

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.03.003

含能化合物的超分子化学研究进展

王 建^{1,2}, 徐志斌¹, 孟子晖¹, 薛 敏¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 延安大学石油工程与环境工程学院, 陕西 延安 716000)

摘 要:介绍了以环糊精、碳纳米管、石墨烯、介孔材料为超分子主体的主-客体含能复合物以及共结晶含能材料的最新研究进展,指出了用环糊精制备超分子含能复合物的缺陷,分析了碳纳米管、石墨烯、介孔材料用于制备高能钝感超分子含能复合物及共结晶含能材料的可行性和研究方法,展望了超分子化学方法在含能材料领域的应用前景。附参考文献 54 篇。

关键词:材料科学;超分子化学;含能化合物;环糊精;碳纳米管;共结晶

中图分类号:TJ55;O641.3

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2015)03-0015-07

Progress in the Study of Supramolecular Chemistry of Energetic Compounds

WANG Jian^{1,2}, XU Zhi-bin¹, MENG Zi-hui¹, XUE Min¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an Shaanxi, China, 716000)

Abstract: Recent research progresses in supramolecular host-guest energetic composites with the different host compounds which include cyclodextrin, carbon nanotube, graphene and mesoporous materials, and the co-crystallization energetic materials were reviewed. The defect of preparing the supramolecular energetic composite with cyclodextrin was pointed out. The feasibility of the research and research methods for preparation of the insensitive high-energy supramolecular energetic composites with cyclodextrin, carbon nanotube, graphene and mesoporous materials, and the co-crystallization energetic materials were analyzed. Application prospects of supramolecular chemistry method in the field of energetic materials were expected with 55 references.

Key words: material science; supramolecular chemistry; energetic compound; cyclodextrin; carbon nanotubes; co-crystallization

引 言

超分子化学(Supramolecular chemistry)是关于两种或两种以上化学物种(分子、离子等)通过一些较弱且可逆的分子间非共价键作用(如氢键等)缔结而成的具有特定结构和性能的体系的化学^[1-4]。分子印迹技术、构建主-客体包合物和共结晶技术都属于超分子化学的范畴。超分子化学方法,已被用于含能材料领域,如超分子化学的分子印迹技术可用于含能化合物的分离提纯^[5-8],用环糊精与含能化合物配合,可用于识别分析含能化合物^[9-10]等。

在含能材料领域,获得高能且钝感的炸药是研究者长期追求的目标。目前主要的降感工艺措施有提高炸药晶体品质、控制粒径大小、采用物理包

覆技术和添加钝感剂等^[11-12]。利用超分子化学方法也可以达到炸药降感的目的^[13-14],与采用物理包覆技术和添加钝感剂的降感工艺相比,超分子化学方法可以避免一些工艺过程,如升温条件下干燥混合或配制过程中的事故风险,并且不需要使用易带来环境问题的添加剂或塑化剂,已成为当今含能材料领域的一个研究热点。

主-客体包合物(Host-guest inclusion compounds)是超分子化学的一个重要概念,是指由一个化合物(客体)的分子(全部或部分)位于另一个化合物(主体)形成的空腔里而构成的复合物^[15-16]。涉及的超分子主体有环糊精(CD)、介孔材料、碳纳米管(CNT)、石墨烯等^[17]。本文综述了以这些材料为超分子主体的主-客体含能复合物以及共结晶含

收稿日期:2014-09-26; 修回日期:2015-02-14

基金项目:国家安全基础研究项目(00402040102)

作者简介:王建(1982—),男,讲师,博士研究生,从事含能材料的合成与分析工作。

通讯作者:孟子晖(1970—),男,教授,从事含能材料研究工作。

能材料的研究进展,展望了超分子化学方法在含能材料领域的发展前景。

1 利用环糊精的含能化合物超分子化学研究

环糊精通常含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元。分子空腔外侧布满羟基而呈极性,内侧相对于外侧和外部环境(尤其是水)呈非极性,因此,客体分子能够进入全部或部分空腔形成主-客体包合物^[18-19]。环糊精结构如图 1 所示。

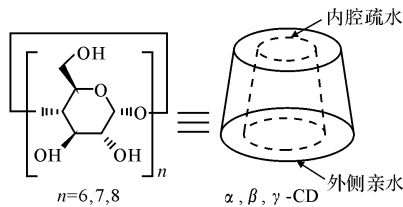


图 1 环糊精结构图

Fig. 1 Structure of cyclodextrins

环糊精经硝化成环糊精硝酸酯(Cyclodextrin nitrate, CDN)后可用于包含含能物质,以增加含能物质的稳定性和使用性能^[20-22]。采用混酸(硝酸和硫酸)硝化法制备出的 β -CDN₁₈(β -CDN_n, n 表示环糊精上被硝化的羟基数),密度 1.628 g/cm³,爆速 6057 m/s^[20]。硝酸酯基的个数分别为 6、7、9、11、12、14、16、17、18 的 β -环糊精硝酸酯可与 RDX、HMX 以 1:1 的摩尔比形成超分子配合物,随着 β -CDN_n 硝化程度的降低, β -CDN_n/RDX 配合物和 β -CDN_n/HMX 配合物的撞击感度迅速降低^[20, 22-24]。Ruebner 等^[25]报道了以环氧氯丙烷或异氰酸为桥键分别与 α -环糊精、 γ -环糊精聚合,聚合物再经硝化得到含能聚合硝化 α -环糊精、 γ -环糊精,然后利用聚合 α -CD-环糊精、 γ -CD-硝酸酯的空腔包含 RDX。实验表明,包合后 RDX 的冲击感度明显降低,见表 1。表 1 中,撞击感度采用升降法测定。

表 1 RDX 及 Complex 1-RDX 的安全性能

$m(\text{Complex 1}) : m(\text{RDX})$	撞击感度/cm	摩擦感度/N	静电火花感/J
0 : 1	19	94.1	0.0595
1 : 0	47	282.4	0.1288
1 : 1	42	125.5	0.1288
1 : 5	27	105.9	0.1288
1 : 10	30	105.9	0.1288

Consaga 等^[26-27]合成了全硝化的 β -环糊精、 γ -环糊精(环糊精硝酸酯),然后与小分子含能化合物丁三醇三硝酸酯(BTTN)、丙三醇三硝酸酯(NG)形

成包合物,经热重分析表明,这种包合物的熔点比单独的丁三醇三硝酸酯、丙三醇三硝酸酯高 30℃左右,从而大大提高了安定性。

尽管环糊精与 RDX、HMX 复合后可以降低含能化合物的感度,但环糊精属于非含能材料,即使硝化成环糊精硝酸酯也会导致与炸药的复合物能量密度不高,甚至比 TNT 低,导致高能炸药的能量损失太多,目前用该类物质作为炸药主体制备高能低感炸药尚未成熟。

2 利用碳纳米管、石墨烯和介孔材料的含能材料超分子化学研究

2.1 碳纳米管和石墨烯

碳纳米管(CNT)具有独特性能,如高机械强度、良好的导热性和纳米环境等。此外,碳纳米管还具有开口的空腔,能够填装材料^[28]。量子化学方法研究表明^[29-30],直径小的碳纳米管的限制作用对硝基甲烷热解活化能影响显著,碳纳米管的手性对硝基甲烷热解反应影响不明显。由于 CNT(5,5)的封装,硝基甲烷 NMT-MNT 重排的能垒低于 H-迁移重排反应的能垒,产生于重排和热分解的中间体的相对能量也因 CNT(5,5)的约束而改变^[31]。通过 CNT(5,5)的封装可导致硝酰胺(NA)N-N 键的解离和 H-迁移异构化的能垒顺序发生交换^[32]。Wang Luo-xin 等^[34]计算了 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)对单壁碳纳米管(CNTs)侧壁的非共价键吸附作用,结果表明,TATB 更倾向于吸附在纳米管的内壁上,而不是吸附在外壁上。在这两种情况下,随着碳纳米管直径的增加,吸附变得更稳定。这一结果可以用于指导基于碳纳米管和芳香族硝基炸药的高能纳米复合材料的设计。

1998 年 Christe 等^[34]首次合成出 N_8^+ ,引发了对氮原子簇($N_n, n > 3$)高能量密度化合物分子设计的研究热潮。Abou-Rachid 等^[35-36]理论计算结果表明, N_8 氮聚合物封装在碳纳米管内(5,5) [$N_8 @ \text{CNT}(5,5)$]的热稳定温度可达到 5000 K,类似于氮气分子封装在 CNT 内 [$N_2 @ \text{CNT}(5,5)$],这两个体系中 N 的能量差异不随温度显著变化。高翠玲等^[37]通过苯胺原位聚合在 Al_2O_3 上,模板的孔道内构筑了聚苯胺纳米管有序阵列,经高温裂解转化成碳纳米管,利用毛细凝聚作用将 RDX 装填到碳纳米管中,得到 RDX 纳米线填充的碳纳米管有序阵列,并用 TEM、SEM、XRD、FT-IR 和 ^1H NMR 表征,证实了碳管内填充的是由 RDX 组成的连续、均

匀的纳米线。

Smeu 等^[38]通过分子结构和总能量计算研究了封装在碳纳米管和石墨烯层间的 11 种含能分子,包括 FOX-7(1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯)、RDX、HMX(见图 2)、DHT(3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪)、DIAT(3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪)、DAAT [3,3'-偶氮基-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)]和 5 个不同的 DAAT 的 N-氧化物(DAATO_n, n=1~5),虚线区描述的是一个含有 4 个 FOX-7 分子的重复晶胞。经计算预测,如果使用适当大小的碳纳米管,每个分子的总能量可以降低 134~226 kJ。稳定作用来源于含能分子和碳纳米管结构的相互作用,取决于电荷转移的库仑相互作用,以及某些情况下的分子间 H 键。

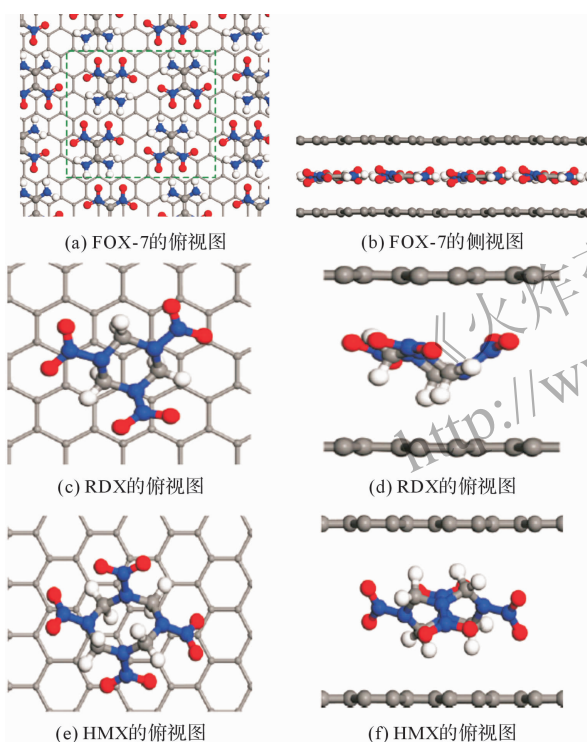


图 2 封装在石墨烯层间的 FOX-7、RDX 和 HMX 的俯视和侧视图

Fig. 2 Top and side views of FOX-7, RDX, and HMX confined between graphene layers

2.2 介孔材料

研究表明^[39],介孔材料(孔径在 2~50 nm)具有高度有序的孔道结构,并且通过优化合成条件可以获得高热稳定性和水热稳定性。预计介孔材料纯硅 MFI 型沸石的三维通道网络可以包住并将高能材料分开成各个局部区域,能够吸收会引起分解或爆炸的局部压力,并且减少含能材料间的摩擦应变,这些都有助于提高炸药的稳定性。FOX-7 填充在 MFI 型纳米尺度的沸石中已经被证明可以大大

提高其热稳定性和机械稳定性^[30-40]。FOX-7 也可以在介孔碳材料 FDU-15 中通过自组装形成纳米晶体(见图 3,100~110℃,完全浸渍在 N-甲基-2-吡咯烷酮中),在 FOX-7/FDU-15 复合材料中 FOX-7 的最高质量分数约 43.8%^[41]。与纯 FOX-7 晶体和 FOX-7/FDU-15 的物理混合物相比,C-43.8 显示了低的相变温度。与物理混合物(229~271℃)相比,C-43.8 的两个分解过程都集中在一个窄的温度范围内(242~261℃),这说明着 C-43.8 具有更高的能量释放效率和热稳定性,被认为与主客体之间的强烈作用有关。同时,C-43.8 显示对摩擦、冲击和静电火花($V_{50} > 37$ kV; $E_{50} > 20$ J)的不敏感性,其极端不敏感性与 FDU-15 的高热稳定性和机械稳定性密切相关。

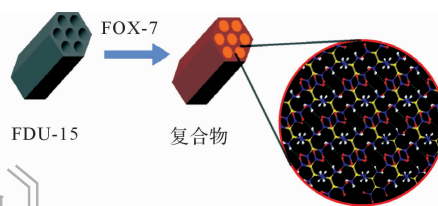


图 3 FOX-7 与 FDU-15 直通道匹配形成的“人”字形主-客含能复合物的晶体结构

Fig. 3 The herringbone crystal structure of FOX-7 matched with the straight channel of FDU-15 to form host-guest energetic composites

通过自组装,纳米尺度的有序介孔通道材料 SBA-15 与高能量密度化合物 CL-20(2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷)的主-客体高能纳米复合材料也已被合成出来^[42],是在室温下将二者完全浸渍在丙酮溶剂中,CL-20/SBA-15 复合物材料中 CL-20 的最高质量分数在 70% 左右。氢键相互作用被认为是主要驱动力,所以选择匹配的主、客体是实现这一过程的关键。与纯 CL-20 和二者的物理混合物相比,CL-20/SBA-15 复合物的晶体分解峰温降低约 11℃,而释放的总热量略有增加,被认为主要是由于在纳米复合材料中主-客体产生强烈的相互作用,导致 CL-20 的粒径降低和更紧密混合。

3 共晶含能材料

共晶是主要的超分子体系之一,也是一种在不改变炸药化学结构的情况下调整炸药晶体结构的有效方法^[13]。此外,共结晶也可以大幅度降低炸药的感受度^[14]。共晶含能复合物可分为两类:一类是含能化合物之间形成的共晶;另一类是包含非含能化合物的共晶含能复合物。共晶炸药的形成功原理、制

备方法和表征方法已有报道^[43]。

2011年 Bolton等^[44]发现了一个由 CL-20 和 TNT 以 1:1 的摩尔比形成的共晶炸药。该共晶炸药依靠两者之间的氢键而稳定存在,并具有 TNT 的低成本、稳定性和 CL-20 的能量密度、威力,在 95 K 时的密度为 1.91 g/cm^3 ,略低于 CL-20,远高于 TNT,感度比 CL-20 提高了近一倍。这使得从多硝基、非芳香族化合物发现更多含能化合物之间的共晶成为可能。之后, Bolton 等^[45]又合成了一种 CL-20 和 HMX 以 2:1 的摩尔比形成的共晶炸药(见图 4),预测爆速比 β -HMX 高 100 m/s ,敏感性与 β -HMX 相近。据推测,其良好的低敏感性也是由于 HMX 和 CL-20 分子间形成氢键的结果。Lin 等^[46]设计了 4 种 HMX/NTO(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮)复合物,其中最可能的一种复合物预测其爆速(v_{det})和爆压(p_{CJ})分别为 8.73 km/s 和 35.14 GPa 。HMX 分子与 AP(高氯酸铵)分子可通过分子间氢键形成共晶,使 AP 的吸湿性得到改善^[47]。苯并三氧化呋喃(BTF)可分别与 1,3,5-三硝基苯(TNB)、TNT、2,4,6-三硝基苯胺(TNA)、2,4,6-三硝基苯甲胺(MATNB)、和 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)以 1:1 的摩尔比形成的 5 个具有高规整性的共晶含能材料^[48]。落锤撞击试验结果显示,与 BTF 相比,BTF/TNT 和 BTF/TNB 共晶的感度大幅度降低,其中 BTF/TNB 晶体的能量与 RDX 相当^[48]。

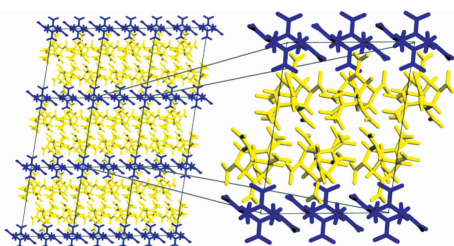


图 4 CL-20/HMX(摩尔比 2:1)共晶化合物的块状晶体结构(黄色为 CL-20,蓝色为 HMX,沿(010)方向观察)

Fig. 4 Bulk crystal structure of CL-20/HMX (mole ratio 2:1) co-crystallization compound with an enlarged unit cell showing CL-20 in yellow and HMX in blue as viewed along the (010) direction

关于含能化合物与非含能化合物形成共晶的研究也受到广泛关注。文献报道了多种共晶化合物,如 HMX/NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)^[13]、CL-20/BTF^[49]、CL-20/DMF(N,N-二甲基甲酰胺)^[50]、CL-20/1,4-二氧杂环乙烷^[50]、CL-20/HMPA(六甲基磷酰三胺)^[50]、CL-20/ γ -丁内酯^[50]、DADP/TCTNB(1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯)^[51]和 DADP/TBTNB(1,

3,5-三溴-2,4,6-三硝基苯)共晶^[51]。King 等^[52]研究了由含一个阴离子的含能化合物 NTO(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮)可非共价键结合更大的受体化合物 1-(2,4-二硝基苯基)-1,4,7,10-四氮杂环十烷锌(II)或 1-(2,4-二硝基苯基)-1,4,7,10-四氮杂环十烷铜(II)以及它们的高氯酸盐的复合物的爆炸性能,敏感性改变。理论研究发现^[53],NTO 和 NH_3 的超分子可在常温下自发进行,而 NTO 和 H_2O 的超分子只在低温下才能自发进行。Martin 等^[54]通过将 ϵ -CL-20 晶体暴露在高压下的高浓度 CO_2 中合成了一种新的包合物 α -CL-20- CO_2 ,该包合物能够稳定存在,放置几个月或经温度变化处理, CO_2 的含量没有明显变化。

4 结 语

(1)对环糊精进行硝化,使其具有较高能量,然后再与含能分子形成超分子含能复合物可以提高稳定性,但能量损失较大。并且随着对环糊精硝化程度的提高,所得到的硝基衍生物本身的稳定性又会降低,导致最终形成的复合物稳定性下降。因此,用该类物质作为炸药主体并不是制备高能低感炸药的有效方法。

(2)含能材料固定在碳纳米管、石墨烯等有一定弹性的刚性结构中,可避免客体含能化合物分子之间的摩擦,达到降低感度的效果。利用介孔材料与高能化合物形成高能纳米复合材料时,主-客体之间产生较强的相互作用,可以减少由于非含能材料的存在造成的能量损失,在其他类似的主-客体系统,氢键相互作用被认为是主要驱动力,所以选择匹配的主、客体是实现这一过程的关键。今后可以在量子化学方法预测主-客体相互作用的前提下深入的实验探索。

(3)共结晶与主-客体超分子体系相比有两方面优势:一是,用来与高能化合物形成共晶的化合物的选择范围更广;其次,可以通过高能化合物之间来形成共晶,有可能在基本不牺牲能量密度的前提下大幅度降低炸药的敏感性,具有广阔的应用前景。今后可以利用量子化学方法研究含能分子的相互作用机理,在理论预测的前提下进行实验研究,既可以减少风险,也可以降低成本。

参考文献:

- [1] Pedersen C J. The discovery of crown ethers (noble lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, 27:1021-1027.
- [2] Cram D J. The design of molecular hosts, guests, and

- their complexes (nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, 27: 1009-1020.
- [3] Lehn J M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, 27:89-112.
- [4] Lehn J M. Supramolecular reactivity and catalysis [J]. *Science*, 1994, 113(2):105-114.
- [5] Meng Z H, Chen, W, Mulchandani A. Removal of estrogenic pollutants from contaminated water using molecularly imprinted polymers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(22):8958-8962.
- [6] Meng Z H, Zhang Q, Xue M, et al. Removal of 2,4,6-trinitrotoluene from "pink water" using molecularly-imprinted absorbent[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(1):100-106.
- [7] Lou Z L, Meng Z H, Xu Z B, et al. Method for simultaneously preparing octogen and hexogen: CN, 201010210799 [P]. 2010-10-20.
- [8] Wang L, Xu Z B, Wang P, et al. Selective extraction of N-heterocyclic precursors of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) using molecularly imprinted polymers[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6):781-785.
- [9] Groom C A, Halasz A, Paquette L, et al. Detection of nitroaromatic and cyclic nitramine compounds by cyclodextrin assisted capillary electrophoresis quadrupole ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1072:73-82.
- [10] Manickam M C D, Pitchumani K, Srinivasan C. Selectivity in photohydroxylation of 4-nitroveratrole and nitroanisoles catalysed by cyclodextrins[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 149(1):131-137.
- [11] 刘波,刘少武,张远波,等. RDX 降感技术研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2012, 10(1): 67-70.
LIU Bo, LIU Shao-wu, ZHANG Yuan-bo, et al. Research progress in reducing sensitivity technique of RDX[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2012, 10(1): 67-70.
- [12] 杨志剑,曾贵玉,李金山,等. 敏感炸药的高效降感技术研究进展[C]//全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集(上). 绵阳:中国工程物理研究院, 2011: 153-160.
YANG Zhi-jian, ZENG Gui-yu, LI Jin-shan, et al. Advances in efficient desensitization of sensitive explosives[C]// The National Hazardous Substances and Safety Emergency Technology Conference (1st). Mi-
anyang: CAEP, 2011:153-160.
- [13] Lin H, Zhu S G, Zhang L, et al. Synthesis and first principles investigation of HMX/NMP cocrystal explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(4): 261-272.
- [14] Shen J P, Duan X H, LUO Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive [J]. *Crystal Growth and Design*, 2011,11(5):1759-1765.
- [15] Frank G. Inclusion compounds[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1975, 64(10):1585-1604.
- [16] Sopková A J. Inclusion Compounds-possibility of their combination and use in different branches of chemistry [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1992, 14(1):5-17.
- [17] Steed J W, Atwood J L. *Supramolecular Chemistry [M]*. (2nd dition). Hoboken: John Wiley and Sons Ltd, 2009:1-10.
- [18] Connors K A. The stability of cyclodextrin complexes in solution [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97: 1325-1357.
- [19] Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98: 1743-1753.
- [20] 邵启明,李鸿云,汤长庚,等. β -环糊精及其硝酸酯与黑索今等包结物的研究[J]. *太原机械学院学报*, 1989, 10(3):1-12.
TAI Qi-ming, LI Hong-yun, TANG Chang-geng, et al. Study on the inclusion complexes of β -cyclodextrin and its nitrate with hexogen[J]. *Journal of North China Institute of Technology*, 1989, 10(3):1-12.
- [21] 姚广滨,崔殿波,邢少锋,等. 硝酸甘油 β -环糊精包合物的研究[J]. *中国医药工业杂志*, 1993, 24(10): 445-447.
YAO Guang-bin, CUI Dian-bo, XING Shao-feng, et al. Study on inclusion complexe of β -cyclodextrin and nitroglycerine[J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 1993, 24(10):445-447.
- [22] 史永文. β -环糊精硝基衍生物的制备及其与 RDX、HMX 的配合[D]. 太原:中北大学, 2009.
SHI Yong-wen. The preparation of β -CD nitrate esters and inclusion of β -CD nitrate esters with RDX, HMX [J]. Taiyuan: North University of China, 2009.
- [23] 厉宝瑄,白文英,王继勋. 硝化纤维素化学工艺学[M]. 北京:国防工业出版社, 1982:43-59.
- [24] 曹端林. 超分子含能化合物的制备及其钝感性能研究[D]. 天津:天津大学, 2008.
CAO Duan-lin. Preparation of supramolecular energetic compounds and study on their insensitivity [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.

- [25] Ruebner A, Statton G, Robitelle D, et al. Cyclodextrin polymer nitrate[C]// Proceedings of the 31st International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2000;12/1-12/10.
- [26] Consaga J P. Energetic composites of cyclodextrin nitrate esters and nitrate ester plasticizers; US, 5114506 [P]. 1992.
- [27] Consaga J P, Gill R C. Synthesis and use of cyclodextrin nitrate [C]// Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe: ICT. 1998.
- [28] Yanagi K, Miyata Y, Kataura H. Highly stabilized β -carotene in carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(4):437-441.
- [29] 王罗新, 吴忠波, 虞新林, 等. 椅式(5,5)单壁碳纳米管内硝基甲烷热解反应的理论研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(5):518-522.
WANG Luo-xin, WU Zhong-bo, TUO Xin-lin, et al. Theoretical study on thermal decomposition of nitromethane confined inside a armchair (5, 5) single-wall carbon nanotube[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(5):518-522.
- [30] 王罗新, 许杰, 邹汉涛, 等. 手性和尺寸对受限单壁碳纳米管内的硝基甲烷热解反应的影响[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(3):721-726.
WANG Luo-xin, XU Jie, ZOU Han-tao, et al. Effect of chirality and size on the thermal decomposition of nitromethane confined inside single-walled carbon nanotube[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2010, 26(3):721-726.
- [31] WANG Luo-xin, YI Chang-hai, ZOU Han-tao, et al. Rearrangement and thermal decomposition of nitromethane confined inside an armchair (5,5) single-walled carbon nanotube [J]. *Chemical Physics*, 2010, 367(2/3):120-126.
- [32] WANG Luo-xin, YI Chang-hai, ZOU Han-tao, et al. On the isomerization and dissociation of nitramide encapsulated inside an armchair (5,5) single-walled carbon nanotube [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 127:232-238.
- [33] WANG Luo-xin, YI Chang-hai, ZOU Han-tao, et al. Adsorption of the insensitive explosive TATB on single-walled carbon nanotubes [J]. *Molecular Physics*, 2011, 109(14):1841-1849.
- [34] Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. N₅⁺: A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(13/14):2004-2009.
- [35] Abou-Rachid H, Hu A G, Timoshevskii V, et al. Nanoscale high energetic materials; A polymeric nitrogen chain N₈ confined inside a carbon nanotube [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100:196401.
- [36] Ji W, Timoshevskii V, Guo H, et al. Thermal stability and formation barrier of a high-energetic material N₈ polymer nitrogen encapsulated in (5, 5) carbon nanotube [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95:021904.
- [37] 高翠玲, 刘旻棠, 黄辉, 等. 填充含能分子的碳纳米管有序阵列的构筑和表征[J]. *含能材料*, 2004, 12(z1):534-536.
GAO Cui-ling, LIU Ming-tang, HUANG Hui, et al. Fabrication and characterization of an ordered array of the energy-containing molecule-filling carbon nanotubes[J]. *Energetic Materials*. 2004, 12(z1):534-536.
- [38] Smeu M, Zahid F, Ji W, et al. Energetic molecules encapsulated inside carbon nanotubes and between graphene layers; DFT calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115:10985-10989.
- [39] Majano G, Mintova S, Bein T, et al. Confined detection of high-energy-density materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(18):6694-6699.
- [40] Majano G, Mintova S, Bein T, et al. High-density energetic material hosted in pure silica MFI-type zeolite nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18:2440-2443.
- [41] Cai H Q, Tian L, Huang B, 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.
- [42] Cai H Q, Yang R J, Yang G C, et al. Host-guest energetic nanocomposites based on self-assembly of multi-nitro organic molecules in nanochannels of mesoporous materials [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22:305602.
- [43] 郭长艳, 张浩斌, 王晓川, 等. 共晶炸药研究进展[J]. *材料导报 A*, 2012, 26(10):49-53.
GUO Chang-yan, ZHANG Hao-bin, WANG Xiao-chuan, et al. Research progress of cocrystal explosive [J]. *Materials Review A: Review*, 2012, 26(10):49-53.
- [44] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50:8960-8963.
- [45] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity; a 2:1 cocrystal of CL-20:HMX[J]. *Crystal Growth and Design*, 2012, 12:4311-4314.
- [46] Lin H, Zhu S G, Zhang L, et al. Intermolecular inter-

- actions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, 113:1591-1599.
- [47] 陈杰,段晓惠,裴重华. HMX/AP 共晶的制备与表征[J]. *含能材料*, 2013, 21(4):409-413.
CHEN Jie, DUAN Xiao-hui, PEI Chong-hua. Preparation and characterization of HMX/AP co-crystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2013, 21(4): 409-413.
- [48] Zhang H B, Guo C Y, Wang X C, et al. Five Energetic Cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π stacking interactions[J]. *Crystal Growth and Design*, 2013, 13:679-687.
- [49] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and properties of a novel energeticenergetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF [J]. *Crystal Growth and Design*, 2012, 12:5155-5158.
- [50] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of CL-20 [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14:3742-3749.
- [51] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Two isostructural explosive cocrystals with significantly different thermodynamic stabilities [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125:1-5.
- [52] King R J, Salvatore K, Davies P J, et al. Composite energetic materials containing nitrotriazalone formed by molecular inclusion [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36:140-144.
- [53] 方国勇,徐丽娜,肖鹤鸣,等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮与 NH_3 及 H_2O 分子间相互作用的理论研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(12):1055-1061.
FANG Guo-yong, XU Li-na, XIAO He-ming, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one with NH_3 and H_2O [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(12):1055-1061.
- [54] Martin S S, Marre S, Guionneau P. Host-guest inclusion compound from nitramine crystals exposed to condensed carbon dioxide [J]. *Chemistry A European Journal*, 2010, 16:13473-13478.
- (上接第 14 页)
- [49] Puri P. Multi scale modeling of ignition and combustion of micro and nano aluminum particles [D]. Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 2008.
- [50] Zenin A A, Finjakov S V. Studying RDX and HMX combustion mechanisms by various experimental techniques [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2009, 45(5):559-578.
- [51] Strunin V A, Nikolaeva L I. Combustion mechanism of RDX and HMX and possibilities of controlling the combustion characteristics of systems based on them [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2013, 49(1):53-63.
- [52] Ordzhonikidze O, Pivkina A, Frolov Y, et al. Comparative study of HMX and CL-20 [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 105:529-534.
- [53] Naya T, Kohga M. Influences of particle size and content of RDX on burning characteristics of RDX-based propellant [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2014, 32:26-34.
- [54] 裴庆,赵凤起,高红旭,等. 三唑含能离子盐在固体推进剂中的应用研究[J]. *兵工学报*, 2014, 35(9): 1388-1392.
PEI Qing, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Research on application of energetic triazole ionic salts in solid propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(9):1388-1392.
- [55] 裴庆,高璇,邱庆顺,等. 一种纳米铝粉燃烧性能测试方法: CN, 201110384499.7 [P]. 2011.