

THERMODYNAMICS OF THE Al-H SYSTEM

Antonov V.E.*, Chirin N.A., Gurov A.F., Kolesnikov A.I., Markushkin Yu.E.,
Natkaniec I.⁽¹⁾, Palnichenko A.V.

Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

⁽¹⁾ Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna,
Moscow District, Russia

Introduction

Aluminium trihydride is metastable under ambient conditions, but decomposes to aluminium metal and hydrogen if heated to 400–450 K. In the present work, having studied the vibrational spectra of AlH₃ and AlD₃ at temperatures of 9 and 300 K by inelastic neutron scattering (INS), we calculated the temperature dependences of heat capacity, entropy and Gibbs energy $G^0(T)$ for AlH₃ and AlD₃ at atmospheric pressure in the temperature range 0–900 K. The heat capacity of AlH₃ and AlD₃ also was measured at temperatures 6 to 320 K. The experimental results agree well with the calculation that shows the interpretation of the INS spectra was correct. Using the $G^0(T)$ dependences thus obtained, lines of thermodynamic equilibria $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ and $\text{AlD}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{D}_2$ are calculated at pressures up to 9 GPa.

Results and discussion

The vibrational spectra of AlH₃ and AlD₃ were studied at a temperature of 9 K (Fig. 1) and 300 K with the NERA-PR time-of-flight spectrometer at the Laboratory of Neutron Physics of JINR, Dubna. After subtracting the contribution from multiphonon scattering and normalising to the Debye-Waller factor and the number of vibrational modes in the “lattice” and optical parts of the $G(\omega)$ spectra, we got the $g(\omega)$ spectra of density of phonon states shown in Fig. 2 (the calculation procedure is described in Ref. 1).

Aluminium trihydride is dielectric and its heat capacity is determined by lattice vibrations alone. From the obtained spectra $g(\omega)$, the temperature dependences of heat capacity at constant volume, C_V , were calculated for both AlH₃ and AlD₃ at temperatures up to $T = 900$ K, which considerably exceeds the temperature of thermal decomposition (about 420 K for the hydride and 470 K for the deuteride). The dependences $C_P(T)$ of heat capacity at constant pressure were then calculated using the well-known thermodynamic equation $C_P = C_V + \alpha^2 TV/\beta$. The compressibility β was taken from the experimental work of Ref. 2 and the coefficient α of thermal expansion was measured at temperatures

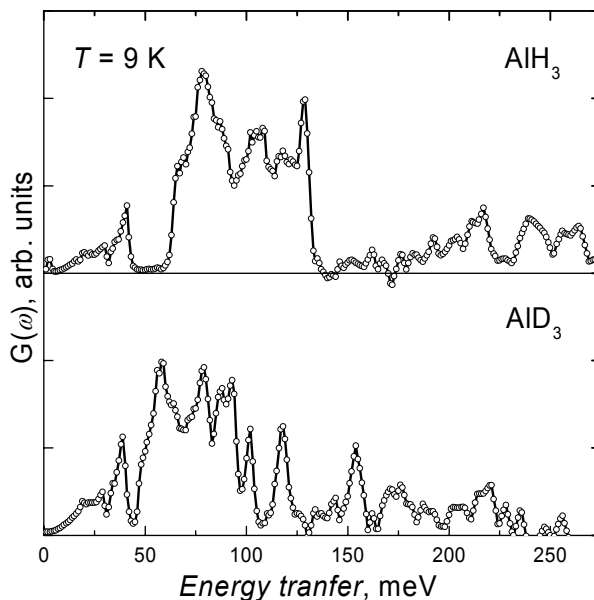


Fig. 1. Generalized vibrational density of states $G(\omega)$ for aluminium trihydride and trideuteride according to the results of the INS investigation at a temperature of 9 K with the NERA-PR spectrometer at the Laboratory of Neutron Physics of JINR, Dubna.

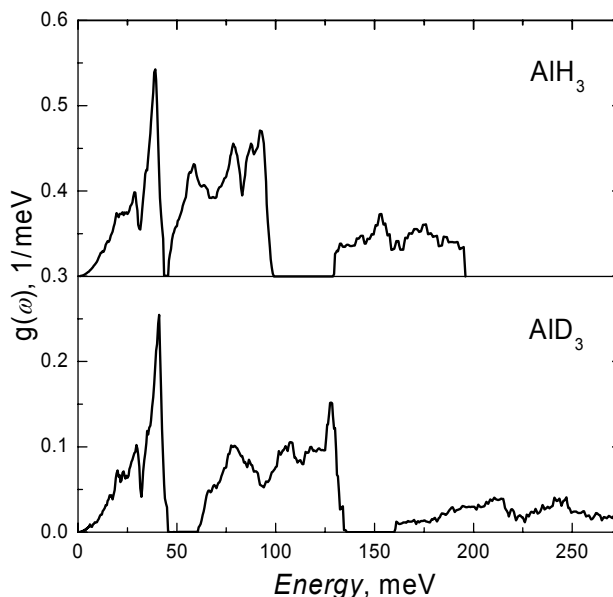


Fig. 2. Density $g(\omega)$ of phonon states in AlH₃ and AlD₃.

* Fax: 7 096 524 9701 E-mail: antonov@issp.ac.ru

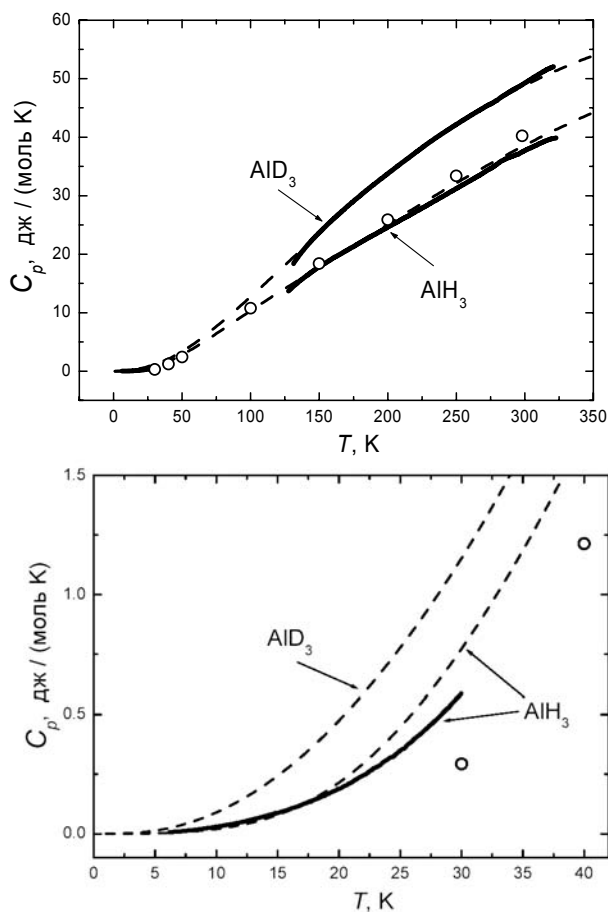


Fig. 3. Temperature dependences of heat capacity of AlH_3 and AlD_3 measured (thick lines) and calculated from the results of the INS investigation (dashed lines) in the present work, and the dependence measured in Ref. 3 (open circles).

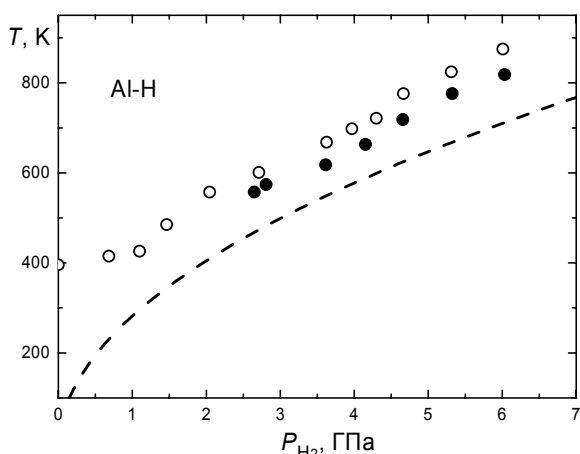


Fig. 4. T - P diagram of the Al-H system. The open and blackened circles show the points of decomposition and formation of AlH_3 , determined by DTA at increasing and decreasing temperature, respectively [4]. The dashed line is the calculated line of the $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ equilibrium.

150-370 K with a dilatometer. The $C_p(T)$ dependences thus obtained are shown in Fig. 3 by dashed lines.

Figs. 3 and 4 also show the experimental values of $C_p(T)$ from Ref. 3 and the results of our measurements of the heat capacity of AlH_3 at temperatures from 6–30 K using a relaxation calorimeter and the heat capacity of both AlH_3 and AlD_3 at temperatures from 130–320 K using a scanning calorimeter. At low temperatures, the calculation is in better agreement with the results of our measurements than with the results of Ref. 3. This might be due to the significant contamination of the sample in Ref. 3 as mentioned in that paper.

The $C_p(T)$ dependence was used to calculate the enthalpy $H^0(T)$ and Gibbs energy $G^0(T)$ of AlH_3 at atmospheric pressure and temperatures up to 900 K. The heat of the $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ reaction under normal conditions calculated using the obtained $H^0(T)$ dependence agrees well with that measured in Ref. 3.

From the calculated $G^0(T)$ for AlH_3 and known $G^0(T)$ for Al and H_2 , the $\Delta G^0(T)$ dependence was constructed for the reaction $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ at atmospheric pressure. From the condition that $\Delta G^0(T, P) = \Delta G^0(T) + \int \Delta V dP = 0$, the line of thermodynamic equilibrium was then constructed for this reaction at pressures up to 9 GPa. This line is shown dashed in Fig. 4. One can see that the line does not agree well with the available experimental results [4], the difference being far beyond possible uncertainty of our calculations. It could be mentioned, however, that the anomalies of the DTA curves measured in Ref. 4 in the regime of cooling might not correspond to the hydride formation, because no hydride decomposition was observed in further circles of the sample heating.

References

- [1] Kolesnikov AI, Adams M, Antonov VE, Chirin NA, Goremychkin EA, Inikhova GG, Markushkin YuE, Prager M, Sashin IL. Neutron spectroscopy of aluminium trihydride. *J. Phys.: Condens. Matter* 1996; 8(15): 2529–2538.
- [2] Baranowski B, Hochheimer HD, Strössner K, Hönle W. High pressure X-ray investigation of AlH_3 and Al at room temperature. *J. Less-Common Metals* 1985; 113: 341347.
- [3] Sinke GC, Walker LC, Oetting F.L, Stull DR. Thermodynamic properties of aluminum hydride. *J. Chem. Phys.* 1967; 47(8): 2759–2761.
- [4] Kononov SK, Bulychev BM. High pressures in the chemistry of hydrides of beryllium and aluminium. *Zh. Neorg. Khim.* 1992; 37(12): 2640–2646 {in Russian}.

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ Al-H

**Антонов В.Е.[†], Чирин Н.А., Гуров А.Ф., Колесников А.И., Маркушкин Ю.Е.,
Натканец И.⁽¹⁾, Пальниченко А.В.**

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия
⁽¹⁾ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна Московской обл., Россия

Введение

Тригидрид алюминия метастабильно устойчив при нормальных условиях, но распадается на алюминий и водород при нагреве до 400–450 К. В данной работе, изучив колебательные спектры AlH_3 и AlD_3 при температурах 9 и 300 К методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН), мы рассчитали температурные зависимости теплоемкости, энтропии и энергии Гиббса $G^0(T)$ для AlH_3 и AlD_3 при атмосферном давлении в интервале температур 0–900 К. Была также промерена теплоемкость AlH_3 и AlD_3 при температурах от 6 до 320 К. Результаты эксперимента хорошо согласуются с расчетом, что указывает на правильность интерпретации спектра НРН. Исходя из полученных зависимостей $G^0(T)$, мы рассчитали линии термодинамического равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ и $\text{AlD}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{D}_2$ при давлениях до 9 ГПа.

Результаты и обсуждение

Колебательные спектры AlH_3 и AlD_3 при температурах 9 К (Рис. 1) и 300 К были исследованы на времяпролетном спектрометре NERA-PR в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, Дубна. После вычитания вклада от многофононного рассеяния и нормировки на фактор Дебая-Валлера и число колебательных мод в “решеточной” и оптической областях спектров были получены спектры плотности фононных состояний $g(\omega)$, показанные на Рис. 2 (процедура вычислений описана в работе [1]).

Тригидрид алюминия AlH_3 – диэлектрик, и его теплоемкость определяется только колебаниями решетки. Исходя из полученных спектров $g(\omega)$, температурные зависимости теплоемкости C_V при постоянном объеме были рассчитаны для AlH_3 и AlD_3 до $T = 900$ К, значительно превышающей температуру термического разложения (около 420 К для гидрида и 470 К для дейтерида). Затем были рассчитаны зависимости $C_P(T)$ теплоемкости при постоянном давлении по известному термодинамическому равенству $C_P = C_V + \alpha^2 TV/\beta$. Сжимаемость β была взята из экспериментальной работы [2],

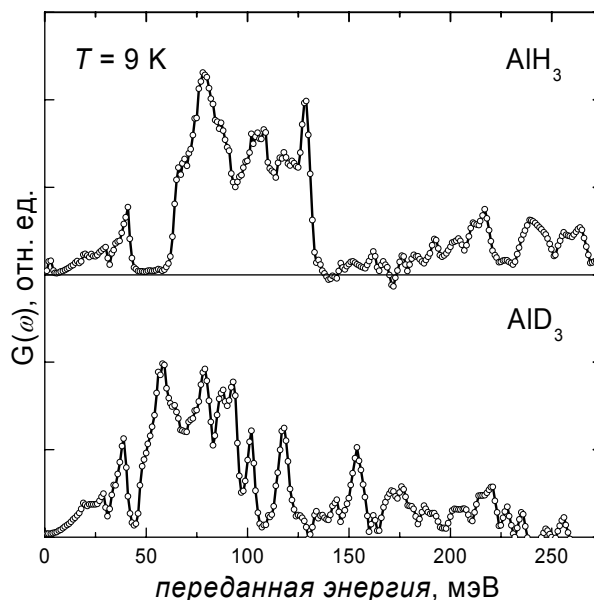


Рис. 1. Обобщенная плотность колебательных состояний $G(\omega)$ для тригидрида и тридейтерида алюминия согласно результатам НРН исследования при температуре 9 К на спектрометре NERA-PR в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, Дубна.

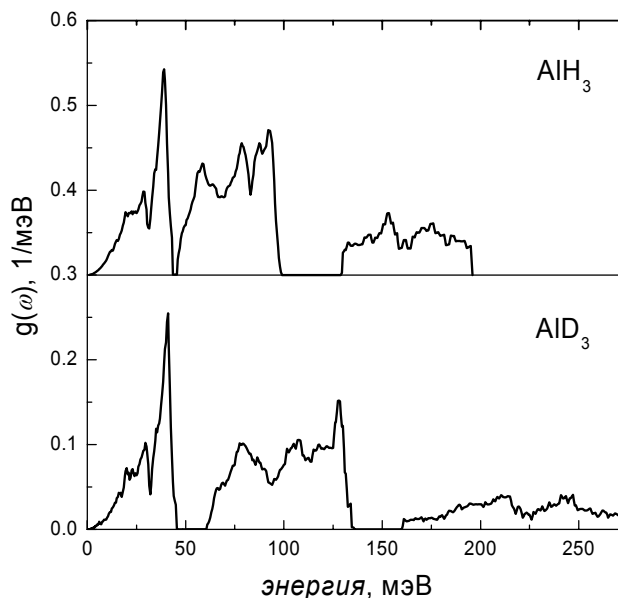


Рис. 2. Плотность фононных состояний $g(\omega)$ в AlH_3 и AlD_3 .

[†] Факс: 7 096 524 9701 E-mail: antonov@issp.ac.ru

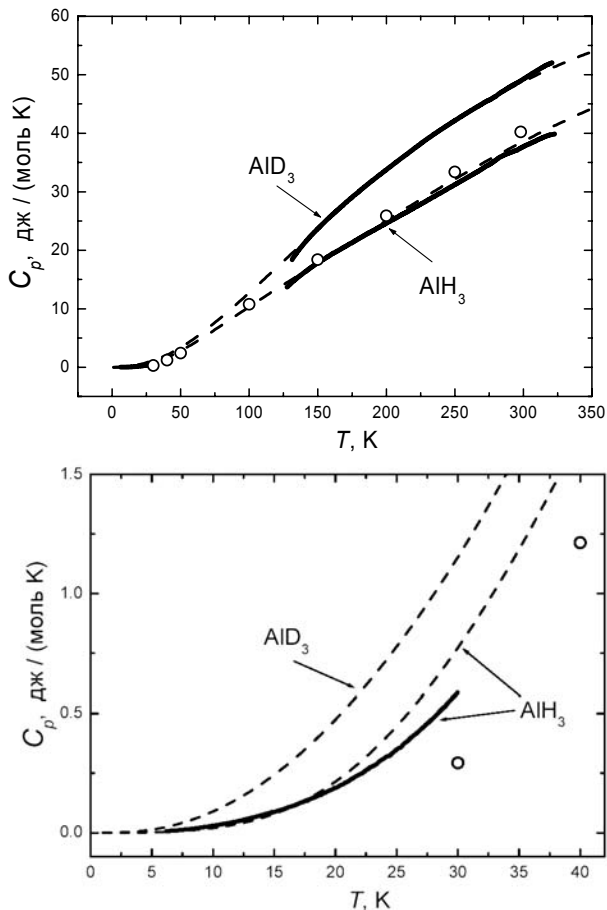


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости AlH_3 и AlD_3 , измеренной (жирные линии) и рассчитанной по результатам НРН исследования (пунктир) в данной работе, а также измеренной в работе [3] (светлые кружки).

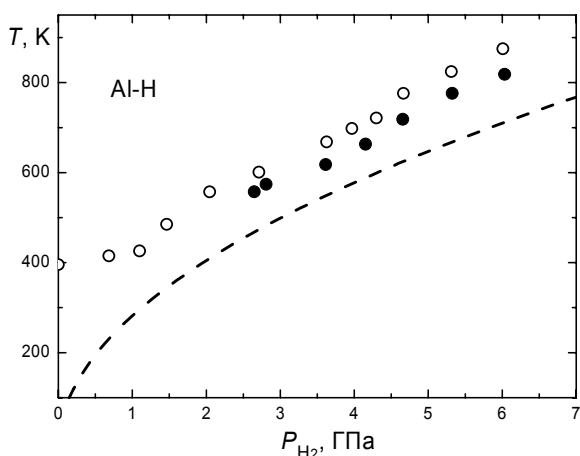


Рис. 4. T - P диаграмма системы Al-H . Светлые и зачерненные кружки – точки распада и образования AlH_3 , определенные методом ДТА при повышении и понижении температуры соответственно [4]. Пунктир – расчетная линия равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$.

а коэффициент теплового расширения α был измерен нами при температурах 150–370 К с помощью дилатометра. Полученные зависимости $C_p(T)$ показаны на Рис. 3 пунктиром.

На Рис. 3 и 4 приведены также экспериментальные значения $C_p(T)$ из работы [3], результаты наших измерений теплоемкости AlH_3 при температурах 6–30 К в релаксационном калориметре и теплоемкости AlH_3 и AlD_3 при температурах 130–320 К в сканирующем калориметре. При низких температурах расчет лучше согласуется с результатами наших измерений, чем с результатами [3]. Возможно, это объясняется отмечавшимся авторами [3] сильным загрязнением образца в их работе.

Из зависимости $C_p(T)$ для AlH_3 были рассчитаны его энтальпия $H^0(T)$ и энергия Гиббса $G^0(T)$ при атмосферном давлении и температурах до 900 К. Теплота реакции $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при нормальных условиях, вычисленная с использованием полученной зависимости $H^0(T)$, хорошо согласуется с измеренной в работе [3].

Из рассчитанной $G^0(T)$ для AlH_3 и известных $G^0(T)$ для Al и H_2 была построена зависимость $\Delta G^0(T)$ для реакции $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при атмосферном давлении. Из условия $\Delta G^0(T, P) = \Delta G^0(T) + \int \Delta V dP = 0$ была затем построена линия термодинамического равновесия для этой реакции при давлениях до 9 ГПа. Эта линия показана пунктиром на Рис. 4. Видно, что она плохо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [4], причем различия выходят далеко за пределы возможной неточности наших расчетов. Возможно, аномалии на кривых ДТА, построенных в работе [4] в режиме охлаждения, не соответствовали образованию гидрида, так как при повторном нагреве не наблюдалось его распада.

Литература

- [1] Kolesnikov AI, Adams M, Antonov VE, Chirin NA, Goremychkin EA, Inikhova GG, Markushkin YuE, Prager M, Sashin IL. Neutron spectroscopy of aluminium trihydride. *J. Phys.: Condens. Matter* 1996; 8(15): 2529–2538.
- [2] Baranowski B, Hochheimer HD, Strössner K, Hönle W. High pressure X-ray investigation of AlH_3 and Al at room temperature. *J. Less-Common Metals* 1985; 113: 341347.
- [3] Sinke GC, Walker LC, Oetting F.L, Stull DR. Thermodynamic properties of aluminum hydride. *J. Chem. Phys.* 1967; 47(8): 2759–2761.
- [4] Коновалов СК, Бульчев БМ. Высокие давления в химии гидридов бериллия и алюминия. *ЖНХ* 1992; 37(12): 2640–2646.