

文章编号: 1006-9941(2017)06-0442-09

含能金属有机骨架研究进展

王帆, 王毅, 王康才, 张庆华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 含能金属有机骨架(E-MOFs)兼具高能量和低感度的特征,近几年受到各国相关科研工作者的广泛关注。设计合成结构新颖、能量特征优异和安全性能良好的新型E-MOFs已成为含能材料领域的研究热点。用于构筑E-MOFs材料的配体分子可概括为:含能小分子配体、富氮杂环类配体和高能多致爆基配体三大类。按上述分类方法,从E-MOFs材料的结构构筑方式、能量水平、安全性等方面出发,对近年来E-MOFs材料的最新研究进展进行了综述。系统梳理E-MOFs材料的最新成果发现,富氮类多齿含能配体的设计和选择及其与中心金属离子的有序自组装是构筑具有新颖结构E-MOFs材料的关键,不同的自组装方式决定了E-MOFs材料的空间拓扑结构,极大地影响着其物理化学性能。作为一类新兴的含能材料,E-MOFs材料的高能低感特性使其在固体推进剂配方、近激光起爆等领域展现出一定的研究价值和发展潜力。

关键词: 含能金属有机骨架(E-MOFs); 含能材料; 有机配体; 爆速; 感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.001

1 引言

含能材料是武器毁伤的能量来源,其性能的好坏直接关系武器系统的效能。现代武器发展要求含能材料在蕴含高能量的同时,具有良好的安全性。因此,设计合成具有高能低感特性的含能材料是当前整个含能材料领域重要的研究内容^[1-2]。然而,随着含能材料能量水平的提升,其安全性大幅度下降。如何将C、H、N、O四种元素通过化学键的有效组合和合理排布来调控材料结构和协调材料能量与安全性之间的矛盾,从而获得能满足不同武器装备需求的高性能含能材料,已成为世界各国的研究重点^[3-4]。

金属有机骨架化合物(MOFs)凭借其稳定的几何拓扑学结构、可设计的含能配体、可调控的爆轰性能和安全性而受到关注^[5-8]。采用含能有机功能配体和金

属中心离子通过配位作用构筑而成的MOFs材料展现出高能量密度的特征,因此也称为含能金属有机骨架(E-MOFs)。E-MOFs材料的出现为协调含能材料内部高能量和低感度的矛盾和发展新型高能低感含能材料提供了新的思路^[9-10]。2014年,Shreeve等^[11]从E-MOFs的构筑出发,前瞻性地介绍了E-MOFs的设计合成策略和潜在应用。

与传统含能材料不同,E-MOFs的能量主要来源于其含能有机配体分子所蕴含的化学能,采用高能量密度的含能配体可有效提高E-MOFs材料的能量水平^[12]。在传统含能材料的设计合成中,通常能量的增加往往伴随着材料对外界刺激下敏感度的增加和分子稳定性的降低。然而,在E-MOFs中有有机含能分子通过和金属中心离子配位形成高度稳定且有序孔结构的金属有机骨架,大大提高了含能材料的稳定性和安全性^[13]。这也为人们设计新型高能钝感的含能材料提供了可能。本文从构筑E-MOFs的含能有机配体出发,将E-MOFs分为三类:含能小分子骨架E-MOFs、富氮杂环骨架E-MOFs、高能多致爆基团骨架E-MOFs,并介绍了近年来E-MOFs的最新进展。

2 含能小分子骨架 E-MOFs

2.1 叠氮骨架 E-MOFs

叠氮阴离子(N_3^-)含氮量100%、能量水平高、分解产

收稿日期: 2017-02-22; 修回日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21602211); 中国工程物理研究院化工材料研究所一般授权项目(032700118003)

作者简介: 王帆(1989-),男,研究实习员,主要从事含能材料合成研究。e-mail: wzsc2@caep.cn

通信联系人: 王康才(1984-),男,助理研究员,主要从事含能金属有机骨架的合成及性能研究。e-mail: wangkangcai@caep.cn

张庆华(1979-),男,研究员,主要从事炸药与推进剂分子合成研究。

e-mail: qinghuazhang@caep.cn

物特征信号低,因此在构筑 E-MOFs 领域受到广泛关注。 N_3^- 可以采用多种配位模式同金属中心离子进行配位,从而构筑具有不同结构的 E-MOFs。采用 N_3^- 阴离子同其他含能配体协同来构筑 E-MOFs,是制备 E-MOFs 常用的策略之一。2016 年,中科院福建物构所张健课题组以 N_3^- 阴离子和三聚氰胺作为双配体构建了一例结构新颖的 E-MOF 材料: $[Cu_3(MA)_2(N_3)_3]$ (**1**)^[14]。该材料的三维结构中具有多壁孔道,相互交织的单、双螺旋孔道结构,这些新颖的结构特征在 E-MOFs 材料中均是首次被观察到的。在能量特性方面, $[Cu_3(MA)_2(N_3)_3]$ 的生成焓为 $1788.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是目前已报道的 E-MOFs 材料中最高的。此外, $[Cu_3(MA)_2(N_3)_3]$ 还具有同 HMX、RDX 相当的燃烧热 ($9730 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 和较高的爆热 ($10534 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。同时, $[Cu_3(MA)_2(N_3)_3]$ 还表现出优异的安全特性。由于该材料高达 $2.096 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的晶体密度和 47.55% 的氮含量,未来在高能量密度材料领域具有进一步研究的价值和潜力。

近年来,北京理工大学张同来教授课题组以 N_3^- 作为含能配体在构筑新型 E-MOFs 材料方面做了大量的研究工作。2014 年,该课题组以 N_3^- 和 4-氨基-3,5-二甲基-1,2,4-三唑 (AMTz) 协同不同的金属中心配位合成了六例新型的 E-MOFs 材料: $[M_3(AMTz)_4(N_3)_6]$ [$M=\text{Cu}$ (**2**), Co (**3**), Ni (**4**), Zn (**5**), Mn (**6**) 和 Cd (**7**)]^[15]。单晶 X-射线衍射分析表明:化合物 **5** 属于单斜 $P2_1/c$ 空间群,不对称结构单元中包含两个晶体学上独立的 Zn 原子 (Zn(1) 和 Zn(2)); 其中,Zn1 采用五配位的模式同两个 AMTz 分子,三个 N_3^- 进行配位。每个 AMTz 分子通过杂环上的两个氮原子同金属中心离子进行配位和桥联; N_3^- 分别采用 $\mu-1, \mu-1, -1$ 的配位模式同金属中心进行链接; Zn(2) 原子采用六配位的模式同四个 AMTz 分子和两个 N_3^- 进行配位。差示扫描量热 (DSC) 测试结构表明:该系列 E-MOFs 材料在加热条件下出现两个连续的分解放热过程,第一放热峰温度分别为: **2** (229.1°C) > **3** (277.5°C) > **4** (304.6°C) > **6** (327.1°C) > **5** (336.8°C) > **7** (346.2°C),第二放热峰温度分别为: **2** (340.2°C) > **3** (346.2°C) > **6** (367.3°C) > **4** (426.1°C) > **7** (452.5°C) > **5** (491.4°C)。落锤法 (5.0 kg) 撞击感度测试结果表明:化合物 **3** 和 **4** 的特性落高分别为 47.8 cm 和 48.7 cm ,表现出优异的撞击感度特征,该系列化合物均展现出较好的摩擦感度和火焰感度。虽然该系列化合物表现出优异的热稳定性和安全性,但文献中缺乏该系列 E-MOFs 材料的能

量特性数据,这为判定该系列材料是否属于高能钝感含能材料带来了阻碍。

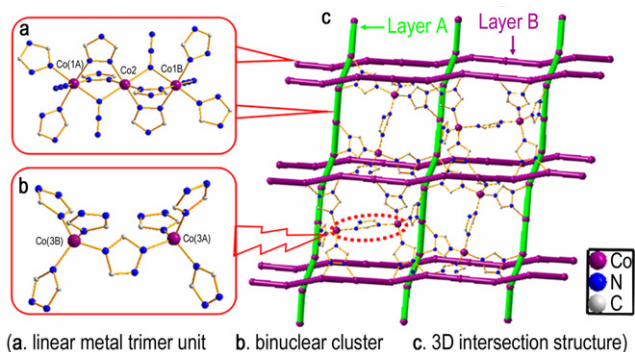


图 1 化合物 **8** 的晶体结构图^[16]

Fig. 1 Crystal structure of compound **8**^[16]

2015 年,西北大学陈三平课题组以 N_3^- 和 3-氨基-1,2,4-三唑作为双配体合成了一例 E-MOF 材料: $[Co_5(3\text{-atrz})_7(N_3)_3]$ (**8**)^[16]。化合物 **8** 属于正交 $Pccn$ 空间群,不对称结构单元中包含三个结晶学上独立的 Co 原子 [Co(**1**), Co(**2**) 和 Co(**3**)]。化合物 **8** 的晶体结构中,Co(**1**) 和 Co(**2**) 之间通过 N_3^- 和 3-氨基-1,2,4-三唑配体桥联,沿不同方向上构建一维链结构 (图 1a 和图 1c); 链与链之间通过由两个 Co(**3**) 原子构筑的双金属结构单元 (图 1b) 相互连接,从而形成化合物 **8** 的三维骨架结构 (图 1c)。除具有新颖的结构特征外,化合物 **8** 还具有较好的热稳定性,其热分解温度为 285°C 。同经典含能材料 TNT (爆热: $4144 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)、RDX (爆热: $5710 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比,化合物 **8** 具有更高的爆热 ($15459 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)^[16]。该材料的高氮含量 (51.68%) 和刚性三维骨架结构是其具有高爆热的主要原因。化合物 **8** 的爆速 ($8.749 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$) 和爆压 (34.32 GPa) 也优于 TNT、RDX 的爆速和爆压。除具有优异的能量特性外,化合物 **8** 还具有较好的安全特性,具体表现为:撞击感度大于 40 J ,远远低于传统的炸药分子 (TNT 15 J , RDX 7.5 J); 摩擦感度大于 360 N (TNT 353 J , RDX 120 J)。化合物 **8** 优异的能量特性和安全特性为其在高能钝感含能材料领域的应用提供了可能。

2.2 胍类骨架 E-MOFs

胍及其衍生物凭借其双齿配位能力和高的爆热性能,从而在构筑 E-MOFs 材料时也受到广泛关注。2011 年,美国德克萨斯理工大学 L. J. Hope-weeks 教授课题组以胍作为配体合成了两例新型 E-MOFs 材

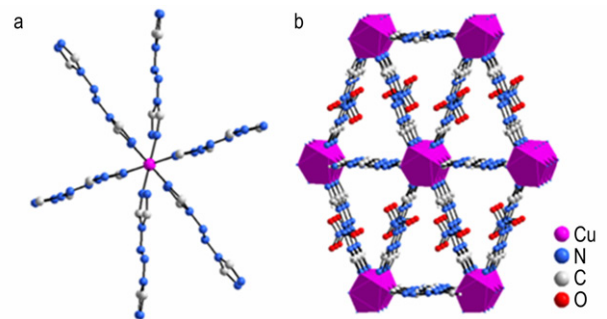
料: $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{ClO}_4)_2$ (**9**) 和 $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_5(\text{ClO}_4)_2$ (**10**)^[17]。化合物 **9** 和 **10** 是首次报道的具有单桥配位的 E-MOFs 材料(一个胍基配体桥连两个金属中心离子)。化合物 **9** 和 **10** 的晶体结构中, ClO_4^- 环绕在由胍和金属中心构筑的一维链的四周, 起平衡电荷的作用。这种单桥配位的结构具有较大的柔性, 在外部刺激下(如撞击或摩擦), 晶体中原子或基团之间容易发生滑移和相互碰撞, 从而导致化合物 **9** 和 **10** 表现出较高的感度。虽然化合物 **9** 和 **10** 具有一定的能量, 但由于高感度特性, 限制了其应用。L. J. Hope-weeks 等人从 E-MOFs 材料结构出发, 提出采用引入刚性结构限制的手段来降低 E-MOFs 材料的感度。基于该策略, 2013 年 L. J. Hope-weeks 教授课题组进一步在合成化合物 **9** 和 **10** 的体系中通入 CO_2 , 采用原位生成胍基衍生物(胍羧酸)配体的策略, 合成了两例 E-MOFs 材料: $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**) 和 $[\text{Zn}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**)^[18]。化合物 **11** 和 **12** 具有相似的二维层状结构, 游离的 ClO_4^- 离子分散在层与层之间起平衡电荷的作用。同化合物 **9** 和 **10** 相比, 该类层状结构具有较强的结构限制, 从而有望实现降低 E-MOFs 材料感度的期望。“落锤法”感度测试结果为: 将 5 kg 落锤从 50 cm 高处落下, 化合物 **12** 没有发生燃烧或者爆炸的现象, 同时对静电也较为钝感; 化合物 **11** 和 **12** 的热分解温度分别为 231 °C 和 293 °C, 表现出高的热稳定性。在能量特征方面, 同化合物 **9** 和 **10** 相比, 由于胍羧酸配体的引入, 化合物 **11** 和 **12** 的爆热略有降低, 同 TNT、TATB 相当。虽然化合物 **11** 和 **12** 的能量特性一般, 但是该类 E-MOFs 材料的报道为调控含能材料的安全特性提出了新的策略, 为开发新型高能钝感含能材料提供新的思路。

3 富氮杂环骨架 E-MOFs

五元富氮杂环及其衍生物是构筑 E-MOFs 材料研究较多的富氮配体。该类配体在构筑 E-MOFs 材料中表现出如下优势: ①五元环上具有多个能和金属中心进行配位的氮原子, 配位模式多样化, 能在多个维度上进行延伸; ②氮含量较高, 能量高。丰富的 $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{N}^+=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ 键(平均键能分别为 418, 160, 954, 273 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)保障其具有较高的能量水平; ③以该类配体构筑的 E-MOFs 材料, 分解时气体生成量大、燃烧产物特征信号低^[12]。

3.1 三唑骨架 E-MOFs

4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(atrz)氮含量高达68.3%, 热分解温度为 313 °C, 具有良好的能量特性和热稳定性。4,4'-偶氮-1,2,4-三唑分子结构上具有多个可以同金属中心配位的配位点, 在构筑三维 E-MOFs 材料中具有较大的应用潜力。2013 年, 北京理工大学庞思平教授课题组以 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑为配体, 首次合成了两例具有三维骨架结构的 E-MOFs 材料: $[\text{Cu}(\text{atrz})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (**13**) 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ (**14**)^[19]。化合物 **13** 属于单斜 $P2_1/n$ 空间群, 不对称结构单元中包含一个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子, 三个 atrz 配体分子和两个硝酸根阴离子。每个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子采用六配位的模式同来自六个不同 atrz 配体分子上的氮原子配位(图 2a), 每个 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑分子同两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子相连接。金属中心和配体采用这种 2,6-连接的方式无限延伸, 从而形成化合物 **13** 的三维骨架结构(图 2b)。硝酸根起平衡电荷的作用, 分散在该化合物的一维孔道中。化合物 **14** 的不对称结构单元中包含一个 Ag^+ 离子, 1.5 个 atrz 配体和一个硝酸根离子。 Ag^+ 离子采用四配位的模式同 4 个 atrz 上的氮原子配位, atrz 配体采用两种不同的配位模式同金属中心进行链接, 从而构筑化合物 **14** 的三维骨架结构。



a. coordination environment b. 3D structure of compound 13 of metal center

图 2 化合物 **13** 的晶体结构图^[19]

Fig. 2 Crystal structure of compound **13**^[19]

在能量特性方面, 化合物 **13** 的爆热为 4562 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 爆速为 9160 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (CL-20 9455 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), 爆压为 35.68 GPa (CL-20 45.2 GPa), 该 E-MOF 材料表现出优异的能量特性; 热稳定性方面, 化合物 **13** 的分解温度为 243 °C 高于 CL-20 的分解温度(215 °C), 表现出较好的热稳定性; 安全性方面, 化合物 **13** 的撞击感度和摩擦感度分别为 22.5 J 和 112 N, 远低于 CL-20 的撞

击感度(4 J)和摩擦感度(48 N),表现出优异的安全特性。化合物 **14** 的爆热、爆速、爆压分别为 $5802 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $7773 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 29.70 GPa 。化合物 **13** 和 **14** 的报道为构筑新型高能钝感 E-MOFs 材料奠定了基础,极大地推动了 E-MOFs 含能材料的发展。

化合物 **13** 除具有优异的能量特性和安全特性外,还具有 MOFs 材料特有的孔道结构特征。基于化合物 **13** 的孔道结构特性,2016 年,北京理工大学庞思平教授课题组采用离子交换的手段将二硝酸胺阴离子引入该材料的孔道中,对其能量特性进行了改性研究^[20]。通过高能基团的引入,化合物 **13** 的能量水平得到了很好的提高。同时,通过主客体电荷作用和位阻效应,高感度的、稳定性差的二硝酸胺阴离子也得到了稳定。通过将高能的二硝酸胺阴离子引入化合物 **13** 的孔道中制备的新型 E-MOF 材料: $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \subset \text{MOF}(\text{Cu})$, 其爆热得到了极大提高 ($7176 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。由于不稳定基团的引入, $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \subset \text{MOF}(\text{Cu})$ 的安全性较化合物 **13** 略有下降,撞击感度由原来的 16 J 变为 9 J,摩擦感度由 112 N 下降为 73 N。虽然, $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \subset \text{MOF}(\text{Cu})$ 的安全性较化合物 **13** 略低,但依然优于 CL-20 的安全性。 $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \subset \text{MOF}(\text{Cu})$ 的报道为通过能量改性的方式来提高已有含能材料的能量特性提供了新的手段。

4-氨基-1,2,4-三唑(ATZ)因其高氮含量、多配位点和低感度在 E-MOFs 材料合成领域备受关注。波兰国防科技大学 Cudzilo 教授课题组以 ATZ 作为桥链配体合成了一例具有一维链结构的 E-MOFs 材料: $[\text{Cu}(\text{ATZ})](\text{ClO}_4)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (**15**)^[21]。该化合物中每个 ATZ 分子连接两个不同的 Cu(II) 离子,每个 Cu(II) 离子同六个不同的 ATZ 分子配位, ClO_4^- 阴离子分布在一维链 $[\text{Cu}(\text{ATZ})]^{2+}$ 的四周起平衡电荷的作用。该化合物对摩擦刺激相对较为钝感,摩擦感度为 10 N;对撞击刺激较为敏感,撞击感度为 1 J;其热稳定性较好,热分解温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用热起爆的方式,200 mg 该化合物即可实现对 PETN 的引爆。因此,该化合物可能是叠氮化铅和斯蒂酚酸铅等起爆药的绿色安全替代物。化合物 **15** 为 E-MOFs 材料在含能材料领域的应用开发了新方向。在 4-氨基-1,2,4-三唑(ATZ)分子骨架上引入胍基可获得氮量为 73.65% 的含能有机配体 3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑(HATr)。2014 年,北京理工大学张建国教授课题组以 3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑配体,构筑了两例 E-MOFs 材料:

$[\text{Mn}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**16**) 和 $[\text{Cd}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**17**)^[22]。化合物 **16** 的晶体结构中, HATr 采用两种不同的配位模式同 Mn(II) 离子配位, HATr 配体中三唑环上的 N 原子与金属中心桥连配位,连接两个相邻的金属中心; HATr 配体上胍基终端 N 原子、唑环上的 N 原子与金属中心螯合配位形成次级结构基元,这些次级结构基元相互连接形成了 1D 链状结构。化合物 **16** 和 **17** 的燃烧热和生成焓分别为 $-7186.25, -6922.53, -1002.35, -457.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 热分解温度分别为 $269.7, 301.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2 基于四唑骨架的 E-MOFs

四唑联三唑(H_2tztr)凭借其潜在的多配位点、位阻小和高氮含量特征在设计合成高能量密度 E-MOFs 时也受到关注。2015 年,西北大学陈三平教授课题组以 H_2tztr 作为配体,合成了三例结构新颖的 E-MOFs 材料: $[\text{Cu}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**18**), $\{[\text{Cu}(\text{tztr})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19**) and $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ (**20**)^[23]。化合物 **18** 的晶体结构中, Cu(II) 同两个 H_2tztr 配体,两个水分子配位来构筑单核孤立结构,孤立结构之间通过氢键相互作用形成了该化合物的三维超分子结构。化合物 **19** 晶体结构中, Cu(II) 离子同来自四个不同 H_2tztr 配体上的五个氮原子配位,从而构筑化合物 **19** 的三维骨架结构,游离的水分子占据该化合物的一维孔道(图 3a)。化合物 **20** 的晶体结构中, Cu(II) 离子同来自四个不同 H_2tztr 配体上的四个氮原子配位,每个 H_2tztr 配体采用单齿配位的模式桥联两个 Cu(II) 离子,从而构筑化合物 **20** 的二维层状结构(图 3b)。化合物 **18** ~ **20** 表现出较高的热稳定性,热分解温度分别高达 $345, 325, 355 \text{ }^\circ\text{C}$, 远高于 HMX 的热分解温度 $287 \text{ }^\circ\text{C}$ 。除高耐热特性外,化合物 **18** ~ **20** 还具有高能量密度特性,其密度分别为: $1.892, 2.316, 2.435 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 爆热分别为 $9065, 5631, 16861 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该系列化合物在外界刺激下也展现出较好的安全特性,撞击感度分别为 $>40 \text{ J}, >40 \text{ J}$ 和 32 J ; 摩擦感度均大于 360 N , 静电感度均高于 24.75 J 。该系列 E-MOFs 凭借其优异的安全特性在钝感含能材料领域具有很好的应用潜力。化合物 **19** 的爆热远低于化合物 **18** 和化合物 **20** 的爆热,其原因是由化合物 **19** 孔道中存在大量水分子引起的。为了获得具有更高能量和稳定性的 E-MOFs 材料,陈三平等^[24]在化合物 **19** 的基础上,采用原位微量热技术制备了化合物 **21**: $[\text{Cu}(\text{tztr})]_n$ 。与化合物 **19** 相比,化合物 **21** 具有致密的晶体结构(图 3c); 更好

的热稳定性,热分解温度为 360 °C;更优异的能量特性,爆热为 71056 J · g⁻¹,爆速为 8429 m · s⁻¹,爆压为

40.02 GPa。化合物 **21** 的合成,为制备高能量、高热稳定性 E-MOFs 材料提供了新的研究策略。

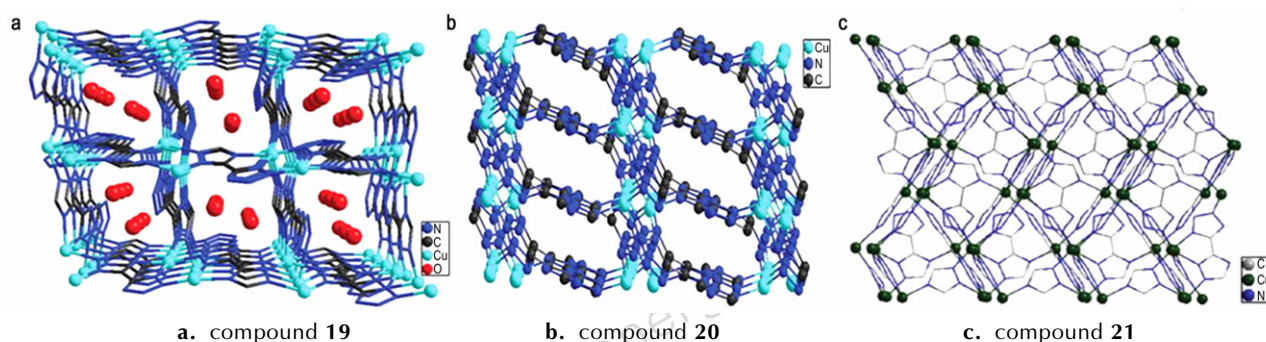


图3 化合物 **19** ~**21** 的晶体结构图^[23-24]

Fig.3 Crystal structure of compound **19**~**21**^[23-24]

含氮量是影响 E-MOFs 能量水平的重要参数。通常,伴随 E-MOFs 氮含量的增加,材料能量水平相应提高,同时伴随材料稳定性下降。因此,如何在提高 E-MOFs 含氮量的同时确保其稳定性已成为 E-MOFs 材料研究领域的热点。2012 年,美国爱达荷大学 Shreeve 教授课题组以 5-甲基胍基四唑(MHT)为配体合成了两例具有孤立结构的 E-MOFs 材料: Cu(MHT)₂(**22**)和 Ag(MHT) · 2H₂O(**23**)^[25]。化合物 **22** 的晶体结构中,每个 Cu(II) 离子同两个 MHT 配体配位,每个 MHT 配体采用螯合配位的方式同一个 Cu(II) 离子相连接,从而构筑化合物 **22** 的孤立分子结构。孤立结构之间通过强氢键作用来形成化合物 **21** 的三维超分子结构。化合物 **23** 的晶体结构中也存在强的氢键网络。化合物 **22** 和 **23** 晶体结构中存在的强氢键网络是这两例 E-MOFs 材料具有很好的感度特性的主要原因,其撞击感度均大于 40 J。在含能材料的晶体结构中构建强氢键网络是制备钝感含能材料的有效手段。2016 年,北京理工大学张同来教授课题组以双四氮唑甲烷(btm)为配体,同时引入将氨基胍(AG)阳离子模板剂,设计合成了两例阴离子骨架 E-MOFs 材料: [(AG)₃(Co(btm)₃)](**24**)和 {[(AG)₂(Cu(btm)₂)]_n}(**25**)^[26]。通过氨基胍阳离子的引入,在这两例 E-MOFs 材料的结构中构建强氢键网络,提高了整个 E-MOFs 材料的稳定性,降低感度。化合物 **24** 的氮含量高达 65.41%,密度为 1.826 g · cm⁻³,热分解温度为 212.5 °C,爆速 10970 m · s⁻¹,爆压 53.92 GPa,摩擦感度大于 360 N,撞击感度大于 40 J,表现出优异的能量特性和低感度特征。化合物 **24** 和 **25** 的合成成为发展新型高能低感/钝感含能材料提供了新的思路。

利用原位合成技术生成的新配体来构筑 E-MOFs

材料,也是获得具有新颖结构 E-MOFs 材料的常用手段。2015 年,西北大学陈三平教授课题组将原位合成技术运用到 E-MOFs 材料的合成中,利用 NaN₃ 与 CH₃CN 原位生成 5-甲基四唑富氮杂环配体(Mtta),再同金属中心配位的策略来合成 E-MOFs 材料,成功合成了一例具有三维结构双金属 E-MOFs 材料: [Cu₄Na(Mtta)₅(CH₃CN)]_n(**26**)^[27]。在该化合物中,Cu(I) 与 Na(I) 采用不同的配位模式同 Mtta 进行配位。Mtta 配体上相邻的两个氮原子分别同两个 Na(I) 配位,每个 Cu(I) 同四个来自不同五元环上的 N 配位。所有的 Mtta 配体采用 μ-4 配位方式与四个金属中心进行配位。Mtta 配体与 Cu(I) 配位形成一条一维链状结构,同 Cu(I) 与 Na(I) 进行桥链配位形成另一条一维链。两条一维链状结构相互连接,构成了该化合物的 3D 骨架结构。化合物 **26** 具有较高的热稳定性,其热分解温度为 335 °C。该化合物具有较好的能量特性,爆热、爆速、爆压分别为: 10077 J · g⁻¹(CL-20,6390 J · g⁻¹),7225 m · s⁻¹(TNT,6881 m · s⁻¹),24.43 GPa(TNT,19.53 GPa)。除具有较好的能量特性外,该化合物还具有较好的安全特性,其撞击感度为 36 J(TNT,15 J)。该化合物的合成成为构筑新型 E-MOFs 材料提供了新的合成策略,推动了 E-MOFs 材料制备技术的发展。

氧平衡也是影响含能材料能量水平的重要参数。呔啉环具有较好的氧平衡,并且拥有较高的密度和生成热,是一种性能优异的含能骨架。将呔啉环结构引入 E-MOFs 骨架上能提升材料的能量水平。然而,呔啉环缺乏合适的配位点,很难与金属离子进行配位。因此有关含呔啉环结构的 E-MOFs 材料的报道较少。2016 年,西北大学陈三平教授课题组采用氨基胍基呔啉、NaN₃ 为

原料,合成了咪唑衍生物 H_2 BTFOF 含能配体,进一步采用该配体同 Ag^+ 离子配位,构建了一例具有三维骨架结构的 E-MOFs 材料: $[Ag_{16}(BTFOF)_9]_n \cdot [2(NH_4)]_n$ (27)^[28]。化合物 27 的晶体结构中, $Ag(I)$ 离子处于两种不同的配位环境($Ag(1)$ 和 $Ag(2)$), $Ag(1)$ 与四个来自不同 BTFOF²⁻ 配体上的 N 原子配位构建四面体结构, $Ag(2)$ 与六个来自不同 BTFOF²⁻ 配体的 N 原子配位构建八面体结构,每个 BTFOF²⁻ 配体同七个 $Ag(I)$ 离子链接。该化合物表现出优异的高能钝感的特性,其爆速高达 $11810 m \cdot s^{-1}$,爆压高达 $65.29 GPa$,撞击感度大于 $40 J$,摩擦感度大于 $360 N$ 。

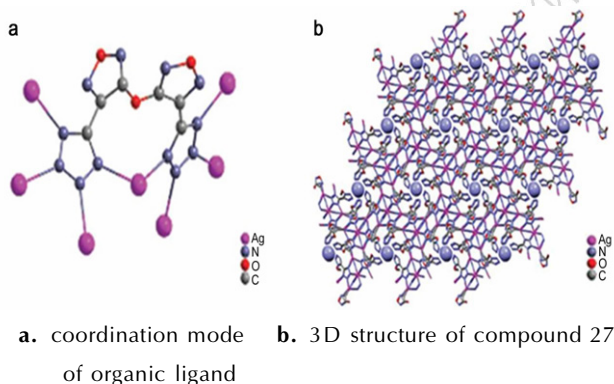


图 4 化合物 27 的晶体结构图^[28]

Fig. 4 Crystal structure of compound 27^[28]

4 高能多致爆基骨架 E-MOFs

同 $N-N$ 、 $N=N$ 键相比, $N=O$ 键具有更高的能量。将硝基、偕二硝基、硝胺等高能基团引入含能配体中,能够有效提升 E-MOFs 的能量水平。2016 年,美国爱达荷大学 Shreeve 教授课题组将具有高能量特征的偕二硝基引入含能有机配体中,制备了一例骨架上具有咪唑环、偶氮、偕二硝基的 E-MOF 材料 (28)^[29]。

化合物 28 晶体结构中,含能配体上的两个咪唑环、偶氮基团、C(5) 和 C(5A) 几乎处在同一个平面中,C(5)—C(9)—N(10)—O(11),N(12)—C(13)—N(14)—N(14A) 之间的扭转角分别为 $176.7(8)^\circ$ 和 $178.2(10)^\circ$,两个偕二硝基同该平面之间的二面角分别为 11.245° 和 53.7° 。 K^+ 离子采用 5 配位的方式同配体上的五个氧原子进行链接, K^+ 离子之间通过配体上的硝基采用 $K-O-N-O-K$ 的方式桥联构筑一维链(图 5)。这些一维链结构进一步同偶氮咪唑基团连接来构筑化合物 28 的三维骨架结构。化合物 28 具

有很好的热稳定性,其热分解温度为 $229^\circ C$ 。该 E-MOFs 材料的生成焓为 $110.1 kJ \cdot mol^{-1}$;爆温为 $3858.3 K$;爆速为 $8137 m \cdot s^{-1}$;爆压为 $30.1 GPa$;撞击感度为 $2 J$;摩擦感度为 $20 N$ 。化合物 28 的能量特征和感度特征暗示该 E-MOFs 材料在绿色起爆药领域具有很好的应用潜力。该材料的合成为发展绿色起爆药提供了新的研究思路。

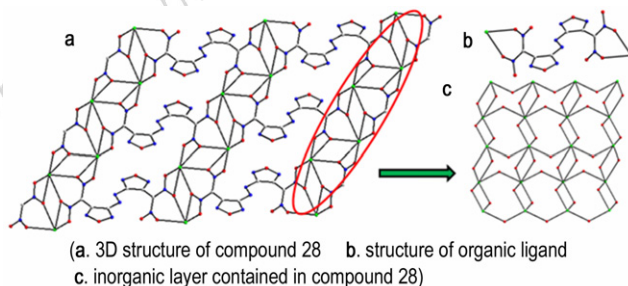


图 5 化合物 28 的晶体结构图^[29]

Fig. 5 Crystal structure of compound 28^[29]

同年,西北大学陈三平教授课题组以 3-硝基-1,2,4-三唑(nty)为含能配体构筑了一例具有三维结构的 E-MOFs 材料: $[Cu(nty)]$ (29)^[30]。化合物 28 的晶体结构中,每个 $Cu(I)$ 离子同三个不同的 nty 配体配位,每个 nty 配体采用 $\mu_3-1,2,4$ 的配位模式同三个不同的 $Cu(I)$ 离子连接,每个 $Cu(I)$ 离子同三个来自不同配体上的氮原子配位,每个 nty 配体采用 $\mu_3-1,2,4$ 的配位模式桥联三个 $Cu(I)$ 离子,从而形成化合物 29 的三维骨架结构。化合物 29 具有很好的热稳定性,其热分解温度为 $315^\circ C$ 。除较好的热稳定性外,该化合物还具有优异的高能低感的特性,其生成焓为 $782.64 kJ \cdot mol^{-1}$,撞击感度大于 $40 J$,摩擦感度高于 $360 N$ 。

近期,美国密歇根大学 Matzger 教授课题组以 5,5'-二硝基-3,3'-双-1,2,4-三唑(DNBT)为配体合成了两例 E-MOFs 材料: $Ni-DNBT$ (30) 和 $Cu-DNBT$ (31)^[31]。化合物 30 晶体结构中,两个 DNBT 配体采用螯合配位的方式同 Ni^{2+} 离子配位来形成该化合物的孤立结构。在化合物 31 中,DNBT 先与 $Cu(II)$ 离子进行螯合配位形成同化合物 30 相似的孤立结构,进一步的该孤立结构同原位生成的 $Cu(I)$ 配位来形成化合物 31 的一维链状结构。化合物 31 具有很好的热稳定性,其热分解温度为 $340^\circ C$ 。

在耐热型 E-MOFs 材料的合成方面,北京理工大学周智明教授课题组采用原位合成含能配体的方法制备了一例具有三维结构的高耐热 E-MOFs 材料 KCPT

(32)^[32]。该 E-MOFs 材料的晶体结构中, 每个 K^+ 离子采用 9 配位的方式同五个相邻的含能配体相连接。沿 [001] 方向看, 每个 K^+ 离子同四个来自不同硝基上的氧原子连接, 每个硝基桥联两个 K^+ 离子, 从而构筑化合物 32 中的 4,4'-网格层状结构 (如图 6b)。进一步地层与层之间通过含能配体杂环上的氮原子相互连接来形成化合物 32 的三维结构。该化合物的热分解温度高达 323 °C, 可比拟经典耐热炸药 TATB (330 °C)。化合物 32 除具有高耐热特性外, 还表现出很好的能量特征, 其爆速、爆压分别为 $8457 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 32.5 GPa。该化合物的撞击感度和摩擦感度分别为 7.5 J 和 240 N。

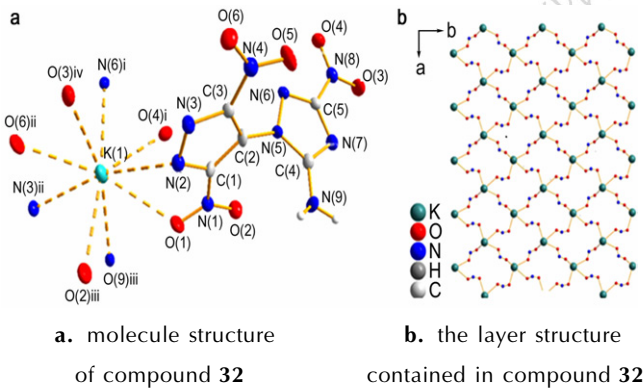


图 6 化合物 32 的晶体结构图^[31]

Fig. 6 Crystal structure of compound 32^[31]

5 复合型 E-MOFs

近两年, 以非含能 MOFs 为载体制备复合型 E-MOFs 的研究也倍受关注。2016 年, 北京理工大学王博教授和杨利教授两个课题组合作, 以非含能铜基 MOF (HKUST-1) 作为前驱体, 通过高温惰性气氛下碳化, 叠氮化反应制备了一类静电钝感复合型含能材料 (33)^[33] (图 7)。

该工作中利用 MOFs 的孔道结构特点, 选取含铜离子的 HKUST-1 作为基底, 通过碳化的方式除去 HKUST-1 里面的氧和氢, 暴露出铜离子的活性位点, 并保持原有结构中的其它原子排序与孔道结构特点。这种多孔特征使得该化合物在进行气-固叠氮化反应时更加彻底。HKUST-1 结构中有序的原子排序碳化后, 能够有效地隔离叠氮化反应生成的叠氮化铜分子。这种从微观上隔离叠氮化铜分子的策略, 能够降低复合材料在受到外界弱刺激下的敏感程度。获得的复合材料展现出高能低感度特征, 有效地改善了传统起爆药敏感、不安全的缺点, 在起爆药领域具有广泛的应用

潜力。同年, 美国密歇根大学 Matzger 教授课题组采用 MOF-5 作为载体, 通过在其孔道中引入高正氧平衡的含能分子 (四硝基甲烷 TNM 和六硝基乙烷 HNE) 制备了两例复合含能 E-MOFs (MOF-5-TNM 34 和 MOF-5-HNE 35)^[34]。E-MOFs 34 和 35 具有很好的起爆药特征, 这两例含能材料的报道实现了从非含能 MOFs 到 E-MOFs 的转变, 为制备新型 E-MOFs 提供了新的研究思路。

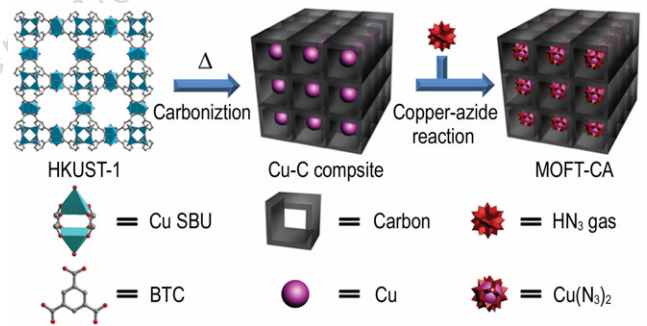


图 7 材料 33 的合成路径^[33]

Fig. 7 Synthesized approach of material 33^[33]

2016 年, 以色列特拉维夫大学 Gozin 教授课题组以具有二维层状结构的氧化石墨烯合铜复合材料为载体, 制备了系列具有高能量特性的新型复合含能材料^[35]。在该系列复合材料的制备过程中, 首先采用水热法将氧化石墨烯和硝酸铜进行反应生成氧化石墨烯合铜载体, 再利用含能配体 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑和载体上铜离子配位的策略将含能配体 4,4'-偶氮-1,2,4-三唑 (atrz) 引入氧化石墨烯合铜载体的层与层之间, 从而获得系列具有高能量特性的复合含能材料。在该系列材料中, Hybrid ECP-1 的密度为 $2.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速为 $7082 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 撞击感度大于 98 J, 摩擦感度大于 360 N。该系列复合含能材料的获得为含能材料领域添加了新的成员, 具有很好的创新性和开拓性。

6 总结与展望

对近年来 E-MOFs 合成进展进行梳理和总结, 得出如下结论:

(1) 以小分子含能配体 (N_3^- 阴离子、 N_2H_4) 或其他含能配体协同来构筑 E-MOFs 材料, 通过控制反应条件, 选择不同的金属中心, 可以制备出结构新颖和具有不同能量和安全特性的 E-MOFs 材料。

(2) 以富氮杂环含能配体来构筑 E-MOFs 材料, 利用对含能配体结构的设计来调控 E-MOFs 材料的晶

体结构,从而实现对 E-MOFs 材料能量和安全特性的调控。利用对 E-MOFs 材料孔道中的客体分子能量特性的调整,能够有效实现 E-MOFs 材料能量和安全特性的调控。

(3) 含能配体中硝基、偕二硝基等高能基团的引入为进一步提高 E-MOFs 材料的能量水平提供了新的途径,也进一步扩展了 E-MOFs 材料的研究范围。

(4) 随着含能材料科学发展的深入,创建能量更高,安全性更好的含能分子难度越来越大。E-MOFs 材料的出现为含能材料的研究添加了新成员。

随着含能材料领域的研究越来越深入,开发具有更高能量特性的含能材料难度日益增加。E-MOFs 材料的出现为含能材料研究领域打开了新的研究思路。E-MOFs 材料结构的多样性和性能的可调控特点,为先进含能材料的研发提供了新的机遇和可能。目前在领域中,新型含能配体的创制是获得高性能 E-MOFs 材料的重要前提和必要条件,这也将是未来一段时间内新型 E-MOFs 探索领域的研究重心。以下几点是 E-MOFs 材料的发展方向:

(1) 通过对有机配体引入致爆基团修饰,有望克服富氮类含能配体能量不足的缺点,构建更高能量水平的 E-MOFs 材料。

(2) 采用刚性结构含能配体、层间 π - π 堆积、层内氢键网络等手段来构筑 E-MOFs 材料,能进一步提高 E-MOFs 材料的安全性,从而实现材料内部高能与钝感的集成。

(3) 目前 E-MOFs 材料还存在应用出口不明晰、爆轰性能预测准确度低等问题,未来人们应加强 E-MOFs 材料的真实能量水平评估和应用探索研究,以期开发出具有实际应用价值的 E-MOFs 材料,并进一步拓展 E-MOFs 材料的潜在应用领域。

总之,E-MOFs 材料是结构化学、有机化学、材料科学、爆炸力学等多学科交叉融合的产物,这种多学科的交叉以及新概念、新思想、新技术的引入必将极大地促进含能材料学科快速发展。

参考文献:

- [1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 1-12.
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials[J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Suppl.): 1-12.
- [2] 张同来, 武碧栋, 杨利, 等. 含能配合物研究新进展[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 137-151.
ZHANG Tong-lai, WU Bi-dong, YANG Li, et al. Recent re-
- search progress in energetic coordination compounds[J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 137-151.
- [3] Dippold A A, Klapotke T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(26): 9931-9938.
- [4] Joo Y-H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(42): 15081-15090.
- [5] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. *Chem Rev*, 2011, 112(2): 933-969.
- [6] Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs)[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5415-5418.
- [7] O'Keeffe M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1215-1217.
- [8] Lin Z-J, Lü J, Hong M, et al. Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5867-5895.
- [9] 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 Trans*, 2015, 44(5): 2333-2339.
- [10] Zhang H, Zhang M, Lin P, et al. A highly energetic N-rich metal-organic framework as a new high-energy-density material[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(3): 1141-1145.
- [11] Zhang Q, Shreeve J M. Metal-organic frameworks as high explosives: a new concept for energetic materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(10): 2540-2542.
- [12] Zhang J, Shreeve J M. 3D Nitrogen-rich metal-organic frameworks: opportunities for safer energetic[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(6): 2363-2368.
- [13] Zhang S, Yang Q, Liu X, et al. High-energy metal-organic frameworks (HE-MOFs): Synthesis, structure and energetic performance[J]. *Coord Chem Rev*, 2016, 307(2): 292-312.
- [14] Zhang H, Zhang M, Lin P, et al. A highly energetic N-rich metal-organic framework as a new high-energy-density material [J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(3): 1141-1145.
- [15] Wu B-D, Bi Y-G, Zhou M-R, et al. Stale high-nitrogen energetic trinuclear compounds based on 4-amino-3,5 dimethyl-1,2,4-triazole: synthesis, structures, thermal and explosive properties[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2014, 640(7): 1467-1473.
- [16] Liu X, Qu X, Zhang S, et al. High-performance energetic characteristics and magnetic properties of a three-dimensional Cobalt (II) metal-organic framework assembled with azido and triazole [J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(23): 11520-11525.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Li S, Wang Y, Qi C, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [20] Zhang J, Du Y, Dong K, et al. Taming dinitramide anions within an energetic metal-organic framework: a new strategy for synthe-

- sis and tunable properties of high energy materials[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(5): 1472–1480.
- [21] Cudziło S, Nita M. Synthesis and explosive properties of copper (II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 177(1): 146–149.
- [22] Xu C-X, Yin X, Jin X, et al. Two coordination polymers with 3-hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole as ligand: synthesis, crystal structures, and non-isothermal kinetic analysis [J]. *J Coord Chem*, 2014, 67(11): 2004–2015.
- [23] Liu X, Gao W, Sun P, et al. Environmentally friendly high-energy MOFs: crystal structures, thermostability, insensitivity and remarkable detonation performances[J]. *Green Chem*, 2015, 17(2): 831–836.
- [24] Zhang Y, Zhang S, Sun L, et al. A solvent-free dense energetic metal-organic framework (EMOF): to improve stability and energetic performance via in situ microcalorimetry[J]. *Chem Commun*, 2017, DOI: 10.1039/c7cc00545h.
- [25] Tao G-H, Parrish D A, Shreeve J M. Nitrogen-rich 5-(1-methylhydrazinyl) tetrazole and its copper and silver complexes[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(9): 5305–5312.
- [26] Feng Y, Bi Y, Zhao W, et al. Anionic metal-organic frameworks lead the way to eco-friendly high-energy-density materials[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(20): 7596–7600.
- [27] 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 Trans*, 2015, 44(5): 2333–2339.
- [28] Qu X-N, Zhang S, Wang B-Z, et al. Ag(I) Energetic metal-organic framework assembled with the energetic combination of furazan and tetrazole: synthesis, structure and energetic performance[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(16): 6968–6973.
- [29] Tang Y, He C, Mitchell L A, et al. Potassium 4,4-bis(dinitromethyl)-3,3-azofurazanate: a highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(18): 5565–5567.
- [30] Qu X, Zhai L, Wang B, et al. Copper-based energetic MOFs with 3-nitro-1H-1,2,4-triazole: solvent-dependent syntheses, structures and energetic performances [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(43): 17304–17311.
- [31] Seth S, Matzger A J. Coordination polymerization of 5,5'-Dinitro-2H,2H'-3,3'-bi-1,2,4-triazole leads to a dense explosive with high thermal stability[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(1): 561–565.
- [32] Li C, Zhang M, Chen Q, et al. Three-dimensional metal-organic framework as super heat-resistant explosive: potassium 4-(5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3,5-dinitropyrazole[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(issue): 1–5.
- [33] Wang Q, Feng X, Wang S, et al. Metal-organic framework templated synthesis of copper azide as the primary explosive with low electrostatic sensitivity and excellent initiation ability [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(8): 5837–5843.
- [34] McDonald K A, Bennion J C, Leonea A K, et al. Rendering non-energetic microporous coordination polymers explosive [J]. *Chem Commun*, 2016, 52: 10862–10865.
- [35] Cohen A, Yang Y, Yan Q L, et al. Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex [J]. *Chem Mater*, 2016, 28(17): 6118–6126.

Research Progress in Energetic Metal-organic Frameworks

WANG Zhi, WANG Yi, WANG Kang-cai, ZHANG Qing-hua

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In recent years, energetic metal-organic frameworks (E-MOFs) have received worldwide research attention due to their promising characteristics of both high energy level and low sensitivity. The design and syntheses of new E-MOFs with new structures, high energy level and excellent safety property have become a research hotspot in the field of energetic materials. Up to now, the energetic organic ligands that have been used for the construction of E-MOFs can be classified into three major categories; small molecular energetic ligands (azide anion and hydrazine), nitrogen-rich heterocyclic ligands (triazole, tetrazole and derivative), energetic ligands with multiple explosives (e. g. nitro group). According to above classification of three energetic ligands, in this paper, we briefly reviewed the recent advances of E-MOFs from the standpoints of their self-assembly strategies, energy level, and safety issues. After systemically analyzing above advances in the field of E-MOFs, it can be concluded that the rational design and selection of nitrogen-rich multidentate energetic ligand molecules and their self-assembly metal ions are the key to successfully construct novel E-MOFs, since different self-assembly methods will determine the topologies of the E-MOFs' networks and thereby significantly influence the physicochemical properties of the resulting E-MOFs. As a newly emerging class of energetic materials, E-MOFs have exhibited unique properties including high energy level and low sensitivity, demonstrating the important research value and development potential among the applications of solid propellant formulations and laser initiation fields.

Key words: energetic metal-organic frameworks (E-MOFs); energetic materials; organic ligands; detonation; sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.001