

NaAl(NH₂)₄ 的热解过程研究

陈 松, 陈云贵, 王小炼, 吴朝铃

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 通过 NaAlH₄ 与液氨反应成功制备出 NaAl(NH₂)₄, 并利用 XRD 与 FT-IR 对其进行了表征。其次, 通过热分析、XRD、FT-IR 以及对制备样品不同温度热处理产物物相分析等方式对 NaAl(NH₂)₄ 的热解过程进行了研究, 实验结果表明: NaAl(NH₂)₄ 在 68 °C 时开始缓慢发生分解放出 NH₃, 250 °C 时热解基本完成, 共放出约 2 倍摩尔量的 NH₃。中间产物 NaAl(NH)₂ 为非晶态, 并在 113.76 °C 左右发生分解。NaAl(NH₂)₄ 中 [NH₂]⁻-Al 键, N-H 键均为共价键, 热解过程, [NH₂]⁻-Al 键先行断裂从而生成 NH₃, NaAl(NH₂)₄ 最终热解产物为 NaNH₂、AlN 并伴随 NH₃ 的生成。

关键词: NaAl(NH₂)₄; 热解; NaNH₂

中图分类号: TG139^{+.7}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2181-04

氢能作为二次能源具有清洁无污染, 能量转换效率高等优点, 但氢的存储是氢能利用的主要瓶颈。目前, 传统储氢材料仍面临储氢量低、条件苛刻等问题^[1,2]。因此, 新型大容量储氢材料的研究开发成为近年来的研究热点。

Chen 等^[3]2002 年发现可逆储氢量为 6.45% 的 LiNH₂ 新型储氢材料, 开辟了氨基储氢材料体系。为了改善 LiNH₂ 高的吸放氢温度 (约 200 °C) 及其动力学特性等问题, Al-N-H 体系与 B-N-H 体系金属氨基络合配位化合物的开发成为研究热点, 也最受关注^[3-9]。

NaAl(NH₂)₄ 有高达 7.07% (质量分数) 的氢含量, 在 NaAlH₄ 具有可逆储氢性能的前提下, 具有相似结构的 NaAl(NH₂)₄ 是否存在可逆吸放氢性能的研究值得探索。要探索 NaAl(NH₂)₄ 的储氢性能, 首要的便是研究 NaAl(NH₂)₄ 的热解过程。前人对此进行了部分研究, Taisuke Ono 等人^[10]对 NaAl(NH₂)₄ 的分析发现, NaAl(NH₂)₄ 在加热过程中均出现至少 2 个转变特征温度, 并放出氨气, 但其热解详细的过程、反应产物等并不清楚。本研究基于 Taisuke Ono 等人的研究基础上, 合成制备 NaAl(NH₂)₄, 并利用相关检测表征方法及测试分析手段, 对制备出的 NaAl(NH₂)₄ 的热解过程进行了研究, 并提出了该物质的热解反应机制。

1 实 验

在手套箱 (德里斯, Ar, 水含量 < 10 μL/L) 中称取 5 g NaAlH₄ (Aldrich, 95%), 装入反应装置 (反应

装置绝对干燥并通入氩气除气) 装料部位。在低温下通过冷却液氨 (纯度 > 99.9%) 在反应部位制备出适量液氨, 然后向反应部位中加入 NaAlH₄ 并搅拌, 实验反应方程式如下:



反应 5 h 后, 在真空箱中抽真空除掉反应生成的氢气与多余的液氨以及吸附在样品上氨气。将制备的样品放置于手套箱中保存以备后续研究。

实验主要采用 XRD、红外光谱、同步热分析等分析测试方式。热解过程物相分析采用不同温度热处理样品 XRD 表征, 分解放出气体利用普通物理化学法分析。物相分析利用 XRD 衍射仪与红外光谱, XRD 衍射 (Cu 靶, λ=0.155 418 nm) 扫描范围 10°~80°; 同步热分析采用的加热速率为 10 °C/min, 加热范围为常温~350 °C, 氩气保护。

2 结果和讨论

2.1 样品表征

制备样品为白色略偏灰色粉末, 易团聚, 在空气中极易吸潮, 需在惰性气氛下密封保存。样品 XRD 表征图谱 (见图 1a) 经分析表明, 制备得到物质为 NaAl(NH₂)₄, Monoclinic 结构, 属 P21/c(14) 空间群 (a = 0.7328 nm, b = 0.6047 nm, c = 1.3151 nm, β = 94.04°)。样品红外分析光谱 (见图 2a) 中出现波数为 3325、3375 cm⁻¹ 的 N-H 键伸缩振动吸收峰, 实验结果与 Taisuke Ono 等人^[10]关于 NaAl(NH₂)₄ 中 N-H 键伸缩振动吸收峰结果相同, 证实所制备样品为 NaAl(NH₂)₄。

收稿日期: 2016-08-18

作者简介: 陈 松, 男, 1989 年生, 硕士生, 四川大学材料学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85466916, E-mail: chensongscu@163.com

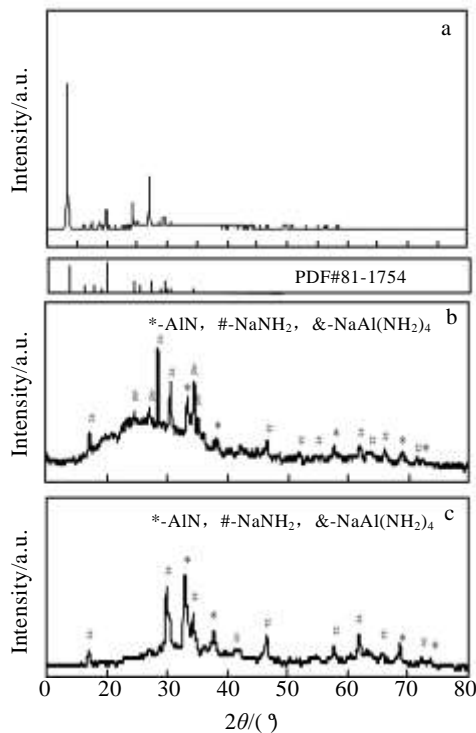


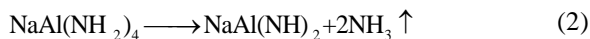
图 1 样品在不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples without heat-treated (a) and heat-treated at 150 °C (b) and 250 °C (c)

2.2 NaAl(NH₂)₄ 的热解

样品的 DSC (见图 3 实线) 与 TG 曲线 (见图 3 虚线) 分析可知, DSC 曲线上的 2 个特征吸热峰温度点分别为 113.76 和 227.32 °C, 说明 NaAl(NH₂)₄ 热解过程存在 2 个特征转变温度, 可能为新相的出现。加热至 350 °C 左右时, 样品总质量损失达到 29.8%。

样品热解过程生成气体经化学法分析鉴定为 NH₃。热解过程总失重与 NaAl(NH₂)₄ 失去 2 个 NH₃ 的失重理论值 29.862% 基本一致。因此, 可推测 NaAl(NH₂)₄ 受热分解为连续过程且热解放出 NH₃, 在 113.76 °C 处放出约 0.5 倍摩尔量的 NH₃, 在 227.32 °C 处共放出约 2.0 倍摩尔量的 NH₃。反应方程式推测为:



然而, 在样品加热至 150 °C 热解后物质的 XRD 图谱中, 除 NaAl(NH₂)₄ 相外出现 NaNH₂ 与 AlN 两相 (见图 1b), 250 °C 热处理后, 分解产物中仅存在 NaNH₂ 与 AlN 两相 (见图 1c)。通过 150 °C XRD 图谱中馒头状衍射背底以及热解反应过程及产物分析可知, 应存在非晶态中间产物 NaAl(NH)₂, 对

NaAl(NH)₂ 的具体存在形式及热解性能正处于进一步研究分析中。结合 DSC, NaAl(NH₂)₄ 在 113.76 °C 部分分解成 NaNH₂ 与 AlN。DSC 曲线中 227.32 °C 对应于分解产物 NaNH₂ 的熔点。在 227.32 °C 之后质量减少的原因可能是: (1) 可能还存在的少些 NaAl(NH₂)₄ (或非晶态 NaAl(NH)₂) 分解造成; (2) 由于分解产物 AlN 与 NaNH₂ 均为易潮解物质, 对气体的吸附能力较强, 此温度段质量减少可能为吸附气体 (NH₃) 脱离造成。

红外光谱图 2a 中波数 3325 与 3375 cm⁻¹ 处谱峰为样品 NaAl(NH₂)₄ 中 N-H 键伸缩振动吸收峰, 图 2b 中 150 °C 热处理后出现 3212、3260 cm⁻¹ 的 2 个谱峰, 为 NaNH₂ 中 N-H 键伸缩振动吸收峰^[10]。实验表明此时已出现 NaNH₂ 相。在波数 ~3300 cm⁻¹ 与 ~3400 cm⁻¹ 处出现中到强的宽峰 (见图 2b)。由于新相中 N-H 键的作用, 造成 NaAl(NH₂)₄ 中 N-H 键伸缩振动吸收峰出现偏移, 且峰型变得宽泛。而在约 3400 cm⁻¹ 处 N-H 键振动吸收峰也可能为非晶态 NaAl(NH)₂ 中 N-H 键伸缩振动吸收峰。样品经 250 °C 热处理后, NaAl(NH₂)₄ 中 N-H 键振动吸收峰完全消失, 仅出现的波数为 3212、3260 cm⁻¹ 的 2 个 N-H 键振动吸收峰 (见图 2c), 表明在加热到 250 °C 后, NaAl(NH₂)₄ 已完全分解。与 250 °C 热处理后 XRD 衍射结果 (见图 1c) 相对应。

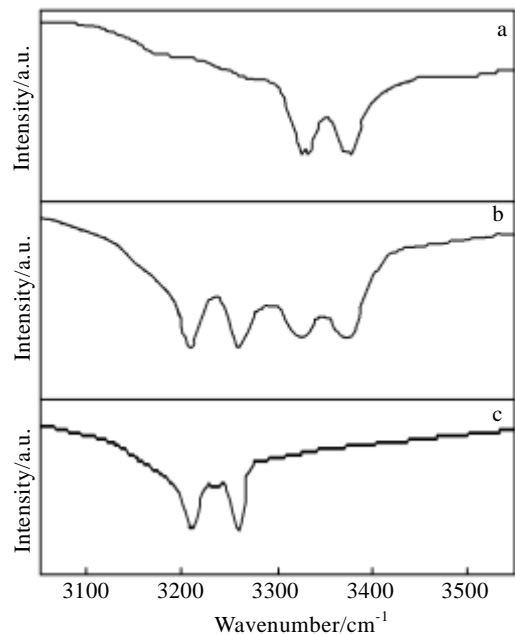


图 2 样品在不同温度热处理后的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of samples without heat-treated (a) and heat-treated at 150 °C (b) and 250 °C (c)

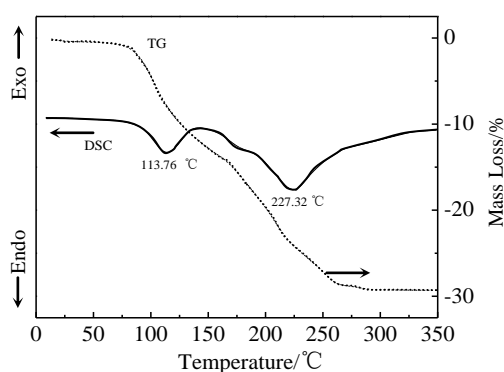
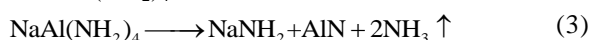


图 3 制备样品的 TG 与 DSC 曲线

Fig.3 DSC and TG curves of prepared samples

综上所述, 可知在 250 °C 热处理后, NaAl(NH₂)₄ 最终热解产物为 NaNH₂ 与 AlN, 并伴随 NH₃ 的产生。因此, NaAl(NH₂)₄ 的实际热解过程发生的反应为:



对于 $M[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_x$ 分子结构, 一方面, 如同 Taisuke Ono 等人^[10]分析认为, 阳离子 M^{x+} 对 N 原子电子偏移量的增加会减少离子配位体 $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ 中 Al^{3+} 离子对 N 原子的电子偏移, 从而消弱 Al-N 键, 致使 NH₃ 分解温度变化, 因此, 可通过阳离子 M^{x+} 影响分解温度。另一方面, 在离子配位体 $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ 中, $[\text{NH}_2]^-$ 通过配位键与 $[\text{Al}]^{3+}$ 相互连接, $[\text{NH}_2]^-$ 中 N 与 H 原子通过共价键连接, 在成键方式上比配位键更加稳定。同时, 由于氨基是一个活性大、易被氧化的基团。在热解过程中更易发生配位键的断裂。与实验结果 NaAl(NH₂)₄ 实际热解过程分解产生 NH₃ 而不是 H₂ 相对应。

因此, 这也为我们后续研究提供了可行途径, 如在热解过程, 在配位键断裂, Al-N 共价键形成过程利用 Al-N 共价键的形成机制固定全部 N 原子, 从而迫使氨基中 N-H 键断裂放出氢气。除此之外, 利用部分 $M\text{H}_x$ 对氨气的强反应性作用, 发展 $M\text{H}_x$ -M

$[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_x$ 复合体系成为潜在的高容量储氢材料, 也是一条可行方法。

总之, 如何改变 $M[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_x$ 热解过程断键方式使其分解放出氢气而不是氨气将是今后研究的方向。

3 结 论

1) NaAl(NH₂)₄ 分解放出气体为 NH₃ 而不是 H₂, NH₃ 产生温度范围为 68~250 °C。在 250 °C 共放出约 2 倍摩尔量的 NH₃。

2) NaAl(NH₂)₄ 具有高达 7.07% 的氢含量, 如何控制 $M[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_x$ 热解过程断键方式使其分解放出氢气而不是氨气将是今后需要研究的课题。

参考文献 References

- [1] Wu Xiaocheng(吴晓诚), Wang Xinhua(王新华), Li Shouquan(李寿权) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1405
- [2] Liu Zhibing(刘志兵), Zhu Yunfeng(朱云峰), Li Liquan(李李泉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1653
- [3] Chen Ping, Xiong Zhitao, Luo Jizhong *et al. Nature*[J], 2002, 420: 302
- [4] Fijalkowski K J, Grochala W. *J Mater Chem*[J], 2009, 19(14): 2043
- [5] Sheppard D A, Paskevicius M, Buckley C E. *J Phys Chem C*[J], 2011, 115(16): 8407
- [6] Lenga H Y, Ichikawa T, Hino S *et al. J Power Sources*[J], 2006, 156(2): 166
- [7] Bai Ying, Wu Chuan, Wu Feng *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(17): 12 973
- [8] Chen Ping, Xiong Zhitao, Wu Guotao. *US Patent*, 2010/ 032 9974 A1[P], 2010
- [9] Chua Yongshen, Wu Guotao, Xiong Zhitao *et al. J Solid State Chemistry*[J], 2010, 183(9): 2040
- [10] Ono Taisuke, Shimoda Keiji, Tsubota Masami *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 506(1): 297

Pyrolysis Process of $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$

Chen Song, Chen Yungui, Wang Xiaolian, Wu Chaoling

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ was prepared from NaAlH_4 reacting in liquid ammonia at low temperature. The decomposition process of the $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ were studied by thermoanalysis, XRD pattern and FT-IR, and product analysis of as-prepared samples with different-temperature heat treatments. Results show that the thermal decomposition of $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ under primary vacuum leads to the release of NH_3 and ends at 250 °C with two moles of NH_3 releasing. Meanwhile, intermediate $\text{NaAl}(\text{NH})_2$ is amorphous and decomposed at about 113.76 °C. In the complex $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$, $[\text{NH}_2]^-$ is covalently bonded with Al, and the same to N-H bond. In the pyrolysis process, $[\text{NH}_2]^-$ -Al bond is prior to break up, which leads to the formation of NH_3 . The final pyrolysis products of $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ is NaNH_2 , AlN and NH_3 .

Key words: $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$; thermal decomposition; NaNH_2

Corresponding author: Chen Yungui, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85405670, E-mail: ygchen60@aliyun.com