

文章编号: 1006-9941 (2016) 12-1225-08

MOFs 作为固体推进剂的燃烧催化剂和含能添加剂的研究进展

杨燕京, 赵凤起, 仪建华, 轩春雷, 罗 阳

(西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 新材料是固体推进剂发展的基础。其中, 新型含能材料以及燃烧催化剂的研发对于改善固体推进剂的性能具有重要的意义。系统介绍了金属有机框架化合物(MOFs)在多相催化以及高能化方面的进展。指出 MOFs 在催化烷烃、烯烃、醇等有机物以及 CO 的氧化反应方面具有较高的活性, 具备催化推进剂燃烧反应的能力。MOFs 在推进剂燃烧过程中原位生成的金属氧化物也可促进推进剂燃烧。引入高含氮量的配体可获得优异能量性能和安全性能的 MOFs, 改变含能配体的成分、结构及与金属离子的配位方式可调节其能量性能。认为, 设计并合成可用于固体推进剂燃烧的高效 MOFs 催化剂, 探讨其在推进剂燃烧过程中的反应机理, 揭示其含能基团的成分、结构及与金属离子的配位方式对含能 MOFs 能量性能的影响等是今后研究重点。

关键词: 金属有机框架化合物(MOFs); 固体推进剂; 多相催化; 燃烧催化剂; 含能添加剂

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.017

1 引言

燃烧性能和能量水平是衡量固体推进剂性能的两项主要指标。其中, 燃烧性能决定了固体推进剂的能量释放速率、效率及稳定性, 与火箭武器的作战效能密切相关; 向推进剂配方中引入燃烧催化剂可以有效调节推进剂的燃烧性能。能量水平则决定了固体推进剂对火箭武器的做功能力以及武器的射程; 用六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)等新型高密度材料替代传统材料是目前提高推进剂能量水平的主要手段。近年, 战争的高科技化和武器装备技术水平的发展对固体推进剂的性能提出了越来越高的要求; 作为新型高性能固体推进剂发展的基石, 新材料的研发可为获得更高效的燃烧催化能力和更高的能量密度奠定基础, 从而促进推进剂燃烧性能和能量水平的提高, 对于固体推进剂的发展具有十分重要的意义。

金属有机框架化合物(Metal Organic Frameworks, MOFs)属于配位聚合物(Coordination Polymers, CPs), 是一类由离散金属离子(metal ions)或离子

簇(clusters)通过二齿(bidentate ligand)或多齿配体(multidentate ligand), 如芳香族多元羧酸或多元胺等相互连接并自组装而形成的晶体材料, 具有多变的拓扑结构以及特定尺寸的规则孔道。金属有机框架化合物的制备方法简单、产率高, 通过改变金属离子以及有机配体的种类, 乃至合成所用溶剂的种类, 均可以灵活而有效地调节所得 MOFs 的晶体结构、微观孔道结构以及化学性质。

对于固体推进剂的燃烧催化剂来说, 其所催化的反应发生在催化剂的表面。因此, 催化剂的比表面积越大, 可进行催化反应的区域越多, 则催化剂的催化活性就越高; 这正是纳米燃烧催化剂的催化活性高于普通催化剂的主要原因。与已经获得广泛应用的沸石类催化剂类似, MOFs 也具有较大的比表面积、规则的孔道结构和高度分散的金属活性位点, 这些特点意味着 MOFs 材料也是一种潜在的高效推进剂燃烧催化剂。

另一方面, MOFs 的中心金属离子与有机配体的配位方式多变, 其中金属离子与氮(N)之间的配位作用是主要方式之一。使用具有较高能量的多氮杂环化合物作为配体, 即可实现 MOFs 的高能化, 获得一类新型高密度材料。此外, 通过调节配体成分、晶体结构和微观孔道形貌等因素, 还可以进一步优化 MOFs 的能量性能、热行为以及安全性能等指标参数。

本文综述了 MOFs 在多相催化以及高能化方面的研究现状, 并展望了 MOFs 在推进剂中的应用前景。

收稿日期: 2016-02-05; 修回日期: 2016-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助(21173163)

作者简介: 杨燕京(1987-), 男, 博士, 主要从事固体推进剂研究。

e-mail: mseyyj@163.com

通信联系人: 赵凤起(1963-), 男, 博士, 研究员, 主要从事固体推进剂研究。e-mail: zhaofqi@163.com

2 MOFs 在多相催化氧化反应中的应用

MOFs 多变的组成和结构特征,使其可通过不同方式进行催化反应。金属活性位点是 MOFs 中具备催化活性的主要组分,也是催化反应发生的主要位置; MOFs 中的有机功能配体对特定反应也具有催化作用。此外, MOFs 中的孔道结构可作为催化活性物质的载体或是反应腔,在多相催化反应中扮演着重要角色,迄今为止,研究人员已发现,在包括有机物的氢化反应(如 $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]$)、光催化反应($[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{QA})_2(\text{bipy})_2\text{U}_5\text{O}_{14}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、加氢脱硫反应($[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]$)和芳族化合物的烷烃($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等多类化学反应中, MOFs 都表现出了催化活性^[1-6]。此外,值得注意的是,研究发现,在烷烃、烯烃和醇类化合物等有机化合物以及一氧化碳(CO)等无机物的氧化反应中, MOFs 材料也具有一定的催化活性。

固体推进剂的燃烧是一系列物理过程和化学反应的总和。燃烧化学反应主要为固相、气相乃至液相的氧化反应,涉及有机粘合剂骨架的氧化、燃烧剂的氧化以及 CO、NO_x 等气态反应产物的氧化。MOFs 对于其中粘合剂骨架的氧化反应和 CO 等气态反应产物的氧化反应存在催化活性,因此,某些 MOFs 材料可能具有促进固体推进剂燃烧反应的能力。故结合固体推进剂的燃烧反应特征,具体介绍 MOFs 材料催化不同种类有机物和无机物氧化反应的研究概况。

2.1 MOFs 在有机物催化氧化反应中的应用

在多种烷烃、烯烃和醇类有机化合物的氧化反应中,不同金属阳离子和配体的 MOFs 表现出了较高的催化活性和催化选择性。在烷烃的催化氧化方面,Jerrell 等^[7]发现,含锰的 MOF 材料 PIZA-3 对链状烷烃与环烷烃氧化生成醇的反应具有一定的催化活性;该反应在乙腈中进行,所使用的氧化剂为过乙酸。作者认为, PIZA-3 的催化活性与均相体系中或是负载在无机载体上的锰的卟啉化合物相当。 $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]$ 和 $[\text{Co}(\text{bzim})_2]$ 两种 MOF 材料也可用于烷烃氧化反应的催化。以空气为氧化剂时, $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]$ 和 $[\text{Co}(\text{bzim})_2]$ 可以催化四氢化萘(tetralin)氧化为四氢萘酮(tetralone)和四氢萘酚(tetralol)的反应^[8]。二者相比, $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]$ 具有更高的催化活性,但 $[\text{Co}(\text{bzim})_2]$ 的催化选择性更好,这一差异应与两种 MOF 的金属阳离子种类不同密切相关。若将上述两

种 MOF 材料混合后同时用于催化四氢化萘的氧化,则可取二者之长,同时获得高催化活性和优异的催化选择性。除上述含 Cu 和 Co 的 MOFs 外,研究发现 MIL-101(Cr)也可以催化四氢化萘(tetralin)的氧化反应,而反应温度、催化剂添加量以及溶剂和氧化剂的性质均会影响 MIL-101(Cr)的催化效果^[9]。

在烯烃的催化氧化反应方面,研究人员也发现了多种具备催化活性的 MOFs 材料。上文所提到的 PIZA-3 也能催化烯烃的氧化反应;研究发现, PIZA-3 可以催化环辛烯、环己烯、环戊烯和柠檬烯的环氧化,其中环辛烯的转化率可达 74%^[7]。Cho 等人^[10]发现, Zn-Mn 双金属阳离子 MOFs 材料 $[\text{Zn}_2(\text{bphdc})_2(\text{salenMnCl})] \cdot 10\text{dmf} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 可以催化 2,2-二甲基-2H-色烯的环氧化反应,表现出较高的催化活性和稳定性。在该化合物中, Zn^{2+} 离子扮演了结构单元的角色,而 Mn^{3+} 离子则起到了催化作用。Lu 等人^[11]则发现,含有氧化还原活性中心 Co^{2+} 的 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpb})]$ 可以催化 tBuOOH 氧化环己烯的反应,环己烯的转化率可以达到 62%,主要的氧化反应产物为 *tert*-butyl-2-cyclohexenyl-1-peroxide。

在醇氧化生成醛或酮的反应中, MOFs 也能扮演催化剂的角色。上文所提到的含 Pd 的 MOF 材料 $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]$ 不仅可以催化烯烃的氢化反应,对醇的部分氧化反应也表现出了催化作用。 $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]$ 可以催化肉桂醇氧化生成肉桂醛的反应;当 $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]$ 存在时,在 363 K 下,肉桂醇可在 20 h 内完全转化。此外,该 MOF 也表现出较好的催化选择性,肉桂醇转化为肉桂醛的转化率可达 74%^[2]。Kato 等^[12]使用双氧水 H_2O_2 作为氧化剂,研究了 MOF 材料 $[\text{Cu}_2(1,4\text{-chdc})_2]$ 对 2-丙醇、环己醇、苯甲醇、1-辛醇和 2-辛醇氧化反应的催化作用。作者发现, $[\text{Cu}_2(1,4\text{-chdc})_2]$ 对上述醇氧化生成相应醛或酮的反应的催化活性尚可,但其催化选择性很高,可达 99%。

此外,有研究发现,在硫醇、硫醚等有机硫化物的氧化反应中,特定的 MOFs 也可作为多相催化剂。Hill 等人^[13-14]合成的 Co-MOF 和 Tb-MOF 均可以催化空气氧化 *n*-PrSH 生成二硫化物 PrSSPr 的反应,其中 Tb-MOF 的催化活性更高。 $[\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{bdc})_{1.5}]$ 则可以促进 H_2O_2 氧化苯甲硫醚(methylphenylsulfide)和(2-乙基丁基)苯硫醚((2-ethylbutyl)phenylsulfide)的反应。在此反应中, $[\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{bdc})_{1.5}]$ 表现出了较高的催化活性和催化选择性^[1]。钇和镧系金属(包括 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 和 Yb)的

MOFs 化合物可以催化 H_2O_2 氧化 PhSMe 的反应, 它们的催化活性随着金属元素原子序数的增大而提高, 但催化选择性则随着原子序数的增大而降低^[15]。Dybtsev 等人^[16] 研究了 MOF 材料 $[\text{Zn}_2(\text{BDC})(\text{L-lact})(\text{dmf})]$ 对 UHP 或 H_2O_2 氧化硫醚反应的影响, 发现该 MOF 具有较好的催化活性和选择性。近期, 还有研究指出, 含 Cr^{3+} 的 MIL-101 可以催化 H_2O_2 氧化芳基硫醚的反应^[17]。

复合推进剂的粘合剂骨架由高分子预聚物与固化剂之间的固化反应生成, 常见的粘合剂包括聚丁二烯、聚氨酯以及聚醚等。双基系推进剂中, 主要成分之一的硝化纤维素 (NC) 也包含由碳氢构成的骨架。而上述研究说明, 特定的 MOFs 材料对于烷、醚、醇以及硫化物等常见有机化合物的氧化都有催化作用。因此, 可以认为 MOFs 材料对于固体推进剂中的粘合剂等的氧化应具有一定的促进作用。

2.2 MOFs 在 CO 催化氧化中的应用

在无机物的催化氧化方面, 目前 MOFs 作为催化剂的应用主要集中在 CO 的催化氧化中。固体推进剂的燃烧化学反应也涉及 CO 的氧化, 这意味着特定 MOFs 化合物可通过催化 CO 的氧化来促进固体推进剂的燃烧。Zou 等^[18] 合成了一种含钠和镍双阳离子的 MOF 材料 $[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8(4,5\text{-idc})_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_{13}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ 。该化合物具有较高的热稳定性, 可催化 CO 的氧化反应。在 202 °C 到 305 °C 的温度范围内, 该 MOF 材料催化 CO 氧化的催化活性如图 1 所示。由图 1 可见, 其催化活性介于 Ni-Y 和 NiO 之间, 但是催化活性的稳定性优于二者。此外, 研究发现, Cu 基 MOFs 材料对 CO 的氧化反应也具有催化活性。Cu-MOF 化合物 $[\text{Cu}(5\text{-mipt})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$ 能

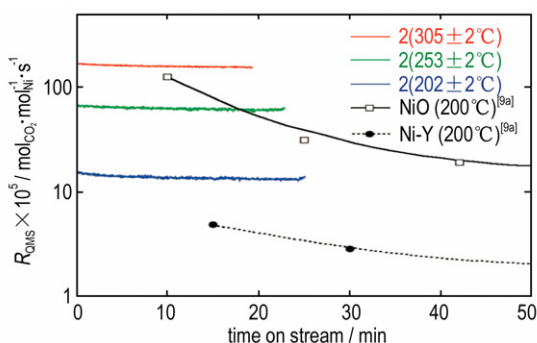


图 1 $[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8(4,5\text{-idc})_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_{13}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ 在不同温度下催化 CO 氧化的活性^[18]

Fig. 1 Catalytic activities of $[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8(4,5\text{-idc})_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_{13}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ in CO oxidation at different temperatures^[18]

催化 CO 氧化生成 CO_2 的反应^[19], 其催化活性明显高于 $[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8(4,5\text{-idc})_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_{13}(\text{CH}_3\text{OH})_2$; 在 200 °C 下, Cu-MOF 可以将 CO 完全转化为 CO_2 , 而 Ni-MOF 在相同的实验条件下只能将 3% 的 CO 转化为 CO_2 。

此外, 研究发现, MOFs 的结构特征与其对 CO 氧化的催化活性密切相关。MOFs 中活性金属位点的密度会影响其催化活性。Zhao 等^[20] 合成的 MOF 化合物 $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{nip})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.25}$ 中活性金属位点的密度可达 $4.4 \text{ Cu}^{2+}/\text{nm}^3$ 。如图 2 所示, 该化合物中 5 个 Cu^{2+} 离子聚成一个单元后再与 nip (5-硝基间苯二甲酸) 配位, 这一配位方式使得大量的 Cu^{2+} 离子处于配位不饱和状态, 即可获得大量的金属活性位点。 $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{nip})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.25}$ 对 CO 的氧化反应表现出很高的催化活性; 200 °C 下, 该 Cu-MOF 可以催化 CO 完全转化为 CO_2 。Ye 等^[21] 则发现, MOFs 的催化活性还与其结晶状态有关, 非晶态 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 对 CO 氧化反应的催化活性高于晶态的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 。

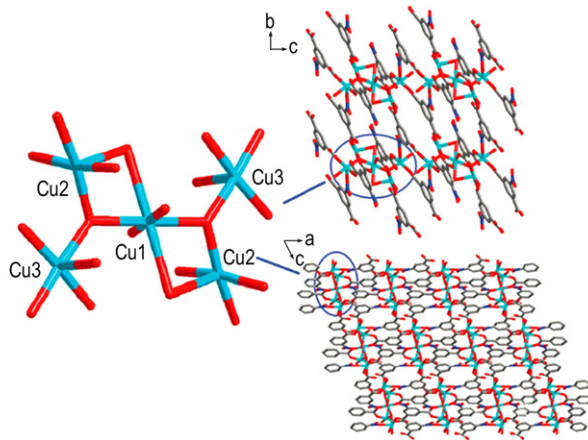


图 2 $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{nip})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.25}$ 结构图以及 Cu^{2+} 单元示意图^[20]

Fig. 2 Structure of $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{nip})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.25}$ and schematic diagram Cu^{2+} unit^[20]

上述 Cu-MOFs 催化剂对于 CO 氧化反应均能表现出较高的催化活性, 若将其引入推进剂有望能有效促进推进剂的燃烧反应; 它们较高的热稳定性对于其在固体推进剂中的应用也是有利的。此外, 研究发现 MOFs 的活性金属位点密度和结晶状态也能影响其

3 MOFs 的高能化

用于固体推进剂的含能材料需同时满足对密度、能量性能和安全性能等多方面性能指标的要求, 这对

于含能材料的研发提出了很高的要求。MOFs 化合物由中心金属离子和有机配体组成,成分、晶体结构和微观孔道结构等易于调控,因而其各项物理化学性质也较容易实现调节和优化。因此,与传统含能材料相比,含能 MOFs 较容易通过调节成分能、晶体结构和微观孔道结构满足对密度、能量性能和安全性能等的要求。近年来,研究人员使用高含氮量的含能配体,在含能 MOFs 的合成研究中取得了显著的进展^[22]。

3.1 含能 MOFs 性能与结构的关系

含能 MOFs 的性能与其结构特征密切相关。由于配体与金属离子配位方式的不同,它们可以形成一维、二维以及三维结构。结构特征的不同将会影响其各项基本物理化学性质以及能量性能、安全性能等含能材料性能指标参数。Bushuyev 等^[23]合成了两种一维链状含能 MOFs。他们以胍(hydrazine)作为配体,将其加入浓缩的高氯酸镍和高氯酸钴水溶液中,获得了胍合高氯酸镍($\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_5(\text{ClO}_4)_2$,NHP)和胍合高氯酸钴($\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_5(\text{ClO}_4)_2$,CHP)。理论计算显示,NHP 和 CHP 具有良好的能量性能,它们的爆热分别约为 $5.23 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.31 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$,与 CL-20 的爆热(约 $6.27 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)接近;爆压分别为 36.8 GPa 和 21.5~33.6 GPa;而爆速分别为 9.2 km/s 和 7.5~9.0 km/s。上述能量特性参数说明,CHP 和 NHP 具有良好的能量性能。NHP 和 CHP 中, Ni^{2+} 和 Co^{2+} 金属离子通过胍分子连接而形成一维链状结构。然而,CHP 和 NHP 晶体内的金属离子-胍链刚性较弱,而且 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 与 N 之间的配位键也较弱,导致 CHP 和 NHP 两种材料的感度较高,限制了其实用化。

由于 NHP 和 CHP 的一维结构刚性较弱,二者安全性较差。Bushuyev 等^[24]改变了配体的种类,得到了两种二维结构的含能 MOFs。使用三胍的羧酸胍(hydrazinecarboxylate)部分替代胍作为配体,可获得 $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CHHP)和 $[\text{Zn}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZnHHP)两种含能 MOFs。在 CHHP 和 ZnHHP 中,由于羧酸胍($\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2$)能提供更多的配位点,金属离子(Co^{2+} 、 Zn^{2+})与其结合形成了二维层状结构,而高氯酸根(ClO_4^-)则分布在聚合物层之间;这一结构特点与 CHP 和 NHP 中金属离子与配体连接成链不同。晶体结构的不同导致 CHHP 和 ZnHHP 的性质也与 CHP 和 NHP 有明显区别。研究发现,CHHP 和 ZnHHP 的热稳定性高于 CHP 和 NHP,而撞击感度则低于 CHP 和 NHP。此外,ZnHHP 对静电火花也不敏

感。然而,理论计算发现,CHHP 和 ZnHHP 的爆热低于 CHP 和 NHP。这一研究说明,羧酸胍对胍的部分替代使得聚合物从一维结构变为二维结构,结构的刚性得以提高,聚合物的感度和热稳定性也得到了改善。然而,由于羧酸胍所含能量低于胍,这也降低了所得 MOFs 的能量性能。

北京理工大学的 Pang 等^[25]使用 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(atrz)作为配体,得到了金属离子与配体连接形成三维结构的含能 MOFs 材料,进一步改善了含能 MOFs 的安全性能。Pang 等^[25]合成的两种含能 MOFs 为 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ (图 3)。对 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 的安全性能研究表明,这两种含能 MOFs 材料仍然对撞击较为敏感,但其感度已明显低于 atrz 分子,说明三维 MOFs 结构的形成有降低撞击感度的作用。若与一维的含能 MOF 化合物 CHP 和二维的含能 MOF 化合物 CHHP 和 ZnHHP 相比^[23-24], $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 的撞击感度均更低,进一步证明形成三维结构确可提高结构刚性,从而改善含能 MOFs 的稳定性及安全性。

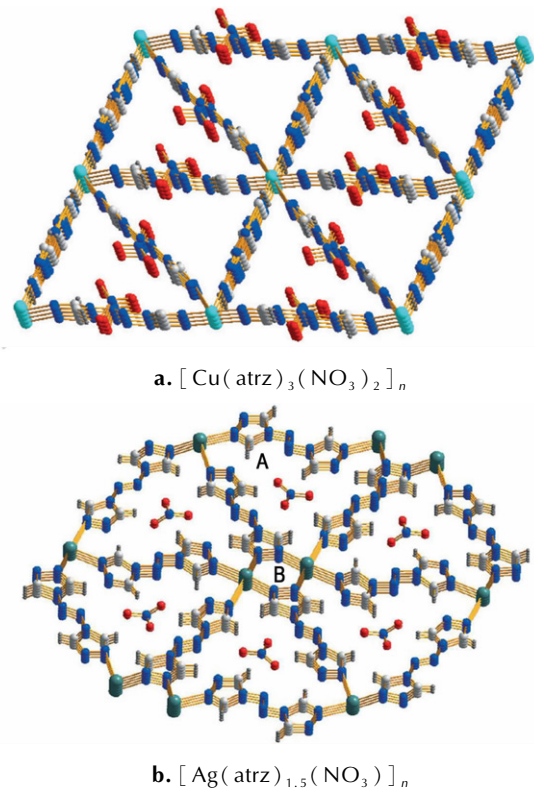


图 3 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ (a) 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ (b) 的三维结构图^[25]

Fig. 3 The 3D structures of $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ (a) and $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ (b)^[25]

此外,上述两种三维含能 MOFs 对摩擦和静电也不敏感。在能量性能方面, $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 的能量性能较为优异,理论计算可得其爆热约为 $15.14 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ($25.43 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$),远高于 CL-20 的爆热(约 $6.27 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)。

上述研究显示,对于含能 MOFs 材料来说,三维结构相比一维和二维结构具有更好的刚性和更高的稳定性,对于提高含能化合物的稳定性和安全性是有利的。因此,金属离子与配体连接形成三维结构的含能 MOFs 材料是其发展的重要方向。近年来,国内外的研究人员已经在这类化合物的合成方面取得了诸多进展。

3.2 新型含能 MOFs 合成进展

目前,在含能 MOFs 的合成中,研究人员使用的配体主要是高氮含量的唑类和咪唑等化合物,中心金属离子的选择则主要是 Co 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等配位能力较强的金属离子。用 5-氨基-四氮唑为配体与 Cd^{2+} 离子配位,可以获得 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cd}_6\text{Br}_5(\text{ATZ})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{Cd}_4\text{Br}_5(\text{ATZ})_4]$ 两种含能 Cd-MOFs; 其中, $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cd}_6\text{Br}_5(\text{ATZ})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生成焓为 $-102.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是一种潜在的含能 MOF 材料^[26]。Joas 等^[27]以高含氮量的 HMHT 及其衍生物作为含能配体,得到了 $[\{\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\mu\text{-MHT})(\text{HMHT})\}_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\mu\text{-MHT})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 等具有良好安全性能的 Cu 基配位化合物。西北大学 Chen 等^[28-30]在含能 MOFs 合成方面做了大量工作,获得了多种具有良好安全性能的含能 MOFs 材料。其中以 H_2bta 为配体的含能 Co-MOF 化合物 $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ 的爆热为 $11.12 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ($18.86 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$),具有优异的能量性能^[28]。此外,以 H_2tztr 和 Mtta 作为配体,可以得到 Cu 基的含能 MOFs 化合物 $[\text{Cu}(\text{tztr})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 和 $[\text{Cu}_4\text{Na}(\text{Mtta})_5(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ ^[29-30]。 $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 和 $[\text{Cu}_4\text{Na}(\text{Mtta})_5(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ 具有优异的能量性能; $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 的爆速为 $10.40 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 56.48 GPa ; 而 $[\text{Cu}_4\text{Na}(\text{Mtta})_5(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ 的爆热为 $9.89 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ($19.54 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$),爆速为 $7.225 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 24.43 GPa 。最近,研究人员在含能 MOFs 的研究中又取得了进一步的进展^[31-33]。Zhang 等^[31]所获得的 $[\text{Cu}_3(\text{MA})_2(\text{N}_3)_3]$ 的生成焓高达 $1788.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是目前生成焓最高的含能 MOF 化合物;值得一提的是, $[\text{Cu}_3(\text{MA})_2(\text{N}_3)_3]$ 对撞击和摩擦均不敏感,证实了三维结构对含能 MOFs 材料安全性能的重要性。

Feng 等^[32]则首次合成了阴离子型的含能 MOF 材料 $[(\text{AG})_3(\text{Co}(\text{btm})_3)]$ 和 $\{[(\text{AG})_2(\text{Cu}(\text{btm})_2)]\}_n$,它们对于撞击、摩擦和静电火花均不敏感。利用理论计算,可以获得二者的爆热分别为 4.75 和 5.41 kcal/g ,具有优异的能量性能。此外,有研究人员提出了一种获得含能 MOFs 材料的新途径,即使用含能的多氮阴离子 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 、 N_3^- 等) 与阳离子型 MOFs 进行离子交换反应并替代其中的不含能阴离子;该方法为新材料的合成和性能调节提供了新途径^[33]。利用这种方法,可获得 $\{\text{Cu}(\text{atrz})_3[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2 \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}\}$ 和 $\{\text{Cu}(\text{atrz})_3[\text{N}_3]_2\}_n$ 两种含能 MOFs。

除上述工作以外,研究人员利用高氮含量配体合成了多种金属有机框架化合物,但并未系统表征其能量性能^[34-39];然而,考虑到它们所含有的 N—N、C—N、N=N 等高能基团,这些 MOFs 材料应当具备优异的能量性能,值得对其进行深入研究。

现有的关于含能 MOFs 材料的研究成果显示,通过选择合适的高氮含量配体,可以赋予 MOFs 非常优异的能量性能;而另一方面,在 MOFs 中,含能配体与中心金属离子形成三维结构对于获得良好的安全性能非常有利,这对于含能材料的应用是非常重要的。因此,可以认为 MOFs 在含能材料领域有较好的应用前景。然而,目前对于含能 MOFs 材料的基本物理化学性质、热行为等信息的了解偏少,尚需对其进行深入研究以准确评估其应用潜力。此外,要实现此类材料的应用,还需要发展新型制备方法,以解决低成本、大规模制备的问题。

4 MOFs 在推进剂中的应用展望

推进剂的燃烧本质上是一个剧烈的氧化还原过程,涉及多种有机和无机组分。铅(Pb)、铜(Cu)、铋(Bi)和铁(Fe)等金属的化合物可以有效地调节推进剂的燃烧性能。其中,氧化铅(PbO)和铅的有机酸盐可以显著提高双基系推进剂的燃速并降低燃速压力指数^[40-41]。铜、稀土和铋的氧化物及有机酸盐也对双基系推进剂的燃烧有显著的改善作用;铁的化合物则可改善含 AP 的复合推进剂的燃烧性能^[42-45]。本文第 2 节所述研究已经证实,金属有机框架化合物(MOFs)具备催化烷烃、烯烃、醇等多种有机物氧化反应的能力,也能促进 CO 氧化反应的进行。MOFs 的催化活性主要源于其中的金属离子,与上述金属或金属化合物催化推进剂燃烧反应的作用机理是类似的^[2]。因此,对于推进剂燃烧过程中粘合剂骨架的氧化以及

CO 等气态反应产物的氧化反应, 含 Pb、Cu、Bi 和 Fe 等金属离子的 MOFs 应具备催化活性。然而, 需要指出的是, 固体推进剂的燃烧会产生高温, 但 MOFs 的热稳定性是有限的。因此, 在推进剂的燃烧过程中, MOFs 除自身能催化氧化反应外, 还将在一定条件下分解生成相应金属的氧化物。而上述原位生成的金属氧化物也可以作为推进剂燃烧的催化剂, 促进固体推进剂的燃烧。已有研究证实, MOFs 分解所原位生成的金属氧化物的活性高于普通金属氧化物^[46]。最近, 西安近代化学研究所考察了 Fe 基 MOF 化合物 Fe-BTC 对 AP 热分解以及以 AP 为氧化剂的 HTPB 推进剂燃烧性能的影响, 发现 Fe-BTC 本身可促进 AP 分解, 同时其分解所原位生成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$ 也是一种高效的催化剂^[47]。可见, 将 MOFs 引入推进剂, 其可扮演燃烧催化剂和燃烧催化剂的前驱体角色, 有望显著改善推进剂的燃耗性能。

另一方面, 使用高氮含量的含能配体, 可以获得兼具优异能量性能和安全性能的含能 MOFs 材料, 将其用于固体推进剂可以提高推进剂的能量水平。此外, 目前在推进剂中使用的燃烧催化剂主要为惰性催化剂, 其会在一定程度上导致推进剂能量水平的降低。若使用含能燃烧催化剂调节推进剂的燃烧性能, 可以减少乃至消除催化剂加入对推进剂能量水平的影响。含能 MOFs 材料可同时具备优异的燃烧催化能力和能量性能, 可作为一类新型含能燃烧催化剂。此外, MOFs 中金属离子和配体的种类以及它们间的配位方式灵活多变, 这意味着通过改变中心金属离子和配体, 可以有效调节含能 MOFs 的性能以满足对其燃烧催化能力和能量性能指标的不同要求, 对于含能 MOFs 燃烧催化剂的实际应用具有重要的意义。

然而, 应该指出的是, 含能 MOFs 用作固体推进剂的燃烧催化剂和含能添加剂的研究尚处于起步阶段。除影响含能 MOFs 材料能量性能和燃烧催化能力的成分和结构因素外, 还有诸多与其应用相关的基础问题亟待解决, 包括含能 MOFs 与固体推进剂常见组分(粘合剂、氧化剂和燃烧剂等)间的相容性、长储稳定性以及含能 MOFs 的低成本制备技术等。

5 结束语

金属有机框架化合物(MOFs)具有多变的组成和结构特征, 在多个领域均表现出了较大的应用潜力, 受到了研究人员的广泛关注。在多相催化领域, MOFs

可作为一种有效的多相催化剂, 对多种有机物的氧化反应以及 CO 的氧化反应均有显著的促进作用。另一方面, 大量研究证实, 通过选择高含氮量的有机化合物作为配体, 可以实现 MOFs 的高能化, 获得优异能量性能和安全性能的含能 MOFs 材料。含能 MOFs 可应用于固体推进剂中, 作为固体推进剂的燃烧催化剂和含能添加剂, 在改善固体推进剂燃烧性能的同时避免推进剂能量水平的降低或提高推进剂的能量水平。

笔者认为, 含能 MOFs 在固体推进剂中应用的研究重点为: (1) 设计并合成兼具优异能量性能和安全性能的含能 MOFs; (2) 揭示含能基团的成分、结构及与金属的配位方式对含能 MOFs 能量性能的影响; (3) 考察含能 MOFs 对于固体推进剂燃烧的催化效果, 深入探讨 MOFs 自身及原位生成的氧化物对推进剂燃烧性能调控的贡献。

参考文献:

- [1] Gomez-Lor B, Gutiérrez-Puebla E, Iglesias M, et al. $\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{BDC})_{1.5}$ (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate): an $\text{In}(\text{III})$ supramolecular 3D framework with catalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2429–2432.
- [2] Llabrés i Xamena F X, Abad A, Corma A, et al. MOFs as catalysts: activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 250(2): 294–298.
- [3] Yu Z T, Liao Z L, Jiang Y S, et al. Construction of a microporous inorganic-organic hybrid compound with uranyl units[J]. *Chemical Communications*, 2004: 1814–1815.
- [4] Dinca M, Dailly A, Liu Y, et al. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn^{2+} coordination sites[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2006, 128(51): 16876–16883.
- [5] Bernini M C, Gándara F, Iglesias M, et al. Reversible breaking and forming of metal-ligand coordination bonds: temperature-triggered single-crystal to single-crystal transformation in a metal-organic framework[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(19): 4896–4905.
- [6] Ravon U, Domine M E, Gaudillere C, et al. MOFs as acid catalysts with shape selectivity properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2008, 32(6): 937–940.
- [7] Ni Z, Jerrell J P, Cadwallader K R, et al. Metal-organic frameworks as adsorbents for trapping and preconcentration of organic phosphonates[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(4): 1290–1293.
- [8] Llabrés i Xamena F X, Casanova O, Galiasso Tailleur R, et al. Metal organic frameworks (MOFs) as catalysts: A combination of Cu^{2+} and Co^{2+} MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 255(2): 220–227.
- [9] Kim J, Bhattacharjee S, Jeong K E, et al. Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101[J]. *Chemical Communications*, 2009, 26: 3904–3906.
- [10] Xiong R, Fern J T, Keffer D J, et al. Molecular simulations of adsorption and diffusion of RDX in IRMOF-1[J]. *Molecular Simu-*

- lation, 2009, 35(10–11): 910–919.
- [11] Lu Y, Tonigold M, Bredenköter B, et al. A cobalt(II)-containing metal-organic framework showing catalytic activity in oxidation reactions[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2008, 634(12–13): 2411–2417.
- [12] Kitagawa S, Kondo M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998, 71(8): 1739–1753.
- [13] Hill C L, Anderson T M, Han J W, et al. New complexes and materials for O₂-based oxidations[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 251: 234–238.
- [14] Han J W, Hill C L. A coordination network that catalyzes O₂-based oxidations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(49): 15094–15095.
- [15] Gándara F, Andrés A D, Gómez-Lor B, et al. A rare-earth MOF series: fascinating structure, efficient light emitters, and promising catalysts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(2): 378–380.
- [16] Dybtssev D N, Nuzhdin A L, Chun H, et al. A homochiral metal-organic material with permanent porosity, enantioselective sorption properties, and catalytic activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(6): 916–920.
- [17] Hwang Y K, Hong D Y, Chang J S, et al. Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 358: 249–253.
- [18] Zou R Q, Sakurai H, Xu Q. Preparation, adsorption properties, and catalytic activity of 3D porous metal-organic frameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(16): 2542–2546.
- [19] Zou R Q, Sakurai H, Han S, et al. Probing the Lewis acid sites and CO catalytic oxidation activity of the porous metal-organic polymer [Cu(5-methylisophthalate)]_n[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(27): 8402–8403.
- [20] Zhao Y, Padmanabhan M, Gong Q, et al. CO catalytic oxidation by a metal-organic framework containing high density of reactive copper sites[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(22): 6377–6379.
- [21] Ye J Y, Liu C J. Cu₃(BTC)₂: CO oxidation over MOF based catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2167–2169.
- [22] Zhang S, Yang Q, Liu X, et al. High-energy metal-organic frameworks(HE-MOFs): Synthesis, structure and energetic performance[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 292–312.
- [23] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422–1425.
- [24] Bushuyev O S, Peterson G R, Brown P, et al. Metal-organic frameworks(MOFs) as safer, structurally reinforced energetics[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(5): 1706–1711.
- [25] Li S, Wang Y, Qi C, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031–14035.
- [26] Lin J D, Wang S H, Cai L Z, et al. Tetraalkylammonium cations as templates in the construction of two cadmium(II) metal-organic frameworks[J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(5): 903–910.
- [27] Joas M, Klapötke T M, Stierstorfer J, et al. Synthesis and characterization of various photosensitive copper(II) complexes with 5-(1-Methylhydrazinyl)-1H-tetrazole as ligand and perchlorate, nitrate, dinitramide, and chloride as anions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(30): 9995–10003.
- [28] Zhang S, Liu X, Yang Q, et al. A new strategy for storage and transportation of sensitive high-energy materials: guest-dependent energy and sensitivity of 3D metal-organic-framework-based energetic compounds[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(26): 7906–7910.
- [29] Liu X, Gao W, Sun P, et al. Environmentally friendly high-energy MOFs: crystal structures, thermostability, insensitivity and remarkable detonation performances[J]. *Green Chemistry*, 2014, 17: 831–836.
- [30] Feng Y, Liu X, Duan L, et al. In situ synthesized 3D heterometallic metal-organic framework(MOF) as a high-energy-density material shows high heat of detonation, good thermostability and insensitivity[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(2): 2333–2339.
- [31] Zhang H, Zhang M, Lin P, et al. A highly energetic N-rich metal-organic framework as a new high-energy-density material[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(3): 1141–1145.
- [32] Feng Y, Bi Y, Zhao W, et al. Anionic metal-organic frameworks lead the way to eco-friendly high-energy-density materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(20): 7596–7600.
- [33] Zhang J, Du Y, Dong K, et al. Taming dinitramide anions within an energetic metal-organic framework: a new strategy for synthesis and tunable properties of high energy materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1472–1480.
- [34] Garcia Y, Kahn O, Rabardel L, et al. Two-step spin conversion for the three-dimensional compound Tris(4,4'-bis-1,2,4-triazole)iron(II) diperchlorate[J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38(21): 4663–4670.
- [35] Zhang K L, Pan Z C, Chang Y, et al. Synthesis and characterization of an energetic three-dimensional metal-organic framework with blue photoluminescence[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(24): 2136–2138.
- [36] Cui P, Chen Z, Gao D, et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of a series of three-dimensional Cd(II) frameworks with a flexible ligand, 1,5-Bis(5-tetrazolo)-3-oxapentane[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(10): 4370–4378.
- [37] Yang C, Kaipa U, Mather Q Z, et al. Fluorous metal-organic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(45): 18094–18097.
- [38] Yan Z, Li M, Gao H L, et al. High-spin versus spin-crossover versus low-spin: geometry intervention in cooperativity in a 3D polymorphic iron(II)-tetrazole MOFs system[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(33): 3960–3962.
- [39] Li X, Gong Y, Zhao H, et al. Anion-directed assemblies of cationic metal-organic frameworks based on 4,4'-Bis(1,2,4-triazole): syntheses, structures, luminescent and anion exchange properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(22): 12127–12134.
- [40] 王晗, 赵风起, 樊学忠. 纳米催化剂对无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(2): 30–33.

- WANG Han, ZHAO Feng-qi, FAN Xue-zhong. Effect of nano-scale catalysts on combustion characteristics of smokeless composite modified double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Propellants & Explosives*, 2008, 31(2): 30-33.
- [41] 张晓宏, 龙村, 王铁成. 纳米级氧化铅对双基推进剂燃烧性能影响研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 39-41.
- ZHANG Xiao-hong, LONG Cun, WANG Tie-cheng. Study on the effects of nano-PbO on the combustion properties of double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Propellants & Explosives*, 2002, 25(2): 39-41.
- [42] 李上文, 赵风起. 铜化合物作燃烧催化剂的固体推进剂的探索 [J]. 火炸药学报, 1986, 1: 25-32.
- LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi. Exploration of Cu compounds as combustion catalysts for solid propellants [J]. *Chinese Journal of Propellants & Explosives*, 1986, 1: 25-32.
- [43] 单文刚, 李上文, 赵风起. 稀土化合物作为无烟推进剂燃烧催化剂的研究 [J]. 火炸药学报, 1990: 13-19.
- SHAN Wen-gang, LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi. Study on the rare earth metal compounds as combustion catalysts for smokeless propellants [J]. *Chinese Journal of Propellants & Explosives*, 1990: 13-19.
- [44] 宋秀铎, 赵风起, 徐思雨. 含 2,4-二羟基苯甲酸铋的催化剂的双基推进剂燃烧规律 [J]. 推进技术, 2006, 27(4): 376-380.
- SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu. Combustion mechanism of double-base propellant containing bismuth 2,4-dihydroxybenzoate [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 376-380.
- [45] 宋秀铎, 赵风起, 刘子如. 柠檬酸铋的制备、结构表征及其在固体推进剂中的催化作用 [J]. 兵工学报, 2006, 27(4): 643-647.
- SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru. Synthesis of bismuth citrate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2006, 27(4): 643-647.
- [46] Zhang X, Liu Y, Wang K, et al. Remarkably improved hydrogen storage properties of nanocrystalline TiO₂-modified NaAlH₄ and evolution of Ti-containing species during dehydrogenation/hydrogenation [J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 533-545.
- [47] Yang Y, Bai Y, Zhao F, et al. Effects of metal organic framework Fe-BTC on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(71): 67308-67314.

Research Progress of MOFs as Combustion Catalysts and High Energy Additives for Solid Propellants

YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, XUAN Chun-lei, LUO Yang

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: New material is the basis of the development of solid propellant. Among them, the research and development of new energetic materials and combustion catalysts have important significance for improving the properties of solid propellants. Research progresses of metal organic frameworks (MOFs) in heterogeneous catalysis and energetic materials are systematically introduced. It is pointed out that MOFs have higher activity in catalyzing the oxidation reactions of alkanes, alkenes, alcohols and CO, and thus possess ability of catalyzing the propellant combustion reaction. The metal oxides in-situ formed in the combustion process of propellant can also promote the combustion of propellant. MOFs with excellent energy performance and safety performance can be obtained by introducing the high nitrogen content ligands, changing the composition and structure of energetic ligands and their coordination modes with metal ions can effectively tune its energetic performance. Considering that designing and synthesizing the efficient MOFs catalyst used in solid propellant combustion, exploring the reaction mechanism of MOFs in combustion process of propellant, revealing the effect of composition, structure of energetic groups and coordination modes with metal ions on the energetic performance of MOFs may be the research focus in the future.

Key words: metal organic frameworks (MOFs); solid propellant; heterogeneous catalysis; burning catalyst; energetic additive

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.017