

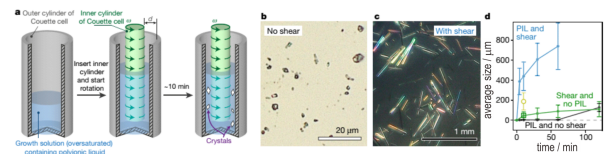


北京理工大学研究人员提出高分子与剪切的协同促进单晶快速生长的新机制

经典结晶理论认为,剪切流容易引起二次成核,不利于大单晶生长。故而有单晶制备技术普遍避免外界环境扰动,使得高品质的单晶生长通常需要数小时至数天。北京理工大学的研究突破了人们对传统晶体生长机理的认知,研究发现在高分子,特别是聚离子液体(Poly(ionic liquid), PIL)存在的过饱和溶液中,剪切力场会让晶体生长的更快、更大。

研究以小分子均苯三甲酸(trimesic acid, TA)结晶为例,在咪唑类聚离子液体(3-氟甲基-1-乙基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐聚合物)存在下,经过10 min的搅拌(400 rpm),均苯三甲酸晶体的平均尺寸可达到440微米,较相同条件下静态体系获得的晶体平均尺寸增长了171倍,该方法也远快于传统的室温挥发方法(一般需要数天)。研究还论证了该方法的普适性,发现对于无机、有机、无机-有机杂化晶体甚至一些蛋白质晶体都具备促进生长的效果。进一步的机理研究表明,在分子及剪切力场条件下晶体加速生长可归纳为如下两种因素的协同作用:1)在剪切应力下,聚离子高分子链会展开/拉伸,竞争溶剂分子,导致溶质的溶解度降低,促进溶质析出;2)局部剪切速率跟颗粒尺寸成正比,晶体尺寸越大,晶体的生长速率越快。该方法打破了人们对晶体生长传统认知,对含能材料晶体生长也提供了新思路。

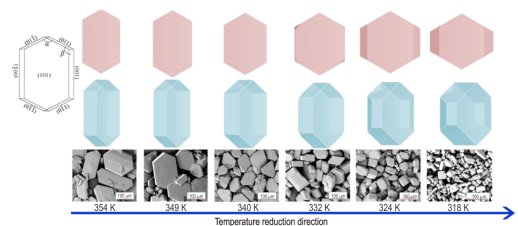
源自: Sun, J., Sobolev, Y.I., Zhang, W. et al. Enhancing crystal growth using polyelectrolyte solutions and shear flow. *Nature* 579, 73–79 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2042-1>



南京理工大学研究人员揭示了温度对FOX-7晶体几何形态的调节机制

为了满足高能钝感的要求,需要对含能材料晶体颗粒的几何形态进行有效调控。温度是调节晶体几何形态的重要参数,而其分子层面的影响机制尚不明确。该研究利用Hartman-Perdok理论研究了FOX-7在DMSO/H₂O中的晶体几何形态,采用分子动力学模拟了FOX-7与溶剂分子作用。结果表明,在354 K温度条件下,FOX-7晶体为六方型,(101)面为最大暴露晶面。随着温度上升,(001)面比例显著下降。FOX-7在324 K时具有最低的长径比4.72,并且,在该温度下最适合将晶体几何形态由六方调节为菱形。该模拟结果与实验现象基本一致。此外,作者还采用Gibbs-Curie-Wulf理论预测了FOX-7晶体的几何形态演化规律,阐释了晶体形态随外界调节变化的过程。

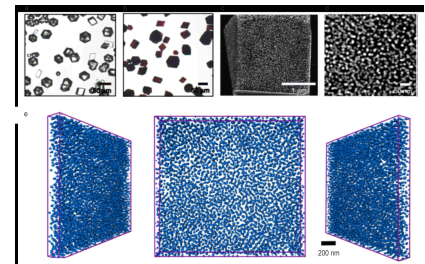
源自: Song, L., Zhao, F., Xu, S. et al. Crystal Morphology Prediction and Anisotropic Evolution of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) by Temperature Tuning. *Sci Rep* 10, 2317 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59261-3>



伦敦大学学院研究人员采用富含羟基高分子助力合成纳米复合单晶

传统理念认为,酸性高分子是生物矿化的关键因素,因此被广泛用于人工合成生物启发复合材料。伦敦大学学院研究人员的研究旨在挑战此传统观点,提出低电荷数的高分子在助力合成复合纳米材料的作用显著优于强电荷的酸性高分子。该研究采用弱电荷、富含羟基的蛋白质或者均聚物为添加剂,将其修饰在纳米Au粒子表面,使得Au纳米粒子能高效地掺杂在方解石(CaCO₃)单晶中,与此同时保持了方解石晶格的连续性及其菱形六面体形貌。Au纳米粒子能以较高浓度(37%)掺杂在单晶中,并且具有等离子耦合作用,使得晶格收缩。该方法还能拓展到其它单晶如硫酸钙和草酸钙,具有一定普适性。该研究为制备纳米复合单晶材料提供了新策略。

源自: Kim, Y., Darkins, R., Broad, A. et al. Hydroxyl-rich macromolecules enable the bio-inspired synthesis of single crystal nanocomposites. *Nat Commun*, 10, 5682 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13422-9>

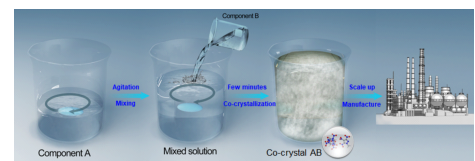


中物院化工材料研究所开发反应结晶技术率先实现共晶炸药高效放大制备

目前,如何高效放大制备共晶炸药成为共晶发展与应用面临的瓶颈难题。中物院化工材料研究所基于共结晶热力学的探究和相溶解度图的建立,开发出反应结晶方法,突破共晶放大制备瓶颈技术,率先实现TNB/2,4-MDNI和CL-20/MTNP共晶炸药快速高效放大,且达到百克量级制备。该反应结晶技术,制备工艺简单,周期短,效率高,为共晶炸药高效放大提供了一种有效途径。

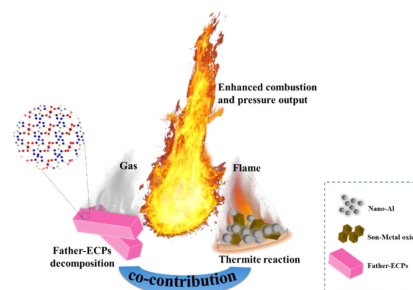
源自: (1) Tang L Y, Li H Z, Tan Y W, et al. Solution chemistry and phase solubility diagram of CL-20/MTNP energetic cocrystals. *CrystEng-Comm*, 22, 2173 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9CE01724K>

(2) Yang Z W, Wang H J, Zhang J C, et al. Rapid cocrystallization by exploiting differential solubility: an efficient and scalable process towards easily fabricating energetic cocrystals. *Cryst. Growth Des.* 20, 3826 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00138>



香港城市大学及化工材料研究所合作开发新型 Al/ECPs 复合含能材料

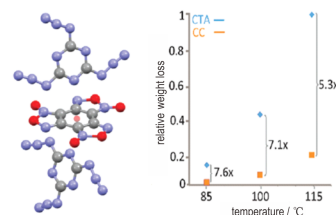
基于 Al/金属氧化物的传统铝热剂由于缺乏产气元素(例如 C, H 和 N)而只能产生有限的气体,极大地阻碍了其实际应用。相比之下,高能配位聚合物(ECP)富含来自有机配体的产气元素,并具有能够迅速分解成金属氧化物并输出大量热量的能力。鉴于此,来自香港城市大学与中物院化工材料研究所的研究人员共同提出了一种基于 Al/ECPs 的高性能含能材料制备方法。该研究利用 $[\text{Mn}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 与纳米 Al 进行复合,由于作为“父”的 ECP 的热分解反应和作为“子”的金属氧化物与纳米 Al 的铝热反应作用,Al/ECPs 二元高能复合材料的放热、压力及燃烧性能得到显著提升。在密闭燃烧实验中,这种复合材料的峰值压力(3.6 MPa)是传统纳米铝热剂(Al/CuO)的 1.5 倍,且高压持续时间要长得得多。在开放燃烧实验中,它还表现出非常强烈的燃烧现象和较长的持续时间(约 300 ms)。这些结果证明,ECP 的“父子效应”在开发用于气体发生、放热和燃烧的新型 Al/ECPs 复合含能材料中具有重大意义。



源自: Ma, X., Zhu, Y., Cheng, S. et al. Energetic composites based on nano-Al and energetic coordination polymers (ECPs): the “father-son” effect of ECPs. *Chem. Eng. J.* 392, 123719 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123719>

美国密歇根大学制备出无金属绿色 CTA/BTF 共晶起爆药

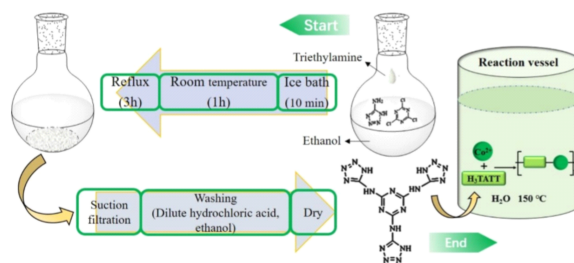
三叠氮三嗪(CTA)起爆药的热稳定性和挥发性问题严重制约其广泛应用。美国密歇根大学通过共晶方式制备出 CTA/BTF 共晶,其熔化起始温度为 143 °C(较 CTA 提高了 49 °C),分解起始温度为 178 °C(与 CTA 相当),在 85 °C 时,因挥发产生的失重率较 CTA 降低 7.6 倍,表明通过共晶结构的形成,有效提高了 CTA 热稳定性和抑制其挥发性。



源自: Foroughi L M, Viscons R A, Du Bois D R, et al. Improving stability of the metal-free primary energetic cyanuric triazide (CTA) through cocrystallization. *Chem. Commun.*, 56, 2111 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9CC09465B>

西北大学研究人员合成了一种新型绿色高能金属-有机骨架材料 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 并可作为绿色推进剂

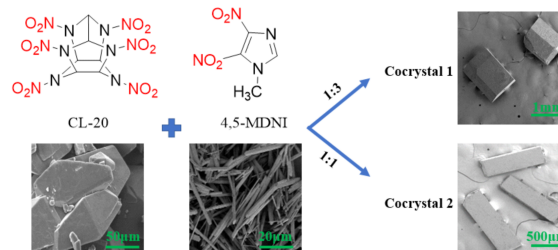
叠氮化铅、苯乙烯酸铅等常规炸药具有良好的爆炸性能,但使用这些炸药所带来的环境污染、健康影响和感度问题不容忽视。近年来,高性能含能金属-有机骨架(EMOFs)的设计与合成是发展高能材料的重要策略之一。毫无疑问,在一些方面 EMOFs 是传统炸药的绝佳替代品。西北大学研究人员基于一种富氮高能配体,三(5-氨基四唑)三嗪(H_3TATT),在水热条件下合成了一种新型绿色高能金属-有机骨架材料 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 。X 射线单晶衍射分析显示 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 通过次级单元 $[\text{Co1}-(\mu_4'-\text{HTATT})-\text{Co1}]$ 构建了三维骨架结构。同时,还对热分解行为、放热过程的动力学参数,计算爆轰特性以及机械感度进行了研究。另外,利用差示扫描量热法研究了 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 作为燃烧促进剂加速高氯酸胺(AP)的热分解。实验结果表明 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 在绿色推进剂领域具有潜在的应用前景。采用四唑基桥接 Co(II) EMOF 结构对 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ 进行的磁测量显示出其在 4.0 K 以下同时存在自旋玻璃行为以及自旋倾斜。



源自: Wu, S., Li, M., Yang, Z. et al. Synthesis and characterization of a new energetic metal-organic framework for use in potential propellant compositions. *Green Chem., Advanced Article* (2020). <https://doi.org/10.1039/D0GC01594F>

中物院化工材料研究所首次报道配体相同而化学计量比不同的含能共晶

共晶是调控性能的有效手段,但一般需依据固定的化学计量比。中物院化工材料研究所的科研人员首次报道了配体相同而化学计量比不同的含能-含能共晶材料;并且发现计量比改变后,分子间作用力和堆积模式也发生变化,最终导致共晶结构和宏观性能(密度、热性能、感度和爆轰性能)发生显著改变。研究人员新研制的化学计量比为 1:3 的 CL-20/4,5-MDNI 虽然整体性能不如之前报道的 CL-20/4,5-MDNI (1:1) 共晶;但爆速优于 LLM-105 并且撞击感度与 LLM-105 相当,因而具有成为一种新型钝感高能炸药的潜力。该研究揭示了改变化学计量比是制备新结构、新性能共晶的有效途径,这既为共晶研发和性能调控提供了新方法,也有利于进一步理解共晶形成的机理。



源自: Tan Y W, Liu Y C, Wang H J, et al. Different Stoichiometric Ratios Realized in Energetic-Energetic Cocrystals Based on CL-20 and 4,5-MDNI: A Smart Strategy to Tune Performance. *Crystal Growth&Design*, 22, 2173 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00138>

(中国工程物理研究院化工材料研究所 晶体科学团队 陈东 编译)