

文章编号:1006-9941(2022)08-0779-08

## 酸性和有机溶液对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定改性的研究

袁雪玲<sup>1</sup>,李和平<sup>1,2</sup>,庞爱民<sup>3</sup>,唐根<sup>3</sup>,徐星星<sup>3</sup>,刘荟<sup>1</sup>,刘建忠<sup>1</sup>

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 杭州电子科技大学能源研究所, 浙江 杭州 310018;

3. 湖北航天化学技术研究所航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441000)

**摘要:** 为提高 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的稳定性,采用酸性和有机溶液对其进行了处理,通过结构表征、稳定性测试和机械感度测试对比研究了处理前后的样品,探讨了改性对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>释氢性能的影响及改性机理。结果表明,改性方法有效且对样品释氢性能影响微弱,改性后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的释氢损失量不超过1%,起始释氢温度和释氢峰值温度变化不超过 $\pm 3$  °C,最大释氢速率变化不超过20%,其中,氢溴酸处理增强 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>贮存稳定性的效果最好,样品贮存期间释氢量由0.87%降至0.02%。酸性和有机溶液处理能够使样品表面的杂质和缺陷减少,酸性溶液处理的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面形成了无定形氧化铝或氢氧化铝,增强了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的稳定性。相较于有机溶液,酸性溶液在实际应用中更优。

**关键词:** 三氯化铝;稳定性;推进剂;改性机理;机械感度

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021142

## 0 引言

固体推进剂在保持可接受的机械性能、老化特性、成本、可加工性和环保性同时,还需要有良好的能量性能,如高密度、高比冲等特征<sup>[1]</sup>。在固体推进剂的燃烧过程引入氢气可显著提高推进剂的比冲,且氢气燃烧时释放能量快,因此添加金属氢化物改善推进剂性能受到国内外的广泛关注<sup>[2-5]</sup>。

对比不同金属氢化物对推进剂重量比冲、体积比冲、燃料密度、燃烧混合物性质等性能参数的影响,可以发现三氯化铝(AlH<sub>3</sub>)能够显著提高推进剂的比冲<sup>[6]</sup>,美国宇航局通过化学平衡与应用(CEA)计算结果发现,与目前的铝/高氯酸铵/端羟基聚丁二烯

(Al/AP/HTPB)固体推进剂相比,采用AlH<sub>3</sub>替代Al能够使比冲增加10%,火焰温度降低5%<sup>[6]</sup>,因此AlH<sub>3</sub>在固体推进剂中具有很好的应用前景。AlH<sub>3</sub>有 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ 这7种晶型,其中 $\alpha$ 型态的热稳定性<sup>[7]</sup>最佳,具有较高的实用价值。但 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>在常温环境长期贮存中,会发生轻微分解,扩大药柱中裂纹<sup>[8-10]</sup>,降低推进剂性能,因此对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>改性增强其稳定性成为目前研究热点。

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定改性方法主要有表面钝化法、表面包覆法和添加稳定剂等。Chen等<sup>[11]</sup>采用原子层沉积技术在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>颗粒表面沉积纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>使其钝化,通过水热老化试验来研究钝化后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>对水蒸气和氧气的敏感性,发现钝化后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定性明显提高。钝化层使 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>摩擦感度从96%降低至68%,但钝化前后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的释氢速度大致相同,说明钝化层不会影响 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的能量释放能力。Petrie等<sup>[12]</sup>使用不同的酸性溶液(盐酸、硫酸、硼酸等)和有机溶液(甲醇、乙醇、乙醚等)改性处理AlH<sub>3</sub>,对比发现,最优的为盐酸,最佳浓度为10% V/V。酸洗能够去除表面杂质,生成氧化物以提高 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的热稳定性。2008年,刘明星等<sup>[13]</sup>发现经稀酸处理的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>热稳定性最好,5天仅分解0.06%。张志国<sup>[14]</sup>也曾指出通过水洗、酸洗、溶

收稿日期: 2021-05-28; 修回日期: 2021-08-16

网络出版日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51706057); 航天化学动力技术重点实验室开放基金资助(STACPL220181B02-2)

作者简介: 袁雪玲(1995-),女,硕士研究生,主要从事三氯化铝的释氢改性研究。e-mail: yuanxueling2019@163.com

通信联系人: 李和平(1987-),女,副教授(博士后),主要从事微燃烧,高能燃料燃烧特性研究。e-mail: peacelee@hdu.edu.cn

庞爱民,博士,研究员,研究方向为固体推进剂配方与性能研究。e-mail: ppam@tom.com

引用本文: 袁雪玲,李和平,庞爱民,等. 酸性和有机溶液对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定改性的研究[J]. 含能材料, 2022, 30(8): 779-786.Yuan Xue-ling, Li He-ping, Pang Ai-min, et al. Stabilizing Modifications of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> by Acidic and Organic Solution Treatment[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8): 779-786.

液浸泡、有机物浸泡和热处理等方法,使 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面钝化,可提高其稳定性。秦明娜等<sup>[15]</sup>采用溶剂-非溶剂法将硬脂酸均匀包覆在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面,包覆过程中未出现严重的脱氢和氧化现象,说明包覆有效可行。包覆后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的静电感度降低至测试上限5390 mJ时未见发火,静电感度大幅降低,分析原因认为硬脂酸包覆在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的表面所形成的层状蜡物质具有物理隔离作用,降低了外界静电对其刺激。Norman等<sup>[16]</sup>在制备 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的反应混合物中添加稳定剂镁(Mg),使其在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>颗粒的晶格中均匀分散,实验显示,在60℃无水氮气气氛下,添加2%的Mg后, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>需要26天才分解1%,而不添加Mg的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>则只需5天。对比三种方法可以看出,为得到均匀且适合的包覆层,需使用较为复杂的包覆方法,还需要分析包覆剂分解后是否会污染气相产物或影响推进剂的其他组分等;添加稳定剂的方法会使 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的纯度有所下降,影响其在固体推进剂中的性能。相比之下,酸性溶液和有机溶液处理 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>使其表面发生钝化的方法,不仅操作简单,且钝化层不与推进剂组分发生反应,不改变其释氢过程,是比较有效的稳定性改性处理方法。

目前,有关酸性溶液和有机溶液改性 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的研究中,还未见此改性方法对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>释氢性能及机械感度的分析研究,未从微观角度对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的稳定性改性进行深入地机理探讨。为弥补以上不足,本研究使用酸性溶液(盐酸,硫酸,氢溴酸)和有机溶液(无水乙醇,正丁胺,环己烷)这6种改性剂对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>进行处理,并将改性前后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>进行结构表征和贮存稳定性测试、机械感度测试,对比酸性溶液和有机溶液的改性效果,进一步完善酸性溶液和有机溶液处理对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面改性机理的研究,为后续研究 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定改性方法

提供技术指导。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:AlH<sub>3</sub>样品, $\alpha$ 型,湖北航天化学技术研究所提供;盐酸、硫酸、氢溴酸、无水乙醇、正丁胺、环己烷,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

仪器:丹东百特BT-9300ST型激光粒度分布仪;日本日立公司Hitachi SU-70场发射扫描电子显微镜(SEM);英国赛默飞Escalab 250Xi X射线光电子能谱仪(EDS);荷兰PANalytical公司X-Pert PRO型多功能X射线衍射仪(XRD);美国TA公司SDT Q600热重-差示扫描量热仪(TG-DSC),升温速率10℃·min<sup>-1</sup>,N<sub>2</sub>氛围;WL-1型落锤撞击感度仪,执行航天行业标准QJ 3039-1998,采用临界撞击能法给出试样50%爆炸的临界撞击能( $I_{50}$ );WM-1型摩擦感度仪,执行航天行业标准QJ 2913-1997,以爆发百分数( $P$ )表示。

### 1.2 实验过程

使用去离子水将浓盐酸,浓硫酸,浓氢溴酸制备成体积浓度为10% V/V的盐酸(hydrochloric acid)、硫酸(sulfuric acid)、氢溴酸溶液(hydrobromic acid),分别取用50 mL酸性溶液对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品(100 mg)进行浸泡处理,浸泡时间为1 h为最佳。分别取用50 mL环己烷(cyclohexane)、正丁胺(n-butylamine)、无水乙醇(ethanol)这3种有机溶液对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品(100 mg)进行浸泡处理,浸泡时间为24 h为最佳。将酸性溶液和有机溶液浸泡后的样品进行抽滤分离,分离后的样品在50℃下真空干燥2 h,收集得到6种处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品,具体如表1所示,样品回收率为85%~95%。

表1 使用不同改性剂处理后的6种样品

Table 1 Corresponding sample IDs named for 6 samples treated with different modifiers

modifiers	hydrochloric acid	sulfuric acid	hydrobromic acid	cyclohexane	n-butylamine	ethanol
sample ID	A-1	A-2	A-3	O-1	O-2	O-3

### 1.3 贮存稳定性测试方法

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的贮存稳定性通常由Taliani测试<sup>[17]</sup>来表征:利用热分析仪将样品置于体积恒定,标准大气压以及惰性氛围的系统中,恒温60℃下监测样品7 d的TG-DSC曲线变化(因为固体推进剂一般需要在50℃下固化7 d<sup>[18]</sup>),计算 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的分解率,根据分解率的大小来判断样品的贮存稳定性。由于之前相关的研究

中没有增强 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定性的数据研究。为此,本研究采用改进的Taliani测试来获得 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品的贮存稳定性,测试流程如图1所示,具体测试方法为:

1)将处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>均分为2份,一份进行TG分析,使用Proteus热分析软件得到其初始释氢量 $w_1$ ;另一份装入不锈钢真空球磨罐中,抽真空后,再将球磨罐放入60℃恒温箱中7 d,然后进行热重分析,得到其

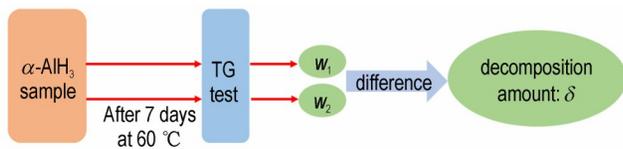


图1 贮存稳定性测试流程图

Fig.1 Flow chart of storage stability test

贮存后释氢量  $w_2$ ;

2) 以贮存期间样品的分解量  $\delta = w_1 - w_2$  来判定其贮存稳定性;

通过对比贮存期间样品分解量  $\delta$ , 分析得到不同的改性剂处理对  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 贮存稳定性的影响规律。

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的机械感度按照 GJB 770B-2005《火药试验方法》测试, 其中摩擦感度测试条件为摆角 45°, 压力 1.5 MPa, 温度为 19 °C, 相对湿度 RH ≤ 50%。撞击感度测试条件为落锤质量为 5 kg, 温度为 22 °C, 相对湿度 RH ≤ 41%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性处理前后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的释氢性能

为研究不同酸性溶液和有机溶液处理  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 对其释氢性能的影响, 对改性处理前后的  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品进行了热重测试, 使用 Proteus 热分析软件对测试结果进行分析, 所得热分解特性参数见表 2。由释氢量  $Q$  可以看出, 酸性溶液和有机溶液处理后对  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的释氢量影响比较小, 其中酸性溶液改性后的  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 释氢损失量平均值为 0.11%, 有机溶液改性处理后为 0.61%, 6 种改性剂中, 硫酸溶液处理后释氢损失量最小, 为 0.1%。使用这 6 种改性剂以及实验方法引起的

表2 改性处理前后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 热分解特性参数Table 2 Thermal decomposition characteristic parameters of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> before and after modification

$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> samples	$Q$ / %	$T_i$ / °C	$T_e$ / °C	$T_p$ / °C	$v_{\max}$ / %·min <sup>-1</sup>
original	9.86	174.9	188.5	182.0	6.87
A-1	9.75	175.4	187.8	181.3	7.75
A-2	9.76	175.8	188.3	182.6	7.57
A-3	9.74	175.9	188.3	181.7	7.79
O-1	9.30	172.3	187.3	181.6	5.86
O-2	9.28	172.2	187.2	180.9	5.72
O-3	9.18	174.2	189.5	183.0	5.66

Note: 1)  $Q$  is the hydrogen release amount. 2)  $T_i$  is the initial temperature of hydrogen release. 3)  $T_e$  is the end temperature of hydrogen release. 4)  $T_p$  is the peak temperature of hydrogen release. 5)  $v_{\max}$  is the maximum hydrogen release rate.

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 释氢损失量较少, 说明此改性手段较为合理。

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 处理前后的起始释氢温度  $T_i$ 、释氢峰值温度  $T_p$  变化微弱: 酸性溶液处理后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的  $T_i$  略高于原样 (不超过 1 °C), 有机溶液处理后略低于原样 (不超过 3 °C); 两者对释氢峰值温度的改变仅在  $\pm 1$  °C 左右。同时, 酸性溶液处理使得释氢速率  $v_{\max}$  略有提高, 有机溶液处理则效果相反: 盐酸, 硫酸, 氢溴酸溶液处理后样品的最大释氢速率分别增加 12.9%, 10.1%, 13.3%, 环己烷, 正丁胺, 无水乙醇溶液处理分别降低 14.7%, 16.7%, 17.6%。可见, 改性处理对  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 热分解特性参数的影响较小, 使用此方法基本不会影响  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的释氢过程, 使其保持原有释氢性能, 在固体推进剂中  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的热分解过程能够在预定状态下发生, 不影响推进剂的相关性能。

### 2.2 处理前后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品的稳定性

通过稳定性实验分析处理前后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品的贮存稳定性, 结果见表 3。改性处理前的原样在贮存期间分解量最大, 为 0.87%, 与文献[17]结果相近。而酸性溶液和有机溶液改性处理后样品分解量明显下降, 表示使用这 6 种稳定剂都能够提高  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的贮存稳定性。其中, 氢溴酸溶液处理后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品的稳定性效果最优, 贮存期间分解量仅 0.02%。有机溶液中无水乙醇提高  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品的贮存稳定性效果最好, 分解量为 0.13%。结合 3.1 节中的热分解特性参数, 这 6 种改性剂中, 氢溴酸溶液的改性效果最佳, 是效果最好的稳定剂。

表3 改性处理前后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 贮存稳定性Table 3 Storage stability of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> before and after modification

$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> samples	$w_1$ / %	$w_2$ / %	$\delta$ / %
original	9.86	8.99	0.87
A-1	9.75	9.37	0.38
A-2	9.76	9.65	0.11
A-3	9.74	9.72	0.02
O-1	9.30	9.13	0.17
O-2	9.28	9.03	0.25
O-3	9.18	9.05	0.13

Note: 1)  $w_1$  is the amount of hydrogen release before storage. 2)  $w_2$  is the amount of hydrogen release after storage. 3)  $\delta$  is the amount of hydrogen released during storage.

### 2.3 处理前后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品机械感度

为了研究酸性溶液和有机溶液处理方法在实际应用中的效果, 将处理前后的  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品 (10%) 与铝

(8%)、高氯酸铵(11%)、六硝基六氮杂异戊兹烷(42%)及其余组分(39%)按照以上质量比采用小型立式混合机充分混合,形成含改性处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的推进剂药浆。在使用的酸性溶液和有机溶液中,由于硫酸溶液和环己烷处理后释氢损失量最小,且考虑到 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品有限,因此选取硫酸溶液和环己烷处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品以及原样,制成3种推进剂药浆(样品I~III)进行感度测试对比,如表4所示。相比于样品I,样品II的摩擦感度值 $P$ 下降48%,临界撞击能下降10%,降感效果十分明显;而样品III的降感效果明显要弱,摩擦感度仅下降15%,临界撞击能下降19%。综合来看,硫酸溶液和环己烷溶液处理能降低样品的机械感度,但硫酸溶液处理降感效果更好。

表4 含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(改性处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>)的固体推进剂药浆的感度

Table 4 Sensitivities of solid propellant containing  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> after modification

Propellant samples	$I_{50} / J$	$P / \%$
I (with original AlH <sub>3</sub> )	8.4	92%
II (with A-1)	9.2	48%
III (with O-1)	10.0	80%

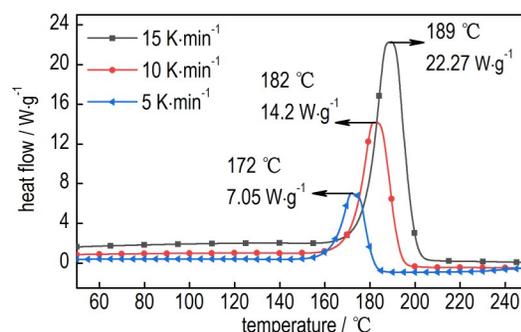
Note: 1)  $I_{50}$  is the impact sensitivity. 2)  $P$  is the friction sensitivity. 3) Samples I - III represent propellant slurry made from untreated, sulfuric acid-treated, and cyclohexane-treated AlH<sub>3</sub> samples.

## 2.4 稳定改性机理分析

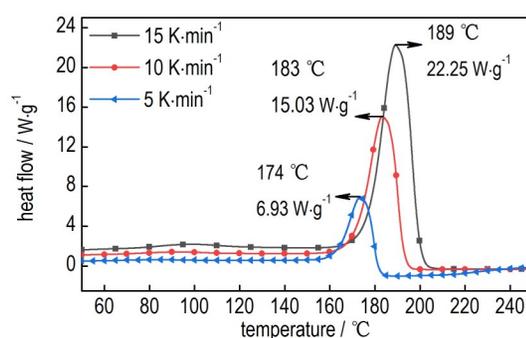
### 2.4.1 反应动力学分析

为进一步探究酸性溶液处理 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>提高其稳定性的作用机理,对处理后的样品进行反应动力学分析。反应动力学的实验测定主要是通过定容法和热分析法实现的,相对于定容法,热分析法可利用等速升温或降温过程进行连续测量,消除了盲区;另外其样品用量小,测量环节少,误差分析简单<sup>[19]</sup>,因此研究选择热分析法中常用的差示扫描量热分析进行研究。

结合3.3节实验结果,硫酸溶液处理改性效果最好,因此N<sub>2</sub>氛围下采用5、10、15 K·min<sup>-1</sup>3种升温速率,对原样和硫酸溶液处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品进行DSC测试,结果如图2所示。由图2可以看出,硫酸处理后的样品的峰值温度增加,说明 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定性增强。依据图2的结果,运用Kissinger公式<sup>[20]</sup>作 $\ln[\beta/(T_p)^2]$ 与 $1/T_p$ 的关系图( $\beta$ 为升温速率, $T_p$ 为吸热峰峰值温度),对所得图像进行线性拟合,通过斜率和截距计算得到 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>原样释氢表观活化能为112.2 kJ·mol<sup>-1</sup>,硫酸处理后的表观活化能为115.3 kJ·mol<sup>-1</sup>,活化能增大,分



a. original sample



b. sulfuric acid treated sample

图2 处理前后 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品的DSC曲线图

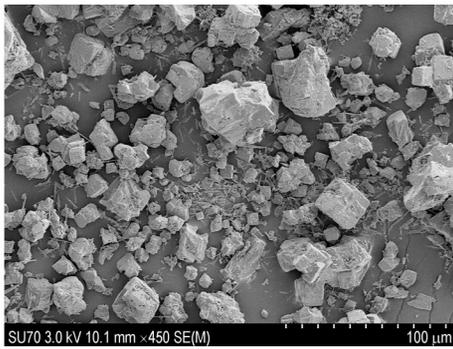
Fig.2 DSC curves of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> samples before and after sulfuric acid treatment

解释氢所需的能量也越高,说明硫酸处理后的样品相对更加稳定。

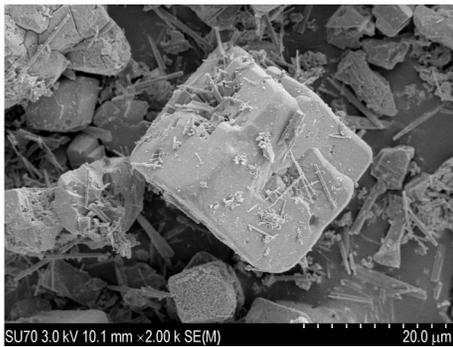
### 2.4.2 微观结构分析

图3为原始 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品的SEM图, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>呈立方体晶型结构,表面存在明显的孔洞缺陷和杂质,以及棒状结构的 $\gamma$ -AlH<sub>3</sub>。将盐酸、氢溴酸、硫酸处理后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>样品进行SEM表征,由于盐酸、氢溴酸溶液处理后的SEM图与硫酸处理后的相似,且硫酸处理后稳定改性效果最好,图4给出硫酸溶液处理后样品的SEM图。在低倍下对比样品处理前后的SEM图像(图3a、图4a),观察到处理后样品中散落杂质明显下降。同时,对比高倍电镜下处理前后样品表面的微观形貌(图3b、图4b),酸性溶液能够去除样品表面吸附的杂质和 $\gamma$ -AlH<sub>3</sub>,使其表面明显变得光滑,且样品团聚增多。新形成的团聚体表面出现纤维状物质,该物质紧密生长在团聚体的表面和缝隙处。

为了解团聚体表面纤维状物质的成分,查阅文献发现,李艳辉<sup>[21]</sup>使用水热法得到纤维状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Niko-li<sup>[22]</sup>研究纯苛性钠溶液和草酸存在下Al(OH)<sub>3</sub>晶体的生长机理,观察到其表面新形成纤维状Al(OH)<sub>3</sub>,推测



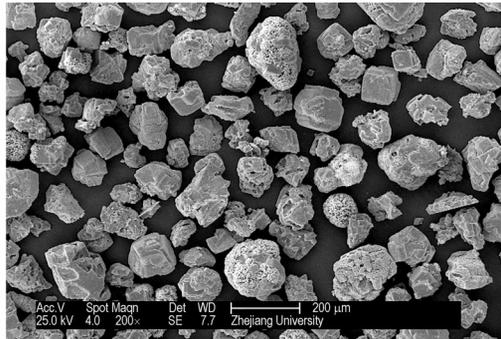
a. 450×



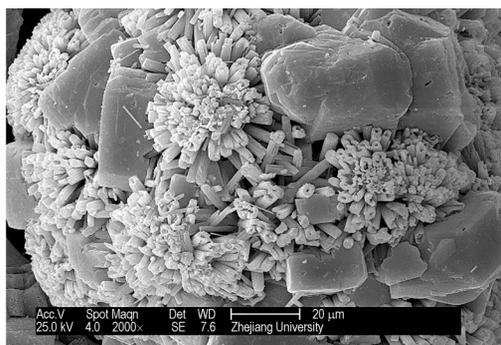
b. 2000×

图3  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 原样的 SEM 图

Fig.3 SEM images taken for the original samples of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>



a. 200×



b. 2000×

图4 硫酸溶液处理后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images taken for the  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> sample treated by sulfuric acid solution

团聚体表面的纤维状物质为无定形的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(OH)<sub>3</sub>。因此,将新形成的团聚体进行 EDS 元素检测,结果见图 5。在同一团聚体上取不同点进行元素含量测定,相比于未覆盖纤维状物质处,覆盖处的 Al 原子数下降 5.58%,O 原子数上升 12.2%,变化比例约为 1:2,说明新生成物质 Al/O 的原子数比例为 1:2。结合图 6 酸性溶液处理后 AlH<sub>3</sub> 样品的 XRD 测试结果,处理前后样品成分未发生明显变化(无定形氧化层无法通过 XRD 测得),Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Al/O 原子数比例 2:3,Al(OH)<sub>3</sub> 中 Al/O 原子数比例 1:3,纤维状物质 Al/O 原子数的比例在此范围内,进一步推测此处物质即为无定

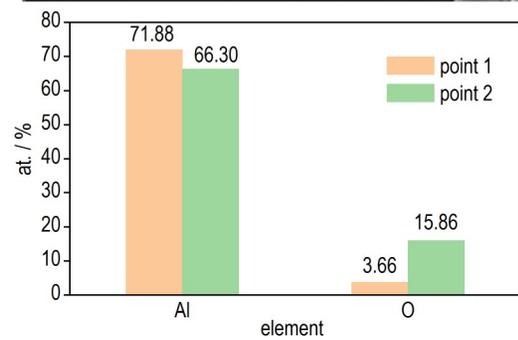
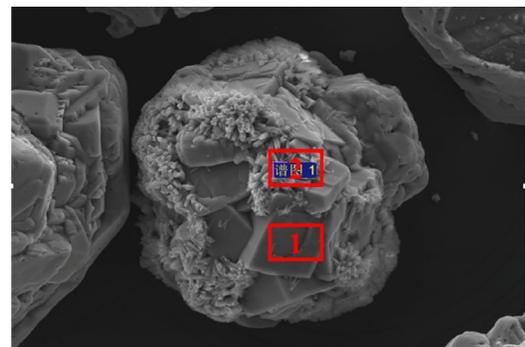


图5 硫酸溶液处理后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品 EDS 图

Fig.5 EDS diagram of the  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> sample treated by sulfuric acid solution

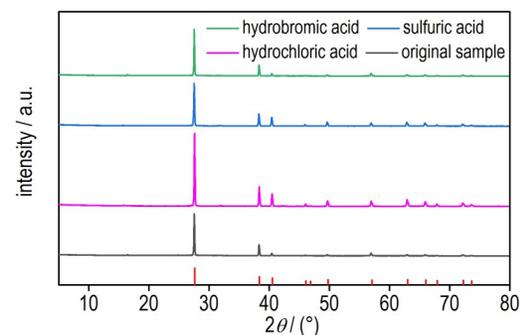


图6 酸性溶液处理前后  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> samples before and after acid solution treatment

形  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [12,23]。根据  $\alpha\text{-AlH}_3$  释氢机理,表面成核反应是控制  $\alpha\text{-AlH}_3$  整体分解速率的决定步骤,在表面裂纹和孔洞等缺陷处会最先形成 Al 的成核位点开始分解释氢 [24]。因此,酸性溶液处理后使得  $\alpha\text{-AlH}_3$  团聚体表面出现大量的无定形  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其紧密覆盖在  $\text{AlH}_3$  团聚体表面孔隙处,减少新形成的团聚体表面缺陷,从而减少  $\text{AlH}_3$  表面成核位点,阻止  $\alpha\text{-AlH}_3$  进入诱导期开始分解释氢,进而使得  $\alpha\text{-AlH}_3$  的稳定性增强。

将在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下真空放置 7 天后的原始  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品与硫酸溶液处理后样品进行电镜测试。在图 7 中可以看出,原始样品表面布满释氢后留下的小孔,而处理后的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品并未观察到孔洞,其表面为致密的鳞片氧化层,说明经由酸性溶液处理后  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品表面形成的钝化层能够使稳定性增强,贮存期间释氢量减少。该结果进一步验证上述结论。

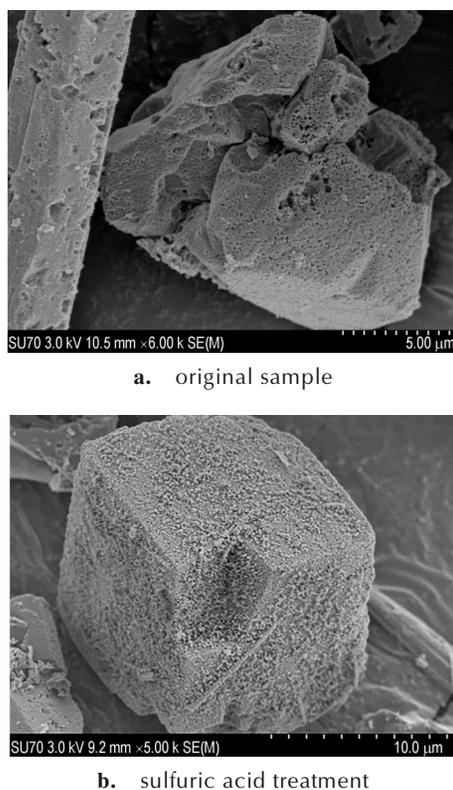


图 7 贮存 7 天后样品的 SEM 图

Fig.7 SEM images of the  $\alpha\text{-AlH}_3$  samples after a 7-day storage

进一步对比图 3b、图 4b,相同放大倍数下,酸性溶液处理后的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品粒径明显增大。而 Ismail 等 [25] 发现氯化物的分解动力学高度依赖于粒径,粒径大于  $150\text{ }\mu\text{m}$  时氢气的完全释放需要约 350 min,但粒径为  $50\text{ }\mu\text{m}$  时只需 90 min,粒径的增加在一定程度上

提高  $\alpha\text{-AlH}_3$  的热稳定性。通过酸性溶液处理后的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品由于团聚现象造成平均粒径增大,进一步增强其稳定性。酸性溶液处理后的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  钝化层及平均粒径增大,两者的耦合作用使  $\alpha\text{-AlH}_3$  的稳定性增强。同时我们发现,相同放大倍数下,观察到盐酸溶液处理后新形成的团聚体的数量最小,推测与酸性强弱有关,酸性越弱,处理后新形成的团聚体的数量越小,结合贮存稳定测试数据,盐酸溶液处理后贮存稳定性相对较差。

同时,为分析有机溶液处理  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品提高其稳定性的作用机理,将有机溶液处理后的样品进行 SEM 表征,图 8 为环己烷处理后  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品的 SEM 图,无水乙醇和正丁胺处理后的 SEM 图与其相似,此处不再重复给出。相比于原始样品(图 3),有机溶液处理后样品表面吸附的杂质和  $\gamma\text{-AlH}_3$  相对减少,表面变得相对光滑,样品表面的杂质和缺陷减少,释氢稳定性增强。但相比于酸性溶液处理后的样品(图 4),有机溶液去除杂质和其他晶型的能力要弱,且未发现无定形氧化铝或氢氧化铝吸附的团聚体出现,有机溶液处理后不会在  $\alpha\text{-AlH}_3$  表面产生  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层,

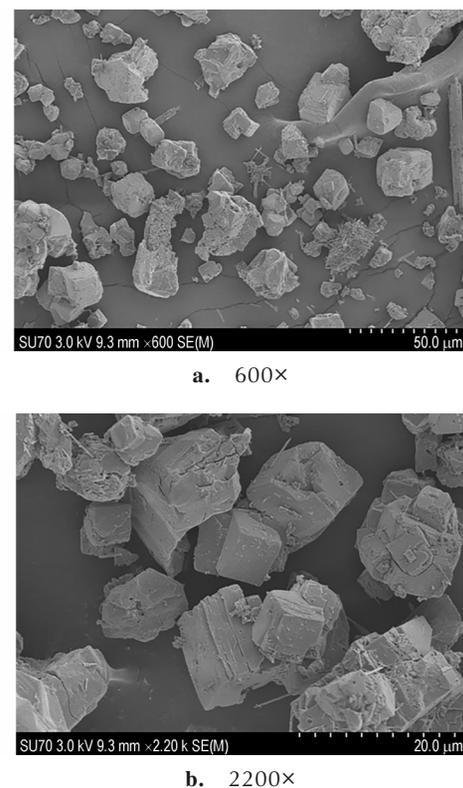


图 8 环己烷处理后  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品的 SEM 图

Fig.8 SEM images of the  $\alpha\text{-AlH}_3$  sample treated by cyclohexane solution

这与文献[12]观察到的结果一致。

通过对比酸性溶液和有机溶液处理  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 后样品的释氢性能、贮存稳定性以及机械感度,发现相比于有机溶液处理,酸性溶液能使  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 表面产生无定形 Al(OH)<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层,使处理后的样品能够更好的保持释氢性能,提高其贮存稳定性,提高其机械感度,在实际应用中可以担任良好的稳定剂。

### 3 结论

使用酸性和有机溶液处理  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>, 研究改性处理后对  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 释氢性能、贮存稳定性和机械感度的影响,结合表征结果分析其作用机理,得到如下结论:

(1)使用酸性和有机溶液对  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品进行改性处理,释氢损失量较小,平均值分别为 0.11% 和 0.61%,说明此方法较为合理。改性处理前后起始释氢温度和释氢峰值温度改变不超过  $\pm 3$  °C,最大释氢速率变化不超过 20%,此方法不影响  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 释氢过程。

(2)使用酸性和有机溶液处理都能提高  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的贮存稳定性,氢溴酸溶液改性效果最佳,贮存期间释氢量由原样 0.87% 降至 0.02%。使用硫酸溶液和环己烷处理能够降低含  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 推进剂的机械感度,其中硫酸溶液处理后摩擦感度从 92% 降至 48%,降感效果明显。

(3)酸性和有机溶液处理  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 样品能够去除其表面杂质,使表面变得光滑,表面缺陷降低甚至消除,稳定性增强;同时,观察到酸性溶液处理后形成的  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 团聚体表面和孔隙处存在着无定形 Al(OH)<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层,提高  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的稳定性。

致谢:感谢国家自然科学基金和航天化学动力技术重点实验室开放基金给予的资助。

#### 参考文献:

- [1] DELUCA L T, MAGGI F, DOSSI S, et al. High-energy metal fuels for rocket propulsion: characterization and performance[J]. *Journal of Fire and Explosives*, 2013, 36(6): 1-14.
- [2] 杨燕京, 赵凤起, 仪建华. 储氢材料在高性能固体火箭推进剂中的应用[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(2): 8-14.  
YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua. Applications of hydrogen-storage materials in high-energy solid rocket propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 8-14.
- [3] 付小龙, 蔚红建, 张崇民. HTPe 推进剂的能量性能研究[J]. *兵器装备工程学报*, 2020, 41(11): 23-28.  
FU Xiao-long, YU Hong-jian, ZHANG Chong-min. Theoretical study on energy characteristics of HTPe propellant[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2020, 41(11): 23-28.
- [4] DELUCA L T, GALFETTI L, SEVERINI F, et al. Physical and ballistic characterization of AlH<sub>3</sub>-based space propellants[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1): 18-25.
- [5] 金磊磊, 刘建忠, 李和平.  $\alpha$ 型三氯化铝点火燃烧特性研究进展[J]. *兵器装备工程学报*, 2018, 39(12): 171-177.  
JIN Lei-lei, LIU Jian-zhong, LI He-ping. Research progress on ignition and combustion characteristics of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(12): 171-177.
- [6] MAGGI F, GARIANI G, GALFETTI L, et al. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1760-1769.
- [7] XU B, LIU J, WANG X. Preparation and thermal properties of aluminum hydride polymorphs[J]. *Vacuum*, 2014, 99: 127-134.
- [8] 姚小龙, 曹一林, 何金选. 固体推进剂高能燃料三氯化铝[J]. *含能材料*, 2004, 12(z1): 161-165.  
YAO Xiao-long, CAO Yi-lin, HE Jin-xuan. Aluminum hydride high energy fuel of solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004, 12(z1): 161-165.
- [9] BAZYN T A, KRIER H, GLUMAC N, et al. Decomposition of aluminum hydride under solid rocket motor conditions[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2007, 23(2): 457-464.
- [10] YU M, XIE W, ZHU Z, et al. Stability, reactivity and decomposition kinetics of surface passivated  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> crystals[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8916-8928.
- [11] CHEN R, DUAN C, LIU X, et al. Surface passivation of aluminum hydride particles via atomic layer deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2017, 35(3): 1-6.
- [12] PETRIE M A, BOTTARO J C, SCHMITT R J, et al. Preparation of aluminum hydride polymorphs, particularly stabilized  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>: US, 6228338[P]. 2000-12-21.
- [13] 刘明星, 何金选, 曹一林. 三氯化铝的合成及性能研究[J]. *固体火箭技术*, 2008(1): 75-78.  
LIU Ming-xing, HE Jin-xuan, CAO Yi-lin. Study on synthesis and properties of aluminum hydride[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008(1): 75-78.
- [14] 张志国, 何伟国, 赵传富, 等. 三氯化铝制备工艺及稳定性研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2010, 8(2): 11-14+19.  
ZHANG Zhi-guo, HE Wei-guo, ZHAO Chuan-fu, et al. Research progress on preparation process and stability of aluminum trihydride[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2010, 8(2): 11-14+19.
- [15] 秦明娜, 张彦, 唐望, 等. 硬脂酸包覆的  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>: 制备及其静电感度[J]. *含能材料*, 2017, 25(1): 59-62.  
QIN Ming-na, ZHANG Yan, TANG Wang, et al.  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> coated with stearic acid: Preparation and its electrostatic sensitivity[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2017, 25(1): 59-62.
- [16] Norman M E, Herbert R C. Stabilization of light metal hydride: US, 3857922[P]. 1974-09-04.
- [17] 蒋周峰, 赵凤起, 张明, 等. 三氯化铝稳定化方法研究进展[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(2): 107-115.  
JIANG Zhou-feng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress in the stabilization of aluminum hydride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 107-115.
- [18] 鲁国林, 夏强, 杜娟. 三苯基铈对高燃速丁羟推进剂的催化固化

- 作用研究[J]. 含能材料, 1999(2): 13-15+19.
- LU Guo-lin, XIA Qiang, DU Juan. Study on catalytic curing effect of triphenylbismuth on high burning rate butylated hydroxy propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 1999(2): 13-15+19.
- [19] 杨福胜, 王玉琪, 孟翔宇, 等. 金属氢化物氢化/脱氢反应动力学测量技术研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(1): 110-116.
- YANG Fu-sheng, WANG Yu-qi, MENG Xiang-yu, et al. Research progress in kinetic measurement technology of metal hydride hydrogenation/dehydrogenation reaction[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(1): 110-116.
- [20] 李艳春. 热分析动力学在含能材料中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- LI Yan-chun. The application of thermal analysis kinetics in energetic materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [21] 李艳辉. 微米级结构氧化铝粉体合成与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- LI Yan-hui. Research on synthesis and application of micro-nano structured alumina powder [D]. Guang Zhou: South China University of Technology, 2014.
- [22] NIKOLI I, BLEI D, RADMILOVI V. Investigation of mechanism of Al(OH)<sub>3</sub> crystal growth[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2009, 87(1): 31-37.
- [23] PARK M, KIM W, KWON Y, et al. Wet synthesis of energetic aluminum hydride[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(10): 1233-1241.
- [24] KATO S, BIELMANN M, IKEDA K, et al. Surface changes on AlH<sub>3</sub> during the hydrogen desorption[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(5): 051912.
- [25] ISMAIL M K, HAWKINS T. Kinetics of thermal decomposition of aluminium hydride; I-non-isothermal decomposition under vacuum and in inert atmosphere (argon) [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 439(1-2): 32-43.

## Stabilizing Modifications of $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> by Acidic and Organic Solution Treatment

Yuan Xue-ling<sup>1</sup>, Li He-ping<sup>1,2</sup>, Pang Ai-min<sup>3</sup>, Tang Gen<sup>3</sup>, Xu Xing-xing<sup>3</sup>, Liu Hui<sup>1</sup>, Liu Jian-zhong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Institute for Energy Studies, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 3. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441000, China)

**Abstract:** In order to improve the stability of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>, acidic and organic solutions were used as modifiers to treat  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>. Through structural characterization, stability test, and mechanical sensitivity test, the properties of samples before and after the treatment were compared and analyzed. The performance on hydrogen release and the corresponding modification mechanisms were compared, and the modifier with a better stabilizing effect was obtained. The experimental results show that the proposed modification methods are effective and have a negligible effect on the hydrogen release properties of the studied samples. The weight loss associated with hydrogen release observed for the modified  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> does not exceed by 1%, and the changes in initial temperature and peak temperature of hydrogen release are less than  $\pm 3$  °C, the maximum hydrogen release rate is not affected by more than 20%. Treatment by hydrobromic acid solution exhibited the best effect on enhancing the storage stability of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>, and the amount of hydrogen release for the studied samples during the storage was found to decrease from 0.87% to 0.02%. It suggests that the acidic and organic solution treatment can reduce the impurities and defects on the surface of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> sample, and the amorphous alumina or aluminum hydroxide are likely to be formed on the surface of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> after the acidic solution treatment which enhances the stability of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>. Compared with organic solutions, the acidic solution treatment shows a better ability to maintain the hydrogen release properties of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>, enhance its storage stability, and reduce mechanical sensitivity, which can be used as a promising modifier in practical applications.

**Key words:** aluminum hydride; stability; propellant; modification mechanism; mechanical sensitivity

**CLC number:** TJ55; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021142

**Grand support:** National Natural Science Foundation of China (No.51706057), Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory Open Fund (No. STACPL220181B02-2)

(责编: 姜梅)