



颠覆性含能材料——高风险/高回报的远期战略性基础材料

颠覆性含能材料是指能量密度比常规制式含能材料(通常为 $10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) (Jennifer A. Ciezak-Jenkins. *Disruptive Energetics-Fundamental Science for The Future*[R]. 2016.) 至少高一个数量级的一类新型高能物质, 主要包括金属氢、全氮化合物和高张力键能释放材料等。颠覆性含能材料是当前含能材料领域的制高点, 是高风险/高回报的远期战略性基础材料, 是引领未来发展的基础科学, 是高能毁伤技术发展新方向。与常规含能材料相比, 颠覆性含能材料的革新之处在于: (1) 组分构成为单一的氮、氧、碳或小分子气态化合物, 属于非碳氢氮氧/氟类体系; (2) 制备工艺采用凝聚态物理(如超高压)合成技术, 有别于传统的化学有机合成法, 合成过程更加安全环保; (3) 能量水平有重大突破, 通常在 10 倍 RDX 当量以上 (Jennifer A. Ciezak-Jenkins. *Disruptive Energetics-Fundamental Science for the Future*[R]. 2016.); (4) 储能方式主要为结构键能, 而不是传统的分子化学能。

近年来, 颠覆性含能材料取得了创新发展。金属氢是指具有金属导电性的固态氢原子, 能量密度为 $2.16 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 是迄今已知化学能最高的爆炸物 (Lsaac F. Silvera. *Metallic Hydrogen: A Game Changing Rocket Propellant*[R]. 2012.)。2017 年, 美国哈佛大学披露, 采用金刚石对顶压砧技术在 495 GPa 超高压、接近绝对零度的超低温条件下成功制得首个固态金属氢试样, 试样尺寸为直径 $8 \mu\text{m}$ 、厚度 $1.2 \mu\text{m}$, 且以液氮冷浴存贮 (Ranga P D, Silvera F. *Observation of the Wigner-Huntington Transition to Solid Metallic Hydrogen*[J]. *Science*, 2017, 335(6326):715-718.)。哈佛大学成功制备金属氢的关键在于: 利用特殊工艺进行金刚石表面处理, 解决了金刚石在高压下易脆化的难题。一是以液氮或液氦低温存贮, 抑制氢扩散; 二是利用反应离子刻蚀技术在金刚石表面刻蚀出约 $5 \mu\text{m}$ 深的凹腔并在高温下真空退火, 消除表面缺陷; 三是通过在金刚石及其铼垫圈表面镀上一层 50 nm 厚无定形氧化铝膜, 阻止氢的扩散与渗入; 四是采用极低功率的非相干红外辐射代替聚焦激光束照射金刚石压砧中的试样, 避免因激光照射而导致金刚石表面石墨化的问题。

全氮化合物合成研究推陈出新。全氮化合物是由多个氮原子以一定方式排列而成的氮原子簇, 分为离子型、共价型和聚合型三类。1998 年美国首次合成稳定的 N_5^+ 阳离子盐, 现已制备

出 13 种含 N_5^+ 的盐类化合物,得到性能更稳定的 $(N_5)_2SnF_6$, 批次制备量级为 5 g (Eremets M I, Gavriliuk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(8): 558–563.); 2002 年意大利获得首个共价型 N_4 (Peiris S M, Piermarini G J. *Static Compression of Energetic materials. Chapter 2. Synthesis of High-Nitrogen Energetic Material*[M]. 2008.); 2004~2008 年德国、俄罗斯和美国相继合成稳定化的聚合氮 (Jennifer A. Ciezak. *Metastable Polymeric Nitrogen: The Ultimate Green High-Energy-Density Material*[R]. ARL-TR-4478, 2008.); 2015 年兵器 204 所首次获得稳定的共价型 N_5 , 2016 年南京理工大学首次合成稳定的 N_5^- 阴离子盐 (Chong Zhang, Cheng-guo Sun, Bing-cheng Hu, et al. *Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo- N_5^- in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$* [J]. *Science*, 2017, 355: 374–376.)。国内外仍在进行能量更高的新型全氮化合物探索研究。

高张力键能释放材料探索研究正在积极推动。高张力键能释放材料主要包括一氧化碳固态聚合物 (Poly-CO)、 CO_2 固体聚合物、纳米金刚石基含能材料、硼基含能材料等,美国率先启动相关探索研究。2005 年美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室采用金刚石对顶压砧技术首次合成出 Poly-CO, 开展了 Poly-CO 的亚稳态性及非晶体结构建模研究,得到了晶体结构产物并用激光将其诱发爆炸,实现数克级放大合成 (Livermore Scientists Achieve Metallic Hydrogen[R]. *APS News, the American Physical Society*, 1996.)。2011 年,德国 ICT 研究院以 CO/He(25/75) 混合气体为原料,采用金刚石对顶压砧技术在 5.2 GPa 下制备出 Poly-CO 并进行性能表征,发现采用 CO_2 激光加热在 6~7 GPa 间可使 Poly-CO 转变为白色固体 (Rademacher N, Bayarjargal L, Morgenroth W, et al. *Preparation and characterization of solid carbon monoxide at high pressure in the diamond anvil cell*[R]. *DESY Photon Science Annual Report*, 2011.)。近年来,依托“颠覆性含能材料与推进技术”项目,美陆军研究实验室推出颠覆性含能材料的高效创新合成方法和规模化放大新方法以及多尺寸预测模型,初步探索了纳米金刚石基、硼基含能材料等新型高张力键能释放材料,完成了实验室试验能力设计及克量级能力验证。

颠覆性含能材料具有重大军用前景并将产生深刻影响。金属氢具有能量高、密度大、室温超导性好等诸多优点,在炸药、推进剂和超导材料领域应用潜力巨大。一是用作超高能炸药,金属氢拥有相当于 CL-20 炸药 35 倍的毁伤能量,一旦应用,可大幅减小武器弹药体积,显著提升毁伤威力;二是用作火箭推进,金属氢推进剂理论比冲高达 1700 s,远高于现有液氢/液氧混合推进剂比冲 460 s,可实现运载火箭单级入轨,有望引发火箭推进技术革命 (Isaac F S. *Metallic Hydrogen: A*

Game Changing Rocket Propellant. 2012.); 三是用作“高温”超导材料, 金属氢的超导临界温度为 290K, 接近室温, 远高于当前最好的“高温”(150 K) 超导体, 可用于研制超导电磁推进系统、超导电磁炮、超导粒子束武器、电能储存与输送系统等。全氮化合物被誉为第四代含能材料, 用作高威力炸药, 爆炸威力约为 3~10 倍 TNT 当量 (Chong Zhang, Cheng-guo Sun, Bing-cheng Hu, et al. *Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl*[J]. *Science*, 2017, 355: 374-376.), 高于 CL-20, 同等毁伤效果的炸药用量可比 CL-20 减少 60%~90%; 用作高能固体推进剂, 理论比冲为 600~900 s, 远高于现有最高能量固体推进剂比冲 280 s, 一旦应用于武器装备, 使“全球即时打击”和“一击即毁”成为可能。高张力键能释放材料理论预测的能量最高可达 100 倍 TNT 当量, 其中 Poly-CO 的预测能量比常规炸药高出 2~4 倍 (Exhibit R-2, *Budget item Justification Sheet*. Office of Secretary of Defense (FY) 2000/2001 RDT&E Program [R], 1999.)。高张力键能释放材料用于高能毁伤战斗部, 将使爆炸威力提高数倍乃至数十倍, 较同等毁伤效果的炸药用量减少 50%~90%, 一旦获得应用, 将显著提升武器装备的毁伤能力。

总之,颠覆性含能材料具有极高的能量及独特的毁伤机理和作用方式, 一旦获得应用, 将孕育全新概念的高能毁伤武器装备, 实现火箭推进技术新突破, 并因此改变毁伤模式, 推动武器质变, 颠覆战争形态。金属氢和全氮化合物等颠覆性含能材料的实验室成功合成, 初步验证了理论预测的正确性和技术途径的可行性, 但仍有若干科学问题和关键技术有待解决, 距离实际应用还有相当漫长的时间。

彭翠枝¹, 郑斌¹, 秦涧¹, 宋丹²,
范夕萍¹, 范雪坤¹, 王敬念¹, 王昕¹

1. 北方科技信息研究所, 北京 100089

2. 中国北方化学工业集团有限公司, 北京 100089

e-mail: qinjian0904@163.com