

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.02.006

# 包覆硼氢化锂的表面结构表征及稳定性研究

舒远杰<sup>1</sup>, 丁小勇<sup>1,2</sup>, 陈智群<sup>1</sup>, 吴敏杰<sup>1</sup>, 刘 宁<sup>1</sup>, 李亚南<sup>1</sup>, 翟连杰<sup>1</sup>, 徐露萍<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学机电学院, 北京 100081)

**摘 要:**为抑制硼氢化锂(LiBH<sub>4</sub>)的吸湿性,提高其贮存和使用稳定性,用石蜡和聚碳酸酯通过溶剂旋蒸法对其表面进行包覆,用 X 射线光电子能谱、漫反射红外光谱、拉曼光谱和扫描电镜研究了包覆 LiBH<sub>4</sub> 的表面结构,考察了其在空气中的稳定性。结果表明, LiBH<sub>4</sub> 表面形成了较均匀的包覆层,表面包覆度可达 82%;在空气中放置 1h 后包覆缺陷处可被反应产物有效覆盖,阻碍了进一步反应,使 LiBH<sub>4</sub> 的相对稳定度提高了 50.7%。

**关键词:**分析化学;硼氢化锂;包覆;溶剂旋蒸法;吸湿性;结构表征;稳定性

中图分类号:TJ55;O611.61

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2015)02-0030-05

## Study on Surface Structural Characterization and Stability of Coated Lithium Borohydride

SHU Yuan-jie<sup>1</sup>, DING Xiao-yong<sup>1,2</sup>, CHEN Zhi-qun<sup>1</sup>, WU Min-jie<sup>1</sup>, LIU Ning<sup>1</sup>, LI Ya-nan<sup>1</sup>,ZHAI Lian-jie<sup>1</sup>, XU Lu-ping<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Electrical and Mechanical College, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To restrain the hygroscopicity of lithium borohydride and improve its stability during storage and application, olefin and polyester carbonate were used to coat on the surface of lithium borohydride by solvent evaporation method. The surface structure of coated lithium borohydride was studied by X-photoelectron energy spectra, diffuse reflection infrared spectra, raman spectra and scanning electron microscope, and its stability in the air was examined. The results show that the uniform coating layer is formed on the surface of coated lithium borohydride and the covered degree reaches to 82%. The defective surface can be effectively covered by the reaction product after exposed in the air for one hour to hinder the further reaction and make the relative stability degree increase by 50.7%.

**Key words:** analytical chemistry; lithium borohydride; coated; solvent evaporation method; hygroscopicity; structural characterization; stability

## 引 言

硼氢化锂(LiBH<sub>4</sub>)分子结构中氢的质量分数为 18.4%,标准生成焓高(-60.30 kJ/g),还原性强,在配位氢化物系材料中较为突出<sup>[1-10]</sup>,可用于储氢材料、反应活性材料和含能材料<sup>[11-15]</sup>,在反应过程中释放的大量氢气参与燃烧和能量释放,增加了体系的燃烧性能,在高能炸药中具有潜在的应用价值。然而, LiBH<sub>4</sub> 遇空气中微量水汽后,即发生剧烈反应,快速释放氢气而导致材料变质<sup>[3]</sup>,限制了其使用。目前, LiBH<sub>4</sub> 在基础理论研究中使用较多,在工业上应用较少<sup>[16-17]</sup>。因此,提高 LiBH<sub>4</sub> 在空气

中的稳定性,从而改善与含能材料之间的相容性,是其广泛应用的前提。

抑制材料吸湿性最常用的方法有提高样品纯度<sup>[18]</sup>、球形化<sup>[19]</sup>、表面包覆<sup>[20]</sup>等。表面包覆是防止易吸湿性材料变质、降低其活性、提高稳定性的重要方法,采用的包覆材料有惰性粉末、无机盐、表面活性剂、高分子聚合物等<sup>[21-25]</sup>。但是关于抑制 LiBH<sub>4</sub> 吸湿性的报道较少<sup>[26]</sup>。

聚碳酸酯分子结构中苯环、与苯环共轭的有机酯使其与其他聚酯相比具有较好的热稳定性,有机酯基使其与极性界面有良好的润湿性;石蜡是传统包覆材料<sup>[23]</sup>,具有成膜性和增塑性,与聚碳酸酯(PC)联用时会显示出一种与增塑剂类似的使

收稿日期:2014-11-25; 修回日期:2015-03-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51379410)

作者简介:舒远杰(1969-),男,研究员,从事含能材料理论设计与实验研究。

材料产生柔软性能的效果。本研究采用溶剂旋蒸法用 PC 和石蜡对  $\text{LiBH}_4$  进行表面包覆, 并采用 X 射线光电子能谱、漫反射红外光谱、拉曼光谱及扫描电镜对其进行结构表征及稳定性研究。

## 1 实验

### 1.1 材料及仪器

硼氢化锂( $\text{LiBH}_4$ ), 白色粉末,  $30\sim 50\ \mu\text{m}$ , 天津市道福化工新技术开发有限公司; 68 号全精炼蜡, m. p.  $68.15\ ^\circ\text{C}$ , 中国石油化工股份有限公司; 聚碳酸酯(PC), m. p.  $260\ ^\circ\text{C}$ , 东莞立新塑料有限公司; 石油醚, AP, 天津市津东天正精细化学试剂厂, 二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), AP, 广东省化学试剂工程技术研究开发中心。

UN800S 真空手套箱, 成都德力斯实业有限公司; SENCO 旋转蒸发仪, 上海申生科技有限公司; SHB-III 循环水式真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; inVia 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪, 英国雷绍公司; VG250 型 X 射线光电子能谱仪, 美国热电 Thermo Scientific 公司; JSM-6301 (JEOL) 扫描电镜, 日本日立公司; 电子分析天平, 精度值  $0.0001\ \text{g}$ , 梅特勒公司。

### 1.2 包覆硼氢化锂的制备

在氮气气氛的手套箱中, 将  $1\ \text{g}\ \text{LiBH}_4$  分散在  $10\ \text{mL}\ \text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 配成  $\text{LiBH}_4$  分散液; 将  $0.05\ \text{g}$  石蜡加入  $15\ \text{mL}$  石油醚中,  $30\sim 40\ ^\circ\text{C}$  恒温油浴搅拌  $30\ \text{min}$  溶解, 配成石蜡溶液; 将  $0.07\ \text{g}$  聚碳酸酯加入  $15\ \text{mL}\ \text{CH}_2\text{Cl}_2$  中,  $35\ ^\circ\text{C}$  恒温搅拌  $30\ \text{min}$  溶解, 配成聚碳酸酯溶液。在搅拌下, 将石蜡溶液和聚碳酸酯溶液分别缓慢滴加入  $\text{LiBH}_4$  分散液中, 滴完后继续搅拌  $40\sim 60\ \text{min}$ , 将混合物在旋转蒸发仪上旋蒸, 除去溶剂, 干燥, 得到白色粉末状产品, 密封, 于手套箱中贮存。在温度  $25\ ^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $50\%$  条件下, 对包覆产品进行稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 漫反射红外表征

图 1 为石蜡、聚碳酸酯和包覆前后硼氢化锂的漫反射红外光谱。

由图 1 可知,  $2940\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为石蜡和聚碳酸酯的  $-\text{CH}$  伸缩振动,  $1790\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为聚碳酸酯的羰基伸缩振动, 表明  $\text{LiBH}_4$  表面已经包覆了石蜡和聚碳酸酯。

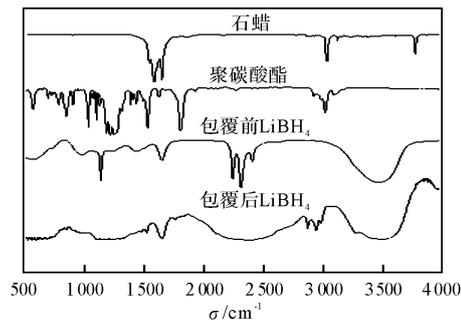


图 1 不同样品的漫反射红外光谱

Fig. 1 Diffuse reflectance infrared spectra of different samples

### 2.2 X 射线光电子能谱表征

采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术测试包覆前后的表面元素含量, 测试区域  $400\ \mu\text{m}$ , 测试深度  $5\sim 10\ \text{nm}$ 。谱图经处理后可得到样品表面部分元素的原子质量分数, 结果见表 1。

表 1 包覆前后  $\text{LiBH}_4$  的 XPS 测试结果

Table 1 XPS testing results of uncoated  $\text{LiBH}_4$  and coated  $\text{LiBH}_4$

包覆状态	w/%				
	B	C	O	Li	其他
包覆前	64.31			35.58	0.11
包覆后	11.48	57.22	27.42	6.09	0.12

由于包覆材料为碳氢氧化合物, 氢元素为能谱盲区, 降解产物中也含有氧元素, 包覆材料石蜡和聚碳酸酯中均有碳元素, 含量不一, 因此, 选择以硼元素的相对含量计算包覆度。由表 1 可以看出, 包覆后  $\text{LiBH}_4$  表面有硼元素, 说明未完全包覆。因测试在很短时间内完成, 认为未包覆的  $\text{LiBH}_4$  为纯品, 没有被氧化。由于 X 光电子穿透深度为  $5\ \text{nm}$ , 可由样品表面的硼原子质量分数进而估算相对包覆度  $R_c$ , 计算公式如下:

$$B(1-R_c)=B' \quad (1)$$

式中:  $R_c$  为相对包覆度;  $B$  为  $\text{LiBH}_4$  的表面硼原子质量分数;  $B'$  为包覆后  $\text{LiBH}_4$  样品表面的硼原子质量分数。

相对包覆度  $R_c$  反映了不同条件下样品表面硼原子质量分数变化情况, 可表征包覆物质在表面上的覆盖程度, 其值越大说明包覆效果越好。通过式 (1) 计算得到样品的包覆度可达  $82\%$ , 表明包覆材料在  $\text{LiBH}_4$  表面形成了较均匀的薄膜层, 包覆效果较好。

### 2.3 扫描电镜分析

采用扫描电镜与能谱连用技术(SEM/EDS)观察样品的微观形貌, 结果如图 2 所示。

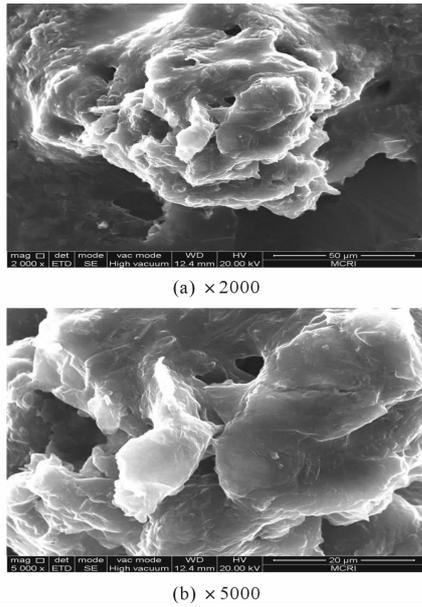


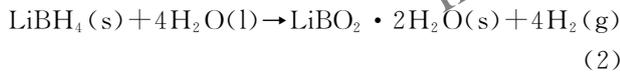
图 2 包覆后硼氢化锂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of LiBH<sub>4</sub> after being coated

由图 2 可以看出,用石蜡、PC 包覆后的 LiBH<sub>4</sub> 表面明亮,分布均匀,水泡范围小,透射电镜显示 LiBH<sub>4</sub> 周围有一层明显且均匀的包覆层, LiBH<sub>4</sub> 表面有孔洞,有轻微放气现象。

2.4 稳定性研究

比表面积较大的 LiBH<sub>4</sub> 粉体很难达到完全包覆,表面的缺陷在空气中会产生活性反应,具体表现为与空气中的水反应生成氧化锂硼复合物(见式(2)),释放出氢气,凝聚相质量增加。



用显微拉曼光谱仪测试包覆前后样品的拉曼谱峰强度,结果见图 3 和图 4。

由图 3 可以看出,2300 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 的伸缩振动,757 cm<sup>-1</sup> 处的峰为降解产物振动。图 4 显示,包覆后的颗粒在空气中放置 4 d 后,仍有 LiBH<sub>4</sub> 光谱特征峰,而未包覆样品在空气中放置 4 h 后, LiBH<sub>4</sub> 光谱特征峰完全消失。

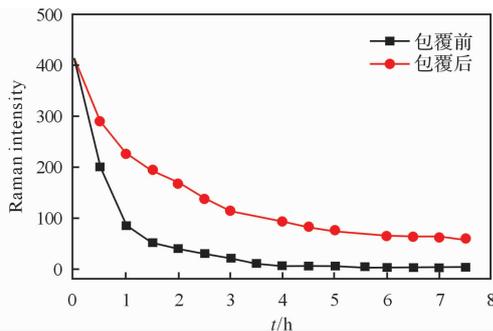


图 3 样品表面拉曼谱峰强度随时间的变化曲线

Fig. 3 The curves of change in Raman peak intensity of samples surface with time

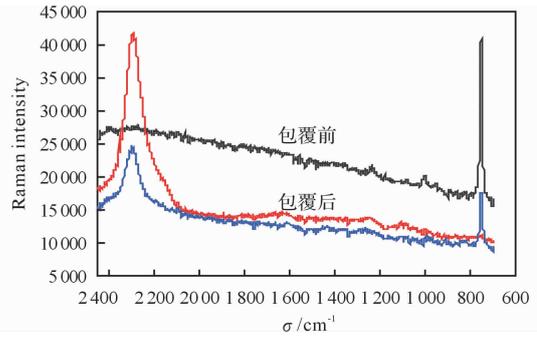


图 4 样品表面的拉曼谱峰强度

Fig. 4 Raman spectral peak intensity of sample surface

由于 LiBH<sub>4</sub> 质量较轻,在大气中发生水解其质量会明显增加,据此表征其在空气中的稳定性。因此,采用高精度天平监测平铺 0.03 g 样品质量的变化率,结果见图 5。图 5(a)为包覆前后 LiBH<sub>4</sub> 在空气中放置过程中质量增加倍数(n)随时间的变化曲线,初始状态质量的增加量设置为 0;图 5(b)是将质量的增加量代入式(2)计算的未水解 LiBH<sub>4</sub> 质量(w)随时间的变化曲线,实验前初始值

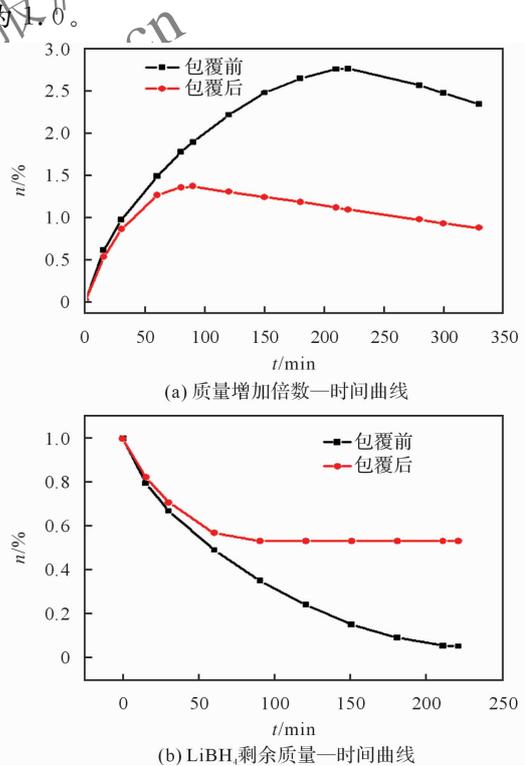


图 5 包覆前后样品质量随时间的变化曲线

Fig. 5 Curves of change in mass of uncoated and coated sample with time

由图 5(a)可以看出,包覆前后 LiBH<sub>4</sub> 样品质量曲线经历了先增加后减小两个阶段。首先是裸露样品表面的吸湿过程。由于空气中的水分会从表面包覆缺陷处与 LiBH<sub>4</sub> 反应释放出氢气,这是一种强放热反应,因此反应初期体系的质量保持较高的

增长速率。未包覆  $\text{LiBH}_4$  样品质量高速增长 1 h 后,  $\text{LiBH}_4$  剩余 48% 未反应, 平均质量增加速率 0.0159 g/h; 2 h 后,  $\text{LiBH}_4$  剩余 24% 未反应, 平均质量增加速率 0.0114 g/h。包覆  $\text{LiBH}_4$  质量快速增长约 1 h, 平均质量增加速率 0.0126 g/h, 剩余  $\text{LiBH}_4$  质量分数为 57%。包覆  $\text{LiBH}_4$  暴露于大气环境中 15 min 天平显示质量增加 0.5 倍, 38 min 后增重 1 倍。与未包覆  $\text{LiBH}_4$  相比, 质量增加速率分别减少 25%、18.75%, 这是因为  $\text{LiBH}_4$  包覆后表面缺陷范围小, 反应面积变小, 参与降解的  $\text{LiBH}_4$  量少。包覆的  $\text{LiBH}_4$  在最初 1 h 内平均质量增加速率为 0.0126 g/h, 图 5(b) 显示 1 h 后剩余的  $\text{LiBH}_4$  质量分为 57%。

包覆  $\text{LiBH}_4$  在水解过程中固体产物逐渐凝结在缺陷点处, 阻止了空气的进入, 水解速率逐渐降低。未包覆的  $\text{LiBH}_4$  由于反应中裸露的表面积大, 反应速率较快, 反应程度较强, 直至  $\text{LiBH}_4$  基本完全反应。而惰性的石蜡和聚碳酸酯在未反应的  $\text{LiBH}_4$  表面覆盖, 使  $\text{LiBH}_4$  裸露的面积减小, 空气中放置 1.5~3 h 后剩余  $\text{LiBH}_4$  保持在 53%。

根据反应式(2),  $\text{LiBH}_4$  在完全水解后, 凝聚态产物的质量最高增加 2.93 倍, 之后失水, 其质量降低, 实验中未包覆  $\text{LiBH}_4$  水解产物最大质量增加速率为 2.76 倍, 反应率为 94.2%。而包覆  $\text{LiBH}_4$  的质量最高增加仅 1.36 倍, 之后产物失水, 反应率为 46.4%, 以  $\text{LiBH}_4$  反应量的减少计算, 稳定性提高 50.7%, 说明包覆层有效提高了产品稳定性。

### 3 结 论

(1) 用石蜡和聚碳酸酯包覆  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  表面形成了较均匀的薄膜层,  $\text{LiBH}_4$  的表面包覆度为 82%。

(2) 包覆  $\text{LiBH}_4$  放置 4 d 后, 仍有  $\text{LiBH}_4$  光谱特征峰, 表明包覆层能够提高其在空气中的稳定性; 而未包覆的  $\text{LiBH}_4$  在空气中反应迅速, 并持续反应 4 h 直至样品完全消耗。

(3)  $\text{LiBH}_4$  的稳定性取决于裸露的  $\text{LiBH}_4$  能否被反应产物及时覆盖, 从而阻碍进一步水解反应。水解反应与暴露于空气中的样品表面积有很大关系, 包覆前裸露的  $\text{LiBH}_4$  比表面积较大, 其表面反应速率远远快于产物的覆盖作用。包覆后只有微量的  $\text{LiBH}_4$  未完全包覆, 表面形成的保护膜抑制了水解反应, 稳定性提高了 50.7%。

(4) 今后可尝试改变包覆材料和添加量来进一步改善包覆效果。

#### 参考文献:

- [1] Züttel A, Wenger P, Rentsch S, et al.  $\text{LiBH}_4$  a new hydrogen storage material [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 118: 1.
- [2] Agresti F, Khandelwal A. Evidence of formation of  $\text{LiBH}_4$  by high-energy ball milling of LiH and B in a hydrogen atmosphere[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60: 753-755.
- [3] Li C, Peng P, Zhou D W, et al. Research progress in  $\text{LiBH}_4$  for hydrogen storage: A review[J]. *Energy*, 2011, 36: 14512-14526.
- [4] Orimo S I, Nakamori Y, Eliseo J R, et al. Complex hydrides for hydrogen storage[J]. *Chemical Review*, 2007, 107: 4111-4132.
- [5] Züttel A, Borgschulte A, Orimo S I. Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56: 823-828.
- [6] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review [J]. *International Journal of Hydrogen*, 2007, 32: 1121-1140.
- [7] 舒远杰, 霍继川. 炸药学概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [8] Züttel A, Rentscha S, Fischerb P, et al. Hydrogen storage properties of  $\text{LiBH}_4$ [J]. *Journal of Alloy and Compound*, 2003, 356-357: 515-520.
- [9] George L, Saxena S K. Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements; a review[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 5454-5470.
- [10] Jain I P, Jain P, Jain A. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides[J]. *Journal of Alloy and Compound*, 2010, 503: 303-339.
- [11] Wang P, Kang X D. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage[J]. *Dalton Transactions*, 2008, 40: 5400-5413.
- [12] Au M, Jurgensen A. Modified lithium borohydrides for reversible hydrogen storage[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(13): 7062-7067.
- [13] Fang Z Z, Wang P, Rufford T E, et al. Progress in improving thermodynamics and kinetics of hydrogen storage materials[J]. *Acta Materialia*, 2011, 6(2): 151-161.
- [14] Li H W, Yan Y G, Orimo S I, et al. Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage[J]. *Ener-*

- gies, 2011, 4(1):185-214.
- [15] Ernst-Christian Koch. Special materials in pyrotechnics: III. Application of lithium and its compounds in energetic systems[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(2):67-80.
- [16] Li Chuang, Zhou Dianwu, Peng Ping, et al. First-principles calculation on dehydrogenating properties of  $\text{LiBH}_4\text{-X}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{F}, \text{Cl}$ ) systems[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(1):71-77.
- [17] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen storage materials for mobile application[J]. Journal of Nature, 2001, 414: 353-358.
- [18] 譙娟. 聚合物相稳定硝酸铵的研究[D]. 南京:南京理工大学, 2009.
- [19] 王婧娜, 胡岗, 张皋, 等. 球形 ADN 的吸湿机理[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 86-90.  
WANG Jing-na, HU Lan, ZHANG Gao, et al. Hydroscopic mechanism of spherical ADN[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(1): 86-90.
- [20] 梅震华, 钱华, 吕春绪. 聚丙烯酸钾对酸铵相稳定的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 19-21.  
MEI Zhen-hua, QIAN Hua, Lü Chun-xu. Effect of a-crylic potassium salt polymer on the phase stabilization of ammonium nitrate[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(1): 19-21.
- [21] Marosi G, Ravadits I. Role of migration process in the efficiency of intumescent flame retardant additives in polypropylene [J]. Fire Retardancy of Polymers, 2000, 2: 325
- [22] Cui Qingzhong, Jiao Qingjie, Ren Hui, et al. Study on Moisture-Resistant Black Powder [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(2):114-117.
- [23] Lang K, Sourirajan S, Matsuura T, et al. A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing[J]. Desalination, 1996, 104: 185-196.
- [24] Reed Blau. Low humidity uptake solid pyrotechnic compositions and methods for making the same; US, 0148541 A1[P]. 2002.
- [25] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder, Part IV: Effect of carbon and other parameters[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17: 1-4.
- [26] Jenkin. William C. Method of encapsulation of lithium borohydride; US, 3070469[P]. 1962.
- ~~~~~
- (上接第 24 页)
- [17] 安红梅, 刘云飞, 李小萌, 等. HNIW 单元推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(1):36-37.  
AN Hong-mei, LIU Yun-fei, LI Xiao-meng, et al. Study of combustion property of HNIW monopropellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(1):36-37.
- [18] 安红梅, 刘云飞, 李玉平, 等. 金属氧化物对 HNIW 单元推进剂燃烧的催化研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4):27-28.  
AN Hong-mei, LIU Yun-fei, LI Yu-ping, et al. Study on catalytic combustion of HNIW monopropellant by metal oxide[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23(4):27-28.
- [19] 张杰, 杨荣杰, 邹彦文. HNIW 的燃烧性能研究[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3):190-192.  
ZHANG Jie, YANG Rong-jie, ZOU Yan-wen. A study on combustion properties of hexanitrohexaazaisowurtzitae [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(3):190-192.
- [20] Ding Y S, Shen X F, Sitham B S, et al. Synthesis and catalytic activity of cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials produced by a novel solvent-free method[J]. Chem Mater, 2005, 17:5382-5389.
- [21] 亓淑艳, 冯静, 闫俊, 等. 海胆球形和纳米线性  $\text{MnO}_2$  制备及其超级电容特性[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1):113-117.  
QI Shu-yan, FENG Jing, YAN Jun, et al. Hydrothermal synthesis and supercapacitor properties of urchin sphere and nanowire  $\text{MnO}_2$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 113-117.
- [22] Wang N, Pang H T, Peng H R, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of  $\text{MnO}_2$  nanostructures[J]. Cryst Res Technol, 2009, 44(11): 1230-1234.
- [23] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. (第二版). 北京:科学出版社, 2008:151-159.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal Analysis Kinetics[M]. (2nd). Beijing: Science Press, 2008:151-159.