

文章编号: 1006-9941(2017)02-0125-07

含能配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成、结构与性能尚宇¹, 金波¹, 刘强强¹, 彭汝芳¹, 郭志成², 张青春¹, 楚士晋¹

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学国防学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:以5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水化合物($\text{H}_2\text{BTO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,采用简单的一步溶剂热法合成了一种配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{BTO}=5,5'$ -联四唑-1,1'-二氧化合物)。用X射线单晶衍射、傅里叶变换红外光谱及元素分析对目标化合物进行了表征。利用差热分析(DTA)、差示扫描量热分析(DSC)和热重-微分热重分析(TG-DTG)研究了该含能配位聚合物的热分解过程。采用Kissinger法和Ozawa法分别计算了其热分解动力学参数(活化能 E_k 、 E_o 、指前因子 A)。用WL-1型撞击感度测试仪测定了 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的特性落高 H_{50} ,采用DTA分析了其对高氯酸铵(AP)热分解的催化性能。结果表明,该晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, $a=14.342(3) \text{ \AA}$, $b=6.5757(12) \text{ \AA}$, $c=8.4715(16) \text{ \AA}$, $V=683.3(2) \text{ \AA}^3$, $D_c=3.823 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z=4$ 。在 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的DSC曲线上,其分解峰值温度为 582.2 K ,TG曲线上存在三个质量损失阶段,主要质量损失阶段位于 $543.9 \sim 599.5 \text{ K}$,最终剩余残渣质量为 44.60% 。 $E_k=211.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_o=210.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(A/\text{s}^{-1})=18.594$, $H_{50}=7.6 \text{ cm}$,显示其具有较好的热稳定性和适当的感度。该配位聚合物添加量为 10% 时,AP的高温分解峰提前 40.1 K ,而且热分解反应的激烈程度也大大提高,对AP表现出良好的催化性能。

关键词:含能配位聚合物;5,5'-联四唑-1,1'-二氧化合物;单晶结构;热行为; $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.006

1 引言

近年来,以含能化合物为配体合成的有一定爆炸性能的含能配合物由于具有良好的安定性和强烈的爆炸性,可用作军用、民用火工品、爆破器材的起爆药及含能催化剂,已经成为含能材料研究领域的一个重要的发展方向^[1-7]。

从分子设计观点出发,作为含能配合物的配体必须满足以下两个条件^[5]:一是含碳氢量少而含氮量高,这样才具有高的正生成焓,使得生成物能量高,同时高氮、低碳氢含量不仅使其具有较高的密度,而且更容易达到氧平衡;二是至少含一个能提供孤对电子的

配位原子,如N、O、S等。由于5,5'-联四唑-1,1'-二氧化合物(BTO)氮含量为 66.7% ,具有足够的安定性^[7],环上有十个潜在的配位点,即联四唑环上的每个N原子和O原子都有可能成为配位点,使得BTO具有丰富的配位模式,有可能生成结构多变的含能配合物。目前报道BTO的主要是以TKX-50为代表的系列含能离子盐的研究,而对5,5'-联四唑-1,1'-二氧含能金属配合物作为含能材料使用研究较少。虽然杨庆朋^[8]等研究了5,5'-联四唑-1,1'-二氧与三种金属(Cu、Zn和Ag)配位产物,陆明等^[9]研究了5,5'-联四唑-1,1'-二氧三种金属盐(Co、Cu和Pb盐)的热分解过程,并计算得到其热分解动力学参数和热分解机理函数,但只是初步推测了其结构组成和研究了其基本的热分解性能。

为了探索新的含能金属配合物,本研究以5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水化合物($\text{H}_2\text{BTO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,采用简单的一步溶剂热法成功合成了一种配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 。并采用单晶X-射线衍射、红外光谱、拉曼光谱及元素分析对目标化合物进行了结构表征;通过差热分析(DTA)、差示扫描量热分析(DSC)和热重-微分热重分析

收稿日期: 2016-09-08; 修回日期: 2016-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(51372211), 西南科技大学杰出青年基金(13zx9107)和非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地开放基金项目(14tdfk05)

作者简介: 尚宇(1990-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。

e-mail: 350389174@qq.com

通信联系人: 金波(1982-),男,副教授,主要从事富勒烯化学和含能材料研究。e-mail: jinbo0428@163.com

彭汝芳(1967-),女,教授,主要从事富勒烯化学和固相反应研究。

e-mail: rfpeng2006@163.com

(TG-DTG)研究了该含能配位聚合物的热分解过程、非等温分解反应动力学;采用WL-1型撞击感度测试仪测定了 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的特性落高 H_{50} ,最后利用DTA研究了其对AP热分解的影响,以期为在燃烧催化剂中的应用提供基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

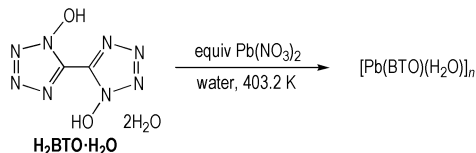
5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水化合物($\text{H}_2\text{BTO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),实验室自制,制备方法见文献[7]; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

美国 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 单晶结构测定采用 Bruker Smart APEX II CCDX-射线面探衍射仪; 美国 TA 公司 Q200 DSC 测试仪; 美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪; 北京光学仪器厂 WCR-1B 微机差热仪。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

以5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水化合物($\text{H}_2\text{BTO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,采用简单的一步溶剂热法合成得到目标化合物,反应条件见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of energetic coordination polymer $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$

2.2.2 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成

取5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水化合物($\text{H}_2\text{BTO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (41.2 mg, 0.20 mmol) 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (66.2 mg, 0.20 mmol) 溶于 6 mL H_2O 中,充分混合均匀并置于体积为 10 mL 的聚四氟乙烯衬底的反应釜中,在 403.2 K 下密闭反应 3 天后缓慢冷却至室温,静置 3 天过滤、洗涤、干燥得到 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的无色块状晶体 53.5 mg (0.14 mmol, 68%)。DSC ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$): 582.2 K (dec); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3434 (s), 1625 (m), 1406 (m), 1358 (w), 1230 (m), 1164 (w), 998 (w), 731 (w), 502 (w); 元素分析 (%), $\text{PbC}_2\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_3$: 实测值 (计算值) C 5.96 (6.10), H 0.61 (0.51), N 28.56 (28.48)。

2.3 晶体结构测定

选取尺寸为 $0.21 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.19 \text{ mm}$ 的单晶,置于 Bruker Smart APEX II CCDX-射线面探衍射仪上,在 293 (2) K 的温度下用 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$)。用 Multi-scan 方式扫描,共收集到 2659 个数据,其中 671 个 ($R_{\text{int}} = 0.0247$) 为独立衍射点。全部强度数据均经过 L_p 因子和多次扫描吸收校正。主要原子坐标用 SHELXS-97 程序^[10]由直接法求得,其它非氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。用 SHELXL-97 程序^[11]选用各向异性参数,由全矩阵最小二乘法对非氢原子进行结构优化。所有氢原子均为理论加氢,利用几何参数对氢原子坐标进行结构优化。测试的详细晶体学参数和结构优化参数见表 1。

3 结果与讨论

3.1 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的红外光谱分析

红外谱图分析表明, 3434 cm^{-1} 为配位水中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, $1625, 1406 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰分别为 $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰, 1230 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{O}$ 特征伸缩振动吸收峰,与文献相比,所出现的吸收峰与 5,5'-联四唑-1,1'-二氧的吸收峰位基本相符^[7]。

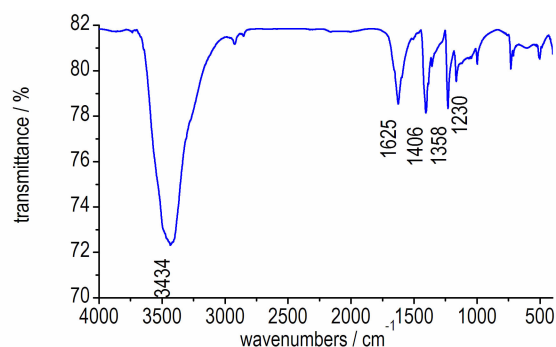


图 1 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的红外图谱

Fig. 1 IR spectrum of $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$

3.2 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的晶体结构

X 射线单晶衍射分析结果表明该配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间点群,详细晶体学参数和结构优化参数见表 1,主要的键长和键角列于表 2。

$[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 配位聚合物的结构单元为一个 Pb^{2+} 离子、一个 BTO^{2-} 离子和一个配位水分子。中心 Pb^{2+} 离子与 5 个 O 原子和 4 个 N 原子形成一个九配位的单帽四方反棱柱型结构。如图 2a 所示,其中四方反棱柱的上平面由来自 BTO 中两个 O(1) 和两个

N(3)配位原子构成[Pb(1)—O(1)键长为2.728 Å, Pb(1)—N(4)键长为2.892 Å],下平面由来自BTO中两个O(1)和两个N(4)配位原子构成[Pb(1)—O(1)键长为2.786 Å, Pb(1)—N(3)键长为2.862 Å],处于单帽位置的O(2)配位原子来自于水分子[Pb(1)—O(2)=2.518 Å]。如图3a所示,来自两个不同BTO配体的O(1)配位原子沿b轴桥连两个相邻的中心Pb²⁺离子,相邻的Pb(1)⋯Pb(1)距离为4.416 Å, Pb(1)—O(1)—Pb(1)夹角为106.41°。含能配体BTO以两种模式与中心Pb²⁺离子配位,如图2b所示,其中N(4)和O(1)采用螯合模式连接中心Pb²⁺离子, N(3)采用单齿配位模式与中心Pb²⁺离子配位。以这种配位方式,每个BTO配体可以作为六齿桥连模式连接六个中心Pb²⁺离子,从而在沿c轴方向形成三维平行六边形多孔结构,如图3b所示,六边形面积约为45.91 Å²,配位水分子处于六边形多孔结构中心,且在六边形多孔骨架中,配位水中的O(2)原子和BTO配体中O(1)原子形成分子间氢键O(2)—H(1)⋯O(1) 3# = 2.133 Å [3# = -x, -y+1, -z]。

表1 T₂BTO的晶体学参数和结构优化参数Table 1 Crystallographic data and structure determination details for T₂BTO

empirical formula	C ₂ H ₂ N ₈ O ₃ Pb
formula weight	393.31
CCDC number	1494309
crystal size/mm ³	0.21×0.20×0.19
crystal system	monoclinic
space group	C2/c
a/Å	14.342(3)
b/Å	6.5757(12)
c/Å	8.4715(16)
β/(°)	121.21(3)
V/Å ³	683.3(2)
Z	4
D _c /g·cm ⁻³	3.823
T/K	293(2)
F(000)	704
R _{int}	0.0247
data	671
restraints	0
parameters	65
GOF ¹⁾ on F ²	1.055
R ₁ ²⁾ (I>2σ(I))	0.0553
ωR ₂ ²⁾ (I>2σ(I))	0.1257
R ₁ (all data)	0.0553
ωR ₂ ³⁾ (all data)	0.1257

Note: 1) GOF=Goodness of Fit. 2) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

3) $\omega R_2 = [(\sum (F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$.

表2 [Pb(BTO)(H₂O)]_n部分键长和键角Table 2 Selected bond length and angles of [Pb(BTO)(H₂O)]_n

bond	length/Å	bond	angle/(°)
Pb(1)—O(1W)	2.518(11)	O(2)—Pb(1)—O(1)#2	74.77(13)
Pb(1)—O(1)#2	2.728(7)	O(2)—Pb(1)—O(1)	74.77(13)
Pb(1)—O(1)	2.728(7)	O(1)—Pb(1)—O(1)#2	149.5(3)
O(1)—N(1)	1.330(12)	N(1)—O(1)—Pb(1)	106.1(6)
O(2)—H(1)	0.8596	Pb(1)—O(1W)—H(1)	114.2
N(1)—C(1)	1.339(13)	O(1)—N(1)—C(1)	130.5(9)
N(1)—N(2)	1.345(12)	O(1)—N(1)—N(2)	120.2(9)
N(2)—N(3)	1.321(13)	C(1)—N(1)—N(2)	109.3(8)
N(3)—N(4)	1.343(12)	N(3)—N(2)—N(1)	105.5(8)
C(1)—N(4)	1.344(13)	N(2)—N(3)—N(4)	111.3(8)
C(1)—C(1)#1	1.430(19)	N(3)—N(4)—C(1)	105.7(8)
		N(1)—C(1)—N(4)	108.0(8)
		N(4)—C(1)—C(1)#1	126.2(11)
		N(1)—C(1)—C(1)#1	125.8(11)

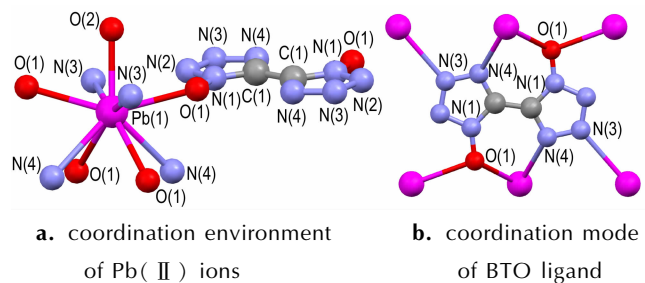


图2 Pb(II)的配位环境和BTO配体的配位模式(氢原子略)
Fig. 2 Coordination environment of Pb(II) ions and coordination mode of BTO ligand in the target complex (hydrogen atoms are omitted)

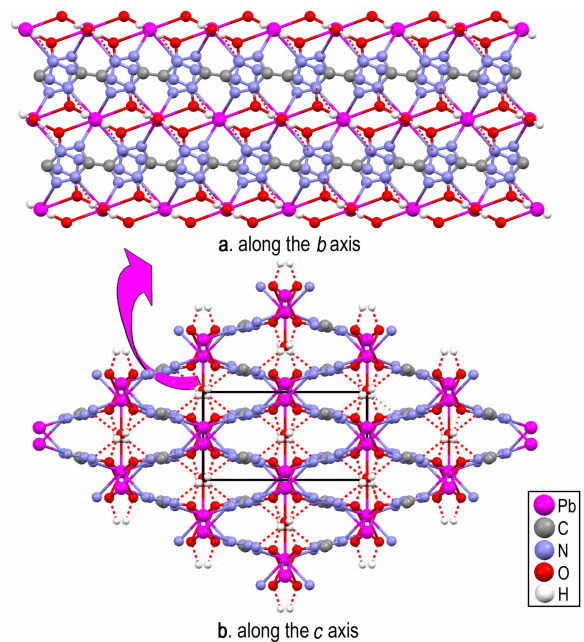


图3 目标化合物沿b轴晶胞堆积和沿c轴晶胞堆积图
Fig. 3 Packing of the crystal cell along the b axis, and along the c axis for target compound

3.3 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的热分解过程

采用 DTA、DSC 和 TG-DTG 分析了 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的热分解性能。图 4 为 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 单晶粉末(约 0.43 mg)的 DTA 曲线(10 K·min⁻¹, 静态空气)。从图 4 中可知, [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的热分解由一个峰值温度为 396.1 K 吸热峰过程和一个峰值温度为 583.4 K 放热分解过程组成。

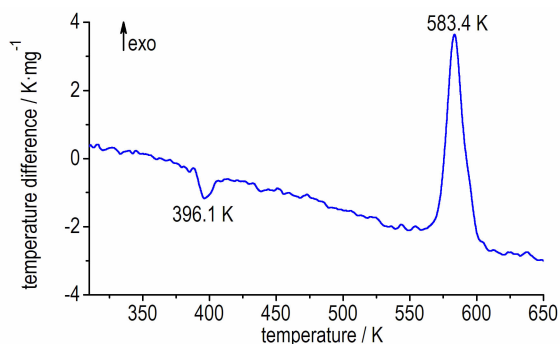


图 4 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curve of [Pb(BTO)(H₂O)]_n

为保证安全,用更少粉末样品量(约 0.09 mg)进行 DSC 测试(5 K·min⁻¹, 高纯氮气气氛),图 5 为测试结果,从图 5 可知,由于样品量极少,基线向下偏移,但是在 582.2 K 的时候出现了一个尖锐的放热峰,此时分解剧烈,并释放出大量热,放热量为 2207 J·g⁻¹。与传统的含能材料如 HMX ($T_p=560.1$ K)^[12]、RDX ($T_p=483.2$ K)^[12] 及已报道的含能配位聚合物如 CHP ($T_p=467.2$ K)^[12]、ZnHHP ($T_p=566.2$ K)^[13] 和 CHHP ($T_p=504.2$ K)^[13] 相比具有较高的热稳定性。图 6 显示的是 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的 TG-DTG 曲线,共经历了三个质量损失阶段。第一个阶段质量损

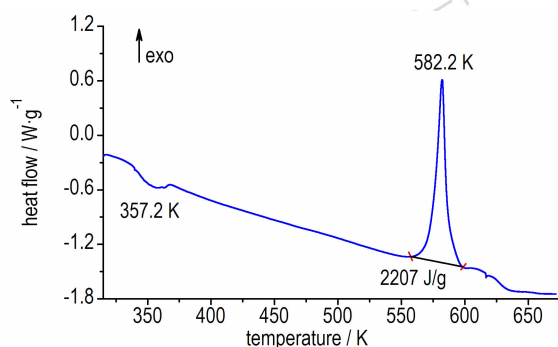


图 5 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of [Pb(BTO)(H₂O)]_n

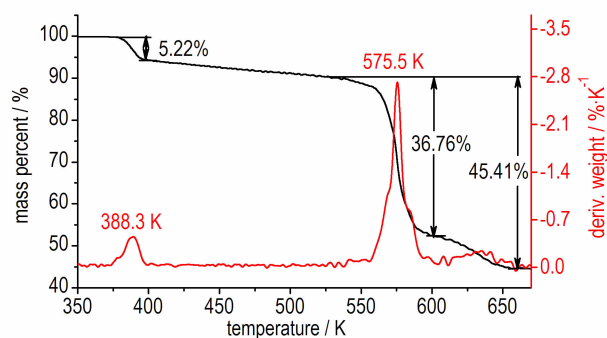


图 6 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of [Pb(BTO)(H₂O)]_n

失始于 377.9 K,终于 393.8 K,对应的 DTG 峰值温度为 388.3 K,为脱去配位水的过程,质量损失率为 5.22%,与理论质量损失率 4.58% 相吻合。第二个质量损失阶段始于 543.9 K,对应 DTG 峰值温度为 575.5 K,质量损失 36.76% 为分子主要骨架的坍塌,分解为一些固体小分子和气体产物并放出大量的热^[14]。第三个质量损失阶段在 599.5 ~ 656.4 K,表现为平缓的质量损失曲线,但该分解过程热量变化较小,可能为固体小分子进一步分解成气体^[14]。温度达到 650.0 K 左右后,质量损失现象消失,最终剩余残渣质量为 44.60%。

3.4 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的非等温反应动力学

由 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的热分解过程可以发现其分解的难易程度由第一放热峰决定,为此,采用多重扫描速率非等温动力学的 Kissinger 法^[15] 和 Ozawa-Doyle 法^[16] 对第一放热峰进行动力学研究。根据 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 在 5, 10, 15, 20 K·min⁻¹ 四种线性升温速率下的 DSC 曲线(图 7),得到不同升温速率下第一放热峰的峰值温度,列于表 3。根据 Kissinger 法和 Ozawa 法计算其放热分解反应的表观活化能 E_a 和指前因子 A ,两种方法计算公式分别如式(1)和式(2)所示:

$$\ln[\beta/T_p^2] = \ln[AR/E_a] - [E_a/RT_p] \quad (1)$$

$$\lg\beta = C - 0.4567E_a/RT \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, K·min⁻¹; T_p 为分解峰温, K; E_a 为表观活化能, kJ·mol⁻¹; A 为指前因子, s⁻¹; R 为气体常数, 8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹; $C = \lg[AE_a/RT_p^2G(\alpha)] - 2.315$, 其中 $G(\alpha)$ 为机理函数的积分式。应用两种方法计算得到的非等温动力学参数同样列于表 3。

由表 3 可知,两种方法计算得到 [Pb(BTO)(H₂O)]_n

的表观活化能结果相近,线性相关系数 r 均接近于 1, 因此该测试结果可信。由平均表观活化能(E_k 和 E_o 的平均值)和指前因子可得到[Pb(BTO)(H₂O)]_n热分解的 Arrhenius 方程为: $\ln k = 18.594 - 211.155 \times 10^3 / RT$, 为评估初始热分解过程的速率常数提供理论依据。

表 3 Kissinger 法和 Ozawa 法得到的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters obtained by Kissinger's method and Ozawa's method

β /K · min ⁻¹	T_p /K	Kissinger's method			Ozawa's method	
		E_k /kJ · mol ⁻¹	$\ln A$	r	E_o /kJ · mol ⁻¹	r
5	582.2					
10	590.5	211.67	18.594	0.9998	210.64	0.9989
15	596.4					

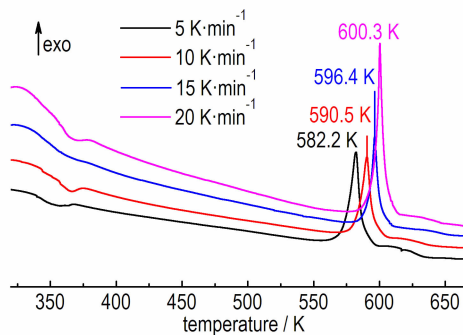


图 7 不同升温速率下[Pb(BTO)(H₂O)]_n的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of [Pb(BTO)(H₂O)]_n at different heating rates

3.5 [Pb(BTO)(H₂O)]_n 的撞击感度性能测试

为了进一步研究[Pb(BTO)(H₂O)]_n在储存和使用过程中的稳定性,依据 GJB772A-1997 方法 602.2, 采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定[Pb(BTO)(H₂O)]_n的特性落高 H_{50} , 其测试药量 30 mg, 落球质量为 10 kg。测试结果表明,[Pb(BTO)(H₂O)]_n的特性落高 $H_{50} = 7.6$ cm, 与传统的含能材料如 RDX($H_{50} = 7.5$ cm)^[12]、HMX($H_{50} = 7.5$ cm)^[12] 撞击感度相当, 且比许多已报道的含能金属配位聚合物如 CHP($H_{50} = 0.5$ cm)^[13]、ZnHHP($H_{50} = 2.6$ cm)^[13] 和 CHHP($H_{50} = 0.8$ cm)^[13] 相比较钝感。

3.6 [Pb(BTO)(H₂O)]_n对 AP 的热催化

高氯酸铵(AP)作为复合固体火箭推进剂的氧化剂组分,在 AP 系推进剂中质量分数为 60%~80%,其热分解特性对推进剂整体燃烧特有关键性的作用,因

此研究对 AP 热分解的催化作用具有重要意义^[4,17-18]。[Pb(BTO)(H₂O)]_n与 AP 按照 1:9 的质量比混合,在 10 K · min⁻¹线性升温条件对 AP 及混合物进行了差热分析,根据特征峰的峰形和峰位变化研究其对 AP 热分解的影响,如图 8 所示。

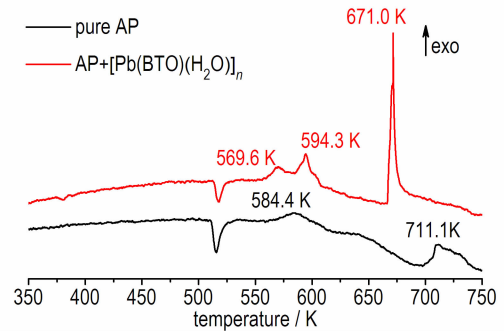


图 8 纯 AP 及 AP 与 10%的[Pb(BTO)(H₂O)]_n混合物(质量比 9:1)的 DTA 曲线

Fig. 8 DTA curves of pure AP and mixture of AP and [Pb(BTO)(H₂O)]_n(9:1)

由图 8 可见,纯 AP 的热分解过程包括一个吸热过程和两个放热过程。吸热过程发生在 510.2~532.4 K, 峰值温度为 515.6 K, 归因于 AP 从正交晶系向立方晶系的转变^[19]; 随着温度的升高,先后出现两个放热分解峰,峰值温度分别为 584.4 和 711.1 K, 分别对应着 AP 的低温分解(LTD)和高温分解(HTD)^[20-21]。由 AP 和 10%的[Pb(BTO)(H₂O)]_n混合物所得的 DTA 曲线可知,[Pb(BTO)(H₂O)]_n对 AP 的晶型转变温度没有明显的影响,随后出现的放热过程为两物质的交叉放热过程,显然 AP 分解反应的起始温度、高温分解峰温和 AP 分解的终止温度都明显提前,特别是高温分解峰温为 671.0 K, 提前了 40.1 K, 而且热分解反应的激烈程度也大大提高。这说明 [Pb(BTO)(H₂O)]_n可以加速 AP 的分解,使 AP 的热分解温度提前,分解速度加快,具有良好的催化效果。

4 结论

(1) 采用简单的一步溶剂热法成功合成了一种异常高能金属配位聚合物[Pb(BTO)(H₂O)]_n, 通过 X 射线单晶衍射分析、红外光谱、元素分析对其进行了结构表征; 该晶体属于单斜晶系, C2/c 空间群, $a = 14.342(3)$ Å, $b = 6.5757(12)$ Å, $c = 8.4715(16)$ Å,

$V=683.3(2) \text{ \AA}^3, D_c=3.823 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, Z=4$ 。

(2) 采用 DTA、DSC 和 TG-DTG 研究了其热力学性质, 在 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线上, 其分解峰值温度为 582.2 K , 具有较好的热稳定性; 并用 Kissinger 法和 Ozawa 法分别计算了其热分解动力学参数, 活化能分别为 $211.67, 210.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $\ln A=18.594$ 。

(3) 采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定 $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的特性落高 $H_{50}=7.6 \text{ cm}$ 。

(4) DTA 测试结果表明, $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 添加量为 10% 时, AP 的高温分解峰提前 40.1 K , 而且热分解反应的激烈程度也大大提高。

参考文献:

- [1] ZHANG Sheng, YANG Qi, LIU Xiang-yu, et al. High-energy metal-organic frameworks (HE-MOFs): synthesis, structure and energetic performance[J]. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 292–312.
- [2] LI Sheng-hua, WANG Yuan, QI Cai, et al. 3D Energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(52): 14031–14035.
- [3] LIU Xiang-yu, YANG Qi, SU Zhi-yong, et al. 3D High-energy-density and low sensitivity materials: synthesis, structure and physicochemical properties of an azide-Cu(II) complex with 3, 5-dinitrobenzoic acid[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(31): 16087–16093.
- [4] GAO Wen-juan, LIU Xiang-yu, SU Zhi-yong, et al. High-energy-density materials with remarkable thermostability and insensitivity: syntheses, structures and physicochemical properties of Pb(II) compounds with 3-(tetrazol-5-yl) triazole[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 11958–11965.
- [5] 蒋琪英, 沈娟, 钟国清, 等. 含能配合物的研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(4): 24–27.
JIANG Qi-ying, SHEN Juan, ZHONG Guo-qing, et al. Progress of study in energetic coordination complexes[J]. *Chin Mod Chem Ind*, 2006, 26(4): 24–27.
- [6] McDonald K A, Seth S, Matzger A J. Coordination polymers with high energy density: an emerging class of explosives[J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15(12): 5963–5972.
- [7] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1'H-5,5'-bitetrazole-1,1'-diol: energetic materials with high thermal stability[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013(12): 2167–2180.
- [8] 王杰群, 王鹏程, 陆明. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑金属盐的制备及热分解动力学[J]. *含能材料*, 2016, 24(6): 538–543.
WANG Jie-qun, WANG Peng-cheng, LU Ming. Thermal decomposition kinetics of metal salts of 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole[J]. *Chin J Energ Mater*, 2016, 24(6): 538–543.
- [9] 杨庆朋. 三唑, 四唑类富氧多氮含能配合物的合成及其性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
YANG Qing-peng. Synthesis and properties of oxygen-rich poly-nitrogen triazolate and tetrazolate-metal complexes[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [10] Sheldrick G. SHELXS-97, program for X-ray crystal structure determination. Göttingen University, Germany 1997.
- [11] Sheldrick G. SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement; Göttingen University, Germany 1997.
- [12] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(3): 1422–1425.
- [13] Bushuyev O S, Peterson G R, Brown P, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) as safer, structurally reinforced energetics[J]. *Chem-Eur J*, 2013, 19(5): 1706–1711.
- [14] LIU Qiang-qiang, JIN Bo, ZHANG Qing-chun, et al. Nitrogen-rich energetic metal-organic framework: synthesis, structure, properties, and thermal behaviors of Pb(II) complex based on N, N-bis(1H-tetrazole-5-yl)-amine[J]. *Mater*, 2016, 9(8): 681.
- [15] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [16] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polym*, 1971, 12(3): 150–158.
- [17] WANG Wei-tao, CHEN San-ping, GAO Sheng-li. Synthesis and characterization of lead(II) N, N-bis[1(2)H-tetrazol-5-yl] amine compounds and effects on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2009, 2009(23): 3475–3480.
- [18] 刘进剑, 刘祖亮, 成健, 等. 含能配合物 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物合钴(III)的合成、晶体结构及催化性能[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(2): 289–294.
LIU Jin-jian, LIU Zu-liang, CHENG Jian, et al. Synthesis, crystal structure and catalytic properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide cobalt(III)[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2013, 29(2): 289–294.
- [19] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochim Acta*, 2006, 443(1): 1–36.
- [20] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(11): 3386–3393.
- [21] Reid D L, Russo A E, Carro R V, et al. Nanoscale additives tailor energetic materials[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(7): 2157–2161.

Synthesis, Structure and Properties of an Energetic Coordination Polymer $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$

SHANG Yu¹, JIN Bo¹, LIU Qiang-qiang¹, PENG Ru-fang¹, GUO Zhi-cheng², ZHANG Qing-chun¹, CHU Shi-jin¹

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of National Defence Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: An energetic coordination polymer, $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (BTO = 1*H*, 1'*H*-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate) was synthesized by a simple one-step solvothermal method using $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{H}_2\text{BTO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The target compound was characterized by single-crystal X-ray diffraction, Fourier transform infrared (FT-IR) spectra and elemental analysis. The thermal decomposition process of the energetic coordination polymer was studied by differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG). Its kinetic parameters of thermal decomposition (activation energy E_k , E_o and pre-exponential factor A) were calculated by Kissinger's method and Ozawa's method. Its characteristic drop height of impact sensitivity (H_{50}) was determined by WL-1 type impact sensitivity test instrument. The compound was explored as additive to promote thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) by DTA. Results show that the crystal belongs to monoclinic, its space group is $C2/c$ with crystal parameters of $a=14.342(3)$ Å, $b=6.5757(12)$ Å, $c=8.4715(16)$ Å, $V=683.3(2)$ Å³, $D_c=3.823$ g · cm⁻³, $Z=4$. Its thermal decomposition temperature on DSC curve at 5 K · min⁻¹ is 582.2 K, there are three mass loss stages on TG curve with a main mass loss between 543.9 K and 599.5 K, the mass of the final residue is 44.60%. $E_k=211.67$ kJ · mol⁻¹, $E_o=210.64$ kJ · mol⁻¹, $\ln(A/\text{s}^{-1})=18.594$, $H_{50}=7.6$ cm, revealing that it has better thermal stability and appropriate sensitivity. When the addition amount of the coordination polymer is 10 wt%, the high temperature decomposition peak of AP is decreased by 40.1 K, the intense degree of the thermal decomposition reaction is also greatly improved, showing that it has good catalytic performance to AP.

Key words: energetic coordination polymer; 1*H*, 1'*H*-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (BTO); single crystal structure; thermal behavior; $[\text{Pb}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})]_n$

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.006

✻ 读者 · 作者 · 编者 ✻

更正

《含能材料》2017年第1期《混合炸药设计研究进展》一文中,第4页,图1的序号应为图2,英文Fig.1应为Fig.2。特此更正。

《含能材料》编辑部