DOI: 10.11858/gywlxb.20230797

高能量密度氮的研究进展

袁嘉男,李建福,王晓丽

(烟台大学物理与电子信息学院, 山东 烟台 264005)

摘要: 氮在常压下是非常稳定的元素,以氮气分子形式存在。研究发现,氮在高温高压下能够形成聚合结构,这种结构具有极高的能量密度,而且分解产物为无污染的氮气,从应用角度上看,它能够作为新型环保高能量密度材料。随后,人们对其进行了大量的研究,得到了氮在高压条件下的相图,并且合成出立方偏转氮、层状聚合氮等结构。然而,纯氮聚合结构的合成条件比较严苛,在常压下很难保存。人们又转向分子结构氮和惰性气体氮化物等,希望能够得到常压下稳定的高能量密度氮结构。为此,针对目前高能量密度氮的理论和实验进展进行了简要的介绍,并对未来高能量密度氮的发展方向进行了探讨。

关键词: 高能量密度材料; 聚合氮; 高压科学; 氮单键; 氮双键

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

炸药是一种能够迅速释放大量能量的物质,它的发明和发展对人类社会产生了深远的影响。炸药的历史可以追溯到古代中国的火药。火药是由硝石、硫磺和木炭混合而成,其爆炸原理是快速氧化还原反应。黑火药的化学反应方程式为 $2KNO_3+S+3C=K_2S+N_2+3CO_2$。作为最古老的炸药,火药最初用于炼丹、焰火和信号,后来逐渐被用于火箭、火炮、地雷等军事领域。随着科学技术的进步,人们开始探索更强大、更安全、更稳定的炸药。19 世纪是炸药发展的重要时期,许多新型炸药相继被发明和改进。其中,最有名的炸药是意大利化学家 A. Sobrero 发明的硝化甘油。硝化甘油是一种无色透明的液体,由甘油与硝酸反应而成,其爆炸原理是快速分解并释放气体。硝化甘油比火药的威力大得多,但也更加不稳定和危险,易因振动、温度变化等引起意外爆炸。瑞典化学家诺贝尔为了解决这个问题,发明了雷管、达纳炸药、无烟火药等多种新型炸药,将硝化甘油与其他物质混合进而改性,使之更加安全可控。诺贝尔也因此被誉为“现代炸药之父”。

20 世纪以来,随着化学、物理、核能等领域的飞速发展,人们又创造了许多更先进、更强力、更复杂的炸药,如 TNT、HMX、RDX 和 CL-20 等。它们的爆炸原理是硝基分子键断裂释放能量,其产物包括 CO、NO_x 等有毒气体。这些气体可经地下渗透到附近住宅和商业建筑物、沟渠、人孔井等封闭空间中,也会残留在大气、水和土壤中,对动植物造成危害。此外,还有一种“核子炸药”,即利用核裂变或核聚变产生巨大能量的武器,如原子弹、氢弹等。这些核子炸药是人类历史上最强大也最可怕的炸药,其爆炸原理是核反应释放能量。核子炸药不仅能够造成毁灭性的杀伤和毁坏,还会产生辐射污染和核冬天等长期后果。

由于传统炸药的爆炸性能来自硝基分解,因此,过去科学家通常采用化学手段在碳骨架上增加更多的硝基来提高炸药性能。然而,一方面,过多的硝基会破坏碳骨架的稳定,并且这种提高性能的方法

* **收稿日期:** 2023-11-15; **修回日期:** 2023-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(11974154); 山东省自然科学基金(ZR2022MA004); 泰山学者工程专项经费; 烟台市省级以上领军人才专项配套经费

作者简介: 袁嘉男(1994—),男,博士,讲师,主要从事高压下富氮体系研究. E-mail: jnyuan@ytu.edu.cn

通信作者: 李建福(1977—),男,博士,教授,主要从事高压下物质结构与性质研究. E-mail: jianfuli@ytu.edu.cn

王晓丽(1976—),女,博士,教授,主要从事高压下物质结构与性质研究. E-mail: xlwang@ytu.edu.cn

已经达到极限；另一方面，硝基分解产生有毒气体。因此，人们迫切需要新型、环保的高能量密度材料来代替传统炸药。随着高压科学的发展，科学家们发现，氮三键的键能远高于氮单键和氮双键[1]。如果能找到由氮单键或氮双键组成的材料，其分解物为无污染的氮气，氮单键/氮双键转变为氮三键释放巨大的化学能，可同时解决传统炸药的 2 个问题。然而，也正是因为巨大的键能差，氮元素在自然界中主要以氮气分子的形式存在，非常稳定，很难分解。过去，在实验室中很难让惰性的氮气发生反应。在自然现象中，只有闪电这种强力的外界条件可以打破氮三键，生成可反应的氮分子，氮分子与空气中的氧气分子结合转化为氮氧化物。近年来，随着金刚石压砧、激光加温、动态加压等实验技术以及第一性原理计算的发展，人们终于能够在高温高压环境下对氮进行进一步的研究。本文将从立方偏转氮（cubic gauche nitrogen, cg-N）开始，对高能量密度氮的理论与实验研究进展进行简要介绍。

1　高能量密度氮

1.1　聚合氮

从 20 世纪八九十年代开始，就陆续出现关于聚合氮的理论研究[1−7]。1992 年，Mailhiot 等[1] 首先提出了一种全部由氮单键组成的聚合氮，其结构呈立方偏转的形式，称之为 cg-N。当时，虽然已经给出了 cg-N 的结构，但是 cg-N 的实验合成十分困难。直到 12 年后，Eremets 等[8−9] 通过激光加热金刚石压腔中的分子氮，在 110 GPa、2 000 K 以上的极端高温高压条件下合成了 cg-N。随后，在 2017 年，Benchafia 等[10] 将氮气与氩气的混合物流过分散在 100 nm 长的多壁碳纳米管上的 β-叠氮化钠或块状 β-叠氮化钠，在常温常压条件下合成了 cg-N。如图 1 所示，通过与立方氮化硼（cubic BN, c-BN）的 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）谱进行对比，确认了合成物质就是 cg-N。可以看到，每个氮原子都与 3 个氮原子成键，其键长在压强 p=115 GPa、温度 T=300 K 的条件下均为 1.346 Å，接近氮单键的键长，因此，cg-N 由氮单键组成。通过计算 cg-N 与其分解产物氮气的能量差，发现 cg-N有极高的能量密度（9.7 kJ/g），是 TNT 的能量密度（4.3 kJ/g）的 2 倍以上，是新型高威力炸药 CL-20 能量密度（6.23 kJ/g）的 1.5 倍左右[11−12]。

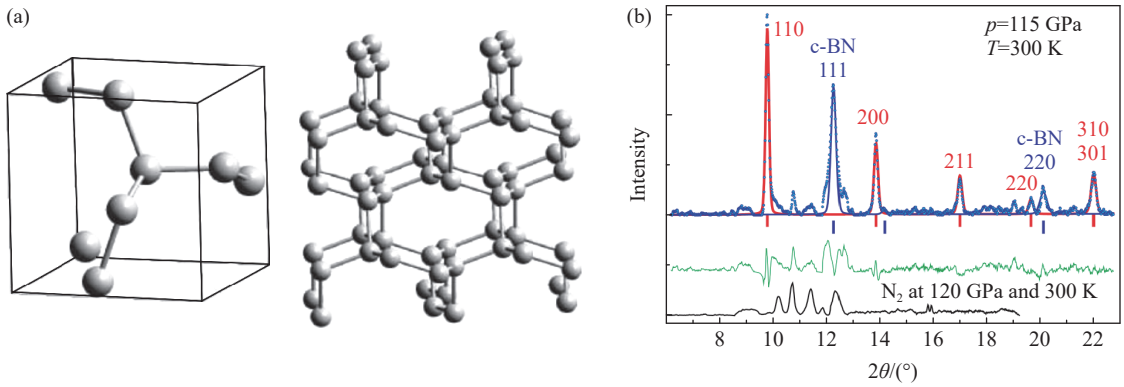


图 1　(a) cg-N 的原胞和延伸结构，(b) cg-N 的 XRD 谱（波长 λ=0.416 86 Å）[8]

Fig. 1　(a) Primitive cell and extended structure of cg-N; (b) XRD spectrum of cg-N (wave length λ=0.416 86 Å)[8]

自 Eremets 等[8] 成功合成 cg-N 之后，研究者对聚合氮产生了浓厚的研究兴趣，对 cg-N 进行了更深入的理论研究，发现在更高的压强下存在着聚合氮的新相[13−18]。吉林大学 Ma 等[15] 发现，cg-N 在更高的压强下会发生相变，并于 188 GPa 转变为 *Pba*2 相，于 320 GPa 转变为 $P2_12_12_1$ 相。如图 2(a) 所示，*Pba*2 相是一种层状结构，由 N_4 单元组成，每个 N_4 单元由 1 个中心 N 原子和 3 个其他 N 原子以共价键结合，这些 N_4 单元在层内排列，并沿着 c 轴形成大的构筑单元；$P2_12_12_1$ 相是一种完全三维结构，由螺旋状的通道组成，这些通道由 N—N 共价键相连。随后，Wang 等[19] 对聚合氮的相图进行了进一步的研究，并于 2012 年提出聚合氮的 *Pba*2 相在 263 GPa 左右转变成笼状类金刚石聚合氮 N_{10}[20]，取代了之前的 $P2_12_12_1$ 相。该结构由占据每个晶格点的金刚烷组成，每个金刚烷是由 10 个氮原子形成的一个

N_{10} 四环笼，每个笼与其最近邻的 6 个笼共价键合，形成具有高对称性的体心立方结构。另外，还可以看出，当电子局域函数（electron localization function, ELF）为 0.83 时，N_{10} 笼内的 ELF 等值面表明价电子完全局域化，如图 2(b) 所示。之后，Wang 等[21] 在更高的压强下发现了呈金属性的聚合氮 *Pnnm* 相，363 GPa 下聚合氮 *Pnnm* 相比 cg-N 更稳定。图 2(c) 左图表明，在 460 GPa 的压力下，费米能级穿过能带，图 2(c) 右图表明，随着压力的升高，*Pnnm* 结构的能隙逐渐减小，并在 460 GPa 消失，说明 *Pnnm* 结构在

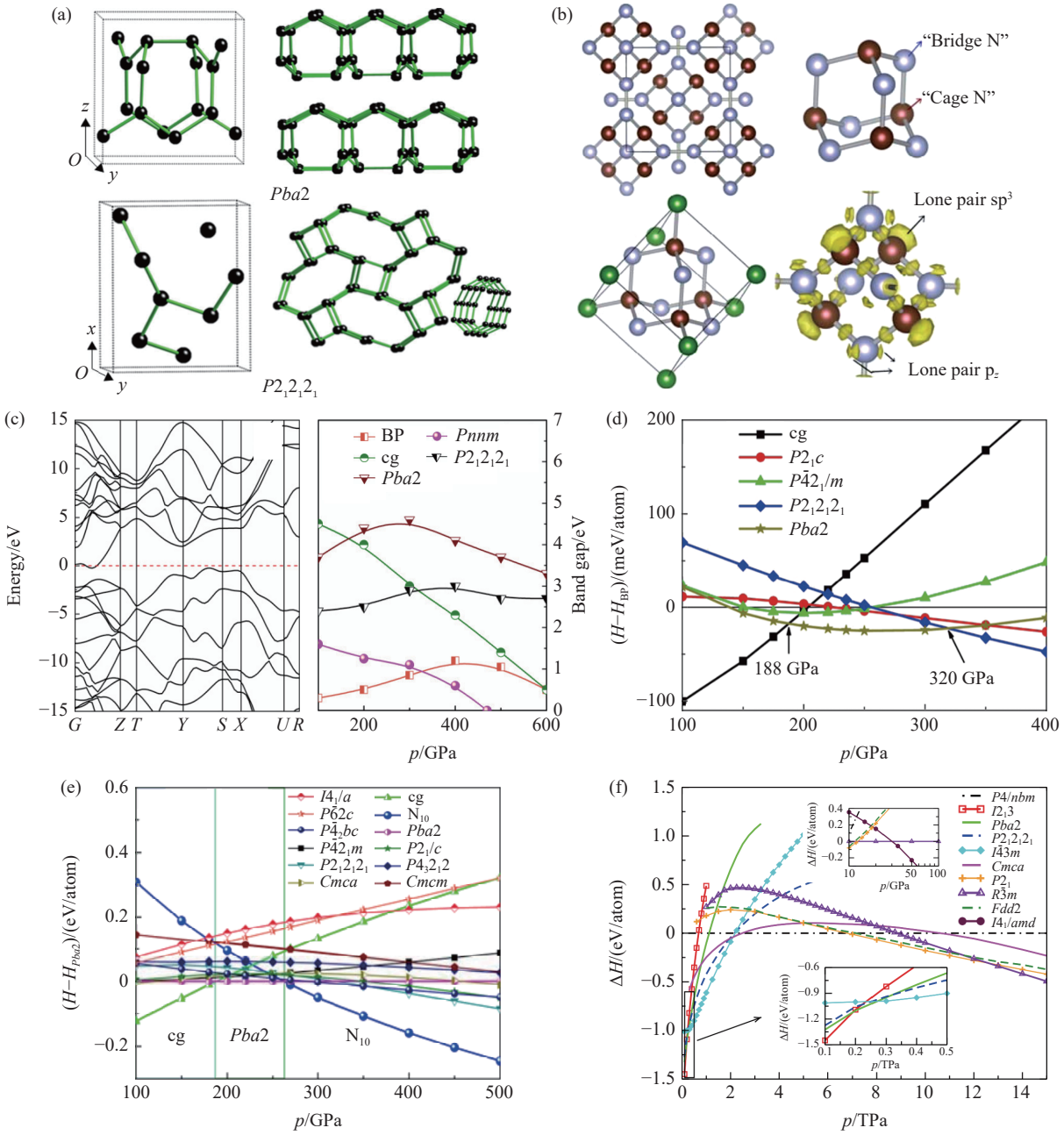


图 2　(a) *Pba*2 和 $P2_12_12_1$ 的原胞和延伸结构[15], (b) N_{10} 的结构及 ELF[20], (c) *Pnnm* 相的能带结构和各种结构的带隙随压强的变化[21], (d) 100～400 GPa 压强区间聚合氮的相图[15], (e) 100～500 GPa 压强范围内聚合氮的相图[20], (f) 0～14 TPa 压强范围内聚合氮的相图[22]（H、H_{BP}、H_{Pba2} 分别为聚合氮、BP 相和 *Pba*2 相的焓，ΔH 为聚合氮与 *P*4/*nbm* 相的焓差）

Fig. 2　(a) Primitive cell and extended structures of *Pba*2 and $P2_12_12_1$[15]; (b) structure and ELF of N_{10}[20]; (c) band structure of *Pnnm* phase and the band gap variation with pressure for various structures[21]; (d) phase diagram of polynitrogen from 100 GPa to 400 GPa[15]; (e) phase diagram of polynitrogen from 100 GPa to 500 GPa[20]; (f) phase diagram of polynitrogen from 0 TPa to 14 TPa[22] (H, H_{BP}, H_{Pba2} represent the enthalpies of nitrogen polymeric phases, BP phase and *Pba*2 phase, respectively, and ΔH represents the enthalpy difference between various pure nitrogen polymeric phases and the *P*4/*nbm* phase.)

460 GPa 出现了绝缘体到金属的转变。另外，电声耦合计算表明，*Pnnm* 相在 500～600 GPa 下呈现超导性。同年，南京大学 Sun 等[22] 在 2.5 TPa 以上也发现了新的具有金属性的聚合氮 *P*4/*nbm* 相（图 2(f)），该结构由带电的氮基团$N_2^{\delta+}$对和$N_5^{\delta-}$四面体组成，具有很强的电荷转移特性，有部分离子特征，并且有类似于电荷密度波的波动，其在 6.8 TPa 转变为层状的 $P2_1$ 相。这两项工作极大地丰富了人们对高压下聚合氮电学性质的认知，代表一类新型金属性聚合氮可能存在。

在聚合氮的实验合成方面，Tomasino 等[23] 于 2014 年在 150 GPa、2 000 K 左右的条件下合成了一种层状聚合氮（layered polymeric nitrogen, LP-N），LP-N 具有单键层状聚合物结构，他们认为，其类似于理论预测的 *Pba*2 相[13–18]。如图 3(a) 所示，在 150 GPa 的压强下，LP-N 在 1 000 和 1 300 cm^{-1} 处出现 2 个巨大的拉曼带，分别来自层的内部和表面上高度极化的两组氮原子，具有较低的电离能和较高的杂化程度，与 cg-N 相形成了鲜明的对比。之后，Adeleke 等[24] 预测了一种新的 *Pccn* 相，该结构是融合 N_8、N_{10} 和 N_{12} 环而形成的畸变四面体网络。通过对比 XRD 谱，他们认为 *Pccn* 相很可能是 LP-N 的一种次要组分。2018 年，来自法国原子能与替代能源委员会军事应用实验室的 Laniel 等[25] 在相同温度和更高压力（250 GPa、2000 K）条件下合成了一种新的六方层状聚合氮（hexagonal layered polymeric nitrogen, HLP-N），空间群为 $P4_2bc$，由相互连接的 N_6 六边形链组成层状结构，与 *Pba*2 结构类似，但层间距更大，如图 3(b) 所示。随后，他们又合成了与黑磷同构的层状氮（black phosphorus nitrogen, BP-N）[26]，如图 3(c) 所示，它是由锯齿形和扶手椅形的氮链构成的二维氮层堆叠而成，键的长度和电子密度与黑磷有很大差异，导致结构各向异性增强。同年，北京高压科学研究中心的 Ji 等[27] 也合成了 BP-N。这些结构都由氮单键组成，有很高的能量密度，然而在环境压强下都不能保持稳定。因此，合成能够在较低的压强甚至常压下稳定的高能量密度氮结构仍是一个极具挑战性的课题。

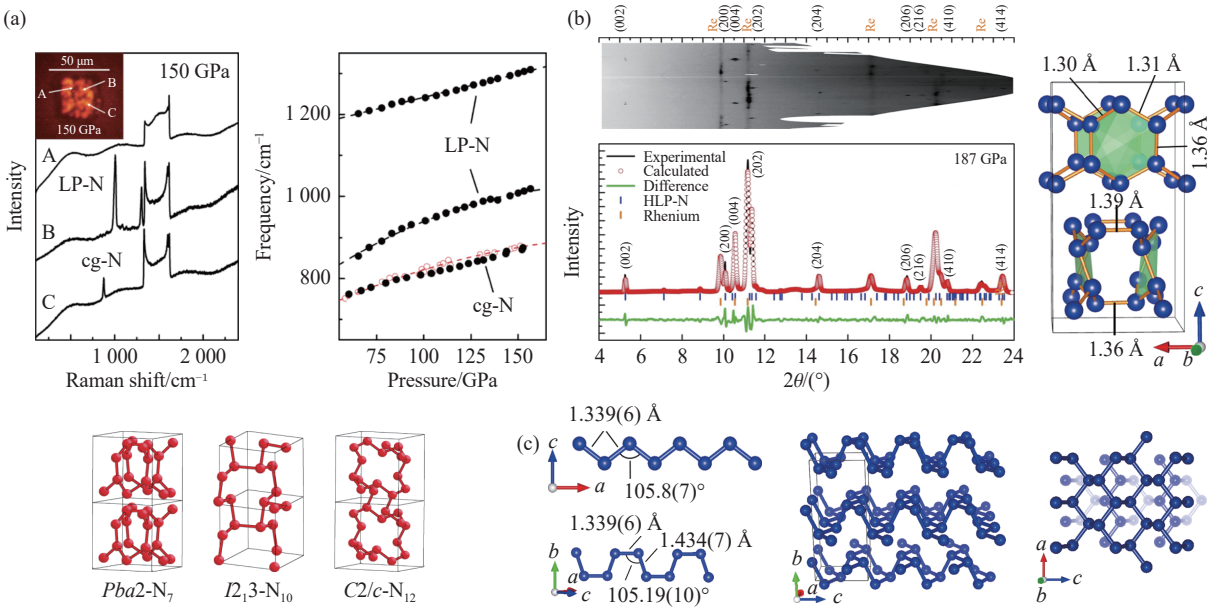


图 3　(a) 室温 150 GPa 下激光加热氮气的拉曼光谱、LP-N 的 2 个特征振动频移随压力的变化与 cg-N 的对比、层状 *Pba*2 的晶体结构与三维结构的对比（左侧插图中，A、B、C 分别代表黑色非晶态、LP-N、cg-N）[23]，(b) HLP-N 的 X 射线散射谱以及晶体结构[25]，(c) BP-N 的晶体结构[26]

Fig. 3　(a) Raman spectra of laser-heated nitrogen at 150 GPa and ambient temperature, the pressure-dependent shifts of two characteristic vibration of LP-N shown in comparison with that of cg-N, and the comparison of the crystal structure and three-dimensional structure of layered *Pba*2 (A, B and C represent black amorphous, LP-N, and cg-N, respectively)[23]; (b) X-ray scattering spectrum and crystal structure of HLP-N[25]; (c) the crystal structure of BP-N[26]

1.2　分子结构氮

研究者发现，在较低的压强下，氮更有可能以分子的形式存在。研究者对 N_3 到 N_{60} 分子都进行了研究[28–33]。其中一项典型研究是 Hirshberg 等[34] 于 2014 年预测的一种由 N_8 分子组成的结构，如

图 4(a) 所示。N_8 分子是由 1 个末端三键($N_4{\equiv}N_5$ 和 $N_7{\equiv}N_8$)、1 个中心双键($N_1{=}N_2$)、1 个弱单键($N_2{-}N_3$)和 1 个具有强离子性的键($N_3{-}N_4$)组成的线性链。N_8 分子的相对构型不同，存在 2 种 N_8 异构体，分别称为 EEE 和 EZE。这 2 种构型依靠弱范德华力和静电力构成三维晶体结构。如图 4(b) 所示，N_8 固体在 20 GPa 以下比 cg-N 稳定，在 20 GPa 以上可能转变为 cg-N。2016 年，Greschner 等[35] 预测了另一种由 N_6 链状氮构成的晶体，其成键模式与 N_8 类似，即末端三键，中间的氮原子成单键或双键，N_6 分子通过强烈的静电相互作用形成层状结构。由于 N_6 与 N_8 的结构相似，因此，N_6 的稳定性与 N_8 接近，在 23 GPa 以下 N_6 比 cg-N 更稳定。根据分子动力学模拟，N_6 晶体在 700 K 以上可以解离为 N_2 分子，释放大量的能量(约 774 kJ/mol)。这使得 N_6 晶体成为一种潜在的高能量密度材料。

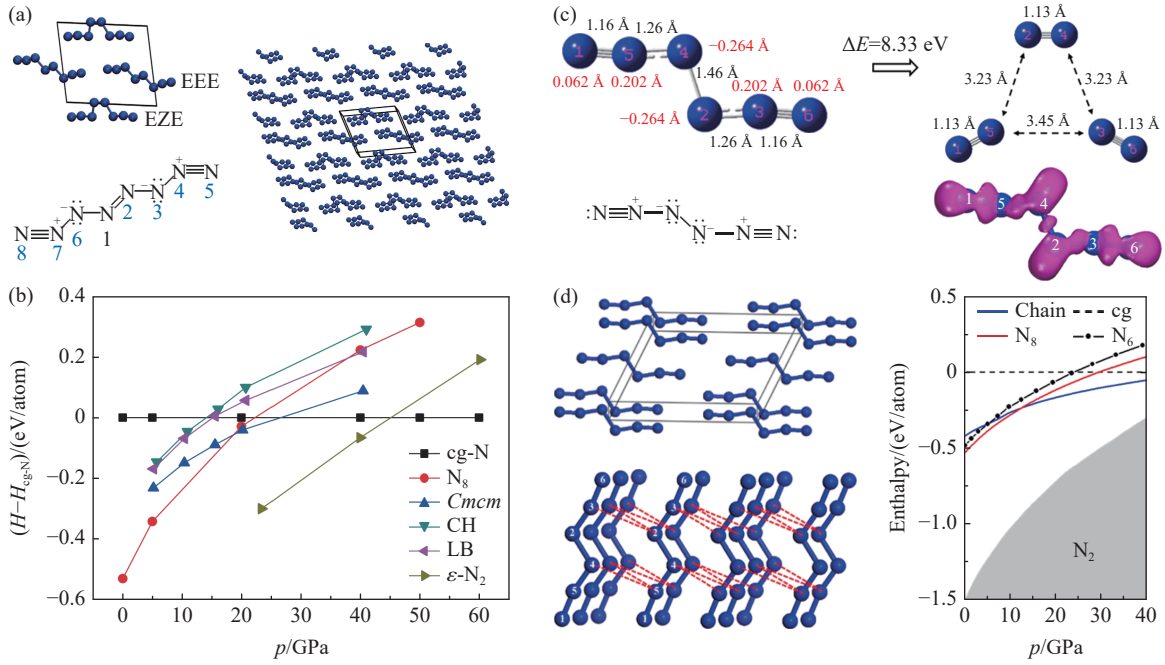


图 4　(a) N_8 的分子结构和晶体结构[34]，(b) 0～60 GPa 压强范围内各结构的焓[34]，(c) N_6 链的电子结构[35]，(d) N_6 分子组成的晶体结构及其焓[35]

Fig. 4　(a) Structure and crystal structure of N_8 molecule[34]; (b) enthalpy values of various structures from 0 GPa to 60 GPa[34]; (c) electronic structure of N_6 chain[35]; (d) crystal structure and enthalpy values of N_6 molecule[35]

除了链状分子之外，环状分子也是重要的研究对象。其中，氮五环离子的合成一直很有挑战。直到 2017 年，南京理工大学陆铭团队才首次合成出室温下稳定的氮五环阴离子盐—— $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$[36]，随后又合成了一系列含能金属氮五环盐水合物[37]。氮五环能否以纯氮聚合物的方式存在？吉林大学的刘冰冰课题组在 2020 年预测 2 个氮五环能够组成 N_{10} 分子[38]，依据其排列方式以及 N_{10} 分子中 2 个环的角度，形成了 3 种结构：V 型、I 型和 P 型，如图 5 所示。这 3 种晶体结构在 39.3 GPa 以下的压力范围内均具有比 cg-N 更低的能量，其中：V 型在常压下最稳定，I 型和 P 型在高压下更稳定。结构中起主要作用的是 N_{10} 分子中 2 个环的夹角。在环境压强下，当 2 个氮五环垂直时(V 型)，N_{10} 分子具有最低的总能量；当 2 个氮五环平行时(P 型)，N_{10} 分子具有最高的总能量；当 2 个氮五环之间的夹角在 70°～90°之间时(I 型)，N_{10} 分子的总能量介于两者之间。这些结果说明不同的分子构型对晶体结构和稳定性有显著影响。V 相在环境压强下的能量密度达到 5.5 kJ/g，超过了 TNT。同年，Bondarchuk[39] 也预测出这种 N_{10} 分子，并提出了一种可能的合成路径：在阳极和阴极的表面，戊唑盐分解为戊唑自由基和铵自由基，戊唑自由基在水介质中是稳定的，可以无障碍、强放热地重组形成 N_{10} 分子，反应焓为 −382.4 kJ/mol。该过程没有势垒，是自发的。铵自由基则完全不稳定，会分解为氨分子和氢原子。氨分子进一步溶解和离解为氨基和羟基，在阴极和阳极产生氢气和氧气。随后，2022 年 Zhao 等[40] 又发现了由 3 个氮五环连接到 1 个中心氮原子构成的 N_{16} 分子，每个 N_5 环都满足芳香性规则(电子数为 $4n$+2，

n 为自然数)，中心 N 原子接近中性。通过分子动力学模拟和过渡态计算，揭示了 N_{16} 晶体在高温下的分解过程，主要是以 N_2 为产物，从 N_5 环上顺序剥离。通过第一性原理计算发现，N_{16} 晶体在 0～100 GPa 的压强范围内没有发生结构转变，在常压下是除了分子 N_2 之外能量最低的全氮化合物，其焓随压力增加的速率也最低，表现出较好的稳定性和高压适应性。

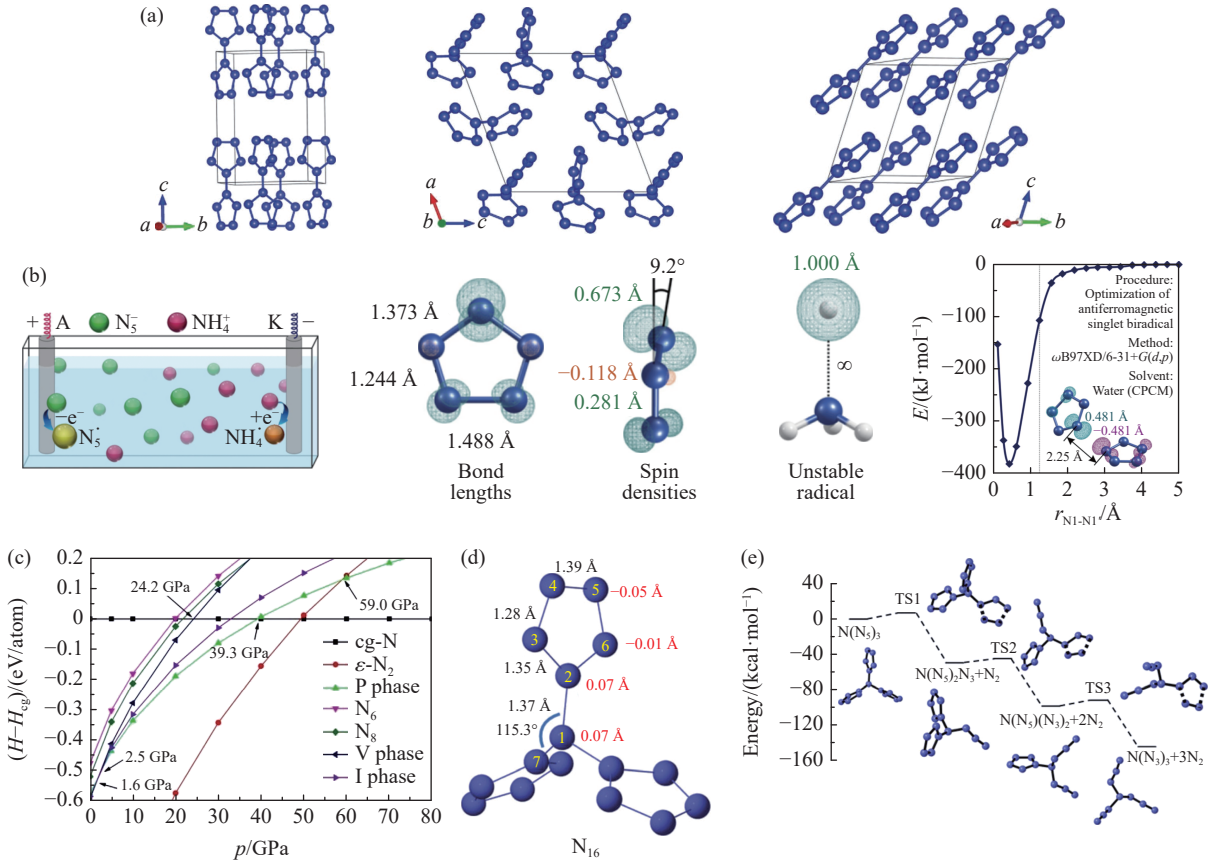


图 5　(a) V 型、P 型以及 I 型 N_{10} 的晶体结构[38]，(b) N_{10} 分子的可能合成路径[39]，(c) 0～80 GPa 压强区间的焓值[38]，(d) N_{16} 的分子结构[40]，(e) N_{16} 分子的分解路径[40]

Fig. 5　(a) Crystal structures of N_{10} for V-type, P-type, and I-type[38]; (b) possible synthesis path of N_{10} molecule[39]; (c) enthalpy values from 0 GPa to 80 GPa[38]; (d) structure of N_{16} molecule[40]; (e) decomposition path of N_{16} molecule[40]

1.3　惰性气体氮化物

为了得到在环境温度和压强下稳定的氮结构，除了上述分子结构氮，研究人员还尝试将氮和金属离子等带电基团结合，利用化学预压效应降低合成难度。这样确实得到了很多在常压下稳定的结构[41−50]。例如，研究者通过 CALYPSO 结构预测软件，预测出一些金属元素与氮形成的在常压下稳定的高能量密度化合物[51−54]。如图 6(a) 和图 6(b) 所示，铍和铜在高压下与氮形成了分子晶体。在这些结构中，氮既能够形成三维框架，也能形成链状和环状分子。另外，如图 6(c) 和图 6(d) 所示，研究人员不仅理论预测了 Ga-N 化合物的结构，而且在实验室合成了该结构，研究结果表明，这种方法在理论和实验上都是可行的。然而，引入其他原子必然会导致氮元素含量减少，从而降低能量密度，例如：LiN_5 的能量密度为 2.72 kJ/g[44]，低于 cg-N 等纯氮聚合相。

能否引入不带电原子，既起到化学预压作用，又不与氮成键，相互作用强度低，还可在后续的过程中通过一些方法将其去除，由此得到在环境条件下稳定的纯氮结构？研究人员沿着这个方向进行了探索。Peng 等[55] 最早发现惰性元素氙和氮能够在 146 GPa 以上反应，形成 XeN_6。XeN_6 具有六方 $R\bar{3}m$ 结构，由 N_6 六元环和 12 配位的氙原子组成，如图 7(a) 所示。因为氙是最活泼的惰性气体，所以与氮原子

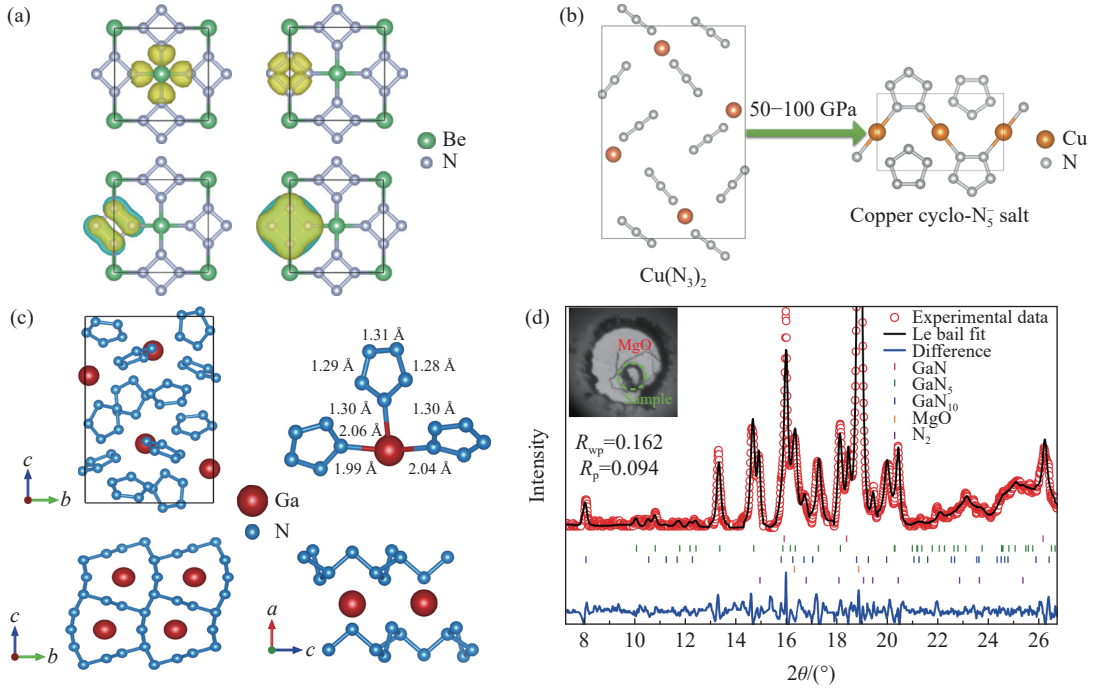


图 6　(a) $P4/nmm$-BeN_4 的成键模式[54], (b) $P2_1/m$-CuN_5 的可能合成路径[51],
(c) Ga-N 化合物的晶体结构[53], (d) 85 GPa 下 Ga-N 化合物的 XRD 谱[53]

Fig. 6　(a) Chemical bonding pattern of $P4/nmm$-BeN_4[54]; (b) possible synthesis route of $P2_1/m$-CuN_5[51];
(c) crystal structures of Ga-N compounds[53]; (d) XRD patterns of Ga-N compounds at 85 GPa[53]

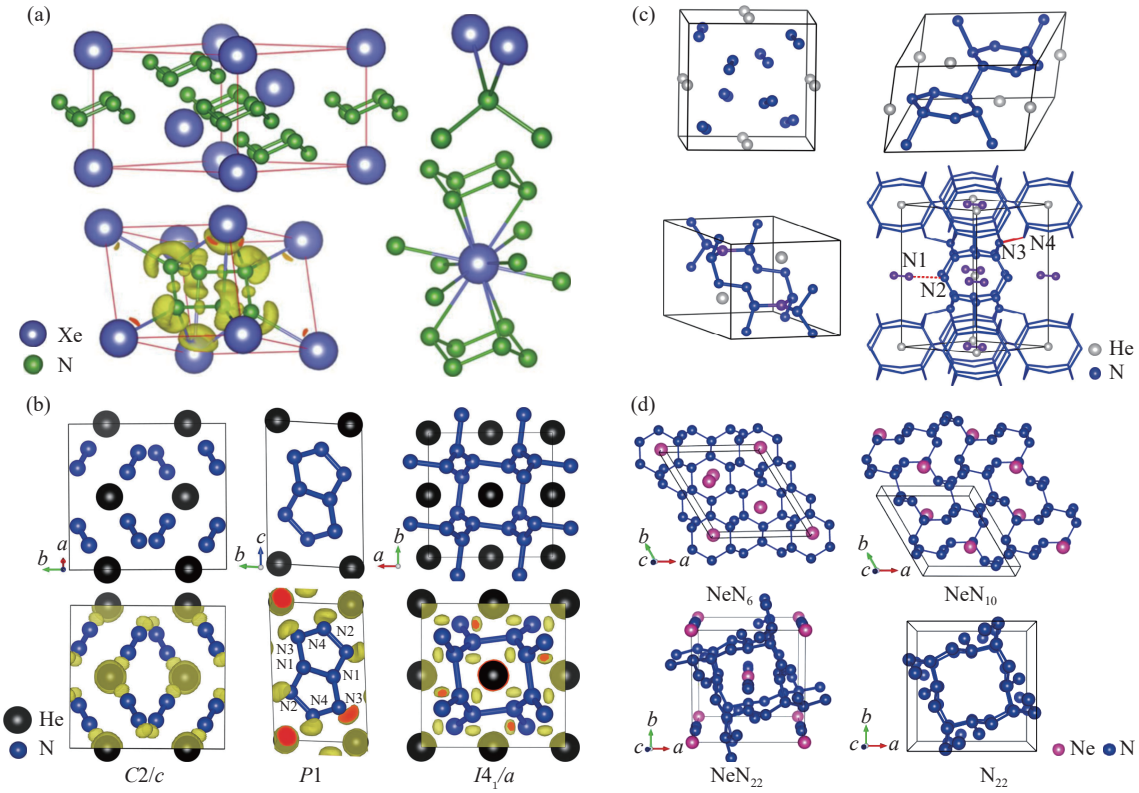


图 7　(a) XeN_6 的晶体结构和成键性质[55], (b) HeN_4 的晶体结构和成键性质[56],
(c) He-N 体系的晶体结构[57], (d) Ne-N 体系的晶体结构以及纯氮框架[58]

Fig. 7　(a) Crystal structure and bonding properties of XeN_6[55]; (b) crystal structure and bonding properties of HeN_4[56];
(c) crystal structure of He-N compounds[57]; (d) crystal structures of Ne-N compounds and pure nitrogen[58]

有着较强的共价作用，不能简单地分离。随后，研究人员把目光投向最不活泼的惰性元素——氦。Li 等[56]通过结构搜索，发现了富氮的氦氮化合物 HeN_4，如图 7(b) 所示。随着压力的升高，HeN_4 呈现出 $C2/c$、$P1$ 和 $I4_1/a$ 3 种不同的晶体结构，其中：$C2/c$ 结构在 8.5 GPa 以上比固态 He 与 N_2 的混合物稳定；$I4_1/a$ 结构在 95 GPa 以上最稳定，它由 1 个三维单键氮聚合网络和填充在通道中的氦原子链组成。从 $I4_1/a$ 结构中移除氦原子后得到了一种纯聚合氮 t-N，如图 7(c) 所示，其能量密度达到 11.31 kJ/g。因为氦原子链与氮原子的相互作用很弱，所以 t-N 在常压下依然稳定，这为合成高能量密度的聚合氮提供了一种可能的途径。随后，Hou 等[57]更全面地搜索了 He-N 体系，在 25～100 GPa 的压力范围内新发现了 HeN_4、HeN_6、HeN_{10} 和 HeN_{22}，如图 7(d) 所示。这些化合物具有独特的结构和性质，其中：HeN_{22} 是一种部分离子氮笼状结构，由中性的氦原子、带电的 $N_{20}^{\delta+}$ 和 $N_2^{\delta-}$ 组成，去掉氦原子之后，这种离子氮笼结构依然能够在环境压强下保持稳定，能量密度达到 10.44 kJ/g。随后，研究人员又对第 2 周期的惰性元素氖进行了研究[58]，得到了 $I4/m$ 相 NeN_{22}，结果与 HeN_{22} 类似，去掉氖之后的纯氮结构也能够在常压下稳定。

2　结束语

本文首先回顾了炸药的历史，从中国古代的火药到近代的硝酸甘油，再到如今的 TNT、HMX 等现代炸药，炸药的发展对人类文明进步起着至关重要的作用。鉴于传统炸药性能已达到瓶颈及其产生的污染问题，人们开始大力研究新型炸药。近年来，高压科学发展迅速，人们发现氮气能够在高温高压环境下相变为聚合物形态，分解时释放出巨大能量，并且产物为无污染的氮气。2004 年，人们终于在实验室合成出 12 年前预测的 cg-N，证明聚合氮这条通往绿色高能量密度材料之路是可行的。之后，人们对聚合氮的高压相图进行了大量的研究，预测出一系列结构：$Pba2$、$P2_12_12_1$、金刚石笼状 N_{10}、金属性的 $Pnnm$ 和 $P4/nbm$ 等相。随后，通过高压实验合成出 LP-N、HLP-N 和 BP-N 等聚合结构。这些结构基本都是由氮单键组成，具有极高的能量密度。以 cg-N 为例，其能量密度达到 9.7 kJ/g，远超 TNT（4.3 kJ/g）。然而，这些材料距离工业化应用还有很远的距离，因为它们在常压下都不能稳定存在，在炸药保存和运输上造成了很大的困难。由此，人们转而研究能够在较低压强甚至常压下稳定存在的聚合氮。人们发现，分子形态氮的稳定压强低于聚合形态的氮，并预测了从 N_3 到 N_{60} 的氮分子都有可能存在。比较典型的有 N_6、N_8、N_{10}、N_{16} 分子组合成的分子晶体，其稳定压强都在 40 GPa 以下，在常压下为亚稳结构，理论上看更有可能在低压下合成与保存。可以说，人们在聚合氮的工业化应用方面迈出了一大步。随后，人们对惰性气体氮化物进行了研究，发现氦和氖能够与氮原子形成化合物，当移除惰性原子时，剩下的纯氮结构依然能够在常压下稳定，这一性质提供了一种新的合成聚合氮的方法。根据目前的理论和实验进展，我们认为，在接近环境条件下合成高能量密度氮需要对其施加束缚，例如：在纳米管或石墨烯等二维材料的束缚下进行合成；通过化学预压方法，先将氮与另一种元素（如惰性气体）结合，再利用惰性气体元素与氮框架作用较弱的特点，将其与氮分离，得到聚合氮框架。未来的研究目标仍然是获得既有优异的能量性能，又能在常压下保存的高能量密度氮，这是一个极具挑战性的研究领域。

参考文献：

［1］ MAILHIOT C, YANG L H, MCMAHAN A K. Polymeric nitrogen [J]. Physical Review B, 1992, 46(22): 14419–14435.

［2］ MCMAHAN A K, LESAR R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. Physical Review Letters, 1985, 54(17): 1929–1932.

［3］ 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(8): 5082–5092.

［4］ LEWIS S P, COHEN M L. High-pressure atomic phases of solid nitrogen [J]. Physical Review B, 1992, 46(17): 11117–11120.

［5］ LI Q S, LIU Y D. Theoretical studies of the N_6 potential energy surface [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(41): 9538–9542.

［6］ ALEMANY M M G, MARTINS J L. Density-functional study of nonmolecular phases of nitrogen: metastable phase at low

pressure [J]. Physical Review B, 2003, 68(2): 024110.

[7] CARACAS R, HEMLEY R J. New structures of dense nitrogen: pathways to the polymeric phase [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 442(1/2/3): 65–70.

[8] 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.

[9] EREMETS M I, GAVRILIUK 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.

[10] BENCHAFIA E M, YAO Z H, YUAN G, et al. Cubic gauche polymeric nitrogen under ambient conditions [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 930.

[11] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. Ⅰ. a simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives [J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, 48(1): 23−35.

[12] HANG G Y, YU W L, WANG T, et al. Molecular dynamics calculation on structures, stabilities, mechanical properties, and energy density of CL-20/FOX-7 cocrystal explosives [J]. Journal of Molecular Modeling, 2017, 23(12): 362.

[13] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, MAO H K, et al. Optical evidence for a nonmolecular phase of nitrogen above 150 GPa [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(6): 1262–1265.

[14] WANG X L, HE Z, MA Y M, et al. Prediction of a new layered phase of nitrogen from first-principles simulations [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(42): 425226.

[15] MA Y M, OGANOV A R, LI Z W, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(6): 065501.

[16] PICKARD C J, NEEDS R J. High-pressure phases of nitrogen [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(12): 125702.

[17] 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(12): 125501.

[18] ZAHARIEV F, HOOPER J, ALAVI S, et al. Low-pressure metastable phase of single-bonded polymeric nitrogen from a helical structure motif and first-principles calculations [J]. Physical Review B, 2007, 75(14): 140101.

[19] WANG X L, TIAN F B, WANG L C, et al. Structural stability of polymeric nitrogen: a first-principles investigation [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(2): 024502.

[20] WANG X L, WANG Y C, MIAO M S, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures [J]. Physical Review Letters, 2012, 109(17): 175502.

[21] WANG X L, TIAN F B, WANG L, et al. Predicted novel metallic metastable phases of polymeric nitrogen at high pressures [J]. New Journal of Physics, 2013, 15(1): 013010.

[22] SUN J, MARTINEZ-CANALES M, KLUG D D, et al. Stable all-nitrogen metallic salt at terapascal pressures [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(17): 175502.

[23] TOMASINO D, KIM M, SMITH J, et al. Pressure-induced symmetry-lowering transition in dense nitrogen to layered polymeric nitrogen (LP-N) with colossal Raman intensity [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(20): 205502.

[24] ADELEKE A A, GRESCHNER M J, MAJUMDAR A, et al. Single-bonded allotrope of nitrogen predicted at high pressure [J]. Physical Review B, 2017, 96(22): 224104.

[25] LANIEL D, GENESTE G, WECK G, et al. Hexagonal layered polymeric nitrogen phase synthesized near 250 GPa [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(6): 066001.

[26] LANIEL D, WINKLER B, FEDOTENKO T, et al. High-pressure polymeric nitrogen allotrope with the black phosphorus structure [J]. Physical Review Letters, 2020, 124(21): 216001.

[27] JI C, ADELEKE A A, YANG L X, et al. Nitrogen in black phosphorus structure [J]. Science Advances, 2020, 6(23): eaba9206.

[28] LI Q S, ZHAO J F. Theoretical study of potential energy surfaces for N_{12} clusters [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(21): 5367–5372.

[29] STROUT D L. Cage isomers of N_{14} and N_{16}: nitrogen molecules that are not a multiple of six [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(49): 10911–10916.

[30] SAMARTZIS P C, WODTKE A M. All-nitrogen chemistry: how far are we from N_{60}? [J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2006, 25(4): 527–552.

[31] REN Y, WANG X, WONG N B, et al. Theoretical study of the N_{10} clusters without double bonds [J]. International Journal of

Quantum Chemistry, 2001, 82(1): 34–43.

[32] GUAN J, ZHANG S W, XU W G, et al. A quantum chemical study of N_{14} cluster [J]. Structural Chemistry, 2004, 15(2): 121–132.

[33] HA T K, SULEIMENOV O, NGUYEN M T. A quantum chemical study of three isomers of N_{20} [J]. Chemical Physics Letters, 1999, 315(5/6): 327–334.

[34] HIRSHBERG B, GERBER R B, KRYLOV A I. Calculations predict a stable molecular crystal of N_8 [J]. Nature Chemistry, 2014, 6(1): 52–56.

[35] GRESCHNER M J, ZHANG M, MAJUMDAR A, et al. A new allotrope of nitrogen as high-energy density material [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(18): 2920–2925.

[36] ZHANG C, SUN C G, HU B C, 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(6323): 374–376.

[37] XU Y G, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. Nature, 2017, 549(7670): 78–81.

[38] LIU S J, ZHAO L, YAO M G, et al. Novel all-nitrogen molecular crystals of aromatic N_{10} [J]. Advanced Science, 2020, 7(10): 1902320.

[39] BONDARCHUK S V. Bipentazole (N_{10}): a low-energy molecular nitrogen allotrope with high intrinsic stability [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(14): 5544–5548.

[40] ZHAO L, LIU S J, CHEN Y Z, et al. A novel all-nitrogen molecular crystal N_{16} as a promising high-energy-density material [J]. Dalton Transactions, 2022, 51(24): 9369–9376.

[41] YUAN J N, XIA K, DING C, et al. High-energy-density metal nitrides with armchair chains [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2022, 7(3): 038402.

[42] LI F, WANG Y, WU H, et al. Benzene-like N_6 rings in a Be_2N_6 monolayer: a stable 2D semiconductor with high carrier mobility [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(44): 11515–11521.

[43] LIU Z, LI D, WEI S L, et al. Bonding properties of aluminum nitride at high pressure [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(13): 7494–7500.

[44] PENG F, YAO Y S, LIU H Y, et al. Crystalline LiN_5 predicted from first-principles as a possible high-energy material [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(12): 2363–2366.

[45] BYKOV M, BYKOVA E, APRILIS G, et al. Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2756.

[46] XIA K, YUAN J N, ZHENG X X, et al. Predictions on high-power trivalent metal pentazolate salts [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(20): 6166–6173.

[47] YUAN J N, XIA K, WU J F, et al. High-energy-density pentazolate salts: CaN_{10} and BaN_{10} [J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2021, 64(1): 218211.

[48] YUAN J N, CHI D, COGOLLO-OLIVO B H, et al. Prediction of novel tetravalent metal pentazolate salts with anharmonic effect [J]. Fundamental Research, 2022. DOI: 10.1016/j.fmre.2022.10.017.

[49] XIA K, GAO H, LIU C, et al. A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search [J]. Science Bulletin, 2018, 63(13): 817–824.

[50] XIA K, ZHENG X X, YUAN J N, et al. Pressure-stabilized high-energy-density alkaline-earth-metal pentazolate salts [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(16): 10205–10211.

[51] LI J F, SUN L, WANG X L, et al. Simple route to metal cyclo-N_5-salt: high-pressure synthesis of CuN_5 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(39): 22339–22344.

[52] LIN J N, PENG D, WANG Q L, et al. Stable nitrogen-rich scandium nitrides and their bonding features under ambient conditions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(11): 6863–6870.

[53] ZHAI H, XU R, DAI J H, et al. Stabilized nitrogen framework anions in the Ga-N system [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(47): 21640–21647.

[54] LIN J N, WANG F X, RUI Q, et al. A novel square planar N_{42}-ring with aromaticity in BeN_4 [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2022, 7(3): 038401.

[55] PENG F, WANG Y C, WANG H, et al. Stable xenon nitride at high pressures [J]. Physical Review B, 2015, 92(9): 094104.

[56] LI Y W, FENG X L, LIU H Y, et al. Route to high-energy density polymeric nitrogen t-N via He-N compounds [J]. Nature

Communications, 2018, 9(1): 722.
［57］HOU J Y, WENG X J, OGANOV A R, et al. Helium-nitrogen mixtures at high pressure [J]. Physical Review B, 2021, 103(6): L060102.
［58］LIU L L, ZHANG S T, ZHANG H J. Pressure-driven Ne-bearing polynitrides with ultrahigh energy density [J]. Chinese Physics Letters, 2022, 39(5): 056102.

Research Progress of High Energy Density Nitrogen

YUAN Jianan, LI Jianfu, WANG Xiaoli

（*School of Physics and Electronic Information*, *Yantai University*, *Yantai* 264005, *Shandong*, *China*）

Abstract: Nitrogen is a highly stable element that exists in the form of nitrogen molecules under ambient pressure. Researchers have found that nitrogen can form polymeric structures under high temperature and pressure, which have extremely high energy density and decompose into pollution-free nitrogen. From the perspective of application, it can be used as a new type of environmentally friendly high-energy-density material. Subsequently, a large number of studies have been conducted on nitrogen, resulting in phase diagrams of nitrogen under high-pressure conditions and the synthesis of structures such as cubic gauche nitrogen and layered polymeric nitrogen. However, the synthesis conditions for pure nitrogen polymeric structures are relatively harsh, and it is also difficult to preserve them under ambient pressure. People have turned to methods such as molecular nitrogen and inert gas nitrides in the hope of obtaining stable high-energy-density nitrogen structures under normal pressure. This article briefly introduces the current theoretical and experimental progress of high-energy-density nitrogen and discusses the future development direction of high-energy-density nitrogen.

Keywords: high-energy density materials; polymeric nitrogen; high pressure science; nitrogen single bond; nitrogen double bond