

文章编号: 1006-9941(2014)03-0422-06

聚合氮的研究进展

张光全¹, 刘晓波¹, 薛耀辉², 黄靖伦¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国国际工程咨询公司, 北京 100048)

摘要: 全氮化合物是推进剂和炸药等高能密度材料(HEDM)有应用前景的候选物。在全氮化合物中, 聚合氮特别是立方偏转结构聚合氮(cg-N)的能量最高, 理论计算显示 cg-N 的密度为 $3.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比冲为 500 s, 爆压是 HMX 的十倍有余。cg-N 已于 2004 年通过在金刚石对顶砧中在 2000 K 高温、140 GPa 高压下压缩氮气实验制得, 但是在常温常压下还无法稳定保存; 如果在常温环境下能够得到稳定的聚合氮, 这将是含能材料领域的一次里程碑式的飞跃。本文就这种立方偏转晶体结构的聚合氮和之前发现的无定形聚合氮进行了综述, 并详细地阐述了以 N_2/H_2 (2/1, 体积比) 混合物在室温下约 85 GPa 条件下制得的 N_2/H_2 聚合氮合金的性质。

关键词: 有机化学; 全氮化合物; 聚合氮(Poly-N); 立方体偏转结构聚合氮(cg-N); 氮金刚石; 聚合物

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.028

1 引言

全氮化合物是一种潜在的超高能量密度材料的候选物, 它的超高能量来自于氮氮单键、双键和叁键之间的平均键能差。N≡N 叁键的平均键能为 $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, N=N 双键的平均键能为 $419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, N—N 单键的平均键能为 $159 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此由单键或双键组成的全氮化合物分解为叁键的氮气时伴随着巨大的能量释放^[1-2]。与之对应的 C≡C、C=C、C—C 的能量分别为 $812, 599, 356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[2-3], 它们之间的键能差没有这种关系。在全氮化合物中, 聚合氮(Polymeric Nitrogen)能量最高, 在聚合氮研究中, 已有几种不同相态的聚合氮的理论探索^[4-33]。在这些不同相态的聚合氮中, 能量最高是晶体结构的聚合氮(cg-N), 其理论计算的密度为 $3.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速为 $30 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 660 GPa, 比冲为 516s, 能量是 HMX 的 10.6 倍(表 1)^[2-3, 34]。这种高能量的聚合氮已于 2004 年首次合成^[34], 本文详细地介绍了氮在高压下形成的无定形聚合氮和晶体结构的聚合氮, 以及氮和氢在高压形成的聚合氮合金, 以期对聚合氮这种全氮化合物有一个更全面的认识。

2 无定形结构聚合氮

氮分子(N_2)是由两个氮原子组成的双原子分子, N_2 分子中存在 N≡N 叁键, 是已知双原子分子中最稳定的。根据一般物理原理, 超高压下, 氮的分子运动很复杂, 分子中两原子气体可解离转变成固体状态(类似于金属氢的产物), 计算显示将它分解为原子需要吸收 $941.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量^[5]。1985 年, McMahan 等^[5] 预测在超高压和高温下氮原子能以共价键的三维连接起来, 而成为网状新物质, 即聚合氮。他们认为对 N_2 施加足够大的压力, 会破坏分子中的叁键, 从而发生双原子结构到共价聚合体系的相变。由于氮最外层有 5 个价电子, 具有相对复杂的电子结构, 所以其原子间的可能成键方式应有多种, 从而形成不同的聚合体系。理论科学家提出了链状结构、层状结构和三维位空间网状结构等多种模型。

聚合氮的链状结构没有实验文献报道, 只有几个氮原子组成的全氮化合物报道, 如存在于 $\text{N}_5^+ \text{AsF}_6^-$ 中的 N_5^+ ^[35], 以及 Cacace 等^[36] 和 Emma 等^[37] 检测到的中性、属于开链链状结构的 N_4 , 这些都不是聚合结构。

层状结构的无定形固体氮, 20 世纪 80 年代理论上已有预测到^[5-6], 2000 年 Eremets 等^[38] 通过在金刚石对顶砧中压缩氮气, 首次制得层状结构的无定形固体氮。他们将氮气限定在有绝缘密封垫圈、直径 $20 \mu\text{m}$ 的孔洞内, 利用电阻测试及拉曼光谱测试, 证实其是否有

收稿日期: 2013-07-19; 修回日期: 2013-09-24

作者简介: 张光全(1970-), 男, 工程师, 主要从事含能材料及情报研究。e-mail: zgq677@126.com

金属或非金属产生。80 K、190 GPa 下观测到样品不透光的黑色物质(如图 1 所示),拉曼光谱下振动消失,电阻仍然在 300 MΩ 以上。因此,他们推测得到的黑色物质不是金属,而是绝缘体或半导体。随后,他们进行了各种温度和不高 于 240 GPa 多种压力实验,发现该固体氮在 300 K 下 140 GPa 时开始导电,且导电性随着压力增加而增大,到 240 GPa 时仍约有 100 Ωcm 的电阻率,

这都与文献[39-41]结果一致。光学和电学测试证实了该黑色固体氮为非分子结构半导体,在 X-射线衍射研究中不表现出晶体结构信号(无定形)^[3]。进一步研究发现,该黑色无定形固体氮在 100 ~ 240 GPa、温度 100 ~ 300 K 通过压缩氮气制得,逐渐降压实验研究发现它在 10 ~ 175 K、10 ~ 20 GPa 下非分子相保持稳定,在常压下没有得到非分子相的固体氮^[38]。

表 1 聚合氮与 HMX 和 CL-20 计算爆轰性能对比

Table 1 Predicted performance calculations for polynitrogen compounds comparing with HMX and CL-20^[2]

HEDM	density /g · cm ⁻³	heat of formation /kJ · mol ⁻¹	detonation velocity /km · s ⁻¹	detonation pressure /GPa	impulse /s	energy ¹⁾
cg-N	3.9	290	30	660	513	1060
N ₄ (Td)	2.3	761	15.5	121	422	308
N ₅ ⁺ N ₅ ⁻	1.9	1239	12.1	62	347	162
N ₆₀	1.97	6780	12.3	65	331	161
HMX	1.905	74.75	9.1	38.5	266	105
CL-20	2.04	393	10	47.8	273	121

Note: 1) Energy of HMX is considered as 100 when V=2.2V₀ in explosion.

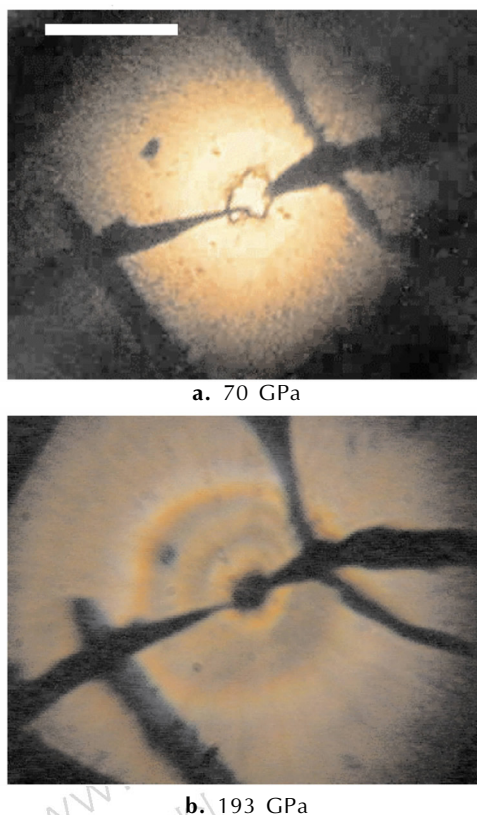


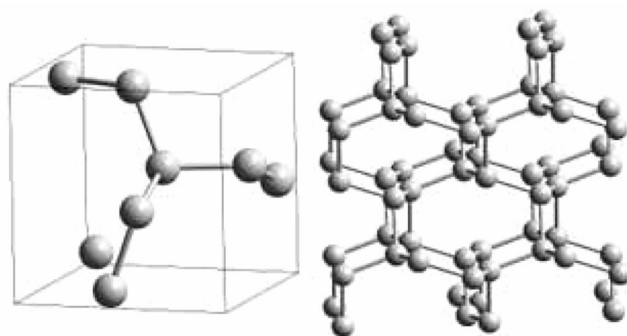
图 1 80 K 下氮的显微照片^[38]

Fig.1 Photomicrographs of the sample of nitrogen at 80K^[38]

3 晶体结构的聚合氮 (cg-N)

20 世纪 80 年代从理论上还提出另一种形式的固

体氮^[5],即氮气在高压下会转变成单键立方体偏转结构原子氮^[13]。2004 年,德国 Eremets 等^[34]首次合成了立方体偏转结构聚合氮 (cg-N),激光加热微型金刚石小室内的氮气,在 2000 K、110 GPa (1.1×10⁶ atm) 下直接合成得到产物。对该透明晶体产物进行 X-射线和拉曼光谱测试,证实其立方体偏转结构(图 2),与 Mailhiot 等^[13]预测的一样。cg-N 的三个相邻原子间以共价单键的聚合氮形式存在,由于与金刚石(晶胞中有四个碳原子)的结构相似,cg-N 坚硬,可称作氮金刚石 (nitrogen diamond)^[13-14]。cg-N 的体模量 ≥ 330 GPa,具有强共价性固体的典型特征^[14]。



a. unit-cell of cg-N b. crystal packing structure of cg-N

图 2 cg-N 的结构^[14,34]

Fig.2 Polymeric cg-N-structure^[14,34]

Eremets 等^[42]对 X-射线相图进行了详细研究,

结果显示室温下增压至 50 ~ 60 GPa, 固体分子氮 ϵ -N₂ 形(菱形结构, R3) 会向分子结构 ζ -N₂ (带螺旋对称轴的矩形结构) 转变, 如图 3 所示。进一步增压至 150 ~ 180 GPa, 分子态的氮会被破坏。升高透光池的温度至 2000 K 左右, 压力保持 110 GPa 时, 可得到 cg-N, 结构如图 2 所示, 其氮原子间为相同距离的三链立体结构。在 110 GPa 下, 合成需要的最低温度为 1900 K, 但是在低压下即使在 3000 K 也不会发生合成反应。140 GPa 压力下, 合成所需的温度可以降低到 1400 K。透光池的高温是通过 1 μm 厚压制硼片材的激光吸热 (1.064 μm 波长辐照) 来实现的^[3,42]。在该硼片材的中心处, 检测到一种透明物质, 它的 X-射线光谱与 cg-N 晶体化合物一致。在温度较低的片材边缘, 观测到无定形氮的不透明固体沉淀。

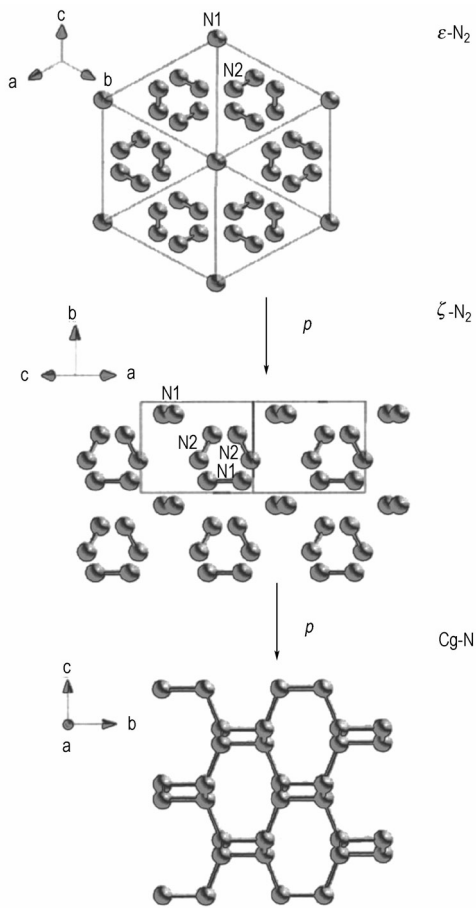


图 3 $\epsilon \rightarrow \zeta \rightarrow \text{cg}$ 氮结构转换次序的推测^[42]

Fig. 3 Sequence projections of nitrogen structures from ϵ to ζ to cg^[42]

Erements 等^[43] 分析了晶体结构聚合氮 cg-N 合成的实验条件, 指出加热时间影响晶体的大小。快速脉冲加热几十秒得到 10 μm 以下小晶体, 延长加热时

间到几分钟可得到大晶体 (10 μm 以上)。对区域内高温生成的固体物质进行 X-射线和拉曼光谱测试, 结果显示没有分子氮的信号, 暗示区域内氮完全转变成了 cg-N 晶体。说明该反应以自传导合成波的形式进行, 在低温的金刚石透明池的表面会衰变。

前面介绍的 cg-N 制备都是通过硼片材吸收激光升温得到, 需要 2000 K 高温。2007 年 Lipp 等^[44] 超高压直接激光加热氮, 在金刚石透明池内, 没有其它吸收元素存在情况下, 氮直接吸收了 1053 nm 波长的激光辐照。实验中, 他们采用液氮填充一个直径 50 μm 、高 25 μm 的透光池, 施以高压, 记录固体物质的颜色变化, 并将其与同步加速源上得到的拉曼光谱和 X-射线衍射图相关联。70 GPa 和室温下, 分子氮转变成 ζ -N₂ 态, 然后在 125 ~ 130 GPa 下转变成棕色的固体物质, 即 η -N₂ 态。随后加热到 1400 K 和 2000 K, 分别生成无定形聚合氮和透明晶体 cg-N 氮。该研究验证了前面的制备结果, 并依据由温度效应产生的电子离子化 ($T\Delta S$) 对固体氮晶体结构和相图的影响, 结合他人有关氮的高压成果^[34,38,42,45-49], 构建了详细的温度-压力的坐标状态图, 如图 4 所示, 显示了氮在压力和温度共同影响下的不同状态信息。图 4 中转变边界 (点划线) 依据现有和先前的高压数据^[34,38,42,45-49] 所得, 溶解曲线 (点虚线) 为之前溶解数据 (小黑点) 的 Simmon 型外推线^[25]。该研究突出了氮相变中动力学的重要作用, 并说明室温下 cg-N 的生成特别受限; 但高温下, 这些限制不重要, 因为熵的增加有助于离解态 (更少饱和共价键) 的形成。红色无定形相和随后透明 cg-N 晶体的生成可能归因于从 ζ -N₂ 分子态叁键向双键、然后向 ζ -N 单键的转变 (图 3)。

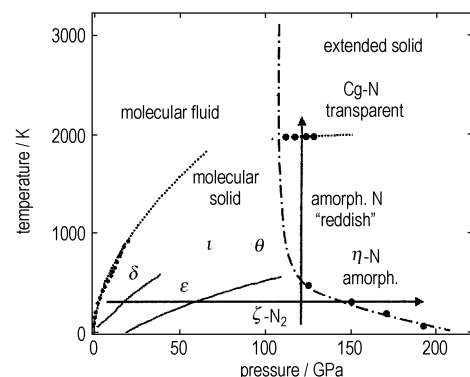


图 4 高压和高温下氮分子向非分子转变相图/化学转换图^[25,34,38,42,44-49]

Fig. 4 Phase/chemical transformation diagram of nitrogen illustrating the molecular to nonmolecular transformation^[25,34,38,42,44-49]

4 聚合氮合金

为了提高聚合氮特别是 cg-N 的稳定性,美国陆军研究实验室(ARL)研究人员进行了基于量子力学理论计算研究,表征和测试了高压下的氮的稳定性^[11,50]。单分子无定性态结构的氮气经过高温淬火产生了氮原子,经减压,相邻的单原子脱离网络形成双原子分子,聚合物结构变得不稳定。这种聚合结构“剥离”传播后形成聚合物,导致后面的分子态转变。量子力学的计算表明,减压下,氮的两终端钝化(如连接氢气或氮杂质),增强了无定形态的聚合氮结构稳定性。此外,计算机模拟表明,室温条件下氮气和氢气体积比为 2 : 1 的混合物是亚稳态聚合物的理想选择^[51]。

在此基础上,美国陆军研究实验室(ARL)研究人员制备了 N_2/H_2 聚态合金(N_2/H_2 alloy)^[51]。他们发现,将体积比为 2 : 1 的 N_2/H_2 (66% N_2 / 33% H_2) 混合物放在腔体时,气态氢易通过钻石砧微小裂纹逃逸。当压力为 6 GPa,略高于氢的凝固点(5.5 GPa)时,氢才能保持在腔体内。图 5 为 N_2/H_2 合金形成前的显微照片,由图 5a 可以看出,接近 6GPa 时, N_2/H_2 的固态样品在变成明显透明状,这种半透明的单晶具有很容易识别的晶粒界面,随着压力的增长,单晶的保

持可持续到压力接近 17 GPa。略高于 17 GPa 压力时,单晶消失了,同时一个新的相态产生了。表面上看,进一步对多晶样品增加压力发现相态的分离在 28 GPa 左右开始,在 30 GPa 左右完成。图 5b 为 30 GPa 时 N_2/H_2 混合物的显微照片,呈现出 A 和 B 两个相态,相态 A 是淡黄色的半透明状,相态 B 具有明显界面的赤褐色/黑色的透明状。压力逐渐增加到 75 GPa 后的样品(图 5c),两个相态的界面仍然明显,但比低压下更模糊,样品在相态 A 的颜色是微红色,而相态 B 在表面上没有变化。当压力增加至 83 GPa 时,在较低压力下清楚的相态界面变得不那么明显,黄色的 A 相态变成类似于较低压力下的深红色界面。在此高压下,颜色的变化通常意味着电子结构的变化,如带隙封闭或共轭电子结构的变化。在更高的压力(83.3 GPa)下,相态 B 仍然是半透明的。减压后,该样品的多相性在接近 50 GPa 时消失了。有趣的是,在非常低的压力下,一旦样品被压缩并随后解压,氢组分仍然可保持在腔体中。使用这种技术, N_2/H_2 样品能够在 0.5 GPa 时维持 6 个月以上,化学成分没有任何变化。这说明 N_2/H_2 合金具有良好的稳定性^[51]。该合成路线与前面聚合氮制备相比,压力和温度都为降低,这为聚合氮的探索和制备提供了一种新思路。

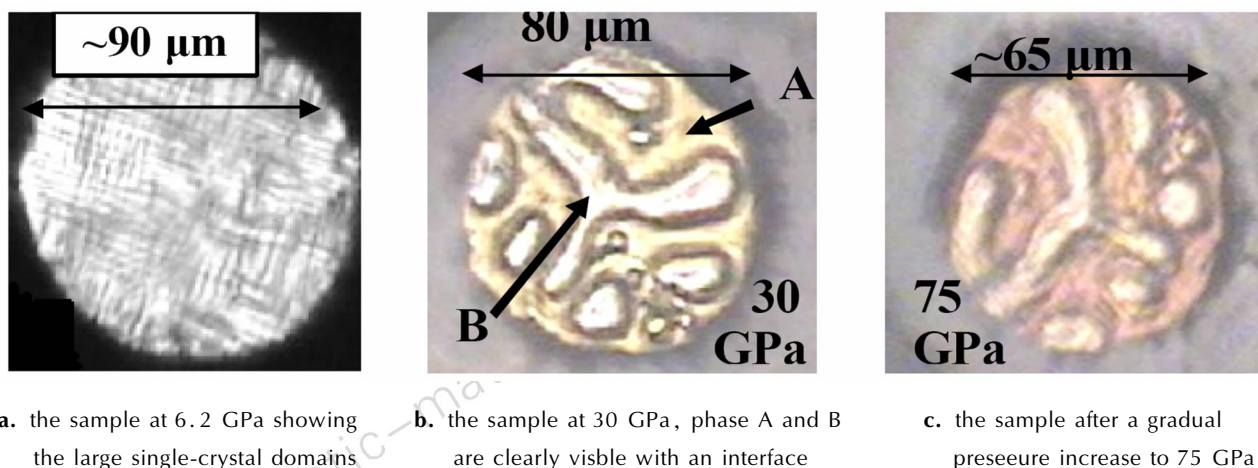


图 5 N_2/H_2 合金的显微照片(所有图片均在室温下拍摄)^[51]

Fig.5 Microphotographic images of the N_2/H_2 alloy (all images were taken at room temperature)^[51]

5 结论

全氮化合物生成热高,爆炸分解只有氮气,一直是高能量密度材料的候选物,可能用作推进剂和炸药等。聚合氮是全氮化合物中,含能量最高,制备条件也最为苛刻的一种,即使制备无定形的聚合氮也需要 100 ~

300 K 温度和 100 ~ 240 GPa 的超高压,制备晶体结构的聚合氮 cg-N 需要 2000 K 左右的超高温和 110 GPa 的超高压。为了得到更稳定的聚合氮,美国陆军研究实验室在 83 GPa 的室温条件下制备出体积比为 2 : 1 的 N_2/H_2 聚合氮合金,该合金能够在 0.5 GPa 时维持 6 个月以上,化学成分没有任何变化;

该合成路线与聚合氮制备相比, 压力和温度都大为降低, 这为聚合氮的探索和制备提供了一种新思路。虽说如此, 还是无法得到在室温下能长期贮存稳定的聚合氮, 要实现这一点, 对于化学家们来说, 仍然是个难题和挑战。

参考文献:

- [1] Samartzis P C, Wodtke A M. All-nitrogen chemistry: how far are we from N₆₀? [J]. *Int Rev in Phys Chem*, 2006, 25(4): 527–552.
- [2] Karl O. Christe. Recent advances in the chemistry of N₅⁺, N₅⁻ and high-oxygen compounds [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32(3): 194–204.
- [3] Zarko V E. Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2010, 46(2): 121–131.
- [4] Mattson W D, Balu R. Shock-induced behavior of cubic gauche polymeric nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 174105.
- [5] McMahan A K, LeSar R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54: 1929.
- [6] Martin R M, Needs R J. Theoretical study of the molecular-to-nonmolecular transformation of nitrogen at high pressures [J]. *Physical Review B*, 1986, 34: 5082.
- [7] Lewis S P, Cohen M L. High-pressure atomic phases of solid nitrogen [J]. *Physical Review B*, 1992, 46: 11117.
- [8] Mitáš L, Martin R M. Quantum monte carlo of nitrogen: atom, dimer, atomic, and molecular solids [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72: 2438.
- [9] Alemany M M G, Martins J L. Density-functional study of non-molecular phases of nitrogen: metastable phase at low pressure [J]. *Physical Review B*, 2003, 68: 024110.
- [10] Yakub L N. Crystalline and amorphous polymeric solid nitrogen [J]. *Low Temperature Physics*, 2003, 29: 780–783.
- [11] Mattson W D, Sanchez-Portal D, Chiesa S, et al. Prediction of new phases of nitrogen at high pressure from first-principles simulations [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 125501.
- [12] Zahariev F, Hu A, Hooper J, et al. Layered single-bonded non-molecular phase of nitrogen from first-principles simulation [J]. *Physical Review B*, 2005, 72: 214108.
- [13] Mailliot C, Yang L H, McMahan A K. Polymeric nitrogen [J]. *Physical Review B*, 1992, 46: 14419.
- [14] Ma Yanming, Oganov A R, Li Zhenwei, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 065501.
- [15] Yu H L, Yang G W, Yan X H, et al. First-principles calculations of the single-bonded cubic phase of nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2006, 73: 012101.
- [16] Uddin J, Barone V, Scuseria G E. Energy storage capacity of polymeric nitrogen [J]. *Molecular Physics*, 2006, 104: 745–749.
- [17] Zahariev F, Dudiy S V, Hooper J, et al. Systematic method to new phases of polymeric nitrogen under high pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 155503.
- [18] Oganov A R, Glass C W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124: 244704.
- [19] Zahariev F, Hooper J, Alavi S. Low-pressure metastable phase of single-bonded polymeric nitrogen from a helical structure motif and first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2007, 75: 140101.
- [20] Caracas R, Hemley R J. New structures of dense nitrogen: pathways to the polymeric phase [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 442: 65–70.
- [21] Chen X Q, Fu C L, Podloucky R. Bonding and strength of solid nitrogen in the cubic gauche (cg-N) structure [J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 064103.
- [22] Yao Y, Tse J S, Tanaka K. Metastable high-pressure single-bonded phases of nitrogen predicted via genetic algorithm [J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 052103.
- [23] Kotakoski J, Albe K. First-principles calculations on solid nitrogen: a comparative study of high-pressure phases [J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 144109.
- [24] Katzke H, Tolédano P. Theoretical description of pressure- and temperature-induced structural phase transition mechanisms of nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 064103.
- [25] Boates B, Bonev S A. First-order liquid-liquid phase transition in compressed nitrogen [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 015701.
- [26] Wang X, Tian F, Wang L. Structural stability of polymeric nitrogen: a first-principles investigation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132: 024502.
- [27] Donadio D, Spanu L, Duchemin I, et al. Ab initio investigation of the melting line of nitrogen at high pressure [J]. *Physical Review B*, 2010, 82: 020102.
- [28] Hu A, Zhang F, Woo T. Metastable polymeric nitrogen nanotube from a zigzag sheet phase and first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2010, 82: 125410.
- [29] Pickard C J, Needs R J. Ab initio random structure searching [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23: 053201.
- [30] Yakub L N. Phase transition line of solid molecular nitrogen into the cubic gauche-polymeric phase [J]. *Low Temperature Physics*, 2011, 37: 431–434.
- [31] Boates B, Bonev S A. Electronic and structural properties of dense liquid and amorphous nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 174114.
- [32] Erba A, Maschio L, Pisani C, et al. Pressure-induced transitions in solid nitrogen: Role of dispersive interactions [J]. *Physical Review B*, 84: 012101.
- [33] Beaudet T D, Mattson W D, Rice B M. New form of polymeric nitrogen from dynamic shock simulation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138: 054503.
- [34] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(8): 558–563.
- [35] Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. N₅⁺: a novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(13/14): 2004–2009.
- [36] Cacace F, Petris G de, Troiani A. Experimental detection of tetranitrogen [J]. *Science*, 2002, 295: 480–481.
- [37] Emma E Rennie, Paul M Mayer. Confirmation of the “long-lived” tetra-nitrogen (N₄) molecule using neutralization-reionization mass spectrometry and ab initio calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120: 10561–10577.
- [38] Eremets M I, Hemley R J, Mao H, et al. Semiconducting non-molecular nitrogen up to 240 GPa and its low-pressure stability [J]. *Nature*, 2001, 411(6834): 170–174.

- [39] Reichlin R, Schiferl D, Martin S, et al. Optical studies of nitrogen to 130 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55: 1464–1467.
- [40] Bell P M, Mao H K, Hemley R J. Observations of solid H₂, D₂, N₂ at pressures around 1.5 megabar at 25°C [J]. *Physica B*, 1986, 139–140: 16–20.
- [41] Goncharov A F, Gregoryanz E, Mao H K, et al. Optical evidence for nonmolecular phase of nitrogen above 150 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85: 1262–1265.
- [42] Eremets M I, Gavriluk A G, Serebryanaya N R, et al. Structural transformation of molecular nitrogen to a single-bonded atomic state at high pressures [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121 (22): 11296–11300.
- [43] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A. Single-crystalline polymeric nitrogen [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 171904.
- [44] Lipp M J, Klepeis J P, Baer B J, et al. Transformation of molecular nitrogen to nonmolecular phases at megabar pressures by direct laser heating [J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 014113 (1–5).
- [45] Gregoryanz E, Goncharov A F, Hemley R J, et al. High-pressure amorphous nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2001, 64: 052103.
- [46] Olijnyk H. High pressure X-ray diffraction studies on solid N₂ up to 43.9 GPa [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 93: 8968.
- [47] Ross M, Rogers F. Polymerization, shock cooling, and the high-pressure phase diagram of nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2006, 74: 024103.
- [48] Radousky H B, Nellis W J, Ross M, et al. Molecular dissociation and shock - induced cooling in fluid nitrogen at high densities and temperatures [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 57: 2419–2422.
- [49] Zinn A S, Schiferl D, Nicol M F. Raman spectroscopy and melting of nitrogen between 290 and 900 K and 2.3 and 18 GPa [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 87: 1267–1271.
- [50] Mattson W D. The complex nature of nitrogen under pressure: ab initio simulation of the properties of structures and shock waves [R]. Ph. D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Champaign, IL, 2003.
- [51] Jennifer A. Ciezak. Metastable polymeric nitrogen: the ultimate green high-energy-density material [R]. U. S. Army Research Laboratory, ATTN: AMSRD-ARL-WM-BD, Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5066, ARL-TR-4478, June 2008.

Recent Advances in Polymeric Nitrogen

ZHANG Guang-quan¹, LIU Xiao-bo¹, XUE Yao-hui², HUANG Jing-lun¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. International Engineering Consulting Corporation, Beijing 100048, China)

Abstract: Polynitrogen compounds (containing only nitrogen atoms) are promising candidates as High Energy Density Material (HEDM) for propellants and explosives. Polymeric nitrogen particularly for cubic-gauche nitrogen (cg-N) has the highest energy contents in polynitrogen compounds. From theoretical estimates, cg-N can provide a specific impulse of 500 sec with material density $3.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, which is a tenfold improvement in detonation pressure over HMX. cg-N was produced experimentally in 2004 by compression of molecular nitrogen in a diamond anvil up to a pressure of 140 GPa at a cell temperature higher than 2000 K, but it cannot be retained at ambient condition. If polymeric nitrogen can be obtained at ambient condition, this will be a milestone in the development of energetic materials. Therefore a brief review of cubic-gauche nitrogen (cg-N) and previous amorphous (semiconducting) polymeric nitrogen were overviewed in this paper. The properties of N₂/H₂ alloy, which was prepared with N₂/H₂ (volume ratio 2 : 1) mixture under 85 GPa at room temperature, were also introduced.

Key words: organic chemistry; polynitrogen compounds; polymeric nitrogen (Poly-N); cubic-gauche nitrogen (cg-N); nitrogen diamond, N₂/H₂ alloy

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.028