

文章编号: 1003-1480 (2020) 06-0050-04

叠氮化铜纳米线阵列反应动力学研究

王燕兰¹, 张 蕾¹, 张 方¹, 韩瑞山¹, 杨啸天²

(1. 陕西应用物理化学研究所 应用物理化学重点实验室, 陕西 西安, 710061; 2. 空军驻西安地区第七军事代表室, 陕西 西安, 710068)

摘 要: 以有序结构叠氮化铜纳米线阵列为研究对象, 结合实验现象开展原位反应机理分析, 在此基础上, 首次建立了叠氮化铜纳米线阵列三维稳态气固未反应核数学模型; 通过对比反应时间对叠氮化程度的影响规律, 验证反应动力学模型的正确性。研究结果表明, 叠氮化反应程度随反应时间增加而增加, 反应时间大于 15h 后, 反应速率减缓。反应时间与叠氮化铜纳米线阵列叠氮化程度较好地符合 S 型函数 DoseResp 模型, 模拟仿真结果可为叠氮化铜纳米线阵列工艺参数优化及爆炸性能研究提供数据支撑。

关键词: 叠氮化铜; 纳米线; 未反应核; 反应动力学

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.013

Study on Reaction Kinetics of Copper Azide Nanowires Array

WANG Yan-lan¹, ZHANG Lei¹, ZHANG Fang¹, HAN Rui-shan¹, YANG Xiao-tian²

(1. Science and Technology on Applied Physical Chemistry Laboratory, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061; 2. The Seventh Representative Office of Air Force Equipment Department in Xi'an, Xi'an, 710068)

Abstract: Copper azide nanowires array with ordered structure were taken as the research object, and the in-situ reaction mechanism was studied in combination with the experimental phenomenon. On this basis, a three-dimension gas-solid shrinking core model was established. The effect of reaction time on the azide degree was compared to verify the correctness of the reaction kinetics. The results show that the azide degree is increased with the increase of reaction time, and the reaction rate is slowed down after 15 hours. The relationship between reaction time and reaction degree is consistent with DoseResp function. The simulation results can provide data support for optimizing process parameters and explosion performance study of copper azide nanowires array.

Key words: Copper azide; Nanowire; Shrinking core model; Reaction kinetics

金属叠氮化物起爆药大多具有良好的爆炸性能, 但由于感度过高、安全性差等问题阻碍了其应用^[1]。近年来, 国内外研究人员利用纳米结构的金属叠氮化物极限起爆药量低、可实现原位生成和小尺寸装药、绿色环保等优势, 在叠氮化物原位合成及器件化方面做了大量研究^[2-6]。本课题组也通过制备不同纳米结构的金属前驱体(三维多孔铜、二维铜膜、一维纳米铜

线阵列等)^[7-11], 结合气-固原位叠氮化反应实现了不同结构金属叠氮化物起爆药的原位合成, 通过在指定位置生成一定形状、厚度以及密度的金属叠氮化物起爆药层, 一定程度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, 避免了操作者与敏感药剂的直接接触。

叠氮化铜制备是典型气-固非催化反应^[12], 反应

收稿日期: 2020-06-28

作者简介: 王燕兰(1983-), 女, 高级工程师, 主要从事微纳结构含能材料及微含能芯片结构研究。

过程分为 3 个步骤：首先，叠氮酸气体外扩散到纳米结构铜表面，即气体的外扩散步骤；其次，叠氮酸气体进入纳米结构铜的孔隙或孔道，与纳米结构铜中待反应区铜接触，即气体通过多孔介质的内扩散步骤；最后，叠氮酸气体与铜发生反应，生成叠氮化物，即界面化学反应过程。其中，叠氮酸气体、纳米结构铜前驱体的尺寸、叠氮化反应时间等是影响叠氮化程度的主要因素。

本文以有序结构的叠氮化铜纳米线阵列研究对象，结合实验现象开展原位反应机理分析，在此基础上建立了叠氮化铜纳米线阵列的三维稳态气固未反应核数学模型，并通过对比反应时间对叠氮化程度的影响规律，验证反应动力学模型的正确性。

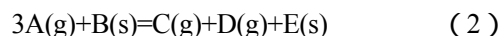
1 原位反应机理分析

在叠氮化铜纳米线阵列的制备过程中，反应气体叠氮酸以一定浓度从顶部通入铜纳米线阵列薄膜，与表面铜发生气固化学反应，生成 2 种气体产物（氮气和氨气）和 1 种固体产物（叠氮化铜）。叠氮化铜附着在铜表面，形成固体产物层，后续反应中叠氮酸气体必须通过叠氮化铜层扩散，达到内部铜表面，才能进一步发生气固反应。这就要求叠氮化铜必须为多孔结构。随着叠氮化反应的进行，叠氮化铜层变厚，铜纳米线收缩，最终完全转化为叠氮化铜纳米线。随着铜纳米线在反应过程体积增大，纳米线间孔隙会被增加体积填充，导致铜纳米线阵列薄膜孔隙率减小，叠氮酸反应气体在薄膜内部扩散阻力增加，化学反应的综合速率降低。极端情况时部分孔隙被全部堵塞，导致薄膜内部的局部区域反应气体无法抵达，不能有效发生气固化学反应，从而形成所谓的死区。叠氮化铜纳米线阵列原位叠氮化过程的 SEM 图如图 1 所示，其原理如图 2 所示。

由上述分析可知，铜纳米线半径 r 、铜纳米线阵列孔隙率 n 以及铜纳米线阵列薄膜厚度 H 均会对叠氮化反应程度产生影响。本研究针对叠氮化铜纳米线阵列，建立相应的三维稳态气固未反应核数学模型，包括单根铜纳米线动力学模型及纳米线阵列薄膜宏观

模型，在此基础上开展原位叠氮化反应动力学研究，对叠氮化铜纳米线阵列薄膜原位合成过程中的晶体生长机制和动态过程进行研究。为了方便计算，作如下假设：

假设 1：叠氮化铜纳米线阵列的叠氮化反应过程为单步骤反应，化学反应式及反应通式分别为：



假设 2：铜纳米线阵列中纳米线为等间距，单根铜纳米线为无孔隙的圆柱形结构，而产物叠氮化铜为多孔固体，叠氮化反应仅发生在纳米线侧面，反应过程中纳米线直径变大。

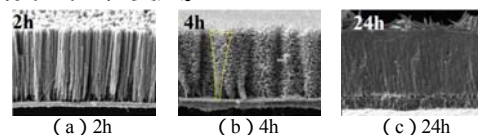


图 1 叠氮化铜纳米线阵列原位叠氮化过程的 SEM 图
Fig.1 SEM images of copper azide nanowires array at different reaction times

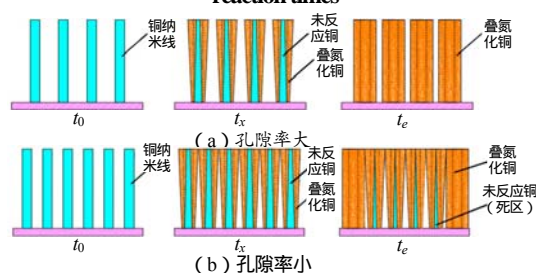


图 2 叠氮化铜纳米线阵列原位叠氮化过程原理图
Fig.2 Schematic diagram of in-situ azide reaction of copper azide nanowires array

2 反应动力学研究

2.1 单根铜纳米线动力学模型

单位长度叠氮化铜纳米线阵列反应进程数学模型简图如图 3 所示。

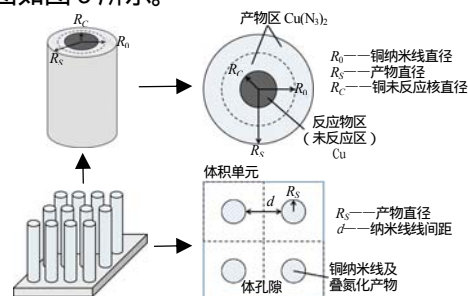


图 3 叠氮化铜纳米线阵列反应进程模型简图
Fig.3 Copper azide nanowires array reaction model diagram

单根纳米线初始半径为 r_0 , m；未反应纳米线半

径为 r_c , m; 反应后纳米线半径为 r_s , m; 纳米线间距为 d , m, (设定为等间距)。

初始体孔隙率为 n_0 , 无量纲, 计算公式为:

$$n_0 = [1 - \frac{\pi r_0^2}{(2r_0 + d)^2}] \times 100\% \quad (3)$$

任意时刻的体孔隙率 n , 无量纲, 计算公式为:

$$n = [1 - (\frac{r_s}{r_0})^2 (1 - n_0)] \times 100\% \quad (4)$$

纳米线体积变化率 X_V , 无量纲, 计算公式为:

$$X_V = [(\frac{r_s}{r_0})^2 - 1] \times 100\% \quad (5)$$

固体转化率为 X , 无量纲, 计算公式为:

$$X = [1 - (\frac{r_s}{r_0})^2] \times 100\% \quad (6)$$

铜纳米线微元体 (REV) 上的综合反应速率 R_A 可以表示为:

$$R_A = \frac{2(1-n)}{r_s^2} \cdot \frac{C_A}{1/(r_s k_r) + \ln(r_s/r_c)/D_{eA}} \quad (7)$$

式 (7) 中: C_A 为叠氮酸气体浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; D_{eA} 为叠氮酸在叠氮化铜层内的有效扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; k_r 为气固化学反应的表面反应速率常数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

令 $z = \frac{e\rho_B M_E}{b\rho_E M_B (1-\varepsilon)}$, 则反应后纳米线半径为 r_s 可以表示为:

$$r_s = [zr_0^2 + (1-z)r_c^2]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

式 (8) 中: b 、 e 为化学计量系数, 无量纲; M_B 、 M_E 分别为反应固体 B (铜) 和产物固体 E (叠氮化铜) 的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ_B 、 ρ_E 为反应固体 B (铜) 和产物固体 E (叠氮化铜) 的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ε 为固体产物层 E (叠氮化铜) 的孔隙率, 无量纲。

未反应纳米线半径 r_c 满足的方程为:

$$\frac{r_0 - r_c}{k_r} + \frac{1}{4D_{eA}} \{ \frac{1}{1-Z} \{ [Zr_0^2 + (1-Z)r_c^2] \ln [Zr_0^2 + (1-Z)r_c^2] - 2r_0^2 \ln r_0 + 2r_0^2 \ln r_c - 2r_c^2 \ln r_c \} \} = \frac{bM_B}{a\rho_B} \int_0^t C_A dt \quad (9)$$

式 (9) 中: a 、 b 为化学计量系数, 无量纲; t 为时间, s。

2.2 铜纳米线阵列薄膜的宏观反应模型

宏观反应模型是通过反应气体 A 叠氮酸的消耗进行体现的, 对反应气体 A 叠氮酸而言, 满足多孔介质中的非稳态反应扩散方程, 即:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nC_A) = \frac{\partial}{\partial x}(D_{Ab} \frac{\partial C_A}{\partial x}) - R_A \quad (10)$$

式 (10) 中: D_{Ab} 为反应气体 A 在铜纳米线阵列薄膜中的有效扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; X 为厚度方向上的长度, m。

初始条件为: $t=0$, $C_A=C_0$, $r_c=r_s=r_0$, $n=n_0$ (11)

$$\text{边界条件为: } x=0, C_A=C_0, x=H, \frac{\partial C_A}{\partial x}=0 \quad (12)$$

2.3 理论计算结果分析

图 4 为直径 100nm、孔间距 100nm 以及 50 μm 薄膜厚度条件下, 不同反应时间时单根铜纳米线的仿真计算结构图。图 5 为不同反应时间下叠氮化铜纳米阵列中铜未反应核半径的分布, 以及叠氮化铜的固体转化率分布图。分析图 5 中数据可得到, 由于叠氮酸气体是由表面扩散至底部, 位于纳米线阵列表面的铜最先开始发生叠氮化, 此时表面快速生成的叠氮化铜导致表面的纳米线直径增大, 其孔间距缩小, 叠氮酸气体向下的渗流速率会逐渐减小, 化学反应速率随叠氮酸气体浓度的降低而减缓, 当叠氮酸气体缓慢扩散至底部时, 底部的叠氮化反应才开始。在反应进行到 24h 时, 表面已经完全叠氮化, 底部 50 μm 处的铜也已有接近 90% 完成叠氮化, 说明叠氮化反应基本完成。

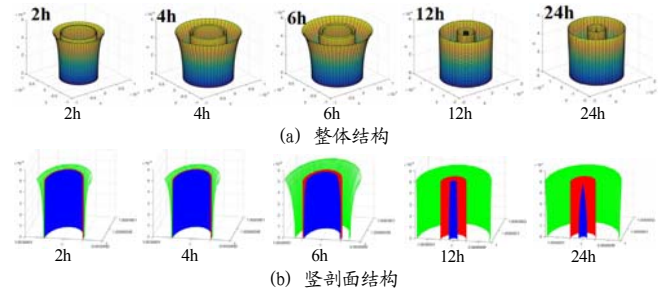


图 4 不同反应时间下单根铜纳米线的仿真计算结构图
Fig.4 Simulation diagram of single copper nanowire array at different reaction times

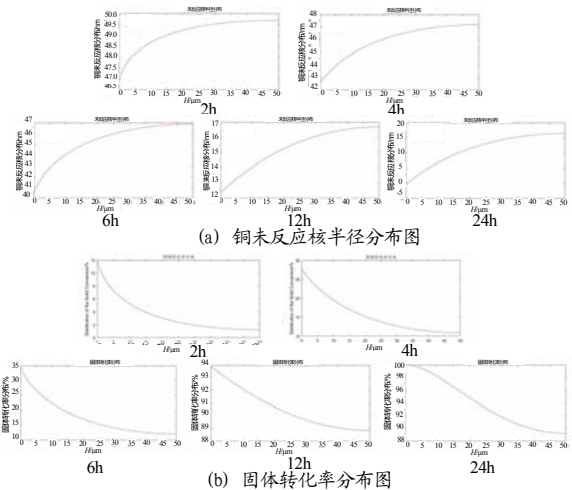


图 5 不同反应时间下铜纳米线阵列叠氮化程度仿真计算结果
Fig.5 Simulation diagram of copper nanowires array at different reaction times

3 试验验证

为了验证原位反应动力学模型的正确性, 本文利

用称重法计算不同反应时间下叠氮化铜纳米线阵列薄膜的叠氮化反应程度。其中叠氮化铜纳米线阵列薄膜的制备过程参照参考文献[9]。

不同反应时间下叠氮化铜纳米线阵列薄膜的叠氮化反应程度如表 1 所示。

表 1 不同反应时间的叠氮化程度 (%)

Tab.1 Reaction degree at different reaction time

| 反应时间/h | 实测值 | 模拟计算值 |
|--------|------|-------|
| 2 | 10.6 | 12 |
| 4 | 25.3 | 27.5 |
| 6 | 31.8 | 35 |
| 12 | 90.1 | 94 |
| 24 | 93.5 | 100 |

分别以反应时间与叠氮化铜纳米线阵列叠氮化程度关系的模拟计算数据与实测数据为基础,利用软件拟合叠氮化铜生长曲线,如图 6 所示。从图 6 中可以看出:叠氮化反应程度随着反应时间增加而增加,当反应时间大于 15h 后,反应速率减缓。反应时间与叠氮化铜纳米线阵列叠氮化程度较好地符合 S 型函数 DoseResp 模型。模拟计算结果与实测结果基本相符,说明该模型能有效地评估叠氮化铜纳米线阵列的原位反应工艺,模拟仿真结果可为研究及优化叠氮化铜纳米线阵列工艺参数优化及爆炸性能提供数据支撑。

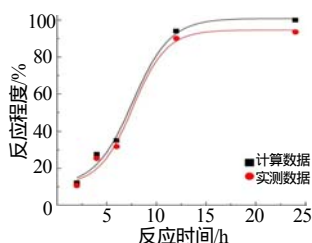


图 6 反应时间及叠氮化程度的关系图

Fig.6 Diagram of reaction time and reaction degree

4 结论

本文针对叠氮化铜纳米线阵列开展原位反应机理分析,在此基础上建立叠氮化铜纳米线阵列的三维稳态气固未反应核数学模型,并对叠氮化铜纳米线阵列原位合成过程中的晶体生长机制和动态过程进行模拟,得到了叠氮化反应速率随反应时间的关系。所建立的叠氮酸气体反应动力学模型及叠氮化铜纳米线阵列的三维稳态气固未反应核数学模型与试验结果符合较好,可为后续叠氮化反应和同类气固反应的

含能药剂合成提供理论支持。

参考文献:

- [1] 艾鲁群. 国外火工品手册(药剂和试验)[M]. 北京: 国家机械工业委员会兵器标准化研究所, 1988.
- [2] F. Forohar, V. J. Bellitto, W. M. Koppes, C. Whitaker. The adsorption of hydrazoic acid on single-walled carbon nanotubes[J]. Mater. Chem. Phys., 2008(112): 427-431.
- [3] V. Pelletier, S. Bhattacharyya, I. Knoke, F. Forohar, M. Bichay, Y. Gogotsi. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes[J]. Adv. Funct. Mater., 2010(20): 3 168-3 174.
- [4] L. Currano, W. Churaman, C. Becker, C. Morris, L. Reddy, A. Ihnen, P. Ajayan and W. Lee. Energetic materials for integration on chip[C]//14th International Detonation Symposium, 2010.
- [5] R. Guo, Y. Hu, R. Shen, Y. Ye, L. Wu. A micro initiator realized by integrating KNO_3 @CNTs nanoenergetic materials with a Cu microbridge[J]. Chemical Engineering Journal, 2012 (211): 31-36.
- [6] D. Jean. MEMS micro-detonator based fuzing[C]// The 53rd Annual Fuze Conference, 2009.
- [7] F. Zhang, Y. Wang, D. Fu, L. Li, G. Yin. In-situ preparation of a porous copper based nano-energetic composite and its electrical ignition properties[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012(38): 41-47.
- [8] F. Zhang, Y. Wang, L. Zhang, Z. Zhang. Integrated microheater-copper azide chip[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2016, 25(suppl.1): 210-215.
- [9] 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.
- [10] 张植栋, 张方, 王燕兰, 等. 多孔金属叠氮化物的原位合成及表征[J]. 火工品, 2015(2): 26-28.
- [11] L. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, et al.. In-situ preparation of copper azide by direct ink writing[J]. Materials Letters, 2019, 238(1): 130-133.
- [12] 姜元勇, 徐曾和. 填充床中气体流动与气固反应的相互作用[J]. 化工学报, 2006, 9(56): 2 091-2 098.