

Structure, chemical and physical behavior of Aluminum hydride

Volker Thome, Paul Bernd Kempa, Michael Herrmann

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), J.-von-Fraunhofer-Str. 7,
D-76327 Pfinztal-Berghausen, Germany

Abstract

The literature about structure and stabilization of AlH_3 were reviewed, and a detailed characterization of a stabilized sample was performed.

Drawbacks for the use of AlH_3 as ingredient in propellants is the sensitivity against oxidation and hydration. To improve the handling a stabilization of AlH_3 by additives or coating is required. Different stabilization concepts are described in literature.

The investigations of the substance show a effective stabilization, that guarantee a good handling. Presumably this is reached by a protective coating aluminum hydroxide clusters.

Zusammenfassung

Literaturdaten zu Struktur und Stabilisierung von AlH_3 wurden zusammengetragen, und es wurde eine umfangreiche Charakterisierung einer stabilisierten Probe durchgeführt.

Die hohe Empfindlichkeit von AlH_3 gegen Oxidation und Hydratation ist für eine Verwendung als Treibstoffkomponente hinderlich. Um die Handhabung zu verbessern, ist es notwendig AlH_3 durch Additive oder Beschichtung zu stabilisieren. In der Literatur werden hierzu verschiedene Verfahren und Ansätze beschrieben.

Die Untersuchungen der Probe weisen auf eine effektive Stabilisierung, die insbesondere eine sehr gute Handhabung gewährleistet. Dies wird vermutlich durch Abschirmung des AlH_3 -Kerns durch eine Schicht aus Aluminiumhydroxid-Cluster erreicht.

1 Einleitung

Das starke Reduktionsmittel AlH_3 wird vorwiegend in der organischen Synthese verwendet. Die Substanz findet sich als Komponente in Raketentreibstoffen, als Wasserstoff-Donator bei katalytischen Polymerisationen, als Wasserstoffspeicher z. B. in Alkali-Batterien oder als Wasserstoffquelle in Brennstoffzellen [1]. Darüber hinaus ist AlH_3 für die Entwicklung von schnellbrennenden Treibstoffen mit hohem spezifischem Impuls interessant [2].

Für den Einsatz ist die hohe Empfindlichkeit von AlH_3 nachteilig. AlH_3 zeigt ein hohes Bestreben zur Oxidation und Hydratation. Da jedoch der Einsatz als Komponente in Treibstoffen immer interessanter wird, wurden Verfahren entwickelt, welche die Oberfläche von AlH_3 chemisch inert machen und so vor einer Oxidation oder Hydratation schützen.

In der folgenden Arbeit werden Literaturarbeiten zur Struktur und Stabilität von AlH_3 zusammengefasst. Weiterhin werden die Eigenschaften eines stabilisierten AlH_3 mit denen des unbehandelten AlH_3 verglichen, um die Effektivität der Stabilisierung zu zeigen. Die Testsubstanz hierzu war ein laut Spezifikation des Herstellers beschichtetes AlH_3 .

2 Phasen und Strukturen

In der Literatur und in der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD) für Pulverbeugungsdaten (PDF) findet man fünf Phasen des Aluminiumhydrids [13] mit den Bezeichnungen α - AlH_3 (PDF- 23-761) [4], γ - AlH_3 (PDF: 38-757), δ - AlH_3 (PDF: 38-758), ξ - AlH_3 (PDF: 38-760) und eine nicht spezifizierte fünfte Phase (PDF: 28-19), welche durch Beschuss mit schwerem Wasserstoff entsteht. Mit Ausnahme von α - AlH_3 sind die Strukturen der Phasen nicht gelöst, da die Beugungsdaten bislang nicht indiziert werden konnten. γ - AlH_3 wandelt sich beim Erhitzen zwischen 55 und 75 °C in einer Mischung aus einem Alkalimetall-Aluminiumhydrid oder Borhydrid in das stabilere α - AlH_3 um. Durch ein selektives Lösungsmittel oder fraktionelle Kristallisation erhält man die reine α -Phase [3].

Die Verknüpfung der AlH_3 -Einheiten zum polymeren Aluminiumwasserstoff $(\text{AlH}_3)_x$ erfolgt wie im Falle des Diborans $(\text{BH}_3)_2$ durch Wasserstoffbrücken-Dreizentrenbindungen, nur dass beim

Aluminium wegen der höheren Koordinationszahl 6 jedes Aluminiumatom dreimal den Doppelbrückenmechanismus betätigen kann und damit koordinativ von 6 H-Atomen umgeben ist.

Details der Kristallstruktur der α -Phase [4] sind in Tab. 1 zusammengefasst. Abb. 1 zeigt das zugehörige Strukturbild.

Tab. 1: Kristalldaten von α -AlH₃

Kristallsystem	trigonal
	hexagonale Aufstellung
Raumgruppe	R $\bar{3}$ 2/c (167)
Anzahl der Formeleinheiten in der EZ, Z	6
Gitterparameter	a = b = 4,449 Å, c = 11,804 Å $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Atomkoordinaten	Al in 0/0/0 H in 0,628/0/0,25
Molekulargewicht	30,01 g/mol
Dichte	1,477 g/cm ³ (gemessen)

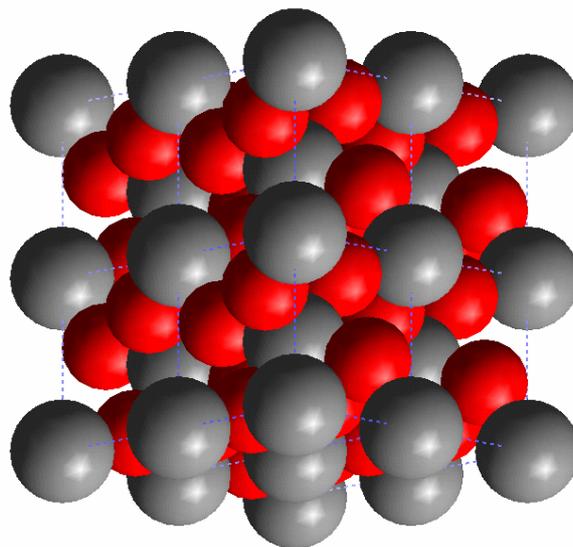


Abb.1: Kristallstruktur von α -AlH₃; Aluminium (groß), Wasserstoff (klein).

In der trigonalen α -Phase ist jedes Al-Atom oktaedrisch von 6 H-Atomen umgeben, die ihrerseits als H-Brücken (einheitliche AlH-Abstände in den Al-H-Al Brücken: 1,72 Å; ber. für Al-H Einfachbindung: 1,55 Å) andere AlH₆ Oktaeder über gemeinsame Oktaederecken zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzen, in welcher Kolonnen von Al-Atomen und Spiralen

von H-Atomen parallel zur c-Achse verlaufen. Die Phase ist damit fast isostrukturell mit dem polymeren Aluminiumfluorid $(\text{AlF}_3)_x$.

3 Chemisches Verhalten

Der farblose, nichtflüchtige Aluminiumwasserstoff $(\text{AlH}_3)_x$ ($\Delta H_f = -45 \text{ kJ/mol}$) ist außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich, entzündet sich in feiner Verteilung spontan an der Luft, zerfällt im Hochvakuum oberhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (rasch bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$) in Aluminium und Wasserstoff und bildet mit Donatoren (NR_3 , PR_3 , OR_2 , SR_2) leicht Additionsverbindungen. Ähnlich wie mit Donatoren bildet AlH_3 auch mit Akzeptoren Additionsverbindungen.

4 Stabilisierung von AlH_3

Es wurden vor allem von Dow Chemical Co. verschiedene Verfahren entwickelt, um AlH_3 thermisch oder chemisch zu stabilisieren. Die meisten dieser Methoden erzielen durch Einbau bestimmter Verunreinigungen in das AlH_3 -Gitter oder durch eine Oberflächenbehandlung eine stabilisierende Wirkung.

Matzek et al. [5] konnten durch Einbau von 0,01 bis 3 % Mg in das Kristallgitter bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ die Vakuumstabilität von AlH_3 erhöhen. Während sich AlH_3 nach 30 h im Vakuum vollständig zersetzt, gelang es durch den Einbau von nur 1 % Mg zu erreichen, dass sich AlH_3 über einen Zeitraum von 10 bis 60 h nur zu 1-30 % zersetzt. Die thermische Stabilität von Mg-haltigem AlH_3 lässt sich weiter erhöhen, indem man das Pulver zusätzlich in Hydrazin oder Aminen bei 40 bis $70 \text{ }^\circ\text{C}$ tempert. Dieses derart präparierte AlH_3 ist für den Einsatz in Treibstoffen geeignet [6]. Ciancolo et al. [7] konnten durch Einbau von 0,0005 bis 2,5 % Hg in das AlH_3 -Gitter das Ausgasen von H_2 bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ von 96 auf 2 % senken.

Auch schon während der Synthese kann man die Stabilität von AlH_3 beeinflussen. Gibt man Substanzen wie Phenothiazine oder 2-Mercaptobenzothiazole (I), welche freie Radikale

aufnehmen können, einer AlH_3 -Ether-Lösung bei, so erhöht sich die thermische Stabilität des AlH_3 -Filtrats [8]. Eine andere Methode stabilisiert AlH_3 thermisch, indem AlH_3 aus einer etherischen Lösung mit alkyl- oder arylsubstituierten Silanolen R_3SiOH ausgefällt wird [9].

Auch die Lagerung von AlH_3 bei tiefen Temperaturen zwischen -200 und -50 °C in einer Stickstoffatmosphäre über einen Zeitraum von 4 Monaten verzögert die Zersetzung von AlH_3 im Vergleich zu unbehandelten Proben [10]. Eine weitere Methode zur Stabilisierung zielt darauf ab, wasserlösliche Verunreinigungen aus dem AlH_3 -Gitter zu entfernen. Dazu wird AlH_3 bis zu einigen Tagen in einer $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ Pufferlösung bei pH 6 bis 8 behandelt [11]. Auch dieses Verfahren verzögert die Zersetzung von AlH_3 bei 100 °C. In einem neueren russischen Patent von Golubkov [12] wird beschrieben, dass sich AlH_3 durch Tempern unter einer "Luftatmosphäre" bei ca. 70 °C ebenfalls chemisch stabilisieren lässt. Worauf dieser Temperungseffekt beruht, wird in dem Patent nicht beschrieben.

5 Untersuchung der beschichteten Aluminiumhydrid-Probe

5.1 Handhabung und Thermisches Verhalten

Die oberflächenbehandelte Probe des AlH_3 ließ sich problemlos in der Laborumgebung handhaben, ohne dass eine Reaktion mit Luft oder Feuchtigkeit eingetreten wäre. Das feinpulvrige Material hatte eine leicht rötliche Färbung, während AlH_3 weiß ist.

Das thermische Verhalten des stabilisierten AlH_3 wurde mit DSC und TG untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich dieses AlH_3 erst bei $179,7$ °C vermutlich in Al und H_2 zersetzt. Die Onset-Temperatur der Zersetzung ist ca. 20 °C höher als der Literaturwert von 160 °C [13]. Das Gewicht nimmt dabei um $10,1$ % ab, was dem Gewichtsprozent von H in AlH_3 entspricht. Bei $653,8$ °C schmilzt das verbleibende Aluminium, ca. 7 °C unter dem Schmelzpunkt von reinem Aluminium.

5.2 Mikroskopische Aufnahmen

Die Proben wurden unter dem Lichtmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Abb. 2 und 3 zeigen ausgewählte Aufnahmen der AlH_3 -Partikel. Insgesamt scheint es sich um kompakte durchsichtige Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen und Kanten zu handeln. Auch sind keine Agglomerate, Verwachsungen oder grobe Oberflächendefekte zu erkennen. Die Partikelgröße liegt ungefähr zwischen 3 und 30 μm .

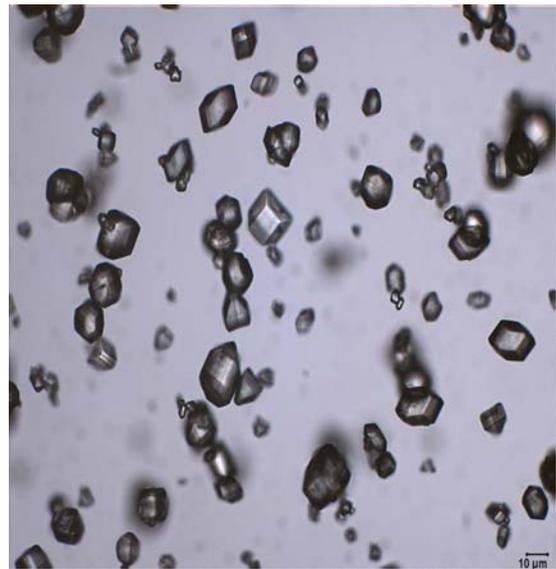
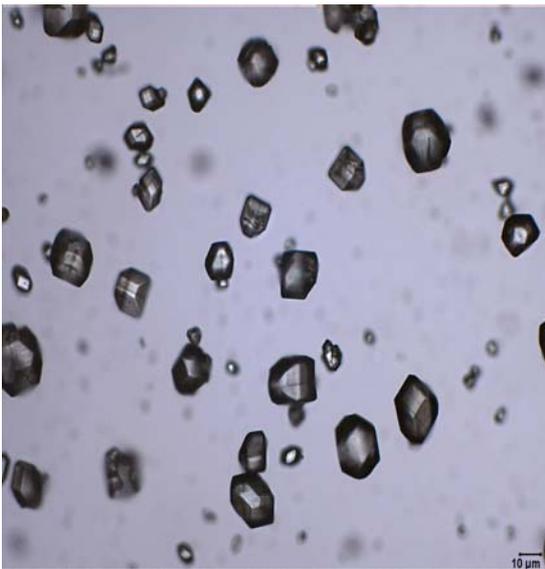


Abb.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von AlH_3

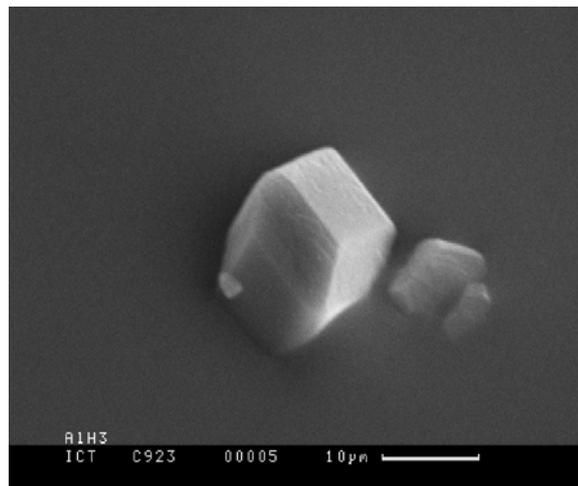
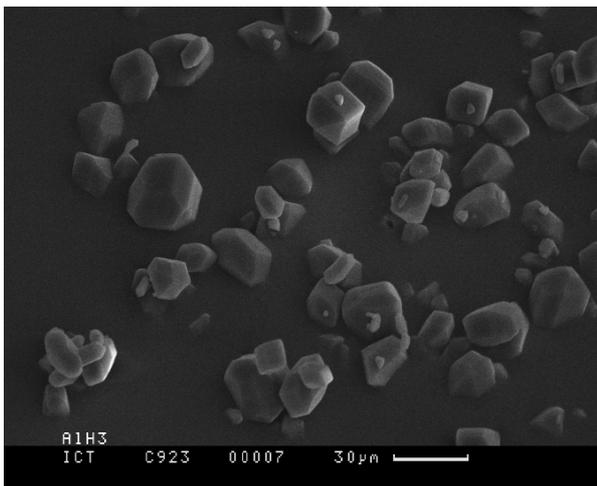


Abb.3: REM Aufnahmen von AlH_3 , die Kristalle besitzen eine kompakte Morphologie mit gut ausgebildeten Flächen und Kanten.

5.3 Dichtebestimmung

Untersuchungen im Gaspyknometer ergaben eine experimentelle Dichte von $\rho = 1,477 \pm 0,000796 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert entspricht der in der Literatur angegebenen Dichte von AlH_3 .

6.4 Phasen- und Elementanalyse

6.4.1 C H N-Analyse

Es war nur Wasserstoff zu 11,28 Gew. % (1. Messung) und 10,98 Gew. % (2. Messung) nachzuweisen. Bei ergänzenden Untersuchungen mit der Mikrosonde ließ sich nur Aluminium nachweisen.

6.4.2 IR-Analyse

Die spektroskopische Untersuchung der AlH_3 Probe ergab das in Abb. 4 dargestellte Diagramm. Referenzdaten aus der Literatur standen nicht zur Verfügung.

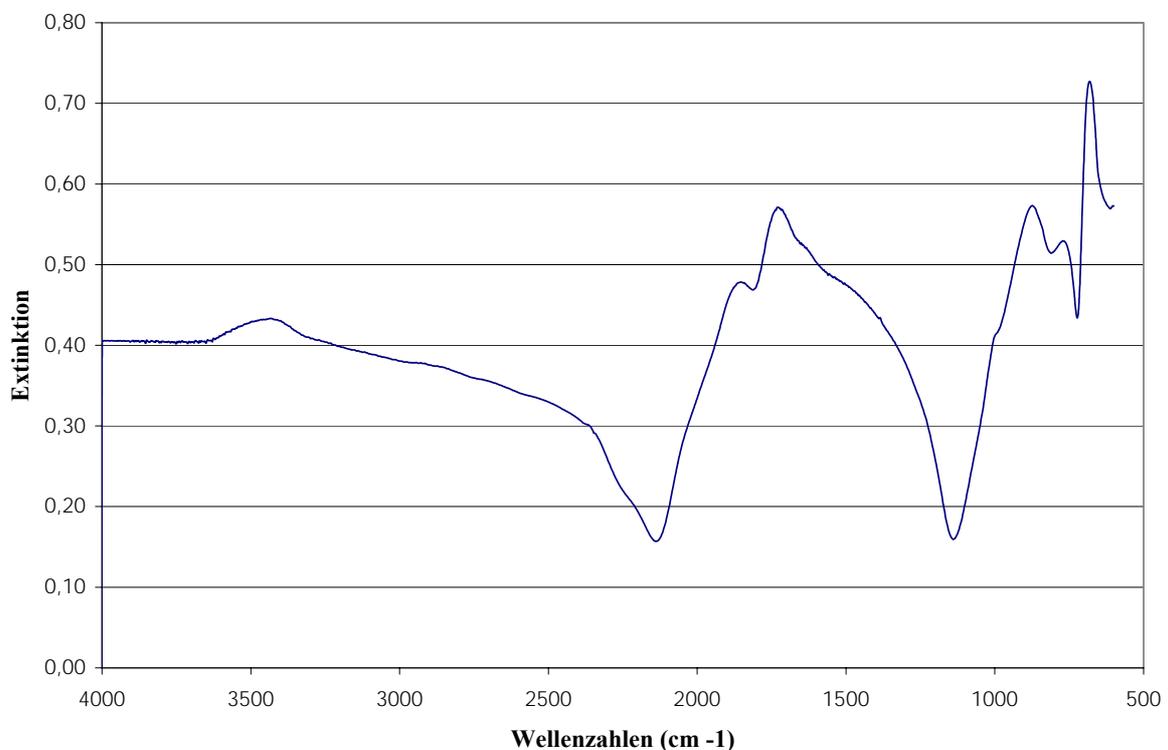


Abb.4: IR-Spektrum von AlH_3 , der Peak bei 3500 cm^{-1} deutet typischerweise eher auf eine OH-Schwingung hin.

6.4.3 Röntgenbeugung

Beugungsmessungen wurden bei RT im Winkelbereich zwischen 10° 2θ und 120° 2θ und einer Schrittweite von $0,02^\circ$ 2θ unter Kupferstrahlung durchgeführt. Das Diagramm wurden mit Hilfe der RIETVELD-Analyse ausgewertet. Abb.5 zeigt ein gemessenes und das anhand der Literaturdaten berechnet und verfeinerte Beugungsdiagramm. Die ermittelten Gitterkonstanten von $a = b = 4,3508 \text{ \AA}$ und $c = 11,8201 \text{ \AA}$ stimmen mit denen des unbehandelten AlH_3 überein.

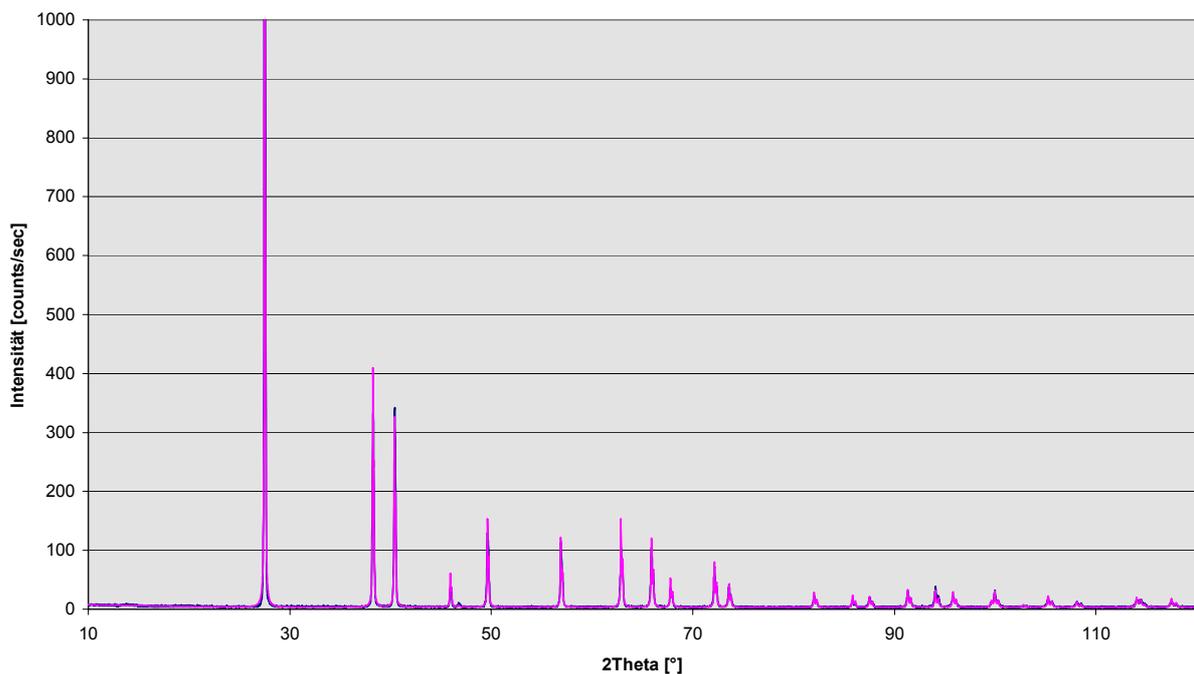


Abb.5: Vergleich des gemessenen und berechneten und verfeinerten Beugungsdiagramms des stabilisierten AlH_3 .

Vergrößert man den Bereich zwischen 10° und 30° 2θ (Abb. 6), so ist eine leichte Untergrundserhöhung bei ca. 14° 2θ festzustellen, die beispielsweise von einer amorphen Beschichtung stammen könnte.

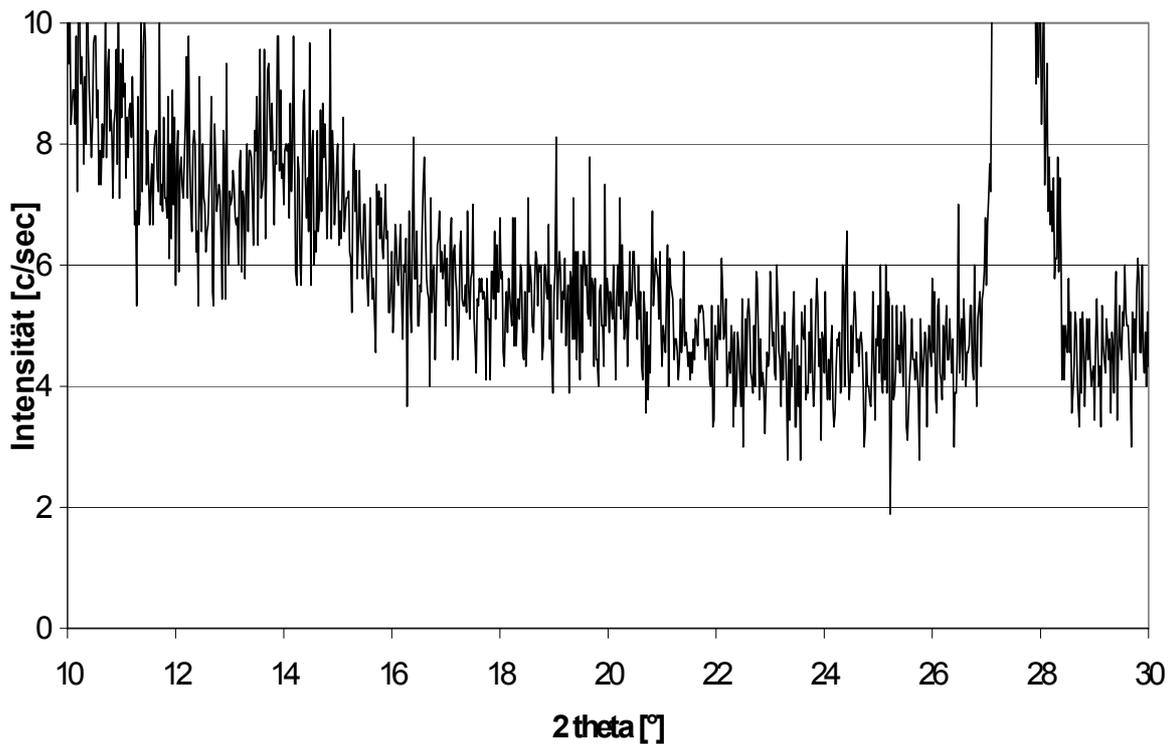


Abb.6: Vergrößerung des Winkelbereichs zwischen 10° und 30 ° 2θ. Bei ca. 14° 2θ ist eine leichte Untergrundserhöhung festzustellen.

Um die Stabilität zu testen, wurden Wiederholungsmessungen einer an Luft gelagerten Probe über einen Zeitraum von mehreren Monaten hinweg durchgeführt. Dabei zeigten sich keine merklichen Veränderungen in den Beugungsdiagrammen. Es wurde daher eine weitere Probe einen Tag lang bei 100 °C in Wasser gekocht und danach im Röntgendiffraktometer gemessen. Es zeigte sich nun ein deutlich verändertes Diagramm. Die Analyse des Beugungsdiagramms ergab ein Gemisch aus $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und 7 Gew. % AlH_3 . Die Analyse der Zersetzungsprodukte gab einen weiteren interessanten Hinweis; Die Untergrunderhöhung bei 14 °2θ stammt vermutlich von einem $\text{AlO}(\text{OH})$ -Reflex.

5.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanische Empfindlichkeit wurde mittels Schlaghammer- und Reibungstests nach BAM ermittelt. Die Untersuchungen ergaben folgende Werte:

Schlagempfindlichkeit:	50 Nm	6 v 6 neg
Reibempfindlichkeit:	240 N	2 v 6 pos
Temperatur: 21 °C, Luftfeuchtigkeit: 37 %		

5.6 Stabilitätsuntersuchung

Stabilitätsuntersuchung mit dem Holland-Test ergaben:

Einwaage [g]:	2
Versuchstemperatur [°C]:	105
Massenverlust [%]:	
0-8 h:	0,8
0-72 h:	8,14
8-72 h:	7,34

Die Untersuchung der Vakuumstabilität und Gasentwicklung [ml] nach 40 h ergab:

Einwaage [g]:	2,5
Temperatur [°C]:	100

Es konnte nach Beendigung des Versuches ein Überdruck gemessen werden, die Probe ist also nicht vakuumstabil und neigt zur Zersetzung.

Weitere Untersuchungen ergaben:

Explosionswärme: Die Probe konnte nicht gezündet werden.

Verbrennungswärme: $40467,076 \pm 2068,475$ J/g

6 Diskussion

AlH_3 ist eine interessante Substanz zur Anwendung in Treib- und Explosivstoffen. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Material sehr reaktionsfreudig ist und in Kontakt mit Luft spontan reagiert. Das vorliegende Material überrascht daher durch seine Handhabbarkeit und Beständigkeit. So wurden selbst nach wochenlanger Lagerung an Luft keine Oxidations- oder Hydratationsprodukte nachgewiesen. Auch ist die Probe bei Wasserlagerung chemisch stabil und reagiert nicht, wie von reinem AlH_3 zu erwarten wäre, zu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Erst bei eintägigem Kochen bei 100°C wandelte sich das vorliegende AlH_3 in ein Gemisch aus $\text{AlO}(\text{OH})$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ um, mit einem Rest von 7 % AlH_3 . Auch die Thermische Analyse lieferte eine unerwartet hohe Zersetzungstemperatur.

Die Ergebnisse deuten insgesamt auf eine effektive Stabilisierung des AlH_3 hin, so dass sich die Frage nach den Stabilisierungsmechanismen stellt. Die Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugung identifizierten das bekannte $\alpha\text{-AlH}_3$ ohne polymorphe Verunreinigungen, so dass eine andere stabile Kristallstruktur auszuschließen ist. Weitere mögliche Mechanismen sind der Einbau von stabilisierenden Additiven in das Kristallgitter oder eine Beschichtung.

Ein Einbau von stabilisierenden Additiven, wie Mg oder Hg, ist aber auszuschließen, da mit der Mikrosonde nur Al nachzuweisen war. Somit scheint eine Beschichtung wahrscheinlich. Von reinem Aluminium ist bekannt, dass eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation und auch vor oxidierenden Säuren schützt. Dieser passivierende Effekt wird bei dem Eloxal-Verfahren angewendet. Es ist denkbar, dass auch das vorliegende AlH_3 durch eine solche passivierende Schicht geschützt ist. Dies würde die vergleichsweise hohe Reibempfindlichkeit von AlH_3 erklären, da durch Reibung eine passivierende Oberflächenschicht entfernt wird, so dass das darunter liegende AlH_3 mit dem Luftsauerstoff reagieren kann. Eine Oberflächenschicht konnte jedoch bislang nicht nachgewiesen werden.

Auf ein amorphes, stabilisierendes Additiv könnte die Untergrundserhöhung in der Röntgenbeugungsmessungen hindeuten. Allerdings kann es sich nicht um ein organisches Polymer handeln, da mit der CHN-Analyse kein Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte.

Einen anderen Ansatz ergaben die Beugungsmessungen, mit denen Al-Hydroxid in der gekochten Probe nachgewiesen wurden. Ist Al-Hydroxid bereits in dem Ausgangsmaterial vorhanden, würde dies die Untergrundserhöhung der Beugungsdiagramme bei $14^\circ 2\theta$ und die OH-Schwingung aus dem IR-Spektrum erklären.

Insgesamt scheint nach aktuellem Stand eine Stabilisierung durch Oberflächencluster von Al-Hydroxiden am wahrscheinlichsten. Das Material könnte nach der Methode von Golubkov [12] (Kapitel 4) durch Tempern an Luftatmosphäre hergestellt worden sein.

7 Literatur

- [1] Petrie, Mark A.; Bottaro, Jeffrey C.; Penwell, Paul E.; Bomberger, David C.; Schmitt, Robert J.; "Synthesis and stabilization of α -polymorph of aluminum hydride for use in rocket propellants"; SRI International, USA, PCT Int. Appl., Patent No. WO 2000076913 (2000), 24 pp.
- [2] Ciancolo, Alfrd D.; Sabatine, Donald J.; Trotz, Samuel I.; "Mercury-containing aluminum hydride composition"; Olin Corp. U.S., Patent No. US 3809587 (1974), 3 pp.
- [3] Brower, F.; Matzek, N.; Reigler, P.; Rinn, H.; Roberts, C.; Schmidt, D.; Snover, J.; Terada, K.; "Preparation and Properties of Aluminum hydride"; J. Am. Chem. Soc, Vol. 98, pp. 2450 (1976).
- [4] Turley, J. W.; Rinn, H. W.; "The Crystal Structure of Aluminum Hydride"; Inorganic Chemistry 8, pp. 18-22 (1969).
- [5] Matzek, Norman E.; Roehrs, Herbert C.; "Stabilization of light metal hydride"; U.S., Patent No. US 3857922 (1975), 4 pp.
- [6] Niles, Earl T.; Seaman, Beverly A. H.; Wilson, Edwin J.; "Stabilization of aluminum hydride"; Dow Chemical Co., USA, U.S., Patent No. US 3869544 (1975), 6 pp.
- [7] Ciancolo, Alfrd D.; Sabatine, Donald J.; Trotz, Samuel I.; "Mercury-containing aluminum hydride composition"; Olin Corp. U.S., Patent No. US 3785890 (1974), 5 pp.
- [8] Ardis, Alan E.; Natoli, Frank S.; "Thermal stability of aluminum hydride through use of stabilizers"; United States Dept. of the Army U.S., Patent No. US 3801707 (1974), 3 pp.
- [9] Roberts, Charles B.; Toner, Darell D.; "Stabilization of light metal hydride"; Dow Chemical Co. U.S., Patent No. US 3803082 (1974), 5 pp.
- [10] Matzek, Norman E.; "Stabilization of aluminum hydride"; Dow Chemical Co. U.S., Patent No. 3852043 (1975), 4 pp.
- [11] Robert, Charles B.; "Stabilization of aluminum hydride"; Dow Chemical Co. U.S., Patent No. US 3821044 (1974), 6 pp.
- [12] Golubkov, A. N.; "Method of increasing thermal stability of aluminum hydride upon storage"; Patent No. RU 2175637
- [13] Hollemann, Wiberg; "Lehrbuch der Anorganische Chemie"; Verlag Walter de Gruyter, (1985).