

文章编号: 1006-9941(2024)12-1314-07

ADN/PDO 共晶高效制备与结构和性能表征

刘泽宁¹, 乔申², 马凡¹, 杨宗伟², 于雁武¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了开发一种快速高效且绿色环保的二硝酰胺铵/吡嗪-1,4-二氧化物(ADN/PDO)共晶制备新途径并表征其性能, 采用反应结晶法, 以纯水作为溶剂, 制备了ADN/PDO共晶, 采用光学显微镜(OP)、单晶X射线衍射(SXRD)以及粉末X射线衍射(PXRD)对共晶的形貌和结构进行表征。结果显示, ADN/PDO共晶晶体呈棱柱状, 由ADN和PDO分子按摩尔比2:1结合形成, 室温下晶体密度为 $1.779\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。通过DSC测试和增重法对ADN/PDO共晶的热性能和吸湿性进行了表征, 并使用NASA CEA对能量性能进行预测。研究表明, 采用该方法制备的ADN/PDO共晶的熔点为 $113.3\text{ }^\circ\text{C}$, 比ADN提高了 $21.3\text{ }^\circ\text{C}$, 分解温度略高于ADN, 具有较好的热稳定性。共晶的吸湿率仅为 2.6% , 大幅度降低了ADN(45%)的吸湿性。此外, 经NASA CEA软件计算得到共晶的理论比冲高达 277.9 s , 优于ADN(197.5 s), 具有较高的能量。因此, 反应结晶法实现了高能量低吸湿的ADN/PDO共晶高效制备, 为进一步评估其应用性能奠定了基础。

关键词: 二硝酰胺铵(ADN); 共晶; 吸湿性; 吡嗪-1,4-二氧化物(PDO)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024114

0 引言

固体推进剂^[1-2]是当今火箭、导弹和空间飞行器发动机的动力源, 其中氧化剂的含量通常超过 50% ^[3], 氧化剂的主要作用是提供燃料燃烧所必需的氧气。目前, 高氯酸铵(AP, NH_4ClO_4)^[4-6]是应用最广泛的氧化剂, 但其生成焓偏低且含Cl元素, 使火箭具有较强特征信号并对环境产生影响。因此, 考虑以不含卤素的硝酸铵(AN, NH_4NO_3)^[7-8]和二硝酰胺铵(ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)^[9-12]来代替AP作为推进剂的新型氧化剂。相对而言, ADN比AN的能量特性高、安全性能好, 作为新型氧化剂更有前景, 但其强吸湿性^[13]限制了ADN的应用与发展。针对ADN强吸湿性问题^[14-16], 研究者们开展了大量的研究, 主要通过球形

化和表面包覆技术对ADN进行改性处理^[17-21], 尽管这些方法能够改善ADN表面特性, 但并未改变其内部组成和晶体结构, 难以从本质上解决其吸湿问题。因此, 迫切需要开发有效改善ADN吸湿的新方法。

共晶技术^[22-24]是通过非共价键相互作用将两种或多种分子结合在同一晶格中, 形成具有特定结构和性能的多组分分子晶体。伴随着共晶的形成, 现有含能材料的分子堆积方式发生了明显的改变, 其理化性能也随之改变, 如熔点、撞击感度和爆轰性能等。近年来, 共晶技术已成为一种集含能材料合成与性能调控于一体的有效途径, 并广泛应用于含能材料领域。鉴于共晶技术对含能材料理化性能的有效调节, 学者将共晶技术引入推进剂领域, 解决铵盐类氧化剂的吸湿性问题^[25-31]。2013年, Lee等^[25]制备出苯并-18-冠醚-6(B18C6)和硝酸铵共晶(AN/B18C6), 有效降低了AN吸湿性。国内2017年报道了18-冠醚-6(18C6)和ADN共晶(ADN/18C6)^[27], 虽然ADN的吸湿性得到了改善, 但是由于配体不含能, 严重降低了ADN能量性能。随后Matzger团队^[28]使用乙腈(MeCN)作为溶剂, 制备出零氧平衡的吡嗪-1,4-二氧化物(PDO)和ADN共晶(ADN/PDO), 有效抑制了ADN的吸湿性,

收稿日期: 2024-04-30; 修回日期: 2024-05-30

网络出版日期: 2024-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(22275175和21975233), 中华人民共和国公安部重点实验室基金(2023FMKFKT01)

作者简介: 刘泽宁(2000-), 女, 硕士研究生, 主要从事共晶含能材料实验研究。e-mail: 19834401472@163.com

通信联系人: 于雁武(1977-), 男, 副教授, 主要从事含能材料应用技术与方法研究。e-mail: yyw7711@sina.com

引用本文: 刘泽宁, 乔申, 马凡, 等. ADN/PDO共晶高效制备与结构和性能表征[J]. 含能材料, 2024, 32(12):1314-1320.

LIU Ze-ning, QIAO Shen, MA Fan, et al. Efficient Preparation of ADN/PDO Cocrystal and Characterization of the Structure and Properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(12):1314-1320.

且理论比冲(I_{sp})高达 259 s,应用前景巨大。但一方面,配体分子 PDO 在有机溶剂中的溶解性较差,难以提高制备量级;另一方面,采用溶剂挥发法制备 ADN/PDO 共晶,效率低,周期较长,工艺不易放大,进一步制约其全面性能评估。

为提高 ADN/PDO 共晶制备效率,实现高效制备,促进其全面性能表征评估。本研究采用溶液反应共结晶法^[22],以纯水作为溶剂,制备 ADN/PDO 共晶,快速得到共晶样品,在此基础上采用光学显微镜、单晶 X 射线衍射和粉末衍射对 ADN/PDO 共晶样品进行形貌和结构表征,进一步表征评估其热性能、吸湿性、和能量性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ADN,自制,纯度 >95%;PDO 购于 Toronto Research Chemicals 公司,纯度 ≥98%,原料 ADN 与 PDO 分子结构见图 1。

ZEISS Axio Scope.A1 显微镜、Bruker APEX- II -CCD 型衍射仪(用于单晶 X 射线衍射)、X'Pert Pro MPD 型衍射仪(用于粉末 X 射线衍射)、METTLER TOLEDO DSC 3+ 差示扫描量热仪(DSC)、上海一恒 BPS-50CB 型恒温恒湿箱。

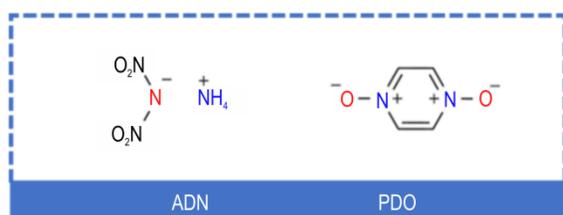


图 1 ADN、PDO 分子结构

Fig.1 Chemical structures of ADN and PDO

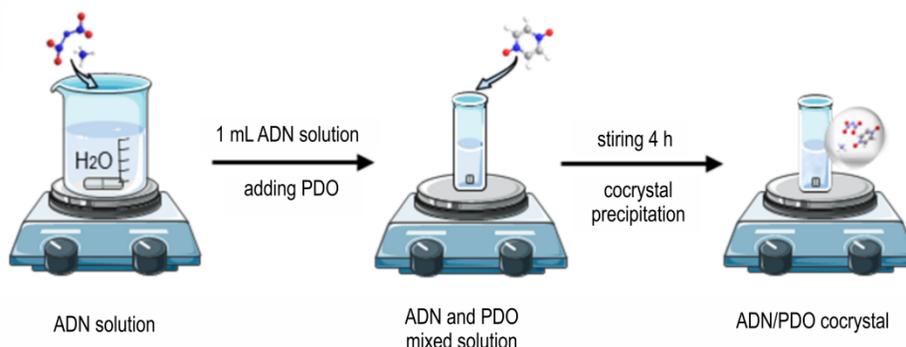


图 2 反应结晶法制备 ADN/PDO 共晶示意图

Fig.2 Schematic diagram of the reaction crystallization preparation for ADN/PDO cocrystal

1.2 实验过程

采用反应结晶法^[22]制备 ADN/PDO 共晶,通过控制结晶条件,使溶液中共晶快速达到过饱和,共晶快速从溶液中析出。制备过程如图 2 所示,称取 ADN 固体(992 mg, 8 mmol)溶于纯水中配制 ADN 水溶液 5 mL,取 1 mL 含 ADN 198.4 mg 的水溶液放入 2 mL 的样品瓶中,加入 PDO(90 mg, 0.8 mmol),微热搅拌至全部溶解,得到无色共结晶溶液,继续搅拌,溶液逐渐变浑浊,开始析出晶体,经 4h 反应结束,析出大量晶体,形成白色悬浮液,过滤收集晶体,用冰水快速冲洗并干燥,得到 204.5 mg ADN/PDO 共晶,共晶收率达到 71%。

1.3 晶体形貌和结构表征

采用 ZEISS Axio Scope.A1 显微镜对原料 ADN、PDO 及 ADN/PDO 共晶进行晶体形貌表征。

采用 Bruker APEX- II -CCD 型号衍射仪,石墨单色化 Mo- K_{α} 射线衍射, $\lambda=0.071073$ nm,在温度 296 K 的条件下以 $\omega/2\theta$ 的扫描方式进行单晶 X 射线衍射(SXRD)。分别使用 OLEX2、SHELXS2 软件处理衍射数据、进行晶体结构解析,从而确定共晶的晶体结构和晶体学数据。

采用 X'Pert Pro MPD 型衍射仪测定粉末 X 射线衍射(PXRD)数据,扫描范围 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$,Cu K_{α} ($\lambda=0.154056$ nm)衍射靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,设置步长、步速分别为 0.03° 、 0.4 s。

1.4 热分析

采用 METTLER DSC 分析仪对原料和共晶进行差示扫描量热法(DSC)测试。铝坩埚中放入约 1.5 mg 的样品,于 40 mL \cdot min $^{-1}$ 的无氧干燥的 N_2 气流中,以 10 $^{\circ}C\cdot$ min $^{-1}$ 的加热速率,在 $30\sim 350$ $^{\circ}C$ 的温度范围内测试。

1.5 吸湿性测试

将ADN原料和共晶样品完全干燥后,称取一定量的样品分别置于两个独立的玻璃容器中,在温度为30℃,相对湿度为80%的BPS-50CB恒温恒湿箱中,敞口静置24 h。此期间,每隔1 h对样品进行称重,监测其质量随时间的变化情况,同步记录随时间推移时的样品状态,并计算样品的吸湿率,计算公式如式(1):

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 表示干燥样品的重量,mg; m_2 表示样品在吸收空气中的水分后在给定时间测量的重量,mg。

1.6 能量性能

用Gaussian软件^[32]计算ADN原料及ADN/PDO共晶的生成焓,并借助NASA CEA软件^[33]计算其各项能量特性,主要包括燃烧温度(T_c)、燃气平均相对分子质量(M_c)、特征速度(C^*)、理论比冲值(I_{sp})等。

2 结果与讨论

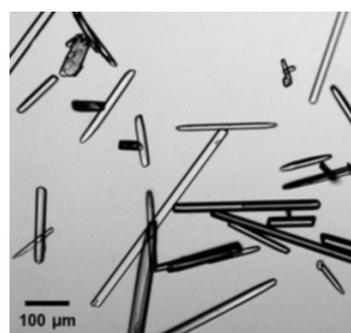
2.1 晶体形貌

采用光学显微镜表征ADN、PDO及ADN/PDO共晶的形貌,其结果如图3所示。共晶与原料形貌之间有明显的差异,共晶晶体呈棱柱状,且表面光滑完整,而ADN晶体呈细针状,PDO晶体为短棒状。此外,较针状ADN,棱柱状共晶具有更高的流散性。通过观察晶体形貌,可初步判定ADN/PDO共晶的产生,但需采用X射线技术进一步验证。

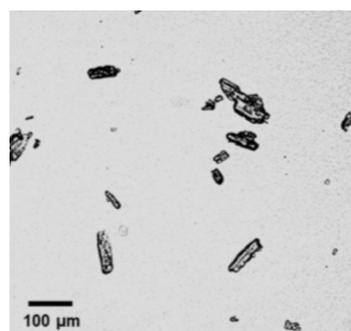
2.2 单晶X射线衍射

为了进一步确定ADN/PDO共晶结构,采用SXR D对析出的共晶晶体进行测试与表征,其结果如表1所示。结果表明,ADN/PDO共晶室温密度为 $1.779 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,属于空间群为 $P2_1/c$ 的单斜晶系,最小对称单元由两个ADN分子和一个PDO分子组成。在共晶结构中,ADN分子和PDO分子以层状堆积模式排列:每两层ADN分子与一层PDO分子交替叠加,沿着晶体结构三维空间有序排列并无限延展(图4a),与文献[28]报道的晶体结构上一致。

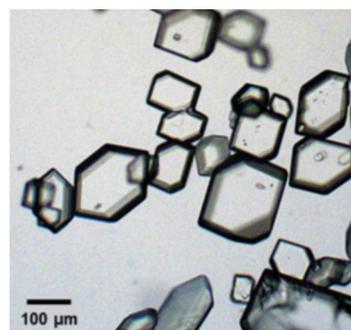
结合Hirshfeld表面和2D指纹图谱对共晶中分子间相互作用力进行分析(图4b~c)。结果表明,共晶主要由氢键和 π 堆积两种弱相互作用驱动形成。首先,在共晶结构中 $\text{O}\cdots\text{H}$ 和 $\text{N}\cdots\text{H}$ 接触在分子间相互作用中占主导地位,主要代指分子间的氢键作用,其对应的



a. ADN



b. PDO



c. ADN/PDO cocrystal

图3 原料及共晶显微镜图

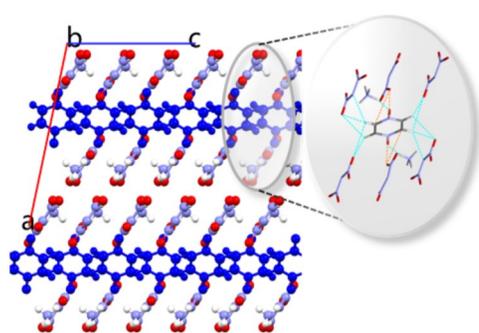
Fig.3 Optical micrographs of raw materials and ADN/PDO cocrystal

接触面积分别为总Hirshfeld表面的57.4%和10.2%,两者总计占比达到67.6%,见图4d。ADN/PDO共晶主要由ADN分子中 NH_4^+ 中的H与PDO分子中N—O键中O之间的 $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 氢键作用驱动形成,除此之外,还存在 $\text{C—H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C—H}\cdots\text{N}$ 弱氢键作用。其次, C—O 和 N—O 接触主要代指共晶结构中的 π 堆积作用,这类接触主要发生在ADN分子的富电性硝基基团与PDO分子中的缺电性吡嗪环间,占共晶结构中总接触比例的13.2%。综上所述,分子间氢键与 π 堆积作用这两种主要的分子间弱相互作用力协同作用,构成了ADN/PDO共晶的分子单元,最终形成了稳定的ADN/PDO共晶。

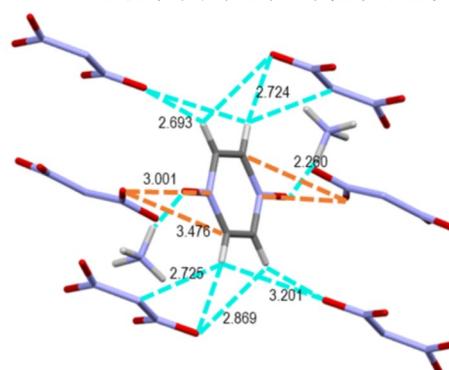
表 1 ADN/PDO 共晶的主要晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for the ADN/PDO cocrystal

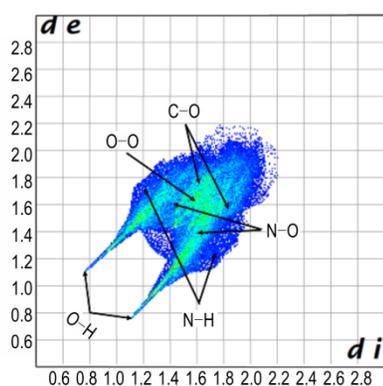
| structure parameter | ADN/PDO cocrystal |
|--|---|
| chemical formula | $C_4H_{12}N_{10}O_{10}$ |
| formula weight | 360.3 |
| temperature / K | 294 |
| stoichiometry | 2:1 |
| crystal system | monoclinic |
| space group | $P2_1/c$ |
| $a / \text{\AA}$ | 11.5959(2) |
| $b / \text{\AA}$ | 8.18580(10) |
| $c / \text{\AA}$ | 7.22370(10) |
| $\beta / (^\circ)$ | 101.202(2) |
| $V / \text{\AA}^3$ | 672.623(18) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 1.779 |
| index ranges | $-14 \leq h \leq 14, -10 \leq k \leq 9, -8 \leq l \leq 9$ |
| reflections collected | 4820 |
| independent reflections | 1395 [$R(\text{int})=0.0216$] |
| $F(000)$ | 372 |
| data/restraints/parameters | 1395 / 8 / 125 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.112 |
| $R_1, wR_1 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.0438, 0.1118 |
| R_2, wR_2 (all data) | 0.0453, 0.1133 |



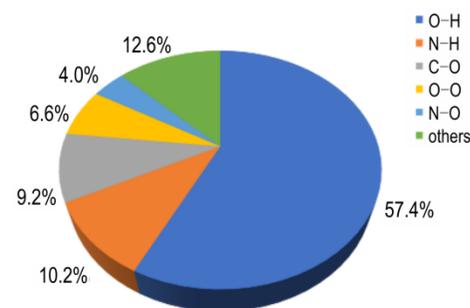
a. packing type diagram



b. intermolecular interaction of ADN/PDO cocrystal



c. 2D fingerprint plot



d. percentage of different contact types

图 4 ADN/PDO 共晶晶体结构及分子间主要相互作用

Fig.4 crystal structure and main intermolecular interactions for ADN/PDO cocrystal

2.3 粉末 X 射线衍射

在形貌表征和单晶 X 射线衍射基础上,对 ADN、PDO 和 ADN/PDO 共晶样品进行粉末 X 射线衍射测试,其结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,共晶样品的 PXRD 图谱与原料明显不同,ADN 的特征峰在 2θ 为 27.05° 、 30.13° 处,PDO 特征峰在 29.22° ,而共晶样品的主要衍射峰 2θ 在 13.58° 、 17.44° 、 27.26° 、 32.5° 等位置。通过将实验制备共晶样品的衍射图与单晶结构模拟的共晶粉末衍射图谱对比,发现两者高度吻合,进一步说明实验制备获得了高纯度的 ADN/PDO 共晶样品。此外,对比分析粉末衍射图谱发现共晶样品的衍射图不是两种纯组分各自衍射峰的叠加,表明该共晶样品并非由两种原料机械混合而成,而是通过共结晶形成一种新结构,产生新晶相。通过形貌和 X 射线衍射测试表明,通过反应结晶的方法快速制备了 ADN/PDO 共晶,且共晶样品纯度较高,不含有单组分残留。

2.4 热分析

采用 DSC 进一步测试 ADN、PDO 和 ADN/PDO 共晶的热性能,其结果如图 6 所示。实验结果表明,在升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,ADN/PDO 共晶在 113.3°C 出现吸热峰最大峰值,对应其熔点,相较于

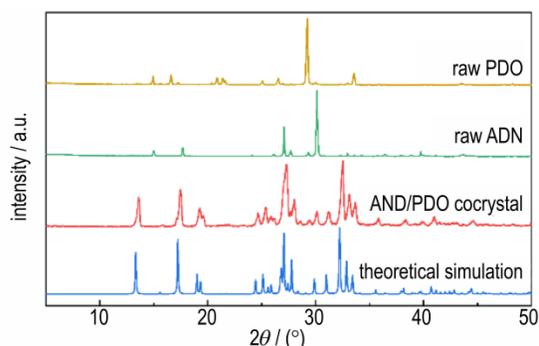


图5 原料及ADN/PDO共晶的PXRD图谱

Fig.5 PXRD patterns of raw materials and ADN/PDO cocrystal

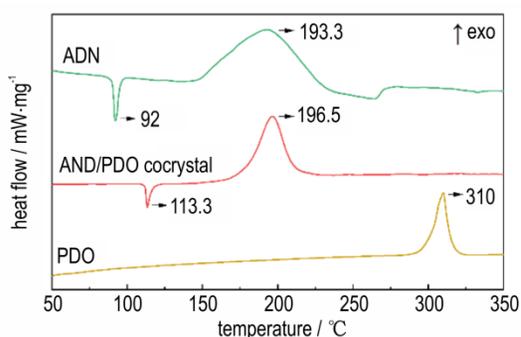


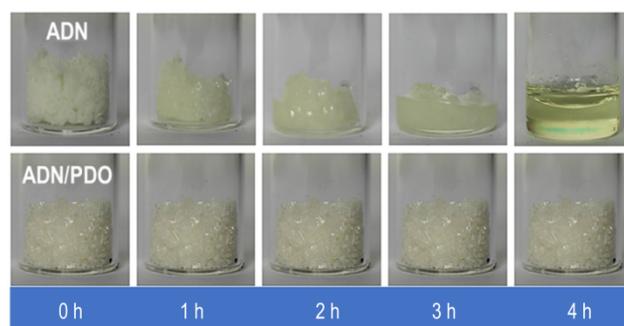
图6 ADN、PDO、ADN/PDO共晶的DSC曲线

Fig.6 DSC thermograms for ADN, PDO, ADN/PDO

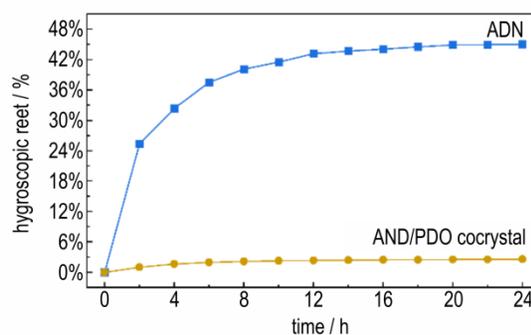
ADN提高了约21.3℃。同时,该共晶的最大分解温度为196.5℃,略高于ADN。综上所述,ADN/PDO共晶具有较好的热稳定性,表明共晶结构的形成能够有效调控炸药熔点和分解温度。

2.5 吸湿性测试

在温度为30℃和相对湿度80%的实验环境下,采用定性和定量法对ADN、ADN/PDO共晶样品进行吸湿性测试,图7a为ADN原料和ADN/PDO共晶样品的吸湿变化情况。恒温恒湿静置后,ADN样品明显吸湿并潮解,从固态逐渐转变为液态,直至4h时完全转变成ADN水溶液;相反,ADN/PDO共晶样品在此条件下表面保持干燥且完好,未观察到粘壁现象。为进一步量化吸湿性差异,计算了原料及共晶在此条件下的吸湿率,图7b的吸湿率曲线表明ADN原料的吸湿率随时间推移逐渐增加,并在11h后达到峰值45%;相比之下,ADN/PDO共晶的吸湿率仅为2.6%,远低于ADN的吸湿率,与文献[28]报道结果一致(ADN/PDO共晶在25℃时的临界相对湿度为79.5%),ADN吸湿性均显著降低。一方面ADN分子中 NH_4^+ 与PDO分子中N-O之间形成的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 强氢键占据了ADN分子与水分子形成氢键作用的位点。另一方面,通过 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 等分



a. hygroscopic changes



b. hygroscopicity curves

图7 ADN、ADN/PDO共晶的吸湿性测试及吸湿率曲线

Fig.7 Hygroscopicity test and hygroscopicity curves of ADN and ADN/PDO cocrystal

子间相互作用,ADN与PDO结合形成共晶结构,并以层状方式堆积,将 NH_4^+ 分隔在PDO分子周围,阻止了水分子与铵根结合,有效抑制了ADN的吸湿性。同时,共晶结构也降低了ADN分子表面能,ADN表面吸附水分子的能力下降,进一步降低ADN的吸湿性。这表明当形成共晶结构后,ADN分子与PDO分子间形成较强氢键作用,有效阻止了ADN中铵根离子与空气中水分子结合,从本质上降低了ADN的吸湿性,进而有效提升了其在潮湿条件下的稳定性。共晶技术可通过改变ADN晶体内分子的排列堆积,阻碍吸湿基团与水分子的作用,从而有效降低ADN的吸湿性,这也为含能材料吸湿性调节提供了一条新思路。

2.6 能量性能

采用NASA CEA程序对ADN/PDO共晶及ADN单组分的能量特性进行理论计算,结果如表2所示。结果表明,ADN/PDO共晶的理论比冲和特征速度分别为277.9 s和1829.1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,远高于ADN的理论比冲197.5 s和特征速度1303.7 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,而国外采用Cheetah.7.0计算的ADN/PDO共晶和ADN理论比冲分别为259 s和202 s^[28],均具有较高能量水平。能量

表2 ADN及ADN/PDO共晶的能量性能参数

Table 2 Main energy characteristics of ADN and the ADN/PDO cocrystal

| sample | ρ /g·cm ⁻³ | OB(CO) | ΔH_f /kJ·mol ⁻¹ | I_{sp} /s | C^* /m·s ⁻¹ | M_c | T_c /K |
|---------|-------------------------------|--------|---------------------------------------|----------------|-----------------------------|-------|-------------|
| ADN | 1.808 | +26% | -124.84 | 197.5 | 1303.7 | 24.79 | 2161.7 |
| ADN/PDO | 1.779 | 0 | 696.21 | 277.9 | 1829.1 | 22.54 | 3697.96 |

Note: ρ is the experimental density at temperature. OB(CO) is the oxygen balance (CO). ΔH_f is the enthalpy of formation. I_{sp} is the specific impulse. C^* is the characteristic velocity. M_c is the average molecular weight of combustion products. T_c is the combustion chamber temperature.

性能的显著提高主要归因于ADN/PDO共晶自身处于理想的氧平衡状态,能够充分发生氧化还原反应,且燃烧产物中不含有固体碳,产生大量气体,有利于能量充分释放。

3 结论

为解决ADN的强吸湿性问题,通过共晶技术,以水为溶剂,快速制备了ADN/PDO共晶,并采用光学显微镜、X射线衍射技术、热分析、吸湿性测试等手段进行表征,同时对其能量性能进行预测,得到具体结论如下:

(1)采用溶液反应结晶实现ADN/PDO共晶高效制备,该方法简单高效,且绿色环保,适宜工艺放大。

(2)ADN/PDO共晶由ADN与PDO以摩尔比2:1,通过N—H...O氢键和NO₂— π 作用结合形成,其室温晶体密度1.779 g·cm⁻³,属单斜晶系, P2₁/c空间群。

(3)ADN/PDO共晶吸湿率仅为2.6%,大幅度降低ADN(45%)吸湿性,同时理论比冲高达277.9 s,明显高于ADN(197.5 s),具有抗吸湿性且能量较高,潜在巨大应用前景。

参考文献:

- [1] 雷晴,卢艳华,何金选.固体推进剂高能氧化剂的合成研究进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(2): 175-185.
LEI Qing, LU Yan-hua, HE Jin-xuan. Recent advances in synthesis of high energetic oxidizers for solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(2): 175-85.
- [2] MASON B P, ROLADN C M. Solid propellants [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2019, 92(1): 1-24.
- [3] 李瑞勤,姜一帆,张明,等.固体推进剂含能燃烧催化剂研究现状与发展趋势[J]. 火炸药学报, 2023, 46(1): 1-15.
LI Rui-qin, JIANG Yi-fan, ZHANG Ming, et al. Research status and development trend of energetic combustion catalysts for solid propellant [J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2023, 46(1): 1-15.

- [4] TRACHE D, KLAPOETKE T M, MAIZ L, et al. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(20): 4711-4736.
- [5] LI Qi, HE Yi, PENG Ru-fang. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5 (31): 24507-24512.
- [6] URBANSKY E T. Perchlorate as an environmental contaminant [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2002, 9 (3): 187-192.
- [7] OOMMEN, JAIN. Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 67 (3): 253-281.
- [8] 赵庆华,李岚,梁彦会,等.硝酸铵基绿色洁净固体推进剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(6): 30-33+46.
ZHAO Qing-Hua, LI Lan, LIANG Yan-Hui, et al. Research on migration resistance of ferrocene-based hyperbranched poly (amine) ester [J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2012, 10(6): 30-33+46.
- [9] 李雅津,谢五喜,刘运飞,等. ADN及其固体推进剂燃烧特性的研究进展[J]. 火炸药学报, 2021, 44(2): 130-138.
LI Ya-jin, XIE Wu-xi, LIU Yun-fei, et al. Research progress on combustion characteristics of ADN and ADN-Based propellants [J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2021, 44(2): 130-138.
- [10] KUMAR P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion behavior of ADN and ADN based solid propellants [J]. *Defence Technology*, 2018, 14(6): 661-673.
- [11] VENKATACHALAM S, SANTHOSH G, NINAN K N. An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2004, 29(3): 178-187.
- [12] NAIR U R, ASTHANA S N, RAO A S, et al. Advances in high energy materials [J]. *Defence Science Journal*, 2010, 60(2): 137-151.
- [13] MA Xin-yi, JIN Shao-hua, XIE Wu-xi, et al. A novel green electrically controlled solid propellant with good electrical response and high energy performance [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128550.
- [14] CUI Jian-hua, HAN Jin-yu, WANG Jian-ge, et al. Study on the crystal structure and hygroscopicity of ammonium dinitramide [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55 (9): 3229-3234.
- [15] CHEN Fu-yao, XUAN Chun-lei, LU Qiang-qiang, et al. A review on the high energy oxidizer ammonium dinitramide: Its synthesis, thermal decomposition, hygroscopicity, and application in energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2023, 19: 163-195.
- [16] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1699-1710.
- [17] HEINTZ T, HERRMANN M J. Properties and structure of ADN-Prills [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(6): 679-686.
- [18] 马跃,张海林.球形二硝酰胺铵研究[J]. 固体火箭技术, 2002 (01): 29-32.

- MA Yue, ZHANG Hai-lin. Study on prilled ammonium dinitramide (ADN)[J]. *Solid Rocket Technology*, 2002(01): 29–32.
- [19] TEIPEL U, HEINTZ T, KRAUSE H. Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 81–85.
- [20] HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. Ammonium dinitramide (ADN)-prilling, coating, and characterization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 231–238.
- [21] 胥会祥, 廖林泉, 刘愆, 等. 聚氨酯黏合剂包覆球形 ADN 的性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 712–715.
- XU Hui-xiang, LIAO Lin-quan, LIU Qian, et al. Properties of prilled ammonium dinitramide (ADN) coated by polyurethane binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 712–715.
- [22] 杨宗伟, 李洪珍, 刘渝, 等. 共晶含能材料的研究进展及发展前景[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 81–91+139.
- YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, LIU Yu, et al. Research progress and prospect of energetic cocrystal materials[J]. *Materials Progress in China*, 2022, 41(2): 81–91+139.
- [23] 李纲, 王健, 任晓婷, 等. 固体推进剂氧化剂的共晶改性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2021 (005): 044.
- LI Gang, WANG Jian, REN Xiao-ting, et al. Research progress co-crystal modification of solid propellant oxidants [J]. *Solid Rocket Technology*, 2021 (005): 044.
- [24] BOND A D. What is a co-crystal?[J]. *Cryst Eng Comm*, 2007, 9(9): 833–834.
- [25] LEE T, CHEN J W, LEE H L, et al. Stabilization and spheroidization of ammonium nitrate: co-crystallization with crown ethers and spherical crystallization by solvent screening [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 809–817.
- [26] CHENG Min-min, LIU Xun, LUO Qing-ping, et al. Cocrystals of ammonium perchlorate with a series of crown ethers: Preparation, structures, and properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(43): 8487–8496.
- [27] 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.
- [28] BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48): 17185–17188.
- [29] BELLAS M K, MACKENZIE L V, MATZGER A J. Lamellar architecture affords salt cocrystals with tunable stoichiometry [J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(6): 3540–3546.
- [30] QIAO Shen, LI Hong-zhen, YANG Zong-wei. Decreasing the hygroscopicity of ammonium dinitramide (ADN) through cocrystallization [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(2): 84–89.
- [31] BENNETT A J, MATZGER A J. Progress in predicting ionic cocrystal formation: The case of ammonium nitrate [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2023, 29(27).
- [32] FRISCH M, TRUCKS G, SCHLEGEL H, et al. Gaussian 09, Revision D. 01[CP]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [33] MCBRIDE B J, ZEHE M J, CLEVELAND, et al. NASA glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species: TP-2002-211556[P], 2002.

Efficient Preparation of ADN/PDO Cocrystal and Characterization of the Structure and Properties

LIU Ze-ning¹, QIAO Shen², MA Fan¹, YANG Zong-wei², YU Yan-wu¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Herein, we develop a new method to prepare the ammonium dinitramide/pyrazine-1, 4-dioxide (ADN/PDO) cocrystal, which is highly efficient and environmental-friendly due to utilizing the reaction crystallization with pure water as the solvent, and also comprehensively characterized its performance. The morphology and structure of the cocrystal were characterized by optical microscopy (OP), powder X-ray diffraction (PXRD), and single crystal X-ray diffraction (SXRD), respectively. In detail, the ADN/PDO cocrystal was prismatic and formed by the combination of ADN and PDO molecules at a molar ratio of 2:1. Moreover, the ADN/PDO cocrystal belongs to the monoclinic crystal system with a space group of $P2_1/c$, owning a theoretical density of $1.779 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at room temperature. Furthermore, through the differential scanning calorimetric (DSC) measurement, it turned out that the melting point of the prepared ADN/PDO cocrystal is $113.3 \text{ }^\circ\text{C}$, which is $21.3 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than that of ADN, and the decomposition temperature is slightly higher than that of ADN, demonstrating good thermal stability of the prepared ADN/PDO cocrystal. Then, the hygroscopicity of the prepared cocrystal, measured by the weight increment method, is significantly low at only 2.6%, while that of ADN is at 45%. In addition, calculated by the NASA CEA, the theoretical specific impulse of the cocrystal reaches 277.9 s while that of ADN is 197.5 s, demonstrating the high energy performance of the cocrystal. In conclusion, the reported method based on the reaction crystallization successfully enables the efficient production of a high-energy, low-hygroscopic ADN/PDO cocrystal, thereby facilitating the further assessment of its application performance.

Key words: ammonium dinitramide (ADN); cocrystal; hygroscopicity; pyrazine-1,4-dioxide (PDO)

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024114

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22275175, 21975233), the Key Laboratory Fund of Ministry of Public Security of People's Republic of China (2023FMKFKT01)

(责编: 高毅)