

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.00X

文章编号: 1006-9941(2017)07-0530-03



对全氮阴离子 N_5^- 非金属盐能量水平的认识

火炸药的发展在很大程度上取决于含能化合物的进步,例如优良的推进剂要求具有更高生成焓的含能化合物,以提升火箭的速度和飞行范围。现有的传统单质炸药,爆炸能量最高只有2倍TNT当量;以爆热计,CL-20的能量为1.8倍TNT当量(Badgajar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. *Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview* [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151: 289–305; Gilbert P Sollott, Jack Alster, Everett E Gilbert, et al. *Research towards novel energetic materials* [J]. *J Energ Mate*, 1986, 4(1–4): 5–28.),已接近这类物质的理论极限,难以有大的提升。以氮氮键为主体的化合物,因其可释放的超高能量,成为替代现有含能化合物的极佳选择,全氮化合物的合成因此成为目前高能化合物合成的热点之一。理论计算表明,全氮材料的能量可达3~10倍TNT当量,用于推进剂比冲可达400 s,而目前的CHON系列含能材料推进剂仅为255~270 s(李玉川, 庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(1): 1–8; 卢艳华, 何金选, 雷晴, 等. 全氮化合物研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 2(3): 28–34; Steele B, Stavrou E, Radousky H, et al. *Cesium Pentazolate: a New Nitrogen Rich Energetic Material* [C] // *19th Biennial Conference of the APS Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Tampa, Florida, June 14–19, 2015*; David A Dixon, David Feller, Karl O Christe, et al. *Enthalpies of Formation of Gas-Phase N_3 , N_3^- , N_5^+ , and N_5^- from ab initio Molecular Orbital Theory, Stability Predictions for $N_5^+N_3^-$ and $N_5^+N_5^-$, and Experimental Evidence for the Instability of $N_5^+N_3^-$* [J]. *Cheminform*, 2010, DOI: 10.1002/chin.200417002)。全氮化合物分为离子型全氮材料、共价型全氮材料和聚合氮全氮材料。离子型全氮材料由全氮阳离子和全氮阴离子组装而成,因此合成稳定的全氮阳离子和全氮的阴离子是得到离子型全氮材料的重要前提条件。

1. N_5^- 非金属盐的发现

全氮类物质研究的热点之一是 N_5^- 非金属盐的合成。论文《Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo- N_5^- in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ 》报道了一种从芳基五唑制备含全氮阴离子(N_5^-)化合物的方法(Zhang C, Sun C, Hu B, 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.),首次制得室温下稳定、含有

N_5^- 离子的盐 $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ (PHAC)。热分析结果显示其分解温度高达 $116.8\text{ }^\circ\text{C}$, 有很好的热稳定性。该物质的成功合成, 首次得到 N_5^- 盐的晶体, 给出 N_5^- 存在的稳定结构形式, 对氮化学和全氮含能材料的发展具有重要的意义。

常温下稳定的 N_5^- 非金属盐的发现, 为第四代含能材料的研究提供了稳定的全氮阴离子; 若与全氮阳离子 (N_5^+) 进行组装, 得到 $N_5^-N_5^+$, 即 N_{10} , 其能量才有 3 ~ 10 倍 TNT 当量 (数值源于理论计算, 全氮材料性能预估方法没有经过实践检验, 通常理论计算值要高于实际测定值)。

2. N_5^- 非金属盐的能量水平

N_5^- 的胍盐、氨基四唑盐、二氨基四唑盐、二氨基三唑盐、氨基硝基三唑盐和羟胺盐的结构式如图 1 所示, 采用 Gaussian 软件和 Explo 5 软件预估了其性能, 结果如表 1 所示。

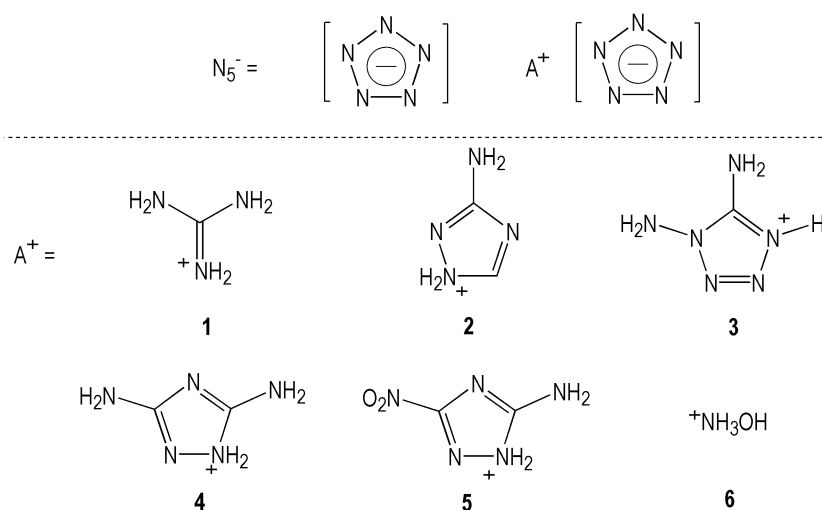


图 1 组成 N_5^- 的非金属盐的阳离子结构

表 1 N_5^- 非金属盐的爆轰性能

化合物	氮含量 / %	氧平衡 / %	理论密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	理论生成热 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Gaussian 软件		Explo 5 软件	
					爆速 / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	爆压 / GPa	爆速 / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	爆压 / GPa
1	86.1	-61.5	1.60	186.9	6.29	16.3	7.69	18.8
2	89.7	-41.1	1.66	615.5	8.18	26.9	8.63	27.1
3	90.1	-42.1	1.70	690.4	8.25	29.2	8.71	29.9
4	82.4	-65.9	1.67	410.5	7.04	21.0	7.88	22.5
5	70.0	-32.0	1.78	513.5	8.23	29.8	8.85	31.3
6	80.8	-15.4	1.71	262.2	8.89	33.9	9.39	35.4

由于阴离子为全氮阴离子, N_5^- 非金属盐都具有非常高的氮含量, 但是所选的这一类阳离子中含有 C 和较多的 H, 因此氧平衡都很差(胍盐的氧平衡为 -61.5% , 而 3,5-二氨基 1,2,4-三唑盐为 -65.9%)。同时, 该类 N_5^- 非金属盐的理论密度都很低, 介于 $1.60 \sim 1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 所以, 即使这些盐都具有正的生成焓, 其爆轰性能与传统含能材料相比也不会有太大提高, 甚至低于 CL-20。要想含能材料的爆轰性能有较大的提高, 只有将 N_5^- 与全氮阳离子进行组装, 实现零碳和无氢。 N_5^- 离子的发现为全氮材料的研制提供了基础, 进一步激发含能材料科研工作者对全氮材料的追求。

3. 结 论

对于 N_5^- 非金属盐, 只要在分子结构中含有碳元素, 其能量仅与现有高能单质炸药 (TNT、RDX) 的能量水平相当; 当分子结构中无碳元素, 仅含有氢和氧元素时, 能量水平有所提高, 可能与 HMX 相当, 但最大不可能超过 2 倍 TNT 当量。只有 N_x^- 与 N_x^+ (目前 x 为 3, 5) 组装形成的全氮材料, 能量水平有可能达到 3 ~ 10 倍 TNT 当量。因此, 本着实事求是的科学态度, 需加强对现有金属盐的能量水平进行深入研究, 对 N_5^- 的安全性和相容性仔细评定。

陆 明

南京理工大学化工学院

e-mail: luming@njust.edu.cn

NSAF 联合基金资助项目 (U1530101)