



## 北理工在机械响应分子基单晶材料研究中取得重要进展

发布日期: 2019-10-25 供稿: 化学与化工学院

编辑: 李亚鑫 审核: 李春 阅读次数: 958

近日, 我校化学与化工学院青年教师姚子硕特别研究员设计合成了一种通过分子轮“进动”驱动单晶材料机械伸缩的新型巨热膨胀单晶材料。相关成果以“Giant anisotropic thermal expansion actuated by thermodynamically assisted reorientation of imidazoliums in a single crystal”为题, 发表于顶级学术期刊《Nature Communications》(文章链接: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-12833-y>)。化学与化工学院姚子硕特别研究员为该论文的第一作者和通讯作者, 北理工陶军教授和日本九州大学佐藤治教授为该论文的共同通讯作者。浙江大学孔学谦教授课题组管晗曦(在读博士生, 共同第一作者)对材料进行了固态NMR的表征和分析。

热膨胀是材料的一种基本物理性质。典型的固态材料热膨胀系数( $\alpha$ )小于 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 但一些具有特殊结构的固体材料可以表现出异常的各向异性的巨热膨胀( $\alpha > 100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )和负热膨胀( $\alpha < 0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )性质。这种异常的热膨胀行为, 不仅有助于促进研究者对于材料晶格作用的认识, 同时在设计热控高精度微致动器以及普通材料热膨胀补偿等高端制造方面具有广阔的应用前景。但由于受晶格空间位阻以及分子间作用力阻挠, 相关材料的设计合成一直是分子材料领域面临的巨大挑战。

该课题组在前期草酸根离子分子转动研究工作的基础上(Nature Chemistry, 2014, 6, 1079-1083; Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 717-721), 受陀螺、轮子等宏观进动现象的进一步启发, 提出了以分子轮作为熵

源，利用分子轮“进动”驱动单晶材料巨热膨胀的设计思路。通过化学热力学控制分子轮(咪唑阳离子)静止-转动过程中的分子指向变化这一“进动”行为，设计开发了一种新型的巨热膨胀材料。该材料在一个方向表现出极大的正热膨胀 ( $\alpha = 839 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )，而在垂直方向表现出巨负热膨胀性质 ( $\alpha = -363 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )。伴随着巨热膨胀，单晶材料的宏观尺寸可发生10%的机械伸缩，并且几十次循环后未发现明显性能变化，表明该材料机械性质具有良好的抗疲劳性。结合变温单晶X-射线衍射，变温固体NMR测试、理论计算以及Hirshfeld表面分析，作者对分子运动的详细机理进行了深入的研究分析，为今后相关材料的设计开发提供了进一步的研究思路。

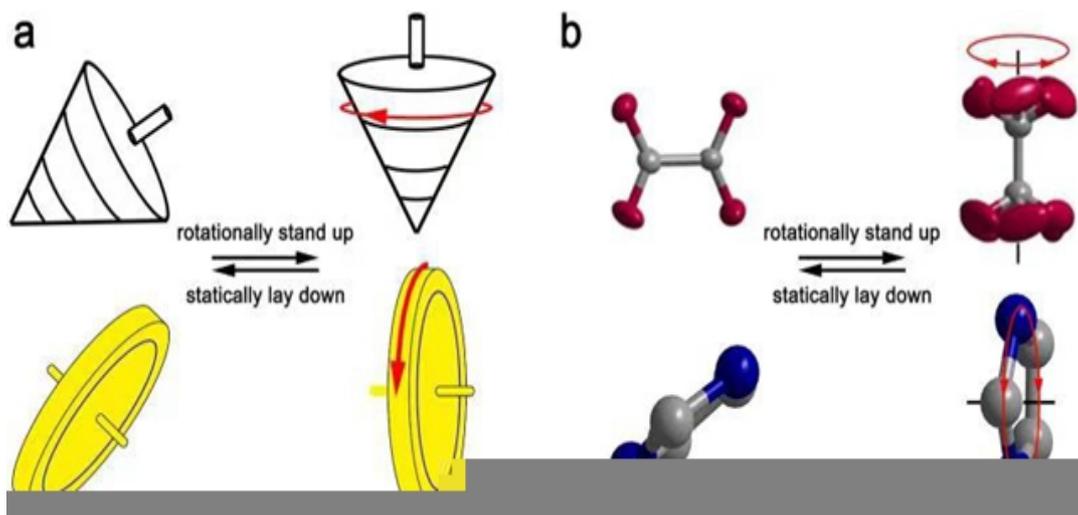


图1 宏观陀螺、轮子以及分子陀螺、分子轮的“进动”行为

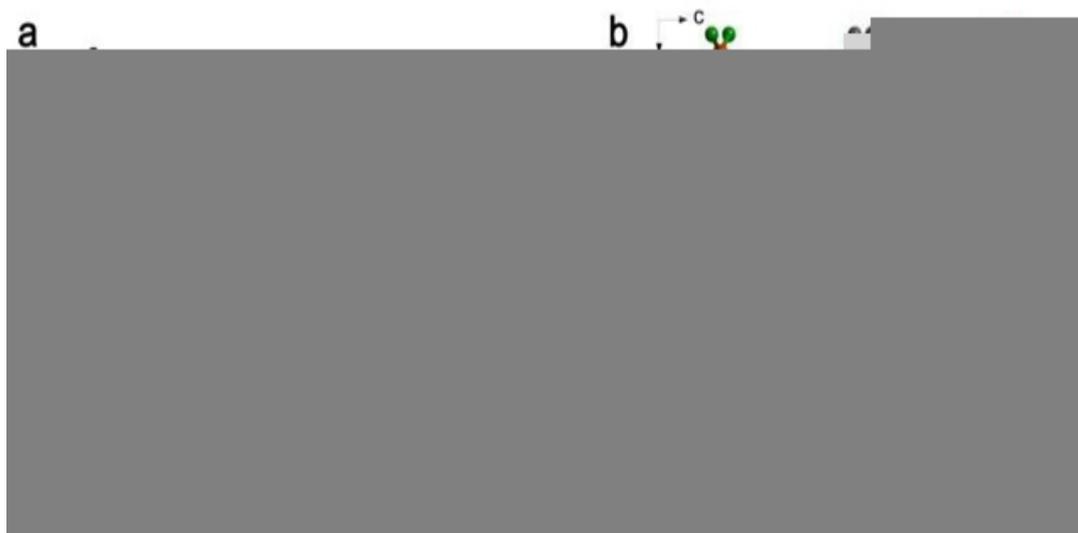


图2 咪唑阳离子静止-转动过程中的分子平面指向变化

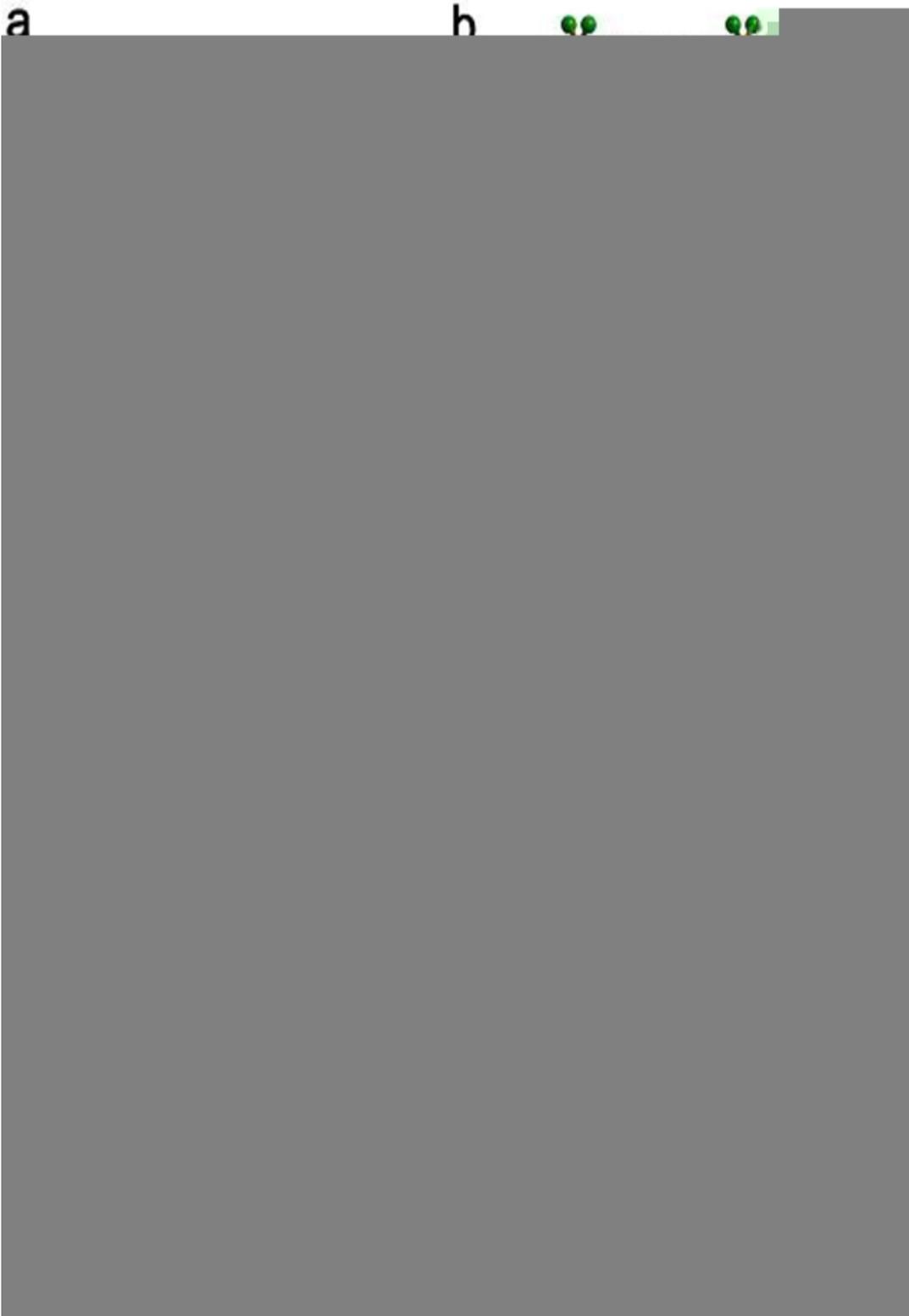


图3 巨热膨胀导致材料宏观机械收缩及其抗疲劳性

该研究进展得到了国家自然科学基金 (21701013, 21325103和21671161)以及北理工学术启动基金的资助。

北理工双稳态功能材料课题组简介：

陶军，北京理工大学化学与化工学院教授，国家杰出青年科学基金获得者。2008年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”、2009年获福建省杰出青年基金、2013年获国家杰出青年基金、2014年获福建省高校领军人才和福建省科技创新领军人才称号。2016年9月调入北京理工大学化学与化工学院。现主要从事分子磁性与功能材料研究，在*Angew. Chem., Int. Ed.*、*Chem. Soc. Rev.*、*J. Am. Chem. Soc.*等学术期刊上发表多篇学术论文。

姚子硕，北京理工大学化学与化工学院特别研究员，日本九州大学博士、博士后，主要从事力、磁、电等多功能耦合的柔性分子基材料的研究工作，作为第一作者或通讯作者在*Nat. Chem.*、*Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem., Int. Ed.*等高水平期刊发表多篇学术论文。课题组主页：<http://www.tao-lab.cn/>

分享到：