

特约专栏

含能金属有机骨架材料的研究进展

丁 宁, 李生华, 庞思平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要: 含能金属有机骨架材料是由富氮杂环含能配体与金属离子通过自组装形成的具有不同维度和结构的新型含能材料。目前含能材料面临能量与稳定性及感度相矛盾的技术瓶颈, 含能金属有机骨架材料由于其结构的可设计性成为近十年来领域内研究热点。按骨架材料本身的电性分类, 分别介绍了不同电性的含能金属有机骨架材料的研究进展, 并从特征离子的角度分析了含能金属有机骨架材料分子内的构效关系对其合成、性能的影响。同时, 介绍了含能金属有机骨架材料在高爆热材料、起爆药、推进剂的氧化剂等方面的应用研究, 对未来其在含能领域和非含能领域新的应用前景进行了探讨。

关键词: 含能材料; 含能金属有机骨架; 构效关系; 含能配体; 配合物

中图分类号: TQ560.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)02-0129-10

引用格式: 丁宁, 李生华, 庞思平. 含能金属有机骨架材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 129-138.

DING N, LI S H, PANG S P. Research Progress of Energetic Metal-Organic Framework[J]. Materials China, 2022, 41(2): 129-138.

Research Progress of Energetic Metal-Organic Framework

DING Ning, LI Shenghua, PANG Siping

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Energetic metal-organic framework (EMOF) is a new class of energetic materials with different dimensions and structures, which are formed by the self-assembly of nitrogen-rich heterocyclic energetic ligands and metal ions. Recently, traditional energetic materials face technical limitations such as high-efficiency damage and strong stability, EMOF have been highlighted in this field in the past decade due to its diverse coordination modes between different metal elements and ligands. This paper introduces different EMOFs according to its different electrical properties, and analyzes the effect of the EMOF structure-property relationship on its synthesis and performance from specific ions direction. This paper reviews the application of EMOF in pyrotechnics, detonators, oxidants of thermite, etc., and discusses how to improve the energy characteristics and expand new applications in the future.

Key words: energetic materials; energetic metal-organic frameworks; structure-property relationship; energetic ligands; coordination compounds

1 前 言

随着科学技术的发展, 现代武器装备对远程打击和高效毁伤的要求越来越高, 而含能材料作为现代武器装备中的能量源, 其性能的优劣直接影响到装备水平的高低^[1]。在后 CHNO 时代, 由于含能材料高爆轰性能与稳定性之间的矛盾, 其研究领域扩大到传统分子炸药合成

之外的领域, 例如含能离子盐^[2, 3]、含能共晶^[4, 5]、聚合氮和金属氮^[6]、金属氢^[7]以及含氟炸药^[8]等。

近 10 年里, 含能金属有机骨架材料(energetic metal-organic framework, EMOF)被越来越多地研究^[9, 10]。由于金属离子的存在, 一般而言, 含金属的化合物不如 CHNO 类化合物储能上限高, 但是其多组分和丰富的配位方式带来不同于传统炸药的独特性能。尤其近两年来, 随着对于含能金属配合物的理论研究越来越深入^[11, 12], 研究者对于金属与配体之间的构效关系以及 EMOF 本身的分解原理有着更深层次的探索。继续深入理论研究以及将实验与计算相互补充, 将能够更好地指引 EMOF 的合成。本文从金属有机骨架的电性出发, 将 EMOF 分为 3 类: 阳离子 EMOF、阴离子 EMOF 和中性

收稿日期: 2021-10-28 修回日期: 2021-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21875021, 22075024)

第一作者: 丁 宁, 男, 1997 年生, 博士研究生

通讯作者: 李生华, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: lishenghua@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110038

EMOF(如图 1 所示^[13]), 并介绍了近年来 EMOF 的最新研究进展。

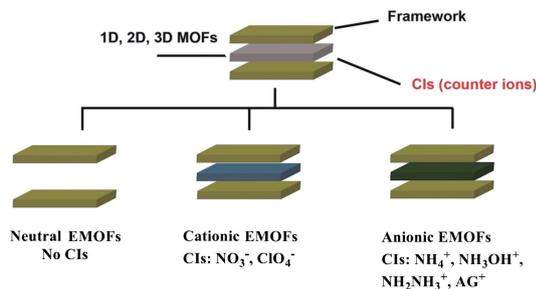


图 1 含能金属有机骨架材料(energetic metal-organic framework, EMOF)的分类^[13]

Fig. 1 Classification of EMOF^[13]

2 阳离子含能金属有机骨架材料

阳离子 MOF 是最早由 Yaghi 教授在 1995 年用联吡啶配体合成的一种三维骨架材料^[14], 在近年来的发展中, 阳离子 MOF 材料虽然没有一些中性骨架材料使用广泛(MOF-5、ZIF-8、UIO-66、HKUST-1 等), 但其在离子交换、药物输送等方面拥有自己独特的优势。在含能材料领域, MOF 本身的框架结构往往导致分子间自由空间过大、晶胞堆积系数不高, 从而导致密度不高, 这与含能分子的设计是相悖的。相比于中性含能骨架结构, 离子型的 EMOF 由于平衡离子的存在, 更能充分利用框架间的空间, 并且其更丰富的组分带来了更多的修饰空间。

2.1 以 NO₃⁻ 为平衡阴离子的阳离子 EMOF

硝酸根离子(NO₃⁻)作为一种无机阴离子, 其可形成的金属盐种类繁多且易获得, 一般将金属盐与有机配体通过简单的混合便可制备许多含能配合物。

早在 1997 年, 二硝酸三胍合镍(NHN)就被报道出来^[15], 该化合物制备工艺十分简单, 以工业中可以大量生产的硝酸镍和水合胍为原料便可无污染地大量合成。其结构如图 2 所示, 以胍两端的氮原子与镍离子配位形

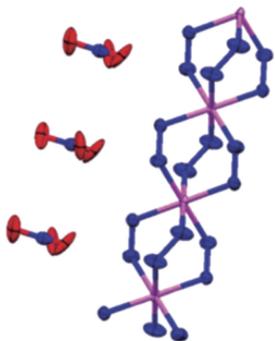


图 2 二硝酸三胍合镍(NHN)的晶体结构^[15]

Fig. 2 Crystal structure of nickel hydrazine nitrate(NHN)^[15]

成刚性直链结构, 硝酸根离子则游离于骨架与骨架之间。由于其简单的制备工艺以及优异的起爆性能, 常常被认为是新一代的优质起爆药, 并且研究人员在对该骨架进行修饰制备其他新型含能材料^[16]和工业化制备方面也有了研究。

基于这种金属硝酸盐与含能配体的组合, 作者课题组^[17]于 2013 年报道了以 4,4'-偶氮-1,2,4 三唑(ATRZ)为配体、硝酸铜与硝酸银分别为金属盐得到的两种阳离子型 EMOF(MOF-Cu、MOF-Ag)(图 3)。相较于前面的胍以及其他一些配体, ATRZ 不仅保持了非常高的氮含量(N%=68.3%, 原子百分数), 并且由于其结构包括偶氮键以及两个三唑环, 使其拥有相当高的生成焓(878 kJ·mol⁻¹)。对于硝酸根这种平面离子而言, 相较于在线性骨架之间, 在三维骨架的孔洞中更利于氢键等相互作用形成。所以这类化合物能够兼顾高爆热与较好的热稳定性和感度。

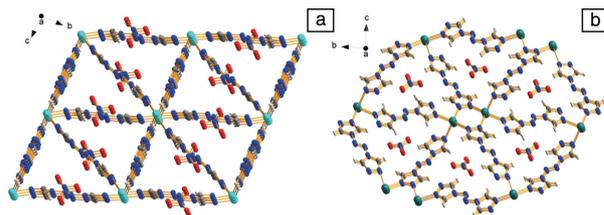


图 3 MOF-Cu(a)和 MOF-Ag(b)的晶体结构^[17]

Fig. 3 Crystal structure of MOF-Cu (a) and MOF-Ag (b)^[17]

在追求高生成焓和高氮含量方面, 四唑类配体在近年也被用于与硝酸盐配合制备 EMOF。四唑本身有易游离的活泼氢, 在常温条件下, 易与金属离子形成金属盐而不是骨架材料。马海霞研究团队^[18]在 135~140 °C 条件下制备了不同金属的四唑类阳离子型 EMOF(图 4), 由于四唑本身 4 个 N 原子都可以参与配位, 因此形成的几种三维骨架材料热分解温度都超过了 290 °C, 并且十分钝感。

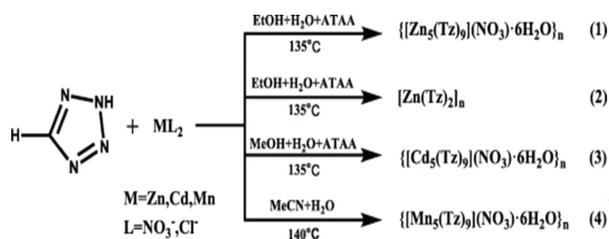


图 4 几种四唑类 EMOFs 的合成^[18]

Fig. 4 Synthesis of EMOFs-Tz^[18]

制备四唑类阳离子 EMOF 不仅有这种高温一步法, 2019 年陆明教授研究团队^[19]通过两步法对其进行制备(如图 5), 首先制备 Ag 与四唑类化合物的银盐, 之后通过在硝酸中高温溶解再降温析出制备带硝酸根的阳离子

骨架材料。本方法制备的几种四唑银类 EMOF 热稳定性良好, 其中以 5-硝基四唑为配体的骨架材料为正氧平衡, 且起爆能力强, 是一种非常好的绿色起爆药。

对于四唑类阳离子骨架的制备, 不仅可通过高温增强四唑配位能力从而使四唑配位更多的金属离子, 使整个骨架带正电, 通过取代四唑上活泼氢的方法制备新型

配体也是一种策略。德国的 Stierstorfer 研究团队在这方面有着广泛和深入的研究。2020 年, 该团队设计合成了叠氮丙基四唑 (APT)^[20], 在常温和 60 °C 制备了 3 种硝酸铜与该配体的 EMOF。该类 EMOF 都有着良好的激光起爆性能, 其中常温得到的 Cu-NO₃-APT 晶体结构如图 6 所示。

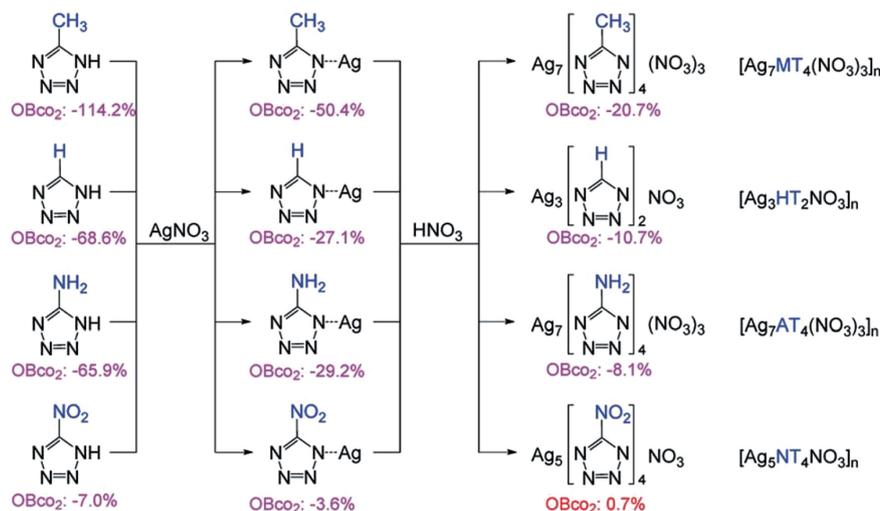


图 5 四唑银类 EMOFs 的合成^[19]

Fig. 5 Synthesis of EMOFs-AgTz^[19]

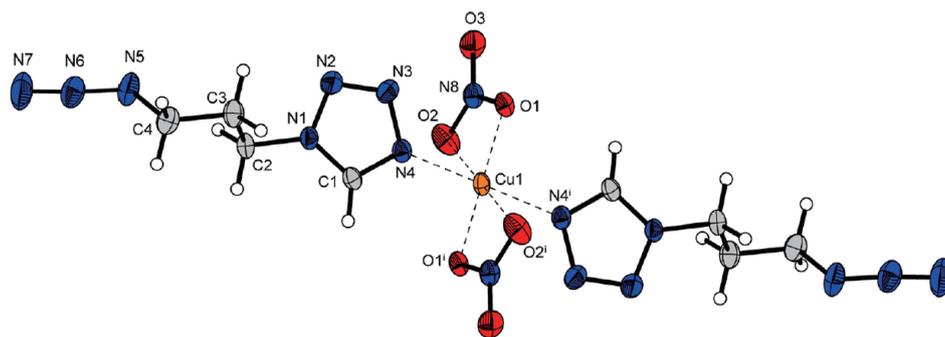


图 6 Cu-NO₃-APT 的晶体结构^[20]

Fig. 6 Crystal structure of Cu-NO₃-APT^[20]

整体而言, 硝酸类的 EMOF 由于可以从硝酸盐出发与含能配体直接制备, 因此其制作工艺较为简单, 有利于批量制备, 从而引起广泛研究。但是, 由于金属本身不参与能量释放, 硝酸根作为无机阴离子能量有限, 该类含能材料的储能释能极其依赖于含能配体的设计与合成, 如果没有新型高能的含能配体被制备出来, 其能量的上限就到了瓶颈。一般而言, 将其作为起爆药可能前景更加广阔, 如果作为含能材料中的能量提供组分, 可能效果就比较一般。

2.2 以氯酸类为平衡阴离子的阳离子 EMOF

相比于硝酸类含能材料, 高氯酸类含能材料由于本身含有更多氧, 可以提供更多的氧原子, 而被广泛研究。

其中高氯酸铵就被广泛用作推进剂中的氧化剂组分。

在阳离子型 MOF 中, 中性的配体一般由于需要配位原子拥有丰富的电子云密度去参与配位, 而结构中不会有硝基等常见含能的吸电子基团, 因此作为第 3 种组分, 阴离子所提供的氧会直接影响化合物的爆轰性能。因此相比于硝酸类含能材料, 高氯酸类含能材料往往有更优异的性能。

2012 年, 美国 Hoop-Weeks 研究团队^[16]利用高氯酸取代前文所提到的制备 NHN 时用的硝酸根, 制备出新的—维含能骨架材料——二高氯酸三胍合镍 (NHP) (图 7a), 仅仅因改变阴离子, 所得到的产物爆热便有了一个量级的

提升,从相当于 TNT 档次提高到与 HMX 这种主流炸药的相当。但是,新得到的骨架材料依然是一维线性材料,高氯酸的加入有效提高了材料本身的爆热,但是其依然十分敏感。基于这一点,他们^[21]之后又设计碳酰肼分别和高氯酸钴、高氯酸锌反应,得到二维平面型阳离子金属骨架结构材料(CHHP、ZnHHP)(图 7b),在爆轰性能下降不多的情况下,有效降低了材料本身的感度,为后续研究提供了新的思路。

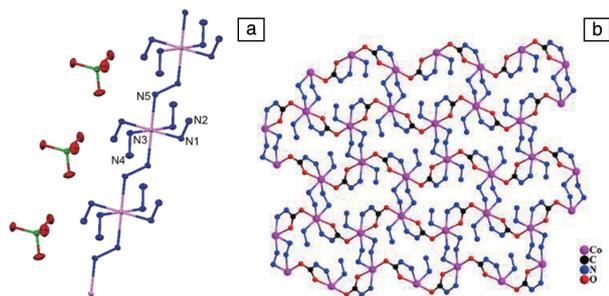


图 7 二高氯酸三肼合镍(NHP)(a)以及高氯酸二碳酰肼二肼合钴(CHHP)(b)的晶体结构^[16, 21]

Fig. 7 Crystal structure of nickel hydrazine perchlorate(NHP)(a) and cobalt hydrazine hydrazinecarboxylate perchlorate(CHHP)(b)^[16, 21]

基于高氯酸根更好的爆轰性能,作者课题组^[22]使用 4,4'-偶氮-1,2,4 三唑(ATRZ)和 4,4'-连-1,2,4 三唑(BTRZ)设计合成了多种包覆高氯酸根的三维骨架材料。在设计合成新材料之外,作者课题组更探究了配体对骨架材料爆轰性能和稳定性的影响。由于 ATRZ 中偶氮键的存在促进了整个分子的 π 电子的离域,因此 ATRZ 比 BTRZ 拥有更好的热稳定性,并且从晶体结构来看,ATRZ 拥有更好的密度和排列(如图 8 所示)。但实际形成阳离子型 EMOF 之后,BTRZ 类的 EMOF 比 ATRZ 类的普遍热分解温度要高几十摄氏度,密度也普遍较高。作者认为,ATRZ 类 EMOF 密度的下降或许与配体的长度有关,ATRZ 比起 BTRZ 多了一个偶氮键,使分子更长,更长的配体导致 EMOF 孔洞体积更大,进而导致相应 EMOF 密

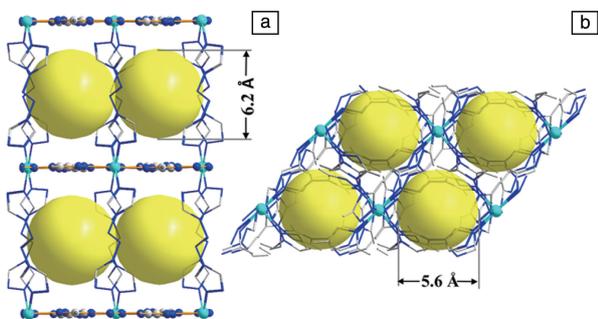


图 8 ATRZ-Zn(a)和 BTRZ-Zn(b)的晶体结构^[22]

Fig. 8 Crystal structure of ATRZ-Zn(a) and BTRZ-Zn(b)^[22]

度下降。而 ATRZ 形成的 EMOF 热稳定性更差或许是由于金属配位导致了配体电子云密度下降,从而使 ATRZ 分子本身脆弱的偶氮键更容易被破坏。这也给设计新型 EMOF 提供了一个新的思路,在进行新型多组分的含能材料设计时,一味提高各组分性能并不一定就得到更好的性能,对各组分构效关系进行更好的研究会为新型含能材料的设计有很大帮助。

高氯酸类含能材料虽然爆轰性能优异并且生产制造成本较低,但是常常被诟病在燃烧、爆炸过程中产生有毒气体较多,因此寻找该类材料替代品的研究日益广泛。相比于高氯酸(ClO_4^-),氯酸分子(ClO_3^-)中心氯原子价态更低,所以相比而言氧化性更弱,在含能材料领域研究地并不多。德国 Stierstorfer 教授研究团队^[23]设计了一系列的富氮配体,分别与氯酸铜配位合成了 10 种带氯酸根的阳离子 EMOF(图 9)。由富氮配体与 Cu 离子直接配位形成的骨架提高了该类材料的感度,在起爆药方面都有着较好的应用前景,图 9 中化合物 2, 8 都可以成功起爆四硝酸季戊四醇酯(PETN),尤其是相比于相同高氯酸类 EMOF,其产生更少的毒气,并且这 10 种 EMOF 在激光点火实验中全部被观测到爆炸。作为一种新型的激光起爆药的重要组分,氯酸展现了其特有的优势,以氯酸为组分的 EMOF 具有优异的热稳定性能($>150^\circ\text{C}$)同时兼备特征起爆方式。该研究团队^[24]还同时研究了以溴酸根为阴离子的骨架,发现大部分可以被激光起爆。这种传统有机起爆药不常见的特征起爆方式也是今后设计合成新型 EMOF 的重要研究方向。

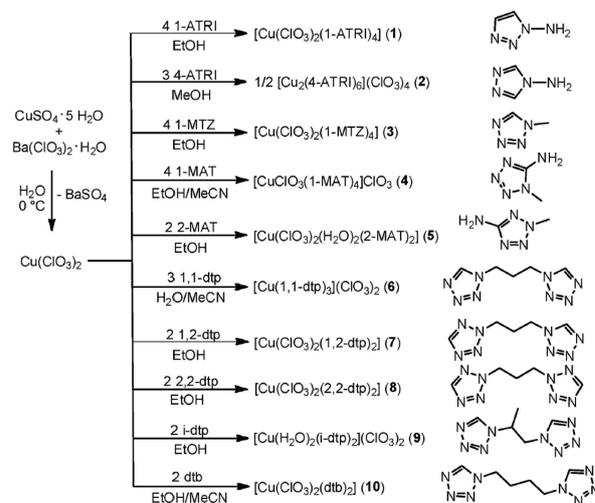


图 9 氯酸类 EMOF 的合成^[23]

Fig. 9 Synthesis of EMOFs- ClO_3^- ^[23]

无论是高氯酸类或是氯酸类 EMOF,其前体的盐都是十分廉价易得的。低廉的成本加上不错的爆轰性能使高氯酸类含能材料现在在很多领域都无法被取代。但是

氯元素在燃烧爆炸中会出现很多有毒气体，所以研发可取代氯酸类的新型含能材料十分重要。

自从 5-氨基-5-氰基四唑高氯酸钴 (CP)、4-氨基-双(五硝基四唑)高氯酸钴 (BNCP) 被用作激光起爆药，特别是 2016 年 3-胍基-6-(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪二高氯酸合铁^[25]在激光起爆方面的应用潜力被报道后，越来越多的 EMOF 材料在激光点火领域受到广泛研究。为实现 EMOF 在激光点火的应用，可以对其从 3 个方向进行修饰：即金属离子、修饰配体以及修饰平衡离子。在众多金属离子中， Ag^+ 具有非常强的感光特性，卤化银就是借此特性用于早期的摄影行业之中。2019 年，张琪课题组^[26]利用高氯酸银和非含能的富氮配体 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰肼 (ATCA)，成功合成基于 Ag 的一种激光起爆药 $\text{Ag}(\text{ATCA})\text{ClO}_4$ 。这种材料兼具了良好的耐蚀性，并且在热稳定性和机械稳定性方面也表现优异，其起爆延迟时间为 73 ms，起爆能量仅为 200 mJ。2021 年，德国 Stierstorfer 教授团队^[27]研究发现激光起爆的核心在于吸光导致的热使含能材料激发，制备了预热情况下仅需 4.6 mJ 就制爆的含能化合物。相信在未来，研究人员结合使用多种拥有光感的组分并辅助以理论模拟研究，开发用于低功率

激光点火的新型含能化合物将更加顺利。

2.3 以其它阴离子为平衡阴离子的阳离子 EMOF

前文提到，硝酸根以及高氯酸根这种无机阴离子能量较低，并且高氯酸含卤素，燃烧爆炸中会产生有毒气体，因此亟需制备可替代的化合物。二硝酰胺铵 (ADN) 作为一种新型的含能盐，被认为是可取代高氯酸铵的新一代高能氧化剂，其中的二硝酰胺阴离子含有的 4 个氧可以有效改善材料氧平衡，另外，含有的两个氮氮单键使其拥有较高的能量。作者课题组^[28]利用离子交换法将二硝酰胺根阴离子引入到了三维阳离子骨架之中，得到了新型阳离子型 EMOF $\text{N}(\text{NO}_2)_2^+ \text{MOF}(\text{Cu})$ 。如图 10 所示，离子交换前后骨架未发生变化，为单晶到单晶的转变过程，变化的只是维持电荷平衡的阴离子。该 EMOF 的热分解温度为 221 °C，显著高于 ADN 的分解温度 (90 °C)。之后作者^[29]也采用同样的方法将更大的硝仿根离子置换进去，这种将不稳定的高能阴离子置换到含能骨架之中的方法，一方面提高了材料的爆轰性能，另一方面也保护了这些高能但不稳定的阴离子。这种将含能金属有机骨架与不稳定的含能分子组合的方式也激发了很多研究者的兴趣。

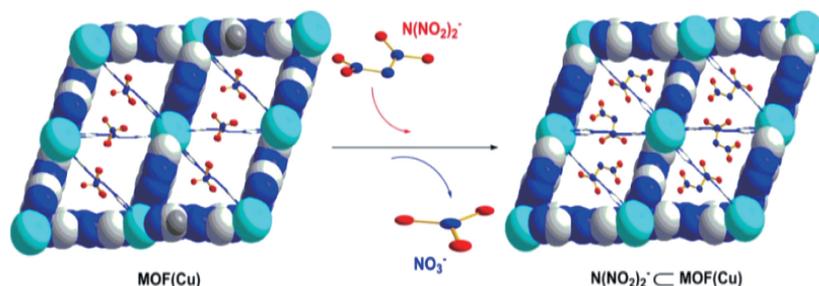


图 10 MOF-Cu 与二硝酰胺根离子交换示意图^[28]

Fig. 10 The exchange process of trapping $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ in MOF-Cu^[28]

Stierstorfer 教授团队在采用金属与富氮化合物制备含能骨架方面有着丰富的经验，2020 年该团队^[30]选用了多种富氮杂环类的配体与雷酸银 (SF) 复合制备了一系列的 EMOF (图 11)。作为氰酸与异氰酸的同分异构体，雷酸因为分子中的 N 与 O 直接相连而十分不稳定，在发现后一段时间一直作为雷管重要成分——雷汞的阴离子而使用。该团队报道的这一系列基于雷酸根的 EMOF 材料敏感度不一，有十分敏感的，也有因分子内存在配位水而十分钝感的，有效实现了基于同种阴离子的机械感度的调控。同样，基于相似的富氮配体，该课题组^[31]继续利用铜盐和二硝酰胺阴离子制备了 12 种 EMOF 材料 (图 12)，它们表现出出色起爆能力和作为特征性激光起爆药的潜力。无论是雷酸根或是二硝酰胺根，分子形态都不稳定，成盐之后安定性也并不好。比起单组分的分子和二组分

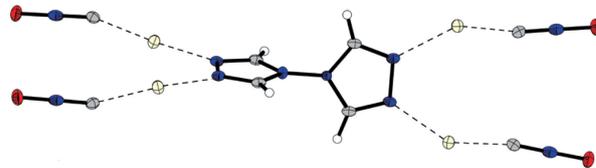


图 11 含雷酸根离子的 EMOF 的晶体结构^[30]

Fig. 11 Crystal structure of EMOF with fulminate anions^[30]

的含能盐，阳离子型 EMOF 含有三组分甚至多组分，通过使用不同的金属、配体与上文提到的不稳定的含能阴离子可以制备出多种含能骨架材料。但是，EMOF 与传统小分子的炸药一个重要区别便是晶体结构对其各种性能的影响更大，而目前对 EMOF 材料晶体结构研究通过理论模拟比较困难，更多还是依赖于制备晶体后的解析，

子中每个 Cu^{2+} 同样为五配位结构(图 14b)。他们研究了该物质对 HMX 和 RDX 的催化分解, 实验发现, 混合物的分解峰对应温度和活化能降低, 这一现象表明该物质加速了 HMX 和 RDX 的热分解, 它在 HMX 和 RDX 的催化燃烧方面有很好的应用前景。2014 年, 陈三平教授团队^[39]继续采用 H_2bta 和硝酸钴反应合成了一种三维结构的中性 EMOF $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ 。该结构中, 同时存在 Co^{3+} 和 Co^{2+} , 也同时存在 Hbta^- 和 bta^{2-} 离子, 因此该结构的配位环境比较复杂。 Co^{3+} 和 3 个双四唑基胺离子配位, 而 Co^{2+} 与来自 4 个双四唑基胺离子的 4 个 N 原子以及来自两个水分子的 O 原子形成六配

位结构(图 14c)。其 MOF 孔隙中含有很多游离的水分子, 加热脱水后可以得到 $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ 。由于分子中含有大量配位水, 且骨架为三维构型, 所以脱水前后的两种物质均对外界刺激比较钝感。2016 年, 彭汝芳研究团队^[40]使用 H_2bta 和硝酸铅反应得到一种二维 EMOF $\text{Pb}(\text{bta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如图 11d 所示, 该结构中 Pb^{2+} 与来自两个 bta^{2-} 的 3 个 N 原子以及来自 3 个 H_2O 分子的 3 个 O 原子配位形成六配位八面体结构, bta^{2-} 为三齿配位, 相邻的 Pb^{2+} 之间通过水分子或者 bta^{2-} 相互连接。由于该物质含有密度较高的 Pb 元素, 因此其密度高达 $3.250 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。同样地, 该物质含有的配位水导致其对机械刺激钝感。

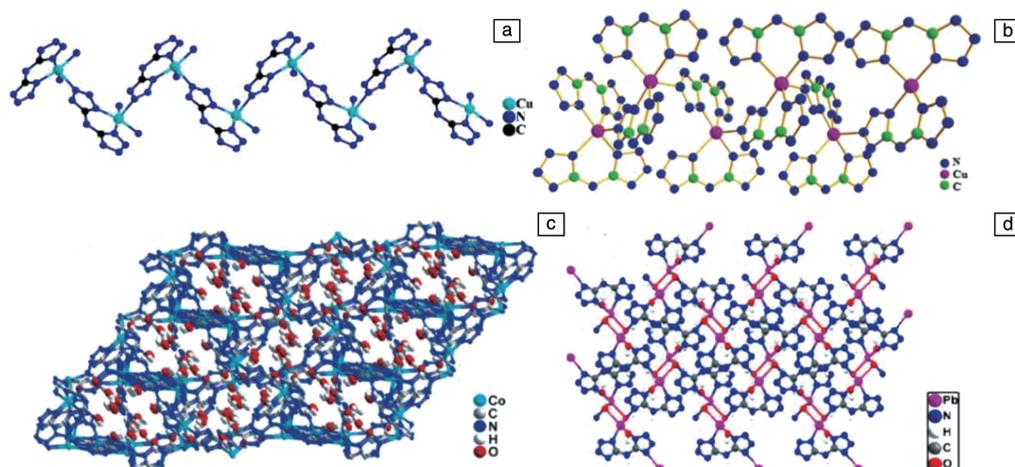


图 14 $[\text{Cu}(\text{bta})(\text{NH}_3)_2]_n$ (a), $[\text{Cu}(\text{Hbta})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b), $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ (c), $\text{Pb}(\text{bta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构 (d)^[37-40]

Fig. 14 Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{bta})(\text{NH}_3)_2]_n$ (a), $[\text{Cu}(\text{Hbta})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b), $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ (c), $\text{Pb}(\text{bta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d)^[37-40]

相比于四唑, 五唑作为一种新型的高能全氮阴离子, 具有更高的生成焓和更多的配位点, 最早是由南京理工大学的陆明教授和胡炳成教授团队在 2017 年报道^[41, 42], 之后利用五唑阴离子和金属合成新型含能盐也被广泛研究。最近, 陆明教授团队^[43]报道了以 Li 离子为金属节点、五唑为骨架的金属骨架材料 LiN_5 (图 15)。该材料具有大于 90% 的 N 含量以及在五唑材料里相当高的热分解温度 ($133 \text{ }^\circ\text{C}$)。他们通过现有的离子化合物生成焓及爆轰性能的计算方式, 得到该材料爆速可以达到 $11362 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 这个数值不仅在五唑类材料里是最高的, 甚至比当今最强的猛炸药 CL-20 还要高了接近 2000 (CL-20 的为 $9455 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。有意思的是, 其单晶是一种类沸石咪唑骨架的结构, 孔径可以达到 0.9 nm 以上, 在晶体结构中, 五唑的 5 个 N 原子全部参与配位, 形成了大小交替的孔洞结构。他们同时也做了起爆试验, 证明该化合物是一种非常优质的绿色起爆药。

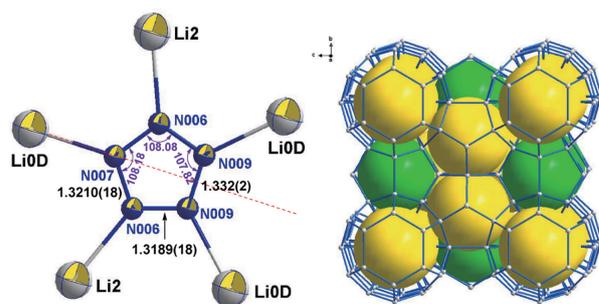


图 15 五唑的配位环境 (a) 和 LiN_5 的晶体结构 (b)^[43]

Fig. 15 Coordination modes of cyclo-N_5^- (a), crystal structure of LiN_5 (b)^[43]

在制备中性 EMOF 时, 可以通过金属阳离子和阴离子配体制备, 也可以通过阳离子金属和中性配体结合另一种阴离子配体制备混合配体的 EMOF。在这些混合配体的 EMOF 中, 既有多重富氮杂环的^[44], 也有杂环结合

含能小分子的。其中,基于叠氮离子与其它配体组合制备的混合配体的 EMOF 研究比较广泛。2020 年,在之前研究的基础上,郭国聪研究团队^[45]以 Cd^{2+} 为金属源,选用 4 种配体与 N_3^- 制备了 4 种双配体的 EMOF,4 种材料呈现了两种不同的结构模型(如图 16)。两种不同的结构带来材料机械感度的巨大差异,其中模型 1 由于易爆基团被保护起来而较为钝感,模型 2 由于叠氮离子处于骨架之上而十分敏感。这种通过调控制爆组分空间位置的方法为之后设计新型 EMOF 提供了新思路。

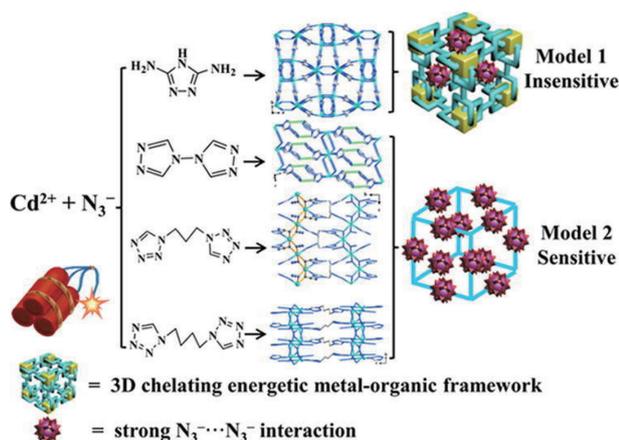


图 16 4 种叠氮基 EMOFs 的制备原理^[45]

Fig. 16 Synthesis principle of EMOFs with N_3^- ^[45]

4.2 以非含能配体为骨架的中性 EMOF

中性骨架材料通过金属阳离子和含能阴离子便可制备,而近年来很多研究人员也研究了非含能骨架与中性含能分子结合制备新型含能材料的方法。这种方法一般是通过大孔、高吸附量的 MOF 材料吸附小分子中性化合物来制备。2016 年北京理工大学的王博教授团队^[46]和美国密歇根大学的 Matzger 教授团队^[47]分别使用了 HKUST-1 和 MOF-5 成功吸附小型炸药分子,实现了从非含能金属有机骨架到含能金属有机骨架的转变。

2022 年,北京理工大学杨利教授团队^[48]继续使用了 HKUST-1 对现在主流的确胺类炸药进行了包覆,在包覆后,材料机械感度得到有效提升。如图 17 所示,样品在包覆后爆速略有下降,但爆压区别不大。这种新型的含能材料制备方式,相信在未来会有更多的应用。

通过前文的介绍发现,无论是含能配体直接形成 EMOF,或者非含能 MOF 与传统炸药的结合,合成的含能新材料都有着不错甚至极其优异的爆轰性能。但是,对于现有 EMOF,报道的爆速爆压计算结果常常偏高。目前使用最广泛的含能材料爆轰性能的计算方法是 Kamlet-Jacobs (K-J) 方程和 EXPLO-5 软件。对于 K-J 方程,其是基于 C, H, N, O 组成的有机小分子含能材料的实测值结合爆炸相关的密度、爆热、产气量、气体分子质量等的一个经验公式。无论在爆速方程还是爆压方程中,

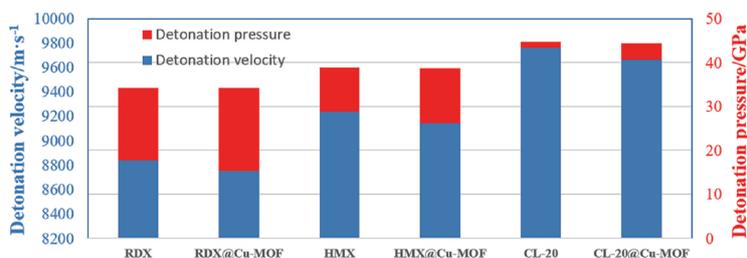


图 17 确胺类炸药用 MOF 包覆前后样品爆速及爆压数据^[48]

Fig. 17 Detonation velocity and pressure of nitramine explosives and their complex with MOF^[48]

密度都是至关重要的参数,这与我们在传统炸药中的观念相符。但是对于含有金属组分的炸药来说,金属本身并不参与储能释能,并且 K-J 方程并不考虑样品的组分,这使得 EMOF 的密度常常具有“误导性”,尤其在重金属组成的材料中更为明显。相似结构却基于不同金属的含能金属配合物其爆轰性能应该是相近的,通过 K-J 方程计算的类似 Pb, Ag, Hg 等重金属配位的 EMOF 的爆轰性能就会比相似结构的轻金属含能材料的偏高很多。而通过 EXPLO-5 来计算 EMOF 的爆轰性能则需要生成焓数据,相比于爆热直接测定,生成焓一般是用燃烧热值反推和量子化学计算得到。利用量子化学计算得到生成焓

目前往往用离子化合物中常提到的晶格能,这个晶格能对有机小分子或者轻金属离子比较适用,重金属较强的配位作用往往会被忽视,从而得到一个较高的生成焓。并且 EMOF 的配体常常是富氮化合物,有报道称 EXLPO-5 对富氮材料爆轰性能计算值偏高^[49]。因此,开发一种准确预测 EMOF 爆轰性能的方法十分重要。

5 结 语

本文对近年的含能金属有机骨架材料(energetic metal-organic framework, EMOF)的合成、应用进行了梳理,目前 EMOF 常常应用于推进剂中的催化剂和起爆药,这是

因为EMOF中的金属离子拥有催化氧化剂和对常见炸药增感的作用。对近两年的文献进行进一步的研究和归纳,得出了以下几个结论:

(1)对于大部分的EMOF,用金属进行配位可以有效实现增感,像现在常用的起爆药,叠氮化铅、5-硝基四唑亚铜也算含能金属有机骨架材料的一部分。如何通过更简单的步骤、低廉的成本制备性能更优异的绿色起爆药,是目前含能金属有机骨架材料研究的一个重要方向。

(2)相比于最开始作为起爆药,含能金属有机骨架材料在近年被开发出更多的应用,在激光起爆药^[25, 26]、铝热剂^[50]、反生物战剂^[51]等传统含能材料方向开始发挥作用。在含能材料之外,在磁性材料^[52]和电池^[53]等应用方向也有所研究。含能金属有机骨架与含能材料之外的学科的交叉研究是一个非常重要的方向。

(3)对于开发更高能的含能材料,可以对像二硝酰胺、五唑这种无法稳定的中性化合物通过构建含能金属有机骨架的方式制备一系列的含能化合物。

含能金属有机骨架材料具有比传统含能小分子更丰富的组分,使其在含能材料领域和含能材料外的应用领域具有更大的潜力,但也正是由于结构的复杂性,对于其的理论模拟还有很多挑战。

参考文献 References

- [1] 黄辉, 黄亨建. 中国材料进展[J], 2018, 37(11): 16-20.
HUANG H, HUANG H J. Materials China[J], 2018, 37(11): 16-20.
- [2] GAO H X, SHREEVE J M. Chemical Reviews[J], 2011, 111(11): 7377-7436.
- [3] FISHER N, FISHER D, KLAPOTKE T M, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22: 20418-20422.
- [4] BENNION J C, MATZGER A J. Accounts of Chemical Research[J], 2021, 54(7): 1699-1710.
- [5] JIANG Y, YANG Z, GUO J, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12: 5950.
- [6] ENGELKE R, STINE J R. Journal of Physical Chemistry[J], 1990, 94(15): 5689-5694.
- [7] PANG S P, SILBERA F. Science[J], 2017, 355(6326): 715-718.
- [8] FEI T, DU Y, PANG S P. RSC Advance[J], 2018(8): 10215-10227.
- [9] ZHANG Q H, SHREEVE J M. Angewante Chemie International Edition[J], 2014, 53(10): 2540-2542.
- [10] XU L, QIAO J, XU S, *et al.* Catalysts[J], 2020, 10(6): 690-708.
- [11] NGUYEN T D, VEAUTHIER J M, ANGLES-TAMAYO G F, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2020, 142(10): 4842-4851.
- [12] ZYBIN S V, ZDILA M J, GODDARD W A, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2021, 143(41): 16960-16975.
- [13] FENG Y A, BI Y G, ZHANG T L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(20): 7596-7600.
- [14] YAGHI O M, LI H. Journal of American Chemical Society[J], 1995, 117(41): 10401-10402.
- [15] ZHU S G, WU Y C, ZHANG W Y, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 1997, 22(6): 317-320.
- [16] BUSHUYEV O S, BROWN P, HOOP-WEEKS L J, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2012, 134(3): 1422-1425.
- [17] LI S H, WANG Y, PANG S P, *et al.* Angewante Chemie International Edition[J], 2013, 52(52): 14031-14035.
- [18] HOU X M, GUO Z Q, MA H X, *et al.* Polyhedron[J], 2019, 160: 198-206.
- [19] SUN Q, LIN Q H, LU M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(9): 4611-4618.
- [20] WURZENBERGER M H, KLAPOTKE T M, STIERSTORFER J, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2020, 3(4): 3798-3806.
- [21] BUSHUYEV O S, PETERSON G R, HOPE-WEEKS L J, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2013, 19(5): 1706-1711.
- [22] DU Y, LI S H, PANG S P, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2018, 18(10): 5896-5903.
- [23] WURZENBERGER M H, SZIMHARDT N, STIERSTORFER J. Journal of American Chemical Society[J], 2018, 140(9): 3206-3209.
- [24] WURZENBERGER M H, SZIMHARDT N, STIERSTORFER J. Inorganic Chemistry[J], 2018, 57(13): 7940-7949.
- [25] MYERS T W, BJORGAARD J A, BROWN K E, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2016, 138(13): 4685-4692.
- [26] WANG T W, ZHANG Q, DENG H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(44): 41523-41530.
- [27] SHEM-TOV D, PETRUTIK N, WURZENBERGER M H, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2021, 60(15): 10909-10922.
- [28] ZHANG J C, DU Y, DONG K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2016, 28(5): 1472-1480.
- [29] ZHANG J C, SU H, DONG Y L, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2017, 56(17): 10281-10289.
- [30] WURZENBERGER M H, GRUHNE M S, STIERSTORFER J, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2020, 59(24): 17875-17879.
- [31] GRUHNE M S, WURZENBERGER M H, STIERSTORFER J, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2021, 27(35): 9112-9123.
- [32] KARMAKAR A, DESAI A V, GHOSH S K. Coordination Chemistry Reviews[J], 2016, 307: 313-341.
- [33] FENG Y A, CHEN S T, DENG M C, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2019, 58(18): 12228-12233.
- [34] GAO H X, ZHANG Q H, SHREEVE J M. Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(8): 4193-4216.
- [35] QU X N, ZHANG S, WANG B Z, *et al.* Dalton Transactions[J], 2016, 45(16): 6968-6973.
- [36] YU Q, IMLER G H, PARRISH D A, *et al.* Organic Letters[J],

- 2019, 21(12): 4684–4688.
- [37] FRIEDRICH M, GALVES-RUIZ J C, KLAPÖTKE T M, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2005, 44(22): 8044–8052.
- [38] XUE B D, YANG Q, CHEN S P, *et al.* *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*[J], 2009, 101(3): 997–1002.
- [39] ZHANG S, LIU X, YANG Q, *et al.* *Chemistry-A European Journal* [J], 2014, 20(26): 7906–7910.
- [40] LIU Q, JIN B, ZHANG Q, *et al.* *Materials (Basel)*[J], 2016, 9(8): 681.
- [41] ZHANG C, SUN C G, HU B C, *et al.* *Science* [J], 2017, 355(6323): 374–376.
- [42] XU Y G, WANG Q, SHEN C, *et al.* *Nature*[J], 2017, 549: 78–81.
- [43] XU Y G, DING L J, YANG F, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2022, 429: 132399.
- [44] LIN J D, CHEN F, XU J G, *et al.* *ACS Applied Nano Materials* [J], 2019, 2(8): 5116–5124.
- [45] XU Y G, LIN S J, LI X Z, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 390: 124587.
- [46] WANG Q Y, FENG X, WANG S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(28): 5837–5843.
- [47] MCDONALD K A, BENNION J C, LEONE A K, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2016, 52(72): 10862–10865.
- [48] WANG S, YANG L, HAN J M, *et al.* *Materials Letters*[J], 2022, 306: 130940.
- [49] MURAVYEV N V. *Angewante Chemie International Edition* [J], 2021, 60(21): 11568–11570.
- [50] MA X X, ZHU Y, CHENG S X, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 392: 123719.
- [51] ZHANG J C, ZHU Z Y, ZHOU M Q, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(36): 40541–40547.
- [52] LIU Y S, QUAN B, LIANG X H, *et al.* *Carbon*[J], 2020, 165: 286–295.
- [53] TONG H G, WANG C L, LIU J, *et al.* *Small* [J], 2020, 16(43): 2002771.

(编辑 惠 琼)