

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.01.001

含能材料桌面式在线分析检测系统的研究*

钱江^{①②} 周星屹^{①②} 周楠^③ 石锦宇^{①②} 费翼鹏^{①②} 朱朋^{①②} 沈瑞琪^{①②}

①南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

②微纳含能器件工业和信息化部重点实验室(江苏南京,210094)

③北京航天长征飞行器研究所(北京,100076)

[摘要] 为了能对含能材料结晶过程中重要参数实现原位在线检测,设计并构建了能够实现多种检测功能的微流控结晶过程在线检测系统(MCPMS)。该系统集成了在线光谱仪、激光器、工业电感耦合元件图像传感器相机与激光粒度仪等多种在线检测装置,可对微反应器的混合效果、炸药结晶关键过程参数(晶体溶解度、介稳区宽度等)以及含能材料晶体形貌等多个重要因素与性能进行分析检测。利用该系统分析了混沌对流微混合器的混合过程,表征了其轴聚焦流微混合器的混合强度。以六硝基芪(HNS)炸药为例,基于涡流微混合器测定了HNS的结晶热力学与动力学参数;基于测定的粒径分布数据研究了HNS基高聚物黏结炸药的晶体生长动力学;基于微筛孔混合器分析了延期药常用氧化剂铬酸钡的晶体厚度与光学性质间的联系。该系统具备良好的功能性与实用性。

[关键词] 微流控;含能材料;过程分析;在线检测

[分类号] TQ560.7

Research on Desktop Online Analysis and Detection System for Energetic Materials

QIAN Jiang^{①②}, ZHOU Xingyi^{①②}, ZHOU Nan^③, SHI Jinyu^{①②}, FEI Yipeng^{①②}, ZHU Peng^{①②}, SHEN Ruiqi^{①②}

①School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT (Jiangsu Nanjing, 210094)

③Beijing Institute of Space Long March Vehicle (Beijing, 100076)

[ABSTRACT] In order to achieve in-situ online detection of important parameters in the crystallization process of energetic materials, a microfluidic crystallization process monitoring system (MCPMS) with multiple detection functions was designed and constructed. This system integrates various online detection devices such as online spectrometers, lasers, CCD cameras, and laser particle size analyzers. It can detect and analyze multiple important factors and properties such as the mixing effect of microreactors, key process parameters of explosive crystallization (crystal solubility, metastable zone width, etc.), and crystal morphology of energetic materials. The mixing process of the chaotic micromixer was analyzed using this system, and the mixing strength of the coaxial micromixer was also characterized. Taking HNS as an example, the crystallization thermodynamic and kinetic parameters of HNS were measured based on a vortex micromixer. The crystal growth kinetics of HNS-based polymer bonded explosives were investigated based on measured particle size distribution data. The relationship between the thickness and optical properties of barium chromate crystals, a commonly used oxidant in delay agents, was analyzed based on a microporous mixer. The system has good functionalities and practicalities.

[KEYWORDS] microfluidic; energetic material; process analysis; online detection

0 引言

含能材料的晶体结构形态是影响其能量释放、

安定性、相容性、力学与环境适应性的重要因素^[1-3]。获得综合性能优异的含能材料晶体的关键因素之一,是对结晶过程进行可视化的实时检测,从而使结晶过程清晰可控^[4-5]。众多研究表明,对含能材料结

* 收稿日期:2023-03-30

基金项目:国家自然科学基金(22075145)

第一作者:钱江(1999—),男,硕士研究生,主要从事微流控制备方法研究。E-mail:qianjiang@njust.edu.cn

通信作者:朱朋(1978—),男,研究员,博导,主要从事先进火工品、微流控和含能材料研究。E-mail:zhupeng@njust.edu.cn

晶品质的控制实际上是对晶体成核与生长速率的控制,是对结晶过程成核与生长动力学的掌握^[6]。然而,成核与生长行为的影响因素是复杂的,各因素既相互制约又协同作用,不能单独分析其中一个对成核与生长速率的影响^[7]。当前,对含能材料结晶行为的传统控制策略遵循简单的操作工艺,例如,控制恒定的反溶剂添加速率、降温速率或溶质浓度等,这些控制策略并不能满足现有含能材料全方位高品质的性能需求。因此,需要一种能够对结晶过程中重要参数实现原位在线检测的方法来研究结晶行为。

微流控(microfluidic)是指在微尺度上操作与控制流体的技术^[8]。该技术具有传质与传热效率高、参数精准可调、混合效率高等特点。这些优势使得微流控技术非常适合对反应参数条件进行快速筛选,进而可开展反应机理研究与高通量制备工作。微流控技术可以将复杂多变的结晶影响因素平面化成流量、流速比以及溶质浓度。通过改变这些简单的参数,即可实现对过程参数的精准操控。虽然微流控在结晶控制领域展现了独特的优势,但对于结晶过程中参数的实时分析与表征仍存在一定的挑战。因此亟待发展一种能够与微流控技术耦合连用的在线分析检测技术。

过程分析技术(process analytical technology, PAT)是利用一系列能够对工艺过程进行分析与控制的工具而组成的系统^[9]。结晶是涉及到固相与液相2种状态的工艺。对结晶的检测相对特殊,包括液相中溶质浓度与晶体固相的相关信息。对于这种复杂的化工体系,运用PAT技术进行实时原位检测,

有助于结晶工艺的开发、优化、分析与调控^[10-11]。本文中,将微流控思想与 PAT 技术相结合,设计出能够实现多种检测功能的微流控结晶过程在线检测系统(microfluidic crystallization process monitoring system, MCPMS),并从微反应器的混合效果表征、炸药结晶关键过程参数测定、含能材料晶体形貌检测等方面对 MCPMS 进行了验证。同时,还分析了混沌对流微混合器的混合过程,表征了共轴聚焦流微混合器的混合强度。以六硝基芪(HNS)炸药为例,基于涡流微混合器测定了 HNS 的结晶热力学与动力学参数;基于测定的粒径分布数据研究了 HNS 基高聚物黏结炸药(PBX)的晶体生长动力学;基于微筛孔混合器分析了延期药常用氧化剂铬酸钡 BaCrO₄ 晶体厚度与光学性质间的联系。

1 基于微流控技术的含能材料品质在线检测系统

1.1 微流控在线检测系统功能

MCPMS 所具备的功能如图 1 所示。包括:1)采用多种 PAT 工具实时同步获取含能材料结晶过程的信息数据,如温度、光谱信号以及粒度信息等;2)基于实时获取的信息,全面检测含能材料结晶过程的关键过程参数,如溶解度、介稳区宽度以及浓度等;3)在获取实时信息的同时,实现含能材料的高通量制备与筛选。

1.2 微流控在线检测系统设计 with 构建

MCPMS 主要包括 6 个模块,分别为流体驱动模

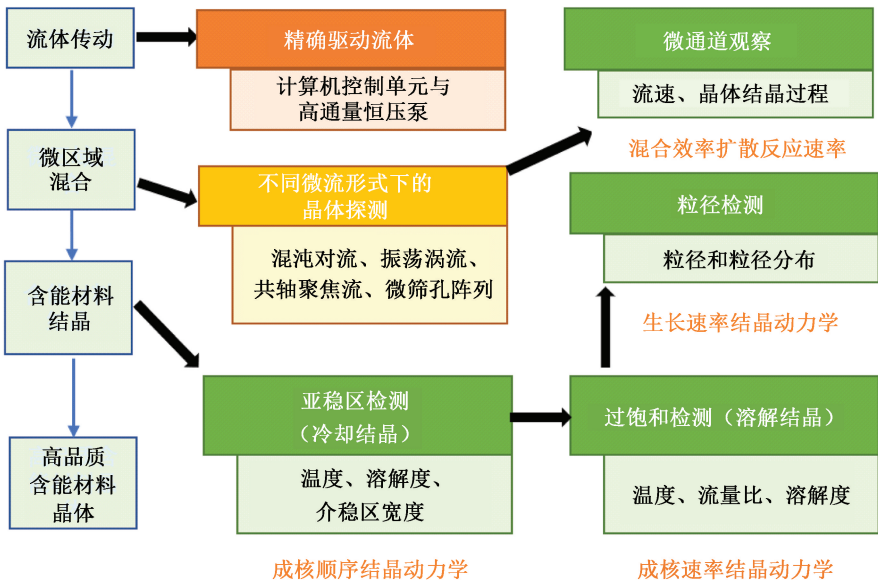


图 1 MCPMS 功能图
Fig. 1 Functions of MCPMS

块、微混合及结晶模块、微混合区观测模块、动态热力学检测模块、光谱检测模块与激光粒度检测模块。该系统示意图如图 2 所示。

流体驱动模块,主要由计算机控制单元与高通量四联恒压泵组成。在计算机程序中输入相关驱动数据来控制流体以特定流速进入后续模块。

微混合及结晶模块,由不同微流形式的微混合器组成,包括混沌对流微混合器、振荡涡流微混合器、共轴聚焦流微混合器及微筛孔混合器等(图 3)。不同类型的微混合器具有各自的特点,根据不同的实验需求,微混合器之间可以通过特制接头进行替换,可对不同微流形式的结晶过程进行检测。

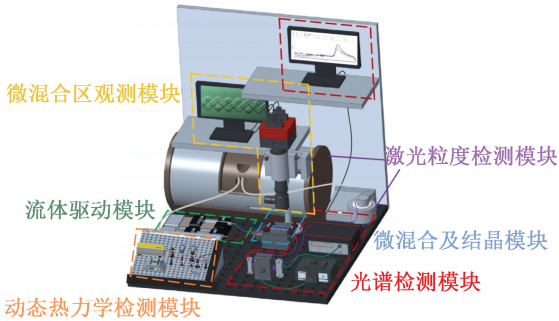


图 2 MCPMS 示意图
Fig. 2 Schematic diagram of MCPMS

微混合区观测模块,由工业电感耦合元件图像

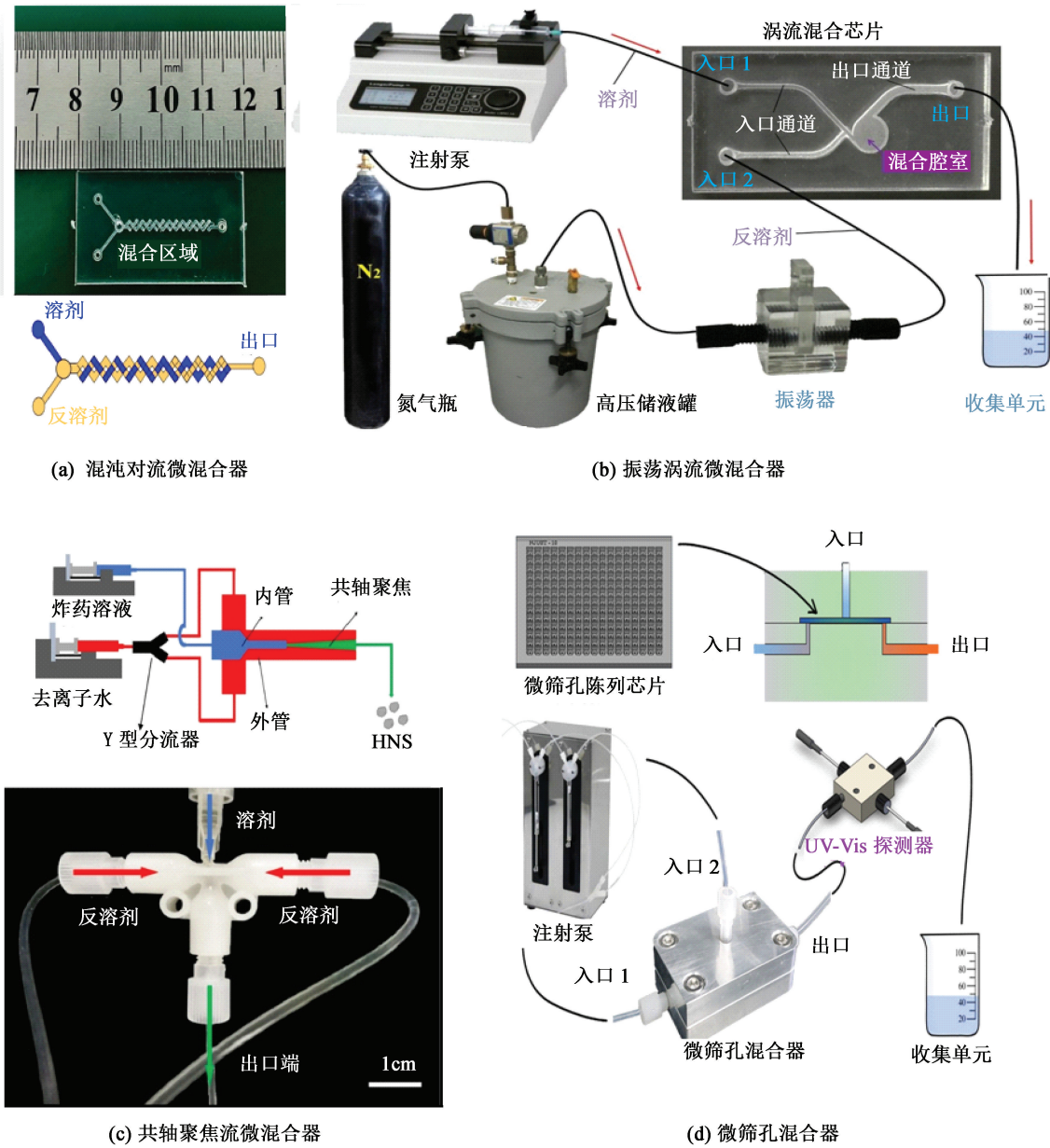


图 3 多种微流形式的微混合器
Fig. 3 Micromixer with multiple microflow forms

传感器(charge coupled device, CCD) 相机与高精度电控垂直升降台组成。将微混合器放置在升降台的观测区,通过与 CCD 相机相连的显示器可实时观测流体在微混合器中的流动状态以及晶体结晶过程。

动态热力学检测模块,主要包括激光发生装置、反射镜、光阑、分光镜、芯片夹具、结晶窗和在线能量计。在晶体降温结晶过程中,根据打在结晶窗上的实时脉冲激光的增强与衰减来判断不同反应条件下晶体的溶解度、结晶介稳区和诱导期。

光谱检测模块,主要包括在线紫外-可见光谱仪、在线近红外光谱仪、拉曼光谱仪及相关附件。根据不同的检测目的使用不同的光谱仪器,利用光谱信号对多种过程参数进行检测。

激光粒度检测模块,主要包括循环分散装置、测试样品窗、在线激光粒度仪以及控制系统。通过控制反应条件,微混合器的样品进入粒度检测装置后可以在极短时间内得到粒径及粒径分布信息,直接反映出操作条件对固体产物的影响。将得到的粒径分布数据与粒数衡算模型相结合,可求解获得晶体的成核、生长动力学数据。

2 在线检测系统在含能材料制备过程中的应用

2.1 微反应器内混合强度的在线检测

2.1.1 基于混沌对流微混合器的混合过程分析

以叠氮化银起爆药的制备为例,设定硝酸银和叠氮化钠溶液的流速为 4.0 mL/min,溶液温度为 65 ℃;硝酸银溶液浓度 0.1 mol/L, pH 值为 7.5;叠氮化钠溶液浓度 0.1 mol/L, pH 值为 7.0。利用微混合区观测模块捕获混沌对流微混合器内部反应液反应、结晶过程的图像信息^[12]。通过流体驱动模块进样,捕捉硝酸银和叠氮化钠溶液在混沌对流微混合器内接触瞬间的混合及反应情况,由 CCD 相机获得 2 种溶液在反应各个过程中所对应的帧数,并计算出反应时间。固定 2 种反应液的流速,选择混沌对流微混合器内部 3 个不同区域依次进行捕捉,结果如图 4 所示。流体驱动模块驱动反应液沿管路流至混沌对流微混合器,于 250 ms 内在区域 I 中没有观测到细小沉淀,表明晶体的成核不在区域 I 中发生。当流体继续流至区域 II,在距微混合器进口 8.67 mm 处观测到细小沉淀,相应的混合时间约为 60 ms。这意味着晶体在 60 ms 内已经完成成核,并进入了晶体生长阶段。随着反应液的继续泵送,在区

域 III 中观测到清晰、明显的沉淀。由于 CCD 相机的拍摄倍率有限,因此无法精确捕捉到晶核真实的生成时刻;但可以明确的是,溶液在未完全混合的情况下即发生了颗粒的沉淀。与此同时,叠氮化银颗粒随着流体的流动,在混沌对流微混合器内部不断扰动,颗粒之间相互碰撞,晶体的生长环境较常规反应器得到了明显改善。

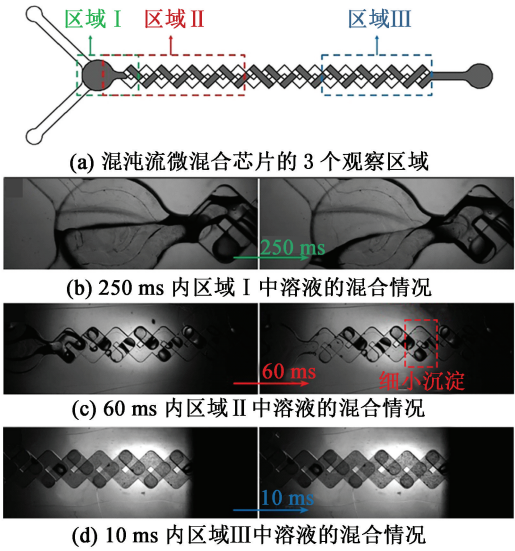


图 4 叠氮化银在混沌对流微混合器内的混合、反应图像
Fig.4 Mixing and reaction images of silver azide in the chaotic micromixer

2.1.2 基于共轴聚焦流微混合器的混合强度表征

利用微混合区观测模块,以去离子水与蓝色墨水的混合情况来表示共轴聚焦流微混合器的混合效果^[13]。去离子水以及蓝色墨水的流体参数如表 1 所示。

表 1 流体参数
Tab.1 Fluid parameters

流体类型	密度/ (g · cm ⁻³)	黏度(20 ℃)/ (10 ⁻³ Pa · s)	表面张力/ (mN · m ⁻¹)
去离子水	0.990	1.002	73
蓝色墨水	1.090	5.200	36

通过流体驱动模块使去离子水与蓝色墨水分别进入共轴聚焦流微混合器的外管与内管,利用 CCD 相机对 2 种液体的相遇混合过程进行拍摄,对获取的图像进行分析,研究共轴聚焦流的特点。如图 5 所示,同轴微流体根据内、外管流速的不同可分为层流射流涡流(laminar-jet-vortex flow, LJVF)、层流射流(laminar-jet flow, LJF)、层流(laminar flow, LF)、类湍流射流(quasi turbulence jet, QTJ)和湍流射流(turbulence jet, TJ)。

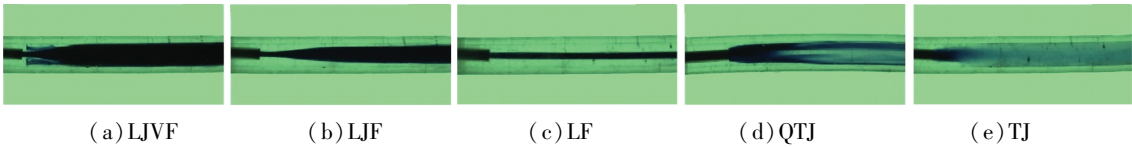


图 5 同轴微流体的 5 种流动模式

Fig. 5 Five flow models of the coaxial micromixer

从图 5 中可以看出, LJVF 和 TJ 状态的混合效率较高。LF 状态是由于内、外管流体沿着与管轴平行的方向作平滑直线流动产生的, 内、外管流体的混合方式仅仅依靠分子扩散, 混合速度较慢。LJF 状态是在层流的基础上, 内管流体沿着与管轴垂直方向向外管壁倾斜, 先形成射流状, 然后沿着与管轴平行方向作直线平滑流动, 共轴聚焦流受层流和射流共同作用。LJVF 状态由于内管流体沿着与管轴垂直方向向外管壁倾斜, 先形成射流状, 同时沿着与管轴平行方向作直线平滑流动, 接着内管流体从射流边界回流, 形成回旋涡流, 使共轴聚焦流处于层流、射流和涡流共同作用的状态。QTJ 状态是由于局部流体边界发生扰动, 沿着管轴垂直方向快速扩散, 使得局部流体不再完全处于层流状态, 可以把这种状态看成是层流转变为湍流的过度流。TJ 状态时, 流体的流线不再清楚可辨, 流场中有许多小漩涡, 层流完全被破坏, 相邻流层间不但有滑动, 还有混合。共轴聚焦流不同的流动状态会对含能材料的结晶过程起着不同的扰动效果, 最终影响晶体的成核和生长。

2.2 炸药结晶关键过程参数的在线检测

2.2.1 基于涡流微混合器的结晶热力学参数测定

基于动态热力学检测模块, 提出了一种基于光流控的炸药结晶热力学参数的测定方法^[14]。并以六硝基芪(HNS)炸药为样本, 验证了该种方法的适用性, 对 HNS 的溶解度与介稳区宽度进行检测。

测定了温度自 318. 15 K 至 353. 15 K, HNS 在二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)和体积比为 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7 的 DMSO/DMF 溶剂体系下的溶解度。在 DMSO/DMF 溶剂体系下和温度的关系如图 6 所示。由图 6 可知, 随着温度的升高, HNS 在这 5 种体系中的溶解度均不断增大, 且溶解度曲线较陡。说明 HNS 溶解度随温度变化敏感, 即意味着以上 5 种溶剂体系都可以作为 HNS 降温结晶的溶剂。同时, 随着体系中 DMF 的增多, HNS 溶解度减小, 这是因为 DMF 的极性弱于 DMSO 的, HNS 更容易与极性大的溶剂作用而发生溶解。

测定了不同 DMSO/DMF 溶剂体系下 HNS 的介稳区宽度, 结果如图 7 所示。在温度一定时, 介稳区宽度随着溶剂中 DMSO 含量的增加而变窄。这是

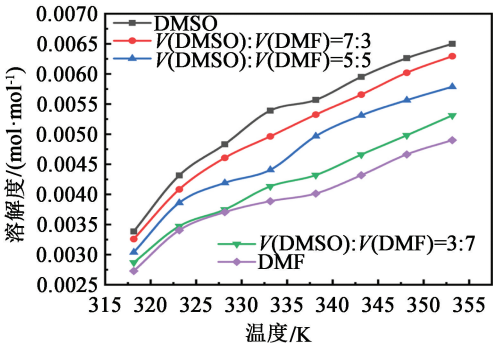


图 6 在 5 种 DMSO/DMF 溶剂体系下 HNS 的溶解度与温度的关系

Fig. 6 Relationship between solubility and temperature of HNS in five DMSO/DMF solvent systems

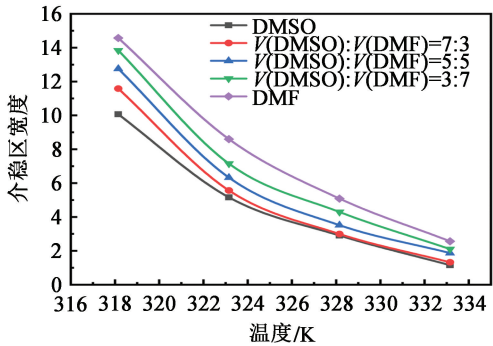


图 7 不同 DMSO/DMF 溶剂体系下 HNS 的介稳区宽度

Fig. 7 Metastable zone width of HNS in different DMSO/DMF solvent systems

因为随着 DMSO 体积比例的增加, HNS 在混合溶剂中的溶解度增大, 导致在同一结晶区域内的分子数量增加, 从而增大了分子间碰撞的概率, 晶核形成的可能性增大, 介稳区变窄。而在溶剂体系一定时, 介稳区宽度随着温度的升高而变窄。这是因为随着温度的升高, 溶解度增大且溶质分子的热运动加快, 使得溶质分子间的碰撞几率增加, 形成晶核的时间提前, 介稳区变窄。

2.2.2 基于涡流微混合器的结晶动力学参数测定

基于光谱检测模块, 以 HNS 为目标物, 建立相关浓度与吸光度关系数据集与数学模型。并基于该模型对 HNS 在 DMSO 溶液中的过饱和度进行测定, 建立 HNS 结晶过程浓度的在线检测方法^[15]。通过该方法, 实现对溶剂-反溶剂结晶过程中浓度的实时

采集,对成核动力学进行研究。

固定溶剂与反溶剂的流速比为 1 : 4,溶剂流速为 1 mL/min,HNS 初始质量浓度为 0.2 g/mL,反应温度为 60 ℃,通过 HNS 在结晶器中的浓度变化来反映结晶过程。图 8 为吸光度数据。

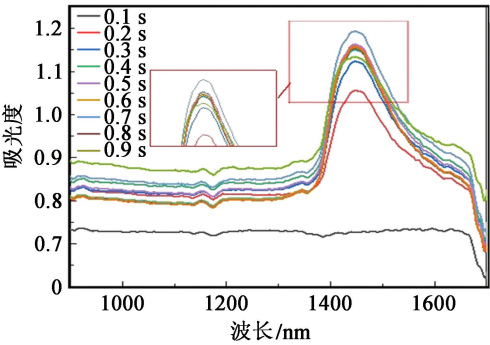


图 8 吸光度随时间的变化

Fig. 8 Variation of absorbance with time

由图 8 中的吸光度随时间的变化,根据所建立的相关浓度与吸光度关系数据集与数学模型^[16],对 HNS 在 DMSO 溶液中的过饱和度进行计算,可得出 HNS 浓度随时间的变化,如图 9 所示。

图 9 中,可以将 HNS 溶剂-反溶剂的重结晶过

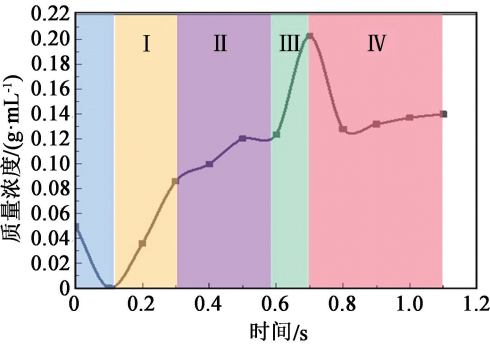
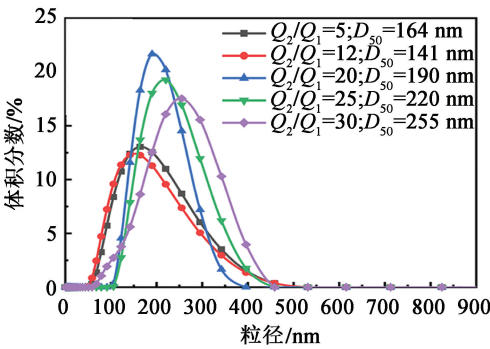
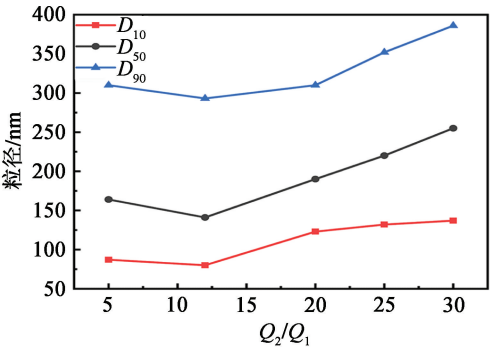


图 9 HNS 浓度随时间的变化

Fig. 9 Variation of HNS concentration with time



(a) 不同流量比下制备 PBX 的粒径分布曲线



(b) 粒径随流量比的变化

图 10 不同流量比下 PBX 的粒径分布

Fig. 10 Particle size distribution of PBX under different flow ratios

程划分为 4 个区域:I)爆发成核期。该时段,HNS 溶液与大量反溶剂混合,生长物质浓度被快速提高到非常高的过饱和状态,为形成晶核提供了大量的推动力。此时,在同一区域内无数晶核以爆发方式生成。II)生长减缓期。大量晶核的形成伴随着体系内 HNS 浓度的快速衰减,当浓度降低到最小成核浓度以下,晶核不再形成;晶核持续生长,所以体系内 HNS 浓度增长速率减缓。III)二次成核期。造成二次成核的原因是由于过饱和溶液以较大的流速流过正在生长的晶体表面,正在生长的晶体上的微粒被剪切力扫落,小的晶体微粒由于曲率较大,活性更高而逐渐重新溶解到周围的溶液介质中,导致 HNS 浓度的升高。IV)生长稳定期。该时间段已经不会再有新的晶核出现,同时已经生长出的颗粒作为晶种阻止了爆发成核的可能性。此时的溶液处于低于成核浓度的状态,之前爆发式形成的晶核以几乎相同的生长速率生长,溶液浓度趋于稳定。

2.3 含能材料晶体形貌的在线检测

2.3.1 基于粒径分布数据的晶体生长动力学研究

以 HNS 基高聚物黏结炸药(PBX)的制备为例,改变制备过程中的流量比(反溶剂水与 HNS 溶液的流量比)、HNS 浓度等条件,通过激光粒度检测模块获得在混沌对流微混合器内制备的 PBX 的粒径分布情况,研究微混合条件对结晶过程动力学参数的影响^[16]。

图 10 为不同流量比(Q_2/Q_1)下 PBX 的粒径分布曲线。由图 10 可知,随着 Q_2/Q_1 的增加,PBX 的粒径分布明显变窄。这种现象可以从混合效率的角度来解释。高流量比意味着混合效率的提高,当混合效率提高时,材料浓度迅速增加到高过饱和度状态,之后迅速下降到最小成核浓度以下,从而实现爆发式成核。在此之后,晶核将生长到相似的尺寸,并

尺寸,并获得窄的粒径分布。

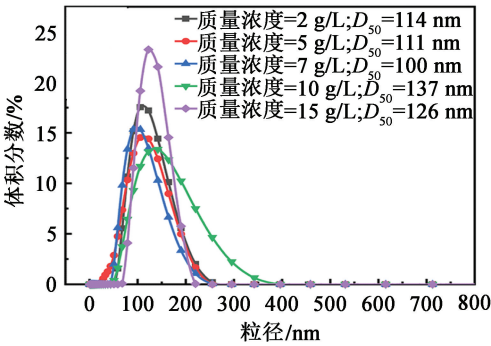
图 11 为不同 HNS 浓度下 PBX 的粒径分布曲线。由图 11 可知,随着 HNS 浓度的增加,PBX 的粒径先减小、后增大。这种现象可以用晶体成核和生长的机制来解释^[15]。当 HNS 浓度处于低过饱和度时,生长材料供应缓慢,导致晶体生长过程受到表面沉淀反应的限制。因此,扩散过程作为结晶的控制步骤,当浓度适当增加时,过饱和度变高,颗粒尺寸逐渐变小。当 HNS 的质量浓度从 5 g/L 增加到 10 g/L 时,表面沉淀反应速率依然比炸药分子的扩散速率小。但是,在这个浓度区域内,较高的混合效率促进了晶核形成和晶体生长两个过程,导致粒径增大。当 HNS 浓度高于 10 g/L 时,浓度接近于溶解度,高过饱和度大大提高了表面反应速率。晶体生长既不受扩散控制,也不受表面反应控制,此时,成核速率与生长速率相近,颗粒尺寸缓慢变化。

2.3.2 基于微筛孔混合器的晶体厚度在线分析

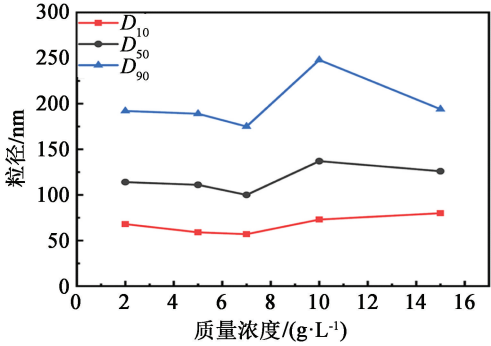
对于一些在紫外-可见波段有特征吸收的含能材料而言,晶体形态特征也可能会对特征吸收峰产生影响^[16]。利用微筛孔混合器在不同动力学、热力学参数下制备了铬酸钡BaCrO₄,发现反应物浓度会

对 BaCrO₄ 的形貌产生很大影响,进而推测了 BaCrO₄ 晶体的生长机理,并进一步对其光学性质进行分析检测。

基于微筛孔混合器,对 BaCrO₄ 晶体的制备过程进行了在线检测,BaCrO₄ 的光学特性如图 12 所示。图 12(a) 为不同反应物浓度下,由在线紫外-可见光谱仪获得的 BaCrO₄ 的吸收光谱。其中,浅灰色的折线为原始数据,其他颜色的曲线为经过平滑处理后的数据。由图 12(a) 可知,随着反应物浓度的增大,产物的吸光度增大,且浓度越大,原始数据的噪音也越大。这是由于当浓度增大后,单位时间与体积内生成的 BaCrO₄ 粒子数目增多,对光的吸收与散射均增大,导致吸光度的升高与噪音的增强。进一步地观察发现,随着反应物浓度的增大,BaCrO₄ 的特征吸收峰出现了红移现象,波峰由浓度 0.5 mmol/L 时的 396.87 nm 移动至浓度 10 mmol/L 时的 439.35 nm。对各反应物浓度下制备 BaCrO₄ 粒子的晶体厚度进行至少 50 次测量并取平均值,作为各浓度下粒子的晶体厚度。以晶体厚度为自变量、波长为因变量作图,并进行线性拟合,结果如图 12(b) 所示。波长-厚度的线性相关系数 $R_2 = 0.983\ 7$,说明波峰的红



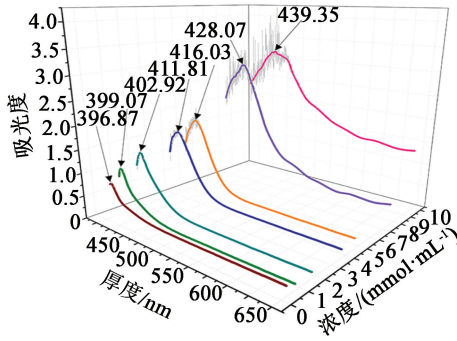
(a) 不同 HNS 浓度下制备 PBX 的粒径分布曲线



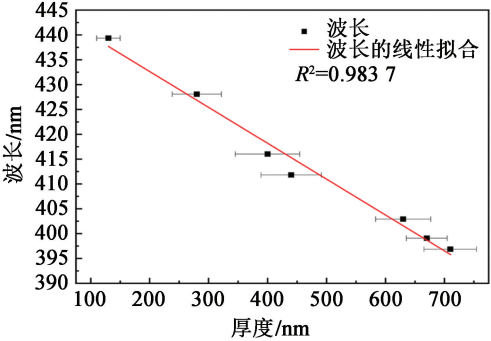
(b) 粒径随 HNS 浓度变化曲线

图 11 不同 HNS 浓度下 PBX 的粒径分布

Fig. 11 Particle size distribution of PBX under different concentrations of HNS



(a) 不同反应物浓度下 BaCrO₄ 的吸收光谱



(b) 晶体厚度-波峰位置的拟合曲线

图 12 基于微筛孔混合器的 BaCrO₄ 光学特性

Fig. 12 Optical properties of BaCrO₄ based on a microporous mixer

移的确与晶体厚度相关,晶体厚度越小,纳米材料尺寸效应越明显,红移现象越显著。这是材料的结构与尺度会对光学性质产生影响的直接证据。

推测产生红移现象的原因:随着晶体厚度的减小,当有光经过时, BaCrO_4 晶体中电子带内迁移与带间跃迁的数目变小,电子与表面声子的共振强度发生改变,因此吸收峰发生红移。虽然在通过流通池的悬浮液中含有大量的晶体,且晶体的取向随机,但体系性质是无规则分布晶体性质的统计平均值,因此特征吸收峰的位置是大量晶体对光进行吸收后的一种宏观体现。

3 结 论

根据含能材料结晶的特点与要求,将微流控思想与 PAT 技术相结合,构建了基于微流控的含能材料结晶过程在线检测系统,包括流体驱动模块、微混合及结晶模块、微混合区观测模块、动态热力学检测模块、光谱检测模块与激光粒度检测模块 6 大部分。该系统集成了在线光谱仪、激光器、CCD 相机与激光粒度仪等多种在线检测装置,实现了对溶液结晶过程中关键参数的检测。例如,溶剂-反溶剂结晶过程中微反应器内混合效果的表征,冷却结晶过程中溶解度与介稳区宽度的测定以及溶析结晶过程中过饱和度、晶体粒径分布与形态特征的分析等,表明该系统具备良好的功能性与实用性。

参 考 文 献

- [1] 刘杰,李凤生. 微纳米含能材料科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
LIU J, LI F S. Science and technology of micro/nano energetic materials [M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [2] 高冰,朱自强,李瑞,等. 微纳米单质炸药的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2013, 27(23): 7-10, 17.
GAO B, ZHU Z Q, LI R, et al. Research status and prospects on the micro/nano-single compound explosives [J]. Materials Review, 2013, 27(23): 7-10, 17.
- [3] YANG Z J, GONG F Y, HE G S, et al. Perfect energetic crystals with improved performances obtained by thermally metastable interfacial self-assembly of corresponding nanocrystals [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(3): 1657-1665.
- [4] LAO J Y, HUANG J Y, WANG D Z, et al. ZnO nano-bridges and nanonails [J]. Nano Letters, 2002, 3(2): 235-238.
- [5] WHITESIDES G M. Nanoscience, nanotechnology, and

- chemistry [J]. Small, 2005, 1(2): 172-179.
- [6] WANG Y, JIANG W, SONG D, et al. A feature on ensuring safety of superfine explosives: the similar thermolysis characteristics between micro and nano nitroamines [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(1): 85-92.
- [7] ELLINGTON A D, SZOSTAK J W. In vitro selection of RNA molecules that bind specific ligands [J]. Nature, 1990, 346(6287): 818-822.
- [8] SHI H H, XIAO Y, FERGUSON S, et al. Progress of crystallization in microfluidic devices [J]. Lab on a Chip, 2017, 17(13): 2167-2185.
- [9] FERGUSON S, MORRIS G, HAO H, et al. In-situ monitoring and characterization of plug flow crystallizers [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 77: 105-111.
- [10] CHEN C, ZHAO S F, ZHU P, 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.
- [11] SHI J Y, ZHAO S F, JIANG H Y, et al. Multi-size control of homogeneous explosives by coaxial microfluidics [J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2021, 6(12): 2354-2363.
- [12] 周星屹, 闫樊钰慧, 曹金乐, 等. HNS 溶解度与介稳区的光流控测定方法研究[J]. 含能材料, 2022, 30(5): 431-438.
ZHOU X Y, YAN F Y H, CAO J L, et al. Measuring method of solubility and metastable zone of HNS based on optofluidics [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2022, 30(5): 431-438.
- [13] 闫樊钰慧. 基于微流控在线检测的 HNS 炸药结晶行为研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2022.
YAN F Y H. Study on HNS crystallization behavior by microfluidics on-line monitoring [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2022.
- [14] YAN F Y H, ZHU P, ZHAO S F, et al. Microfluidic strategy for coating and modification of polymer-bonded nano-HNS explosives [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428(1): 131096.
- [15] 薛宽宏, 包建春. 纳米化学: 纳米体系的化学构筑及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
XUE K H, BAO J C. Nanochemistry: chemical construction of nanosystems and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [16] ZHOU X Y, ZHU P, SHI J Y, et al. Self-assembly assisted by microdroplet templates confinement for the preparation of ultramixed composite energetic particulates [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140204.