

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-07

# 分子钙钛矿含能材料氯酸铵三乙烯二铵的合成、结构与性能

于晨曦, 叶乐, 方梓洛, 张伟雄, 陈小明

(中山大学化学学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 分子钙钛矿含能材料作为一种新概念单质含能材料, 可通过改变其离子组分而调控性能, 为设计适用不同领域的实用火炸药提供新途径。氯酸铵具有强氧化性而常用作氧化剂, 但其高吸湿性极大限制其应用范围。研究通过混合氯酸钠、氨水和三乙烯二胺(dabco)后进行酸化, 获得了新的分子钙钛矿含能材料( $\text{H}_2\text{dabco})(\text{NH}_4)(\text{ClO}_3)_3$  (简称 DAC-4)。X 射线单晶衍射分析表明, DAC-4 具有  $\text{ABX}_3$  型钙钛矿结构, 属于立方  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  空间群, 晶体学密度为  $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。DAC-4 有较优异的理论爆轰性能, 其爆热、爆速和爆压分别  $4.91 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $8.43 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $32.6 \text{ GPa}$ 。差热分析表明, DAC-4 分解峰值温度为  $106 \text{ }^\circ\text{C}$ , 显著高于氯酸铵 ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ )。吸湿性实验表明, 在相对湿度小于 86% 条件下存放近 2 个月, DAC-4 基本不吸湿, 最高增重仅 0.18%, 远低于氯酸铵 (增重 30%)。

**关键词:** 氯酸铵; 分子钙钛矿含能材料; 单质炸药; 吸湿性; 紧急保供

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024166

## 0 引言

在过去几十年里涌现了许多新型含能材料, 比如富氮有机含能分子、五氮离子盐、含能共晶以及含能配位化合物等<sup>[1-6]</sup>。其中, 我们团队于 2018 年报道了一类非传统含能材料—分子钙钛矿含能材料<sup>[7-8]</sup>。因其原料来源广、制备简便、稳定性高及含能性能易于调节等优点, 受到了广泛关注。该类材料是由有机阳离子 A、无机阳离子 B、氧化性阴离子 X 交替紧密排列于  $\text{ABX}_3$  钙钛矿型晶体结构而形成的单质含能材料。这种以成熟工业品一步反应高效构建出来的独特氧燃一体化晶态材料, 能以较低的成本实现高爆轰性能同时保持高稳定性; 特别是, 该类材料具有易规模化制备的优势, 在非常时期的火炸药紧急保供方面非常有潜力。比如, 其标志性化合物高氯酸铵三乙烯二铵复盐 (简称

DAP-4), 兼备高威力、高耐热、低成本等优点, 目前受到了同行广泛关注; 在短短几年内已实现宏量制备, 形成耐热炸药新配方, 并成功应用于某型超高温射孔弹。

基于其独特的氧燃一体结构和多样可选的离子组分, 分子钙钛矿含能材料具有性能可调的特点。比如, 在 DAP-4 基础上, 通过改变 A 位组分或是以铵根衍生离子作为 B 位组分, 可获得一系列具有高耐热性能的无金属分子钙钛矿含能材料<sup>[9-12]</sup>, 其中的极性化合物还有作为自供能和自毁一体化材料的潜力<sup>[13]</sup>; 将  $\text{Ag}^+$  离子为 B 位组分, 可以提升撞感且保持热稳定性, 为耐热起爆药提供新候选物<sup>[14]</sup>。改变 X 组分则可以带来更显著的特性变化, 比如, 以高碘酸根作为 X 组分形成的分子钙钛矿含能材料可兼有高碘含量 (50%) 以及与 TNT 相当的爆轰性能, 具有快速产生并抛撒可广谱杀菌碘单质的特性<sup>[15]</sup>和优异的起爆性能<sup>[16-17]</sup>。以硝酸根作为 X 组分合成的分子钙钛矿含能材料<sup>[18]</sup>, 如硝酸钾三乙烯二铵复盐 (简称 DAN-2), 拥有优于 TNT 的较高爆轰性能 (爆热、爆速和爆压分别达  $5.43 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $7.566 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $23.4 \text{ GPa}$ ) 与较低的摩擦感度 ( $>360 \text{ N}$ ), 有望衍生新型高能点火药。我们近年来持续努力探索更多阴离子 X 组分, 用于制备分子钙钛矿含能材料。借鉴氯酸根和硝酸根的相似性, 我们以三乙烯二胺 (DABCO)、氯酸钠和氨水为原料, 成功合成了 DAC-4

收稿日期: 2024-06-30; 修回日期: 2024-07-28

网络出版日期: 2024-08-16

基金项目: 国家自然科学基金委叶孙科学基金 (U2341287), 广州市科技计划 (2024A04J6499) 和中山大学高校基本科研业务费 (23lgzy001)

作者简介: 于晨曦 (1995-), 男, 博士研究生, 主要从事多元离子含能晶体制备与改性研究。e-mail: yuchx7@mail2.sysu.edu.cn。

通信联系人: 张伟雄 (1981-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究多元离子晶体组装, 以其可预设相态变化开发新型光电功能材料和含能材料等。e-mail: zhangwx6@mail.sysu.edu.cn

引用本文: 于晨曦, 叶乐, 方梓洛, 等. 分子钙钛矿含能材料氯酸铵三乙烯二铵的合成、结构与性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024166.

YU Chen-xi, YE Le, FANG Zi-luo, et al. Synthesis, Structure, and Properties of a New Molecular Perovskite Energetic Material: Triethylenediammonium Ammonium Chlorate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024166.

化合物。通过多种手段如X射线衍射、差热分析和吸湿性实验,系统研究了DAC-4的结构、稳定性、爆炸性能和吸湿性。基于钙钛矿型结构的阴阳离子紧密排列方式为改善氯酸铵易潮解问题提供新思路<sup>[19-20]</sup>,并为单质炸药的紧急保供提供了新候选物。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:三乙烯二胺(99%,上海麦克林生化科技股份有限公司);氯酸钠(99%,上海麦克林生化科技股份有限公司);氨水(25%,上海麦克林生化科技股份有限公司);盐酸(36%,广州牌)。

仪器:X射线粉末衍射仪,日本Rigaku Smartlab 3 kw;X射线单晶衍射仪,德国Bruker D8 VENTURE;差热分析仪,捷克OZM 552-EX;BAM摩擦感度仪,捷克OZM FSKM10。

### 1.2 实验过程

DAC-4单晶的合成:将1 mmol的三乙烯二胺(112 mg)、75  $\mu\text{L}$ 的氨水和10 mmol的氯酸钠(1 g)溶解于10 mL的去离子水中,在冰水浴的条件下搅拌溶解后缓慢滴入2 mL稀盐酸,随后于室温下静置一段时间,溶液中有透明块状晶体析出,得到可用于单晶X射线衍射分析的DAC-4单晶样品。

DAC-4粉末的合成:将1 mmol的三乙烯二胺(112 mg)、75  $\mu\text{L}$ 的氨水和10 mmol的氯酸钠(1 g)溶解于10 mL的去离子水中,在冰水浴的条件下搅拌溶解后缓慢滴入1 mL稀盐酸,随后加入20 mL冰乙醇(0  $^{\circ}\text{C}$ ),析出大量DAC-4白色粉末,产率80%。

安全注意:稀盐酸的加入必须在低温中缓慢进行,避免氯酸快速分解造成危险。

单晶X射线衍射实验:采用Bruker D8 VENTURE衍射仪收集晶体的衍射强度,使用石墨单色化的Mo K $\alpha$ 辐射( $\lambda=0.71073$   $\text{\AA}$ )。采用SHELXS程序使用直接方法解析结构,并使用SHELXL全矩阵最小二乘法进行结构精修。所有非氢原子都采用各向异性原子位移参数。所有氢原子通过几何方式生成,并考虑可能存在的氢键。

热分解性能:采用OZM 552-EX差热分析仪采集化合物热分解信息,使用5 mg石英砂作为参比。称取5 mg样品在空气氛围、升温速率10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度范围为室温至400  $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行测试。

BAM摩擦感度测试:采用OZM FSKM10摩擦感

度仪对化合物进行摩擦感度测试,记下在6次试验中没有发生响应的最低负荷。

吸湿性实验:通过重量增加法研究了DAC-4的吸湿性。取100 mg的样品,经过干燥至恒定重量,然后分别置于相对湿度为43%、67%、86%和100%的25  $^{\circ}\text{C}$ 恒温室中试样每隔一段时间称重一次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

通过单晶X射线衍射分析,对DAC-4的晶体结构进行了详细的研究。晶体数据及结构精修参数见表1,DAC-4结晶于立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 空间群,晶胞参数为 $a=6.9863(1)$   $\text{\AA}$ , $V=340.99(2)$   $\text{\AA}^3$ , $Z$ 为1,晶体学密度( $D_c$ )为1.863  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。图1展示了DAC-4的晶体结构,在晶胞中,铵根离子位于晶胞的顶角位置,因处于特殊对称性位置而呈现晶体学48重无序,氯酸根离子位于晶胞的棱心位置,因处于特殊对称性位置而呈现晶体学16重无序,三乙烯二胺阳离子位于晶胞中心,在48个晶体学对称位置上呈现无序。与DAP-4在高于574 K时呈现的高度无序结构相似<sup>[21]</sup>,这种高度对称的立方晶体结构不仅有利于DAC-4具有较良好的热稳定性,还可赋予其各向同性的热膨胀性能,在复合配方中具有独特优势。

### 2.2 热分解性能

为研究化合物DAC-4的热分解性能,在空气氛

表1 DAC-4的晶体数据及结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for DAC-4

compound	DAC-4
formula	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_9$
formula weight	382.64
temperature / K	80(2)
crystal system	cubic
space group	$Pm\bar{3}m$
$a$ / $\text{\AA}$	6.9863(1)
$V$ / $\text{\AA}^3$	340.99(2)
$Z$	1
$D_c$ / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.863
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	0.0873
$wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>b</sup>	0.2547
$R_1$ (all data)	0.0949
$wR_2$ (all data)	0.2665
GOF	1.053
CCDC No.	2360784

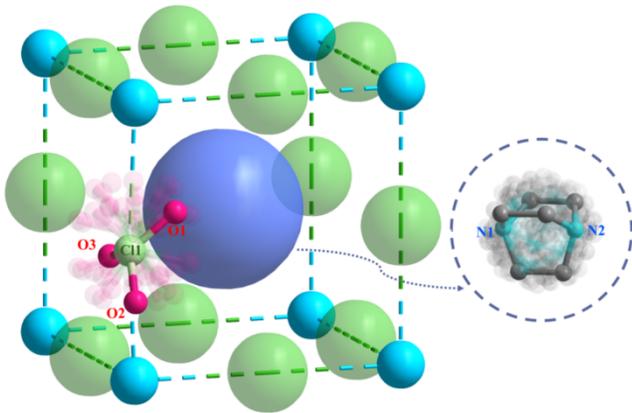


图1 DAC-4的晶体结构晶胞单元。其中12个处于核心的氯酸根,除一个显示了无序及原子细节外,其余11个氯酸根由较大的透明绿色球体简化表示,8个顶点处的球体为无序的铵根,体心处是三乙烯二铵阳离子。无序部分虚化表示,为方便观察,H原子已省略。

**Fig.1** The cell structure of DAC-4. Among the 12 chlorate ions at the edge centers, except for one that shows disorder and atomic details, the remaining 11 chlorate ions are represented by large transparent green spheres. The spheres at the 8 vertices stand for disordered ammonium ions, and the triethylenediammonium cation is located at the body center. The disordered regions are shown as partially faded for clarity, and all hydrogen (H) atoms are omitted for convenience of observation.

围、升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度范围为室温至  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下进行 DTA 测试,结果如图 2 所示。从 DTA 曲线可以看出,DAC-4 在升温至  $100\sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,出现尖锐的放热峰,峰值温度为  $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,表明 DAC-4 在此温度区间内快速放热分解。在表 2 列出 DTA 数据中,化合物 DAC-4 的热分解温度远低于已报道过的高氯酸铵基分子钙钛矿含能材料,如 DAP-4 ( $383\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),这与普遍观察到的氯酸盐分解温度低于高氯酸盐的事实相一致。值得强调的是,相比于氯酸铵的峰分解温度 ( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[19]</sup>,DAC-4 化合物的峰分解温度明显提升了

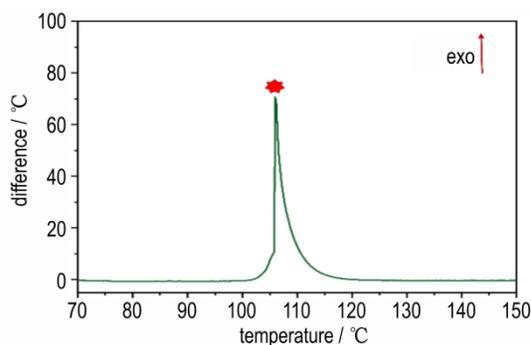


图2 DAC-4的DTA曲线

**Fig.2** DTA of compound DAC-4

表2 部分分子钙钛矿含能材料DTA表征对比

**Table 2** Thermal data of energetic perovskite from DTA measurements

Compounds	$T_d / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$
DAP-1 <sup>[8]</sup>	344	361
DAP-2 <sup>[8]</sup>	364	377
DAP-3 <sup>[8]</sup>	352	369
DAP-4 <sup>[8]</sup>	365	383
DAC-4	100	106

Note: 1)  $T_d$  is onset decomposition temperature. 2)  $T_p$  is peak decomposition temperature.

$31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这个事实说明钙钛矿结构中多元离子的相互堆积方式形成了较稳定的晶体结构,有机阳离子在一定程度上减缓了氯酸根的分解过程,从而使得热稳定性得到显著提升。

### 2.3 爆轰性能

采用 Materials Studio 分子模拟软件中的 DMol3 模块,选择 PBE-GGA 基组,根据 Monkhorst-Pack 方案选择  $K$  点集合以保证倒易晶格的精确布里渊区采样,对 DAC-4 及其分解产物进行结构优化计算得到  $0\text{ K}$  下化合物的总能量。在设定的分解反应式下,用产物的能量之和减去反应物的能量得到反应的能量差  $\Delta E_{\text{det}}$ 。通过 Louisa J. Hope-Weeks 根据已有经典有机含能材料的  $\Delta E_{\text{det}}$  和爆热  $\Delta H_{\text{det}}$  拟合的经验线性方程(1)<sup>[22]</sup>,计算 DAC-4 的爆热  $\Delta H_{\text{det}}$ :

$$\Delta H_{\text{det}} = 1.127\Delta E_{\text{det}} + 0.046 \quad (1)$$

在得到化合物的爆热之后,爆速和爆压可以通过 Kamlet-Jacob's 方程组进行预测<sup>[23]</sup>,如式(2)~(4):

$$D = 1.01\Phi^{1/2}(1 + 1.30\rho) \quad (2)$$

$$P = 1.558\Phi\rho^2 \quad (3)$$

$$\Phi = 31.68 N(MQ)^{1/2} \quad (4)$$

式中, $\rho$  为化合物的密度,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $N, M$  是特征参数,  $N$  为每克化合物爆炸释放的气体摩尔数,  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $M$  为产物气体的平均摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $Q$  为爆热,即  $\Delta H_{\text{det}}$ ,  $\text{kcal}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $D$  为爆速,  $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $P$  为爆压,  $\text{GPa}$ 。

计算结果列于表 3 中,DAC-4 的爆速和爆压分别为  $8.43\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $32.6\text{ GPa}$ ,优于 TNT ( $6.90\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $20.0\text{ GPa}$ ) 和 DAN-2 ( $7.57\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $23.4\text{ GPa}$ ),略低于 DAP-4 ( $8.81\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $35.2\text{ GPa}$ ) 和 RDX ( $8.80\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $34.9\text{ GPa}$ ) 的爆轰性能。基于二氧化碳产物计算的 DAC-4 氧平衡参数为  $-43\%$ ,略优于 DAN-2 ( $-49.5\%$ )。我们推测,正如其它分子钙钛矿含能材料一样,DAC-4 中紧密的氧燃一体结构意味着氧化离子与燃料离子之

表3 DAC-4爆轰性能与其他含能材料的爆轰参数对比

Table 3 Comparison of detonation performance of DAC-4 and some classic explosives

compound	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$P / \text{GPa}$	$H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$Q / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	OB / %	FS / N
RDX <sup>[8]</sup>	1.80	8.80	34.9	70.30	5.74	-21.6	120
DAP-4 <sup>[8]</sup>	1.87	8.81	35.2	-483.96/ +278.6 <sup>[24]</sup>	10.38	-27.9	36
DAC-4	1.86	8.43	32.6	-390.22	4.91	-43	36
DAN-2 <sup>[18]</sup>	1.68	7.57	23.4	-339.13	5.43	-49.5	>360
TNT <sup>[18]</sup>	1.65	6.90	20.0	-59.3	4.36	-74	360

Note: 1)  $\rho$  is the crystal density at 298 K. 2)  $D$  is the calculated detonation velocity. 3)  $P$  is the calculated detonation pressure. 4)  $\Delta H_f$  is the calculated molar enthalpy of formation in solid state. 5)  $Q$  is the heat of detonation. 6) OB is the oxygen balance based on  $\text{CO}_2$ . 7) FS is the friction sensitivity.

间已以适宜的距离实现最大程度的接触,有利于提升其分解过程中的化学反应速率。对于同种反应而言,含能材料的晶体密度越高,相同的气体产物被限制在更小的体积内,产生更高的爆轰压力<sup>[7]</sup>。

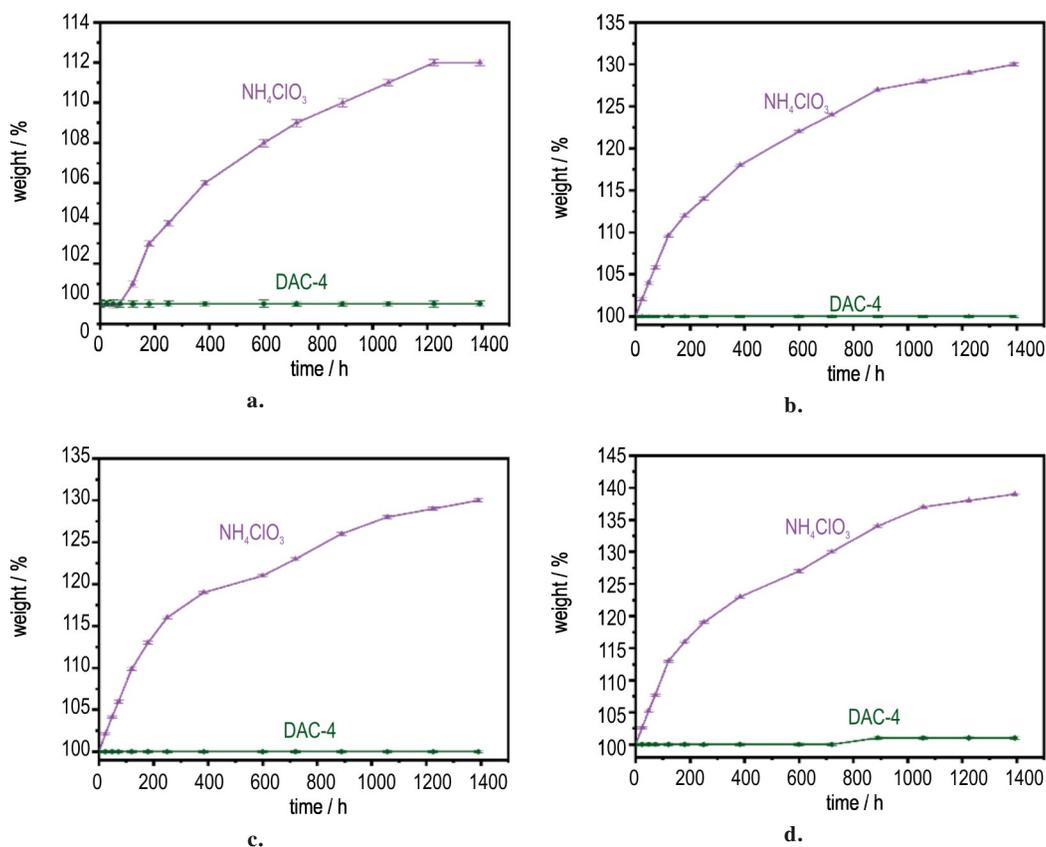
#### 2.4 吸湿性分析

通过重量增加法研究了DAC-4的吸湿性。取100 mg( $m_0$ )的样品,经过干燥至恒定重量,然后分别置于相对湿度为43%、67%、86%和100%的恒温室中。试样每隔一段时间称重一次( $m_1$ )<sup>[25]</sup>,通过方程(5)计算吸湿率 $\omega$ :

$$\omega = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

作为对比,在相同条件下,测试了氯酸铵的吸湿性。

结果如图3所示,在相对湿度为43%、67%、86%和100%的条件下停留1390小时(接近2个月)后,其增重值分别为0.14%、0.17%、0.18%和1.17%,而相同条件下,氯酸铵的增重值分别为12%、29%、30%和39%,表明DAC-4在各个湿度下,其吸湿性均远低于氯酸铵,且DAC-4至少可在小于86%的相对湿度下长

图3 DAC-4与 $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ 分别于43%(a)、67%(b)、86%(c)和100%(d)湿度下的重量变化曲线Fig.3 Weight variation curves of DAC-4 and  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  at different relative humidities of 43% (a), 67% (b), 86% (c), and 100% (d)

期储存。值得强调的是,类似的吸湿性降低现象在DAP-4与高氯酸铵的对比中也得到体现<sup>[25]</sup>,充分说明通过构建钙钛矿型晶体结构以及引入有机阳离子后,可以显著改变铵根与高氯酸根或氯酸根的氢键作用,从而显著地降低高氯酸铵或氯酸铵的吸湿性。

### 3 结论

我们通过混合dabco、氯酸钠和氨水,继而酸化后,以多种离子在水溶液中的高效自组装,获得了分子钙钛矿含能晶体的新成员DAC-4,并研究了它的晶体结构、热稳定性、理论爆轰性能和吸湿性。DAC-4结晶于立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 空间群,阴阳离子之间通过库伦作用力和氢键相互作用形成稳定的 $ABX_3$ 钙钛矿结构;这种在分子水平上将氧化性和还原性离子组分交替紧密堆积的方式使得DAC-4具有优秀的理论爆轰性能(爆热、爆速和爆压分别是 $4.91\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $8.43\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $32.6\text{ GPa}$ )。相比于氯酸铵,DAC-4具有显著提高的热稳定性(提升了 $31\text{ }^\circ\text{C}$ )和显著较低的吸湿性(小于86%的相对湿度下保留近2个月,增重量小于0.18%)。作为首例基于氯酸根分子钙钛矿含能材料,DAC-4的成功合成进一步展现了多元离子集成含能材料的有效性和可扩展性。考虑到其原料便宜易得、合成方便简便、对设备要求低,DAC-4优秀的爆轰性能、较好的热稳定性和低吸湿性使其为发展战时状态下实用单质炸药的紧急保供提供了新的候选物。

#### 参考文献:

- [1] YOUNT J, PIERCEY D G. Electrochemical synthesis of high-nitrogen materials and energetic materials [J]. *Chem Rev*, 2022, 122: 8809–8840.
- [2] YAN Q L, COHEN A, PETRUTIK N, et al. Formation of highly thermostable copper-containing energetic coordination polymers based on oxidized triaminoguanidine [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 21674–21682.
- [3] YADAV A K, GHULE V D, DHARAVATH S. Promising thermally stable energetic materials with the combination of pyrazole-1, 3, 4-oxadiazole and pyrazole-1, 2, 4-triazole backbones: facile synthesis and energetic performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 49898–49908.
- [4] MA X, CAI C, SUN W, et al. Enhancing energetic performance of multinuclear Ag (I)-cluster MOF-based high-energy-density materials by thermal dehydration [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 9233–9238.
- [5] LI J, LIU Y, MA W, et al. Tri-explosophoric groups driven fused energetic heterocycles featuring superior energetic and safety performances outperforms HMX [J]. *Nat Commun*, 2022, 13: 5697.
- [6] CHEN N, HE C, PANG S. Additive manufacturing of energetic materials: Tailoring energetic performance via printing [J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 127: 29–47.
- [7] ZHANG W X, CHEN S L, SHANG Y, et al. Molecular perovskites as a new platform for designing advanced multi-component energetic crystals [J]. *Energ Mater Front*, 2020, 1: 123–135.
- [8] CHEN S L, YANG Z R, WANG B J, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Sci China Mater*, 2018, 61: 1123–1128.
- [9] SHANG Y, HUANG R K, CHEN S L, et al. Metal-free molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Cryst Growth Des*, 2020, 20: 1891–1897.
- [10] SHANG Y, YU Z H, HUANG, R K, et al. Metal-free hexagonal perovskite high-energetic materials with  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  as B-site cations [J]. *Engineering*, 2020, 6: 1013–1018.
- [11] DENG P, REN H, JIAO Q. Enhanced thermal decomposition performance of sodium perchlorate by molecular assembly strategy [J]. *Ionics*, 2019, 26: 1039–1044.
- [12] CHEN S L, SHANG Y, HE C T, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the A-site cations in molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20: 7458–7463.
- [13] WANG J, CHEN X X, YE L, et al. A room-temperature moisture-stabilized metal-free energetic ferroelectric material for piezoelectric generation [J]. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 2251–2259.
- [14] SHANG Y, CHEN S L, YU Z H, et al. Silver(I)-based molecular perovskite energetic compounds with exceptional thermal stability and energetic performance [J]. *Inorg Chem*, 2022, 61: 4143–4149.
- [15] YU Z H, LIU D X, LING Y Y, et al. Periodate-based molecular perovskites as promising energetic biocidal agents [J]. *Sci China Mater*, 2023, 66: 1641–1648.
- [16] FENG Y A, ZHANG J C, CAO W G, et al. A promising perovskite primary explosive [J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 7765.
- [17] CHEN S Y, YI Z X, JIA C W, et al. Periodate-Based Perovskite Energetic Materials: A Strategy for High-Energy Primary Explosives [J]. *Small*, 2023, 19: 2302631.
- [18] CHEN S L, SHANG Y, JIANG J, et al. A new nitrate-based energetic molecular perovskite as a modern edition of black powder [J]. *Energ Mater Front*, 2022, 3: 122–127.
- [19] GUILLORY W A, KING M, MACK J L. The thermal decomposition of ammonium chlorate [J]. *J Phys Chem*, 1969, 73: 4370–4374.
- [20] KOMINIA A, HUNTER J, SMITH J, et al. Characterization and testing of unstable oxidizers: Ammonium chlorate and nitrite [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2022, 47.
- [21] SHANG Y, SUN L Y, YE Z M, et al. Phase transition and thermal expansion of molecular perovskite energetic crystal  $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})(\text{NH}_4)(\text{ClO}_4)_3$  (DAP-4) [J]. *FirePhyChem*, 2022, 2: 221–225.
- [22] BUSHUYEV O S, BROWN P, MAITI A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1422–5.
- [23] WANG Y, ZHANG J, SU H, et al. A simple method for the prediction of the detonation performances of metal-containing

- explosives[J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 4575–4581.
- [24] 陈康宇, 宋小兰, 王毅, 等. 分子钙钛矿含能材料DAP-4的表征及性能研究[J]. *火炸药学报*, 2024, 47: 1–17.  
CHEN Kang-yu, SONG Xiao-lan, WANG Yi, et al. Characterization and performance of molecular perovskite energetic material DAP-4[J]. *Chin J Explos Propellants*, 2024, 47: 1–17.
- [25] 李宗佑, 曹雄, 李晓霞, 等. 分子钙钛矿含能材料的合成、表征及吸湿性[J]. *含能材料*, 2020, 28: 539–543.  
LI Zong-you, CAO Xiong, LI Xiao-xia, et al. Synthesis, characterization and hygroscopicity testing of molecular perovskite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28: 539–543.

## Synthesis, Structure, and Properties of a New Molecular Perovskite Energetic Material: Triethylenediammonium Ammonium Chlorate

YU Chen-xi, YE Le, FANG Zi-luo, ZHANG Wei-Xiong, CHEN Xiao-Ming

(MOE Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** In recent years, molecular perovskite energetic materials have emerged as a kind of new-concept energetic materials, offering a new approach to design practicable single explosives for different applications by rational assembling diverse ionic components. Ammonium chlorate ( $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ ) is commonly used as an oxidizer benefiting from its high oxidizing ability, but its high hygroscopicity greatly limits its application. By mixing sodium chlorate, aqueous ammonia, and triethylenediamine (dabco), then acidizing the aqueous solution, we have obtained a new molecular perovskite energetic material, ( $\text{H}_2\text{dabco}$ ) ( $\text{NH}_4$ ) ( $\text{ClO}_3$ )<sub>3</sub> (DAC-4). X-ray single-crystal diffraction analysis revealed that DAC-4 possesses an  $\text{ABX}_3$ -type perovskite structure belonging to the cubic space group  $Pm\bar{3}m$  with a crystallographic density of  $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . DAC-4 exhibits exceptional theoretical detonation performances, with detonation heat, velocity, and pressure of  $4.91 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $8.43 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ , and  $32.6 \text{ GPa}$ , respectively. DTA showed that DAC-4 has a decomposition peak temperature of  $106 \text{ }^\circ\text{C}$ , higher than that of ammonium chlorate ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Moisture absorption experiments demonstrate that DAC-4 remains nearly non-hygroscopic after being stored for near 2 month at relative humidity below 86%, the weight of DAC-4 only increases by 0.18%, much lower than that of ammonium chlorate (30%).

**Key words:** ammonium chlorate; energetic molecular perovskites; single explosives, hygroscopicity; emergency supply for energetic materials

**CLC number:** TJ55;O64

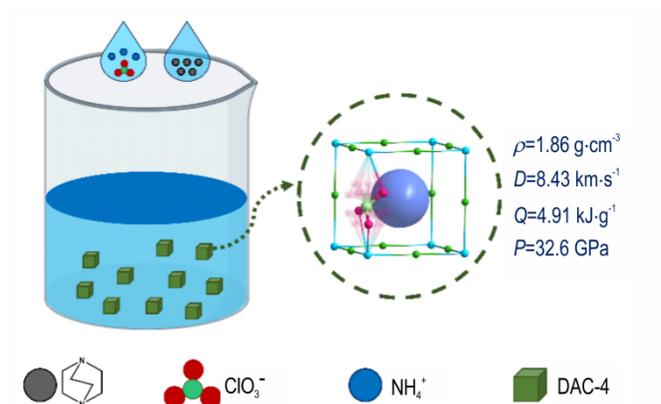
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024166

**Grant support:** NSFC (U2341287), Guangzhou Science and Technology Programme (2024A04J6499), Fundamental Research Funds for the Central Universities, Sun Yat-Sen University (23lgzy001)

(责编:姜梅)

图文摘要:



The first instance of chlorate-based molecular perovskite energetic materials, namely DAC-4, was obtained by a convenient self-assembly reaction *via* mixing sodium chlorate, aqueous ammonia, and triethylenediamine (dabco), then acidizing the aqueous solution. DAC-4 exhibits excellent theoretical detonation performance, a much enhanced thermal stability, and a much reduced hygroscopicity than ammonium chlorate, hence provides a promising candidate as an applicable energetic materials especially for emergency status.