

基于原位反应制备叠氮化银微装药的方法

李明愉, 刘强, 曾庆轩, 吴兴宇

北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

摘要 通过实验研究了基于原位反应的叠氮化银微装药制备方法及其起爆性能。采用化学沉淀法合成纳米氧化银颗粒, 并以纳米氧化银为前驱体, 基于气固原位反应法成功制备了叠氮化银。利用红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)分析叠氮化反应时间对叠氮化银形貌及组成的影响, 表明叠氮化反应 1 h 开始生成叠氮化银, 叠氮化反应至 6 h 纳米氧化银完全转化为叠氮化银。利用探针法对叠氮化银微装药起爆过程进行监测, 结果显示叠氮化银微装药被 Ni-Cr 桥线成功引爆, 驱动飞片的平均速度为 2328 m/s, 证明基于原位反应制备的叠氮化银不仅具有优越的热稳定性而且具有优异的驱动飞片能力和起爆性能, 因此在 MEMS 系统中具有广泛的应用前景。

关键词 叠氮化银; 纳米氧化银; 原位反应; 微装药起爆

微装药起爆系统安全可靠、成本低, 仅需毫克药量即可成功引爆次级装药系统, 并可与 MEMS 安保机构集成应用到 MEMS 引信中。叠氮化铜作为微装药的含能源, 已经应用到微装药起爆系统。Jean 等^[1]在美国引信年会中提出, 以多孔铜为前驱体可以在硅基 MEMS 芯片中原位合成叠氮化铜微雷管, 该雷管可与 MEMS 安保系统集成制备, 具有体积小、成本低等优点。Zhang 等^[2]以多孔阳极氧化铝(AAO)为模板制备出三维有序多孔铜线, 通过多孔铜线与叠氮酸反应制备了叠氮化铜纳米线。李娜等^[3]采用氢气模板法制备了三维多孔铜, 并

通过气固原位合成法制备了三维多孔微纳米结构叠氮化铜, 该合成技术可为后续爆炸芯片集成制备提供基础。Li 等^[4-5]采用高温烧结草酸铜法制备了粒径约为 100 nm 的纳米多孔铜, 通过将块状纳米多孔铜与叠氮酸原位反应制备了叠氮化铜。陈秉文^[6]采用磁控溅射技术、阳极氧化及化学沉积法制备了定向碳纳米管/氧化铝复合薄膜, 通过电化学沉积在碳纳米管中沉积铜纳米颗粒, 再利用气固原位反应制得内嵌叠氮化铜碳纳米管复合薄膜。Yu 等^[7-8]采用聚苯乙烯(PS)为模板制备了密度可控的纳米多孔铜及氧化铜前驱体, 并通过原位反应制备

收稿日期: 2019-05-16; 修回日期: 2020-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(11872013)

作者简介: 李明愉, 副教授, 研究方向为纳米含能材料及含能器件, 电子信箱: mingyuli@163.com

引用格式: 李明愉, 刘强, 曾庆轩, 等. 基于原位反应制备叠氮化银微装药的方法[J]. 科技导报, 2021, 39(11): 126-130; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.11.014

了叠氮化铜。研究成果大大增加了使用叠氮化铜起爆药的安全性。然而,叠氮化铜的静电感度较高、热稳定性较差,这在很大程度上限制了其实际应用。叠氮化银具有很好的热稳定性,适合应用于对热稳定要求较高的起爆药装药中^[9-10],并且除了银单质和氮气,叠氮化银爆炸不产生其他有害物质,对环境友好。因此,研究将叠氮化银应用到微装药起爆系统有着重要的实际意义。制备叠氮化银的常用方法是采用混合硝酸银溶液与叠氮化钠溶液生成沉淀,经过滤、洗涤、干燥获得叠氮化银^[1]。氧化银是一种p型半导体材料,广泛应用在催化剂、抗菌材料、传感器、光伏电池、燃料电池、电极材料等工业领域^[11-16]。目前,以氧化银为前驱体制备叠氮化银的研究尚未见报道。本研究通过实验,探讨以纳米氧化银为前驱体基于原位反应法的叠氮化银制备方法及其微装药起爆性能。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

仪器:S-4800扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司。D8 advance X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司。Tensor 27傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国Bruker公司。

试剂:硝酸银,北京市通广精细化工公司,分析纯。氢氧化钠,天津市永大化学试剂有限公司,分析纯。聚乙烯吡咯烷酮(PVP),天津市福晨化学试剂厂,分析纯。叠氮化钠,日本MYM生物科技有限公司,分析纯。硬脂酸,天津市永大化学试剂有限公司,分析纯。去离子水,自制。

1.2 纳米氧化银的制备

将4 g聚乙烯吡咯烷酮溶解在200 mL去离子水中,并在超声波清洗器中均匀分散30 min。加入1 g硝酸银,将聚乙烯吡咯烷酮与硝酸银的混合溶液置于25℃恒温水浴锅中磁力搅拌2 h。将20 mL、0.25 mol/L的氢氧化钠溶液逐滴加入到聚乙烯吡咯烷酮与硝酸银的混合溶液中,磁力搅拌下恒温反应10 min。反应结束后,通过高速离心分离固体产物,分别用乙醇及去离子水洗涤3次以除去

杂质,在45℃真空干燥箱中干燥12 h即可获得纳米氧化银颗粒。

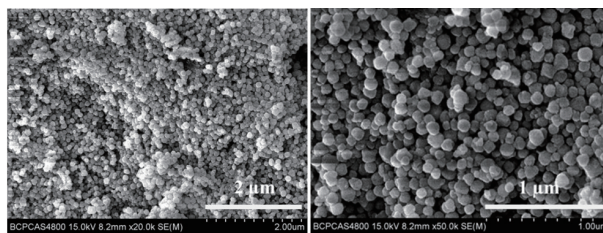
1.3 叠氮化银的制备

将制备的纳米氧化银颗粒压装到尺寸为 $\Phi 1.0 \times 0.5$ mm的装药器件中形成氧化银前驱体药柱,并置于玻璃砂芯漏斗中。实验使用三口圆底烧瓶作为叠氮酸反应容器,将砂芯漏斗置于圆底烧瓶中间口径,另外2个接口分别连接氮气进气口和温度计。砂芯漏斗末端连接缓冲瓶,随后连接氢氧化钾吸收溶液。将10 g硬脂酸和2 g叠氮化钠加入圆底烧瓶内,反应开始前向装置内缓慢通入10 min氮气。反应开始采用油浴加热圆底烧瓶至120℃,充分反应9 h后停止加热并移除油浴,反应结束再次向反应装置内缓慢通入10 min氮气以排除多余的叠氮酸气体。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化银的表征

制备纳米氧化银颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片如图1所示。可以看出,制备纳米氧化银呈现较一致的球形颗粒,且分布均匀,粒径约100 nm,表明以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂的实验方法可以成功制备出分散均匀的纳米氧化银颗粒。



(a) 2万倍

(b) 5万倍

图1 制备纳米氧化银的SEM照片

制备纳米氧化银的XRD图谱如图2所示。可以看出,制备纳米氧化银产物的XRD衍射谱与立方晶型氧化银的标准衍射谱(JCPDS NO. 41-1104)匹配一致。位于 32.790° 、 38.066° 、 54.903° 、 65.442° 的峰分别对应于立方晶型氧化银的(111)、(200)、(220)、(311)晶面。纳米氧化银的特征峰明显并且

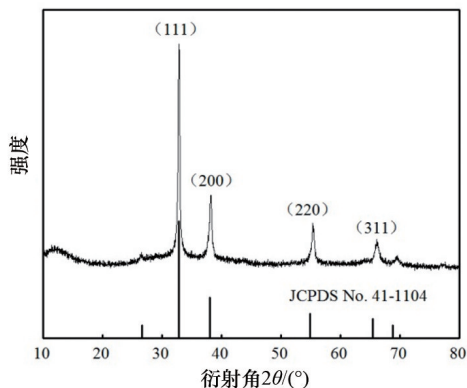


图2 制备的纳米氧化银 XRD 衍射谱

没有任何杂峰出现,表明制备纳米氧化银的纯度较高,结晶度较好。

2.2 反应时间对叠氮化银形貌及组分的影响

为了研究以纳米氧化银为前驱体的叠氮化反应时间对叠氮化银产物形貌的影响,将叠氮化反应时间分别为1、3、6、9 h的样品进行了SEM表征,结果如图3所示。可以看出,叠氮化反应时间为1及3 h时,叠氮化银产物形貌大部分保持较为规则的球形颗粒,颗粒尺寸约为100 nm。叠氮化反应时间增加至6及9 h时,叠氮化银产物颗粒尺寸略有增大,并且颗粒之间粘连现象加重,甚至团聚成较大结构。这可能是因为延长叠氮化反应时间促进了纳米氧化银向叠氮化银的转化,由于叠氮化银颗粒生长尺寸增加,形貌变得不再规则并且颗粒之间的间隙变小,出现了粘连和团聚。

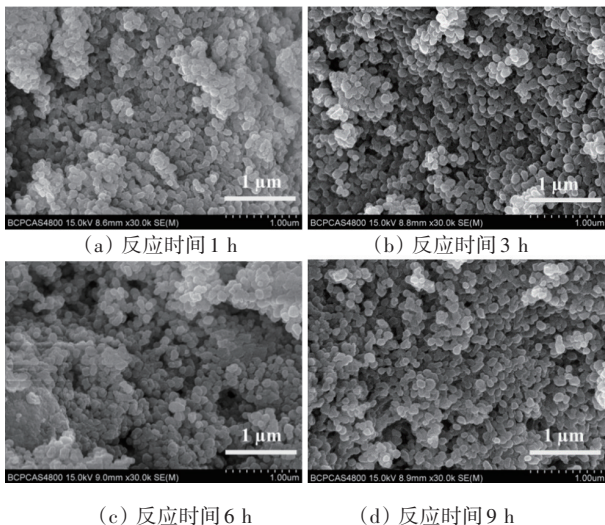


图3 不同反应时间制备的叠氮化银SEM照片

为研究不同反应时间对叠氮化产物组分的影响,将叠氮化反应时间分别为1、3、6、9 h时得到的产物进行XRD表征,结果如图4所示。可以看出,当叠氮化反应时间为1及3 h时,其图谱可以与正交晶型叠氮化银标准卡片(JCPDS No.74-1368)基本匹配,图谱中位于 21.853° 、 30.115° 、 32.053° 、 37.057° 、 42.701° 、 44.556° 的峰分别对应于(110)、(020)、(200)、(112)、(022)、(220)晶面,这表明以纳米氧化银为前驱体反应1 h即可制备得到主要产物叠氮化银。位于 $2\theta=32.790^\circ$ 处观察到唯一的杂质峰对应于立方晶型氧化银(JCPDS NO. 41-1104)的(111)晶面,表明反应时间为1及3 h时,叠氮化产物为两相,即生成叠氮化银和少量氧化银前驱体。当反应时间增加到6及9 h时,叠氮化产物为单相,所有的衍射峰与标准叠氮化银卡片匹配一致,氧化银与叠氮酸完全反应,生成产物为纯相的叠氮化银。由此可以确定,以纳米氧化银为前驱体,叠氮化反应时间为6 h,即可完全转化为叠氮化银。

叠氮化反应时间分别为1、3、6、9 h制备的叠氮化银的FT-IR光谱如图5为所示。可以看出,图谱中位于 2030 cm^{-1} 处均观察到典型的叠氮根峰^[17],从而进一步证明以纳米氧化银为前驱体反应1 h即开始生成叠氮化银。

为验证制备叠氮化银微装药的起爆性能,将叠氮化银微装药匹配到含有Ni-Cr桥线、钛飞片和加速膛的微型起爆装置中进行驱动飞片能力测试^[18]。实验采用的充电电压为40 V,电容为 $1000\text{ }\mu\text{F}$;加速膛的直径为1.0 mm,长度为0.668 mm;钛飞片的厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。测试结果显示,制备的叠氮化银可以被Ni-Cr桥线成功引爆。采用探针法对叠氮化银微装药驱动飞片的平均速度进行测试,加速膛一端的探针及PVDF薄膜分别连接示波器,记录飞片经过加速膛的初始信号和结束信号。示波器采集的电压波形数据如图6所示,飞片在加速膛中的飞行时间为287 ns,加速膛的长度已知,由此可计算叠氮化银微装药驱动飞片的平均速度为2328 m/s,说明通过原位反应制备的叠氮化银微装药具有良好的爆炸性能以及驱动飞片能力,同时表明叠氮化银微装药在微型起爆系统中具有很大应用潜力。

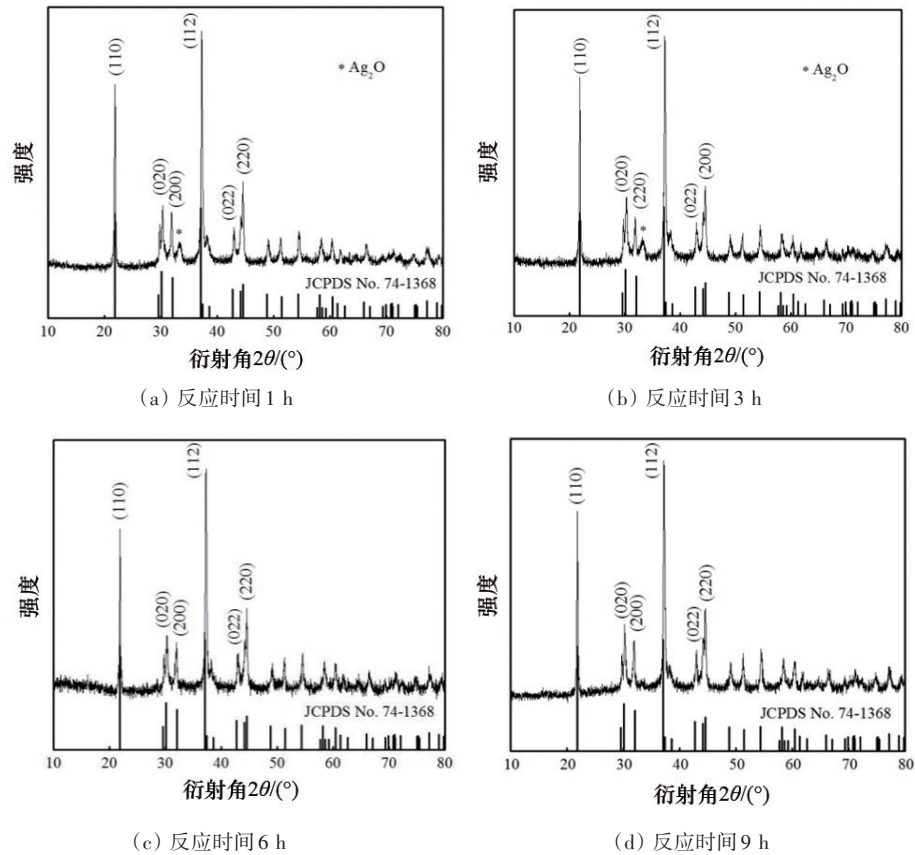


图4 不同反应时间制备的叠氮化银的XRD衍射谱

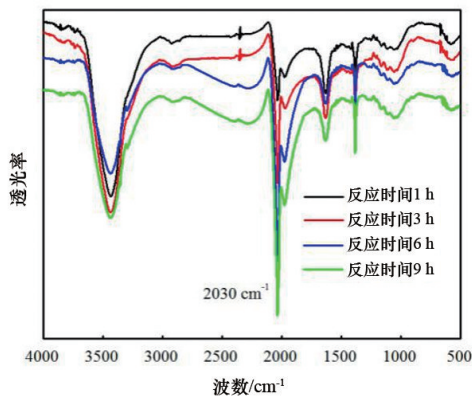


图5 不同反应时间制备叠氮化银的FT-IR光谱

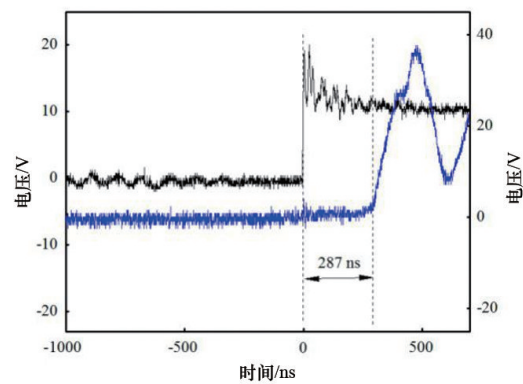


图6 示波器记录的电压波形数据

3 结论

基于原位反应法以纳米氧化银为前驱体制备叠氮化银微装药,避免了对起爆药进行直接处理以及装药、压药等步骤,极大地提高了制备和应用叠氮化银微装药的安全性。采用化学沉淀方法以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂制备纳米尺度氧化银颗粒,通过SEM、XRD分析表明制备纳米氧化银具有均匀的粒度和较高的纯度。通过FT-IR、XRD表征,

证明纳米氧化银与叠氮酸之间气固原位反应1 h开始生成叠氮化银,当反应时间增加到6 h,纳米氧化银可以完全转化为叠氮化银。将制备叠氮化银微装药匹配到微型起爆装置中,使用Ni-Cr桥线可以成功引爆叠氮化银,使用探针法测试得到叠氮化银驱动飞片的平均速度为2328 m/s,表明叠氮化银微装药具有优异的爆炸性能及驱动飞片能力,在MEMS系统中具有极大应用潜力。

参考文献 (References)

- [1] Jean D, Head I. MEMS micro-detonator based fuzing[C]. 2009 of the 53rd Annual Fuze Conference. San Diego: Naval Surface Warfare Center, 2009.
- [2] Zhang F, Wang Y L, Bai Y W, et al. Preparation and characterization of copper azide nanowire array[J]. *Materials Letters*, 2012, 89(24): 176–179.
- [3] 李娜, 许建兵, 叶迎华, 等. 三维多孔微纳米结构叠氮化铜的原位合成及表征[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(4): 63–66.
- [4] Li B, Li M Y, Zeng Q X, et al. Monolithic nanoporous copper fabricated through decomposition and sintering of oxalate[J]. *Micro & Nano Letters*, 2016, 11(7): 378–381.
- [5] Li B, Li M Y, Zeng Q X, et al. In situ fabrication of monolithic copper azide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 123–128.
- [6] 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.
- [7] Yu Q X, Li M Y, Zeng Q X, et al. Copper azide fabricated by nanoporous copper precursor with proper density[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 38–44.
- [8] Yu Q X, Li M Y, Zeng Q X, et al. Copper azide prepared by reaction of hollow CuO microspheres with moist HN_3 gas[J]. *Materials Letters*, 2018, 224: 18–21.
- [9] Matyáš R, Pachman J. Primary explosives[M]. Heidelberg: Springer, 2013.
- [10] 刘丽娟, 盛添伦, 朱雅红, 等. 叠氮化银的耐高温性能研究[J]. *火工品*, 2018, 182(3): 33–37.
- [11] Zou J, Xu Y, Hou B, et al. Self-assembly Ag_2O nanoparticles into nanowires with the aid of amino-functionalized silica nanoparticles[J]. *Powder Technology*, 2008, 183(1): 122–126.
- [12] Wang X, Wu H F, Kuang Q, et al. Shape-dependent antibacterial activities of Ag_2O polyhedral particles[J]. *Langmuir*, 2010, 26(4): 2774–2778.
- [13] Chen X, Guo Z, Xu W H, et al. Templating synthesis of SnO_2 nanotubes loaded with Ag_2O nanoparticles and their enhanced gas sensing properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(11): 2049–2056.
- [14] Braam K, Subramanian V. A stencil printed, high energy density silver oxide battery using a novel photopolymerizable poly(acrylic acid) separator[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(4): 689–694.
- [15] 陆登俊, 杨晓光, 李莹莹, 等. 纳米氧化银的制备及应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(6): 317–321.
- [16] Li C W, Zhang Q C, Song F E, et al. Ultra-high endurance and high-performance quasi-solid-state fiber-shaped Zn- Ag_2O battery to harvest wind energy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 2034–2040.
- [17] Ghica C, Damian R, Culita D, et al. Silver azide nanoparticles embedded into silica as energetic nanomaterials[J]. *Materials Science-Medziagotyra*, 2015, 1(3): 329–332.
- [18] Zeng Q X, Li B, Li M Y, et al. A miniature device for shock initiation of hexanitrostilbene by high-speed flyer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 864–869.

Study on silver azide micro-charge prepared by in situ method

LI Mingyu, LIU Qiang, ZENG Qingxuan, WU Xingyu

State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract In situ fabrication of silver azide micro-charge is investigated. Chemical precipitation method is employed to synthesize silver oxide nanoparticles. Silver azide is successfully fabricated by gas and solid phase in situ method using silver oxide nanoparticles as precursors. The effects of azidereaction time on microstructure and composition of silver azide are evaluated. Results show that silver azide is gradually synthesized in 1 h and that the increasing reaction time can promote the conversion of silver oxide nanoparticles to silver azide. Furthermore, the probe method is employed to measure the average velocity of flyer driven by silver azide micro-charge. Silver azide can be ignited by the Ni-Cr bridge wire and the average velocity of flyer is $2328 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Due to its excellent detonation ability and thermal stability, silver azide micro-charge has a favorable application prospect in MEMS.

Keywords silver azide; nano-silver oxide; in situ reaction; micro-charge initiation ●



(责任编辑 韩星明)