

文章编号:1006-9941(2022)03-0276-13

# 含能配位化合物的研究进展及其应用

祁 轩,韩晓丽,万早雁,张 琳,易镇鑫,朱顺官

(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘 要:** 含能配位化合物(Energy Coordination Compound, ECC)具有不同金属元素与配体之间配位方式多样化的特点,预期可获得性能可调控的含能材料,因此成为近十几年来的研究热点之一。本文综述了不同配体组装ECC的方式和类型,ECC及其功能材料在作为起爆药、推进剂催化剂、铝热剂的可燃剂和氧化剂、烟火着色剂方面的应用。结果表明,不同的金属离子与富氮配体配位后形成的含能配合物在作为新型含能材料领域确实表现出巨大潜力,而且改变配体类型和个数能满足能量、感度等性能方面的要求。本文总结ECC合成规律并对未来如何在提升能量特性以及扩大应用方面进行了展望。

**关键词:** 含能配位化合物;含能配位聚合物;含能金属有机骨架;富氮配体

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021118

## 1 引言

能量与感度始终是含能材料领域相互制约的两个因素。含能配位化合物(ECC)是金属离子与富氮配体通过配位键自组装形成的化合物的总称。含能配位聚合物(Energy Coordination Polymers, ECPs)是在ECC基础上,具有在一、二或三维上延伸的重复配位的配位化合物。自2012年<sup>[1]</sup>首次引入以来,在现代含能材料研究中发挥着重要作用。特别的,Shreeve<sup>[2]</sup>把具有三维结构的ECPs定义为含能金属有机骨架(Energetic metal-organic frameworks, EMOFs)。由于配位方式多样,高维度骨架结构赋予的机械稳定性,预期可调节能量与感度之间的矛盾<sup>[3]</sup>。

众所周知,一些由金属离子(如 $Pb^{2+}$ 和 $Ag^+$ )、高能阴离子(如 $N_3^-$ 和 $NO_3^-$ )或简单的高能配体(如三唑、四唑、联氨)组成的金属基炸药就曾以ECC的形式被合成出来<sup>[4]</sup>。ECC的优势在于可以根据金属离子和富氮配体的性质来选择性地设计和调整能量、感度和热稳

定性等特性。基于各种富氮含能配体产生丰富的配位模式、大量氮气和高生成热<sup>[5-6]</sup>,一些新型ECPs和EMOFs表明其具有成为新一代含能材料的潜力<sup>[7-9]</sup>。在配合物发展过程中我们认识到,配体的选择对化合物性能的影响起着决定作用<sup>[10]</sup>。为此,将配体分为单富氮配体、双富氮配体、富氮配体与富氮阴离子以及富氮配体与非含能官能团四种组装方式,综述了ECC、ECPs、EMOFs在起爆药、推进剂的催化剂、铝热剂的可燃剂和氧化剂以及烟火着色剂等方面的应用,简要总结其合成规律,为进一步准确地预测其未来发展的方向和挑战奠定基础。

## 2 配体的组装

在设计含能材料时,一些富氮配体(叠氮、能、三唑、四唑)的高氮含量、高键能特性(C—N、N—N、N=N、N≡N平均键能依次为273,160,418,954  $kJ \cdot mol^{-1}$ )<sup>[11]</sup>保障了其具有较高的能量水平,因此富氮配体的种类、个数直接决定材料的能量特性。而金属离子与富氮配体以及富氮配体与其他配体之间的桥接方式会显著影响到配合物的结构,并最终导致材料不同的感度特性。不同的配体组分使设计出更多结构、更好性能的含能配位化合物成为可能。图1和表1分别对部分富氮配体及部分ECC的理化性质进行了总结。

收稿日期:2021-05-08;修回日期:2021-06-21

网络出版日期:2021-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助(22075144)

作者简介:祁轩(1998-),女,硕士,主要从事含能金属有机骨架研究。e-mail:qix@njjust.edu.cn

通信联系人:张琳(1976-),女,副研究员,主要从事共结晶技术和微纳米含能材料应用研究。e-mail:zhangl@njjust.edu.cn

引用本文:祁轩,韩晓丽,万早雁,等.含能配位化合物的研究进展及其应用[J].含能材料,2022,30(3):276-288.

QI Xuan, HAN Xiao-li, WAN Zao-yan, et al. Research Progress and Applications of Energetic Coordination Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(3):276-288.

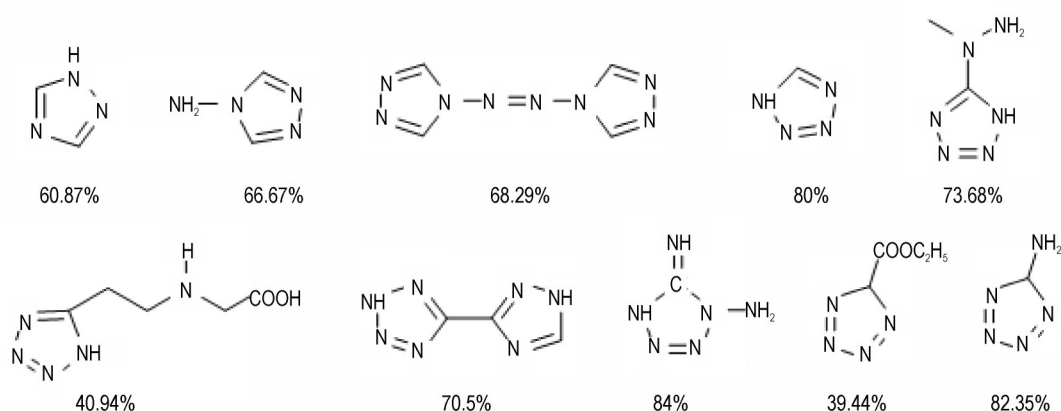
图1 部分富氮配体结构式及其氮含量<sup>[4]</sup>Fig.1 Structural formula of some nitrogen-rich ligands and their nitrogen content<sup>[4]</sup>

表1 部分ECC及其理化性质

Table 1 Part of ECC and its physical and chemical properties

Formula	ligands	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS/J	FS /N	EDS /J
CHP <sup>[1]</sup>	hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	220	-	-	-
NHP <sup>[1]</sup>	hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	194	0.5	-	-
$\{[\text{Cu}(\text{ATZ})](\text{ClO}_4)_2\}_n$ <sup>[14]</sup>	4-amino-1,2,4-triazole(ATZ)	$\geq 250$	1	8.8	-
$[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ <sup>[15]</sup>	4,4'-azo-1,2,4-triazole(atrz)	243	22.5	-	-
$[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ <sup>[15]</sup>	4,4'-azo-1,2,4-triazole(atrz)	257	30	-	-
$[\text{Mn}_2(\text{HATAr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ <sup>[16]</sup>	3-hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole(HATr)	260	-	-	-
$[\text{Cd}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ <sup>[16]</sup>	3-hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole(HATr)	295	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{ntz})]_n$ <sup>[17]</sup>	3-nitro-1H-1,2,4-triazole(Hntz)	315	>40	>360	-
Ni-DNBT <sup>[18]</sup>	5,5'-dinitro-2H,2H'-3,3'-bi-1,2,4-triazole(DNBT)	185	-	-	-
Cu-DNBT <sup>[18]</sup>	5,5'-dinitro-2H,2H'-3,3'-bi-1,2,4-triazole(DNBT)	310	-	-	-
$\{[\text{Zn}_5(\text{Tz})_9](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ <sup>[20]</sup>	1H-tetrazole(Tz)	292	>40	>360	-
$[\text{Zn}(\text{Tz})_2]_n$ <sup>[20]</sup>	1H-tetrazole(Tz)	351.4	>40	>360	-
$\{[\text{Cd}_5(\text{Tz})_9](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ <sup>[20]</sup>	1H-tetrazole(Tz)	279.41	>40	>360	-
$\{[\text{Mn}_5(\text{Tz})_9](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ <sup>[20]</sup>	1H-tetrazole(Tz)	332.75	>40	>360	-
$\text{Cu}(\text{MHT})_2$ <sup>[21]</sup>	5-methylhydrazinotetrazole(MHT)	212	>40	-	-
$\text{Ag}(\text{MHT}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[21]</sup>	5-methylhydrazinotetrazole(MHT)	200	>40	-	-
$[\text{Cd}(\text{tzeg})(\text{H}_2\text{O})]_n$ <sup>[22]</sup>	N-[2-(1H-tetrazol-5-yl)ethyl]glycine( $\text{H}_2\text{tzeg}$ )	275	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{tzeg})(\text{H}_2\text{O})]_n$ <sup>[22]</sup>	N-[2-(1H-tetrazol-5-yl)ethyl]glycine( $\text{H}_2\text{tzeg}$ )	350	-	-	-
$[\text{Zn}(\text{tzeg})]_n$ <sup>[22]</sup>	N-[2-(1H-tetrazol-5-yl)ethyl]glycine( $\text{H}_2\text{tzeg}$ )	425	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ <sup>[23]</sup>	tetrazolium bitriazole( $\text{H}_2\text{tztr}$ )	345	>40	>360	-
$\{[\text{Cu}(\text{tztr}) \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$ <sup>[23]</sup>	tetrazolium bitriazole( $\text{H}_2\text{tztr}$ )	325	>40	>360	-
$[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ <sup>[23]</sup>	tetrazolium bitriazole( $\text{H}_2\text{tztr}$ )	355	>40	>360	-
$[\text{Ag}_{16}(\text{BTFOF})_9]_n \cdot [2(\text{NH}_4)]_n$ <sup>[27]</sup>	4,4'-oxybis[3,3'-(1H-5-tetrazol)]furazan( $\text{H}_2\text{BTFOF}$ )	255	>40	>360	-
CHHP <sup>[30]</sup>	hydrazine carboxylate( $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}_2$ )+hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	231	0.8	-	-
ZnHHP <sup>[30]</sup>	Hydrazine carboxylate( $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}_2$ )+hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	293	-	-	-
$[\text{Zn}_2(\text{ATZ})_2(\text{TZ})_2]_n$ <sup>[31]</sup>	4-amino-1,2,4-triazole(HATZ)+1H-tetrazole(HTZ)	332	>40	>360	-
$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_2]_n$ <sup>[33]</sup>	hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4$ )+azide( $\text{N}_3$ )	200.85	28.5	-	-
$[\text{M}_3(\text{AMTz})_4(\text{N}_3)_6]$ [M=Cu, Co, Ni, Zn, Mn 和 Cd] <sup>[35]</sup>	4-amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazole+azide( $\text{N}_3$ )	229.1, 277.5, 304.6, 336.8, 327.1, 346.2	-	-	-

续表

Formula	ligands	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS/J	FS /N	EDS /J
$[\text{Co}_5(3\text{-atrz})_7(\text{N}_3)_3]^{[36]}$	4,4'-azo-1,2,4-triazole(atrz)+azide( $\text{N}_3$ )	285	>40	>360	-
$[\text{Cu}_3(\text{MA})_2(\text{N}_3)_3]^{[37]}$	MA+azide( $\text{N}_3$ )	178,242	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{ntz})(\text{N}_3)(\text{DMF})]_n^{[17]}$	3-nitro-1H-1,2,4-triazole(Hntz)+azide( $\text{N}_3$ )	199.2,279.5	>40	>360	-
$[\text{Cu}(\text{ntz})(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n^{[17]}$	3-nitro-1H-1,2,4-triazole(Hntz)+azide( $\text{N}_3$ )	108.8,287.3	>40	>360	-
$[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_2(\text{datz})_2]_n^{[38]}$	3,5-diamino-1,2,4-triazole(Hdatz)+azide( $\text{N}_3$ )	401	>40	>360	-
$[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{brt})_2]_n^{[38]}$	4,4'-bi-1,2,4-triazole(brt)+azide( $\text{N}_3$ )	255	8	360	-
$[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{btzp})]_n^{[38]}$	1,3-di(tetrazol-1-yl)propane(btzp)+azide( $\text{N}_3$ )	181	2.5	288	-
$[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_4(\text{btzb})]_n^{[38]}$	1,4-bis(tetrazol-1-yl)butane(btzb)+azide( $\text{N}_3$ )	230	2	240	-
$[\text{Cd}(\text{en})(\text{N}_3)_2]_n^{[39]}$	ethylenediamine(en)+azide( $\text{N}_3$ )	201.8	7.84	-	-
$[\text{Cu}(\text{pn})(\text{N}_3)_2]_n^{[40]}$	1,2-diaminopropane(pn)+azide( $\text{N}_3$ )	215.7	2.55	-	-
$\text{Cu}(3.5\text{-DNBA})(\text{N}_3)_3^{[41]}$	3,5-dinitrobenzoic+azide( $\text{N}_3$ )	268	23.5	>360	-

Note: 1)  $T_d$  is thermal decomposition temperature; 2) IS, FS, EDS are impact sensitivity, friction sensitivity and electrostatic discharge sensitivity respectively.

## 2.1 单富氮配体

在以单配体构成的配合物中,通常选择氮含量高、配位方式多样的配体。在现有研究中,常见的是选用胍、氮杂环及其衍生物作为单配体。

### 2.1.1 胍类

硝酸胍镍(NHN)是一种一维含能配合物,也是一种钝感起爆药。2011年,Bushuyev等<sup>[1]</sup>以高氯酸根阴离子取代硝酸根阴离子合成了高氯酸胍镍(NHP)和高氯酸胍钴(CHP)。NHP和CHP在单斜 $P2_1/n$ 空间组中结晶,两组晶体形成的平行聚合物链表现为一维结构。由于非桥接聚合物作用的减少以及高氯酸盐的高敏感性,NHP和CHP的感度较高;因为更高N含量的比例,以及更稳定爆轰产物( $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ )的形成,NHP和CHP比NHN有着更大的能量。密度泛函理论(DFT)的结果表明NHP、CHP、NHN的爆轰能量可与当时最强大的有机高能炸药相媲美<sup>[12-13]</sup>。NHP、NHN和CHP的合成和结构测定揭示了一类新型离子聚合高能材料的出现,它们的晶体结构代表了仅使用胍作为配体构筑配位化合物的第一个例子。

### 2.1.2 氮杂环及其衍生物

常见的三唑衍生物配体有4-氨基-1,2,4-三唑(ATZ)<sup>[14]</sup>、4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(atrz)<sup>[15]</sup>、3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑(HATr)<sup>[16]</sup>、3-硝基-1-氢-1,2,4-三唑(Hntz)<sup>[17]</sup>、5,5'-二硝基-3,3'-双-1,2,4-三唑(DNBT)<sup>[18]</sup>,以这几种配体合成的配合物有 $[\text{Cu}(\text{ATZ})](\text{ClO}_4)_2]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 、 $[\text{Mn}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 和 $[\text{Cd}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{ntz})]_n$ 、Ni-DNBT和Cu-DNBT。其中Cu-DNBT具有很好的热稳定性,其

热分解温度为340℃,也是少数几个在300℃以上温度稳定的能量物质之一。而在以上配合物中, $[\text{Cu}(\text{ntz})]_n$ 和 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 的三维刚性骨架对于加固结构从而降低感度起到了不可替代的作用, $[\text{Cu}(\text{ntz})]_n$ 的撞击感度、摩擦感度分别大于40J、360N。

以4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(atrz)配体构筑的EMOFs具有三维多孔结构,为了充分利用其优势,2016年,Zhang等<sup>[19]</sup>将不稳定的二硝酰胺阴离子 $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ 封装在该材料的孔道中,通过简单的阴离子交换作用,最终得到 $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^- \text{CMOF}(\text{Cu})$ ,封装形式如图2所示。骨架中被封装的阴离子得到固定,该化合物起始分解温度为221℃,为二硝酰胺类化合物中所能达到的最高温度。

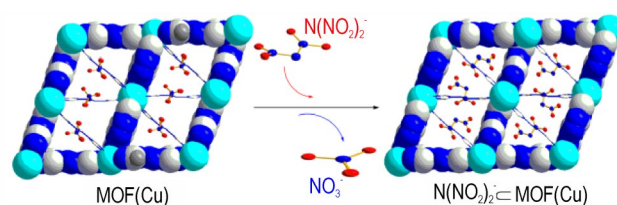


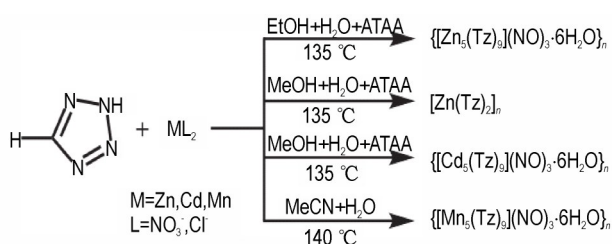
图2  $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ 封装在MOF(Cu)中的示意图<sup>[19]</sup>

Fig.2  $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$  encapsulated in MOF(Cu)<sup>[19]</sup>

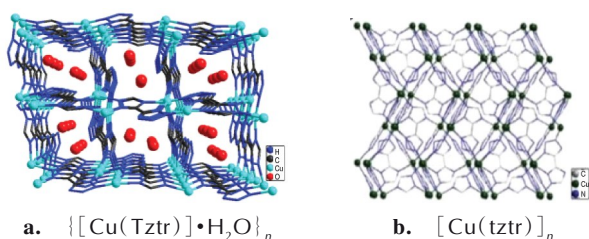
除三唑及其衍生物可作为富氮配体之外,2019年,Hou等<sup>[20]</sup>制备出四种四唑基EMOFs,合成路线如Scheme 1所示。四种化合物均表现出高的热稳定性,热分解温度均高于279℃。其中 $\{[\text{Zn}_5(\text{Tz})_9](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ 具有最高的爆速和压力,可能是由于密度和金属离子之间良好平衡造成的。

常见的四唑衍生物富氮配体有5-甲基胍基四唑(MHT)<sup>[21]</sup>、以N-(2-氰乙基)甘氨酸和叠氮化钠合成的

$\text{H}_2\text{tzeg}$ <sup>[22]</sup>、四唑联三唑( $\text{H}_2\text{tztr}$ )<sup>[23]</sup>、双(四唑)甲烷( $\text{H}_2\text{btm}$ )<sup>[24]</sup>。对应的配合物分别是 $\text{Cu}(\text{MHT})_2$ 和 $\text{Ag}(\text{MHT})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{M}(\text{tzeg})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ( $\text{M}=\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )和 $[\text{Zn}(\text{tzeg})]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 、 $\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 和 $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 、 $[(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{Cu}(\text{btm})_2)]_n$ 和 $[(\text{NH}_3\text{OH})_2(\text{Mn}(\text{btm})_2)]_n$ 。  $[\text{Zn}(\text{tzeg})]_n$ 是非手性三维网状结构。与 $\text{RDX}$ ( $-9.6\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )和 $\text{HMX}$ ( $-9.44\sim -9.88\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )相比,  $[\text{Zn}(\text{tzeg})]_n$ 具有更高的燃烧焓,为 $-12.054\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在以四唑联三唑( $\text{H}_2\text{tztr}$ )为配体构筑的三种配合物的爆热分别为 $9065$ 、 $5631$ 、 $16861\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,可以看出 $\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 明显低于 $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 的爆热,可能是因为 $\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 孔道中填充了大量的水分子。为了改善爆热低的特性,Zhang<sup>[22]</sup>等在 $\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的基础上减少了水分子的引入,采用原位微量热技术制备了 $[\text{Cu}(\text{tztr})]_n$ , $\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{tztr})]_n$ 的晶体结构图如图3所示。实验表明,该化合物爆热明显提高。



**Scheme 1** The synthetic route of four compounds<sup>[20]</sup>



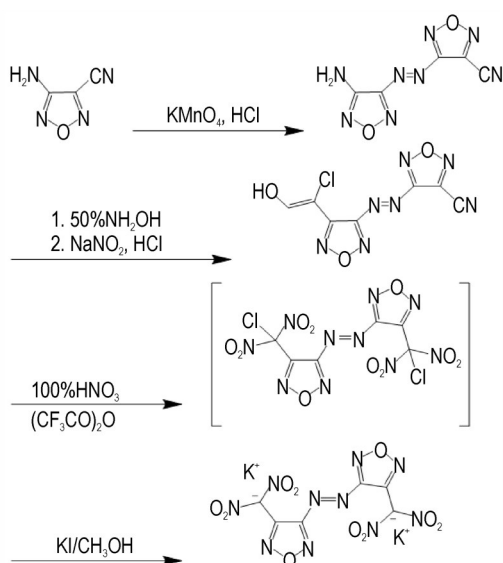
**图3**  $\{[\text{Cu}(\text{tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 和 $[\text{Cu}(\text{tztr})]_n$ 的晶体结构<sup>[23]</sup>

**Fig.3** The crystal structure of  $\{[\text{Cu}(\text{Tztr})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  and  $[\text{Cu}(\text{tztr})]_n$ <sup>[23]</sup>

2006年,Zhang等<sup>[25]</sup>发现呋唑环在密度、爆热、爆速等特性方面都表现出显著的优势。2009年,Zheng等<sup>[26]</sup>对3,4-双(4-氨基呋唑-3)呋唑(BAFF)进行研究,热分析实验表明BAFF的放热分解温度为 $260.4\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $338.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,表现出高的热稳定性,因此,呋唑化合物成为一个新兴的研究热点。尽管具备如此好的性能,但是由于缺乏酸性质子,呋唑环无法与金属离子直接进行结合,因此基于呋唑环的配合物关注较少。但是如果将呋唑环与富氮配体结合却可以解决以上问题。

2016年,Qu等<sup>[27]</sup>以呋唑衍生物 $\text{H}_2\text{BTFOF}$ 作为含能配体,该配体进一步同 $\text{Ag}^+$ 配位,构建了一例新型配合物材料: $[\text{Ag}_{16}(\text{BTFOF})_9]_n\cdot[2(\text{NH}_4)]_n$ 。这为组装新一代高性能含能材料提供了新的策略。

如何在最小体积内聚集更多的含能基团,合成具有高密度、高爆轰热和优异爆轰性能的含能化合物是科学家们一直面临的一个挑战。2016年,Shreeve等<sup>[28]</sup>以两个呋唑环、偶氮基团、二硝基甲基构建了一例三维EMOFs材料:4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋唑酸钾,合成机理见Scheme2。呋唑环里的 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{O}$ 增加了密度和氧平衡;偶氮富氮基团增加了生成热;含能基团二硝基甲基被固定在小分子中。 $\text{K}^+$ 之间通过配体上的硝基采用 $\text{K}-\text{O}-\text{N}-\text{O}-\text{K}$ 的方式桥联构筑一维链。这些一维链结构进一步同偶氮呋唑基团连接来构筑该化合物的三维骨架结构,好的结构特征赋予该化合物良好的能量性能。该化合物生成焓为 $110.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,爆温为 $3858.3\text{ K}$ ,爆速为 $8137\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $30.1\text{ GPa}$ 。撞击感度、摩擦感度分别是 $2\text{ J}$ 、 $20\text{ N}$ 。2018年,Guo等<sup>[29]</sup>对该化合物进行了量子力学模拟,以检验其初始分解机制和持续爆轰的Chapman-Jouguet状态,该化合物的分解机理图如图4所示。研究发现,4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋唑酸钾的初始分解反应是破坏 $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_5$ 元环,其中 $\text{K}^+$ 在稳定分子结构方面起着重要作用,具有良好的热稳定性。该化合物为将含能基团引入MOFs结构中合成环境友好、热稳定性更高的含能材料提供了新的研究思路。



**Scheme 2** Synthesis roadmap of 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azazolotatate potassium<sup>[28]</sup>



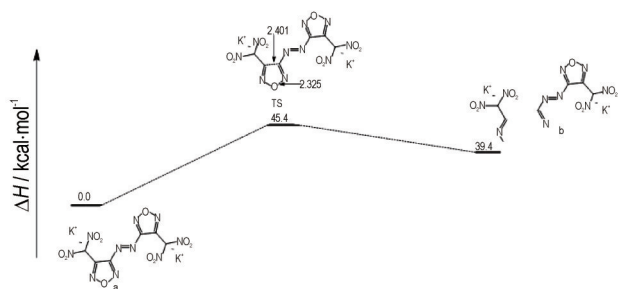


图4 4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮唑氮酸钾分解机理图<sup>[29]</sup>  
Fig.4 Decomposition mechanism of 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azazolozotate potassium<sup>[29]</sup>

综上所述,结构方面,氧化基团( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )的引入会显著降低稳定性;由于 $\text{N}=\text{O}$ 键比 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{N}$ 键拥有更高的键能,因此在氮杂环上引入 $-\text{NO}_2$ 增加爆轰能量是设计含能材料常见的策略;含有氨基的氮杂环衍生物分解温度略高,感度特性良好,表明其稳定性增强;而以两个氮杂环构筑的氮杂环衍生物的热稳定性和感度特性都要比其他氮杂环衍生物要优异,可能与其构筑材料结构的复杂性有关。制备方法上,水热法制备的配合物具有与金属离子配位的溶剂分子,或者是与通道或晶格结合的溶剂分子。溶剂分子的释放不仅在低温下产生压力,导致稳定性低,而且它们在配合物中的存在必然会降低能量密度,导致爆热降低,而原位微量热技术避免了溶剂分子的引入,使稳定性提高。

## 2.2 双富氮配体

仅使用单富氮配体进行配位表现出的维度和能量特性是有限的,将不同的配体组分进行配位作用组装成为新型含能配位化合物是常见的手段。

由于感度高,仅使用胍作为单配体的高氯酸胍镍(NHP)和高氯酸胍钴(CHP)的应用受到限制。但是胍配体的双齿特性、产物均为气体、氧平衡好等特性,使其用于配合物结构构造具有非常好的性能预期。2012年, Oleksandr等<sup>[30]</sup>通过使胍配体吸收二氧化碳形成胍羧酸配体,再利用配位作用形成晶体状的 $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (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)。这两种化合物由结构稳定的金属有机物质和高氯酸盐阴离子交替构成,CHHP的撞击感度( $IS=0.8\text{ J}$ )低于NHP( $IS=0.5\text{ J}$ )。由于非含能组分的引入,CHHP和ZnHHP的爆轰能量要比CHP和NHP的低得多,但仍相当于普通炸药(如TNT和FOX-7)的量级,CHHP和ZnHHP与常规炸药的 $\Delta H_{\text{det}}$ 的对比如图5所示。

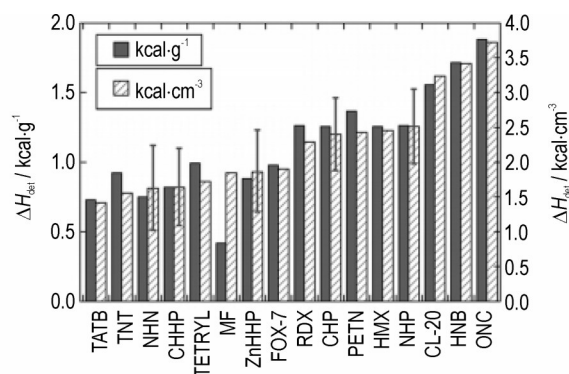
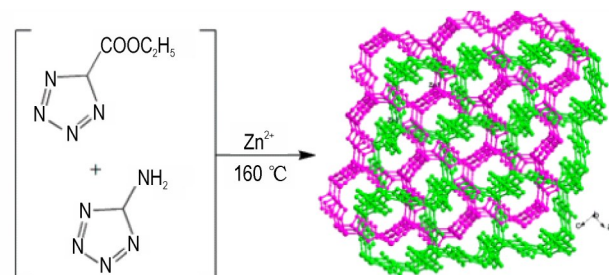


图5 几种化合物的 $\Delta H_{\text{det}}$ 比较<sup>[30]</sup>

Fig.5 Comparison of  $\Delta H_{\text{det}}$  of several compounds<sup>[30]</sup>

2019年, Lin<sup>[31]</sup>等选择5-氨基四唑(HATZ)和四唑(HTZ)作为双配体与 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子进行组装,制备互穿EMOFs材料,最终在简单水热条件下分离出了一个高密度的三维含能化合物 $[\text{Zn}_2(\text{ATZ})_2(\text{TZ})_2]_n$ ,合成机理见Scheme 3。在该化合物中分别由 $\text{Zn}_1(\text{II})/\text{TZ}$ 配体和 $\text{Zn}_2(\text{II})/\text{ATZ}$ 配体组成的两个独立结构网络相互渗透,形成一个三维致密高密度框架。其标准摩尔生成焓为 $1786.45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $4.09\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ),在目前所报道的配合物中具有显著优势。TGA显示热分解温度可达 $332\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $[\text{Zn}_2(\text{ATZ})_2(\text{TZ})_2]_n$ 具有良好的能量性能、低感度和高热稳定性,是一种很有前途的高安全性含能材料。



Scheme 3 3D N-rich highly energy and low sensitive interpenetrated MOF  $[\text{Zn}_2(\text{ATZ})_2(\text{TZ})_2]_n$ <sup>[31]</sup>

2020年, Pang<sup>[32]</sup>等以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MOF(Zn)-1;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。在晶体结构方面,后两者属于正交晶系而MOF(Zn)-1属于三斜晶系。在 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,三者的热分解温度依次为 $317.5$ 、 $301.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $308.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。感度测试表明,上述三种材料均属于钝感含能材料(摩擦感度 $>360\text{ N}$ ,撞击感度 $>40\text{ J}$ ,静电感度 $>24.75\text{ J}$ )且爆轰性

能较好(MOF(Zn)-1 爆速  $5900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压  $17.88 \text{ GPa}$ ; MOF(Zn)-2 爆速  $6000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压  $19.38 \text{ GPa}$ ; MOF(Zn)-1 爆速  $6500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压  $22.17 \text{ GPa}$ ), 是一种潜在的新型钝感含能材料。

双富氮配体通常是由氮杂环及氮杂环衍生物构成的, 富氮配体个数的增加导致氮含量的增加, 结果一方面使爆热增加, 另一方面则导致感度提升, 而配体数目及配体之间桥接方式的增多加强了配合物结构骨架的稳定性, 弥补了稳定性差的不足。

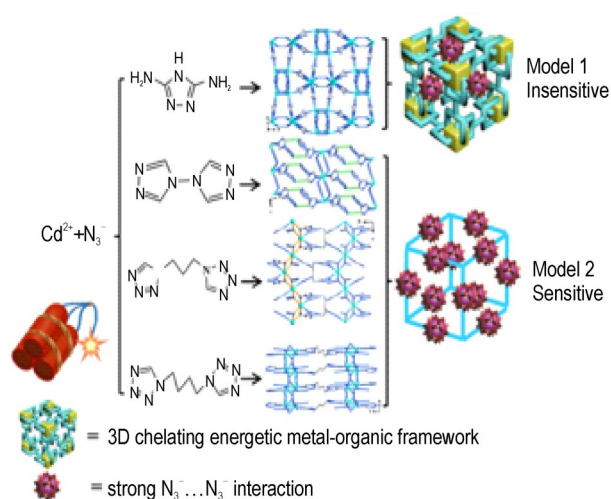
### 2.3 富氮配体与富氮阴离子

富氮阴离子  $\text{N}_3^-$  由于氮含量高, 且产物为对环境友好的氮气, 因此经常被作为构筑配体的候选材料之一, 富氮配体胍基<sup>[33]</sup>、1,5-二氨基四唑(DAT)<sup>[34]</sup>、4-氨基-3,5-二甲基-1,2,4-三唑(AMTz)<sup>[35]</sup>、4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(atrz)<sup>[36]</sup>、三聚氰胺(MA)<sup>[37]</sup>、3-硝基-1-氢-1,2,4-三唑(Hntz)<sup>[17]</sup>都与  $\text{N}_3^-$  成功地合成出 ECC。其中, Zhang<sup>[37]</sup>合成的  $[\text{Cu}_3(\text{MA})_2(\text{N}_3)_3]$  ( $\text{N}\%=47.55\%$ ,  $\rho=2.096 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 具有独特的结构。在该化合物中铜离子有四面体和三锥双锥体两种构型, 叠氮阴离子连接铜离子依次形成一个无限的单、双螺旋结构, 单、双螺旋结构相互交织表现出新颖的结构特征。其生成焓为  $1788.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 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 ( $10534 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 因而展现出构建高密度、良好的热稳定性、优良的能量性能和钝感含能材料的巨大潜力。Chen<sup>[35]</sup>合成  $[\text{Co}_5(3\text{-atz})_7(\text{N}_3)_3]$  ( $\text{N}\%=51.68\%$ ) 为三维骨架结构。由于  $[\text{Co}_5(3\text{-atz})_7(\text{N}_3)_3]$  具有高爆热 ( $15459 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , TNT 为  $4144 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , RDX 为  $5710 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 高热稳定性 ( $285 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 良好的感度特性 (摩擦感度  $>360 \text{ N}$ , 撞击感度  $>40 \text{ J}$ ) 等特征, 因而为其在高性能钝感含能材料领域的应用提供了可能。

除了可以利用富氮阴离子与富氮配体增强能量之外, 还可以利用两者之间的配位作用实现感度的调节。2020年, Xu<sup>[38]</sup>等合成四个叠氮基配合物:  $[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_2(\text{datz})_2]_n$ ,  $[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{brt})_2]_n$ ,  $[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{btzp})]_n$ ,  $[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_4(\text{btzb})]_n$ , 不同配体与叠氮阴离子的组合方式如 Scheme 4 所示。由于  $\text{N}_3^-$  在三维骨架中所处位置不同, 以上四种化合物所对应的撞击感度依次为  $>40, 8, 2.5, 2 \text{ J}$ 。

### 2.4 富氮配体与非含能官能团

一些非含能官能团虽然不能赋予配合物较高的能量性能, 但本身优秀的配位能力使其成为潜在的含能配合物配体的可能, 如乙二胺(en)<sup>[39]</sup>、1,2-二氨基丙



Scheme 4 Two structural models with different sensitivities<sup>[38]</sup>

烷(pn)<sup>[40]</sup>、3,5-二硝基苯甲酸(3,5-DNBA)<sup>[41]</sup>。研究表明在所合成的化合物中,  $[\text{Cd}(\text{en})(\text{N}_3)_2]_n$  与叠氮胍镍相比有较低的摩擦感度和火焰感度;  $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{N}_3)_2]_n$  的撞击感度和摩擦感度较好, 但燃烧热仅为  $-4.43 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 低于 RDX、HMX 和 TNT;  $\text{Cu}(3,5\text{-DNBA})(\text{N}_3)_3$  的热分解温度较高为  $268 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

在以富氮配体和非含能官能团构筑的配合物中, 因为其他非含能组分的引入, 并没有导致能量特性的明显提升, 但是富氮配体与非含能官能团桥接模式的多样性, 使得最终配合物的结构表现出稳定性, 进而提升了感度特性和热稳定性, 在合成钝感含能材料方面具有突出贡献。

## 3 含能配位化合物的应用

### 3.1 起爆药

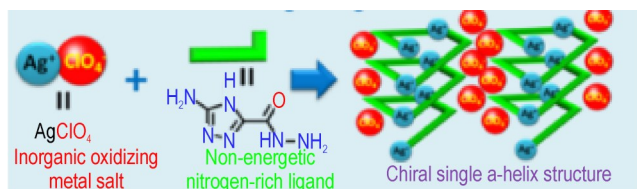
起爆药对于化合物的能量和感度要求比较特殊, 在设计一种新的配合物材料作为起爆药时, 金属离子与简单的富氮配体的组装已远远不能满足能量要求。N=O 键比 N=N、N—N 键拥有更高的键能, 因此具备 N=O 键的化合物可以具备更大的生成热, 从而满足起爆药对于能量的要求。

咪唑环中引入含二硝基甲基形成具有含能基团的富氮配体, 再与钾盐组装成上述所讲到的 4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮咪唑啉酸钾( $\text{K}_2\text{BDNMAF}$ )是其中的一个例子; 2018年, Gu 等<sup>[42]</sup>同样将二硝基甲基引入 1,2,3-三唑中, 与钾盐组装成 4,5-二硝基甲基-1,2,3-三唑。与  $\text{K}_2\text{BDNMAF}$  相比, 由于 1,2,3-三唑中具有 N—N—N 骨架, 因而其生成热更高。实验测得密度  $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 爆速  $8715 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压  $28.3 \text{ GPa}$ , 热分

解温度 131 °C, 撞击感度 1 J, 摩擦感度 60 N, 预期具有成为绿色起爆药的潜力, 但对其起爆性能没有进行测试。

除了引入二硝基甲基之外, 2014年, Dennis等<sup>[43]</sup>将二硝基氨基引入双四唑环中形成了1,1'-双(二硝基氨基)-5,5'-双四唑酸钾(K<sub>2</sub>DNABT), 其密度为2.1 g·cm<sup>-3</sup>, 撞击感度、摩擦感度、静电感度依次为1 J, <1 N, 0.003 J, 热分解温度为200 °C。与K<sub>2</sub>BDNMAF相比(撞击感度2 J, 摩擦感度20 N), 撞击感度和摩擦感度有所上升。

自从5-氨基-5-氰基四唑高氯酸钴(CP)<sup>[44]</sup>、4-氨基-双(5-硝基四唑高氯酸钴)(BNCP)<sup>[45]</sup>被用来作激光起爆药后, 越来越多的配位化合物由于具有良好的激光感度, 成为激光点火引发体系的优秀候选材料<sup>[46]</sup>。Zhang Qi等<sup>[47]</sup>鉴于Ag<sup>+</sup>和AgClO<sub>4</sub>较强的激光感度, 以非含能富氮配体3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰肼(ATCA), 成功合成了一种基于Ag(I)的激光起爆药[Ag(ATCA)ClO<sub>4</sub>]<sub>n</sub>, Scheme 5为该化合物的合成机理图。[Ag(ATCA)ClO<sub>4</sub>]<sub>n</sub>不仅具有良好的耐湿性和无腐蚀性, 其机械稳定性和热稳定性也较好。更重要的是, 基于激光起爆实验的飞秒激光测试系统和高速摄影表明, 该化合物作为激光直接起爆的超快光敏起爆材料, 其起爆延迟时间低至73 ms, 而起爆能量仅为200 mJ。



Scheme 5 Synthesis route of [Ag(ATCA)ClO<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>[47]</sup>

除了将硝基引入氮杂环作为富氮配体之外, 在氮杂环中引入氨基、叠氨基等其他取代基团也是合成出激光感度优秀配体的常见做法<sup>[48]</sup>。Wurzenberger等将氨基作为取代基团引入四唑环中合成出2-氨基-5*H*-四唑(1-AT、2-AT)<sup>[49]</sup>、2-甲基-5-氨基四唑(2-MAT)<sup>[50]</sup>、1-氨基-5-甲基四唑(1-AMT)<sup>[51]</sup>等多种ECC新型富氮配体。以上配体合成出的系列含能配合物均表现出优良的激光感度特性, 1-MAT、1-AMT、1-AT的生成焓比较如图6所示, 可以看出, 1-AMT配体虽不具有最大的生成焓, 但以该配体合成出的[Fe(1-AMT)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>能成功起爆太安, 具备成为叠氮化铅替代品的可能, 而[Cu(1-AMT)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>能成功被激光引发从而拓展了在其他方面的应用。

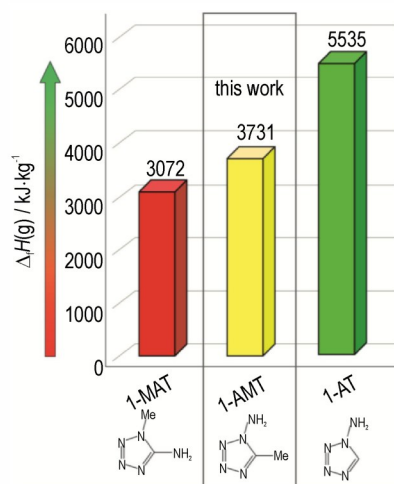


图6 几种富氮配体的生成焓比较<sup>[51]</sup>

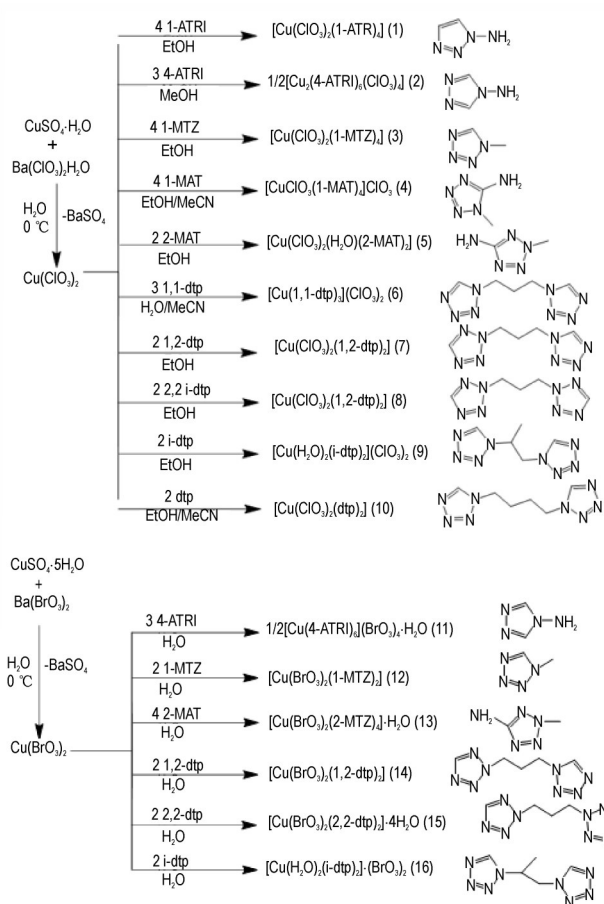
Fig.6 Comparison of formation enthalpies of several nitrogen-rich ligands<sup>[51]</sup>

氯酸盐、溴酸盐具有很强的氧化能力和氧化还原反应活性, 但与过渡金属的合成研究相对较差, 特别是铜。2018年, Wurzenberger等<sup>[52-53]</sup>再次以三唑、四唑衍生物为富氮配体, 通过与Cu(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>配位合成出系列性能优异的配合物, 合成路线如Scheme 6所示。以氯酸铜合成的十种化合物中, 化合物2、8能够成功起爆PETN, 并与叠氮化铅相比, 两者具有更低的静电感度, 便于更安全的处理。在激光点火试验中, 几乎观察到了每种化合物的爆轰。以溴酸铜合成的六种化合物除化合物15外, 其余均可以在915 nm激光照射下产生爆轰, 且所需输入能量在0.17~2.55 mJ。以上结果证明了氯酸盐、溴酸盐配合物在未来的激光起爆系统中具有很好的前景。

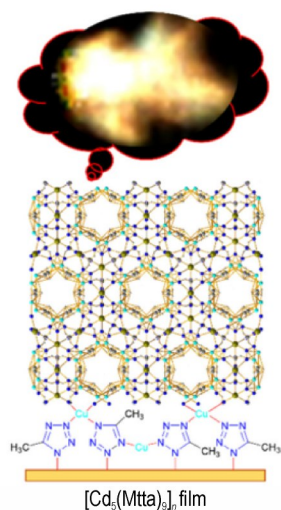
对含能配合物激光起爆药的研究不应仅仅停留在开发合成阶段, 将其制备成含能薄膜并与微机电系统(MEMS)集成, 可以实现功能纳米芯片的设计研究。2019年, Chen<sup>[54]</sup>等利用原位合成的方法将[Cd<sub>5</sub>(Mttt)<sub>9</sub>]<sub>n</sub>沉积在铜基底上, 如图7所示, 再通过电化学的方法合成了5-甲基四唑/铜的复合物。激光起爆实验表明, 在1064 nm激光波长下, 所需脉冲点火时间为6.5 ns, 入射激光能量为30 mJ。

以上配合物起爆药对于经典起爆药Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>来说均属于绿色起爆药, 避免了铅污染, 同时也满足起爆能力和激光感度的要求。制备出能够在更大范围波长内起爆的激光起爆药是今后研究的重点, 同时将这些含能配合物作为金属薄膜与MEMS进行集成为开发新型功能纳米芯片提供了新的路径。





**Scheme 6** Synthetic route of copper chlorate and copper bromate series coordination compounds<sup>[52-53]</sup>



**图7**  $[\text{Cd}_5(\text{Mtta})_9]_n$  薄膜构造图<sup>[54]</sup>

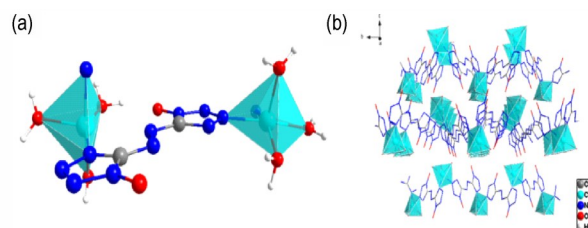
**Fig.7** Structure of  $[\text{Cd}_5(\text{Mtta})_9]_n$  thin film<sup>[54]</sup>

### 3.2 推进剂的催化剂

高氯酸铵(AP)为推进剂中的常用的氧化剂,其分解温度、活化能和反应速率等热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关。研究表明,铁基化合物是AP分解

过程中的有效催化剂,如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和二茂铁衍生物。对于催化剂来讲,比表面积的大小决定催化效率的高低。具备高表面积和金属网点广泛分布等优势的铁-MOFs在提高AP分解能力,改善固体推进剂的燃烧性能等方面受到广泛关注。2016年, Yang等<sup>[55]</sup>以铁-苯-1,3,5-三羧酸酯(Fe-BTC)作为AP推进剂的催化剂。差示扫描量热法的结果显示, AP/Fe-BTC的热分解温度为 $243^\circ\text{C}$ ,比AP的热分解温度降低了 $36^\circ\text{C}$ ,低的热分解温度有利于燃烧速率的提高。在降低压力指数方面,以AP为氧化剂的BAMO-THF推进剂中加入1% Fe-BTC可以有效降低压力指数,从而改善燃烧性能,其中,压力指数的降低被认为是在分解过程中原位生成了碳。

2020年, Wu等<sup>[56]</sup>以5-氨基四唑三嗪为配体,在水热条件下合成了一种新型绿色无溶剂能量金属有机骨架 $[\text{Co}(\text{HTATT})]_n$ ,差示扫描量热法显示,与纯AP组分相比,混合组分将两个放热峰组合成一个较大的放热峰,峰值温度为 $326^\circ\text{C}$ ,低于 $340^\circ\text{C}$ (AP低温分解温度)。同年, Zhang<sup>[57]</sup>等以5,5'-偶氮四唑-1,1'-二醇( $\text{H}_2\text{AzTO}$ )为配体,与 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 合成 $[\text{Co}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 、 $[\text{Cd}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 、 $[\text{Ni}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 和 $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 四种高能量、低感度的EMOFs来作为高氯酸铵(AP)的催化剂。这四种化合物的热分解温度分别为 $195^\circ\text{C}$ 、 $224^\circ\text{C}$ 、 $192^\circ\text{C}$ 、 $174^\circ\text{C}$ ,由于分子结构中存在 $\pi$ - $\pi$ 作用力和氢键,前三种化合物的分解温度均高于配体 $\text{H}_2\text{ArTO}$ ( $175^\circ\text{C}$ )。图8表示出 $\text{Cu}^{2+}$ 在 $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 中的配位环境以及 $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的多面体堆积图,可以看出,由于阴离子配体不在同一平面上,分子间距变大,作用力减小,因而稳定性减弱。将质量分数均为10%的四种化合物加入AP中作催化剂发现,AP的高温分解温度分别降低了70,18,



**图8** (a)  $\text{Cu}^{2+}$ 在 $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 中的配位环境(b)  $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的配位多面体堆积<sup>[57]</sup>

**Fig.8** (a)  $\text{Cu}_2^+$  in  $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  the ligand environment (b)  $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  coordination polyhedron of accumulation<sup>[57]</sup>



37, 122 K, 表明四种化合物对 AP 均有一定的催化能力, 而  $[\text{Cu}(\text{AzTO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  的催化效果最显著。

含能配合物对 AP 的催化作用主要体现在, 由于配合物本身具有高的键能使其在分解时释放大量热量因此使 AP 的分解温度提前。开发具有更高键能、更大生成热的含能配合物在催化 AP 方面会表现出更大优势。

### 3.3 作为铝热剂的可燃剂和氧化剂

传统铝基铝热剂体系的最大问题之一是燃烧前铝粒子过度氧化, 导致活性铝含量降低。2017年, Su 等<sup>[58]</sup>以  $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$  (MOF(Cu)), atrz=4, 4'-偶氮-1, 2, 4-三唑) 作为燃料, 以  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 、 $\text{KClO}_4$  为氧化剂合成了一种基于 EMOFs 的新型无铝铝热剂, 其中, MOF(Cu)/ $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  的实测反应热、点火温度和峰值压力分别达到  $3.84 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $242 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $6.9 \text{ MPa}$ 。与传统的铝基铝热剂相比, 这些新型铝热剂具有静电感度低、点火温度低、反应热高、峰值压力高、活性高、固体残渣产量少等优越性能。该研究为 MOFs 的应用开辟了新的领域, 为新型含能材料的开发奠定了基础。

除了作为铝热剂可燃剂之外, 其原位分解产生的金属氧化物还有作氧化剂的可能。铝/金属氧化物铝热剂由于缺少气体元素(如 C、H、N)而产生的气体量有限, 其实际应用受到了极大的限制, 含能配合物富含来自有机配体的气体元素, 具有快速分解成相应金属氧化物的潜力, 同时释放出大量热量。Ma 等<sup>[59]</sup>提出了一种基于 Al/ECPs 的二元复合含能材料的新概念——“父子效应”。即“父” $[\text{Mn}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  的热分解反应和“子” $\text{Mn}_2\text{O}_3$  与纳米 Al 的铝热反应, 通过两种效应的连续作用, 提高了热释放、产压和燃烧性能。但由于这一复合体系接触程度不佳而产生了反应不彻底的问题。

通过增强铝/含能配合物之间的紧密程度提升可燃剂和氧化剂的反应活性, 是一种有效的结构设计策略。2019年, He 等<sup>[60]</sup>采用含高维度 ECPs (EMOFs) 作为金属氧化物的前驱体, 通过活化铝, 从而形成  $n\text{-Al@EMOFs}$  的复合物, 热分析和高速红外摄像结果表明该复合材料能够达到自我可持续燃烧和多级能量释放的效果, 多级能量释放过程如图 9 所示。为增加两者之间的结合力, 加入多巴胺 (PDA) 作为界面层从而使能量释放效果更佳, 整体制备流程见图 10。同时, 为了减轻燃烧过程中  $n\text{-Al}$  的氧化, He<sup>[61]</sup>用聚偏二氟乙烯 (PVDF) 静电纺丝法对铝进行包覆, 诱导包覆后的  $n\text{-Al}$  与金属氧化物之间进行铝热反应, 结果表明该方法使得燃烧速率明显提升。这些结果突出了与传

统  $n\text{-Al}$  结合的巨大优势, 但利用界面层进行物理结合的程度是有限的, 使铝和配合物之间以分子间作用力或化学键的方式结合是下一步研究的重点。

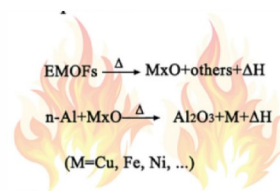


图 9  $n\text{-Al@EMOFs}$  多级能量释放过程<sup>[60]</sup>

Fig.9  $n\text{-Al@EMOFs}$  Multi-stage energy release process<sup>[60]</sup>

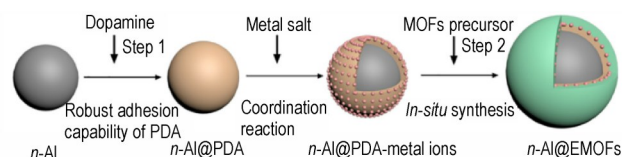


图 10  $n\text{-Al@EMOFs}$  的整体制备流程<sup>[61]</sup>

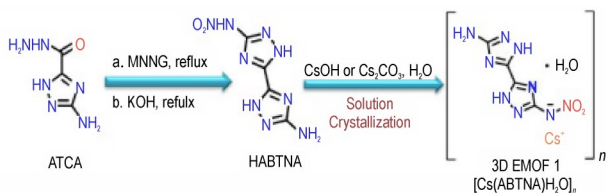
Fig.10 Overall preparation process of  $n\text{-Al@EMOFs}$ <sup>[61]</sup>

### 3.4 烟火着色剂

烟火着色剂是一种依靠氧化还原反应过程释放内在能量的含能材料, 且伴随着发光、发烟、发声、产生大量气体和能量等现象的发生。通常由碱金属、碱土金属、过渡金属的氯酸盐、高氯酸盐和硝酸盐组成。出于对环保等其他方面的要求, 无氯烟火着色剂配方的研究越来越受到重视。基于金属离子和富氮配体构筑的含能配合物能很好地满足以上要求。2017年, Zhang 等<sup>[62]</sup>以 Na、Sr、Ba、Ca、Cs 为金属中心, 以 4, 5-双(四唑-5-基)-2H-1, 2, 3-三唑 ( $\text{H}_3\text{BTT}$ ) 为富氮配体, 合成了六种 ECPs。这六种化合物由于具备 1D 到 3D 不同的结构, 因而导致不同的结构稳定性, 其中  $[\text{Ba}_3(\text{BTT})_2(\text{H}_2\text{O})_9]_n$  稳定性最好 ( $T_d=397 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $IS>40 \text{ J}$ 、 $FS>360 \text{ N}$ 、 $ESD=1.50 \text{ J}$ )。在燃烧测试中,  $[\text{Sr}_2(\text{HBTT})_2(\text{H}_2\text{O})_9]_n$ 、 $[\text{Ba}(\text{HBTT})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 、 $[\text{Ca}(\text{HBTT})(\text{H}_2\text{O})]_n$  燃烧产生大量火花因而展现出好的烟火效应, 但是该研究没有对颜色纯度和发光强度进行下一步的研究。

2015年, Blair 等<sup>[63]</sup>提出可将烟火材料设计成 MOFs 结构, 通过配体的连接使成分紧密结合, 同时也避免了因结构不稳定而导致烟火效应降低的现象。2020年, Wang 等<sup>[64]</sup>以 3-氨基-1H-1, 2, 4-三唑-5-碳酰肼 (ATCA) 和 N-甲基-N'-硝基-N-亚硝基胍 (MNNG) 设计并合成了一种新型三唑氮含能配体 N-(5'-氨基-1H, 1'H-[3, 3'-bi(1, 2, 4-三唑)-5-基) 硝胺 (HABTNA) (产率为 93%), 并利用该配体和碱金属铯盐 (碳酸铯或氢氧化铯) 成功制备了三维 EMOFs

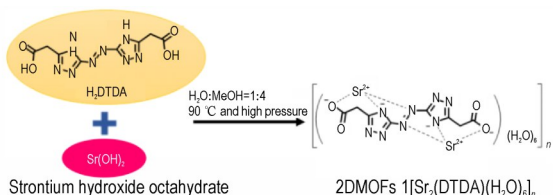
$[\text{Cs}(\text{ABTNA})\text{H}_2\text{O}]_n$ 。具体合成路线见 Scheme 7。



**Scheme 7** Preparation strategy of 3D EMOFs $[\text{Cs}(\text{AbtNa})\text{H}_2\text{O}]_n$ <sup>[64]</sup>

该EMOFs材料具有很好的耐湿性和稳定性,可以作为一个高度安全的烟火着色剂。同时该化合物作为一种高能量材料,是第一个以EMOFs材料为橙光着色剂的烟火剂,由于其较高的颜色纯度和发光强度,具有较大的实用价值。

对于构筑EMOFs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未见报道。2020年,周金阳等<sup>[65]</sup>设计了一种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(1H-1,2,4-三唑-5-基))二乙酸( $\text{H}_2\text{DTDA}$ ),并与氢氧化锶八水合物制备了一种新型红色烟火着色剂 $[\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ ,合成机理见Scheme 8。对其作为红色烟火着色剂的可行性进行探究发现,即使在不添加任何无机金属盐的情况下也能产生明亮的红光。因此,利用富氮羧酸类配体构筑含能配合物作为烟火剂着色剂是一种可行的设计策略。



**Scheme 8** Preparation strategy of 3D EMOFs $[\text{CS}(\text{AbtNa})\text{H}_2\text{O}]_n$ <sup>[65]</sup>

Klapötke等<sup>[66-67]</sup>对于烟火着色剂中富氮配体的研究很多,除了关注烟火效应外,考虑到减少对环境的污染和对人体的伤害,还开发了很多无氯无铯烟火剂配方<sup>[68-69]</sup>。因此,“绿色”烟火着色剂配合物仍是今后研究的重点。

## 4 结论与展望

综上所述,通过制备方法和配体方面的选择,可以得到结构可调、种类多样以及性能优越的ECC、ECPs、EMOFs化合物。富氮配体个数的增加和含能基团( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )的引入对化合物能量的提升发挥着重

要作用;选择高维度配体和溶剂分子的减少是提高安全性和稳定性的重要途径。高能富氮配体不仅提供了能量的来源,而且可形成一维、二维、三维等多种配位模式,在含能配合物发展过程我们认识到,具有多孔三维结构的EMOFs由于具备密度高、比表面积大、结构稳定性强等特点正在受到越来越多人的重视。因此,EMOFs具有更为广阔的发展前景。

随着配合物合成技术越来越成熟,对配合物的研究不能仅仅停留在实验室阶段,面向应用的研究工作是下一步的重点突破难题。为此,我们对以下关于ECC、ECPs及EMOFs材料未来发展方向做出几点展望:

(1)增加配合物中富氮配体、含氧基团的个数,进一步提升含能性和改善系统的氧平衡,使能量得到充分释放。其中,咪唑(咪唑)配体具有高密度、高生成热和良好的氧平衡,是提高含能材料性能的研究重点之一。

(2)通过金属离子与富氮配体的选择,构筑满足不同应用领域要求的含能配合物;同时应尽可能缩短合成路线和简化合成条件,有利于工艺放大。

(3)从形貌和粒度效应方面考虑,可以开发尺寸可控、形貌可控和性能可调的纳米配合物,并不断优化相关的物理化学性质,为其扩大应用范围做准备。

(4)在配合物与其他物质混合方式方面,可以通过物理方式选择合适界面层,或者化学方式诱导分子间作用力和化学键的生成,以此来增强反应进行的程度,促进配合物的能量释放。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Zhang Q H, Shreeve J M. Meta-Organic frameworks as high explosives: A new concept for energetic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 2540-2542.
- [3] 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 framework compounds as high-energy insensitive materials[J]. *New chemical materials*, 2018, 46(8): 15-19.
- [4] Zhang S, Yang Q, Liu X Y, et al. High-energetic metal-organic frameworks (HE-MOFs): Synthesis, structure and energetic performance [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 209-312.
- [5] Dippold A A, Klapötke T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: Design of high-performance in-

- sensitive energetic materials by the introduction of *N*-oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 9931–9938.
- [6] Karaghiosoff K, Klapötke T M., Piercey D G. Nitrotetrazolate-2*N*-oxides and the strategy of *N*-oxide introduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 17216–17226.
- [7] Zhang J C, Zhang J H, Shreeve J M, et al. Sodium and potassium 3, 5-dinitro-4-hydropyrazolate: Three-dimensional metal-organic frameworks as promising super-heat-resistant explosives[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019(2):7628–7634.
- [8] Chen X, Guo Z Q, Zhang C, et al. Constructing a 3D-layered energetic metal-organic framework with the strong stacking interactions of hydrogen-bridged rings: the way to an insensitive high energy complex[J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 22: 5436–5446.
- [9] Qiao C F. Synthesis, thermal decomposition kinetics and detonation performance of a three-dimensional solvent-free energetic Ag (I)-MOF [J]. *Acta physica sinica*, 2020, 36 (6) : 1905085.
- [10] Zhang J, Shreeve J M. 3D Nitrogen-rich metal-organic frameworks: Opportunities for safer energetic [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(6): 2363–2368.
- [11] 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 of energetic metallic organic skeleton [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25 (6):442–450.
- [12] Agrawal J P. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics [M]. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.
- [13] Astakhov A M, Stepanov R S, Babushkin A Y. On the detonation parameters of octanitrocubane[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1998, 34: 85–87.
- [14] Cudzilo S, Nita M. Synthesis and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1, 2, 4-triazole bridging ligand [J]. *Journal of Hazard Material*, 2010, 177(1): 146–149.
- [15] Li S, Wang Y, Qi X, et al. 3D Energetic Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Properties of High Energy Materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125: 14281–14285.
- [16] 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]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67(11): 2004–2015.
- [17] Qu X, Zhai L, Wang B, et al. Copper-based energetic MOFs with 3-nitro-1*H*-1, 2, 4-triazole: Solvent-dependent syntheses, structures and energetic performances [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(43): 17304–17311.
- [18] Seth S, Matzger A J. Coordination polymerization of 5, 5'-Dinitro-2*H*, 2*H*'-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazole leads to a dense explosive with high thermal stability[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56 (1): 561–565.
- [19] Zhang J, Du Y, Dong K, et al. Taming dinitramide anions with an energetic metal-organic framework: A new strategy for synthesis and tunable properties of high energy materials [J]. *Chemistry of Material*, 2016, 28(5): 1472–1480.
- [20] Hou X M, Guo Z Q, Yang L Q, et al. Four three-dimensional metal-organic frameworks assembled from 1*H*-tetrazole: Synthesis, crystal structures and thermal properties [J]. *Polyhedron*, 2019, 160: 198–206.
- [21] Tao G H, Parrish D A, Shreeve J M. Nitrogen-rich 5-(1-methylhydrazinyl) tetrazole and its copper and silver complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(9): 5305–5312.
- [22] Wang S H, Zheng F K, Wu M F, et al. Hydrothermal syntheses, crystal structures and physical properties of a new family of energetic coordination polymers with nitrogen-rich ligand *N*-[2-(1*H*-tetrazol-5-yl) ethyl] glycine [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 2616–2623.
- [23] Liu X, Gao W, Sun P, et al. Environmentally friendly high-energy MOFs: Crystal structures, thermostability, insensitivity and remarkable detonation performances [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(2): 831–836.
- [24] Feng Y G, Chen S T, Deng M C, et al. Energetic metal-organic frameworks incorporating  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  for new high-energy-density materials [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58: 12228–12233.
- [25] Zhang C. Computational investigation of the detonation properties of furazans and furoxans[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2006, 765: 77–83.
- [26] Zheng W, Wang J, Ren X, et al. Thermal decomposition of 3, 4-bis(4-aminofurazano-3) furoxan[J]. *Journal of Hazard Material*, 2010, 177: 738–742.
- [27] 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 Transactions*, 2016, 45 (16) : 6968–6973.
- [28] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(18): 5565–5567.
- [29] Guo D Z, An Q. 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 Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 1512–1519.
- [30] Bushuyev O S, Peterson G R, Brown P, et al. Hope-weeks metal-organic frameworks (MOFs) as safer, structurally reinforced energetics [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19: 1706–1711.
- [31] Lin J D, Chen F, Xu J G, et al. Framework-interpenetrated nitrogen-rich Zn (II) metal-organic frameworks for energetic materials [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2: 5116–5124.
- [32] 史庆嵘, 苏辉, 庞思平, 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, PANG Si-ping, et al. Synthesis and properties of a heat resistant energetic metal-organic framework material with two ligands[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 609–617.
- [33] Wu B D, Yang L, Wang S W, et al. Preparation, crystal structure, thermal decomposition, and explosive properties of a novel energetic compound  $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_2]_n$ : A new high



- nitrogen material (N=65.60%) [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allge Chemie*, 2011, 637: 450–455.
- [34] Tang Z, Zhang J G, Liu Z H, et al. Synthesis, structural characterization and thermal analysis of a high nitrogen-contented cadmium (II) coordination polymer based on 1,5-diaminotetrazole[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 1004: 8–12.
- [35] 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]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allge Chemie*, 2014, 640(7): 1467–1473.
- [36] 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]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54 (23) : 11520–11525.
- [37] 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.
- [38] Xu J G, Lin S J, Li X Z, et al. Energetic azide-based coordination polymers: Sensitivity tuning through diverse structural motifs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124587.
- [39] Yang L, Wu B, Zhang T, et al. Preparation, crystal structure, thermal decomposition, and explosive properties of  $[Cd(en)(N_3)_2]_n$  [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35: 521–528.
- [40] Wu B D, Bi Y G, Zhang T L, et al. A novel stable high-nitrogen energetic compound: Copper(II) 1,2-diaminopropane azide [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allge Chemie*, 2014, 224–228.
- [41] Liu X Y, Yang Q, et al. 3D high-energy-density and low sensitivity materials: Synthesis, structure and physicochemical properties of an azide-Cu(II) complex with 3,5-dinitrobenzoic acid [J] *RSC Advances*, 2014, 4: 16087–1609.
- [42] Gu H, Huang S L, Ma Q, et al. Gem-dinitromethyl-substituted energetic metal-organic framework based on 1,2,3-triazole from in situ controllable synthesis [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13: 2786–2790.
- [43] Fischer D, Klapçtke T M, Stierstorfer J. Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat-ein Primärsprengstoff mit schneller Detonation und hoher Initiierungsleistung [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126: 8311–8314.
- [44] Kunz S C, Salas F J. Diode laser ignition of high explosives and pyrotechnics [C]//In Proceedings of the 13th International Pyrotechnics Seminar. IL, 1988: 505–523.
- [45] Merson J A., Salas F J, Harlan J G. The development of laser ignited deflagration-to-detonation transition (DDT) detonators and pyrotechnic actuators [C]//In Proceedings of the 19th International Pyrotechnics Seminar. IPS, 1994: 191–206.
- [46] Myers T W, Bjorgaard J A, Brown K E, et al. Energetic chromophores: Low-energy laser initiation in explosive Fe(II) tetrazine complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 4685–4692.
- [47] Wang T W, Zhang Q, Deng H, et al. 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.
- [48] Wurzenberger M H H, Klapoetke T M, Lommel M, et al. Comparison of 1-propyl-5H-tetrazole and 1-azidopropyl-5H-tetrazole as ligands for laser ignitable energetic materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3: 3798–3806.
- [49] Stierstorfer J, Szimhardt N, Wurzenberger M H H, et al. Maximization of the energy capability level in transition metal complexes through application of 1-amino- and 2-amino-5H-tetrazole ligands [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 16257–16272.
- [50] Zeisel L, Szimhardt N, Wurzenberger M H H, et al. 2-Methyl-substituted monotetrazoles in copper(II) perchlorate complexes: Manipulating coordination chemistry and derived energetic properties [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 609–616.
- [51] Wurzenberger M H H, Grubne M S, Lommel M, et al. 1-Amino-5-methyltetrazole in energetic 3d transition metal complexes-ligand design for future primary explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 207–213.
- [52] Wurzenberger M H H, Szimhardt N, Stierstorfer J, et al. Copper(II) chlorate complexes: The renaissance of a forgotten and misjudged energetic anion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 3206–3209.
- [53] Wurzenberger M H H, Szimhardt N, Stierstorfer J, et al. Nitrogen-rich copper(II) bromate complexes: An exotic class of primary explosives [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57: 7940–7949.
- [54] Liu W, Yu C P, Chen H H, et al. In situ synthesis of energetic metal-organic frameworks  $[Cd_5(Mtta)_9]_n$  film exhibiting excellent Ignition capability [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 2908–2917.
- [55] Yang Y J, Yang B, Zhao F Q, et al. Effects of metal organic framework Fe-BTC on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 67308–67314.
- [56] Wu S, Li M, Yang Z Y, et al. Synthesis and characterization of a new energetic metal-organic framework for use in potential propellant compositions [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22: 5050.
- [57] Zhang J H, Jin B, Li X Y, et al. Study of  $H_2AzTO$ -based energetic metal-organic frameworks for catalyzing the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 12628.
- [58] Su H, Zhang J C, Du Y, et al. New roles of metal-organic frameworks: Fuels for aluminum-free energetic thermites with low ignition temperatures, high peak pressures and high activity [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 191: 32–38.
- [59] Ma X X, Zhu Y, Cheng S X, et al. Energetic composites based on nano-Al and energetic coordination polymers (ECPs): The “father-son” effect of ECPs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123719.
- [60] He W, Ao W, Yang G C, et al. Metastable energetic nanocomposites of MOF-activated aluminum featured with multi-level energy releases [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122623.
- [61] He W, Li Z H, Chen S W, et al. Energetic metastable n-Al@PVDF/EMOF composite nanofibers with improved combustion performances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123146.
- [62] Chen D, Jing D, Zhang Q, et al. Study of 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: 3141–3149.
- [63] Blair L.H, Colakel A, Vrcelj R M, et al. Metal-organic fireworks: MOFs as integrated structural scaffolds for pyrotechnic materials [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 12185–12188.
- [64] Wang T W, Zhang L, Zhu S G, et al. Novel 3D cesium (I) based EMOF of nitrogen-rich triazole derivatives as a “green” orange-light pyrotechnics [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44: 1278–1284.
- [65] 周金阳, 何浏, 王霆威, 等. 红色烟火着色剂 MOF[ $\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6$ ]<sub>n</sub> 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[ $\text{Sr}_2(\text{DTDA})(\text{H}_2\text{O})_6$ ]<sub>n</sub>[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 618–624.
- [66] Sabatini J J, Nagori A V, Klapötke T M, 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: 373–378.
- [67] 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 Allge Chemie*, 2019, 645: 370–376.
- [68] Glück J, Rusan M, Klapötke T M, et al. Ein strontium- und chlor-freies rotes pyrotechnisches Leuchtsignal mit hoher spektraler Reinheit[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129: 16733–16736.
- [69] Alicia M W, Rusan M, Klapötke T M, et al. The lithium salts of bis(azoly)borates as strontium- and chlorine-free red pyrotechnic colorants [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allge Chemie*, 2020, 646: 580–585.

## Research Progress and Applications of Energetic Coordination Compounds

QI Xuan, HAN Xiao-li, WAN Zao-yan, ZHANG Lin, YI Zhen-xin, ZHU Shun-guan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Energy Coordination Compound (ECC) has become one of the research hotspots in recent years because of its diverse Coordination modes between different metal elements and ligands, and it is expected to obtain energetic materials with highly adjustable properties. In this paper, the ways and types of assembling ECC with different ligands are reviewed, and the applications of ECC and its functional materials as initiators, propellant catalysts, flammable agents and oxidants of thermite, pyrotechnics colorants are reviewed. Studies have shown that the energetic complexes formed after the coordination of different metal ions and nitrogen-rich ligands show great potential in the field of new energetic materials, and can meet the requirements of energy, sensitivity and other properties through the change of the type and number of ligands. The law of ECC synthesis is summarized and how to improve the energy characteristics and expand the application in the future is prospected.

**Key words:** energetic coordination compounds; energetic coordination polymers; energetic metal-organic framework; nitrogen-rich ligands

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021118

(责编:高毅)