

含能材料家族族长选拔记

徐运鑫, 张文博, 颜静, 耿旺昌, 闫毅*

西北工业大学化学与化工学院, 西安 710129

摘要: 含能材料自出现以来就在民生、国防领域发挥巨大作用。本文作为一篇科普文章, 通过拟人的手法, 简单介绍了含能材料的基本种类、基本性质, 并着重介绍一些重要含能材料的性质和应用。希望能增强读者对含能材料的兴趣, 引发读者对含能材料的思考, 从而打破对含能材料认知的固有印象。

关键词: 含能材料; 炸药; 火药; 复合含能材料

中图分类号: G64; O6

A Fascinating Saga of “Energetic Materials”

Yunxin Xu, Wenbo Zhang, Jing Yan, Wangchang Geng, Yi Yan *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China.

Abstract: Energetic materials have wielded a profound influence on both civilian and defense sectors since their inception. Through the art of personification, this popular science article provides a concise overview of the basic types and properties of energetic materials. It places particular emphasis on exploring the characteristics and applications of some significant energetic materials. The aim is to pique readers' curiosity, ignite their imagination, and challenge preconceived notions about these remarkable substances.

Key Words: Energetic materials; Explosive; Gunpowder; Composite energetic materials

纷繁的材料世界中, 有一个家族既保卫了人类安全, 又让人望而生畏, 这就是我们今天的主角: 含能材料。老族长外出游历多年, 见识了科技的突飞猛进, 意识到创新才是保持家族兴旺的关键。然而他年事已高, 难以再次带领族人重铸荣光。所以他决定在家族中寻找优秀的后辈来接替自己的位置, 为含能材料家族带来更多的生机与活力。于是, 一场族长考验赛就此拉开序幕。

1 族长考核, 难度初显

“寒”和“澹”是一对双胞胎, 哥哥是“寒”, 弟弟是“澹”。兄弟二人胸怀大志, 希望能带领族人走向更加辉煌的未来, 于是二人毫不犹豫地报名。他们能力超群, 在族长考验赛中一骑绝尘, 成功晋级决赛。老族长带着兄弟二人缓步走向决赛场地, 当经过荣誉长廊时, 老族长向“寒”和“澹”介绍道: “这条长廊是我们含能材料家族的发展史, 更是奋斗史和辉煌史。从第一种含能材料——黑火药到如今新兴的纳米复合含能材料, 每一种含能材料的诞生都代表着我们家族对人类社会的巨大贡献。你们知道我们这么大的家族有哪些小家族吗?”

收稿: 2023-07-05; 录用: 2023-07-12; 网络发表: 2023-08-23

*通讯作者, Email: yanyi@nwpu.edu.cn

基金资助: 西北工业大学2023年度校级教育教学改革研究项目(23GZ13187, 23GZ13186, 23GZ13076); 研究生教育部产学研合作协同育人项目2022年第二批(19GA210101); 西北工业大学本科萌创重点项目; 2023年度西北工业大学获研究生教育研究基金项目(2023YMs018)

瀚听到这句话，抢答道：“我们含能材料大家族中有着三大家族——炸药、火药和纳米复合含能材料。火药家族历史最为悠久，有着一千多年的历史，炸药次之，而纳米复合含能材料则是近几十年才兴起。”老族长微微点头，这时也恰好来到了比赛场地。

在家族的议事堂里，各位长老、小族长和组人齐聚一堂来见证这历史性的一幕。老族长看着两个优秀后辈，欣慰地说：“恭喜你们二人通过了层层选拔来到了这里，我为你们的优秀而自豪。接下来是最后一场考验，虽有难度但我希望你们能顺利通过。有请我们含能材料大家族的三大族长——炸药、火药和纳米复合含能材料来考验你们。”

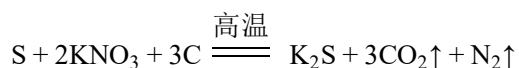
2 炸药暴躁，眼光考验

炸药族长是一位孔武有力的中年壮汉，他说：“现在我要请出一位前辈，请你们说说他的来历。”说完便从台下请出一位和蔼可亲的老人。寒和瀚看到这个老人，不由自主地屏住呼吸。

寒激动地说：“是我们含能材料家族最年长的老者——黑火药！黑老诞生于一千多年前的中国，据传是由炼丹师发明的。硫、硝、碳的混合物点火呈现黑蓝色，黑老由此得名。”黑老看向寒，微微点头。

炸药族长继续问道：“组成黑老的物质也是非常有讲究的，你们谁能详细介绍一下黑老？”

瀚不甘示弱：“正如哥哥所说，黑老是由硫、硝、碳混合而成。硝就是硝石，也就是硝酸钾(KNO₃)，硫就是硫磺(S)，碳就是我们常说的木炭(C)了。点火时，三者发生剧烈反应会瞬间产生大量的氮气与二氧化碳。同时，反应放出大量的热量会使温度急剧升高，进一步使气体膨胀，从而引发爆炸。但是黑老的制造也并非毫无章法，它是需要三者按照一定配比混合而成的，通常是按照一(斤)硝二(两)硫三(两)木炭来制备的(此处一斤为十六两，是老式杆秤的计量方法)，也就是按照硝酸钾75%：炭15%：硫磺10%。”反应的方程式如下：



听到这里炸药组长继续发问：“众所周知，黑老点火即炸，那么为什么硝、硫、碳这三者混合点火加热之后便会发生爆炸呢？”

寒抢答道：“黑老的爆炸主要由硫磺的相变、熔化及硝酸钾的相变，硝酸钾的熔化，木炭与熔融态硝酸钾、硫磺的化学反应三步完成^[1]。”

炸药族长插嘴道：“寒，能不能用通俗语言解释一下？”

寒思考片刻说道：“硫磺的相变是指硫磺晶体从斜方晶型向单斜晶型的转变。因为斜方硫所含能量低，不易发生化学反应，所以需要转变为能量更高的单斜硫(图1)。或许有族人认为这个反应是化学变化，但事实上这只是硫磺的晶格排列发生了变化，并没有涉及化学键的断裂与形成，只是物理变化。同理，硝酸钾的相变也是如此，不同的是硝酸钾是从斜方晶型向着三角晶型的转变。最后由熔融态的硫、木炭分别与KNO₃界面间的反应共同作用的形式来完成爆炸^[1]。”

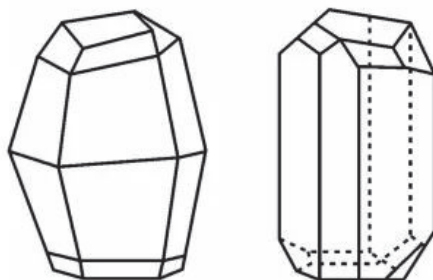


图1 两种不同晶格排列的硫磺：斜方硫(左)、单斜硫(右)

炸药族长向他投去赞赏的目光，继续问道：“英雄需要铭记，你们讲讲黑老曾经的功劳吧。”

寒激动地说：“黑老是我的偶像！13世纪时黑老曾跟随成吉思汗的铁骑，经由阿拉伯世界传入欧洲国家，在这之后的数百年中，黑老成为世界战争中主要的攻击手段，引领着古代世界战争从冷兵器时代向热武器时代转变。”

灏紧接着道：“黑老虽然在战场上威风凛凛，大杀四方，在日常生活中却和蔼可亲。逢年过节黑老总是大显身手，变出爆竹迎接喜庆，除去晦气，更是在采矿、筑路、水利工程中发挥巨大作用。”

黑老哈哈大笑道：“你俩说得没错。曾经我也是战功累累，为我们家族赢得不少荣誉，但现在我确实老了，你们觉得我会消失在历史的长河中吗？”

“黑老在历史上发挥出巨大作用，人们肯定会铭记于心。”灏率先表态，随后又支支吾吾地说：“但是……”

“恕我直言，黑老，您确实为炸药一族引领了一个巅峰，”寒打断灏的发言，坚定地说道：“但是我们炸药一族也涌现出了许多优秀的代表，比如1771年诞生于英国的苦味酸叔叔、1779年同样于英国诞生的雷汞叔叔，还有诞生出硝化纤维、硝化甘油、三硝基甲苯(TNT)等许多优秀前辈的硝基化合物一家(表1)，他们都凭着能量较高、安全性能较好的优点在现代社会中发挥着巨大作用。黑老，您的现实用途可能比不上这些现代社会的中流砥柱，但是您的丰功伟绩我们会铭记在心。”

表1 炸药发展历程

名称	结构式	发明时间	发明人
苦味酸		1771年	英国人·沃尔夫
雷汞	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	1779年	英国人·霍华德
硝化纤维		1845年	德国化学家·舍恩拜
硝化甘油		1846年	意大利化学家·索布雷
TNT		1863年	德国人·威尔勃兰德
黑索金		1899年	德国人·亨宁
奥克托金		1941年(分离)	美国人·未知

“哈哈，说得好，寒小子！”炸药族长走上前说道：“我们炸药一族向来不缺刚毅不屈的真汉子，你小子我很满意，这一票就投给你了。作为一族之长，眼光不能局限于当下，若我们当年只是跟在黑老后面，家族怎么可能像现在这样庞大呢？眼光长远，与时俱进，这是我们炸药一族的生存之道。”说完，炸药族长摆了摆手和黑火药一起走下台去。现在寒暂时领先。

3 火药沉稳，合作考验

老族长见状说道：“恭喜寒获得了炸药族长的认可，不过澹也不要气馁。接下来有请火药族长。”

火药族长是一位优雅的女性，她缓缓说道：“两位候选人你们好，我是火药一族的族长，我的考核场地并不在此处，请随我来。”寒和澹紧跟着火药族长的步伐，来到了一座高耸入云的工厂门前。

火药族长问道：“在许多族人眼中，我们火药一族与炸药一族是彼此不分家的，但有心人自能分清我们，你们知道我们与炸药的区别吗？”

澹眼前一亮，不紧不慢地说道：“火药族长好！从性质上说，火药是由火花、火焰等引起剧烈燃烧的物质；而炸药是在一定外界条件下能发生爆炸的一种物质。从用途上看，火药主要用作导弹、火箭推进剂及其他驱动装置的能源，而炸药则多用于武器装备等爆炸药。”

火药族长继续问道：“说的没错，我们与炸药一族的主要区别就在于：我们能充当火箭推进剂，而他们不行。那么，你们知道我们充当火箭推进剂的族人主要分为哪几类吗？”

寒冒失地回答道：“目前的火箭推进剂大致分为三种类型：固体推进剂、液体推进剂和固液混合推进剂^[2]。在生产实践中使用较多的是固体推进剂和液体推进剂。”

火药族长微微点头，“你们跟我来！”说罢便推门而入。寒和澹一进门，便目瞪口呆地看着工厂中的一切：高大银白色的火箭模型，穿梭在其中的火药族人，每个族人都在火箭中测试自己的性能，并不断改进。火药族长首先领着二人来到了固体火箭推进的研发重地。

3.1 固体推进剂

走在工作长廊上，火药族长询问道：“你们知道什么是固体推进剂吗？”

澹说：“固体火箭推进剂是由氧化剂、燃烧剂和少量的各种添加剂以化学方法或物理方法混合而成。以一定几何形状制成药柱置于固体火箭发动机内或直接浇铸在固体火箭发动机燃烧室中。”

火药族长介绍道：“我们的固体火箭推进剂主要用于航天飞机、军事火箭导弹等领域，使用固体推进剂的火箭具有结构简单、作用可靠、精度高、维护方便等优点^[3]。其实我们最早使用的固体推进剂是黑火药，但它稍有不慎就会出现灾难性故障。但是现在我们也积极探索新的固体推进剂……”火药族长话还没说完，便看见澹朝着一个精明高大的年轻男子跑过去。

澹眼里放着光问道：“请问您是端羟基聚丁二烯(HTPB)^[4]先生吗(图2)？”

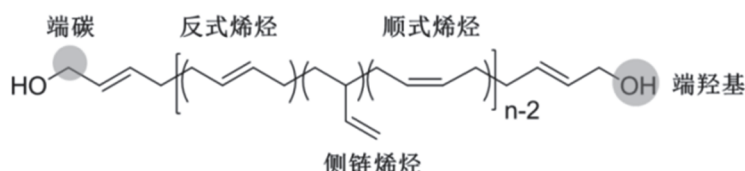


图2 HTPB结构式^[5]

那位年轻男子愣了一下说：“我是的，你认识我吗？”

澹说道：“当然！您现在可是固体火箭推进领域的大红人！因为您具有优异的耐水解性、耐低温性、耐化学药品性、电绝缘性和弹性，所以被广泛用作推进剂的黏合剂。”

寒疑惑地说道：“这位先生这么有名吗？”

澹继续补充说道：“当然！以他为黏合剂，与无机氧化剂、能量添加剂、异氰酸酯固化剂和键合剂等组成的复合推进剂，是现如今固体推进剂的一个重要品种。”

HTPB先生笑道：“没错，虽然我只是一种黏合剂，但是我也为我们火药家族做出了不少贡献。我在火箭推进剂中含量不多，质量分数只有10%–15%，但是我可以抚平其他含能材料的暴脾气，能让他们更加和谐地协同合作，激发出更大的效益^[6]。”

火药族长说道：“HTPB虽不属于我们严格意义上的族人，但是我们并不排斥他，你们知道HTPB在火箭推进剂中是如何工作的吗？”

澹说道：“首先，作为高能燃料，与氧化剂反应生成CO₂和H₂O，产生推力；其次，可以使金属添加剂(如铝粉)、氧化剂(如NH₄ClO₄)、燃速调节剂等黏接起来，确保固体药柱在高温和低温下都具有一定的强度^[4]。”

听到澹的解释，HTPB先生说道：“没错！目前工业化生产我的方法有两种：一是自由基聚合，二是阴离子聚合。这两种方法各有利弊。自由基法成本较低，但是产品性能相较于阴离子聚合法差。我正在改良这两种方法，希望能找到一种结合二者优点的全新方法^[6]。”HTPB先生说完便陷入沉思。

看到此景，火药族长便带着二人离开了固体推进剂研究中心。

3.2 液体推进剂

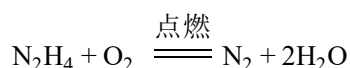
离开固体推进剂研究中心，火药族长又带着二人去往液体推进剂研究中心。

这次寒学聪明了，直接抢答道：“液体火箭推进剂，就是液态的火箭推进剂，既可以是单质或简单化合物，也可以是多种化合物的混合物。”

澹继续说道：“提起液体推进剂，我们的第一反应就是肼类推进剂，包括肼、偏二甲肼、甲基肼等等。此外，常用的液体推进剂还有硝基类推进剂、液氢、液氧等。”

火药长老问道：“那你们详细讲讲肼类推进剂吧。”

澹点了点头说道：“那我讲讲肼(N₂H₄)吧，他还有个名称叫联氨。大家对他的印象都是有毒、易燃、致癌、对环境有巨大的危害作用，暗地里称他‘五毒俱全’。但是我很敬佩肼叔叔，因为就是这么一个‘浑身是毒’的人，在为人类探索宇宙的努力中提供了巨大助力。在肼叔叔被发明之前，液体推进剂都是用液氧、液氢，然而这类燃料都存在常温蒸发的的问题。肼的沸点为113.5 °C，在常温下为液态，冲击敏感度不高，可安全储存且在燃烧时能放出大量气体，这使得他成了航天科学家的宠儿。然而，肼叔叔的毒性是与生俱来的，无法消除。随着环境保护意识的增强，环境友好的绿色高能推进剂需求越来越迫切。”肼燃烧的化学反应方程式如下：



火药族长看着澹露出欣慰的笑容：“澹的性格很符合我们火药一族的理念：在暴躁中保持冷静，不盲目、不冲动，不排斥外来助手，不孤立本族族人，合作共赢。所以我这一票投给澹，小寒继续加油吧。”随后带着他们回到了议事堂。

老族长走上前说：“恭喜小澹获得火药族长的一票，现在两位候选人的票数持平。最后一场考验来袭，望你们二人都做好准备。有请纳米复合含能材料组长为我们的候选人进行最后一场考核。”

4 纳米复合，自我革新

最后纳米复合族长走上台将二人领到一间实验室。他说道：“我的考核与之前的两位族长有点不一样，他们是在拓展我们含能材料家族的应用面，而我主要是深挖我们含能材料本身。你们知道为什么我们大家族被称为含能材料吗？”

澹立马答道：“我们一般脾气暴躁，含有爆炸性基团或氧化剂的化合物，虽然暴躁但我们本领不小，能够储存大量化学能，并在燃烧时产生高温、高热^[7]。”

“说得很对！”小族长点点头，“我们含能材料分为单质含能材料和复合含能材料……”

“嗯嗯，单质含能材料就是在我们身上同时存在氧化剂的部位和燃料的成分；复合含能材料就是氧化剂和燃料通过物理混合生成的。”寒急急忙忙说道。

“那你们能简单说说两者的优势吗？”小族长继续提问。

瀚：“单质含能材料能量密度低，但燃烧速率和能量释放速率较快；复合含能材料虽然能量密度高，但是燃烧速率和能量释放速率都较慢^[7]。”

“所以为了解决这一问题，纳米复合含能材料就加入我们含能材料的大家族了，在纳米尺度(1–100 nm)上发生反应，由于比表面的增大，反应速率加快了不少。而且我们还有效解决了单质纳米含能材料喜欢聚在一起阻碍运作的臭毛病。”

小族长说道：“你们知道我这一族的主要劣势是什么吗？”

寒和瀚听了之后陷入了沉思，瀚看了看周围，灵光一闪说道：“小族长，是不是因为族人的数量太少而无法像前两位长老的族人那样在世界范围内都发光发热？”

族长点了点头说道：“你说的没错。虽然我们一族有着许多合成方法：高能机械球磨法、超临界流体法、喷雾干燥法等，但是我们的种类相当少，而且仅能在实验室规模小批量制备，距离实际生产应用还有相当长的距离。”

“其实任何自我革新的含能材料都可以归于我们一族，比如这位小兄弟，”小族长走上去轻轻拍了拍一位年轻男子的肩膀，“他现在可是我们的编外成员，五唑阴离子，介绍一下自己吧。”

这位男子站起来腼腆地说：“你们好！我是继大哥 N_3^- 离子和二哥 N_5^- 离子后，第三个能稳定存在的全氮化合物。虽然人们研究了我很多年，但是由于我的前驱体芳基五唑的稳定性较差，其中N–N键的键能远小于连接芳基与五唑环的C–N键的键能，很难越过N–N键去打断C–N键，而要合成我必须通过这一步(图3)。当然，方法总比困难多，南京理工大学的学者发现间氯过氧苯甲酸和甘氨酸亚铁可以作为切断试剂和助剂，在芳基五唑的C–N键被打断的同时来稳定所形成的 $cyclo-N_5^-$ 离子^[8]。”

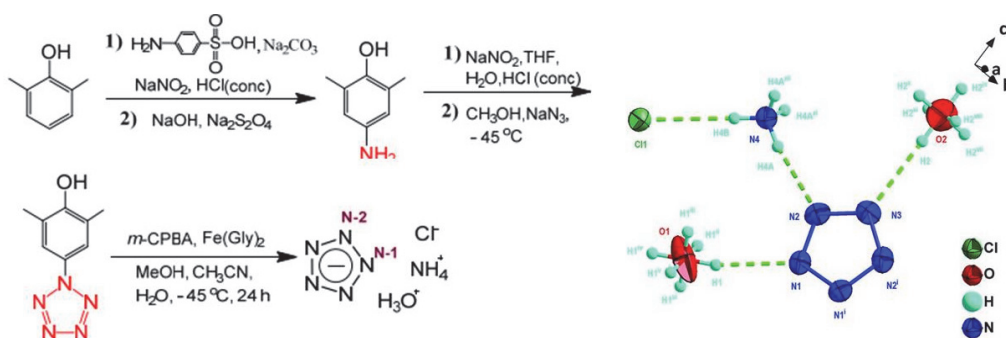


图3 N_5^- 离子盐的合成步骤(左)和晶体结构图(右)^[8]

小族长说道：“化学或许真的没有什么是无法合成的，所以我的考核就是，希望你们能够引领我们一族从实验室走向世界。”

听到这里寒和瀚大吃一惊，因为这个考核现在基本无法完成，或许看出了他俩的担忧，族长继续说道：“所以我这一票同时投给你们两个，希望你们能够持续自我革新，带领我们大家族再现辉煌。”

5 比赛落幕，共同进步

老族长看着寒和瀚露出疑惑的表情补充说道：“其实在之前的考核中，纳米复合含能材料族长认为你们两个都是有才的新秀，不能因为一次考核而去否定你们中的任何一个。寒，你虽冲动但粗中有细，是我们含能材料一族的‘拳头’；瀚，你做事认真仔细，能够保持冷静，是我们含能材

料一族的‘大脑’。只有你们两个双剑合璧，共同担起复兴家族的大任，我们含能材料家族才会拥有光明的前景。”

“寒”和“凝”从来都不是某个具体的材料，他们是人类对含能材料的态度，“拳头”用来守护，“大脑”用于进步。二者结合，在守卫安全与带来危险中寻求平衡点，才会让含能材料在可控中走得更加长远、更加稳健。

参 考 文 献

- [1] 任慧, 崔庆忠, 焦清介. 含能材料, **2007**, No. 1, 29.
- [2] Pradhan, S.; Kedia, V.; Kour, P. *Mater. Today: Proc.* **2020**, *33*, 5269.
- [3] Mason, B.; Roland, C. *Rubb. Chem. Tech.* **2019**, *92* (1), 1.
- [4] 谭惠民. 兵器知识, **2004**, No. 3, 70.
- [5] Ganivada, M. N.; Dhara, M.; Jana, S.; Jana, T. *J. Macromol. Sci. A* **2022**, *59* (3), 167.
- [6] 袁嵩, 齐永新, 吕德斌, 胡盼. 石油化工应用, **2020**, *39* (10), 9.
- [7] 任秀秀, 赵省向, 韩仲熙, 邢晓玲. 材料导报, **2019**, *33* (23), 3939.
- [8] Zhang, C.; Sun, C.; Hu, B.; Yu, C.; Lu, M. *Science* **2017**, *355* (6323), 374.