

特约专栏

# 后 CHNO 类含能材料的发展思考

黄 辉, 黄亨建

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 现代武器装备对含能材料提出了更高要求, 传统含能材料的发展遇到了新挑战。分析了传统 CHNO 类含能材料存在能量与感度及稳定性陷阱、贮能释能已接近极限等技术瓶颈。综述了国内外笼形化合物、氮簇化合物及聚合氮、金属氢等方面的新进展和研究动向。提出了基于炸药爆炸行为与反应速率调控的新技术, 运用多尺度设计理论和方法, 拓展了含能分子贮能体系的新思路, 主要包括基于原子组合的化学键贮能设计、基于分子组合的分子间贮能设计、基于微纳结构复合的贮能设计等途径, 探讨未来高能量密度含能材料 (HEDM) 的发展思路。

**关键词:** 含能材料; CHNO 类; 高能量密度材料; 笼形化合物; 氮簇化合物; 金属氢; 贮能设计

**中图分类号:** O69; TQ560.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)11-0889-07

## Insights into the Development for Post-CHNO Energetic Materials

HUANG Hui, HUANG Hengjian

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Modern warfare puts forward new requirements for weapon equipments, such as long-distance delivery, precision strike, high-efficiency damage and strong survivability, hence traditional energetic materials face unprecedented challenges. This paper reviews the main bottlenecks in the development of CHNO energetic materials, energy and sensitivity, stability contradictions, and energy storage-release limit. The research and development trends in cage compounds, nitrogen compounds, polymeric nitrogen, and hydrogenium at home and abroad are briefly introduced. Based on these ideas, new strategies are proposed to design energetic materials by multi-scale methods, and further expand the molecular energy storage system according to the explosion features of explosives and the control of reaction rate. Some potential design approaches to energy storage based on atomic combination, molecular combination and micro/nano-structure composites are recommended to carry out extensive and profound researches in energetic material fields.

**Key words:** energetic materials; CHNO; HEDM; cage compounds; nitrogen compounds; hydrogenium; energy storage design

## 1 前 言

含能材料是武器装备实现远程投送和高效毁伤的能量源, 其性能优劣直接决定了武器性能水平的高低。现代战争环境下, 武器装备对含能材料的发展提出了更高的要求: 一方面, 迫切需要高能量水平和高释能效率的新型高能量密度含能材料, 以提高武器弹药的毁伤效能; 另一方面, 迫切需要发展不敏感、高安全性的含能材料,

以降低武器弹药的易损性, 满足武器作战平台高安全性。如何突破现有含能材料发展的技术瓶颈, 满足现代武器装备高性能的军事需求, 需要不断探索和创新。众所周知, 从二战至今, 战争形态与作战模式、作战装备与平台都发生了重大变化, 而含能材料的发展却相对缓慢, 不能适应现代武器装备的要求。武器弹药中大量使用的依然是梯恩梯 (TNT)、黑索金 (RDX) 和奥克托今 (HMX) 等少数单质炸药, 可实际应用的新型高能量密度材料非常缺乏, 严重制约了武器装备的发展和性能的提升。

## 2 CHNO 类含能材料面临的主要问题和瓶颈

### 2.1 CHNO 类含能材料活力不再

目前已知的含能材料绝大多数是以  $\text{—NO}_2$  为致爆基

收稿日期: 2018-08-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11076002)

第一作者: 黄 辉, 男, 1961 年生, 研究员, 博士生导师

通讯作者: 黄亨建, 男, 1968 年生, 研究员, Email:

huanghengjian@caep.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.11.06

团的 CHNO 类含硝基化合物。从近代炸药发明到现在的 240 多年间,能获得广泛应用的单质炸药非常少(见表 1)。这是由于 CHNO 类含能材料分子只有 4 个元素,在分子设计和合成上可调节的空间很小,而需要综合考虑的因素又很多,诸如:能量、感度、安定性、相容性、成本、环保等,这些因素通常又相互制约,导致炸药分子合成成功的概率非常小;另一方面,炸药性能的考核验证与评价往往需要比较长的时间,武器弹药的使用要

求又十分苛刻,使得最终能够完全满足武器弹药使用要求的单质含能材料更少。对于一种新型含能材料,从研发、放大到应用需要进行一系列性能评估,周期长、步骤多、标准要求高。例如,苦味酸从合成到应用相距 114 年,TNT 则用了将近 39 年才实现应用。HMX 从合成到应用的周期相对较短,也花了十余年才获得应用,这主要归因于 HMX 是作为 RDX 的杂质发现的,而当时 RDX 已经得到应用。

表 1 几种典型炸药  
Table 1 Typical explosives

Time	Explosive	Discoverer	Characteristic	Application
1771	Picronitric acid (PA)	P · Wolff(England)	From natural mixing to artificial synthesis, open the way of modern explosives	1885 applicated, main explosive of World War I
1863	Trinitrotoluene (TNT)	Julius Wilbrand(Germany)	High explosive	1902
1887	Triaminotrinitrobenzene (TATB)	Jacson C C(USA)	High explosive	1960s
1899	Cyclotrimethylene trinitramine (RDX)	C Hengning(Germany)	High explosive	The end of 1930s
1941	Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX)	W E Beckmann(Canada)	High explosive	The end of 1950s
1987	Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)	A T Nilsen(USA)	High explosive	Not yet equipped for application
1998	1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)	Nikolai V(Sweden)	Low sensitive high explosive	Not yet widely applied
1999	Octanitrocubane(ONC)	Philip Eton(USA)	The cost is huge, and the measured value is far from the predicted value	Non application
2012 <sup>[1]</sup>	5,5'-Bistetrazole-1,1'-diol dihydrate (TKX-50)	Niko Fischer(Germany)	Energetic ions, green	Not yet applied

不仅如此,现有炸药性能提升也十分缓慢。从 TNT (密度  $\rho = 1.65 \text{ g/cm}^3$ , 爆速  $D = 6950 \text{ m/s}$ ) 到 HMX ( $\rho = 1.91 \text{ g/cm}^3$ ,  $D = 9100 \text{ m/s}$ ), 经过了 78 年, 能量输出只提高了约 80%; 再到 CL-20( $\rho = 2.04 \text{ g/cm}^3$ ,  $D = 9400 \text{ m/s}$ ), 又过了 46 年, 其能量只比 HMX 提高了 8%~10%, 而安全性大幅度降低, 以撞击发火能量评估, 安全性约降低了 80%(TNT: 撞击发火能量  $IS = 15 \text{ J}$ ; CL-20:  $IS = 3 \text{ J}$ , 撞击发火量越低, 其安全性越低)。由此可见, 现代含能材料不仅发展速度缓慢, 能量增加幅度也日趋缓慢<sup>[2]</sup>。

2.2 能量与感度及稳定性陷阱

能量与感度是炸药最重要的两项性能指标, 通常情况下, 能量越高的炸药, 其感度越高, 安全性越差。这导致了炸药能量与安全性之间相互制约, 难以平衡。图 1 给出了几种典型炸药的爆速  $D$ (能量的特征参数之一)与感度(特性落高  $H_{50}$ , 表现为 50% 发火概

率下需要的撞击能量)的关系。可以看出, 爆速越高的炸药其撞击能越低, 感度越高, 安全性越低; 反之, 爆速较低的炸药, 其撞击能较高, 安全性也较高。造成这一矛盾的主要原因是单质炸药的能量主要贮存于炸药分子之中, 能量高的分子其化学势能高, 分子的离解能低, 分子的稳定性必然降低, 因而感度增高, 安全性变差。因此, 存在能量与感度及稳定性的陷阱, 使得炸药的两项主要性能难以协调, 这阻碍了炸药的发展。

2.3 含能分子的贮能释能已接近极限

已知的含能分子主要是以—NO<sub>2</sub>为致爆基团的 CHNO 类硝基化合物。统计发现, 炸药分子贮存的能量与其密度存在正相关关系, 如图 2 所示。由于有机炸药存在密度上限(2.2 g/cm<sup>3</sup>), 使得其贮存的能量已经接近极限。董海山院士曾预测过: 以—NO<sub>2</sub>为致爆基团的 CHNO 类炸药的最大能量可能比 HMX 只提高 31%<sup>[2]</sup>。

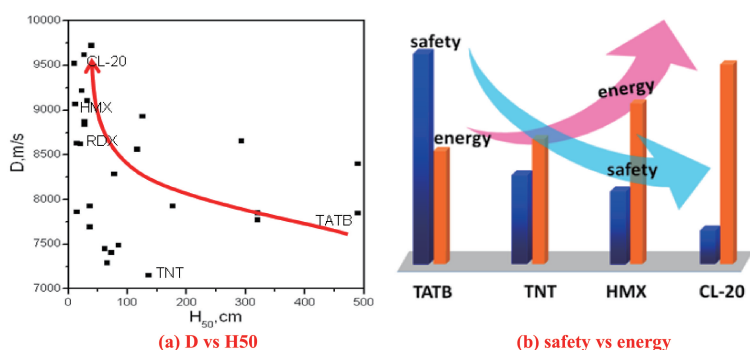


图 1 常见军用单质炸药能量与安全性的关系

Fig. 1 Relationship between energy and safety of common military pure explosives

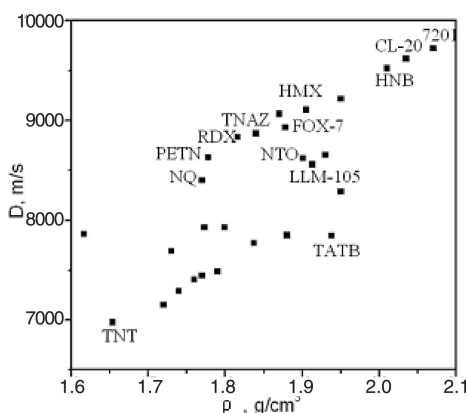


图 2 几种炸药能量与其密度的关系

Fig. 2 Relationship between energy and density of explosives

综上所述,传统 CHNO 类含能材料的元素组成和碳骨架分子结构特征决定了其贮能/释能方式主要是分子内或分子间的氧化还原反应,存在能量极限和能量与感度“陷阱”,难以满足未来战场对武器弹药的要求。急需寻找新型含能材料的贮能/释能方式,以突破传统 CHNO 类含能材料元素组成单一、存在能量极限等局限。

### 3 未来高能量密度材料的发展思考

为满足未来武器装备对含能材料的迫切需求,发展新一代高能量密度材料是必然出路,这一点,国内外学者早有共识。董海山院士<sup>[2]</sup>、王泽山院士<sup>[3]</sup>和于永忠先生<sup>[4]</sup>等都曾先后提出过高能量密度材料的发展建议与对策。

要突破现有 CHNO 材料体系和含能分子的能量极限,未来高能量密度含能材料有哪些可能的发展方向呢?国内外学者 40 多年来对此开展的论证和研究探索,主要包括以下几方面。

#### 3.1 笼形硝基化合物

典型的笼形硝基化合物包括以下几种: CL-20、ONC、三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、六硝基六氮杂金刚烷

(HNHAA)等。笼形硝基化合物作为高能量密度材料的主要代表,已被列入美国国防部关键技术计划。

美国学者 Liebman 等<sup>[5]</sup>提出了张力能概念,由于笼形分子中两个 C—C 键间夹角不是四面体 109.5°,如在 ONC 中两个 C—C 键间夹角为 90°,将产生很大的张力,张力能约为 657 kJ/mol,故 ONC 具有较大的生成焓,但这也影响了分子的稳定性,导致安全性降低。

#### 3.2 氮簇化合物及聚合氮

氮的原子量比碳大,以氮代替碳必然会有更高的密度,氮簇化合物分解产物为氮气,正好是良好的作功介质。目前为止,理论计算发现可能稳定存在的氮簇化合物有  $N_4$ <sup>[6]</sup>、 $N_8$ <sup>[7]</sup>、 $N_{60}$ <sup>[8]</sup>等。

美国 Los Alamos 实验室的 Ray Englke 研究小组<sup>[7]</sup>用自洽场理论计算了氮原子簇以及  $(CH)_{8-n}N_n$  [ $0 \leq n \leq 8$ ]立方烷的性能,认为其能量显著高于现有炸药。表 2 为  $N_8$ 立方烷的爆速和爆压计算值,结果表明, $N_8$ 的爆速和爆压比目前所有单质炸药都高,其爆压大约是 HMX 的 3 倍。

表 2  $N_8$ 立方烷性能计算结果与部分炸药性能比较Table 2 Calculation results of  $N_8$  cubic alkane properties compared with some explosives

Explosive	Density/ $g \cdot cm^{-3}$	Detonation velocity/ $m \cdot s^{-1}$	Detonation pressure/GPa
$N_8$ cubic	2.25	13920	114.6
alkane	2.45	14750	136.7
TNT	1.634	6928 (measurement)	19 (measurement)
HMX	1.877	9010 (measurement)	39 (measurement)
CL-20	2.044	9650 (measurement)	42 (measurement)

全氮化合物至今未合成出来,但在  $N_5$ 离子型化合物合成方面已取得了一些进展。1999 年美国 Christie 等<sup>[9]</sup>已合成出  $N_5^+AsF_6^-$ 。它是以 As 盐的形式存在的一种强氧化

剂, 稳定性差、低温能点燃, 需在  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  贮存。2000 年 Vij 等<sup>[10]</sup> 在乙腈等极性溶剂中高压电解对羟基苯基五唑, 检测到  $\text{N}_5^-$  的质谱峰; 2017 年南京理工大学胡炳成和陆明教授课题组制备得到了  $\text{N}_5^-$  的离子盐化合物<sup>[11]</sup>。

聚合氮也是颇具前景的高能量密度材料。1985 年, 国外预测在超高压和高温下氮原子能以共价键三维连接起来, 形成网状的新物质, 即聚合氮<sup>[12]</sup>。2004 年, 德国科学家在单键形式聚合氮制备上取得突破, 在 200 GPa、80 K 的低温高压下直接合成了透明单键立方相氮(金刚氮)<sup>[13]</sup>。这种单键立方相氮是一种无污染的高能量物质, 预测其爆炸当量是目前最好炸药的 5 倍左右<sup>[14-16]</sup>。近期, 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所极

端环境量子物质中心采用超快探测方法与极端高温高压试验技术, 以普通氮气为原材料, 成功合成了超高含能材料聚合氮和金属氮, 揭示了金属氮合成的极端条件范围、转变机制与光电特性等关键问题, 将金属氮的研究向前推进了一大步<sup>[17]</sup>。

### 3.3 金属氢

在极高的压力下, 所有材料都将变成金属。含能材料的本质是贮能和释能, 如能将气态物质压缩成金属态, 它将贮存巨大的能量, 然后在一定条件下激发还原成气态, 释放贮存的能量和作功介质(气体), 这就是金属氢作为超高能含能材料的设计思想, 如图 3 所示。

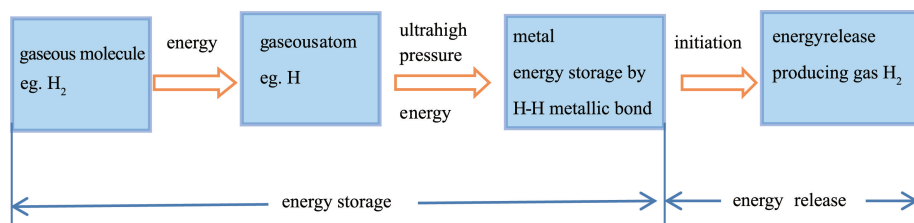


图 3 金属氢设计思想

Fig. 3 Design strategy for metallic hydrogen

金属氢是具有金属导电性的固态氢原子, 具有极高的能量密度, 约为 218 kJ/g, 比 HMX(5.53 kJ/g) 高约 40 倍, 是目前化学能最高的物质, 可谓是超高能炸药<sup>[2]</sup>。2017 年美国学者<sup>[18]</sup> 采用金刚石对顶压砧技术, 在超高压和超低温条件下首次成功制备出固态金属氢样品(图 4)。计算表明, 氢分子的金属化约需 300 GPa 以上的压力。虽然最后在泄压后样品的消失带来了不少疑惑, 但研究金属氢成为了很多材料研究者的追求。实际上, 金属氢的超高能还得益于氢是已知元素中质量最轻的元素, 使得其单位质量的能量最高。推而广之, 分子量较轻的气态物质均可采用极端条件制备超高能含能材料。

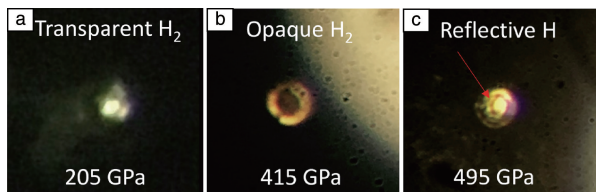


图 4 不同压力下氢的形态<sup>[18]</sup>

Fig. 4 Hydrogen stages at different pressures<sup>[18]</sup>

### 3.4 其它新途径设想

上述途径国内外学者探索了几十年, 任重而道远。除此之外, 发展新的高能量密度材料, 还有哪些途径呢? 作者认为, 可以基于炸药爆炸行为与反应速率调控技术,

运用多尺度设计方法, 拓展分子贮能体系, 以期突破现有 CHNO 分子体系能量极限。考虑 3 种可能的贮能设计途径: ① 基于原子组合的化学键贮能设计; ② 基于分子组合的分子间贮能设计; ③ 基于微纳米结构复合的贮能设计。

#### 3.4.1 基于原子组合的化学键贮能设计

基于原子组合的化学键贮能设计主要包括两种途径: 一是基于现有碳骨架 CHNO 体系, 继续寻找高能量密度的新分子, 这在今后相当长时间可能仍是含能材料研究的主流方向; 二是寻找用高能元素取代 C, H, O 的新结构, 设计思想是对当前 CHNO 含能材料分子结构进行改良优化。基本思路是以 B, Si, F 等元素取代现有含能材料中的可燃元素和氧化元素(C, H, N, O), 从而突破现有含能分子的密度极限和能量极限<sup>[2]</sup>。中北大学刘玉存课题组最近采用 F 原子取代 TNT 苯环上的氢原子, 获得了一种新型高能低感熔铸炸药, 其晶体密度  $1.80\text{ g/cm}^3$ , 理论爆速高达 8200 m/s, 明显高于传统的 TNT, 且熔点和感度与 TNT 相当。

#### 3.4.2 基于分子组合的分子间贮能设计

##### (1) 炸药共晶结构

共晶炸药是将不同种类炸药分子通过分子间非共价键作用力, 结合在同一晶格中, 形成具有特定结构和性能的多组分分子晶体<sup>[19, 20]</sup>。共晶作为一种结构形式, 能



够有效克服原化合物的缺陷, 并赋予化合物新的性能。该设计思想是在分子水平进行有序的结构复合, 突破以原子为单元的分子结构设计框架, 发展以分子为单元的炸药晶体结构设计思路。共晶炸药已逐渐发展成为构筑新型含能材料并调控其性能的一种有效策略。共晶炸药还能够有效调和炸药能量与安全性之间的矛盾, 对炸药能量和安全性的匹配具有重要意义, 甚至能够使炸药的性能发生显著变化, 产生超越原有单一组分的性能。2011 年, 美国 Matzger 研究团队<sup>[21]</sup>报道了 CL-20/TNT 共晶炸药(摩尔比 1:1), 该共晶结构有效降低了 CL-20 撞击感度, 提高了其安全性(图 5)。另外, 该小组于 2015 年<sup>[22]</sup>获得的过氧化酮(DADP)与三硝基三碘(TITNB)共晶(图 6), 是首个感度性能发生突变的共晶, 共晶的撞击感度均低于单组分, 原因在于分子间产生了较强分子间作用力, 且具有  $\pi$ - $\pi$  堆积的层状结构, 提高了分子的稳定性。鉴于含能材料的性质(爆轰性能和安全性能等)与分子的结构密切相关, 采用共晶策略形成的新晶体是有望获得预期性能的新型功能性含能材料, 成为了目前含能材料领域的研究热点。

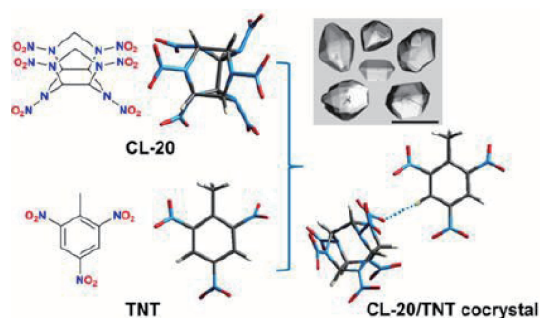


图 5 CL-20/TNT 共晶结构示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 5 Schematic of the structure for CL-20/TNT cocrystal explosive<sup>[21]</sup>

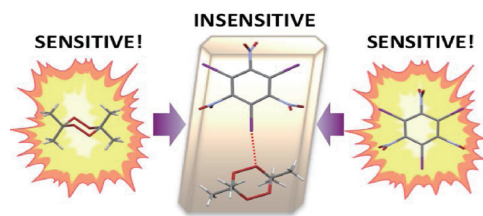


图 6 DADP/TITNB 共晶撞击感度性能示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 6 Schematic of the impact sensitivity of DADP/TITNB explosive<sup>[22]</sup>

## (2) 金属有机复合结构

金属有机化合物近年来取得了良好进展, 通过较好地设计微纳米孔洞结构或框架结构<sup>[23, 24]</sup>, 如向孔洞中填充含能材料或者以含能配体参与构筑框架结构, 可获得一类新型金属有机复合结构含能材料。其设计思想是, 将金属与有机含能材料以接近分子混合的状态进行复合,

构建新的贮能体系, 达到高度可调的能量释放并同时具备低敏感性, 大幅提高材料的能量释放率。制备金属有机复合结构含能材料有以下 3 种技术途径。

第一种途径是将高活性金属嵌入多孔结构材料以获得高能量密度, 同时使能量释放更充分。金属化含能结构复合材料就是这种途径的一个典型例子。这种材料由高活性金属和少量高性能聚合物等组成, 密度可达  $2.3 \text{ g/cm}^3$  以上(可调)。基于这种材料设计的含能破片及弹头, 在高速侵彻碰撞条件即可发生点火爆炸, 释放出高能量而实现对目标的毁伤, 毁伤威力可达传统弹头的 2.0~2.5 倍。

第二种途径是主客体限位填充<sup>[25]</sup>。例如, 纳米多孔硅、泡沫铝等三维网络结构的孔道可以用于填充富氧组分或者其他炸药分子(如三硝基甲烷(TNM)、六硝基乙烷(HNE)等)形成主客体含能材料。这种形式的含能材料利用了不同层级尺寸效应来充分释放含能材料的能量, 提升其能量利用率。然而, 目前主客体含能材料的研究主要是向非含能骨架中填入含能组分, 赋予其含能性质。实际上可以借鉴这种技术手段, 将高能燃烧剂(如铝粉、硼粉等)填充于含能骨架中, 可能会得到性能更加出色的新型含能材料。

第三种途径: 含能金属有机框架 MOFs 复合结构。MOFs 是金属有机骨架(metal organic frameworks)复合物, 是由金属中心离子或金属簇与桥连的有机配体通过自组装连接形成的具有周期性网络结构的晶态多孔材料。MOFs 通常用于吸收氢气、氨气等气体, 在催化领域研究较多<sup>[26, 27]</sup>, 其配体通常也不含能。若能将其配体替换为含能配体, 得到的就是含能配位聚合物, 在此基础上设计 3D 含能 MOFs 复合物, 可能是一个获得高能量密度含能材料(HEDM)的新途径。已有研究者在这方面开展了探索, 取得了一定的进展, 如图 7 所示<sup>[28]</sup>。

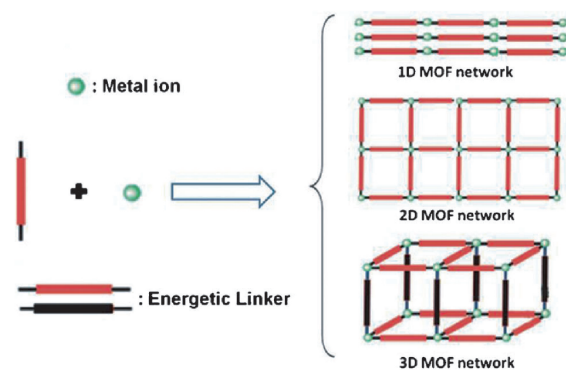


图 7 含能 MOFs 结构网络设计<sup>[28]</sup>

Fig. 7 Design strategy for energetic MOFs network structures<sup>[28]</sup>

实际上, 以上 3 种途径也可统称为主客体含能材料。除此之外, 也可以通过对主体骨架组分进行设计, 基于

超分子组装,采用混合配体级配策略,将不同特征的配体组装到骨架中。例如以高配位高氮配体形成的高维网络,配合富氧含能配体可提高材料的氧平衡。

### 3.4.3 基于微纳米结构复合的贮能设计

#### (1) 纳米尺度复合材料

基于单质炸药的纳米炸药和纳米复合炸药研究较多,不再赘述。这里主要介绍纳米燃料,其设计思想主要是从“尺寸效应”来设计传质和传热,使传质的输运距离更短,热传导转变为热对流,提高传热效率,从而显著提高反应速率。例如,组分为纳米尺寸的超级铝热剂(MIC),其反应速度可加快两个数量级,国内外主要探索其在火工品中的应用<sup>[29-32]</sup>。

#### (2) 纳米多孔硅复合含能材料

美国和德国先后于 1992 年和 2001 年报道了多孔硅/浓硝酸、多孔硅/液氧的爆炸现象<sup>[33, 34]</sup>。作者研究组与重庆大学合作于 2004 年报道了这方面的研究结果,证实纳米多孔硅含能材料的可行性<sup>[35]</sup>。其基本原理是,利用 Si 密度大、热焓高的特点,将 F、O 等致爆元素填充在多孔骨架内,构造 Si 基纳米复合结构含能材料。根据计算,多孔硅爆炸能量达 28 kJ/g,大约为 TNT 的 5 倍左右。目前实测结果表明多孔硅含能材料的能量只相当于 2 倍多 TNT 当量,但超高的比表面积使其反应传播速率达到 3000 m/s<sup>[36, 37]</sup>,且便于制作成集成电路芯片(图 8)。多孔硅含能材料在微推装置、自毁装置方面具有很好的应用前景<sup>[38]</sup>。

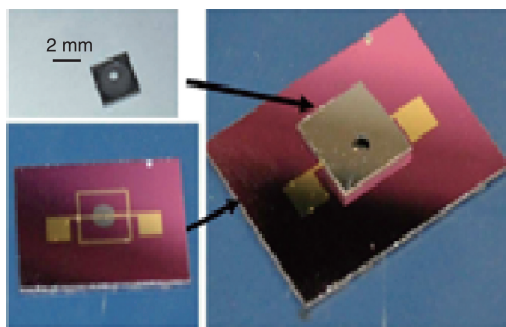


图 8 多孔硅芯片照片<sup>[37]</sup>

Fig. 8 Image of the porous silicon chip<sup>[37]</sup>

#### (3) 多相复合层状结构

多相复合层状结构含能材料的设计主要是以分子间作用为基础,结合分子自组装原理,期望构建出一些具有复合微结构的能量储存单元,使含能材料产生全新的性能和应用。例如,可以设计“三明治”分子片层结构<sup>[39]</sup>,有序构建含能材料的氧化剂原子片层和还原剂原子片层(图 9),利用硼/钛等的氧化还原反应、镍/铝等的合金化反应放出热量。

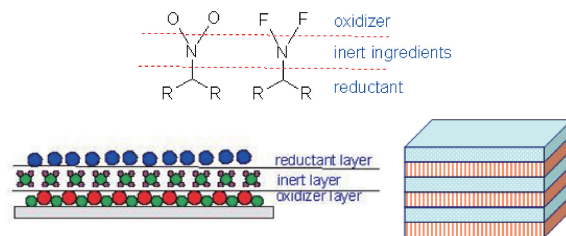


图 9 分子片层构成的“三明治”型含能材料

Fig. 9 A “sandwich” type of energy material composed of molecular layers

微纳米含能桥起爆芯片是这类材料的典型实例。传统桥路由单一的电化学作用,而含能桥通过电能-化学能综合作用,大幅度提高了爆炸效能。研究表明,在影响含能桥性能的众多因素中,应重点协调叠层厚度和预混层厚度的矛盾<sup>[40, 41]</sup>。

当然,基于上述几种贮能设计的途径和方法,可以结合其应用方向、使用需求及场景条件等,具体分析进行选择,不能一概而论。

## 4 结 语

现有 CHNO 类含能材料由于其体系的局限性遭遇了发展瓶颈,迫切需要研究和探索新一代高能量密度材料的设计理论和方法途径。需要概念创新及理念上的突破,从含能材料贮能释能的本质出发,探索新的颠覆性贮能方式和实现途径。

未来高能量密度材料可能具有以下特点:

(1) 成键特点:可能从传统 C—C 和 C—N 键向 N—N 和 N=N 高张力键能体系发展。

(2) 能量来源方式:从传统的分子化学能向结构键能转变,如能级储能、相变储能和多重结构储能等方式。

(3) 制备方式:从传统化学合成方式向凝聚态物理极端条件方式发展,如高压、高温、高辐射等多种方式,创造新型高能材料。

(4) 结构稳定策略:从单一分子结构稳定向多重键作用和多尺度稳定方式发展。

瑞典国防研究院曾预言:“当含能材料(炸药)的能量突破现有弹药用的 3~5 倍时,战争将发生革命性的变化,现有战争和军事理论发生颠覆,一切军事目标将变得十分脆弱。”期待新的高能量密度材料早日实现!

致谢:本文学习了董海山院士当年的报告。感谢中国工程物理研究院化工材料研究所李金山研究员、张朝阳研究员、蔡华强博士、刘渝博士、蒋小华研究员、黄明研究员等对本文相关部分提供数据和计算等。

## 参考文献 References

- [1] Fischer N, Izsák D, Klapötke T M, et al. *Chemistry-A European Jour-*

- nal[J], 2012, 18(13): 4051–4062.
- [2] Dong Haishan(董海山). *Chinese Journal of Energetic Materials (supplement)* (含能材料(增刊))[J], 2004, (A): 1–11.
- [3] Wang Zeshan(王泽山). *Chemical Industry Times* (化工时刊)[J], 1995, 7: 3–8.
- [4] Yu Yongzhong(于永忠). *Engineering Sciences* (中国工程科学)[J], 1999, 1: 91–94.
- [5] Liebman J, Greenber A. *Chemical Reviews*[J], 1976, 76: 311–365.
- [6] Lee T J, Rice J E. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1991, 94: 1215–1221.
- [7] Engelke R, Stine J R. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1990, 94 (15): 5689–5694.
- [8] Manaa M R. *Chemical Physics Letters*[J], 2000, 331: 262–268.
- [9] Christe K O, Dixon D A, McLemore D, et al. Quantitative scale for the strength of Lewis acid and on the reaction of  $\text{H}_2\text{F}^+$  with  $\text{HN}_3$  and the synthesis and characterization of  $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ [R], America: Accessions Document, ADA408590XAB, 1999.
- [10] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Chemistry of N-F containing HEDM materials and Lewis acidity of LiF[R], America: Accessions Document, ADA408393, 2000.
- [11] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. *Science*[J], 2017, 355: 374–376.
- [12] Martin R M, Needs R J. *Physical Review B*[J], 1986, 34: 5082–5092.
- [13] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojani I A, et al. *Nature Materials*[J], 2004, 3: 558–563.
- [14] Talawar M B, Sivabalan R, Asthana S N, et al. *Fizika Goreniyai Vzryva*[J], 2005, 41: 29–45 (in Russian).
- [15] Samartzis P C, Wodtke A M. *International Reviews in Physical Chemistry*[J], 2006, 25: 527–552.
- [16] Silvera I F, Dias R, Noked O. *Journal of Low Temperature Physics*[J], 2017, 187: 4–19.
- [17] Jiang S, Holtgrewe N, Lobanov S S, et al. *Nature Communications* [J], 2017, 9: 2624.
- [18] Panga P D, Silvera F. *Science*[J], 2017, 335: 715–718.
- [19] Bond A D. *Crystengcomm*[J], 2007, 9: 833–834.
- [20] Ochoa F L, Pérez G E. *Supramolecular Chemistry*[J], 2007, 19: 553–557.
- [21] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. *Crystal Growth & Design* [J], 2012, 12: 4311–4314.
- [22] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137: 5074–5079.
- [23] Alexander M S, Omar K F, Karen L M, et al. *Inorganica Chimica Acta* [J], 2010, 364: 266–271.
- [24] Dai X, Shi X W, Huo C G, et al. *Thermochimica Acta*[J], 2017, 657: 39–46.
- [25] Cai H Q, Yang R J, Yang G C, et al. *Nanotechnology*[J], 2011, 22: 305602.
- [26] Dipendu S, Deng S G. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2010, 348: 615–620.
- [27] Qasem N A A, Mansour R B, Habib M A. *Applied Energy*[J], 2018, 210: 317–326.
- [28] Zhang Q H, Shreeve J M. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2014, 53: 2–5.
- [29] Sullivan K, Young G, Zachariah M R. *Combustion and Flame*[J], 2009, 156: 302–309.
- [30] Phil D. Investigation interstitial composite(MIC) materials for electrically initiated lead free primers[R], America: Accessions Document, ADA480874, 2004.
- [31] Séverac F, Alphonse P, Estève A, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22: 323–329.
- [32] Fathauer R W, George T, Ksendzov A, et al. *Applied Physics Letters* [J], 1992, 60: 995–997.
- [33] Kovalev D, Yu V, Timoshenko, et al. *Physical Review Journals*[J], 2001, 87: 1–4.
- [34] Huang Hui(黄 辉), Wang Zeshan(王泽山), Huang Hengjian(黄亨建), et al. *Journal of Explosives and Propellants*(火炸药学报)[J], 2005, 8: 9–13.
- [35] Piekiet N W, Morris C J, Currano L J, et al. *Combustion & Flame* [J], 2014, 161: 1417–1424.
- [36] Currano L, Churaman W, Becker C. *Nanoporous Silicon as a Bulk Energetic Material*[C]//Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference 2009; IEEE, 2009: 2172–2175.
- [37] Churaman W A, Morris C J, Currano L J, et al. *On-Chip Porous Silicon Microthruster for Robotic Platforms*[C]//The 17<sup>th</sup> International Conference on Solid-state Sensors; IEEE, 2013: 1599–1602.
- [38] Ramachandran R, Churaman W, Lunking D, et al. Characterization of energetic porous silicon for a microelectromechanical system(MEMS)-based solid propellant microthruster [R], America: Accessions Document, ADA608703, 2014.
- [39] Zhang C Y, Cao X, Xiang B. *The Journal of Physical Chemistry B* [J], 2010, 114: 22684–22687.
- [40] Wang L, He B, Jiang X H. *Combustion Science Technique*[J], 2010, 182: 1000–1008.
- [41] Wang Liang(王 亮), He Bi(何 碧), Jiang Xiaohua(蒋小华). *Initiators & Pyrotechnics*(火工品)[J], 2009, 2: 1–4.

(编辑 张雨明)