



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0051631

(51)⁷ C06B 29/00; C06B 31/00

(13) B

(21) 1-2019-01206

(22) 11/08/2017

(86) PCT/CN2017/097136 11/08/2017

(87) WO 2018/028685 15/02/2018

(30) 201610665880.3 12/08/2016 CN

(45) 25/09/2025 450

(43) 27/05/2019 374A

(73) XI'AN CRYSTEN MATERIALS TECHNOLOGY CORPORATION LIMITED
(CN)

No. 2006, Xijiao 1896 Incubator, Block C, Boyuan Science & Technology Plaza, No.
99, Yanxiang Road, Yanta District, Xi'an City, Shaanxi Province 710000, China

(72) ZHANG, Weixiong (CN); CHEN, Shaoli (CN); CHEN, Xiaoming (CN).

(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên Danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) CÁC HỢP CHẤT DÙNG LÀM VẬT LIỆU NĂNG LƯỢNG

(21) 1-2019-01206

(57) Sáng chế thuộc lĩnh vực hợp chất năng lượng, và cụ thể hơn là đề cập đến hợp chất ABX₃ loại perovskit làm vật liệu năng lượng. Theo phát hiện của sáng chế, các đặc điểm cấu trúc của loại perovskit cho phép hợp chất có độ ổn định cao, do đó khắc phục sự không an toàn của thuốc nổ có độ ổn định kém trong kỹ thuật hiện nay. Trong khi đó, các đặc điểm cấu trúc của hợp chất, như giàu phối tử năng lượng, cũng như các anion năng lượng oxy hóa được sắp xếp xen kẽ và giảm các cation hữu cơ trong không gian, tạo ra hợp chất với hiệu suất cao trong giải phóng năng lượng tức thời khi phát nổ. Cấu trúc ba chiều thu được cho phép hợp chất không chỉ có tác dụng đối với vật liệu năng lượng mà còn khắc phục những hạn chế của một số vật liệu năng lượng hiện có.

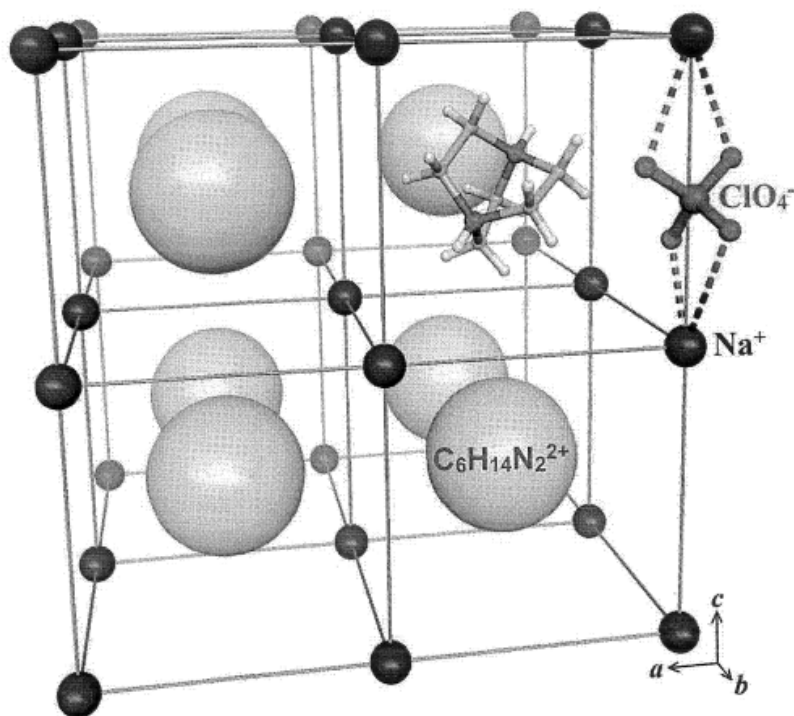


Fig.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực kỹ thuật vật liệu năng lượng, và cụ thể hơn là đề cập đến các hợp chất loại perovskit làm vật liệu năng lượng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất năng lượng là loại thuốc nổ có mật độ năng lượng cao. Thuốc nổ đen, là vật liệu năng lượng đầu tiên được phát hiện bởi người Trung Quốc cổ đại vào thế kỷ IX, được điều chế bằng cách trộn lưu huỳnh, kali nitrat và bột than, vốn có hiệu quả kém và hiệu suất không ổn định. Trong thời hiện đại, nitroglycerin ban đầu được phát hiện là sản phẩm thuốc trong y học, nhưng sau này, trong quá trình sản xuất, nó được phát hiện là loại thuốc nổ mạnh. Mặc dù nitroglycerin thể hiện hiệu suất tốt hơn nhiều so với thuốc nổ đen, nhưng nó rất nguy hiểm trong sản xuất và vận chuyển do tính nhạy cảm cao. Thông qua quá trình sản xuất và nghiên cứu không ngừng, Alfred Bernhard Nobel nhận thấy rằng đá tảo cát (diatomit) có thể hấp thụ nitroglycerin, với phí tổn hiệu suất nổ nhất định, có thể cải thiện một cách hiệu quả độ an toàn của sản phẩm. Do đó, nitroglycerin đã được áp dụng thành công vào ứng dụng công nghiệp. Ngày nay, thuốc nổ có hiệu suất cao hơn nitroglycerin đã lần lượt được phát hiện và đưa vào sử dụng. Trinitrotoluen (TNT) và các vật liệu năng lượng hữu cơ như xyclotrimetylen trinitramin (RDX) và xyclotetramylen tetranitramin (HMX), có hiệu suất nổ cao hơn TNT, được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực vũ khí và đạn dược trên khắp thế giới. Trong những năm gần đây, quá trình công nghiệp hóa hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20), một chất nổ hữu cơ với hiệu suất cao, chi phí cao và quy trình phức tạp, đã được các nhà khoa học Trung Quốc phát triển, đã thúc đẩy triển vọng nâng cấp đạn dược quân sự ở Trung Quốc. Trong những năm gần đây, một số khung hữu cơ kim loại có chứa các phối tử hữu cơ giàu năng lượng (theo Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 14031; Chem. Eur. J. 2013, 19, 1706) đã thu hút sự chú ý ngày càng tăng. Với khả năng điều chỉnh phối tử phong phú và hiệu suất phát nổ cao được chỉ ra bởi các tính toán lý thuyết, các khung hữu cơ kim loại giàu năng lượng được coi là một hướng quan trọng để phát triển thuốc nổ thế hệ tiếp theo.

Trong quá trình phát triển thuốc nổ hiện đại, các thuốc nổ khác nhau đã chứng minh các tính chất được cải thiện ở các khía cạnh khác nhau, nhưng cũng đồng thời kèm theo một số hạn chế của chính chúng. Cụ thể như, kali perchlorat đã từng được sử dụng làm chất chống oxy hóa cho bom chiếu sáng, nhưng sau đó nó đã bị loại bỏ do độ nhạy va chạm cao khiến bom dễ bị nổ trong quá trình vận chuyển (xem “Vật liệu năng lượng cao: Thuốc phóng, Chất nổ và Pháo hoa, trang 347, được biên tập bởi Jai Prakash Agrawal, Nhà xuất bản Wiley-VCH, 2010). Trong số các vật liệu năng lượng hữu cơ hiện nay cũng như vật liệu năng lượng khung hữu cơ kim loại vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu cơ bản, không khó để tìm thấy những vật liệu có hiệu suất phát nổ tốt, nhưng hầu hết chúng đều khó ứng dụng do có nhược điểm nhất định như quy trình tổng hợp phức tạp, nhiều bước, chi phí cao, và độ ổn định kém, cũng như độ mẫn cảm va chạm và ma sát cao. Do đó, mục tiêu của lĩnh vực vật liệu năng lượng là làm thế nào để thiết kế và tổng hợp các vật liệu năng lượng cao không mẫn cảm với ưu điểm là chi phí thấp, mật độ năng lượng cao và độ nhạy thấp (độ an toàn cao).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục tiêu thứ nhất của sáng chế là đề xuất loại vật liệu năng lượng.

Mục tiêu thứ hai của sáng chế là đề xuất loại vật liệu năng lượng với độ an toàn cao.

Mục tiêu thứ ba của sáng chế là đề xuất loại vật liệu năng lượng với hiệu suất phát nổ cao.

Mục tiêu thứ tư của sáng chế là đề xuất loại vật liệu năng lượng với mật độ năng lượng cao.

Trong lĩnh vực vật liệu năng lượng, sáng chế tạo ra bước đột phá khi lần đầu tiên lấy hợp chất loại perovskit làm vật liệu năng lượng, và tìm ra rằng hợp chất loại perovskit đặc biệt phù hợp để được sử dụng làm vật liệu năng lượng.

Hợp chất loại perovskit nói trên có nhóm năng lượng, cụ thể như nhóm năng lượng ClO_4^- . Loại vật liệu năng lượng này có thể được sử dụng làm thuốc nổ, nhưng

không giới hạn. Cụ thể là, vật liệu này còn có thể được sử dụng làm thuốc phóng, nhiên liệu tên lửa hoặc chất tạo khí của túi khí an toàn.

Hợp chất loại perovskit là hợp chất rắn có cùng loại cấu trúc tinh thể với canxi titanat (CaTiO_3). Chúng có cùng công thức hóa học ABX_3 , trong đó A và B là các cation có kích thước khác nhau, còn X là anion. Cấu trúc lý tưởng là cấu trúc hình khối đối xứng cao, và các đặc điểm cấu trúc có thể được mô tả như sau: mỗi cation vị trí B được kết nối với sáu anion X liền kề, và mỗi anion X được kết nối với hai cation vị trí B liền kề, từ đó hình thành khung anion ba chiều bao gồm các đơn vị lồng hình khối. Khoảng của các đơn vị lồng hình khối được lấp đầy bởi các cation vị trí A. A ít nhất là một cation, B ít nhất là một cation và X ít nhất là một anion. Khi perovskit bao gồm nhiều cation A, các cation A khác nhau có thể được phân phối tại các vị trí A theo cách có trật tự hoặc không có trật tự. Khi perovskit bao gồm nhiều cation B, các cation B khác nhau có thể được phân phối tại các vị trí B theo cách có trật tự hoặc không có trật tự. Khi perovskit bao gồm nhiều anion X, các anion X khác nhau có thể được phân phối tại các vị trí X theo cách có trật tự hoặc không có trật tự.

Hiện nay, các hợp chất loại perovskit thường được nghiên cứu và ứng dụng làm vật liệu sắt điện, vật liệu quang điện, vật liệu điện từ, v.v...

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, cấu trúc ba chiều được hình thành trong hợp chất loại perovskit trong đó cation A lớn hơn cation B, và X là nhóm anion năng lượng. Ngoài việc cung cấp hợp chất với tác dụng của vật liệu năng lượng, cấu trúc như vậy cũng có thể cho phép hợp chất khắc phục một số hạn chế trong các vật liệu năng lượng hiện nay. Cụ thể là, các tác giả sáng chế dự đoán rằng, các đặc điểm cấu trúc của hợp chất loại perovskit tạo ra hợp chất có độ ổn định cao, để khắc phục sự không an toàn của thuốc nổ có độ ổn định kém trong kỹ thuật hiện nay; ngoài ra, các đặc điểm cấu trúc của hợp chất, cụ thể như các nhóm giàu năng lượng, cũng như các anion năng lượng oxy hóa được sắp xếp xen kẽ và các cation hữu cơ khử trong không gian, làm cho hợp chất có hiệu suất tốt trong giải phóng năng lượng tức thời khi phát nổ. Độ nhạy thấp trong bảo quản và nổ tức thời khi phát nổ, hai đặc điểm dường như trái ngược nhau này được tích hợp do các đặc điểm cấu trúc không gian ba chiều của các hợp chất loại perovskit, cho phép hợp chất được sử dụng thích hợp làm vật liệu năng lượng, cụ thể là thuốc nổ năng lượng cao không nhạy cảm.

Phối tử năng lượng dùng để chỉ một phối tử nổ. Tuy nhiên, không phải tất cả các hợp chất chứa phối tử nổ đều là thuốc nổ; hợp chất có phải là thuốc nổ hay không phụ thuộc vào toàn bộ cấu trúc phân tử của nó chứ không chỉ phụ thuộc vào một phối tử duy nhất (xem Nghiên cứu về chất nổ, trang 3, Zhang Huazhu và cộng sự, Bắc Kinh: Nhà xuất bản Công nghiệp Ordnance, 2004). Các phối tử nổ phổ biến bao gồm ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , ONC^- , $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, phối tử azo, ion azit và phối tử nitro.

X theo sáng chế ít nhất là một phối tử năng lượng anion. X có thể là phối tử năng lượng anion oxy hóa, tốt hơn là phối tử năng lượng anion hóa trị một, và tốt nhất là phối tử năng lượng chứa halogen hóa trị một.

Theo một số phương án thực hiện, phối tử năng lượng anion (X) có thể là một, hai hoặc nhiều gốc được chọn từ nhóm bao gồm: ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , ONC^- , NO_3^- và $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$.

Theo một số phương án thực hiện ưu tiên, phối tử năng lượng anion (X) có thể là một, hai hoặc nhiều gốc được chọn từ nhóm bao gồm: ClO_4^- , BrO_4^- và IO_4^- .

A theo sáng chế ít nhất là một cation hữu cơ. Cụ thể là, A là cation hữu cơ khử.

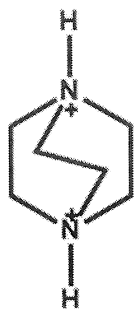
Tốt hơn là, A ít nhất là một cation hữu cơ chứa nitơ.

Tốt hơn là, A ít nhất là một cation hữu cơ dị vòng chứa nitơ.

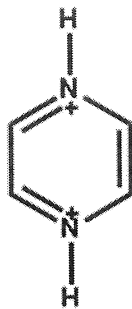
Tốt hơn nữa là, A ít nhất là một cation hữu cơ dị vòng sáu thành phần chứa nitơ.

Theo phương án thực hiện, A là một, hai hoặc nhiều cation hữu cơ được hình thành bằng cách proton hóa các chất hữu cơ và dẫn xuất của các cation hữu cơ sau đây: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, pyrazine, piperazin, 3-aminopyrrolidin, imidazolin, amino-triazol, amino-tetrazol, etandiamin, xyanoguanidin, phenylendiamin, 1,5-diaminopentan, xyclohexandiamin và các chất tương tự khác.

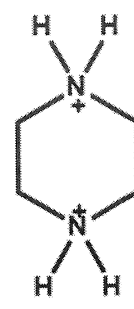
A có thể được chọn từ nhóm bao gồm các phân tử gốc cation hữu cơ sau đây và các dẫn xuất của chúng:



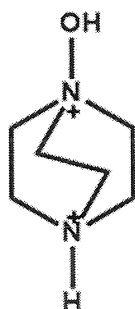
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium



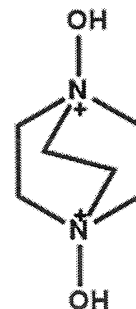
pyrazin-1,4-diium



piperazin-1,4-diium



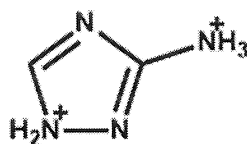
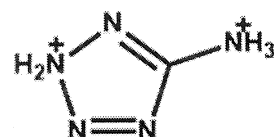
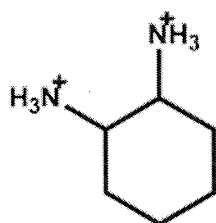
1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium



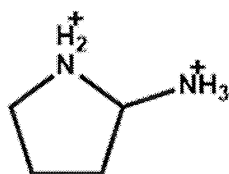
1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium



imidazolidin-1,3-diium

3-amonio-1*H*-1,2,4-triazol-1-ium5-amonio-2*H*-tetrazol-2-ium

cyclohexan-1,2-diaminium



2-amoniopyrrolidin-1-ium

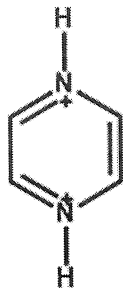


Etan-1,2-diaminium

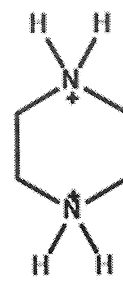
Tốt hơn là, A được chọn từ nhóm bao gồm phân tử gốc cation hữu cơ sau đây và các dẫn xuất của chúng:



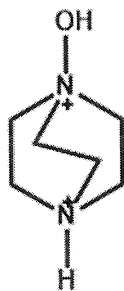
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium



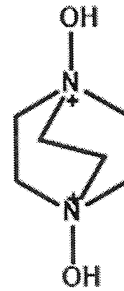
pyrazin-1,4-diium



piperazin-1,4-diium



1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium



1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium

Các dẫn xuất của các cation hữu cơ của thành phần A là các nguyên tử hydro trong cation hữu cơ được thế bởi các phối tử thế đồng thời hoặc khác nhau. Các phối tử thế phổ biến bao gồm metyl, etyl, isopropyl, tertiary butyl, hydroxy, cacbonyl, carboxyl, halogen, sulfydryl, peroxy, phối tử azo, nitryl và phối tử tương tự khác.

B ít nhất là một cation hóa trị một.

B có thể được chọn từ nhóm bao gồm: ion kim loại kiềm, NH_4^+ .

Ion kim loại kiềm tốt nhất là được chọn từ nhóm bao gồm: Na^+ , K^+ , Rb^+ và Cs^+ .

Tốt hơn là, A được chọn từ nhóm bao gồm 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oct-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và các dẫn xuất của chúng. Tốt hơn nữa là, A được chọn từ nhóm bao gồm 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium.

Tốt hơn là, B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ , K^+ và NH_4^+ . Tốt hơn nữa là, B được chọn từ Na^+ và NH_4^+ . Tốt nhất là, B được chọn từ NH_4^+ .

Tốt hơn nữa là, X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- , NO_3^- và IO_4^- . Tốt hơn nữa là, X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và NO_3^- , hoặc được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và IO_4^- . Tốt nhất là, X được chọn từ ClO_4^- .

Theo phương án thực hiện ưu tiên, trong ABX_3 của sáng chế:

A được chọn từ nhóm bao gồm 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-diium, pyrazin-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium.

B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ , K^+ , Rb^+ và NH_4^+ .

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- , NO_3^- và IO_4^- . Tốt hơn nữa là, X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và IO_4^- , hoặc được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và NO_3^- .

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, trong ABX_3 của sáng chế:

A được chọn từ nhóm bao gồm các cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium.

B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ , K^+ , Rb^+ và NH_4^+ .

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và NO_3^- , hoặc từ nhóm bao gồm ClO_4^- và IO_4^- ; tốt hơn nữa là, X được chọn từ ClO_4^- .

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, trong ABX_3 của sáng chế:

A được chọn từ nhóm bao gồm các cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium.

B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ , K^+ , Rb^+ và NH_4^+ .

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và NO_3^- , hoặc nhóm bao gồm ClO_4^- và IO_4^- . Tốt hơn nữa là, X được chọn từ ClO_4^- .

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, trong ABX_3 của sáng chế:

A được chọn từ nhóm bao gồm các cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium.

B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ , K^+ và NH_4^+ .

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và NO_3^- , hoặc nhóm bao gồm ClO_4^- và IO_4^- . Tốt hơn nữa là, X được chọn từ ClO_4^- .

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, trong ABX_3 của sáng chế:

A là cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-diium.

B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ và NH_4^+ .

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- và NO_3^- , hoặc nhóm bao gồm ClO_4^- và IO_4^- . Tốt hơn nữa là, X được chọn từ ClO_4^- .

Theo phương án thực hiện cụ thể, trong ABX_3 của sáng chế: A và X được chọn từ nhóm bất kỳ được đề cập trên đây, và B được chọn từ NH_4^+ .

Theo phương án thực hiện cụ thể khác,

A được chọn từ nhóm bao gồm các cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-diium, pyrazin-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và dẫn xuất của chúng.

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- , BrO_4^- và IO_4^- .

B được chọn từ NH_4^+ .

Khi B là NH_4^+ , và sau khi hợp chất phát nổ hoàn toàn sẽ không còn chất rắn muối kim loại, đồng thời lượng khí sinh ra trên mỗi mol có thể lên tới 15,25 mol. Với tính chất này, hợp chất được sử dụng thuận tiện hơn để làm thuốc nổ, nhiên liệu tên lửa, thuốc phóng, và chất tạo khí của túi khí an toàn, v.v..., và rất thích hợp cho các lĩnh vực ứng dụng có yêu cầu cao về năng suất khí. Cụ thể như, hợp chất được sử dụng làm nhiên liệu tên lửa.

Theo phương án thực hiện cụ thể khác, trong ABX_3 của sáng chế: A và X được chọn từ nhóm bất kỳ được đề cập trên đây, và B là Na^+ .

Theo phương án thực hiện cụ thể khác,

A được chọn từ nhóm bao gồm các cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-dium, a pyrazin-1,4-dium, piperazin-1,4-dium, a 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-dium, 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-dium và dẫn xuất của chúng.

X được chọn từ nhóm bao gồm ClO_4^- , BrO_4^- và IO_4^- .

B được chọn từ Na^+ .

Tốt hơn nữa là, A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-dium, X được chọn từ ClO_4^- , và B được chọn từ Na^+ .

Khi B là Na^+ , các ưu điểm cụ thể như sau: về mặt lý thuyết, mật độ giảm so với tình huống B là K^+ . Thông thường, mật độ ρ giảm được coi là có thể làm giảm hiệu suất của vật liệu năng lượng (phương trình Kamlet-Jacob suy ra tốc độ phát nổ D và áp suất nổ P của vật liệu năng lượng: $D = 1,01\Phi^{1/2} (1+1,30\rho)$, $P = 1,558\Phi\rho^2$, trong đó $\Phi = 31,68N(MQ)^{1/2}$; N là số mol khí sinh ra bởi đơn vị khối lượng của vật liệu; M là khối lượng mol trung bình của sản phẩm khí; và Q là sản lượng nhiệt sinh ra trên đơn vị khối lượng của vật liệu. Do đó, mật độ tương quan dương với tác dụng của tốc độ phát nổ và áp suất nổ, và cụ thể là theo quan hệ chỉ số bình phương với tác dụng của áp suất nổ. Tuy nhiên, sáng chế phát hiện ra rằng (xem phương án thực hiện 1) khi hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng, các ion natri nhẹ được dự đoán rõ ràng rằng có thể làm giảm mật độ của vật liệu, theo đó, tác động tiêu cực có thể xảy ra đối với tốc độ phát nổ và áp suất phát nổ của vật liệu, nhưng tất cả các thí nghiệm và tính toán lý thuyết đã chứng minh rằng việc sử dụng các ion natri đạt được hiệu quả tốt hơn gấp nhiều lần. Cụ thể là, thông qua so sánh DAP-1 (xem phương án thực hiện 1, B của hợp chất loại perovskit là Na^+) và DAP-2 (xem phương án thực hiện 2, B của hợp chất loại perovskit là K^+), sản lượng nhiệt trên mỗi đơn vị khối lượng tăng lên, và số mol khí trên mỗi đơn vị khối lượng tăng lên, do đó các giá trị dự tính theo lý thuyết về tốc độ phát nổ và áp suất nổ của DAP-1 đều cao hơn so với DAP-2. Ngoài ra, natri perclorat làm nguyên liệu

thô của DAP-1 dễ hòa tan trong dung môi phân cực hơn kali perchlorat làm nguyên liệu thô của DAP-2, do đó lượng dung môi để tổng hợp DAP-1 ít hơn nhiều so với lượng dung môi để tổng hợp DAP-2. Do đó, trong thử nghiệm và sản xuất, DAP-1 được tổng hợp thuận tiện hơn. DAP-1 có thể áp dụng trong lĩnh vực thuốc nổ và thuốc phóng phù hợp hơn so với DAP-2.

Theo phương án thực hiện cụ thể khác, trong ABX_3 của sáng chế, A và X được chọn từ nhóm bất kỳ được đề cập trên đây, và X là NO_3^- .

Theo phương án thực hiện cụ thể khác,

A được chọn từ nhóm bao gồm các cation hữu cơ như 1,4-diazabixyclo[2.2.2]oct-1,4-diium, pyrazin-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium và dẫn xuất của chúng.

B được chọn từ nhóm bao gồm Na^+ , K^+ , Rb^+ và NH_4^+ .

X là NO_3^- .

Khi X là NO_3^- , hợp chất không chứa nguyên tố halogen, do đó không có khí hydro halogenua được tạo ra sau khi nổ hợp chất, do đó làm giảm tín hiệu đặc trưng và giảm ô nhiễm môi trường. Tính chất này cho phép hợp chất phù hợp với các trường ứng dụng có yêu cầu về tín hiệu đặc trưng thấp. Cụ thể như hợp chất được sử dụng làm thuốc phóng hoặc nhiên liệu tên lửa tín hiệu đặc trưng thấp.

ABX_3 có thể thu được bằng phản ứng giữa thành phần A, thành phần B và thành phần X được thêm vào hệ thống phản ứng lỏng theo thứ tự bất kỳ. Hệ thống phản ứng lỏng tốt nhất là dung môi phân cực có khả năng hòa tan thành phần A, thành phần B và thành phần X, hoặc thu được bằng cách sử dụng phương pháp tổng hợp thông thường khác. Nhiệt độ phản ứng không bị giới hạn, có thể được điều chỉnh trong phạm vi lớn, cụ thể như 0 đến $100^\circ C$.

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất, bao gồm:

1) thêm thành phần A vào dung môi phân cực, sau đó thêm thành phần X và khuấy đều;

2) hòa tan thành phần B vào dung môi phân cực;

3) trộn dung dịch thu được ở bước 1) với dung dịch thu được ở bước 2), khuấy và lọc toàn bộ, rửa cặn bằng etanol và sấy chân không, qua đó thu được hợp chất năng lượng dạng bột trắng.

Thành phần A nói trên ít nhất là một trong số các chất bao gồm: 1,4-diazabixyclo[2.2.2] octan hoặc dẫn xuất của chúng, pyrazin hoặc dẫn xuất của chúng, piperazin hoặc dẫn xuất của chúng, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1- oxit hoặc dẫn xuất của chúng, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của chúng, muối hữu cơ chứa 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của chúng, muối hữu cơ chứa pyrazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của chúng, muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của chúng, muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của chúng, và muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của chúng.

Tốt hơn là, cation của thành phần B được chọn từ nhóm bao gồm các ion kim loại kiềm và NH_4^+ . Thành phần B ít nhất là một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm muối amoni, muối natri, muối kali, muối rubidi, muối xesi, kiềm amoni, kiềm natri, kiềm kali, kiềm rubidi và kiềm xesi.

Thành phần X nói trên ít nhất là một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm axit năng lượng có chứa halogen và muối năng lượng có chứa halogen.

Dung môi phân cực nói trên được chọn từ nhóm bao gồm nước, etanol và metanol.

Theo ví dụ của sáng chế, muối hữu cơ bao gồm 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium là axit clohydric của 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm dẫn xuất 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium ít nhất là một chất được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric of 2-hydroxy-1,4-

diazabixyclo[2.2.2]octan, axit clohydric của 2-cacbonyl-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan và axit clohydric của 2-metyl-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm pyrazin-1,4-diium là axit clohydric của pyrazin.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm dẫn xuất pyrazin-1,4-diium ít nhất là một chất được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric của 2-hydroxy-pyrazin và axit clohydric của 2-metyl-pyrazin.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm piperazin-1,4-diium là axit clohydric của piperazin.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm dẫn xuất piperazin-1,4-diium derivative ít nhất là một chất được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric của 2-hydroxy-piperazin và axit clohydric của 2-metyl-piperazin.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium là axit clohydric của 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm dẫn xuất 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium ít nhất là một chất được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric của 2-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit và axit clohydric của 2-cacbonyl-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium là axit clohydric của 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit.

Muối hữu cơ nói trên bao gồm dẫn xuất 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium ít nhất là một chất được chọn từ nhóm bao gồm của 2-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit và axit clohydric của 2-cacbonyl-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit.

Muối amoni nói trên có ít nhất là một muối được chọn từ nhóm bao gồm amoni perclorat, amoni tetrafloroborat, amoni periodat, amoni perhenat, amoni cacbonat, amoni nitrat, amoni phosphat, amoni clorua và amoni florua.

Muối natri nói trên ít nhất là một muối được chọn từ nhóm bao gồm natri perclorat, natri tetrafloroborat, natri periodat, natri perhenat, natri cacbonat, natri nitrat, natri phosphat, natri clorua và natri florua.

Muối kali nói trên ít nhất là một muối được chọn từ nhóm bao gồm kali perclorat, kali tetrafloroborat, kali periodat, kali perhenat, kali cacbonat, kali nitrat, kali phosphat, kali clorua và kali florua.

Muối rubidi nói trên ít nhất là một muối được chọn từ nhóm bao gồm rubidi perclorat, rubidi tetrafloroborat, rubidi periodat, rubidi perhenat, rubidi cacbonat, rubidi nitrat, rubidi phosphat, rubidi clorua và rubidi florua.

Muối xesi nói trên ít nhất là một muối được chọn từ nhóm bao gồm xesi perclorat, xesi tetrafloroborat, xesi periodat, xesi perhenat, xesi cacbonat, xesi nitrat, xesi phosphat, xesi clorua và xesi florua.

Kiểm amoni là nước amoniac.

Kiểm natri là natri hydroxit.

Kiểm kali là kali hydroxit.

Kiểm rubidi là rubidi hydroxit.

Kiểm xesi là xesi hydroxit.

Tốt hơn là, thành phần X là hợp chất có chứa gốc perclorat. Cụ thể hơn, thành phần X tốt nhất là axit percloric.

Dung môi phân cực ít nhất là một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm nước, etanol và metanol.

Theo một số phương án thực hiện, khi hợp chất loại perovskit ABX_3 chứa gốc perclorat, các đỉnh đặc trưng của phổ hấp thụ hồng ngoại của gốc perclorat nằm trong khoảng từ 1070 đến 1100 cm^{-1} và 617 đến 637 cm^{-1} .

Khi hợp chất loại perovskit ABX_3 chứa gốc nitrat, các đỉnh đặc trưng của phổ hấp thụ hồng ngoại của gốc nitrat nằm trong khoảng từ 1375 đến 1390 cm^{-1} và 845 đến 860 cm^{-1} .

Khi ở trong hệ lập phương, góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,1\pm 0,70^\circ$, $21,1\pm 1,00^\circ$ và $24,4\pm 1,20^\circ$. Hơn nữa, góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,1\pm 0,70^\circ$, $21,1\pm 1,00^\circ$, $24,4\pm 1,20^\circ$, $27,4\pm 1,30^\circ$ và $36,57\pm 0,88^\circ$.

Hoặc, trong một hệ đơn nghiêng, góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,6\pm 0,5^\circ$, $21,7\pm 0,5^\circ$, $22,4\pm 0,5^\circ$, $22,7\pm 0,5^\circ$, $25,4\pm 0,5^\circ$ và $26,8\pm 0,5^\circ$. Hơn nữa, góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,6\pm 0,5^\circ$, $21,7\pm 0,5^\circ$, $22,4\pm 0,5^\circ$, $22,7\pm 0,5^\circ$, $25,4\pm 0,5^\circ$, $26,8\pm 0,5^\circ$, $27,2\pm 0,5^\circ$, $37,7\pm 0,5^\circ$ và $38,4\pm 0,5^\circ$.

Hoặc, trong hệ thống lục giác, góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia bột X là khoảng: $17,7\pm 0,5^\circ$, $20,4\pm 0,5^\circ$, $23,9\pm 0,5^\circ$, $24,8\pm 0,5^\circ$, $29,7\pm 0,5^\circ$ và $30,5\pm 0,5^\circ$. Hơn nữa, góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $10,3\pm 0,5^\circ$, $17,7\pm 0,5^\circ$, $20,4\pm 0,5^\circ$, $23,9\pm 0,5^\circ$, $24,8\pm 0,5^\circ$, $27,0\pm 0,5^\circ$, $29,7\pm 0,5^\circ$, $30,5\pm 0,5^\circ$, $32,2\pm 0,5^\circ$ và $37,0\pm 0,5^\circ$.

Sáng chế có những ưu điểm sau đây:

(1) hợp chất năng lượng của sáng chế có nhiệt phát nổ cao và mật độ năng lượng cao; nhiệt phát nổ theo lý thuyết có thể lên tới $1,53\text{ kcal/g}$; mật độ tinh thể nằm trong khoảng $1,8\text{-}2,3\text{ g/cm}^3$; mật độ năng lượng tương ứng có thể lên tới $3,11\text{ kcal/cm}^3$;

(2) hợp chất năng lượng của sáng chế có tốc độ phát nổ cao; tốc độ phát nổ theo lý thuyết có thể lên tới $8,85\text{ km/s}$ được tính theo công thức Kamlet-Jacob;

(3) hợp chất năng lượng của sáng chế có áp suất nổ cao; áp suất phát nổ theo lý thuyết có thể lên tới $37,3\text{ GPa}$ được tính theo công thức Kamlet-Jacob;

(4) hợp chất năng lượng của sáng chế có độ an toàn cao, cũng như độ nhạy va đập, độ nhạy ma sát và độ nhạy tĩnh điện rất thấp, và nhiệt độ điểm nổ kích hoạt nhiệt có thể là 340°C ;

(5) hợp chất năng lượng của sáng chế không bay hơi và có thể được bảo quản trong một thời gian dài mà không bị phân hủy hoặc hút ẩm;

(6) hợp chất năng lượng của sáng chế có độ kết tinh đơn tinh thể ở nhiệt độ phòng và có thể được sản xuất an toàn theo mẻ từ các nguyên liệu thô rẻ tiền và sẵn có nhờ quy trình đơn giản.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ cấu trúc của hợp chất năng lượng DAP-1;

Fig.2 là đồ thị nhiễu xạ bột tia X của các hợp chất năng lượng theo phương án thực hiện 1-7;

Fig.3 là phổ hồng ngoại của hợp chất năng lượng DAP-1 theo phương án thực hiện 1;

Fig.4 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAP-1 theo phương án thực hiện 1;

Fig.5 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) của hợp chất năng lượng DAP-1 theo phương án thực hiện 1;

Fig.6 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAP-2 theo phương án thực hiện 2;

Fig.7 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAP-2 theo phương án thực hiện 2;

Fig.8 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAP-3 theo phương án thực hiện 3;

Fig.9 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAP-3 theo phương án thực hiện 3;

Fig.10 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAP-4 theo phương án thực hiện 4;

Fig.11 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAP-4 theo phương án thực hiện 4;

Fig.12 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAP-O22 theo phương án thực hiện 5;

Fig.13 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAP-O22 theo phương án thực hiện 5;

Fig.14 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAP-O24 theo phương án thực hiện 7;

Fig.15 là đồ thị nhiễu xạ bột tia X của hợp chất năng lượng PAP-1 theo phương án thực hiện 8;

Fig.16 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng PAP-1 theo phương án thực hiện 8;

Fig.17 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng PAP-1 theo phương án thực hiện 8;

Fig.18 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng PAP-4 theo phương án thực hiện 9;

Fig.19 là đồ thị nhiễu xạ bột tia X của hợp chất năng lượng DAN-2 theo phương án thực hiện 10;

Fig.20 là phổ hồng ngoại của hợp chất năng lượng DAN-2 theo phương án thực hiện 10;

Fig.21 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAN-2 theo phương án thực hiện 10;

Fig.22 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAN-2 theo phương án thực hiện 10;

Fig.23 là đồ thị nhiễu xạ bột tia X của hợp chất năng lượng DAN-4 theo phương án thực hiện 11;

Fig.24 là đồ thị phân tích nhiệt trọng của hợp chất năng lượng DAN-4 theo phương án thực hiện 11;

Fig.25 là đồ thị đo nhiệt lượng quét vi sai của hợp chất năng lượng DAN-4 theo phương án thực hiện 11.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tác giả sáng chế thiết kế một loạt hợp chất loại perovskit có các nhóm năng lượng, và thực hiện các thí nghiệm và nghiên cứu có liên quan về triển vọng của các hợp chất này với vai trò là thuốc nổ hiệu suất cao trong lĩnh vực năng lượng. Theo sáng chế, các hợp chất năng lượng loại perovskit (ABX_3 , tương ứng với từ viết tắt DAP theo các phương án thực hiện sau đây và được cung cấp với các số tương ứng) có các phối tử năng lượng. Các thí nghiệm và tính toán chỉ ra rằng mật độ năng lượng và hiệu suất nổ của chúng có thể tương đương với các loại thuốc nổ quân sự hiệu suất cao đang sử dụng như RDX và HMX. Hơn nữa, các hợp chất có hiệu suất an toàn cao, với đặc tính không bay hơi và không hút ẩm, và được sản xuất từ các nguyên liệu thô rẻ tiền và sẵn có thông qua quy trình tổng hợp đơn giản. Các hợp chất này là các hợp chất năng lượng có giá trị thực tế trong các lĩnh vực năng lượng.

ABX_3 có thể được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp của sáng chế. Phương pháp tổng hợp (ZMJin, YJPan, XFLi, MLHu, L.Shen, *Journal of Molecular Structure*, 2003, 660, 67) hợp chất loại perovskit ($C_6H_{14}N_2$) [$K(ClO_4)_3$], được đề xuất bởi ZMJin và cộng sự, cũng có thể được sử dụng để tham khảo.

X trong ABX_3 ít nhất là một phối tử năng lượng anion. Phối tử năng lượng là phối tử nổ. Các phối tử nổ phổ biến bao gồm, nhưng không giới hạn, ClO_3^- , ClO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , ONC^- , phối tử azo, ion azit, nitryl và các loại tương tự.

Cụ thể là, trong ABX_3 , X có thể bao gồm một hoặc nhiều ion. Cụ thể, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10... loại ion X có thể tồn tại đồng thời. Điều tương tự cũng đúng với A và B. Khi perovskit bao gồm nhiều loại cation A, các cation A khác nhau có thể được phân phối tại các vị trí A theo cách có trật tự hoặc không có trật tự. Khi perovskit bao gồm nhiều loại cation B, các cation B khác nhau có thể được phân phối tại các vị trí B theo cách có trật tự hoặc không có trật tự. Khi perovskit bao gồm nhiều loại anion X, các

anion X khác nhau có thể được phân phối tại các vị trí X theo cách có trật tự hoặc không có trật tự.

Dựa trên tính chất trên, “X ít nhất là một phối tử/ion”, “A ít nhất là một phối tử/ion”, “B ít nhất là một phối tử/ion”, “X được chọn từ...”, “A được chọn từ...”, “B được chọn từ...”, v.v... nên được hiểu là ví dụ đối với X, khung ba chiều ABX_3 bao gồm nhiều vị trí X, mỗi vị trí bao gồm một loại ion. Trong khung ba chiều, nhiều vị trí X có thể bao gồm cùng một loại ion và cũng có thể bao gồm các loại ion khác nhau. Khi các vị trí X bao gồm các ion khác nhau, ít nhất một số vị trí (hoặc hầu hết các vị trí) là các phối tử/ion. Đồng thời, một số vị trí trong toàn bộ khung ba chiều ABX_3 không phải là các phối tử/ion hoặc một số ion lạ khác không được loại trừ miễn là số lượng các vị trí này có thể không ảnh hưởng lớn đến hiệu suất chung. Cụ thể là, một số vị trí có thể có số mol ít hơn 50%, cụ thể hơn là không quá 40%, 30%, 25%, 20%, 15%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% hoặc 1%. Điều này tương tự đối với A và B.

Sáng chế thực hiện các phương pháp nhận dạng và mô tả đặc tính khác nhau bao gồm: nhận dạng nhiễu xạ bột tia X, kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể, đặc tính phổ hồng ngoại, đặc tính ổn định nhiệt, đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), đặc tính độ nhạy, và tính toán nhiệt phát nổ/áp suất phát nổ/tốc độ phát nổ.

Trong đó, dữ liệu nhiễu xạ bột tia X trong điều kiện nhiệt độ phòng được thu thập trên máy đo nhiễu xạ Bruker D8 Advance bằng cách sử dụng tia Cu-K α . Chế độ quét như sau: cơ cấu $\theta:2\theta$, quét từng bước, độ dài bước 2θ là $0,02^\circ$. Dữ liệu nhiễu xạ bột tia X đơn tinh thể được thu thập trên máy đo nhiễu xạ Oxford Gemini S Ultra CCD thông qua bộ đơn sắc than chì theo phương pháp quét ω bằng cách sử dụng tia X Mo-K α . Chương trình SADABS được sử dụng để điều chỉnh hấp thụ. Phương pháp trực tiếp được sử dụng để phân tích, và sau đó tất cả các tọa độ phi hydro được tính bằng cách sử dụng phương pháp hàm Fourier khác biệt và phương pháp bình phương nhỏ nhất, và cuối cùng cấu trúc được tinh chỉnh bằng cách sử dụng kỹ thuật bình phương tối thiểu ma trận toàn phần. Nguyên tử hydro hữu cơ dạng lập thể được tạo ra. Công việc tính toán được hoàn thành trên máy tính bằng cách sử dụng các gói chương trình Olex² và SHELX. Dữ liệu phổ hồng ngoại được thu thập trên thiết bị IR Tensor 27. Mẫu khô và KBr được ép vào mẫu thử tấm mỏng trong suốt. Phân tích nhiệt trọng được thu thập trên thiết bị TA Q50 trong môi trường khí nitơ với tốc độ quét 5°C/phút . Đường cong DSC

được thu thập trên thiết bị TA DSC Q2000 trong môi trường nitơ với tốc độ quét 5 °C/phút.

Mô tả đặc tính độ nhạy là để kiểm tra độ nhạy va chạm, ma sát và độ nhạy nhiệt theo Tiêu chuẩn Quân sự Quốc gia GJB772A-97 của Cộng hòa Nhân dân Trung Hoa. Độ nhạy va chạm được kiểm tra bằng phương pháp xác suất nổ 601.1. Độ nhạy ma sát được kiểm tra bằng phương pháp xác suất nổ 602.1. Độ nhạy nhiệt được kiểm tra bằng phương pháp độ trễ 5 giây điểm nổ - 606.1. Độ nhạy tĩnh điện được kiểm tra bằng phần thứ ba của phương pháp thử nghiệm vật liệu nổ khởi đầu công nghiệp WJ/T 9038.3-2004: thử độ nhạy tia lửa tĩnh điện.

Ở nhiệt độ phòng, các đỉnh đặc trưng của phối tử gốc perchlorat trong phổ hấp thụ hồng ngoại nằm trong khoảng từ 1070 đến 1100 cm^{-1} (tương ứng với dao động hóa trị không đối xứng) và 617 đến 637 cm^{-1} (tương ứng với dao động biến dạng không đối xứng). Các đỉnh đặc trưng của phối tử gốc nitrat trong phổ hấp thụ hồng ngoại nằm trong khoảng từ 1375 đến 1390 cm^{-1} (tương ứng với dao động hóa trị không đối xứng) và 845 đến 860 cm^{-1} (tương ứng với dao động biến dạng không đối xứng).

Theo phương án thực hiện ưu tiên, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$ (được ghi là DAP-1), và được kết tinh theo nhóm không gian lập phương $Pa-3$ ở 223 K, với chiều dài ô là 14,1537(1) Å. Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là khoảng: $12,3 \pm 0,5^\circ$, $21,5 \pm 0,5^\circ$, $24,9 \pm 0,5^\circ$, $27,9 \pm 0,5^\circ$, $35,6 \pm 0,5^\circ$ và $37,2 \pm 0,5^\circ$. Kết quả phân tích ổn định nhiệt cho thấy rằng nhiệt độ nổ của hợp chất có thể lên tới 360 °C. Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt lượng tỏa ra ở 360 °C là 4398 J/g. Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy DAP-1 không nhạy cảm về độ nhạy va chạm, độ nhạy ma sát và độ nhạy tia lửa tĩnh điện theo Tiêu chuẩn quân sự quốc gia. Theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang (BAM), độ nhạy va chạm của DAP-1 là khoảng 17 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 36 N. Điểm nổ của DAP-1 là 340 °C (phương pháp độ trễ 5 giây). Nhiệt phát nổ, tốc độ phát nổ và giá trị áp suất phát nổ thu được theo Lý thuyết chức năng mật độ (DFT) tương ứng là 1,53 kcal/g, 8,85 km/s và 37,31 GPa.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ (được ghi là DAP-2), và được kết tinh theo nhóm không

gian lập phương $Pa-3$ ở 223 K, với chiều dài ô là 14,2910(1)Å. Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $12,15\pm0,5^\circ$, $21,27\pm0,5^\circ$, $24,63\pm0,5^\circ$, $27,64\pm0,5^\circ$, $35,20\pm0,5^\circ$ và $36,89\pm0,5^\circ$. Kết quả phân tích ổn định nhiệt cho thấy nhiệt độ phát nổ của hợp chất có thể là 362°C . Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt giải phóng ở nhiệt độ 377°C là 4076 J/g . Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-2 là khoảng 16 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 42 N. Nhiệt phát nổ, tốc độ phát nổ và giá trị áp suất phát nổ thu được theo lý thuyết DFT tương ứng là $1,46\text{ kcal/g}$, $8,64\text{ km/s}$ và $35,73\text{ GPa}$.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Rb}(\text{ClO}_4)_3]$ (được ghi là DAP-3), và được kết tinh theo nhóm không gian lập phương $Pa-3$ ở 223 K, với chiều dài ô là 14,453(2)Å. Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $12,0\pm0,5^\circ$, $21,0\pm0,5^\circ$, $24,3\pm0,5^\circ$, $27,3\pm0,5^\circ$, $34,7\pm0,5^\circ$ và $36,4\pm0,5^\circ$. Kết quả phân tích ổn định nhiệt cho thấy nhiệt độ phát nổ của hợp chất có thể lên đến 343°C . Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt giải phóng ở nhiệt độ 369°C là 3797 J/g . Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-3 là khoảng 22 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 28 N. Nhiệt phát nổ, tốc độ phát nổ và giá trị áp suất phát nổ thu được theo lý thuyết DFT tương ứng là $1,33\text{ kcal/g}$, $8,43\text{ km/s}$ và $35,14\text{ GPa}$.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$ (được ghi là DAP-4), và được kết tinh theo nhóm không gian lập phương $Pa-3$ ở 223 K, với chiều dài ô là 14,4264(1)Å. Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $12,0\pm0,5^\circ$, $21,0\pm0,5^\circ$, $24,4\pm0,5^\circ$, $27,3\pm0,5^\circ$, $34,8\pm0,5^\circ$ và $36,5\pm0,5^\circ$. Kết quả phân tích ổn định nhiệt cho thấy nhiệt độ phát nổ của hợp chất có thể lên đến 370°C . Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt giải phóng ở nhiệt độ 364°C là 5177 J/g . Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-4 là khoảng 23 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 36 N.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(C_6H_{14}N_2O_2)[K(ClO_4)_3]$ (được ghi là DAP-O22), và được kết tinh theo nhóm không gian lập phương $Fm-3c$ ở 298 K, với chiều dài ô là 14,745(3)Å. Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $11,9\pm0,5^\circ$, $20,8\pm0,5^\circ$, $24,1\pm0,5^\circ$, $27,0\pm0,5^\circ$, $34,4\pm0,5^\circ$ và $36,1\pm0,5^\circ$. Kết quả phân tích ổn định nhiệt cho thấy nhiệt độ phát nổ của hợp chất có thể là 354 °C. Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt lượng tỏa ra ở 358 °C là 5424 J/g. Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-O22 là khoảng 11 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 14 N.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(C_6H_{14}N_2O)[K(ClO_4)_3]$ (được ghi là DAP-O12). Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $12,1\pm0,5^\circ$, $21,1\pm0,5^\circ$, $24,4\pm0,5^\circ$, $27,3\pm0,5^\circ$, $34,8\pm0,5^\circ$ và $36,5\pm0,5^\circ$.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $((C_6H_{14}N_2O_2)[NH_4(ClO_4)_3])$ (được ghi là DAP-O24). Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $11,9\pm0,5^\circ$, $20,8\pm0,5^\circ$, $24,0\pm0,5^\circ$, $27,0\pm0,5^\circ$, $34,4\pm0,5^\circ$ và $36,0\pm0,5^\circ$. Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt lượng tỏa ra ở 357 °C là 4632 J/g. Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-O24 là khoảng 4 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 32 N.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(C_4H_{12}N_2)[Na(ClO_4)_3]$ (được ghi là PAP-1). Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $12,6\pm0,5^\circ$, $21,7\pm0,5^\circ$, $22,4\pm0,5^\circ$, $22,7\pm0,5^\circ$, $25,4\pm0,5^\circ$, $26,8\pm0,5^\circ$, $27,2\pm0,5^\circ$, $37,7\pm0,5^\circ$ và $38,4\pm0,5^\circ$. Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt giải phóng ở 375 °C là 4685 J/g.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(C_4H_{12}N_2)[NH_4(ClO_4)_3]$ (được ghi là PAP-4). Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt lượng tỏa ra ở 356 °C là 3780 J/g.

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(C_6H_{14}N_2)[K(NO_3)_3]$ (được ghi là DAN-2). Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $12,6\pm 0,5^\circ$, $17,9\pm 0,5^\circ$, $22,0\pm 0,5^\circ$, $25,5\pm 0,5^\circ$, $28,6\pm 0,5^\circ$, $31,3\pm 0,5^\circ$, $36,4\pm 0,5^\circ$, $38,7\pm 0,5^\circ$, $40,9\pm 0,5^\circ$ và $43,0\pm 0,5^\circ$. Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt giải phóng ở $177^\circ C$ là 1222 J/g . Kết quả mô tả đặc điểm an toàn cho thấy theo tiêu chuẩn của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAN-2 là khoảng 29 J , và độ nhạy ma sát là trên 360 N .

Theo phương án thực hiện ưu tiên khác, hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng là $(C_6H_{14}N_2)[NH_4(NO_3)_3]$ (được ghi là DAN-4). Góc 2θ xác định các đỉnh đặc trưng của mẫu nhiễu xạ bột tia X (tia X Cu- $K\alpha$) của hợp chất ở nhiệt độ phòng là: $10,3\pm 0,5^\circ$, $17,7\pm 0,5^\circ$, $20,4\pm 0,5^\circ$, $23,9\pm 0,5^\circ$, $24,8\pm 0,5^\circ$, $27,0\pm 0,5^\circ$, $29,7\pm 0,5^\circ$, $30,5\pm 0,5^\circ$, $32,2\pm 0,5^\circ$ và $37,0\pm 0,5^\circ$. Kết quả đo nhiệt lượng quét vi sai cho thấy nhiệt giải phóng ở $170^\circ C$ là 1098 J/g .

Phương án thực hiện 1

Tổng hợp và kiểm tra $(C_6H_{14}N_2)[Na(ClO_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm $112,88\text{ g}$ 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan vào 100 ml nước, tiếp đó thêm $360,00\text{ g}$ dung dịch axit perchloric nồng độ $70\text{-}72\%$ theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút ;

2) thêm $140,52\text{ g}$ monohydrat natri perchlorat vào 50 ml nước, rồi tiếp đó khuấy ở nhiệt độ thường để hòa tan monohydrat natri perchlorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 30 phút , rồi tiếp đó lọc hỗn hợp, rửa cặn ba lần bằng etanol, và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(C_6H_{14}N_2)[Na(ClO_4)_3]$ (ký hiệu DAP-1) với hiệu suất khoảng 80% .

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-1

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
12,3	7,22
18,6	4,78
21,5	4,14
24,9	3,58
25,7	3,47
27,9	3,20
28,6	3,12
33,8	2,65
35,6	2,52
36,1	2,48
37,2	2,41
37,8	2,38

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 2. Sơ đồ cấu trúc tinh thể ba chiều được minh họa trên Fig.1. Có thể thấy trên Fig.1: ion Na^+ tại vị trí B được nối với 6 anion ClO_4^- liền kề tại các vị trí X, và mỗi anion ClO_4^- được nối với hai ion Na^+ liền kề, do đó tạo thành khung anion ba chiều bao gồm các đơn vị lồng lập phương. Khoảng của mỗi đơn vị lồng lập phương được lấp đầy bởi các cation hữu cơ tại các vị trí A, cụ thể là 1,4-dihydroxy-1,4-diazodixyclo[2,2,2]octan-1,4-diium ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}$).

Bảng 2. Dữ liệu tinh thể học tia X đơn tinh thể cho DAP-1

Phức	DAP-1
Công thức	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{NaO}_{12}$
Trọng lượng công thức	435,53
Nhiệt độ (K)	223(2)

Hệ tinh thể	Lập phương
Nhóm không gian	<i>Pa-3</i>
<i>a</i> / Å	14,1537(1)
<i>V</i> / Å ³	2835,37(4)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	2,041
ảnh phản xạ được thu thập	15434
ảnh phản xạ duy nhất	1291
<i>R</i> _{int}	0,0253
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	0,0259
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b]	0,0681
<i>R</i> ₁ (tất cả dữ liệu)	0,0304
<i>wR</i> ₂ (tất cả dữ liệu)	0,0714
GOF trên <i>F</i> ²	1,057
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	0,996

$$^{[a]}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, ^{[b]}wR_2 = \{ \Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \Sigma w[(F_o)^2]^2 \}^{1/2}$$

Đặc tính phổ hồng ngoại của DAP-1:

Phổ hồng ngoại của DAP-1 như được minh họa trên Fig.3. Có thể thấy trên Fig.3: đỉnh đặc trưng của các thành phần hữu cơ là các đỉnh dao động hóa trị 3452, 3188, 3055, 3013, 2924, 2795 và 2706 cm⁻¹ của một nhóm -CH₂-; đỉnh dao động hóa trị của NH⁺ là 2606 cm⁻¹; và các đỉnh đặc trưng của gốc perclorat là dao động hóa trị không đối xứng 1078 cm⁻¹ và dao động biến dạng không đối xứng 627 cm⁻¹.

Đặc tính ổn định nhiệt của DAP-1:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAP-1 như được minh họa trên Fig.4. Có thể thấy trên Fig.4: trong điều kiện lượng tải mẫu là 3,291 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng DAP-1 theo phương án thực hiện 1 phát nổ ở 360 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của DAP-1:

Đường cong DSC của DAP-1 như được minh họa trên Fig.5. Có thể thấy trên Fig.5: hợp chất năng lượng DAP-1 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 1 bị phân hủy ở 360 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 4398 J/g).

Đặc tính nhạy va chạm, ma sát, nhiệt và tính điện của DAP-1:

Độ nhạy va chạm, ma sát và nhiệt được kiểm tra theo tiêu chuẩn GJB772A-97. Độ nhạy va chạm được kiểm tra bằng phương pháp xác suất nổ 601.1. Trong quá trình kiểm tra (trọng lượng búa là 10 kg, và chiều cao rơi là 500 mm), xác suất nổ của TNT là 9/25, nhưng xác suất nổ của DAP-1 là 0%. Độ nhạy ma sát được kiểm tra bằng phương pháp xác suất nổ 602.1. Trong quá trình kiểm tra (2,45 MPa và góc xoay 80 độ), xác suất nổ của PETN là 2/25, nhưng xác suất nổ của DAP-1 là 0%. Phương pháp kiểm tra độ nhạy nhiệt là phương pháp độ trễ 5 giây điểm nổ 606.1. DAP-1 được xác định phát nổ đột ngột ở 340 °C, điều đó cho thấy điểm nổ của DAP-1 là 340 °C. Phương pháp kiểm tra độ nhạy tĩnh điện là phần thứ ba của phương pháp thử nghiệm vật liệu nổ khởi đầu công nghiệp WJ/T 9038.3-2004: kiểm tra độ nhạy tia lửa tĩnh điện. Điện áp kích hoạt một nửa V_{50} của 25 mg mẫu thử là 4,77 kV (độ lệch chuẩn là 0,21 kV) và năng lượng kích hoạt một nửa E_{50} là 0,53 J, cụ thể là độ nhạy tia lửa tĩnh điện của DAP-1 là 21,2 J.

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-1 là khoảng 17 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 36 N.

Giá trị nhiệt phát nổ, áp suất phát nổ và tốc độ phát nổ của hợp chất năng lượng DAP-1 thu được theo lý thuyết DFT:

Giá trị nhiệt phân hủy (giá trị entanpy phân hủy ΔH_{det}) của DAP-1 là khoảng 1,53 kcal/g được tính toán trên cơ sở DFT (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422), cao hơn so với vật liệu năng lượng quân sự đang sử dụng HMX (1,26 kcal/g) và RDX (1,27 kcal/g). Mật độ năng lượng là 3,11 kcal/cm³ thu được khi chuyển đổi mật độ tinh thể ở 223 K, cũng cao hơn so với các vật liệu năng lượng quân sự hiện đang sử dụng HMX (2,38 kcal/cm³) và RDX (2,29 kcal/cm³). Theo công thức Kamlet-Jacob, DAP-1 có tốc độ phát nổ khoảng 8,85 km/s và áp suất phát nổ khoảng 37,31 GPa, tương đương với các giá trị tương ứng của các vật liệu năng lượng quân sự hiện đang sử dụng (HMX: tốc độ phát nổ 9,10 km/s và áp suất phát nổ 39,50 GPa; RDX: tốc độ phát nổ 8,80 km/s và áp suất nổ 33,80 GPa).

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-1 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như clorua kim loại và cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-1 có thể tạo ra 12 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 3 mol cacbon nguyên tử và 1 mol natri clorua rắn còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, mỗi mol DAP-1 tạo ra 1 mol natri clorua rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 2

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 2,24 g 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan vào 100 ml nước, tiếp đó thêm 5,74 g dung dịch axit perchloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút;

2) thêm 2,77 g kali perchlorat vào 100 ml nước, rồi tiếp đó gia nhiệt và khuấy hỗn hợp để hòa tan kali perchlorat,

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 30 phút, lọc hỗn hợp, rửa cặn ba lần bằng etanol, và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ (ký hiệu DAP-2) với hiệu suất khoảng 90%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 3,

Bảng 3. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-2

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
11,9	7,43
12,2	7,28
17,3	5,12
21,3	4,17
23,8	3,73
24,63	3,61
27,6	3,23
35,2	2,55
36,9	2,43
37,4	2,40

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 4.

Bảng 4. Dữ liệu tinh thể học tia X đơn tinh thể cho DAP-2

Phức	DAP-2
Công thức	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{KO}_{12}$
Trọng lượng công thức	451,64
Nhiệt độ (K)	223(2)
Hệ tinh thể	Lập phương
Nhóm không gian	$Pa-3$
$a/\text{\AA}$	14,2910(1)
$V/\text{\AA}^3$	2918,69(4)
Z	8
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	2,056
ảnh phản xạ được thu thập	5749
ảnh phản xạ duy nhất	1254
R_{int}	0,0348
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0,0285
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{[b]}$	0,0691
R_1 (tất cả dữ liệu)	0,0394

wR_2 (tất cả dữ liệu)	0,0761
GOF trên F^2	1,100
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	0,999

$$^{[a]}R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|, ^{[b]}wR_2 = \{\Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2/\Sigma w[(F_o)^2]^2\}^{1/2}$$

Đặc tính ổn định nhiệt của DAP-1:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAP-2 như được minh họa trên Fig.6. Có thể thấy trên Fig.6: trong điều kiện lượng tải mẫu là 6,65 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng DAP-2 theo phương án thực hiện 2 phát nổ ở 362 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của DAP-2:

Đường cong DSC của DAP-2 như được minh họa trên Fig.7. Có thể thấy trên Fig.7: hợp chất năng lượng DAP-2 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 2 bị phân hủy ở 377 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 4076 J/g).

Đặc tính nhạy va chạm và ma sát của DAP-2:

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-2 là khoảng 16 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 42 N.

Giá trị nhiệt phát nổ, áp suất phát nổ và tốc độ phát nổ của hợp chất năng lượng DAP-2 thu được theo lý thuyết DFT:

Giá trị nhiệt phân hủy (giá trị entanpy phân hủy ΔH_{det}) của DAP-2 là khoảng 1,46 kcal/g được tính toán trên cơ sở DFT (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422), cao hơn so với vật liệu năng lượng quân sự đang sử dụng HMX (1,26 kcal/g) và RDX (1,27 kcal/g). Mật độ năng lượng là 3,11 kcal/cm³ thu được khi chuyển đổi mật độ tinh thể ở 223 K, cũng cao hơn so với các vật liệu năng lượng quân sự hiện đang sử dụng HMX (2,38 kcal/cm³) và RDX (2,29 kcal/cm³). Theo công thức Kamlet-Jacob, DAP-2 có tốc độ phát nổ khoảng 8,64 km/s và áp suất phát nổ khoảng 35,73 Gpa.

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-2 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134,

1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như clorua kim loại và cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-2 có thể tạo ra 12 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 3 mol cacbon nguyên tử và 1 mol kali clorua rắn còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, mỗi mol DAP-2 tạo ra 1 mol kali clorua rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 3

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Rb}(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 2,24 g 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan vào 100 ml nước, tiếp đó thêm 5,74 g dung dịch axit perchloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút;

2) thêm 3,70 g rubidi perchlorat vào 100 ml nước, rồi tiếp đó gia nhiệt và khuấy hỗn hợp để hòa tan rubidi perchlorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 30 phút, lọc hỗn hợp, rửa cặn ba lần bằng etanol, và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Rb}(\text{ClO}_4)_3]$ (ký hiệu DAP-3) với hiệu suất khoảng 85%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 5.

Bảng 5. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-3

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
12,0	7,36

17,1	5,19
21,0	4,23
23,6	3,77
24,3	3,66
27,3	3,27
27,0	2,98
34,7	2,58
36,4	2,47
36,9	2,43
39,0	2,31

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 6.

Bảng 6. Dữ liệu tinh thể học tia X đơn tinh thể cho DAP-3

Phức	DAP-3
Công thức	$C_6H_{14}Cl_3N_2RbO_{12}$
Trọng lượng công thức	498,01
Nhiệt độ (K)	223(2)
Hệ tinh thể	Lập phương
Nhóm không gian	$Pa-3$
$a/ \text{\AA}$	14,453(2)
$V/ \text{\AA}^3$	3018,9(7)
Z	8
$D_c / g \text{ cm}^{-3}$	2,191
ảnh phản xạ được thu thập	14540
ảnh phản xạ duy nhất	978
R_{int}	0,0463
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0,0254
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{[b]}$	0,0669
R_1 (tất cả dữ liệu)	0,0262
wR_2 (tất cả dữ liệu)	0,0676
GOF trên F^2	1,078

Hoàn chỉnh (dữ liệu)	0,996
----------------------	-------

$$^{[a]}R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|, ^{[b]}wR_2 = \{\Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2/\Sigma w[(F_o)^2]^2\}^{1/2}$$

Đặc tính ổn định nhiệt của DAP-3:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAP-3 như được minh họa trên Fig.8. Có thể thấy trên Fig.8: trong điều kiện lượng tải mẫu là 4,45 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng DAP-3 theo phương án thực hiện 3 phát nổ ở 343 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của DAP-3:

Đường cong DSC của DAP-3 như được minh họa trên Fig.9. Có thể thấy trên Fig.9: hợp chất năng lượng DAP-3 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 3 bị phân hủy ở 369 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 3797 J/g).

Đặc tính nhạy va chạm và ma sát của DAP-3:

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-3 là khoảng 22 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 28 N.

Giá trị nhiệt phát nổ, áp suất phát nổ và tốc độ phát nổ của hợp chất năng lượng DAP-3 thu được theo lý thuyết DFT:

Giá trị nhiệt phân hủy (giá trị entanpy phân hủy ΔH_{det}) của DAP-3 là khoảng 1,33 kcal/g được tính toán trên cơ sở DFT (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422), cao hơn so với vật liệu năng lượng quân sự đang sử dụng HMX (1,26 kcal/g) và RDX (1,27 kcal/g). Mật độ năng lượng là 2,92 kcal/cm³ thu được khi chuyển đổi mật độ tinh thể ở 223 K, cũng cao hơn so với các vật liệu năng lượng quân sự hiện đang sử dụng HMX (2,38 kcal/cm³) và RDX (2,29 kcal/cm³). Theo công thức Kamlet-Jacob, DAP-3 có tốc độ phát nổ khoảng 8,43 km/s và áp suất phát nổ khoảng 35,14 Gpa.

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-3 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon

dioxit, và các chất rắn như clorua kim loại và cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-3 có thể tạo ra 12 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 3 mol cacbon nguyên tử và 1 mol rubidi clorua rắn còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, mỗi mol DAP-3 tạo ra 1 mol rubidi clorua rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 4

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 2,24 g 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan vào 5 ml nước, tiếp đó thêm 5,74 g dung dịch axit perchloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút;

2) thêm 2,35 g amoni perchlorat vào 10 ml nước, rồi tiếp đó khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường để hòa tan amoni perchlorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 10 phút, lọc hỗn hợp, rửa cặn ba lần bằng etanol, và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$ (ký hiệu DAP-4) với hiệu suất khoảng 90%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 7.

Bảng 7. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-4

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
12,0	7,35
21,0	4,22
22,0	4,05

23,5	3,78
23,7	3,75
24,4	3,65
27,3	3,26
34,8	2,58
36,5	2,46
37,0	2,43

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 8.

Bảng 8. Dữ liệu kiểm tra tinh thể của DAP-4

Phức	DAP-4
Công thức	$C_6H_{18}Cl_3N_3O_{12}$
Trọng lượng công thức	430,56
Nhiệt độ (K)	223(2)
Hệ tinh thể	Lập phương
Nhóm không gian	$Pa-3$
$a/\text{\AA}$	14,4264(1)
$V/\text{\AA}^3$	3002,44(4)
Z	8
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1,887
ảnh phản xạ được thu thập	13016
ảnh phản xạ duy nhất	1609
R_{int}	0,0353
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0,0323
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{[b]}$	0,1127
R_1 (tất cả dữ liệu)	0,0378
wR_2 (tất cả dữ liệu)	0,1167
GOF trên F^2	0,9792
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	1,000

$$^{[a]}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, \quad ^{[b]}wR_2 = \{\Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \Sigma w[(F_o)^2]^2\}^{1/2}$$

Đặc tính ổn định nhiệt của DAP-4:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAP-4 như được minh họa trên Fig.10. Có thể thấy trên Fig.10: trong điều kiện lượng tải mẫu là 4,825 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng DAP-4 theo phương án thực hiện 4 phát nổ ở 370 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của DAP-4:

Đường cong DSC của DAP-4 như được minh họa trên Fig.11. Có thể thấy trên Fig.11: hợp chất năng lượng DAP-4 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 4 bị phân hủy ở 364 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 5177 J/g).

Đặc tính nhạy va chạm và ma sát của DAP-4:

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-4 là khoảng 23 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 36 N.

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-4 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-4 có thể tạo ra 14,25 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 3,75 mol cacbon nguyên tử còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, DAP-4 không tạo ra dư lượng chất rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 5

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) cho 1,01 g 1,4-diazabixyclo[2,2,2]octan vào bình, thêm từ từ 6,0 g hydro peroxit nồng độ 30% theo khối lượng, qua đó thu được dung dịch 1,4-diazabixyclo[2,2,2]octan 1,4-dioxit, tiếp đó thêm 2,64 g dung dịch axit percloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp trong 20 phút;

2) thêm 0,42 g kali perclorat vào 20 ml nước, tiếp đó gia nhiệt hỗn hợp cho đến khi hỗn hợp sôi, rồi khuấy hỗn hợp để hòa tan kali perclorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 10 phút, và giữ hỗn hợp để từ từ tạo ra tinh thể; lọc tinh thể, và rửa tinh thể ba lần bằng etanol; rồi sấy chân không tinh thể đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit ($C_6H_{14}N_2O_2$)[K(ClO₄)₃] (DAP-O22) với hiệu suất khoảng 55%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 9.

Bảng 9. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-O22

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
11,9	7,41
17,0	5,22
20,8	4,26
24,1	3,69
27,0	3,29
28,2	3,16
34,4	2,60
36,1	2,49
36,6	2,45
38,4	2,34

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 10.

Bảng 10. Dữ liệu kiểm tra tinh thể của DAP-O22

Phức	DAP-O22
Công thức	$C_6H_{14}Cl_3N_2KO_{14}$
Trọng lượng công thức	469,53
Nhiệt độ (K)	298(2)
Hệ tinh thể	Lập phương
Nhóm không gian	$Fm-3c$
$a/\text{\AA}$	14,745(3)
$V/\text{\AA}^3$	3205,78
Z	8
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1,946
ảnh phản xạ được thu thập	606
ảnh phản xạ duy nhất	154
R_{int}	0,0265
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0,0427
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{[b]}$	0,1022
R_1 (tất cả dữ liệu)	0,0658
wR_2 (tất cả dữ liệu)	0,1172
GOF trên F^2	1,066
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	0,911

$$^{[a]}R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|, ^{[b]}wR_2 = \{\Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2/\Sigma w[(F_o)^2]^2\}^{1/2}$$

Đặc tính ổn định nhiệt của DAP-O22:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAP-O22 như được minh họa trên Fig.12. Có thể thấy trên Fig.12: trong điều kiện lượng tải mẫu là 4,175 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng DAP-O22 theo phương án thực hiện 5 bị phân hủy ở 354 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của DAP-O22:

Đường cong DSC của DAP-O22 như được minh họa trên Fig.13. Có thể thấy trên Fig.13: hợp chất năng lượng DAP-O22 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 5 bị phân hủy ở 358 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 3797 J/g).

Đặc tính nhạy va chạm và ma sát của DAP-O22:

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhạy va chạm của DAP-O22 là khoảng 11 J, và độ nhạy ma sát là khoảng 14 N.

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-O22 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như clorua kim loại và cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-O22 có thể tạo ra 13 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, 2 mol cacbon nguyên tử và 1 mol kali clorua rắn còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, mỗi mol DAP-O22 tạo ra 1 mol kali clorua rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 6

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) cho 1,01 g 1,4-diazabixyclo[2,2,2]octan vào bình trong bể đá, bổ sung chậm và từ từ 2,0 g hydro peroxit nồng độ 30% theo khối lượng, qua đó thu được dung dịch 1,4-diazabixyclo[2,2,2]octan 1-oxit, tiếp đó thêm 2,64 g dung dịch axit percloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp trong 20 phút;

2) thêm 0,42 g kali perclorat vào 20 ml nước, tiếp đó gia nhiệt hỗn hợp cho đến khi sôi, và khuấy hỗn hợp để hòa tan kali perclorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 10 phút và giữ hỗn hợp để từ từ tạo ra tinh thể; lọc tinh thể, và rửa tinh thể ba lần bằng etanol, và sấy chân không tinh thể đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác

định là hợp chất loại perovskit ($C_6H_{14}N_2O$)[K(ClO₄)₃] (DAP-O12) với hiệu suất khoảng 30%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 11.

Bảng 11. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-O12

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
12,1	7,33
17,1	5,18
21,1	4,22
24,4	3,64
27,3	3,26
28,2	3,17
34,8	2,58
36,5	2,46
37,1	2,42
38,4	2,34
39,8	2,26

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-O12 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như clorua kim loại và cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-O12 có thể tạo ra 12,5 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 2,5 mol cacbon nguyên tử và 1 mol kali clorua rắn còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH₄ClO₄ thường được sử dụng) được trộn lẫn, mỗi mol DAP-O22 tạo ra 1 mol kali clorua rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 7

Tổng hợp và kiểm tra $(C_6H_{14}N_2O_2)[NH_4(ClO_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) cho 0,34 g 1,4-diazabixyclo[2,2,2]octan vào bình, bổ sung chậm và từ từ 0,69 g hydro peroxit nồng độ 30% theo khối lượng ở nhiệt độ thường, qua đó thu được dung dịch 1,4-diazabixyclo[2,2,2]octan 1,4-dioxit, tiếp đó thêm 0,86 g dung dịch axit perchloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp trong 20 phút;

2) thêm 0,41 g kali perchlorat vào 20 ml nước, khuấy hỗn hợp để hòa tan kali perchlorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy hỗn hợp trong 10 phút, và giữ hỗn hợp để từ từ tạo ra tinh thể; lọc tinh thể, và rửa tinh thể ba lần bằng etanol; và sấy chân không tinh thể đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(C_6H_{14}N_2O_2)[NH_4(ClO_4)_3]$ (DAP-O24) với hiệu suất khoảng 30%,

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.2, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 12.

Bảng 12. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAP-O24

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
11,9	7,46
20,8	4,27
23,4	3,80
24,0	3,70
27,0	3,30
29,6	3,02
34,4	2,61
36,0	2,49

36,5	2,46
38,4	2,34

Nhiệt lượng quét vi sai của DAP-O24:

Đường cong DSC của DAP-O24 như được minh họa trên Fig.14. Có thể thấy trên Fig.14: hợp chất năng lượng DAP-O24 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 7 bị phân hủy ở 357 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 4632 J/g).

Đặc tính nhảy va chạm và ma sát của DAP-O24:

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhảy va chạm của DAP-O24 là khoảng 4 J, và độ nhảy ma sát là khoảng 32 N.

Lượng khí được tạo ra bởi DAP-O24 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol DAP-O24 có thể tạo ra 15,25 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, 2,75 mol cacbon nguyên tử còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, DAP-O24 không tạo ra dư lượng chất rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 8

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 0,87 g piperazin vào 6 ml nước, tiếp đó thêm 1,7 ml dung dịch axit perchloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút;

2) thêm 1,24 g natri perclorat vào 7 ml nước, khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường để hòa tan natri perclorat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2); gia nhiệt hỗn hợp để cô đặc; khuấy hỗn hợp đặc trong 30 phút; lọc hỗn hợp, và rửa cặn ba lần bằng etanol; và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$ (ký hiệu PAP-1) với hiệu suất khoảng 50%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.15, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 13.

Bảng 13. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của PAP-1

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
12,6	7,01
21,7	4,09
22,4	3,96
22,7	3,92
24,0	3,70
25,4	3,51
26,8	3,32
27,2	3,27
37,7	2,38
38,4	2,34

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 14.

Bảng 14. Dữ liệu kiểm tra tinh thể của PAP-1

Phức	PAP-1
Công thức	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{NaO}_{12}$
Trọng lượng công thức	409,49

Nhiệt độ (K)	298(2)
Hệ tinh thể	Monoclinic
Nhóm không gian	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	10,1689(4)
$b/\text{\AA}$	9,7312(4)
$c/\text{\AA}$	13,2985(6)
$\beta/^\circ$	91,993(4)
$V/\text{\AA}^3$	1315,17(9)
Z	4
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	2,068
ảnh phản xạ được thu thập	11329
ảnh phản xạ duy nhất	2722
R_{int}	0,1187
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0,0731
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{[b]}$	0,2007
R_1 (tất cả dữ liệu)	0,0788
wR_2 (tất cả dữ liệu)	0,2103
GOF trên F^2	1,0292
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	0,9742

$$^{[a]}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, ^{[b]}wR_2 = \{\Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \Sigma w[(F_o)^2]^2\}^{1/2}$$

Đặc tính ổn định nhiệt của PAP-1:

Đường cong đo nhiệt trọng của PAP-1 như được minh họa trên Fig.16. Có thể thấy trên Fig.16: trong điều kiện lượng tải mẫu là 2,23 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng PAP-1 theo phương án thực hiện 8 phát nổ ở 367 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của PAP-1:

Đường cong DSC của PAP-1 như được minh họa trên Fig.17. Có thể thấy trên Fig.17: hợp chất năng lượng PAP-1 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 8 bị phân hủy ở 375°C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 4685 J/g).

Lượng khí được tạo ra bởi PAP-1 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như clorua kim loại và cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol PAP-1 có thể tạo ra 11,5 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 0,5 mol cacbon nguyên tử và 1 mol natri clorua rắn còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, mỗi mol PAP-1 tạo ra 1 mol natri clorua rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 9

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 0,8 ml nước amoniac vào 0,9 ml dung dịch axit percloric nồng độ 70-72% theo khối lượng, khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút, và tiếp đó thêm 1,6 ml dung dịch axit percloric nồng độ 70-72% theo khối lượng;

2) thêm lượng nước thích hợp vào 0,87 g piperazin, và khuấy ở nhiệt độ thường để hòa tan piperazin;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2); gia nhiệt hỗn hợp để cô đặc; và khuấy hỗn hợp cô đặc trong 30 phút; lọc hỗn hợp, rồi rửa cặn ba lần bằng etanol; và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$ (ký hiệu PAP-4) với hiệu suất khoảng 40%.

Nhiệt lượng quét vi sai của PAP-4:

Đường cong DSC của PAP-4 như được minh họa trên Fig.18. Có thể thấy trên Fig.18: hợp chất năng lượng PAP-4 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 9 bị phân hủy ở 356 °C và giải phóng một lượng lớn nhiệt (khoảng 3780 J/g).

Lượng khí được tạo ra bởi PAP-4 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ, halogen hydrua, nước và cacbon dioxit, và các chất rắn như cacbon nguyên tử (nếu các nguyên tử oxy không đủ để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các nguyên tử cacbon thành cacbon dioxit). Do đó, 1 mol PAP-4 có thể tạo ra 13,75 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 1,25 mol cacbon nguyên tử còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, PAP-4 không tạo ra dư lượng chất rắn sau khi nổ hoàn toàn.

Phương án thực hiện 10

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{K}(\text{NO}_3)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 1,12 g 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan vào lượng nước thích hợp, tiếp đó thêm 1,4 ml dung dịch axit nitric nồng độ 65% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường trong 5 phút;

2) thêm 1,01 g kali nitrat vào lượng nước thích hợp, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường để hòa tan kali nitrat;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy và lọc hỗn hợp, rửa cặn ba lần bằng etanol, và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{K}(\text{NO}_3)_3]$ (ký hiệu DAN-2) với hiệu suất khoảng 50%,

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.19, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 15.

Bảng 15. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAN-2

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
12,6	7,01
17,9	4,94
22,0	4,03
25,5	3,49
28,6	3,12
31,3	2,85
36,4	2,47
38,7	2,32
40,9	2,21
43,0	2,10

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 16.

Bảng 16. Dữ liệu tinh thể học tia X đơn tinh thể cho DAN-2

Phức	DAN-2
Công thức	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_5\text{KO}_9$
Trọng lượng công thức	339,32
Nhiệt độ (K)	298(2)
Hệ tinh thể	Lập phương
Nhóm không gian	$Pm-3m$
$a/\text{\AA}$	6,9512(1)
$V/\text{\AA}^3$	335,88(2)
Z	1
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1,678
ảnh phản xạ được thu thập	1919
ảnh phản xạ duy nhất	102
R_{int}	0,0684
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0,0648
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{[b]}$	0,1700
R_1 (tất cả dữ liệu)	0,0649

wR_2 (tất cả dữ liệu)	0,1702
GOF trên F^2	1,046
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	0,989

$$^{\text{[a]}}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, ^{\text{[b]}}wR_2 = \{ \Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \Sigma w[(F_o)^2]^2 \}^{1/2}$$

Đặc tính phổ hồng ngoại của DAN-2:

Phổ hồng ngoại của DAN-2 như được minh họa trên Fig.20. Có thể thấy trên Fig.20: đỉnh đặc trưng của gốc nitrat là dao động hóa trị không đối xứng 1385 cm^{-1} và dao động biến dạng không đối xứng 852 cm^{-1} .

Đặc tính ổn định nhiệt của DAN-2:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAN-2 như được minh họa trên Fig.21. Có thể thấy trên Fig.21: trong điều kiện lượng tải mẫu là 3,33 mg và tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút , hợp chất năng lượng DAN-2 theo phương án thực hiện 10 bắt đầu bị phân hủy ở 177°C .

Nhiệt lượng quét vi sai của DAN-2:

Đường cong DSC của DAN-2 như được minh họa trên Fig.22. Có thể thấy trên Fig.22: hợp chất năng lượng DAN-2 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 10 bị phân hủy dần dần ở 177°C (nhiệt giải phóng là khoảng 1222 J/g).

Đặc tính nhảy va chạm và ma sát của DAN-2:

Theo phương pháp kiểm tra của Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu liên bang, độ nhảy va chạm của DAN-2 là khoảng 29 J, và độ nhảy ma sát là khoảng 360 N.

Phương án thực hiện 11

Tổng hợp và kiểm tra $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{NH}_4(\text{NO}_3)_3]$

Phương pháp tổng hợp:

1) thêm 2,0 ml dung dịch axit nitric nồng độ 65% theo khối lượng vào 0,78 ml nước amoniac nồng độ 28% theo khối lượng, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường;

2) thêm 1,14 g 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan vào lượng nước thích hợp, và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ thường để hòa tan 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan;

3) trộn các dung dịch thu được trong bước 1) và 2), khuấy và lọc, rửa cặn ba lần bằng etanol, và sấy chân không cặn đã rửa để thu được chất rắn dạng bột màu trắng được xác định là hợp chất loại perovskit hexagon ($C_6H_{14}N_2$)[$NH_4(NO_3)_3$] (ký hiệu DAN-4) với hiệu suất khoảng 60%.

Đồ thị nhận dạng nhiễu xạ bột tia X:

Đồ thị nhiễu xạ bột tia X ở nhiệt độ phòng như được minh họa trên Fig.23, và các giá trị đỉnh đặc trưng được trình bày trên bảng 17.

Bảng 17. Giá trị đỉnh đặc trưng của nhiễu xạ bột tia X của DAN-4

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
10,3	8,60
17,7	5,02
20,4	4,35
23,9	3,72
24,8	3,58
27,0	3,30
29,7	3,00
30,5	2,93
32,2	2,78
37,0	2,43

Kiểm tra đặc tính cấu trúc đơn tinh thể:

Dữ liệu kiểm tra tinh thể chi tiết được trình bày trên bảng 18.

Bảng 18. Dữ liệu tinh thể học tia X đơn tinh thể cho DAN-4

Phức	DAN-4
Công thức	$C_6H_{18}N_6O_9$
Trọng lượng công thức	318,26

Nhiệt độ (K)	173(2)
Hệ tinh thể	Hexagonal
Nhóm không gian	<i>P</i> -62 <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10,0879(1)
<i>c</i> / Å	7,1304(1)
<i>V</i> / Å ³	628,41(2)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1,682
ảnh phản xạ được thu thập	10135
ảnh phản xạ duy nhất	484
<i>R</i> _{int}	0,0825
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	0,0395
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b]	0,1235
<i>R</i> ₁ (tất cả dữ liệu)	0,0395
<i>wR</i> ₂ (tất cả dữ liệu)	0,1235
GOF trên <i>F</i> ²	1,211
Hoàn chỉnh (dữ liệu)	1,000

$$^{[a]}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, ^{[b]}wR_2 = \{ \Sigma w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \Sigma w[(F_o)^2]^2 \}^{1/2}$$

Đặc tính ổn định nhiệt của DAN-4:

Đường cong đo nhiệt trọng của DAN-4 như được minh họa trên Fig.24. Có thể thấy trên Fig.24: trong điều kiện lượng tải mẫu là 6,42 mg và tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, hợp chất năng lượng DAN-4 theo phương án thực hiện 11 bị phân hủy ở 167 °C.

Nhiệt lượng quét vi sai của DAN-4:

Đường cong DSC của DAN-4 như được minh họa trên Fig.25. Có thể thấy trên Fig.25: hợp chất năng lượng DAN-4 dạng bột ở trạng thái không tải theo phương án thực hiện 11 bắt đầu bị phân hủy ở 170 °C (nhiệt giải phóng khoảng 1098 J/g).

Lượng khí được tạo ra bởi DAN-4 trên số mol

Đối với đánh giá về các sản phẩm thu được từ quá trình nổ hoàn toàn vật liệu năng lượng trong môi trường không có oxy, theo tài liệu (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134,

1422; J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4575; Chem. Eur. J. 2016, 22, 1141), các sản phẩm phân hủy cuối cùng bao gồm các chất khí như nitơ và nước, và các chất rắn như cacbon nguyên tử (coi như các nguyên tử oxy được ưu tiên kết hợp với các nguyên tử hydro tạo thành nước). Do đó, 1 mol DAN-4 có thể tạo ra 12 mol chất khí sau khi nổ hoàn toàn trong môi trường không có oxy, với 6 mol cacbon nguyên tử còn lại. Trong điều kiện có đủ lượng chất oxy hóa (cụ thể như NH_4ClO_4 thường được sử dụng) được trộn lẫn, DAN-4 không tạo ra dư lượng chất rắn sau khi nổ hoàn toàn. Đặc biệt là, do không có các nguyên tố halogen, DAN-4 không tạo ra khí hydro halogenua sau vụ nổ, do đó làm giảm tín hiệu đặc trưng trong ứng dụng thực tế và giảm ô nhiễm môi trường.

Hợp chất năng lượng loại perovskit theo sáng chế có nhiệt phát nổ cao, mật độ năng lượng cao, tốc độ phát nổ cao, áp suất nổ cao, độ an toàn cao và độ nhạy va chạm, ma sát và tĩnh điện rất thấp, với đặc tính không bay hơi, không phân hủy và không hút ẩm. Hợp chất có thể được sản xuất theo mẻ từ nguyên liệu thô rẻ tiền và sẵn có thông qua quy trình tổng hợp đơn giản mà không có sản phẩm phụ.

Hợp chất năng lượng loại perovskit theo sáng chế có thể có một số hiệu quả không có trong kỹ thuật hiện nay khi được sử dụng làm vật liệu năng lượng như thuốc nổ. Mặc dù anion perchlorat là một phối tử năng lượng, nhưng hầu hết các hợp chất chứa perchlorat hiện nay không thể được sử dụng làm vật liệu năng lượng trong thực tế do những hạn chế khác nhau (xem “Vật liệu năng lượng cao: Thuốc phóng, Chất nổ và Pháo hoa”, trang 28, Jai Prakash Agrawal, Nhà xuất bản Wiley-VCH, 2010). Cụ thể, các loại muối perchlorat phổ biến như natri perchlorat và liti perchlorat có tính hút ẩm cao, còn kali perchlorat được sử dụng làm chất chống oxy hóa cho bom chiếu sáng, nhưng sau đó nó đã bị phát hiện có độ nhạy va chạm quá mức và dễ phát nổ trong quá trình vận chuyển. Nhiệt phát nổ theo lý thuyết của amoni perchlorat, vẫn được phân loại là thuốc nổ, chỉ là 1972 J/g, thấp hơn nhiều so với mức nhiệt phát nổ của hợp chất năng lượng theo sáng chế. Tuy nhiên, ngay cả khi hợp chất loại perovskit theo sáng chế có chứa các phối tử nổ như vậy, nó vẫn có thể duy trì tính ổn định nhiệt tốt và đặc tính không hút ẩm, làm cho nó trở thành vật liệu năng lượng với độ an toàn cao và dễ dàng lưu trữ. Đồng thời, do giàu phối tử năng lượng, các anion năng lượng oxy hóa được sắp xếp xen kẽ và giảm các cation hữu cơ trong không gian, mật độ tinh thể cao, khả năng nổ tức thời mạnh mẽ, mật độ năng lượng cao, và nhiệt phát nổ, áp suất phát nổ và tốc độ phát nổ cao, hợp chất

năng lượng loại perovskit, dưới dạng thuốc nổ, đã tạo ra một bước nhảy vọt về hiệu suất so với kỹ thuật hiện nay.

Các phương án thực hiện ưu tiên được đề mô tả trên đây nhằm mục đích làm rõ sáng chế, nhưng sáng chế không bị giới hạn bởi các phương án thực hiện được mô tả. Bất kỳ biến thể, sửa đổi, thay thế, kết hợp và đơn giản hóa nào khác được thực hiện mà không nằm ngoài tinh thần và lý thuyết của sáng chế đều thuộc phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu năng lượng bao gồm hợp chất loại perovskit ABX_3 , trong đó X trong hợp chất loại perovskit ít nhất là một phối tử năng lượng anion.
2. Vật liệu năng lượng theo điểm 1, trong đó X ít nhất là một phối tử năng lượng anion oxy hóa.
3. Vật liệu năng lượng theo điểm 1, trong đó X ít nhất là một phối tử năng lượng anion hóa trị một.
4. Vật liệu năng lượng theo điểm 1, trong đó X ít nhất là một phối tử năng lượng chứa halogen.
5. Vật liệu năng lượng theo điểm 1, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , ONC^- hoặc $N(NO_2)_2^-$, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.
6. Vật liệu năng lượng theo điểm 5, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.
7. Vật liệu năng lượng theo điểm 5, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- , BrO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.
8. Vật liệu năng lượng theo điểm 5, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp của chúng.
9. Vật liệu năng lượng theo điểm 5, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp của chúng.
10. Vật liệu năng lượng theo điểm 5, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- .
11. Vật liệu năng lượng theo điểm 5, trong đó phối tử năng lượng anion là NO_3^- .
12. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là cation hữu cơ.
13. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là cation hữu cơ khử.
14. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là cation hữu cơ chứa nitơ.

15. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là cation hữu cơ dị vòng chứa nitơ.

16. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là cation hữu cơ dị vòng sáu phần tử chứa nitơ.

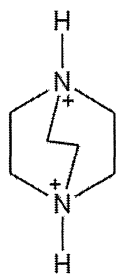
17. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là cation hữu cơ hóa trị hai.

18. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A ít nhất là một cation hữu cơ chứa nitơ hóa trị hai.

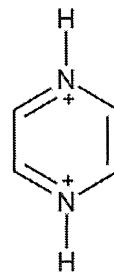
19. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A ít nhất là một cation hữu cơ dị vòng chứa nitơ hóa trị hai.

20. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A ít nhất là một cation hữu cơ dị vòng sáu phần tử chứa nitơ hóa trị hai.

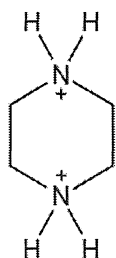
21. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là phân tử gốc cation hữu cơ là:



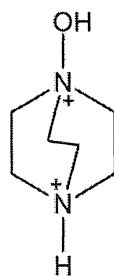
1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium,



pyrazin-1,4-diium,

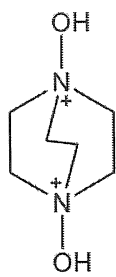


piperazin-1,4-diium,

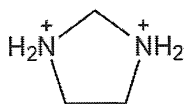


1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-

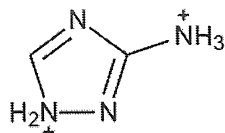
diium,



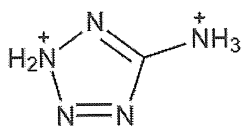
1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium,



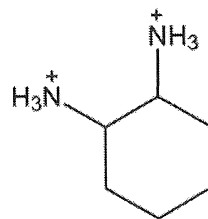
imidazol-1,4-diium,

3-amonio-1*H*-1,2,4-triazol-1-

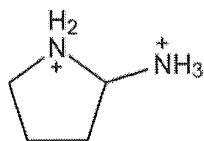
ium,

5-amonio-2*H*-tetrazol-2-ium,

diaminium,



xyclohexan-1,2-



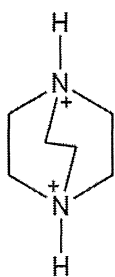
2-amoniopyrrolidin-1-ium, hoặc



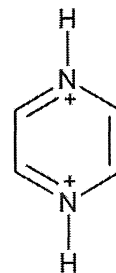
etan-1,2-diaminium;

hoặc dẫn xuất của chúng, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong phân tử gốc cation hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế.

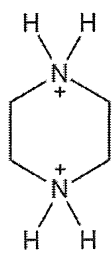
22. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là phân tử gốc cation hữu cơ, là:



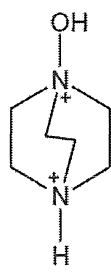
1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium,



pyrazin-1,4-diium,

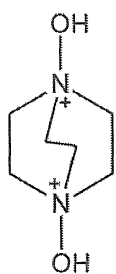


piperazin-1,4-diium,



1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium,

hoặc



1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium; hoặc dẫn xuất của chúng, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong phân tử gốc cation hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế.

23. Vật liệu năng lượng theo điểm 21 hoặc 22, trong đó ít nhất một phối tử thế ở từng trường hợp là methyl, ethyl, isopropyl, butyl bậc ba, hydroxy, cacbonyl, carboxyl, halogen, thiol, sulfhydryl, phối tử azo hoặc nitryl.

24. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-11, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

25. Vật liệu năng lượng theo điểm 24, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

26. Vật liệu năng lượng theo điểm 24, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, hoặc tổ hợp của chúng.

27. Vật liệu năng lượng theo điểm 24, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium.

28. Vật liệu năng lượng theo điểm 24, trong đó A là piperazin-1,4-diium.

29. Vật liệu năng lượng theo điểm 24, trong đó A là 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium.

30. Vật liệu năng lượng theo điểm 24, trong đó A là 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium.

31. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-30, trong đó B là ion là ion kim loại kiềm hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp của chúng.

32. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là Na^+ , K^+ , Rb^+ hoặc Cs^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

33. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là Na^+ , K^+ hoặc Rb^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

34. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là Na^+ , K^+ hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

35. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là Na^+ hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp của chúng.

36. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là Na^+ .

37. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là K^+ .

38. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là Rb^+ .

39. Vật liệu năng lượng theo điểm 31, trong đó B là NH_4^+ .

40. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-39, trong đó trong ABX_3 ,

A là cation hữu cơ là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, pyrazin-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium; hoặc dẫn xuất của cation hữu cơ, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong cation hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế; hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng;

B là Na^+ , K^+ , Rb^+ hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng; và

X là ClO_4^- , BrO_4^- , hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

41. Vật liệu năng lượng theo điểm bất kỳ 1-40, trong đó khi hợp chất loại perovskit ABX_3 chứa nhóm perchlorat, đỉnh đặc trưng của phổ hấp thụ hồng ngoại của nhóm perchlorat nằm trong khoảng từ $1070\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ và $617\sim 637\text{ cm}^{-1}$;

khi hợp chất chứa nhóm nitrat, đỉnh đặc trưng của phổ hấp thụ hồng ngoại của nhóm nitrat nằm trong khoảng từ $1375\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ và $845\sim 860\text{ cm}^{-1}$;

khi trong hệ lập phương, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,1\pm 0,70^\circ$, $21,1\pm 1,00^\circ$ và $24,4\pm 1,20^\circ$; hơn nữa, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,1\pm 0,70^\circ$, $21,1\pm 1,00^\circ$, $24,4\pm 1,20^\circ$, $27,4\pm 1,30^\circ$ và $36,57\pm 0,88^\circ$; hoặc

khi trong hệ đơn nghiêng, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,6\pm 0,5^\circ$, $21,7\pm 0,5^\circ$, $22,4\pm 0,5^\circ$, $22,7\pm 0,5^\circ$, $25,4\pm 0,5^\circ$ và $26,8\pm 0,5^\circ$; hơn nữa, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,6\pm 0,5^\circ$, $21,7\pm 0,5^\circ$, $22,4\pm 0,5^\circ$, $22,7\pm 0,5^\circ$, $25,4\pm 0,5^\circ$, $26,8\pm 0,5^\circ$, $27,2\pm 0,5^\circ$, $37,7\pm 0,5^\circ$ và $38,4\pm 0,5^\circ$; hoặc

khi trong hệ lục phân, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $17,7\pm 0,5^\circ$, $20,4\pm 0,5^\circ$, $23,9\pm 0,5^\circ$, $24,8\pm 0,5^\circ$, $29,7\pm 0,5^\circ$ và $30,5\pm 0,5^\circ$; hơn nữa, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $10,3\pm 0,5^\circ$, $17,7\pm 0,5^\circ$, $20,4\pm 0,5^\circ$, $23,9\pm 0,5^\circ$, $24,8\pm 0,5^\circ$, $27,0\pm 0,5^\circ$, $29,7\pm 0,5^\circ$, $30,5\pm 0,5^\circ$ và $32,2\pm 0,5^\circ$ và $37,0\pm 0,5^\circ$.

42. Phương pháp thu nhận vật liệu năng lượng bao gồm hợp chất loại perovskit ABX_3 , bao gồm các bước:

thêm thành phần A, thành phần B và thành phần X vào hệ thống phản ứng lỏng theo thứ tự bất kỳ để phản ứng.

43. Phương pháp theo điểm 42, trong đó hệ phản ứng lỏng là dung môi phân cực để hòa tan thành phần A, thành phần B và thành phần X; và

trong đó phương pháp còn bao gồm các bước:

1) thêm thành phần A vào dung môi phân cực, sau đó thêm thành phần X và khuấy đều;

2) hòa tan thành phần B vào dung môi phân cực; và

3) trộn dung dịch thu được ở bước 1) với dung dịch thu được ở bước 2) để thực hiện phản ứng.

44. Phương pháp theo điểm 43, trong đó dung môi phân cực là nước, etanol hoặc metanol, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

45. Phương pháp theo điểm 44, trong đó dung môi phân cực là nước.

46. Phương pháp theo điểm bất kỳ 42-45, trong đó thành phần A là:

hợp chất hữu cơ bao gồm: 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan, pyrazin, piperazin, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit, hoặc 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit; hoặc

muối hữu cơ chứa cation hữu cơ bao gồm: 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, pyrazin-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium; hoặc

dẫn xuất của hợp chất hữu cơ hoặc muối hữu cơ, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong hợp chất hữu cơ hoặc cation hữu cơ trong muối hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế; hoặc

tổ hợp bất kỳ của chúng.

47. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, piperazin hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa pyrazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

48. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, piperazin hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-

diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

49. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

50. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

51. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

52. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, hoặc 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

53. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

54. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó.

55. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan.

56. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

57. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

58. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit.

59. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

60. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

61. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit.

62. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là piperazin hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

63. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là piperazin hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

64. Phương pháp theo điểm 46, trong đó thành phần A là piperazin.

65. Phương pháp theo điểm bất kỳ 42-64, trong đó thành phần B chứa cation, và cation là ion kim loại kiềm hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp của chúng.

66. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Na^+ , K^+ , Rb^+ hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

67. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Na^+ , K^+ , Rb^+ hoặc Cs^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

68. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Na^+ , K^+ hoặc Rb^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

69. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Na^+ , K^+ hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

70. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Na^+ hoặc NH_4^+ , hoặc tổ hợp của chúng.

71. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Na^+ .

72. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là K^+ .

73. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là Rb^+ .

74. Phương pháp theo điểm 65, trong đó cation là NH_4^+ .

75. Phương pháp theo điểm bất kỳ 42-64, trong đó thành phần B là muối amoni, muối natri, muối kali, muối rubidi, muối xêsi, kiềm amoni, kiềm natri, kiềm kali, kiềm rubidi hoặc kiềm xêsi, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

76. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối amoni, muối natri, muối kali, muối rubidi, kiềm amoni, kiềm natri, kiềm kali hoặc kiềm rubidi, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

77. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là, muối natri, muối kali, muối rubidi, muối xêsi, kiềm natri, kiềm kali, kiềm rubidi hoặc kiềm xêsi, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

78. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối natri, muối kali, muối rubidi, kiềm natri, kiềm kali hoặc kiềm rubidi, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

79. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối amoni, muối natri, muối kali, kiềm amoni, kiềm natri hoặc kiềm kali, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

80. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối amoni, muối natri, kiềm amoni hoặc kiềm natri, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

81. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối amoni hoặc kiềm amoni, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

82. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối natri hoặc kiềm natri, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

83. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối kali hoặc kiềm kali, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

84. Phương pháp theo điểm 75, trong đó thành phần B là muối rubidi hoặc kiềm rubidi, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

85. Phương pháp theo điểm bất kỳ 42-84, trong đó thành phần X là axit giàu năng lượng chứa halogen hoặc muối giàu năng lượng chứa halogen, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

86. Phương pháp theo điểm bất kỳ 42-84, trong đó thành phần X chứa anion, và anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , ONC^- hoặc $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

87. Phương pháp theo điểm 86, trong đó anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

88. Phương pháp theo điểm 86, trong đó anion là ClO_4^- , BrO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

89. Phương pháp theo điểm 86, trong đó anion là ClO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp của chúng.

90. Phương pháp theo điểm 86, trong đó anion là ClO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp của chúng.

91. Phương pháp theo điểm 86, trong đó anion là ClO_4^- .

92. Phương pháp theo điểm 86, trong đó anion là NO_3^- .

93. Phương pháp theo điểm bất kỳ 42-84, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit perbromic, axit periodic, axit nitric, perchlorat, perbromat, periodat hoặc nitrat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

94. Phương pháp theo điểm 93, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit perbromic, axit periodic, perchlorat, perbromat hoặc periodat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

95. Phương pháp theo điểm 93, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit periodic, perchlorat hoặc periodat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

96. Phương pháp theo điểm 93, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit nitric, perchlorat hoặc nitrat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

97. Phương pháp theo điểm 93, trong đó thành phần X là axit perchloric hoặc perchlorat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

98. Phương pháp theo điểm 93, trong đó thành phần X là axit nitric hoặc nitrat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

99. Chất nổ, thuốc phóng, nhiên liệu tên lửa hoặc chất tạo khí của túi khí an toàn, bao gồm vật liệu năng lượng theo bất kỳ 1-41.

100. Hợp chất loại perovskit ABX_3 , trong đó

B trong hợp chất loại perovskit là NH_4^+ , và

X trong hợp chất loại perovskit ít nhất là một phối tử năng lượng anion.

101. Hợp chất theo điểm 100, trong đó X ít nhất là một phối tử năng lượng anion oxy hóa.

102. Hợp chất theo điểm 100, trong đó X ít nhất là một phối tử năng lượng anion hóa trị một.

103. Hợp chất theo điểm 100, trong đó X ít nhất là một phối tử năng lượng chứa halogen.

104. Hợp chất theo điểm 100, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , ONC^- hoặc $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

105. Hợp chất theo điểm 104, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

106. Hợp chất theo điểm 104, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- , BrO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

107. Hợp chất theo điểm 104, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp của chúng.

108. Hợp chất theo điểm 104, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp của chúng.

109. Hợp chất theo điểm 104, trong đó phối tử năng lượng anion là ClO_4^- .

110. Hợp chất theo điểm 104, trong đó phối tử năng lượng anion là NO_3^- .

111. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là cation hữu cơ.

112. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là cation hữu cơ khử.

113. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là cation hữu cơ chứa nitơ.

114. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là cation hữu cơ dị vòng chứa nitơ.

115. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là cation hữu cơ dị vòng sáu phần tử chứa nitơ.

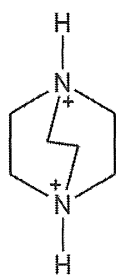
116. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là cation hữu cơ hóa trị hai.

117. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A ít nhất là một cation hữu cơ chứa nitơ hóa trị hai.

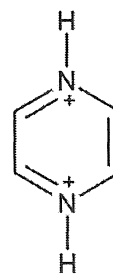
118. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A ít nhất là một cation hữu cơ dị vòng chứa nitơ hóa trị hai.

119. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A ít nhất là một cation hữu cơ dị vòng sáu phần tử chứa nitơ hóa trị hai.

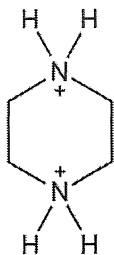
120. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là phân tử gốc cation hữu cơ là:



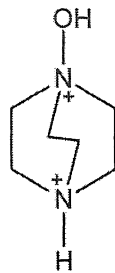
1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium,



pyrazin-1,4-diium,

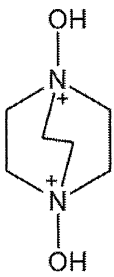


piperazin-1,4-diium,

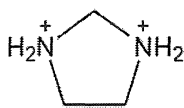


1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-

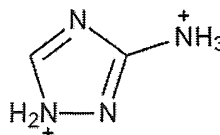
diium,



1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium,

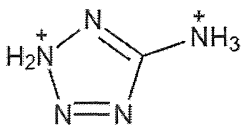


imidazol-1,4-diium,

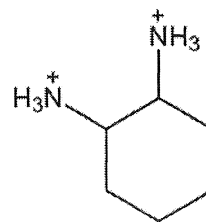


3-amonio-1*H*-1,2,4-triazol-1-

ium,

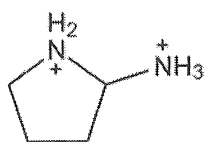


5-amonio-2*H*-tetrazol-2-ium,



cyclohexan-1,2-

diaminium,



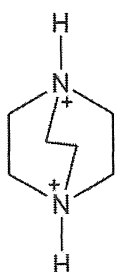
2-amoniopyrrolidin-1-ium, hoặc



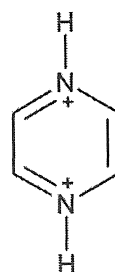
etan-1,2-diaminium;

hoặc dẫn xuất của chúng, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong phân tử gốc cation hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế.

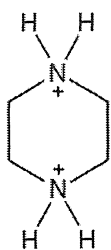
121. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là phân tử gốc cation hữu cơ, là:



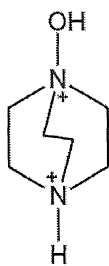
1,4-diazabixclo[2,2,2]octan-1,4-diium,



pyrazin-1,4-diium,

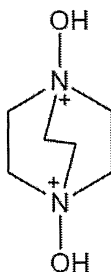


piperazin-1,4-diium,



1-hydroxy-1,4-diazabixclo[2,2,2]octan-1,4-diium,

hoặc



1,4-dihydroxy-1,4-diazabixclo[2,2,2]octan-1,4-diium; hoặc dẫn xuất của chúng, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong phân tử gốc cation hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế.

122. Hợp chất theo điểm 120 hoặc 121, trong đó ít nhất một phối tử thế ở từng trường hợp là metyl, etyl, isopropyl, butyl bậc ba, hydroxy, cacbonyl, carboxyl, halogen, sulfhydryl, peroxy, phối tử azo hoặc nitryl.

123. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-110, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

124. Hợp chất theo điểm 123, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

125. Hợp chất theo điểm 123, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium, hoặc tổ hợp của chúng.

126. Hợp chất theo điểm 123, trong đó A là 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium.

127. Hợp chất theo điểm 123, trong đó A là piperazin-1,4-diium.

128. Hợp chất theo điểm 123, trong đó A là 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium.

129. Hợp chất theo điểm 123, trong đó A là 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan-1,4-diium.

130. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-129, trong đó khi hợp chất loại perovskit ABX_3 chứa nhóm perchlorat, đỉnh đặc trưng của phổ hấp thụ hồng ngoại của nhóm perchlorat nằm trong khoảng từ $1070\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ và $617\sim 637\text{ cm}^{-1}$;

khi trong hệ lập phương, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,1\pm 0,70^\circ$, $21,1\pm 1,00^\circ$ và $24,4\pm 1,20^\circ$; hơn nữa, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,1\pm 0,70^\circ$, $21,1\pm 1,00^\circ$, $24,4\pm 1,20^\circ$, $27,4\pm 1,30^\circ$ và $36,57\pm 0,88^\circ$; hoặc

khi trong hệ đơn nghiêng, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $12,6\pm 0,5^\circ$, $21,7\pm 0,5^\circ$, $22,4\pm 0,5^\circ$, $22,7\pm 0,5^\circ$, $25,4\pm 0,5^\circ$ và $26,8\pm 0,5^\circ$; hơn nữa, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng:

$12,6 \pm 0,5^\circ$, $21,7 \pm 0,5^\circ$, $22,4 \pm 0,5^\circ$, $22,7 \pm 0,5^\circ$, $25,4 \pm 0,5^\circ$, $26,8 \pm 0,5^\circ$, $27,2 \pm 0,5^\circ$, $37,7 \pm 0,5^\circ$ và $38,4 \pm 0,5^\circ$; hoặc

khi trong hệ lục phân, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $17,7 \pm 0,5^\circ$, $20,4 \pm 0,5^\circ$, $23,9 \pm 0,5^\circ$, $24,8 \pm 0,5^\circ$, $29,7 \pm 0,5^\circ$ và $30,5 \pm 0,5^\circ$; hơn nữa, góc 2θ định vị các đỉnh đặc trưng của hệ nhiễu xạ bột tia X là khoảng: $10,3 \pm 0,5^\circ$, $17,7 \pm 0,5^\circ$, $20,4 \pm 0,5^\circ$, $23,9 \pm 0,5^\circ$, $24,8 \pm 0,5^\circ$, $27,0 \pm 0,5^\circ$, $29,7 \pm 0,5^\circ$, $30,5 \pm 0,5^\circ$ và $32,2 \pm 0,5^\circ$ và $37,0 \pm 0,5^\circ$.

131. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-130, trong đó hợp chất được sử dụng làm vật liệu năng lượng.

132. Hợp chất theo điểm bất kỳ 100-130, trong đó hợp chất được sử dụng làm chất nổ, thuốc phóng, nhiên liệu tên lửa hoặc chất tạo khí của túi khí an toàn.

133. Phương pháp thu nhận hợp chất loại perovskit ABX_3 , bao gồm các bước:

thêm thành phần A, thành phần B và thành phần X vào hệ thống phản ứng lỏng theo thứ tự bất kỳ, để phản ứng,

trong đó thành phần B bao gồm NH_4^+ .

134. Phương pháp theo điểm 133, trong đó hệ phản ứng lỏng là dung môi phân cực để hòa tan thành phần A, thành phần B và thành phần X; và

trong đó phương pháp còn bao gồm các bước:

1) thêm thành phần A vào dung môi phân cực, sau đó thêm thành phần X và khuấy đều;

2) hòa tan thành phần B vào dung môi phân cực; và

3) trộn dung dịch thu được ở bước 1) với dung dịch thu được ở bước 2) để thực hiện phản ứng.

135. Phương pháp theo điểm 134, trong đó dung môi phân cực là nước, etanol hoặc metanol, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

136. Phương pháp theo điểm 135, trong đó dung môi phân cực là nước.

137. Phương pháp theo điểm bất kỳ 133-134, trong đó thành phần A là:

hợp chất hữu cơ bao gồm: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, pyrazin, piperazin, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit, hoặc 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit; hoặc

muối hữu cơ chứa cation hữu cơ bao gồm: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, pyrazin-1,4-diium, piperazin-1,4-diium, 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium, hoặc 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium; hoặc

dẫn xuất của hợp chất hữu cơ hoặc muối hữu cơ, trong đó các dẫn xuất có nguyên tử hydro trong hợp chất hữu cơ hoặc cation hữu cơ trong muối hữu cơ được thế bởi ít nhất một phối tử thế; hoặc

tổ hợp bất kỳ của chúng.

138. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, piperazin hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa pyrazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

139. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, piperazin hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

140. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó,

muối hữu cơ chứa 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

141. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

142. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, muối hữu cơ chứa 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

143. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, hoặc 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

144. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

145. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan hoặc dẫn xuất của nó.

146. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan.

147. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1-hydroxy-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

148. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

149. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1-oxit.

150. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa 1,4-dihydroxy-1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

151. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

152. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octan 1,4-dioxit.

153. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là piperazin hoặc dẫn xuất của nó, hoặc muối hữu cơ chứa piperazin-1,4-diium hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

154. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là piperazin hoặc dẫn xuất của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

155. Phương pháp theo điểm 137, trong đó thành phần A là piperazin.

156. Phương pháp theo điểm bất kỳ 133-155, trong đó thành phần X là axit năng lượng chứa halogen hoặc muối năng lượng chứa halogen, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

157. Phương pháp theo điểm bất kỳ 133-155, trong đó thành phần X chứa anion, và anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , ONC^- hoặc $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

158. Phương pháp theo điểm 157, trong đó anion là ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

159. Phương pháp theo điểm 157, trong đó anion là ClO_4^- , BrO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

160. Phương pháp theo điểm 157, trong đó anion là ClO_4^- hoặc IO_4^- , hoặc tổ hợp của chúng.

161. Phương pháp theo điểm 157, trong đó anion là ClO_4^- hoặc NO_3^- , hoặc tổ hợp của chúng.

162. Phương pháp theo điểm 157, trong đó anion là ClO_4^- .

163. Phương pháp theo điểm 157, trong đó anion là NO_3^- .

164. Phương pháp theo điểm bất kỳ 133-155, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit perbromic, axit periodic, axit nitric, perchlorat, perbromat, periodat hoặc nitrat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

165. Phương pháp theo điểm 164, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit perbromic, axit periodic, perchlorat, perbromat hoặc periodat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

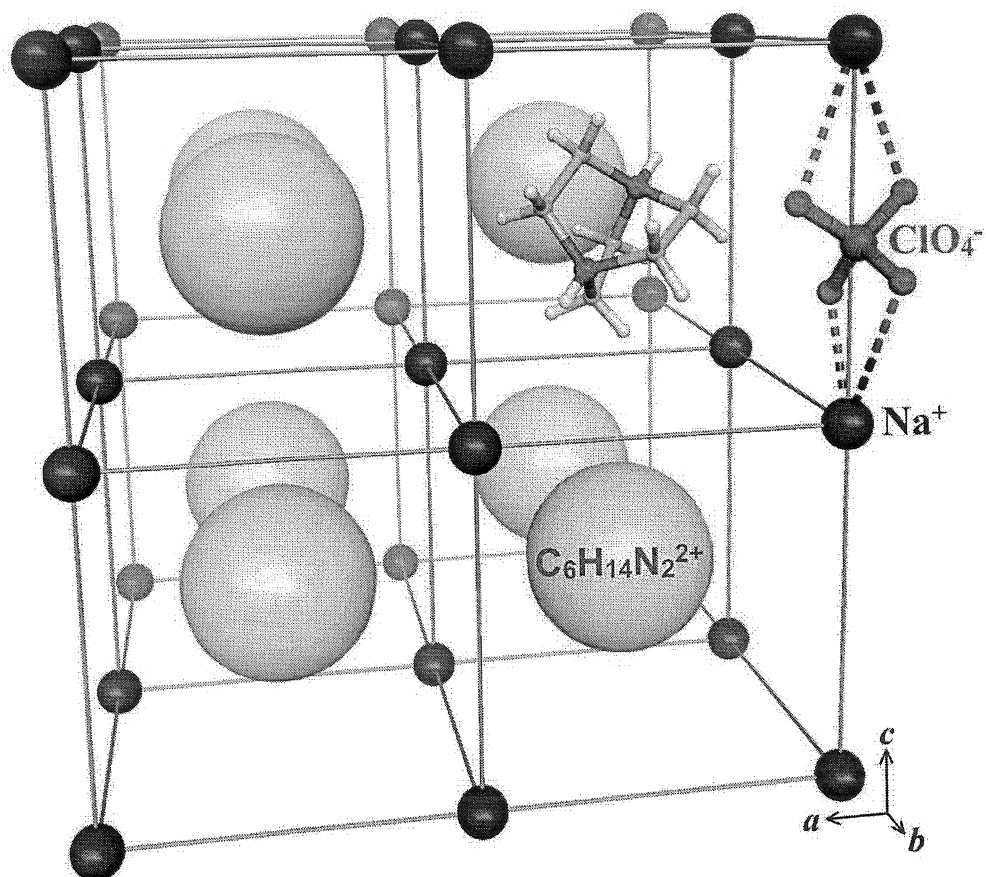
166. Phương pháp theo điểm 164, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit periodic, perchlorat hoặc periodat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

167. Phương pháp theo điểm 164, trong đó thành phần X là axit perchloric, axit nitric, perchlorat hoặc nitrat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

168. Phương pháp theo điểm 164, trong đó thành phần X là axit perchloric hoặc perchlorat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

169. Phương pháp theo điểm 164, trong đó thành phần X là axit nitric hoặc nitrat, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

170. Phương pháp theo điểm bất kỳ 133-169, trong đó thành phần B là muối amoni hoặc kiềm amoni, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

**Fig.1**

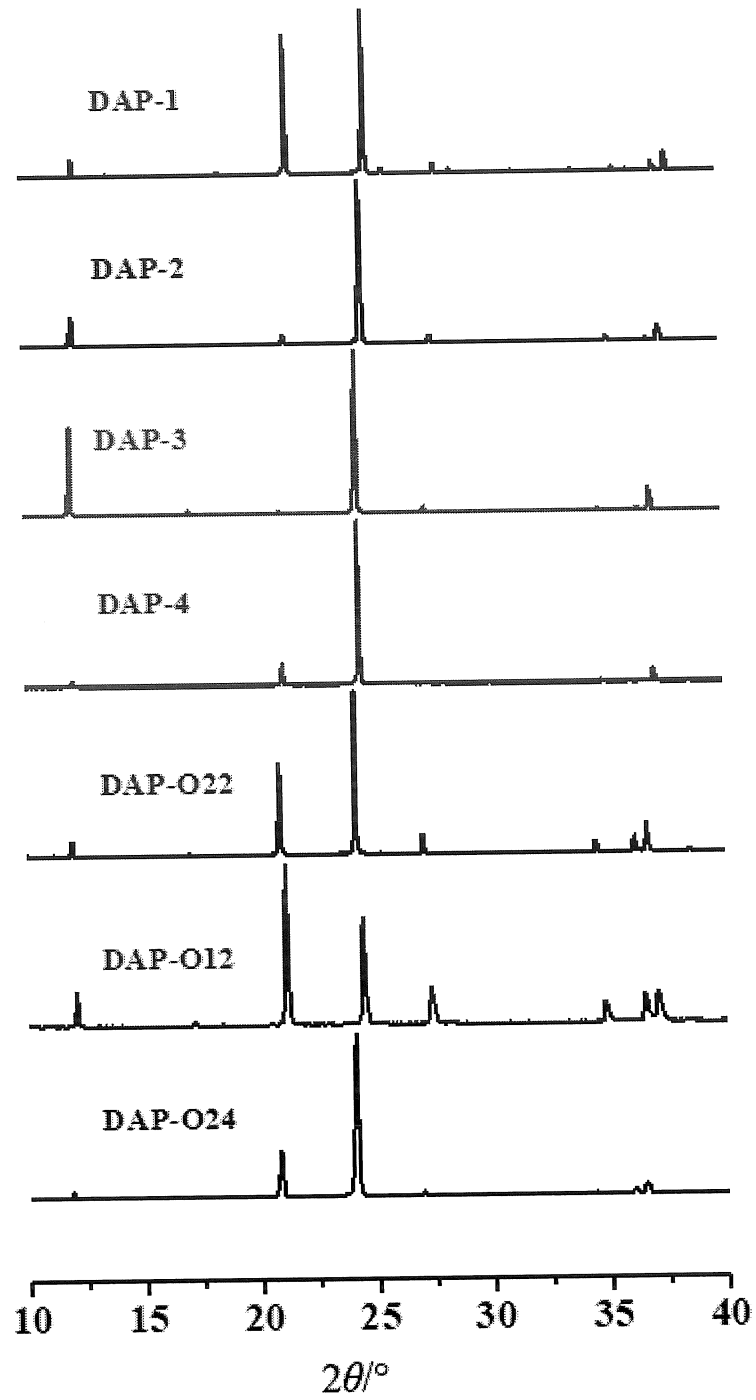


Fig.2

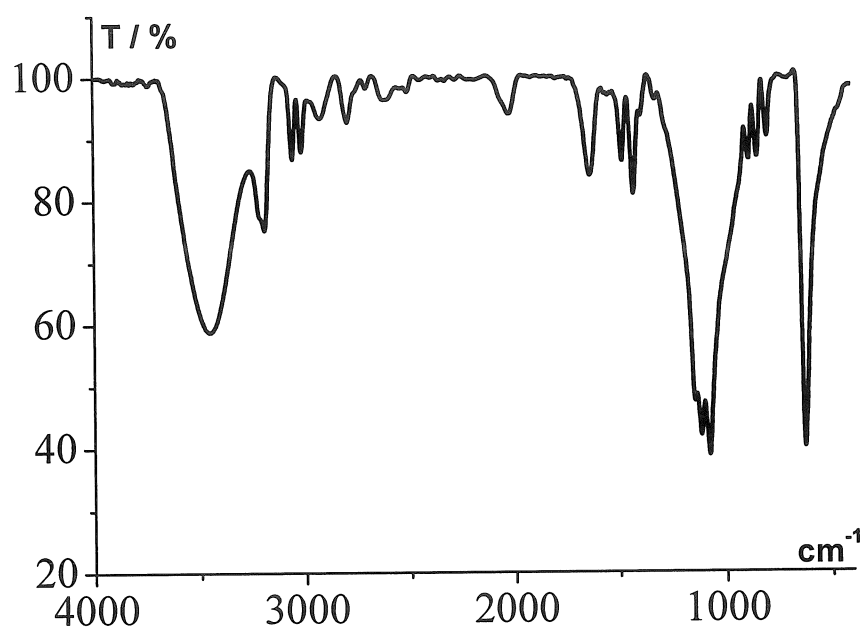


Fig.3

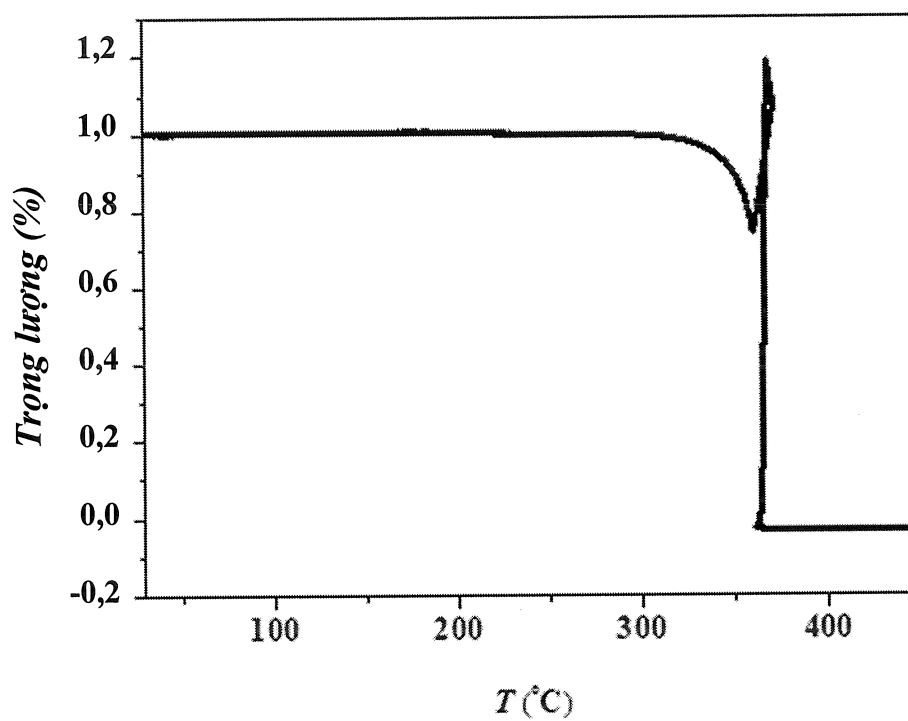


Fig.4

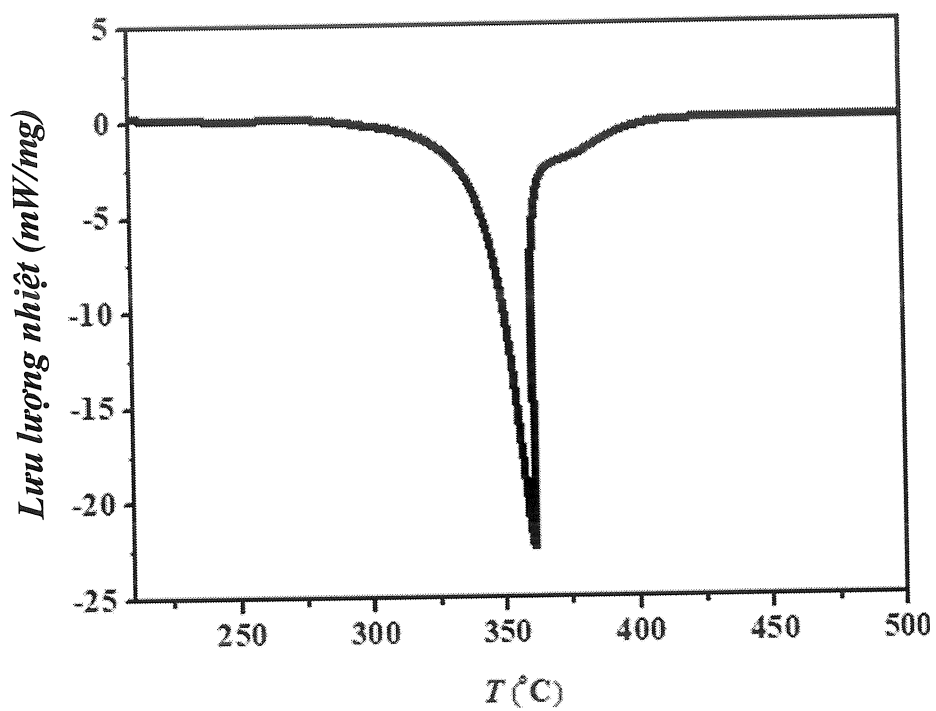


Fig.5

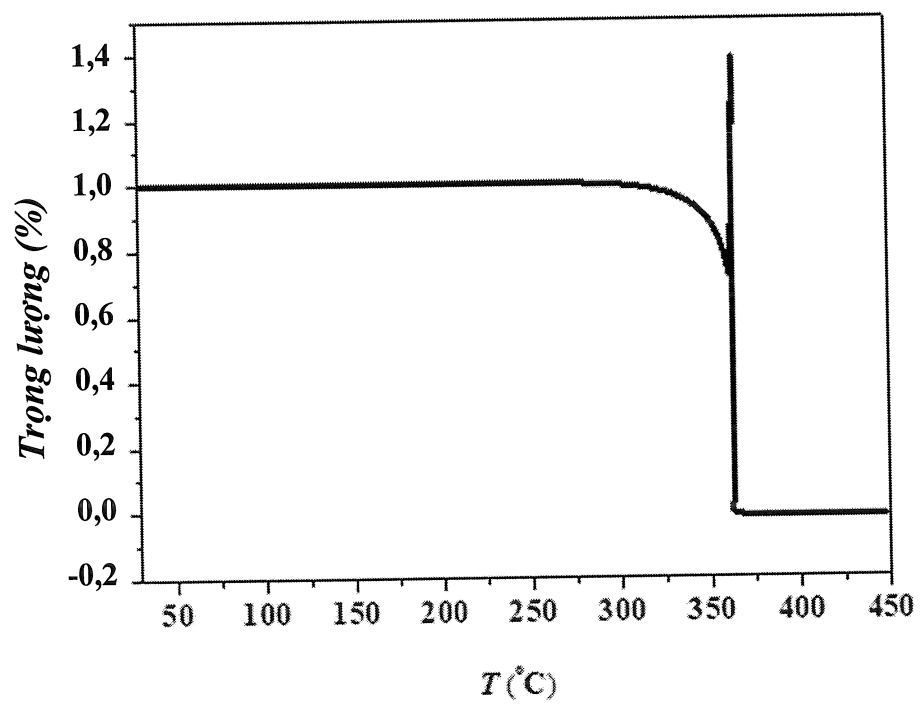


Fig.6

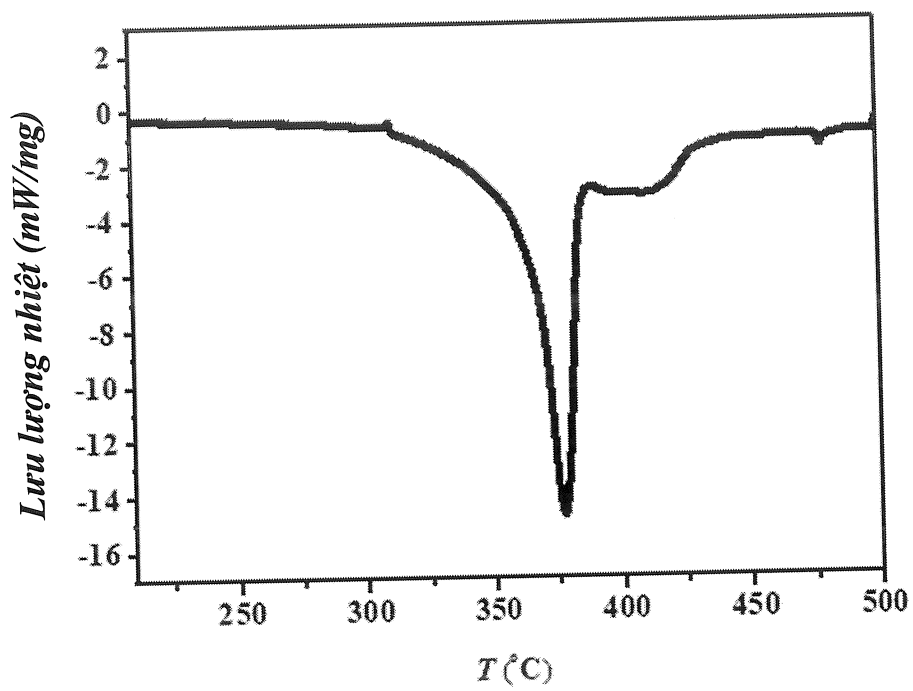


Fig.7

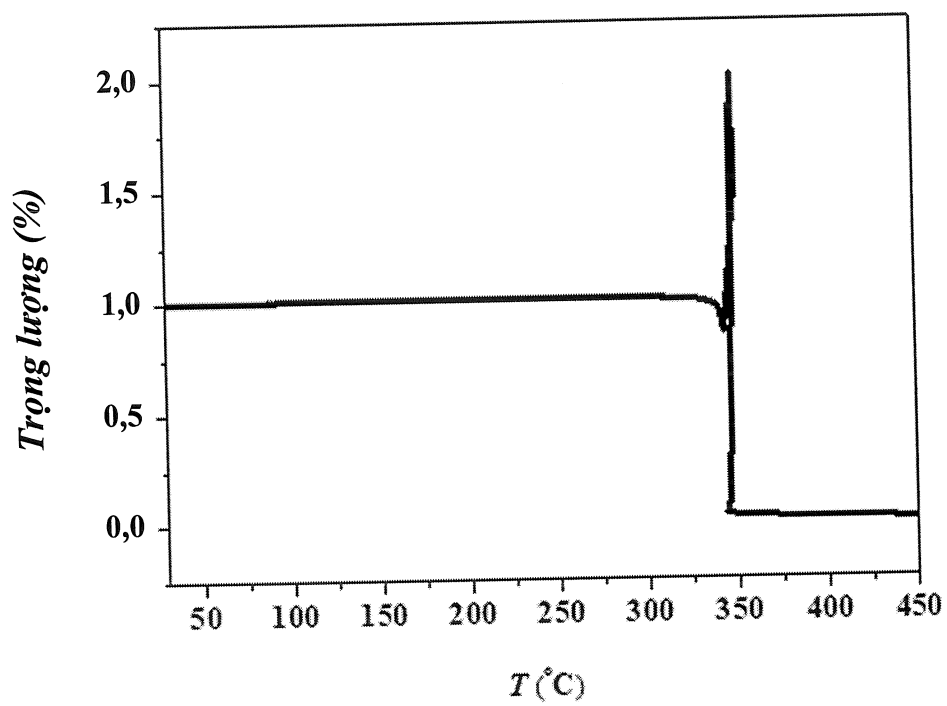


Fig.8

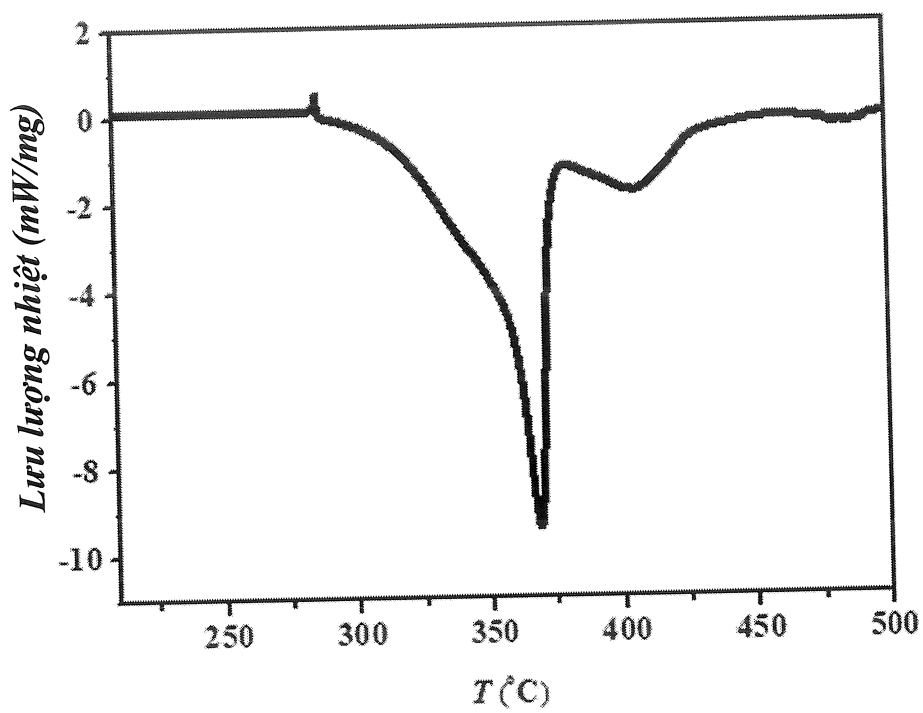


Fig.9

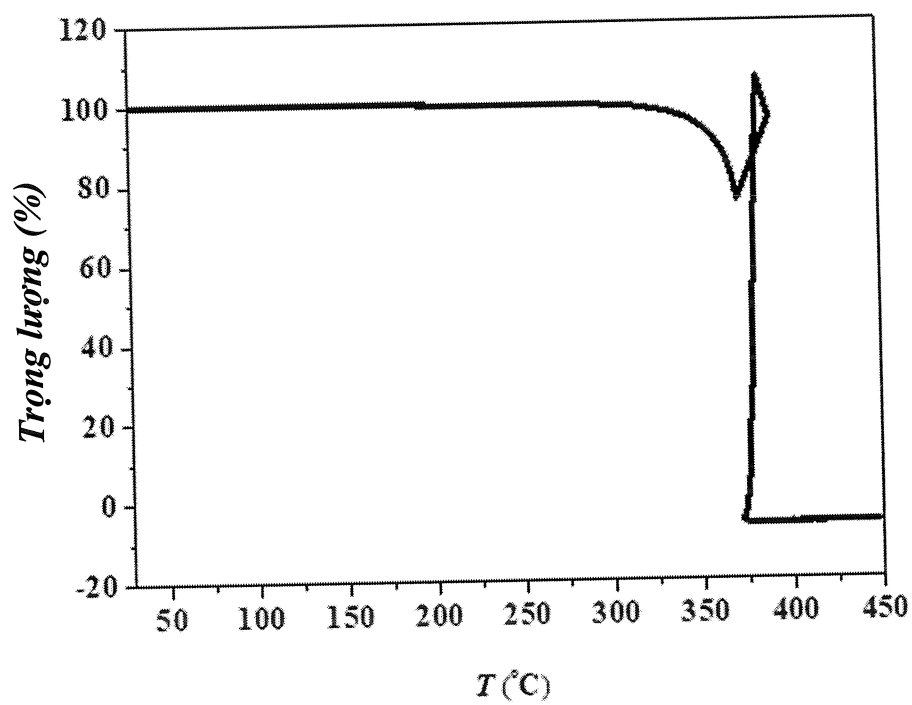


Fig.10

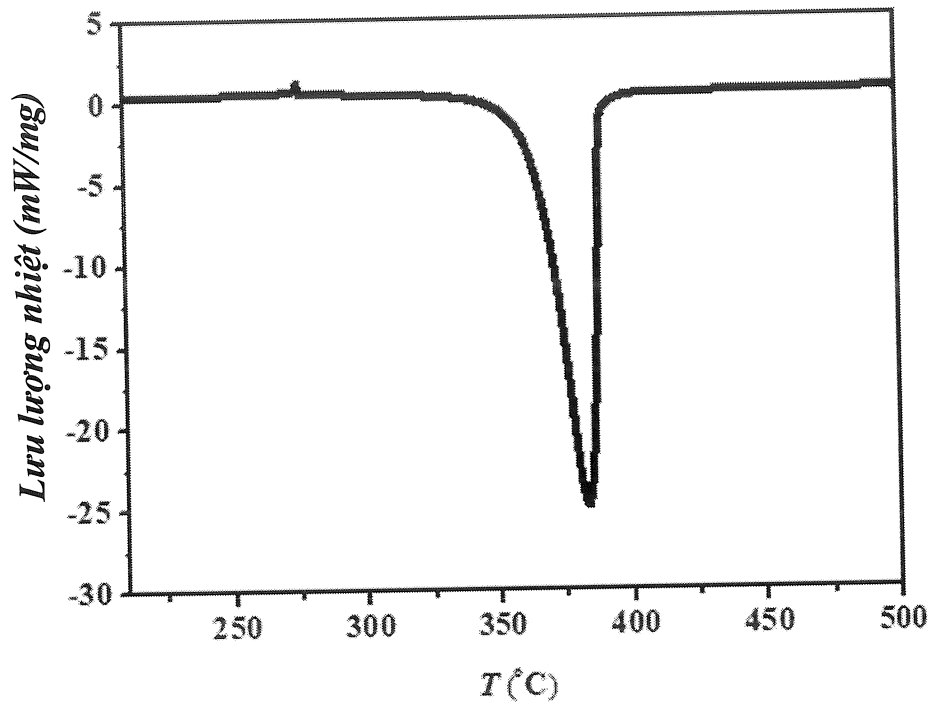


Fig.11

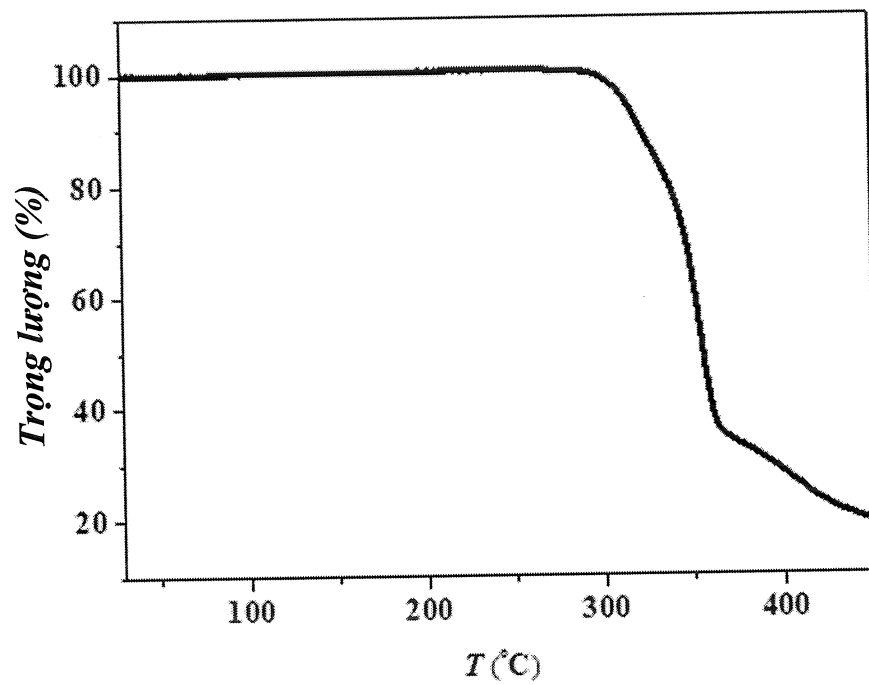


Fig.12

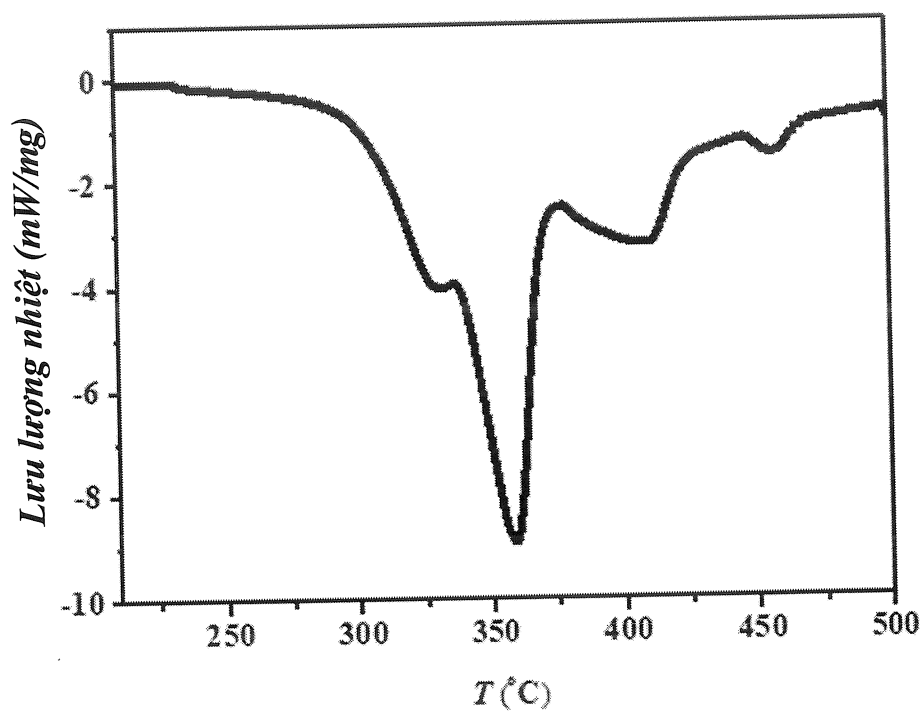


Fig.13

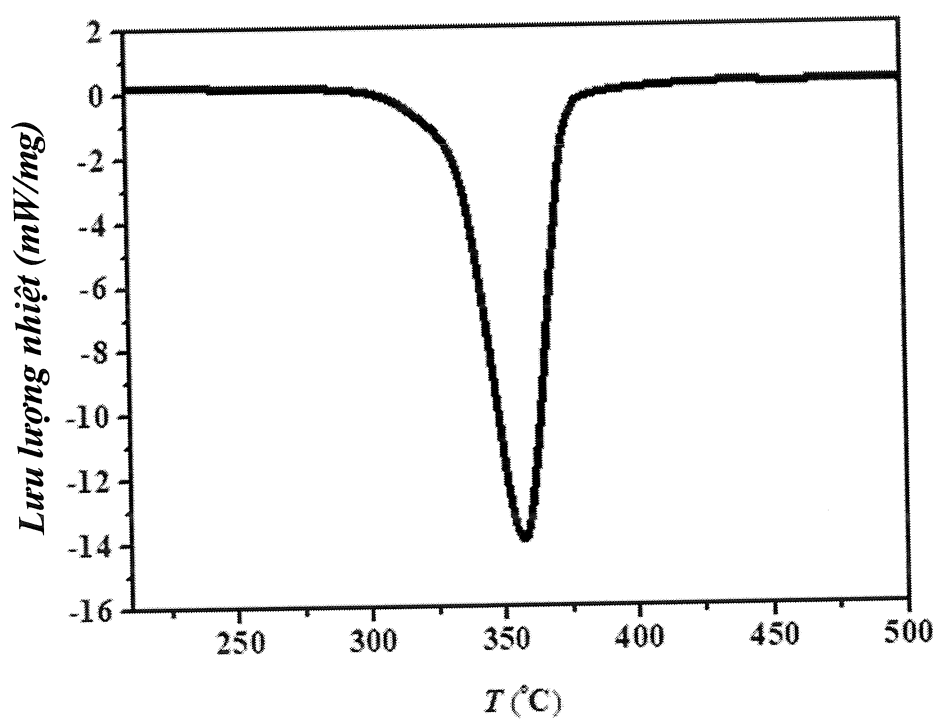


Fig.14

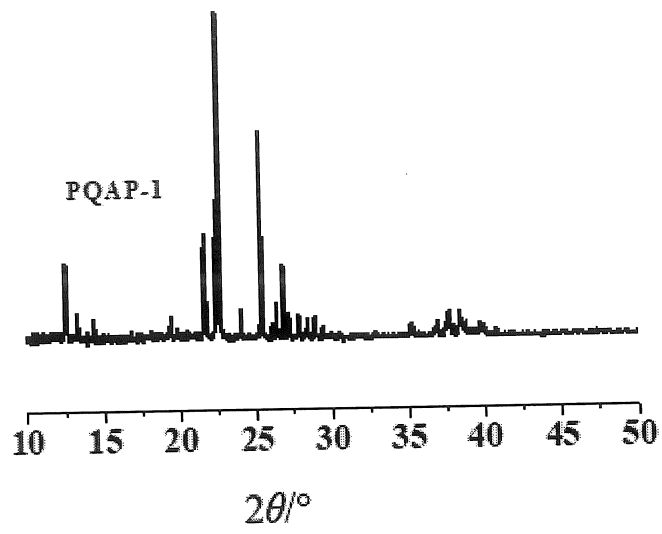


Fig.15

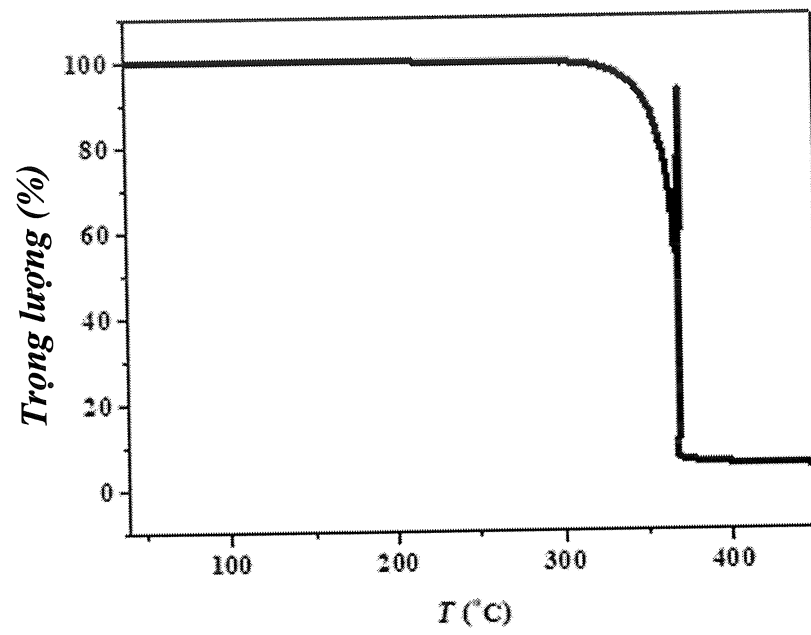


Fig.16

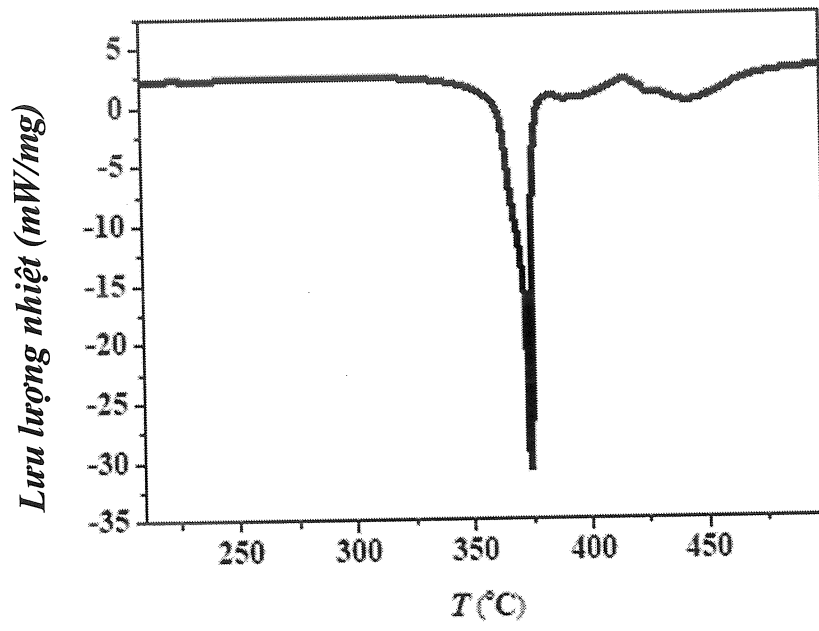


Fig.17

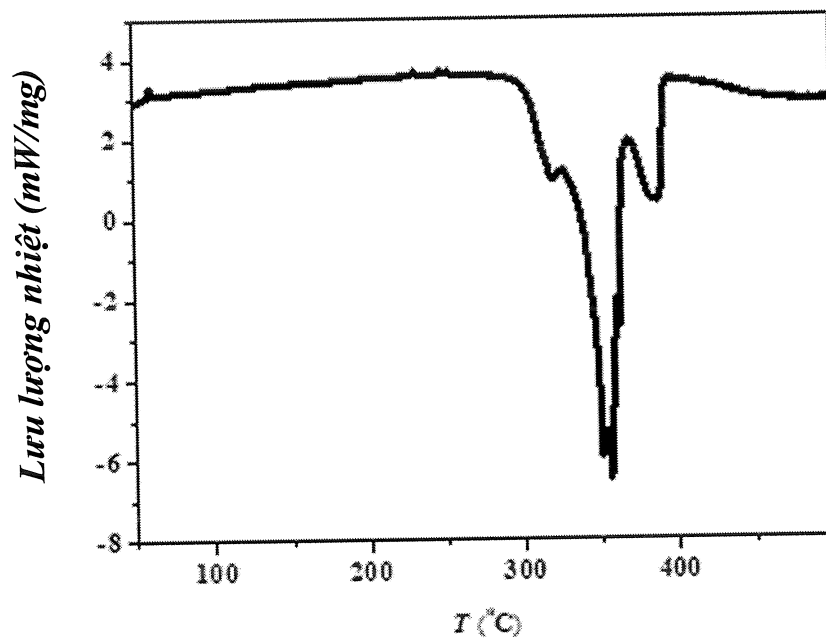


Fig.18

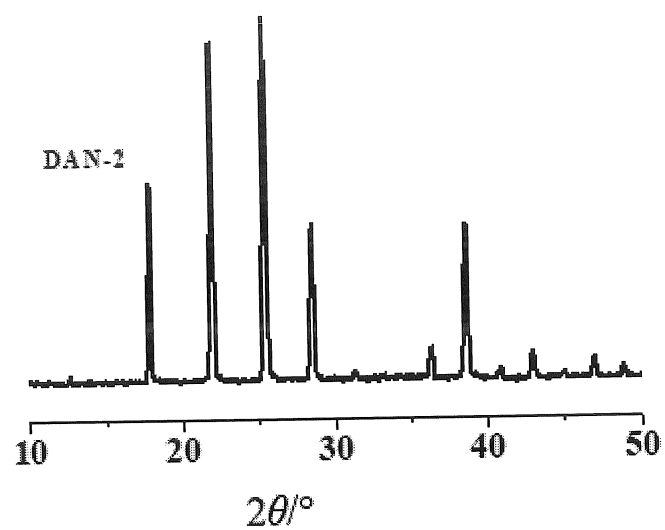


Fig.19

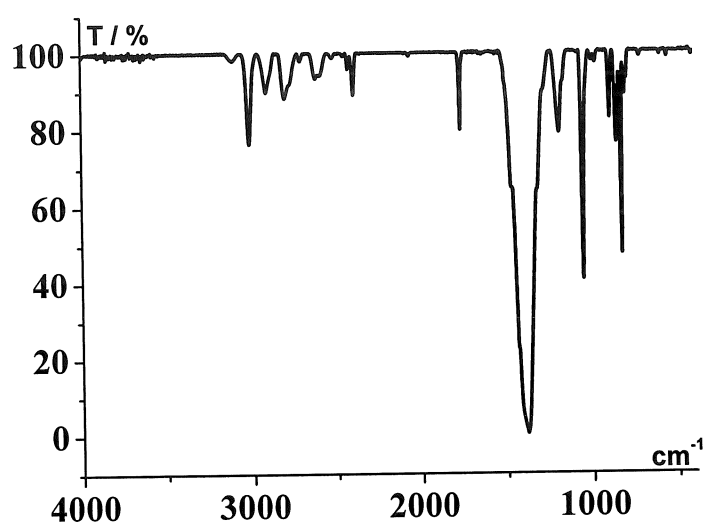


Fig.20

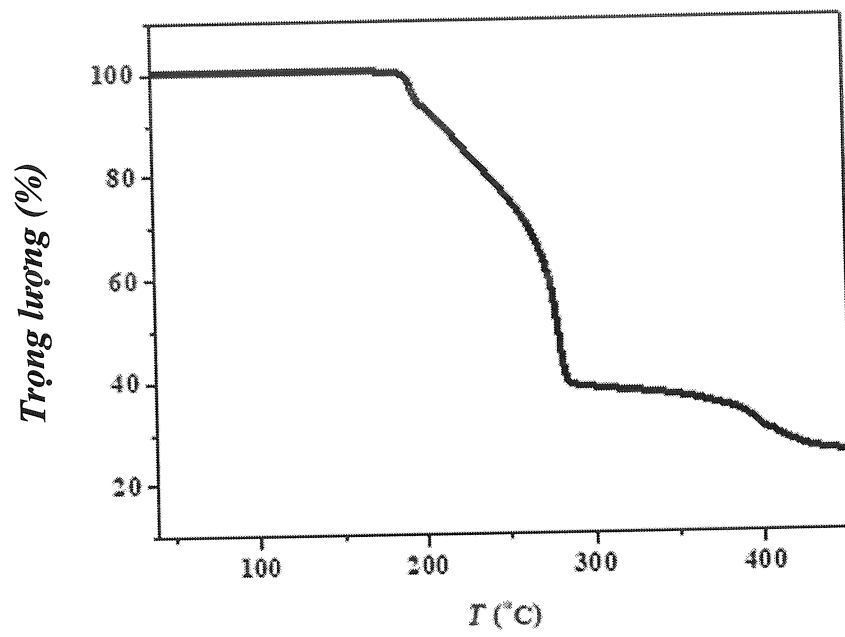


Fig.21

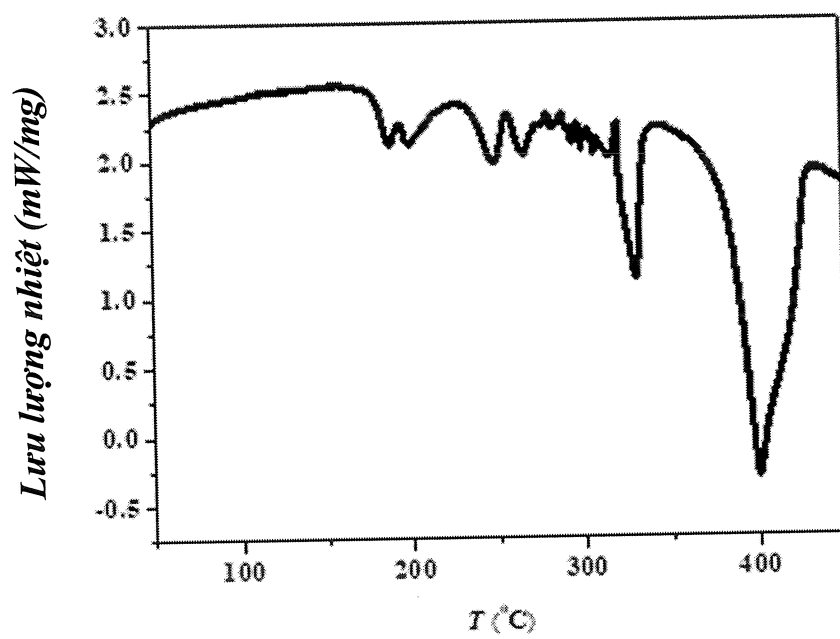


Fig.22

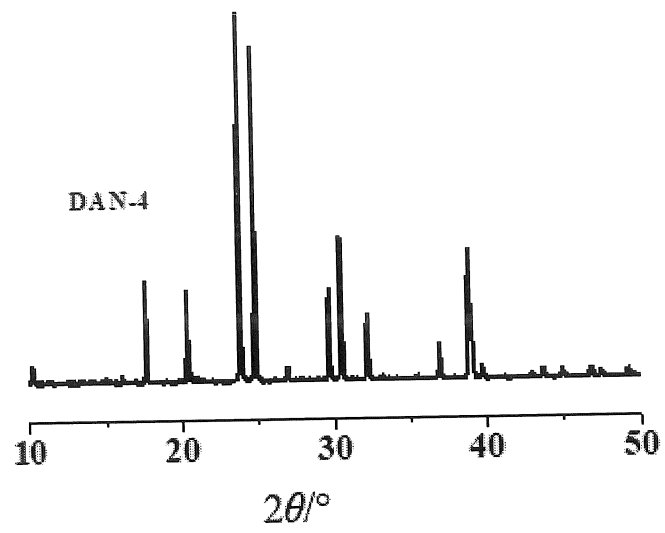


Fig.23

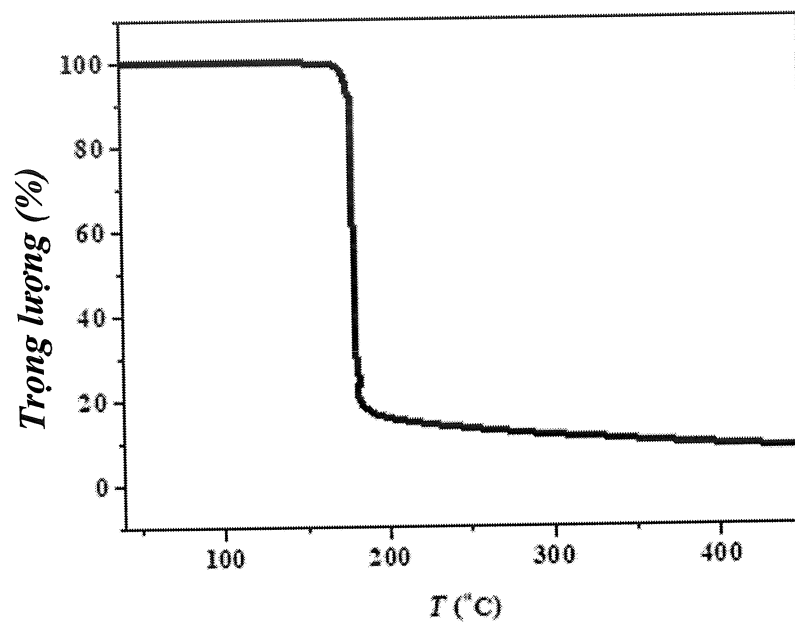


Fig.24

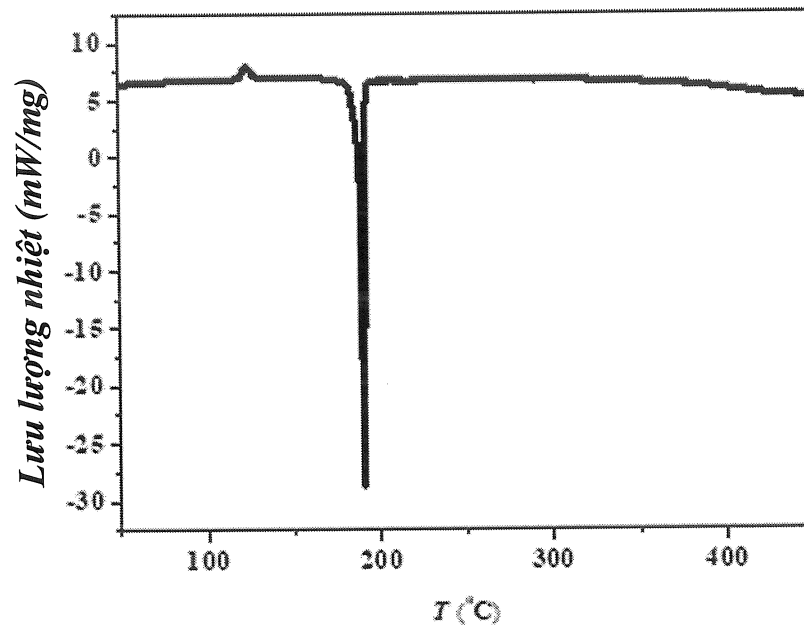


Fig.25