

文章编号:1006-9941(2024)03-0270-10

## 叠氮化银起爆药连续化合成芯片的设计与应用研究

韩瑞山,王燕兰,卢飞朋,张松,张方,李蛟,褚恩义

(陕西应用物理化学研究所,瞬态化学效应与控制全国重点实验室,陕西西安710061)

**摘要:** 针对叠氮化银( $\text{AgN}_3$ ,简称为SA)起爆药合成过程对于反应溶液快速混合的要求,设计制作了连续反向旋T形微混合芯片,并采用Ansys Fluent仿真模拟软件对芯片结构及反应物流速等因素对混合效率的影响规律进行了研究,优化获得了高效微混合芯片结构。使用该芯片进行了纳米SA起爆药的连续化合成,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)研究了SA起爆药的形貌、成分结构与热性能。结果表明:当微混合芯片的通道尺寸为1 mm,对撞角度 $180^\circ$ ,反应物流速 $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上时,可获得接近100%的混合效率。通过调节反应物流速、浓度和添加表面活性剂,可有效调控产物粒径及其分布,且反应产物主要成分为正交晶系的 $\text{AgN}_3$ 晶体。相较常规方法,使用微流控方法制备的SA起爆药放热峰温度由 $365.2^\circ\text{C}$ 提前到 $358.2^\circ\text{C}$ (降低 $7^\circ\text{C}$ ),且放热量由 $851.6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升高到 $976.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (升高14.7%),表明微流控方法制备的SA起爆药具有更高的反应活性和能量。

**关键词:** 微流控;微混合芯片;起爆药;叠氮化银

中图分类号: TJ55;TQ563

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024012

### 0 引言

叠氮化银( $\text{AgN}_3$ ,简称为SA)是叠氮酸的银盐,最早在1890年由Curtius将叠氮酸( $\text{HN}_3$ )气体通入硝酸银溶液中制得。相较于目前广泛应用的叠氮化铅(LA)起爆药,SA起爆药在水溶液中的溶解度更小,在制备时易大量、快速析出,不易产生针状大晶体,故而无自爆风险。同时,SA起爆药具有更高的热稳定性、安定性,在真空环境下加热到 $400^\circ\text{C}$ 都不会发生爆炸<sup>[1-3]</sup>,且干燥的SA起爆药 $\text{HN}_3$ 分压非常低,与金属铜接触时基本不会反应生成高敏感的叠氮化铜<sup>[4]</sup>。另外,SA起爆药的起爆能力高于LA,具有非常小的临界起爆尺寸<sup>[5-7]</sup>,因此特别适合用于MEMS火工品等小尺寸、低极限药量火工品装药。

SA起爆药的制备大多使用 $\text{AgNO}_3$ 和 $\text{NaN}_3$ 的沉淀反应<sup>[8-9]</sup>,对于沉淀反应而言,反应溶液混合速度的快慢,对于反应过程和结果都会产生重要影响<sup>[10-12]</sup>。微流控技术中的微混合芯片具备通道尺寸微小、反应参数精确可控、高效传质传热的特点<sup>[13-15]</sup>,成为微纳米级叠氮化物起爆药制备的一种有效手段<sup>[16-18]</sup>。但微混合芯片中,反应液体的混合主要依靠通道壁面结构对流体产生折叠、扰动、分散或旋转等作用<sup>[19-22]</sup>,混合效率受通道几何结构尺寸的影响极大。因此,设计优化微混合芯片通道结构,对于叠氮化物起爆药的连续化、高质量制备具有重要意义。

本研究设计并制作了一种连续反向旋T形微混合芯片,采用Ansys Fluent仿真模拟软件研究了芯片结构和流动条件等因素对芯片混合效率的影响,获得了最佳的芯片形状及其结构参数。并使用该芯片进行了SA起爆药的连续化合成,分析了反应物流速、浓度和表面活性剂等因素对SA起爆药粒径调控的影响,同时采用扫描电子显微镜(SEM)、粉末X射线衍射(PXRD)、差示扫描量热(DSC)等手段对SA起爆药产物的形貌、成分、结构和热性能进行了表征和测试。

收稿日期:2024-01-08;修回日期:2024-01-29

网络出版日期:2024-03-03

基金项目:国家自然科学基金(22205023)

作者简介:韩瑞山(1990-),男,工程师,主要从事微纳结构火工药剂研究。e-mail:731308327@qq.com

通信联系人:褚恩义(1965-),男,研究员。主要从事新型火工品技术研究。e-mail:enyichu@163.com

引用本文:韩瑞山,王燕兰,卢飞朋,等.叠氮化银起爆药连续化合成芯片的设计与应用研究[J].含能材料,2024,32(3):270-279.

HAN Rui-shan, WANG Yan-lan, LU Fei-peng, et al. Design and Application Investigations of a Microfluidic Chip for the Continuous Synthesis of Silver Azide Primary Explosive[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(3):270-279.

## 1 微混合芯片设计及优化

### 1.1 芯片结构设计及仿真

#### 1.1.1 微混合芯片设计

T形微混合通道是微混合芯片中研究最多的结构之一,其具有结构简单、流阻小等特点,但通道内流体基本为层流状态,混合效果受扩散系数影响较大,混合效率较低。通过将T形微混合器中与主通道连接的两个侧通道入口设计一定的偏移量,使经过两入口流体在主通道内汇合时产生相反的速度矢量,呈现出旋涡状运动。随后在混合区,设置多个环形区,将混合溶液再次分离为两股液体,以相反的入口偏移量,重新汇入主通道,形成与上一个混合结构方向相反的涡流,多次重复以实现液体的高效混合。通道结构如图1所示,其中 $d$ 为通道尺寸, $\theta$ 为两相溶液对撞角度, $L$ 为混合区域长度;P1,P2,P3,P4,P5分别为混合效率计算截面位置,位于混合区域长度的中心。

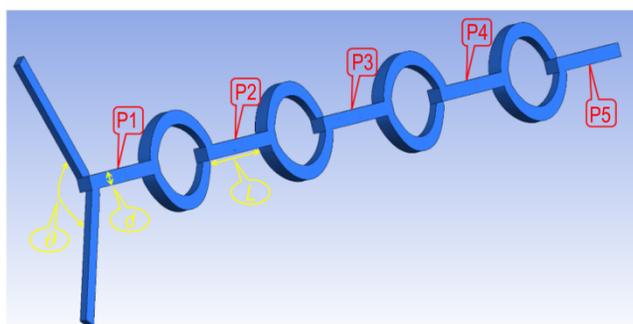


图1 旋T形微混合芯片通道结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the channel structure in the rotating T-shaped micro-mixing chip

#### 1.1.2 混合效率仿真模拟

使用Ansys Fluent仿真模拟软件中多组分输运模型,求解各组分在整个微通道中的混合情况<sup>[15]</sup>。两相流体材料分别为 $\text{NaN}_3$ 和 $\text{AgNO}_3$ 的低浓度盐溶液,其密度都设为 $1020 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,黏度为 $9.5\times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,质量扩散系数为 $1.837\times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。其中壁面条件设置为固定无滑移模式,入口条件设置为速度入口,速度大小按照实验时采用的流量数据换算后设置,出口条件设置为压力出口,相对压力为0。为方便观察和比较,设置模拟计算中入口处待混合流体质量分数分别为1和0。微混合芯片的混合效率通过提取建立模型中微通道各截面上的溶液质量分数进行计算,如式(1)所示。

$$M = \left[ 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{i-\text{unmix}} - \bar{X})^2} \right] \times 100\% \quad (1)$$

其中, $M$ 为混合效率, $N$ 为取点的个数, $X_i$ 为第 $i$ 个点的质量分数, $X_{i-\text{unmix}}$ 为未混合情况下各点的质量分数, $\bar{X}$ 为完全混合情况下各点质量分数的平均值。可以通过 $M$ 值的大小来判断微混合芯片在不同截面处混合效率的高低,当溶液完全未混合时 $M = 0$ ,当溶液完全混合时 $M = 100\%$ 。

### 1.2 仿真结果与讨论

#### 1.2.1 混合通道尺寸对混合结果影响

为研究混合通道尺寸对旋T形微混合芯片混合效率的影响,通过Fluent仿真模拟了通道尺寸 $d$ 分别为2.0,1.0,0.5 mm的3种芯片的混合效果,获得了流速为 $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下3种混合芯片的流线图及浓度压力分布云图。选取通道尺寸1.0 mm的微混合芯片为代表,分析了增强混合原理,其内部两相溶液的流线图如图2所示。可以看出,由于微通道交汇处存在一定的高度差,当两相溶液交汇时,产生不对称碰撞,溶液在主通道中发生旋流运动,促使通道内溶液发生旋转、折叠,从而增大了两相溶液间接触面积,缩短分子间扩散距离,促进了两相溶液的混合。随后混合溶液被再次分离为两股液体,并以相反的高度差重新交汇对撞,使其在主通道中形成与上一个混合结构方向相反的涡流,进一步增强混合。

图3为3种尺寸微混合芯片在不同位置的浓度分布云图及混合效率,通过提取通道不同位置截面上的浓度分布数据,计算了不同位置处的混合效率。从图3中可以看出,在相同截面位置处,随着微混合芯片通道尺寸减小,混合效率明显提升。这是由于随着通道尺寸减

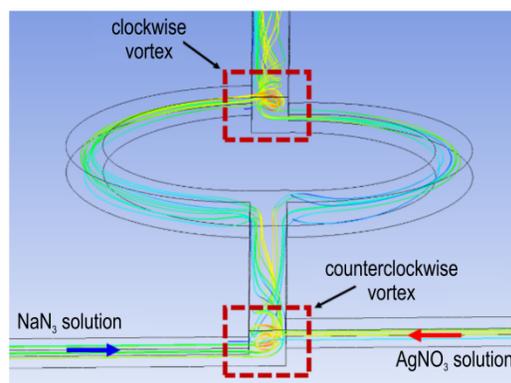


图2 微混合芯片通道中两相溶液的流线图

Fig.2 Streamline diagram of the two-phase solution in the micro-mixing chip channel

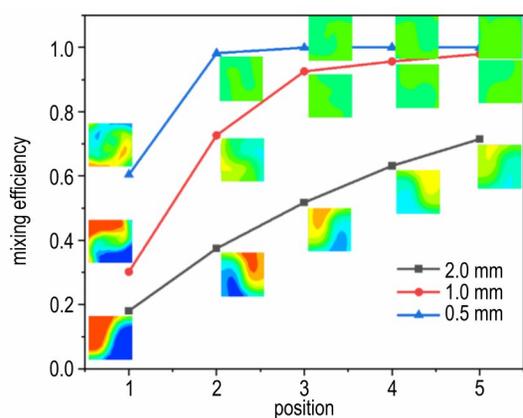


图3 3种尺寸微混合芯片在不同位置的浓度分布云图及混合效率

Fig. 3 Concentration distribution contour and mixing efficiency of micro-mixing chips with three different sizes at various positions

小,流体扩散距离也相应缩短,使得流体扩散混合速度加快。其中当混合芯片通道直径为2.0 mm时,混合效率随截面位置的增加而缓慢增大;当混合芯片通道直径为1.0 mm时,混合效率随截面位置的增加先迅速升高,后缓慢升高;而当混合芯片通道直径为0.5 mm时,混合效率随截面位置先迅速升高至95%以上,后维持恒定。这是由于相同流量下,随着通道直径增大,通道中液体流动速度减小,通道交汇处碰撞作用减弱,流体混合基本依靠分子扩散完成,使得大通道直径中流体混合效率随截面位置增长缓慢。这说明不同通道尺寸和流速下,流体实现完全混合所需要的混合长度并不相同。

图4为不同通道尺寸的压力云图,可见随着通道尺寸的减小,3种微混合芯片的最大压力升高值分别为33.5, 297, 2978 Pa,表明随着通道尺寸的减小,通道内流动阻力显著增大,但较大的流动阻力需要芯片及其接口具有很高的承压能力,不利于芯片及其接口的设计和制造。综合考虑通道流体阻力和混合效率,选用1.0 mm通道尺寸的微混合芯片作进一步研究。

### 1.2.2 对撞角度对混合结果影响

为研究两相溶液对撞角度 $\theta$ 对混合效率的影响,设计了对撞角度分别为 $120^\circ$ 和 $60^\circ$ 的微混合芯片,并在 $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速下,与 $180^\circ$ 微混合芯片进行了对比。3种对撞角度的微混合芯片在不同截面上的混合效果图如图5所示,可以看出,随着截面位置的增加,3种对撞角度的微混合芯片混合效率都发生了显著升高,其中 $180^\circ$ 对撞的微混合芯片具有最高的混合效率。随着对撞角度的减小,在P1截面上的混合效率随着对撞角度的降低而降低。但在P2截面以后, $60^\circ$ 对

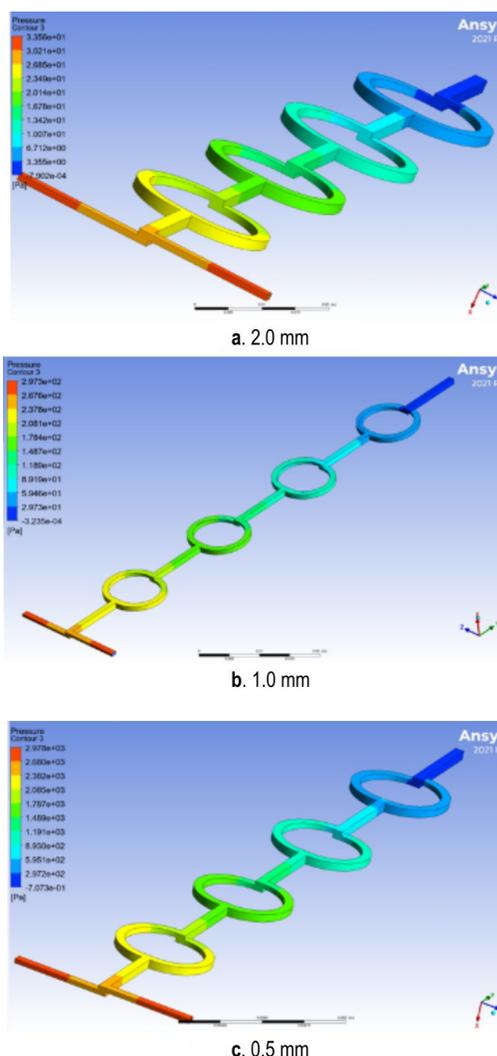


图4 3种尺寸微混合芯片的压力分布云图

Fig.4 Pressure distribution contour of three sizes of micro-mixing chips

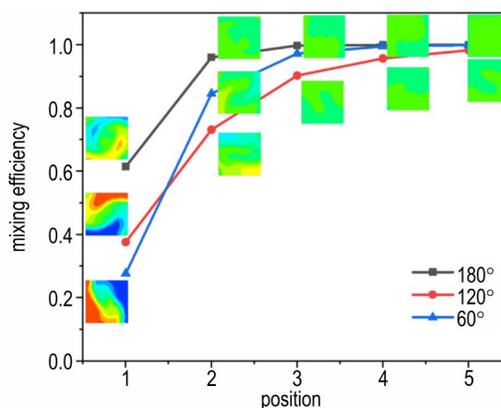


图5 3种对撞角度微混合芯片在不同位置的混合效率及浓度分布云图

Fig. 5 Concentration distribution contour and mixing efficiency of three types of micro-mixing chips with different collision angles at various positions

撞微混合芯片的混合效率反而大于120°微混合芯片。这表明,微混合芯片的混合效率并不随对撞角度单调变化,而是存在先降低后升高的过程。

### 1.2.3 反应物流速对混合结果影响

为研究反应物流速  $Q$  对混合效果的影响,针对通道直径 1.0 mm 的微混合芯片,模拟计算了在流速分别为 1, 2, 4, 8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下的混合效果。4 种流速下微混合芯片在不同截面位置的浓度分布云图及混合效率,如图 6 所示。可以看出,1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  流速下微混合芯片混合效率较差,在经过 P5 截面时只有 70% 的混合效率。随着溶液流速的增加,混合效率迅速升高。在 2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  流速下,反应溶液在流经微混合芯片的第 3 个截面时就可达到 90% 以上的混合效率,流经 P5 截面时达到 97% 以上的混合效率。而当流速为 4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  或 8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时,反应溶液在流经微混合芯片的 P3 截面时就可实现近 100% 的混合。这是由于较高流速容易在通道中形成更明显的涡旋结构,带来更大的扰动,促使混合效率升高。同时 8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  流速下溶液的混合效率与 4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时基本相当,表明反应物流速  $\geq 4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时微混合芯片的混合效率已达到最优。

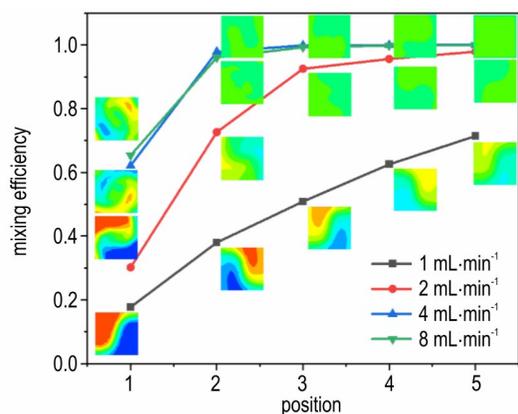


图 6 4 种流速下微混合芯片在不同位置的混合效率及浓度分布云图

Fig. 6 Concentration distribution contour and mixing efficiency of micro-mixing chips at different positions under four flow rates

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:  $\text{AgNO}_3$ , 分析纯, 成都科隆化学品有限公司;  $\text{NaN}_3$ , 分析纯, 郑州派尼化学试剂厂; 十二烷基硫酸钠 (SDS), 分析纯, 上海国药集团; 十二烷基酚氧乙烯醚-10 (OP-10), 一级试剂, 国药集团化学试剂有

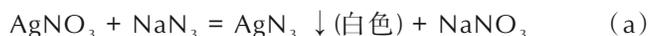
限公司; 聚乙烯醇 (PVA), PVA-1788, 天津科密欧化学试剂有限公司。

仪器: VEGA TS5136XM 型扫描电子显微镜, 捷克泰斯肯公司; D8 advance 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; DSC204F1 型差示扫描量热仪, 德国耐驰公司; TS-1B 恒流泵, 中国保定兰格恒流泵有限公司。旋 T 形微混合芯片, 苏州汶灏微流控技术有限公司, 有机玻璃材质, 芯片通道深度 0.5~1 mm, 宽度 1 mm。

### 2.2 SA 起爆药制备及表征

#### 2.2.1 SA 起爆药制备

SA 起爆药的快速沉淀反应按以下反应方程式进行:



微流控技术合成 SA 起爆药: 将一定量  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{NaN}_3$  分别溶解于去离子水中, 按实验要求加入不同的表面活性剂, 配制出浓度分别为 0.01, 0.02, 0.03  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{NaN}_3$  溶液。采用多通道恒流泵分别控制反应物流速, 将两种溶液输送到旋 T 型微流控芯片中, 通过在旋 T 形微混合芯片快速混合, 反应生成  $\text{AgN}_3$ 。收集从旋 T 型微流控芯片出口流出的沉淀产物, 经多次离心和洗涤收集沉淀, 在水浴烘箱内 55  $^\circ\text{C}$  干燥。实验装置示意图如图 7 所示。

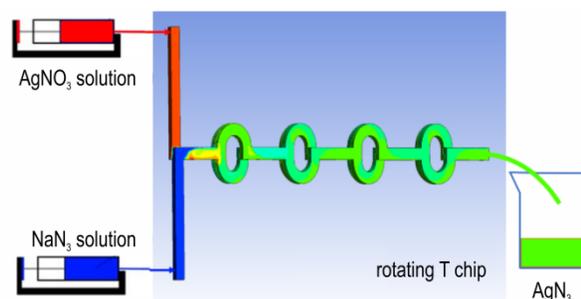


图 7 旋 T 型微流控芯片中 SA 起爆药合成装置示意图

Fig. 7 Schematic representation of the synthesis apparatus for SA primary explosive

常规批次合成 SA 起爆药: 参照文献[23]的方法, 室温下, 配制 50 mL 浓度为 0.02  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液作为底液, 将相同浓度的  $\text{NaN}_3$  溶液滴加至  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 搅拌反应 1 h, 将反应溶液过滤、洗涤、烘干后, 得到产物。

#### 2.2.2 SA 起爆药的表征测试

采用扫描电子显微镜对不同条件制备的 SA 起爆药颗粒形貌进行表征, 样品均匀分散在导电胶上, 经喷金后测试。

SA起爆药的粒径及其分布依据 GJB5891.6-2006 方法对扫描电镜数据中晶体颗粒的投影面积逐个测量记录,以等效圆直径为粒径数据进行统计后计算分析得到样品的粒径分布<sup>[24]</sup>。

采用 PXRD 分析 SA 起爆药颗粒的物相组成,分辨率为  $0.02^\circ$ ,扫描范围为  $5^\circ\sim 70^\circ$ ,扫描速率为  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用 FTIR 对 SA 起爆药颗粒的分子结构进行表征,采用 KBr 压片法,在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  波数范围内测试,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 DSC 进行热量测定试验,使用钢标准样品校准熔融温度和焓。分别将重量约为  $0.3\text{ mg}$  的微流 SA

和常规 SA 起爆药粉末样品放入到铝坩埚中,在氮气氛围中进行 DSC 分析,氮气流速  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,样品测试温度范围为  $25\sim 450^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 2.3 制备工艺对 SA 形貌的影响

### 2.3.1 反应物流速对 SA 合成影响

为考察反应物溶液在微通道中的流速  $Q$  对沉淀产物粒径的影响,使用浓度为  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  及  $\text{NaN}_3$  溶液,通过恒流泵调整反应溶液的流动速度,依据恒流泵量程,设置流速分别为  $8, 4, 2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。图 8a~8c 为不同流速时制备的 SA 起爆药晶体形貌。可以看出,所制备的 SA 起爆药晶粒呈柱状或棒状,晶

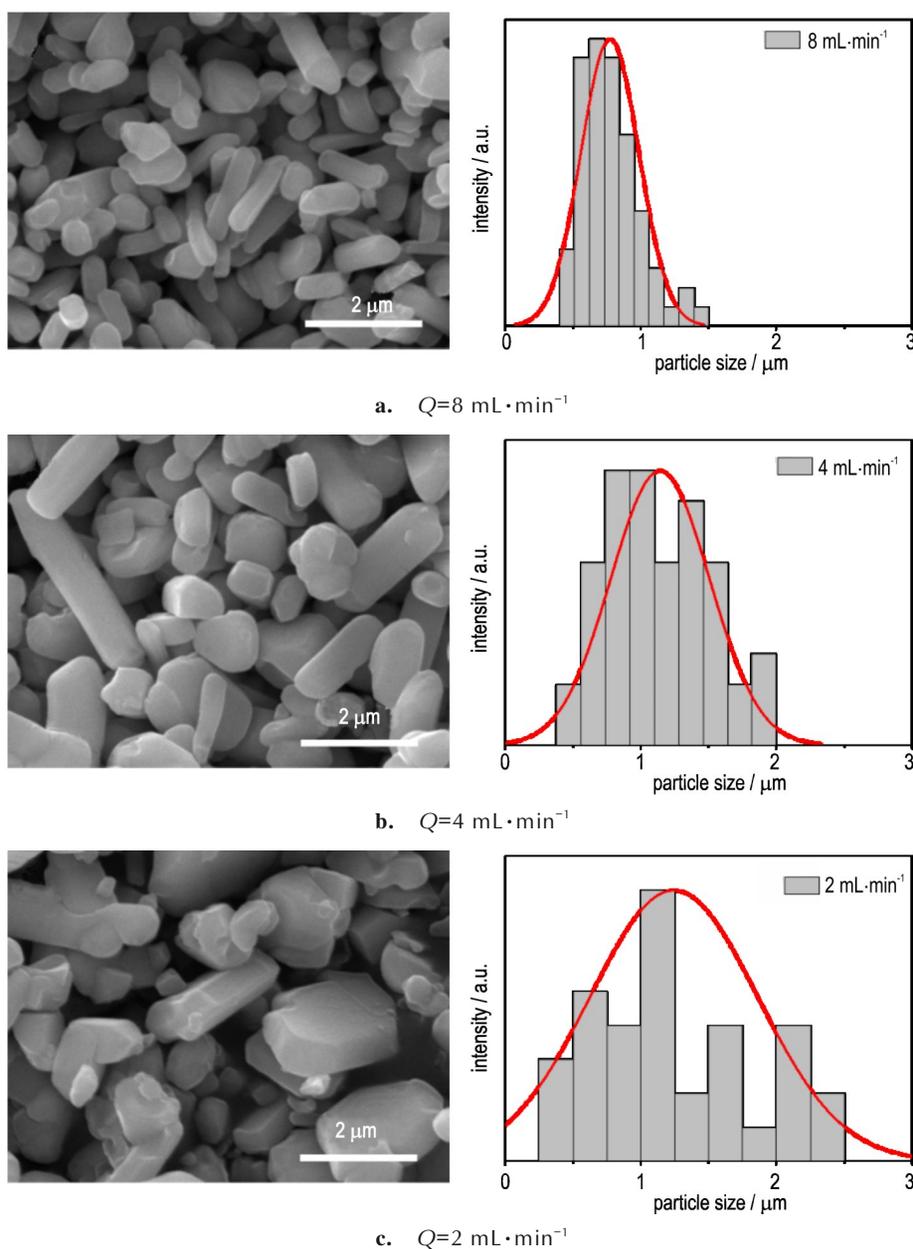


图 8 不同流速下制备的 SA 起爆药 SEM 照片及粒径分布图

Fig.8 SEM and particle size distribution images of SA primary prepared under different flow rates

粒尺寸分布在  $0.38\sim 2.45\ \mu\text{m}$  的范围内。随着流速减小,SA起爆药的粒径及其分布明显增大。其中当反应流速为  $8\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时,SA起爆药的粒径最小,为  $0.77\ \mu\text{m}$ (图 8a);当反应流速降低为  $4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时,SA起爆药的粒径增大为  $1.14\ \mu\text{m}$ (图 8b);当流速降为  $2\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时,SA起爆药具有最大的粒径,为  $1.24\ \mu\text{m}$ (图 8c),且粒径分布也最宽。这是由于旋T形微混合芯片在较低的流速下混合效率较差,反应溶液不能很快地完成混合。

### 2.3.2 反应物浓度对SA合成影响

为考察反应物溶液浓度  $c$  对沉淀产物形貌的影响,分别配制了浓度为  $0.01, 0.02, 0.03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$ 、

$\text{NaN}_3$  溶液,使用  $4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  反应流速进行了SA起爆药的制备,其产物SEM照片和粒径分布分别如图 9a~9c 所示。可以看出,当反应物浓度为  $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,沉淀产物为块状颗粒,粒径分布范围为  $0.68\sim 2.14\ \mu\text{m}$ ,平均粒径为  $1.24\ \mu\text{m}$ (图 9a);反应物浓度为  $0.02\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,粒径分布范围为  $0.39\sim 1.71\ \mu\text{m}$ ,平均粒径为  $0.79\ \mu\text{m}$ (图 9b);反应物浓度为  $0.03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,粒径分布范围为  $0.22\sim 1.26\ \mu\text{m}$ ,平均粒径为  $0.52\ \mu\text{m}$ (图 9c)。表明随着反应物浓度的增大,反应产物的粒径逐渐减小,且粒度分布范围也相应变窄。其原因是在一定的过饱和度和条件下,晶核只有大于临界尺寸时才能稳定的存在,进而自发生长。随着反应物浓度增大,其结晶驱动力

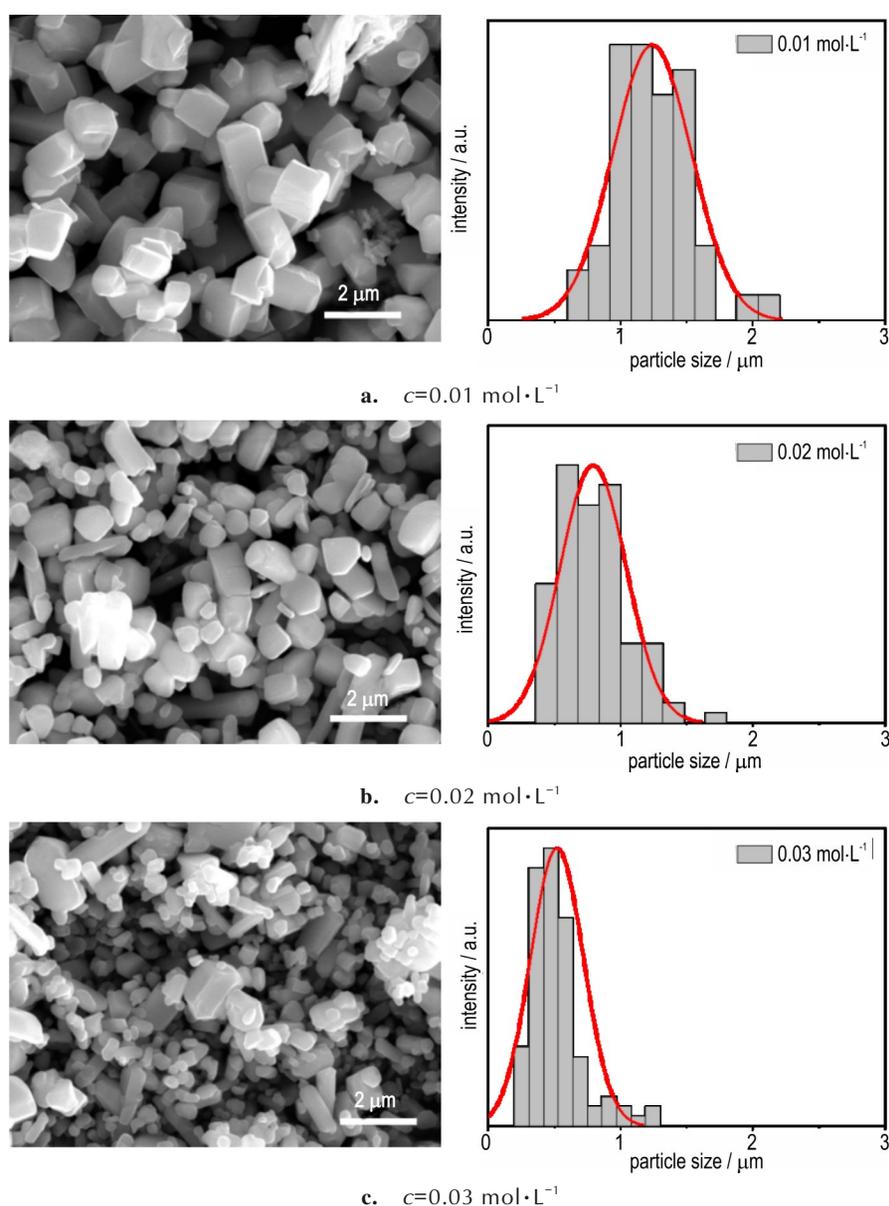


图9 反应物浓度对SA起爆药粒径的影响

Fig.9 Influence of reactant concentration on the particle size of SA primary explosive

增大,临界成核半径减小,使得反应能够生成更多的晶核,致使产物粒径减小。

### 2.3.3 表面活性剂对SA合成影响

表面活性剂也会对沉淀结晶过程产生影响。为研究不同类型表面活性剂对SA结晶过程的影响规律,选

用实验室中常见的非离子型(OP-10)、聚合物型(PVA)和阴离子型(SDS)表面活性剂,添加于 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaN}_3$ 溶液中,使用 $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 反应流速进行了SA起爆药的制备,考察了表面活性剂对SA起爆药合成的影响。图10a~10d分别为 $\text{NaN}_3$ 溶液中

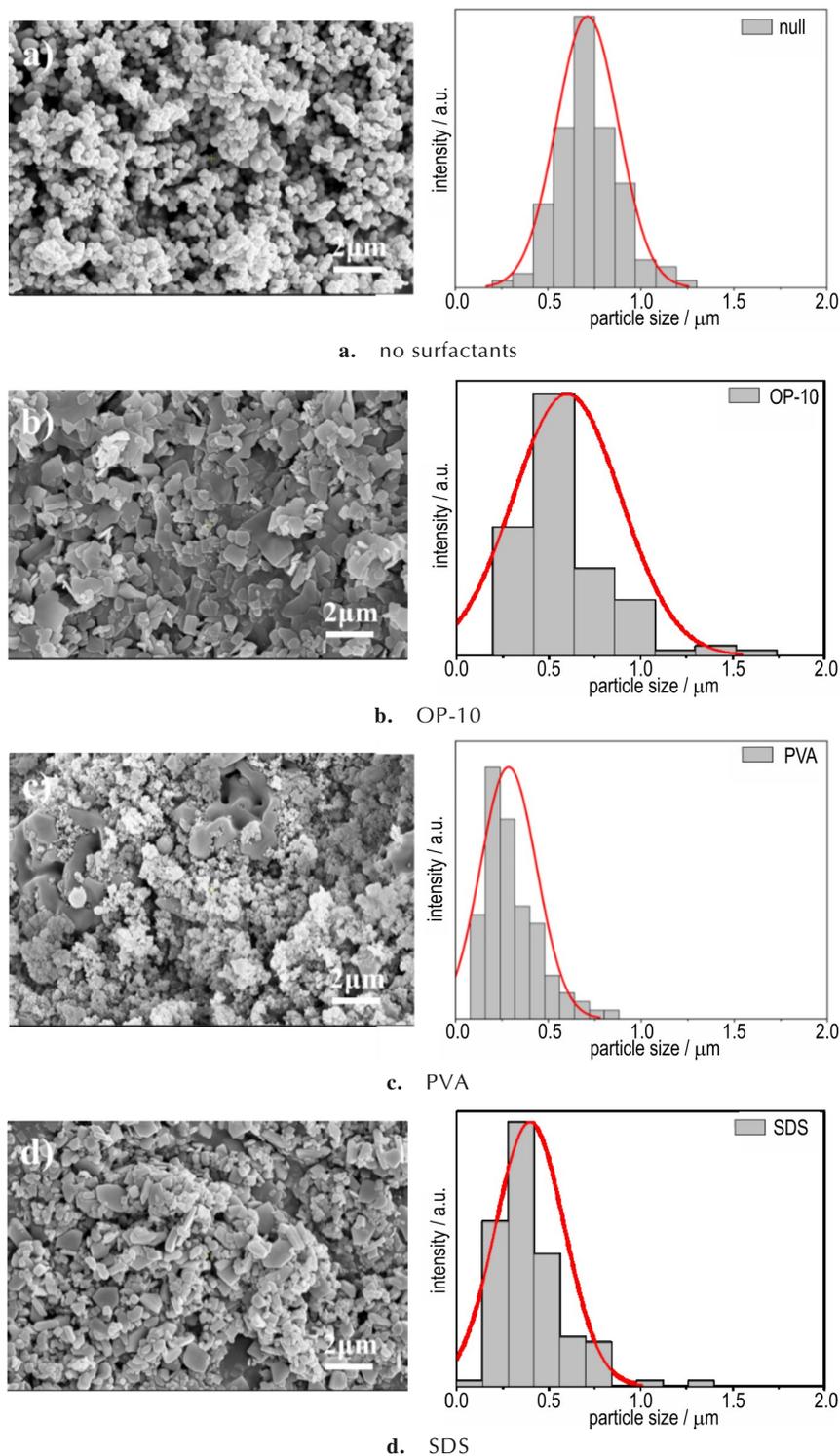


图10 表面活性剂对SA起爆药粒径及其分布的影响

Fig.10 Influence of surfactants on the particle size of SA primary explosive

未添加表面活性剂和加入1%的OP-10、PVA、SDS获得的SA起爆药晶体SEM照片和粒径分布图。可以看出,未加入表面活性剂的SA起爆药颗粒基本为六棱柱形或球形,平均粒径为0.36  $\mu\text{m}$ ,粒径分布范围为0.14~0.60  $\mu\text{m}$ (图10a)。而加入OP-10和SDS后,SA起爆药颗粒形貌呈片状形态,且产物粒径及分布范围显著增大,其中加入OP-10的平均粒径为0.60  $\mu\text{m}$ (图10b),加入SDS的平均粒径为0.40  $\mu\text{m}$ (图10d),这是由于OP-10和SDS改变了晶体上各个晶面上的相对生长速度,从而调控了结晶形态和粒径。需要特别说明的是,加入PVA的SA起爆药颗粒仍为六棱柱形或球形,平均粒径为0.07  $\mu\text{m}$ ,分布范围为0.03~0.21  $\mu\text{m}$ (图10c),获得了比未添加表面活性剂时更小的颗粒尺寸和分布,这可能是由于PVA降低了SA晶核的形成能量,使得反应溶液能够快速生成大量的晶核,并生长为SA晶粒。但由于PVA为高分子型表面活性剂,在产物中不易去除且残留较多,因此后续SA制备过程中不进行表面活性剂的添加。

## 2.4 SA起爆药的测试结果分析

### 2.4.1 结构表征

为获得最优条件下微混合芯片制备的SA起爆药的成分和晶体结构信息,使用溴化钾压片的方法进行了微流SA的红外吸收测试,谱图如图11a所示。可以看出,在2000~2200  $\text{cm}^{-1}$ 处存在一个较强的吸收峰,这是 $\text{N}_3^-$ 基团中 $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 累积双键的伸缩振动峰,为叠氮化物起爆药的特征峰。1636  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $\text{N}=\text{N}$ (叠氮基)双键的伸缩振动峰,故而两者同时存在。而在3000~3600  $\text{cm}^{-1}$ 处存在一个小的鼓包,这是由于样品中含有水造成的。同时在3355  $\text{cm}^{-1}$ 和3298  $\text{cm}^{-1}$ 两处存在尖锐吸收峰,推测是由于叠氮基团与样品中的水相互作用形成了 $\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键所引起的。

为进一步表征产物晶体结构,使用PXRD对制备的SA起爆药进行了测试,谱图如图11b所示。可以看出,在 $21.84^\circ$ ,  $30.23^\circ$ ,  $31.90^\circ$ ,  $37.19^\circ$ ,  $42.93^\circ$ ,  $44.49^\circ$ ,  $48.99^\circ$ ,  $51.22^\circ$ ,  $54.47^\circ$ ,  $58.37^\circ$ 和 $60.37^\circ$ 处有明显的衍射峰,分别对应SA起爆药的(110), (020), (200), (112), (022), (202), (130), (310), (222), (123)和(312)晶面,制备的SA起爆药主要成分都为正交晶系的 $\text{AgN}_3$ 晶体,晶面择优取向为(110)和(112)晶面。

### 2.4.2 热性能测试

为比较采用微流控方法制备的微流SA起爆药,与常规批次反应法获得SA起爆药之间的热性能差异,在

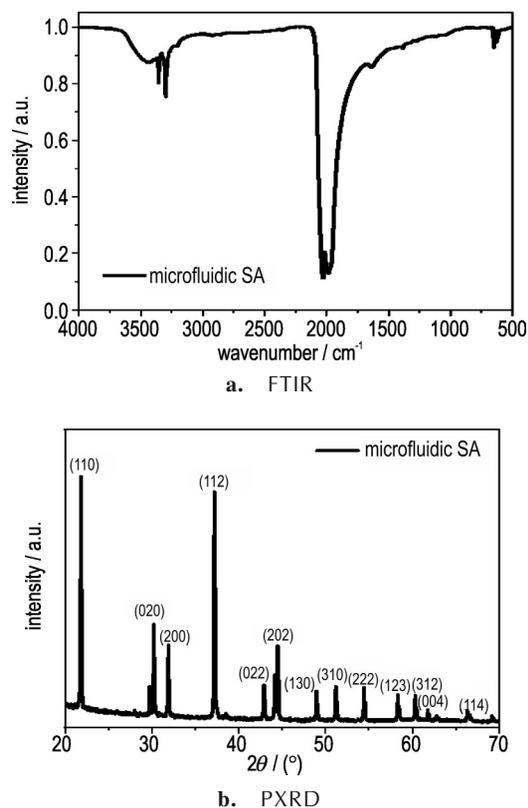


图11 微流SA的FTIR和PXRD谱图

Fig.11 FTIR and PXRD spectra of microfluidic SA

$10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下分别对微流SA起爆药和常规批次SA起爆药进行了DSC测试,谱图如图12所示。由图12可见,两种样品在 $306.5^\circ\text{C}$ 左右存在一个明显的吸热峰,这是由于SA起爆药独特的物理化学性质所造成的,其在受热时存在先融化后分解的过程。与常规批次制备的SA起爆药相比,微流SA起爆药的放热峰温度由 $365.2^\circ\text{C}$ 降低到了 $358.2^\circ\text{C}$ ,降低了 $7^\circ\text{C}$ ,且放热量由 $851.6\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升高至 $976.7\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,提升了14.7%,这表明使用微流控方法制备的SA起爆药具有更高的反应活性和能量。

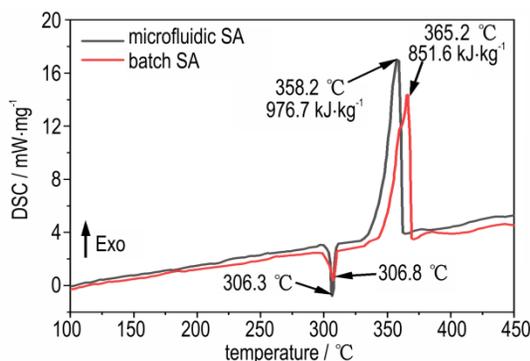


图12 微流SA和常规批次SA的DSC曲线

Fig.12 DSC curves of microfluidic SA and batch SA

### 3 结论

设计并制作了一种连续反向旋T形微混合芯片,研究了芯片结构及反应物流速对芯片混合效率的影响规律,并使用该芯片进行了SA起爆药的连续化合成分,探究了反应物流速、浓度和表面活性剂等因素对SA起爆药粒径的影响,使用SEM、PXRD、DSC等手段测试了样品的形貌、成分、结构和热性能,得到结论如下:

(1)旋T形微混合芯片的混合效率与反应物流速密切相关。微混合芯片在通道尺寸为1 mm,对撞角度90°、流速4 mL·min<sup>-1</sup>以上时,可获得接近100%的混合效率;

(2)反应流速8 mL·min<sup>-1</sup>、浓度0.03 mol·L<sup>-1</sup>制备条件下可以获得形貌均匀、粒径分布较窄的类球形SA起爆药颗粒(平均粒径0.36 μm),且通过控制旋T型微流混合芯片内反应物流速、反应物浓度、添加表面活性剂等条件,可实现对SA起爆药晶形及粒度分布的有效调控;

(3)微流控方法制备的SA起爆药相较常规批次SA起爆药,放热峰温度提前了7 °C(358.2 °C vs 365.2 °C),放热量升高了14.7%(851.6 kJ·kg<sup>-1</sup> vs 976.7 kJ·kg<sup>-1</sup>),说明其具有更高的反应活性和能量。

#### 参考文献:

- [1] TANG T B, CHAUDHRI M M. Thermal-decomposition of silver azide[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1979, 369(1736): 83-104.
- [2] RYABYKH S M, MOREINS Y R. Kinetics of low-temperature silver azide thermolysis[J]. *Inorganic Materials*, 1991, 27(12): 2198-2200.
- [3] YOFFE A D. Thermal decomposition and explosion of azides[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1951, 208(1093): 188-199.
- [4] TAYLOR G, DUKE J, BLAY N, et al. Prevention of copper azide formation in ammunition [C]//*Proceedings of Symposium on Lead and Copper Azide*, UK, 1966: 1-29.
- [5] ADUEV B P, ALUKER É, BELOKUROV G M, et al. Explosive decomposition of heavy-metal azides[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1999, 89(5): 906-915.
- [6] ADUEV B P, ALUKER É, KRECHETOV A G, et al. Propagation of the chain explosive-decomposition reaction in silver azide crystals[J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2003, 39(6): 701-703.
- [7] KOREPANOV V I, LISITSYN V M, OLESHKO V I, et al. Kinetics and mechanism of explosive decomposition of heavy metal azides[J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2006, 42(1): 94-106.
- [8] 罗伯特·马蒂阿什,伊日·帕赫曼.起爆药学[M].北京:北京理工大学出版社,2016:87-95.
- [9] 劳允亮,盛涤伦.火工药剂学[M].北京:北京理工大学出版社,2011:98-99.
- [10] LAO Yun-liang, SHENG Di-lun. The science of initiating explosives and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011: 98-99.
- [11] ZHANG S, ZHAN L, ZHU G, et al. Rapid preparation of size-tunable nano-TATB by microfluidics[J]. *Defence Technology*, 2022, 18(7): 1139-1147.
- [12] 王紫薇.微流控芯片合成无机纳米材料研究[D].大连:大连理工大学,2021.
- [13] WANG Zi-wei. Study on the synthesis of inorganic nanomaterials by microfluidic chips[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [14] LIGNOS I, STAVRAKIS S, KILAJ A, et al. Millisecond-time-scale monitoring of PbS nanoparticle nucleation and growth using droplet-based microfluidics[J]. *Small*, 2015, 11(32): 4009-4017.
- [15] 方肇伦,方群.微流控芯片发展与展望[J].现代科学仪器,2001:3-6.
- [16] FANG Zhao-lun, FANG Qun. Developments and trends of microfluidic chip analytical systems[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2001: 3-6.
- [17] 金杰,董玲,张克华,等.微流控合成研究进展[J].有机化学,2012,32(1):201-209.
- [18] JIN Jie, DONG Ling, ZHANG Ke-hua, et al. Recent advances in microfluidic synthesis[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012(32): 201-209.
- [19] 刘超.微流控芯片快速混合器及其应用研究[D].武汉:华中科技大学,2016.
- [20] LIU Chao. Development and application of rapid mixer based on microfluidic chip[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [21] CHEN Cong, ZHAO Shuang-fei, ZHU Peng, et al. Improvement of silver azide crystal morphology and detonation behavior by fast mixing using a microreaction system with an integrated static micromixer[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(1): 154-162.
- [22] 宁爵勇,周楠,刘津搏,等.微流控技术合成叠氮类起爆药工艺研究[J].火工品,2023,(5):27-33.
- [23] NING Jue-yong, ZHOU Nan, LIU Jin-bo, et al. Synthesis technique of azide primary explosives by microfluidics technology[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2023, (5): 27-33.
- [24] 韩瑞山,张方,卢飞朋,等.微流控技术制备叠氮化铅起爆药及其改性[J].含能材料,2022,30(5):451-458.
- [25] HAN Rui-shan, ZHANG Fang, LU Fei-peng, et al. Preparation and modification technology of lead azide primary explosive based on microfluidics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 451-458.
- [26] WARD K, FAN Z H. Mixing in microfluidic devices and enhancement methods[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2015, 25(9): 094001.
- [27] BESSOTH F G, DEMELLO A J, MANZ A. Microstructure for efficient continuous flow mixing[J]. *Analytical Communications*, 1999, 36(6): 213-215.
- [28] HSHIAO K Y, WU C Y, HUANG Y T. Fluid mixing in a micro-

- channel with longitudinal vortex generators[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 235: 27–36.
- [22] LIU C, LI Y, LI Y, et al. Rapid three-dimensional microfluidic mixer for high viscosity solutions to unravel earlier folding kinetics of g-quadruplex under molecular crowding conditions [J]. *Talanta*, 2016, 149: 237–243.
- [23] 刘丽娟, 盛涤伦, 朱雅红, 等. 叠氮化银的耐高温性能研究[J]. *火工品*, 2018 (3): 27–31.
- LIU Li-juan, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Research on thermostable performance of silver azide[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018 (3): 27–31.
- [24] 倪静珍, 刘虹秋, 丁敏, 等. GJB5891.6–2006: 粒度测定扫描电镜法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- NI Jing-zhen, LIU Hong-qiu, DING Min, et al. GJB5891.6–2006: Particle size determination scanning electron microscopy[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.

## Design and Application Investigations of a Microfluidic Chip for the Continuous Synthesis of Silver Azide Primary Explosive

HAN Rui-shan, WANG Yan-lan, LU Fei-peng, ZHANG Song, ZHANG Fang, LI Jiao, CHU En-yi

(State Key Laboratory of Transient Chemical Effects and Control, Shaanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** To meet the demand for rapid mixing of the reaction solution in the synthesis of silver azide ( $\text{AgN}_3$ , SA) primary explosives, a continuous reverse-rotating T-shaped micro-mixing chip was designed and fabricated. The influence of chip structure and reactant flow rates on mixing efficiency was investigated using Ansys Fluent simulation software, leading to optimization of an efficient micro-hybrid chip structure. This optimized chip was employed for the continuous synthesis of SA primary explosives. The morphology, compositional structure, and thermal properties of the resulting SA primary explosives were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and differential scanning calorimetry (DSC). It was observed that a near 100% mixing efficiency could be achieved when employing a micro-mixing chip with a channel size of 1 mm, collision angle of  $180^\circ$ , and reactant flow rate above  $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . By adjusting the flow rate, concentration, and surfactant content of the reactants, uniform morphology with narrow particle size distribution could be obtained for the SA primary explosives; their main component consisted of  $\text{AgN}_3$  crystals exhibiting an orthorhombic crystal system. Compared to the conventional methods, the exothermic peak temperature decreased from  $365.2^\circ\text{C}$  to  $358.2^\circ\text{C}$  (a reduction by  $7^\circ\text{C}$ ) while the exothermic amount increased from  $851.6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  to  $976.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  (an increase by 14.7%) when utilizing microfluidic preparation techniques for SA primary explosives, indicating enhanced reactivity and energy.

**Key words:** microfluidic; micro-mixing chip; primary explosive; silver azide

**CLC number:** TJ55; TQ563

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024012

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No.22205023)

(责编: 高毅)