

文章编号:1006-9941(2021)09-0855-16

# 含能共晶制备及应用研究进展

杭贵云,余文力,王涛,王金涛,沈慧铭

(火箭军工程大学 核工程学院, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 共晶是指不同种类的中性组分在分子间非共价键的作用下形成的具有固定比例与特殊结构的晶体,属于超分子领域范畴。共晶技术是一种新型的含能材料改性方法手段,具有广阔的发展前景与应用价值。共晶可以降低含能材料的感度,提高安全性,改善力学性能、热性能与能量密度。综述了含能共晶制备及应用研究进展,其中包括共晶炸药国内外研究现状、制备方法、表征方法、形成机理。介绍了含能共晶面临的问题:部分共晶炸药性能有待进一步改善;共晶炸药制备条件苛刻,产率低;共晶炸药的测试表征手段较为单一。指出了今后研究的重点方向为:加强多组分含能共晶的研究;改善共晶炸药制备工艺,提高产量;研究共晶的结晶动力学行为,寻求共晶的最佳结晶条件以及寻找良好的表征共晶结构的方法手段。

**关键词:** 物理化学;含能材料;共晶炸药;感度;力学性能;能量密度

**中图分类号:** TJ55; O641

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2020322

## 1 引言

在含能材料领域,存在一个较为普遍的现象,就是能量密度与安全性之间存在相互矛盾,即能量密度越高,感度越高,安全性越差,因此如何在能量密度与安全性这一对矛盾中寻求平衡点或折中点,始终是研究人员关注的重点。为了提高含能材料的安全性,使其满足使用要求,需要选用钝感炸药或对现有含能材料进行降感处理。目前,在降低含能材料感度与提高安全性方面,国内外通常采用的方法包括以下几种:①研制新型高能钝感炸药;②采用特殊的工艺,使得炸药颗粒球形化或纳米化;③采用包覆手段,在炸药外层包覆一定厚度的降感剂;④向炸药中加入粘结剂、钝感剂等组分,制备高聚物粘结炸药(PBXs)。上述几种方法在降感方面均取得了一定的成效,但也存在相应的问题。例如,新型高能钝感炸

药的研制周期长、成本高,需要大量的实验与理论计算作为基础,也存在一定的危险性;炸药颗粒球形化或纳米化过程中容易出现团聚现象,存在分散性不好、容易转晶等缺陷;采用包覆手段时,只能对外层的炸药进行包覆,内部的炸药无法包覆,从而导致降感效果不佳;由于粘结剂、钝感剂等组分能量密度较低,导致PBXs的威力减小幅度较大,对能量特性产生不利影响。

近年来,共晶成为一种改善含能材料性能的有效途径,引起了国内外同行的关注并得到了相应的发展与应用。通常认为,共晶是指两种或两种以上的中性组分在分子间非共价键(如氢键、范德华力、 $\pi$ - $\pi$ 键、卤键等)作用下形成的具有固定比例与特定结构的晶体,属于超分子领域范畴<sup>[1-2]</sup>。对于含能材料,共晶可以改变分子的组装与排列方式,降低感度,提高安全性。此外,共晶还可以改善含能材料的氧平衡系数、力学性能与热性能,提高含能材料的能量密度。正因为如此,共晶成为含能材料领域一个热门的话题。

含能共晶研究取得了一定的成果,国内外也成功合成了一系列共晶炸药,并对其结构与性能进行了测试表征,但现阶段含能共晶的研究仍处于起步阶段,研究重点和焦点仍停留在理论计算与实验探索层面,还没有形成健全的理论基础、完善的体系方

收稿日期:2020-12-15;修回日期:2021-01-20

网络出版日期:2021-03-23

基金项目:陕西省高校科协青年人才托举计划资助项目(编号:20200604)

作者简介:杭贵云(1989-),男,博士,讲师,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail:1910319052@qq.com

引用本文:杭贵云,余文力,王涛,等.含能共晶制备及应用研究进展[J].含能材料,2021,29(9):855-870.

HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Research Progress of Preparation and Application of Energetic Cocrystals[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(9):855-870.

法、科学的评价依据,制约共晶炸药发展的矛盾问题依然较多。为此,综述了含能共晶制备及应用研究进展,其中包括共晶炸药国内外研究现状、制备方法、表征方法、形成机理,指出了含能共晶领域存在的矛盾问题与今后研究的重点方向,为含能共晶的研究提供参考。

## 2 共晶炸药研究现状

### 2.1 国外研究现状

虽然共晶的出现已有较长时间,但起初共晶主要用于药物领域,在含能材料领域应用的时间很短。1978年<sup>[3]</sup>,美国以奥克托今(HMX)与高氯酸铵(AP)为原料,制备了HMX/AP共晶。与AP相比,HMX/AP共晶的吸湿性大幅度降低,同时保持了较高的能量密度。受当时条件的限制,HMX/AP共晶并没有引起研究人员的广泛关注。从某种程度上来说,2010年Landenberger等<sup>[4]</sup>报道的2,4,6-三硝基甲苯(TNT)系列的含能共晶与2011年Bolton等<sup>[5]</sup>报道的六硝基六氮杂异伍兹烷/2,4,6-三硝基甲苯(CL-20/TNT)共晶炸药才真正引起人们的关注,也开辟了含能共晶研究的新领域。

#### (1) 共晶炸药国外实验研究现状

在实验研究方面,国外采用不同的方法制备了一系列共晶炸药,对其晶体结构、热性能与感度等相关的性能进行了测试表征。表1中列出了国外先后报道的一系列共晶炸药,包括共晶炸药报道的时间、形成共晶的不同组分、制备方法、主要性能与优缺点。

#### (2) 共晶炸药国外理论研究现状

在共晶炸药理论研究方面,国外主要是分析共晶炸药中组分间的作用力,从微观层面阐述共晶炸药的形成机理。例如,Bolton等<sup>[6]</sup>通过对CL-20/HMX共晶炸药的晶体结构进行分析,发现CL-20与HMX分子间存在CH...O形式的氢键作用。Landenberger等<sup>[8-9]</sup>研究发现,在DADP/TCTNB共晶中,DADP中的过氧基团(—O—O—基团)与TCTNB中的苯环之间存在较强的静电作用,主要是由于过氧基团中电荷聚集较多,呈现出电负性,而苯环为缺电子基团,二者之间存在较强的引力作用。同时,在该共晶中,DADP与TCTNB分子间的作用力即为静电作用,无卤键作用。类似地,在DADP/TBTNB共晶中,DADP与TBTNB分子间也存在静电作用。与上述两种共晶不同的是,在DADP/TITNB共晶中,存在I...O形式的卤键作用,无

静电作用,并且卤键作用是促使DADP与TITNB形成共晶的驱动力。Landenberger等<sup>[4]</sup>研究发现,TNT与萘、蒽、菲、氨基苯甲酸等均能形成共晶化合物,且在有些共晶化合物中普遍存在 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,进而推测在其他类型的芳香族共晶化合物中,也有可能存在 $\pi$ - $\pi$ 相互作用。

### 2.2 国内研究现状

#### (1) 共晶炸药国内实验研究现状

由于共晶方法在含能材料改性方面的优势,含能共晶的研究也引起了国内人员的兴趣。目前,国内已成功合成了部分共晶炸药并测试了其性能,表2中列出了国内先后报道的部分共晶炸药。根据实验测试结果,图1中给出了部分共晶炸药的晶体结构。

#### (2) 共晶炸药国内理论研究现状

表2中所列的共晶炸药,主要是采用实验方法对其结构与性能进行了测试表征。除了实验方法,理论计算方法也是目前设计新型含能材料分子、预测含能材料的晶体结构、研究含能材料的性能时通常采用的一种方法。对于共晶炸药,通过理论计算,可以预测其晶体结构与相关的物理化学性能,揭示共晶炸药的形成机理,从而更好地指导共晶炸药的配方设计、配比选取与性能预测等研究工作。在前期,国内的研究人员也采用理论计算方法,对含能共晶开展了相关的研究。

卫春雪等<sup>[76-77]</sup>建立了组分比例为1:1的HMX/TATB共晶炸药模型,通过计算表明HMX/TATB共晶属于 $P\bar{1}$ 、 $P2_12_12_1$ 、 $P2_1/c$ 三种空间群的可能性最大,共晶改善了HMX的力学性能,HMX与TATB分子间存在氢键作用与强范德华力作用。林鹤<sup>[78-80]</sup>等通过对HMX/FOX-7、奥克托今/2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(HMX/LLM-105)三种共晶的计算发现,三种共晶炸药的感度均低于HMX,即FOX-7、NTO与LLM-105发挥了降感作用,提高了共晶炸药的安全性,共晶炸药中均存在氢键与范德华力的共同作用,其中主要体现为氢键作用,其次为范德华力作用。Chen等<sup>[81]</sup>研究表明,六硝基六氮杂异伍兹烷/4,10-二硝基-4,10-二氮杂-2,6,8,12-四氧杂异伍兹烷(CL-20/TEX)共晶炸药属于单斜晶系,空间群为 $C2/c$ ,其能量密度低于CL-20,但高于TEX,CL-20与TEX分子间存在氢键与色散力的共同作用,形成共晶后,CL-20分子中引发键的强度增大,预示共晶炸药的感度降低,安全性提高。Ding等<sup>[82]</sup>通过对CL-20/NQ共晶模型的计算表明,组分为1:1的共晶模型力学性

表1 国外报道的部分共晶炸药

Table 1 Some cocrystal explosives reported by abroad researchers

序号	报道时间	组分1	组分2	制备方法	主要性能与优缺点
1	1978 <sup>[3]</sup>	HMX	AP	溶剂挥发法	HMX/AP共晶的吸湿性比AP低很多,极大地改善了推进剂的性能,可为新型推进剂的配方设计提供借鉴,但实验具有不可重复性,没有表征共晶的结构。
2	2010 <sup>[4]</sup>	TNT	萘、葱、菲、氨基苯甲酸等	溶剂挥发法	TNT与萘、葱、菲、氨基苯甲酸等均能形成共晶化合物,组分为1:1,共晶具有独特的晶体结构与参数。
3	2011 <sup>[5]</sup>	CL-20	TNT	溶剂挥发法	共晶炸药的感度得到大幅度降低,安全性得到提高,共晶炸药的热稳定性得到改善。
4	2012 <sup>[6]</sup>	CL-20	HMX	溶剂挥发法	共晶炸药的撞击感度比CL-20低,与HMX相当,密度高于HMX,爆速比HMX高100 m·s <sup>-1</sup> 左右。
5	2012 <sup>[7]</sup>	HMX	非含能材料	溶剂挥发法	共晶炸药的机械感度比HMX低,安全性提高,但能量密度减小幅度较大。
6	2013 <sup>[8]</sup> 2015 <sup>[9]</sup>	DADP	TCTNB TBTNB TITNB	溶剂挥发法	三种共晶炸药中各组分比例均为1:1,共晶炸药具有相似的晶体结构,性能相近,共晶改善了DADP的密度、氧平衡系数与感度等性能。
7	2013 <sup>[10]</sup>	MET	DNB	溶剂挥发法	共晶炸药的颜色、性能与各组分存在很大差异,共晶炸药中存在氢键与 $\pi$ - $\pi$ 堆积共同作用。
8	2014 <sup>[11]</sup>	CL-20	HMX	超声共振法	共晶炸药的热性能得到改善,能量密度较高,但共晶的降感效果不好,安全性不够理想。
9	2015 <sup>[12]</sup>	CL-20	TPPO	蒸发溶剂法	共晶炸药中CL-20分子结构发生改变,共晶中存在氢键作用。
10	2016 <sup>[13]</sup>	CL-20	MDNT	超声共振法	共晶的摩擦感度比CL-20低,撞击感度、静电感度与CL-20相当,降感效果不太理想,热分解温度降低。
11	2016 <sup>[14]</sup>	TNB	TBTNB TITNB	溶剂挥发法	两种共晶炸药的结构相似,感度与热稳定性介于各组分之间,安全性得到提高,热稳定性增强。
12	2016 <sup>[15]</sup>	CL-20	DNP DNG	蒸发溶剂法	共晶炸药的热分解温度比DNP、DNG高,热稳定性得到提高。
13	2017 <sup>[16]</sup>	DAF	ADNP	溶剂挥发法	共晶炸药的感度高于DAF与ADNP,能量密度介于各组分之间。
14	2020 <sup>[17]</sup>	HNT0	AN	溶剂挥发法	共晶的晶体形貌与HNT0、AN存在明显差异,撞击感度与摩擦感度较AN有大幅度降低,显著提高了安全性,可为新型推进剂的设计提供参考。
15	2020 <sup>[18]</sup>	CL-20 HMX	FOX-7	喷雾干燥法	CL-20/FOX-7、HMX/FOX-7共晶的组分比例分别为2:1、4:1,平均粒径分别为3.3 $\mu$ m、4.6 $\mu$ m,HMX/FOX-7共晶的热稳定性更好,共晶的撞击感度低于CL-20与HMX,安全性提高。
16	2020 <sup>[19]</sup>	PA	2,3-DMT 2,4-DMT	溶剂挥发法	共晶炸药的结构相似,晶体形貌与原料存在较大差异,撞击感度比PA降低80%,安全性得到显著提高。

注: DADP:二聚过氧化丙酮;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;MET:10-甲基吩噻嗪;DNB:1,3-二硝基苯;TPPO:三苯基氧磷;MDNT:1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑;TNB:1,3,5-三硝基苯;DNP:2,4-二硝基-2,4-二氮戊烷;DNG:3,5-二硝基-3,5-二氮庚烷;DAF:3,4-二氨基呋喃;ADNP:4-氨基-3,5-二硝基吡唑;HNT0:3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮;AN:硝酸铵;FOX-7:1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烷;PA:三硝基苯酚;2,3-DMT:2,3-二氨基甲苯;2,4-DMT:2,4-二氨基甲苯。

能最佳,分子间的作用力最强,炸药的稳定性最好,形成共晶的可能性最大,CL-20与NQ分子之间的作用力主要体现为N—H...O、C—H...O、C—H...N形式的氢键作用以及O...N与O...O形式的范德华力作用。Zhu等<sup>[83]</sup>以六硝基六氮杂异伍兹烷/3,4-二硝基吡唑(CL-20/3,4-DNP)共晶炸药为研究对象,计算发现共晶炸药属于三斜晶系,空间群为*P*<sub>1</sub>,单个晶胞中包含2个CL-20与2个DNP分子,CL-20与DNP

分子间存在氢键与范德华力的共同作用,这也是共晶形成并稳定存在的内在驱动力。Han等<sup>[84]</sup>预测了不同比例的HMX/MDNI共晶炸药的性能,发现组分比例为1:1的共晶模型最稳定,力学性能最佳,HMX分子中N—NO<sub>2</sub>键的键长减小,引发键的强度增大,感度降低。

根据国内开展的相关研究,图2中给出了理论预测的部分共晶炸药的晶体结构。

表2 国内报道的部分共晶炸药

Table 2 Some cocrystal explosives reported by domestic researchers

序号	报道时间	组分1	组分2	制备方法	主要性能与优缺点
1	2007 <sup>[20-21]</sup>	硝酸脲	RDX	冷却结晶法	共晶的感度比RDX低,安全性得到提高,共晶提高了废硝酸的利用效率,但没有测试共晶的结构。
2	2011 <sup>[22]</sup>	HMX	TATB	溶剂-非溶剂法	共晶的晶体形貌、热性能与各组分之间存在很大差异,撞击感度比HMX低很多,安全性大幅度提高。
3	2012 <sup>[23]</sup>	CL-20	BTF	蒸发溶剂法	共晶炸药的密度低于CL-20,高于BTF,感度高于BTF,低于CL-20。
4	2012 <sup>[24-25]</sup>	CL-20	TNT	蒸发溶剂法	共晶炸药属于正交晶系,组分比例为1:1,熔点比TNT高50℃左右,使CL-20的撞击感度降低87%,显著提高了安全性。
5	2013 <sup>[26-27]</sup>	CL-20	DNB	溶剂挥发法	共晶炸药的感度远低于CL-20,但能量密度低于CL-20,威力减小。
6	2013 <sup>[28]</sup>	TNB	TNT	蒸发溶剂法	共晶的形貌与原料明显不同,感度低于TNB与TNT,安全性得到改善。
7	2013 <sup>[29]</sup>	HMX	NMP	溶剂挥发法	共晶炸药的感度介于NMP与HMX之间,分子间存在氢键作用。
8	2013 <sup>[30]</sup>	HMX	DMI	溶剂挥发法	共晶炸药属于单斜晶系,分子之间的作用力主要是氢键、范德华力与静电力作用,感度与威力低于HMX。
9	2013 <sup>[31]</sup>	CL-20	CPL	蒸发溶剂法	共晶炸药的晶体结构、熔点与各组分之间存在较大差异,撞击感度低于CL-20,安全性提高。
10	2013 <sup>[32-33]</sup>	BTF	TNB及其衍生物	蒸发溶剂法	共晶炸药的感度低于BTF,安全性提高,密度均大于1.8 g·cm <sup>-3</sup> ,能量密度略低于BTF,保持了较高的威力。
11	2013 <sup>[34]</sup>	HMX	AP	溶剂-非溶剂法	共晶呈规则的长条状,与单组分相比形貌变化很大,共晶微溶于水,溶解为0.034 g/100 mL H <sub>2</sub> O,比AP低很多。
12	2014 <sup>[35]</sup>	TNT	AN	溶剂挥发法	共晶的形貌、颜色与TNT、AN有显著差异,热分解温度低于TNT与AN,共晶的吸湿性远低于AN。
13	2014 <sup>[36]</sup>	CL-20	NMP	溶剂挥发法	共晶炸药的撞击感度比CL-20低很多,安全性提高,共晶炸药保持了CL-20高威力的优势。
14	2014 <sup>[37]</sup>	BTF	DNB	蒸发溶剂法	共晶炸药的熔点、感度与能量密度介于各组分之间,共晶改善了原料BTF与DNB的性能。
15	2015 <sup>[38]</sup>	CL-20	TATB	溶剂-非溶剂法	共晶炸药颗粒规则,平均粒径在3~5 μm之间,热分解温度低于CL-20与TATB,撞击感度低于CL-20,与HMX相当,密度与爆轰参数略低于CL-20,但高于TATB与HMX。
16	2015 <sup>[39]</sup>	CL-20	TNT	喷雾干燥法	共晶炸药颗粒近似呈球形,粒径小于1 μm,与原料完全不同,共晶炸药的熔点比TNT高56℃左右,热分解温度略高于CL-20,特性落高比CL-20提高36.2 cm,安全性显著提高。
17	2015 <sup>[40]</sup>	NTO	TZTN	蒸发溶剂法	共晶炸药的熔点高于TZTN,撞击感度高于NTO,与TZTN相当。
18	2015 <sup>[41]</sup>	BTF	DNAN	蒸发溶剂法	共晶炸药的晶体形貌发生显著改变,撞击感度远低于BTF,安全性提高。
19	2015 <sup>[42]</sup>	HMX	TNT	喷雾干燥法	共晶炸药的晶体形貌与HMX、TNT相比存在很大的差异,感度比HMX低很多,安全性得到有效改善,热稳定性提高。
20	2015 <sup>[43]</sup>	NNAP	TNT TNP MHN	蒸发溶剂法	三种共晶炸药中组分比例均为1:1,共晶炸药的结构、热性能与原料相比存在很大的差异,感度降低,安全性得到提高。
21	2015 <sup>[44]</sup>	CL-20	HMX	研磨法	研磨时间较短时,不会形成共晶,最终形成的共晶炸药的颗粒尺寸小于200 nm,颗粒呈圆球形。
22	2016 <sup>[45]</sup>	CL-20	2,4-DNT	蒸发溶剂法	共晶炸药的撞击感度与摩擦感度大幅度降低,但由于DNT的能量较低,共晶炸药的威力减小幅度较大。
23	2016 <sup>[46]</sup> 2018 <sup>[47]</sup>	CL-20	2,5-DNT	蒸发溶剂法	共晶的撞击感度(特性落高)比CL-20提高24 cm,撞击感度显著降低,熔点比DNT提高72.4℃,热分解温度比CL-20低34.2℃。
24	2016 <sup>[48]</sup>	BTO	ATZ	蒸发溶剂法	共晶的晶体形貌、晶体结构与各组分明显不同,共晶的撞击感度较低,安全性较好。
25	2017 <sup>[49]</sup>	TATB	HMX	溶剂-非溶剂法	共晶炸药的撞击感度较HMX大幅度降低,安全性能得到有效改善与提高,同时共晶具有较高的能量密度。
26	2017 <sup>[50]</sup>	TNT	TNCB	蒸发溶剂法	共晶炸药的熔点低于TNT与TNCB,撞击感度降低,能量密度高于TNT,与TNCB接近。

续表

序号	报道时间	组分 1	组分 2	制备方法	主要性能与优缺点
27	2017 <sup>[51]</sup>	HMX	PNO	蒸发溶剂法	共晶炸药属于正交晶系,晶体结构与原料相比存在很大差异,能量密度低于HMX。
28	2017 <sup>[52]</sup>	CL-20	MTNP	蒸发溶剂法	共晶炸药的熔点比MTNP高123℃,热分解温度比CL-20、MTNP低28℃左右,共晶保持了CL-20高能量密度的优势,撞击感度与摩擦感度远低于CL-20,与RDX、HMX相当。
29	2017 <sup>[53]</sup>	HMX	ANPZO	气相扩散法	共晶炸药的热分解温度低于CL-20,高于ANPZO,特性落高为59 cm,撞击感度比HMX降低了96.7%,安全性大幅度提高,密度、爆速与HMX接近,具有较高的能量密度。
30	2017 <sup>[54]</sup>	CL-20	LLM-116	溶剂挥发法	共晶炸药的晶体形貌与原料存在明显差异,结构与热性能发生变化,撞击感度比CL-20降低67%。
31	2017 <sup>[55]</sup>	CL-20	HMX	喷雾干燥法	共晶炸药的颗粒呈球形,存在团聚现象,粒径分布在0.5~5 μm之间,晶体形貌与原料存在明显差异,热分解温度为246.98℃,撞击感度比CL-20提高34.2 cm,摩擦感度比CL-20降低36%。
32	2017 <sup>[56]</sup>	TNB	NNAP	溶剂挥发法	共晶炸药的晶体形貌、结构与各组分存在较大差异,共晶中存在氢键与 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用。
33	2017 <sup>[57]</sup>	CL-20	NQ	真空冷却干燥法	与CL-20、NQ相比,共晶炸药的晶体形貌发生显著变化,机械感度比CL-20低很多,安全性提高。
34	2017 <sup>[58]</sup>	CL-20	RDX	蒸发溶剂法	共晶炸药的形貌与CL-20、RDX存在很大差异,撞击感度较CL-20大幅度降低。
35	2018 <sup>[59]</sup>	CL-20	HMX	机械球磨法	球磨时间对共晶炸药的形貌和粒径存在较大影响,最终得到的共晶炸药呈球形,棱角消失,表面光滑,粒径分布在80~250 nm,热分解温度比CL-20降低7℃左右,撞击感度与摩擦感度较原料CL-20有大幅度降低。
36	2018 <sup>[60]</sup>	CL-20	HMX	悬浮液法	共晶炸药晶体呈立方体结构,颗粒大小均匀,平均粒径约12 μm,热分解温度低于HMX,与CL-20相当,撞击感度较CL-20、HMX有大幅度提高。
37	2018 <sup>[61]</sup>	CL-20	HMX	液相超声法	共晶炸药颗粒为片状结晶,粒径在1 μm左右,热分解温度比CL-20低4.53℃,热稳定性与CL-20相当,特性落高比CL-20提高24.7 cm,比HMX高18.2 cm,共晶的降感效果显著。
38	2018 <sup>[62]</sup>	CL-20	HMX	机械球磨法	球磨后得到的共晶炸药颗粒呈球形,平均粒径为81.6 nm,共晶炸药的特性落高比CL-20、HMX分别提高17.62 cm、5.48 cm。
39	2018 <sup>[63]</sup>	CL-20	TATB	机械球磨法	球磨后共晶炸药的微观形貌呈类球形,粒度呈正态分布,平均粒径为61.3 nm,热分解温度低于CL-20与TATB,热稳定性略有降低,撞击感度与摩擦感度远低于CL-20,但热感度高于CL-20与TATB。
40	2018 <sup>[64]</sup>	HMX	RDX	机械球磨法	共晶炸药形貌呈类球形,粒度呈正态分布,平均粒径为250.1 nm,热分解温度介于HMX与RDX之间,撞击感度与摩擦感度低于原料,但热感度高于原料。
41	2018 <sup>[65]</sup>	HMX	HNS	机械球磨法	共晶炸药颗粒呈球形,平均粒径为93.2 nm,热分解活化能高于原料,热稳定性提高,特性落高大于90 cm,摩擦感度为8%,均低于HMX与HNS,安全性得到显著提高。
42	2018 <sup>[66]</sup>	MTNP	CL-20	蒸发溶剂法	共晶炸药中组分比例为1:1,属于单斜晶系,空间群为P2 <sub>1</sub> ,共晶炸药的形貌、结构与原料差异很大,分子间存在氢键的作用。
43	2018 <sup>[67]</sup>	CL-20	2,4-MDNI 4,5-MDNI	蒸发溶剂法	两种共晶炸药的晶体结构存在较大差异,感度均低于CL-20,安全性能提高,共晶炸药分子间存在氢键与硝基- $\pi$ 类型的相互作用。
44	2018 <sup>[68-69]</sup>	DNDAP	CL-20	蒸发溶剂法	共晶炸药的晶体形貌、粒径、热性能与原料存在较大的差异性,撞击感度与摩擦感度比CL-20低很多。
45	2018 <sup>[70]</sup>	ADN	18C6	溶剂挥发法	共晶炸药中ADN与18C6的组分比例为1:1,共晶中存在氢键作用,ADN的吸湿性为18%,共晶的吸湿性为1.2%,远低于ADN。
46	2019 <sup>[71]</sup>	CL-20	1,4-DNI	蒸发溶剂法	共晶炸药具有较高的能量密度和热稳定性,爆轰性能低于CL-20,但明显高于1,4-DNI,撞击感度低于CL-20与HMX,安全性显著提高。
47	2019 <sup>[72]</sup>	CL-20	TFAZ	蒸发溶剂法	共晶炸药具有较好的热稳定性与较低的撞击感度,同时具有较高的晶体密度与爆轰性能。
48	2020 <sup>[73]</sup>	CL-20	TKX-50	溶剂-非溶剂法	共晶炸药的热分解温度低于CL-20与TKX-50,撞击感度显著低于CL-20,能量密度略低于CL-20。

续表

序号	报道时间	组分1	组分2	制备方法	主要性能与优缺点
49	2020 <sup>[74]</sup>	CL-20	TNT	机械球磨法	共晶炸药颗粒呈球形,粒径尺寸为119.5 nm左右,熔点为132 °C,热分解温度为235.5 °C,特性落高比CL-20提高26 cm,摩擦感度比CL-20降低32%,安全性得到明显提高。
50	2020 <sup>[75]</sup>	CL-20	HMX	超高效混合方法	共晶炸药的形貌、粒径与原料存在显著差异,摩擦感度比CL-20降低16%,特性落高比CL-20提高28.6 cm,比HMX提高11.5 cm,安全性显著提高。共晶炸药与推进剂组分间存在较好的相容性。

注: RDX: 环三亚甲基三硝胺; TATB: 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯; BTF: 苯并三氧化吡啶; NMP: 氮甲基吡咯烷酮; DMI: 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮; CPL: 己内酰胺; NTO: 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮; TZTN: 5,6,7,8-四氢四唑[1,5-b][1,2,4-]三嗪; DNAN: 2,4-二硝基苯甲醚; NNAP: 1-硝基萘; TNP: 2,4,6-三硝基苯酚; MHN: 六硝基甘露醇; 2,4-DNT: 2,4-二硝基甲苯; 2,5-DNT: 2,5-二硝基甲苯; BTO: 5,5'-联四唑-1,1'-二羟; ATZ: 1-氨基-1,2,3-三唑; TNCB: 2,4,6-三硝基氯苯; PNO: 氮氧吡啶; MTNP: 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑; ANPZO: 2,6-二氨基-3,5-二硝基-吡嗪-1-氧; LLM-116: 4-氨基-3,5-二硝基吡唑; NQ: 硝基胍; HNS: 六硝基萘; 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; DNDAP: 2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷; ADN: 二硝酰胺铵; 18C6: 18-冠醚-6; 1,4-DNI: 1,4-二硝基咪唑; TFAZ: 三唑吡阿兹平; TKX-50: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑胺盐。

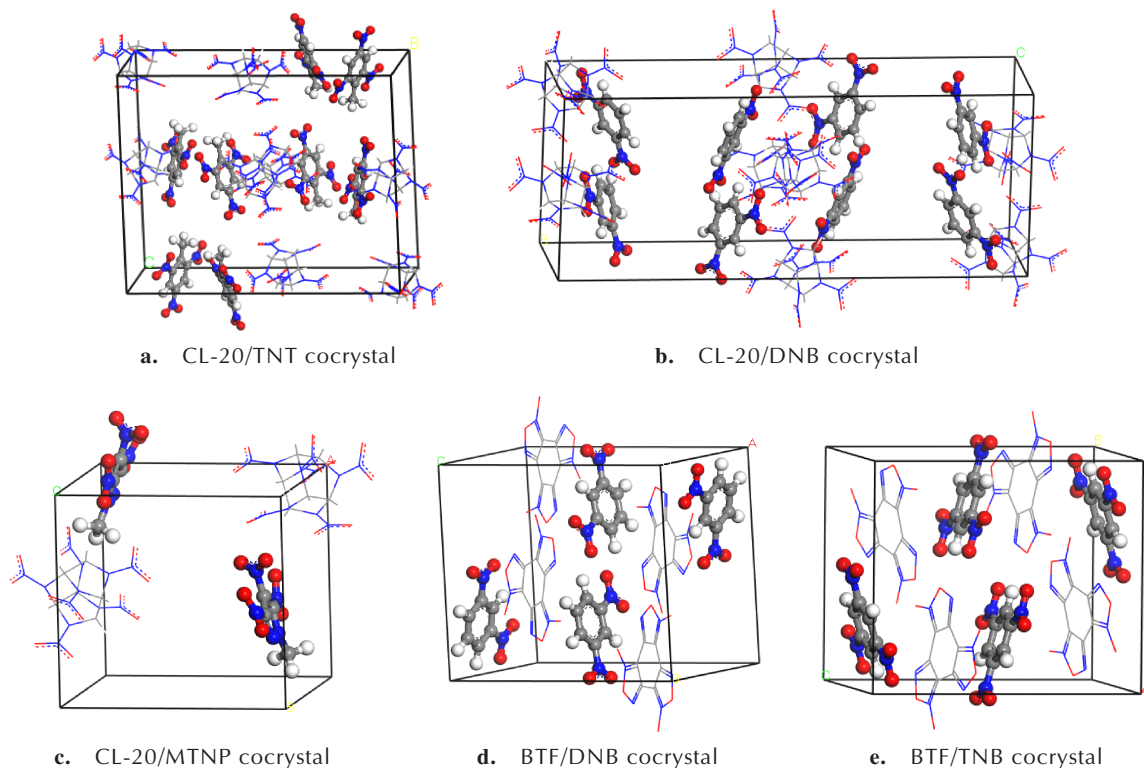


图1 实验测得的部分共晶炸药的晶体结构

Fig.1 Crystal structures of some cocrystal explosives obtained from experimental test

### 3 共晶炸药的制备方法

制备共晶炸药时,常见的方法主要有以下几种:

#### (1) 溶液法

溶液法是目前国内外采用最多,也是最有效的共晶炸药制备方法,例如表1与表2中所列的共晶炸药,其中大部分都是采用溶液法制备的。溶液法通常又可以分为以下几种:①蒸发溶剂法;②冷却结晶法;③溶剂-非溶剂法;④悬浮液法。

蒸发溶剂法又称溶剂挥发法,是指将共晶炸药的

各组分按照一定的比例溶解于特定的溶剂中,将溶剂缓慢蒸发,即可得到共晶炸药的样品。该方法操作步骤少,安全系数高,操作过程相对比较简单,可以得到晶体品质较好、形貌规则有序的共晶炸药样品,但制备过程较慢,耗时较长。此外,采用该方法制备共晶炸药时,溶剂的选择至关重要,常用的溶剂有乙醇、异丙醇、丙酮、二甲基亚砜等。溶剂挥发法适用于制备各组分在溶剂中溶解度相当的共晶炸药,例如CL-20/HMX<sup>[6]</sup>、CL-20/TNT<sup>[5,24-25]</sup>、HMX/NMP<sup>[29]</sup>、ADN/18C6<sup>[70]</sup>、CL-20/1,4-DNI<sup>[71]</sup>等共晶炸药都是采用溶剂挥发法制备的。

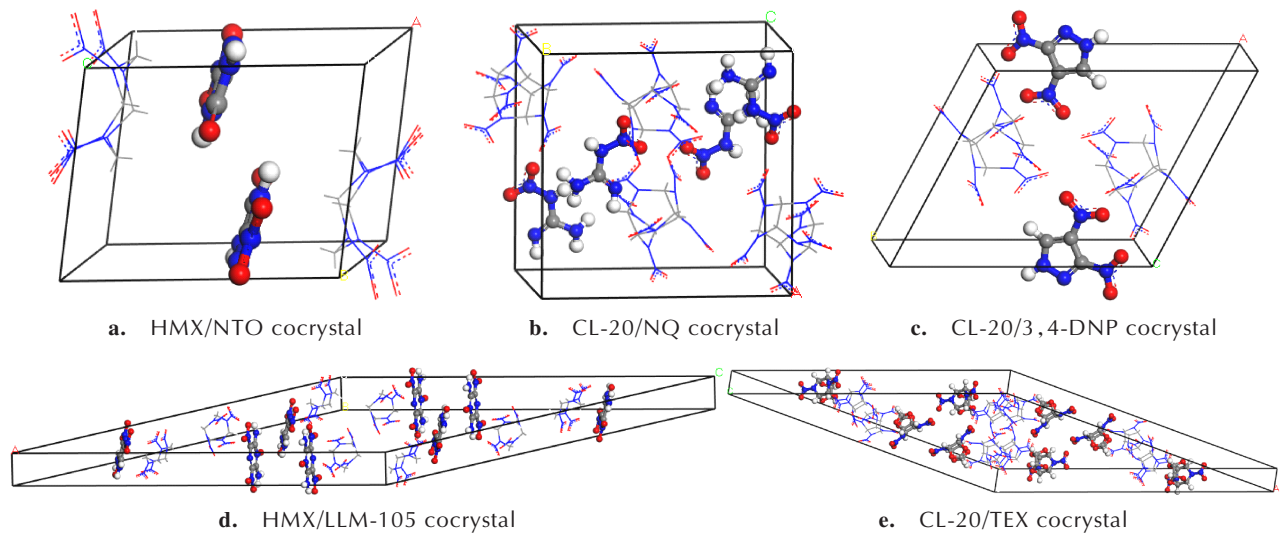


图2 理论预测的部分共晶炸药的晶体结构

Fig.2 Crystal structures of some cocrystal explosives obtained from theoretical prediction

冷却结晶法是将共晶炸药各组分解于特定的溶剂中,而后降低温度,使共晶炸药样品析出,该方法适用于溶解度受温度影响较大的共晶的制备。冷却结晶法的操作也相对简单,但需要了解或者事先测定共晶炸药各组在不同温度下的溶解度。例如,周润强等<sup>[20-21]</sup>采用冷却结晶法,制备了硝酸脲/RDX含能共晶。

溶剂-非溶剂法是一种根据溶质在溶剂中溶解度的变化来析出晶体的共晶炸药制备方法。采用溶剂-非溶剂法制备共晶的主要原理为:前驱体溶解在溶剂中形成溶液,然后向溶液中加入非溶剂或者将溶液加入非溶剂中,由于溶剂与非溶剂互溶,导致前驱体在溶剂中的溶解度降低,迅速达到过饱和状态,然后析出晶体,得到目标产物。采用该方法制备共晶炸药时,只需要在溶液中进行操作即可,因此安全性较好。溶剂-非溶剂法适用于炸药分子间存在较强作用力,难以在溶剂中溶解的含能共晶的制备,例如HMX/TATB<sup>[22]</sup>、CL-20/TATB<sup>[38]</sup>、CL-20/TKX-50<sup>[73]</sup>共晶炸药都是采用该方法制备的。

悬浮液法是将各组分按照一定的比例溶解于溶剂中,对溶液施加超声震荡操作,形成悬浮液,而后将悬浮液置入一定的温度条件下,缓慢搅拌,待溶剂挥发完以后,即可得到共晶炸药样品。该方法与蒸发溶剂法相似,都是将溶液中的溶剂挥发,从而得到共晶样品,并且操作过程是在溶液中的,因此安全性较好,操作简单。贺倩倩等<sup>[60]</sup>采用悬浮液法,制备了CL-20/HMX共晶炸药。

## (2) 研磨法

研磨法通常是将各组分放置在容器中,在外界机械力的作用下把共晶的原料研磨成细小的颗粒,使各组分之间产生相互作用,最终形成共晶炸药样品。研磨法通常分为干磨法与湿磨法两种。干磨法是指将各组分按照一定的比例混合,直接进行研磨操作,一定时间后即可得到共晶样品。湿磨法是指在研磨过程中,需要加入一定量的辅助液体,从而促进研磨过程,有利于共晶的形成。研磨法操作比较简单,外界的影响也相对较小。但由于研磨过程中直接对各组分进行操作,制备过程中有可能存在爆炸的风险,因此安全性不如溶液法高。此外,研磨法制备的共晶炸药形貌不可控,晶体品质也不是很好。研究人员采用该方法,制备了部分共晶炸药,例如CL-20/HMX<sup>[44]</sup>、HMX/RDX<sup>[64]</sup>、HMX/HNS<sup>[65]</sup>、CL-20/TNT<sup>[74]</sup>等。

## (3) 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将共晶的各组分溶解于溶剂中,得到共溶液,而后将共溶液从喷雾干燥仪中喷出,形成微小雾滴,在热气体的作用下,溶剂挥发,溶质析出,即可得到共晶样品。喷雾干燥法操作简单,受溶剂与溶质的影响较小,但在共晶样品中,可能会出现团簇等问题,从而使得制备的共晶样品的晶体品质不高,形貌不规则。王晶禹等<sup>[39]</sup>采用喷雾干燥法制备了CL-20/TNT共晶炸药;Li等<sup>[42]</sup>采用该方法制备了HMX/TNT共晶炸药;An等<sup>[55]</sup>采用该方法制备了CL-20/HMX共晶炸药。

## (4) 熔融法

熔融法是指将共晶炸药的各组分混合并放置在容器中,对混合物质进行加热操作使其达到熔融状态,而后再降低温度,使融化的物质重新冷却形成晶体。熔融法操作过程相对简单,但在加热过程中,样品可能会发生分解甚至爆炸,因此可能得不到共晶样品,同时存在一定的危险性。此外,熔融法制备共晶时,晶体的形貌、品质与粒度等性能都不可控,存在很大的随机性。因此,熔融法在制备共晶炸药时应用相对较少。

#### (5) 超声共振法

超声共振法制备共晶炸药样品时,首先将各组分溶解于溶剂中,而后在特定的条件下,对共溶液进行反复超声共振操作,使共溶液充分混合均匀,将溶剂蒸干即可得到共晶炸药样品。当采用溶液法制备共晶炸药有困难或者不能形成共晶时,超声共振法有助于共晶炸药的形。超声共振法的适用范围较广,对固态组分与液体溶液都适用,并且操作简单,安全系数高。Anderson等<sup>[11,13]</sup>采用超声共振法,分别制备了CL-20/HMX、CL-20/MDNT共晶炸药。

#### (6) 超临界流体法

超临界流体法主要是利用超临界流体的溶解能力与其密度的关系,将超临界流体与待分解的物质接触,使其有选择性地按极性大小、沸点高低和分子量大小的成分依次萃取出来。对于共晶炸药的制备,将共溶液在特定条件下达到超临界状态,然后借助减压、升温的方法使超临界流体变成气体,被萃取的物质(炸药)完全或部分析出,从而达到分离的目的。超临界流体法制备共晶的优点在于可以作为一种新的媒介诱导共晶的形成,安全环保,对不稳定的结构或者对热敏感的物质都适用。Padrela等<sup>[85]</sup>采用该方法制备了吡啶美辛糖精共晶。

#### (7) 真空冷却干燥法

真空冷却干燥法是指将一定组分比例的共晶组分溶解于溶剂中得到共溶液,然后在较低的温度下使共溶液迅速由液态变为固态,接着在真空条件下使溶剂直接升华,最终得到的固体产物即为共晶样品。采用该方法制备共晶时,共溶液在极低的温度下迅速变为固态,因此共溶液中粒子的生长与聚合过程非常短暂,可以得到粒子尺寸为纳米量级的共晶。Gao等<sup>[57]</sup>采用真空冷却干燥法制备了组分比例为1:1的CL-20/NQ共晶炸药。

#### (8) 超高效混合方法

超高效混合方法通过对混合物料施加一定频率振

动从而产生声波压力场,使混合物料内部产生多重微混合区域,进而使物料快速高效混合/反应。该方法没有机械转动部件与物料接触,可大大提高生产过程的本质安全性,且仅需要加入微量溶剂,反应时间短,是一种制备周期短、安全高效、工艺简单稳定的共晶炸药制备方法。任晓婷等<sup>[75]</sup>采用该方法制备了CL-20/HMX共晶炸药。

## 4 共晶炸药的表征方法

在共晶炸药测试表征方面,国内外主要是采用不同的方法测试表征共晶炸药的形貌结构与性能,例如采用扫描电镜(SEM)观察共晶炸药的形貌;采用粉末X射线衍射、单晶X射线衍射方法测试共晶炸药的结构;采用红外光谱与拉曼光谱等方法观测共晶炸药中分子结构与化学键的变化情况;采用差示扫描量热法(DSC)测试炸药的热性能;采用感度实验评价共晶炸药的安全性。归纳起来,测试表征共晶炸药的结构与性能的方法主要包括以下几种:

### (1) 单晶X射线衍射

单晶X射线衍射是测试共晶炸药晶体结构最常用、最有效的方法。该方法主要用于对“完美”型或晶体形貌规则、纯度较高的共晶炸药样品进行晶体结构测试,对晶体的形貌、品质、纯度都有严格要求。表1与表2所列的共晶炸药中,CL-20/HMX<sup>[6]</sup>、CL-20/TNT<sup>[24-25]</sup>、HMX/NMP<sup>[29]</sup>、CL-20/CPL<sup>[31]</sup>、BTF/DNB<sup>[37]</sup>、CL-20/DNT<sup>[47]</sup>与CL-20/MDNI<sup>[67]</sup>等共晶炸药的晶体结构都是采用单晶X射线衍射方法测试得到的。例如,Wang等<sup>[26-27]</sup>采用单晶X射线衍射方法测试了CL-20/DNB共晶的结构,结果表明CL-20/DNB共晶属于正交晶系,空间群为*Pbca*,晶格参数为 $a=0.94703(6)$  nm, $b=1.34589(8)$  nm, $c=3.3620(2)$  nm, $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$ ,单个晶胞中包含8个CL-20与8个DNB分子,其晶胞模型如图1(b)所示。但在实际中,由于共晶炸药制备工艺的局限性或制备方法的差异性,制备的共晶炸药样品有可能不是单晶或晶体形貌不规则、晶体品质不高,例如采用喷雾干燥法<sup>[39]</sup>、溶剂-非溶剂法<sup>[73]</sup>、悬浮液法<sup>[60]</sup>与研磨法<sup>[74]</sup>制备的共晶,此时单晶X射线衍射方法就不再适用。

### (2) 粉末X射线衍射

粉末X射线衍射是表征共晶的常用方法。通过对比共晶的粉末X射线衍射图与各组分的粉末X射线衍射图,可以判断是否有单组分的衍射峰消失或新的衍



射峰出现,以及衍射峰的位置与强度,确定是否形成了共晶。目前,粉末X射线衍射在共晶炸药表征方面发挥了重要作用。例如,Gao等<sup>[57]</sup>采用粉末X射线衍射方法对CL-20、NQ、CL-20/NQ共晶进行了表征,结果发现CL-20/NQ共晶在 $12.0^\circ$ 、 $36.7^\circ$ 等位置出现了新的衍射峰,而CL-20中 $26.0^\circ$ 与NQ中 $45.2^\circ$ 等处的衍射峰在CL-20/NQ共晶中消失了,表明共晶改变了炸药的结构,推测CL-20与NQ间形成了共晶。

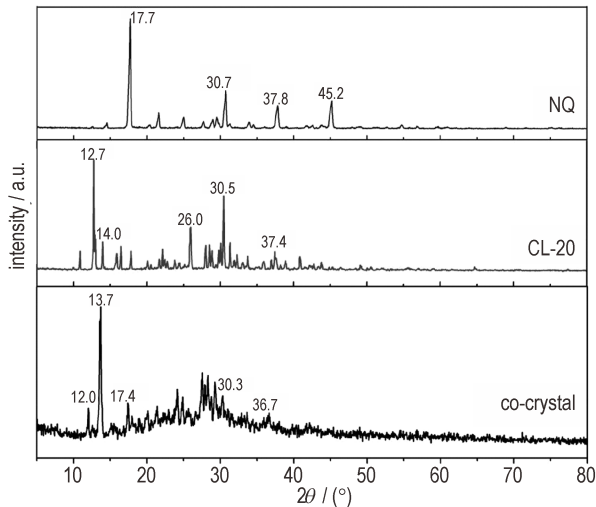


图3 CL-20、NQ与CL-20/NQ共晶的粉末X-射线衍射图<sup>[57]</sup>  
Fig.3 Powder X-ray diffraction image of CL-20, NQ, and CL-20/NQ cocrystal explosive<sup>[57]</sup>

### (3) 红外光谱

当用一束具有连续波长的红外光照射物质时,物质的分子会吸收一定波长的红外光。这主要是由于分子中某种基团的振动频率与红外光频率相同时,分子吸收能量发生跃迁。若将物质透过的光用单色器进行色散,可以得到一条谱带。以波长或波数作为横坐标,吸收度或百分透过率作为纵坐标,可以得到物质的红外光谱。在共晶样品中,由于各组分之间的相互作用,共晶的红外吸收光谱会发生一定的偏移,因此将共晶试样的红外光谱图与各组分的红外光谱图进行比较,可以判定红外光谱中吸收峰发生偏移的信息,从而确定所测试的样品是否为共晶。Liu等<sup>[46]</sup>采用红外光谱方法,分别对CL-20、DNT与CL-20/DNT共晶进行了测试,发现CL-20分子中C—H的伸缩振动峰为 $3044\text{ cm}^{-1}$ ,DNT分子中C—H的伸缩振动峰为 $3099\text{ cm}^{-1}$ ,CL-20/DNT中则为 $3033\text{ cm}^{-1}$ 、 $3107\text{ cm}^{-1}$ 。此外,共晶中N—N、C—N等化学键的伸缩振动峰较原料(CL-20、DNT)均有较大幅度变化,表明CL-20与DNT间形成了共晶。

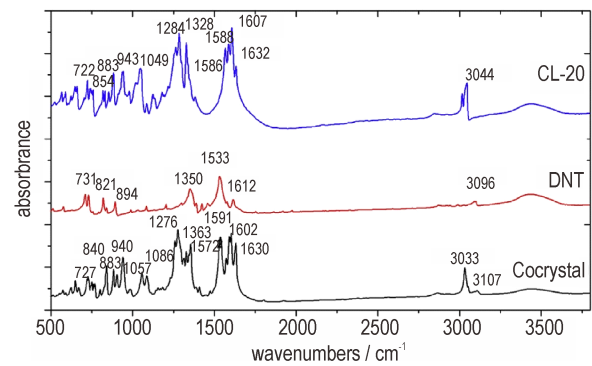


图4 CL-20、DNT与CL-20/DNT共晶的红外光谱图<sup>[46]</sup>  
Fig.4 IR spectra of CL-20, DNT, and CL-20/DNT cocrystal explosive<sup>[46]</sup>

### (4) 晶体形貌观察

共晶样品与各组分的外观颜色、晶体形貌存在差异,因此也可以通过观察样品的颜色与形貌来认识共晶炸药,并判别是否形成了共晶。观察共晶炸药的晶体形貌时,通常采用的设备是扫描电镜或光学显微镜。通过将扫描电镜或者光学显微镜下观察得到的样品的形貌、颜色等信息与单纯组分原料的信息进行比较,根据晶体的形貌、颜色差异可初步判别组分间是否形成了共晶。晶体形貌观察法目前已广泛应用于共晶炸药的表征,例如,Wu等<sup>[40]</sup>分别观察了NTO、TZTN与NTO/TZTN共晶的颜色与形貌,发现共晶呈白色棱柱状结构,晶体形貌规则,与原料(NTO、TZTN)存在显著差异,表明共晶可以改变炸药的微观形貌与粒子尺寸。

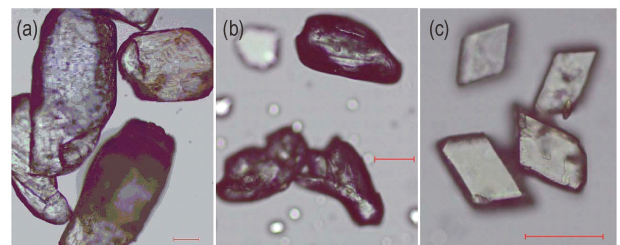


图5 NTO(a)、TZTN(b)与NTO/TZTN共晶(c)的形貌<sup>[40]</sup>  
Fig.5 Microscope images of NTO (a), TZTN (b) and NTO/TZTN cocrystal (c)<sup>[40]</sup>

### (5) 差热分析法

共晶是不同组分在分子间作用下按照一定规律组装排列形成的特殊晶体,从理论上来说,共晶只有一个熔点与热分解点,而各组分形成的混合物则有两个熔点与热分解点,并且共晶的熔点、热分解点与各组分对应的熔点、热分解点也存在一定的差异。因此,可以采用热分析方法,测试样品的热性能。在热分析方法中,

通常采用差示扫描量热法(DSC),测试共晶样品、单纯组分的试样与混合物的热性能曲线。根据样品、原料以及混合物的热性能曲线之间的差异来确定所测试的样品是否为共晶。例如,Guo等<sup>[31]</sup>采用DSC方法,测试了CL-20/CPL共晶的热分解特性,并与CL-20、CPL进行了比较,发现CL-20/CPL共晶的熔点为89℃,热分解温度为194℃,共晶的熔点比CPL(69℃)提高20℃,热分解温度比CL-20(251℃)降低57℃,即共晶的热性能与原料存在显著差异。

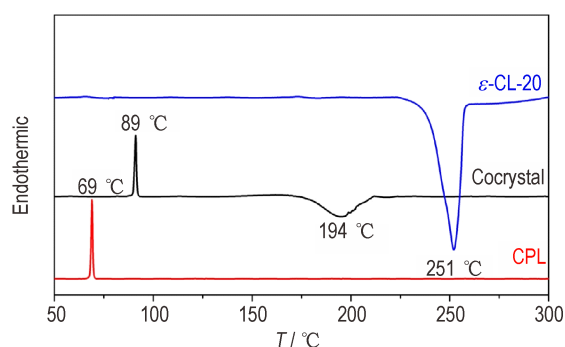


图6 CL-20、CPL与CL-20/CPL共晶炸药的DSC曲线<sup>[31]</sup>

Fig.6 DSC curves for CL-20, CPL, and CL-20/CPL cocrystal<sup>[31]</sup>

#### (6) 感度实验

感度实验是指测试共晶炸药样品、原料以及混合物在不同种类的外界刺激下的相对安全性,其中包括撞击感度、摩擦感度等。感度测试是评价共晶样品与原料安全性的重要依据,也是评价共晶是否可以达到降感效果的重要依据与支撑。例如,Hu等<sup>[74]</sup>分别测试了CL-20、TNT、CL-20/TNT共混与CL-20/TNT共晶的撞击感度(特性落高)与摩擦感度(爆炸概率),结果表明,CL-20的撞击感度与摩擦感度分别为13 cm、100%,TNT为92 cm、4%,CL-20/TNT共晶为39 cm、68%。与CL-20相比,共晶的特性落高增大26 cm,摩擦感度降低32%,安全性能有较大幅度提升。

除了上述几种方法外,在对共晶炸药进行测试表征时,国内外采用的方法还包括拉曼光谱法<sup>[38,46]</sup>、液相色谱法<sup>[38,75]</sup>等。

表3 CL-20、TNT、CL-20/TNT共混与共晶的感度<sup>[74]</sup>

Table 3 Sensitivities of CL-20, TNT, CL-20/TNT mixture, and CL-20/TNT cocrystal<sup>[74]</sup>

sample	$H_{50}/\text{cm}$	FS/%
CL-20	13	100
TNT	92	4
CL-20/TNT cocrystal	39	68
CL-20/TNT mixture	18.2	92

## 5 共晶炸药的形成机理

共晶炸药中存在内在驱动力,从而使不同组分间能够形成共晶并以稳定状态存在。从分子间作用力的角度来看,共晶炸药中存在非键力作用,常见的非键力作用主要包括氢键、卤键、范德华力、静电力、 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用等。在共晶炸药中,多种分子间作用力会产生协同效应,最终使得共晶炸药呈现出独特的晶体结构、晶格参数与分子排列组装方式。除了分子间作用力,从晶体学的角度来看,如果要形成稳定的共晶,那么动力学与热力学条件要有利于共晶的形成,其中熵增和吉布斯自由能等参数均会影响共晶炸药的形成与晶体结构。目前来看,共晶炸药的形成机理主要分为以下几种类型:

### (1) 氢键作用

氢键是分子间最常见的一种作用力,也是最重要的一种作用力,其作用力的强度远大于其他类型的非键力作用,在共晶中普遍存在氢键的作用。氢键作用主要存在于炸药分子中的O、N等原子与H原子之间,作用力的形式为 $\text{O}\cdots\text{H}$ 、 $\text{N}\cdots\text{H}$ 等。Zhou等<sup>[86-87]</sup>研究发现,在CL-20/HMX共晶炸药中,存在 $\text{O}\cdots\text{H}$ 类型的氢键作用。此外,之前的研究还表明,在HMX/NMP<sup>[29]</sup>、MTNP/CL-20<sup>[66]</sup>、CL-20/MDNI<sup>[67]</sup>、HMX/FOX-7<sup>[78]</sup>以及CL-20/TEX<sup>[81]</sup>共晶炸药中都存在氢键的作用。

### (2) 卤键作用

与氢键作用类似,卤键作用主要存在于炸药分子中的卤素(F、Cl、Br、I)原子与H原子或者O原子之间,也是共晶中一种重要的分子间作用力。Bennion等<sup>[14]</sup>指出,在TNB/TBTNB共晶炸药中,TNB中的O与TBTNB中的Br之间存在 $\text{O}\cdots\text{Br}$ 形式的卤键作用;类似地,在TNB/TITNB共晶炸药中,存在 $\text{O}\cdots\text{I}$ 形式的卤键作用。马媛等<sup>[50]</sup>研究发现,在TNT/TNCB共晶炸药中,TNCB中的Cl原子与TNT中的H、O原子之间也存在 $\text{Cl}\cdots\text{H}$ 、 $\text{Cl}\cdots\text{O}$ 形式的卤键作用。

### (3) 范德华力作用

范德华力也广泛存在于各种共晶炸药中,也是促使共晶形成并保持稳定性的一种重要驱动力。例如,Zhou等<sup>[87]</sup>指出,在CL-20/TNT共晶炸药中,存在 $\text{O}\cdots\text{H}$ 形式的氢键作用与 $\text{C}\cdots\text{O}$ 形式的范德华力作用;在CL-20/BTF共晶炸药中,存在 $\text{N}\cdots\text{H}$ 形式的氢键作用与 $\text{N}\cdots\text{O}$ 形式的范德华力作用。Zhang等<sup>[88-89]</sup>与Wei

等<sup>[90]</sup>研究发现,在以CL-20、HMX、TNT与BTF为基形成的共晶炸药中,都存在N...O与O...O形式的范德华力作用。

#### (4) 静电作用

在含能共晶中,静电作用主要存在于炸药分子中富电子的基团与缺电子的基团中。例如,Landenberger等<sup>[8-9]</sup>研究发现,在DADP/TCTNB共晶中,DADP中的过氧基团(—O—O—基团)与TCTNB中的苯环之间存在较强的静电作用,主要是由于过氧基团中电荷聚集较多,呈现出电负性,而苯环为缺电子基团,二者之间存在较强的引力作用。同时,在该共晶中,DADP与TCTNB分子之间的作用力即为静电作用,无卤键作用。类似地,在DADP/TBTNB共晶中,DADP与TBTNB分子间也存在静电作用。

#### (5) $\pi\cdots\pi$ 堆积作用

$\pi\cdots\pi$ 堆积作用主要存在于芳香族或者呈现出芳香族性质的含能共晶中,主要影响或决定共晶炸药的结构、共晶中分子的排列方式,同时也会影响炸药的感度。马媛<sup>[50]</sup>等指出,在TNT/TNCB共晶中,TNT与TNCB分子间存在 $\pi\cdots\pi$ 形式的作用力。Chen等<sup>[56]</sup>研究发现,在TNB/NNAP共晶中,存在 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用,从而使共晶呈现出层状结构以及波浪式的分子堆积组装方式。此外,在国内外目前已经报道的部分共晶中存在 $\pi\cdots\pi$ 形式的分子间作用力,例如TNB/TBTNB<sup>[14]</sup>、TNT/TNB<sup>[28]</sup>以及BTF/DNB<sup>[37]</sup>共晶。

#### (6) 动力学和热力学参数作用

形成共晶的另一个重要前提是动力学和热力学要有利<sup>[91-92]</sup>。从热力学角度看,形成共晶时在热力学上要自发。吉布斯自由能反映了共晶及其形成物之间的能量大小,当吉布斯自由能为负时,共晶为最稳定形态,即溶解平衡自发地向析出共晶的方向移动,体系有利于共晶生成;当吉布斯自由能为正时,不同组分各自的晶体稳定,此时体系有利于单组分晶体的形成<sup>[93]</sup>。吉布斯自由能与形成共晶的各组分的溶解度、溶积度与温度有关。反应物与生成物的溶解度因溶剂的不同而有差异,它直接影响了反应自由能的大小,而且反应自由能也容易受到反应温度的影响,因此,要制备共晶就需要选择合适的溶剂,并控制一定的反应温度,使得反应自由能为负。

## 6 共晶炸药面临的问题

国内外在含能共晶领域已开展了相关的研究并取

得了一定的成果,但现阶段含能共晶的研究只停留在实验探索与理论计算层面,实际应用的难度较大,影响和制约共晶炸药发展的矛盾问题仍然比较突出,概括以来主要有以下几点:

(1)单晶共晶炸药种类有限,部分共晶炸药性能有待进一步改善。

目前国内外已经成功合成并公开报道的含能共晶单晶种类有限,大多停留在小规模实验合成与测试表征层面,且共晶组分以常见炸药为主,例如CL-20、HMX、BTF等。此外,部分共晶炸药的综合性能仍然不太理想,有待进一步改善。例如,CL-20/TNT、CL-20/DNB共晶炸药,其感度较CL-20有较大幅度降低,降感效果显著,但由于TNT与DNB属于低能炸药,导致共晶炸药的威力大幅度降低,对其能量密度不利;相反,CL-20/HMX共晶炸药保持了较高的能量密度,但感度仍然偏高,即CL-20/HMX共晶的降感效果有待进一步提高。

(2)共晶炸药制备工艺复杂,部分制备方法可行性不强。

虽然制备共晶炸药的方法较多,但能够真正制备出共晶炸药样品的方法却相对较少,其中如果要制备共晶炸药的单晶样品,只有溶剂挥发法一种途径。此外,采用溶剂挥发法制备共晶时,需要选择合适的溶剂,选择合理的实验条件。

(3)共晶炸药制备条件苛刻,产率低。

共晶炸药的形成机理复杂,制备条件苛刻,对各组分的种类、组分比例都有严格要求,且外界的温度湿度环境等因素也会影响晶体的结晶过程与晶体形貌、品质,从而导致其制备难度较大。此外,目前报道的共晶,都只是从理论与实验层面预测分析其性能,受工艺条件的限制,共晶的制备量很小,产率较低,难以规模化生产。

(4)共晶炸药的测试表征手段较为单一,新的测试表征方法有待进一步深化与拓展。

目前测试与表征共晶炸药的方法中,单晶X-射线衍射是最准确、最有效的方法之一,但该方法要求所测试样必须是“完美”型共晶或者高品质的单晶,但很多情况下,制备的共晶晶体形貌不规则,晶体品质不高,无法制备得到单晶,此时单晶X-射线衍射方法就不再适用。其他种类的测试表征方法,例如形貌观察、粉末X-射线衍射、红外光谱、拉曼光谱等方法只能初步判断组分间是否形成了共晶,均无法测试得到共晶炸药的晶体结构、晶格参数等信息,因此共晶测试手段方法的

多样性有待进一步深化与拓展。

## 7 共晶炸药的研究展望

结合含能材料的发展趋势与研究动态,在含能共晶方面,可以加强以下几个方面的研究:

(1)拓宽含能共晶组分的选取领域,寻求更多种类的共晶炸药。

目前国内外已经合成的含能共晶,组分主要侧重于一些常见类型的炸药,例如CL-20、HMX、BTF、TNB与TNT等。在含能材料领域,咪唑类、呋喃类以及富氮类含能化合物,尤其是高能钝感化合物均具有较高的能量密度,感度适中,安全性较好,因此如果CL-20、HMX等炸药能够与这几类化合物形成含能共晶,则有望保持高威力与低感度,发展与应用前景较好。因此,从理论层面进行分析,设计出更多种类综合性能较好的含能共晶并进行性能预测和实验研究是一条便捷途径,值得进一步深入研究。

(2)寻求多组分的新型含能共晶。

目前报道的含能共晶由两种组分形成,部分共晶炸药的综合性能仍然欠佳,有待进一步改善,例如上文中提到的CL-20/HMX共晶,感度仍然偏高,而CL-20/TNT共晶炸药的能量密度偏低,威力不够理想。可以设想,如果CL-20、HMX与TNT之间能够形成三组分稳定的CL-20/HMX/TNT共晶,则有可能克服CL-20/HMX共晶感度高的缺陷,同时提高CL-20/TNT共晶的能量密度,即CL-20/HMX/TNT共晶同时具有高能量密度与低感度。在前期,作者<sup>[94]</sup>尝试性开展了三组分CL-20/HMX/TNT共晶炸药的研究,结果表明三组分共晶比两组分共晶具有更好的综合性能。因此,多组分共晶的设计研制也是今后含能共晶研究中需要关注的一个方面。

(3)改善共晶的制备工艺,提高产量。

目前在制备共晶炸药时,溶剂挥发法是最有效,也是采用最多的方法之一。但采用溶剂挥发法制备共晶炸药时,周期较长,产量较小,难以实现较大规模的生产,因此严重制约了共晶炸药的发展与应用。与溶剂挥发法相比,喷雾干燥法是一种潜在的有效途径。Spitzer<sup>[95]</sup>、Gao<sup>[96]</sup>等研究表明该方法可以实现共晶炸药较大规模的生产并采用喷雾干燥法制备了部分共晶。前期,Liu等<sup>[68,72]</sup>分别采用溶剂挥发法与喷雾干燥法制备了CL-20/DNDAP、CL-20/TFAZ共晶炸药,并进行了对比研究。与溶剂挥发法相比,喷雾干燥法操

作简单,产率较高,有望实现共晶炸药的批量生产。此外,球磨法也是一种工艺简单,有望实现共晶炸药批量生产的有效方法,采用该方法也成功制备了部分共晶炸药,例如CL-20/HMX<sup>[44]</sup>、CL-20/TATB<sup>[63]</sup>、HMX/RDX<sup>[64]</sup>等共晶炸药。下一步可以综合比较各种制备工艺的特点,探索并改进现有的共晶炸药生产制备工艺,寻找工艺简单且适用性好的制备手段,缩短制备周期,提高制备效率与共晶炸药的产量。

(4)研究共晶的结晶动力学行为,寻求共晶的最佳结晶条件。

目前国内外研究共晶炸药时,研究的侧重点主要是含能共晶的组分设计、制备合成、结构表征与性能测试等方面,而对共晶炸药的结晶条件以及外界条件对共晶炸药晶体形貌与晶体品质的影响研究相对较少。下一步可以研究共晶的结晶机理,同时探讨外界的条件,例如温度、湿度、溶剂等因素对共晶的结晶影响情况,选择对共晶炸药最为有利的结晶条件,为共晶的制备提供理论参考和技术支撑。

(5)得到更多共晶的单晶,找到很好表征晶体结构的手段。

从严格意义上来讲,只有对共晶炸药的单晶样品进行测试表征,获得其晶格参数以后才能判断不同组分间形成了共晶。对于其他的共晶炸药,由于无法获得其晶格参数,因此不能成为真正的共晶。此外,共晶具有严格的化学计量比和单晶结构,因此下一步需要加强共晶的研究,得出更多共晶的单晶,找到很好表征晶体结构的手段。

### 参考文献:

- [1] Lara O F, Espinosa P G. Cocrystals definitions[J]. *Supramolecular Chemistry*, 2007, 19(8): 553-557.
- [2] Shan N, Zaworotko M J. The role of cocrystals in pharmaceutical science [J]. *Drug Discovery Today*, 2008, 13(9): 440-446.
- [3] Levinthal M L. Propellant made with cocrystals of cyclotetramethylenetetranitramine and ammonium perchlorate [P]. *US Patent*, 40816110, 1978.
- [4] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal engineering of prototype energetic material: Supramolecular chemistry of 2, 4, 6-trinitrotoluene[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [5] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [6] 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 & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [7] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystals of 1, 3, 5, 7-tetranitro-

- tro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane (HMX) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12: 3603–3609.
- [8] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Two isostructural explosive cocrystals with significantly different thermodynamic stabilities [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 6468–6471.
- [9] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): Dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 5074–5079.
- [10] McNeil S K, Kelley S P, Beg C, et al. Cocrystals of 10-methylphenothiazine and 1,3-dinitrobenzene: Implications for the optical sensing of TNT-based explosives [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5: 7647–7653.
- [11] Anderson S R, Ende D J, Salan J S, et al. Preparation of an energetic-energetic cocrystal using resonant acoustic mixing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 637–640.
- [12] Urbelis J H, Young V G, Swift J A. Using solvent effects to guide the design of a CL-20 cocrystal [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17: 1564–1568.
- [13] Anderson S R, Dubé P, Krawiec M, et al. Promising CL-20-based energetic material by cocrystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41: 783–788.
- [14] Bennion J C, Vogt L, Tuckerman M E, et al. Isostructural cocrystals of 1,3,5-trinitrobenzene assembled by halogen bonding [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16: 4688–4693.
- [15] Sinditskii V P, Chernyi A N, Yurova S Y, et al. Thermal decomposition and combustion of cocrystals of CL-20 and linear nitramines [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 81386–81393.
- [16] Bennion J C, Siddiqi Z R, Matzger A J. A melt castable energetic cocrystal [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 6065–6068.
- [17] Hanafi S, Trache D, Meziani R, et al. Synthesis, characterization and thermal decomposition behavior of a novel HNTO/AN co-crystal as a promising rocket propellant oxidizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 128010.
- [18] Ghosh M, Sikder A K, Banerjee S, et al. Preparation of reduced sensitivity co-crystals of cyclic nitramines using spray flash evaporation [J]. *Defence Technology*, 2020, 16: 188–200.
- [19] Sen N, Nazir H, Atceken N, et al. Synthesis, characterisation and energetic performance of insensitive energetic salts formed between picric acid and 2,3-diaminotoluene, 2,4-diaminotoluene [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1205: 127580.
- [20] 周润强,曹端林,王建龙,等. 硝酸脲与黑索今混合炸药的制备及性能研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(2): 109–111.  
ZHOU Run-qiang, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Preparation and characteristics of mixture explosive of urea nitrate and RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 109–111.
- [21] 周润强,刘德新,曹端林,等. 硝酸脲与RDX共晶炸药研究 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 49–51.  
ZHOU Run-qiang, LIU De-xin, CAO Duan-lin, et al. Study on the cocrystallized explosive of urea nitrate and RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 49–51.
- [22] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1759–1765.
- [23] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155–5158.
- [24] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 495–501.
- [25] 杨宗伟,张艳丽,李洪珍,等. CL-20/TNT共晶炸药的制备、结构与性能 [J]. 含能材料, 2012, 20(6): 674–679.  
YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 674–679.
- [26] 王玉平,杨宗伟,李洪珍,等. CL-20/DNB共晶炸药的制备与表征 [J]. 含能材料, 2013, 12(4): 554–555.  
WANG Yu-ping, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of CL-20/DNB cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 12(4): 554–555.
- [27] Wang Y P, Yang Z W, Li H Z, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 590–596.
- [28] Guo C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48: 1351–1357.
- [29] 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.
- [30] Lin H, Zhu S G, Li H Z, et al. Synthesis, characterization, AIM and NBO analysis of HMX/DMI cocrystal explosive [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1048: 339–348.
- [31] Guo C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1048: 267–273.
- [32] Zhang H B, Guo C Y, Wang X C, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and  $\pi$ -stacking interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 679–687.
- [33] 郭长艳,张浩斌,王晓川,等. 7种BTF共晶的制备与表征 [J]. 含能材料, 2012, 20(4): 503–504.  
GUO Chang-yan, ZHANG Hao-bin, WANG Xiao-chuan, et al. Preparation and characterization of seven kinds of BTF cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 503–504.
- [34] 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 (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 409–413.
- [35] 郭文建,安崇伟,李鹤群,等. TNT/AN共晶制备及表征 [J]. 火工品, 2014, (5): 28–30.  
GUO Wen-jian, AN Chong-wei, LI He-qun, et al. Preparation and characterization of TNT/AP co-crystal [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014, (5): 28–30.
- [36] Yang Z W, Zeng Q, Zhou X Q, et al. Cocrystal explosive hy-

- drate of a powerful explosive, HNIW, with enhanced safety [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 65121-65126.
- [37] Yang Z W, Wang Y P, Zhou J H, et al. Preparation and performance of a BTF/DNB cocrystal explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 9-13.
- [38] Xu H F, Duan X H, Li H Z, et al. A novel high-energetic and good-sensitive cocrystal composed of CL-20 and TATB by a rapid solvent/non-solvent method [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (116): 95764-95770.
- [39] 王晶禹,李鹤群,安崇伟,等. 超细CL-20/TNT共晶炸药的喷雾干燥制备与表征 [J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1103-1106.  
WANG Jing-yu, LI He-qun, AN Chong-wei, et al. Preparation and characterization of ultrafine CL-20/TNT cocrystal explosive by spray drying method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1103-1106.
- [40] Wu J T, Zhang J G, Li T, et al. A novel cocrystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(36): 28354-28359.
- [41] Ma Y, Hao S L, Li H Z, et al. Preparation and performance of BTF-DNAN cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(12): 1228-1230.
- [42] Li H Q, An C W, Guo W J, et al. Preparation and performance of nano HMX/TNT cocrystals [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(5): 652-658.
- [43] Hong D, Li Y, Zhu S G, et al. Three insensitive energetic co-crystals of 1-nitronaphthalene, with 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT), 2, 4, 6-trinitrophenol (picric acid) and D-mannitol hexanitrate (MHN) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12(1): 47-62.
- [44] Qiu H W, Patel R B, Damavarapu R S, et al. Nanoscale 2CL-20·HMX high explosive cocrystal synthesized by bead milling [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(22): 4080-4083.
- [45] 宋小兰,王毅,宋朝阳,等. CL-20/DNT共晶炸药的制备及其性能研究 [J]. 火炸药学报, 2016, 39(1): 23-27.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, SONG Chao-yang, et al. Preparation of CL-20/DNT cocrystal explosive and study on its performance [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 23-27.
- [46] Liu K, Zhang G, Luan J Y, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 110: 91-96.
- [47] 刘可,张皋,陈智群,等. HNIW和DNT的共晶制备和光谱分析研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 77-81.  
LIU Ke, ZHANG Gao, CHEN Zhi-qun, et al. Preparation and spectral characterization of HNIW and DNT cocrystal [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(1): 77-81.
- [48] Zhang Z B, Li T, Yin L, et al. A novel insensitive cocrystal explosive BTO/ATZ: preparation and performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 76075-76083.
- [49] 侯聪花,刘志强,张园萍,等. TATB/HMX共晶炸药的制备及性能研究 [J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 44-49.  
HOU Cong-hua, LIU Zhi-qiang, ZHANG Yuan-ping, et al. Study on preparation and properties of TATB/HMX cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(4): 44-49.
- [50] 马媛,黄琪,李洪珍,等. TNT/TNCB共晶炸药的制备及表征 [J]. 含能材料, 2017, 25(1): 86-88.  
MA Yuan, HUANG Qi, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of TNT/TNCB cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25 (1): 86-88.
- [51] Lin H, Chen J F, Zhu S G, et al. Synthesis, characterization, detonation performance, and DFT calculation of HMX/PNO cocrystal explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(1): 95-108.
- [52] Ma Q, Jiang T, Chi Y, et al. A novel multi-nitrogen 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane-based energetic co-crystal with 1-methyl-3, 4, 5-trinitropyrazole as a donor: Experimental and theoretical investigations of intermolecular interactions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41: 4165-4172.
- [53] 刘皓楠,王建华,刘玉存,等. HMX/ANPZO共晶炸药的制备及表征 [J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 47-51.  
LIU Hao-nan, WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, et al. Preparation and characterization of HMX/ANPZO cocrystal explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40 (2): 47-51.
- [54] 孙谦,吴晓青,卞成明,等. 一种制备CL-20/LLM-116共晶含能材料的新方法 [J]. 精细化工中间体, 2017, 47(5): 71-74.  
SUN Qian, WU Xiao-qing, BIAN Cheng-ming, et al. A new method for preparing CL-20/LLM-116 co-crystal energetic materials [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2017, 47(5): 71-74.
- [55] An C W, Li H Q, Ye B Y, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 2017: 1-7.
- [56] Chen P Y, Zhang L, Zhu S G, et al. Investigation of TNB/NNAP cocrystal synthesis, molecular interaction and formation process [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1128: 629-635.
- [57] Gao H, Du P, Ke X, et al. A novel method to prepare nano-sized CL-20/NQ co-crystal: Vacuum freeze drying [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 889-895.
- [58] Gao H, Jiang W, Liu J, et al. Synthesis and characterization of a new co-crystal explosive with high energy and good sensitivity [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(4): 490-498.
- [59] 宋长坤,安崇伟,李鹤群,等. 微纳米CL-20/HMX共晶含能材料的制备与性能 [J]. 火工品, 2018, (1): 36-40.  
SONG Chang-kun, AN Chong-wei, LI He-qun, et al. Preparation and performance of micro/nano CL-20/HMX energetic cocrystal materials [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018, (1): 36-40.
- [60] 贺倩倩,刘玉存,闫利伟,等. 悬浮液法制备高纯度CL-20/HMX共晶炸药 [J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 82-85.  
HE Qian-qian, LIU Yu-cun, YAN Li-wei, et al. Preparation of high purity CL-20/HMX cocrystal explosive by suspension method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(1): 82-85.
- [61] 李鹤群. 液相超声法制备CL-20/HMX共晶炸药与表征 [J]. 广东化工, 2018, 45(6): 96-97.  
LI He-qun. Preparation and characterization of CL-20/HMX cocrystal explosive by the liquid phase ultrasonic method [J]. *Guangdong Chemistry*, 2018, 45(6): 96-97.
- [62] 赵珊珊,宋小兰,王毅,等. 机械球磨法制备CL-20/HMX共晶炸药及其表征 [J]. 固体火箭技术, 2018, 41(4): 479-482.  
ZHAO Shan-shan, SONG Xiao-lan, WANG Yi, et al. Characterization of nano-CL-20/HMX cocrystal prepared by mechanical milling method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,

- 2018, 41(4): 479-482.
- [63] 宋小兰, 王毅, 赵珊珊, 等. 机械球磨法制备纳米CL-20/TATB共晶炸药[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(8): 146-151.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, ZHAO Shan-shan, et al. Nanometer CL-20/TATB co-crystal fabricated by mechanical milling methodology [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(8): 146-151.
- [64] 宋小兰, 王毅, 黄红英, 等. 纳米HMX/RDX机械共晶的制备及其性能[J]. 装甲兵工程学院学报, 2018, 32(2): 59-63.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, HUANG Hong-ying, et al. Preparation and performance of nanometer HMX/RDX mechanical co-crystal [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2018, 32(2): 59-63.
- [65] 王毅, 宋小兰, 赵珊珊, 等. 机械球磨法制备纳米HMX/HNS共混晶炸药[J]. 火炸药学报, 2018, 41(3): 261-266.  
WANG Yi, SONG Xiao-lan, ZHAO Shan-shan, et al. Preparation of nano HMX/HNS co/mixed crystal explosive by mechanical ball milling method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 261-266.
- [66] Zhu S F, Zhang S H, Gou R J, et al. Understanding the effect of solvent on the growth and crystal morphology of MTNP/CL-20 cocrystal explosive: experimental and theoretical studies [J]. *Crystal Research and Technology*, 2018, 53: 1700299.
- [67] Yang Z W, Wang H J, Ma Y, et al. Isomeric cocrystals of CL-20: A promising strategy for development of high-performance explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 6399-6403.
- [68] Liu N, Duan B H, Lu X M, et al. Preparation of CL-20/DNDAP cocrystal by a rapid and continuous spray drying method: an alternative to cocrystal formation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20: 2060-2067.
- [69] 段秉蕙, 刘宁, 舒远杰, 等. CL-20/DNDAP共晶含能材料的晶体结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 84-87.  
DUAN Bing-hui, LIU Ning, SHU Yuan-jie, et al. Crystal structure and performance of CL-20/DNDAP cocrystal energetic material [J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(11): 84-87.
- [70] 王灏静, 马媛, 李洪珍, 等. ADN/18C6共晶制备与表征[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 545-548.  
WANG Hao-jing, MA Yuan, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of ADN/18C6 cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 545-548.
- [71] Tan Y W, Yang Z W, Wang H J, et al. High energy explosive with low sensitivity: A new energetic cocrystal based on CL-20 and 1, 4-DNI [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(8): 4476-4482.
- [72] Liu N, Duan B H, Lu X M, et al. Preparation of CL-20/TFAZ cocrystals under aqueous conditions: balancing high performance and low sensitivity [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(47): 7271-7279.
- [73] 袁朔, 苟兵旺, 郭双峰, 等. 一种新型CL-20/TKX-50共晶炸药的制备、表征和性能研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 167-172.  
YUAN Shuo, GOU Bing-wang, GUO Shuang-feng, et al. Preparation, characterization and properties of a new CL-20/TKX-50 cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 167-172.
- [74] Hu Y B, Yuan S, Li X J, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20/TNT cocrystal explosives by mechanical ball-milling method [J]. *ACS Omega*, 2020, 5: 17761-17766.
- [75] 任晓婷, 卢艳华, 陆志猛, 等. 超细CL-20/HMX共晶的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 含能材料, 2020, 28(2): 137-144.  
REN Xiao-ting, LU Yan-hua, LU Zhi-meng, et al. Preparation, characterization of ultrafine CL-20/HMX cocrystal explosive and its compatibility with the components of propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(2): 137-144.
- [76] 卫春雪, 段晓惠, 刘成建, 等. 环四甲撑四硝酸/1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯共晶炸药的分子模拟研究[J]. 化学学报, 2009, 67(24): 2822-2826.  
WEI Chun-xue, DUAN Xiao-hui, LIU Cheng-jian, et al. Molecular simulation on co-crystal structure of HMX/TATB [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(24): 2822-2826.
- [77] Wei C X, Huang H, Duan X H, et al. Structures and properties prediction of HMX/TATB co-crystal [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 416-423.
- [78] 林鹤, 张琳, 朱顺官, 等. HMX/FOX-7共晶炸药分子动力学模拟[J]. 兵工学报, 2012, 33(9): 1025-1030.  
LIN He, ZHANG Lin, ZHU Shun-guan, et al. Molecular dynamic simulation of cyclotetramethylene tetranitramine/1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene co-crystal explosive [J]. *Acta Armamentarii*, 2012, 33(9): 1025-1030.
- [79] Lin H, Zhu S G, Li H Z, et al. Structure and detonation performance of a novel HMX/LLM-105 cocrystal explosive [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2013, 26: 898-907.
- [80] Lin H, Zhu S G, Zhang L, et al. Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, 113: 1591-1599.
- [81] Chen P Y, Zhang L, Zhu S G, et al. Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of CL-20/TEX cocrystal explosive [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2015, 93: 632-638.
- [82] Ding X, Gou R J, Ren F D, et al. Molecular dynamics simulation and density functional theory insight into the cocrystal explosive of hexaazaisowurtzitane/nitroguanidine [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2016, 116: 88-96.
- [83] Zhu S F, Zhang S H, Gou R J, et al. Theoretical investigation of the effects of the molar ratio and solvent on the formation of the pyrazole-nitroamine cocrystal explosive 3, 4-dinitropyrazole (DNP)/2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23: 353.
- [84] Han G, Gou R J, Ren F D, et al. Theoretical investigation into the influence of molar ratio on binding energy, mechanical property and detonation performance of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane (HMX)/1-methyl-4, 5-dinitroimidazole (MDNI) cocrystal explosive [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1109: 27-35.
- [85] Padrela L, Rodrigues M A, Velaga S P, et al. Screening for pharmaceutical cocrystals using the supercritical fluid enhanced atomization process [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 53: 156-164.
- [86] Zhou J H, Chen M B, Chen W M, et al. Virtual screening of cocrystal formers for CL-20 [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1072: 179-186.
- [87] Zhou J H, Shi L W, Zhang C Y, et al. Theoretical analysis of

- the formation driving force and decreased sensitivity for CL-20 cocrystals [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1116: 93–101.
- [88] Zhang C Y, Cao Y F, Li H Z, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal I: Evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(19): 4003–4014.
- [89] Zhang C Y, Xue X G, Cao Y F, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic co-crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 5905–5916.
- [90] Wei X F, Zhang A B, Ma Y, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal III: thermodynamics of the energetic-energetic cocrystal formation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17: 9037–9047.
- [91] 郭长艳. 基于分子间非共价键相互作用的共晶炸药的制备与表征[D]. 绵阳:西南科技大学, 2013.  
GUO Chang-yan. Preparation and characterization of cocrystal explosives based on non-covalent intermolecular interactions [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2013.
- [92] 马坤. 药物共晶的筛选技术及热力学研究进展[J]. *药学进展*, 2010, 34(12): 529–534.  
MA Kun. Progress in the research of screening technique and thermodynamics of pharmaceutical cocrystals [J]. *Progress in Pharmaceutical Sciences*, 2010, 34(12): 529–534.
- [93] Xue Z H, Huang B B, Li H Z, et al. Nitramine-based energetic cocrystals with improved stability and controlled reactivity [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20: 8124–8147.
- [94] Hang G Y, Yu W L, Wang T, et al. Theoretical investigations on structures, stability, energetic performance, sensitivity and mechanical properties of CL-20/TNT/HMX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2019, 25(1): 10.
- [95] Spitzer D, Risse B, Schnell F, et al. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6575.
- [96] Gao B, Wang D, Zhang J, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 19969–19974.

## Research Progress of Preparation and Application of Energetic Cocrystals

HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, WANG Jin-tao, SHEN Hui-ming

(School of Nuclear Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Cocrystal is composed of different neutral components through intermolecular non-bond interactions at molecular level and it has fixed ratio and particular structure. Cocrystallization technology is a novel method for ameliorating properties of energetic materials and it has wide development prospect and application value. It can decrease the sensitivity, improve the mechanical properties, thermal performance, and energy density of energetic materials. The research progress of preparation and application of energetic cocrystals was summarized, including the current research status, preparation method, characterization methods, and formation mechanism. The existing problems of energetic cocrystals were introduced: first, the properties of some cocrystal explosives need to be further improved; second, the preparation of cocrystal requires harsh conditions with low product yield; third, the characterization and test methods lack variety. The further development direction of cocrystal explosives were pointed out: strengthen the research of multiple components energetic cocrystals, improve the technologies to increase the yield, investigate the crystallization dynamics behavior to seek for the best cocrystallization conditions, and look for effective means to characterize the cocrystal structure.

**Key words:** physical chemistry; energetic material; cocrystal explosive; sensitivity; mechanical property; energy density

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020322

(责编:姜梅)