 可知,碳纳米管管壁内填充的铜主要以铜纳米颗粒或者铜纳米棒的形式存在,直径与碳纳米管内径相仿,长度在几十纳米到几个微米。

当沉积电流为 50 mA 时,经过 30 min 的电化学沉积,沉积的铜颗粒尺寸大于或者接近 200 nm,直接

采用 KBr 压片法对填充叠氮化铜的碳纳米管阵列

在碳纳米管管口处沉积,随后更倾向于在碳纳米管表面沉积。随着沉积电流的减小,沉积的铜颗粒尺寸减小,在碳纳米管管壁内生成,当沉积电流为 1 mA,电沉积时间为 1 h 时,铜颗粒逐渐以纳米棒的形式存在,随着沉积电流的减少,纳米棒长度增加,当沉积电流在 0.1 mA,电沉积时间为 1 h 时,铜纳米颗粒的填充基本以铜纳米棒的形式存在。

目前碳纳米管的填充分布比较均匀的条件为 10 mA 以及 1 mA,在该条件下,50 μm 厚度的碳纳米管基本全部填充有铜纳米颗粒。而当沉积电流为 0.1 mA 时,虽然沉积的铜主要以铜纳米棒的形式存在,但铜纳米棒的沉积率较低。

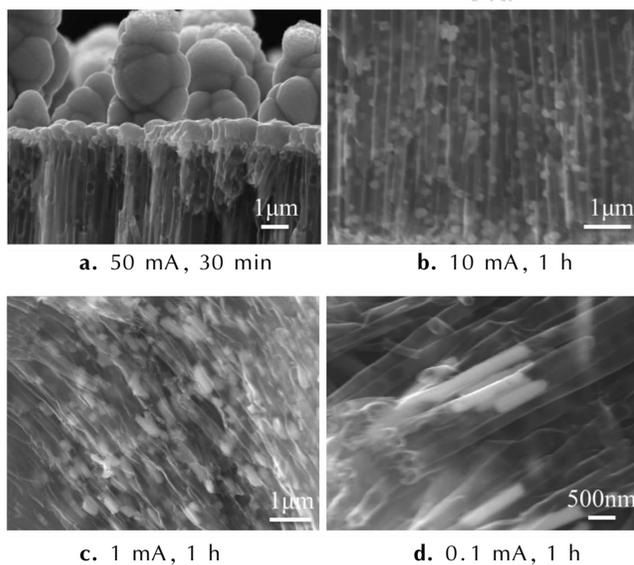


图 8 不同沉积电流和沉积时间下的填充铜的碳纳米管阵列的扫描电镜照片

Fig. 8 SEM images of CNTs array confined with copper at different deposited currents and deposited time

3.3 生长机理分析

任何纳米晶的生长都会经历成核、生长两个过程。结合 3.2 的分析,初步推测纳米铜晶粒的生长机理如图 9 所示:由于在碳纳米管阵列的一侧沉积了一层金作为电极层,理论上来说纳米铜晶粒应该倾向于在碳纳米管阵列的金层处开始沉积,随后沿着碳纳米管阵列的管壁方向生长,然而,在实际的沉积过程中,由于碳纳米管阵列中可能存在的某种不均匀性,例如碳管管壁凹坑缺陷等,这些缺陷的存在不仅阻挡了电解液与碳纳米管阵列底部金层的有效接触,而且大大降低了纳米铜晶粒在这些部分成核时的表面能位垒,有利于成核导致沉积可能从这些缺陷处生长,因此,纳米铜晶粒的成核可能在

任何缺陷部分形成。而由于纳米铜晶粒具有高表面能,使得体系总能量升高,因此纳米铜晶粒会利用相同的晶体学定向和共面粒子的对接自组装聚集连接,以减少粒子的表面能,进而降低体系总能量。因此,纳米铜晶粒的生长更倾向于在先前纳米铜晶粒的成核处,进行对接生长,而当生长的晶粒尺寸接近或等于碳纳米管管径时,由于电解液无法继续有效补充铜源,在该处以及该处下方沉积不再继续进行,此时的铜晶粒的电沉积倾向于在碳纳米管阵列的表面发生。

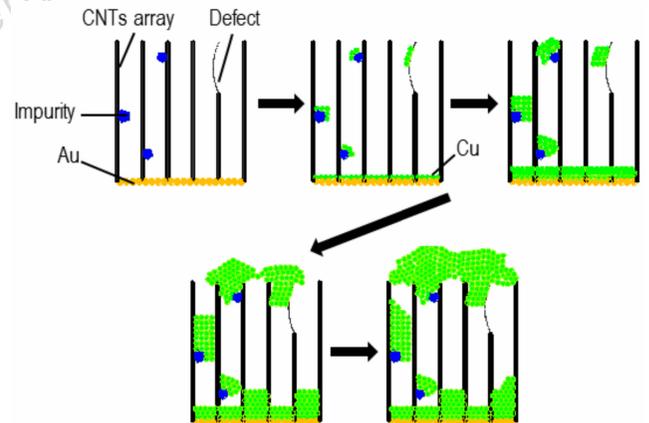


图 9 填充金属铜的碳纳米管的生长机理示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of the growth mechanism of confining copper nano particles inside CNTs array by electro-deposition method

3.4 性能测试

3.4.1 样品差示扫描量热 (DSC) 分析

升温范围为常温 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,以流速为 10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气保护,测得的填充叠氮化铜的碳纳米管阵列的 DSC 曲线如图 10 所示。

由图 10 可知,产物在 203.60 $^{\circ}\text{C}$ 处有明显放热峰,与文献报道的叠氮化铜的放热峰位置^[1] ($203 \sim 205$ $^{\circ}\text{C}$) 相符。

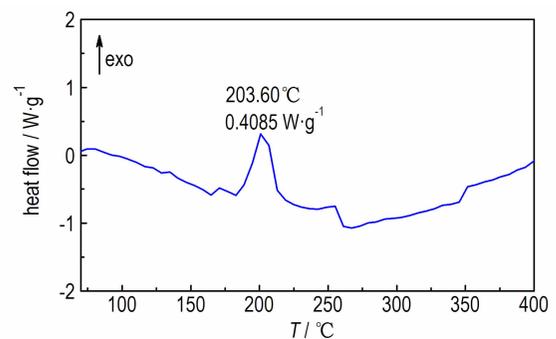


图 10 填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列的 DSC 图谱

Fig. 10 DSC curve of CNTs array confined with copper azide

3.4.2 填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列的热板点火性能测试

填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列的热点火实验在防护板后进行,以确保安全。采用功率为 1.5 W 的封闭电炉作为实验中的热源,在没有任何约束的条件下,将 <0.5 mg 的填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列样品放置于热板中央烘烤约 5 min 后,热板温度在 300 ~ 400 °C,发生爆炸现象,产生明显火焰及清脆声响,摄像机抓拍结果如图 11 所示。

热板发火的作用时间较长,作用温度较高(300 ~ 600 °C),与样品的 DSC 分析(分解峰温 203.6 °C)有些差距,初步分析是碳纳米管填充的叠氮化铜样品填充不均匀所致。

3.4.3 填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列的电发火感度测试

采用兰利法^[13]对填充有叠氮化铜的碳纳米管进

行电发火感度测试。半导体桥换能元电容为 99 μF ,平均电阻为 2.5 Ω 的,样本量 18,结果如表 1 所示。由表 1 可知,碳纳米管平均发火电压为 7.78 V,标准偏差为 1.35 V,经计算平均发火能量为 3.09 mJ。

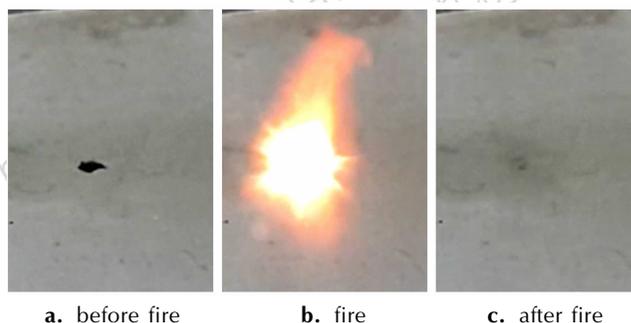


图 11 填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列的热板点火图
Fig. 11 Pictures of hot ignition test of CNTs array confined with copper azide

表 1 填充有叠氮化铜的碳纳米管阵列发火感度

Table 1 Ignition sensitivity of CNTs array confined with copper azide

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
fire voltage/V	15	7.5	3.75	5.63	10.31	7.97	9.14	8.55	6.15
fire	1	1	0	0	1	0	1	1	0
No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
fire voltage/V	7.35	8.25	19.12	13.69	10.52	8.34	4.17	6.25	8.38
fire	0	0	1	1	1	1	0	0	1

Note: 1 is fire, 0 is no fire.

4 结论

(1) 以通过阳极氧化铝模板法制备的定向碳纳米管阵列为工作电极,结合电化学沉积法在定向碳纳米管阵列中填充纳米金属铜。结合气固原位叠氮化反应将管壁内的铜原位反应成叠氮化铜,制备了一种新型的含能材料—填充叠氮化铜的碳纳米管阵列,并通过扫描电镜、透射电镜、能谱、XRD 谱图、红外光谱、拉曼光谱对其进行结构表征。

(2) 研究了不同沉积电流对碳纳米管填充金属铜的影响规律,当沉积电流为 1 mA 和 10 mA 时,铜在碳纳米管阵列管壁中以纳米颗粒的形式存在,尺寸范围 50 ~ 200 nm,在 50 μm 长的碳纳米管阵列中均匀分布;当沉积电流为 10 mA 时,铜倾向于在碳纳米管阵列表面沉积;当沉积电流为 0.1 mA 时,铜在碳纳米管阵列管壁内以纳米棒的形式存在,直径接近管径,但填充率较低。

(3) 填充叠氮化铜的碳纳米管阵列在 203.6 °C 有明显的放热分解峰,在热板点火条件下可以可靠发火,采用兰利法对样品进行了电发火感度测试,50% 发火能量为 3.09 mJ。

本研究可为爆轰波在纳米范围内的传递研究提供技术支撑,在纳米雷管等方面有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Jean D. MEMS micro-detonator based fuzing [C] // The 53rd Annual Fuze Conference, Lake Buena Vista, Florida, United States; 2009.
- [3] Cope R. NDIA's 51st annual fuze conference UNITED STATES navy overview [C] // The 51st Annual Fuze Conference, Nashville, Tennessee, United States; 2007.
- [4] Mitchell S. NDIA 50th annual fuze conference UNITED STATES navy overview [C] // The 50th Annual Fuze Conference, Seattle, Washington, United States; 2006.
- [5] Laib G. Integrated thin film explosive micro-detonator; United

- States, US7497164 [P]. 2009.
- [6] Jean D, Beggans M, Laib G, et al. MEMS microdetonator / initiator apparatus for a MEMS fuze; United States, US7490552 [P]. 2009
- [7] Fan L, Beggans M, Chen E, et al. MEMS fuze assembly; United States, US7913623 [P]. 2011.
- [8] Farhad F, Bellito J V, Koppes W M, et al. The adsorption of hydrazoic acid on single-walled carbon nanotubes [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(2): 427–431.
- [9] Pelletier V, Bhattacharyya S, Knoke I, et al. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(18): 3168–3174.
- [10] Sayan B, Magdy B, Farhad F, et al. Carbon nanotubes containing confined copper azide; United States, US20120060984 [P]. 2012.
- [11] Zhang F, Wang Y L, Bai Y W, et al. Preparation and characterization of copper azide nanowire array [J]. *Material Letters*, 2012, 89: 176–179.
- [12] 高云, 李凌云, 谭平恒, 等. 拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料中的应用 [J]. *科学通报*, 2010, 55(22): 2165–2176.
Gao Yun, Li Ling-yun, TAN Ping-hen, et al. Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites [J]. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55(22): 2165–2176.
- [13] 李国新, 程国元, 焦清介. 火工品实验与测试技术 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1998: 35–38.

In-situ Preparation of Carbon Nanotubes Array Confined with Copper Azide

WANG Yan-lan, ZHANG Fang, ZHANG Lei, ZHANG Zhi-dong, HAN Rui-shan, SUN Xing

(National Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) array confined with nano copper was prepared by electrochemical deposition method with CNTs array as working electrode. The effect of electrodeposition parameters on deposition of copper nanoparticle filled on CNTs array was studied. CNTs array confined with copper azide was obtained by gas-solid in-situ reaction. Scanning electron microscope, X ray diffractometer and differential scanning calorimetry were used to characterize the structures and thermal properties of CNTs array confined with copper azide and nano copper. Results show that CNTs array confined with nano copper can be obtained at 1 mA and 10 mA. CNTs is not react with HN_3 during the in-situ process. CNTs array confined with copper azide can be initiated by thermal stimulus reliably. The 50% fire energy by Langlie method is 3.09 mJ.

Key words: carbon nanotubes (CNTs) array; copper azide; electro-deposition; in-situ reaction

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.013