

高氯酸铵热分解机理的密度泛函理论研究

杨洁^{a,b} 凌琳^b 李玉学^{*,b} 吕龙^{*,b}

(^a 上海理工大学材料与化学学院 上海 200093)

(^b 中国科学院上海有机化学研究所能量调控材料重点实验室 上海 200032)

摘要 深入理解高氯酸铵的热分解机理, 对于优化固体推进剂配方设计十分重要。我们采用对称破缺密度泛函方法(BS-UB3LYP/6-311+G(d,p)), 对高氯酸铵的热分解机理进行了系统的梳理和深入研究。首先, 高氯酸铵通过质子转移, 生成 HClO₄ 和 NH₃, 从吸附态进入气相。进而高氯酸的 Cl—OH 键均裂, 生成羟基自由基·OH 和三氧化氯自由基·ClO₃, 它们优先和 NH₃ 反应, 生成·NH₂。·NH₂ 和 HClO₄ 反应生成·ClO₄ 自由基, 进而和 NH₃ 反应生成 H₂NO, 再被自由基物种 H 生成 NO。NO 和·OH 反应生成 NO₂, 和·NH₂ 及·OH 反应生成 N₂O。这些产物与诸多实验观测结果一致。

关键词 高氯酸铵; 热分解机理; broken-symmetry density functional theory (BS-UDFT); 开壳层单重态双自由基; 固体推进剂

Density Functional Theory Study on Thermal Decomposition Mechanisms of Ammonium Perchlorate

Yang, Jie^{a,b} Ling, Lin^b Li, Yuxue^{*,b} Lu, Long^{*,b}

(^a School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(^b CAS Key Laboratory of Energy Regulation Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract The thermal decomposition characteristics of ammonium perchlorate (AP) have a great influence on the performance of solid propellant. Although a large number of mechanistic studies have been published over the past few decades, there is no unified understanding of the decomposition yet, and the overall mechanism pathway is still unclear. In the present work, the thermal decomposition pathways of AP were studied systematically using broken-symmetry density functional theory method (BS-UB3LYP/6-311+G(d,p)). This method can describe the *homo*-cleavage process of covalent bond well, and locate the transition state with singlet-diradical characteristics. Compared with typical multireference method, broken-symmetry density functional theory (BS-UDFT) can give good results and is much faster, and therefore is highly convenient for practical application. The results show that, the overall thermal decomposition pathway under the experimental conditions is initiated by the proton transfer between NH₄⁺ cation and ClO₄⁻ anion, leading to neutral NH₃ and HClO₄ molecules, which are absorbed on the AP surface and then escape to the gas phase. The second important step is the homolytic cleavage of the Cl—OH bond in HClO₄. The energy barrier is 67.5 kJ/mol under 620 K. Then, ·OH radical and ·ClO₃ radical react with NH₃ molecule, yielding ·NH₂ radical. Then the ·NH₂ radical react with HClO₄, leading to ·ClO₄ radical, which reacts with NH₃, leading to the oxidized species H₂NO. The radical species, such as ·OH, ·NH₂, ·ClO and so on, abstract the H atom of H₂NO, yielding NO. NO reacts with ·OH radical, leading to NO₂; NO reacts with ·NH₂ radical and ·OH radical, leading to N₂O. These products are consistent well with the experimental observations. Due to the complexity of the mechanisms, some strategies are used in this study: firstly, we concentrate on the reaction pathways of active species and the NH₃ and HClO₄ molecules, which exist in large amount; secondly, more reaction pathways involving the newly formed active species are considered.

Keywords ammonium perchlorate; thermal decomposition mechanism; broken-symmetry density functional theory (BS-UDFT); open-shell singlet diradical; solid propellant

1 引言

固体火箭在航天和国防等领域都具有不可替代的重要性。调节固体推进剂的燃烧特性, 可以有效调控固体火箭的性能指标。高氯酸铵(Ammonium Perchlorate,

AP)是目前固体推进剂中使用最广泛的氧化剂^[1-3]。AP在推进剂中的质量占比可高达 70%左右, 其热分解过程直接影响着推进剂的燃烧性能。因此, 深刻认识 AP 的热分解机理, 对于优化固体推进剂配方、进一步提高推进

* E-mail: liyuxue@sioc.ac.cn, lulong@sioc.ac.cn.

Received February 28, 2023; published March 23, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22175197).

国家自然科学基金(No. 22175197)资助项目。

剂性能是至关重要的^[4-7]. 然而, 该机理十分复杂, 涉及到多种中间体和基元反应, 且大量反应路径相互交叉. 相关研究虽已开展多年^[8-37], 其总体反应机理仍然不够明确, 至今仍是研究热点之一.

在热分解实验中, 可观测到 O_2 、 HCl 、 Cl_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 和 N_2 等分解产物. 现在比较公认的是 Jacobs 等于 1969 年提出的热分解机理(见图 1 及图 2 **Path-b**)^[8-9]. 他们认为 AP 的初始分解是质子从铵离子 NH_4^+ 转移到高氯酸根阴离子 ClO_4^- 的过程. 该过程生成 NH_3 和 $HClO_4$, 它们吸附在晶体表面, 并可以扩散到气相中. 实验观测表明, $HClO_4$ 比 NH_3 更容易脱离 AP 晶体表面进入气相^[21]. 在晶体表面或者气相中, $HClO_4$ 分解产生高活性的自由基中间体 **R**, 并和 NH_3 发生进一步反应. 此外还有电子转移机理(图 2, **Path-a**). 对于 $HClO_4$ 的分解, Chatterjee 等^[25]提出了脱水机理(图 2, **Path-d**, **Path-e**). Zhu 等^[23-24,32,37]对 AP 热分解过程中可能涉及的物种和反应途径进行了大量的理论计算. 刘子如等^[21]进行了大量的实验研究和机理分析. 尽管已有大量的研究工作发表, 人们对部分机理的认知仍然在一定程度上停留在推测和猜想阶段. 分解机理的整体反应路径仍然模糊不清, 需要进一步探索和梳理. 这里, 我们较系统地研究了 AP 热分解的反应途径, 合理地计算了自由基过程, 对机理进行了梳理、发展、计算和讨论, 最终描绘出了总体反应途径的基本轮廓.

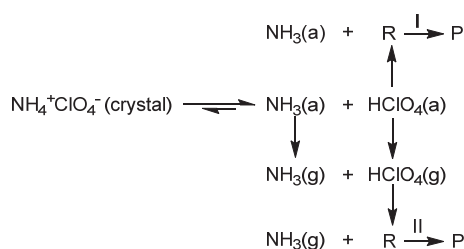


图 1 高氯酸铵的热分解机理. a: 吸附态; g: 气态

Figure 1 The possible thermal decomposition mechanisms of ammonium perchlorate (AP). a: adsorption state; g: gaseous state

在高温下, 热分解反应可能涉及到的物种非常多, 而每个物种又有多条反应通道, 不可避免地造成反应路径之间的反复交叉. 面对如此复杂的情况, 必须采用合理的研究策略, 才能通过有限的计算数据获得有意义的结果, 抓住反应的本质和核心机理. 如图 1 所示, AP 初步分解后, 高温气相中存在 NH_3 和 $HClO_4$ 两种分子. $HClO_4$ 首先分解, 生成“第一代”高活性、高能量的自由基中间体. 它们的浓度相对于反应物 NH_3 和 $HClO_4$ 来说很小, 存在着数量级的差距. 这导致高活性中间体之间的碰撞概率很小, 而高活性中间体和 NH_3 或 $HClO_4$ 的碰撞概率很大. 因此, 我们采用如下研究策略: 在探索完成 $HClO_4$ 的分解途径后, (1)首先, 主要考虑高活性中间体与高浓度反应物的反应, 暂不考虑反应的交叉, 获得一些主要反应途径. 这类似于数学上的“一级近似”; (2)探索这些主要反应途径上产生的“第二代”高活性中间体及其它具有较高浓度的稳定产物的反应. 最后, 综合获得的所有反应路径, 结合反应途径的交叉和选择性, 讨论反应的实际发生路径, 从而获得总体反应机理的轮廓. 对于高温气相反应, 熵变的影响非常大, 因此我们讨论时, 主要以 620 K (约 350 °C, AP 分解的典型温度)^[21]下的 ΔG 为依据.

2 结果与讨论

我们首先计算了 NH_4ClO_4 的初始分解机理(图 2, **Path-a** 和 **Path-b**). 结果表明, 620 K 下自发生成气态 $HClO_4$ 和 NH_3 . 从 $HClO_4$ 和 NH_3 这个体系出发, 我们计算了高氯酸的各种分解路径(图 2, **Path-c~Path-e**), 结果表明 **Path-c** 最为合理. 接下来进一步计算了高活性自由基 $\cdot OH$ 和 $\cdot ClO_3$ 与 $HClO_4$ 和 NH_3 的反应途径(图 2, **Path-f~Path-i**). 此后, 我们讨论了第二代高活性物种 $\cdot NH_2$ 的反应路径, 以及一些生成实验观测产物的反应路径(图 2, **Path-j~Path-s**), 最后对总体反应机理进行了讨论.

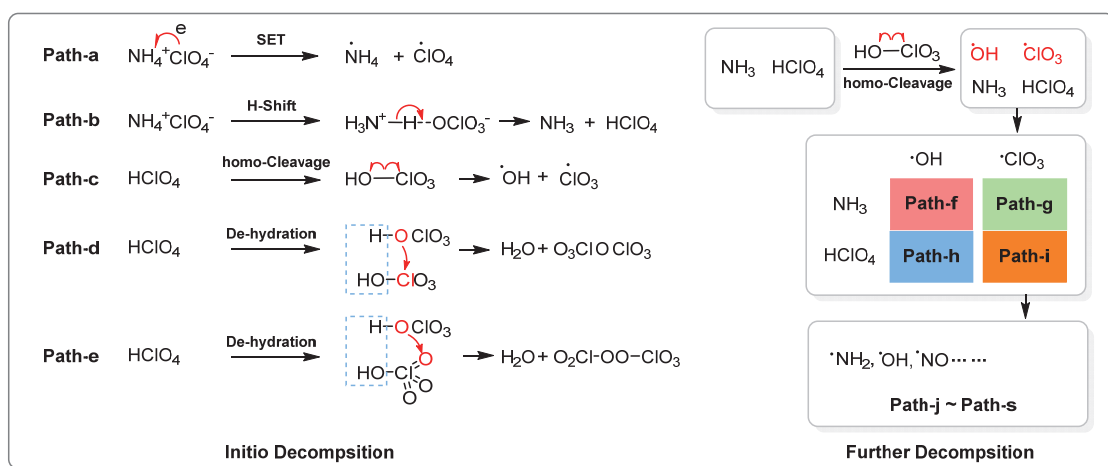


图 2 高氯酸铵的可能分解机理

Figure 2 The possible thermal decomposition mechanisms of ammonium perchlorate (AP)

2.1 AP 的初始分解: 电子转移和质子转移机理

2.1.1 电子转移机理

电子转移机理是最早被提出的^[8]. 该机理认为, 反应的第一步, 在 AP 晶体中的 ClO_4^- 离子和 NH_4^+ 离子之间发生单电子转移, 生成 $\cdot\text{ClO}_4$ 和 $\cdot\text{NH}_4$ 自由基. 在离子晶体结构中, 离子之间的作用力很强, 计算中不能忽略. 考虑到这种相互作用, 我们使用 AP 的二聚体 AP-Dimer 作为能量零点.

如图 3 所示, 电子转移后, 能量升高了 454.4 kJ/mol. 因此, 该机理可以被安全排除. 实际上, 寻找这种电子转移络合物的努力一直没有成功, 而实验中发现最多的中间产物是 HClO_4 和 NH_3 , 支持质子转移机理.

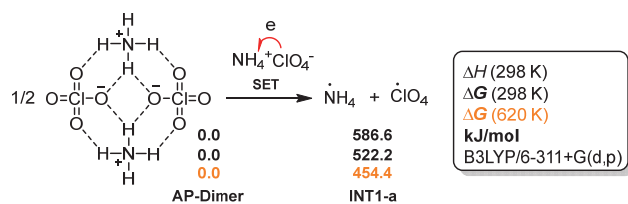


图 3 Path-b: AP 的电子转移机理

Figure 3 Path-b: the electron transfer mechanism of AP

2.1.2 质子转移机理

Zhu 等^[23]曾使用单分子 NH_4ClO_4 模型计算质子转移过程, 得到的质子转移能垒只有 2.1 kJ/mol (0.5 kcal/mol), 这显然是不合理的. 由于质子转移发生在 NH_4ClO_4 晶体表面, 相邻的离子和发生质子转移的 NH_4ClO_4 之间有较强的相互作用, 这势必对质子转移过程产生较大影响. 因此, 我们在研究一分子 NH_4ClO_4 发生质子转移时, 必须考虑另一分子 NH_4ClO_4 的影响. 为此, 我们使用 NH_4ClO_4 二聚体模型 AP-Dimer, 从而在一定程度上考虑了晶体环境中其它离子对质子转移过程的影响. 实验测定的能垒^[37]如 83.7~125.5 kJ/mol, 125.9 $\pm$ 8.4 kJ/mol, 117.2 $\pm$ 1.7 kJ/mol, 110.0~130.1 kJ/mol, 与我们的计算值 106.7 kJ/mol 基本相符. 二聚体模型的合理性分析见支持信息^[38]. 高温下, 熵变的影响很大. 当有分子数变化时, ΔH 和 ΔG 有很大差距.

如图 4、图 5 所示, 质子转移伴随着离子的旋转和位置的重新调整, 最终生成了 HClO_4 和 NH_3 . 在 620 K 时, 能垒为 106.7 kJ/mol. 我们计算了 HClO_4 和 NH_3 逃逸到气相时体系的能量变化. 结果表明 INT2-b 的能量低于 INT3-b, 说明 HClO_4 比 NH_3 更容易脱离 AP 晶体表面,

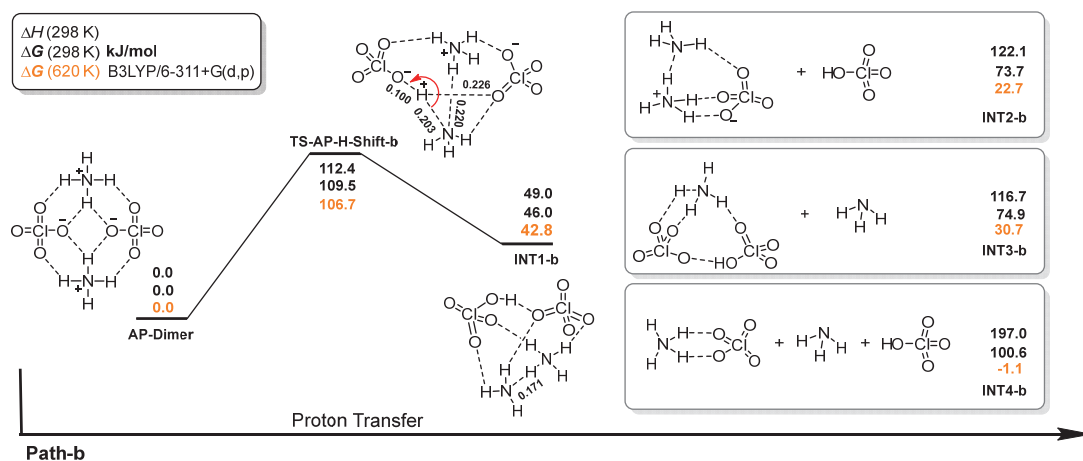


图 4 Path-b: 高氯酸铵的质子转移过程. 能量单位: kJ/mol; 键长单位: nm

Figure 4 Path-b: the proton transfer process of ammonium perchlorate. Energies are in kJ/mol, and selected bond lengths are in nanometer (nm)

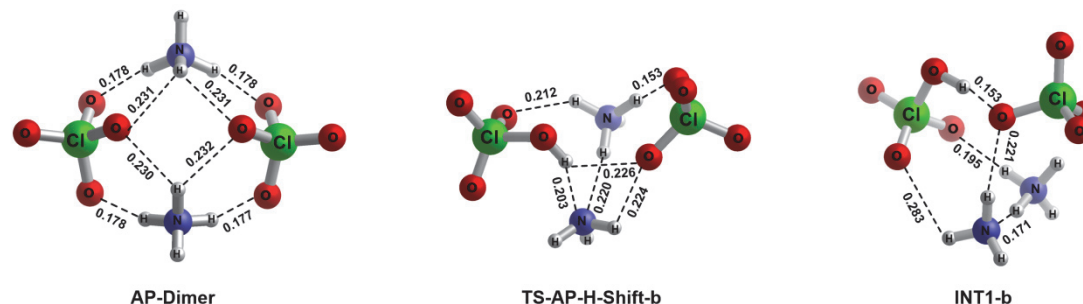


图 5 Path-b 中重要结构的几何构型. 键长单位: nm

Figure 5 Some optimized geometry structures on Path-b. The selected bond lengths are in nanometer (nm)

这和很多实验观察是一致的^[21]. 而 **INT4-b** 在 620 K 时的自由能变为 -1.1 kJ/mol, 说明在该温度下, AP 生成气态产物 HClO_4 和 NH_3 的反应可以自发进行. 至此, 在气相中存在浓度相对较高的 HClO_4 和 NH_3 两种气态分子. 为了简便起见, 我们接下来的计算(**Path-c**~**Path-i**)以 HClO_4 和 NH_3 两种气态分子体系为能量零点.

2.2 HClO_4 的分解

AP 的初始分解生成 NH_3 和 HClO_4 . 我们首先研究 HClO_4 的较完整的热分解路径, 包括 Cl-OH 键均裂途径 **Path-c**、 HClO_4 之间的脱水途径 **Path-d** 和 **Path-e**.

2.2.1 单分子 HClO_4 的 Cl-OH 键均裂机理(**Path-c**)

计算结果如图 6 所示. 图中半箭头表示单电子流向, 全箭头表示双电子流向. 命名中, SD 表示单重态双自由基, D、T 表示二、三重态, 一般的闭壳层不特别表示. 随着高氯酸 Cl-OH 键的拉长, 在势能面交叉点 **CP1** 处体系出现了方向相反的自旋, 转变为“单重态双自由基(Singlet diradical, SD)” . 后面类似情况不再标示 CP 点. 随着 Cl-OH 进一步拉长, 通过单重态双自由基过渡态 **TS1-SD-c**, 生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和三氧化氯自由基 $\cdot\text{ClO}_3$, 620 K 时能垒为 67.5 kJ/mol. 过渡态 **TS1-SD-c** 的电子自旋密度分布见图 7. 同时, 我们也计算了 Cl-OH 键异裂为 OH^- 和 ClO_3^+ 的情况. 620 K 时中间体(**INT1-c'**)能量高达 975.7 kJ/mol, 因此该机理可以被安全排除. 接下来, 羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和三氧化氯自由基 $\cdot\text{ClO}_3$ 重新

复合, 经 **TS2-SD-c** 生成过氧氯酸(**INT2-c**), 能量降低了 93.6 kJ/mol. 过氧氯酸的 Cl-OOH 键非常脆弱, 极易断裂, 生成 $\cdot\text{ClO}_2$ 自由基和 $\cdot\text{OOH}$ 自由基(**INT3-c**). 接下来, 通过三重态过渡态 **TS4-T-c**, $\cdot\text{ClO}_2$ 自由基拔掉 $\cdot\text{OOH}$ 自由基的 H 原子, 生成亚氯酸 HClO_2 和三线态 O_2 . Zhu 等^[37]曾提出 HClO_4 中 OH 基团直接迁移到另一个氧原子上的机理(**TS1-Concerted-c**), 一步反应生成过氧氯酸 **INT2-c**. 但是, 这种协同过渡态 **TS1-Concerted-c** 的能垒比我们“均裂-复合-再均裂”的两步过程高出 109.2 kJ/mol. 关于过氧氯酸 **INT2-c** 的分解, Zhu 等也提出了协同机理, 通过过渡态 **TS3-Concerted-c**, 一步完成 Cl-OO 键断裂和 H 迁移. 但是, **TS3-Concerted-c** 的能量比起我们的机理高出 146.4 kJ/mol 以上.

和高氯酸类似, **INT4-c** 亚氯酸 HClO_2 的分解过程, 也是通过“均裂-复合-再均裂”的过程, 先后生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\cdot\text{OOH}$ 自由基, 进而通过 H 原子转移生成 HCl 和三线态氧气 O_2 . 这一过程最高能垒 52.7 kJ/mol, 是比较容易进行的. 亚氯酸 **INT4-c** 如果通过协同过渡态 **TS5-Concerted-c**, OH 基团直接迁移到 O 上, 能垒比分步机理高出 125.2 kJ/mol.

对重要物种分解过程的机理进行较完整的探索是必要的. 即使真实反应途径不经过 **TS2-SD-c** 这样的过程, 它仍有可能通过交叉回到 **Path-c** 而经过该途径的部分步骤, 如 HClO_2 的分解.

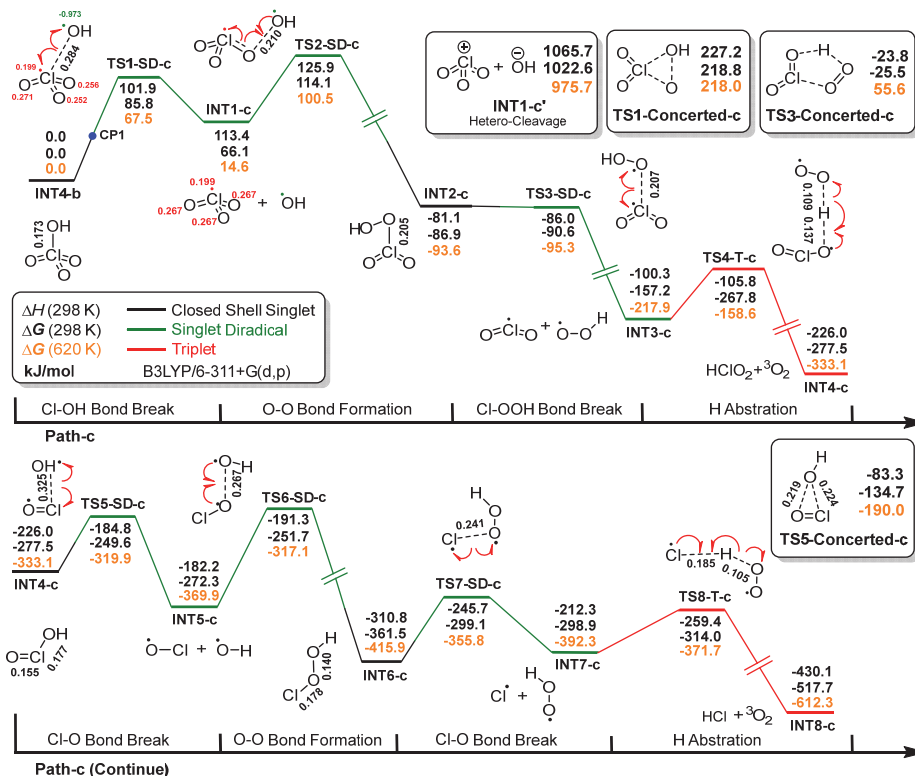


图 6 Path-c: 高氯酸的热分解反应路径. 能量单位: kJ/mol; 键长单位: nm

Figure 6 Path-c: the thermal decomposition pathways of perchloric acid. Energies are in kJ/mol, and selected bond lengths are in nanometer (nm)

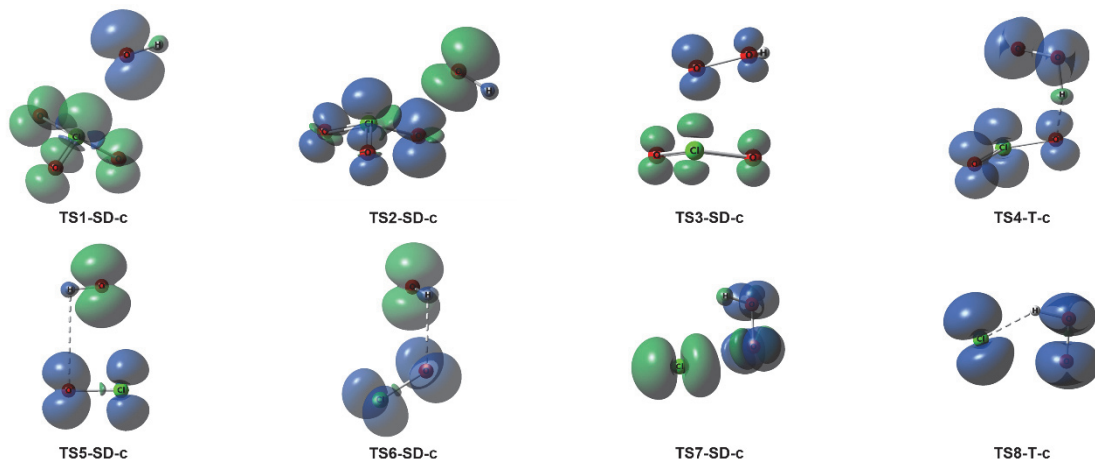


图7 Path-c 上关键过渡态的结构和自旋密度分布图

Figure 7 The optimized structure of the transition states of Path-c and their spin density distribution

2.2.2 双分子 HClO_4 脱水机理(Path-d, Path-e)

Chatterjee 等^[25]提出了双分子高氯酸分解的机理. 我们也进行了相关计算(图8, Path-d, Path-e), 并和均裂机理 Path-c 进行了比较.

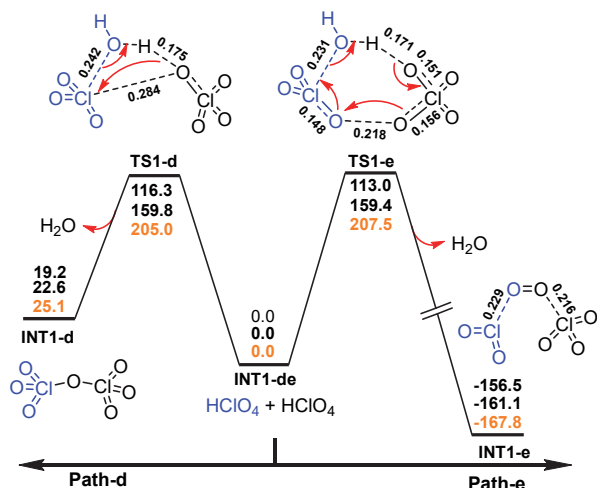


图8 Path-d 和 Path-e: 脱水机理的反应路径. 键长单位: nm

Figure 8 Path-d and Path-e: the pathway of dehydration mechanism. The selected bond lengths are in nanometer (nm)

Path-d 中, 两分子 HClO_4 脱水, 生成高氯酸酐. Path-e 中, 两分子 HClO_4 脱水, 生成过氧化物. 但是无论哪条路径, 能垒(>200.8 kJ/mol)都远高于均裂机理 Path-c. 能垒的计算值和文献^[25]中接近(180.7 和 196.2 kJ/mol). 因此, 至少在气相反应中, 均裂机理 Path-c 比 Path-d、Path-e 更为合理.

2.3 第一代高活性中间体和 HClO_4 、 NH_3 的反应

高氯酸 $\text{Cl}-\text{OH}$ 键均裂产生第一代高活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基. 由于自身的浓度很低, 它们大概率会和气相中大量存在的 HClO_4 和 NH_3 碰撞而发生反应. 下面首先讨论这些反应路径.

2.3.1 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 NH_3 的反应(Path-f)

如图9所示, HClO_4 初始分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 NH_3 发生反应, 拔去一个 H 原子生成 H_2O 和 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基. 接下来, $\cdot\text{NH}_2$ 自由基拔去 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基的一个氧原子, 同时伴随发生单电子转移, 生成质子化的亚硝酸 H_2NO^+ 和亚氯酸根 ClO_2^- 离子对(INT3-f). 如果 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基去拔 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基的 H 原子(TS2-SD-f'), 能量上明显是不利的. INT3-f 进一步发生质子转移(TS3-f), 生成亚硝酸 HNO 和亚氯酸. 亚氯酸的分解已经包含在 Path-c 中. HNO 容易被拔去 H 原子生成 NO , 该反应将在后面 2.5.1 节进行讨论.

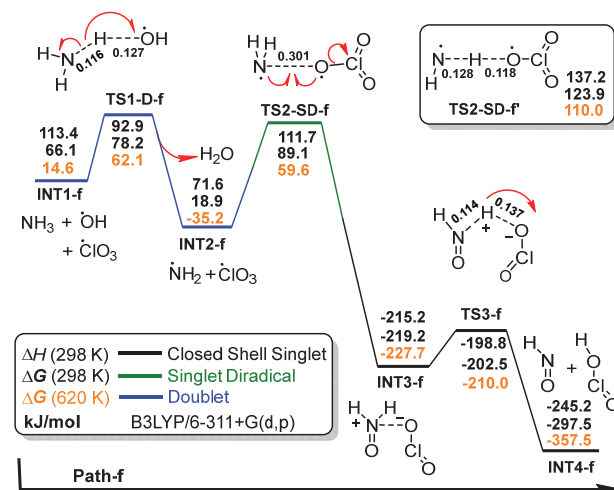


图9 Path-f: $\cdot\text{OH}$ 自由基和 NH_3 的反应路径. 键长单位: nm

Figure 9 Path-f: the reaction pathway of $\cdot\text{OH}$ and NH_3 . The selected bond lengths are in nanometer (nm)

2.3.2 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 HClO_4 的反应(Path-h)

如图10所示, HClO_4 初始分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 HClO_4 发生反应, 拔去一个 H 原子生成 $\cdot\text{ClO}_4$ 和 H_2O . 接下来, $\cdot\text{ClO}_4$ 自由基和 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基复合, 并脱掉一分子

氧气 O_2 (TS2-SD-h), 生成 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基和 $\cdot\text{ClO}_2$ 自由基 (INT3-h). 接下来, 自由基以同样的模式分解, 释放氧气, 最终生成 Cl_2 和 $\cdot\text{ClO}$. 对于 INT3-h, 如果 $\cdot\text{ClO}_2$ 自由基的氧原子进攻 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基的 Cl 原子, 能量会高出 24.3 kJ/mol (TS3-SD-h').

2.3.3 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基和 NH_3 的反应(Path-g 和 Path-g')

如图 11 所示, $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基和 NH_3 反应有两种可能. 第一种是氧原子转移, $\cdot\text{ClO}_3$ 把 NH_3 氧化(Path-g); 第二

种是 $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基拔 H 原子(Path-g').

在 Path-g 中, 通过 TS1-D-g, 一个 O 原子从 Cl 原子转移到 N 原子, NH_3 被氧化生成氧化物 ONH_3 . 接下来, $\cdot\text{ClO}_2$ 自由基拔 H 原子, 生成 $\cdot\text{ONH}_2$ 自由基和亚氯酸 HClO_2 . HClO_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\text{ClO}\cdot$ 自由基. 随后, 这些自由基都可以拔掉 $\cdot\text{ONH}_2$ 的 H 原子, 生成 HNO/NO 物种.

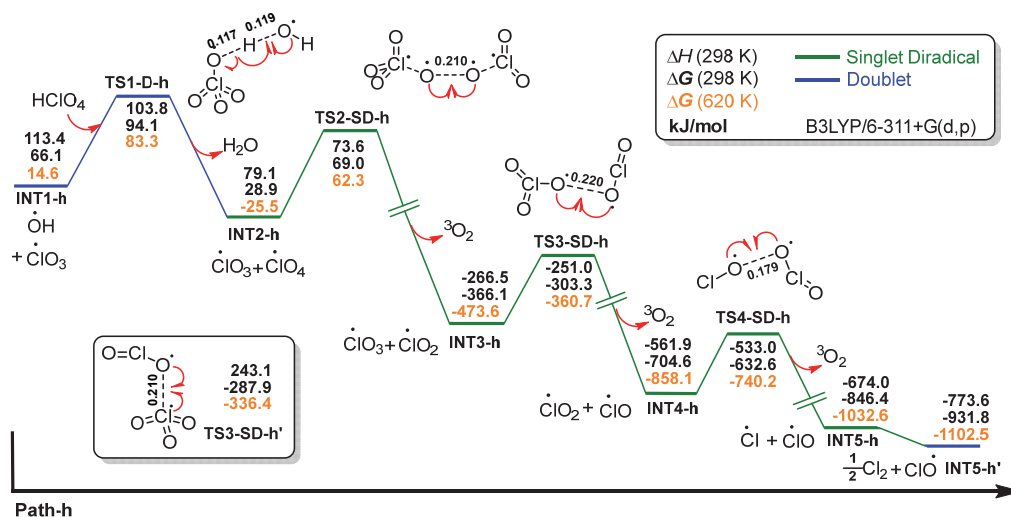


图 10 Path-h: $\cdot\text{OH}$ 自由基和 HClO_4 的反应路径. 键长单位: nm

Figure 10 Path-h: the reaction pathway of $\cdot\text{OH}$ and HClO_4 . The selected bond lengths are in nanometer (nm)

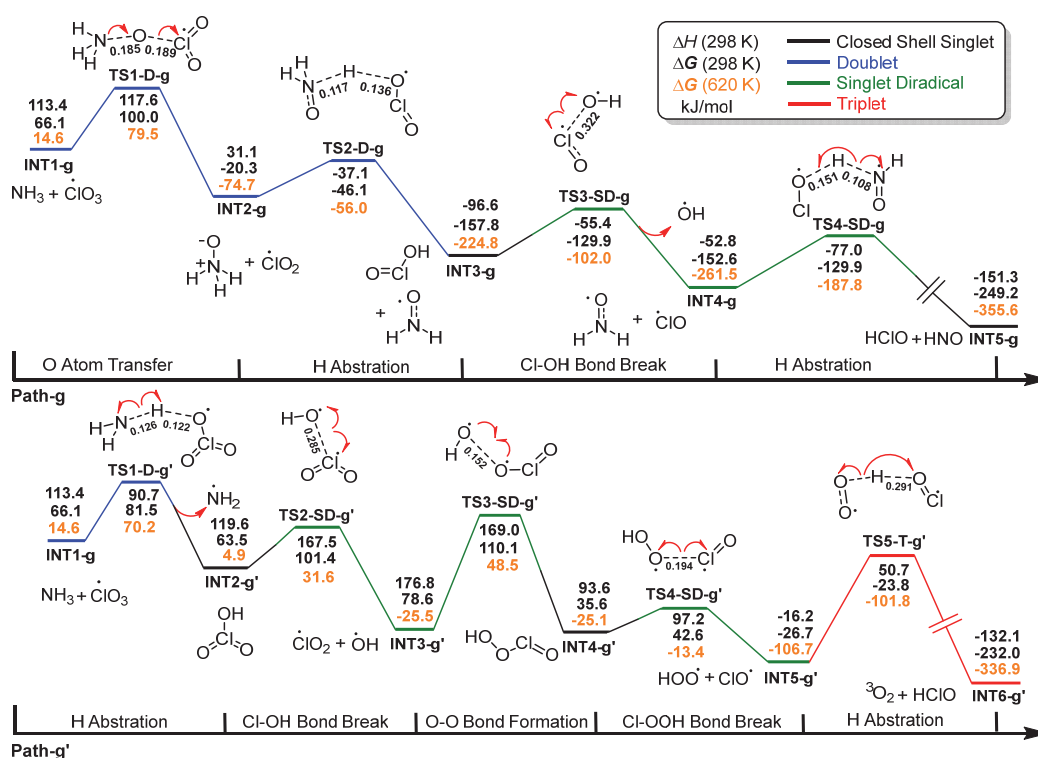


图 11 Path-g 和 Path-g': $\cdot\text{ClO}_3$ 自由基和 NH_3 的反应路径. 键长单位: nm

Figure 11 Path-g and Path-g': the reaction pathways of $\cdot\text{ClO}_3$ and NH_3 . The selected bond lengths are in nanometer (nm)

在 **Path-g'** 中, $\bullet\text{ClO}_3$ 自由基拔除 NH_3 分子的一个 H 原子, 生成 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基和氯酸 HClO_3 . 氯酸很容易分解放出高活性物种 $\bullet\text{OH}$ 自由基和 $\bullet\text{ClO}_2$ 自由基, 从而参与到整体反应中. 在不考虑其他物种时, HClO_3 通过与 **Path-c** 中类似的“均裂-复合-均裂”过程, 先生成过氧亚氯酸, 最终生成三线态氧分子 O_2 和次氯酸 HClO , 而次氯酸是易于分解的.

2.3.4 $\bullet\text{ClO}_3$ 自由基和 HClO_4 的反应(**Path-i**)

如图 12 所示, $\bullet\text{ClO}_3$ 自由基拔去 HClO_4 的 H 原子, 将生成氯酸 HClO_3 和 $\bullet\text{ClO}_4$ 自由基. 可以发现, 相对于 **Path-f**, **Path-g** 和 **Path-h**, 这一步的能垒较高.

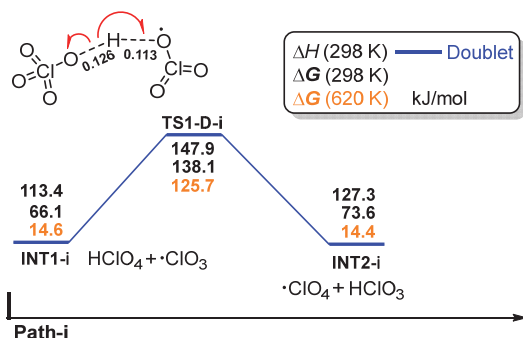


图 12 **Path-i**: $\bullet\text{ClO}_3$ 和 HClO_4 的反应路径. 键长单位: nm
Figure 12 **Path-i**: the reaction pathway of $\bullet\text{ClO}_3$ and HClO_4 . The selected bond lengths are in nanometer (nm)

2.4 第二代活泼中间体 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基的反应

反应过程中生成的氨基自由基 $\bullet\text{NH}_2$ 如果和 NH_3 反应拔 H 原子, 体系不发生变化. 如果和 NH_3 加成, 则生成很不稳定的 $\text{H}_2\text{N}^+\text{—NH}_3$ 自由基中间体 (N—N 键长 0.147 nm), 相对自由能高达 308.8 kJ/mol (620 K). 因此, 只需考虑氨基自由基 $\bullet\text{NH}_2$ 和 HClO_4 的反应. 如图 13 所示, $\bullet\text{NH}_2$ 自由基拔去 HClO_4 的 H 原子, 生成 NH_3 和 $\bullet\text{ClO}_4$ 自由基. 接下来, $\bullet\text{ClO}_4$ 自由基通过过渡态 **TS2-D-j** 发生从 Cl 到 N 的 O 原子转移, 同时发生从 N 到 O 的 H 原子转移, 将氨 NH_3 氧化, 生成 $\bullet\text{ONH}_2$ 自由基和氯酸.

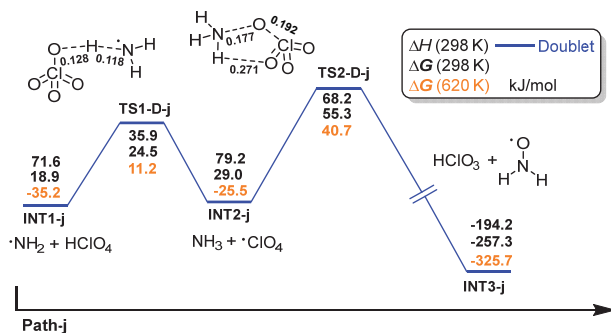


图 13 **Path-j**: $\bullet\text{NH}_2$ 自由基和 HClO_4 的反应路径. 键长单位: nm
Figure 13 **Path-j**: the reaction pathway of $\bullet\text{NH}_2$ and HClO_4 . The selected bond lengths are in nanometer (nm)

2.5 进一步讨论: 中间体的转化

本小节讨论中间体之间的反应以及转化为最终产物的可能途径. 由于中间体生成途径多样, 这部分计算不再与前面的能量零点关联.

2.5.1 NO 的可能生成途径

如图 14 所示, 反应中生成的 $\text{H}_2\text{NO}\bullet$ 自由基以及 HNO , 可以较容易地被 $\bullet\text{OH}$ 自由基等自由基物种拔去 H 原子, 最终生成 NO.

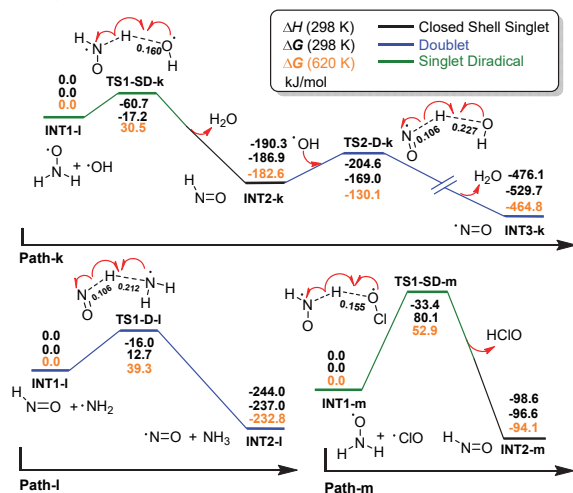


图 14 **Path-k~Path-m**: 生成 $\bullet\text{NO}$ 的可能反应路径. 键长单位: nm
Figure 14 **Path-k~Path-m**: possible reaction pathways of $\bullet\text{NO}$ formation. The selected bond lengths are in nanometer (nm)

在反应中, HClO_3 、 HClO_2 等的分解过程都可以产生 $\bullet\text{OH}$ 自由基, 在 NO、 NO_2 的生成过程中发挥着重要作用. 而且, 即使 $\bullet\text{OH}$ 自由基会转化为 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基, 拔 H 原子的反应活性同样很高. 甚至 $\bullet\text{ClO}$ 自由基也可以拔除 H 原子, 尽管活性稍低一些.

2.5.2 NO_2 的可能生成途径

NO_2 可由 NO 氧化而来. 我们提出了图 15 所示的可能机理. NO 在体系中会有较多的积累. 氯酸、亚氯酸等的分解都可产生 $\bullet\text{OH}$ 自由基. $\bullet\text{OH}$ 自由基和 NO 反应生成亚硝酸, 再被拔去 H 原子, 就生成 NO_2 . 我们还探索

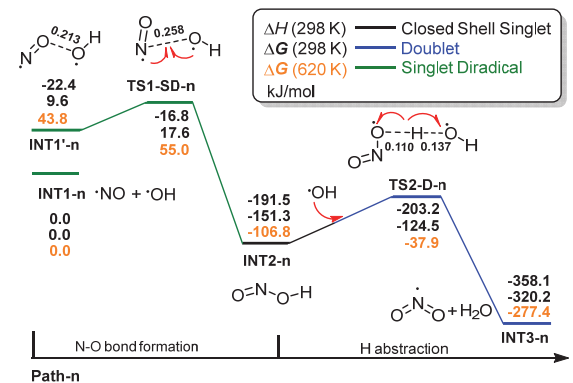


图 15 **Path-n**: 生成 $\bullet\text{NO}_2$ 的可能反应路径. 键长单位: nm
Figure 15 **Path-n**: possible reaction pathways of $\bullet\text{NO}_2$ formation. The selected bond lengths are in nanometer (nm)

了高氯酸对 NO 直接氧化的机理^[38], 能垒较高(223.4 kJ/mol).

2.5.3 N₂O 可能的生成途径

N₂O 的生成机理, 关键在于 N—N 键的形成. Lüttke 和 Ruud 等研究了 HNO 的转化^[34-35], 提出了两分子 HNO 聚合、经过氢转移、构型转化和脱水等步骤生成 N₂O 的机理. 该机理如图 16 中 **Path-o** 所示, 为了易于比较, 我们进行了重新计算. 该机理最困难的是脱水步骤, 能垒为 162.3 kJ/mol (620 K).

我们提出了如 **Path-p** 所示的新机理. 首先, •NH₂ 自由基进攻•NO 的 N 原子, 两个自由基复合, 生成闭壳层的亚硝酸 **INT2-p**. •OH 自由基拔除一个 H 原子, 生成反式 **INT3-p** 自由基. •OH 自由基进攻 **INT3-p** 中间的 N 原子, 生成 **INT4-p**, 进而脱水生成 N₂O. 该机理最困难的步骤也是脱水, 能垒为 97.9 kJ/mol, 优于 **Path-o**. 我们还尝试了•NO 二聚的机理, 能垒偏高^[38](225.9 kJ/mol, 620 K).

2.5.4 N₂ 可能的生成途径

如图 17 所示, 我们探索了 N₂ 的几种可能生成途径. **Path-q** 是 N₂O 将 NO 氧化, 生成 NO₂ 和 N₂; **Path-r** 是 N₂O 将 NH₃ 氧化生成 N₂; **Path-s** 是•OH 自由基夺取 N₂O 的氧原子. **Path-q** 和 **Path-s** 可能性较大. **Path-r** 能垒太高, 且产物热力学不利, 可以排除.

2.6 总体反应路径

根据前面的计算, 我们提出如图 18 所示的高氯酸

铵的总体热分解途径.

首先, 高氯酸铵通过质子转移, 分解成高氯酸和氨. 进而高氯酸分解产生羟基自由基和三氧化氯自由基. 这两种自由基都优先和氨反应, 产生氨基自由基、水和氯酸. 氨基自由基和高氯酸反应生成四氧化氯自由基, 它和氨反应生成 H₂NO, 这一物种被自由基物种拔 H 转化为 NO. NO 和•OH 自由基反应, 生成 NO₂; 和氨基自由基反应生成 N₂O.

3 结论

我们采用对称破缺密度泛函方法(BS-UB3LYP/6-311+G(d,p)), 对高氯酸铵(AP)的热分解机理进行了系统的探索和梳理, 描绘出了整体分解机理的大致轮廓. 在热分解实验条件下, 首先, 高氯酸铵通过质子转移, 分解生成高氯酸和氨, 并从吸附态进入气相, 这在实验温度下是能量有利的. 进而, 高氯酸的 Cl—OH 键均裂, 生成羟基自由基•OH 和三氧化氯自由基•ClO₃. 这两种自由基都优先和氨反应, 产生氨基自由基•NH₂. 氨基自由基和高氯酸反应生成四氧化氯自由基•ClO₄, 它和氨反应生成 H₂NO. 这一物种被自由基物种(如•OH 自由基、•NH₂ 自由基、•ClO 自由基等)拔 H 转化为 NO. NO 和•OH 自由基反应, 生成 NO₂; NO 和氨基自由基•NH₂ 反应生成 N₂O. 亚氯酸 HClO₂、次氯酸分解可以产生 HCl、O₂ 和 Cl₂. 这些分解产物与诸多实验观测结果一致. 本工作为进一步深入研究提供了有价值的参考.

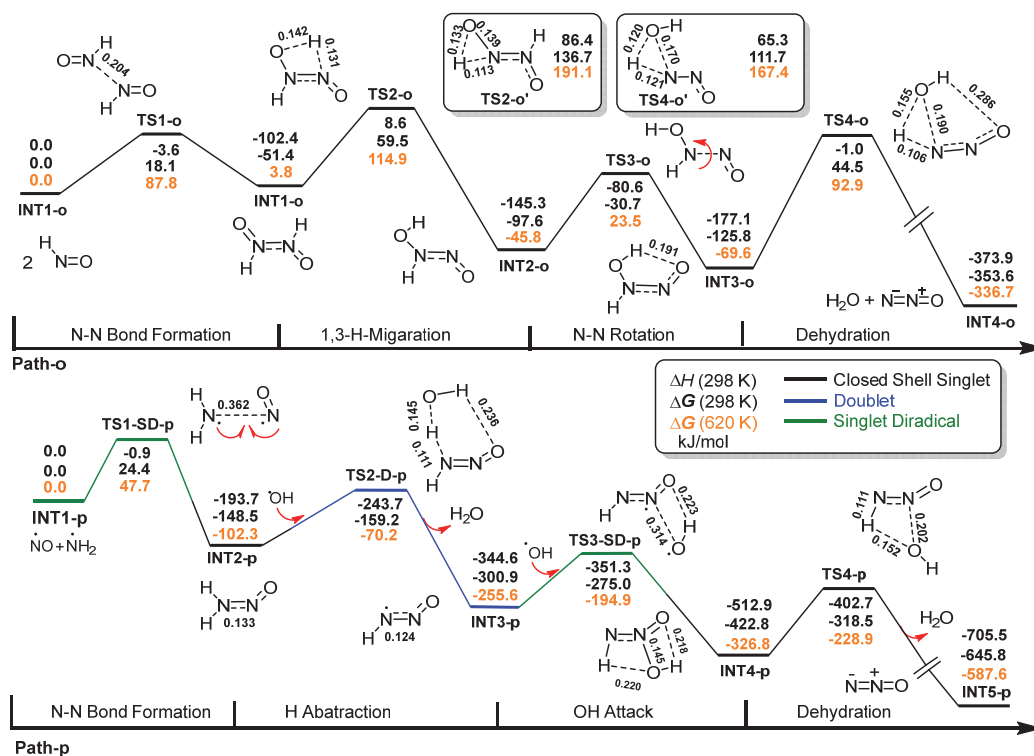


图 16 **Path-n** 和 **Path-p**: 生成 N₂O 的可能反应路径. 键长单位: nm

Figure 16 **Path-n** and **Path-p**: possible reaction pathways of N₂O formation. The selected bond lengths are in nanometer (nm)

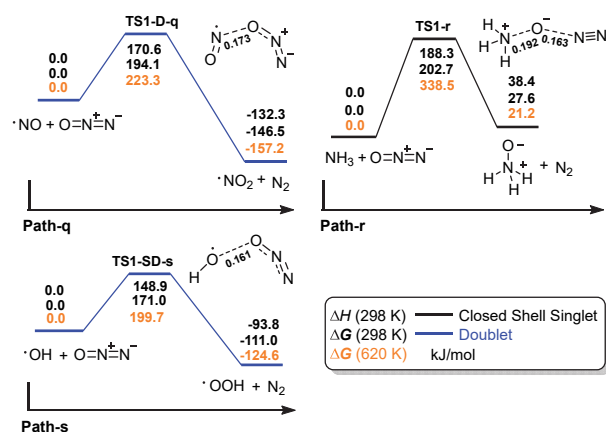


图 17 Path-q~Path-s: 生成 N_2 的可能反应路径. 键长单位: nm
Figure 17 Path-q~Path-s: possible reaction pathways of N_2 formation. The selected bond lengths are in nanometer (nm)

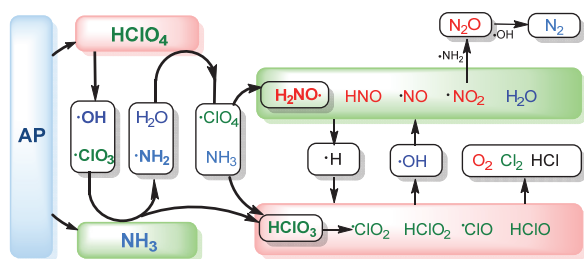


图 18 高氯酸铵总体分解机理的可能路径
Figure 18 The overall thermal decomposition mechanisms of ammonium perchlorate

4 计算程序和方法

在热分解机理研究中, 共价键的均裂过程非常普遍. 该过程中, 反应途径穿越两个势能面: 在核间距平衡位置, 系统处于“闭壳层单重态”. 随着键的拉长, 系统逐渐转变为“开壳层单重态双自由基”. 共价键均裂过程用对称破缺的密度泛函方法(Broken-Symmetry UDFT method)可以较好地进行处理, 已有大量成功的研究先例. 相对于计算量极大的多参考态(MRCI)方法, 快捷易用. 由于计算量适中、结果较好, 近年来应用日益广泛.

我们采用 Gaussian 09 程序包^[39], 使用对称破缺密度泛函方法 BS-UB3LYP/6-311+G(d,p)方法^[40-45], 对 AP 分解反应的机理进行了系统的研究和梳理. 对过渡态、中间体及产物的分子结构进行了全优化和振动分析计算, 最终确认了中间体没有虚频, 过渡态有且只有一个虚频. 我们对关键反应过程的过渡态, 进行了内禀反应坐标计算(IRC), 证明过渡态连接着正确的反应物和产物. 对于固态物质分解为气态分子的反应, 熵变影响非常大. 并且, 随着温度的升高, 熵变的影响又成比例增大. 考虑到热分解实验典型的高温分解峰在 620 K ($\approx 350^\circ\text{C}$)左右, 我们给出了 620 K (350°C)时的相对

自由能. 为了方便和文献数据进行对比, 也给出了 298 K 的相对焓和自由能.

References

- [1] Thakre, P.; Yang, V. *Solid Propellants*, Encyclopedia of Aerospace Engineering, Eds.: Blockley, R.; Shyy, W., John Wiley & Sons, Ltd, London, **2010**, pp. 1~10.
- [2] Mason, B. P.; Roland, C. M. *Rubber Chem. Technol.* **2019**, 92, 1.
- [3] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. *Arabian. J. Chem.* **2019**, 12, 2061.
- [4] Usman, M.; Wang, L.; Yu, H.; Haq, F.; Haroon, M.; R. Summe Ullah; Khan, A.; Fahad, S.; Nazir, A.; Elshaarani, T. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 872, 40.
- [5] Chen, T.; Hu, Y.; Zhang, C.; Gao, Z. *Def. Technol.* **2021**, 17, 1471.
- [6] Miyata, K.; Kubota, N. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1990**, 15, 127.
- [7] Trache, D.; Maggi, F.; Palmucci, I.; DeLuca, L. T.; Khimeche, K.; Fassina, M.; Dossi, S.; Colombo, G. *Arabian. J. Chem.* **2019**, 12, 3639.
- [8] Boldyrev, V. V. *Thermochim. Acta* **2006**, 443, 1.
- [9] Jacobs, P. W. M.; Whitehead, H. M. *Chem. Rev.* **1969**, 69, 551.
- [10] Zhang, H.; Nie, J.; Jiao, G.; Xu, X.; Yan, S.; Guo, X.; Zhang, T. *Appl. Sci.* **2021**, 11, 9392.
- [11] Heath, G. A.; Majer, J. R. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, 60, 1783.
- [12] Göbi, S.; Bergantini, A.; Turner, A. M.; Kaiser, R. I. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 3879.
- [13] Mallick, L.; Kumar, S.; Chowdhury, A. *Thermochim. Acta* **2015**, 610, 57.
- [14] Mallick, L.; Kumar, S.; Chowdhury, A. *Thermochim. Acta* **2017**, 653, 83.
- [15] Zhu, Y.-L.; Huang, H.; Ren, H.; Jiao, Q.-J. *J. Energ. Mater.* **2014**, 32, 16.
- [16] Khairetdinov, E. F.; Boldyrev, V. V. *Thermochim. Acta* **1980**, 41, 63.
- [17] Bircumshaw, L. L.; Newman, B. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1955**, 254, 228.
- [18] Galwey, A. K.; Jacobs, P. W. M. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1960**, 254, 455.
- [19] Jacobs, P. W. M.; Russell-Jones, A. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 202.
- [20] Jacobs, P. W. M.; Pearson, G. S. *Combust. Flame.* **1969**, 13, 419.
- [21] Liu, Z.; Yin, C.; Kong, Y.; Zhao, F.; Luo, Y.; Xiang, H. *Energetic Materials* **2000**, 2, 75 (in Chinese). (刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 赵凤起, 罗阳, 向海, 含能材料, **2000**, 2, 75.)
- [22] Politzer, P.; Lane, P. J. *Mol. Struct. THEOCHEM* **1998**, 454, 229.
- [23] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 431, 272.
- [24] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* **2012**, 10, 77.
- [25] Chatterjee, T.; Thynell, S. T. *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 7520.
- [26] Liu, M.; Liu, C.; Tsai, H. *J. Chin. Chem. Soc.* **2018**, 65, 1437.
- [27] Jacobs, P. W. M.; Russell-Jones, A. *AIChE J.* **1967**, 5, 829.
- [28] Levy, J. B. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 1092.
- [29] Fisher, I. P. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 684.
- [30] Zhou, L.; Cao, S.; Zhang, L.; Xiang, G.; Wang, J.; Zeng, X.; Chen, J. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 392, 122358.
- [31] Pearson, G. S.; Sutton, D. *AIChE J.* **1967**, 5, 2101.
- [32] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *PhysChemComm* **2001**, 4, 127.
- [33] Xu, S.; Lin, M. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, 41, 678.
- [34] Lüttke, W.; Skancke, P. N.; Traetteberg, M. *Theor. Chim. Acta* **1994**, 87, 321.
- [35] Ruud, K.; Helgaker, T.; Uggerud, E. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1997**, 393, 59.
- [36] Zhu, W.; Wei, T.; Zhu, W.; Xiao, H. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4688.
- [37] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14481.
- [38] For details, see supporting information (SI).
- [39] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.

- Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2013**.
- [40] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [41] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, **1996**, pp. 221~229.
- [42] Grafenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748.
- [43] Yao, Z.; Yu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10864.
- [44] Ling, L.; Liu, K.; Li, X.; Li, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2458.
- [45] Ling, L.; Wang, J.; Li, J.; Li, Y.; Lu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 285 (in Chinese). (凌琳, 王健, 李婧, 李玉学, 吕龙, 有机化学, **2023**, *43*, 285.)

(Cheng, B.)