

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-11

## 抗吸湿 ADN/HMTA 共晶的制备与性能

张永婷<sup>1,2</sup>, 王影<sup>1,2</sup>, 夏宏蕾<sup>1,2</sup>, 张庆华<sup>1,2</sup>

(1. 西北工业大学航天学院, 陕西 西安 710129; 2. 西北工业大学固体推进全国重点实验室, 陕西 西安 710129)

**摘要:** 为解决绿色高能氧化剂二硝酰胺铵(ADN)强吸湿性制约其工程应用的问题, 制备 ADN/六亚甲基四胺(HMTA)共晶并对其性能进行研究。采用溶剂挥发法制备 ADN/HMTA 共晶, 通过单晶 X 射线衍射(SC-XRD)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、有机元素分析(EA)、同步热分析(TG-DSC)、氧弹量热法、BAM 撞击/摩擦感度测试及吸湿性测试, 系统表征共晶的晶体结构、纯度、热性能、能量性能、机械安全性与吸湿性; 借助 Crystalexplorer 构建 2D 指纹图谱对其分子间相互作用进行研究。结果表明, 该共晶不对称单元中含 2 个 ADN 分子与 1 个 HMTA 分子, 属单斜晶系 C2/c 空间群, 密度为  $1.564 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 分子间相互作用分析有效印证了共晶中形成了键长更短、强度更强的 N—H $\cdots$ N 氢键; XRD 与 EA 验证共晶为纯相且 ADN 与 HMTA 摩尔比为 2:1; 热性能方面, 共晶熔点为  $130.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , 比 ADN 高  $38.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , 热分解起始温度为  $168.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 比 ADN 高  $14.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 能量性能方面, 共晶生成焓为  $-492.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 理论比冲值为  $201.07 \text{ s}$ , 爆速为  $7854 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压为  $20.72 \text{ GPa}$ ; 机械感度方面, 摩擦感度为  $288 \text{ N}$ , 撞击感度大于  $50 \text{ J}$ , 均高于 ADN; 吸湿性能方面,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、70% 相对湿度下共晶 153 h 的吸湿率为 0, 而 ADN 48 h 时吸湿率已达 20.95%。ADN/HMTA 共晶的制备有效解决了 ADN 的强吸湿性问题。

**关键词:** 高能氧化剂; 二硝酰胺铵共晶; 乌洛托品; 溶剂挥发法; 抗吸湿

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025230

## 0 引言

含能材料是一类可储存化学能或机械能, 并能在外界刺激下快速、可控释放能量的特殊材料<sup>[1]</sup>, 是支撑国防装备发展、航天探索及民用工程推进的核心基础<sup>[2]</sup>。固体推进剂作为含能材料的关键分支, 凭借结构简单、储存稳定、响应速度快的优势, 成为火箭、战术导弹等装备的核心动力源<sup>[3-4]</sup>。在固体推进剂的多组分构成中, 氧化剂作为占比最高的核心成分<sup>[5]</sup>, 不仅为

燃烧反应提供必需的氧元素, 更直接影响推进剂的能量密度与燃速特性等<sup>[6]</sup>。高氯酸铵(AP)与硝酸铵(AN)作为两类经典氧化剂, 已在战术导弹、运载火箭等装备中实现长期应用, 但其缺陷始终限制着推进剂性能的突破。AP 的生成焓较低( $-295.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>, 且其分子结构中的卤素元素会导致燃烧时产生腐蚀性气体<sup>[8]</sup>, 既会加剧发动机喷管侵蚀, 又将产生特征信号, 导致环境污染; 而 AN 在温度变化下易发生相变, 可能导致推进剂药柱开裂、结构失效, 且其密度与生成焓较低<sup>[9]</sup>, 限制了其在高性能推进系统中的应用。相较于这两种传统氧化剂, 二硝酰胺铵(ADN)凭借其显著的性能优势成为高能氧化剂研究的核心方向, 其不含卤素的特性可实现燃烧产物无腐蚀性排放, 同时更高的能量储备能有效提升推进剂的理论比冲<sup>[10]</sup>, 被业界视为下一代高能绿色氧化剂的关键候选材料。

然而, ADN 的强吸湿性成为制约其工程化应用的核心瓶颈。这种特性不仅会导致 ADN 晶体潮解、形态劣化, 还会破坏推进剂的固化过程, 引发力学性能下降, 严重影响装备的加工、储存稳定性与使用可靠

收稿日期: 2025-10-24; 修回日期: 2025-12-02

网络出版日期: 2025-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(22325504, 22505201), 中国博士后科学基金(2024M764256, GZB20250941), 中央高校基本科研业务费专项(25SH02010013, G2025KY05025)

作者简介: 张永婷(2003-), 女, 硕士研究生, 主要从事新型含能材料设计与合成研究。e-mail: zhangyongting@mail.nwpu.edu.cn

通信联系人: 夏宏蕾(1993-), 女, 副教授, 主要从事新型含能材料设计与合成研究。e-mail: xia\_honglei@nwpu.edu.cn

张庆华(1979-), 男, 教授, 主要从事新型含能材料设计与合成研究。e-mail: qinghuazhang@nwpu.edu.cn

引用本文: 张永婷, 王影, 夏宏蕾, 等. 抗吸湿 ADN/HMTA 共晶的制备与性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025230.

ZHANG Yong-ting, WANG Ying, XIA Hong-lei, et al. Preparation and Performance of Anti-hygroscopic ADN/HMTA Cocrystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025230.

性<sup>[11]</sup>。为解决这一问题,研究人员探索了ADN的球形化与表面包覆技术:球形化技术通过优化颗粒形貌减小比表面积<sup>[12-13]</sup>,虽能在一定程度上缓解吸湿,但未改变ADN的晶体结构与高极性本质,改善效果有限;表面包覆技术虽能通过构建疏水层实现显著防潮效果<sup>[14-15]</sup>,却面临包覆效果有限、加工过程中包覆层易破坏的问题,且惰性包覆材料会稀释含能组分,削弱推进剂能量性能。因此,开发既能有效抑制ADN吸湿,又能兼顾能量、安全性能与工业可行性的改性方法,仍是当前固体推进剂领域亟待突破的关键课题。

共晶技术凭借可从晶体结构层面优化材料特性的独特优势,已成为突破单一组分材料性能瓶颈的有效途径。共晶是指两种或多种不同组分借助氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积、范德华力等非共价相互作用,形成具有固定化学计量比的有序晶体结构<sup>[16]</sup>,其核心价值在于可融合各组分优势,在保留核心成分能量特性的同时改善稳定性、吸湿性等短板,为含能材料性能调控提供了解决方案。针对ADN的强吸湿性问题,ADN共晶近年来成为研究热点并已合成多种ADN含能共晶。2018年,杨宗伟团队<sup>[17-18]</sup>采用溶剂挥发法制备出首例ADN共晶(ADN/18C6),大幅降低了ADN的吸湿性,相较于ADN(18%),该共晶吸湿率仅为1.2%,展现出显著的抗吸湿性效果;2019年,Matzger团队<sup>[19]</sup>进一步设计合成了ADN/PDO共晶,不仅显著改善了吸湿性,还同步提升了ADN的热稳定性;2024年,杨宗伟团队<sup>[20]</sup>再次报道ADN/ICM-102离子共晶,该共晶不仅抗吸湿性优异,18 h吸湿率控制在较低水平,且热分解温度超过200 °C。这些研究成果表明共晶技术为解决ADN吸湿性难题提供了有效路径,也为含能氧化剂的性能优化开辟了新方向。

基于此,考虑到六亚甲基四胺(乌洛托品,HMTA)作为奥克托今(HMX)的关键前体<sup>[21]</sup>,且为商业化试剂,其分子中富含的氨基活性位点不仅在HMX合成中通过硝化反应转化为硝胺基团,还可与ADN形成强氢键相互作用,且其低成本、低毒的特性利于后续工程化探索,本研究选择HMTA作为配体,采用溶剂挥发法制备了ADN/HMTA共晶。为系统揭示ADN/HMTA共晶的结构特征、纯度及性能,本研究通过单晶X射线衍射(SC-XRD)确定其晶体结构,进行了晶体纯度、吸湿性、热性能、能量性能等表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:ADN固体(由72% ADN水溶液冻干制得),HMTA(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),甲醇(99.5%,山东科源生化有限公司)。

仪器:单晶X射线衍射仪(SC-XRD,德国Bruker D8 VENTURE Dual Wavelength),X射线衍射仪(XRD,德国Bruker D8 Advance),傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国Thermo Fisher Scientific/Nicolet IS50),有机元素分析仪(EA,德国Elementar UNICUBE),TGA/DSC 3+同步热分析仪(瑞士Mettler Toledo),氧弹式量热仪(ZDHW-HN7000,鹤壁市华能电子科技有限公司),恒温恒湿箱(BSC-150,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 ADN/HMTA共晶的制备

称取1.4 g HMTA固体于洁净离心管中,滴加甲醇(约20 mL)至HMTA恰好完全溶解,随后加入2.48 g ADN固体,继续滴加甲醇(约1 mL)至ADN恰好完全溶解;其中,ADN与HMTA的摩尔比为2:1。接着用装有0.45  $\mu$ m有机系滤膜的注射器过滤混合溶液以去除杂质,将滤液转移至洁净干燥的烧杯,杯口覆盖封口膜并在中央均匀扎上小孔,室温下挥发培养ADN/HMTA共晶。

#### 1.2.2 性能测试

采用单晶X射线衍射仪解析ADN/HMTA共晶的晶体结构:测试以Mo靶K $\alpha$ 射线( $\lambda=0.7107$  Å)为辐射源。采用X射线衍射仪对ADN/HMTA共晶、ADN及纯HMTA原料进行测试:测试以Cu靶K $\alpha$ 射线( $\lambda=1.5418$  Å)为辐射源,操作电压为40 kV、工作电流为40 mA,衍射角( $2\theta$ )范围设定为5°~50°,采用8°·min<sup>-1</sup>的扫描速率(步长控制为0.02°,每步停留0.15 s)。采用傅里叶变换红外光谱仪对ADN、HMTA及ADN/HMTA共晶进行测试,扫描范围为4000~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,累加扫描32次。采用有机元素分析仪测定ADN/HMTA共晶中C、H、N、O元素的实际含量。通过同步热分析仪测试对ADN、HMTA及ADN/HMTA共晶进行测试:升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>,温度区间为30.0~400.0 °C。采用氧弹量热法结合Hess定律测定ADN/HMTA共晶的生成焓( $\Delta H_f$ )。使用BAM撞击和摩擦感度测试仪对样品的机械感度进行测试。在

25 °C、70%相对湿度条件下对ADN晶体、ADN/HMTA共晶进行吸湿性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

通过Bruker D8 VENTURE双微焦斑单晶X射线衍射仪(SC-XRD)确定了ADN/HMTA共晶的晶体结构,详细晶体学参数见表1。结果表明,ADN/HMTA共晶的不对称单元中包含2个ADN分子和1个HMTA分子,属于单斜晶系,空间群为C2/c,298 K下晶体密度为 $1.564 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。该共晶密度相较于ADN( $1.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )显著偏低,这一现象主要与配体HMTA的引入直接相关:从分子结构层面看,HMTA为笼状分子,其刚性六元环与四元环构成的空间构型具有较大立体体积,分子间难以形成紧密的密堆积排列;从晶体结构参数看,该共晶的堆积系数仅为74.04%,较ADN(79.41%)下降,单位体积内的分子总质量降低,最终表现为晶体密度的下降。共晶的ADN中的铵根离子作为氢键供体,易与HMTA分子中的氮原子(N2)和ADN中二硝酰胺阴离子的氧原子(O2)形成氢键。如图1a所示,铵根离子与HMTA分子通过N(1)—H(1A)⋯N(2)氢键相

互连接,键长为 $2.915 \text{ \AA}$ ;铵根离子与二硝酰胺阴离子通过N(1)—H(1D)⋯O(2)氢键相互连接,键长为 $3.057 \text{ \AA}$ ,这些分子间氢键构成了共晶形成的核心驱动力。从晶体堆积特征来看,结合图1b的晶胞结构示意图与图1c沿**b**轴观察的三维堆积模式可知,ADN/HMTA共晶呈现出清晰的层状堆积结构:二硝酰胺阴离子沿特定方向平行排列,形成规整的阴离子层;笼状HMTA分子则夹在ADN分子层间,ADN的铵根离子通过氢键与层间HMTA分子及阴离子层中的氧原子桥连。层与层之间通过氢键和范德华力交替堆叠,晶体具有高度有序的三维空间排列,增强了晶体的结构稳定性,为改善共晶的热性能、机械性能等提供了结构基础。

表1 ADN/HMTA晶体结构数据

Table 1 Crystallographic data for ADN/HMTA cocrystal

parameter	ADN/HMTA cocrystal
formula	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{O}_8$
stoichiometry	2:1
temperature / K	298
crystal system	monoclinic
space group	C2/c
$\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.564
$a / \text{\AA}$	11.7235(7)
$b / \text{\AA}$	7.6112(4)
$c / \text{\AA}$	18.9491(11)
$\alpha / (^\circ)$	90
$\beta / (^\circ)$	102.761(2)
$\gamma / (^\circ)$	90
$V / \text{\AA}^3$	1649.06(16)
Z	4
$F(000)$	816
GOF	1.157
$R_1$	0.0728
$wR_2$	0.1890
data completeness	0.997
CCDC number	2496455

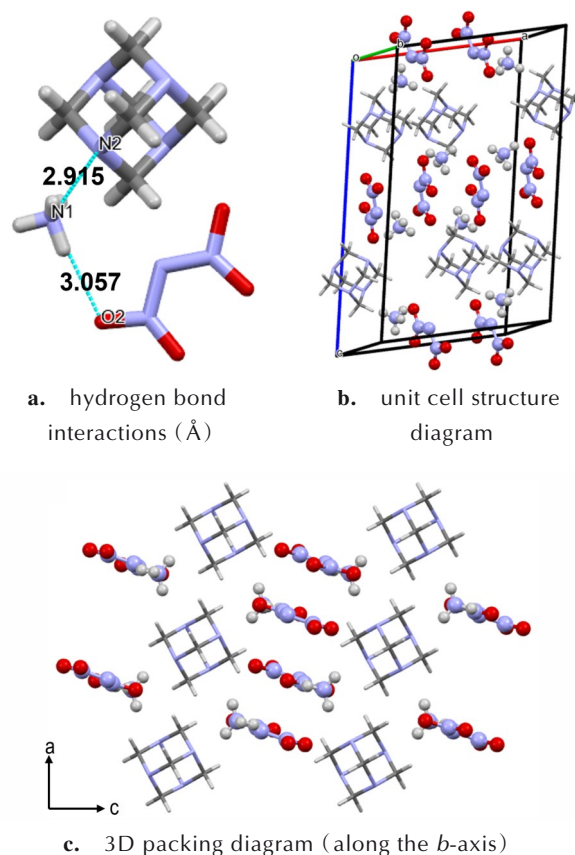


图1 ADN/HMTA共晶的晶体结构

Fig.1 The crystal structure of ADN/HMTA cocrystal

### 2.2 粉末X射线衍射分析

ADN/HMTA共晶的PXRD图谱呈现出(0 0 2)、(2 0 0)、(1 1 -3)、(1 1 -6)、(4 0 -4)等特征峰(图2),这些峰位既区别于ADN的(0 2 0)、(0 1 1)、(2 1 0)、(2 2 0)峰,也不同于HMTA的(1 1 0)、(2 1 1)峰,峰位与强度的显著差异直观证明了ADN/HMTA共晶的

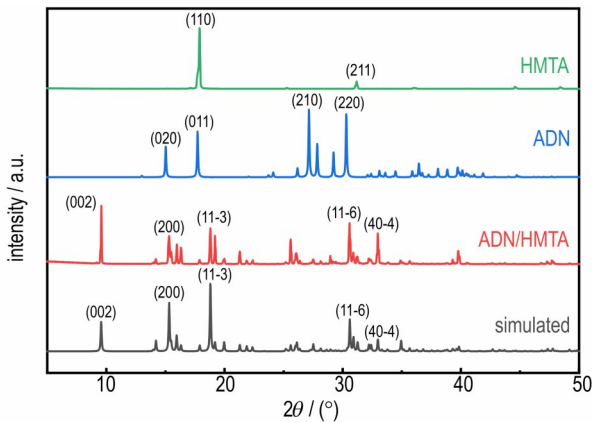


图2 PXRD图谱的比较

Fig.2 Comparisons of the PXRD patterns

形成;将实验测得的ADN/HMTA共晶衍射谱图与基于SC-XRD数据模拟的谱图进行对比,二者在(0 0 2)、(2 0 0)、(1 1 -3)、(1 1 -6)、(4 0 -4)等特征峰的峰型、峰位高度吻合,验证了产物为纯相共晶,且无ADN、HMTA原料残留。

### 2.3 红外光谱分析

ADN/HMTA共晶的红外光谱如图3所示。由图3可知,通过官能团振动的显著变化,既证实了ADN与HMTA组分的共存,又直观体现了分子间氢键相互作用的形成:ADN铵根离子的N—H键伸缩振动在ADN中表现为 $3040\text{ cm}^{-1}$ 处的双峰特征,而与HMTA结合生成共晶后,该峰合并为单峰且呈现窄化趋势,这是由于铵根作为氢键供体与HMTA分子中N原子形成N—H...N氢键,使原本不均一的N—H振动环境趋于一致,直接反映了氢键对官能团局部环境的调控; $1530\text{ cm}^{-1}$ 和 $1390\text{ cm}^{-1}$ 处ADN二硝酸铵阴离子硝基的不对称与对称伸缩振动峰也因氢键作用出现峰强调整与裂分。这些特征峰的变化并非ADN与纯HMTA

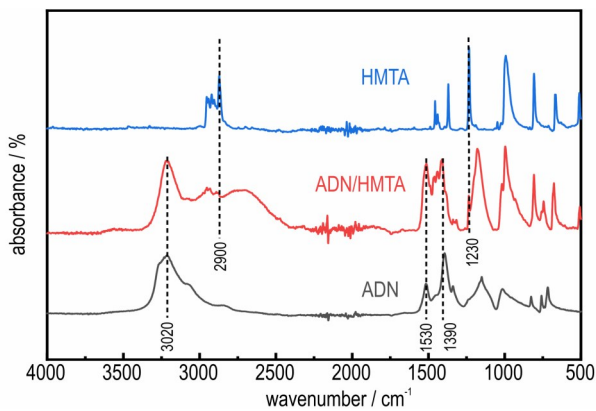


图3 原料和ADN/HMTA共晶的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrogram of raw materials and ADN/HMTA cocrystal

峰的简单叠加,而是呈现出峰位偏移、峰形分裂、强度变化等,清晰反映了ADN与HMTA在共晶形成过程中氢键作用对各自官能团振动行为的调控,为ADN/HMTA共晶的成功制备及氢键作用机制提供了红外光谱学依据。

### 2.4 有机元素分析

为验证ADN/HMTA共晶的实际组成是否符合理论化学计量比、确保共晶结构的准确性,采用德国Elementar UNICUBE型有机元素分析仪对共晶中C、H、N、O元素的含量进行测定。结果表明,实验测得的元素含量与摩尔比为2:1的ADN/HMTA共晶理论元素含量高度吻合:仪器测试得到C、H、N、O的质量分数分别为18.41%、43.57%、4.95%、32.89%;而通过化学计量比(ADN:HMTA=2:1)计算得到的理论值分别为18.56%、43.30%、5.15%、32.99%。二者偏差处于合理范围,证实所制备的ADN/HMTA共晶组成与目标化学计量比一致。

### 2.5 分子间相互作用分析

使用Crystalexplorer构建2D指纹图谱比较ADN与ADN/HMTA之间的相互作用,并详细对比了晶体结构中不同分子间相互作用对Hirshfeld表面的贡献百分比<sup>[22]</sup>,结果如图4所示。在ADN/HMTA共晶中观察到的主要相互作用包括O—H, N—H, O—O和N—O作用。与ADN相比,O—H作用占比明显下降,这是由于HMTA的引入,HMTA的N原子与ADN的铵根离子形成N—H...N氢键,部分取代了ADN原有

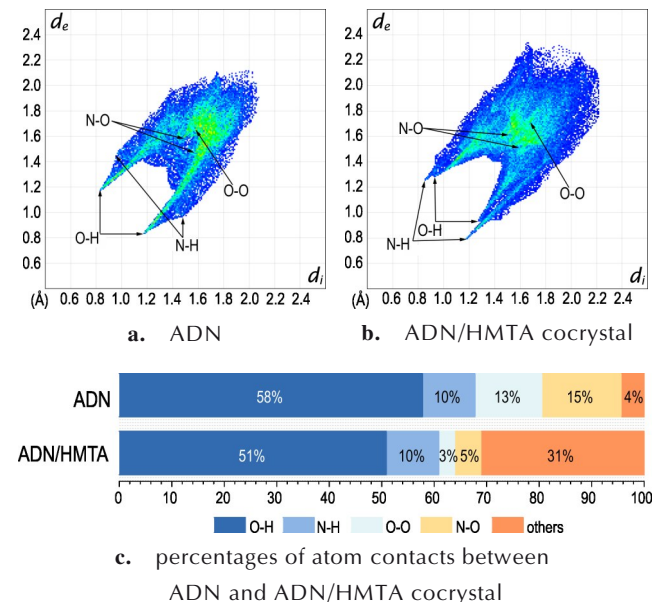


图4 2D指纹图谱

Fig.4 The 2D fingerprint calculation diagram

的 N—H...O 相互作用;同时, O—O 键的接触占比骤降同样源于 HMTA, 其笼状结构挤占了 ADN 分子间 O—O 作用的空间; O—H、O—O 占比下降, 共晶对水分的吸附位点减少, 可显著降低共晶的吸湿性。另外, 由图 4a-b 可知, 共晶中 N—H 键对应的  $d_i$  (ADN 铵根 H 原子到表面的距离) 显著小于 ADN, 且  $d_i+d_e$  (ADN 铵根 H 原子与 HMTA 中 N 原子的总作用距离) 小于 ADN 中 N—H...O 的  $d_i+d_e$  值, 表明共晶中形成了键长更短、强度更强的 N—H...N 氢键。

## 2.6 热稳定性分析

通过同步热分析(TG-DSC)测试研究原料 ADN、HMTA 与 ADN/HMTA 共晶的热行为, 以明确其熔点与热分解特征, 结果如图 5 所示。结果表明, ADN 在 91.4 °C 出现熔融峰, 随后于 154.2 °C 发生热分解。而 ADN/HMTA 共晶的热行为与原料存在显著差异: 共

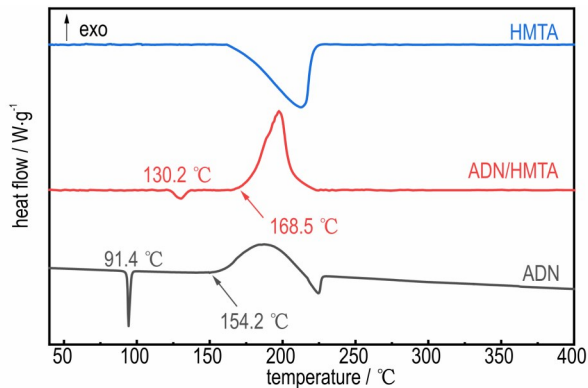


图 5 原料和 ADN/HMTA 共晶的 DSC 图

Fig.5 DSC curves of raw materials and ADN/HMTA cocrystal

晶在 130.2 °C 出现熔融峰, 相较于 ADN 的熔点提升了 38.8 °C; 其次, 共晶的热分解起始温度为 168.5 °C, 较 ADN 的分解温度升高了 14.3 °C。

通过对比 ADN 与 ADN/HMTA 的氢键排布模式 (图 6) 可知, ADN 中铵根离子与二硝酸胺阴离子通过 N—H...O 氢键 (键长 2.993 Å) 形成主导的分子间作用; 而 ADN/HMTA 共晶中引入了笼状 HMTA 分子, 铵根与 HMTA 中 N 原子形成 N—H...N 氢键 (键长 2.915 Å), 部分取代了 ADN 原有的 N—H...O 相互作用且强于该作用。结合图 6 的堆积模式分析可知, ADN 的堆积呈现交错排布的层状堆积结构; 而形成 ADN/HMTA 共晶后, 笼状 HMTA 分子通过强 N—H...N 氢键与铵根离子紧密结合并夹于 ADN 阴阳离子层间, 打破了 ADN 层内阴阳离子的致密交错排列状态, 使铵根离子与二硝酸胺阴离子的作用优先级让位于与 HMTA 的氢键作用, 导致二者间 N—H...N 氢键键长较 ADN 显著变长、作用减弱。

从结构-热行为的关联来看, 共晶中较强 N—H...N 氢键的形成构建了更稳定的分子间作用网络, 从而显著提升晶体的热稳定性<sup>[23]</sup>; 同时, HMTA 的空间位阻使层内阴阳离子交错程度降低, 层间距离增大, 堆积模式从致密交错层状转变为氢键桥连的疏松层状, 这种由强 N—H...N 氢键主导的堆积重构通过氢键作用有效提升了晶体结构的热稳定性。

## 2.7 能量性能与机械感度

ADN 与 ADN/HMTA 共晶的理化性质如表 2 所

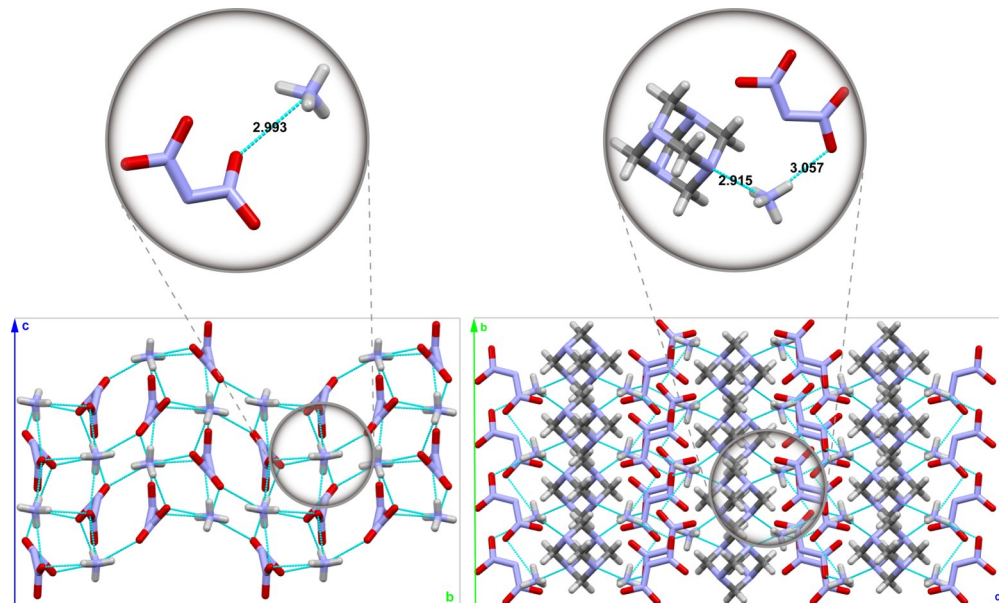


图 6 ADN 和 ADN/HMTA 共晶的晶体堆积结构 (沿 a 轴)

Fig.6 Crystal packing diagrams of ADN and ADN/HMTA cocrystal (along the a-axis)

表 2 ADN与ADN/HMTA共晶的理化性质

Table 2 Physicochemical properties of ADN and ADN/HMTA cocrystal

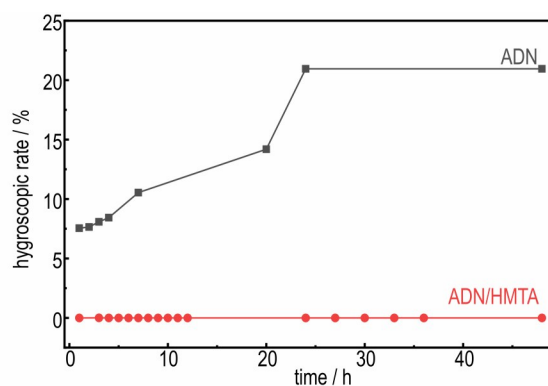
parameters	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\Omega / \%$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$I_{sp} / \text{s}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	$IS / \text{J}$	$FS / \text{N}$
ADN/HMTA	130.2	168.5	-57.73	-492.55	201.07	7854	20.72	>50	288
ADN	91.4	154.2	25.81	-150.00	202.34	8170	28.90	5	36

Note:  $T_m$  is melting point.  $T_d$  is decomposition temperature (upset).  $\Omega$  is oxygen balance.  $\Delta H_f$  is enthalpy of formation.  $I_{sp}$  is specific impulse.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure.  $IS$  is impact sensitivity.  $FS$  is friction sensitivity.

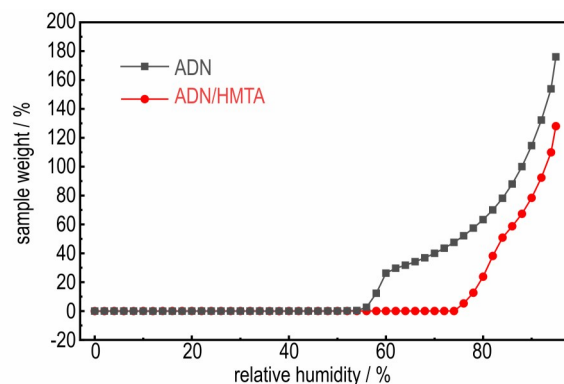
示。从能量性能相关参数来看,ADN/HMTA共晶的生成焓为 $-492.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,相较于ADN( $-148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )数值更小;采用NASA CEA软件对ADN及ADN/HMTA共晶的理论比冲( $I_{sp}$ )进行计算,结果显示:ADN/HMTA共晶的比冲值为 $201.07 \text{ s}$ ,与ADN的比冲值( $202.34 \text{ s}$ )基本持平,二者能量输出水平相当。基于单晶密度和生成焓数据,通过EXPLO5程序评估其爆震速度和压力:ADN/HMTA共晶的爆速为 $7854 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $20.72 \text{ GPa}$ ;而ADN在相同模拟条件下的爆速为 $8170 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $28.90 \text{ GPa}$ 。可以看出共晶的能量性能有一定降低,这主要是因为HMTA分子的引入稀释了ADN中高能量二硝酰胺基团的密度,导致单位质量体系的能量释放潜力下降。在机械安全性方面,ADN/HMTA共晶表现出显著优势:其撞击感度大于 $50 \text{ J}$ ,明显高于ADN( $5 \text{ J}$ );摩擦感度为 $288 \text{ N}$ ,明显高于ADN( $36 \text{ N}$ )。共晶的机械感度显著更低,表现出优异的安全性,这主要归因于配体HMTA的加入及共晶的独特晶体结构:一方面,HMTA的笼状分子结构可通过分子间氢键与ADN的铵根离子形成稳定作用,减少活性位点暴露,削弱外界刺激对活性基团的作用;另一方面,共晶自身的层状堆积结构赋予其平面可滑移特性,可有效缓冲摩擦、撞击作用产生的能量聚集,抑制爆炸连锁反应的触发。因此,虽ADN/HMTA共晶相较于ADN的能量性能略有降低,但同时也大幅降低了机械感度,更适用于对安全性要求较高的含能材料场景。

## 2.8 吸湿性

在 $25^\circ\text{C}$ 、 $70\%$ 相对湿度条件下对ADN晶体、ADN/HMTA共晶进行吸湿性能测试,记录不同时间点的吸湿率变化以验证ADN/HMTA共晶对ADN吸湿性的抑制效果,结果如图7~8所示。从图7a吸湿曲线可见,ADN表现出极强的吸湿性,其吸湿率随时间的延长快速攀升,48 h时吸湿率达到 $20.95\%$ ;与之形成鲜明对比,ADN/HMTA共晶呈现出显著的抗吸湿性能,在整个测试周期内(甚至延长至 $153 \text{ h}$ )几乎不吸湿。



a. hygroscopic rate curves



b. dynamic vapor sorption traces

图7 ADN与ADN/HMTA共晶的吸湿性测试结果

Fig.7 Hygroscopic test results of ADN and ADN/HMTA cocrystal

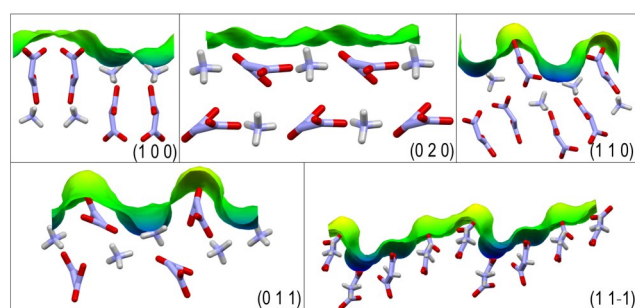
图8  $25^\circ\text{C}$ 、 $70\%$ 相对湿度下吸湿前后的ADN与ADN/HMTA共晶Fig.8 Status of ADN and ADN/HMTA cocrystal before and after hygroscopic test at  $25^\circ\text{C}$  and  $70\%$  relative humidity

为系统评估 ADN/HMTA 共晶的吸湿性并与其他 ADN 共晶进行量化对比,对 ADN 与 ADN/HMTA 共晶进行了动态水蒸气吸附(DVS)实验,获得其吸湿行为曲线与临界相对湿度(CRH)参数,结果如图 7b 所示。由图 7b 可知,相对湿度(RH)低于 74.0% 时共晶的样品质量变化维持在 0, RH 超过 74.0% 后样品质量开始上升,这一特征表明 ADN/HMTA 共晶在常规湿度环境下具有优异的抗吸湿稳定性。分析发现 ADN/HMTA 共晶的 CRH 达到 74.0%, 不仅显著高于 ADN(54.4%), 且优于已报道的 ADN/Urea(52.0%)、ADN/DNBT(62.2%)、ADN/PDO(72.4%) 及 ADN/ICM-102(54.2%) 等 ADN 共晶<sup>[24-26]</sup>。

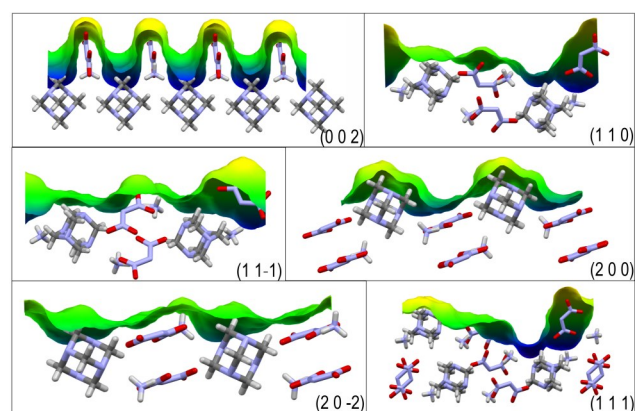
为进一步分析 ADN/HMTA 共晶的抗吸湿机理,参考 Wenzel 润湿模型<sup>[27-28]</sup>,通过 Materials Studio 软件<sup>[29-30]</sup>构建  $2 \times 2 \times 2$  的 ADN/HMTA 超晶胞模型,结合 growth morphology 理论<sup>[31]</sup>确定其主要暴露晶面为 (0 0 2)、(1 1 0)、(1 1 -1)、(2 0 0)、(2 0 -2) 和 (1 1 1)。对上述晶面进行切割后,模拟可接触溶剂表面并进一步计算其粗糙度,结果如图 9 所示。ADN 粗糙度值(S)介于 1.07~1.64 之间,表明其表面基团暴露程度高、微观起伏显著,溶剂可及性较强;另外铵根离子易与水分子形成氢键,可持续吸附空气中的水蒸气,因此表现出较强的亲水性与吸湿性。而 ADN/HMTA 共晶的多数晶面 S 值显著低于 ADN,甚至出现 0.12、0.53 等低值,仅 (1 1 -1)、(2 0 -2) 晶面 S 值接近 1。这一差异源于共晶形成过程中,ADN 铵根离子与 HMTA 分子的 N 原子形成强分子间氢键,既屏蔽了铵根离子与水分子的氢键作用位点,又大幅降低了溶剂可及面积,从晶体结构层面有效抑制了吸湿行为。这种吸湿性的显著差异不仅直观验证了 ADN/HMTA 共晶的成功制备,更凸显了其在高湿度环境下储存与应用的潜在优势,为突破 ADN 高吸湿性的应用瓶颈提供了基于晶体结构调控的有效技术路径。

### 3 结论

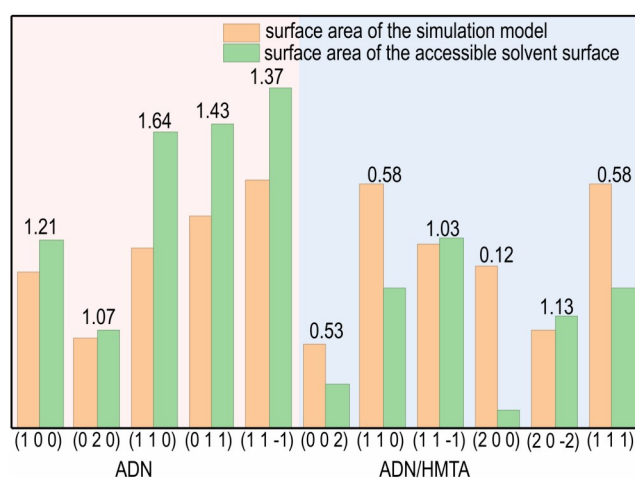
本研究通过溶剂挥发法成功制备 ADN/HMTA 共晶,其晶体结构展现出独特创新性:SC-XRD 明确共晶以 ADN:HMTA=2:1 摩尔比形成单斜晶系 C2/c 结构,核心创新在于 ADN 铵根离子与 HMTA 分子间形成的强 N—H...N 氢键:不仅是共晶成核的核心驱动力,更诱导形成层状有序堆积结构,这一结构特征区别于已报道的 ADN 共晶,为性能优化提供了结构基础。



a. ADN



b. ADN/HMTA



c. the computational results of roughness of the mainly exposed crystal planes of ADN ADN/HMTA cocrystal

图 9 可接触溶剂表面示意图与粗糙度计算结果

Fig.9 The contactable solvent surface diagram and the computational results of roughness

(1)抗吸湿突破:25℃、70%相对湿度下 153 h 几乎无吸湿,临界相对湿度(CRH=74.0%)不仅远超纯 ADN(54.4%),更高于已报道的所有 ADN 共晶;其深层机理为 HMTA 的笼状结构通过氢键屏蔽 ADN 的亲水位点,彻底解决了 ADN 因铵根离子易与水分子作用导致的高吸湿痛点。

(2)安全与热稳定协同提升:热稳定性方面,熔点与热分解温度较ADN均有提升(熔点提升38.8℃,热分解起始温度提高14.3℃),层状堆积结构与增强的分子间相互作用共同抑制了晶体热分解过程,改善了材料的热稳定性能;安全性能方面,摩擦感度达288 N、撞击感度>50 J,相较于ADN的安全性能有明显优化,降低了材料在生产、存储及应用过程中的安全风险。

本研究以共晶改性策略解决了ADN高吸湿这一工程化瓶颈,所制备的ADN/HMTA共晶在抗吸湿性上达到现有ADN共晶的最优水平,为ADN在固体推进剂等含能材料领域的实际应用提供了可行方案,也为含能材料的性能协同优化提供了新的思路。

致谢:感谢北京理工大学对EXPLO5(6.02)软件的支持,感谢中北大学安崇伟教授在能量属性计算方面的支持。

#### 参考文献:

- ARNOLD J E, DAY G M. Crystal structure prediction of energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(8): 6149–6160.
- RUNTU K R, SETIANI W, UTAMI M. Application energetic materials for solid composite propellant to support defense rocket development[J]. *International Journal of Social Science Research and Review*, 2023, 6(1):153–159.
- MASON B, ROLAND C. Solid propellants[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2019, 92(1):1–24.
- LV X, XU J, XU R, et al. The effect of Al/oxidizers interfacial structure on the mechanical properties of composite propellants[J]. *Polymer Testing*, 2023, 126:108167.
- KUMAR M A, DHANYA B P, VENUGOPAL S, et al. Development of green energetic oxidizers for solid propellant applications: Present status[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2024, 49(12):e202400076.
- JOS J, MATHEW S. Ammonium nitrate as an eco-friendly oxidizer for composite solid propellants: Promises and challenges[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2017, 42(6): 470–498.
- GILLILAND A A, JOHNSON W H. Heats of formation of lithium perchlorate, ammonium perchlorate, and sodium perchlorate[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A, Physics and Chemistry*, 1961, 65(1):67.
- GAŃCZYK-SPECJALSKA K, PAZIEWSKA P, BOGUSZ R, et al. Performance and sensitivity properties of solid heterogeneous rocket propellant based on a binary system of oxidizers (PSAN and AP)[J]. *Processes*, 2021, 9(12):2201.
- ABDELAZIZ A, TRACHE D, TARCHOUN A F, et al. Application of co-crystallization method for the production of ammonium perchlorate/ammonium nitrate oxidizer for solid rocket propellants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150654.
- YANG H, CHEN F, HU Y, et al. A review on surface coating strategies for anti-hygroscopic of high energy oxidizer ammonium dinitramide[J]. *Defence Technology*, 2024, 33: 237–269.
- TIAN S, WANG Y, CHEN X, et al. Anti-hygroscopicity technologies for ammonium dinitramide: A review[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(5): e202200344.
- DE OLIVEIRA SILVA J, CARDOSO K P, CAMPOS SILVA J R, et al. ADN recrystallization and microencapsulation with HT-PB by simple coacervation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(5):705–713.
- TEIPEL U, HEINTZ T, LEISINGER K, et al. Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles from emulsions[C]//International Symposium on Industrial Crystallization 1999, 1999.
- 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.
- HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. Ammonium dinitramide (ADN)-prilling, coating, and characterization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(3): 231–238.
- DUNITZ J D. Crystal and co-crystal: A second opinion[J]. *CrystEngComm*, 2003, 5(91): 506–506.
- 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.
- QIAO S, LI H-z, YANG Z-w. Decreasing the hygroscopicity of ammonium dinitramide (ADN) through cocrystallization[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(2):84–89.
- BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48):17185–17188.
- QIAO S, LIU Z, HUANG S, et al. A novel ADN/TANPDO supramolecular crystal with anti-hygroscopicity and high energy: A promising strategy to construct advanced propellant materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499:156152.
- SINGH B, BHATIA P, SINGH H. Synthesis of cyclotetramethylene tetranitramine by three stage method[J]. *Defence Science Journal*, 1982, 32: 297–301.
- SPACKMAN P R, TURNER M J, MCKINNON J J, et al. Crystal explorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, 54(3):1006–1011.
- 程彦飞,耶金,杨娜,等.含能共晶的分子间作用力,性质规律及设计方法[J]. *兵器装备工程学报*, 2021, 42:7–13.
- CHENG Yan-fei, YE Jin, YANG Na, et al. Intermolecular forces, properties and design methods of energetic eutectics[J]. *Journal of Ordnance and Equipment Engineering*, 2021, 42: 7–13.
- BELLAS M K, MATZGER A J. Discovery strategy leads to the first melt-castable cocrystal based on an energetic oxidizing salt[J]. *Chemical Science*, 2022;13(41):12100–12106.
- BENNETT A J, FOROUGHI L M, MATZGER A J. Perchlorate-free energetic oxidizers enabled by ionic cocrystallization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024,

- 146(3):1771–1775.
- [26] REN Z, CHEN X, YU G, et al. Molecular simulation studies on the design of energetic ammonium dinitramide co-crystals for tuning hygroscopicity[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(31): 5237–5244.
- [27] 胡冬冬, 陈鑫健, 汪营磊, 等. 二硝酰胺铵晶体表面结构与性质分析[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(2): 193–199.
- HU Dong-dong, CHEN Xin-jian, WANG Ying-lei, et al. The surface structure and properties analysis of ammonium dinitramide crystal[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(2): 193–199.
- [28] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936; 28(8): 988–994.
- [29] MEUNIER M. Guest Editorial[J]. *Molecular Simulation*, 2008, 34(10–15): 887–888.
- [30] MEUNIER M, ROBERTSON S. Materials Studio 20th anniversary[J]. *Molecular Simulation*, 2021, 47(7): 537–539.
- [31] BERKOVITCH-YELLIN Z. Toward an ab initio derivation of crystal morphology[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(26): 8239–8253.

## Preparation and Performance of Anti-hygroscopic ADN/HMTA Cocrystal

ZHANG Yong-ting<sup>1,2</sup>, WANG Ying<sup>1,2</sup>, XIA Hong-lei<sup>1,2</sup>, ZHANG Qing-hua<sup>1,2</sup>

(1. School of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 2. National Key Laboratory of Solid Propulsion, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** To address the issue of the strong hygroscopicity of green high-energy oxidant ammonium dinitramide (ADN) limiting its engineering application, an ADN/hexamethylenetetramine (HMTA) cocrystal was prepared and its properties were studied. The cocrystal was synthesized using the solvent evaporation method. Its crystal structure, purity, thermal properties, energetic performance, mechanical sensitivity, and hygroscopicity were systematically characterized by single crystal X-ray diffraction (SC-XRD), powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis (EA), simultaneous thermal analysis (TG-DSC), oxygen bomb calorimetry, BAM impact/friction sensitivity tests and hygroscopicity tests. The 2D fingerprint was constructed with Crystalexplorer to study its intermolecular interactions. Results show that the asymmetric unit of the cocrystal contains two ADN molecules and one HMTA molecule, belonging to monoclinic crystal system with C2/c space group, and has a density of 1.564 g·cm<sup>-3</sup>. The analysis of intermolecular interactions confirms the formation of N—H···N hydrogen bonds with shorter bond length and greater strength in the cocrystal. The cocrystal is a pure phase with a molar ratio of ADN and HMTA of 2:1 from XRD and EA analysis. The melting point and initial decomposition temperature of the cocrystal are 130.2 °C and 168.5 °C, which are 38.8 °C and 14.2 °C higher than that of ADN. The formation enthalpy of the cocrystal is -492.55 kJ·mol<sup>-1</sup>, the theoretical specific impulse value is 201.07 s, the detonation velocity and pressure are 7854 m·s<sup>-1</sup> and 20.72 GPa, respectively. The friction and impact sensitivity of the cocrystal are 288 N and above 50 J, both higher than those of ADN. The hygroscopicity rate of the cocrystal is 0 after 153 h at 25 °C and 70% relative humidity, for ADN the hygroscopicity rate reaches to 20.95% after 48 h. The preparation of ADN/HMTA cocrystal effectively solves the problem of strong hygroscopicity of ADN.

**Key words:** high-energy oxidizer; ammonium dinitramide cocrystal; urotropine; solvent evaporation method; anti-hygroscopicity

**CLC number:** TJ55; O62

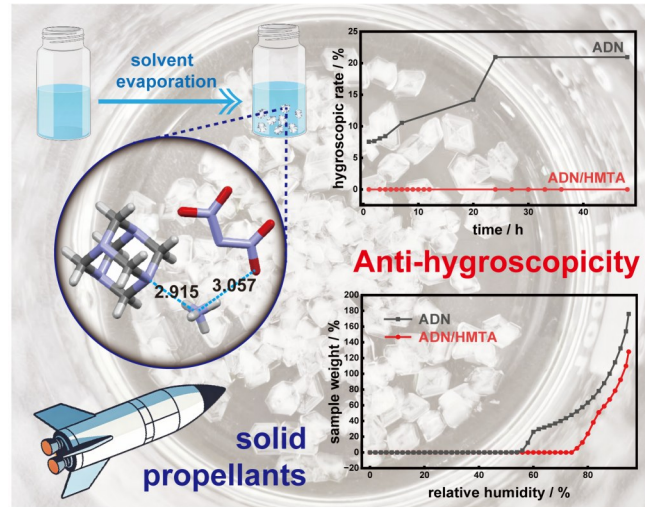
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025230

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 22325504, 22505201); China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 2024M764256, GZB20250941); Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Nos. 25SH02010013, G2025KY05025)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



The ADN/HMTA cocrystal was prepared via a solvent evaporation method and its properties were fully studied. The cocrystal exhibits superior anti-hygroscopic performance among all reported ADN-based cocrystals.