

文章编号: 1006-9941(2017)01-0059-04

硬脂酸包覆的 α -AlH₃: 制备及其静电感度

秦明娜¹, 张彦¹, 唐 望¹, 石 强^{1,2}, 汪 伟¹, 邱少君¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要: 为降低 α -AlH₃ 静电感度, 选用硬脂酸(SA)作为包覆材料, 采用溶剂-非溶剂法对 α -AlH₃ 进行表面包覆。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、X光电子能谱(XPS)、元素分析和扫描电子显微镜(SEM)对包覆前后 α -AlH₃ 的结构和形貌进行表征。按 GJB5891.27-2006 采用静电火花感度仪 JGY-50 III 对包覆前后样品的静电感度进行测试。结果表明: 硬脂酸在 α -AlH₃ 表面形成均匀完整包覆层, 包覆后的 α -AlH₃ 样品晶体结构和形貌均未发生变化, E₅₀ 由未包覆前的 367 mJ 降低至测试上限 5390 mJ 时未见发火, 包覆使其静电感度降低。

关键词: α -AlH₃; 静电感度; 硬脂酸(SA); 溶剂-非溶剂

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.010

1 引 言

α -AlH₃ 是一种典型的高活性材料, 与铝粉相比燃烧热更高, 具有强还原性, 含氢量高, 还可产生气体等特性, 在高能推进剂领域被视为最具有发展潜力的高能添加剂^[1-3]。20世纪70年代, 美国、俄罗斯、欧洲的一些国家就开始了 AlH₃ 的合成和推进剂配方研究^[4-7]。美国对由硝化棉(NC)/二缩三乙二醇二硝酸酯(TMETN)/三氯化铝(AlH₃)/高氯酸铵(AP)组成的配方能量进行计算时发现, AlH₃ 添加的质量分数为 20%~30% 时, 配方的理论比冲保持在 2819~2911 N·s·kg⁻¹^[8-11]。中国航天科技集团四院 42 所刘明星等人^[13] 研究发现 AlH₃ 的摩擦感度和撞击感度略低于或低于 HMX, 但静电感度很高, 这大大制约了其在推进剂中的应用研究。众所周知, 静电感度是评估火炸药在静电环境中安全性的重要参数, 降低材料的静电感度对减少火炸药静电引发人员伤亡的事故有着重大的意义。为此必须对 α -AlH₃ 进行降感处理, 才能用于固体推进剂研究。

目前报道的有关降低 α -AlH₃ 静电感度的方法主要是采用物理混合法在 α -AlH₃ 中添加石墨和铝粉, 研

究结果发现铝粉的加入使静电感度有所降低, 但是石墨的加入并未达到降低静电感度的目的^[12]。物理混合易造成材料组分不均一, 材料的批次质量不稳定, 这给后续的应用研究工作带来极大不便。为此, 本研究采用溶剂-非溶剂法将火炸药常用的包覆材料硬脂酸(SA)均匀包覆于 α -AlH₃ 的表面, 对包覆前后的 α -AlH₃ 进行结构表征并测试了其静电感度, 为进一步开展 α -AlH₃ 在推进剂中的应用提供基础数据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: α -AlH₃, 自制; 硬脂酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限责任公司; 无水乙醇, 分析纯, 成都科龙试剂厂; 去离子水, 自制。

仪器: 美国 Nicolet 公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪; 日本理学公司 DMAX2400 型 X 射线衍射仪(Cu 靶); 荷兰 FEI 公司 Quanta600FEG 场发射扫描电子显微镜; 美国 X 射线光电子能谱分析(Thermo SCIENTIFIC K-Alpha, XPS); 数显恒温磁力油浴锅(郑州科工贸仪器公司); KQ218 超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司), JGY-50 III (J) 型静电感度测试仪。

2.2 实验过程

向 250 mL 三口烧瓶中, 加入 0.3 g 的 α -AlH₃, 再加入 150 mL 去离子水, 超声波作用下分散 30 min; 将 0.003 g 硬脂酸溶解于 20 mL 的无水乙醇中, 得到

收稿日期: 2016-05-24; 修回日期: 2016-07-05

作者简介: 秦明娜(1981-), 女, 助理研究员, 主要从事含能材料制备研究。e-mail: qmn5158@163.com

通信联系人: 邱少君(1971-), 男, 研究员, 主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail: qmn5158@sina.com

硬脂酸的乙醇溶液; 室温下, 将硬脂酸的乙醇溶液缓慢滴加至上述含有 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的悬浮液中。滴加完毕后继续搅拌 2 h。过滤得到灰白色粉末, 50 °C 下真空干燥 2 h 得到包覆后的样品。

2.3 静电感度测试

采用国军标 GJB5891.27-2006 静电感度测试方法对包覆前后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 样品进行静电感度测试。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析 (FT-IR)

对包覆材料硬脂酸以及包覆前后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 进行了红外光谱分析, 结果如图 1 所示。图 1 中曲线 a 为硬脂酸谱线, 2918 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1703 cm^{-1} 为 C=O 键伸缩振动吸收峰; 1464 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 键变形振动吸收峰; 934 cm^{-1} 为 O—H 键面外弯曲振动吸收峰。图 1 曲线 b $\alpha\text{-AlH}_3$ 谱线: 1719 cm^{-1} 是 Al—H 键的伸缩振动吸收峰; 868 cm^{-1} 是 Al—H 键的面外弯曲振动吸收峰; 677 cm^{-1} 是 Al—H 键的面内弯曲振动吸收峰。曲线 c 显示, 包覆后 $\alpha\text{-AlH}_3$ 红外图谱在 2918, 2850 cm^{-1} 处出现了硬脂酸的特征峰, 在 1705, 868, 772 cm^{-1} 和 677 cm^{-1} 处的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 特征吸收峰没有变化, 说明 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面包覆有硬脂酸。

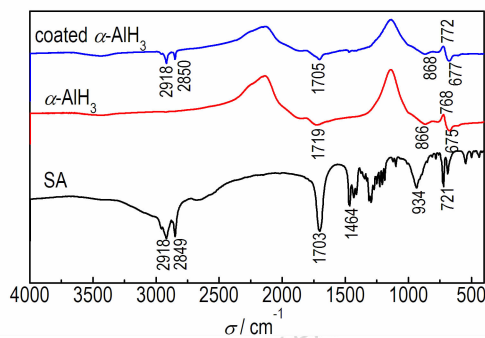


图 1 硬脂酸及 $\alpha\text{-AlH}_3$ 包覆前后的 FT-IR 图

Fig. 1 FT-IR spectra of SA and $\alpha\text{-AlH}_3$ before and after coating

3.2 X 射线衍射分析 (XRD)

对包覆前后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 包覆前后样品在 2θ 为 27.84°、38.58°、40.72°、46.1°、49.96°、57.26°、63.26°、66.26°、68.14°、72.48°、73.84° 处均出现 $\alpha\text{-AlH}_3$ 所具有的特征衍射峰^[12-15], 与包覆前的 $\alpha\text{-AlH}_3$

相比, 曲线包覆后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 没有出现新的衍射峰, 这说明附着在 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面的硬脂酸并未改变 $\alpha\text{-AlH}_3$ 物相结构。

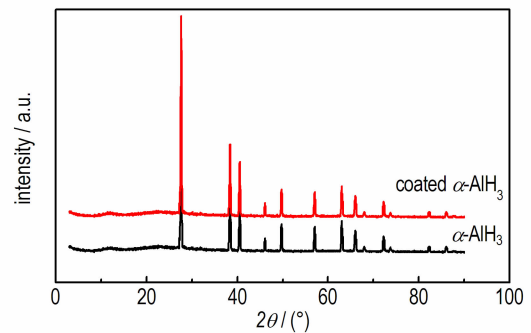


图 2 $\alpha\text{-AlH}_3$ 包覆前后的 XRD 光谱

Fig. 2 XRD patterns of $\alpha\text{-AlH}_3$ before and after coating

3.3 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

采用光电子能谱 (XPS) 对包覆前后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面组分进行分析, 结果见图 3 和表 1。图 3 显示, 包覆前后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面的元素种类未发生变化, 均为 C、Al、O 三种元素。但是峰的强度都发生了不同程度的变化, C 1s 峰的强度明显增强, 说明 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面包覆的硬脂酸中的碳元素所致, 与之相应的 O 1s 峰和 Al 2p 的强度明显降低。同时从表 1 可以更具地看到 C 1s 元素的含量由 40.89% 增加到 80.50%, 相应的 O 元素和 Al 元素含量降低, 说明 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面包覆有硬脂酸。

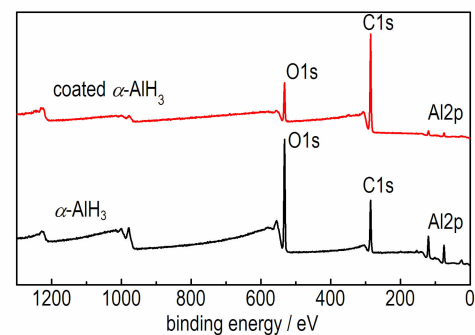


图 3 $\alpha\text{-AlH}_3$ 包覆前后的光电子能谱图

Fig. 3 XPS patterns of $\alpha\text{-AlH}_3$ before and after coating

表 1 $\alpha\text{-AlH}_3$ 包覆前后的表面元素分析结果

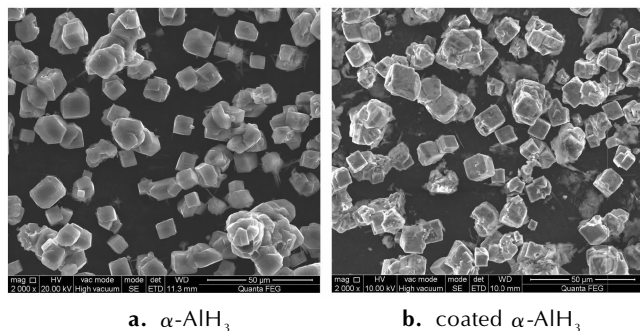
Table 1 Surface element analysis results of $\alpha\text{-AlH}_3$ before and after coating

samples	Al 2p	C 1s	O 1s	%
$\alpha\text{-AlH}_3$	23.27	40.89	35.83	
$\alpha\text{-AlH}_3$ coated by SA	5.57	80.50	13.44	

3.4 扫描电镜 (SEM) 分析

采用扫描电镜 (SEM) 对包覆前后的 α -AlH₃ 形貌进行分析, 结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 包覆前后 α -AlH₃ 的形貌未发生较大变化, 均为立方体, 粒度大约为 10 ~ 25 μm , 从图 4 中可以看出包覆层较均匀, 包覆材料并没有改变 α -AlH₃ 的晶体形貌, 这与上述 XRD 分析的晶型未发生变化结果一致。

a. α -AlH₃b. coated α -AlH₃图 4 包覆前后 α -AlH₃ 的 SEM 图Fig. 4 SEM images of α -AlH₃ before and after coating

由于 α -AlH₃ 粒度很小, 整个实验过程是在大量水中进行, 还涉及到加热干燥等步骤, 易导致表面严重的脱氢和氧化现象, 为此采用元素分析仪分析包覆前后样品的氢含量, 采用化学滴定法分析铝含量, 结果见表 2。由表 2 结果可见, 包覆前后 α -AlH₃ 未出现严重的脱氢和氧化现象。

表 2 α -AlH₃ 包覆前后的元素分析结果Table 2 Elemental analysis results of α -AlH₃ before and after coating

samples	H	Al 2p
α -AlH ₃	9.74	90.09
α -AlH ₃ coated by SA	8.92	89.50

3.6 静电感度测试

采用国军标 GJB5891.27-2006 静电感度测试方法对包覆前后 α -AlH₃ 样品进行静电感度测试, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, 包覆前的 α -AlH₃ 样品静电感度较高, 为 367 mJ, 包覆后的 α -AlH₃ 样品在 E_{50} 由包覆前的 367 mJ 降低至测试上限 5390 mJ 时未见发火, 可见, 包覆硬脂酸可使 α -AlH₃ 静电感度降低。分析原因为, 硬脂酸在 α -AlH₃ 表面形成的层状蜡状物质可起到物理隔离作用, 降低了外界静电对其刺激, 所以静电感

度大幅度降低。

表 3 α -AlH₃ 包覆前后的静电感度Table 3 Electrostatic sensitivity of α -AlH₃ before and after coating

samples	capacity / μF	positive		negative	
		V_{50} / kV	E_{50} / mJ	V_{50} / kV	E_{50} / mJ
AlH ₃	0.1	2.71	367	2.66	354
α -AlH ₃ coated by SA	0.22	-	-	-	-

Note: "-" no value.

4 结论

(1) 选用硬脂酸为包覆材料, 采用溶剂-非溶剂法, 对 α -AlH₃ 进行包覆降感, 通过 FT-IR、XRD、XPS 和 SEM 等对包覆前后 α -AlH₃ 的结构和形貌进行表征, 结果表明包覆层较均匀, 包覆效果较好, 并未改变本体材料的结构。

(2) 包覆后的 α -AlH₃ 样品在试验的条件下对静电刺激无反应, E_{50} 由未包覆前的 367 mJ 降为对静电感度刺激无反应, 静电感度大幅度降低。

参考文献:

- [1] Eisenreich N, Weriser V, Koleczko A, et al. On the oxidation of AlH₃ as a component to be used in rocket propellants [C] // Thirrol. European Combustion Meeting, Crete, Greece. 2007.
- [2] Bakum S I, Kuznetsova S F, Kuznetsov N T. Method for the preparation of aluminum hydride [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 12(55): 1830-1832.
- [3] Graetz J, Reilly J J. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future [J]. *Alloys and Compounds*, 2011, 509(2): 517-528.
- [4] Volker W, Norbert E, Andresa K, et al. On the oxidation and combustion of AlH₃ a potential Fuel for rocket propellants and gas generators [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(3): 213-221.
- [5] Graetz J, Reilly J J. Decomposition kinetics of the AlH₃ polymorphs [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(47): 22181-22185.
- [6] Deluca I T, MAGGI F, Dossi S, et al. High-energy metal fuels for rocket propulsion: characterization and performance [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(6): 1-14.
- [7] Saitoh H, Okajima Y, Yoneda Y, et al. Formation and crystal growth process of AlH₃ Al-H system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1-2): 25-28.
- [8] Brinks H W, Istad-Lem A, Hauback B C. Mechanochemical synthesis and crystal structure of α' -AlD₃ and α -AlD₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(51): 25833-25837.
- [9] Petrie M A, Bottaro J C, Schmitt R J, et al. Preparation of α -aluminum hydride polymorphs, particular stabilized α -AlH₃: USP 6228338 [P], 2001.

- [10] York B L, Kazuji T. Preparation of nonsolvated aluminum hydride: USP 3843774[P], 1974.
- [11] Volker W, Norbert E, Andresa K, et al. On the oxidation and combustion of AlH_3 a potential fuel for rocket propellants and gas generators[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(3): 213–221.
- [12] Bulychev B M, Verbetskii V N, Storozhenk P A O. “Direct” synthesis of unsolvated aluminum hydride involving Lewis and Bronsted acids[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(7): 1000–1005.
- [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, 31(1): 75–78.
LIU Ming-xing, HE Jin-xuan, CAO Yi-lin. Study on synthesis and properties of aluminum hydride (alane) [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(1): 75–78.
- [14] 秦明娜, 张彦, 汪伟, 等. $\alpha\text{-AlH}_3$ 的合成及热分解动力学[J]. 固体火箭技术, 2013, 31(1): 75–78.
QIN Ming-na, ZHANG Yan, WANG Wei, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of $\alpha\text{-AlH}_3$ [J]. *Journal of solid Rocket Technology*, 2008, 31(1): 75–78.
- [15] 朱朝阳, 马煜, 张素敏, 等. 杂质晶型对 AlH_3 样品稳定性和安全性影响的研究[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 637–640.
ZHU Zhao-yang, MA Yu, ZHANG Su-min, et al. Effects of phase impurity on stability and security of aluminum hydrid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 637–640.

$\alpha\text{-AlH}_3$ Coated with Stearic Acid: Preparation and its Electrostatic Sensitivity

QIN Ming-na¹, ZHANG Yan¹, TANG Wang¹, SHI Qiang^{1,2}, WANG Wei¹, QIU Shao-jun¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065 China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemocals, Xi'an 710065, China)

Abstract: To reduce the electrostatic sensitivity of $\alpha\text{-AlH}_3$, $\alpha\text{-AlH}_3$ was coated by the solvent-nonsolvent method using stearic acid (SA) as coating material. The crystal structure and morphology of samples before and after coating were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM). The electrostatic sensitivity of $\alpha\text{-AlH}_3$ samples before and after coating was measured by JGY-50 III type static spark sensitivity tester according to GJB5891.27–2006 method. Results show that a complete, uniform coating layer of SA is formed on the surface of $\alpha\text{-AlH}_3$. The crystal structure and morphology of the sample after coating are not changed. When the spark energy required for 50% initiation probability (E_{50}) decreases from 367 mJ before coating to test limit 5390 mJ, the fire does not occur. The coating makes the electrostatic sensitivity reduce.

Key words: $\alpha\text{-AlH}_3$; electrostatic sensitivity; stearic acid (SA); solvent-nonsolvent

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.010



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特主办“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部