

综述

# 合成超级高能量密度材料途径的探索

于永忠

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**[摘要]** 高能炸药的发展可以看做经 TNT, RDX, HMX 三个阶段, 而现在进入以 CL-20 为标志的第四个阶段, CL-20 的能量密度增益也仅大于 HMX 约 10%; 文章举出了量子化学家们对可能的超级高能量密度材料八氮杂立方烷性能所做的引人注目的计算结果, 并强调新的氮同素异形体将是最有希望的超级高能量密度材料。最近在质谱谱线中发现了  $N_5^+$ , Christe 制得了  $N_5^+$  的盐。

关于聚合氮  $N_n$ ,  $n$  为一个很大的数字,  $N$  原子均以共价键相结合而成为三维的网状结构, 它是最值得重视的, 有可能成为下一世纪威力最大的超级高能量密度材料。

**[关键词]** 高能量密度材料; 氮原子簇; 聚合氮

## 1 引言

高能量密度材料是用作炸药、推进剂和火工品高能量组份的化合物。这类材料用于所有战略武器系统和战术武器系统, 在所有兵种装备中使用。

高能量密度材料的性能略有改进, 都会对武器系统的性能有极大的影响。关于高能量密度材料性能改进对武器效能的增益, 国内外均有详细的记述。

含能材料的发展经历了 TNT (梯恩梯)、RDX (黑索今)、HMX (奥克托今) 三个阶段, 现在为世界各国普遍重视的 CL-20 标志着含能材料的发展已进入第四个历史阶段, 但 CL-20 的能量密度比 HMX 也只提高了约 10%。

为了下个世纪初全新的武器系统的需求, 大幅度提高能量和使用性能, 相当于含能材料发展的第五个阶段的超级高能量密度材料 (SHEDM) 的研究和开发势在必行。这些工作主要将在 21 世纪初叶进行, 但其理论基础和前期预研工作应当从现在立即着手, 因为预计理论基础和必要的新技术的建立将需要相当长的一段时间。

新型高能量密度材料可以通过传统的与革新的两种途径进行。

所谓传统的途径是通过有机硝基化合物化学的研究来改善其性能。但是, 人们熟知, 在同一分子中为提高能量而引入的爆炸性基团的增多与稳定性有矛盾。合成一个既能能量密度高而又稳定性好的化

合物, 机率是很小的。二次世界大战后历时 40 余年才出现了一个 CL-20。今后若想再提高能量密度几个百分点也将是非常艰苦的。当然, 这方面的研究仍需坚持不懈地做下去。

革新的途径: 超脱传统概念的束缚, 选择少数风险性很高的方案, 以便大幅度提高 HEDM 的性能, 也就是预期超级 HEDM 的出现。这方面的设想有化学束缚的激发态化合物, 高能亚稳态物质的研究, 复合体能量学的建立, 以及同核异性体 (Nuclear isomer) 作为 HEDM 的可能性的研究等。

这些革新的途径应当引起我们极大的重视。

## 2 国内外研究情况及对比分析

### 2.1 国外研究情况

由于高能量密度材料具有一般含能材料不具备的特性, 因而受到各国的高度重视。例如, 美国已将发展高能量密度材料列入国防部关键技术计划, 并不断增强投资强度。原苏联也有一个庞大的发展高能量密度材料的科研计划, 而且在某些方面比西方先进。英国和法国也不例外, 并与美国存在着合作关系。其他一些国家, 包括日本、以色列、澳大利亚、瑞典、加拿大、德国、瑞士、韩国、印度等都在积极开展高能量密度材料的研究工作。

列入美国国防部关键技术计划的高能量密度材料主要有: CL-20、TNAZ (三硝基氮杂环丁烷)、HNHAA (六硝基六氮杂金刚烷) 和 GAP (聚叠氮

**[收稿日期]** 1999-07-19

**[作者简介]** 于永忠 (1924-), 男, 黑龙江齐齐哈尔市人, 北京理工大学教授, 博导

缩水甘油醚)。这些化合物除 HNHA 均已合成出来, 现正在进行放大试验和结合武器开展应用研究。

此外, 美国还提出全新概念的设想。从 80 年代中期开始, 在化学束缚激发态物质、亚稳态物质、超价态物质、应力态物质等诸多方面, 广泛地开展了新的高能量密度物质的研究。这些化合物在化学上多是原子簇, 离子簇, 分子簇类化合物, 研究是从量子化学计算开始, 预测其键结构, 能量和它的稳定性, 然后准备应用现代物理技术实现其合成。

美国对亚稳态化合物的基础理论研究已经进行了不少的工作, 如美国空军科研局与 Florida 大学量子化学家 Bartlett 小组签定自 1990 年起为期 3 年的合同, 对于高能亚稳态分子的稳定性进行了理论计算研究, 发表了一系列文章<sup>[1]</sup>, 美国的 LANL 的 Engelke R<sup>[2]</sup>等也自 90 年代开始对氮原子簇化合物 N<sub>4</sub>、N<sub>6</sub>、N<sub>8</sub> 进行了理论计算研究。这些理论计算研究结果表明有可能合成出亚稳态的氮原子簇化合物, 但怎样合成这些化合物尚未论及。国内外对 N<sub>8</sub> 立方烷所作的计算结果如下表<sup>[3]</sup>, 最后一栏则为 CL-20 和 HMX 的有关数据, 以便对比。

表 1 N<sub>8</sub> 爆轰参数计算值及 CL-20 和 HMX 对比数值 (设 ρ<sub>0</sub> = 2.25g/cm<sup>3</sup>)

Table 1 Calculated detonation parameters for N<sub>8</sub>, and referential values for CL-20, HMX

	Tiger*	ESP*	VLW*	CL-20	HMX
P (GPa)	114.6	131.3	146.0	43.2 (实测)	39.1 (实测)
D (m/s)	13920	15245	16835	9600 (实测)	9000 (实测)

\* 为不同的状态方程代码。

预测的 N<sub>8</sub> 爆压比 CL-20 增加 3 倍以上, N<sub>8</sub> 的爆速则远超过万米以上。

N<sub>8</sub> 作为推进剂性能参数, 用我国的 VLW 状态方程代码计算结果如表 2。

表 2 N<sub>8</sub> 作为推进剂计算的性能参数

Table 2 Calculated performance parameters for N<sub>8</sub> as a propellant

	N8	HMX
Si	475.1	265.7
Tc	11087	3417
Te	5958	1547
U	4658	2606

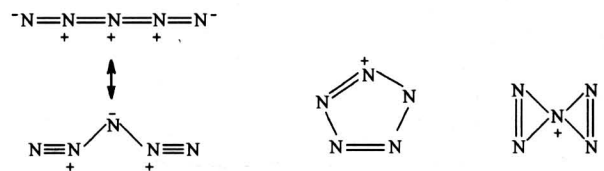
Si 为比冲 (S), Tc 为燃烧室温度 (K), U 为排气速度 (m/s), Te 为出口温度 (K)。

虽然这些计算是定性的, 有一些假设在里面, 但也可以看出, 如能实现 N<sub>8</sub> 合成, 其性能是多么优越。

近年来, C<sub>60</sub> 原子簇研究取得了一日千里的惊人进展, 使人们联想到 N 原子也能否形成 C<sub>60</sub> 这样的球形原子簇, 用超大计算机进行的模拟计算证实 N<sub>60</sub> 以及 N<sub>70</sub> 能够存在。日本的日产汽车公司与日本工业技术院物质工学研究所于 1994 年签订了合同, 为研制 21 世纪的推进剂而开始了 N<sub>60</sub> 原子簇的合成研究。预测其性能将比液体氢氧推进剂的比冲提高 20%, 而达到 550 秒<sup>[4]</sup>。

日本这方面的最近报道<sup>[5]</sup>是, 从三叠氮基三聚氰酸出发, 以 Nd:YAG 激光 (波长 355 nm) 照射, 起爆后用 MS/MS 进行分析, 得到了质量为 14 × (5~10) 的 N 原子簇的谱线, 以 N<sub>5</sub> 为主, 并论证了这些氮原子是以共价键相连接的。

N<sub>5</sub> 原子簇阳离子, 有以下几种可能的结构:



最近美国 Christie 报道了 N<sub>5</sub><sup>+</sup> 以 ASF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的盐而存在<sup>[6]</sup>, 具有强烈爆炸性。这是在化学史上自 N<sub>3</sub> 以后百年来第一次得到了 N<sub>5</sub> 分子, 这是氮原子簇化学很大的一个进展。他们继续寻求更稳定的纯氮的分子 N<sub>5</sub><sup>+</sup> N<sub>3</sub><sup>-</sup>。

这些研究结果表明, 由理论计算向实践合成迈出了可喜的一步。很值得重视的还有, 美国 LANL 的 Mailhot 等人提出了“聚合氮”(Polymeric nitrogen)这一全新的概念<sup>[7]</sup>, 他们的设想已进入初步实验阶段<sup>[8]</sup>。他们认为在超高压、高温下氮原子能以共价键三维地连结起来, 而成为网状的新物质, 并计算表明在常温常压下这样的聚合氮是亚稳态的, 估算当这种聚合氮起爆时, 将发出巨大的能量。

这个概念的基本点是, 将氮原子均以共价键连结起来, 则同一体积中所贮存的能量大得多, 同一体积中氮原子的密度也大得多, 因此, 估计能量密度比起通常的含能材料要高达 3 倍之多<sup>[8]</sup>。

他们用 Diamond Anvil Cell 做合成的工具, 这是关键技术, 用 Raman 光谱等手段检测。现在观测到在这样条件下 N 的状态方程与过去发表的状

态方程已完全不同。

看来这是关于 N 用作 HEDM 的非常有希望的新进展，因为它并不要求  $N_{60}$  那样具有一定的几何形状，而要求以网状连结起来，也许聚合氮比  $N_{60}$  能早日实现，这是很值得及早进行探索的新概念新方向。这方法得到的东西是一类新的物质，作者还声称，元素周期表中的第一、二列元素都可能以网状结构聚合起来。

## 2.2 国内具备的研究条件

自 60 年代以来，经过核炸药和常规武器两方面的需要，我国已培育造就了一支有相当高水平的含能材料技术队伍，合成了 80 余种高能化合物，其中爆速超过 9000m/s 的 18 个以上，而同期国外报道的也仅有十余个。美国近年来报导的新高能化合物大部分已由我国在 60、70 年代合成过（详见表 3），就是最近风靡全球的 CL-20，早在 1979 年我国就有了这个化合物结构的设想，合成得到过类似结构化合物 797#，并于 1994 年，北京理工大学独立地在我国首次合成出 CL-20。其后合成工艺的优化迅速取得进展，现已进行放大试验。

表 3 国内外含能材料合成时间对比

Table 3 Contrast of time for the synthesis of energetic materials in China and other countries

序号	化合物名称	国外发表时间	中国合成时间
1	美国 K-6 (中国 662)	1987	1966
2	六硝基苯	1978	1964
3	四硝基甘脲	1976 (法)	1965
4	7201	90 年代初	1972
5	美国 DNNC (中国的 7610)	1982	1976
6	美国 HCO (中国的 7507)	80 年代初	1975
7	美国 K-56	1987	70 年代初
8	美国 TNAD	80 年代	70 年代初
9	美国 CL-15 (中国的 7203)	1982	70 年代初
10	美国双环 HMX	1987 (阶段成果)	
11	美国 CL-20	1987	1994

从我国现有的基础出发，按传统的方法研究 HEDM 可以继续取得进展，但距超级 HEDM 的要求将相差甚远。利用国内现有 HEDM 研究的基础，按照创新计划的精神，选择革新的线路，进行有关超级 HEDM 的基础理论研究和进行学科交叉，采用全新的技术，对于探索和开拓新的领域将是大有

希望的。

最近我国关于氮原子簇的研究，由固体表面物理化学国家重点实验室与厦门大学化学系，在他们自制装置上，以激光溅射的方法首次产生了  $N_4$  到  $N_{14}$  各偶数氮原子簇，还有  $N_{21}$  离子，获得了记录它们的飞行时间的质谱<sup>[9]</sup>，这是可喜的进展。

## 3 超级高能量密度材料研究方向探讨

我们必须在“十五”计划中，也就是在进入 21 世纪的时候，认真地将超级 HEDM 的研究开展起来。但鉴于我们国家的实际情况，我们应当在发达国家已经做的理论工作和探索性工作的基础上有选择地开展研究。

在各种可能的 SHEDM 中，以氮原子为基的聚合物、氮原子簇化合物等具有较多的优势：有相当宽厚的理论基础工作，量子化学计算表明一些原子簇能以亚稳态存在；将 N 原子连结起来的技术原则上已经找到，即激光为主的高活化方法和超高压的聚合方法等；能量密度的增益相当高；爆轰产物是清洁的，有开发为民用超级燃料的潜在的可能性。

### 3.1 聚合氮的研究

聚合氮已如前述是一类全新的物质，氮原子在超高压和必要的温度条件下连结为网状的、三维结构的固体，对这类物质没有一定的几何形状的要求，估计其合成比  $N_{60}$ 、 $N_{70}$  较容易实现。现在实验室小规模的合成用 Diamond Anvil Cell 的方法，更大规模的合成有可能用冲击波的方法，还有可能用超高压压机进行放大试验<sup>[7]</sup>。

聚合氮不仅可用作超高能量的爆炸能源、推进剂，还可以做清洁的高能燃料。

### 3.2 氮原子簇的合成研究

先从具有亚稳态结构的  $N_6$  开始，关于稳定的  $N_6$  的结构已有计算工作表明<sup>[2]</sup>，进而研究  $N_8$  立方烷的合成。在此过程中同时注意探索更高层次的氮原子簇的生成，例如  $N_{20}$  等，这将是构成  $N_{60}$ 、 $N_{70}$  的基本单元结构，最终实现可以实际应用的从  $N_6$  到  $N_{60}$  的系列性的氮原子簇超级 HEDM。最近 Christe 报道的  $N_5^+ AsF_6^-$  合成成功，是继  $N_3$  合成之后百余年来的一个令人振奋的新进展。

### 3.3 超级 HEDM 基础理论研究

在传统的 CHON HEDM 的结构与性能的定量关系研究的基础上，要在更深的层次上研究原子簇

化合物,重点是 N 原子簇的键合和结构形成与稳定性的关系。应用现代量子化学的方法现在已经能够计算  $N_6$  的 6 种可能的结构的稳定性,但怎样能合成出其中稳定性好的两种  $N_6$  结构的理论指导还没有。具体的合成方法还不得不靠实践摸索,但这样一直是事倍功半,其实远不止事倍功半,传统的 HEDM 是在几十甚至几百个有资格的化合物中才能选出一个可供实用的具有优越性能的化合物。探索超级 HEDM 更加艰巨,更迫切需要现代科学理论和新技术的应用。当代科学队伍的主流不会专注地研究超级 HEDM 的问题,所以本项目需要一部分能运用现代量子化学理论,掌握当代计算技术的高级人才和相应的技术设备来专攻本项目面临的课题。这是本项目重要的子课题,其最终研究结果是在促进新的超级 HEDM 的发现和实现合成,并将逐步建立和完善一门新的分支学科,可称之为分子能学 (Molecule Energetics),或更广泛地包括了和原子簇以及复配材料的复合体能学 (Matrix Composite Energetics)。

#### 4 结 语

有关 HEDM,尤其是推进剂,摆在我们面前的紧迫任务很多,我们国家的人力、物力条件也有

限,本文提出的工作似乎可以从长计议。但从战略上考虑这方面的工作已到了刻不容缓的地步。西方发达国家至少比我们早走了 15 年,他们近来才开始发现有希望的途径,才开始要拿到新东西,因为这方面的研究需要很长时间的理论基础的准备,人才的成长和先进技术的掌握。我们现在如果还不开始着手做这方面研究工作的准备,则我们和发达国的差距可能越来越大。

#### 参 考 文 献

- [1] Laudadale W J, Stanton J F, Bartlett R J, et al. *J. Phyl. Chem*, 1992, 96, 1173~1178
- [2] Engelke R. *J. Phys. Chem*, 1992, 96, 10789~10792
- [3] 龙新平, 蒋小华, 吴雄. 火炸药论文集 [C], 中国兵工学会炸药专业委员会四届二次学术年会, 1997
- [4] 日本产经新闻, 1994
- [5] 松永猛裕. 日本工业火药学会 [C], 1998 年春季年会
- [6] Mailhiot C. Yang L H, McMahan A K. *C & EN JAN* 25, 1999
- [7] Loxenzana H E, Yoo, C S, Mailhiot C, et al. *Phys. Rev. B*, 1992, 46 (22): 14419
- [8] Lorenzana H E, Mailhiot C. UCRL-ID-123644, DE 96010714, 1996
- [9] 黄荣彬. 化学通报, 1995, (3): 39

## Exploration for the Synthesis Route of Superior High Energy Density Materials (SHEDM)

Yu Yongzhong

(Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

**[Abstract]** The development of high explosives could be reviewed as TNT, RDX, and HMX as three historical stages, and now we are coming in the fourth stage which marked by the appearance of CL-20. However, the increment of energy density of the CL-20 is only about 10% greater than that of HMX.

For the needs of the improvement of the weapon systems in the next century, it is necessary to search and develop the superior high energy density materials, and it would be some quite new classes of substance.

Performance of nitrogen cluster, such as octaazacubane  $N_8$ , was calculated by quantum chemists and demonstrated its remarkable prospects, which is represented as an example of the imaginary SHEDM. And it was emphasized that new allotropic forms of nitrogen  $N_n$  would be the most promising substance as SHEDM. Recently  $N_5^+$  was found in the MS, and it is already prepared as a salt by Christe.

Nitrogen polymer  $N_n$ , in which n is a large number and N atoms are connected by covalent bonds in a three dimensional net structure just as a polymer, is should be paid the greatest attention and would become the most powerful SHEDM in the next century.

**[Key words]** HEDM; nitrogen cluster; nitrogen polymer