

文章编号:1006-9941(2025)06-0573-08

两种新型高氯酸基钙钛矿含能材料的合成、结构与性能

张鑫慧¹, 邓沐聪², 张春杰³, 胡双启¹, 冯永安¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 哈尔滨工程大学船舶学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 3. 山西新华防化装备研究院有限公司集群防护装备研究所, 山西 太原 030008)

摘要: 作为一种新兴的高能物质, 钙钛矿含能材料研究方兴未艾, 其种类和数量有待加速拓展。研究采用溶液法合成首个高氯酸基的双钙钛矿含能材料 $\{(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{ClO}_4)_6]\}_n$ (DPE-1)且制得单钙钛矿含能材料 $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{K}(\text{ClO}_4)_3]_n$ (PAP-2), 研究了DPE-1和PAP-2的化学结构、热稳定性、爆轰性能和机械感度。X-射线单晶衍射分析表明, DPE-1具有双钙钛矿结构, 属 $Pa-3$ 空间群, PAP-2具有单钙钛矿结构, 属 $Pnma$ 空间群。DPE-1的热分解温度、爆轰能量和机械感度分别为 $T_{\text{dec}}=368.9\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $D=8858\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $p=38.4\text{ GPa}$ 、 $IS>40\text{ J}$ 、 $FS=20\text{ N}$, 与已报道的高碘酸基双钙钛矿含能材料 $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{IO}_4)_6]_n$ (DPPE-1)相比均大幅度改变, 验证在双钙钛矿结构空间中寻求高性能绿色起爆药的可行性。PAP-2与同系列的单钙钛矿含能材料具有相当的热稳定性($T_{\text{dec}}>280\text{ }^\circ\text{C}$)和爆轰能量(爆速 $D>8500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 且爆压 $p>30\text{ GPa}$), 但撞击感度显著增高, 摩擦感度明显降低。

关键词: 含能材料; 单钙钛矿; 双钙钛矿; 能量; 安全性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025047

0 引言

钙钛矿是一类结构通式为 ABX_3 的新型晶态分子材料^[1], 因其组分可调、结构丰富、性质多样、成本低廉、合成简单而受到高度关注, 广泛应用于太阳能电池^[2-4]、激光^[5]、探测^[6]等领域。近期发现在钙钛矿框架结构中添加含能组分可赋予钙钛矿材料独特的点火与爆炸性能, 此现象引起含能材料科学家的兴趣^[7-8]。

2018年, 中山大学陈小明和张伟雄团队首次将钙钛矿结构应用于含能材料领域^[9]。研究团队将低成本的有机燃料组分与强氧化性组分组装到钙钛矿结构中, 制得一系列高氯酸基的含能钙钛矿, 即 $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{M}(\text{ClO}_4)_3]$ (DAPs系列, dabco=1, 4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷, $\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$), 开辟了钙钛矿含能材料研究方向。此后, 科学家们通过调节不同的A、B、X组分, 成功制备出数量更多的高氯酸基的钙钛矿含能材料^[10-13], 推动了此方向的发展。期间, 2020年中山大学陈小明和张伟雄团队还对国内外当时已报道的18种钙钛矿含能材料作过总结, 为快速准确的了解含能钙钛矿的发展提供了信息图标^[14]。然而, 已报道的含能钙钛矿都属于单钙钛矿结构和高氯酸基系列。2023年, 我们课题组设计并合成了一种高碘酸基的双钙钛矿型含能材料 $\{(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{IO}_4)_6]\}_n$ (DPPE-1)^[15], 研究了钙钛矿材料的点火起爆性能。与单钙钛矿结构相比, 双钙钛矿结构在组分上选择范围增大, 为性能调控和应用扩展提供了更多可能性。同年, 南京理工大学张琳团队和中山大学张伟雄团队分别独立报道了高碘酸基的单钙钛矿型含能材料 $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{M}(\text{IO}_4)_3]$ (TDPI或DAI系列, dabco=1, 4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷, $\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$), 应用于点火起爆和杀菌消毒^[16-17]。然而, 目前两类钙钛矿含能材料的种类和数量仍相对不足, 其中高氯酸基的双钙钛矿型含能材料还未见报道, 特别是考虑到作为绿色起爆药的DPPE-1其安全性较低, 而高氯酸基的单钙钛矿含能材料普遍

收稿日期: 2025-03-25; 修回日期: 2025-05-15

网络出版日期: 2025-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(22275169、22205049)、黑龙江省自然科学基金(LH2021B006)和山西省研究生科研创新项目(2023KY591)

作者简介: 张鑫慧(1996-), 女, 主要从事新型含能分子创制工作。
e-mail: zhangxinhui1119@163.com

通信联系人: 冯永安(1986-), 男, 教授, 主要从事含能材料基础、应用与工程技术研究。
e-mail: fengyongan0918@126.com

引用本文: 张鑫慧, 邓沐聪, 张春杰, 等. 两种新型高氯酸基钙钛矿含能材料的合成、结构与性能[J]. 含能材料, 2025, 33(6):573-580.

ZHANG Xin-hui, DENG Mu-cong, ZHANG Chun-jie, et al. Synthesis, Structure, and Properties of Two New Perchlorate-Based Perovskite Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(6):573-580.

表现出高安全性,有必要继续研究高氯酸基的双钙钛矿含能材料的安全性,以此验证高碘酸基与高氯酸基系列之间是否存在广阔的发展空间以足够容纳兼具起爆性能和高安全性的潜在起爆药。此外,部分高氯酸基的单钙钛矿含能材料系列还存在缺项。例如,同样是高对称性的有机配体, H_2dabco 系列已经发展了全面的 DAP-1 至 DAP-7 物质,而 H_2pz 系列仅有 PAP-1、PAP-4 和 PAP-5,特别是具有潜在点火起爆性能的钾基物质 PAP-2 至今未合成,也有进一步研究的必要。

基于以上考虑,研究选取具有强氧化能力和高热稳定性的高氯酸离子(ClO_4^-)作为 X 位点,以 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 作为 B 和 B' 位点,以 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 和 哌嗪阳离子(H_2pz^{2+})作为 A 位点,采用与现有单钙钛矿含能材料不同的溶液法合成高氯酸基的双钙钛矿含能材料 $\{(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{ClO}_4)_6]\}_n$ (DPE-1) 和单钙钛矿含能材料 $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{K}(\text{ClO}_4)_3]_n$ (PAP-2)。在此基础上,通过多种表征技术研究了其结构与性能,既丰富和发展了钙钛矿含能材料的种类和数量,也为高性能含能材料的研制提供了理论与实验依据。

1 实验部分

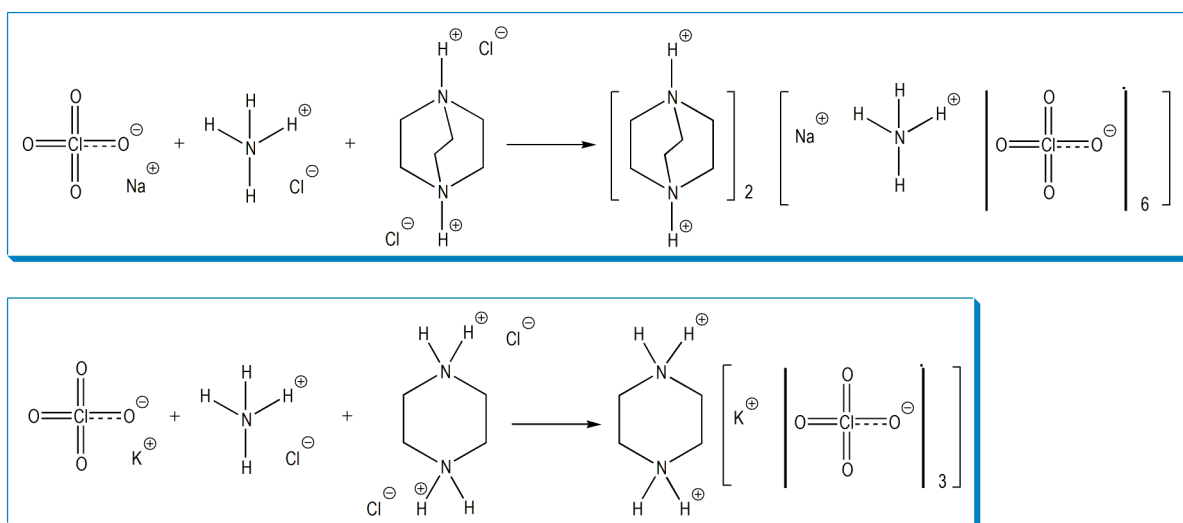
1.1 试剂与仪器

试剂:三乙烯二胺,哌嗪,氯化铵,分析纯,采购自阿拉丁生化科技股份有限公司;高氯酸钠,高氯酸钾,分析纯,采购自成都市科隆化学品有限公司;35%~37% 盐酸,70%~72% 高氯酸,分析纯,采购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器:Nicolet iS-50 红外光谱仪,德国 Elementar UNICUBE 元素分析仪,Bruker ADVANCE III 600 MHz 液体核磁共振仪,Bruker D8 Venture X-射线单晶衍射仪,日本理学 Smartlab9KW 型 X-射线多晶衍射仪(XRD),德国 NETZSCH STA449F3 差示扫描量热仪,爱迪赛恩 BFH12 机械感度测试仪,FSKM 10 摩擦感度测试仪,Xspark10 静电火花感度测试仪,EXPLO5 V7.01.01 爆轰性能计算软件,德国 IKA 磁力搅拌器。

1.2 合成路线

钙钛矿含能材料 DPE-1 和 PAP-2 的合成过程见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of DPE-1 and PAP-2

1.3 合成方法

(1) DPE-1: 室温下,将 0.3946 g 35%~37% 盐酸注入盛有 10 mL 去离子水的 25 mL 圆底烧瓶中,加入三乙烯二胺(2 mmol, 0.2243 g)使其发生酸碱中和反应以生成三乙烯二胺盐酸盐。向上述水溶液中加入氯化铵(1 mmol, 0.0535 g),随后加入 10 mL 高氯酸钠溶液(6 mmol, 0.7346 g),5 s 后即可形成白色浑浊溶液。经静置、沉淀、过滤、冰水混合液洗涤和干燥后,

得白色固体,产率>90%。滤液静置 3~5 d 后,得无色透明晶体,用于 X-射线单晶衍射仪测定晶体结构。DSC (5 °C·min⁻¹): 368.9 °C (dec.); IR (KBr, v/cm⁻¹): 3277.38, 3212.72, 3175.73, 3049.90, 1476.24, 1420.47, 1325.26, 1279.93, 1220.01, 1063.99, 1044.41, 889.70, 849.13, 805.28, 619.98; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 7.06, 3.54; ¹³C NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 43.09; Anal. calcd

for $C_{12}H_{32}Cl_6N_5NaO_{24}$: C 16.68, H 3.7, N 8.11; found C 16.33, H 3.97, N 8.69。

(2) PAP-2: 将哌嗪 (2 mmol, 0.1723 g)、氯化铵 (1 mmol, 0.0535 g) 和高氯酸钾 (1 mmol, 0.1386 g) 溶解在 10 mL 水中, 并在 60 °C 下以 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌。随后, 加入 0.6976 g 70%~72% 高氯酸, 5 min 后可得到含有白色固体的混合液。经过滤、干燥, 得白色固体, 产率 > 60%。滤液静置 3~5 d 后, 得无色透明晶体, 用于 X-射线单晶衍射仪测定晶体结构。DSC ($5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): $344.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.); IR (KBr, v/cm^{-1}): 3246.85, 3121.30, 3038.08, 2820.73, 2415.21, 1596.63, 1559.35, 1465.48, 1440.30, 1383.61, 1086.95, 949.15, 862.67, 740.21, 626.05, 570.89; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 8.74, 3.34, 0.01; ^{13}C NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 40.72; Anal. calcd for $C_4H_{12}Cl_3N_2KO_{12}$: C 11.28, H 2.82, N 6.58; found C 8.74, H 2.11, N 5.09。

1.4 结构与性能表征

采用红外光谱、元素分析、核磁共振、X-射线单晶衍射、X-射线粉末衍射进行结构和纯度表征。采用差示扫描量热仪测试 DPE-1 和 PAP-2 的热稳定性, 氮气流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 设定升温速率分别为 5、10、15、 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为 50~450 °C。按照 BAM 规定的方法测定撞击感度和摩擦感度。利用 EXPLO5 V7 软件评估爆轰性能和爆轰产物。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

DPE-1 和 PAP-2 的相关晶体学数据列于表 1。单晶 X-射线衍射测试结果标志着两种目标含能材料均成功合成。如图 1 所示, DPE-1 是典型的双钙钛矿结构, 晶体密度为 $2.011 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 属立方晶系, $Pa-3$ 空间群, 每个晶胞中含有 4 个分子, 边长为 $14.2 \text{ \AA}$, 有机阳离子 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 作为 A 位点位于立方体晶胞的空腔当中, NH_4^+ 和 Na^+ 分别作为 B 和 B' 位点的阳离子以交替排列的方式位于立方体的顶点, 而 ClO_4^- 则作为 X 位点用于桥联 NH_4^+ 和 Na^+ 。PAP-2 是典型的单钙钛矿结构, 晶体密度为 $2.136 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 属正交晶系, $Pnma$ 空间群, 每个晶胞中含有 8 个分子, H_2pz^{2+} 为 A 位点有机阳离子, K^+ 为 B 位阳离子, ClO_4^- 则作为 X 位点连桥, 每个 K^+ 与 6 个 ClO_4^- 相连, 每个 ClO_4^- 桥连两个 K^+ , H_2pz^{2+} 填充于形成的三维阴离子框架中。

表 1 DPE-1 和 PAP-2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for DPE-1 and PAP-2

parameter	DPE-1	PAP-2
formula	$C_{12}H_{32}Cl_6N_5NaO_{24}$	$C_4H_{12}Cl_3KN_2O_{12}$
formula weight	874.18	425.61
temperature / K	150	150
crystal system	cubic	orthorhombic
space group	$Pa-3$	$Pnma$
$a / \text{\AA}$	14.2398	9.5346
$b / \text{\AA}$	14.2398	27.321
$c / \text{\AA}$	14.2398	10.1599
$\alpha / (^{\circ})$	90	90
volume / $\text{\AA}^3$	2887.43	2646.6
Z	4	8
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.011	2.136
μ / mm^{-1}	0.724	1.078
F_{000}	1808.0	1728
crystal size / mm^3	$0.2 \times 0.15 \times 0.1$	$0.2 \times 0.15 \times 0.1$
radiation	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
reflections collected	27888	40405
unique reflections	983	2758
R_{int}	0.0453	0.0989
R_{sigma}	0.0118	0.0376
$R_1 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0448	0.0521
$wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.1547	0.1144
$R_1 [\text{all data}]$	0.0480	0.0728
$wR_2 [\text{all data}]$	0.1578	0.1285
Goodness-of-fit on F^2	1.268	1.096
largest diff. peak / hole	0.41 / -0	0.41 / -0.80
CCDC No.	2354495	2354496

对两种粉末样品进行了红外光谱和核磁共振测试。由图 2a 红外光谱测试结果可以看出, 在 DPE-1 中有 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 及 NH_4^+ 中 N—H 伸缩振动, NH_4^+ 的 N—H 弯曲振动, $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 中的 C—N 伸缩振动, ClO_4^- 的 Cl—O 不对称伸缩振动, ClO_4^- 的 Cl—O 弯曲振动, 1064 cm^{-1} 处的强宽峰及 620 cm^{-1} 的尖锐峰为 ClO_4^- 的特征吸收, 表明高氯酸根成功引入, N—H 伸缩振动峰 ($3277 \sim 3050 \text{ cm}^{-1}$) 与 DPE-1 中 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 和 NH_4^+ 的共存相符; 由图 2b 可以看出, 在 PAP-2 中有 H_2pz^{2+} 中 N—H 伸缩振动, H_2pz^{2+} 中 C—H(CH_2) 对称伸缩振动, ClO_4^- 的 Cl—O 不对称伸缩振动, ClO_4^- 的 Cl—O 弯曲振动, 1087 cm^{-1} 和 626 cm^{-1} 的 ClO_4^- 特征峰表明高氯酸根的存在, $1597, 1559 \text{ cm}^{-1}$ 的强双峰为哌嗪环的典型振动模式, 与哌嗪配位结构一致, 2821 cm^{-1} 的 C—H 振动进一步支持哌嗪的完整性。图 2c DPE-1 的 ^{13}C NMR 结果表明在 43.09 处的信号归属于双质子

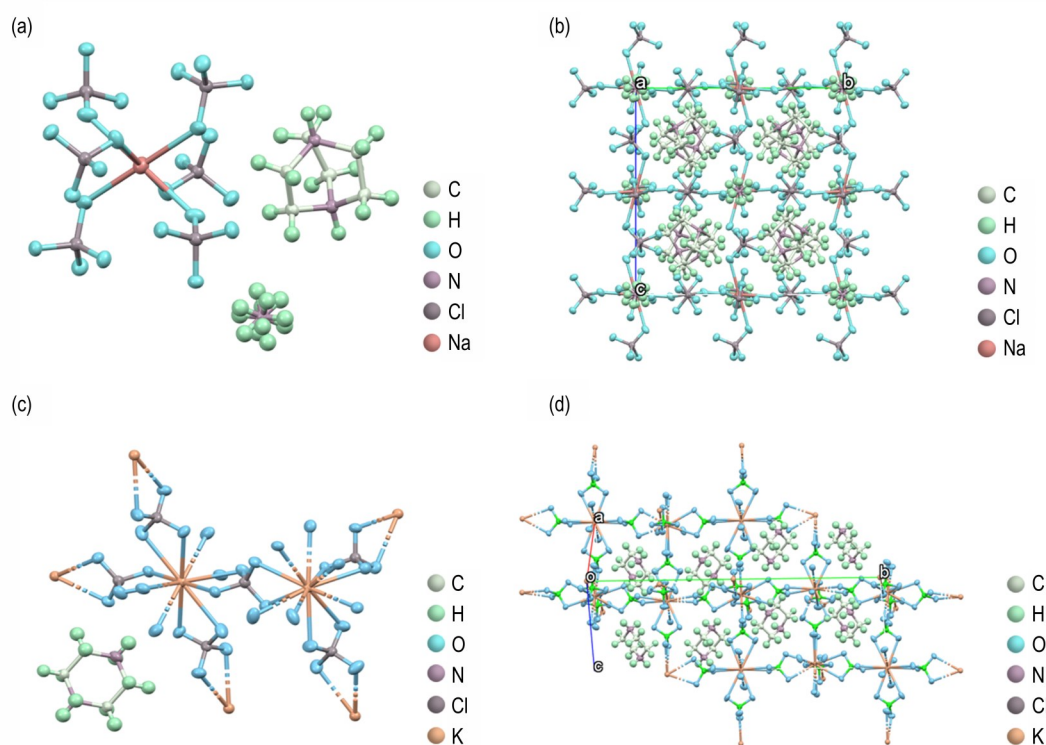


图1 DPE-1和PAP-2的晶体结构:(a)DPE-1的分子结构;(b)DPE-1的晶体堆积结构;(c)PAP-2的分子结构;(d)PAP-2的晶体堆积结构

Fig.1 Crystal structures for DPE-1 and PAP-2: (a) molecular structure of DPE-1; (b) crystal stacking structure of DPE-1; (c) molecular structure of PAP-2; (d) crystal stacking structure of PAP-2

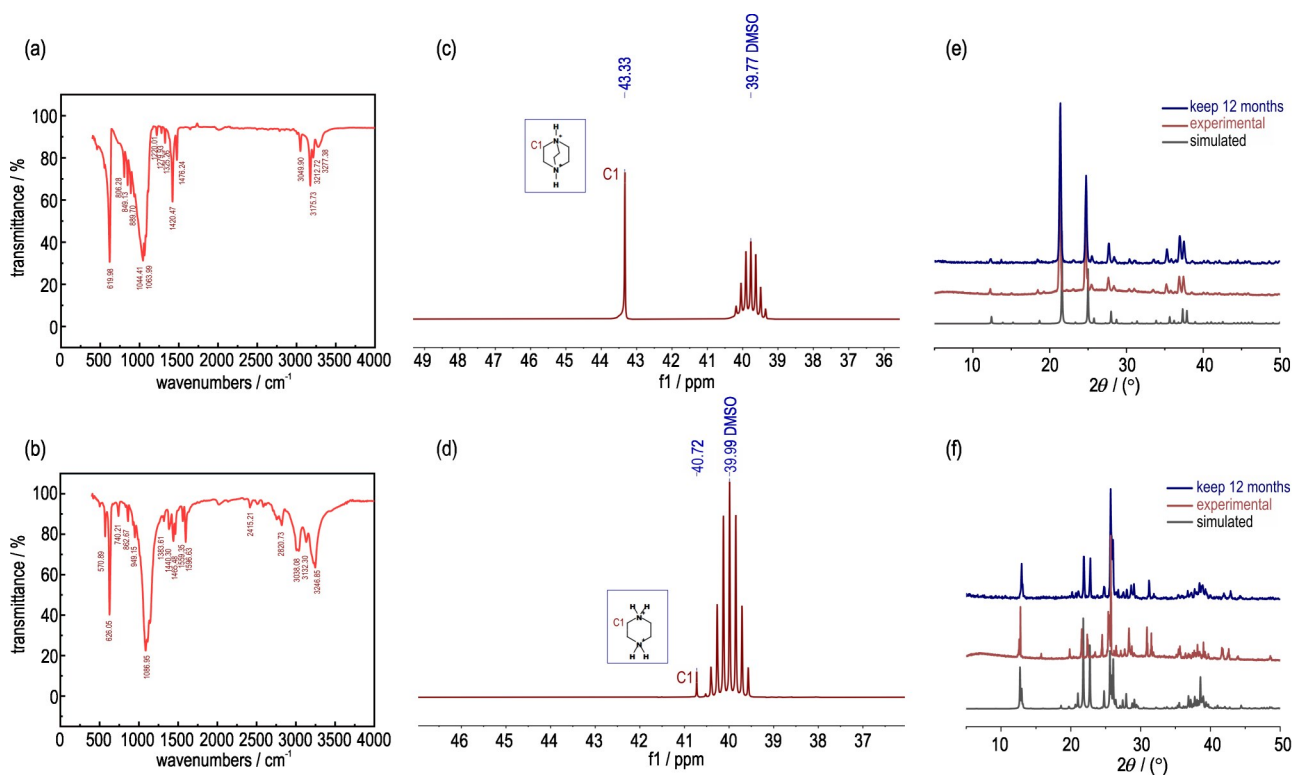


图2 (a)DPE-1的红外光谱图;(b)DPE-1的 ^{13}C 核磁共振谱图;(c)DPE-1的XRD谱图;(d)PAP-2的红外光谱图;(e)PAP-2的 ^{13}C 核磁共振谱图;(f)PAP-2的XRD谱图

Fig.2 FT-IR spectra of (a) DPE-1; (b) PAP-2; ^{13}C NMR spectra of (c) DPE-1; (d) PAP-2; PXRD patterns of (e) DPE-1; (f) PAP-2

化三乙烯二胺中的亚甲基碳;图2d PAP-2的 ^{13}C NMR结果表明在40.72处的信号归属于双质子化哌嗪中的亚甲基碳。为验证单晶与粉末的一致性 & 样品长期稳定性,根据单晶结果进行了理论预测和粉末X-射线衍射测试,结果如图2e和2f所示,室温下通过实验测得的粉末X-射线衍射图谱与理论预测图谱一致,特别是也与室温下储存一年后的图谱一致。

2.2 热稳定性

含能材料因亚稳态特性需重点评估热稳定性。研究通过差示扫描量热法(DSC)评估DPE-1和PAP-2的热稳定性。由图3a可以看出,在升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,DPE-1的起始热分解温度为 $368.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,高于相应的高氯酸基的单钙钛矿含能材料DAP-1($344.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)

和DAP-4($365.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[9],也明显优于前期报道的高碘酸基的双钙钛矿起爆药DPPE-1($161.3\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[15],说明氧化性阴离子组分对钙钛矿含能材料的热稳定性有重大影响。可见,DPPE-1和DPE-1之间存在性能调控空间,通过组分变化来寻求耐热型高性能钙钛矿起爆药可行。由图3b可以看出,PAP-2在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的起始分解温度为 $366.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,略低于PAP-1($371.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[10],高于PAP-4($288.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[10]和PAP-5($341.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[18],远高于DPPE-1。此外,为研究两种物质活化能,进一步测试了DPE-1和PAP-2在不同升温速率下的热分解温度。基于Kissinger法^[19]和Ozawa法^[20]计算得到的DPE-1的活化能为 $205.3\sim 205.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,PAP-2的活化能为 $227.1\sim 227.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

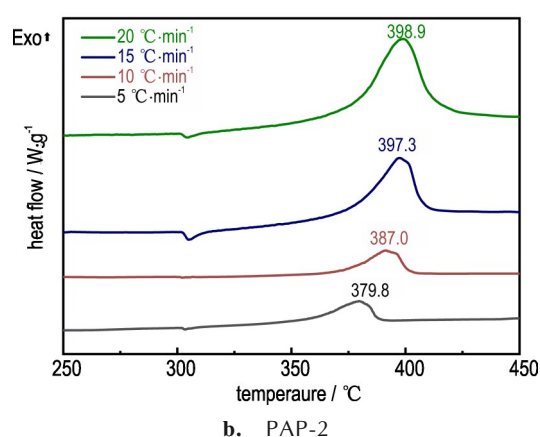
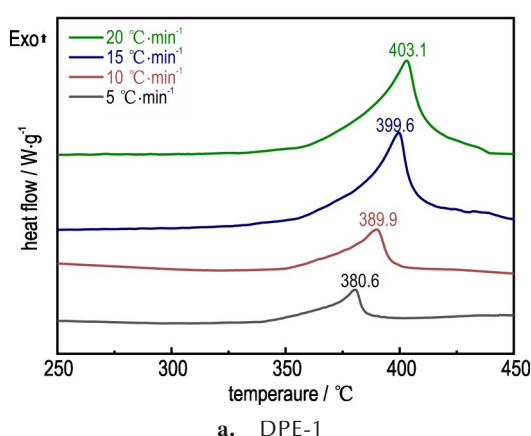


图3 DPE-1和PAP-2的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of DPE-1 and PAP-2

表2 DPE-1和PAP-2的动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of DPE-1 and PAP-2

	Kissinger's method			Ozawa-Doyle's method	
	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A / \text{s}^{-1}$	R_k	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R_o
DPE-1	205.3	15.88	-0.9921	205.7	-0.9929
PAP-2	227.7	17.76	-0.9775	227.1	-0.9795

Note: E_a is apparent activation energy. A is pre exponential factor. R_k , R_o , is parameter.

2.3 感度与爆轰性能

对两个化合物感度进行了研究,结果见表3。由表3可见,DPE-1的撞击感度 $>40\text{ J}$,安全性高于相对应的单钙钛矿含能材料DAP-1和DAP-4^[9],也高于双钙钛矿结构的DPPE-1^[15]。与其相反,PAP-2的撞击感度则达到 4 J ,属于对机械撞击非常敏感的含能材料。同为高氯酸基的含能材料,组分和结构不同,产生截然不同的安全性效果。DPE-1和PAP-2均属于对摩擦刺激敏感和对静电火花钝感的含能材料,展现出显著的

感度选择性差异。事实上,除硝酸基的钙钛矿含能材料^[13],其它钙钛矿含能材料均表现出较高的摩擦感度,均存在感度选择性差异,这可能是钙钛矿含能材料的普遍特性。DPE-1较低的感度表明,在DPPE-1和DPE-1之间同样存在广阔的性能调控空间,为未来研制高安全性绿色起爆药奠定了基础,而PAP-2较高的感度则显示其属于潜在的高安全绿色起爆药。

采用理论计算方法评估了DPE-1和PAP-2的爆轰

性能,结果如表3所示。基于实测的晶体密度(X-射线衍射)和计算的生成焓,运用EXPLO5 V7程序组件^[21]计算得到DPE-1的爆速和爆压分别为8858 m·s⁻¹和38.4 GPa,明显高于前期已报道的高碘酸基的双钙钛矿含能材料DPPE-1^[15],爆轰性能的提高很可能是由于高氯酸阴离子(ClO₄⁻)具有比IO₄⁻更强的氧化性。PAP-2的爆轰性能则高于DPE-1,也高于同系列的单钙钛矿含能材料,包括(H₂pz)[Na(ClO₄)₃](PAP-1)^[10]、(H₂pz)[NH₄(ClO₄)₃](PAP-4)^[11]和(H₂pz)[Ag(ClO₄)₃](PAP-5)^[18],爆速高达8993 m·s⁻¹,爆压达40.75 GPa,与高能炸药RDX和HMX相当。因此,DPE-1和PAP-2均属于高能量密度材料。需要注意的是,DPPE-1的生成焓低至-2928.8 kJ·mol⁻¹,与其他材料区别明显,这主要是因为高碘酸根离子的氧化能力较高氯酸根离子弱。例如,同属单钙钛矿含能材料,在A位点和B位点离子相同的情况下(仅X位点不同),

高碘酸基的TDPI-2的生成焓为-1475.7 kJ·mol⁻¹^[16],而高氯酸基的生成焓为232.2 kJ·mol⁻¹^[9],相差达1707.9 kJ·mol⁻¹。

基于EXPLO5 V7的计算结果显示,DPE-1的爆轰产物主要是H₂O、CH₂O₂、HCl、N₂、C、CO₂、CO和NaCl,质量占比分别为14.85%、27.10%、19.86%、11.75%、3.65%、9.62%、5.68%、6.44%,总占比为98.95%,气体产物以H₂O、CH₂O₂、HCl、N₂为主,固体产物是C和NaCl;PAP-2的爆轰产物主要是H₂O、CH₂O₂、HCl、N₂、CO₂、K₂CO₃,质量占比分别为16.06%、8.61%、23.77%、6.39%、23.73%、16.21%,总占比为94.77%,气体产物以H₂O、HCl、CO₂为主,固体产物为K₂CO₃。由此可见,DPE-1和PAP-2的气态爆轰产物为无毒无害和毒性相对较低的小分子化合物,固态爆轰产物为无毒无害的无机化合物,均可归为绿色含能材料。

表3 DPE-1和PAP-2的理化性质及爆轰性能

Table 3 Physiochemical properties and detonation performances of DPE-1 and PAP-2

compound	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	EDS / J
DPE-1	2.01	76.9	8858	38.4	368.9	>40	20	1.2
PAP-2	2.14	232.2	8993	40.8	366.5	4	16	1.8
DAP-1 ^[9]	2.02	1013.7	9306	48.3	344.0	17	36	0.53
DAP-4 ^[9]	1.87	1904.2	9588	49.4	365.0	23	36	—
PAP-1 ^[10]	2.07	646.5	8917	38.2	362.5	20	5	—
PAP-4 ^[11]	1.74	-537.7	8629	32.4	288.0	—	—	—
PAP-5 ^[18]	2.50	-514.0	8961	42.4	341.6	<10	≤5	—
DPPE-1 ^[15]	2.88	-2928.8	5156	16.4	161.3	3.5	5	—
RDX	1.81	80.0	8795	33.8	205.0	7.5	120	—
HMX	1.91	74.8	9144	39.0	270.0	7.5	120	—

Note: ρ is crystal density. $\Delta_f H^\circ$ is calculated enthalpy of formation. D is detonation velocity. p is detonation pressure. T is Thermal decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. EDS is electrostatic sensitivity.

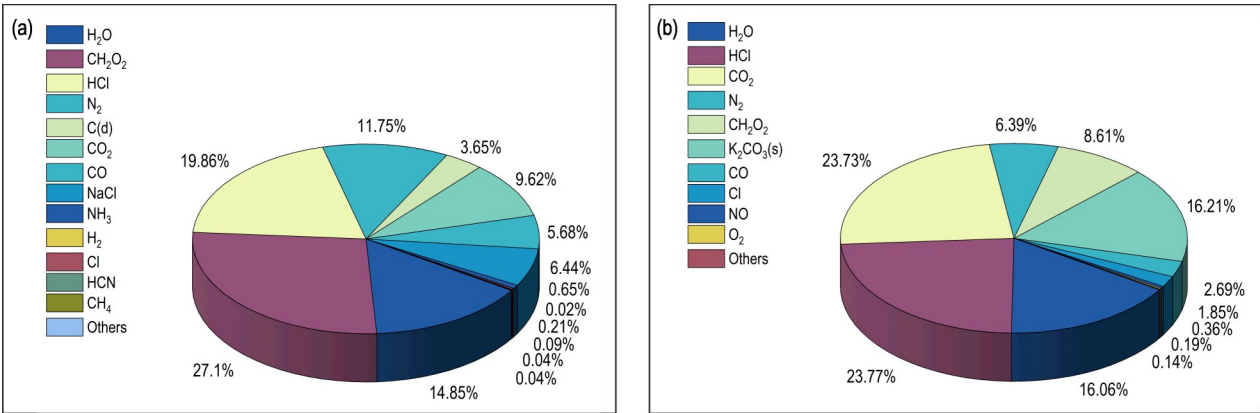


图4 DPE-1和PAP-2的爆轰产物组成及比例

Fig.4 Composition and proportion of detonation products of DPE-1 and PAP-2

3 结论

综上所述,研究成功合成了高氯酸基的双钙钛矿含能材料DPE-1和单钙钛矿含能材料PAP-2。

(1) DPE-1 展现出高热稳定性($T_{\text{dec}}=368.9\text{ }^{\circ}\text{C}$)、低机械感度($IS>40\text{ J}$ 、 $FS=20\text{ N}$)和高爆轰能量($D=8858\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $p=38.4\text{ GPa}$),特别是热分解温度相较于DPPE-1提高了 $201.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,而且其热稳定性和撞击感度高于相应的单钙钛矿含能材料DAP-1和DAP-4,有效验证了通过组分调控发展高安全性钙钛矿起爆药的可行性。

(2) PAP-2同样表现出高热稳定性($T_{\text{dec}}=366.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高爆轰性能($D=8993\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $p=40.8\text{ GPa}$),与DPE-1和HMX相当,但其撞击感度仅 4 J ,摩擦感度仅 16 N ,属于敏感含能材料,有作为起爆药的潜力,后续需开展PAP-2的放大合成,研究与之相匹配的装药结构和装药压力,以解决如何实现稳定起爆的问题。

(3) 两种高氯酸基的钙钛矿含能材料,其爆轰产物均以 H_2O 、 CO_2 和无机盐为主,无重金属或剧毒物质释放,符合绿色含能材料标准。总体上,本研究为绿色钙钛矿起爆药研制提供了可靠的实验基础。

参考文献:

- [1] MITZI D B, Introduction: Perovskites[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3033–3035.
- [2] REN X X, WANG J F, LIN Y, et al. Mobile iodides capture for highly photolysis- and reverse-bias-stable perovskite solar cells[J]. *Nature materials*, 2024, 23(6): 810–817.
- [3] JIANG H P, WEI C Y, WANG J W, et al. A novel chain-like conjugated donor- π -acceptor molecular additive for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151778.
- [4] CHENG N, LI W W, PAN H, et al. Promote the performance of carbon electrode based perovskite solar cells with Cu_2GeS_3 hole transporting layer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151463.
- [5] GIBSON K, JOHLIN E, YANG D F, Improved perovskite photostability via application of TiO_2 , ZnO and AZO thin films by pulsed laser deposition[J]. *Optical Materials*, 2024, 152: 115395.
- [6] LEI Z H, WANG Y L, XU Y Y, et al. Yolk-shell microspheres perovskite Gd/Fe oxides with rich oxygen vacancies for ultra-sensitive properties in acetone detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151869.
- [7] 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, 2024, 32(10): 1014–1019.
- [8] 张坤, 冯博, 王晓峰, 等. DAP-4/TKX-50混合物的热分解机理[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 673–680.
- [9] CHEN S L, YANG Z R, WANG B J, et al. Molecular perovskite high-energetic materials[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1123–1128.
- [10] CHEN, S L, SHANG Y, HE C, et al. Optimizing the oxygen balance by changing the A-site cations in molecular perovskite high-energetic materials[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(46): 7458–7464.
- [11] SHANG Y, HUANG R K, CHEN S L, et al. Metal-free molecular perovskite high-energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(3): 1891–1897.
- [12] 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(9): 1013–1018.
- [13] CHEN S-L, SHANG Y, JIANG J, et al. A new nitrate-based energetic molecular perovskite as a modern edition of black powder[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(3): 122–127.
- [14] ZHANG W X, CHEN S L, SHANG Y, et al. Molecular perovskites as a new platform for designing advanced multi-component energetic crystals[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3): 123–135.
- [15] FENG Y A, ZHANG J C, CAO W G, et al. A promising perovskite primary explosive[J]. *Nature Communications*, 2023, 1(1): 7765.
- [16] 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(42): 2302631.
- [17] YU Z H, LIU D X, LING Y Y, et al. Periodate-based molecular perovskites as promising energetic biocidal agents[J]. *Science China materials*, 2023, 66(4): 1641–1648.
- [18] 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]. *Inorganic chemistry*, 2022, 61(9): 4143–4149.
- [19] KISSINGER H E, Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [20] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [21] SUČESKA M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results. Propellants, explosives, pyrotechnics[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.

Synthesis, Structure, and Properties of Two New Perchlorate-Based Perovskite Energetic Materials

ZHANG Xin-hui¹, DENG Mu-cong², ZHANG Chun-jie³, HU Shuang-qi¹, FENG Yong-an¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. College of Shipbuilding Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 3. Collective Protection Equipment Research Institute, Shanxi Xinhua Chemical Defense Equipment Research Institute Co., Ltd. Taiyuan 030051, China)

Abstract: As an emerging high-energy substance, the development of perovskite energetic materials in both variety and quantity has more urgency. The first perchlorate-based double perovskite energetic material $\{(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{ClO}_4)_6]\}_n$ (DPE-1) and a single perovskite energetic material $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{K}(\text{ClO}_4)_3]_n$ (PAP-2) were synthesized by a solution-based method. The chemical structure, thermal stability, detonation performance, and mechanical sensitivity of both DPE-1 and PAP-2 were systematically investigated. Single-crystal X-ray diffraction analysis shows that DPE-1 crystallizes in a double perovskite structure with space group $Pa-3$, while PAP-2 crystallizes in a single perovskite structure with space group $Pnma$. Compared with the previously reported periodate-based double perovskite energetic material $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{IO}_4)_6]_n$ (DPPE-1), DPE-1 exhibits significant improvements in the thermal decomposition temperature ($T_{\text{dec}}=368.9\text{ }^\circ\text{C}$), detonation velocity ($D=8858\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), detonation pressure ($p=38.4\text{ GPa}$), impact sensitivity ($IS>40\text{ J}$), and friction sensitivity ($FS=20\text{ N}$). These results validate the feasibility of exploring high-performance, green primary explosives within the double perovskite structural framework. PAP-2 demonstrates comparable thermal stability ($T_{\text{dec}}>280\text{ }^\circ\text{C}$) and detonation performance ($D>8500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p>30\text{ GPa}$) with other single perovskite energetic materials in the same series, but its impact sensitivity is significantly increased and friction sensitivity is significantly reduced.

Key words: energetic materials; single-perovskite; double-perovskite; energy; safety performance

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025047

Grant support: National Natural Science Foundation of China (22275169, 22205049), Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (LH2021B006) and Graduate Student Research Innovation Project in Shanxi Province (2023KY591)

(责编: 姜梅)