

УДК 539.143.43+548.3

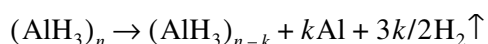
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ  
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ФОТОЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ  
ТРИГИДРИДА И ТРИДЕЙТЕРИДА АЛЮМИНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР

© 2003 г. В. П. Тарасов, Ю. Б. Муравлев, С. И. Бакум, А. В. Новиков

Представлено академиком И.И. Моисеевым 05.09.2003 г.

Поступило 09.09.2003 г.

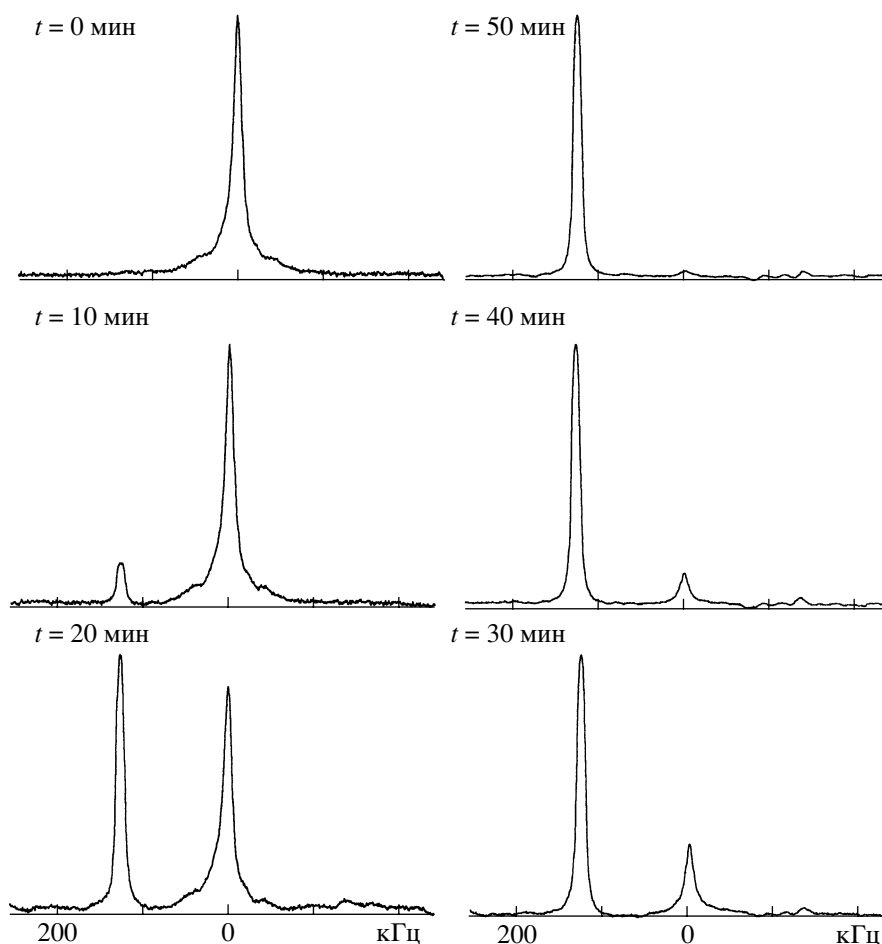
Алюминий образует с водородом единственный бинарный гидрид состава  $\text{AlH}_3$ , который существует в твердом состоянии при нормальных условиях. Из возможных шести кристаллографических модификаций тригидрида алюминия наиболее стабильной является  $\alpha$ -фаза [1, 2]. Структуры  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  и его дейтероаналога  $\alpha$ - $\text{AlD}_3$  представляют собой трехмерный полимер, связь в котором реализуется через мостиковые атомы водорода [3]. Разложение тригидрида алюминия описывается простой схемой



и изучено многими авторами на основе кинетики газовой выделенной водорода при термолитическом и фотолитическом разложении [4, 5], оптических спектров поглощения и темновой проводимости продуктов разложения [6–9]. Поскольку энтальпия образования  $\text{AlH}_3$  составляет всего – 11.4 кДж/моль, то кинетика разложения не осложняется саморазогревом. Важным фактором, влияющим на твердофазные реакции, является размер зерна исходного соединения, его дефектность. Чем меньше размер зерна, тем интенсивнее происходит разложение. Этот факт свидетельствует о том, что реакции происходят на поверхности зерен, поскольку сама поверхность микрокристалликов является дефектом. Считается, что термолитический разложение  $\text{AlH}_3$  носит топохимический характер и развивается через образование и рост зародышей алюминия [6]. При фотолитическом доминирует процесс образования зародышей алюминия, при термолитическом – их рост. В связи с этим представляется принципиально важной экспериментальная фиксация процессов образования и роста металлической фазы алюминия при разложении  $\text{AlH}_3$  с использованием спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . В настоящей работе впервые получены прямые

кинетические данные о формировании фазы металлического алюминия, образующейся при термолитическом и фотолитическом разложении тригидрида и тридейтерида алюминия.

Образцы несольватированных тригидрида  $(\text{AlH}_3)_n$  и тридейтерида алюминия  $(\text{AlD}_3)_n$  были получены по методике [1]. По данным масс-спектрального анализа чистота тригидрида составляла 99.39%, а тридейтерида 98.59%. В тридейтериде алюминия содержание водорода не превышало 0.2 мас. %. Образцы представляли собой белые сыпучие порошки различной дисперсности. Порошки были разделены на три фракции с дисперсностью менее 50 мкм, 100–150 мкм и более 150 мкм. Измерения *in situ* ЯМР  $^{27}\text{Al}$  на образцах полученных фракций были проведены в изотермическом режиме при пяти температурах: 360, 370, 380, 390 и 400 К и атмосферном давлении. Температуру образца устанавливали с использованием блока В-VT-1-1000 (точность установки  $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Измерения проводили в сферических стеклянных ампулах (внешний диаметр 9 мм) и цилиндрических тефлоновых ампулах (внешний диаметр 10 мм). Навеска образца составляла 0.3 г. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (78.205 МГц) в поле 7.04 Тл были получены в импульсном режиме как сигналы спада свободной индукции (ССИ) с последующим фурье-преобразованием. Для получения оптимального соотношения сигнал/шум минимальное время получения ССИ составляло 30 с. Эта величина являлась минимальным временным шагом при измерениях кинетических зависимостей. Для фотолитического разложения образцов применяли ртутную лампу высокого давления РД Г230. Образцы помещали в кювету из плавленого кварца, соединенную короткой трубкой с барботером, для удаления выделяющегося водорода. Кювету размещали на расстоянии 20 см от источника и периодически встряхивали для обновления поверхности. Для того чтобы учесть влияние тепловой составляющей источника, одновременно проводили облучение на образцах, помещенных в металлическую ампулу. Спектры образцов, под-



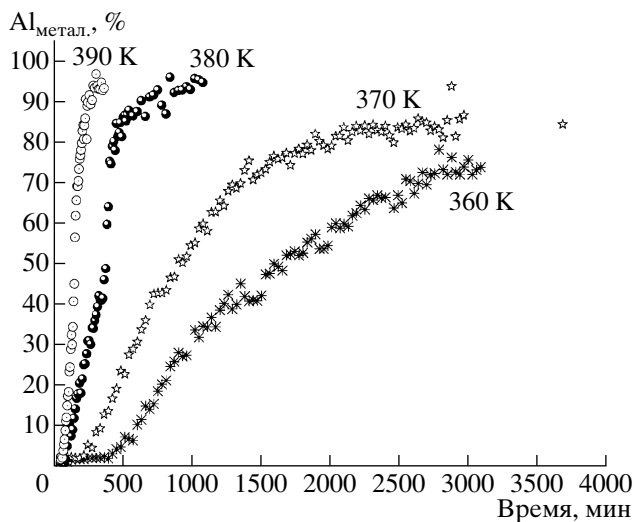
**Рис. 1.** Эволюция спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  во времени поликристаллического образца тригидрида алюминия  $(\text{AlH}_3)_n$  в изотермическом режиме при 400 К, фракция 100–150 мкм.

вергнутых УФ-облучению, записывали при комнатной температуре. Химические сдвиги сигналов ЯМР  $^{27}\text{Al}$  измерены относительно внешнего эталона 0.1 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в воде.

Были проведены следующие измерения. При фиксированной температуре изменение спектра ЯМР  $^{27}\text{Al}$  во времени проявляется в том, что помимо сигнала исходного тригидрида алюминия при  $-15 \pm 2$  м. д. (для тридейтерида алюминия при  $-18 \pm 1$  м. д.) наблюдается сигнал при  $1630 \pm 5$  м. д., обусловленный фазой металлического алюминия. Типичная временная эволюция спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  тригидрида алюминия (фракция 100–150 мкм) в изотермическом режиме при 400 К приведена на рис. 1. На этом рисунке приведены спектры, полученные через 10 мин, последовательно сверху вниз против часовой стрелки. В начальный момент времени наблюдается сигнал от исходного тригидрида алюминия. Со временем интенсивность этого сигнала уменьшается, а сигнал от фазы металлического алюминия соответственно растет. Примерно через 20 мин сигналы исходного

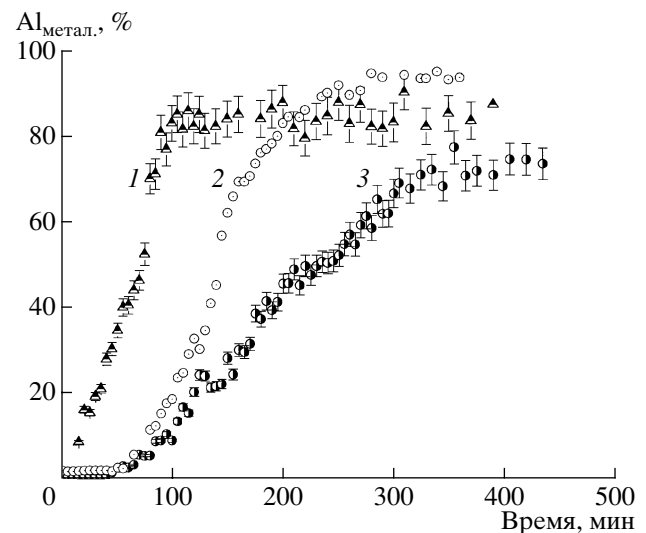
тригидрида и фазы металлического алюминия становятся сравнимыми по интенсивности, а через 50 мин сигнал от тригидрида исчезает практически полностью. Изменения интегральных интенсивностей этих сигналов в зависимости от времени представляют типичные S-образные кривые, характерные для топохимических реакций.

На рис. 2 приведено семейство S-образных кривых, полученных для фракции 100–150 мкм в изотермическом режиме при температурах 360, 370, 380 и 390 К. Для каждой температуры S-кривая разбивается на три участка, соответствующих индукционному периоду длительности  $\tau_{\text{инд}}$  с константой скорости  $k_1 = 1/\tau_{\text{инд}}$ , периоду ускорения  $\alpha^{1/3} = k_2 t$  и периоду замедления  $\ln(1 - \alpha) = k_3 t$ , где  $\alpha$ -содержание фазы металлического алюминия. Точка перегиба на S-кривых реализуется при значениях 0.4–0.6 $\alpha$ . За индукционный период  $t = \tau_{\text{инд}}$  выбрано время образования фазы с  $\alpha \approx 0.05$ . Этот участок кинетической кривой соответствует линейному закону образования фазы металлического алюминия  $\alpha = k_1 t$ . Сокращение  $\tau_{\text{инд}}$  и  $\alpha_{\text{max}}$  с ростом темпера-



**Рис. 2.** Кинетические кривые содержания металлического алюминия при термолизе  $(\text{AlH}_3)_n$  в изотермическом режиме при 360, 370, 380 и 390 К, фракция 100–150 мкм.

туры термолиза, по-видимому, связано с ускорением процессов ядрообразования (нуклеации). Считается, что активированные центры снижают длительность индукционного периода [4–6]. Массив экспериментальных данных по зависимости содержания фазы металлического алюминия  $\alpha$  от времени в области ускорения  $0.1\text{--}0.6\alpha$  и в области замедления  $0.6\text{--}0.9\alpha$  рассмотрен с целью получения линейных соотношений между функцией содержания  $f(\alpha)$  и временем  $t$ :  $f(\alpha) = k_i t$ . Оптимальные линейные соотношения получены подгонкой, так что для периода ускорения выполняется уравнение  $\alpha^{1/3} = k_2 t$ , для периода замедления – уравнение  $\ln(1 - \alpha)^{-1} = k_3 t$ . Из этих линейных соотношений определены значения констант скорости для каждого участка кинетической кривой (табл. 1). Температурные зависимости констант скоростей в координатах  $\ln(k_i/k_{0i})$  и  $10^3/T$  представляют собой линейные функции, угол наклона которых соответствует энергиям активации трех стадий термолиза. Численные значения энергий активации с погрешностью 20% составляют  $E_1 = 97$  кДж/моль для индукционного перио-



**Рис. 3.** Кинетические кривые содержания металлической фазы алюминия при термолизе  $(\text{AlH}_3)_n$  в изотермическом режиме при 380 К трех фракций с дисперсностью: 1 – менее 50 мкм, 2 – 100–150 мкм, 3 – более 150 мкм.

да, 112 кДж/моль для периода ускорения и 108 кДж/моль для периода замедления. Эти значения достаточно хорошо согласуются с соответствующими величинами, полученными при термолизе тетрагидроалюмината лития  $\text{LiAlH}_4$  [10].

На рис. 3 приведены кинетические  $S$ -кривые содержания фазы металлического алюминия при термолизе образцов тригидрида и тридейтерида алюминия (фракция 100–150 мкм) в изотермическом режиме при 380 К. Из сравнения этих кривых следует, что индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$  в  $\sim 5$  раз длиннее, а скорость термолиза в  $\sim 2$  раза меньше в тридейтериде, чем в тригидриде алюминия. Причины такого различия в кинетике термолиза  $(\text{AlH}_3)_n$  и  $(\text{AlD}_3)_n$  в настоящее время не ясны. Возможно, это связано с неконтролируемым содержанием примесей и дефектов в образцах, их неидентичной дисперсностью. Дисперсность образца заметно сказывается на общем виде кинетической  $S$ -кривой, как это видно из рис. 4. С ростом размеров зерна растёт длительность индукционного периода и понижается скорость образования металлической фазы. Слабая немонотонность и нали-

**Таблица 1.** Период индукции  $\tau_{\text{инд}}$ , константы скорости индукционного периода ( $k_1$ ), периода ускорения ( $k_2$ ) и периода замедления ( $k_3$ ) при различных температурах термолиза  $(\text{AlH}_3)_n$ , фракция 100–150 мкм

Параметр	360 К	370 К	380 К	390 К	400 К
$\tau_{\text{инд}}$ , мин	490	240	90	55	25
$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$
$k_3$ , мин <sup>-1</sup>	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$18 \cdot 10^{-3}$

чие ступенек на *S*-кривых, по-видимому, связаны с тем, что исследуемые образцы не являются монодисперсными, содержат зерна разных размеров. В зависимости от размера зерна и его относительного содержания в образце на кинетической кривой наблюдаются особенности в виде ступенек. Этот эффект особенно заметен для крупных фракций. Следует отметить, что в изученных образцах, независимо от их дисперсности, после завершения термолиза и образования фазы металлического алюминия наблюдался сигнал при +30 м. д., отнесенный нами к оксиду алюминия. Возможно, образование оксида алюминия связано с взаимодействием активной формы пиролитического алюминия со стенками стеклянной ампулы. Эксперименты по термолизу, проведенные в тefлоновом контейнере, не обнаружили наличия оксида алюминия в продуктах термолиза. Основным продуктом термолиза тригидрида и тридейтерида алюминия является фаза металлического алюминия, характеризующаяся интенсивным сигналом при 1630 м. д. Эта фаза является дефектной, что проявляется в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в виде набора слабых спутанных линий разной интенсивности. Интенсивность спутанных линий составляет  $\sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$  от основного сигнала. В силу кубической структуры металлического алюминия спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  характеризуется одиночной, бесспутанной линией. Наличие дефекта около атома алюминия приводит к нарушению кубической симметрии и созданию градиента электрического поля (ГЭП) в позиции алюминия, что и отражается в спектре в виде спутанных сигналов. Интенсивность спутанных сигналов пропорциональна содержанию дефектов [11].

Предполагалось, что при термолизу тригидрида алюминия возникновению фазы металлического алюминия с характеристическим сдвигом Найта 1630 м. д. предшествует образование наноразмерных частиц алюминия, имеющих другое значение сдвига. Однако никаких сигналов с другим значением сдвига в спектрах не обнаружено. Возможно, что наноразмерные частицы быстро коагулируют вследствие диффузии при температурах термолиза. Чтобы понизить диффузионный фактор, были изучены образцы тригидрида алюминия, подвергнутые УФ-облучению. При длительности облучения 47 ч в спектрах, помимо сигнала от исходного  $(\text{AlH}_3)_n$ , был обнаружен только сигнал при 1630 м. д., относящийся к металлической фазе, содержание которой не превышало 5%. В образцах, подвергнутых облучению в металлической ампуле, сигнала от металлического алюминия не обнаружено. Это наблюдение показывает, что тепловая составляющая источника облучения не приводит к термолизу. Слабая интенсивность УФ-компоненты и ее воздействие только на поверхность образца являются причиной столь ма-

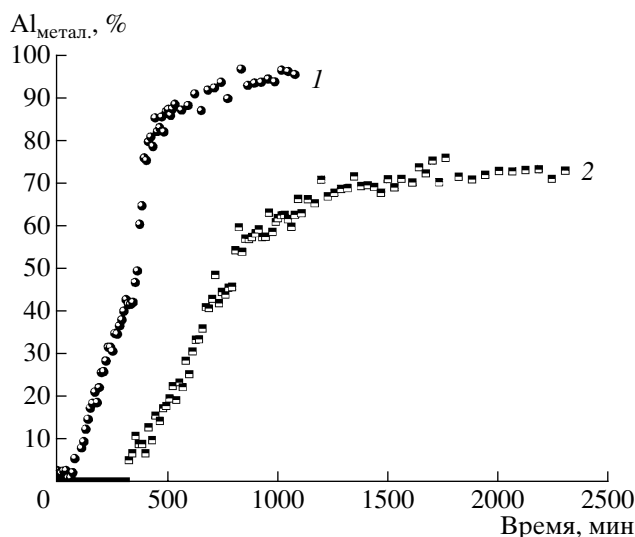


Рис. 4. Кинетические кривые содержания металлического алюминия при термолизу тригидрида  $(\text{AlH}_3)_n$  (1) и тридейтерида алюминия  $(\text{AlD}_3)_n$  (2) в изотермическом режиме при 380 К, фракция 100–150 мкм.

лого содержания металлической фазы. Сдвиги для микро- и наноразмерных частиц алюминия, по-видимому, имеют близкие значения и неразличимы в условиях проведенных экспериментов.

Разложение тригидрида алюминия при термолизу и фотолизу происходит по вакансионному механизму вследствие образования дефектов по Шотки [4, 9]. Основным видом дефектов являются анионные вакансии  $V_{\text{H}}$  водорода при разрыве мостиковых связей. Как показано в [12], под действием  $\gamma$ -облучения или облучения быстрыми электронами с энергией 3 Мэв в тригидриде алюминия при 77 К возникают центры окраски, представляющие собой парамагнитные радикалы  $\text{AlH}^{\cdot}$ ,  $\text{AlH}_2^{\cdot}$ . Экспериментально эти радикалы фиксируются в спектрах ЭПР и характеризуются тонкой структурой в виде дублета или триплетта в результате электрон-протонного взаимодействия. Интенсивность сигналов линейно растет с дозой облучения до  $\sim 25$  Мрад и затем выходит на плато [12]. Этот результат свидетельствует о том, что при больших дозах облучения существенная доля радикалов погибает. По-видимому, эти радикалы являются предшественниками зародышей алюминия и время их существования в решетке определяет индукционный период термолиза. Сигналы ЯМР  $^{27}\text{Al}$  от радикалов не наблюдаются. Только в результате гибели радикалов и их распада до атомного алюминия последние сливаются в нано- и микроразмерные частицы, образующие металлическую фазу. Сигнал от этой фазы, характеризующийся сдвигом Найта, регистрируется в твердых продуктах термически или фотолитически разложенных образцов тригидрида и тридейтерида алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 03–03–32812).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brower F.M., Matzek N.E., Reigler P.F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 9. P. 2450–2453.
2. *Коновалов С.К., Булычев Б.М.* // *ЖНХ.* 1992. Т. 37. № 12. С. 2640–2642.
3. *Turley J.W., Rinn H.W.* // *Inorg. Chem.* 1969. V. 8. P. 18–22.
4. *Herley P.J., Irwin R.H.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1978. V. 39. P. 1013–1015.
5. *Пошевнев В.И., Галицын Ю.Г., Михайлов Ю.Н., Болдырев В.В.* // *ДАН.* 1981. Т. 256. № 4. С. 904–907.
6. *Михайлов Ю.Н., Галицын Ю.Г., Болдырев В.В., Пименов Ю.Д.* // *Оптика и спектроскопия.* 1975. Т. 39. № 6. С. 1136–1139.
7. *Михайлов Ю.Н., Галицын Ю.Г., Хайретдинов Э.Ф.* // *Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 1. С. 72–75.
8. *Михайлов Ю.Н., Галицын Ю.Г., Болдырев В.В.* // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 3. С. 608–611.
9. *Горяев М.А.* // *Оптика и спектроскопия.* 2000. Т. 88. № 1. С. 49–53.
10. *Herley P.J., Schaeffer D.A.* // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 155–163.
11. *Drain L.E.* // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. № 8. P. 3628–3637.
12. *Петинов В.И., Тимин В.М.* В сб.: *Труды VII Международной конф. “Водородное материаловедение и химия гидридов металлов”.* Киев, 2001. С. 166–167.