

特约专栏

共晶含能材料的研究进展及发展展望

杨宗伟, 李洪珍, 刘 渝, 黄 辉

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 含能材料是国防工业战略性关键基础材料, 受能量与安全性之间的矛盾制约, 仅靠单质炸药传统设计与合成同时实现含能材料高能和低感双重目标极具挑战, 一直未取得有效突破。共晶含能材料的出现和发展为新型高能低感炸药合成及同步调控性能提供了一种全新策略。介绍讨论了共晶含能材料发展状况, 主要包括设计理论、制备技术、性能表征和形成机理等方面的研究进展和动向, 深入总结分析了目前共晶含能材料发展面临的主要问题, 如缺乏理论设计方法、制备方法单一和表征不足等难题, 并展望其未来研究发展方向, 主要聚焦共晶智能化设计、高通量筛选与连续化制备及微量表征评估等新方向, 希望我国相关行业展开广泛深入研究, 共同促进共晶含能材料可持续发展及实际应用。

关键词: 含能材料; 共晶; 设计; 制备; 性能

中图分类号: TQ560.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)02-0081-11

引用格式: 杨宗伟, 李洪珍, 刘渝, 等. 共晶含能材料的研究进展及发展展望[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 81-91.

YANG Z W, LI H Z, LIU Y, *et al.* Research Progress and Prospect of Energetic Cocrystal Materials[J]. Materials China, 2022, 41(2): 81-91.

Research Progress and Prospect of Energetic Cocrystal Materials

YANG Zongwei, LI Hongzhen, LIU Yu, HUANG Hui

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Energetic materials are key basis materials in the national defense industry. However, realizing high power and low sensitivity at the same time has a great challenge and has not yet been broken through by merely relying on traditional design and synthesis of explosives due to the contradiction between energy and safety. The emerging and developing of energetic cocrystal materials provide a novel strategy to synthesize and tune properties for new high energy and low sensitivity explosives. This review introduces and discusses the development status of energetic cocrystal research, including design theory, preparation methods, property characterization and formation mechanism. This review also deeply summarizes and analyzes the facing main problems of the development for energetic cocrystal materials, such as lack of theoretical design, single preparation method and insufficient characterization analysis. Moreover, the development directions of energetic cocrystal materials are prospected, the future work should focus on the cocrystal intelligent design, high throughput screening, continuous preparation and microanalysis, in order to promote the energetic cocrystal materials development through extensive studies of relevant industries in our country.

Key words: energetic material; cocrystal; design; preparation; property

1 前 言

含能材料作为国防工业重要的战略性基础材料, 是武器系统的能量来源和安全重要保障。因此, 发展并使用高能低感(high energy and low sensitivity, HELS)炸药是实现现代高性能武器系统高效毁伤和高安全性的最根本途径。但是, 长久以来, 国内外主要通过单质炸药设计与合成方式获取 HELS。因含能单分子内部可调基团种类

收稿日期: 2021-09-07 修回日期: 2021-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21975233); 装发部专项项目(1040201); 军科委“173”计划项目(2019-JCJQ-ZD-129)

第一作者: 杨宗伟, 男, 1982 年生, 副研究员, 硕士生导师

通讯作者: 黄 辉, 男, 1961 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: huanghui@caep.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109008

和数量极其有限,分子间作用力和晶体堆积方式单一,同时受能量与安全性本质矛盾的制约,仅仅依靠含能单分子设计与合成同时实现单质炸药高能和低感双重目标相当困难,因此一直未取得有效突破。另外,单质炸药合成周期长,尽管人们花费了大量的人力和物力进行新化合物的设计和合成,但是能够实现应用的非常少,LSHE 炸药则更少^[1-3]。为此,我们必须探索获得 HELS 炸药的新思路,从研究影响炸药能量和安全性的科学问题出发,通过多分子协同效应,改变炸药分子结构及其堆积模式,使之有利于高堆积密度和低感度,从而高效协调高能和低感这一矛盾。

共晶含能材料的出现和发展为此提供了可能!共晶含能材料(炸药)^[4-7]主要是指两种或两种以上中性炸药分子通过分子间非共价键作用(如氢键、 π 堆积和范德华力等),以确定比例结合在同一晶格(如图 1 所示),形成具有特定结构和性能的多组分晶体,其显著特征在于通过分子间非共价键形式连接两种含能分子,在不破坏分子本身结构的同时,达到从分子尺度调控目标含能分子物理化学性能、爆轰性能、安全性能等。因此,共晶含能材料作为一种新的含能材料固体形态,因具有特定微观结构以及不同分子协同互补效应,从而能够克服原炸药缺陷,并赋予共晶含能材料特殊新性能,甚至产生结构“基因突变”,赋予其“性能突变”,为新型 HELS 炸药研发提供一种有效的合成路径及同步调控其性能的全新策略。

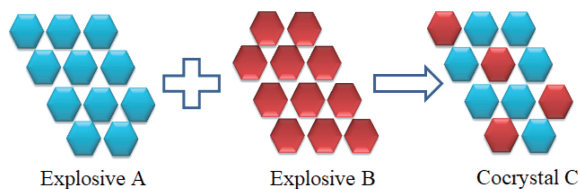


图 1 共晶含能材料结构示意图

Fig. 1 Structure schematic of energetic cocrystal materials

自美国密歇根大学 2011 年报道首例 CL-20/TNT 共晶^[8]后,共晶含能材料引起人们浓厚兴趣,备受关注,中国、俄罗斯、英国、德国和法国等国家相继开展了共晶含能材料研究。近十年来,国内外共晶含能材料研究主要集中在共晶筛选、制备、结构与性能表征等方面,目前制备出 CL-20、BTF 和 DNBT 等两组分均为炸药的系列共晶 69 种^[8-51](图 2),其中 CL-20 共晶数量占比达到 1/3 左右,并有效调节了炸药的理化、安全和爆轰等方面重要性能。但与新合成的几百种单质炸药相比,其种类和数量非常少,性能优异的更少。因此,共晶含能材料研制难度非常大。目前,共晶技术逐渐成为含能材料

合成与性能调控一体化的新策略,也是当前国内外含能材料领域研究热点和难点之一。但当前,共晶含能材料的研究内容非常零散,主要依靠经验性认识来设计与制备共晶,尚未形成完善的理论和技术方法,制约其发展的难题比较突出,整个研究尚处于起步探索阶段。为此,本文介绍和总结了共晶含能材料的发展状况,主要包括共晶设计、制备方法、结构与性能表征和形成机理等方面的进展和动向,分析了目前制约共晶含能材料研究发展的问題与难点,结合作者近年对共晶含能材料研究的体会,对今后相关研究方向进行了展望,为共晶含能材料的可持续研究发展提供参考。

	CL-20/HMX CL-20/BTF BTF/TNT BTF/TCTNB BTF/TNA BTF/TNAZ	DADP/TCTNB DADP/TBTNB CL-20/DNB TNT/TNT	CL-20/AZ1 BTF/DNB TNB/TNCB TNB/MDNT	CL-20/DNP DADP/TITNB DNBT/DNPP NTOT/TZTN BTF/DNAN DNPP/3-AT	CL-20/DNG DNBT/ANTA DNBT/3,4-DNP TNT/NNAP EDNA/PDO DNPP/4-AT	CL-20/MDNT CL-20/2,5-DNT CL-20/MNO TNB/TITNB TNB/TBTNB BTO/ATZ HMX/PNO
CL-20/TNT	2011	2012	2013	2014	2015	2016
	2021	2020	2019	2018	2017	
DNBT/TNB DNBT/TNT DNBT/PA TNB/1,4-DNI ⋮	CTA/BTF TNB/2,4-MDNI CL-20/4,5-MDNI(1:3) 5-NAT/PDO 5-NAT/TNPDO MANT/TMPDO MANT/PDO	aTRz/DNM aTRz/ADNP CL-20/1,4-DNI CL-20/DMDNP BTNMBT/MATZ DNAN/DNB	aTRz/3,5-DNP aTRz/DNBT CL-20/5-MNI CL-20/4,5-MDNI(1:1) BTATz/PNO CL-20/AMTN	CL-20/2,4-MDNI CL-20/4,5-MDNI(1:1) BTATz/PNO CL-20/AMTN	CL-20/AZ2 CL-20/MTNP DAF/ADNP TNB/NNAP TNB/TNCB DmpTz/3,4-DNP DmpTz/NT DmpTz/Htz	

图 2 国内外目前研发的共晶含能材料

Fig. 2 Designed energetic cocrystal materials at home and abroad

2 共晶含能材料研究进展

2.1 共晶含能材料设计

共晶设计是共晶含能材料研究的重点与难点之一,科学设计不仅为共晶的筛选和制备提供理性指导,还能同时提高共晶制备的效率与成功率。目前,共晶设计还主要依靠经验性认知,未明晰共晶形成基本条件,尚未建立科学的理论方法和模型。现阶段研究人员主要采用基于静电势正负电荷相互吸引作用、最强配对相互作用能和基于构效关系参数等方法开展共晶炸药探索设计,对共晶的筛选及制备提供了一定指导。

2.1.1 基于静电势正负电荷相互吸引作用的定性设计方法

共晶含能材料的形成主要依靠分子间非共价键作用,目前国外研究人员将这种相互作用等效为正负电荷之间的静电吸引作用(图 3)^[52]。借助原子和分子模型(atom interactions model, AIM),采用密度泛函理论(density function theory, DFT)计算分子表面静电势,通过分子表面静电分析,分子中电子富集显负电性区域与电子缺乏显正电性区域之间容易产生静电吸引作用,从而建立共晶含能材料定性设计方法。现阶段,采用该方法成功设计和筛选获得 DADP 和 TNB 等系列共晶配体分子(图 3)^[13, 18, 28]。事实上,基于静电势正负电荷相互吸引作用的定性设计方

法虽然能够直观形象地定性筛选配体分子,但其预测准确度和可靠性还有待提高。

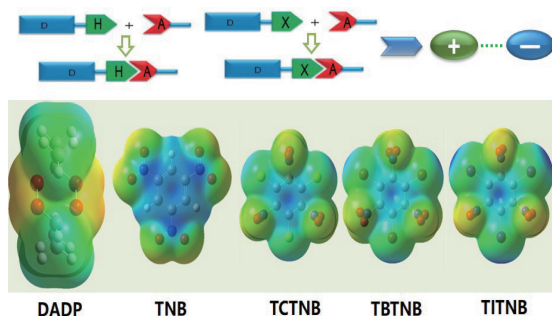


图3 正负电荷相互吸引作用及部分共晶组分分子表面静电势^[13, 18, 28, 52]

Fig. 3 Attraction interactions between positive and negative charges and electrostatic potential maps of cocrystal components^[13, 18, 28, 52]

2.1.2 基于最强配对相互作用能的定量设计方法

共晶含能材料的形成除了分子间相互作用,还同时存在同种分子和异种分子相结合的竞争关系,中国工程物理研究院基于分子共结晶竞争机制,对表面静电势进一步量化计算,提出最强配对相互作用能设计原则。通过DFT方法量化计算分子表面静电势能(图4),并用分子正负静电势极值大小表征量化分子间配对相互作用能大小,从而反映同种分子和异种分子之间相互竞争关系。异种分子二聚体最强配对相互作用强于同种分子二聚体最强配对相互作用,异种分子间的结合处于竞争优势,则共晶优先生成,它们之间可能形成共晶。采用该方法

设计并筛选获得CL-20系列共晶配体(图4),且目前实验获得的共晶均满足此规律,因此基于此方法有望实现共晶配体的定量设计与筛选。基于静电势最强配对相互作用能的定量设计方法与前述定性设计方法相比,虽然提高了配体筛选的可靠性,但仍需进一步修正完善。

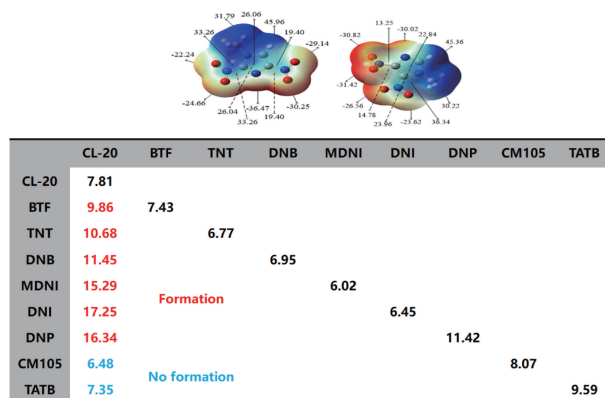


图4 分子表面静电势量化计算及部分配体分子筛选结果

Fig. 4 Quantum chemical calculations of electrostatic potential maps and screening results

2.1.3 基于构效关系参数的宏观设计方法

鉴于含能材料性能与组分的关系,中国工程物理研究院通过归纳统计并分析现有共晶含能材料(CL-20、BTF、HMX和TNT系列共晶)的能量和感度,揭示能量和感度与密度和氧平衡的关联特性及影响规律,初步建立基于密度、氧平衡和爆速3要素的高能低感共晶含能材料宏观设计方法(图5)^[53],从而为宏观确定密度和氧

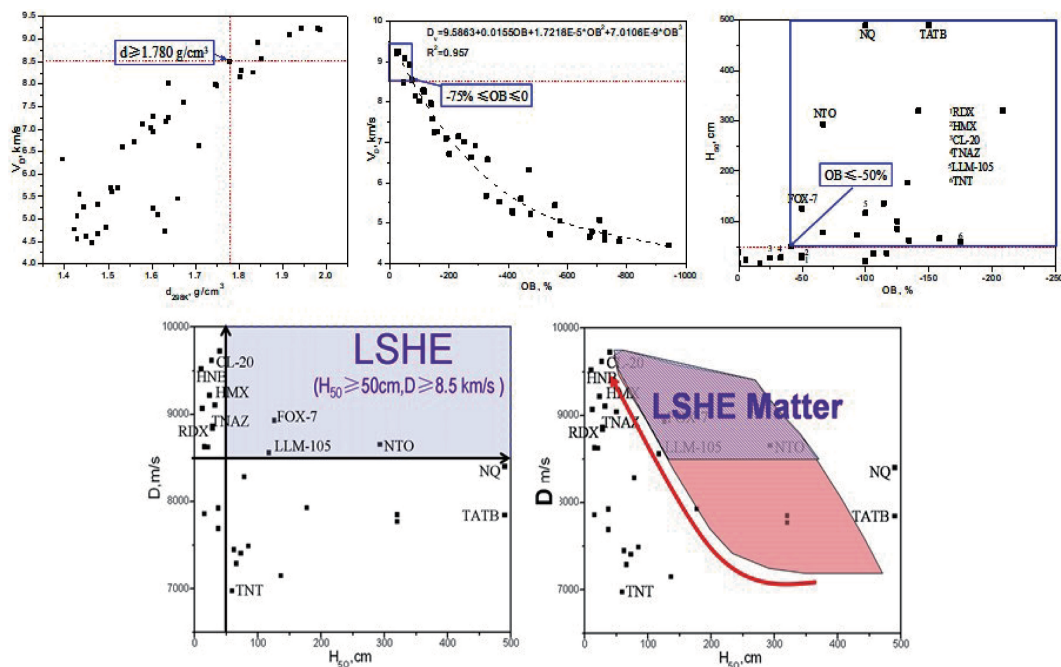


图5 基于密度、氧平衡和爆速参数的共晶含能材料宏观设计方法^[53]

Fig. 5 Macro-design method based on density, oxygen balance and detonation velocity for energetic cocrystal materials^[53]

平衡等重要参数的取值范围提供指导, 实现进一步筛选组分分子。但该方法只能宏观指导满足一定性能要求的组分分子筛选, 并不能预判组分是否能够形成共晶。

2.2 共晶含能材料制备

鉴于含能材料的特殊性及其制备安全性, 目前共晶含能材料制备方法大致分为两类: 溶液法和固相法。溶液法基于共晶组分均能够溶解到溶剂中, 再进行共晶的制备, 主要包括溶剂挥发法、冷却结晶法、反应结晶法、喷雾干燥法; 固相法即共晶制备过程中, 组分部分或全部为固体状态, 主要包括悬浮液法、声共振法和熔融法。对不同制备方法所获共晶的数量进行统计^[8-51], 绘制了不同制备方法的使用频率统计图(图 6), 发现当前溶剂挥发法是共晶含能材料制备的最常用方法, 不同制备方法的适用要求、优缺点及典型样例如表 1 所示。

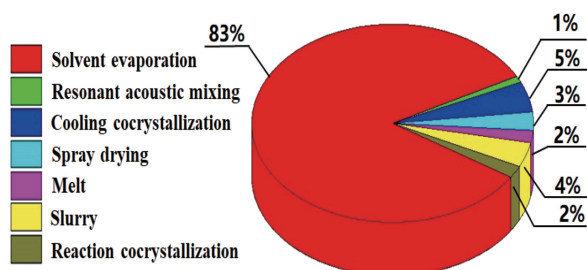


图 6 共晶含能材料不同制备方法使用频率统计

Fig. 6 The utilization frequency of different preparation methods for energetic cocrystal materials

2.2.1 溶剂挥发法

溶剂挥发法通常将各组分按照适量比例完全溶解到适宜溶剂之中, 然后使溶剂缓慢挥发, 随着溶剂挥发, 组分过饱和度也逐渐增大, 组分便组装成共晶, 从溶剂中缓慢析出。该方法适宜组分溶解度随温度变化不大, 又能溶解于易挥发溶剂体系。目前国内外制备的绝大多数共晶几乎都是采用溶剂挥发法, 如典型的 CL-20 基^[37, 41, 48]和 BTF 基^[11, 23]等共晶含能材料。溶剂挥发法最大优势在于能够直接获得高品质共晶单晶, 制备的单晶可用于结构表征与确定, 但其制备周期长, 工艺难于放大。

2.2.2 冷却结晶法

对于两组分溶解度随温度改变而变化较大, 可以采用冷却结晶法。冷却结晶法是将组分在较高温度条件下溶解在同一溶剂中, 然后利用降温冷却的方式使溶液达到过饱和状态, 从而使共晶分子在溶液中缓慢析出并长大。冷却结晶法是常用的共晶制备方法之一, Snyder 等^[36]采用该方法制备获得 DmpTz 系列共晶, Hermannsdörfer 等^[54]制备出 CL-20/HMX 共晶。冷却结晶法能够同时实现对共晶形貌和粒度的控制, 工艺较简单, 具有共晶放大制备的潜力。另外, 采用冷却结

晶法应当选用对组分介稳区宽度较窄的溶剂体系, 对溶剂的选择、用量及条件控制是关键。

2.2.3 反应结晶法

反应结晶法是将共晶组分中溶解度较小者加入到溶解度较大组分的饱和或接近饱和的溶液中, 通过结晶条件控制, 使溶液快速达到过饱和, 然后体系发生类似“化学反应”般现象, 共晶快速从溶液中反应析出。对于共晶组分溶解度差异较大, 且需按组分非等物质的量比溶解的体系, 可采用反应结晶法。目前, 中国工程物理研究院 Yang 等^[47]采用反应结晶法制备出 TNB/2,4-MDNI 和 CL-20/MTNP 共晶。反应结晶法工艺简单、操作方便、制备效率高, 非常适于共晶放大制备。

2.2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将共晶组分按一定物质的量比溶解到适宜的溶剂中, 然后通过喷雾装置经高压气体雾化成细小雾滴, 雾滴在热的惰性气流作用下, 其中溶剂快速挥发, 析出干燥的共晶粉体。国外研究人员采用喷雾干燥法制备获得 CL-20/TNT 和 CL-20/HMX 等^[55]共晶, 国内制备获得 CL-20/MTNP 和 CL-20/DNP 等^[56]共晶。采用喷雾干燥法获得的共晶样品一般粒径较小, 无法直接用于结构解析, 但制备效率高, 一般用于共晶筛选。另外, 因为该方法操作条件涉及高温高压, 难以用于共晶放大。

2.2.5 悬浮液法

悬浮液法又称为打浆法, 是将过量的共晶组分加入到少量的溶剂中形成悬浊液, 且所选溶剂应对组分均微溶, 制备过程中随共晶组分不断微量溶解于溶剂中, 悬浮液中共晶浓度也随之上升, 当其达到过饱和时, 就会从溶剂中成核生长析出。如 Liu 等^[57]采用悬浮液法制备获得 CL-20/DNP 共晶。悬浮液法适用于组分溶解度差异大及溶剂不易挥发的体系, 过程相对安全, 工艺较简单, 但难以保证共晶纯度, 容易混杂组分。

2.2.6 声共振法

声共振法作为一种新兴制备方法, 主要用于组分溶解度差异大, 且随温度变化不明显体系。声共振法是先按一定配比部分溶解于溶剂形成悬浮液, 通过对悬浮液加载一定频率的振动产生声波压力场, 使组分内部产生多重均一微混合区域, 从而使各种组分快速高效混合与反应, 同时降低共晶成核诱导期, 缩短介稳区, 使溶液在低过饱和度下自发成核, 促进共晶快速析出。国外 Anderson 等^[58]和国内任晓婷等^[59]均采用声共振法制备出 CL-20/HMX 共晶。声共振法简单高效, 相对安全性较高, 但制备的共晶粒径较小, 且往往会掺杂单组分, 影响纯度, 工艺放大困难。

2.2.7 熔融法

对于组分熔点均较低的体系, 可尝试采用熔融法制

备共晶含能材料。在制备过程中,将组分按一定比例混合均匀置于坩埚内,缓慢加热至组分均完全熔化,保温一定时间,然后降温冷却,使熔化的组分结晶析出共晶^[51]。美国密歇根大学采用熔融法制备出 DAF/AD-

NP^[33]和 CTA/BTF^[46]共晶,中国工程物理研究院制备获得 TNB/1,4-DNI 共晶^[51]。熔融法过程相对简单,样品用量少,适宜共晶筛选,但存在一定安全风险,加热过程应避免组分升华和分解,应用范围有限。

表1 共晶含能材料不同制备方法及其特点

Table 1 Characteristics of different preparation methods for energetic cocrystal materials

No.	Methods	Application conditions	Merits and drawbacks	Typical samples
1	Solvent evaporation method	Components can be dissolved in volatile solvents, the solubility changes little with temperature variation	Single crystal can be obtained directly; Long preparation time, low efficiency, and difficult for scaling up	Almost all cocrystals, like CL-20 and BTF based cocrystals
2	Cooling crystallization method	The solubility of component varies significantly with temperature	Controllable morphology and particle size, and simple technology; Require strict condition control	Dmp ₂ TZ/3,4-DNP, Dmp ₂ TZ/NT, CL-20/HMX, etc.
3	Reactive crystallization method	Components have large solubility differences with a solubility insensitivity to temperature	High preparation efficiency, simple technology, and suitability for scaling up	CL-20/MTNP, TNB/2,4-MDNI
4	Spray drying method	Components can be dissolved in volatile and low boiling point solvents	High preparation efficiency; Small sample sizes, high security risk, and difficult for scaling up	CL-20/TNT, CL-20/HMX, CL-20/MTNP, etc.
5	Slurry method	Components have large solubility differences and lower solubility in solvents	Simple technology; Dissatisfactory sample purity	CTA/BTF, CL-20/DNP, DNBT/TNT, etc.
6	Reaonnt acoustic method	Components have large solubility differences, and its solubility is insensitive to temperature	High preparation efficiency; Small sizes, doping with single component, difficult for scaling up	CL-20/HMX, CL-20/MDNT
7	Melting crystallization method	Components have low melting points	Simple process, small usage of component sample, and suitable for screening cocrystal; High security risk	DAF/ADNP, CTA/BTF, TNB/1,4-DNI

2.3 共晶含能材料结构

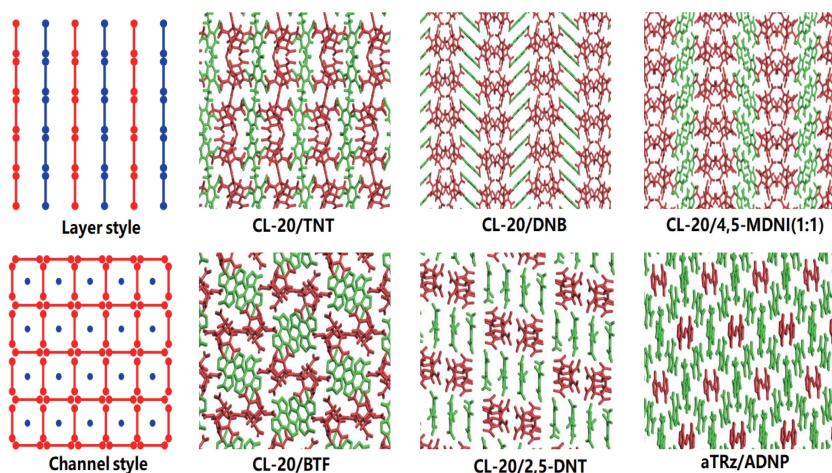
通常采用单晶 XRD 分析确定共晶含能材料的具体结构信息。研究人员对当前所获得共晶均是采用单晶 XRD 分析确定结构,基于结构表征结果进一步分析晶体中分子的排列堆积形式,为共晶理论设计和性能调控提供指导。而对于微小晶体或难以获得单晶的共晶,目前尚无有效结构表征手段,只能借助粉末衍射、太赫兹光谱、拉曼光谱、红外光谱等方法进行辅助表征。

共晶的形成产生了新晶体结构,从而改变分子间作用、分子排列和堆积等形式,进而赋予共晶独特新性能。基于单晶衍射所获得的共晶含能材料的结构,中国工程物理研究院^[52]对现有含能共晶的晶体结构进行分析,发现主要存在以下两种分子堆积形式:层状型和通道型堆积(图7)。层状型堆积主要指两种组分分子在共

晶晶体结构中一层一层地交替排列,形成类似层状结构;通道型堆积主要指一种组分分子在共晶晶体结构中排列形成大量孔道,而另一种组分分子则插入孔道内,被不同分子所包围,呈现类似通道结构。

2.4 共晶含能材料性能

共晶含能材料性能表征主要包括理化、安全和爆轰等性能。性能测试分析发现,共晶结构的形成能够在一定程度调节炸药性能,但目前性能测试仅限于晶体密度、熔点、分解温度和特性落高等对药量需求较小的测试,在爆轰性能方面也只进行了爆速和爆压的理论计算,几乎没有实测值,因此目前共晶含能材料性能研究非常零散、单一。同时,因现阶段制备方法无法提供充足样品,导致目前尚未开展对共晶含能材料的全面性能表征及应用性能评估。

图 7 部分共晶含能材料的两种典型分子堆积形式^[52]Fig. 7 Two typical molecular stacking styles for partial energetic cocrystal materials^[52]

2.4.1 理化性能

目前所获得两组分均为炸药的共晶中,除 TNB/2,4-MDNI 的^[47]晶体密度大于两组分外(TNB: $1.737 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 2,4-MDNI: $1.660 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, TNB/2,4-MDNI: $1.749 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 图 8),其余共晶的晶体密度都介于两单组分之间,总体趋向于密度较高组分。另外,目前只有 CL-20 系列的 7 种共晶密度大于 HMX ($1.906 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),其中 CL-20/1,4-DNI 晶体^[41]密度最高,可达 $1.975 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。所有计算结果表明,相对于密度最高的组分,大部分共晶使得炸药的密度下降。这表明要获得高密度的共晶含能材料,共晶的组分最好是高能量的单质炸药,同时需提高组分堆积效率。如果要获得 HELS 共晶含能材料,就必须考虑以 HMX 或 CL-20 等高能量的单质炸药作为组分。

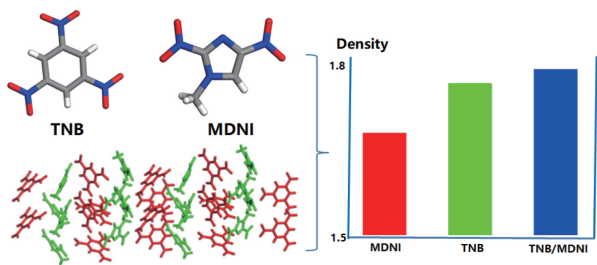


图 8 TNB/2,4-MDNI 共晶实现密度超越

Fig. 8 The surpassing density realized in the TNB/2,4-MDNI cocrystal

在熔点和分解温度方面,共晶结构形成引起的变化主要有以下 3 种趋势:①共晶熔点或分解温度高于其单组分,如 BTF/TNA 共晶^[11],其熔点($205.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$)高于组分 BTF($197.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$)和 TNA($184.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$),有利于提高炸药热稳定性。②共晶熔点或分解温度介于其单组分之间,大部分共晶的熔点和分解温度均处于单组分的之间,且熔点和分解温度均趋向于组分的高值者,如大部分的

CL-20 和 BTF 系列共晶。③共晶熔点或分解温度低于其单组分,如 DAF/ADNP 共晶^[33],其熔点($162 \text{ }^{\circ}\text{C}$)发生突变,小于其单组分(ADNP: $173.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, DAF: $177.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$);又如 TNB/1,4-DNI 共晶^[51](图 9)熔点($84.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$)小于 TNB($123.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)和 1,4-DNI($91.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$);且该两种共晶熔化冷却后,仍能够分别重新生成共晶,为低熔点炸药合成提供一种新途径,特别是 TNB/1,4-DNI 可作为一种新型熔铸炸药载体。又如 CL-20/BTF 共晶^[10],其分解温度($235 \text{ }^{\circ}\text{C}$)低于其单组分(CL-20: $244 \text{ }^{\circ}\text{C}$, BTF: $289 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。之所以出现以上变化,主要在于通过共晶结构的形成,产生了新的分子间相互作用及堆积方式,从而改变晶格能,使炸药熔点或分解温度发生变化。特别值得注意的是,对于熔点发生突变、小于其单组分的体系,若共晶熔融冷却后又能够重新形成原共晶,则为新型熔铸炸药载体的合成提供一种新策略。

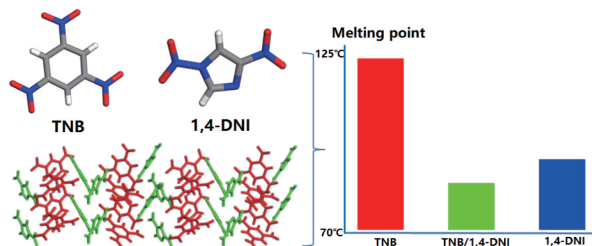


图 9 新型低熔点熔铸炸药 TNB/1,4-DNI 共晶

Fig. 9 The new low melting point molten TNB/1,4-DNI cocrystal explosive

2.4.2 安全性能

目前共晶含能材料安全性主要通过撞击感度测试表征,当前所获共晶含能材料的撞击感度总体也呈现以下 3 种趋势:①共晶感度高于其单组分,发生共晶敏化效

应, 如 BTF/TNAZ 共晶^[23], 其撞击感度($H_{50} < 12.6$ cm)低于其单组分 BTF($H_{50} = 21$ cm)和 TNAZ($H_{50} = 28 \sim 29$ cm), 主要是由于晶体结构呈层状堆积, 且 BTF/TNAZ 之间氢键较弱。另外, 其单组分自身感度也较高。②共晶感度处于其单组分之间, 实现部分程度降感, 如 CL-20/硝基苯环系列共晶和 CL-20/硝基咪唑共晶, 其中 CL-20/1,4-DNI 共晶^[41]的撞击感度为 10 J, 明显低于组分 CL-20(2.5 J), 稍高于组分 1,4-DNI(14 J), 实现较明显降感, 主要原因是其晶体结构呈笼型排列, CL-20 分子被周围低感 1,4-DNI 包围在笼子里, 同时它们之间存在较强氢键和 $\text{NO}_2-\pi$ 作用, 从而提高了分子稳定性。该结果表明, 不仅可采用感度较低的炸药对感度较高的炸药进行稀释而协调感度, 也可以借助共晶形式改变分子的堆积方式, 使共晶感度较原组分降低。因此, 若要获得 LSHE 共晶含能材料, 应当考虑以氮杂环系列低感的单质炸药作为组分之一与高能的 CL-20 或 HMX 共晶。③共晶感度低于其单组分, 发生感度突变, 实现超越降感, 如首例感度突变共晶含能材料—DADP/TITNB 共晶(图 10)^[18], 通过共晶结构的形成, DADP 分子与 TITNB 分子之间形成大量强卤键和氢键, 且在晶体中无限延伸形成相互作用网络, 从而使共晶的撞击感度低于其单组分, 产生突变效果, 赋予共晶超越组分的独特性能。

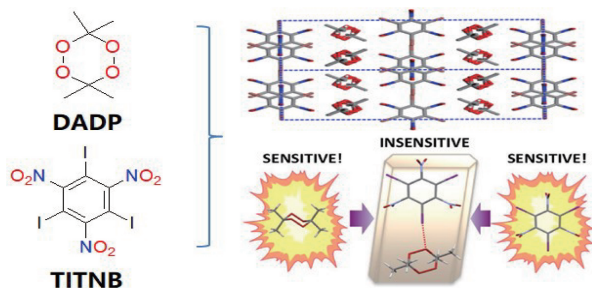


图 10 DADP/TITNB 共晶实现超越降感^[18]

Fig. 10 The superior decreased sensitivity realized in the DADP/TITNB cocrystal^[18]

2.4.3 爆轰性能

爆速和爆压是用于共晶含能材料爆轰性能评估的重要参数, 受样品量制约, 目前对几乎所有的共晶均通过理论计算爆速和爆压的方式评估其爆轰性能。对现有共晶含能材料爆轰性能计算值统计分析发现, 目前它们的爆速和爆压几乎均介于组分之间, 但并不是组分的简单平均值, 而呈现向组分较高值靠近的趋势, 如 CL-20/HMX 共晶的理论爆速(9484 m/s)接近于 α -CL-20(9555 m/s), 明显大于 HMX(9384 m/s)。

在目前所获共晶含能材料中, 只有对 CL-20/HMX 共晶和 CL-20/MTNP 共晶获得了实测爆速。印度 Ghosh 等^[60]

在 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 压制密度下实测 CL-20/HMX 共晶爆速为 8268 m/s (CL-20/HMX 共晶和 Viton 的质量比为 95 : 5), 而中国工程物理研究院^[47]将 CL-20/MTNP 共晶在 Estane 质量分数为 3.5% 条件下压制成 $1.86 \text{ g}/\text{cm}^3$ 药柱, 实测爆速为 8756 m/s。另外, 目前中国工程物理研究院还进一步实测评估其性能, 发现 CL-20/MTNP 共晶能量略优于 HMX, 机械感度接近 TNT, 是目前唯一具有高能低感特性的共晶(图 11), 通过共晶结构的形成, 实现了能量与感度较好匹配, 从而赋予其优异综合性能。

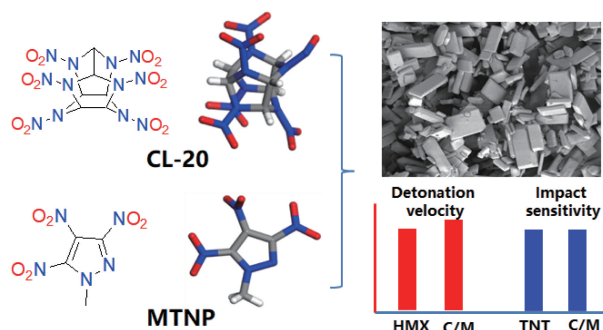


图 11 高能低感的 CL-20/MTNP 共晶

Fig. 11 High-energy insensitive CL-20/MTNP cocrystal

2.5 共晶含能材料形成机理

共晶形成本质上是一种分子自组装过程, 通过分子识别、热力学和动力学共同作用, 以分子间非共价键作为内在驱动力, 同时借助热力学和动力学调控的外部驱动力, 进行有序地排列组装, 最终形成共晶。从分子识别角度看, 炸药分子间识别依靠的主要驱动力包括氢键作用、卤键作用、 π 堆积作用($\pi-\pi$ 堆积作用和 $p-\pi$ 堆积作用)、范德华力等弱相互作用力。事实上, 共晶含能材料的形成并不是靠单一类型的分子间相互作用, 而是多种分子间相互作用协同, 达到平衡以稳定共晶结构。这些分子间相互作用为共晶理论设计奠定理论基础, 同时为进一步修正和优化理论设计方法提供技术支撑。另外, 从结晶学角度看, 共晶形成还需要控制其热力学和动力学条件以利于其组装, 其中吉布斯生成自由能和相图共晶顺利组装相关条件控制提供重要的理论基础和技术支撑。

2.5.1 氢键作用

氢键作用的本质是具有正电性较强的氢原子与电负性很大的孤对电子之间形成的静电作用, 作为一种重要的共晶形成作用力, 普遍存在于共晶分子内和分子间。对现有共晶含能材料分子间相互作用分析发现, 氢键通常发生在硝基氧原子与氢原子之间, 形成 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键; 另一种是环上氮原子与氢原子之间形成 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ 氢键, 且这两种氢键是目前共晶含能材料中最主要的氢键作用形式(图 12)。

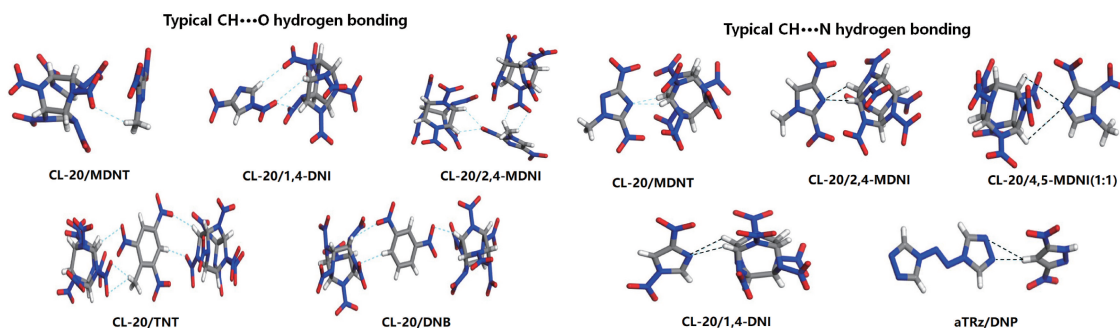


图 12 共晶含能材料中部分典型氢键作用

Fig. 12 Partial typical hydrogen bond interactions in energetic cocrystal materials

2.5.2 卤键作用

卤键作为一种与氢键类似的相互作用,在分子识别方面也具有重要作用。卤键是指分子中的卤原子与其它分子原子之间的非共价相互作用。在共晶含能材料中,炸药分子结构中卤原子(Cl, Br, I)与具有孤对电子的原子(O, H)之间容易形成卤键,如 DADP/TITNB^[18] 和 TNB/硝基卤代系列^[28] 共晶的分子间存在 I...O、Cl...O 等卤键作用(图 13)。

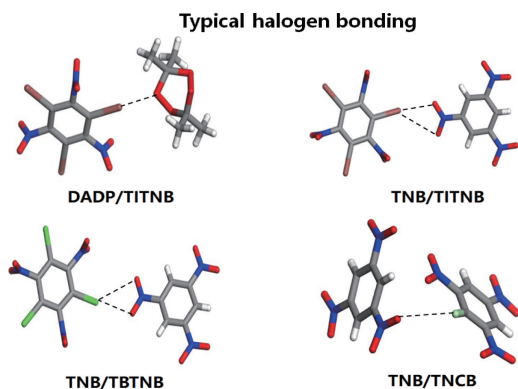


图 13 共晶含能材料中部分典型卤键作用

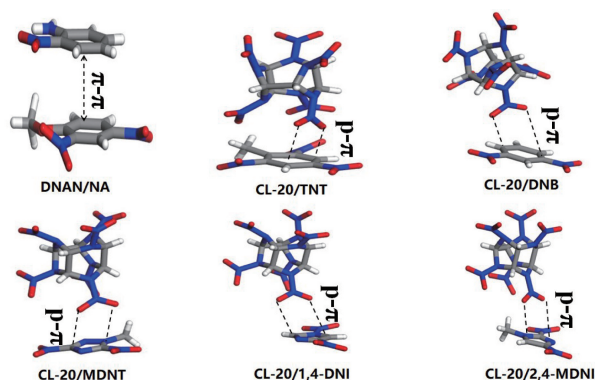
Fig. 13 Partial typical halogen bond interactions in energetic cocrystal materials

2.5.3 π 堆积作用

π 堆积是另外一种重要的分子间相互作用,主要包括两类,即 π - π 堆积作用和 p- π 堆积作用。对于共晶含能材料, π - π 堆积作用多发生在炸药分子结构中的苯环与苯环、苯环与氮杂环或者氮杂环与氮杂环之间,一般以面对面的方式存在,且面与面完全平行(图 14)。p- π 堆积作用多发生在富电性硝基与缺电性的芳香环或氮杂环之间,且硝基面与芳香环或氮杂环面存在一定夹角(图 14)。

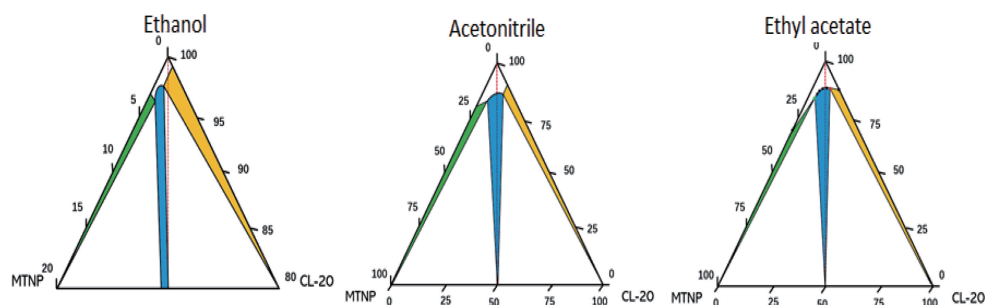
2.5.4 热力学和动力学作用

共晶的组装过程实际上是在分子间相互作用力下各组份和相态达到热力学和动力学平衡的过程。热力学是

图 14 共晶含能材料中部分典型 π 作用Fig. 14 Partial typical π -stacking interactions in energetic cocrystal materials

判断分子能否形成共晶的主要前提之一,首先热力学条件要对共晶形成有利,保证共晶生成的反应能够自发进行,即反应吉布斯自由能的变化小于零,若其变化大于零,则不利于共晶的形成,反而利于单组分生成。同时共晶形成的反应自由能除了与溶解度、共晶溶度积有关,还与溶剂选择、温度控制也有着重要的关系,因此,需要筛选适宜的溶剂,并控制一定温度,确保反应自由能的变化小于零。中国工程物理研究院 Wei 等^[61] 通过计算分析现有共晶含能材料形成前后晶格能、焓变和吉布斯自由能等热力学参数的变化,发现共晶的形成也存在熵效应驱动。

共晶的形成在满足热力学条件有利的前提下,还需要进一步控制动力学条件,才能够成功制备。相图作为研究多相平衡的工具,以图示的方式表示平衡体系中相态、成分与温度关系,指出体系成分和温度改变时,体系中物质相态的变化情况,为共晶制备工艺参数控制提供依据。德国弗劳恩霍夫化学工艺研究所(Institute of Chemical Technology, ICT)研究人员通过建立 CL-20/HMX 二元相图,指导其制备工艺参数调控与优化,制备获得高纯 CL-20/HMX 共晶产品。国内西南科技大学和中国工程物理研究院进一步建立 CL-20/1,4-DNI^[62] 和 CL-20/MTNP 共晶^[63] 相图(图 15),实现工艺参数精准控制和共晶的高效制备。

图 15 CL-20/MTNP 共晶在不同溶剂体系的三元相图^[63]Fig. 15 Ternary phase diagrams of CL-20/MTNP cocrystals in different solvents^[63]

3 结 语

近些年, 共晶含能材料研究已取得一些重要进展, 共晶技术已逐渐发展成为构筑新型含能材料及调控其性能的一种有效途径, 但共晶技术在含能材料领域的研究还停留在实验探索和模拟摸索层面, 且研究非常零散和随机, 当前共晶含能材料设计、制备和应用研究依然存在许多突出问题亟待解决, 主要问题如下:

(1) 共晶含能材料设计缺乏科学的理论设计方法体系。分子间相互作用种类多, 能量低, 流动性较强且不易控制, 其理论研究方法还非常欠缺。共晶的形成是不同分子通过各种不同强度、不同方向和不同选择性的分子间相互作用共同作用的结果, 其形成机理非常复杂。目前共晶含能材料的设计主要是依靠传统经验性认知方式, 缺乏共晶分子设计理论依据和模型, 并对共晶形成机制及基本条件尚不明晰, 无法为共晶含能材料设计与筛选提供高效、可靠的体系化理论指导。

(2) 共晶含能材料制备方法单一, 产率低, 工艺难以放大制备。制备共晶含能材料的方法虽多, 但能够制备共晶单晶的方法目前只有溶剂挥发法, 其制备周期长, 效率低, 产率更低, 工艺很难放大。对于共晶的制备, 现阶段很难确定影响共晶形成的主要热动力学因素, 特别是动力学因素, 无法为共晶制备方式及工艺提供科学指导, 共晶合成通常采用不断试错与重复的方法, 导致目前成功合成的共晶含能材料种类和数量极少(相对于合成的单质炸药种类和数量)。另外, 声共振技术和喷雾干燥技术等方法虽能快速制备共晶, 但因工艺限制, 其适用范围非常有限, 难以进行共晶规模化制备。

(3) 共晶含能材料结构表征手段单一, 性能评估有限, 实际应用困难。目前共晶含能材料结构表征最直接有效的方法是单晶衍射, 但很多情况下很难获得单晶, 而其它辅助表征方法无法确定共晶具体结构信息, 同时共晶纯度也是目前阻碍表征的难题。当前共晶的性能因样品量制约, 只能部分测试药量需求较小的理化性能,

重要的爆轰性能只能靠理论计算, 其性能研究非常零散、单一。另外, 目前所获共晶数量少, 性能优异的更少, 同时受限于制备方法难以放大, 制约共晶全面性能表征评估, 导致其离实际应用差距甚远。

鉴于共晶含能材料发展面临的问题, 结合作者长期的研究体会, 为突破共晶含能材料的设计、制备、表征等方面的关键技术, 建议在以下方面进行大量基础性和系统性的研究工作:

(1) 共晶含能材料理论设计与人工智能相结合。根据共晶含能材料分子间相互作用特点和分子堆积规律, 建立含能共晶晶体数据库, 将人工智能技术和晶体数据库结合, 通过计算机辅助, 建立一套共晶含能材料设计理论方法和模型, 实现智能化及模块化设计。基于理论设计方法指导, 一方面拓宽组分筛选范围, 如将 CL-20 或 HMX 共晶配体分子从传统的硝基苯环和咪唑类炸药拓展至富氮杂环类含能化合物等, 有望实现能量与安全性的超越; 另一方面, 设计和发展多组分共晶, 比如 CL-20/HMX/TNT、CL-20/HMX/MTNP 等三元共晶, 更深入调控性能。

(2) 共晶含能材料制备与高通量、连续化结晶等技术相结合。根据共晶含能材料结晶热力学和动力学参数条件, 结合过程检测技术, 辅以计算机控制, 开发建立智能化高通量筛选和连续化结晶试验平台, 如 24 位高通量筛选平台和管式连续流结晶平台, 从而提高共晶筛选和制备效率与产量; 另外, 同时发展外场辅助制备共晶含能材料技术, 如光波组装和电磁场组装等技术, 缩短制备周期, 实现高效制备。

(3) 共晶含能材料性能表征评估与先进微量表征技术相结合。针对小尺寸共晶样品, 开发单晶微量解析方法; 对于样品量不足, 难以全面评估性能, 开发共晶性能微量评估技术, 建立性能微量先进表征方法, 从而促进共晶含能材料全面性能评估及实际应用。

附录: 英文缩写与中文全称对照

CL-20: 2, 4, 6, 8, 10, 12-六硝基六氮杂异伍兹烷;

TNT: 三硝基甲苯; HMX: 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷; BTF: 苯并三氧化呋喃; TNA: 2,4,6-三硝基苯胺; TNB: 三硝基苯; MATNB: 2,4,6-三硝基苯甲胺; TNAZ: 1,3,3-三氮杂环丁烷; DADP: 二过氧化二丙酮; TCTNB: 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯; TBTNB: 1,3,5-三溴-2,4,6-三硝基苯; TITNB: 1,3,5-三碘-2,4,6-三硝基苯; DNB: 1,3-二硝基苯; AZ1: 7H-三呋喃并氮杂环庚三烯; DNG: 2,4-二硝基-2,4-二氮庚烷; DNP: 2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷; DNBT: 5,5'-二硝基-2H,2H'-3,3'-双-1,2,4-三唑; DNPP: 1H,4H-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑; ANTA: 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑; 3,4-DNP: 3,4-二硝基吡唑; NTO: 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮; TZTN: 5,6,7,8-四氢四唑-三嗪; NNAP: 1-硝基萘; EDNA: 乙基二硝胺; 3-AT: 3-氨基-1,2,4-三唑; 4-AT: 4-氨基-1,2,4-三唑; MDNT: 1-甲基-3,5-二硝基-三唑; 2,5-DNT: 2,5-二硝基甲苯; MNO: 1H,1'H-5,5'-四唑-1,1'-二元酸盐; BTO: 1H,1'H-5,5'-四唑-1,1'-二元酸盐; ATZ: 1-氨基-1,2,3-三唑; MTNP: 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑; DAF: 3,4-二氨基呋喃; ADNP: 4-氨基-3,5-二硝基吡唑; TNCB: 2,4,6-三硝基氯苯; AZ2: 7-氨基-三呋喃并氮杂环庚三烯; 2,4-MDNI: 1-甲基-2,4-二硝基咪唑; 4,5-MDNI: 1-甲基-4,5-二硝基咪唑; BTATz: 3,6-双(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-S-四嗪; PNO: 吡啶-N-氧化物; AMTN: 1-氨基-3-甲基-三唑鎓硝酸盐; aTRz: 偶氮-1,2,4-三唑; DNM: 2,4-二硝基咪唑; 3,5-DNP: 3,5-二硝基吡唑; 1,4-DNI: 1,4-二硝基咪唑; DMDNP: 2,6-二甲氧基-3,5-二硝基吡唑; BTNMBT: 5,5'-双(三硝基甲基)-3,3'-双-1H-1,2,4-三唑; TZ: 2-H-1,2,3-三唑; MATZ: 1-甲基-5-氨基-1,2,3,4-四唑; NA: 2-硝基苯胺; DNAN: 2,4-二硝基苯甲醚; 5-NAT: 5-硝基胺-1H-四唑; PDO: 吡啶-1,4-N-氧化物; TMPDO: 2,3,5,6-四甲基吡啶-1,4-N-氧化物; MANT: 1-甲基-5-氨基-1,2,3,4-四唑; PA: 苦味酸; CTA: 2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪; Dmp2TZ: 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪; NT: 5-硝基四唑; Htrz: 4-硝基-1,2,3-三唑; DmpTZ: 3-氨基-6-(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪; 5-MNI: 4-甲基-5-硝基咪唑

参考文献 References

- [1] 董海山. 含能材料[J], 2004, 12(Z1): 1-12.
DONG H S. Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2004, 12(Z1): 1-12.
- [2] LI Y C, QI C, LI S H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(35): 12172-12173.
- [3] THOTTEPUDI V, GAO H X, SHREEVE J N M. Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(16): 6464-6471.
- [4] BOND A D. CrystEngComm[J], 2007, 9(9): 833-834.
- [5] LARA-CHOA F, ESPINOSA-PÉREZ G. Supramolecular Chemistry[J], 2007, 19(8): 553-557.
- [6] MIROSHNYK I, MIRZA S, SANDLER N. Expert Opinion on Drug Delivery[J], 2009, 6(4): 333-341.
- [7] WANG Y P, YANG Z W, LI H Z, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2014, 39(4): 590-596.
- [8] BOLTON O, MATZGER A J. Angewandte Chemie International Edition[J], 2011, 50(38): 8960-8963.
- [9] BOLTON O, SIMKE L R, PAGORIA P F, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2012, 12(9): 4311-4314.
- [10] YANG Z W, LI H Z, ZHOU X Q, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2012, 12(11): 5155-5158.
- [11] ZHANG H B, GUO C Y, WANG X C, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2013, 13(2): 679-687.
- [12] 王玉平, 杨宗伟, 李洪珍, 等. 含能材料[J], 2013, 21(4): 554-555.
WANG Y P, YANG Z W, LI H Z, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2013, 21(4): 554-555.
- [13] LANDENBERGER K B, BOLTON O, MATZGER A J. Angewandte Chemie International Edition[J], 2013, 52(25): 6468-6471.
- [14] GUO C Y, ZHANG H B, WANG X C, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2013, 48(3): 1351-1357.
- [15] ALDOSHIN S M, ALIEV Z G, GONCHAROV T K, *et al.* Journal of Structural Chemistry[J], 2014, 55(2): 327-331.
- [16] YANG Z W, WANG Y P, ZHOU J H, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2014, 39(1): 9-13.
- [17] GONCHAROV T K, ALIEV Z G, ALDOSHIN S M, *et al.* Russian Chemical Bulletin[J], 2015, 64(2): 366-374.
- [18] LANDENBERGER K B, BOLTON O, MATZGER A J. Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(15): 5074-5079.
- [19] BENNION J C, MCBAIN A, SON S F, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2015, 15(5): 2545-2549.
- [20] AAKERROY C B, WIJETHUNGA T K, DESPER J. Chemistry-A European Journal[J], 2015, 21(31): 10921.
- [21] WU J T, ZHANG J G, LI T, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(36): 28354-28359.
- [22] DONG H, YAN L, ZHU S, *et al.* Central European Journal of Energetic Materials[J], 2015, 12(1): 47-62.
- [23] MA Y, HAO S L, LI H Z, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2015, 23(12): 1228-1230.
- [24] ZHANG J H, PARRISH D A, JEANNE M S. Chemical Communications[J], 2015, 51(34): 7337-7340.
- [25] ANDERSON S R, DUBÉ P, KRAWIEC M, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2016, 41(5): 783-788.
- [26] LIU K, ZHANG G, LUAN J Y, *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2016, 1110: 91-96.
- [27] ALIEV Z G, GONCHAROV T K, ALDOSHIN S M, *et al.* Journal

- of Structural Chemistry[J], 2016, 57(8): 1613–1618.
- [28] BENNION J C, VOGT L, TUCKERMAN M E, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2016, 16(8): 4688–4693.
- [29] ZHANG Z B, LI T, YIN L, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(79): 76075–76083.
- [30] LIN H, CHEN J F, ZHU S G, *et al.* Journal of Energetic Materials[J], 2017, 35(1): 95–108.
- [31] ALIEV Z G, GONCHAROV T K, DASHKO D V, *et al.* Russian Chemical Bulletin[J], 2017, 66(4): 694–701.
- [32] MA Q, JIANG T, CHI Y, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2017, 41(10): 4165–4172.
- [33] BENNION J C, SIDDIQI Z R, MATZGER A J. Chemical Communications[J], 2017, 53(45): 6065–6068.
- [34] CHEN P Y, ZHANG L, ZHU S G, *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2017, 1128: 629–635.
- [35] 马媛, 黄琪, 李洪珍, 等. 含能材料[J], 2017, 25(1): 86–88.
MA Y, HUANG Q, LI H Z, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2017, 25(1): 86–88.
- [36] SNYDER C J, CHAVEZ D E, IMLER G H, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2017, 23(65): 16466–16471.
- [37] YANG Z W, WANG H J, MA Y, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2018, 18(11): 6399–6403.
- [38] KENT R V, WISCONS R A, SHARON P, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2018, 18(1): 219–224.
- [39] ZHANG X P, CHEN S S, WU Y G, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54(94): 13268–13270.
- [40] LU F P, DONG Y L, FEI T, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2019, 19(12): 7206–7216.
- [41] TAN Y W, YANG Z W, WANG H J, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2019, 19(8): 4476–4482.
- [42] FEI T, LV P H, LU Y J, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2019, 19(5): 2779–2784.
- [43] LIU Y J, LV P H, SUN C H, *et al.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie[J], 2019, 645(8): 656–662.
- [44] MA Q, HUANG S L, LU H C, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2019, 19(2): 714–723.
- [45] SUN S H, ZHANG H B, XU J J, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2019, 19(12): 6826–6830.
- [46] FOROUGH L M, WISCONS R A, DU BOIS D R, *et al.* Chemical Communications[J], 2020, 56(14): 2111–2114.
- [47] YANG Z W, WANG H J, ZHANG J C, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2020, 20(4): 2129–2134.
- [48] TAN Y W, LIU Y C, WANG H J, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2020, 20(6): 3826–3833.
- [49] GAMEKKANDA J C, SINHA A S, AAKERÖY C B. Crystal Growth & Design[J], 2020, 20(4): 2432–2439.
- [50] BENNION J C, MATZGER A J. Accounts of Chemical Research[J], 2021, 54(7): 1699–1710.
- [51] 乔申, 杨宗伟, 李洪珍, 等. 含能材料[J], 2021, 29(12): 1182–1185.
QIAO S, YANG Z W, LI H Z, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2021, 29(12): 1182–1185.
- [52] LIU G R, WEI S H, ZHANG C Y. Crystal Growth & Design[J], 2020, 20(10): 7065–7079.
- [53] ZHANG C Y, CAO Y F, LI H Z, *et al.* CrystEngComm[J], 2013, 15(19): 4003–4014.
- [54] HERRMANNSDÖRFER D, GERBER P, HEINTZ T, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2019, 44(6): 661–661.
- [55] SPITZER D, RISSE B, SCHNELL F, *et al.* Scientific Reports[J], 2014, 4(1): 6575.
- [56] LIU N, DUAN B H, LU X M, *et al.* CrystEngComm[J], 2018, 20(14): 2060–2067.
- [57] LIU N, DUAN B H, LU X M, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2019, 44(10): 1242–1253.
- [58] ANDERSON S R, am ENDE D J, SALAN J S, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2014, 39(5): 637–640.
- [59] 任晓婷, 卢艳华, 陆志猛, 等. 含能材料[J], 2020, 28(2): 137–144.
REN X T, LU Y H, LU Z M, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2020, 28(2): 137–144.
- [60] GHOSH M, SIKDER A K, BANERJEE S, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2018, 18(7): 3781–3793.
- [61] WEI X F, ZHANG A B, MA Y, *et al.* CrystEngComm[J], 2015, 17(47): 9037–9047.
- [62] 董海燕, 龙义强, 周婷婷, 等. 含能材料[J], 2020, 28(9): 819–825.
DONG H Y, LONG Y Q, ZHOU T T, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2020, 28(9): 819–825.
- [63] TANG L Y, LI H Z, TAN Y W, *et al.* CrystEngComm[J], 2020, 22(12): 2173–2182.

(编辑 惠琼)