DOI: 10.11858/gywlxb.20230810

高压下主族金属富氮化合物的结构与含能特性

翟 航,杨锦坭,王建云,李 全

(吉林大学物理学院物质模拟方法与软件教育部重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 氮是地球大气的主要成分,体积分数约为 78%。在常温常压下,氮以三键的形式(N≡N)结合为稳定的双原子分子。然而,在极端高压的作用下,氮气可以解离成含有双键(N=N)甚至单键(N−N)的固体聚合氮结构。由于 N≡N 与 N=N、N−N 之间存在巨大的能量差异,其转变过程中伴随着巨大的能量释放,因此,聚合氮是备受关注的高能量密度物质。然而,单质聚合氮必须在高于百万大气压(100 GPa)的环境下才能实现实验制备,苛刻的合成条件极大地限制了其发展及应用。研究发现,金属元素的引入可降低反应势垒,提供化学压力,有效降低聚合氮的合成压强,并形成丰富多样的聚合氮构型。为此,本文重点介绍了高压下主族金属氮化物的结构和含能特性研究进展,讨论了金属富氮化合物在高压下稳定的物理机制,并对未来新型富氮化合物的设计和制备方向提出展望。

关键词: 高压; 富氮化合物; 高能量密度材料; 聚合氮

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

氮是地球大气中占比最高的元素。常规大气环境下,氮以三键(N≡N)非极性强共价键结合为典型的双原子分子——氮气。氮气分子中的 N≡N 键能很大,难以被破坏,因此,氮气具有很强的化学惰性,不易与其他物质发生反应。在百万大气压(100 GPa)以上的超高压环境下,随着氮气被极度压缩,相邻氮分子间距缩小,具备了成键能力,促使原本局域在氮分子内部的 N≡N 键打开,近邻的氮原子以单键(N—N)或者双键(N=N)形式相连,空间扩展形成固体聚合氮结构。由于 N—N、N=N 与 N≡N 之间存在巨大的能量差异[1−7],高压合成的聚合氮向低压下更稳定的氮气转变时会释放大量的能量,因此,聚合氮是潜在的高能量密度物质。相关计算表明,黑磷(black phosphorus)结构聚合氮(BP-N)和立方偏转(cubic gauche)聚合氮(cg-N)的能量密度在 9.09 kJ/g 以上,而传统高能量密度材料的能量主要来自有机物分子发生氧化还原反应所释放的化学能,储能潜力非常有限,其最高能量密度不到聚合氮的 1/2[8−15]。与此同时,聚合氮在合成和分解过程中释放氮气,安全性高,对环境无污染,因此,在未来新型高能量密度材料设计中扮演着极其重要的角色。

早在 1992 年,高压理论学者预言:在 100 GPa 下,存在 cg-N 和 BP-N 两种立方聚合氮结构[16−18]。在更高的压强下,理论提出了具有 $P\bar{4}2_1m$(196 GPa)和 $P2_12_12_1$(256 GPa)空间群的聚合氮高压相[7]。随后,采用基于最小自由能原理的结构预测方法,理论学者在 188 GPa 下设计出具有层状 *Pba*2 相的聚合氮结构[19],在 263 GPa 下设计出具有面心立方晶格且类似金刚石的新型聚合氮结构($I\bar{4}3m$)[20]。两种结构的

* **收稿日期:** 2023-12-11; **修回日期:** 2024-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(T2325013, 52288102, 52090024); 国家重点研发计划(2021YFA1400503, 2018YFA0703404)

作者简介: 翟 航(1994—),女,博士,主要从事极端高压下计算凝聚态物理研究. E-mail: zhaihang@calypso.org.cn

通信作者: 王建云(1992—),女,硕士,工程师,主要从事极端高压下计算凝聚态物理研究.
E-mail: wangjianyun@jlu.edu.cn

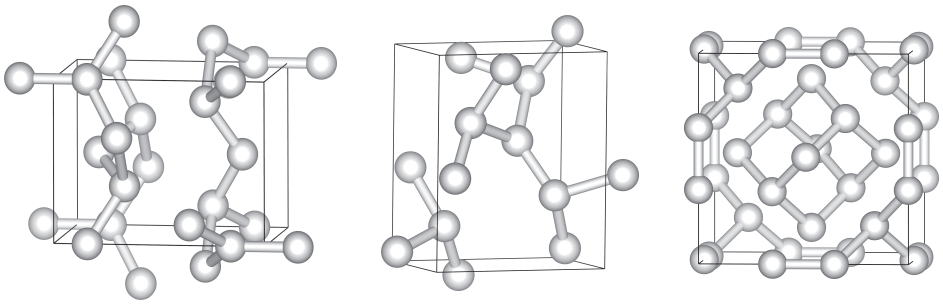
李 全(1980—),男,博士,教授,主要从事极端高压下计算凝聚态物理研究.
E-mail: liquan777@jlu.edu.cn

能量都低于此前提出的 $P\bar{4}2_1m$ 和 $P2_12_12_1$ 相聚合氮，是热力学基态结构。2013 年，研究人员提出了太帕压强下 3 种新的热力学稳定的聚合氮结构：$P4/nbm$、$P2_1$ 和 $R\bar{3}m$[3]。2004 年，在激光辅助加热金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC）过程中，实验科学家成功在 110 GPa、2 000 K 的高温高压下合成出 cg-N，使聚合氮的研究工作拓展到实验层次。实验数据表明，cg-N 相聚合氮在常温条件下可卸压至 42 GPa[21]。2014 年，实验科学家在 150 GPa、3 000 K 的温压条件下，成功地制备出层状聚合氮（layered polymeric nitrogen, LP-N），该结构具有此前理论提出的 *Pba*2 聚合氮结构[22]。2020 年，具有褶皱二维层状的 BP-N 在 140 GPa、2 000 K 的高温高压环境下被成功制备，卸压实验表明，该结构能稳定至 48 GPa[23–24]。在更高的温压条件（244 GPa、3 300 K）下，实验科学家又成功合成出六方层状聚合氮（hexagonal layered polymeric nitrogen, HLP-N），可在常温下卸压至 66 GPa[25]。相关实验和理论研究提出的聚合氮结构及其合成条件和能量密度总结于表 1[21–25] 和图 1。综上，虽然科学家们成功制备出多种聚合氮结构，但是这些聚合氮结构都需要在 100 GPa 以上的压强环境下制备，合成条件极为苛刻。如何在较低的压强下设计和制备高稳定性的新型聚合氮结构是物理、材料和化学等学科亟需解决的重要科学问题。

表 1　聚合氮的合成条件、结构特征和能量密度[21–25]

Table 1　Synthesis conditions, structural characteristics and energy density of polymeric nitrogen[21–25]

Materials	Synthesis conditions	Space group	Energy density/(kJ·g^{-1})	Ref.
cg-N	110 GPa, 2 000 K	$I2_13$	10.29	[21]
LP-N	150 GPa, 3 000 K	*Pba*2	11.81	[22]
HLP-N	244 GPa, 3 300 K	$P4_2bc$	16.70	[25]
BP-N	140 GPa, 2 000 K	*Cmca*	9.09	[23–24]



(a) $P\bar{4}2_1m$, 11.81 kJ/g　　(b) $P2_12_12_1$, 10.67 kJ/g　　(c) $I\bar{4}3m$, 15.95 kJ/g

图 1　理论预测的高压下聚合氮的晶体结构和能量密度

Fig. 1　Crystal structure and energy density of polymeric nitrogen under high pressure predicted by theory

氮原子最外层有 5 个价电子，形成氮气分子时，p 轨道中的 3 个电子形成 1 个 σ 键和 2 个 π 键，以实现每个原子都达到电子满壳结构，使体系能量降至最低，如图 2 所示。然而，当氮气中引入金属元素后，金属元素能为 N≡N 键提供电子，促使氮分子的能量增加，从而诱导 N_2 分子发生分子解离行为，形成一系列富氮化合物。目前，实验上已制备出多种富氮化合物，其合成条件和结构信息如表 2 所示。可以发现，碱金属和碱土金属氮化物（LiN_5、CsN_5、MgN_4、Mg_2N_4、BeN_4 和 K_2N_6）可在 30～85 GPa 的较低压强下合成，从而制备出叠氮链（N_3）、五元氮环（N_5）、扶手椅型氮链（N_4^{2-}）和

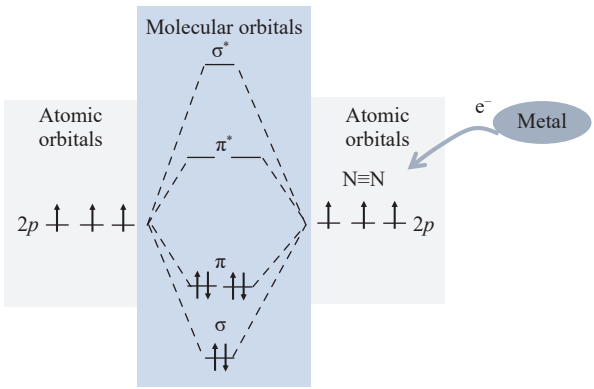


图 2　N_2 的电子轨道示意图

Fig. 2　Electron orbital distribution of N_2 molecule

六元氮环（N_6^{2-}）等有趣的聚合氮构型[26−29]。如果金属能够实现更多的电子转移，也就可以形成一系列含氮量高且结构类型更丰富的新型化合物。例如，在第Ⅲ主族金属和过渡金属体系中一些氮含量高的化合物 GaN_{15} 和 HfN_{10} 也在实验中被成功制备。本文主要介绍主族金属富氮化合物在高压下的晶体结构、稳定性以及含能性质的理论和实验研究进展。

表 2　富氮化合物的合成条件和结构特征[26−38]

Table 2　Synthesis conditions and structural characteristics of nitrogen-rich compounds[26−38]

Category	Materials	Synthesis conditions	Space group	Electron configurations	Ref.
Transition metal nitrides	TaN_5	100 GPa, 2200 K	*Fdd*2	$Ta^{5+}(4f^{14}5d^0)$	[30]
	WN_6	126 GPa, 3500 K	*R*3*m*	$W^{4+}(4f^{14}5d^2)$	[31]
	TaN_4	100 GPa, 2200 K	$P2_1/m$	$Ta^{4+}(4f^{14}5d^1)$	[30]
	ReN_{10}	123 GPa, 2700 K	*Immm*	$Re^{4+}(4f^{14}5d^3)$	[32]
	WN_{10}	105 GPa, 2700 K	*Immm*	$W^{4+}(4f^{14}5d^2)$	[33]
	$Hf_4N_{20}\cdot N_2$	105 GPa, 1900 K	*Cmmm*	$Hf^{4+}(4f^{14})$	[33]
	$Os_5N_{28}\cdot 3N_2$	105 GPa, 2800 K	*Pnnm*	$Os^{4+}(4f^{14}5d^4)$	[33]
	FeN_4	104 GPa, 2000 K	$P\bar{1}$	$Fe^{2+}(3d^6)$	[34]
	YN_6	100 GPa, 3000 K	*C*2/*m*	$Y^{3+}(4d^0)$	[35]
	Y_2N_{11}	100 GPa, 3000 K	$P6_222$	$Y^{3+}(4d^0)$	[35]
Alkali and alkaline earth metal nitrides	LiN_5	45 GPa	*P*2	$Li^{+}(1s^2)$	[26]
	CsN_5	60 GPa	$P\bar{1}$	$Cs^{+}(5s^25p^6)$	[27]
	MgN_4	58.5 GPa, 1850 K	*Ibam*	$Mg^{2+}(2s^22p^6)$	[28]
	Mg_2N_4	58.5 GPa, 1850 K	$P2_1/m$	$Mg^{2+}(2s^22p^6)$	[28]
	BeN_4	85 GPa, 2000 K	$P\bar{1}$	$Be^{2+}(1s^2)$	[36]
	K_3N_8	30 GPa, 2000 K	$I4_1/amd$	$K^{+}(3s^23p^6)$	[29]
	K_2N_6	45 GPa, 2000 K	*P*6/*mmm*	$K^{+}(3s^23p^6)$	[29]
	K_2N_{16}	80 GPa, 2000 K	*P*6/*mcc*	$K^{+}(3s^23p^6)$	[37]
Group Ⅲ metal nitrides	GaN_{10}	85 GPa, 2000 K	*I*222	$Ga^{3+}(4s^24p^1)$	[38]
	GaN_5	85 GPa, 2000 K	$P2_1/m$	$Ga^{3+}(4s^24p^1)$	[38]

1　碱金属富氮化合物

1.1　叠氮化合物高压研究进展

早在一百年前科学家们就发现叠氮化合物可在常压下稳定存在，并成功制备出 AN_3（A=Li, Na, K, Rb, Cs）系列材料，它们含有由 3 个氮原子组成的直链单元，氮主要以双键形式链接。N＝N 键的解离能比 N≡N 键小，更易出现解离行为，并形成化学键合复杂的聚合氮结构[39]，因此，近年来，人们广泛研究了叠氮化合物在高压下的结构与物性。叠氮化锂（LiN_3）在常压下是空间群为 *C*2/*m* 的单斜晶格。2009 年，实验科学家利用 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）和拉曼光谱研究了 LiN_3 在 60 GPa 以下的结构稳定性，研究显示，LiN_3 在该压力范围没有发生相变[40]。2013 年，理论上提出了在 34.7～200 GPa 压力范围内具有苯环分子特征（N_6）的六方 *P*6/*m* 结构[41]。同年，理论科学家将 LiN_3 的研究压力提升至 600 GPa，发现在高于 375 GPa 的压力下存在一种完全由 N—N 单键构成的聚合氮结构，其基本单元是由 N—N 共享的 N_5^- 环组成的锯齿形氮链[42]。在该压力范围内，N 原子呈现 sp^3 杂化形式，高度局域的电子导致 LiN_3 呈现绝缘体行为。这一系列研究成果揭示了 LiN_3 在高压下的结构演变过程：从三元氮链

聚合成六元氮环，最终转变为完全由 N—N 单键构成的锯齿形聚合氮结构，如图 3 所示。NaN_3 在常压下具有 $R\bar{3}m$ 六方结构（β-NaN_3）。早在 2004 年，研究人员就报道了 NaN_3 在 160 GPa 以内的结构演变行为[43−44]，拉曼数据显示，它们分别在 19 和 50 GPa 发生结构相变。值得关注的是，NaN_3 样品在 120 GPa 以上变得完全不透明，N_3^- 的特征拉曼峰消失，预示着 N_3^- 可能转变为聚合氮结构，但是仅通过拉曼实验手段无法获得结构的具体信息。2013 年，基于 CALYPSO 结构设计方法，理论科学家们提出了一系列相变，即 β-NaN_3→α-NaN_3→$I4/mcm$→$P6/m$→$C2/m$，相应的相变压力点分别为 0.8、6.5、58 和 152 GPa。通过与拉曼数据进行对比，发现 $I4/mcm$ 可能是上述实验中 NaN_3 在 19 GPa 发生相变后的结构[45]。β-NaN_3、α-NaN_3 和 $I4/mcm$ 含有相同的 N_3^- 分子单元，只是 N_3^- 直链的取向以及晶格对称性发生变化。在更高压力（58 GPa）下，NaN_3 结构中的氮直链聚合成六元氮环（$P6/m$），在 152 GPa 以上转变为完全由 N—N 单键构成的氮链（$C2/m$）。另外，3 种碱金属叠氮化合物 KN_3、RuN_3 和 CsN_3 在常压下具有相同的结构，空间群为 $I4/mcm$。高压结构预测研究表明，KN_3 和 RuN_3 结构中的 N_3^- 分子在高压下转变为“N_6”环[46−48]，而 CsN_3 中的 N_3^- 分子在 51 GPa 转变为扶手椅型氮链[49]。尽管前人提出过“N_6^{2-}”分子在 AN_3（A = Li, Na, K, Rb）的高压结构中普遍存在，但是，在此后的几十年里，相关实验中并没有观测到。直到最近，实验科学家依托激光加热技术，在 DAC 内将 KN_3 加压至 45 GPa，获得了具有六元氮环的 K_2N_6，验证了前人的理论预言[29]。图 3 总结了碱金属叠氮化合物的高压相变序列，发现 LiN_3 中 N_6^{2-} 分子转化为聚合氮所需的压力最高（375 GPa）。这是因为在所有碱金属中 Li 的原子半径最小，LiN_3 具有最强的 N-N 相互作用。此外，AN_3（A=Na, K, Rb）中 N_6^{2-} 分子转化为聚合氮的压强超过 150 GPa，远高于单质聚合氮的合成压力。相关理论计算表明，由于氮含量少，碱金属叠氮化合物的能量密度不足 2 kJ/g，略低于传统的高能量密度材料。

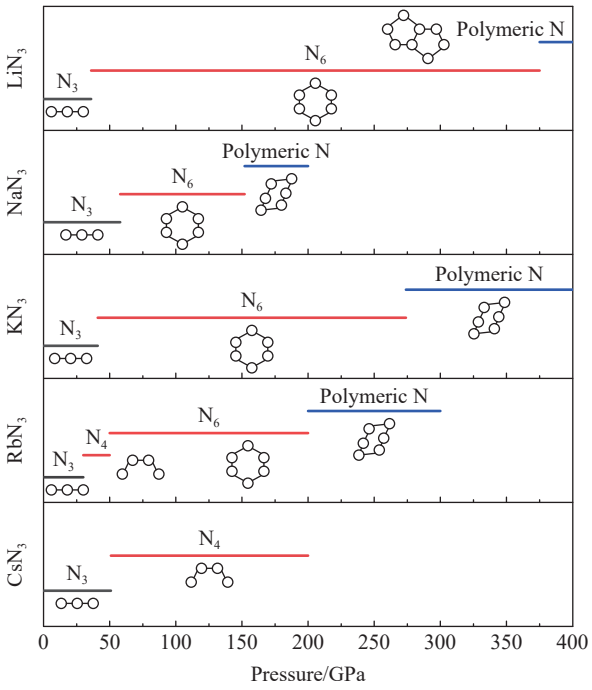


图 3　LiN_3、NaN_3、KN_3、RbN_3 和 CsN_3 的理论高压相变序列

Fig. 3　Evolution of theoretical phases of LiN_3, NaN_3, KN_3, RbN_3 and CsN_3

1.2　碱金属富氮化合物高压研究进展

为了进一步探索碱金属氮化物中稳定存在的氮结构，学者们利用智能结构预测方法和软件开展了广泛的变组分结构预测研究，在高压下设计出一系列新型富氮化合物。其中，最具代表性的是含有五唑阴离子 N_5^- 的 AN_5（A=Li, Na, K, Ru, Cs），其结构如图 4 所示。2015 年，基于 CALYPSO 结构设计方法，理论研究率先提出了 $P2_1$-LiN_5 化合物的稳定压力仅为 9 GPa，且在 20 GPa 下相变为 $P2_1/m$-LiN_5[50]。同时，由于 Li^+ 与 N_5^- 之间存在较强的离子相互作用，LiN_5 在常压下是动力学稳定的。因此，理论预言，利用高温高压合成技术结合相变滞后原理，可以通过淬火等方式将 LiN_5 保留至常压。在 AN_5（A=Li, Na, K, Ru, Cs）中，LiN_5 的氮原子质量比最高（91%），能量密度为 2.32 kJ/g[50]。而在 NaN_5、KN_5、RbN_5 和 CsN_5 化合物中，能量密度随着金属原子质量的增加而降低[27, 51−53]，但它们的稳定压力高于 LiN_5，基本处于 15～20 GPa 区间。本课题组分析了 N_5^- 离子的电子分布情况，如图 4 所示，在形成五唑阴离子 N_5^- 时，氮原子形成非等效 sp^2 杂化，其中 2 条轨道与其最近邻的 2 个氮原子形成 σ 键，另一条轨道被孤对电子占据，而 p_z 轨道形成了共轭 π 键。根据 Hückel 规则（$4n$+2, n=1），1 个五元氮环需要 6 个 π 电子来维持稳定性，使其呈现−1 价，而碱金属最外层只有 1 个价电子，所以它可以稳定 1 个五唑阴离子 N_5^-，从而形成热力学稳定的 AN_5 化合物。尽管五元氮环内部通过 p_z 形成了大 π 键，但其封闭和孤立的氮环分布特征

使 AN_5(A=Li, Na, K, Ru, Cs)呈现半导体行为。受上述理论工作的启发，实验科学家将 Li 和 N_2 作为反应物加压至 45 GPa，采用激光加热 DAC 的实验装置成功制备出了 LiN_5，并且在常压下成功回收。采用拉曼光谱仪，在常压下观测到了 N_5^- 阴离子的拉曼振动峰[26]。2016 年，理论预测提出的 CsN_5 也以 CsN_3 和 N_2 为反应物被成功制备，并可稳定至 40 GPa[27]。

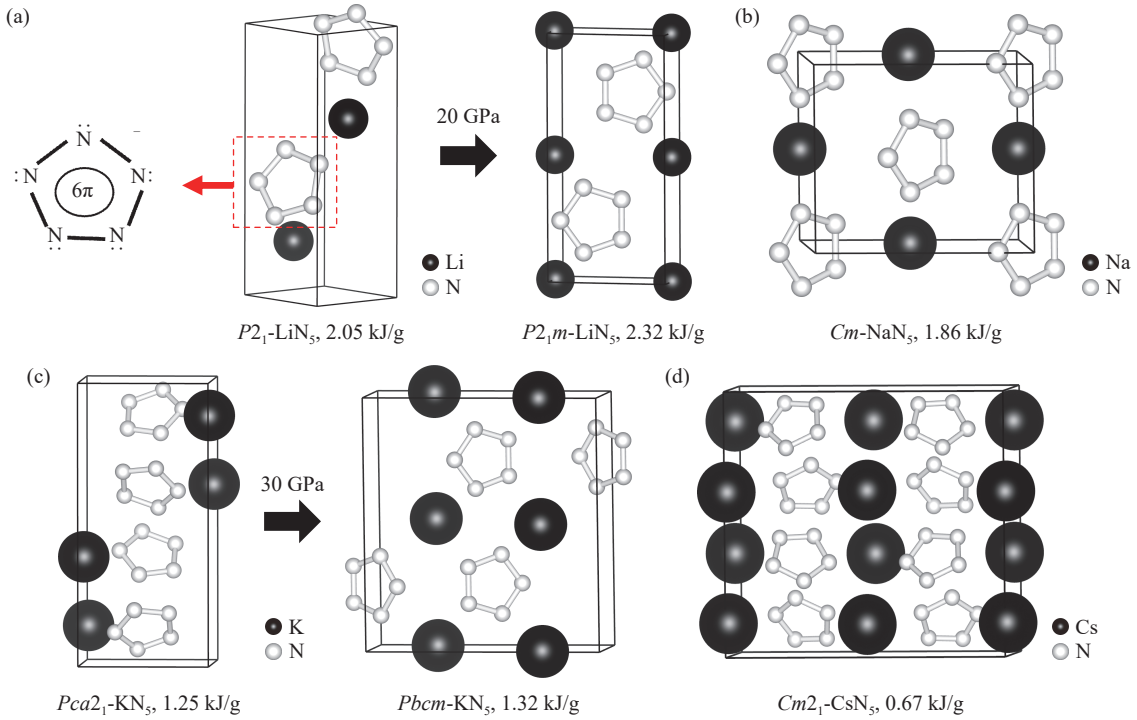


图 4　高压下 AN_5(A=Li, Na, K, Cs)的晶体结构和能量密度

Fig. 4　Crystal structure and energy density of AN_5 (A=Li, Na, K, Cs) under high pressure

在碱金属中，随着碱金属原子半径的增大，可稳定的氮骨架增大，同时可形成氮含量更高、结构更复杂的化合物。2017 年，理论科学家在 70 GPa 下提出了化学计量比为 1∶8 且热力学稳定的 K_2N_{16} 化合物[52]，它具有由氮原子层和钾原子层组成的类三明治结构，如图 5 所示。由于 K_2N_{16} 具有独特的单原子厚度的二维层状结构，因此，它在电子结构上表现出具有多个狄拉克点的拓扑半金属特征。实验上，K_2N_{16} 在 DAC 装置中被成功制备，合成压力为 80 GPa[37]。

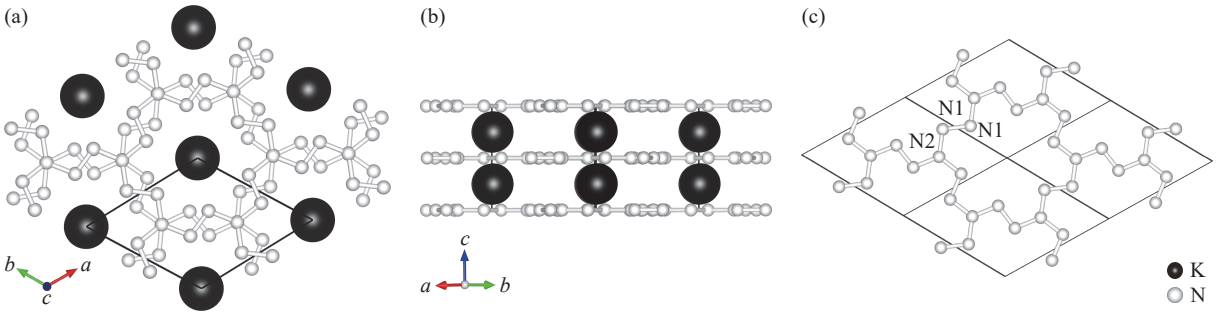


图 5　高压下 K_2N_{16} 的晶体结构($P6/mmc$-K_2N_{16}, 5.06 kJ/g)

Fig. 5　Crystal structure of K_2N_{16} under high pressure ($P6/mmc$-K_2N_{16}, 5.06 kJ/g)

2　碱土金属富氮化合物

与碱金属类似，碱土金属也具有很强的失电子能力。此外，碱土金属的核外电子增多，可形成结构更丰富的化合物。在所有碱土金属原子中，铍的原子半径和原子质量最小，意味着铍的富氮化合物可能比其他碱土金属氮化物的能量密度更高。2017 年，科学家们通过智能结构预测方法对 Be-N 体系进

行了广泛的变组分结构预测研究，发现 BeN_4 是该体系中唯一热力学稳定的化合物[54–55]。他们提出了 2 种氮构型不同的 BeN_4，空间群分别为 $P2_1/c$ 和 $P\bar{1}$，都具有很高的能量密度，分别为 6.3 和 3.6 kJ/g。

$P2_1/c$-BeN_4 是由 N 原子以 sp^3 杂化形式连接的三维褶皱 N_{10} 环构成，$P\bar{1}$-BeN_4 是由氮原子以 sp^2 杂化形式连接的无限长的扶手椅型氮链构成，如图 6 所示。通过计算这两个结构的压力-焓曲线发现，$P\bar{1}$-BeN_4 转化为 $P2_1/c$-BeN_4 的压力为 115.2 GPa，与 cg-N 的合成压力相差无几。2021 年，通过激光加热 DAC 技术在 85 GPa 下成功合成出 $P\bar{1}$-BeN_4[36]。卸压数据表明，BeN_4 可以稳定至常压下，并转换成层状材料，其层内是由 Be 原子和扶手椅型氮链构成，层与层之间由范德华力连接。理论计算结果显示，其电子结构中存在狄拉克锥，这是除 K_2N_{16} 以外又一种具有独特电子结构的新型二维氮材料。类似的扶手椅型氮链结构也存在于其他碱土金属氮化物 AN_4 中，同时也可以观察到，随着碱土金属原子质量的增加，其能量密度呈减小趋势，如图 7 所示。

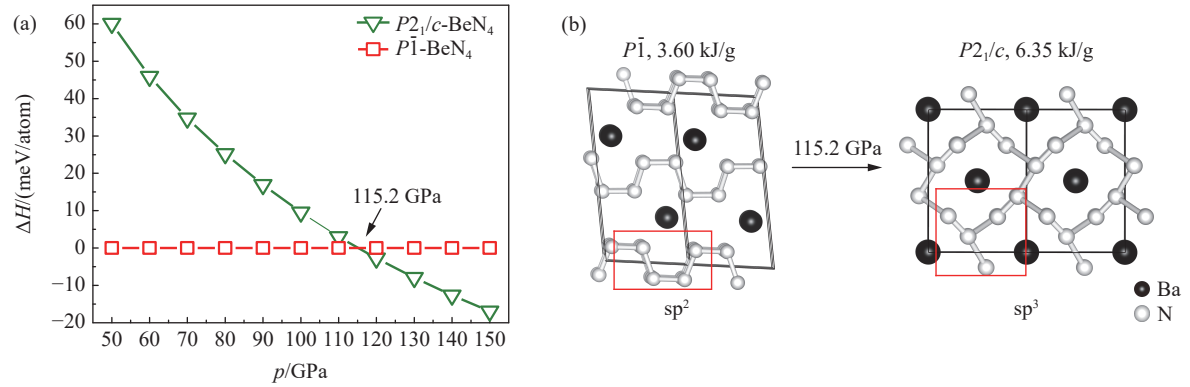


图 6　BeN_4 的 ΔH(高压相与 $P\bar{1}$ 相的焓差)与压力 p 的关系 (a)、高压结构及能量密度 (b)

Fig. 6　Pressure dependent enthalpy differences between the phases and $P\bar{1}$ phase (ΔH-p) (a) and the structure and energy density of BeN_4 (b)

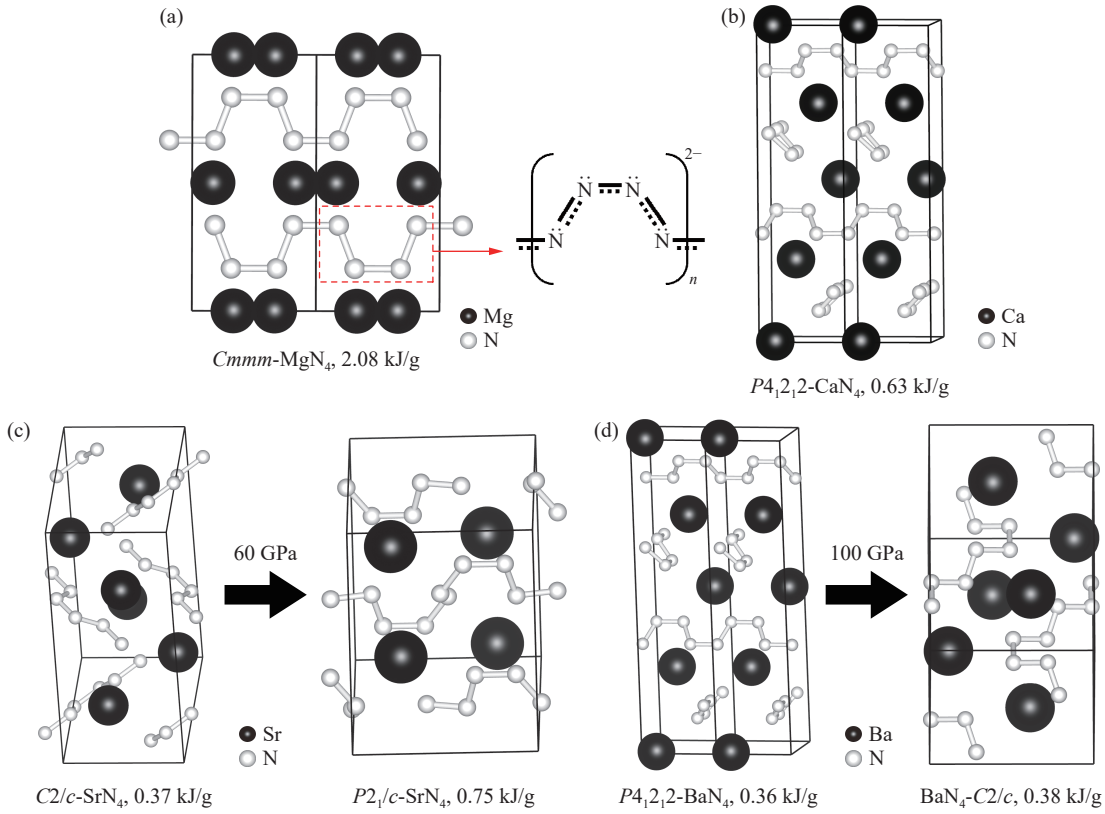
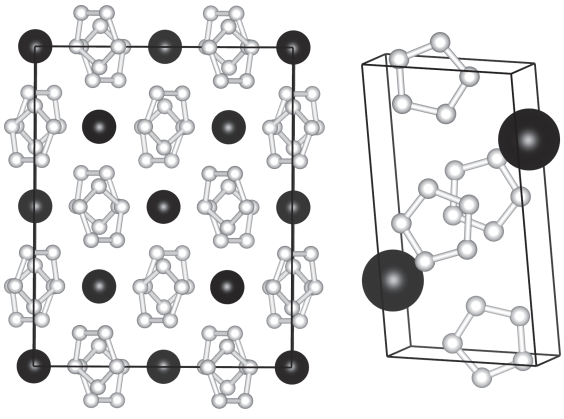


图 7　高压下 AN_4(A=Mg, Ca, Sr, Ba)的晶体结构和能量密度

Fig. 7　Crystal structure and energy density of AN_4 (A=Mg, Ca, Sr, Ba) under high pressure

2017 年，人们系统研究了 0～300 GPa 压力区间 Mg-N 体系的非常规配比化合物的热力学稳定性和含能特性，发现了包含哑铃状 N_2、弯曲的 N_3 单元、六元氮环、一维氮链以及类层状的聚合氮等多种氮结构。在这些化合物中，*Cmmm*-MgN_4 和 MgN_3 具有较高的能量密度，分别为 2.08 和 2.87 kJ/g[56]。随后，MgN_4 和 Mg_2N_4 在 58 GPa 下被成功合成，单晶 XRD 揭示了 MgN_4 中无限长的扶手椅型氮链结构以及 Mg_2N_4 中的 N_4^{4-} 单元结构。此外，卸压数据表明，Mg_2N_4 可以在常压下回收[28]。

在碱土金属氮化物家族中，Ca-N 体系比较特殊，它是唯一在常压下具有 Ca_3N_2、Ca_2N 和 GaN_2 3 种不同化学计量比的化合物。Ca_3N_2 是由 Ca^{2+} 阳离子和 N^{3-} 阴离子构成，而 Ca_2N 是由纯 Ca 和 Ca_3N_2 加热到 1 300 K 以上合成，由电子充当阴离子，形成以 $[Ca_2N]^+e^-$ 形式存在的电子层状材料[57−58]，CaN_2 的结构中含有哑铃状 N_2 二聚体[59]。此外，2016 年，理论学者采用 CALYPSO 结构预测软件提出了另外 4 种富氮化合物 Ca_2N_3、CaN_3、CaN_4 和 CaN_5，这些化合物中包含了孤立氮原子、双原子 N_2、N_4 聚体、氮环等一系列氮结构[60]。近期，理论科学家通过机器学习加速晶体结构搜索方法，提出了到目前为止氮含量最高的 2 种碱土金属氮化物 MgN_{10} 和 BaN_{10}。它们的结构特征相似，都含有五唑阴离子 N_5^-，并且在晶格内离散分布，如图 8 所示[61−62]。



(a) *Fdd*2-MgN_{10}, 3.48 kJ/g　　(b) $P\bar{1}$-BaN_{10}, 1.21 kJ/g

图 8　高压下 AN_{10}(A=Mg, Ba)的晶体结构和能量密度

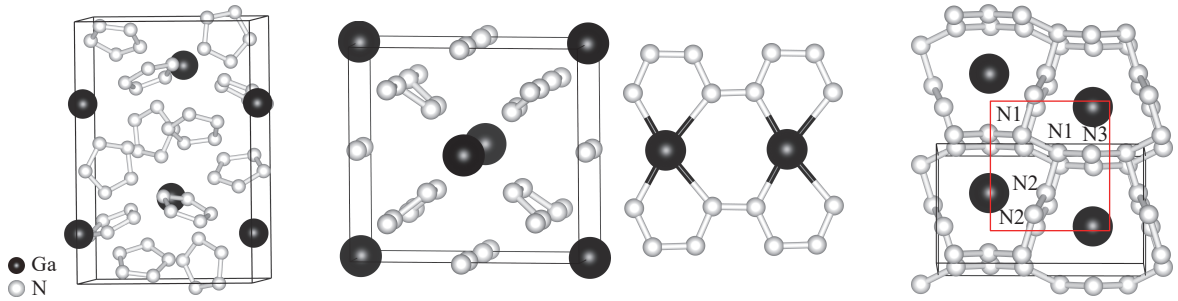
Fig. 8　Crystal structure and energy density of AN_{10} (A=Mg, Ba) under high pressure

综上所述，尽管碱金属与碱土金属氮化物可以降低聚合氮的合成压力，同时提高其热稳定性，但是碱金属与碱土金属的核外电子少，最外层为惰性气体电子构型，电子占据态离费米面较远，难以与周围配体形成轨道杂化，因此，碱金属与碱土金属不易于压缩，所结合的氮含量少且比较固定。低于 100 GPa 的压力不足以完全打开氮三键，只能形成单双键交替的氮环和氮链，使得它们的能量密度（2～5 kJ/g）比 cg-N（9.1 kJ/g）低很多。

3　第Ⅲ主族和第Ⅳ主族金属富氮化合物

相对于碱金属和碱土金属来说，第Ⅲ主族和第Ⅳ主族的金属原子有望实现更多的电子转移，形成结构类型更丰富、含氮量更高的新型化合物。此外，第Ⅲ主族和第Ⅳ主族的金属具有高电负性，发生化学反应时捕获电子的能力较强，可以促进 N≡N 的打开，进而转化为由单键构成的聚合氮结构。2022 年，本课题组采用 CALYPSO 结构预测软件和激光加热 DAC 方法，研究了高压下 Ga-N 体系中非常规化学计量化合物的热力学稳定性[38]，从理论上提出了 3 种热力学稳定的富氮化合物 GaN_{15}、GaN_{10} 和 GaN_5，并在 85 GPa、2 000 K 的压温条件下通过实验制备了 GaN_{10} 和 GaN_5。理论计算结果表明，GaN_x 的能量密度为 4.10～5.30 kJ/g，高于碱金属和碱土金属氮化物的能量密度。3 种化合物的结构如图 9 所示。GaN_{15} 具有 $P2_12_12_1$ 空间群，结构特征是五唑阴离子 N_5^-，其晶格中每个金属镓中最外层的 3 个电子可以稳定 3 个 N_5^-，形成高氮含量的 GaN_{15} 化合物。GaN_{10} 是具有 *I*222 对称性的体心正交晶格，结构中包含 2 种类型的氮构型：氮气分子和沿 *a* 轴的扶手椅型无限氮链，如图 9(b) 所示。GaN_{10} 的结构框架主要是由 (011) 和 $(0\bar{1}1)$ 两个互相垂直的平面构成，平面内有无限个 GaN_8 单元组成。GaN_{10} 中的无限氮链几乎具有相同的键长（1.28 Å），表明氮原子具有平面三角形配位，并且氮链中包含 1 个共轭 π 键；结构中的金属镓将核外 3 个电子转移给无限氮链，形成了 $[N_8]^{3-}$ 离子。综上所述，GaN_{15} 和 GaN_{10} 中含有类似于碱金属和碱土金属氮化物的五唑阴离子 N_5^- 和扶手椅型氮链结构。不同之处在于，Ga-N 化合物的含氮量更高，具有更高的能量密度。GaN_5 具有 $P2_1/m$ 空间群，其中，氮原子以 N—N 单键连接，

形成沿 *a* 轴和 *b* 轴无限扩展的非平面聚合氮结构。如图 9(c) 所示，在 GaN_5 的结构单元 $[N_5]^{3-}$中有 3 个不等价氮原子，分别记为 N1、N2 和 N3。N1 原子与周围 3 个原子以单键形式连接，N2 和 N3 原子与周围的 2 个氮原子以单键形式连接，留下 1 个未成键的电子。金属镓恰好将 3 个核外电子转移到 2 个 N2 原子和 1 个 N3 原子，并与剩余的电子配对，使 N2 和 N3 原子满足核外 8 电子规则，达到体系能量最低的状态。高度局域的价电子使 GaN_5 呈现带隙为 2.87 eV 的半导体行为。与此同时，其他主族金属氮化物如 AlN_3、GeN_4 和 SnN_{20}[63–65] 等化合物的结构相继在理论研究中被提出，目前尚未被实验证实。



(a) $P2_12_12_1$-GaN_{15}, 4.10 kJ/g　　(b) $I222$-GaN_{10}, 4.81 kJ/g　　(c) $P2_1/m$-GaN_5, 5.30 kJ/g

图 9　高压下 GaN_{15}、GaN_{10} 和 GaN_5 的晶体结构和能量密度

Fig. 9　Crystal structure and energy density of GaN_{15}, GaN_{10} and GaN_5 under high pressure

4　结论与展望

系统总结了碱金属、碱土金属、第Ⅲ主族和第Ⅳ主族金属富氮化合物的晶体结构、热力学稳定性及其作为潜在的含能材料的高能量密度特性。碱金属和碱土金属的化学性质活泼，其富氮化合物（LiN_5、CsN_5、MgN_4、Mg_2N_4、BeN_4 和 K_2N_6）能够在较低的压强下（30～85 GPa）制备，结构中包含了叠氮链（N_3^-）、五元氮环（N_5^-）、扶手椅型氮链（N_4^{2-}）和六元氮环（N_6^{2-}）等有趣的氮单元骨架。在这些氮单元中，氮原子都以 sp^2 杂化形式存在，说明 N≡N 三键在这些化合物中并没有彻底打开，只是部分断裂，并形成以单键和双键交替连接的平面氮链或氮环。一般来说，随着金属提供电子能力的增强，其氮化物中稳定的氮含量增多，氮构型也越丰富。同时，相比于碱金属和碱土金属，第Ⅲ主族或第Ⅳ主族金属具有较强的电负性，它们在形成化合物时更容易吸引电子，有助于完全打开 N≡N 三键，从而降低将 N_2 转化为完全由 N—N 单键构成的聚合氮的合成压强。特别地，在第Ⅲ主族金属 Ga-N 体系中，理论预言了 GaN_5、GaN_{10} 和 GaN_{15} 3 种新型高富氮比例的化合物，并在 100 GPa 下成功制备了 GaN_5 和 GaN_{10}，其中，GaN_5 是完全由 N－N 单键构成，具有最高的能量密度（5.3 kJ/g）。这一系列研究验证了通过金属元素与 N_2 的高压化学反应来设计高能量密度材料的新思路，同时拓展了富氮化合物的家族成员。

参考文献：

[1] UDDIN J, BARONE V, SCUSERIA G E. Energy storage capacity of polymeric nitrogen [J]. Molecular Physics, 2006, 104(5/6/7): 745–749.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

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

[8] 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.

[9] 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.

[10] 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.

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

[12] 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.

[13] 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.

[14] 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.

[15] ZENG G Y, QI X F, LIU X B, et al. Advances in disruptive technologies of ultrahigh-energetic materials [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1721: 012009.

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

[17] 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.

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

[19] 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.

[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] 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.

[22] 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.

[23] 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.

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

[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, WECK G, GAIFFE G, et al. High-pressure synthesized lithium pentazolate compound metastable under ambient conditions [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(7): 1600–1604.

[27] STEELE B A, STAVROU E, CROWHURST J C, et al. High-pressure synthesis of a pentazolate salt [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(2): 735–741.

[28] LANIEL D, WINKLER B, KOEMETS E, et al. Synthesis of magnesium-nitrogen salts of polynitrogen anions [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4515.

[29] WANG Y, BYKOV M, CHEPKASOV I, et al. Stabilization of hexazine rings in potassium polynitride at high pressure [J]. Nature Chemistry, 2022, 14(7): 794–800.

[30] BYKOV M, BYKOVA E, PONOMAREVA A V, et al. Stabilization of polynitrogen anions in tantalum-nitrogen compounds at high pressure [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(16): 9003–9008.

[31] SALKE N P, XIA K, FU S Y, et al. Tungsten hexanitride with single-bonded armchairlike hexazine structure at high pressure [J]. Physical Review Letters, 2021, 126(6): 065702.

[32] BYKOV M, BYKOVA E, KOEMETS E, et al. High-pressure synthesis of a nitrogen-rich inclusion compound $ReN_8{\cdot}xN_2$ with

conjugated polymeric nitrogen chains [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(29): 9048–9053.

[33] BYKOV M, CHARITON S, BYKOVA E, et al. High-pressure synthesis of metal-inorganic frameworks $Hf_4N_{20}\cdot N_2$, $WN_8\cdot N_2$, and $Os_5N_{28}\cdot 3N_2$ with polymeric nitrogen linkers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(26): 10321–10326.

[34] 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.

[35] ASLANDUKOV A, TRYBEL F, ASLANDUKOVA A, et al. Anionic N_{18} macrocycles and a polynitrogen double helix in novel yttrium polynitrides YN_6 and Y_2N_{11} at 100 GPa [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(34): e202207469.

[36] BYKOV M, FEDOTENKO T, CHARITON S, et al. High-pressure synthesis of Dirac materials: layered van der Waals bonded BeN_4 polymorph [J]. Physical Review Letters, 2021, 126(17): 175501.

[37] SUI M H, LIU S, WANG P, et al. High-pressure synthesis of fully sp^2-hybridized polymeric nitrogen layer in potassium supernitride [J]. Science Bulletin, 2023, 68(14): 1505–1513.

[38] 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.

[39] PRINGLE G E, NOAKES D E. The crystal structures of lithium, sodium and strontium azides [J]. Acta Crystallographica Section B, 1968, 24(2): 262–269.

[40] MEDVEDEV S A, TROJAN I A, EREMETS M I, et al. Phase stability of lithium azide at pressures up to 60 GPa [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(19): 195404.

[41] ZHANG M G, YAN H Y, WEI Q, et al. Novel high-pressure phase with pseudo-benzene "N_6" molecule of LiN_3 [J]. Europhysics Letters, 2013, 101(2): 26004.

[42] WANG X L, LI J F, BOTANA J, et al. Polymerization of nitrogen in lithium azide [J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(16): 164710.

[43] EREMETS M I, POPOV M Y, TROJAN I A, et al. Polymerization of nitrogen in sodium azide [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(22): 10618–10623.

[44] ZHU H Y, ZHANG F X, JI C, et al. Pressure-induced series of phase transitions in sodium azide [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(3): 033511.

[45] ZHANG M G, YIN K T, ZHANG X X, et al. Structural and electronic properties of sodium azide at high pressure: a first principles study [J]. Solid State Communications, 2013, 161: 13–18.

[46] ZHANG J, ZENG Z, LIN H Q, et al. Pressure-induced planar N_6 rings in potassium azide [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 4358.

[47] WANG X L, LI J F, XU N, et al. Layered polymeric nitrogen in RbN_3 at high pressures [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 16677.

[48] ZHANG M G, YAN H Y, WEI Q, et al. A new high-pressure polymeric nitrogen phase in potassium azide [J]. RSC Advances, 2015, 5(16): 11825–11830.

[49] WANG X L, LI J F, ZHU H Y, et al. Polymerization of nitrogen in cesium azide under modest pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 141(4): 044717.

[50] 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.

[51] STEELE B A, OLEYNIK I I. Sodium pentazolate: a nitrogen rich high energy density material [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 643: 21–26.

[52] STEELE B A, OLEYNIK I I. Novel potassium polynitrides at high pressures [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2017, 121(46): 8955–8961.

[53] WILLIAMS A S, STEELE B A, OLEYNIK I I. Novel rubidium poly-nitrogen materials at high pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147(23): 234701.

[54] ZHANG S T, ZHAO Z Y, LIU L L, et al. Pressure-induced stable BeN_4 as a high-energy density material [J]. Journal of Power Sources, 2017, 365: 155–161.

[55] ZHANG X J, XIE X, DONG H F, et al. Pressure-induced high-energy-density BeN_4 materials with nitrogen chains: first-principles study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(46): 25376–25382.

[56] YU S Y, HUANG B W, ZENG Q F, et al. Emergence of novel polynitrogen molecule-like species, covalent chains, and layers

in magnesium-nitrogen Mg_xN_y phases under high pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(21): 11037–11046.

[57] BRAUN C, BÖRGER S L, BOYKO T D, et al. Ca_3N_2 and Mg_3N_2: unpredicted high-pressure behavior of binary nitrides [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(12): 4307–4315.

[58] KEVE E T, SKAPSKI A C. Crystal structure of dicalcium nitride [J]. Inorganic Chemistry, 1968, 7(9): 1757–1761.

[59] SCHNEIDER S B, FRANKOVSKY R, SCHNICK W. Synthesis of alkaline earth diazenides $M_{AE}N_2$ (M_{AE} = Ca, Sr, Ba) by controlled thermal decomposition of azides under high pressure [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(4): 2366–2373.

[60] ZHU S S, PENG F, LIU H Y, et al. Stable calcium nitrides at ambient and high pressures [J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55(15): 7550–7555.

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

[62] 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.

[63] LIU Z, LIU Y, LI D, et al. Insights into antibonding induced energy density enhancement and exotic electronic properties for germanium nitrides at modest pressures [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(16): 10416–10423.

[64] 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.

[65] WANG B S, LARHLIMI R, VALENCIA H, et al. Prediction of novel tin nitride Sn_xN_y phases under pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(15): 8080–8093.

Structure and Energy Properties of Nitrogen-Rich Compounds of Main Group Metals under High Pressure

ZHAI Hang, YANG Jinni, WANG Jianyun, LI Quan

（*Key Laboratory of Material Simulation Methods & Software of Ministry of Education*, *College of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*）

Abstract: Nitrogen is the main component of the Earth's atmosphere, accounting for about 78% by volume. At room temperature and pressure, nitrogen is combined into stable diatomic molecules in the form of triple bonds (N≡N). Under the action of extreme high pressure, nitrogen can dissociate into a solid polynitrogen structure containing double bonds (N＝N) or even single bonds (N—N). Due to the huge energy difference between N≡N and N＝N or N—N, the transformation process is accompanied by huge energy release, so polynitrogen is a high energy density substance that attracts much attention. However, elemental polymerized nitrogen must be prepared in an environment above millions of atmospheric pressure (100 GPa) which is too harsh, greatly limiting the development and application of such materials. Interestingly, the introduction of metal elements can reduce the reaction barrier and provide chemical pressure, which can effectively reduce the synthetic pressure of polynitrogen and form a rich variety of polynitrogen configurations. This paper focuses on the research progress of main group metal nitriding compounds under high pressure, the physical mechanism of stabilities for metal nitrogen-rich compounds under high pressure, and puts forward the prospect of future design and preparation of new nitrogen-rich compounds.

Keywords: high pressure; nitrogen-rich compounds; high energy density materials; polynitrogen