

文章编号:1006-9941(2020)07-0609-09

一种双配体耐热含能金属有机骨架材料的合成及性能

史庆嵘, 苏辉, 李亚琼, 丁宁, 赵超峰, 李生华, 庞思平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 为了研究具有双配体的含能金属有机骨架(E-MOFs)的性能,以3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑以及甲酸锌为原料,采用水热法制备了含有双配体的E-MOFs晶体MOF(Zn)-1;仅以3-氨基-1,2,4-三唑为配体的MOF(Zn)-2以及以3,5-二氨基-1,2,4-三唑为配体的MOF(Zn)-3并对其生长机理进行了研究。X-射线单晶衍射表明,MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3均属于正交晶系而MOF(Zn)-1晶体属于三斜晶系。差示扫描量热法(DSC)联合热重分析(TG)研究了MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的热行为,发现其均只有一个剧烈的放热过程。在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的分解温度分别为317.5、301.5 $^{\circ}\text{C}$ 和308.2 $^{\circ}\text{C}$ 。感度测试表明,上述三种材料均属于钝感含能材料(撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,静电感度大于24.75 J),具有相对较高的密度(MOF(Zn)-1:2.069 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;MOF(Zn)-2:2.177 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;MOF(Zn)-3:2.222 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),爆轰性能较好(MOF(Zn)-1爆速5.9 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压17.88 GPa;MOF(Zn)-2:爆速6.0 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压19.38 GPa;MOF(Zn)-3:爆速6.5 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压22.17 GPa)。

关键词: 含能金属有机骨架(E-MOFs);晶体结构;同质异晶;密度;耐热;钝感

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019310

1 引言

耐热炸药^[1]是一类专门在高温环境中使用的特殊含能材料,其主要用于油田、气田和煤田的开采等领域。含能金属有机骨架(E-MOFs)^[2-3]是利用高氮含量的唑类杂环及其衍生物作为配体并且具有骨架结构的一类材料,其相对敏感的配体和中心金属通过配位键稳定结合并且形成了具有一定维度的刚性骨架结构^[4],同时相对敏感的含能阴离子被限制在上述的刚性骨架中^[5-6],使得E-MOFs对温度和机械不敏感,因此其具有较高的分解温度(部分结构分解温度高于340 $^{\circ}\text{C}$ ^[2]),有望成为新型的耐热炸药。

影响E-MOFs材料热分解性能的因素主要有配体

种类、配位方式、平衡离子种类等,其中高能配体的选择起着至关重要的作用。现有对于E-MOFs分解温度的调控主要是通过改变配体的方式进行^[8],即选择结构更加稳定,配位点更多的配体来提高其分解温度。在普通金属有机骨架研究领域,利用两种配体合成新型金属有机骨架的策略已经有了较多的报道^[9-11],例如,利用对苯二甲酸(1,4-bdc)与三乙烯二胺(dabco)的混合配体^[9]可以构造出大孔容、小孔径以及高比表面积的材料 $\text{Zn}(\text{bde})_2(\text{dabeo})$,其在氢气储存领域展示了广阔的应用前景。但是,利用两种配体策略构筑新型的E-MOFs,却是缺乏相关的报道。

由于3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑具有较高的分解温度和类似的分子结构,所以本研究利用上述两种唑环作为配体尝试合成新型的具有双配体组成的E-MOFs结构。通过对合成条件的摸索,本研究以3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑以及甲酸锌为原料,通过水热法制备得到了含有双配体的金属有机骨架MOF(Zn)-1以及仅以上述一种唑环为配体的MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3(Scheme 1)。利用X-射线单晶衍射仪对上述三种材料的晶体结构

收稿日期:2019-12-05;修回日期:2020-01-09

网络出版日期:2020-03-25

基金项目:国家自然科学基金资助(U1530262,21875021,21576026,21805009)

作者简介:史庆嵘(1995-),女,硕士研究生,主要从事含能金属有机骨架设计及其性能调控研究。e-mail:happysqr777@163.com

通信联系人:苏辉(1987-),男,博士后,主要从事含能金属有机骨架设计及其合成研究。e-mail:a178541@126.com

引用本文:史庆嵘,苏辉,李亚琼,等.一种双配体耐热含能金属有机骨架材料的合成及性能[J].含能材料,2020,28(7):609-617.

SHI Qing-rong, SU Hui, LI Ya-qiong, et al. Synthesis and Properties of a Heat-resistant Biligand Energetic Metal-organic Framework Material[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7):609-617.

进行分析,判断双配体是否会对 E-MOFs 配位方式产生影响;通过 DSC-TG 测试,探索双配体的存在对 E-MOFs 的分解温度的影响。最后,对上述三种材料的感度、爆轰参数等含能性能进行分析、比较,以确定其未来的应用价值。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

主要试剂:3-氨基-1,2,4-三唑(98%),3,5-二氨基-1,2,4-三唑(98%),北京百灵威科技有限公司;甲酸锌二水合物(99%),北京化工厂;浓硝酸(浓度68%),上海阿拉丁试剂;无水乙醇(99.5%),上海麦克林生化科技有限公司;去离子水(99.9%),天津市北联精细化学品开发有限公司。

主要仪器:艾卡 C-MAG 磁力电动搅拌器,德国 IKA 公司;DHG-9030A 电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;SHI-C 真空泵,河南予华科学仪器有限公司;QKH 超高温水热釜,西安文博仪器仪表有限公司;TA-DSC Q2000 差示扫描量热仪,美国 TA 公司;BFH 10 撞击感度仪,美国爱迪赛恩公司;FSKM-10 摩擦感度仪,美国爱迪赛恩公司;FSKM 50/20 K 静电感度测试仪,捷克 OZM 公司;Bruker D8 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;Bruker Smart APEX II CCDX-射线面衍射仪,德国布鲁克公司;IKA C5000 氧弹量热仪,德国 IKA 公司。

2.2 合成过程

MOF(Zn)-1 合成:将 3-氨基-1,2,4-三唑 0.168 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 A;将 3,5-二氨基-1,2,4-三唑 0.198 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 B;将甲酸锌二水合物 3.828 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 C。将溶液 A 与 B 混合后,再与溶液 C 混合,剧烈搅拌 5 min 后过滤,移入 50 mL 水热釜,加入 68% 浓硝酸 1 滴(约 0.03 mL)后放入 90 °C 电热鼓风干燥箱反应 48 h,过滤,自然风干,得到无色透明晶体。¹H NMR (Acetic-*d*₃ acid-*d*, 500MHz) δ: 1.245, 2.091, 4.140, 7.966, 11.315; IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3393, 3310, 3101, 1622, 1558, 1486, 1414, 1268, 1210, 1051, 965, 875, 805, 726, 695, 620; Anal. calcd for C₆H₉N₉O₄Zn₂ (%): C 17.91 H 2.24 N 31.34; found: C 18.01, H 1.88, N 31.44。

MOF(Zn)-2 合成:将 3-氨基-1,2,4-三唑 0.168 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 A;将甲酸锌二水合物 3.828 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 B。将溶液 A 与 B 混合后剧烈搅拌 5 min 后过滤,移入 50 mL 水热釜,加入 68% 浓硝酸 1 滴(约 0.03 mL)后放入 90 °C 电热鼓风干燥箱反应 48 h,过滤,自然风干,得到无色透明晶体。¹H NMR (Acetic-*d*₃ acid-*d*, 500MHz) δ: 1.245, 2.091, 4.140, 7.984, 10.908; IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3400, 3325, 3203, 1699, 1643, 1591, 1537, 1425, 1267, 1211, 1045, 967, 875, 825, 729, 680, 641; Anal. calcd for C₃H₄N₄O₂Zn (%): C 18.60 H 2.07 N 28.94; found: C 18.81, H 1.82, N 29.14。

MOF(Zn)-3 合成:将 3,5-二氨基-1,2,4-三唑 0.198 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 A;将甲酸锌二水合物 3.828 g (2 mmol)溶于 10 mL 去离子水中,搅拌至澄清透明后命名为溶液 B。将溶液 A 与 B 混合后,剧烈搅拌后过滤,移入 50 mL 水热釜,加入 68% 浓硝酸 1 滴(约 0.03 mL)后放入 90 °C 电热鼓风干燥箱反应 48 h,过滤,自然风干,得到无色透明晶体。¹H NMR (Acetic-*d*₃ acid-*d*, 500MHz) δ: 1.270, 2.091, 4.140, 10.878; IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3354, 3312, 3087, 1683, 1620, 1555, 1483, 1406, 1338, 1055, 1014, 801, 757, 680, 618; Anal. calcd for C₃H₅N₅O₂Zn (%): C 17.27 H 2.40 N 33.57; found: C 17.42, H 2.22, N 53.64。

2.3 测试方法

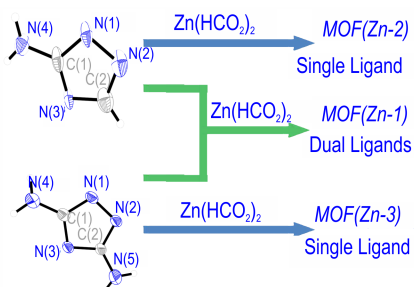
撞击感度参照 GJB-5891.22-2006k^[12]标准,使用 BFH-10 撞击感度仪利用“升降法”进行测试,样品质量为(20±2) mg,落锤重量使用 2.5 kg 进行测试(测试前用黑索今(RDX)进行标定,实测的撞击感度为 7.4 J^[8])。摩擦感度参照 GJB-5891.24-2006k^[13]标准,使用 FSKM-10 摩擦感度仪进行测试,样品质量为(20±2) mg,测试的温度为 25 °C,相对湿度为 34%(测试前用黑索今(RDX)进行标定,实测的撞击感度为 110 N^[8])。静电感度参照 GJB-5891.27-2006k^[14]标准,使用 FSKM-50/20 K 静电感度仪进行测试,样品质量为(25±2.5) mg,测试的温度为 25 °C,相对湿度为 34%(测试前用黑索今(RDX)进行标定,实测的撞击感度为 0.2 J^[8])。DSC-TG 测试使用 TA-DSC Q2000 差示扫描量热仪,测试的温度范围为室温~500 °C,样品质量

约 0.5 mg, 动态氮气气氛, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。燃烧热的测定使用德国 IKA 公司的 IKA C5000 氧弹量热仪, 样品每次称取质量约 0.8 g, 氧气压力为 3 MPa, 平行测试三次后, 取平均值, 测试的温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 34%。

3 结果与讨论

3.1 合成条件分析

由于 3-氨基-1,2,4-三唑和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑的结构非常类似, 其在理论上可以发生互相取代或者协同配位。在具体的培养过程中, 当溶液中同时存在 3-氨基-1,2,4-三唑和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑时, 在中性溶液情况下, 单晶测试表明长出的是 MOF(Zn)-2 晶体; 强酸性(加入 3 滴以上的 68% 浓硝酸; pH 值低于 1.47), 单晶测试表明长出的是 MOF(Zn)-3 晶体; 弱酸性(加入 1 滴 68% 浓硝酸; pH 值为 1.94)的情况下, 单晶测试表明长出的是 MOF(Zn)-1 晶体(Scheme 1)。该情况说明双配体 E-MOFs 的生长受到环境的影响很大。

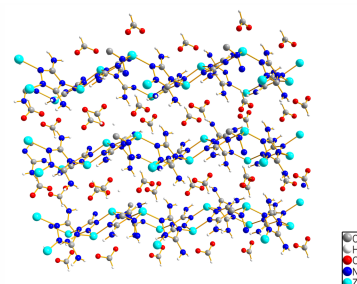


Scheme 1 Synthetic approach of MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3

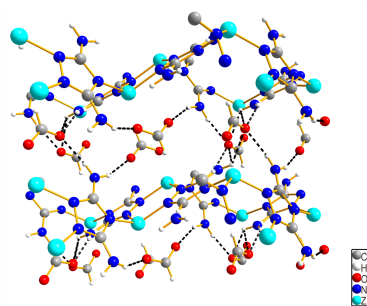
3.2 晶体结构

单晶测试使用 Bruker SMART APEX II CCD 的 X-射线单晶衍射仪, 衍射过程使用单色化的 Mo K_{α} 射线 ($\lambda=0.071073\text{ nm}$), 测试温度为 173 K , 晶体结构的拟合和精修使用通过直接法由 SHELXL-97 程序结合全矩阵最小二乘法完成, 相关的晶体结构和精修结果如表 2。X-射线单晶衍射仪对上述材料晶体结构的分析表明: 单配体的 MOF(Zn)-2 和 MOF(Zn)-3 均属于正交晶系 $Pbca(61)$ 空间群, 而双配体的 MOF(Zn)-1 晶体属于三斜晶系 $P-1(2)$ 空间群(其 $\alpha=86.838(9)^{\circ}$; $\beta=76.906(9)^{\circ}$; $\gamma=88.660(9)^{\circ}$), 这说明双配体的存在会使其配位方式产生改变^[15]。MOF(Zn)-1 的晶体堆积结构如图 1a 所示, 该金属有机骨架为二维阳离子型

骨架结构。整个体系类似于三明治形状, 3-氨基-1,2,4-三唑和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑分别与锌离子进行配位, 通过配位键作用相互连接形成波浪形的面, 面和面之间的间距为 0.702 \AA 。带负电的 HCO_2^- 作为平衡离子, 填充在上述二维平面之间实现电荷的平衡, 同时保证上述由配体和金属中心形成的二维面以类似于三明治的层层堆叠, 形成了三维的体状结构。除静电力以外, HCO_2^- 和配体间还具有很强的氢键作用(如图 1b), 氢键^[16-17]的存在不仅可以降低含能材料的感度, 还可提高其密度。



a. crystal stacking



b. drogen bond profile

图 1 MOF(Zn)-1 的晶体堆积和氢键分布情况

Fig. 1 Crystal stacking diagram and hydrogen bond profile for MOF(Zn)-1

为了更准确地描述不同配体对配位方式的影响, 在删除了平衡离子的情况下, 绘制了单层的晶体配位图, 如图 2 所示。图 2 显示, MOF(Zn)-1 是以 3-氨基-1,2,4-三唑和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑两种配体组成的二维 E-MOFs 而 MOF(Zn)-2 和 MOF(Zn)-3 分别是以 3-氨基-1,2,4-三唑和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑一种配体组成的骨架结构。在配位方式上, MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2 和 MOF(Zn)-3 的配位方式类似, 锌离子都是用三配位的方式与配体结合。

如图 3, 对于 MOF(Zn)-1, 其锌离子有两种配位环境, 一种是一个锌离子与两个 3-氨基 1,2,4-三唑分子和一个 3,5-二氨基 1,2,4-三唑配位; 另一种是一个

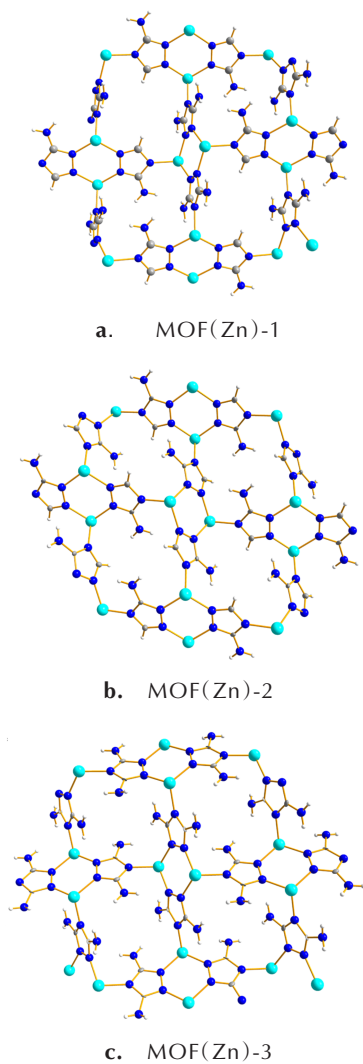


图2 三种晶体的单层配位图

Fig.2 Single-layer coordination profile

锌离子与一个3-氨基-1,2,4-三唑离子和两个3,5-二氨基1,2,4-三唑离子分别配位。MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3, 分别只有一种锌离子的配位模式, 即一个锌离子分别与三个3-氨基-1,2,4-三唑离子或两个3,5-二氨基1,2,4-三唑离子配位。MOF(Zn)-1中, Zn(1)则与来自两个不同3-氨基1,2,4-三唑离子的N(1), N(5)原子通过配位键联接, Zn(3)同样可以与上述离子的N(2), N(6)原子通过配位键联接, 形成一个共平面的Zn(1)—N(1)—N(2)—Zn(3)—N(6)—N(5)六元环结构。上述的六元环与相应的两个3-氨基1,2,4-三唑离子结合并且与另一种配位模式的Zn(2), Zn(4)桥联, 不断的延伸生长并且形成一维类似于链的结构。在另一个维度, Zn(1)与来自于3,5-二氨基1,2,4-三唑离子的N(9)相桥连, 该3,5-二氨基1,2,4-三唑离

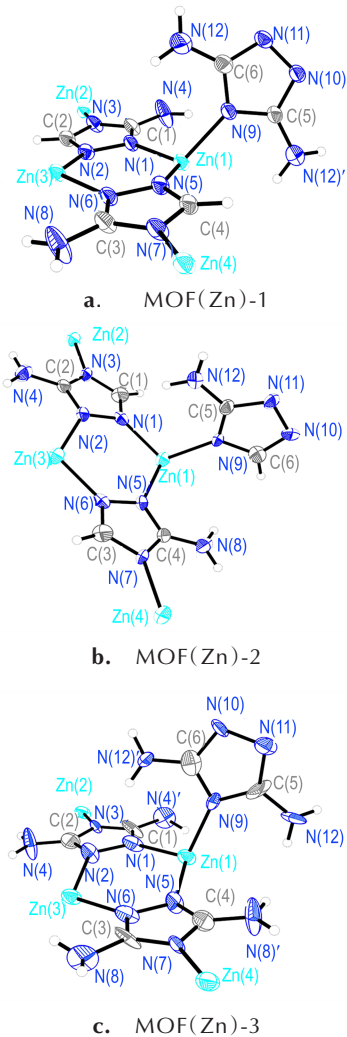


图3 各晶体的晶体的配位图

Fig.3 Coordination profile for MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3

子继续与两个锌离子桥连, 不断的延伸生长并且形成一维类似于链的结构。最终, 从Zn(1)开始并且不断延伸生长并且互相交错, 最终构成二维的波浪形的面。而对于MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3, 其具体的生长方式和MOF(Zn)-1类似, 只是其只含有了一种配体。

配体上氨基数目不同, 可能会对其键长和键角产生影响^[18], MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的部分键长和键角结果如表3所示。就键长来说, MOF(Zn)-1单晶结构中Zn(1)—N(1)键长(1.9760(3) Å)近似于Zn(3)—N(6)键长(1.9768(3) Å); Zn(1)—N(5)键长(1.9960(3) Å)近似于Zn(3)—N(2)键长(1.9940(3) Å)。通过比较发现, MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的相应键长也有类似的规律。对于MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3, 锌原子中心和配体4号位的氮的配位键键长是相等的,

例如MOF(Zn)-2的相应长度Zn(2)—N(3), Zn(4)—N(7)以及Zn(1)—N(9)均等于2.0170(7) Å。对于MOF(Zn)-1, Zn(2)—N(3)和Zn(4)—N(7)键长(均为2.0288(3) Å)与Zn(1)—N(9)键长(2.0009(3) Å)相差较大。该键长变化可能是由于配体上氨基数目对于电负性的影响, 继而影响到键长, 并且可能是MOF(Zn)-1的晶型与MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3不同的原因。在三种E-MOFs均有由Zn(1)—N(1)—N(2)—Zn(3)—N(6)—N(5)组成的六元环(图3)中并且

N(1)—Zn(1)—N(5)和N(2)—Zn(3)—N(6)的键角相同。从键角值上看, 对于MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3结构中N(1)—Zn(1)—N(5)的键角分别为112.550(1)°、109.294(3)°和109.023(3)°。与理想的正六边形比较(夹角为120°), MOF(Zn)-1的键角值偏离120°的程度较小, 说明MOF(Zn)-1的结构中该环状结构中张力^[19]较MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3更小。同时, 上述张力的比较也说明, 两种配体的引入, 可以减小金属有机骨架的内部扭曲程度。

表1 作为配体的3-氨基-1,2,4-三唑和3,5-二氨基-1,2,4-三唑在MOF(Zn)-1中部分键长和键角

Table 1 Selected bond length and bond angle for 3-amine-1,2,4-triazole and 3,5-diamine-1,2,4-triazole

bond	length / Å		bond	angle / (°)	
	3-amine-1,2,4-triazole	3,5-diamine-1,2,4-triazole		3-amine-1,2,4-triazole	3,5-diamine-1,2,4-triazole
C(1)—N(1)	1.3368(1)	1.3232(5)	N(4)—C(1)—N(1)	122.792(8)	123.396(3)
N(1)—N(2)	1.4019(1)	1.4094(4)	C(1)—N(1)—N(2)	105.182(6)	104.422(3)
N(2)—C(2)	1.3161(1)	1.3250(5)	N(1)—N(2)—C(2)	106.133(6)	105.430(4)
C(2)—N(3)	1.3565(1)	1.3602(5)	N(2)—C(2)—N(3)	112.837(7)	113.349(3)
N(3)—C(1)	1.3475(1)	1.3514(5)	C(2)—N(3)—C(1)	103.131(7)	120.439(3)
C(1)—N(4)	1.3587(1)	1.3448(6)	N(3)—C(1)—N(1)	112.693(7)	113.354(3)

表2 MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的晶体参数

Table 2 Crystallography parameters of MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3

compound	MOF(Zn)-1	MOF(Zn)-2	MOF(Zn)-3
formula	C ₆ H ₉ N ₉ O ₄ Zn ₂	C ₃ H ₄ N ₄ O ₂ Zn	C ₃ H ₅ N ₅ O ₂ Zn
CCDC number	1974877	1030758	1974878
formula mass	406.86	193.49	208.51
temperature /K	173 K	173 K	173 K
crystal system	triclinic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>P</i> -1(2)	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> /Å	7.0272(19)	9.2145(8)	9.7090(18)
<i>b</i> /Å	9.520(3)	10.3579(11)	10.1044(15)
<i>c</i> /Å	10.040(3)	12.370(2)	12.703(2)
<i>V</i> /Å ³	653.17(30)	1180.6(3)	1246.21(40)
<i>Z</i>	2	8	8
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	2.06859	2.17678	2.22232
absorption coefficient / mm ⁻¹	3.708	4.093	3.891
θ / (°)	3.02- 24.63	3.2866-29.5128	3.32-25.34
<i>F</i> (000)	405	768.0	832
<i>h, k</i> and <i>l</i>	-8 < <i>h</i> < 8; -11 < <i>k</i> < 11; -12 < <i>l</i> < 11	-6 < <i>h</i> < 11; -10 < <i>k</i> < 12; -15 < <i>l</i> < 15	-11 < <i>h</i> < 11; -11 < <i>k</i> < 11; -12 < <i>l</i> < 14
reflections collected	2337	1161	1006
independent reflections (<i>R</i> _{int})	1672(0.0325)	917(0.0705)	571(0.0478)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.043	1.202	1.034
final <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0325, 0.0619	0.0705, 0.1530	0.0478, 0.1057

表3 MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3键长和键角的比较情况

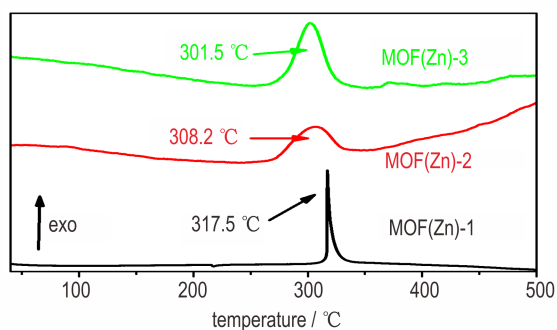
Table 3 Selected bond length and bond angle for MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3

bond	length / Å			bond	angle / (°)		
	MOF(Zn)-1	MOF(Zn)-2	MOF(Zn)-3		MOF(Zn)-1	MOF(Zn)-2	MOF(Zn)-3
Zn(1)—N(1)	1.9760(3)	1.9993(7)	1.9831(7)	N(1)—Zn(1)—N(5)	112.550(1)	109.294(3)	109.023(3)
Zn(3)—N(2)	1.9940(3)	1.9826(7)	1.9800(6)	N(1)—Zn(1)—N(9)	111.405(1)	109.031(3)	106.947(3)
Zn(3)—N(6)	1.9768(3)	1.9993(7)	1.9831(7)	N(5)—Zn(1)—N(9)	108.229(1)	106.964(3)	114.455(3)
Zn(1)—N(5)	1.9960(3)	1.9826(7)	1.9800(6)	N(2)—Zn(3)—N(6)	112.550(1)	109.294(3)	109.023(3)
Zn(2)—N(3)	2.0288(3)	2.0170(7)	2.0243(7)	C(2)—N(3)—Zn(2)	127.947(3)	129.861(5)	127.227(6)
Zn(4)—N(7)	2.0288(3)	2.0170(7)	2.0243(7)	C(4)—N(7)—Zn(4)	127.947(3)	129.861(5)	127.227(6)
Zn(1)—N(9)	2.0009(3)	2.0170(7)	2.0243(7)	N(10)—N(11)—Zn(5)	119.905(3)	122.919(5)	120.501(5)
Zn(5)—N(11)	1.9763(3)	1.9826(7)	1.9800(6)	N(11)—N(10)—Zn(6)	124.360(2)	127.364(5)	129.431(5)
Zn(6)—N(9)	1.9845(3)	1.9993(7)	1.9831(7)				

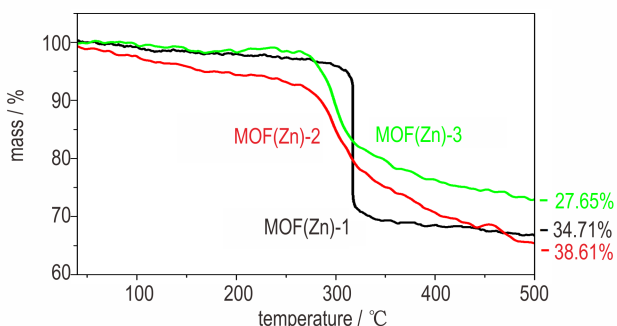
3.3 性能测试

3.3.1 热性能

MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的DSC-TG结果如图4所示。由图4a可见MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3均有一个单独且强烈的放热峰,其分解温度分别为317.5,301.5 °C和308.2 °C。



a. DSC curves



b. TG curves

图4 MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的DSC曲线和TG曲线

Fig. 4 DSC curves and TG curve for MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3

可见,MOF(Zn)-1的分解温度相对于MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3分别提高了16 °C和9.3 °C,说明MOF(Zn)-1的热稳定性更加良好。这可能是由于3-氨基-1,2,4-三唑和3,5-二氨基-1,2,4-三唑两种混合配体的协同搭配,降低了含能金属有机骨架的中环的张力所致。此外,比较三者的TG曲线,MOF(Zn)-1的曲线更加平滑且失重点更加靠后,说明MOF(Zn)-1的热稳定性较好。此外,MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的质量损失比例分别为34.71%,38.61%和27.65%,说明结构中氨基数目的多少会对于其热分解的产物产生影响。

3.3.2 感度

MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的感度测试结果如表4。由表4可见,三种E-MOFs的撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,均属于钝感含能材料,分析其具有较低感度的原因可能是上述三种E-MOFs均具有二维的刚性骨架架构以及稳定性较好的平衡离子。一方面,刚性的骨架架构,可以吸收外界的能量,降低E-MOFs的感度;另一方面,三种E-MOFs均使用甲酸根作为平衡离子,在一定程度上降低了E-MOFs爆热和爆速,但是由于甲酸根的能量较低,进一步降低了上述三种E-MOFs的感度并且提高了其热稳定性。

3.3.3 爆轰性能的理论预测

采用氧弹量热仪测试MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的燃烧热分别是4348.10,2049.45 kJ·mol⁻¹和2245.5 kJ·mol⁻¹,参考MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3完全燃烧的热反应方程式(1),(2)(3)以及相关的热力学参考资料^[20],通过计算可以得到

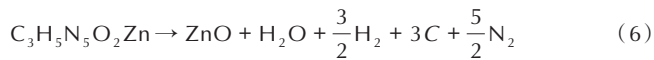
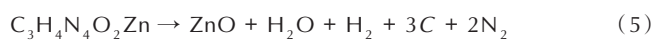
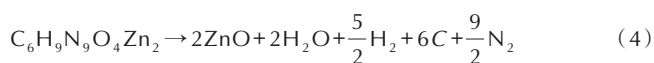
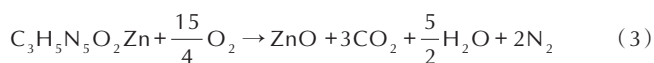
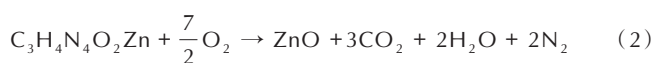
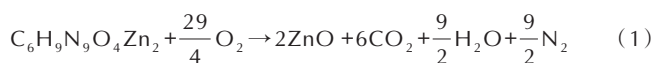
表4 MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3与常见炸药爆轰性能的比较

Table 4 Compare of detonation performances for E-MOFs and some common explosives

property	$\rho^{1)}$ /g·cm ⁻³	$T_{\text{dec}}^{2)}$ /°C	$\Delta H_{\text{det}}^{3)}$ /kJ·g ⁻¹	$D^{4)}$ /km·s ⁻¹	$p^{5)}$ /GPa	IS ⁶⁾ /J	FS ⁷⁾ /N	ESD ⁸⁾ /J
MOF(Zn)-1	2.069	317.5	2.923	5.912	17.88	>40	>360	>24.75
MOF(Zn)-2	2.177	301.5	2.970	6.039	19.38	>40	>360	>24.75
MOF(Zn)-3	2.222	308.2	2.899	6.547	22.17	>40	>360	>24.75
TNT ^[8]	1.65	244	3.751	7.178	20.50	15	353	0.57
TATB ^[22]	1.803	350	-	7.468	24.40	-	-	-
CHHP ^[8]	2.00	231	3.137	6.205	17.96	0.8	-	-
ZnHHP ^[8]	2.12	293	2.927	7.016	23.58	-	-	-

Note: 1) Density. 2) The onset decomposition temperature (DSC). 3) The heat of detonation. 4) The detonation velocity. 5) detonation pressure. 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity. 8) Electrostatic sensitivity.

MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的生成焓分别为-84.77, -53.15 kJ·mol⁻¹和-32.05 kJ·mol⁻¹。随后,根据MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3爆炸反应方程式(4)、(5)和(6)并且结合相关的热力学参考资料^[20]可得MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的爆热分别为1188.83 kJ·mol⁻¹, 582.88 kJ·mol⁻¹和604.25 kJ·mol⁻¹。



$$D = 1.01\Phi^{1/2} (1 + 1.30\rho) \quad (7)$$

$$p = 1.558\Phi\rho^2 \quad (8)$$

$$\Phi = 31.68N(MQ)^{1/2} \quad (9)$$

式中, D 为爆速, km·s⁻¹; p 为爆压, GPa, Φ 为示性参数; ρ 为炸药密度, g·cm⁻³; N 为每克炸药爆轰的气体产生量, mol·g⁻¹; M 为气体产物的平均摩尔质量, g·mol⁻¹; Q 为炸药的爆热, kJ·g⁻¹。

最后,利用广义的Kamlet-Jacobs方程^[21](方程式(7)、(8)和(9))计算三种E-MOFs的爆速和爆压,结果见表4。为了与其他含能材料比较,同时将传统的钝感炸药TNT^[8]、TATB^[22]以及经典的二维含能金属有机骨架一水二高氯酸根化四胍·二碳酸胍合二钴(II)(CHHP^[8])和一水二高氯酸根化三胍·二碳酸胍合二钴(II)(ZnHHP^[8])的文献结果列于表4。由表4可见,

MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的爆压分别为17.88, 19.38 GPa和22.17 GPa,其爆压与常见的钝感炸药TNT(20.50 GPa)^[8]、TATB(24.40 GPa)^[22]比较接近;同时,其撞击(IS > 40 J)、摩擦(FS > 360 N)、静电(ESD > 24.75 J),表明三者均钝感。MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的分解温度分别为318, 301.5 °C和308.2 °C,均高于经典二维含能金属有机骨架CHHP^[8](231 °C)和ZnHHP^[8](293 °C),与常见的耐热炸药TATB(350 °C)^[22]比较接近,说明以3-氨基-1,2,4-三唑和3,5-二氨基-1,2,4-三唑为混合配体可以很好地降低E-MOFs的感度并且提高其分解温度。分析原因为3-氨基-1,2,4-三唑和3,5-二氨基-1,2,4-三唑具有相对稳定的唑环结构,并且两者类似的分子结构,可以大大降低E-MOFs的环张力,实现提高其分解温度的目的。综上所述,三种E-MOFs具有应用于钝感含能材料的潜质。

4 结论

(1) 用水热法得到MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的单晶。单配体的MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3均属于正交晶系 $Pbca(61)$ 空间群,而双配体的MOF(Zn)-1晶体属于三斜晶系 $P-1(2)$ 空间群,这就说明配体上的氨基数目改变其配位方式。

(2) MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3均为一个单独且强烈的放热峰,其分解峰温度分别为317.5, 301.5 °C和308.2 °C。MOF(Zn)-1相对于MOF(Zn)-2和MOF(Zn)-3的分解温度有较大的提高,说明E-MOFs可以通过混合配体的方法提高其热稳定性。

(3) MOF(Zn)-1、MOF(Zn)-2 和 MOF(Zn)-3 对于外界的刺激不敏感(撞击感度大于 40 J, 摩擦感度大于 360 N, 静电感度大于 24.75 J), 并且它们的爆轰性能与 TNT 接近(MOF(Zn)-1: 爆速 $5.9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 17.88 GPa; MOF(Zn)-2: 爆速 $6.0 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 19.38 GPa; MOF(Zn)-3: 爆速 $6.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 22.17 GPa), 是一种潜在的新型钝感含能材料。

参考文献:

- [1] 周杰文, 张创军, 王友兵, 等. 耐热炸药的现状及研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2016(3): 111-115.
ZHOU Jie-wen, ZHANG Chuang-jun, WANG You-bing, et al. Status and research progress of heat resistant explosives [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2016 (3) : 111-115.
- [2] 张恒宁, 常海, 齐晓飞, 等. 金属有机骨架化合物作为高能钝感材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 15-19.
ZHANG Heng-ning, CHANG hai, QI Xiao-fei, et al. Research progress of metal-organic frameworks as insensitive high energetic materials [J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46 (8) : 15-19.
- [3] GUO De Zhou, An Qi. Thermal stability and detonation properties of potassium 4, 4'-bis (dinitromethyl)-3, 3'-azofurazanate, an environmentally friendly energetic three-dimensional metal-organic framework [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 1512-1519.
- [4] Park I H, Ju H, Herng T S, et al. Supramolecular isomerism and polyrotaxane-based two-dimensional coordination polymers[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16: 7278-7285.
- [5] ZHANG, Ji Chuan, DU, Yao, Dong, Kai, et al. Taming dinitramide anions within a cationic metal-organic framework: synthesis and tunable properties of high energy materials via simple anion exchange[J]. *Chem. Mater.* 2016, 28: 1472-1480.
- [6] ZHANG Ji Chuan, SU Hui, DONG Yalu, et al. Synthesis of denser energetic metal-organic frameworks via a tandem anion-ligand exchange strategy molecules [J]. *Inorg Chem*, 2017, 56: 10281-10289.
- [7] 王帆, 王毅, 王康才, 等. 含能金属有机骨架研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(6): 442-450.
WANG Zhi, WANG Yi, WANG Kang-cai, et al. Research progress in energetic metal-organic frameworks [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6) : 442-450.
- [8] SU Hui, DONG Yalu, DU Yao, et al. New application of hydroxyl groups: ligands for high density metal organic frameworks [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42 (11): 1296-1302.
- [9] 范东立. 三乙稀二胺桥联双配体金属有机骨架材料的合成及储氢性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
FAN Dong-li. Synthesis and hydrogen storage properties of two-ligand MOFs with dabco bridged [D] Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2012.
- [10] 陈颖, 翟勃银, 梁宇宁, 等. 混合配体 Cd-MOF 的合成及其光催化降解性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 433-439.
CHEN Ying, ZHAI Bo-yin, LIANG Yu-ning, et al. Synthesis and photocatalytic degradation of hybrid ligand Cd-MOF [J] *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47 (4) : 433-439.
- [11] 刘蓓, 唐李兴, 廉源会, 等. 互穿结构及混合配体对金属-有机骨架材料分离性能的影响[J]. 化学学报, 2013, 71(6): 920-928.
LIU Bei, TANG Li-xing, LIAN Yuan-hui, et al. Effects of interpenetrating structures and mixed ligands on the separation properties of metal-organic framework materials [J] *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(6): 920-928.
- [12] GJB5891.22-2006. 机械撞击感度试验[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.22-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-part 22: mechanical impact sensitivity test [S]. Beijing: Commission on Science, Technology, and Industry for National Defence, 2006.
- [13] GJB5891.24-2006. 摩擦感度试验[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.24-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-part 24: friction sensitivity test [S]. Beijing: Commission on Science, Technology, and Industry for National Defence, 2006.
- [14] GJB5891.27-2006. 静电火花感度试验[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.27-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-part 27: electrostatic spark sensitivity test [S]. Beijing: Commission on Science, Technology, and Industry for National Defence, 2006.
- [15] 盛术楠. 混合配体金属有机骨架的合成及性能研究[D]. 北京工业大学, 2016.
SHENG Shu-nan. Synthesis and properties of mixed ligand metal MOFs [D] Beijing: Beijing University of Technology, 2016.
- [16] 张聪, 陈湘, 白杨, 等. 6-(3,5-二甲基-1H-吡唑)-1,2,4,5-四嗪-3-酮(DPTzO)及其胍盐的晶体结构和热分解行为[J]. 火炸药学报, 2019, 42(5): 432-437, 444.
ZHANG Cong, CHEN Xiang, BAI Yang, et al. Crystal structure and thermal decomposition behaviors of 6-(3, 5-dimethyl-1H-pyrazole)-1, 2, 4, 5-tetrazin-3-one (DPTzO) and its guanidine salt [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(5): 432-437, 444.
- [17] WANG Bin Shen, QI Xiu Juan, ZHANG Weng Quan, et al. Synthesis of 1-(2H-tetrazol-5-yl)-5-nitraminotetrazole and its derivatives from 5-aminotetrazole and cyanogen azide: a promising strategy towards the development of C-N linked bistetrazolate energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 20867-20873.
- [18] 余奕, 居佳, 栾林栋, 等. 光功能金属有机骨架材料在爆炸物检测中应用的研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(9): 786-792.
YU Yi, JU Jia, LUAN Lin-dong, et al. Progress on luminescent metal-organic framework materials in the detection of explosive substances [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 786-792.
- [19] 周静, 张俊林, 丁黎, 等. 笼状骨架含能化合物构建研究进展[J]. 含能材料, 2019, 27(8): 708-716.
ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, DING Li, et al. Progress in the construction of cage-like skeleton energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(8): 708-716.
- [20] Dean J A. 兰氏化学手册 13 版 [M]. 魏俊发, 译. 北京: 北京科学出版社, 2003: 9(2)-9(66).

- Dean J A. . Langes handbook of chemistry [M]. 13th edition. Translated by WEI Jun-fa. Beijing: Beijing Science Press 2003: 9(2)-9(66).
- [21] Kamlet M J, Jacobs S J, Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23-35.
- [22] 高大元, 徐容, 董海山, 等. TATB、TCTNB 和 TCDNB 的爆轰性能 [J]. *火炸药学报*, 2005, 28(2): 68-71.
- GAO Da-yuan, XU Rong, DONG Hai-shan, et al. The detonation performance for TATB、TCTNB and TCDNB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 68-71.

Synthesis and Properties of a Heat-resistant Biligand Energetic Metal-organic Framework Material

SHI Qing-rong, SU Hui, LI Ya-qiong, DING Ning, ZHAO Chao-feng, LI Sheng-hua, PANG Si-ping

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

Abstract: In order to study the performance of energetic metal-organic framework (E-MOFs) with dual ligands, MOF(Zn)-1, an E-MOFs containing dual ligands were prepared by hydrothermal method using 3-amino-1, 2, 4-triazole, 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole and zinc formate as raw materials. The growth mechanism of MOF(Zn)-2 with 3-amino-1, 2, 4-triazole as ligand and MOF(Zn)-3 with 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole as ligand were studied. The crystal structures of MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3 were analyzed by X-ray single crystal diffractometer. Results show that MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3 both belong to orthorhombic system while MOF(Zn)-1 belongs to triclinic system. The study of differential scanning calorimetry (DSC) combined with thermogravimetric analysis (TG) shows that there is only one intense exothermic process for all three materials. The decomposition temperatures of MOF(Zn)-1, MOF(Zn)-2 and MOF(Zn)-3 are 317.5, 301.5 °C and 308.2 °C at a heating rate of 5 °C·min⁻¹, respectively. The sensitivity test shows that the above three materials are insensitive energetic materials (IS > 40 J, FS > 360 N, and ESI > 24.75 J). Because of the relatively high density (MOF(Zn)-1: 2.069 g·cm⁻³; MOF(Zn)-2: 2.177 g·cm⁻³; MOF(Zn)-3: 2.222 g·cm⁻³), the predicted detonation performances are relatively good (MOF(Zn)-1: $D = 5.9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p = 17.88 \text{ GPa}$; MOF(Zn)-2: $D = 6.0 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p = 19.38 \text{ GPa}$; MOF(Zn)-3: $D = 6.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p = 22.17 \text{ GPa}$).

Key words: energetic metal-organic frameworks(E-MOFs); crystal structure; allomorphism; density; heat-resistant; insensitively

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019310

(责编: 王艳秀)