

ALUMO- AND BOROHYDRIDES OF METALS: HISTORY, PROPERTIES, TECHNOLOGY, APPLICATION

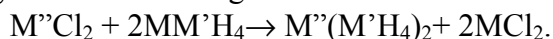
B.M. Bulychev*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department,
119992, Moscow, Leninskie Gory, Russia

History. A. Stock and H.I. Schlesinger (30-40th of XX century) are the founders of synthetic chemistry of binary and ternary (ionic) hydrides of III A (13) Group metals. In USSR the fundamental studies in this field have begun in 50th under the supervision of V.I. Mikheeva and T.N. Dimova (Institute of General and Inorganic Chemistry AS) and B.M. Mikhailov (Institute of Organic Chemistry AS), later in Institute Organoelement Compounds AS (L.I. Zakharkin, V.V. Gavrilenko), MSU and Institute the New Chemical Problems AS (K.N. Semenenko, B.M. Bulychev). All technological investigations were performed in State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds and State Institute Applied Chemistry.

Synthesis. First and yet important exchange reaction and complex-forming reactions $4MH + M'X_3 \rightarrow MM'H_4 + 3MX$ and $nMN + (M'H_3)_n \rightarrow nMM'H_4$ (M-Li, Na; M-B, Al; X-Cl, Br) were proposed by H.I. Schlesinger's group. The direct synthesis of alumohydrides from the elements in organic solvents in presence of binary hydrides $M+Al+2H_2 \rightarrow MAIH_4$ and $LiH+Al+3/2H_2 \rightarrow MAIH_4$ under $P_{(H_2)} = 30-300 \text{ atm}$, $T=100-200 \text{ }^\circ\text{C}$ and, usually, activators ($AlR_{3-n}X_n$) and/or catalysts (Ti salts) was proposed by E.C. Ashby and V.V. Gavrilenko in early 60th. $NaAlH_4$ synthesis from the elements in melt (220-240 $^\circ\text{C}$, 250 atm) was made by T.N. Dymova. In case of borohydrides these reactions require substantially more severe conditions. The most convenient to date applied method of their synthesis is based on the reaction of sodium hydrides with boron alkoxydes (H.I. Schlesinger) followed by the transformation

of $NaBH_4$ into $LiBH_4$ by the reaction of the former with LiCl (the similar method is known for the transformation of $NaAlH_4$). Alumohydrides of alkali earth metals and magnesium are less available and less studied. The main method of their synthesis is exchange reaction



In USSR the large-scale complex hydrides production plants were built in Redkino, Isfara, Navoi and Dzerzhynsk. Nowadays these hydrides are not produced because of demand absence.

Some chemical properties. All alumohydrides as well as $LiBH_4$ are extremely flammable compounds (category A). In the open air they oxidize and hydrolyze rapidly and completely. In contact with water they flare up, often with explosion. The most efficient extinguishing method suitable for small amounts is the liquid nitrogen with dry sand backfilling. The extinguishing of large amounts require special methods. $NaBH_4$ is the most stable hydride and can be smoothly hydrolyzed into corresponding borate in weak-acid mediums. The disadvantage of all borohydrides which makes their application inconvenient relates to the evolving of the traces of diborane which is considered to be the substance of the highest category of hazard.

Structural and some physical properties. $LiBH_4$ crystallizes in the rhombic lattice (P.M. Harris, 1957). At 110 $^\circ\text{C}$ it undergoes phase transition into cubic lattice of NaCl type which is common for all other alkali metal borohydrides. It melts at 280 $^\circ\text{C}$ with decomposition and the evolution of 12-13 % of H_2 , the theoretical content of H_2 being 18.2

*E-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

% NaBH₄ (10.5 % of H₂) melts with decomposition at 505 °C. LiBH₄ with the density 0.9 g/cm³ crystallizes in monoclinic lattice (N. Sklar, 1967). The bond between Li⁺ cations and [AlH₄]⁻ anions is substantially covalent. High-purity LiAlH₄ slowly decomposes according to the reaction $3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \{[\text{Li}_3\text{AlH}_6]+3\text{H}_2\} \rightarrow 3\text{LiH} + 3\text{Al} + 9/2\text{H}_2$ ($\Delta H^0 = -6.8$ kcal/mol) (E. Ashby, V. Gavrilenko) even at room temperature and rapidly at $t > 100$ °C, eluting ~7.8 % of H₂ from 10.5 % total content. Its E_{akv.} varies from 18 to 25 kcal/mol and depends on the degree of dispersion of the specimens and the quality and quantity of impurities. The most thermally stable samples are obtained in ether using high-purity starting materials with following crystallization from toluene. LiAlH₄ containing the impurities of transition metal salts or obtained from impure aluminium chloride is unstable even in the solution and can “fall apart” into aluminium metal inside a reactor during the synthesis. E_{cr. acv.} of such compounds does not exceed 15 kcal/mol.

NaAlH₄ with density 1.28 g/cm³ crystallizes in tetragonal lattice (J. Lauher, 1979) and is mainly ionic and stable compound. The substance melts at 180 °C with decomposition, evolving ~5.6 % of 7.4 % of H₂. In this case Na₃AlH₆ is formed as an intermediate compound. $\Delta H^0_{\text{decomp}}$ of NaAlH₄ is -13.5 kcal/mol. The influence of transition metal salts on the thermal stability of sodium alumohydride is expressed in less extend than in the case of LiAlH₄, but the introduction of these also leads to the decrease of E_{acv} as well.

Application. Strong and specific reducing agents. The main field of application is organic chemistry and pharmacy. In inorganic synthesis they are used as starting materials for the synthesis of the hydrides of heavy non-transition and all transition metals. The hydrides are considered lately promising as materials for the use in autonomic energy devices as hydrogen sources. Two schemes of hydrogen extraction of based on hydrolysis and thermolysis are considered. The first scheme utilizing the hydrolysis of NaBH₄ which evolves up to 20 % of H₂ is realized in part in the program of Millenium Cell company. In this scheme a the problem of

borohydride regeneration from borate is not solved and probably can not be solved at all. In the second scheme which is based on the liberation of 75 % of bound hydrogen by means of “mild” thermolysis reaction the use of alumohydrides is planed. To improve the kinetics of hydrogen release and to decrease the thermolysis temperature the method of doping of alumohydrides by transition metal cations is used. These simultaneously act as aluminium hydrogenation catalysts and, as a result, contribute to the creation of closed “sorbtion-desorbtion” cycle with technologically acceptable P,T-parameters. This direction seems to be the most promising among all known options of the use of bonded hydrogen. However, considering the chemical properties of alumohydrides it is difficult to imagine an artificial the “bomb” on-board a car made from a chemical compound, bonds having the chemical deliberately weakened by doping admixtures. In addition because of extremely high sensitivity towards the presence of any compounds having functional properties, particularly oxygen and water vapours, the use of high-purity hydrogen (purified by palladium membranes, hydrides of intermetallic compounds) and technological methods preventing the coagulation of the compound are required for the successive cycles of aluminum hydrogenation. These requirements can may make the practical realization of the idea extremely difficult.

References

1. Zhigach A.F., Stasinevich B.C. *Khimia gidridov*, 1969.
2. Alpatova N.M., Gavrilenko V.V., Kessler Yu.M., Osipov O.R., Maslin D.N., *Kompleksy metallorganicheskikh, gidridnykh i galoidnykh soedinenii aliuminia*, 1970.
3. Mikhailov B.M., *Khimia borovodorodov*, 1967.

АЛЮМО- И БОРГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ: ИСТОРИЯ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

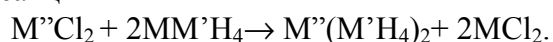
Булычев Б.М.*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы, Россия

История. А. Stock и Н.И. Schlesinger (30-40-г.г. XX века) - основоположники синтетической химии бинарных и тернарных (ионных) гидридов металлов III A (13) группы. В СССР фундаментальные исследования в этом направлении начаты в 50 г.г. под руководством В.И. Михеевой и Т.Н. Дымовой (ИОНХ АН) и Б.М. Михайлова (ИОХ АН), затем в ИНЭОС АН (Л.И. Захаркин), МГУ и ИНХП АН (К.Н. Семененко). Все технологические исследования осуществлялись в ЦНИИХМ и ГНИИХТЭОС.

Получение. Первые и не потерявшие своего значения до настоящего времени обменные реакции и реакции комплексообразования $4MН + M'X_3 \rightarrow MM'H_4 + 3MX$ и $nMН + (M'H_3)_n \rightarrow nMM'H_4$ и (M-Li, Na; M-B, Al; X-Cl, Br) предложены группой Н.И. Schlesinger'a. Прямой синтез алюмогидридов из элементов с участием бинарных гидридов в органических растворителях $M+Al+2H_2 \rightarrow MAIH_4$ и $LiH+Al+3/2H_2 \rightarrow MAIH_4$ при $P_{(H_2)} = 30-300$ атм $T=100-200$ °С обычно в присутствии активаторов (AlR_3 , nX_n) и/или катализаторов (соли Ti) предложен Е.С. Ashby и В.В. Гавриленко в начале 60 г.г. Синтез $NaAlH_4$ из элементов в расплаве (220-240 °С, 250 атм) осуществлен Т.Н. Дымовой. Для боргидридов аналогичные реакции проводят при существенно более жестких условиях. Наиболее удобный и использующийся по настоящее время метод их синтеза основан на реакции гидрида натрия с алкоболятами бора (Н.И. Schlesinger) с последующим переделом $NaBH_4$ в $LiBH_4$ реакцией первого с LiCl (аналогичный метод существует и для передела $NaAlH_4$). Алюмо- и боргидриды

щелочноземельных металлов и магния менее доступны и слабоизучены. Основной метод их синтеза - обменная реакция



Крупнотоннажные производства комплексных гидридов в СССР были построены в Редкино, Исфаре, Навои и Дзержинске. В настоящее время из-за отсутствия потребителей не выпускаются.

Некоторые химические свойства. Все алюмогидриды, а также $LiBH_4$ крайне пожароопасные вещества (категория А). На открытом воздухе быстро и нацело окисляются и гидролизуются. При попадании жидкой воды возгораются, часто с взрывом. Наиболее эффективный способ тушения малых количеств (до 20-50 г) - жидкий азот с засыпкой сухим песком. Для тушения больших количеств требуются специальные меры. $NaBH_4$ - наиболее устойчивый гидрид и может быть гладко гидролизован в слабокислых средах до соответствующего бората. Недостаток всех боргидридов, затрудняющих их использование, связан с выделением следовых количеств диборана, являющегося веществом высшей категории опасности.

Структурные и некоторые физические свойства. $LiBH_4$ кристаллизуется в ромбической решетке (Р.М. Harris, 1957). При 110 °С имеет фазовый переход в обычную для остальных боргидридов щелочных металлов кубическую решетку типа NaCl. Плавится при 280 °С с разложением и выделением 12-13 % H_2 от общего его количества 18.2 %. $NaBH_4$ (10.5 % H_2) плавится с разложением при 505 °С.

$LiAlH_4$ с плотностью 0.9 г/см³ кристаллизуется в моноклинной решетке

*E-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

(N.Sklar, 1967). Связь между катионами Li^+ и анионами $[\text{AlH}_4]$ в существенной степени ковалентная. Особочистый LiAlH_4 медленно разлагается по реакции $3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \{[\text{Li}_3\text{AlH}_6] + 3\text{H}_2\} \rightarrow 3\text{LiH} + 3\text{Al} + 9/2\text{H}_2$ ($\Delta H^0 = -6.8$ ккал/моль) (E.Ashby, В. Гавриленко) уже при комнатной температуре и быстро при $t > 100$ °С, выделяя ~7.8 % H_2 из содержащихся в нем 10.5 %. $E_{\text{акт}}$ для него изменяется от 18 до 25 ккал/моль и зависит от дисперсности препаратов и количества и качества примесей. Наиболее термостойкие препараты получают в эфире при использовании особочистых исходных веществ с последующей кристаллизацией из толуола. LiAlH_4 , получаемый с добавками солей переходных металлов или при использовании неочищенного хлорида алюминия, нестабилен уже в растворе и в процессе синтеза может «развалиться» в реакторе до металлического алюминия. Для таких веществ $E_{\text{акт}}^{\text{кр}}$ не превышает 15 ккал/моль.

NaAlH_4 с плотностью 1.28 г/см³ кристаллизуется в тетрагональной решетке (J.Lauher, 1979) и является преимущественно ионным и устойчивым соединением. Вещество плавится с разложением при 180 °С, выделяя ~5.6 % H_2 из 7.4 %. В этом случае в качестве промежуточного вещества образуется Na_3AlH_6 . $\Delta H^0_{\text{разл}}$ для NaAlH_4 равна -13.5 ккал/моль. Влияние солей переходных металлов на термостабильность алюмогидрида натрия выражено в меньшей степени, чем для LiAlH_4 , но их введение также приводит к снижению $E_{\text{акт}}$.

Применение. Сильные и специфичные восстановители. Основная область применения – органическая химия и фармацевтика, в неорганическом синтезе - исходные вещества для получения гидридов тяжелых непереходных и всех переходных металлов. В последнее время рассматриваются как перспективные материалы для применения в автономных энергетических установках в качестве источников водорода. Рассматриваются две схемы отбора водорода, основанные на гидролизе и термолизе. Первая схема

частично реализована в программе фирмы Millenium Cell при гидролизе NaBH_4 , выделяющего в этом режиме до 20 % H_2 . В схеме не решена и скорее всего не может быть решена проблема регенерации бората в боргидрид. Во второй схеме планируется применение алюмогидридов с отбором в результате «мягкой» реакции термолиза 75 % связанного водорода. Для улучшения кинетики выделения водорода и снижения температуры термолиза используется прием легирования алюмогидридов катионами переходных металлов, которые одновременно являются катализаторами гидрирования алюминия и тем самым способствуют созданию замкнутого цикла «сорбция-десорбция» в технологически приемлемых Р,Т-параметрах. Данное направление кажется наиболее перспективным из всех известных вариантов использования связанного водорода. Однако, учитывая химические свойства алюмогидридов, трудно представить на борту автомобиля рукотворную «бомбу» из химического вещества, связи в котором направлены ослаблены легирующими добавками. Помимо этого из-за крайне высокой чувствительности к присутствию любых соединений с функциональными свойствами, прежде всего кислорода и паров воды для повторных циклов гидрирования алюминия требуется применение водорода особой чистоты (очистка на палладиевых мембранах, гидридах ИМС) и технологических приемов, предупреждающих спекание вещества. Эти требования могут чрезвычайно осложнить практическую реализацию идеи.

Литература

1. Жигач А.Ф., Стасиневич В.С. Химия гидридов, 1969.
2. Алпатова Н.М., Гавриленко В.В., Кесслер Ю.М., Осипов О.Р., Маслин Д.Н., Комплексы металлорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия, 1970.
3. Михайлов Б.М. Химия борводородов, 1967.