

金属有机骨架化合物作为高能钝感材料的研究进展

张恒宁 常海* 齐晓飞

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 通过配位化学合成得到的金属有机骨架化合物(MOFs)在气体贮存、分子分离、催化以及药物缓释等领域具有广阔的应用前景。近年来,MOFs 在含能材料领域,特别是在高能钝感材料领域的应用潜力日益突出。按照 MOFs 空间骨架结构的分类,分别综述了一维、二维以及三维 MOFs 材料的合成及表征,着重讨论了不同空间结构的 MOFs 材料所具有的能量特性和钝感特性。可以预见,含能 MOFs 将为设计与合成新一代高能、低感度的绿色含能材料提供一个崭新的研究思路。

关键词 配位化学,金属有机骨架化合物,高能,钝感,空间结构

Research progress of metal organic framework (MOFs) as high energy insensitive material

Zhang Hengning Chang Hai Qi Xiaofei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract Metal organic framework (MOFs) obtained through coordination chemistry synthesis has a wide application potential in fields of gas reservation, molecular isolation, catalysis and drug sustained release. In recent years, MOFs has a growing potential in energetic materials fields, especially in high energy insensitive filler. According to the classification of space structure of MOFs, the synthesis and characterization of one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional MOFs were reviewed. The discussion on energy features and insensitive features with different structure were highlighted. It is expected that energetic MOFs can provide a whole new solution on designing and synthesizing the new generation of high-energy, low-sensitivity and green energetic materials.

Key words coordination chemistry, metal organic framework, high energy, low sensitivity, spatial structure

金属有机骨架化合物(MOFs)一般由金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过配位键自组装形成,是一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[1-3]。MOFs 材料具有一维或多维的空间结构,可以通过选择不同的金属中心和配体化合物,设计与合成出具有特定空间结构的 MOFs 材料。由于 MOFs 材料的骨架分子具有高度可设计性,同时具有多孔、大比表面积和多金属位点等诸多性能,因此,MOFs 在气体贮存、分子分离、催化、药物缓释等领域具有广阔的应用前景^[4-8]。

有些 MOFs 材料因配体中含有大量的含能官能团(如叠氮基、氮杂环及硝基等),因而具有相当高的理论爆热。同时,作为一种有机-无机杂化材料,

MOFs 往往兼具有有机物和无机物的优点,比如高密度、高热稳定性和优良的力学性能等。基于上述特点,近年来,很多研究者开始关注富含氮原子的 MOFs 在含能材料领域的巨大应用潜力^[9-13]。

按照空间骨架的结构分类,常见含能 MOFs 可以分为一维 MOFs、二维 MOFs 和三维 MOFs 这三类,笔者分别综述了这三类 MOFs 的合成工艺及性能特点。

1 一维含能 MOFs 材料

2005 年, Klapötke 等^[14]开创性地合成了一种苯并三氮唑基(bta-based)的化合物 $\text{Cu}(\text{bta})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (密度 $\rho = 1.9882 \text{ g/cm}^3$, $\text{N}\% = 61.66\%$), 这种

基金项目:总装备部预先研究项目(004040204)

作者简介:张恒宁(1985-),男,博士研究生,主要从事固体推进剂研究。

联系人:常海(1962-),男,博士,研究员,主要从事固体推进剂研究。

化合物呈现一维锯齿形链结构。其活化能为 $46.90 \pm 0.16 \text{ kcal/mol}$, 具有良好的热稳定性。利用费劳恩霍费尔化学工艺研究所(ICT)热动力学算法对 $\text{Cu}(\text{bta})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的物理化学性能进行计算, 得到这种化合物的生成焓、热爆炸临界温度以及活化自由能分别为 -1150.1 K/mol , 538.06 K 和 311.07 kJ/mol 。最后利用西德柏林材料试验所(BAM)方法(包括 BAM 落锤和 BAM 摩擦测试)对这种化合物进行了初步的安全性测试, 得出其冲击感度 $> 40 \text{ J}$, 摩擦感度 $> 40 \text{ J}$, 表明这种化合物具有一定钝感特性。

2013 年, Zhang 等^[15]以 4-氨基-1, 2, 4-三唑(ATZ)为配体, 合成了一种金属有机杂化物 $\{\text{Zn}(\text{ATZ})_3\}-(\text{PA})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, 其含氮量达 30.77%。对其晶态结构进行表征发现, ATZ 作为二齿配体, 其 N_1 和 N_2 原子通过与 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子桥连, 沿 $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ 方向形成一维链结构, 含能的苦味酸分子(PA)围绕其四周。该化合物的燃烧热达 -11.30 MJ/kg , 高于黑索金(RDX, -9.60 MJ/kg)和奥克托今[HMX , 大约 $(-9.44 \sim 9.88) \text{ MJ/kg}$]。Zhang 等^[15]利用 Kissinger 法和 Ozawa 法研究了该化合物的动力学参数, 其生成焓、热爆炸临界温度以及活化自由能分别为 -1150.1 K/mol , 264.91°C 和 311.07 kJ/mol 。冲击感度实验表明, 该金属有机杂化物的特性落高(h_{50})为 56.7 cm , 表明其具有一定冲击感度。

从上述例子可以看出, 利用高含氮量的有机配体, 可以合成出高能量水平的金属有机杂化材料。为了获得高含氮量的配位化合物, Tong 等^[16]使用 ATZ 和叠氮(氮含量高达 100%)两种混合配体, 合成出一种新的金属杂化配合物 $\text{Zn}_3(\text{ATZ})_6(\text{N}_3)_6$, 这种化合物具有两种不同的配位键形式。得益于分子结构的高含氮量, $\text{Zn}_3(\text{ATZ})_6(\text{N}_3)_6$ 具有相当高的能量水平。X 射线衍射(XRD)结果显示, 配合物中的八面体型锌离子 $\{\text{Zn}(\text{II})\}$ 与 $\mu-1, 1$ 桥连叠氮官能团和 ATZ(含两个双齿配位键)形成一维的线性结构。感度测试表明, 这种化合物对冲击、摩擦和火焰刺激都比较钝感。

Hope Weeks 等^[17]通过自组装反应, 将镍、钴等金属中心与肼(一种内界桥连配体)进行单键配位聚合, 得到 3 种含能 MOFs 材料: 高氯酸肼镍(NHP)、高氯酸肼钴(CHP)和硝酸肼镍(NHN)。这些配合物都具有一维空间结构, 且拥有近似于高能炸药 CL-20 的爆热。然而, 这些配合物中的 $\text{Ni}-\text{N}$ 键和

$\text{Co}-\text{N}$ 键比较脆弱, 且这种一维线性结构刚度普遍较低; 另一方面, 材料中较敏感的肼配体含量偏高, 都导致这些镍基和钴基的一维 MOF 材料对冲击、火花和热刺激相当敏感, 阻碍了其在含能材料领域的应用。

2 二维含能 MOFs 材料

为了获得更好的尺寸稳定性和更安全的高能特性, Hope Weeks 等^[18]在他们自己前期的研究基础上, 以三齿的羧酸肼配体部分替换了之前 NHP 和 CHP 使用的肼配体, 最终合成了两种二维 MOFs 含能材料 CHHP 和 ZnHHP。分子式分别为 $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4-(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2]-[\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Zn}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3-(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2]-[\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。相比于 NHP 和 CHP 中单键形式的肼配位键, CHHP 和 ZnHHP 以单齿肼和三齿羧酸肼作为复合配体, 从而具有多种配位键形式, 有利于二维层状结构的形成。这种二维结构不仅有助于感度的降低, 还能进一步提高材料的能量特性。

Chen 等^[19]通过水热反应, 以 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子为金属中心, 以富氮杂环化合物 3-(1H-四唑-5-yl)-1H-三唑(H_2tztr)为有机配体, 进行配位反应。配体中的 N_1 、 N_2 、 N_3 和 N_5 原子以单齿桥连的形式与 4 个 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子配位键合, 得到一种具有层状结构的二维 MOFs 材料 $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$, 其密度为 2.435 g/cm^3 , 含氮量达 49.08%。该化合物中作为配体的 H_2tztr 是一种偏刚性的富氮杂环化合物, 具有较高的环张力和稳定性。得益于高氮含量和高规整性的框架结构, $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 具有极其出色的热稳定性(热分解温度高达 355°C), 同时具有可观的爆炸速度(10.40 km/s)、爆轰压力(56.48 GPa)和爆热(3.9582 kcal/g)。钝感测试结果显示, $[\text{Cu}(\text{Htztr})]_n$ 的撞击感度达 32 J , 远好于 TNT(15 J), 其静电感度也低于 HMX 和 TNT。

Chen 等^[20]以 H_2tztr 为有机配体, 合成了两种具有二维网状结构的化合物 $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 。热失重测试表明, 这两种化合物都具有很好的热稳定性, 两者的热分解温度(T_{dec})分别为 340 和 318°C , 高于 HMX($T_{\text{dec}} = 280^\circ\text{C}$)和 RDX($T_{\text{dec}} = 210^\circ\text{C}$)。为了表征能量特性, 通过密度泛函理论计算爆炸能(ΔE_{det}), 然后通过线性相关方程 $\Delta H_{\text{det}} = 1.127DE_{\text{det}} + 0.046$ ($r = 0.968$)计算爆热^[17](ΔH_{det}), 结果见表 1。由表可知, $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的爆热(1.359 kcal/g)远

高 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ (0.255kcal/g),这是由于前者的氮含量显著高于后者。同时, $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的爆速(D)和爆压(P)却低于 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$,一方面是因为 $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的密度更低,另一方面, $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 中水分子的存在也降低了其 D 和 P 值。

表 1 $[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$ 以及常见含能材料的物化性能参数

名称	$\rho/$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$N/$ %	$T_d/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{det}}/$ ($\text{kcal}\cdot\text{g}^{-1}$)	$D/$ ($\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$)	$P/$ GPa
$[\text{Pb}(\text{Htztr})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	2.519	39.4	340	1.359	7.715	31.57
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{tztr})(\text{O})]_n$	3.511	27.2	318	0.255	8.122	40.12
RDX	1.806	37.8	210	1.386	8.600	33.92
HMX	1.950	37.8	280	1.320	8.900	38.39
TNT	1.654	18.5	244	0.897	7.178	20.50

Shreeve 等^[21]以 CH_3NHNH_2 和 CH_3CN 为原料,通过直线法合成了一种富氮配体 5-(1-甲基胍)四唑(MHT),MHT 是一种白色片状结晶,由乙腈中分离得到,其晶体属于单斜晶体空间对称群, $P21/c$, ($Z=4$)。以 MHT 为有机配体, $\text{Cu}(\text{II})$ 离子为金属中心,在水溶液中合成得到一种二维 MOFs 材料 $\text{Cu}(\text{MHT})_2$,其中,每个 Cu 离子采取六配位,形成八面体构型。通过 BAM 标准试验法,测得 $\text{Cu}(\text{MHT})_2$ 冲击感度大于 40J,氧弹燃烧量热法测得 $\text{Cu}(\text{MHT})_2$ 的标准摩尔生成焓为 93kJ/mol。结果表明, $\text{Cu}(\text{MHT})_2$ 兼具良好的能量特性和钝感性能。

3 三维含能 MOFs 材料

相较于一维和二维 MOFs 材料,三维 MOFs 材料具有更复杂的连接方式、更大的比表面积以及更好的结构稳定性。更重要的是,这些三维 MOFs 材料具有独特的多孔结构,孔洞中还可以填充含能小分子(如硝酸根离子、叠氮离子和二硝酰胺离子等)^[22]。得益于上述结构特点,使得三维 MOFs 材料比一、二维的 MOFs 材料具有更好的力学性能、更高的能量密度以及热稳定性;同时,三维 MOFs 材料具有更好的钝感特性(低冲击、摩擦感度及低静电感度等)。因此,三维 MOFs 材料将是未来含能 MOFs 材料的主要研究方向。

Qin 等^[23]通过自组装反应,以非毒性的锌离子

为金属中心,以热稳定性好的富氮化合物 4,5-di(1H-四唑-5-yl)-2H-1,2,3-三唑(H_3dttz)作为含能配体,合成了一种具有类似沸石结构的三维含能 MOFs 材料: $[\text{Zn}(\text{Hdttz})]\cdot\text{DMA}$,被命名 IFMC-1,这种三维配合物具有方钠石(SOD)分子筛的拓扑结构,具有出色的稳定性,暴露在空气中能够稳定存在两年以上。同时,IFMC-1 也具有可观的爆轰性能,这是因为:(1)富氮杂环配体提供了较高的能量水平;(2)IFMC-1 的三维笼状分子中蕴含着很高的应变能;(3)具有类似沸石结构的 IFMC-1 具有较高的比表面积(即高表面能)。正常情况下,上述应变能和表面能被“锁”在 MOFs 分子中,当发生引爆后,这些能量即被释放,从而大大提高了 IFMC-1 的爆轰性能。

IFMC-1 等几种含能材料的物理化学性能参数见表 2。由表可知,IFMC-1 的计算爆热值高达 8.26kcal/ cm^3 ,是常见有机炸药(如六硝基六氮杂异伍兹烷 CL-20、八硝基立方烷 ONC 和三硝基甲苯 TNT)的 3—5 倍。

表 2 IFMC-1 与几种常见含能材料的物理化学性能参数

样品	T_d	N%	Is	Fs	EDS
H_3dttz	300	75.11	>40	>360	>40
IFMC-1	392	47.26	>40	>360	44
Atrz	313	68.27	14	180	>10.12
TNT	295	18.5	15	353	—
HMX	—	37.84	7.4	112	0.20
TATB	318	32.55	50	—	—
CL-20	—	38.4	4	48	0.13

注:Is 为冲击感度;Fs 为摩擦感度;EDS 为静电引发感度。

相比于胍配体中的单配位键,4,4'-偶氮-1,2,4-三唑(ATRZ)分子中至少有 6 个潜在的配位氮原子,意味着更多的桥连形式,有助于形成三维结构。Pang 等^[24]以 ATRZ 分子为多齿配体,以铜离子和银离子为金属中心,通过水热反应,得到两种三维 MOF 材料 $[\text{Cu}(\text{ATRZ})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{ATRZ})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 。通过 XRD 表征其晶体结构可知, $[\text{Cu}(\text{ATRZ})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 具有一种三维多孔结构,每个 ATRZ 分子作为一个二齿配体,桥连两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 中心,从而形成一种三维等边三角形的多孔框架。其中,硝酸盐离子沿着 a 轴填充于这些孔洞中。相比之下, $[\text{Ag}(\text{ATRZ})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 晶态结构更复杂,由于 ATRZ 配体以两种不同的配位方式与银离子桥连,使其具有两种尺寸的孔洞结构。

其中,尺寸更大的孔洞中填充着硝酸根阴离子。得益于 MOFs 网络中大量的配位键合和优良的框架结构稳定性,使得 $[\text{Cu}(\text{ATRZ})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Ag}(\text{ATRZ})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$ 具有较高的密度(分别为 1.68 和 2.16g/cm³),热稳定性突出(分解温度分别为 243 和 257℃),特别是 $[\text{Cu}(\text{ATRZ})_3(\text{NO}_3)_2]_n$,其爆热高达 3.62kcal/g,远高于 CL-20 和 ONC。

Yang 等^[25]合成了一种基于金属杂化-氧化石墨烯(GO)-Cu(II)的配位聚合物。具体合成途径为:以 ATRZ 为配体,在 GO-Cu 的层状结构之间,通过配位反应,得到一种新型的具有三维空间结构的配位聚合物 GO-Cu(II)-ATRZ。该化合物具有很高的密度(2.85g/cm³),其理论爆速高达 7082m/s。同时,该三维 MOFs 材料具有极高的热稳定性($T_p=456^\circ\text{C}$),尤其具有较低的冲击感度($I_m>98\text{J}$)和静电感度($\text{ESD}=1000\text{mJ}$)。这种新型配位聚合物的钝感特性主要来自于它特殊的空间结构:作为聚合物主体的氧化石墨烯层状结构有利于消散其受到的热刺激和冲击,从而使 GO-Cu(II)-ATRZ 具有极好的热稳定性和钝感特性。

Chen 等^[26]选择了一种富氮杂环化合物 *N,N*-二-(1*H*-四唑-5-yl)-胺(H_2bpa)作为有机配体,得到了一种三维 MOFs 材料 $[\text{Co}_9-(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)。其晶体属于单斜晶体空间对称群, $P21/n$, ($Z=2$)。具有 Co(III)-Co(II)三维混合价态,其孔道中填充的客体水分子与四唑杂环上的氮原子以氢键作用相连。感度测试表明,其冲击感度大于 40J,摩擦感度 >360 ,可归于不敏感含能材料^[27]。

将 $[\text{Co}_9-(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ 进行脱水反应,得到另一种三维 MOFs 材料 $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ 。由于 $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ 中少了大量的水分子,导致其氮含量较 $[\text{Co}_9-(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ 更高(分别为 59.85% 与 51.78%)。因此, $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ 的爆热达 4.537 kcal/cm³,高于 $[\text{Co}_9-(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ 、CL-20 和 ONC。感度测试表明, $[\text{Co}_9(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ 的冲击感度为 27J,远低于 $[\text{Co}_9-(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($>40\text{J}$),这是由于 $[\text{Co}_9-(\text{bta})_{10}(\text{Hbta})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot [22(\text{H}_2\text{O})]_n$ 中含有大量的客体水分子,显著降低了含能材料的敏感性。上述研究表明,通过选择合适的客体分子,能够很好地平衡三维 MOFs 材料的

能量特性与钝感特性,从而为设计新型的高能钝感材料提供有价值的参考。

Chen 等^[28]以叠氮化钠和乙腈为原料,通过原位环加成反应合成了一种富氮杂化配体 5-甲基四唑(Mtta)。再以 Mtta 为配体,通过水热法合成了一种三维 MOFs 材料 $[\text{Cu}_4\text{Na}(\text{Mtta})_5(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ 。这种三维 MOFs 材料兼具较好的能量特性和钝感特性。更重要的是,该研究选择了环保无公害的锌离子作为配位聚合的金属中心,而非铅或汞等重金属元素;另一方面,作为配体的富氮杂环不含卤族元素,具有高含氮、低碳氢等特点,其分解产物多为清洁的氮气,燃烧产物无烟或微烟,具有环境友好性^[29-30],可以作为新一代绿色高能钝感材料。

4 结语

尽管含能 MOFs 材料的研究工作已取得一定进展,但同时也存在以下问题:(1)含能 MOFs 材料的骨架不够稳定,孔洞容易坍塌,不易获得目标性能;(2)含能 MOFs 材料仅停留在实验室研发阶段且制备成本有待降低,上述问题也是常规 MOFs 材料普遍存在且亟待解决的问题。截至目前,如何解决低感度和高能量这一对矛盾体,成为高能钝感材料所面临的技术瓶颈。可以预见,含能 MOFs 材料作为一个全新的研究领域,将为新一代高能、低感度的绿色含能材料提供一个崭新的研究思路。

参考文献

- [1] Kreno L E, Leong K, Hupp J T, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 1105-1125.
- [2] Horcajada P, Gref R, Baati T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 1232-1268.
- [3] Das M C, Xiang S, Chen B, et al. Functional mixed metal-organic frameworks with metalloligands[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(45): 10510-10520.
- [4] Chen B, Zapata F, Lobkovsky E B, et al. Luminescent open metal sites within a metal-organic framework for sensing small molecules[J]. Advanced Materials, 2007, 19(13): 1693-1696.
- [5] Nagarkar S S, Joarder B, Ghosh S K, et al. Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent metal-organic framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(10): 2881-2885.
- [6] Horike S, Dinca M, Tamaki K, et al. Size-selective lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with ex-

- posed Mn^{2+} coordination sites[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130(18): 5854-5855.
- [7] Bae Y, Snurr R Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(49): 11586-11596.
- [8] Wang C, Liu D, Lin W. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2013, 135(36): 13222-13234.
- [9] Yan Z, Li M, Li D, et al. High-spin versus spin-crossover versus low-spin: geometry intervention in cooperativity in a 3D polymorphic iron(II)-tetrazole MOFs system[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(33): 3960-3962.
- [10] Yang C, Kaipa U, Omary M A, et al. Fluorous metal-organic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2011, 133(45): 18094-18097.
- [11] Szafranowska B, Beck J. 5-Cyanotetrazolate as a ligand and linker in copper(II) complexes and coordination polymers[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(18): 3167-3177.
- [12] Joas M, Klapötke T M, Szmhardt N, et al. Synthesis and characterization of various photosensitive copper(II) complexes with 5-(1-Methylhydrazinyl)-1H-tetrazole as ligand and perchlorate, nitrate, dinitramide, and chloride as anions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(30): 9995-10003.
- [13] Garcia Y, Kahn O, Tuchagues J P, et al. Two-step spin conversion for the three-dimensional compound $\text{Tris}(4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole})\text{iron(II) diperchlorate}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38(21): 4663-4670.
- [14] Friedrich M, Gálvez-Ruiz J C, Klapötke T M, et al. BTA Copper complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(22): 8044-8052.
- [15] Wu B D, Zhang T L, Li Y L, et al. Energetic compounds based on 4-Amino-1,2,4-triazole (ATZ) and Picrate (PA): $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PA})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Zn}(\text{ATZ})_3](\text{PA})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2013, 639(12-13): 2209-2215.
- [16] Tong W C, Yang L, Wu B, et al. Preparation, crystal structure, and thermal decomposition of a novel nitrogen-rich compound $\text{Zn}_3(\text{ATZ})_6(\text{N}_3)_6$ (ATZ=4-amino-1,2,4-triazole, N%=61.7%) [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2014, 640(5): 980-985.
- [17] Bushuyev O S, Brown P, Hope-Weeks L J, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422-1425.
- [18] Bushuyev O S, Peterson G R, Hope-Weeks L J, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) as safer, structurally reinforced energetics[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(5): 1706-1711.
- [19] Liu X Y, Gao W J, Chen S P, et al. Environmentally friendly high-energy MOFs: crystal structures, thermostability, insensitivity and remarkable detonation performances[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(2): 831-836.
- [20] Gao W J, Liu X Y, Chen S P, et al. High-energy-density materials with remarkable thermostability and insensitivity: syntheses, structures and physicochemical properties of Pb(II) compounds with 3-(tetrazol-5-yl) triazole[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11958-11965.
- [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] Zhang J C, Yao D, Pang S P, et al. Taming dinitramide anions within an energetic metal-organic framework: a new strategy for synthesis and tunable properties of high energy materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1472-1480.
- [23] Qin J S, Zhang J C, Li S H. A highly energetic N-rich zeolite-like metal-organic framework with excellent air stability and insensitivity[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(12): 1500150(1-5)
- [24] Li S H, Wang Y, Pang S P, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [25] Adva Cohen, Yang Y Z, Cai Q, et al. Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(17): 6118-6126.
- [26] Zhang S, Liu X Y, Chen S P, et al. A new strategy for storage and transportation of sensitive high-energy materials: guest-dependent energy and sensitivity of 3D metal-organic-framework-based energetic compounds[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(26): 7906-7910.
- [27] Henssonow S F, Tennoe M T. UN Recommendations on the transport of dangerous goods[M]. New York, United Nations: Betascript Publishing, 2003, 615-630.
- [28] Feng Y Y, Liu X Y, Chen S P, et al. In situ synthesized 3D heterometallic metal-organic framework (MOF) as a high-energy-density material shows high heat of detonation, good thermostability and insensitivity[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(5): 2333-2339.
- [29] Drukenmüller I E, Klapötke T M, Stierstorfer J, et al. Metal salts of dinitro-, trinitropyrazole, and trinitroimidazole[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2014, 640(11): 2139-2148.
- [30] Rahm M, Brinck T. Kinetic stability and propellant performance of green energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(22): 6590-6600.