

限域条件下氮分子的高温高压诱导聚合*

郭琳琳 赵梓彤 隋明宏 王鹏† 刘冰冰‡

(吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2024 年 1 月 26 日收到; 2024 年 2 月 4 日收到修改稿)

聚合氮被认为是一种极具潜力的新型高能量密度材料, 但是高温高压条件下合成的聚合氮结构往往具有较低热力学稳定性. 限域策略有助于聚合氮高压结构的稳定, 为氮聚合提供了新的调控途径. 本文在氮化硼纳米管中限域分子氮, 利用高压原位拉曼散射光谱表征技术研究不同含氮量限域体系的高压诱导氮聚合及聚合氮结构的卸压稳定性. 研究表明, 在高含氮量的体系中, 限域到氮化硼纳米管内的 N_2 与非限域的 N_2 的拉曼特征振动峰表现出不同的拉曼光谱压力响应行为. 在 123 GPa 压力下, 利用激光加热诱导氮分子间聚合, 生成 cg-N 聚合氮结构. 卸压过程中, 未被限域的 cg-N 在 40 GPa 左右发生爆炸性分解, 分解产生的能量影响了限域 cg-N 的稳定性, 使其同样发生分解. 环境压力下限域 N_2 可能以液态形式稳定存在. 在低含氮量限域体系中, 高温高压下限域 N_2 结晶生成了含有 $N=N$ 双键的晶体结构, 其中的 $N=N$ 双键有两种长度, 分别接近 N_3^- 阴离子及 N_4^+ 团簇中 $N=N$ 双键的键长. 在卸压过程中这种结构可以稳定至 25 GPa.

关键词: 限域, 聚合氮, 高温高压**PACS:** 61.50.Ks, 36.20.-r, 33.20.Fb**DOI:** 10.7498/aps.73.20240173

1 引言

聚合氮 (polymeric nitrogen) 是指由氮原子组成, 并以氮氮单键 ($N-N$) 或氮氮双键 ($N=N$) 方式连接形成的聚合结构^[1]. 由于 $N-N/N=N$ ($159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 与 $N\equiv N$ 三键 (键能为 $954 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 之间存在着巨大的键能差, 当聚合氮分解转变成氮分子时能够释放出大量能量, 可达 3—8 倍 TNT 当量, 并且产物清洁无污染^[2-4]. 基于以上优点, 近年来聚合氮成为高能量密度材料领域的研究热点.

高压可以有效调控原子 (分子) 间距离、相互作用及键合方式, 进而改变物质结构和性质, 是获得新结构及新材料的重要技术手段. 近年来, 金刚石对顶砧技术的飞速发展使得实验中可以达到的

压力跨越式地提高, 结合高压原位激光加热技术, 目前研究者在聚合氮的实验合成中已经取得了重大突破, 以分子氮 (N_2) 为前体材料, 在 110 GPa 以上、2000 K 以上的高温高压条件下, 已经获得了 cg-N, LP-N, HLP-N 和 bp-N 四种高分子聚合氮材料^[5-8]. 但是由于 $N-N$ 和 $N=N$ 的稳定性较低, 这些聚合物氮同素异形体在 42 GPa 以下都无法稳定存在, 这阻碍了它们作为高能量密度材料 (HEDMs) 的应用.

纳米限域策略被认为是一种截获高压结构的有效方法. 近年来, 理论工作预测了多种限域在一维或二维纳米空间中的聚合氮结构可以在环境条件下稳定存在, 如 $N_8@CNT$, $N_8@graphene$, $A_7@BNSs$ 及 $N_{10}@CNT$ 等等^[9-12]. 在实验上, Lv 等^[13] 实现了限域在 AFI 分子筛中非气态氮相的常压截获. 最近, Wu 等^[14] 报道, 限域在金刚石纳米舱中

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174143) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangpengtrrs@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liubb@jlu.edu.cn

的高压相可以成功截获至环境条件. 但是目前聚合氮结构的限域研究还尚未见报道.

在本实验中, 以分子氮 (N_2) 为限域客体材料, 以氮化硼纳米管 (BNNTs) 为低维纳米限域模板材料, 通过调控样品腔内 BNNTs 的含量, 制备了高含氮量以及低含氮量氮化硼限域氮 ($N_2@BNNTs$) 样品, 并分别进行高压原位激光加热及室温卸压实验. 在高含氮量 $N_2@BNNTs$ 样品中, 限域 N_2 与非限域 N_2 在压力下表现出不同的拉曼光谱响应行为, 但在 123 GPa 压力下激光加热后均转化为 cg-N 结构, 未被限域的 cg-N 在 40 GPa 左右发生爆炸性分解, 分解释放的能量影响了限域 cg-N 的稳定, 使其同样发生分解. 环境压力下限域 N_2 可能以液态形式稳定存在. 在低含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系内, 高温高压下限域 N_2 结晶生成了含有 $N=N$ 双键的晶体结构, 其中的 $N=N$ 双键有两种长度, 分别接近 N_3^- 阴离子及 N_4^+ 团簇中 $N=N$ 双键的键长. 在卸压过程中这种结构可稳定至 25 GPa.

2 实验部分

2.1 样品与仪器

实验所使用的氮化硼纳米管 (BNNTs) 内径 2—5 nm (如图 1 所示), 由 Fathalizadeh 等^[24] 采用扩展压力电感耦合等离子体法制备. 实验中加载压力较高, 所有实验均以金刚石一级拉曼边界值标定压力. 实验中使用 Nd: YAG 激光器 (激光波长 $\lambda = 1064$ nm, 光斑直径约为 5 μm) 对样品进行加热, 利用样品发出的黑体辐射光谱标定样品温度^[25]. 我们采用配备波长 473 nm 的 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪对样品进行高压拉曼光谱测试. 高压实验在金刚石对顶砧装置中完成, 所使用的压机金刚石砧面大小为 200 μm , 所使用的垫片材质为铌.

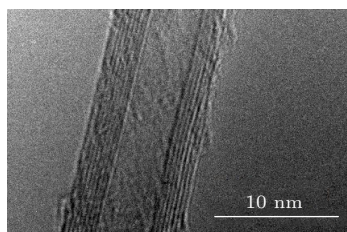


图 1 氮化硼纳米管的高分辨电镜图像

Fig. 1. High-resolution electron microscope images of the multi-walled boron nitride nanotube.

2.2 实验过程

压机的准备与装样. 将铌垫片预压至 40 μm 厚, 在压痕正中央打孔出直径为 60 μm 的样品腔, 随后对垫片进行复位. 对高含氮量限域体系的研究中, 在样品腔中放入少量的氮化硼纳米管 (BNNTs), 随后向样品腔中封入足量的液氮. 在对低含氮量限域体系的研究中, 将在样品腔中放入足量的 BNNTs (充满样品腔), 随后向样品腔中封入液氮. 在封入液氮这一过程中, 液态 N_2 分子会进入 BNNTs 中, 加载压力后液氮固化, 形成 $N_2@BNNTs$. 在样品腔中, N_2 既作为反应物也作为传压介质. 完成装样后进行加压, 激光加热和拉曼光谱测试.

3 实验结果

3.1 高含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系的高温高压研究

为了证实 N_2 分子已成功限域到 BNNTs 中, 首先在低压区对 $N_2@BNNTs$ 样品和纯 N_2 进行原位拉曼光谱测试对比实验. 如图 2(a) 所示, 在 11.5—17.7 GPa 压力范围内, 纯 N_2 分子显示出两个特征振动 ν_1 与 ν_2 , 归属指认为 $\delta\text{-}N_2$ 相^[17,18]. 如图 2(b), 在 11.9—17.9 GPa 压力范围内, 含有 $N_2@BNNTs$ 样品的拉曼光谱中除了观察到 $\delta\text{-}N_2$ 的 ν_1 , ν_2 特征振动, 还在 ν_2 振动模式的低频侧观察到一个新的振动峰 ν' , 且 ν' 随压力升高向高频移动, 在 Lv 等^[13] 对 $N_2@AFI$ 限域体系的高压拉曼光谱研究中, 这种振动模式的劈裂也同样被观察到. 这些测试结果证实有 N_2 分子限域到 BNNTs 纳米管道内, 由于 BNNTs 具有较高力学强度, 可以降低限域在纳米管中 N_2 分子受到的 DAC 施加压力的影响, ν' 来自于 BNNTs 纳米管道内的 N_2 分子的分子内振动模式, 限域 N_2 所处的相对较低压力环境导致 ν' 相对非限域 N_2 的拉曼峰位存在相对的红移. BNNTs 管道内只有 2—5 nm, 因此限域 N_2 含量要小于非限域 N_2 , 因此 ν' 的强度较弱. 综上, 在高含氮量的样品中, 存在两类 N_2 分子 (限域 N_2 和非限域的 N_2), 对应两种不同的拉曼特征振动模式.

随后, 直接对 $N_2@BNNTs$ 样品加载压力至 123 GPa, 并进行了原位激光加热实验, 实验中加热温度约为 2000 K (误差值 ± 100 K). 图 3(a), (b) 显示了样品腔激光加热前后的显微照片, 可以看到

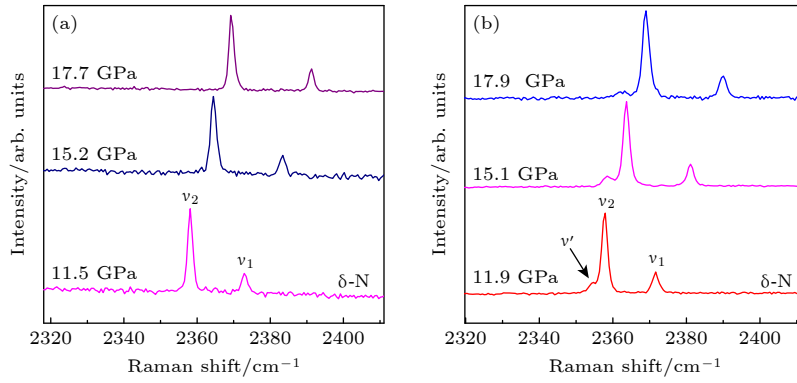


图 2 (a) 纯 N₂ 分子及 (b) 高含氮量 N₂@BNNTs 样品在低压区的升压拉曼光谱图

Fig. 2. The Raman spectra of (a) high nitrogen content N₂@BNNTs sample and (b) pure N₂ molecules under high pressure.

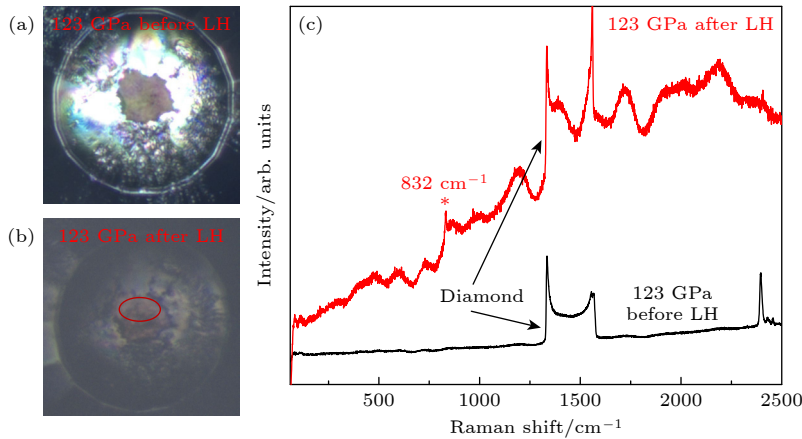


图 3 123 GPa 压力下高含氮量 N₂@BNNTs 样品 (a) 激光加热前及 (b) 激光热后样品腔的显微图像; 红色圆圈内为样品激光加热区域 (c) 高含氮量 N₂@BNNTs 样品激光加热前后的拉曼光谱

Fig. 3. Microscopic images of sample cavity before (a) and after (b) laser heating at 123 GPa. Red circle shows an area where the sample was laser-heated; (c) the Raman spectra of high nitrogen content N₂@BNNTs sample before and after laser heating at 123 GPa.

受到激光加热后样品由半透明状态变为不透明状态. 图 3(c) 显示了激光加热前后样品的拉曼光谱, 激光加热后, 位于高频区 2350—2500 cm⁻¹ 范围内归属于 N₂ 分子的分子内特征振动模式消失, 在 832 cm⁻¹ 处出现了新的拉曼特征振动峰, 这一新峰与 cg-N 产生的典型 N—N 单键的拉曼特征振动峰相符^[5], 标志着激光加热区域内限域 N₂ 和管道外非限域的 N₂ 均已聚合成为 cg-N 结构. 此外, 注意到激光加热后拉曼光谱出现较强的背底荧光信号, 这是由于在激光加热过程中, 温度升高导致高金刚石内部产生应力所引起的.

为了探究 cg-N 的稳定性, 进行室温下原位拉曼光谱的卸压测试, 如图 4 所示. 压力卸至 60 GPa 时, 仍可观察到 cg-N 的拉曼特征振动峰. 当压力卸至 40 GPa, 在进行拉曼测试过程中, 压机内部金刚石对顶砧碎裂并伴随产生明显响声, 随后压力

骤降至 20.1 GPa, 最终没有采集到 40 GPa 压力下样品的拉曼光谱. 如图 5(a), (b) 所示, 随后对观测了压机内部样品腔的显微光学图像, 可以看到铍片破损, 原有样品腔消失, 在透光位置采集到的拉曼光谱如图 4 所示, cg-N 的拉曼特征振动消失, 高频区 2350—2500 cm⁻¹ 范围内归属于限域 N₂ 及非限域 N₂ 的两种拉曼振动模式 (v' 和 v₁, v₂) 重新出现. 分析认为, 在约 40 GPa 压力压力下, 样品腔内的 cg-N 发生了爆炸性分解, 释放大量能量, 破坏了金刚石压砧及样品腔, 导致压力骤降. 同时可注意到, 在 20.1 GPa 压力下代表限域 N₂ 的 v' 峰 (~2329.5 cm⁻¹) 与 v₂ 峰 (~2356.5 cm⁻¹) 相对波数差大于升压过程出现波数差, 这表明此时限域 N₂ 所受的压力可能比非限域 N₂ 受到的压力低很多. 进一步卸压至常压, 非限域 N₂ 的拉曼特征振动消失, 但位于 2329.5 cm⁻¹ 属于限域 N₂ 的特征

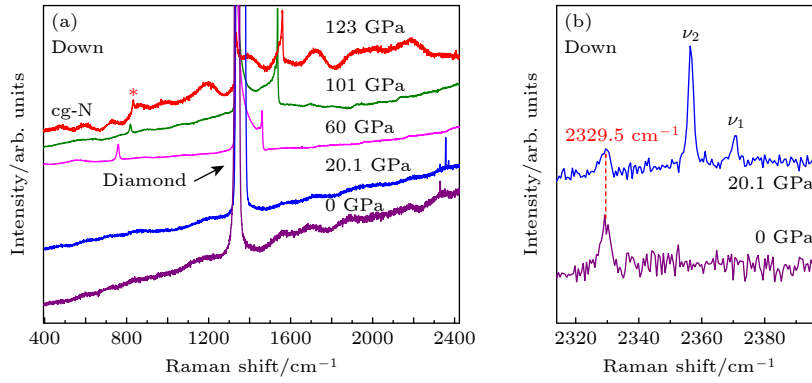


图 4 (a) 高含氮量 $N_2@BNNTs$ 样品在 123 GPa 压力下激光加热后的卸压拉曼光谱; (b) N_2 分子内部振动放大图

Fig. 4. (a) The Raman spectra of high nitrogen content $N_2@BNNTs$ sample during pressure release after laser heating; (b) the Raman spectrum amplification of N_2 molecule internal vibration mode.

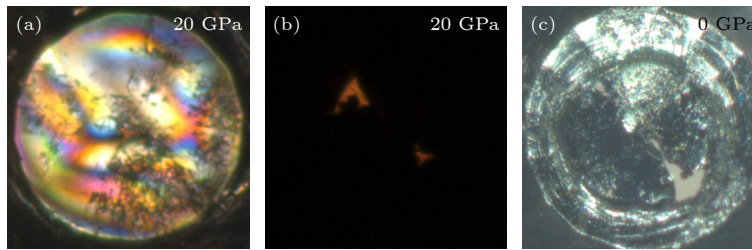


图 5 (a), (b) cg-N 分解后压力释放至 20 GPa 时样品腔的显微图像; (c) 卸压至 0 GPa 时样品腔的显微图像

Fig. 5. (a), (b) Microscopic images of the sample cavity down to 20 GPa after cg-N decomposition; (c) microscopic image of the sample cavity at 0 GPa.

峰依然存在. 有趣的是, 从 20.1 GPa 卸至常压, 这一特征峰没有随着压力的降低产生明显的移动, 这说明限域 N_2 所受压力变化较小. 参考前人对 N_2 的高压原位拉曼光谱研究, 低于 1.3 GPa 压力时 N_2 以液态形式存在, 当压力为 0.4 GPa 时只能观察到位于 2328.5 cm^{-1} 附近归属于 N_2 分子内部 $N\equiv N$ 键的对称振动产生的特征峰^[19]. 我们推测样品腔内 cg-N 分解释放能量导致氮化硼致密化, 对于限域体系内 N_2 的支撑作用更为有效, 能够保持限域氮所处压力环境在 0.4 GPa 左右, 因此限域 N_2 可能以液态形式存在于氮化硼内.

3.2 低含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系的高温高压研究

低含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系样品腔初始封装压力为 7.5 GPa, 其样品腔显微图像如图 6(a) 所示, 在封装液氮并加载压力后样品腔的尺寸并未发生明显的变化, 这表明液氮已成功被封装到样品腔内. 在整个样品腔内, 进行了间隔为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的二维区域的拉曼光谱采集, 但是在 7.5—120 GPa 升压过程中, 我们难以观察到 N_2 分子的拉曼特征振

动峰, 如图 6(c) 所示. 这是由于我们在为了保证有效降低氮含量, 在样品腔内大部分空间都填充了 BNNTs, 而封装到样品腔中的 N_2 分子相对高含氮限域实验显著减少, 主要分散到 BNNTs 内, 导致整体密度较低, 结晶性较差, 其产生的拉曼特征振动信号较弱, 同时由于氮化硼纳米管存在一定的荧光背底, 导致难以观测到 N_2 分子拉曼信号.

随后, 我们分别在 122 GPa, 130 GPa 以及 150 GPa 压力下, 对低含氮量 $N_2@BNNTs$ 样品进行了原位激光加热实验, 实验中加热温度均在 2300 K 左右 (误差值 $\pm 115\text{ K}$). 图 6(a), (b) 显示了激光加热前及经历三次激光加热后样品腔的显微照片, 可以看到受到激光加热的样品区域均由半透明状态变为不透明状态. 图 6(c) 中显示了分别在 122, 130 以及 150 GPa 压力下激光加热区域样品的拉曼光谱, 可以看到激光加热后样品的拉曼光谱均有新的振动峰出现: 位于低频区 $450\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了一系列新的拉曼振动峰, 在 1598 cm^{-1} 金刚石右肩出现较强的新振动峰. 尤其在 122 GPa 压力下原位激光加热后, 在 $1650\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现两个较弱的新振动峰. 这些新出现的拉曼振

动峰并不归属于 N_2 分子振动模式, 在前人关于 N_2 的高温高压研究中也从未观察到过^[5-8], 这表明限域 N_2 在激光加热后产生了新的聚合氮结构. 根据前人对聚合氮及富氮化合物的高压拉曼研究^[5-8,15,16,19-23]: 位于低频区 $450-750\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰通常属于晶格振动; 聚合氮结构内 $N-N$ 单键 (例如 $cg-N$ ^[5] 等聚合氮结构) 以及介于 $N-N$ 单键和 $N=N$ 双键之间的振动模式 (例如环状 N_5^- 结构^[15,16]) 产生的拉曼峰通常位于 $800-1300\text{ cm}^{-1}$ (金刚石一阶拉曼特征振动左侧) 范围内, 而 $N=N$ 双键 (例如 N_3^- , N_4^+ 等结构^[19,22,23]) 产生的拉曼特征振动通常位于 $1350-2100\text{ cm}^{-1}$ 范围内. 由此我们判断限域 N_2 在激光加热后形成了一种包含 $N=N$ 双键的聚合氮结构. 进一步与含有 $N=N$ 双键的富氮化合物及 N_x ($x = 3, 4, 5, 6$) 团簇的理论及实验拉曼进行比对后, 我们发现位于金刚石右肩 1598 cm^{-1} 附近的特征振动峰与 N_3^- 阴离子内部 $N=N$ 双键产生的对称伸缩特征振动模式 (A_{1g} , 120 GPa 压力下位于 1600 cm^{-1}) 相符^[19]. 根据前人关于聚合氮结构的理论研究, 在多种 N_x 团簇中, 只有 N_4^+ 团簇只在 1844 cm^{-1} 附近存在强的振动模式^[22,23], 位于 $1650-1900\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽包与 N_4^+ 团簇中 $N=N$ 双键产生的特征振动较为吻合. 根据现有的拉曼数据, 推测低含氮量 $N_2@BNNTs$ 体系内的限域 N_2 在激光加热后结晶可能生成了含有 $N=N$ 双键的聚合氮结构, 其中的 $N=N$ 双键有两种长度, 分别接近 N_3^- 阴离子及 N_4^+ 团簇中 $N=N$ 双键的键长.

为了探究这种聚合氮结构的稳定性, 进行原位拉曼光谱的卸压测试研究. 如图 7(e) 显示了在 150 GPa 压力下激光加热样品点的卸压拉曼光谱. 随着压力的降低, 位于低频区 $450-800\text{ cm}^{-1}$ 范围的振动峰、位于金刚石右肩处以及位于 $1650-1900\text{ cm}^{-1}$ 的振动峰均随压力降低发生红移, 逐渐变弱, 最低可追踪至 25 GPa , 这表明聚合氮结构可以稳定至 25 GPa . 图 7(a)–(d) 显示了卸压过程中样品腔的显微图像, 可以看到卸压至 25 GPa , 激光加热区域的样品仍然保持不透明状态, 在更低压力下, 样品腔破碎, 样品恢复透明状态, 拉曼光谱中仅剩金刚石的一级拉曼特征振动, 推测可能是这种含有 $N=N$ 双键的聚合氮结构发生分解, 转变为稀疏分布 N_2 分子, 在具有较高的荧光背景光谱中难以观测.

4 讨论部分

根据实验结果, 在含有高含氮量 $N_2@BNNTs$ 的样品腔内, 我们同时观察到存在两种状态的 N_2 , 即限域在 $BNNTs$ 管道内的 N_2 以及非限域 N_2 , 并且分别表现出不同的拉曼特征振动模式, 在 123 GPa 激光加热后样品腔内的 N_2 均转化为 $cg-N$ 结构. 未被限域的 $cg-N$ 在 40 GPa 左右发生分解, 产生的大量能量影响了限域 $cg-N$ 的稳定性, 并诱导其同样发生分解, 最终整个样品腔被破坏. 样品腔内 $cg-N$ 分解致使限域环境内压力骤降至接近常压. 进一步卸压, 限域环境内的压力几乎没有发生

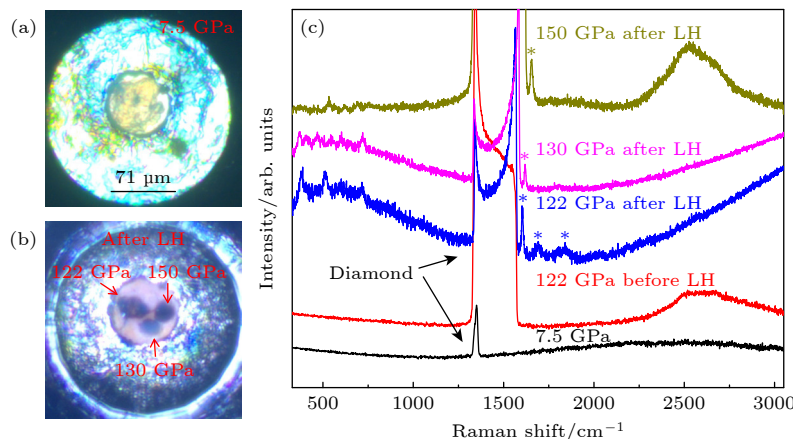


图 6 (a) 封装液氮后样品腔的显微图像; (b) 在 122 GPa , 130 GPa 以及 150 GPa 压力下分别激光加热后样品腔的显微图像; (c) 低含氮量 $N_2@BNNTs$ 样品的部分升压拉曼光谱及在 122 GPa , 130 GPa 以及 150 GPa 压力下分别激光加热后的拉曼光谱

Fig. 6. (a) Microscopic image of the sample cavity after encapsulating liquid nitrogen; (b) microscopic images of sample cavities after laser heating at 122 GPa , 130 GPa , and 150 GPa , respectively; (c) the Raman spectra of low nitrogen content $N_2@BNNTs$ sample before and after laser heating at 122 GPa , 130 GPa and 150 GPa , respectively.

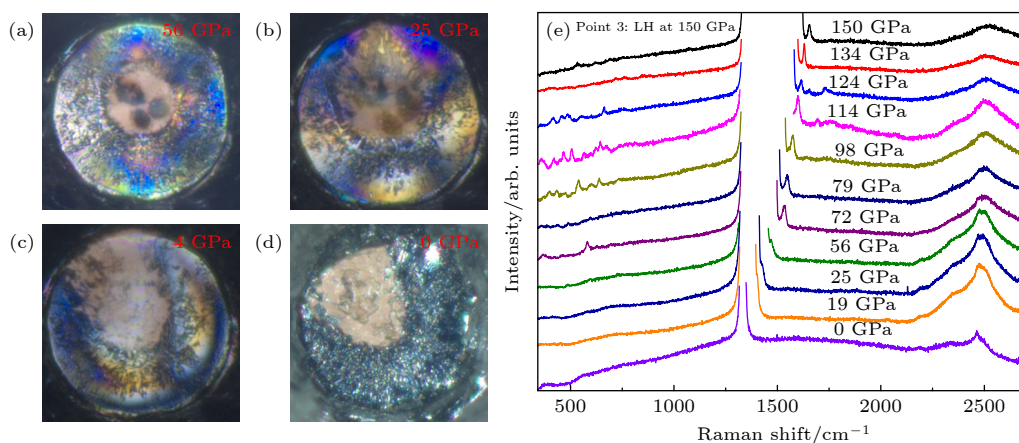


图 7 (a)–(d) 低含氮量 $N_2@BNNTs$ 样品激光加热后卸压过程中的显微图像; (e) 150 GPa 压力下激光加热后的卸压拉曼光谱
 Fig. 7. (a)–(d) Microscopic images of low nitrogen content $N_2@BNNTs$ sample during pressure release after laser heating; (e) Raman spectra of the sample during pressure release after laser heating at 150 GPa.

改变, 常压下限域 N_2 可能以液态形式稳定存在. 由于非限域 cg-N 分解, 导致样品腔体被破坏, 未成功截获限域 cg-N 结构, 但拉曼光谱显示非气态氮成功保留到了环境条件, 这表明限域是一种有效的稳定高压结构的方法.

在低含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域样品的高温高压实验中, 激光加热后限域 N_2 转变成含有 $N=N$ 双键的聚合氮结构, 其中的 $N=N$ 双键有两种长度, 分别接近 N_3^- 阴离子及 N_4^+ 团簇中 $N=N$ 双键的键长. 卸压研究表明这种结构可以稳定至 25 GPa. 在低掺氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系中, 在高温高压条件下限域 N_2 表现出了不同于高含氮情况下的氮聚合行为.

5 结 论

本工作通过在 BNNTs 内限域不同含量的 N_2 , 制备了高含氮量限域体系以及低含氮量限域体系, 并分别对其进行高压下的激光加热及室温卸压实验. 在高含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系内, 限域 N_2 在压力下表现出不同非限域 N_2 的拉曼光谱响应. 在 123 GPa 压力下激光加热后样品腔内的 N_2 均转化为 cg-N 结构, 未被限域的 cg-N 在 40 GPa 左右发生分解, 分解产生大量能量影响了限域 cg-N 的稳定性并导致其发生分解. 环境压力下限域在氮化硼中的 N_2 可能以液态形式存在. 在低含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系内, 高温高压条件下限域 N_2 转变为含有 $N=N$ 双键的聚合氮结构, 其中的 $N=N$ 双键的键长并不完全相同, 分别接近 N_3^- 阴

离子及 N_4^+ 团簇中 $N=N$ 双键的键长. 在卸压过程中这种聚合氮结构可以稳定至 25 GPa. 在低含氮量 $N_2@BNNTs$ 限域体系中, 限域 N_2 在高温高压下表现出了不同于高含氮情况下的新奇相变行为. 通过改变样品腔中的 N_2 含量, 深入研究了不同含氮量限域体系中 N_2 分子在高温高压条件下的聚合行为, 为聚合氮结构合成及稳定化提供了新的思路和途径.

感谢瑞典于默奥大学物理系 Thomas Wägberg 博士和 Alex Zettl 博士为我们提供了氮化硼纳米管.

参考文献

- [1] Lëgaré M A, Rang M, Bélanger-Chabot G, Schweizer J I, Krummenacher I, Bertermann R, Arrowsmith M, Holthausen M C, Braunschweig H 2019 *Science* **363** 1329
- [2] Qi C, Li S H, Li Y C, Wang Y, Chen X K, Pang S P 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3221
- [3] Klapötke T M, Piercey D G 2011 *Inorg. Chem.* **50** 2732
- [4] Li Y C, Qi C, Li S H, Zhang H J, Sun C H, Yu Y Z, Pang S P 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12172
- [5] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 *Nat. Mater.* **3** 558
- [6] Tomasino D, Kim M, Smith J, Yoo C S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 205502
- [7] Laniel D, Geneste G, Weck G, Mezouar M, Loubeyre P 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 066001
- [8] Ji C, Adeleke A A, Yang L X, Wan B, Gou H Y 1, Yao Y S, Li B1, Meng Y, Smith J S, Prakapenka V B, Liu W J, Shen G Y, Mao W L, Mao H K 2019 *Nat. Commun.* **10** 4515
- [9] Abou-Rachid H, Hu A, Timoshevskii V, Song Y F, Lussier L S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 196401
- [10] VTimoshevskii V, Ji W, Abou-Rachid H, Lussier L S, Guo H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 115409
- [11] Shi X H, Liu B, Liu S J, Niu S F, Liu S, Liu R, Liu B B 2018 *Sci. Rep.* **8** 13758

- [12] Li S, Li H Y, Yao Z, Lu S C 2021 *Mater. Today. Commun.* **26** 101670
- [13] Lv H, Yao M G, Li Q J, Liu R, Liu B, Yao Z, Liu D D, Liu Z D, Liu J, Chen Z Q, Zou B, Cui T, Liu B B 2015 *Sci. Rep.* **5** 13234
- [14] Wu Z Y, Benchafia E M, Iqbal Z, Wang X Q 2014 *Chem. Int. Ed.* **53** 12555
- [15] Zhang C, Sun C, Hu B C, Yu C M, Lu M 2017 *Science* **355** 374
- [16] Zhang C, Yang C, Yu C M, Zheng Z S, Sun C G 2017 *Angew. Chem.* **56** 4512
- [17] Schneider H, Hafner W, Wokaun A, Olijnyk H 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 8046
- [18] Schiffrl D, Buchsbaum S, Mills R L 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 2324
- [19] Eremets M I, Popov Yu M, Trojan I A, Denisov V N, Boehle R R 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10618
- [20] Medvedev S A, Trojan I A, Eremets M I, Palasyuk T, Klapotke T M, Evers J 2009 *J. Phys. Condens. Matter.* **21** 195404
- [21] Steele B A, Stavrou E, Crowhurst J C, Zaig J M, Prakapenka V B, Oleynik I I 2017 *Chem. Mater.* **29** 735
- [22] Bartlett R J, web site <http://www.qtp.ufl.edu/>; bartlett/downloads/polynitrog-en.pdf
- [23] Lauderdale W J, Stanton J F, Bartlett R J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 1173
- [24] Fathalizadeh A, Pham T, Mickelson W, Zettl A 2014 *Nano. Lett.* **14** 48
- [25] Lin J F, Santoro M, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J, 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 3302

High-pressure high-temperature induced polymerization of nitrogen molecules under restricted condition*

Guo Lin-Lin Zhao Zi-Tong Sui Ming-Hong Wang Peng[†] Liu Bing-Bing[‡]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 26 January 2024; revised manuscript received 4 February 2024)

Abstract

Polymeric nitrogen has been recognized to be a new type of high-energy density material (HEDM). However, the polymeric nitrogen structure formed under high-pressure and high-temperature conditions is usually in poor thermodynamic stability. Confinement strategy is conducive to the stabilization of the high-pressure phase of polymeric nitrogen structures, providing a new modulation approach for realizing the polymerization of nitrogen. In this work, nitrogen molecules are confined into the boron nitride nanotubes ($N_2@BNNTs$) under high-pressure condition. The pressure-induced polymerization of nitrogen in $N_2@BNNT$ samples with varying nitrogen content and the stabilities of polymeric nitrogen structure are characterized by high-pressure *in situ* Raman spectroscopy method. In the $N_2@BNNT$ sample with higher nitrogen content, the N_2 confined to boron nitride nanotubes exhibits different Raman spectral pressure response behaviors compared with that of non confined N_2 , but both of them are transformed into cg-N structure after laser heating at about 123 GPa. With pressure decreasing to 40 GPa, the unconfined cg-N decomposes and releases huge energy, which affects the stability and results in the decomposition of the confined cg-N. Under ambient conditions, the confined N_2 is stabilized in the liquid phase. In the $N_2@BNNTs$ sample with lower nitrogen content, the confined N_2 is transformed into new polymeric nitrogen structure, which possesses $N=N$ double bonds with different bond lengths close to the those in the N_3^- anion and N_4^+ clusters, respectively, after laser-heating in the pressure range of 122–150 GPa. This polynitrogen structure is stable with pressure decreasing to 25 GPa. This work provides new insights into the synthesis and stabilization of polymeric nitrogen structures, opening up new avenues for developing these advanced structures.

Keywords: confinement, polymerization, high temperature and high pressure

PACS: 61.50.Ks, 36.20.-r, 33.20.Fb

DOI: 10.7498/aps.73.20240173

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174143).

[†] Corresponding author. E-mail: wangpengtrrs@jlu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liubb@jlu.edu.cn



限域条件下氮分子的高温高压诱导聚合

郭琳琳 赵梓彤 隋明宏 王鹏 刘冰冰

High-pressure high-temperature induced polymerization of nitrogen molecules under restricted condition

Guo Lin-Lin Zhao Zi-Tong Sui Ming-Hong Wang Peng Liu Bing-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 086102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240173

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240173>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稠密流体氮高温高压相变及物态方程

Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure

物理学报. 2022, 71(15): 158701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220124>

基于PE型压机中子衍射高温高压组装的优化设计与实验验证

Optimal design and experimental verification of high-temperature and high-pressure assembly of neutron diffraction based on PE-type press

物理学报. 2020, 69(22): 226101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200832>

巴黎-爱丁堡压机中子衍射高压下温度加载实验

Experimental study of simultaneous high-temperature and high-pressure assembly of Paris-Edinburgh press for neutron diffraction

物理学报. 2022, 71(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220419>

高温高压下金刚石大单晶研究进展

Research progress of large diamond single crystals under high pressure and high temperature

物理学报. 2020, 69(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200692>

Ib型金刚石大单晶的限形生长

Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals

物理学报. 2018, 67(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180356>

降温工艺对宝石级金刚石单晶品质的影响

Effects of cooling process on qualities of Gem-diamond single crystals

物理学报. 2018, 67(14): 140702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180207>