

文章编号:1006-9941(2020)07-0618-07

红色烟火着色剂 MOF $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ 的制备与性能

周金阳¹,何 浏²,王霆威^{1,3},朱顺官³,张 祺¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 3. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 以富氮羧酸类分子 2,2'-(3,3'-偶氮-双(1*H*-1,2,4-三唑-5基))二乙酸(H_2DTDA)与氢氧化铈八水合物为原料,在水热条件下制备了一种金属有机框架(MOF)结构的新颖红色烟火着色剂 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (**1**);采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线单晶衍射(XRD)、粉末X射线单晶衍射(PXRD)和元素分析等对化合物结构进行了表征;采用热重法(TG)-差示扫描量热法(DSC)、BAM标准法测试了化合物**1**的热性能和感度性能;设计了烟火剂配方,对化合物**1**应用于红色烟火着色剂的可行性进行分析。结果表明,化合物**1**是一种具有二维空间结构的MOF材料,其层状结构之间存在丰富的氢键作用;放大合成的水热实验同样可以得到高纯度的化合物**1**;撞击感度为80 J,摩擦感度>360 N;化合物**1**可作为红色着色剂应用于烟火剂配方中。

关键词: 烟火剂;金属有机框架(MOFs);富氮羧酸类配体;铈离子

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020021

1 引言

传统烟火剂^[1-2]的组成包括氧化剂(如碱金属和碱土金属等的高氯酸、硝酸盐)、可燃物(如镁粉和铝粉)以及黏结剂(如聚氯乙烯等)^[3-9]。其中常用的高氯酸盐和硝酸盐组分等较易吸潮,对储存非常不利;高氯酸盐和黏结剂聚氯乙烯等燃烧后的含氯产物对环境有害^[10-12]。为了解决这些问题,研究者们进行了一系列新型烟火剂配方和添加剂研究^[13-15]。其中,有研究者提出含能金属有机框架(MOFs)可以作为烟火剂中有害成分的取代材料^[16]。原因在于含能MOFs中的金属离子可以减少烟火剂中氧化剂无机金属盐的使用,并可解决该成分容易吸潮、不易于贮存的问题;另外其富氮含能配体的引入可以减少烟火剂中可燃物铝粉和其他含氯组分的使用,增加烟火剂的安全性和环

境友好性^[17-25]。

面向烟火剂应用的含能MOFs一般选用碱金属和碱土金属作为中心金属离子,此类金属原子在高温下更易产生电子跃迁而出现多种不同颜色的明亮火焰,如锂、铯、钡等^[26-27];对于构筑MOFs所用的有机配体,往往是基于单一功能的羧酸类配体或者富氮类配体,对于同时含有羧酸和富氮两类官能团的配体却从未提及,如Scheme 1所示。Coles等^[28]使用不含氮的羧酸类配体四氟对苯二甲酸等,构筑了一系列MOFs结构。该类MOFs所含的羧酸基团可以金属离子配位能力较强,使其安全性能优异,但是因其未含有能量基团导致其能量密度较差;Klapötke^[29-30]等选用含硝胺基的三唑环结构作为富氮含能配体,构筑一系列的含能MOFs材料爆轰性能良好,制备的烟火剂火焰焰色明亮;但是由于其对机械刺激异常敏感,很难应用到实际烟火剂配方中;张祺等^[31-32]设计了一些富氮含能配体,如3,3'-二氨基-5,5'-联-1,2,4-三唑(HABTNA)等,构筑了三维含能MOFs材料,并将其作为烟火添加剂。目前,将含能MOFs作为添加剂应用于烟火剂的研究并不全面,设计并开发安全、易储存、无污染、火焰明亮等优点的MOFs型烟火剂添加剂依然具有重要意义。

收稿日期:2020-01-20;修回日期:2020-02-23

网络出版日期:2020-03-26

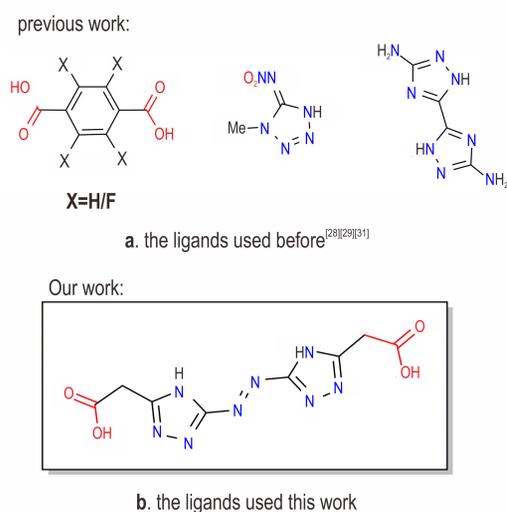
基金项目:国家自然科学基金面上项目(21975232)

作者简介:周金阳(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成及含能金属配合物的研究。e-mail:424346858@qq.com

通信联系人:张祺(1983-),男,副研究员,主要从事含能金属配合物的研究。e-mail:jackzhang531@caep.cn

引用本文:周金阳,何浏,王霆威,等.红色烟火着色剂MOF $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ 的制备与性能[J].含能材料,2020,28(7):618-624.ZHOU Jin-yang, HE Liu, WANG Ting-wei, et al. Preparation and Properties of Red Pyrotechnic Colorant MOF $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7):618-624.

处于上述原因,选用了兼具羧酸基团和富氮含能基团的富氮羧酸类配体 2,2'-(3,3'-偶氮-双(1*H*-1,2,4-三唑-5-基))二乙酸(H_2DTDA)和氢氧化锶八水合物为原料,设计并制备了一种金属有机框架(MOFs)结构的新颖红色烟火着色剂 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (**1**)。实验操作简单,产率较高。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线单晶衍射(XRD)、粉末X射线单晶衍射(PXRD)、元素分析、热重-差示扫描量热法(TG-DSC)和BAM标准法等对化合物结构及物理化学性质进行了表征和测定;设计了烟火剂配方分析了化合物**1**应用于红色烟火着色剂的可行性。



Scheme 1 Typical ligands used in energetic MOFs pyrotechnics

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酸(ATAA)(分析纯, Alfa Aesar);氢氧化钾(分析纯,阿拉丁);高锰酸钾(分析纯, Alfa Aesar);浓盐酸(分析纯,成都科隆化学品有限公司);氢氧化锶八水化合物(分析纯,成都科隆化学品有限公司);蒸馏水;无水甲醇(分析纯,成都科隆化学品有限公司);精细烘箱(安全型程序控温恒温箱);25 mL 聚四氟乙烯反应内衬(F4,科发仪器);50 mL 水热反应釜(科发仪器)。

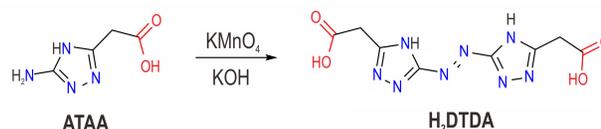
分析天平(METTLER TOLEDO AL204);磁力搅拌器(Heidolph MR Hei-Mix S);Rigaku supernova单晶X射线衍射仪($\text{Mo K}\alpha$, 0.71073 Å);Bruker D8 ADVANCE粉末X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, 1.5418 Å);差示扫描量热仪(TGA/DSC, METTLER TOLEDO STAR[®] SYSTEM);红

外光谱仪(Nicolet Is10,扫描范围4000~400 cm^{-1});Vario Micro Cube元素分析仪。

2.2 实验过程

2.2.1 2,2'-(3,3'-偶氮-双(1*H*-1,2,4-三唑-5-基))二乙酸(H_2DTDA)的合成

根据文献报道^[33], H_2DTDA 的合成路线如Scheme 2所示。称取5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-乙酸(4.26 g, 30 mmol)于圆底烧瓶中,加入20 mL水;冰水浴下缓慢滴加6 g氢氧化钾固体与10 mL水配成的溶液,至原料固体完全溶解。称取4 g高锰酸钾固体加入到10 mL 50~60 °C水中,高锰酸钾不会完全溶解;缓慢将高锰酸钾的混合液完全滴加到反应液中,反应液立即变为绿色并产生大量气体。冰水浴下搅拌30 min,然后继续室温下搅拌反应2 h,反应有棕褐色沉淀产生。过滤,滤液为橙黄色,用65%的浓盐酸调节滤液pH至1,析出大量黄色固体,静置过夜陈化后,过滤得 H_2DTDA ,干燥后得黄色固体粉末2.70 g,产率64.3%。



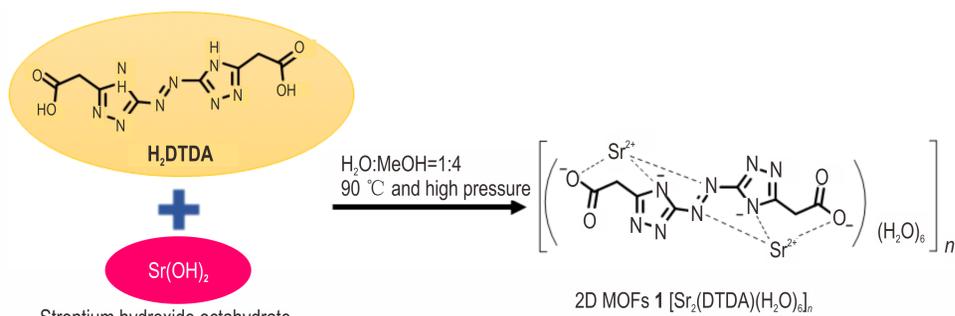
Scheme 2 Synthesis of 2, 2'-(3, 3'-azo-bis(1*H*-1, 2, 4-triazol-5-yl)) diacetic acid (H_2DTDA)^[33]

2.2.2 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (**1**)的合成

如Scheme 3所示: $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ (5.3 mg, 0.02 mmol)和 H_2DTDA (5.6 mg, 0.02 mmol)加入到2 mL甲醇和水的混合溶剂中($V(\text{甲醇}):V(\text{水})=4:1$),溶液搅拌均匀,放入25 mL的聚四氟乙烯塑料瓶中,用水热反应釜钢套封好。在精密温度控制烘箱中90 °C反应48 h,结束后以5 °C·h⁻¹的速率降温至室温。过滤并收集,用乙醇和水冲洗三次,获得黄色晶体(化合物**1**)3.2 mg(基于Sr计算的产率:57.4%)。IR(KBr, ν/cm^{-1}):1455, 848, 3400~2500, 1397, 1567, 1244; $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5\text{Sr}$ 的元素分析(%) ($M=561.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):计算:C 17.16, H 2.86, N 20.02;实测:C 17.02, H 2.91, N 20.01。

2.2.3 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (**1**)的放大合成

化合物**1**的放大合成步骤:放大量为原合成步骤的五倍量。 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ (26.5 mg, 0.1 mmol)和 H_2DTDA (28 mg, 0.1 mmol)加入到10 mL甲醇和水的混合溶剂中($V(\text{甲醇}):V(\text{水})=4:1$),溶液搅拌均匀,加入25 mL的聚四氟乙烯反应瓶中,用反应釜钢套



Scheme 3 Synthesis of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\mathbf{1})$

封好。在精密温度控制烘箱中 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 h, 结束后以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率降温至室温。过滤并收集, 用乙醇和水冲洗三次, 获得黄色晶体 16.1 mg (基于 Sr 计算的产率: 57.4%)。

3 结果与讨论

3.1 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\mathbf{1})$ 的 FT-IR 表征分析与晶体结构解析

化合物 **1** 的红外谱图如图 1 所示。三唑环的骨架振动在 $1455, 848\text{ } \nu/\text{cm}^{-1}$ 附近, 化合物中配体骨架上的羧酸基团, $-\text{C}=\text{O}$ 的振动峰在 $1567\text{ } \nu/\text{cm}^{-1}$ 附近, $-\text{CO}$ 的振动峰在 $1244\text{ } \nu/\text{cm}^{-1}$ 附近。由图 1 的红外谱图可知所得的化合物 **1** 中含有配体 H_2DTDA 。

X 射线单晶衍射数据表明, 化合物 **1** 属于三斜晶系, $P-1$ 空间群。金属原子 Sr 在晶体中的配位环境如图 2a 所示。可以看出, 金属锶离子采用八配位的配位模式, 与来自配体 H_2DTDA 中的两个氮元素 $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$ 及其他六个氧元素 $\text{O}(4)$, $\text{O}(4a)$, $\text{O}(1b)$, $\text{O}(2w)$, $\text{O}(3w)$, $\text{O}(5w)$ 进行配位。 $\text{O}(4)$, $\text{O}(4a)$ 属于 μ_2 - H_2DTDA 配体, 这些配位键与 Sr 形成菱形几何结构, 并以此方式无限延展形成图 2b 中所示的 $\text{Sr}-\text{O}-\text{Sr}$ 的金属链结构; $\text{Sr}-\text{O}$ 的键长范围为 2.555 \AA 到 2.651 \AA

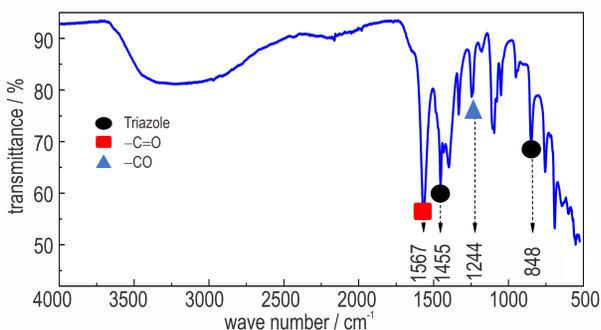


图 1 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\mathbf{1})$ 的红外谱图

Fig.1 the infrared spectrum of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\mathbf{1})$

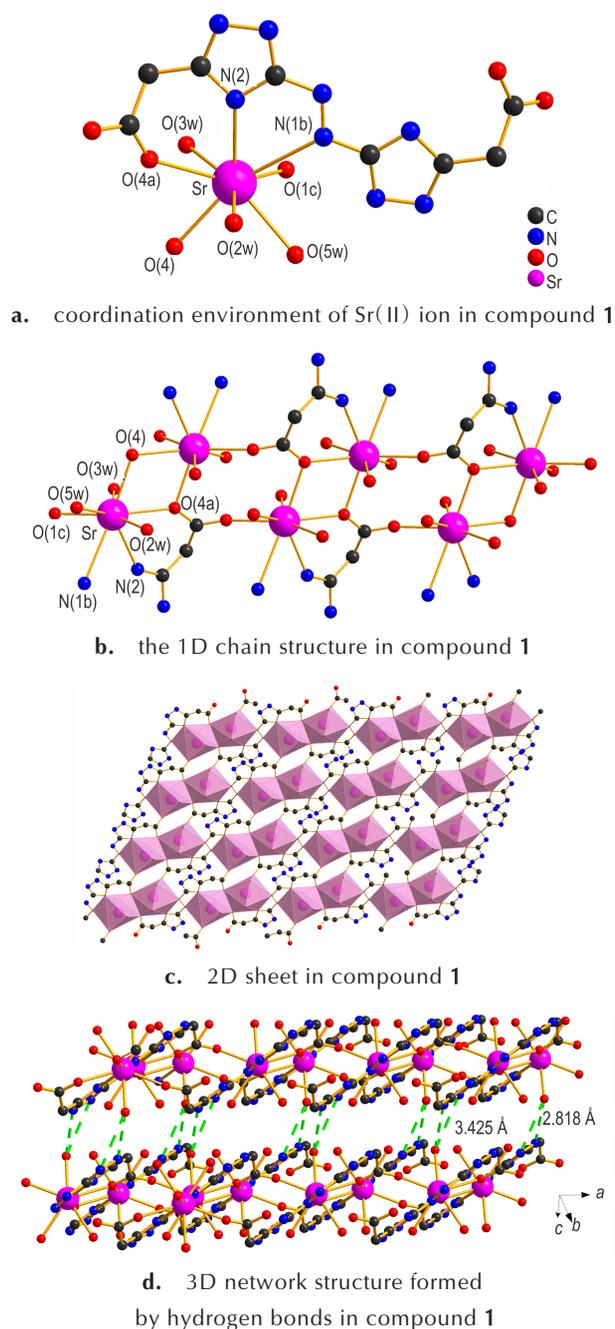


图 2 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\mathbf{1})$ 的晶体结构

Fig.2 Single crystal structure of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n(\mathbf{1})$

(O(4a)—Sr = 2.651 Å, O(4)—Sr = 2.555 Å, O(1)—Sr = 2.493 Å)。同时,在不同的 Sr—O—Sr 链之间分布着 μ_6 配位模式的 DTDA⁴⁻ 负离子,并通过该含能配体阴离子的链接形成了二维平面的结构,如图 2c 所示。另外,二维的层状结构之间,通过氢键 O—H...N 和 O—H...O,构成了三维空间结构,如图 2d 所示。结果证明,化合物 1 是一种二维层状的空间结构含能 MOF,晶体数据和结构精修参数见表 1。

放大合成实验获得的黄色晶体的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 谱图及化合物 1 单晶的模拟 PXRD 谱图对比结果如图 3 所示。由图 3 可知,放大合成实验得到的黄色晶体的 PXRD 实验结果曲线,与化合物 1 单晶的

表 1 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1) 的晶体数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1)

compound	1
empirical formula	$\text{Sr}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$
formula mass	561.31
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	7.0090(6)
<i>b</i> /Å	8.3035(6)
<i>c</i> /Å	9.4622(5)
α / (°)	65.033(6)
β / (°)	86.727(5)
γ / (°)	70.546(7)
<i>F</i> (000)	276
μ /mm ⁻¹	5.760
<i>V</i> /Å ³	468.48(6)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c /g·cm ⁻³	1.983
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0550
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0612

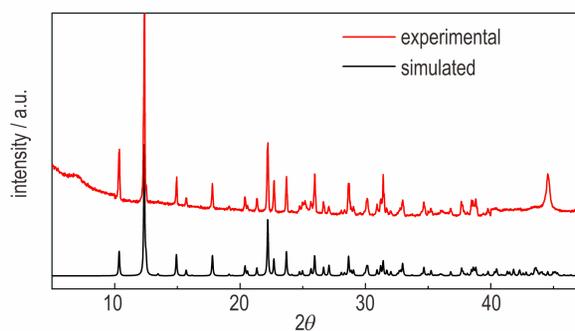


图 3 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1) 的 PXRD 曲线

Fig.3 The PXRD curves of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1)

模拟 PXRD 曲线能够完全对应,证明放大合成实验获得了高纯度均一的化合物 1。

3.2 热性能和安全性能

3.2.1 热性能

化合物 1 的 TG-DSC 结果如图 4 所示。由于化合物 1 是二维层状结构,层状结构之间通过氢键结构成为三维空间结构;其间存在着大量的结晶水,常规除水手段较难除干净,该特点在 TG-DSC 曲线上得以呈现。首先,在 70~230 °C, TG 曲线出现了连续两个质量损失峰,并在相应 DSC 曲线相应位置出现明显的吸热峰,可以推断该温度范围所产生的共计 18.07% 的质量损失应该是化合物 1 中结晶水逃逸所造成的(化合物 1 的相对分子量是 561.31 g·mol⁻¹,结晶水的占总质量的质量分数为 19.24%)。235 °C 后, TG 曲线相对平滑,说明化合物 1 在失去结晶水后其空间结构依然可以稳定存在。由 DSC 曲线可知,化合物 1 在 384.79~445.19 °C 存在一明显放热峰,其峰值为 413.17 °C,对应的 TG 曲线迅速下降,说明化合物 1 发生分解放热,质量大幅度降低。相应地, DSC 曲线在 549.13 °C 附近存在一个吸热峰,由对应的 TG 曲线可知化合物 1 失去了 11.55% 的质量。化合物 1 中,羧基团质量占比 15.68%;因此最后一个吸热峰是残留分子片段中羧基团分解变为二氧化碳逃逸的吸热峰。

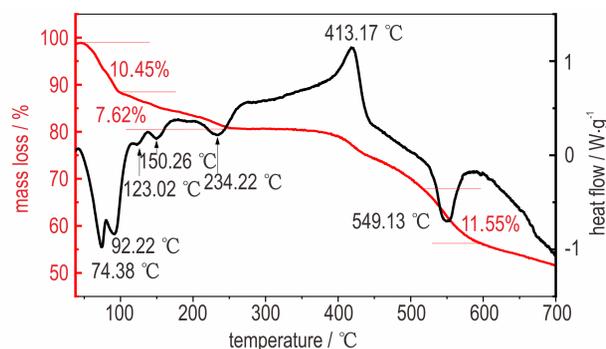


图 4 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1) 的 TG-DSC 曲线 ($\beta=10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 TG-DSC curves of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1) at a heating rate of $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

3.2.2 安全性能分析

按照 BAM 标准法,样品 (30 ± 1) mg,落锤质量 10 kg,环境温度为常温,分别测试了化合物 1 的撞击感和摩擦感度,结果见表 2。为了进行比较,同时将 TATB 的文献结果列于表 2。实验结果证明化合物 1 的撞击感度为 80 J,摩擦感度大于 360 N。根据文献报道^[34],撞击感度大于 40 J,摩擦感度大于 360 N,即

为钝感含能材料;因此,化合物 1 是一种有着应用潜力的钝感含能材料。

表 2 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1) 的撞击感度和摩擦感度

Table 2 The impact sensitivity and friction sensitivity of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1)

compound	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	impact sensitivity / J	friction sensitivity / N
1	1.983	80	> 360
TATB ^[35]	1.938	> 40	> 360

3.3 密闭爆发实验

为了探究化合物 1 在烟火剂中的添加量,根据已报道的密闭爆发实验的方法^[36]和前人 MOFs 应用于烟火剂的报道^[37],参照零氧平衡,选用镁-铝白光烟火剂作为主药,设计了化合物 1 不同添加量(10% 和 30%)的烟火剂配方,并测定了燃烧时爆压随时间的变化曲线,如图 5 所示。由图 5 可知,不添加化合物 1 时,镁-铝白光烟火剂的爆压很快达到了峰值,随着时间的变化迅速降低;化合物 1 添加量为 10% 时,烟火剂的爆压达到峰值延后了 0.03 ms,同时爆压峰值增加了 0.7 MPa;而化合物 1 添加量达到 30% 时,烟火剂的爆压达到峰值的时间延后较多,且爆压峰值降低。原因是化合物 1 的燃烧性能并不强,羧酸基团是刚性基团,随着含量的增加,减缓了整体的燃烧速度。因此,烟火剂配方中应用化合物 1 作为着色剂时,选择了 10% 的添加量。

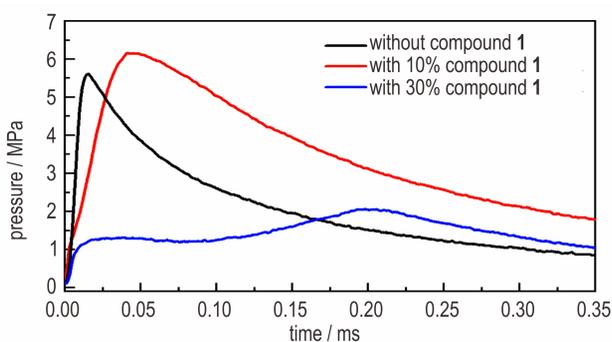


图 5 添加了 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1) 的烟火剂配方的爆压-时间曲线

Fig.5 Detonation Pressure-Time curves of pyrotechnics formulation composed of $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1)

3.4 烟火剂配方设计

为了取代传统烟火剂配方中的着色剂,即无机金属盐,我们考虑将化合物 1 应用于烟火着色剂。根据前人 MOFs 应用于烟火添加剂的报道^[37],设计了零氧

平衡的实验对照组烟火剂配方 I 和实验组烟火剂配方 II,分析化合物 1 应用于烟火着色剂的可行性。设计了不含氯、零氧平衡的对照实验组烟火剂配方 I,如表 3 所示。作为对比,空白对照实验组配方 I 不添加无机金属盐。

表 3 空白对照组烟火剂配方 I 与实验组配方 II

Table 3 Blank control group pyrotechnic agent formula I and experimental group formula II

formulation	1	Al(10 mesh)	nitrocellulose	epoxy binder
I	-	20	76	4
II	10	18	68.4	3.6

根据比例称量化合物 1,Al 粉和硝化纤维,分别为 100,180 mg 和 684 mg;放在研钵中小心研磨混合。将 36 mg 环氧粘合剂(酚醛树脂)溶解在 10 mL 丙酮中,然后缓慢滴入混合粉末中。均匀混合后,放入通风橱中自然晾干。对照组也按比例称量各个组分,制备方法与上述方法完全相同。实验时,(100±3) mg 的样品置于直径 1 cm 的铝坩锅中。将坩锅悬挂在适当的高度,使用酒精喷灯加热并点燃烟火剂。使用相机记录火焰的颜色。

配方 I 点燃后可以产生明亮的光,如图 6a 和图 6b 所示。实验组烟火剂配方 II 中化合物 1 的含量由

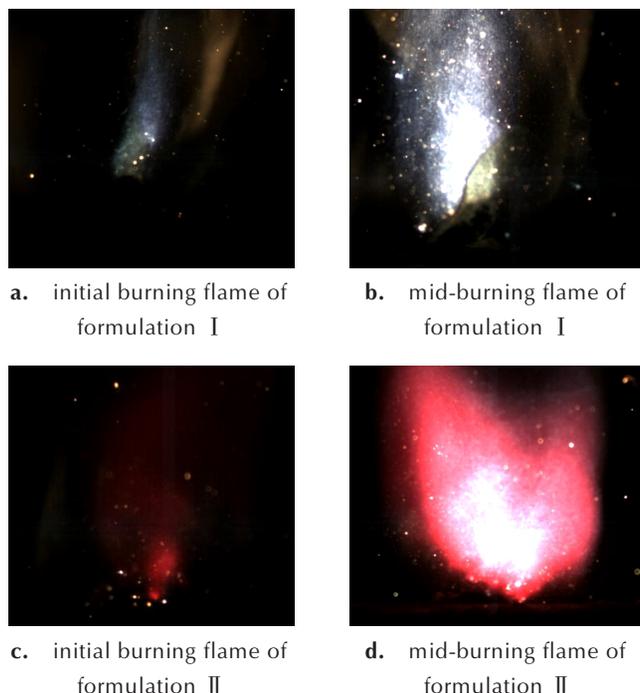


图 6 烟火剂配方 I 与配方 II 燃烧的焰色照片

Fig.6 Burning flame pictures of formulation I and II

密闭爆发实验结果确定,并保持零氧平衡来获得完全燃烧,最佳的配方配比如表 3 所示。实验组配方 II 点燃后表现出明亮的红色,如图 6c 和图 6d 所示。

结果证明,添加了化合物 1 之后,不用再添加任何无机金属盐即可使烟火剂配方 II 产生明亮的红光,因此化合物 1 是一种有着潜在应用价值的优良烟火着色剂。

4 结论

(1) 设计并合成了一种基于富氮羧酸类配体 H_2DTDA 的二维含能 MOF 材料 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (1)。

(2) 粉末 X 射线衍射实验结果证明,五倍量的放大实验也可以制备得到高纯度的化合物 1。

(3) 化合物 1 的撞击感度为 80 J,摩擦感度大于 360 N,是一种优良的钝感含能材料。

(4) 通过密闭爆发实验,得知在烟火剂配方中,化合物 1 的添加量应为 10%。

(5) 设计了零氧平衡的空白对照实验组烟火剂配方 I 和实验组烟火剂配方 II,并利用高速摄像机拍摄得到的烟火剂配方 I 和 II 的燃烧焰色照片,证明化合物 1 是一种能发出明亮红色火焰的烟火着色剂材料。综上所述,利用富氮羧酸类配体构筑含能 MOFs 化合物作为烟火剂着色剂是一种可行的烟火着色剂设计策略。

参考文献:

[1] Ebespächer M, Klapötke T M, Sabatini J J. Nitrogen-rich alkali metal 5, 5'-hydrazinebistetrazolate salts: environmental-friendly compounds in pyrotechnic mixtures[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(3):517-527.

[2] Steinhauser G, Klapötke T M. "Green" pyrotechnics: a chemists' challenge[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 47(18):3330-3347.

[3] Johann Glück, Klapötke T M, Sabatini J J. Flare or strobe: a tunable chlorine-free pyrotechnic system based on lithium nitrate[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(7):821-824.

[4] Steinhauser G, Tarantik K, Klapötke T M. Copper(I) bromide: an alternative emitter for blue-colored flame pyrotechnics[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(43):15354-15359.

[5] Sabatini J J, Poret J C, Broad R N. Use of crystalline boron as a burn rate retardant toward the development of green-colored handheld signal formulations[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(4):360-368.

[6] Sabatini J J, Poret J C, Broad R N. Boron carbide as a barium-free green light emitter and burn-rate modifier in pyrotechnics[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(20):4720-4722.

[7] Koch E C. Special materials in pyrotechnics: V military applications of phosphorus and its compounds[J]. *Propellants, Ex-*

plosives, Pyrotechnics, 2008, 33(3):165-176.

[8] 霸书红,蒋大千,王树涛.六种蓝光烟火药的热力学研究[J].含能材料,2018,26(5):432-435.

BA Shu-hong, JIANG Da-qian, WANG Shu-tao. Thermodynamic research on six kinds of blue light pyrotechnic compositions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5):432-435.

[9] 蒋慧灵,孙斌.硝酸钡系白光剂的热危险性研究[J].含能材料,2012,20(3):359-363.

JIANG Hui-ling, SUN Bin. Thermal hazard analysis of white-light firework mainly composed of barium nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3):359-363.

[10] Klapötke T M, Rusan M, Stierstorfer J, et al. A strontium- and chlorine-free pyrotechnic illuminant of high color purity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(52):16507-16509.

[11] Klapötke T M, Krumm B, Rusan M, et al. Improved green-light-emitting pyrotechnic formulations based on tris(2,2,2-trinitroethyl) borate and boron carbide[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(67):9581-9583.

[12] 臧娜,钱新明.三种爆竹类药剂的热安全性研究[J].含能材料,2007,15(2):172-174.

ZANG Na, QIAN Xin-ming. Thermal safety of three kinds of firework[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2):172-174.

[13] Sabatini J J, Moretti J D. High-nitrogen-based pyrotechnics: perchlorate-free red- and green-light illuminants based on 5-aminotetrazole[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(38):12839-12845.

[14] Sabatini J J, Koch E C, Poret J C. Chlorine-free red-burning pyrotechnics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37):10968-10970.

[15] 潘功配.烟火药的创新与发展[J].含能材料,2011,19(5):483-490.

PAN Gong-pei. Innovation and development of pyrotechnic composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5):483-490.

[16] Steinhauser G, Tarantik K, Klapötke T M. Copper in pyrotechnics[J]. *J. Pyrotech*, 2008, 27:3-13.

[17] Vaidhyanathan R, Iremonger S S, Shimizu G K H, et al. Direct observation and quantification of CO_2 binding within an amine-functionalized nanoporous solid[J]. *Science*, 2010, 330(6004):650-653.

[18] Mohideen M I H, Xiao B, Wheatley P S, et al. Protecting group and switchable pore-discriminating adsorption properties of a hydrophilic-hydrophobic metal-organic framework[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(4):304-310.

[19] Li Y, Yu J. New stories of zeolite structures: their descriptions, determinations, predictions, and evaluations[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(14):7268-7316.

[20] Sun J, Bonneau C, Cantin A, et al. The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite[J]. *Nature*, 2009, 458(7242):1154-1157.

[21] Willis J J, Gallo A, Sokaras D, et al. Systematic structure-property relationship studies in palladium-catalyzed methane complete combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11):7810-7821.

[22] Wu H F, Xu J G, Lu J. Highly stable energetic coordination

- polymer assembled with Co(II) and tetrazole derivatives[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(12):15107–15111.
- [23] Wang T W, Zhang Q, Deng H, Evolution of oxidizing inorganic metal salts: ultrafast laser initiation materials based on energetic cationic coordination polymers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44):41523–41530.
- [24] Feng Y A, Chen S T, Deng M C, et al. Energetic metal-organic frameworks incorporating NH_3OH^+ for new high-energy-density materials[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(18):12228–12233.
- [25] Xu Y, Wang P, Lin Q, et al. Self-assembled energetic 3D metal-organic framework $[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ based on cyclo- N_5^- [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(5):1398–1401.
- [26] Klapötke T M, Radies H, Stierstorfer J, et al. Coloring properties of various high-nitrogen compounds in pyrotechnic compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(3):213–219.
- [27] Dufter A M W, Klapötke T M, Rusan M, et al. The lithium salts of bis(azoly)borates as strontium- and chlorine-free red pyrotechnic colorants [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2019, 645: 1–6.
- [28] Blair L H, Colakel A, Vrcelj R M, etc. Metal-organic fireworks: MOFs as integrated structural scaffolds for pyrotechnic materials [J]. *Chemical Communications*. 2015, 51(61):12185–12188.
- [29] Sabatini J J, Nagori A V, Chen G, et al. High-nitrogen-based pyrotechnics: longer- and brighter-burning, perchlorate-free, red- light illuminants for military and civilian applications[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(2):628–631.
- [30] Sabatini J J, Nagori A V, Latalladi E A, et al. Applications of high-nitrogen energetics in pyrotechnics: development of perchlorate-free red star M126A1 hand-held signal formulations with superior luminous intensities and burn times [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(4):373–378.
- [31] Wang T W, Zhou J Y, Zhang Q, et al. Novel 3D cesium(I) based energetic MOF of nitrogen-rich triazole derivatives as a “green” orange-light pyrotechnics[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(4):1278–1284.
- [32] Chen D, Jing D, Zhang Q, et al. The study on six green insensitive high energetic coordination polymers based on alkali /alkali-earth metals and 4, 5-Bis(tetrazol-5-yl)-2H-1, 2, 3-triazole [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2017, 12(24):3141–3149.
- [33] Thottempudi V, Shreeve J M, Synthesis and promising properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1, 2, 4-triazole and 5, 5'-Bis(trinitromethyl)-3, 3'-azo-1H-1, 2, 4-triazole [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49):19982–19992.
- [34] Zhang J C, Su H, Guo S, et al. Fine-tuning the energetic properties of complexes through ligand modification [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4):2217–2224.
- [35] 成健,姚其正,周新利,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成与性能[J]. 含能材料, 2008, 16(6):672–675.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Synthesis and properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6):672–675.
- [36] Wan Z Y, Cruz A T M, Li Y, et al. Facile production of NaIO_4^- encapsulated nano-Al microsphere as green primary explosive and its thermodynamic research [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360:778–787.
- [37] Glück J, Gospodinov I, Klapötke T M, et al. Metal salts of 3, 3'-diamino-4, 4'-dinitramino-5, 5'-bi-1, 2, 4-triazole in pyrotechnic compositions [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2019, 645(3): 370–376.

Preparation and Properties of Red Pyrotechnic Colorant MOF $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$

ZHOU Jin-yang¹, HE Liu², WANG Ting-wei^{1,3}, ZHU Shun-guan³, ZHANG Qi¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A novel red pyrotechnics colorant MOF $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (**1**) was synthesized from one high-nitrogen content ligand with carboxylic acid, 2, 2'-(3, 3'-azo-bis(1H-1, 2, 4-triazol-5-yl)) diacetic acid (H_2DTDA) and strontium hydroxide octahydrate under hydrothermal condition. The structure of compound **1** was characterized by Fourier transform infrared (FT-IR), single crystal X-ray diffraction (XRD), powder X-ray diffraction (PXRD) and elemental analysis. Its thermal decomposition temperatures were measured by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC), and the sensitivities were tested by BAM standard methods. A pyrotechnic formulation was designed, and the feasibility of applying compound **1** to a red pyrotechnic colorant was analyzed. It is showed that the structure of compound **1** is two-dimensional (2D) structure and there are hydrogen bonds between layers. Compound **1** can also be obtained by a large-scale hydrothermal experiment. The low impact sensitivity ($\text{IS} = 80 \text{ J}$) and friction sensitivity ($\text{FS} > 360 \text{ N}$) indicate that compound **1** is an insensitive energetic material and can be used as a red colorant in pyrotechnic formulation.

Key words: pyrotechnic; metal organic frameworks; nitrogen-rich carboxylic compound; strontium ion

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020021

(责编: 王艳秀)