

文章编号:1006-9941(2024)04-0369-08

铝与氮氧化物高温均相反应机理的量子化学计算研究

夏文韬^{1,2}, 杜芳^{1,2}, 李毅恒^{1,2}, 林励云^{1,2}, 屈炜宸^{1,2}, 秦瑞^{1,2}, 陶博文^{1,2}, 顾健^{1,2}

(1. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了研究Al粉在氮氧化物中的燃烧特性,采用量子化学密度泛函理论 ω B97X方法,研究了Al与3种氮氧化物(NO_2 、 NO 和 N_2O)的反应机理。首先,使用 ω B97X-D3方法在def2-SVP基组水平上优化了各反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型,通过频率分析证实中间体和过渡态的真实性,并通过内禀反应坐标(IRC)计算以进一步确定过渡态,得到了详细反应路径和机理。同时,使用双杂化泛函PWPB95结合DFT-D3校正和def2-TZVPP基组获得了各结构的单点能,并使用变分插值过渡态理论计算了相关反应的反应速率常数,得出每个反应的阿伦尼乌斯表达式。结果表明,Al与 NO 和 NO_2 的反应过程为Al与O氧原子连接形成复合物中间体后通过三元环状过渡态破坏N-O键生成产物;Al与 N_2O 的反应时则为Al与N原子形成复合物后通过四元环状过渡态发生消除反应生成产物。通过分析各反应动力学参数得到Al与 NO_2 、 NO 和 N_2O 反应活化能分别为:4.3, 249 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和13.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在2400~4100 K,由于Al与 NO_2 和 N_2O 的反应能垒较低,反应速率均大于 $10^6 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,说明该反应容易发生且速率极快,Al与 NO 的反应能垒极高,因此其逆反应速率远大于正反应速率,且各反应反应速率受温度的影响程度为: $\text{NO}>\text{N}_2\text{O}>\text{NO}_2$ 。

关键词: 铝燃烧;氮氧化物;密度泛函理论;动力学

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023230

0 引言

复合固体推进剂的能量性能直接影响导弹武器的作战效能和生存效能,为了提升其能量水平,环四亚甲基四硝胺(HMX)、环三亚甲基三硝胺(RDX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL20)等含能材料被应用于固体推进剂中,其燃烧过程中会产生大量的 N_2O 、 NO_2 、 NO 等氮氧化物^[1-2]。铝粉因其耗氧量低、燃烧热高,对提高比冲的作用相当显著,再加上原材料丰富、成本较低,被作为金属燃料大量添加于复合固体推进剂中,其燃烧过程对于复合固体推进剂的燃烧具有显著影响^[3-5]。研究表明,铝粉的氧化燃烧过程与其环境中的氧化剂类型密切相关,以铝在 O_2 、 CO_2 和 H_2O 气氛中

的燃烧为例,铝粉在 O_2 中燃烧时间最短,而在水蒸气中燃烧时间最长^[6-8]。目前尚无铝在氮氧化物气氛中燃烧的相关动力学参数,因此,研究氮氧化物对于铝粉燃烧的影响,探究铝和 N_2O 、 NO_2 、 NO 等氮氧化物的化学反应机理,对于建立铝和氮氧化物的详细燃烧反应动力学模型,阐明铝颗粒在高能固体推进剂中的燃烧过程,研究高能固体推进剂的燃烧机理,具有重要的意义。

由于铝粉在氧化性气体中稳定燃烧时,主要由铝蒸气与氧化性气体进行反应,而气相反应一般要在高温下才会进行,因此限制了很多实验观测手段的应用,造成许多气相反应机理尚不明确,并缺乏相关的反应动力学参数。另一方面,量子化学等相关计算化学的发展为金属气相反应机理的研究提供了很好的帮助。Swihart等^[9-10]利用密度泛函理论和从头算方法研究了Al-Cl-H体系中可能的反应,从而构建了一个Al在HCl中燃烧的详细化学反应机理。Starik等^[11]通过结合含Al元素反应势能面的量子化学研究和相应反应通道速率常数的估算结果,在新的反应机理基础上,对Al- H_2O 体系的连续反应机理进行了综合分析。

收稿日期: 2023-10-31; 修回日期: 2023-12-05

网络出版日期: 2024-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(22175059)

作者简介: 夏文韬(1997-),男,研究生,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail:xiawentao@casc42.cn

通信联系人: 顾健(1980-),男,研究员,主要从事含能材料表面处理研究。e-mail:gujian@casc42.cn

引用本文: 夏文韬,杜芳,李毅恒,等. 铝与氮氧化物高温均相反应机理的量子化学计算研究[J]. 含能材料, 2024, 32(4):369-376.

XIA Wen-tao, DU Fang, LI Yi-heng, et al. Quantum Chemical Calculation Study on the Mechanism of Homogeneous Chemical Reaction of Aluminum and Nitrogen Oxides at High Temperature[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(4):369-376.

Masatoshi 等利用密度泛函理论研究了气相中 Al 和 O_2 ^[12] 以及 CO_2 ^[13] 的反应机理, 通过量子化学计算得到了反应中间体的分子结构和反应途径上的过渡态以及各反应路径的反应速率, 建立了 Al 与 O_2 和 CO_2 气相反应的详细化学反应动力学模型。

国内外学者对于铝粉在 O_2 , CO_2 和 H_2O 气氛中燃烧时发生的化学反应有了比较深入的认识, 但针对铝与氮氧化物的高温均相反应机理研究较少。针对这一问题, 本研究应用密度泛函理论 ω B97X 方法研究了 3 种典型的氮氧化物 (N_2O , NO_2 和 NO) 与铝之间的高温均相反应机理; 同时, 使用双杂化泛函 PWPB95 结合 DFT-D3 校正和 def2-TZVPP 基组计算了各结构的高精度单点能; 此外, 使用变分插值过渡态理论计算了相关反应的反应速率常数, 得出每个反应的阿伦尼乌斯表达式。

1 计算理论及方法

1.1 理论方法和基组

量子化学计算可通过求解化学反应体系中微观粒子的薛定谔方程, 得到微观体系的能量、分子的结构及性能以及分子之间的相互作用等物理量^[14]。由于其独特优势, 量子化学计算现已成为燃烧基础研究中不可或缺的一种重要研究手段, 特别是在复杂反应体系热力学数据和动力学数据的计算方面。

如何使用量子化学方法较为精确的求解薛定谔方程和体系性质曾经是一个难题, 直到 Hohenberg-Kohn 定理^[15]指出能量是电子密度的泛函, 从而将多体哈密顿量的求解问题变为了密度泛函的构建和电子密度的求解和。

范围分离泛函 ω B97X-D3^[16] 对长程作用进行了校正, 保证了长程作用和短程作用的准确性。同时其结合了重新参数优化的 DFT-D3, 在计算化学键作用和非键作用中都表现出色^[17], 在热化学及动力学等方面获得广泛应用。

研究采用密度泛函理论中的 ω B97X-D3 方法, 在 def2-SVP 基组水平上进行结构优化和频率计算以研究铝与氮氧化物反应过程中的微观机理, 首先优化得到的反应物 (Reactant, 简称为 R)、过渡态 (Transition State, 简称为 TS)、中间体 (Intermediate, 简称为 M) 和产物 (Product, 简称为 P) 的构型, 经过频率计算确定过渡态有且只有 1 个虚频, 且虚频的振动方向指向反应方向, 并通过内禀反应坐标 (IRC) 验证反应路径和

过渡态的准确性。使用双杂化泛函 PWPB95 结合 DFT-D3 校正和 def2-TZVPP 基组对 R, TS, M, P 的结构进行计算获得了各结构的单点能, 波函数均经 TDDFT 的稳定性测试确保为稳定波函数, 将单点能与应用频率校正因子校正所得的热力学校正量相加获得各结构自由能。本研究计算全部使用 ORCA 5.0.4 程序包^[18] 进行, 所研究的反应如下:



1.2 动力学参数计算方法

经典过渡态理论 (TST) 中反应速率由以下公式得出^[19]:

$$k^{TST} = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_A} e^{-\frac{\Delta V^\ddagger}{k_B T}} \quad (1)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; Q_{TS} 和 Q_A 分别为过渡态和反应物的配分函数; ΔV^\ddagger 为势垒, 当配分函数以势能面底为零点计算时, 势垒为过渡态与反应物的单点能之差, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为热力学温度, K 。

经典过渡态理论中由于反应坐标的零点和熵效应导致过渡态显著偏离鞍点, 因此, 需要考虑如何构建最小能量反应路径来控制势能与振动模式的能量竞争, 插值变分过渡态理论 (Interpolated variational transition-state theory, IVTST)^[20] 允许使用量子化学软件计算出的反应物, 过渡态, 产物的能量信息和振动模式信息来计算变分过渡态理论中所需计算的熵效应和隧穿效应并构建势能面, 从而更好地研究小分子反应的反应速率。

反应速率计算使用 IVTST, 由于变分过渡态理论对反应速率的计算忽略了隧道效应的影响, 计算结果往往偏低, 因此研究结合 Wigner 校正^[21] 和零曲率隧道效应校正方法 (ZCT)^[22] 将隧道效应的影响添加于原有的变分过渡态速率常数结果上, 全部反应速率计算使用 polyrate 2017-C^[23] 程序包完成。

2 结果与讨论

2.1 反应过程

使用过渡态结构数据库进行过渡态初猜的建立, 使用 XTB2^[24] 固定键长后进行初步优化, 而后在 ω B97X-D3/def2-SVP 级别使用 OPTTS 方法进行过渡态搜索, 搜索过程中每 30 步重新计算 Hessian 矩阵。

然后,优化反应通道上所有驻点的几何构型,得到反应的微观进程,具体见图1~图3;对中间体和过渡态中的各原子进行Mulliken自旋和Mayer键级分析^[25],得到反应中各原子性质变化见表1~表2。

由图1可以看出,反应式(I)的反应过程为Al率先和O原子相连形成中间体M1,这是由于Al的电负性小而还原性强,与O结合成键后能量更低,随后与N原子结合形成三元环状过渡态TS1,而后N—O键断开,形成产物AlO和NO。过程中O—N距离则逐渐增加(1.331 Å→1.544 Å→2.346 Å),导致Al—O—N键角逐渐变小(153.38°→72.14°→61.03°),表明N—O

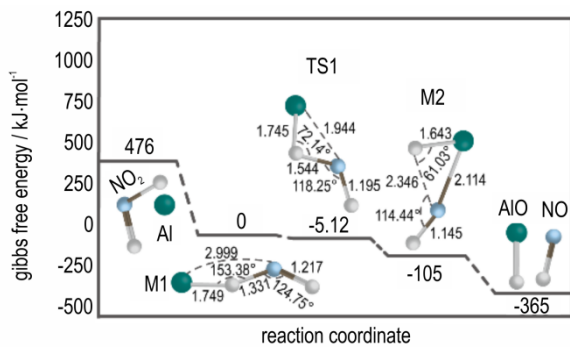


图1 Al与NO₂反应的反应示意图

Fig.1 Process analysis of the reaction of Al and NO₂

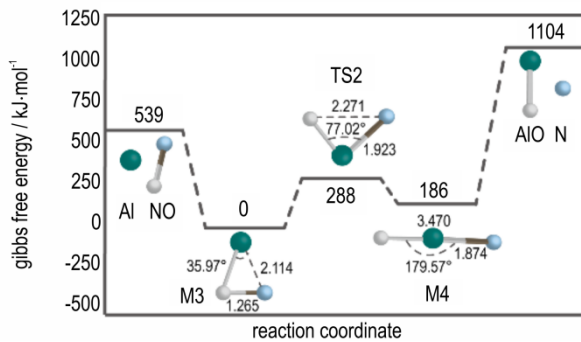


图2 Al与NO反应的反应示意图

Fig.2 Process analysis of the reaction of Al and NO

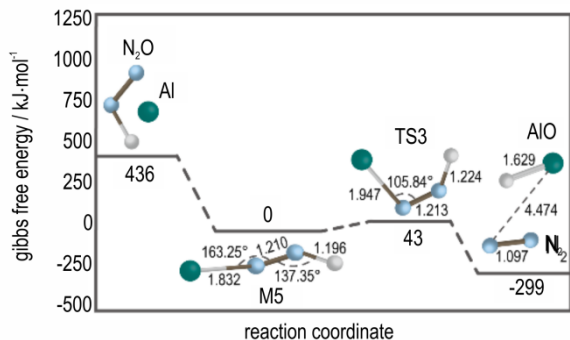


图3 Al与N₂O反应的反应示意图

Fig.3 Process analysis of the reaction of Al and N₂O

键在逐渐断开。Al—N距离先减小后趋于稳定(2.999 Å→1.944 Å→2.114 Å)。Al—O键的键长逐渐缩短,表明Al—O键逐渐形成。

如表1所示,经过Mulliken自旋和Mayer键级分析发现Al在整个反应过程中自旋布局保持不变,但是中间体M1中电子大部分处于3p轨道,而中间体M2中s轨道和p轨道发生杂化,s轨道的贡献增加,与O2形成的键能也变强(0.32→0.69)。中间体M2中O2的自旋布局从0.134变为0.96,表明N—O断开,形成了Al—O·;O4自旋布局从0.84变为0.11,N自旋布局保持在1左右,表明形成了·N=O;Al—N键级始终小于0.1,键级和自旋分析表明Al和N虽然距离变短但是并未成键。

对过渡态进行振动分析表明存在唯一虚频(-304.24 cm⁻¹),在此虚频的振动模式中可以看出振动方向上O2与N原子的距离增加,Al与O2原子的距离变短。

由图2可以看出,反应式(II)的反应过程与反应式(I)不同,Al首先是从N原子与O原子的中间进入,形成了三元环状中间体M3,随后M3经过过渡态TS2形成了中间体M4,过程中N—O键断开

表1 Al与NO₂反应过程中原子性质的变化

Table 1 Population analysis of atoms in the reaction of Al and NO₂

	spin Al	spin O2	spin N	spin O4	B Al-O2	B N-O2	B N-O4	s _{Al}	p _{Al}
M1	0.008	0.134	1.019	0.839	0.323	1.049	1.575	5.86	6.37
TS1	0.041	0.521	0.519	0.919	0.453	0.6945	1.717	5.79	6.49
M2	0.091	0.959	0.839	0.115	0.694	<0.1	2.237	5.66	6.63

Note: 1) spin Al means spin population of Al atom. 2) spinO2 means spin population of O2 atom. 3) spin N means spin population of N atom. 4) spin O4 means spin population of O4 atom. 5) B Al-O2 means bond order of Al-O bond. 6) B N-O2 means bond order of N-O bond. 7) s_{Al} means reduced orbital charges of s orbital of Al atom. 8) p_{Al} means p orbital of Al atom.

表2 Al与NO反应过程中原子性质的变化

Table 2 Population analysis of atoms in the reaction of Al and NO

	spin Al	spin O	spin N	B Al-O	B Al-N
M3	0.07	0.46	1.46	0.57	0.43
M4	0.01	0.05	1.94	2.18	1.13

Note: 1) spin Al means spin population of Al atom. 2) spin O means spin population of O2 atom. 3) spin N means spin population of N atom. 4) B Al-O means bond order of Al-O bond. 5) B Al-N means bond order of Al-N bond.

(1.265 Å → 2.271 Å → 3.470 Å), O—Al—N 键角逐渐变大 (35.97° → 77.02° → 179.57°), Al—N 键长减小 (2.114 Å → 1.923 Å → 1.874 Å), 但是由于 Al—N 键断开需要跨越 786 kJ·mol⁻¹ 的能垒, 因此中间体 M4 发生 Al—N 键断裂成为最终产物的发生几率极低。

如表 2 所示, 经过 Mulliken 自旋和 Mayer 键级分析发现中间体 M3 中 Al—O 和 Al—N 的键级均为约 0.5, 同时 O 的自旋布居为 0.46, N 的自旋布居为 1.46, 表明中间体 M3 的实际形式为 ·N=O 分子使用 π 轨道向 Al 原子进行配位。

对中间体 M4 的自旋分析显示自旋布居集中在 N 上 (1.80), 表明 Al 和 O 价态均饱和, 而 N 只成了单键, 键级分析也表明了这一点。

对过渡态进行振动分析表明存在唯一虚频 (-265.71 cm⁻¹), 在此虚频的振动模式中可以看到振动方向上 O 与 N 原子的距离增加, Al 向 N 与 O 原子中间的方向移动, 与 IRC 共同证明了过渡态的合理。

如图 3, 反应式 (III) 的反应过程与其它反应过程有所不同, 在我们使用类似的初猜摆法的情况下, 过渡态搜索过程中自动使得 Al 从连在 O 上变成了连在能量更低的 N 上, 体现出了不同的反应路径, 这是由于 N₂O 的共振式形式为 (N⁻)=(N⁺)=O, 远离 O 原子的 N 原子上负电荷较多, 因此 Al 原子在接近过程中首先被吸引到 N 原子周围形成中间体 M5。随后 Al—N₂—N₃ 键角逐渐变小 (163.25° → 105.84°), Al—N₂ 键长增加 (1.832 Å → 1.947 Å), N₃—O 键长

增加 (1.196 Å → 1.224 Å), 形成了类似顺式消除的四元环状过渡态 TS3, 而后发生消除过程, Al—O 成键并从 N—N 上脱离, N—N 键长变短 (1.213 Å → 1.097 Å)。

同时对过渡态进行振动分析表明存在唯一虚频 (-148.77 cm⁻¹), 在此虚频的振动模式中可以看到 O 与 Al 彼此靠近并远离 N 原子, 符合预测的反应机理。

2.2 能量变化分析

计算所得反应物、中间体、过渡态和产物的单点能、自由能、总能量 E_{tot} 和以反应物为参比的相对能量 E_{rel} 见表 3。反应物, 过渡态, 中间体, 产物的总能量 E_{tot} 按照公式 (2) 计算, SPE 为计算得到的单点能, G 为应用频率校正因子后得到的用 ωB97X-D3 计算出的自由能

$$E_{\text{tot}} = SPE_{\text{PWP}} + G_{\omega\text{B97}} - SPE_{\omega\text{B97}} \quad (2)$$

在同一反应中, 不同物种之间的相对能量以反应物作为参比, 自由能垒使用过渡态能量与反应物的能量相减得出^[26]。从表 3 中可知, 三种反应自由能垒分别为 -5, 288, 43 kJ·mol⁻¹。反应式 (I) 的自由能垒最低, 由于其接近于 0 的能垒和密度泛函理论的误差, 其在高精度单点能计算下能垒表现为 -5 kJ·mol⁻¹, 可以认为是近似 0 能垒, 说明反应非常容易发生, 这与二氧化氮的强氧化性十分吻合, 其与铝的反应是十分容易而迅速的。反应式 (II) 的自由能垒以 288 kJ·mol⁻¹ 位列最高, 说明反应难以发生, 这是因为若 N—O 键断裂则会生成带三个单电子的, 十分活泼的 N 自由基, 因此该反应不易发生。反应式 (III) 在能量分析中显示的结

表 3 3 种反应过程中能量的变化

Table 3 Energy changes during the three reaction processes

	reaction	$SPE_{\text{PWP}}/\text{a.u.}$	$G_{\omega\text{B97}}/\text{a.u.}$	$SPE_{\omega\text{B97}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{rel}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Reaction (I)	Al+NO ₂	-447.11476	-447.330434	-446.883967	-447.56123	474.79
	M1	-447.39646	-447.52821	-447.18261	-447.74207	0.00
	TS1	-447.40156	-447.51565	-447.17319	-447.74402	-5.12
	M2	-447.41771	-447.54656	-447.18202	-447.78225	-105.49
	AlO+NO	-447.41260	-447.64584	-447.17723	-447.88120	-365.30
Reaction (II)	Al+NO	-371.93941	-372.17212	-371.77509	-372.33644	539.96
	M3	-372.22859	-372.39321	-372.07971	-372.54210	0.00
	TS2	-372.13015	-372.27534	-371.97325	-372.43224	288.44
	M4	-372.19376	-372.30675	-372.02949	-372.47102	186.62
	AlO+N	-371.71826	-371.91272	-371.50943	-372.12156	1104.13
Reaction (III)	Al+N ₂ O	-426.69373	-426.92436	-426.48001	-427.13808	436.30
	M5	-426.96701	-427.10778	-426.77054	-427.30426	0.00
	TS3	-426.96173	-427.08803	-426.76181	-427.28795	42.81
	AlO+N ₂	-427.05160	-427.20151	-426.83503	-427.41808	-298.84

Note: 1) a.u. is atomic unit, 1 a.u.=2625.56 kJ·mol⁻¹

果也较为有趣,虽然自由能垒为 $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 处于中间,但是其中间体到产物的相对能量差以 $-299 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 位列最低,与反应式(II)恰恰相反,这是由于 N_2O 反应之后将会生成非常稳定的氮气,因此这一反应虽然动力学上不如反应式(I)占优势,但热力学上平衡常数更大,反应更彻底。

2.3 动力学计算与分析

使用 polyrate17 软件^[23],根据 IVTST(变分插值过渡态理论)结合 wigner 校正和 ZCT 校正^[21-22],计算所得各基元反应在 2400~4100 K 下的反应速率常数见表 4~6,其可通过拟合得到各基元反应反应速率常数随温度变化关系的阿伦尼乌斯方程,而且由于温度较高,跨度较大,传统阿伦尼乌斯方程将不再适用,因此将反应速率与温度使用 Adams 的三参数阿伦尼乌斯方程(式(3))进行拟合^[27],其中 k 为不同温度下的反应速率常数, A 为指前因子, E_a 为反应活化能, m 为温度指数,所有拟合的 $R^2 > 0.995$ 。

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

对反应(I) $\text{Al} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{NO}$ 在 2400~4100 K 温度范围内反应速率拟合的结果为(k_p 为正反应速率常数, k_r 为逆反应速率常数):

$$\ln k_p = 4.5 + 1.5 \cdot \ln T - \frac{4282}{RT} \quad (4)$$

$$\ln k_r = -1.85 + 2.02 \cdot \ln T - \frac{2.76 \times 10^4}{RT} \quad (5)$$

由表 4 可见,在考虑的温度范围内,反应(I)的反应速率均大于 $1.0^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,根据对反应(I)的三

表 4 不同温度下 Al 和 NO_2 反应的动力学结果

Table 4 Kinetic results of the reaction of Al and NO_2 at different temperatures

T / K	positive reaction rate / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	reverse reaction rate / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2400	8.31×10^6	2.73×10^5
2500	8.91×10^6	3.14×10^5
2589	9.45×10^6	3.53×10^5
2778	1.07×10^7	4.44×10^5
2967	1.19×10^7	5.47×10^5
3156	1.32×10^7	6.62×10^5
3344	1.45×10^7	7.89×10^5
3533	1.59×10^7	9.33×10^5
3722	1.73×10^7	1.09×10^6
3911	1.87×10^7	1.25×10^6
4000	1.95×10^7	1.34×10^6
4100	2.02×10^7	1.43×10^6

参数阿伦尼乌斯方程拟合结果式(4)和式(5),其正反应活化能极低为 $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,逆反应活化能较高为 $276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应速率与活化能均说明反应(I)极易发生且反应速率极快。这是因为 NO_2 活性高、具有较强的氧化性,在与单质铝的反应过程中能够快速形成稳定的中间体,而中间体只需克服很小的能垒就能得到最后的生成物,且结合 2.2 节对反应过程的能量分析可知,反应(I)在反应中的每一步均为能量下降的过程,因此该反应极易发生,反应速率极快;并且由于正反应活化能极小,因此其正反应速率远大于逆反应速率,当温度从 2400 K 升至 4100 K 时,正反应速率从逆反应速率的约 30 倍减小至约 14 倍,说明随温度升高相比正反应速率,逆反应速率变化更大,但逆反应对整个反应影响很小。

对反应(II) $\text{Al} + \text{NO} \rightarrow \text{AlO} + \text{N}$ 在 2400~4100 K 温度范围内反应速率拟合的结果为(k_p 为正反应速率常数, k_r 为逆反应速率常数):

$$\ln k_p = 8.2 + 1.07 \cdot \ln T - \frac{2.49 \times 10^5}{RT} \quad (6)$$

$$\ln k_r = 8.8 + 1.06 \cdot \ln T - \frac{1.65 \times 10^5}{RT} \quad (7)$$

从表 5 中可以看出,在 2400~4100 K 之间,反应(II)的反应速率较慢,比反应(I)和反应(III)低 3~4 个数量级,根据反应(II)的三参数阿伦尼乌斯方程拟合结果式(6)和式(7)可知,其正反应和逆反应活化能均较高,分别为 $249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这是由于 NO 活性较低,氧化性较弱,单质铝在与 NO 的反应

表 5 不同温度下 Al 和 NO 反应的动力学结果

Table 5 Kinetic results of the reaction of Al and NO at different temperatures

T / K	positive reaction rate / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	reverse reaction rate / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2400	1.56×10^2	6.26×10^3
2500	2.69×10^2	9.09×10^3
2589	4.21×10^2	1.24×10^4
2778	1.00×10^3	2.25×10^4
2967	2.13×10^3	3.81×10^4
3156	4.17×10^3	6.08×10^4
3344	7.59×10^3	9.21×10^4
3533	1.30×10^4	1.34×10^5
3722	2.11×10^4	1.89×10^5
3911	3.29×10^4	2.58×10^5
4000	4.00×10^4	2.95×10^5
4100	4.93×10^4	3.42×10^5

过程中需要跨越很高的能垒才能实现N—O键断裂,因此该反应极难发生,反应速率很慢。分析反应(II)正反应速率和逆反应速率相对大小,发现反应(II)的逆反应速率始终是正反应的10倍以上,说明Al与NO无法反应生成AlO产物。并且因为过渡态O—Al—N的能量很高,导致正反应过程和逆反应过程均需要跨越较高的能垒,使反应(II)的正反应速率和逆反应速率相比反应(I)均较低。

对反应(III) $\text{Al} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO} + \text{N}_2$ 在 2400~4100 K 温度范围内反应速率拟合的结果为(k_p 为正反应速率常数, k_r 为逆反应速率常数):

$$\ln k_p = 3.45 + 1.48 \cdot \ln T - \frac{14721}{RT} \quad (8)$$

$$\ln k_r = -2.85 + 2.02 \cdot \ln T - \frac{2.30 \times 10^5}{RT} \quad (9)$$

从表6中可以看出,在2400~4100 K之间,反应(III)的反应速率极快,始终大于 $1.0 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,根据反应(III)反应速率的三参数阿伦尼乌斯方程式(8)和式(9)可知,此反应的正反应活化能非常低,为 $14.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,逆反应活化能较高为 $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其原因与Al和 NO_2 的反应类似,单质铝在与 N_2O 的反应过程中只需跨越很小的能垒便可生成产物 N_2 和AlO,所以其反应速率极快。分析反应(III)正反应和逆反应速率的差别,结果表明随着温度从2400 K升高至4100 K,正反应速率数量级保持不变,而逆反应速率增大了3个数量级,这是因为正反应活化能很低,导致其反应速率对温度变化不敏感。但就正反应速率和逆

表6 不同温度下Al和 N_2O 反应的动力学结果

Table 6 Kinetic results of the reaction of Al and N_2O at different temperatures

T / K	positive reaction rate / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	reverse reaction rate / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2400	1.51×10^6	3.83E+00
2500	1.66×10^6	6.62
2589	1.79×10^6	10.4
2778	2.08×10^6	24.8
2967	2.38×10^6	53.3
3156	2.70×10^6	1.05×10^2
3344	3.05×10^6	1.95×10^2
3533	3.40×10^6	3.39×10^2
3722	3.76×10^6	5.61×10^2
3911	4.14×10^6	8.85×10^2
4000	4.33×10^6	1.08×10^3
4100	4.54×10^6	1.35×10^3

反应速率的绝对数值差距来说,正反应始终是接近瞬间发生的,逆反应速率只相当于正反应的 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 倍,对反应几乎没有影响,可以忽略,这是由于反应(III)将会生成非常稳定的氮气,导致逆反应极难发生,因此这一反应虽然动力学上不如反应式(I)占优势,但热力学上平衡常数更大,反应更彻底。

为了直观对比各反应速率与温度的关系,考虑到 k 与 T 的数学关系和直观性,研究以 $\ln k$ 为纵坐标,横坐标分别为 T 和 $(10000/T)$ 将反应速率与温度的关系作图,得图4a,4b,前缀P代表正反应,前缀R代表逆反应。

由图4a各基元反应的 $\ln k$ 随温度的变化趋势可知,各反应速率曲线随温度升高而增大,这与其他学者研究氮氧化物的还原^[28]是一致的。反应(I)和反应(III)的反应速率曲线受温度的影响较小,在2400~4100 K该反应瞬间完成,通过动力学参数可知,在所研究温度范围内,该反应的速率始终处于较高水平,即反应速率随温度的变化较小。反应(II)与其它反应相比速度较慢,且逆反应速率高于正反应速率,因此认为实际燃烧过程中反应(II)几乎不可能发生。图4b为

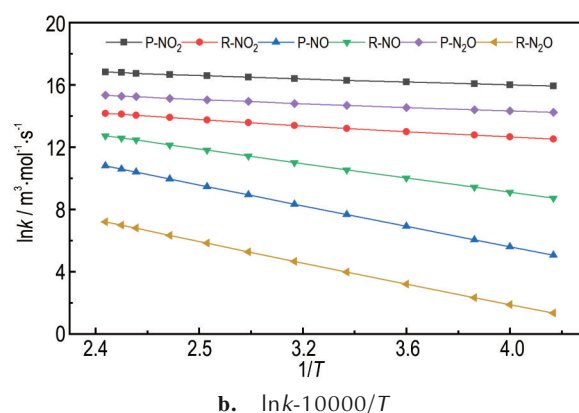
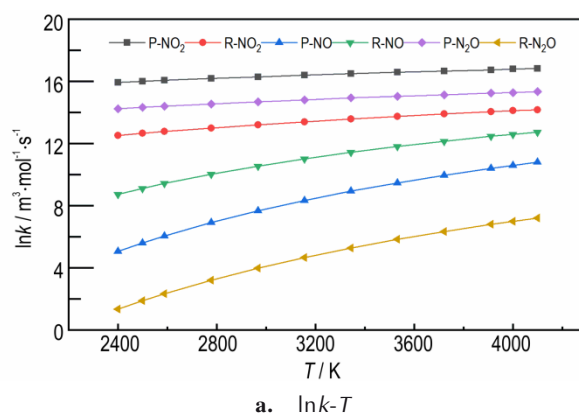


图4 各反应 $\ln k$ 随反应温度的变化

Fig.4 $\ln k$ at different reaction temperatures

各基元反应的 $\ln k$ 随 $10000/T$ 的变化趋势,如图 4b 反应速率与 $10000/T$ 表现出了较好的线性相关,反应速率随着 $10000/T$ 变小而升高,斜率的绝对值与活化能呈现正相关。

3 结论

研究通过研究铝与氮氧化物的反应过程以及分析反应过程中的能量变化,揭示了铝与氮氧化物的反应机理,检验了假设基元反应的可行性,并通过插值变分过渡态理论计算了相关反应的反应速率,认为:

(1) 铝与三种氮氧化物(NO_2 , NO , N_2O)的反应机理有所不同,Al 与 NO 和 NO_2 的反应为:Al 与 O 氧原子连接形成复合物中间体后通过三元环状过渡态破坏 N—O 键,Al 与 N_2O 的反应为:Al 与 N 原子形成复合物后通过四元环状过渡态发生消除反应。

(2) Al 与 NO_2 和 N_2O 的反应活化能较小,分别为 $4.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $13.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应速率极快,可以生成铝的亚氧化物 AlO ;Al 与 NO 反应过程中生成过渡态和最终产物分别需要跨越 $257 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $786 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此该反应几乎不会发生, NO 无法将 Al 氧化为 AlO 。

(3) 在 $2400\sim 4100 \text{ K}$,Al 与 NO_2 的反应速率最快,与 N_2O 的反应速率次之,与 NO 反应能垒很高,极难反应。考虑各反应反应速率受温度的影响程度,Al 与 NO_2 和 N_2O 的反应速率受温度的影响小,而在 $2400\sim 4100 \text{ K}$,Al 与 NO 的反应速率随温度的变化增加较快,当温度进一步升高,其加快的趋势有所减缓。

参考文献:

- [1] PALOPOLI S F, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials 52. On the foam zone and surface chemistry of rapidly decomposing HMX [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87(1): 45–60.
- [2] LI S C, WILLIAMS F A. Nitramine deflagration - Reduced chemical mechanism for primary flame facilitating simplified asymptotic analysis[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1996, 12(2): 302–309.
- [3] 庞爱民, 黎小平. 固体推进剂技术的创新与发展规律[J]. 含能材料, 2015, 23: 3–6.
PANG Ai-ming, LI Xiao-ping. Laws of innovation and development in solid propellant technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23: 3–6.
- [4] ZHA Ming-xia, LV Xue-wen, MA Zhen-ye, et al. Effect of particle size on reactivity and combustion characteristics of aluminum nanoparticles [J]. *Combust Sci Technol*, 2015, 187(7): 1036–1043.
- [5] ANTONELLA I, CLAUDIO B. Using aluminum for space propulsion [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2005, 20(6): 1056–1063.

- [6] BAZYN T, KRIER H and GLUMAC N. Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion. [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2021–2028.
- [7] GREMYACHKIN V M, ISTRATOV A G, LEIPUNSKII O I. Model for the combustion of metal droplets [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1979, 11(3): 313–318.
- [8] 梁金虎. 煤油点火及铝粉点火和燃烧特性的激波管研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
LIANG Jin-hu. Study of the Ignition of Kerosene and the Ignition and Combustion of Aluminum in Shock Tube [D]. Chongqing: Chongqing :Chongqing University, 2014.
- [9] SWIHART M T, CATOIRE L, MARK T. Reactions in the Al—H—Cl system studied by ab initio molecular orbital and density functional methods [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 105(1): 264–273.
- [10] MARK T, SWIHART M T, CATOIRE L. Rate constants for the homogeneous gas-phase Al/HCl combustion chemistry [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132: 91–101.
- [11] STARIK A M, KULESHOV P S, SHARIPOV A S, et al. Numerical analysis of nano aluminum combustion in steam [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(6): 1659–1667.
- [12] MASATOSHI SABA, TAKAFUMI KATOM TATSUO OGUCHI. Reaction modeling study on the combustion of aluminum in gas phase: The Al+O₂ and related reactions [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 225: 535–550.
- [13] MASATOSHI SABA, TAKAFUMI KATOM TATSUO, OGUCHI. Chemical kinetics modeling for combustion of Al in CO₂. [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 233, P111613 0010–2180.
- [14] 齐飞, 李玉阳, 苑文浩. 燃烧反应动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2021: 31–32.
QI Fei, LI Yu-yang, FAN Wen-hao. Combustion reaction kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2021: 31–32.
- [15] HOHENBERG P, KOHN. Inhomogeneous Electron Gas [J]. *Phys Rev*, 1964, Vol.136: B864–B871.
- [16] LIN You-sheng, LI Guan-de, MAO Shan-ping, et al. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(1): 263–272.
- [17] GOERIGK L, HANSEN A, BAUER C, et al. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(48): 32184–32215.
- [18] NEESE F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 [J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2022, Vol.12(5): e1606.
- [19] BAUER E. Quantum Theory of Chemical Reaction Rates [M]. Forgotten Books, 2016.
- [20] LAFONT G, TRUONG T N, TRUHLAR D G. Interpolated variational transition state theory: Practical methods for estimating variational transition state properties and tunneling contributions to chemical reaction rates from electronic structure calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 95(12): 8875–8894.
- [21] WINGER, PAUL E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium [J]. *Phys Rev*, 1932, 40(5): 749–759.
- [22] FERNADEZ A, JAMES A, STEPHEN J. Modeling the kinetics of

- bimolecular reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(11): 4518–4584.
- [23] ZHENG Jing-jing, BAO LUCAS, RUBÉN MEANA-PAÑEDA, et al. Polyrate-version 2017-C[CP]. 2017.
- [24] BANNWARTH C, EHLERT S, GRIMME S. GFN2-xTB—an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, 15(3): 1652–1671.
- [25] MULLIKEN, ROBERT S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23(10): 1833.
- [26] ANDREW C. Physical Chemistry Quantum Chemistry and Molecular Interactions[M]. PEARSON, 2014.
- [27] KEITH J, LAIDLER. The development of the Arrhenius equation [J]. *Journal of Chemical Education*, 1984, 61(6): 494.
- [28] JIAO An-yao, ZHANG Hai, LIU Jia-xun. The role of CO played in the nitric oxide heterogeneous reduction: A quantum chemistry study[J]. *Energy*, 2017, 141(15): 1538–1546.

Quantum Chemical Calculation Study on the Mechanism of Homogeneous Chemical Reaction of Aluminum and Nitrogen Oxides at High Temperature

XIA Wen-tao^{1,2}, DU Fang^{1,2}, LI Yi-heng^{1,2}, LIN Li-yun^{1,2}, QU Wei-chen^{1,2}, QIN Rui^{1,2}, TAO Bo-wen^{1,2}, GU Jian^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to investigate the combustion characteristics of Al powders in NO_x, the reaction mechanism of Al with three nitrogen oxides (NO₂, NO and N₂O) was studied by means of density functional theory ωB97X. Firstly, the geometries of reactants, intermediates, transition states and products were optimized with all parameters. The authenticity of intermediates and transition states was confirmed by frequency analysis. The transition states were further determined by intrinsic reaction coordinates (IRC) calculation, and then the detailed reaction paths and mechanisms were obtained. High precision single-point energy of each structure was obtained by using the double hybrid functional PWPB95 combined with DFT-D3 correction and def2-TZVPP basis set. The rate constants of the related reactions were calculated by using the variational interpolation transition state theory, and the Arrhenius expressions for each reaction are obtained. The results show that the reaction process of Al with NO and NO₂ is that Al and O atoms join together to form the intermediate of the complex, and then break the N—O bond through the ternary ring transition state to form the product. When Al reacts with N₂O, Al reacts with N atoms to form a complex and then the elimination reaction takes place through the ring transition states. The activation energies of the reaction of Al with NO₂, NO and N₂O are 4.3 kJ·mol⁻¹, 249 kJ·mol⁻¹ and 13.4 kJ·mol⁻¹, respectively. From 2400 K to 4100 K, the reaction rate of Al with NO₂ and N₂O is higher than 106 m³·mol⁻¹·s⁻¹, which indicates that the reaction is easy to take place and the reaction rate is very fast, and the reaction rate of Al with NO is about 1/10000 of that of Al with NO₂ and N₂O.

Key words: aluminum combustion; nitrogen oxides; density functional theory; dynamics

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023230

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22175059)

(责编: 姜梅)