

文章编号: 1006-9941(2024)11-1225-17

## 含能材料的组装及其性能研究进展

刘丹, 王浚儒, 赵煦, 杨志剑

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 含能材料的形貌及结构对其各项性能具有显著影响, 为改善现有含能材料的固有性能, 含能材料的组装是一种有效的技术手段。基于国内外学者的相关工作, 从单一组分含能材料通过组装直接影响结构从而调控其性能、多组分复合含能材料的组分及复合结构协同调控性能两个角度出发, 综述了当前含能材料的组装方法及其对性能的调控效果, 阐述了其它功能材料组装对含能材料的启示。当前, 单一组分含能材料组装可以带来新的炸药形貌, 多组分组装可以弥补现有性能调控的不足, 实现能量及安全性能协同提升, 但含能材料的组装发展还面临着组装方法单一、过程调控难、组装机制尚不明确、多组分研究不够深入等问题。未来研究可以重点关注含能材料晶体组装理论完善、微介观表征技术发展及新组装技术探索三个角度。

**关键词:** 含能材料; 组装; 晶体形貌; 多组分协同; 性能调控

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023269

### 0 引言

含能材料按照用途可用分为炸药、推进剂、起爆药、烟火药等, 按照组成可用分为单质含能材料和复合含能材料。单质含能材料多用于高能炸药或起爆药, 如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等。然而, 单质含能材料往往存在能量和安全性等多项性能矛盾, 难以匹配使用要求的问题<sup>[1-2]</sup>, 通过对含能材料的晶体形貌及结构进行调控<sup>[3]</sup>, 是改善单质含能材料性能的有效手段。此外, 制备功能性的复合含能材料<sup>[4]</sup>, 可以有针对性补足单组分含能材料的短板实现综合性能的平衡, 也是含能材料性能调控的重要方法。

近年来, 自组装与组装已成为功能材料领域研究热点之一。自组装是单一的结构单元(分子、纳米、微米或更大尺寸的物质)在没有干预的条件下, 自发形成有序结构的过程<sup>[5]</sup>。组装过程的主要驱动力是基于非

共价键或弱共价相互作用(如范德华力、氢键、配位键等), 又或是硬粒子相互作用(如相互间体积的排斥力等)<sup>[6]</sup>。除此之外, 组装过程还受到环境因素的影响<sup>[7]</sup>, 调节环境条件可以使不同的作用力成为主导, 从而得到不同的组装结果。组装已成为多数复合材料制备中不可或缺的过程<sup>[8]</sup>, 通过组装形成的功能材料在分子识别<sup>[9]</sup>、生物成像<sup>[10]</sup>、催化剂<sup>[11]</sup>、药物传递<sup>[12]</sup>、气体吸收<sup>[13]</sup>等领域有广阔的应用前景。

含能材料是一类特殊的有机小分子晶体材料, 晶体层次的自组装及复合材料层次的组装, 将为含能材料的结构及性能调控带来新的契机。因此, 基于组装技术的含能材料性能调控策略在无机材料组装的启发下得以发展。但由于含能材料性质的特殊性, 许多在无机功能材料领域应用的组装技术并不能直接在含能材料领域应用, 为进一步发展含能材料组装技术, 还需要对现有组装实例及所得性能调控效果进行总结, 分析当前发展面临的问题, 确定未来研究的重点。

本研究对近年来传统碳氢氧氮类含能材料的自组装与组装方法进行了梳理, 对其性能调控策略与效果进行了总结。研究一定程度上丰富了含能材料的晶体生长理论和方法, 为进一步深入研究含能材料的结晶学和性能提供了参考依据。

收稿日期: 2023-12-23; 修回日期: 2024-01-20

网络出版日期: 2024-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(22375188)

作者简介: 刘丹(2000-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料组装研究。e-mail: liudan22@gscaep.ac.cn

通信联系人: 杨志剑(1986-), 男, 研究员, 主要从事复合含能材料的设计与应用研究。e-mail: zhijianyang@caep.cn

引用本文: 刘丹, 王浚儒, 赵煦, 等. 含能材料的组装及其性能研究进展[J]. 含能材料, 2024, 32(11):1225-1241.

LIU Dan, WANG Jun-ru, ZHAO Xu, et al. Advances of Assembly and Performance of Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(11):1225-1241.

## 1 单一组分的含能材料组装及其性能

单一组分含能材料主要是作为炸药或起爆药使用,采用一定的方法调控含能材料的微观形貌、晶体结构等,可以改善含能材料的感度、能量释放特性、起爆性能等,对于实际应用有重要意义。同时,单一组分含能材料的组装研究,对含能材料的晶体生长机制和形貌调控具有重要参考意义。单一组分的含能材料组装主要分为模板法和非模板法两大类。

### 1.1 模板法

#### 1.1.1 软模板法

含能材料的模板法组装又分为软模板法和硬模板法组装。软模板通常是由表面活性剂分子聚集而成,主要包括由两亲分子形成的各种有序聚合物,如胶束、微乳剂、囊泡等,是由弱分子间或分子内相互作用力维持形成的空间团簇,具有明显的结构界面,使材料分布呈现特定的趋势,从而得到具有特定结构的纳米材料。软模板法形式多样,较容易构建,不需要复杂的设备<sup>[14]</sup>,是含能材料领域研究者们最早聚焦的方法,已

获得较多研究结果。

微乳液法是一种典型的软模板法,两相间形成的乳液滴具有独特的三维受限结构,是由连续相、分散相、表面活性剂、助表面活性剂在合适的比例下自发形成的热力学稳定分散相体系,在无机领域多被用于制备纳米粒子,Iqbal等<sup>[15]</sup>就以此制备了二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )纳米颗粒。在含能材料领域,黄兵<sup>[16]</sup>采用微乳液法制备了多种不同形貌的单质炸药,在水/丁二酸二异辛酯磺酸钠(AOT)/甲苯微乳液系统中制备了三氨基三硝基苯(TATB)孪晶纳米带,得到的TATB孪晶纳米带具有镜像对称性,沿着(0 0 1)晶向生长,热分解放热峰提前约8℃(图1a~1c)。该课题组还以三嵌段共聚物P123为表面活性剂,利用含能分子自组装合成具有三维树突状结构的2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)(图1d~1f)<sup>[17]</sup>,相比于二维纳米薄片状材料,三维树突状ANPZ热稳定性有所增加。

采用溶剂-反溶剂重结晶技术,同样可以对含能材料的形貌和微结构进行调控,其本质上是一种晶体成核生长的自组装过程,溶剂本身可以起到一种软模板作用。研究表明,含能材料在不同溶剂中的优势生长

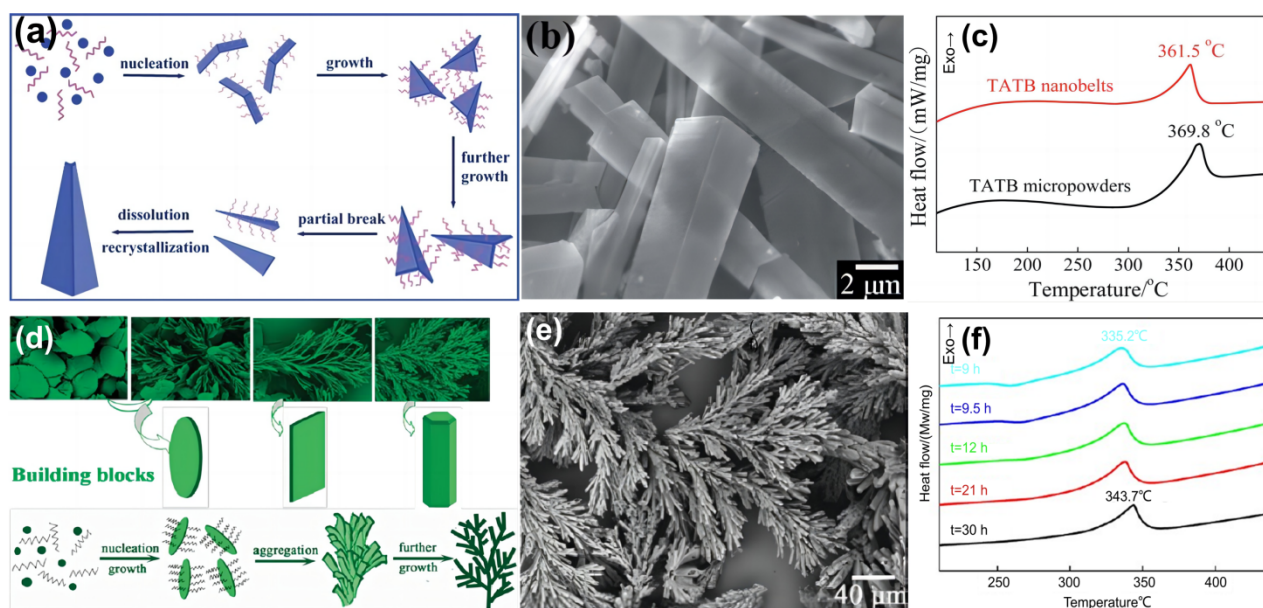


图1 微乳液法调控含能材料的形貌和微结构,(a)孪晶TATB生长机理图<sup>[16]</sup>;(b)孪晶TATB的SEM图<sup>[16]</sup>;(c)孪晶TATB与商用TATB粉末的DSC图<sup>[16]</sup>;(d)三维ANPZ生长机理图<sup>[17]</sup>;(e)三维ANPZ的SEM图<sup>[17]</sup>;(f)纳米薄片ANPZ及三维树突状ANPZ的DSC曲线图<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Controlling the morphology and microstructure of energetic materials by microemulsion method. (a) twinned TATB growth mechanism diagram<sup>[16]</sup>, (b) SEM image of twinned TATB<sup>[16]</sup>, (c) DSC patterns of twinned TATB nanobelts (top) and commercial TATB micropowders (bottom)<sup>[16]</sup>, (d) three dimensional ANPZ growth mechanism diagram<sup>[17]</sup>, (e) SEM image of three-dimensional ANPZ<sup>[17]</sup>, (f) DSC curves of nanosheets (9 h) ANPZ and three dimensional dendritic microstructures (30 h) ANPZ<sup>[17]</sup>

晶面不同,石文艳<sup>[18]</sup>采用分子动力学(MD)方法计算了1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)和1,4,6,9-四硝基-1,4,6,9-四氮杂双环[4,4,0]癸烷(TNAD)的晶面与不同溶剂的相互作用,发现TNAZ在乙醇溶剂中沿着(1 1 1)和(0 2 0)面法线方向生长最快;ANPyO在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中优势生长面为(1 1 0)面,预测其生长形貌为片状;TNAD在二甲基亚砜(DMSO)溶液倾向于组装成长方形,理论计算与实验结果相互印证。Kim等<sup>[19]</sup>在以超临界CO<sub>2</sub>为反溶剂的体系中,实验了5种有机溶剂(DMSO、DMF、环己酮、丙酮和*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)),结果表明,不同溶剂条件下得到的HMX自组装微粒形貌不同,DMSO中HMX为针状,但在DMF中为珊瑚状或者板状。软模板(即溶剂)不同,不仅会影响含能材料的微观形貌,还可能对其晶型产生影响,例如,在DMSO中不能得到 $\beta$ -HMX。通过调控软模板种类,可以得到不同的含能材料微结构。因此,基于溶剂的种类选择,可以有效调控炸药晶体的自组装行为。蒲柳等<sup>[20]</sup>就采用了1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF<sub>4</sub>)及1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)两种离子液体溶剂来调控2,6-二氨基-3,5-二硝基吡

啶-1-氧化物(LLM-105)的晶体生长行为,类似LLM-105这类有强烈氢键作用的炸药,采用离子液体溶剂可以增强其溶解度,从而有效调控其结晶形态。当前在无机材料领域,有一种共溶剂的研究方法,将对晶体形貌影响不同的两种溶剂混合形成共溶剂,通过调控两种溶剂的比例,协同控制晶体生长行为,Mishra等<sup>[21]</sup>采用此方法,实现了硫化镉晶体长度或直径的可控生长。总体上看,探索共溶剂对于炸药晶体自组装过程的影响,具有良好的研究价值,有望为后端应用需求提供原材料支撑输入。

在溶剂-反溶剂法基础上,再加以辅助添加剂作为软模板,可进一步调控含能材料的晶体生长过程。周小清等<sup>[22]</sup>利用聚合物添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)破坏LLM-105的氢键网络,改变了LLM-105的自组装过程,制备了球形LLM-105晶体(图2a),相较于针状的LLM-105晶体,球晶力学性能及安全性能均有所提升,不同形态的LLM-105晶体为后端配方应用研制提供了丰富的原材料输入。沈金鹏等<sup>[23]</sup>通过引入 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)得到了多孔六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)(图2b),在保留优异热性能的同时,降低了炸药撞击感度。周小清等<sup>[24]</sup>在DMSO为溶剂,乙酸乙酯为反溶剂的体系中,加入结晶助剂1-乙基-3-甲基咪唑

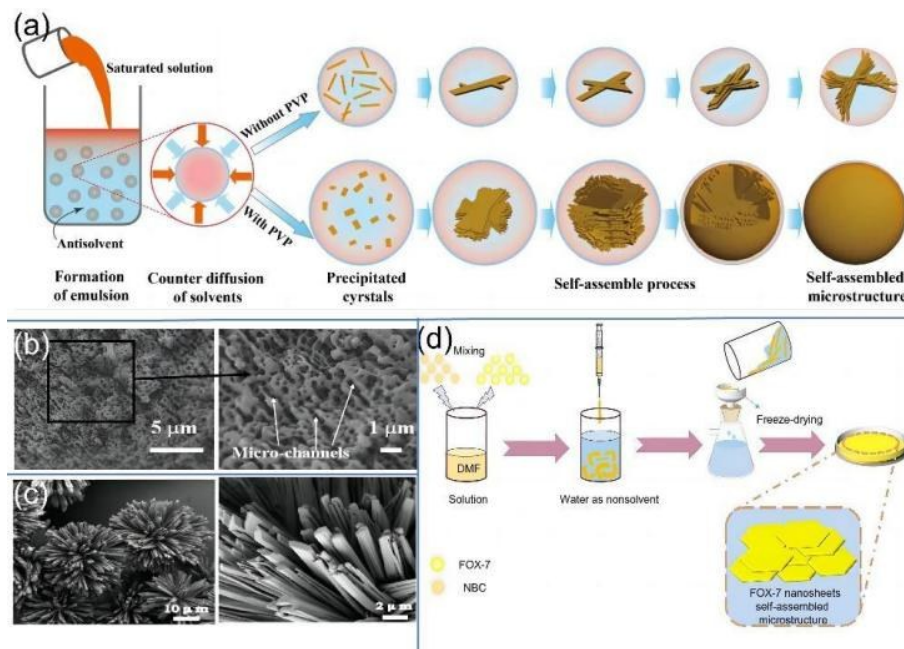


图2 (a)存在或不存在PVP条件下LLM-105可能的形成过程示意图<sup>[22]</sup>; (b)多孔CL-20的SEM横截面图<sup>[23]</sup>; (c)花球状LLM-105晶体SEM图<sup>[24]</sup>; (d)FOX-7制备流程图<sup>[25]</sup>

Fig.2 (a) schematic diagram of the possible formation process of LLM-105 in the presence or absence of PVP<sup>[22]</sup>, (b) SEM cross-sectional view of porous CL-20<sup>[23]</sup>, (c) SEM image of flower ball shaped LLM-105 crystal<sup>[24]</sup>, (d) flow chart of FOX-7 preparation<sup>[25]</sup>



乙酸盐 (EmimOAc), 合成了花球状 LLM-105 晶体 (图 2c)。EmimOAc 通过破坏 LLM-105 分子中的氢键, 从而改变炸药晶体在溶剂中的溶解性, 进而影响晶体的组装方式和结构形态。花球状结构的 LLM-105 比针状晶体更容易被热激发, 且拥有亚微米炸药机械感度低、对冲击片冲击敏感的特性。尹婷<sup>[25]</sup>通过结晶诱导剂硝化细菌纤维素 (NBC) 制备了具有六方形纳米片的自组装堆叠结构的 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯 (FOX-7) (图 2d), 其主要机理是 NBC 阻止了层间氢键的作用从而破坏了炸药晶体形成块状, 层状结构使炸药具有更高的能量释放速率, 更大的燃烧效率。

在软模板调控炸药形貌的基础上, 选择特殊的软模板, 还能赋予组装材料独特的物理化学性能。目前大多数炸药的外观均为黄色或者白色, 如以有机染料为软模板, 可以在发挥软模板调控炸药形貌的基础上, 进一步赋予每种炸药特殊的颜色, 使炸药易于区分。

ZHANG Meng-hua 等<sup>[26]</sup>探索了有机染料和炸药组装的可能性, 通过水热组装法将中性红染料 (NR) 和 RDX 晶体进行组装, 得到了六足树突状结构的 H-RDX, 其组装原理是染料分子作为软模板诱导纳米炸药颗粒自组装 (图 3a, 3b), 染料分子嵌入 RDX 中, 使得 H-RDX 较原始 RDX 感度降低, 在能量释放效率提高的同时, 热稳定性得到协同改善。在此基础上, 作者进一步采用了结晶紫 (CV) 染料作为软模板, 与 HMX 晶体组装得到了 CV-HMX<sup>[27]</sup>。HMX 和平面 CV 分子间共轭电子的静电吸引使得 CV-HMX 形成二维多孔结构 (图 3c), CV-HMX 由于有惰性染料分子嵌入含能晶体, 使撞击和摩擦感度降低, 此外 CV 还具有保持 HMX 晶体晶型稳定的作用。染料与含能材料的组装, 具有丰富的应用前景, 为实际应用中无法凭借肉眼分辨的 HMX 和 RDX 的区分提供了一种便捷的技术途径。

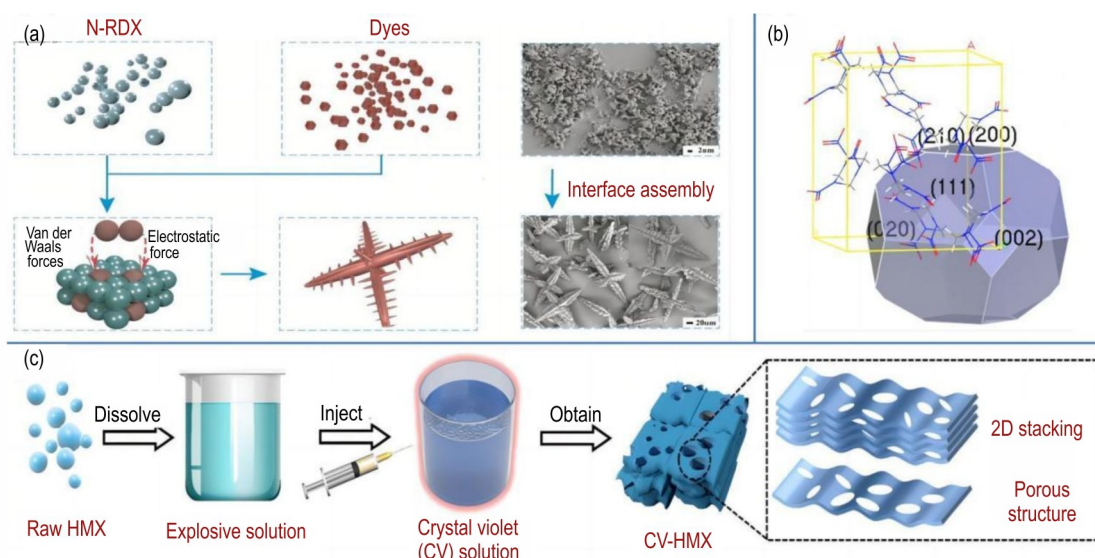


图 3 (a) H-RDX 组装机理图<sup>[26]</sup>; (b) RDX 上 NR 的主要生长面<sup>[26]</sup>; (c) CV-HMX 组装流程图<sup>[27]</sup>

Fig.3 (a) H-RDX assembly mechanism diagram<sup>[26]</sup>, (b) the main growth surface of NR on RDX<sup>[26]</sup>, (c) flow chart of CV-HMX assembly<sup>[27]</sup>

### 1.1.2 硬模板法

软模板法主要是通过改变结晶行为调控炸药结构进而调控性能。除软模板法外, 硬模板法也是功能材料组装的常用方法, 其原理是利用具有特定形状和大小的硬质材料作为“模具”, 通过沉积、重结晶等手段在硬模板中析出材料, 然后通过一定技术手段去除模板, 最终得到组装材料。

冷冻诱导自组装是一种典型的硬模板法, 又称冰模板法, 是一种基于模板制备多孔材料的方法, 通过冰晶生长使溶液中的溶质分子被限域在相邻冰晶冰界

中, 再通过简单的冰晶去除方法如真空冷冻干燥, 即可得到多孔结构<sup>[28]</sup>。冰模板法在无机材料领域中被认为是制备柔性二维膜结构的优异方法, 柏浩课题组<sup>[29]</sup>通过此方法制备了由银纳米线相互接触而成的大面积二维柔性膜。受此启发, 将其应用于含能材料领域, 李岚<sup>[30]</sup>通过冰模板法构筑了 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐 (TKX-50) 的微纳结构, 所得 TKX-50 为多孔纳米片状, 厚度约 80~300 nm, 片层中有大量介孔 (3~6 nm), 热分解峰提前约 18.8 °C, 表现活化能从原料的 139.99 kJ·mol<sup>-1</sup> 增加至 438.13 kJ·mol<sup>-1</sup>, 热稳定性增

加。Wang等<sup>[31]</sup>也采用冰模板法,制备出微/纳米层状结构的高氯酸铵(AP),提高了AP的能量释放效率。当前,该方法主要用于对水溶性的含能材料进行结构调控。

在冰模板法的启发下,通过调控冰晶的形成条件,可以得到不同的含能材料微结构。YANG Zhi-jian等<sup>[32]</sup>采用液氮辅助冷冻干燥技术,制备了3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)、TKX-50的一维纳米阵列结构,这种具有大比表面积的纳米阵列结构显著降低了含能材料的撞击和摩擦感度,同时降低了初始分解温度,提高了含能材料点火和燃烧效率。采用喷雾冷冻技术,可以制备具有三维网络结构的炸药。黄兵等<sup>[33]</sup>采用喷雾冷冻技术制备准三维网络状纳米结构的FOX-7,其反应活性和释能效率均有所提升,但同时静电感度也相应增加,为新一代起爆药应用提供了通用技术途径。曹雄等<sup>[34]</sup>采用此方法合成了三维网络状纳米结构的TKX-50,所得产物具有更低的热分解温度和更高的撞击感度,易受激发。上述方法与普通冰模板法的主要差异在于形成冰晶的速度,普通冰模板法的冰晶形成条件相对而言更温和,速率更缓慢,在一定条件下还可以通过冰晶重结晶得到规律的孔结构<sup>[35]</sup>。同样地,上述方法主要适用于水溶性含能材料的结构调控。

为实现硬模板法在非水溶性含能材料中的应用,可选取具有微纳米孔道结构的刚性材料作为硬模板复

合炸药晶体,利用其物理隔离作用使纳米炸药的性能得到更好的发挥。陈瑾等<sup>[36]</sup>通过溶剂蒸发诱导分散法,将CL-20复合到三维分层有序多孔碳(3D HOPC)中,得到了CL-20/HOPC纳米复合物,将纳米CL-20组装在HOPC孔中,可防止纳米炸药颗粒团聚,从而提高CL-20的热分解性能,复合物具有高能量和低特征信号的优势,可以应用于推进剂中代替AP。硬模板除了直接用沉积炸药晶体,还可以用在重结晶过程中,陶玉婷<sup>[37]</sup>通过升华沉积法对RDX进行重结晶,通过构筑的反应装置引入硬模板(图4b),研究了基底材料对于晶体形貌的影响(图4c),使RDX粉末受热升华,因温度差在MgO基底上形成初始晶核,由此硬模板诱导RDX晶体生长,从而在生长初期对于(1 1 0)晶面表现会出特殊取向,小分子继续堆叠生长,得到四边形片状 $\alpha$ -RDX晶体,并以(1 1 0)面为主要优势晶面。通过硬模板法构建不同结晶条件,对含能材料晶体生长调控有重要意义。

## 1.2 非模板法

超分子组装-解组装技术是一种典型的非模板法,因其在构建多孔结构上具有优势而受到广泛关注。张红梨等<sup>[38]</sup>采用超分子组装-解组装技术制备了有层次结构的三维多孔微/纳米六硝基芪(HNS)微晶团簇。将HNS溶解于1,4-二氧六环溶剂中,制备HNS和

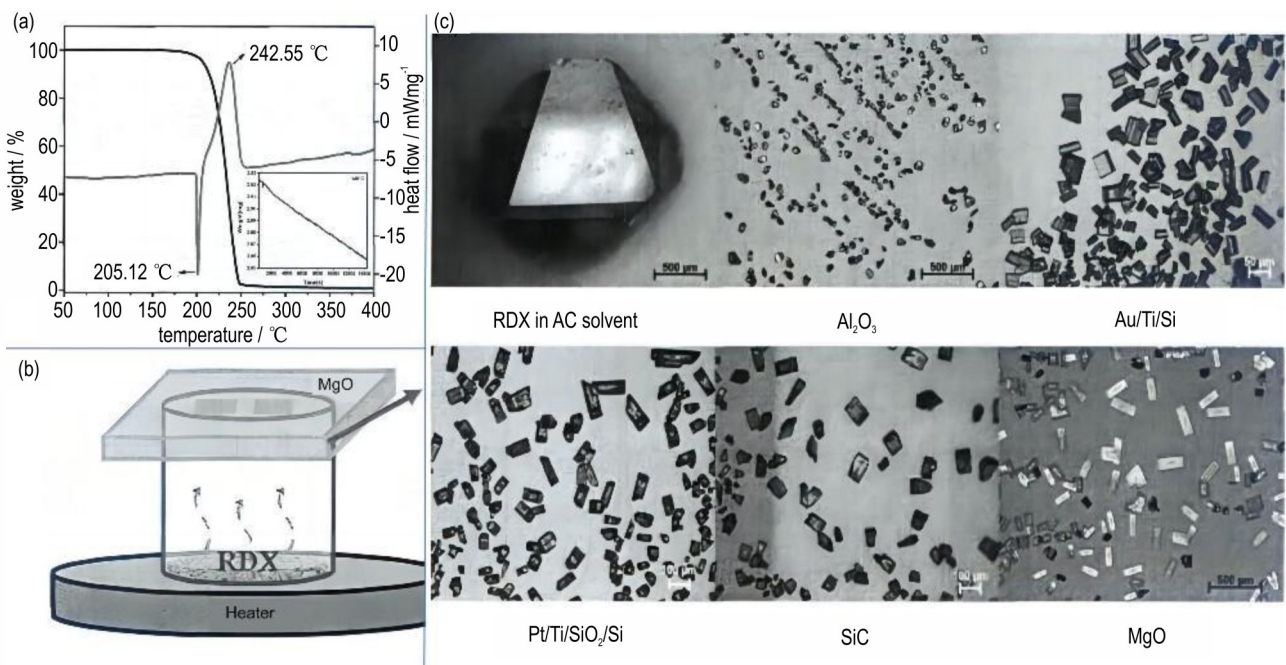


图4 升华沉积反应装置及产物形貌图<sup>[37]</sup>, (a) RDX原料TG-DSC图; (b) 构筑的反应装置示意图; (c) 不同基底上RDX升华沉积的晶体形貌

Fig.4 Morphologies of sublimation deposition reaction device and product<sup>[37]</sup>, (a) TG-DSC curves of raw RDX, (b) schematic diagram of the constructed reaction device, (c) crystal morphology of RDX sublimation deposition on different substrates



1,4-二氧六环的溶剂化物,利用1,4-二氧六环的低沸点特性,使用真空热解法快速分解溶剂得到第一级HNS。将第一级HNS再次放入1,4-二氧六环蒸气中,通过超分子重组得到HNS/1,4-二氧六环溶剂酸盐,再次真空热解,得到第二级HNS。重复上述流程可以得到多层次的HNS,层次结构中的三维孔道有利于炸药的质量传递。该方法可通过控制处理时间来调控表面粗糙度和孔隙率。刘渝等<sup>[39]</sup>也通过此方法对HMX的微观结构进行了调控,分别采用溶剂降温重结晶、溶剂浸润结合以及气体分子渗透等方法,将DMF、NMP、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)及DMSO溶液和HMX制备得到超分子结构-溶剂化物,所制备的溶剂化物虽然感度降低但是稳定性较差,100℃左右超分子分解,导致其应用受限,需要进一步稳定超分子化合物结构才可使用。溶剂化物通过再解组装得到多孔HMX微晶团簇,机械感度和热性能有所改善,但静电感度增加,可以用作起爆药。为了验证该方法的普适性,该课题组还将该实验技术用于RDX、CL-20等炸药。

超分子组装-解组装方法及模板法都需要引入其它物质来调控含能材料晶体形成过程,有可能会对炸药晶体的性能产生影响,因此,直接通过控制炸药晶体形成过程中的温度、压力等参数条件,从而得到形貌和微结构不同的晶体,相较而言有更好的应用前景。

YANG Zhi-jian等<sup>[40]</sup>通过溶剂和热诱导界面自组装(图5h),得到了CL-20、HMX、TATB、LLM-105四种炸药的组装晶体,所得晶体呈现微米级,形貌规整,表面光滑无缺陷(图5f),热稳定性优异且感度低,并可通过控制组装时间来得到不同性质的晶体(图5a~5g)。于谦等<sup>[41]</sup>也通过合适的热处理来调控晶体缺陷,将LLM-105以 $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率加热至第一次弱分解放热完成(320℃)后放置在常温环境中淬火,通过此预热手段影响含能材料对于刺激的反应,从而得到满足不同应用需求的含能材料。由于随机分布的低维缺陷使LLM-105热稳定性降低,通过合适的热处理可以使低维缺陷转变为三维缺陷如空洞和裂纹,增加比表面积,提升点火性能,且粗糙表面还能使炸药与粘接剂的粘附性更好,有望进一步提升应用力学性能。上述组装策略,对满足含能材料的不同结构和性能需求有良好的意义。

在现有的结晶工艺上加以优化,还可得到微结构更丰富的炸药晶体。邓鹏等<sup>[42]</sup>采用常用的机械球磨法,通过控制去除液体介质和干燥条件,使TKX-50晶体在干燥过程中通过自组装,形成了由TKX-50纳米颗粒组成的分层网络框架状微结构,所得到的敏化TKX-50撞击感度增加,热分解温度降低,热分解更活跃,但此方法对于敏感炸药不适用。此外,在广泛使用的溶剂-反溶剂法基础上,通过构筑一些辅助的物理限

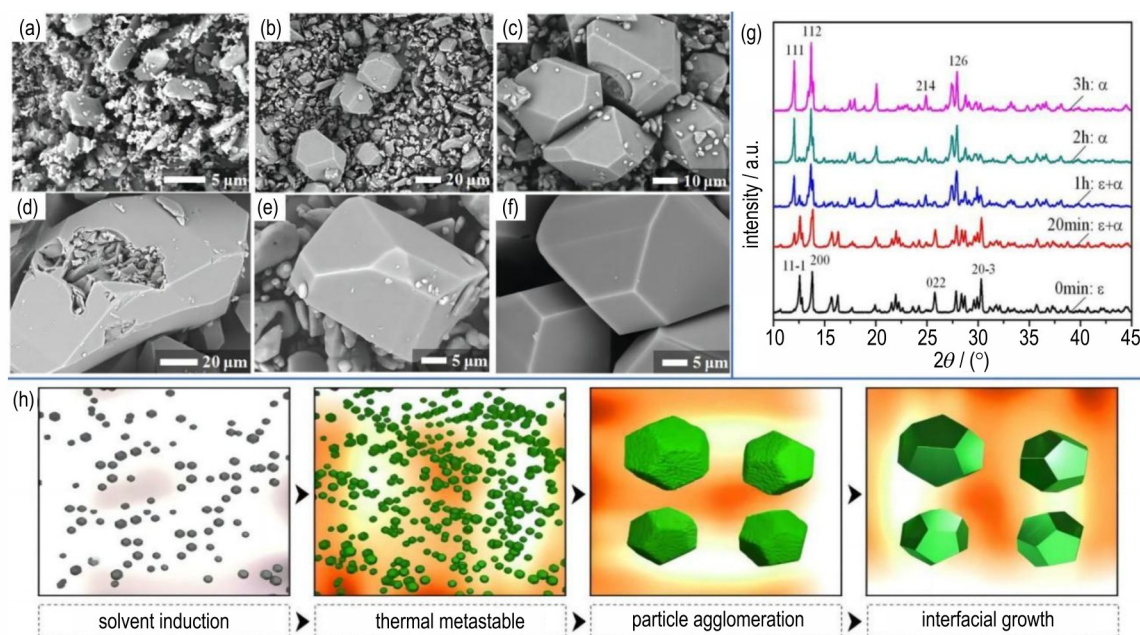


图5 溶剂热诱导界面自组装机理及测试结果图<sup>[40]</sup>, (a~f) 100℃下CL-20不同组装时间的中间体SEM图,从a到f时间依次增加直至4h; (g) 不同组装时间下CL-20晶体的XRD图; (h) 热溶剂诱导下晶体的自组装过程示意图

Fig.5 Mechanism and test results of solvent thermal induced interface self-assembly<sup>[40]</sup>, (a~f) SEM images of CL-20 intermediates with different assembly times at 100℃, with increasing time from a to f until 4 hours, (g) XRD patterns of CL-20 crystals at different assembly times, (h) schematic diagram of self-assembly process of crystals induced by hot solvent

域条件也可以得到不同的微观结构。王军等<sup>[43]</sup>构筑了微通道定向结晶,实现了纳米尺度上的定向生长和组装,其微通道示意图如图6所示。采用此方法获得了三维花状结构的TATB,产物热分解温度降低、质量和热量传递更快,同时对于短冲击波敏感,适合应用于起爆药中。陶玉婷<sup>[37]</sup>通过在羟基化培养皿上采用滴落涂布法制备了片状HMX晶体,结晶形态主要是六边形片状和少数四边形片状(图7a)。杨志剑等<sup>[44]</sup>将HMX溶于溶剂中后用注射器吸取HMX溶液注入反溶剂中,从而得到雪花片状的HMX晶体(图7b~7d)。上述探索指出晶体生长不仅受化学条件的调控,还受到物理因素的影响,所以探索不同的物理限

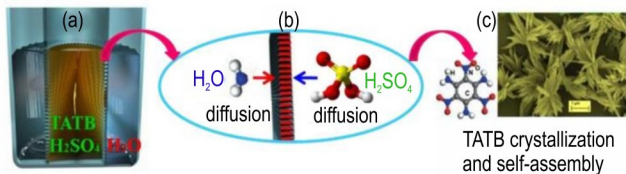


图6 纳米结构TATB微通道定向结晶过程示意图<sup>[43]</sup>, (a)微通道定向结晶系统; (b)微通道结构; (c)得到的三维TATB结构  
Fig.6 Schematic diagram of nanostructure TATB microchannel oriented crystallization process<sup>[43]</sup>, (a) microchannel oriented crystallization system, (b) microchannel structure, (c) three dimensional structure of TATB

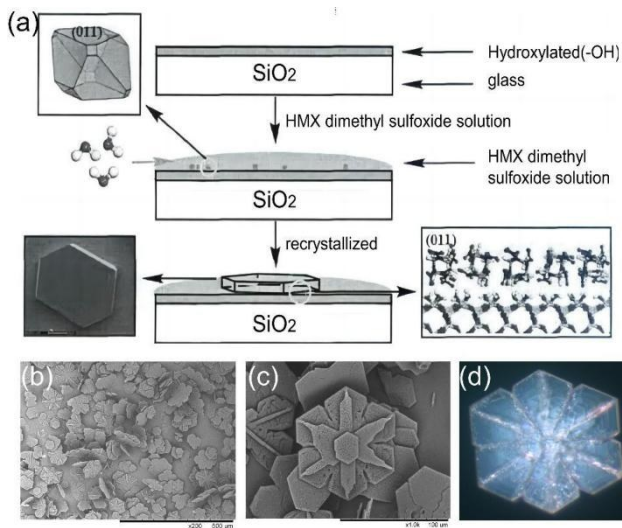


图7 (a) 羟基化基底上片状HMX生长示意图<sup>[37]</sup>; (b)雪花片状HMX的200倍SEM图<sup>[44]</sup>; (c)雪花片状HMX1000倍SEM图<sup>[44]</sup>; (d)雪花片状HMX的光学显微镜图<sup>[44]</sup>

Fig.7 (a) Schematic diagram of sheet-like HMX growth on hydroxylated substrates<sup>[37]</sup>, (b) 200 $\times$  SEM image of snowflake shaped HMX<sup>[44]</sup>, (c) 1000 $\times$  SEM image of snowflake shaped HMX<sup>[44]</sup>, (d) optical microscope image of snowflake shaped HMX<sup>[44]</sup>

域条件对于调控晶体结构组装有重要意义。这类工艺改进的方法不会影响基础的结晶行为,同时可以在更多现有的结晶方法中广泛应用,未来还有广阔的探索空间。

综上所述,单一组分含能材料的组装主要涉及模板法和非模板法两大类制备方法。模板法中,基于溶剂-反溶剂重结晶技术的软模板法可以通过增加辅助添加剂、改变溶剂种类等途径可实现进一步调控,还可以在组装过程中添加软模板剂调控炸药的理化性能。硬模板法主要通过改变不同的刚性模具以得到组装材料,设计冰晶模板、刚性微纳米孔道材料等。非模板法聚焦于超分子组装-解组装技术、结晶过程参数控制等。目前,对于单一组分含能材料的组装研究总体上还处于技术开发阶段,关注重点在于发展不同的新方法,从而得到不同形貌的单质炸药,对于组装结构的形成理论和机理机制的研究相对较少,未来可更多聚焦于含能材料晶体理论的发展上,通过已有的实验结果丰富结晶理论,从而使含能材料的性能调控研究更为深入。

## 2 多组分含能材料组装及其性能

含能材料的应用关注于综合性能,单组分含能材料的改性通常难以兼顾多种性能,以实际应用为导向、立足于综合性能提升的复合含能材料研究,通常以一种组分为主,添加其它组分对相应性能进行调控,是含能材料领域的研究重点。近年来,在含能材料领域,最常用的复合材料性能调控方法包括共晶和表面包覆。共晶是不同种类分子(两种或两种以上)通过氢键等分子间相互作用,形成具有特定结构和性能的多组分分子晶体<sup>[45]</sup>。然而,共晶一般是组分之间以特定的比例形成的特异性结合,常见的含能材料共晶中,两种组分的比例一般为1:1或2:1,并非任意组合<sup>[46]</sup>。当前,共晶的发展面临着如何有效筛选共晶体的挑战,缺乏全面可靠的理论设计方法<sup>[47]</sup>。因此,基于共晶策略虽然可以设计高能低感炸药<sup>[48]</sup>,但其对含能材料性能的调控仍具有一定局限性。表面包覆改性也是改善含能材料性能最常见的技术手段之一,已取得大量研究进展并得到广泛应用,但其形成复合结构后,内部含能材料组分的本质结构没有明显的改变,只能立足于包覆材料进行整体改性,如能结合晶体技术策略,则调控空间更大。基于上述常用复合含能材料性能调控方法的不足,提出了多组分含能材料组装的概念。多组分含能



材料的组装往往聚焦于性能的改善,可以从组成复合材料的成分以及组装形成的特殊复合结构两个角度出发,探索基于多组分含能材料的协同组装,为复合含能材料的性能调控带来新的契机。鉴于复合含能材料研究方向是面向实际应用,本节以两种常见的应用方向:“面向能量释放效率提升”和“面向安全性能提升”进行整理。

### 2.1 面向能量释放效率提升的共组装

与推进剂中常加入过渡金属氧化物作为燃烧催化剂催化 AP 的热分解类似<sup>[49]</sup>,将炸药与燃烧催化剂材料组装可以提升其能量释放。李小东等<sup>[50]</sup>将 CL-20 晶体嵌入氧化石墨烯(GO)基底中得到 GO/CL-20 复合薄膜,改善了 CL-20 的激光点火性能和燃烧性能,使 CL-20 激光点火阈值下降,两组分的协同作用还可使燃烧更完全以提高能量释放率。袁申<sup>[51]</sup>使用硝化石墨烯(NGO)作为燃烧催化剂与 RDX、HMX 进行组装,得到的复合物形貌为 NGO 片层覆盖在 RDX 颗粒表面,其对于 RDX 的燃烧催化效果较好,NGO 添加量为 2% 时,RDX 的放热峰由 246 °C 提前至 226 °C,表观分解热从 761 J·g<sup>-1</sup> 提升至 1615 J·g<sup>-1</sup>。QU Yan-zhou 等<sup>[52]</sup>使用本身具有润滑性和丰富横向活性位点的二维材料 GO 作为催化剂,采用液氮中限域结晶的方法,制备了含能复合物 NTO@GO。由于二维材料的润滑性,复合物的安全性能也比原料 NTO 有所提升,其撞击感度由 15 J 增大到 30 J,等比例机械混合的 NTO/GO 样品撞击感度为 17.5 J,说明复合材料的组装结构对安全性能提升起到了重要作用。同时,与其它二维材料如二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)等相比,GO 表面的羟基羧基官能团可以与含能组分间形成的氢键,进一步提升含能材料的能量释放。液氮限域结晶过程中,由于 NTO 在水中的 Zeta 电位为正,GO 为负,其相互的电荷错配效应也对组装有所贡献,得到的组装复合物与原料 NTO 相比,有更快的分解动力学,热分解温度提前约 20 °C,分解反应活化能  $E_a$  从 419.44 kJ·mol<sup>-1</sup> 降低到 311.44 kJ·mol<sup>-1</sup>。鉴于兼顾安全及能量两个角度的发展需求,非金属类的燃烧催化剂的研究大多聚焦于碳材料,未来还需进一步探索其它燃烧催化剂。

目前在化学材料等众多领域有广阔的应用前景的介孔材料也启发了含能材料的组装。介孔材料具有可供分子进入的内表面和孔穴,因量子尺寸效应和界面耦合效应,具有许多优异的物理化学性能<sup>[53]</sup>,按照其化学组成分类可以分为硅基和碳基两大类。蔡华强等<sup>[54]</sup>将 CL-20 和介孔氧化硅 SBA-15

自组装形成主客体纳米含能材料复合物,最大浸润质量为 70%,与纯 CL-20 及相同质量比的物理混合物相比,复合材料的热分解峰分别提前 11 °C、12 °C,总放热量从 1458 J·g<sup>-1</sup> 及 1463 J·g<sup>-1</sup> 增加到 1470 J·g<sup>-1</sup>,证明了组装形成的新纳米含能材料复合结构可以有更加优异的能量释放效率。组装驱动力主要为氢键,介孔氧化硅表面有大量羟基,可作为电子受体,炸药一般为多硝基分子,可作为电子供体,两种组分可在氢键的诱导下完成自组装。金戊静等<sup>[55]</sup>采用溶剂蒸发诱导分散制备了介孔碳纳米球(MCS)和 RDX 的主客体含能复合材料,MCS 表面的含氧基团和硝基化合物结合得到组装产物,RDX 晶体分散在 MCS 孔内及表面,与纯 RDX 及 MCS-RDX 机械混合物相比,组装所得复合材料的热分解温度降低,放热量增加,表观活化能降低,证明 MCS 催化 RDX 热分解的效果优异,此外碳骨架的优异传热性能也可有效避免热点的聚集,降低了复合物的机械和静电感度。然而,与惰性介孔材料的复合,不可避免会一定程度上降低含能材料的能量,与其它功能组分的接触也会受到一定影响。

为确保复合含能材料的能量,在无机介孔材料的基础上,发展具有独特轻质有机骨架的有机多孔材料提供了一种有效解决方法。有机多孔材料与含能材料的复合产物不仅具有优异性能,还因为有机多孔材料本身具有能量,在输出能量的控制性和能量释放方面有无机介孔材料不具备的优势<sup>[56]</sup>。特殊的复合结构不仅可以降低炸药颗粒尺寸降低到纳米尺度,还可以在降低机械感度的同时提升复合材料热分解性能及能量特性。陈腾等<sup>[57]</sup>将 RDX 与聚叠氮缩水甘油醚(GAP)进行组装得到 RDX/GAP 纳米复合材料,其中 RDX 颗粒的平均粒径为纳米级。复合材料的活化能低于原始 RDX 及 RDX 与 GAP 的物理混合物,表现出更高的热分解活性。陈令等<sup>[58]</sup>将硝胺炸药颗粒(RDX、CL-20、HMX)分散嵌入三维多孔交联结构的硝化细菌纤维素(NBC)中得到纳米尺度的复合物(图 8a),减少了纳米炸药颗粒的团聚。同时,由于组装过程中的重结晶阶段使炸药晶体形貌为类球形、缺陷减少、颗粒尺寸均一,有利于热点的减少,且 3D 网络还能起到缓冲作用,故而组装所得复合物安全性能优异(图 8d~f)。通过 TG-DSC 测试结果可以证明,NBC 与三种炸药颗粒的物理混合物热分解几乎无明显改变,只是两种原材料分解的简单组合(图 8c),通过组装得到的复合物,热分解性能得到显著提升,其中 RDX 及 CL-20 的热分解峰仅一个(图 8b),NBC/CL-20 复合物放出的热量为



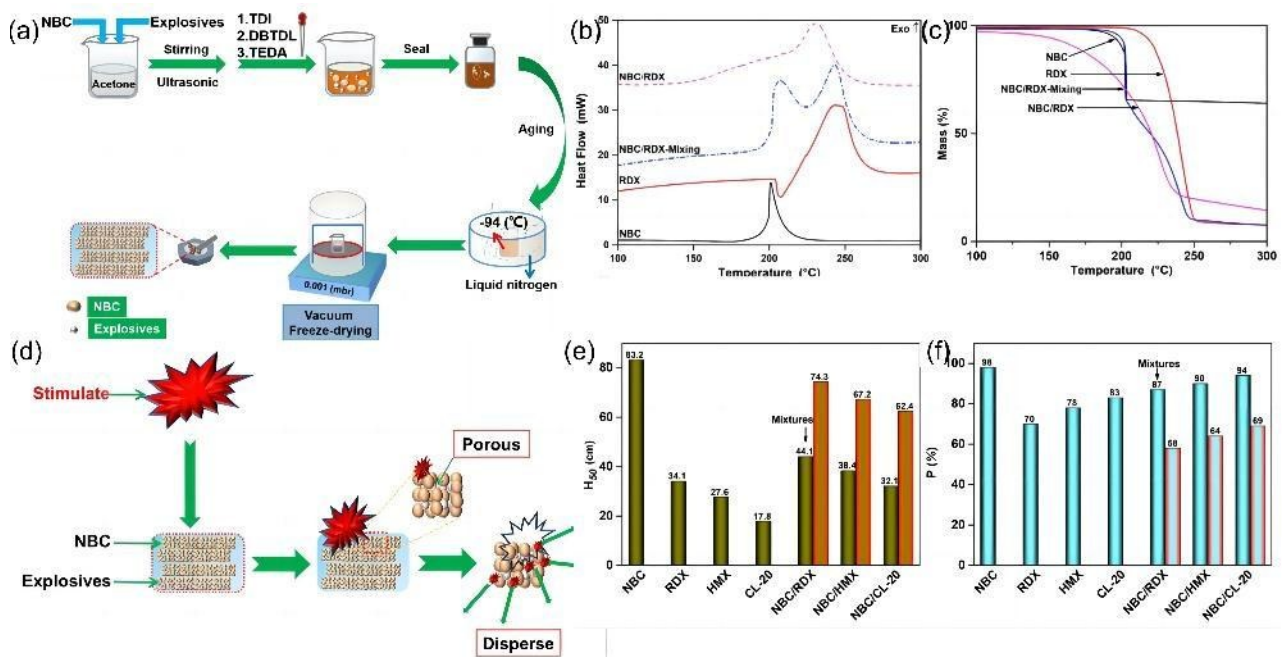


图8 NBC及炸药组装<sup>[57]</sup>, (a) 复合材料组装原理图; (b) 原料、机械混合物及NBC/RDX复合物DSC曲线图; (c) 原料、机械混合物及NBC/RDX复合物TG曲线图; (d) 复合物感度降低机理; (e) 撞击感度测试结果; (f) 摩擦感度测试结果

**Fig. 8** Assembly of NBC and explosives<sup>[57]</sup>, (a) schematic fabrication description of the composites, (b-c) TG-DSC curves of raw materials, physical mixtures, and NBC/RDX, (d) mechanism of the sensitivity reduction of the composites, (e) impact sensitivities of raw materials, physical mixtures, and nanocomposites, (f) friction sensitivities of raw materials, physical mixtures, and nanocomposites

$3346 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 远高于物理混合物的  $2394 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  及原始 CL-20 的  $1498 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与有机多孔材料的组装可以实现对能量释放更进一步的提升,在推进剂中具有良好的应用前景。

由于有机分子晶体是由离散分子通过非共价键作用力(范德华力、氢键等)集合在一起的一类软且易压缩的固体<sup>[59]</sup>,微小的压力变化就可以造成晶体结构的重构,从而改变其物理化学性质。所以对于含能材料这类特殊的有机分子晶体,也可以通过调控密度进而影响其能量释放性能。严启龙等<sup>[60]</sup>使用层间有许多孔状缺陷的二维材料石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )的类似物 TAGP 在高温下层堆积产生的分子水平的压缩效应,对 HMX 原位施压,将炸药分子嵌入二维材料中, HMX 的分子构象发生了改变,合成了堆积密度  $2.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的 qy-HMX 分子。qy-HMX 晶体的晶体参数与之前 0.2 GPa 下压缩得到的晶体参数接近,热稳定性提高,燃烧热和爆速都有所增加,理论爆速可达  $10.4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压可达 53.9 GPa,爆轰性能与 CL-20 相当,同时其撞击感度也表现优异,特性落高从 24 cm 增加到 112 cm。该课题组还采用相同组装方法合成了 qy-RDX 分子<sup>[61]</sup>,在保证摩擦感度及撞击感度均降低

的前提下, qy-RDX 分解放热量高于原始 RDX, 燃烧热从 RDX 的  $9571.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  增加到  $10566.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 密度达  $1.864 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 爆速  $9251.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压  $39.0 \text{ GPa}$ , 比工业 RDX 高 10.8%, 表现出优异的能量水平。类似地, 赵煦等<sup>[62]</sup>用高氮二维材料对波浪形层状堆叠的 FOX-7 进行插层, 改善了 FOX-7 的晶体密度, 得到的复合材料密度提升, 可大于  $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 从而提升爆轰性能。此类通过原位施压改变含能材料密度的方法, 可以解决含能材料密度难以超过理论最大密度的难题, 是得到高能低感含能材料的可行策略, 有进一步发展的意义。

## 2.2 面向安全性能提升的共组装

在无机功能材料领域中已广泛应用的主客体结构, 在含能材料领域依旧是研究热点之一, 可以通过不敏感的客体分子引入使高能炸药感度降低, 这种新颖有效的空间不敏感概念提供了一种降感新策略, 在改善高能炸药的安全性上效果较为明显。Saint Martin 等<sup>[63]</sup>认为可以保存水分子的水合  $\alpha$ -CL-20 是优异的主体材料, 并成功组装得到了 CL-20- $\text{CO}_2$  复合材料, 证明了其可行性。Bennion 等<sup>[64]</sup>也从水合  $\alpha$ -CL-20 出发, 选取过氧化氢分子( $\text{H}_2\text{O}_2$ )作为客体分子代替水合

$\alpha$ -CL-20中的水分子,组装得到CL-20-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>复合材料。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>取代水分子,改善了复合含能材料的氧平衡,使得复合材料仍可保证良好的能量水平,但在安全性能上,撞击感度降低不明显。在此基础上,徐金江等<sup>[65]</sup>选取强氧化剂一氧化二氮(N<sub>2</sub>O)为客体分子与水合 $\alpha$ -CL-20进行组装,得到的CL-20-N<sub>2</sub>O复合材料密度为2.038 g·cm<sup>-3</sup>,高于 $\alpha$ -CL-20的1.981 g·cm<sup>-3</sup>,其理论爆速可达9785 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压44.87 GPa,爆轰性能优于 $\varepsilon$ -CL-20。安全性能上改善明显,与 $\varepsilon$ -CL-20的特性落高H<sub>50</sub>值71.3 cm相比,组装所得复合物H<sub>50</sub>值高于112 cm,撞击感度降低明显;此外,复合物的静电火花感度也低于 $\varepsilon$ -CL-20,通过TG-DSC及TG-IR测试结果还能证明CL-20-N<sub>2</sub>O复合材料的相稳定性也优于 $\varepsilon$ -CL-20。对于客体分子的选择范围广泛,可提供所需应用背景选择。徐金江课题组为进一步优化安全性能,采用不敏感甲酸(MA)分子作为客体分子,组装得到CL-20-MA复合物<sup>[66]</sup>,其密度达到2.003 g·cm<sup>-3</sup>,保证了其能量水平。由于MA分子体积大于H<sub>2</sub>O分子,可以从分子尺度隔离敏感的CL-20,减少外界刺激下热点的生成,所以复合物安全性能得到明显改善。考虑到燃烧性能提升,该课题组还选择了已应用在推进剂领域的羟胺(HA)与CL-20进行组装,其复合物CL-2-HA<sup>[67]</sup>,密度2 g·cm<sup>-3</sup>,可以兼具优越爆轰性能、燃烧性能及安全性能,在二次炸药及推进剂中都有巨大应用潜力。此外,还可将不敏感材料作为主体,炸药为客体形成主客体结构,蔡华强等<sup>[68]</sup>将FOX-7与介孔碳FDU-15组装为复合物,FOX-7/FDU-15复合物中FOX-7的最大含量为43.8%,与机械混合物相比,限域在FDU-15纳米通道中的FOX-7相转变温度提高,即热稳定性提高,主要的热分解温度降低,两个分解峰之间的间隔更窄,说明组装所得复合材料能量释放效率得到提升。在安全性能提升上效果更显著,所得复合含能材料的摩擦和撞击感度为0,同时对于静电火花也不敏感,低于已知最耐热的炸药TATB,这种优异的降感效果与FDU-15的高机械强度和热稳定性有关。

在基于溶剂热诱导的单组分炸药组装研究基础上,ZHAO Xu等<sup>[69]</sup>提出了一种HMX和TATB“共颗粒(co-particles)组装”的新理念(图9a、9b),此方法HMX和TATB组装的单体比例不受限制,在一定程度上很好地弥补了炸药共晶方法的限制,实现能量和安全的平衡,是一种通用型的降感方法。通过简单的水热组装,使TATB界面进入HMX组装形成HMX/TATB

共颗粒,其中HMX质量比可达90%,以保证复合材料的能量,组装所得含能材料爆速可达9173.35 m·s<sup>-1</sup>,爆压可达39.65 GPa。组装过程中炸药的晶体密度也得到提升,为1.937 g·cm<sup>-3</sup>,高于其物理混合物密度1.905 g·cm<sup>-3</sup>,甚至超过了相同质量比下HMX和TATB混合的理论密度1.908 g·cm<sup>-3</sup>。组装得到的复合含能材料与机械混合及纯HMX相比,热分解温度及活化能降低。此外,对于安全性能的改善效果优异,组装后撞击感度从纯HMX的7 J及机械混合物的15 J增大为65 J。摩擦感度由纯HMX的96 N及机械混合物的144 N提升至288 N,大幅改善了撞击和摩擦感度,但目前组装机制和晶体密度提升原因不明确,还有待进一步深入研究。卜凡兴等<sup>[70]</sup>也提出了相似的概念,他提出介晶是一类由纳米晶以有序的方法自组装而成的纳米粒子超结构,是以纳米颗粒为基本构筑单元的非经典结晶产物,结晶方式独立于离子积和分子溶解度等反应条件,不会引起溶液pH值和渗透压的变化,是一种合成特殊结构晶体的策略。颗粒聚集过程会有不可避免的颗粒间隙,使得介晶有大的比表面积和孔隙率。无论共颗粒还是介晶都有相似的理念,即利用颗粒尺度的材料进行结晶行为的调控,这是一种具有良好应用前景的含能材料改性途径。

共颗粒组装具有通用性,Patil等人受此启发,在此共颗粒研究基础上进一步拓展,采用水热法成功制备了二氨基三硝基苯(DATB)与RDX、HMX及CL-20的复合物,并将此类复合材料称为共团聚体(co-agglomerate)<sup>[71]</sup>。研究发现,RDX及HMX更易于与DATB形成共颗粒(图9c、9d),CL-20形成的共颗粒表面有缺陷,不如RDX及HMX与DATB共颗粒的高质量和高密度,CL-20对于共颗粒的影响还不清楚,也无法实现降感的目的,可能的原因是CL-20为笼形结构,比RDX和HMX的平面状态分子结构与DATB分子间亲和力低(图9e)。该课题组还制备了TATB与RDX、HMX及CL-20的共颗粒<sup>[72]</sup>,所得共颗粒的爆轰能量均高于预测的相同百分比下的共晶能量。与CL-20形成的共颗粒,由于TATB的存在,其撞击感度可达15.4 J,高于纯 $\varepsilon$ -CL-20(13.2 J)。相比DATB,TATB更难溶于有机溶剂,组装形成共颗粒更困难,但TATB的晶格排列更有利于与环状硝胺分子亲和。因此,TATB基共颗粒密度普遍高于DATB基共颗粒,50%发火撞击感度范围15~50 J,优于DATB基共颗粒(4~12 J)。其中HMX/TATB共颗粒密度可达1.909 g·cm<sup>-3</sup>,爆速9332 m·s<sup>-1</sup>,撞击感度



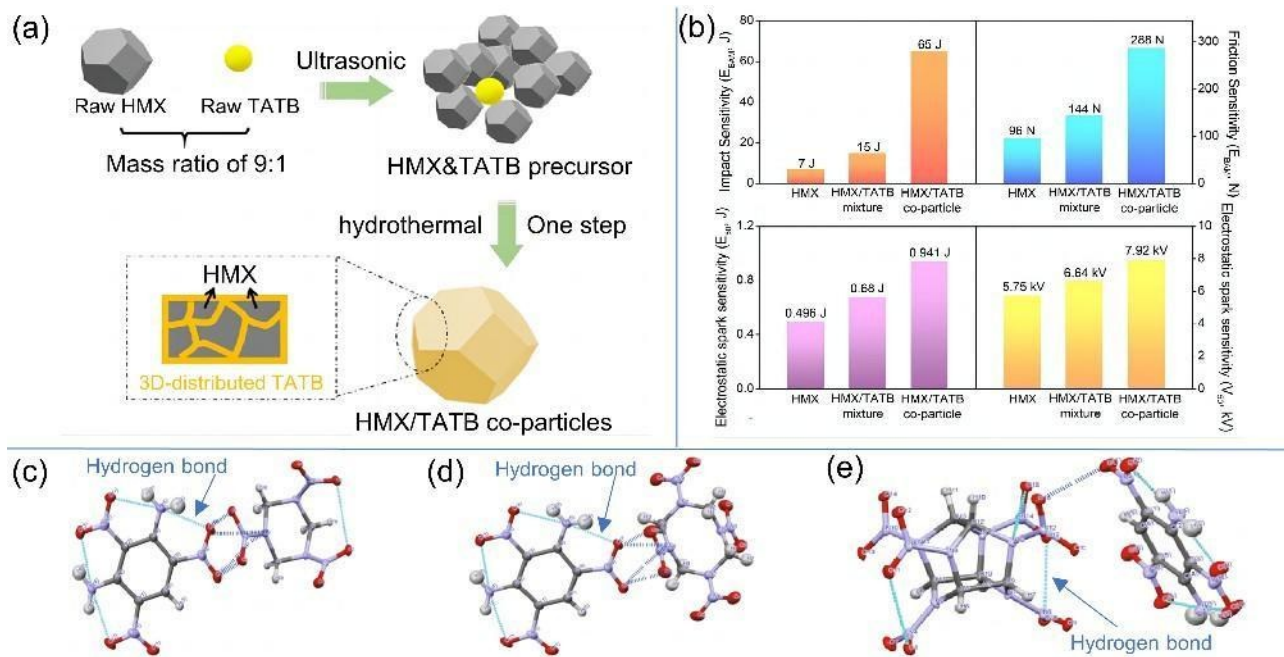


图9 (a) HMX/TATB共颗粒制备示意图<sup>[69]</sup>; (b) 原料HMX、TATB与HMX机械混合及HMX/TATB共颗粒BAM感度测试结果<sup>[69]</sup>; (c) RDX/DATB共颗粒氢键相互作用示意图<sup>[71]</sup>; (d)  $\delta$ -HMX/DATB共颗粒氢键相互作用图<sup>[71]</sup>; (e)  $\beta$ -CL-20/DATB共颗粒氢键相互作用图<sup>[71]</sup>

**Fig. 9** (a) Schematic diagram of HMX/TATB co-particle preparation<sup>[69]</sup>, (b) BAM sensitivity testing results of raw HMX, mechanical mixing of TATB and HMX, and HMX/TATB co-particles<sup>[69]</sup>, (c) schematic diagram of hydrogen bonding interactions between RDX/DATB co-particles, blue lines indicating hydrogen bonding<sup>[71]</sup>, (d)  $\delta$ -HMX/DATB co-particle hydrogen bonding interaction diagram<sup>[71]</sup>, (e)  $\beta$ -CL-20/DATB co-particle hydrogen bond interaction diagram<sup>[71]</sup>

50 J,可作为不敏感弹药的优异填料。在此基础上,利用溶剂-反溶剂法,分别制备了HNS和六硝基偶氮苯(HNAB)与RDX、 $\beta$ -HMX及 $\varepsilon$ -CL-20的共颗粒<sup>[73]</sup>,及CL-20与2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷(BCHMX)的共颗粒<sup>[74]</sup>。所得性能改善效果参差不齐,与共颗粒的相关研究包括组装机制、密度提升原因等还有待进一步开展。

在含能材料共颗粒组装的基础上,还可以通过设计不同的反应环境制备高能低感复合含能材料。李斌栋课题组<sup>[75]</sup>通过连续微流控自组装方法制备了TATB/HMX复合颗粒,可实现80分钟的连续生产。其构筑的微反应系统如图10所示,包含10个100 mm×100 mm的串联反应器,总的液体滞留量为30 mL,将溶剂(离子溶剂:DMSO=5:95混合溶剂)与水在微管道中混合,HMX倾向于生长为大颗粒,部分TATB分子与HMX自组装结合成新晶体,部分TATB在形成的晶核上继续生长,形成了部分TATB分布于HMX表面、部分TATB嵌入HMX晶体中的复合结构。复合颗粒尺寸为10~50  $\mu$ m,表面粗糙,傅里叶红外测试表明TATB与HMX间有强烈的分子间作用,并非简

单的机械混合,且由于TATB的分布可以充分发挥钝感作用,使得复合颗粒安全性能优异,特性落高为64.6 cm,比HMX高48.5 cm,比机械混合物高44.8 cm,摩擦感度为0%,优于HMX的100%,及机械混合物的8%。此外,添加10%的TATB后,复合颗粒的爆速仍可达8375  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,仅比原始HMX爆速略低2%,其爆轰性能也保持良好。

综上所述,多组分含能材料的组装立足于改善综合应用性能、得到高能低感的含能材料,现有的组装方向可以按照改善更突出的性能角度分为面向能量释放效率提升及面向安全性能提升两大部分。通过燃烧催化剂、无机或有机介孔材料与含能材料复合,或直接调控晶体密度在提升多组分含能材料的能量释放效率上优势更为显著,而构筑主-客体结构复合材料及形成共颗粒更多聚焦于提升安全性能。由于含能材料高能与低感的矛盾性,提高能量释放效率与降低感度上均表现优异的组装方法还需要进一步探索,未来的发展趋势在于在现有研究基础上进一步深入,针对当前添加组分所存在的问题寻找新的替换材料,同时更广泛的试验新组装方法,以期进一步协同提升含能材料综合性能。

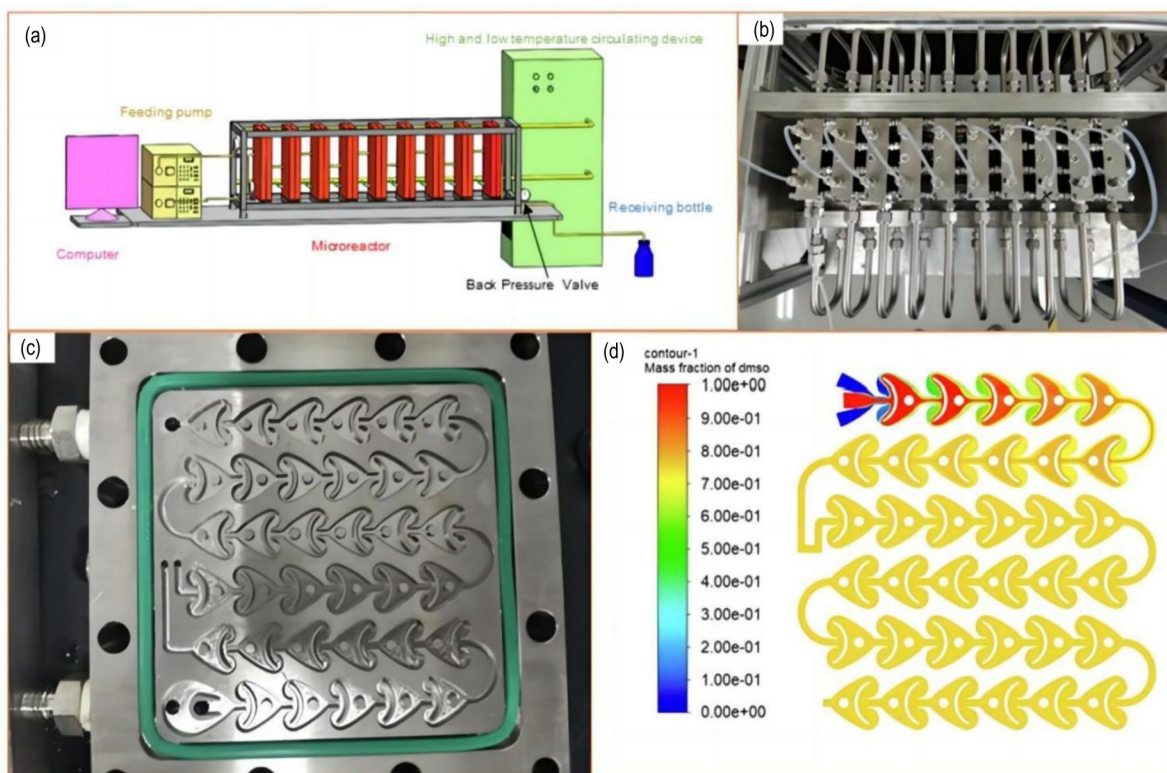


图10 微流控组装反应系统<sup>[75]</sup>, (a) 微反应装置系统示意图; (b) 微反应器装置; (c) 微反应器内部结构; (d) 水和DMSO在微反应器中的混合效果模拟图

Fig.10 Microfluidic assembly reaction system<sup>[75]</sup>, (a) schematic diagram of the micro reaction device system, (b) micro reactor device, (c) internal structure of microreactors, (d) simulation diagram of the mixing effect of water and DMSO in a microreactor

### 3 其它功能材料的组装及其对含能材料组装的启示

功能材料组装的发展远快于含能材料,因此可以从中得到启发含能材料组装的新方法,但由于含能材料的特殊性,并非所有方法都能适用,以下简单列举了部分可能有参考意义的功能材料组装思路。

司联蒙等<sup>[76]</sup>采用真空辅助层层自组装技术,通过控制反应量,在真空环境下依次形成纳米芳纶纤维(NAF)层和聚二烯丙基二氯甲基化铵(PDDA)层,得到层与层结合紧密的纳米芳纶薄膜,这种致密层状结构在阻隔材料中具有良好应用前景,其制备流程图如图11所示。李振环等<sup>[77]</sup>也采用特殊工艺操作,以气液界面为平台在蒸发过程中通过界面自组装得到有致密层状结构的GO膜,且得到的GO膜可以通过长时间超声相互剥离。无机功能材料的层层自组装对于含能材料具有一定的参考价值,有望借此获得新的复合含能结构,从而进一步调控复合含能材料的综合性能。

在功能材料的自组装中,磁性驱动组装是一类在

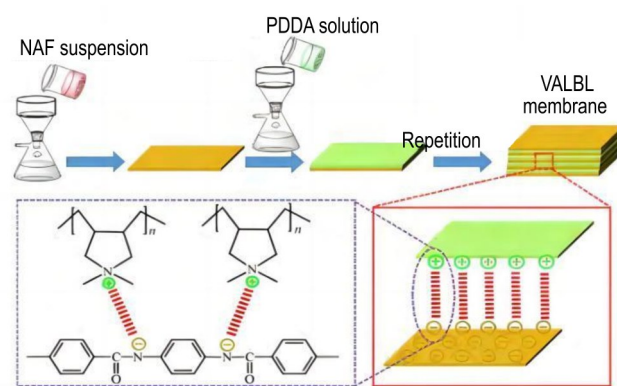


图11 层层自组装流程图<sup>[76]</sup>

Fig.11 Layer by layer self-assembly process diagram<sup>[76]</sup>

金属材料中使用广泛的方法。薛婧泽<sup>[78]</sup>合成了一种以碳为外壳,由顺磁性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶簇堆积而成的结构为内核的胶态纳米粒子,其在外磁场诱导作用下可以沿着磁场方向自组装形成一维链状结构,诱导时间增加还可以合成二维、三维结构。张清洋等<sup>[79]</sup>制备了以纳米磁性球为核心,聚合物为介质的具有靶向功能的磁性蛋白质晶体,其不仅可以作为靶向药物中间体,还可以实现晶体的快速分离和种子晶体



的完全回收,从而促进蛋白质结晶的工业化进程。与传统金属磁性材料类似,非金属磁性材料铁氧体纳米材料(MFNPs)也可以通过外加磁场进行迁移<sup>[80]</sup>。Shadie等<sup>[81]</sup>使用纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 铁氧体材料对GO进行改性, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 分布在GO片上,使得改性后的GO带有磁性。由上文复合燃烧催化剂共组装提升能量释放效率一节可知,目前GO被较多用于含能材料改性中,与含能材料复合,如果使用类似改性后带有磁性的GO与含能材料组装形成复合材料,可能使含能材料带有磁性,进而可以通过磁性诱导组装形成一维甚至更复杂的结构。

在功能材料中,还有一种组装策略是制备异质结构材料,以此来调控性质。邓荣轩等<sup>[82]</sup>利用化学气相沉积法制备了新型GO/ $\text{Mo}_2\text{C}$ 异质结构,由单一材料拓展到两种人工形成的异质结构,其由晶格错配引起的超晶格周期势场对二维材料的能带结构具有显著的调制作用,可以产生不同于单一材料的新的量子现象。Kasinathan等<sup>[83]</sup>制备了由过渡金属氧化物NiO和金属二卤化物 $\text{MoS}_2$ 组成的杂化异质结构复合电极材料,与纯NiO和 $\text{MoS}_2$ 相比,异质结构复合结构改善了材料内的离子传输及存储,复合材料的比电容显著提高。这种同一材料上同时具有两种不同性质的结构如能应用在含能领域,有望制备出具有特殊结构和性能的含能材料。

#### 4 结论与展望

含能材料的组装是一种调控其晶体结构和性能的重要方法,本文主要阐述了当前单一组分及多组分含能材料共组装的研究进展。针对含能材料的组装,研究人员从单一含能材料结晶过程调控、多功能组分复合协同组装等方面开展了研究,但是由于含能材料的特殊性,其组装较无机功能材料而言发展相对缓慢,主要还存在以下问题:(1)组装方法较为单一,由于含能材料的危险性限制,一些在无机功能材料中用到的结晶方法在含能材料领域不适用;(2)组装过程精确调控难,含能材料组装过程的影响因素较多,对组装进行精确设计和调控还存在较大难度;(3)组装机制有待进一步明确,目前,含能材料的组装机制具有一定的理论基础,但缺少能够精细化原位表征组装过程的分析测试手段,尤其是复合材料的成键特性与界面作用表征;(4)面向性能提升的多组分含能材料协同组装研究还不够深入,该方向具有较大的研究和应用潜力,性

能调控空间较大。

结合当前研究进展,笔者认为,今后含能材料的组装可以从以下方向重点关注:(1)完善含能晶体组装的理论研究,强化组装过程的理论仿真模拟,揭示组装过程的本质驱动力和机理机制。例如单一组分组装中提及的溶剂-反溶剂法,同一炸药在不同溶剂中的优势生长面会不同,结合理论计算以及实验验证,大量总结归纳出晶体组装理论,进而指导后续的含能材料形貌设计进而调控性能。多组分组装中的共颗粒研究也需要先探索其组装机制,明确密度提升原因以期进一步发展。理论发展与实验探索对于含能材料组装发展均不可或缺;(2)发展复合含能材料组分及晶界的微介观表征技术方法,尤其是原位表征技术,探明复合含能材料共组装后的组分存在形式和微观结构。对于与介孔材料组装形成的复合含能材料而言,新的表征方法意义重大,理论推测的结构是否符合现实,例如FOX-7是否如理论而言进入FDU-15孔道,不同量是否影响内部结构等还需要新的表征技术方法来验证;(3)进一步参考借鉴无机功能材料领域的组装新方法,探索其在含能材料领域的可能性,以实际应用为牵引,进一步丰富组装结构,调控材料性能。

#### 参考文献:

- [1] SULTAN M, WU Jun-ying, HAQ I U, et al. Recent progress on synthesis, characterization, and performance of energetic cocrystals: A review[J]. *Molecules*, 2022, 27(15): 4775.
- [2] CHEN Ling, CAO Xin-fu, CHEN Yong, et al. Biomimetic-Inspired one-step strategy for improvement of interfacial interactions in cellulose nanofibers by modification of the surface of nitramine explosives[J]. *Langmuir*, 2021, 37(28): 8486-8497.
- [3] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控—研究进展及发展建议[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874-888.  
LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874-888.
- [4] SONG Yu-lan, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Electrostatic self-assembly desensitization of CL-20 by enhanced interface interaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163504-1-163504-8.
- [5] 钱冰青. 功能材料液-液界面自组装及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.  
QIAN Bing-qing. Self-Assembly and application of functional material at liquid-liquid interfaces[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [6] BOLES M A, ENGEL M, TALAPIN D V. Self-Assembly of colloidal nanocrystals: from intricate structures to functional materials[J]. *American Chemical Society*, 2016, 116(18): 11220-11289.

- [7] GUO Jun-ling, TARDY B L, CHRISTOFFERSON A J, et al. Modular assembly of superstructures from polyphenol-functionalized building blocks [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(12): 1105–1111.
- [8] ARIGA K, NISHIKAWA M, MORI T, et al. Self-assembly as a key player for materials nanoarchitectonics [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2019, 20(1): 51–95.
- [9] 陈静超, 郑青, 黄曦明, 等. 自组装单分子膜表面分子间氢键的电化学研究[J]. *中国科学: 化学*, 2020, 50(9): 1107–1117. CHEN Jing-chao, ZHENG Qing, HUANG Xi-ming, et al. Electrochemical investigation of the intermolecular hydrogen bond on the surface of self-assembled monolayer [J]. *Sci Sin Chim*, 2020, 50(9): 1107–1117.
- [10] 王义成. 多功能发光聚合物纳米材料的设计、合成及生物医学应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2021. WANG Yi-cheng. Design and synthesis of multifunctional luminescent polymer nanomaterials for biomedical applications[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2021.
- [11] WANG Lei, LIU Jia, WANG Hai-yun, et al. Forming electron traps deactivates self-assembled crystalline organic nanosheets toward photocatalytic overall water splitting [J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(3): 265–274.
- [12] DELFIA M, SARTORIUS R, ASHRAFIZADEH M, et al. Self-assembled peptide and protein nanostructures for anti-cancer therapy: Targeted delivery, stimuli-responsive devices and immunotherapy [J]. *Nano Today*, 2021, 38: 101119-1–101119-29.
- [13] SUN Meng, YU Hui, DONG Xiang-ting, et al. Sedum lineare flower-like ordered mesoporous  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  gas sensing materials with high sensitive response to  $\text{H}_2\text{S}$  at room temperature prepared by self-assembled of 2D nanosheets [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156170-1–156170-9.
- [14] LI Jiang-feng, ZHU Jia-ye, DONG Zhi-hong, et al. Nanomaterials derived from a template method for supercapacitor applications [J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8 (24) : e02204487-1–e02204487-19.
- [15] IQBAL M M, YU Yue, SIMAKOV D S A. Enhancing the surface area stability of the cerium oxide reverse water gas shift nanocatalyst via reverse microemulsion synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2023, 407: 230–243.
- [16] HUANG Bing, CAO Min-hua, WU Xing-long, et al. Twinned TATB nanobelts: Synthesis, characterization, and formation mechanism [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13(22): 6658–6664.
- [17] HUANG Bing, CAO Min-hua, CHENG Bi-bo, et al. Self-Assembly of 2D nanosheets into 3D dendrites based on the organic small molecule ANPZ and their size-dependent thermal properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3418–3425.
- [18] 石文艳. 氮杂环类钝感炸药晶体形貌及其复合材料性能的动力学模拟研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018. SHI Wen-yan. The molecular dynamics simulation on crystal morphology of nitrogen heterocyclic insensitive explosives and property of their composite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2018.
- [19] KIM C K, LEE B C, LEE Y W, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylene-tetranitramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent [J]. *The Korean journal of chemical engineering*, 2009, 26(4): 1125–1129.
- [20] 蒲柳, 徐金江, 宋功保, 等. [Bmim]BF<sub>4</sub>及[Bmim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>中不同形貌LLM-105晶体的制备及表征[J]. *含能材料*, 2015, 23(8): 720–726. PU Liu, XU Jin-jiang, SONG Gong-bao, et al. Preparation and characterization of LLM-105 crystals with different morphology in the ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 720–726.
- [21] MISHRA N, WU Wen-ya, SRINIVASAN B M, et al. Continuous shape tuning of nanotetrapods: Toward shape-mediated self-assembly [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(4): 1187–1195.
- [22] ZHOU Xiao-qing, ZHANG Qi, XU Rong, et al. A novel spherulitics self-assembly strategy for organic explosives: modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2405–2416.
- [23] SHEN Jin-peng, SHI Wei-mei, WANG Jun, et al. Facile fabrication of porous CL-20 for low sensitivity high explosives [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(43): 23540–23543.
- [24] 周小清, 单军辉, 陈东, 等. 花球状LLM-105晶体的构筑及性能 [J]. *含能材料*, 2021, 29(12): 1168–1175. ZHOU Xiao-qing, SHAN Jun-hui, CHEN Dong, et al. Fabrication and performance of flower spherical LLM-105 crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12): 1168–1175.
- [25] 尹婷. FOX-7纳米片的制备及其性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022. YIN Ting. Preparation of FOX-7 nanosheets and their performances [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [26] ZHANG Meng-hua, QIAN Wen, ZHAO Xu, et al. Constructing novel RDX with hierarchical structure via dye-assisted solvent induction and interfacial self-assembly [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(8): 4919–4927.
- [27] ZHAO Xu, QIAN Wen, ZHANG Meng-hua, et al. Dye-assembled two-dimensional porous HMX for enhanced energy release and safety performance [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2: 139–146.
- [28] 路绪申, 赫玉欣, 张丽, 等. 基于冷冻诱导自组装工艺制备的柔性多孔复合材料及其应用 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(11): 42–51+53. LU Xu-shen, HE Yu-xin, ZHANG Li, et al. Flexible porous composites based on freeze-induced self-assembly process and their applications [J/OL]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(11): 42–51+53.
- [29] HAN Jing-kai, YANG Jian-kui, GAO Wei-wei, et al. Ice-Templated, large-area silver nanowire pattern for flexible transparent electrode [J]. *Advanced Function Materials*, 2021, 31(16): 2010155-1–2010155-9.
- [30] 李岚. 冰模板法构筑AP、TKX-50及其复合物的微纳结构与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022. LI Lan. Micronano structure and properties of AP, TKX-50 and their complexes constructed by ice template method [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.



- [31] WANG Shu-ji, GUO Xue-yong, ZHAO Wan-jun, et al. Enhanced decomposition of laminated ammonium perchlorate composite [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 22622-1-22622-10.
- [32] YANG Zhi-jian, HUANG Chuan, GONG Fei-yan, et al. Energetic nanoarray structures by confined crystallization for enhanced energy-release efficiency [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126408-1-126408-9.
- [33] HUANG Bing, QIAO Zhi-qiang, NIE Fu-de, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 561-566.
- [34] CAO Xiong, SHANG Yi-ping, MENG Ke-juan, et al. Fabrication of three-dimensional TKX-50 network-like nanostructures by liquid nitrogen-assisted spray freeze-drying method [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(3): 356-364.
- [35] WU Shu-wang, LI Lin-hai, XUE Han, et al. Size controllable, transparent, and flexible 2D silver meshes using recrystallized ice crystals as templates [J]. *American Chemical Society Nano*, 2017, 11(10): 9898-9905.
- [36] CHEN Jin, HE Si-min, HUANG Bing, et al. Enhanced thermal decomposition properties of CL-20 through space confining in Three-Dimensional hierarchically ordered porous carbon [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10684-10691.
- [37] 陶玉婷. 含能材料的二维限域自组装构筑及形成机制研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.  
TAO Yu-ting. Study on two-dimensional confined self-assembly construction and formation mechanism of energetic materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [38] ZHANG Hong-li, LIU Yu, LI Shi-chun, et al. Three-dimensional hierarchical 2, 2, 4, 4, 6, 6-hexanitrostilbene crystalline cluster prepared by controllable supramolecular assembly and deaggregation process [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(41): 7940-7944.
- [39] 刘渝. 基于超分子组装-解组装技术对 HMX 微结构的设计与调控 [D]. 南京: 南京理工大学, 2018.  
LIU Yu. Design and manipulation of microstructure of HMX based on supermolecular assembly-disassembly method [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2018.
- [40] YANG Zhi-jian, GONG Fei-yan, HE Guan-song, 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.
- [41] YU Qian, ZHAO Chuan-de, CHEN Jian-bo, et al. Turn a weakness into a strength: performance enhancement of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) via defect engineering [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(4): 2739-2747.
- [42] DENG Peng, JIAO Qing-jie, REN Hui. Nano dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) sensitized by the liquid medium evaporation-induced agglomeration self-assembly [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(3): 253-260.
- [43] WANG Jun, WANG Yan-qun, QIAO Zhi-qiang, et al. Self-assembly of TATB 3D architectures via micro-channel crystallization and formation mechanism [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(11): 1953-1957.
- [44] 杨志剑, 张孟华, 赵煦, 等. 一种具有雪花片状结构的 HMX 炸药的制备方法: CN201910222729.6 [P], 2019.  
YANG Zhi-jian, ZHANG Meng-hua, ZHAO Xu, et al. A preparation method of HMX explosive with snowflake fake structure: CN201910222729.6 [P], 2019.
- [45] 刘可, 张皋, 陈智群, 等. 共晶含能材料研究进展 [J]. 化学分析计量, 2014, 23(5): 139-142.  
LIU Ke, ZHANG Gao, CHEN Zhi-qun, et al. Research progress of cocrystal energetic materials [J]. *CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE*, 2014, 23(5): 139-142.
- [46] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1699-1710.
- [47] QIAO Shen, LI Hong-zhen, LIU Yu, et al. Two novel CL-20 cocrystals with different performances obtained by molecular similarity combined with hydrogen bonding pairing energy: an effective strategy to design and screen energetic cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01239>.
- [48] 唐莉. 笼型和共晶炸药的分子设计及分子间相互作用和分解机理的理论研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2022.  
TANG Li. Theoretical studies on molecular design, intermolecular interactions, and decomposition mechanisms of cage and cocrystal explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2022.
- [49] 李海涛, 徐爽, 宋柳芳, 等. 纳米 ZnO 立方体催化 AP 热分解及其在 HTPE 推进剂中的应用 [J]. 火炸药学报, 2021, 44(1): 89-95.  
LI Hai-tao, XU Shuang, SONG Liu-fang, et al. Thermal decomposition of AP catalyzed by nano ZnO cube and its application in HTPE propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(1): 89-95.
- [50] LI Xiao-dong, HUANG Bing, LI Rui, et al. Laser-Ignited relay-domino-like reactions in Graphene Oxide/CL-20 films for high-temperature pulse preparation of Bi-Layered photo-thermal membranes [J]. *Small*, 2019, 15(20): 1900338-1-1900338-10.
- [51] 袁申. 含硝化石墨烯(NGO)的纳米复合含能材料制备及性能研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017.  
YUAN Shen. Preparation and properties of nano energetic composites containing nitrated graphene oxide (NGO) [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017.
- [52] QU Yan-zhou, ZHANG Meng-hua, LI Gang, et al. Interfacial charge mismatch enhanced energetic crystals for efficient energy-release and improved safety [J]. *Science China Materials*, 2023, 66(4): 1632-1640.
- [53] 曾垂省, 陈晓明, 闫玉华, 等. 介孔材料及其应用进展 [J]. 化工科技, 2004, 12(5): 48-52.  
ZENG Chui-sheng, CHEN Xiao-ming, YAN Yu-hua, et al. Advance on mesoporous materials and its application [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2004, 12(5): 48-52.
- [54] CAI Hua-qiang, YANG Rong-ji, YANG Guang-cheng, et al. Host-guest energetic nanocomposites based on self-assembly of multi-nitro organic molecules in nanochannels of mesopo-

- rous materials[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(30): 305602-1-305602-6.
- [55] 金戊静, 耶金, 曾见有, 等. 介孔碳纳米球/RDX主客体含能复合材料的制备及热分解性能[J]. *含能材料*, 2023, 31(1): 18-25.
- JIN Wu-jing, YE Jin, ZENG Jian-you, et al. Preparation and thermal decomposition properties of mesoporous carbon nanospheres/RDX host-guest energetic composites [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1): 18-25.
- [56] 刘梦慧. GAP基介孔含能材料的制备及表征[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- LIU Meng-hui. Synthesis and characterization on mesoporous energetic materials based on GAP [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [57] CHEN Teng, GOU Bing-wang, HAO Ga-zi, et al. Preparation, characterization of RDX/GAP nanocomposites, and study on the thermal decomposition behavior [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(1): 80-89.
- [58] CHEN Ling, CAO Xin-fu, GAO Jian-bing, et al. Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(2): 1906-1915.
- [59] 王中平. 高压下几种有机分子晶体的相变和光学性质的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
- WANG Zhong-ping. Studies on phase transitions and optical properties of several organic molecular crystals under high pressures [D]. Hefei: University of Science & Technology of China, 2006.
- [60] YAN Qi-long, YANG Zhi-jian, ZHANG Xue-xue, et al. High density assembling of energetic molecules under constrain of defected 2D materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 17806-17814.
- [61] ZHANG Xue-xue, XUE Zhi-hua, WANG Zi-kang-ping, et al. Hybrid RDX crystals assembled under constraint of 2D materials with largely reduced sensitivity and improved energy density [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398(5): 122842-1-122842-13.
- [62] 赵煦, 杨志剑, 严启龙, 等. 一种晶格插层诱导FOX-7炸药致密化的方法: CN201910712383.8[P], 2019.
- ZHAO Xu, YANG Zhi-jian, YAN Qi-long, et al. A method for infusing densification of FOX-7 explosives through lattice intercalation: CN201910712383.8[P], 2019.
- [63] SAINT MARTIN S, MARRE S, GUIONNEAU P, et al. Host-Guest inclusion compound from nitramine crystals exposed to condensed carbon dioxide[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(45): 13473-13478.
- [64] BENNION J C, CHOWDHURY N, KAMPF J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(42): 13118-13121.
- [65] XU Jin-jiang, ZHENG Shen-sheng, HUANG Shi-liang, et al. Host-guest energetic materials constructed by incorporating oxidizing gas molecules into an organic lattice cavity toward achieving highly-energetic and low-sensitivity performance[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(7): 909-912.
- [66] SUN Shan-hu, WANG Zhi-qiang, ZHANG Hao-bin, et al. Host-guest energetic materials: a promising strategy of incorporating small insensitive molecule into the lattice cavities of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane to enhance the safety on the premise of maintaining the excellent energy density[J]. *Cryst Eng Comm*, 2022, 24(18): 3409-3415.
- [67] SUN Shan-hu, ZHANG Hao-bin, WANG Zhi-qiang, et al. Smart host-guest energetic material constructed by stabilizing energetic fuel hydroxylamine in lattice cavity of 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane significantly enhanced the detonation, safety, propulsion, and combustion performances [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(51): 61324-61333.
- [68] CAI Hua-qiang, TIAN Li, HUANG Bing, et al. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) nanocrystals embedded in mesoporous carbon FDU-15[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 170: 20-25.
- [69] ZHAO Xu, ZHANG Meng-hua, QIAN Wen, et al. Interfacial engineering endow in genergetic co-particles with high density and reduced sensitivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124209-1-124209-8.
- [70] 卜凡兴, 都晨杰, 姜继森. 介晶的制备、性能与应用研究[J]. *化学进展*, 2014, 26(1): 75-86.
- BU Fan-xing, DU Chen-jie, JIANG Ji-sen. Synthesis, properties and applications of mesocrystals[J]. *PROGRESS IN CHEMISTRY*, 2014, 26(1): 75-86.
- [71] PATIL V B, ZALEWSKI K, SCHUSTER J, et al. A new insight into the energetic co-agglomerate structures of attractive nitramines [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(3): 130472-1-130472-14.
- [72] PATIL V B, BELINA P, TRZCINSKI W A, et al. Preparation and properties of co-mixed crystals of 1,3-di- and 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenes with attractive cyclic nitramines[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 115: 135-146.
- [73] PATIL V B, BÉLINA P, TRZCINSKI W A, et al. Co-agglomerated crystals of 2,2',4,4',6,6'-hexanitro-stilbene/azobenzene with attractive nitramines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141200-1-141200-18.
- [74] PATIL V B, YAN Qi-long, TRZCINSKI W A, et al. Co-agglomerated crystals of cyclic nitramines with sterically crowded molecules [J]. *Cryst Eng Comm*, 2022, 24(44): 7771-7785.
- [75] ZHANG Song, ZHAN Le-wu, ZHU Guang-kai, et al. Continuous, safe and large-scale preparation of insensitive high-energy TATB/HMX composite particles by microfluidic self-assembly technology [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 264: 118160-1-118160-7.
- [76] 司联蒙, 陆赵倩, 赵永生, 等. 基于真空辅助层层自组装的透明柔性纳米芳纶薄膜的制备[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(8): 1847-1853.
- SI Lian-meng, LU Zhao-qing, ZHAO Yong-sheng, et al. Preparation of transparent and flexible nano-aramid film based on vacuum-assisted layer-by-layer self-assembly[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(8): 1847-1853.
- [77] 李振环, 张永志. 界面自组合法制备高性能氧化石墨烯膜[J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(1): 7-11.
- LI Zhen-huan, ZHANG Yong-zhi. Preparation of high performance GO membrane by interface self-assembly[J]. *Journal of*



- Tianjin Polytechnic University, 2019, 38(1): 7-11.
- [78] 薛婧泽. 碳包覆 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 胶态纳米粒子的磁诱导自组装及其仿生应用[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- XUE Jing-ze. Magnetic induction self-assembly of carbon coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  colloidal nanoparticles and its biomimetic application[D]. Changchun: Jilin University, China, 2018.
- [79] ZHANG Qing-yang, SU Min, YU Lin-jing, et al. Self-Assembly of magnetic lysozyme crystals with a medium of polymers[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(11): 6727-6736.
- [80] 张琳雪, 努尔尼沙·阿里甫, 兰中文, 等. 多功能铁氧体磁性纳米颗粒表面修饰及生物医学中的研究进展[J]. *生物医学工程学杂志*, 2023, 40(2): 378-383.
- ZHANG Lin-xue, ALIFU Nuernisha, LAN Zhong-wen, et al. Surface modification of multifunctional ferrite magnetic nanoparticles and progress in biomedicine[J]. *Journal of Biomedical Engineering*, 2023, 40(2): 378-383.
- [81] SHADIE H, ZAHRA M B, MOHAMMAD M A, et al. Hyperthermia obreast cancer tumor using graphene oxide-cobalt ferrite magnetic nanoparticles in mice[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2021, 65: 102680-102692.
- [82] DENG Rong-xuan, ZHANG Hao-ran, ZHANG Yan-hui, et al. Graphene/ $\text{Mo}_2\text{C}$  heterostructure directly grown by chemical vapor deposition [J]. *Chinese Physical B*, 2017, 26(6): 444-448.
- [83] KASINATHAN D, PRABHAKAR P, MURUGANANDAM P, et al. Solution processed NiO/ $\text{MoS}_2$  heterostructure nanocomposite for supercapacitor electrode application [J]. *Energies*, 2023, 16: 335-1-335-13.

## Advances of Assembly and Performance of Energetic Materials

LIU Dan, WANG Jun-ru, ZHAO Xu, YANG Zhi-jian

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The morphology and structure of energetic materials have significant impact on their various properties. In order to improve the inherent performance of existing energetic materials and meet the different application requirements of weapon, the assembly of energetic materials is an effective technology. Based on the relevant works of domestic and foreign scholars, the current methods of energetic materials assembly and the effects on performances were summarized from two perspectives: the directly affecting the structure of single-component energetic materials through assembly and regulating their performance, and the assembly components and composite structure of multi-component composite energetic materials synergistically regulating the performance. The enlightenment of other functional materials assembly for energetic material was elaborated. Currently, the assembly of single-component energetic materials can achieve new crystal morphology, while multi-component assembly can compensate for the inadequacy of available performance control, and achieve synergistic improvement of energy and safety performance. However, the development of energetic material assembly still faces problems such as monotonous assembly methods, difficult process control, unclear assembly mechanisms, and insufficient research on multi-components. Future research may focus on three perspectives: the improvement of crystal assembly theory for energetic materials, the development of mesoscopic characterization techniques, and the exploration of new assembly technologies.

**Key words:** energetic materials; assembly; crystal morphology; multi-component collaboration; performance tuning

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023269

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China(No. 22375188)

(责编:姜梅)