

文章编号: 1006-9941(2025)08-0940-20

## 三氯化铝的制备与应用研究进展

刘亚君, 暴利军, 白瑞, 莫南芳

(内蒙古合成化工研究所 航天化学能源全国重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010010)

**摘要:** 三氯化铝( $\text{AlH}_3$ )具有含氢量高、燃烧热值高、燃气分子量低等优点, 一直被视为复合固体推进剂及炸药等领域理想高能燃料之一。研究系统综述了 $\text{AlH}_3$ 的制备方法、稳定化改性及应用研究进展, 基于晶型控制、粒径调控、纯度优化等不同维度对比分析不同制备方法优劣特性, 归纳总结了 $\text{AlH}_3$ 稳定化技术的最新研究动态及含 $\text{AlH}_3$ 固体推进剂在体系相容性、燃烧性能等方面的研究现状, 探讨了 $\text{AlH}_3$ 未来工程化应用面临的挑战, 并对 $\text{AlH}_3$ 作为高能燃料亟需开展的研究方向进行了展望: 重点开展液相合成路径合成参数高通量筛选、转晶多相体系传热精准调控、合成过程安全控制研究, 实现高品质 $\text{AlH}_3$ 安全放大制备; 开展 $\text{AlH}_3$ 稳定化多尺度建模和性能预测, 推动稳定化工作由“经验试错”向“智能设计”转型; 多尺度解析 $\text{AlH}_3$ 的湿热稳定性及与推进剂组分相容性, 开展适配推进剂材料体系的设计与筛选, 依靠材料体系创新解决根源问题。

**关键词:** 三氯化铝; 制备方法; 稳定化改性; 固体推进剂

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025147

### 0 引言

能量是复合固体推进剂发展的主线, 高能化始终是复合固体推进剂追求的终极目标之一<sup>[1-3]</sup>。新型金属基高能燃料(如 Al-Li 粉、金属氢化物等)的开发已成为提升固体推进剂能量性能的重要研究方向<sup>[4-5]</sup>。 $\text{AlH}_3$ 作为一种高活性金属燃料, 其氢含量 10.08%, 储氢密度高达  $148 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[6-8]</sup>, 与铝粉相比具有燃烧热值高、燃气平均分子量低等优点<sup>[9-10]</sup>。研究表明, 与传统的端羟基聚丁二烯/高氯酸铵/铝粉(HTPB/AP/Al)推进剂体系相比, 采用 $\text{AlH}_3$ 部分取代 Al 粉可使推进剂的比冲提升约 10%, 且能够降低绝热火焰温度和减少燃烧残渣累积, 有效提升了发动机工作的安全性<sup>[11-13]</sup>。

$\text{AlH}_3$ 是一种多晶型物质, 主要有  $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$  七种晶型<sup>[14-15]</sup>, 不同晶型的热力学稳定性具有明显差异<sup>[16]</sup>。 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 呈现出 Al-H 极性共价键组成的层状结构, 相邻 Al 原子通过与 H 原子共享电子桥连形成

Al-H-Al 键, 这种独特的键合方式使得  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  成为一种相对稳定的晶体形式, 在 高能燃料领域最具应用价值<sup>[17-19]</sup>。然而, 现有的制备方法在实现  $\text{AlH}_3$  晶型控制、粒径调控、纯度优化及工艺经济性等目标协同优化方面仍面临严峻挑战。此外,  $\text{AlH}_3$  长期贮存的热力学不稳定性极易造成推进剂内部产生裂纹<sup>[20-21]</sup>, 且与推进剂组分相容性差等问题也会导致推进剂加速老化<sup>[22]</sup>, 进一步制约了其在固体推进剂中的工程化应用。

基于此, 本研究旨在对  $\text{AlH}_3$  制备方法、稳定化改性及基础应用研究进行综述, 聚焦不同制备方法对  $\text{AlH}_3$  晶型、粒径及纯度的精准调控策略, 着重分析了不同制备方法的优劣特性, 系统梳理了  $\text{AlH}_3$  稳定化改性前后分解温度、活化能及分解速率等核心参数性能差异, 归纳总结了含  $\text{AlH}_3$  固体推进剂在体系相容性、燃烧性能、能量性能等方面的研究现状, 提出今后  $\text{AlH}_3$  工程化应用亟待解决的关键问题, 以为相关研究提供技术参考。

### 1 三氯化铝的制备

$\text{AlH}_3$  的制备方法主要包括液相合成法<sup>[23-24]</sup>、固相合成法<sup>[25-26]</sup>及直接合成法<sup>[27-28]</sup>, 研究从晶型控制、粒径调控、纯度优化几个关键维度对不同制备方法进行了对比分析。

收稿日期: 2025-06-12; 修回日期: 2025-08-17

网络出版日期: 2025-08-25

作者简介: 刘亚君(1998-), 女, 助理工程师, 主要从事含能材料研究。e-mail: 13947685798@163.com

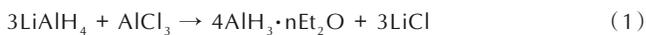
通信联系人: 暴利军(1984-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料研究。e-mail: 15326085197@163.com

引用本文: 刘亚君, 暴利军, 白瑞, 等. 三氯化铝的制备与应用研究进展[J]. 含能材料, 2025, 33(8):940-959.

LIU Ya-jun, BAO Li-jun, BAI Rui, et al. Recent Progresses on Synthesis and Application of Aluminum Trihydride[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(8):940-959.

### 1.1 液相合成法

液相合成法是指在有机溶剂中通过复分解反应制备的方法。1947年,Finholt等<sup>[29]</sup>首次在乙醚溶剂中利用 $\text{AlCl}_3$ 与 $\text{LiH}/\text{LiAlH}_4$ 的反应成功制备 $\text{AlH}_3$ ,但由于该方法制得的产物主要以不稳定的溶剂络合物( $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ )形式存在,严重制约了其在推进剂等领域的实际应用。直至1976年,Brower等<sup>[30]</sup>提出了具有里程碑意义的非溶剂化 $\text{AlH}_3$ 制备方法—Brower法,该方法主要分为初级还原反应和脱醚转晶反应两步制备工艺,具体过程为:首先将 $\text{LiAlH}_4$ 和 $\text{AlCl}_3$ 置于乙醚介质中发生反应生成 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 络合物和 $\text{LiCl}$ 沉淀(反应式1);随后在高温条件下脱除 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 乙醚配体生成 $\text{AlH}_3$ (反应式2)。该项成果解决了 $\text{AlH}_3$ 稳定化制备的关键技术难题,为后续液相合成 $\text{AlH}_3$ 奠定了重要的技术基础。



#### 1.1.1 Brower法

初级还原反应和脱醚转晶反应作为“Brower法”的关键控制步骤,直接影响 $\text{AlH}_3$ 的晶体结构与本征性能。研究人员系统研究了脱醚转晶反应中的转晶方法、转晶时间、转晶温度、结晶促进剂及初级还原反应中的反应物化学计量比、乙醚溶剂用量及醚合物中乙醚配体含量等关键参数与 $\text{AlH}_3$ 晶型纯度、粒径尺寸及微观结构之间的构效关系。

脱醚转晶方法主要包括固相甲苯法、溶液甲苯法和固相真空转晶法。基于甲苯法的转晶技术是利用高沸点甲苯溶剂实现配体脱除和晶型转化;固相真空转晶技术则是利用真空条件下的固态反应机制实现配体脱除和晶型转变。冯连芳等<sup>[31]</sup>研究了不同脱醚转晶方法对 $\alpha\text{-AlH}_3$ 产品特性的影响机制,发现不同的转晶方法显著影响 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的晶体形貌和粒径分布,固相真空转晶法制备的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 粒径约为500 nm,但稳定性较差;液相甲苯法制备的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 粒径约为10  $\mu\text{m}$ ,晶

体表面附着较多碎屑状未完全脱醚的 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 和未长大的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 晶核,晶体形貌规整性较差;固相甲苯法制备 $\alpha\text{-AlH}_3$ 粒径约为1  $\mu\text{m}$ ,晶体形貌较为规整。

反应温度和反应时间直接影响 $\text{AlH}_3$ 的微观晶型和晶型纯度。张永岗等<sup>[32-33]</sup>利用固相甲苯法研究了脱醚温度与时间对产物晶型及纯度的影响,研究发现,85~90  $^\circ\text{C}$ 转晶2~3 h会显著促进 $\gamma\text{-AlH}_3$ 向 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的转变,过高反应温度和过长反应时间都会导致 $\text{AlH}_3$ 的分解。初级还原反应生成的 $\text{LiCl}$ 通过吸附部分 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 直接导致反应产率下降,李强等<sup>[34]</sup>将 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}/\text{LiCl}$ 混合粉末直接置于甲苯溶液中脱醚转晶,再经酸洗后成功制备 $\alpha\text{-AlH}_3$ 。研究发现,90  $^\circ\text{C}$ 的转晶条件会明显引发 $\text{AlH}_3$ 的热分解,85  $^\circ\text{C}$ 脱醚转晶2 h是最优的工艺条件。关智航等<sup>[35]</sup>利用溶液甲苯法制备了 $\alpha\text{-AlH}_3/\gamma\text{-AlH}_3/\alpha'\text{-AlH}_3$ (图1),发现精确调控转晶温度可实现不同晶型 $\text{AlH}_3$ 的定向合成,60~70  $^\circ\text{C}$ 反应条件下可制得 $\gamma\text{-AlH}_3$ ,70~80  $^\circ\text{C}$ 反应条件下可制得 $\alpha\text{-AlH}_3/\alpha'\text{-AlH}_3$ 混合晶型。刘海镇等<sup>[36]</sup>在 $\text{LiAlH}_4$ 存在下60~77  $^\circ\text{C}$ 脱醚约4 h制得了单一晶型的 $\gamma\text{-AlH}_3$ ,过量 $\text{LiAlH}_4$ 和 $\text{LiBH}_4$ 和65~75  $^\circ\text{C}$ 脱醚6 h可显著提高 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的收率。

结晶促进剂通过减小液体表面张力促进溶质分子在结晶界面的均匀分布,使得晶体各晶面的生长速率趋于平衡,最终得到结晶度高且形貌规整的产物<sup>[37]</sup>,常见的结晶促进剂包括聚硅氧烷、石墨烯及 $\text{AlH}_3$ 晶种等。刘浏等<sup>[38]</sup>将 $\text{LiAlH}_4$ 甲苯溶液与聚硅氧烷甲苯溶液混合均匀,在60~80  $^\circ\text{C}$ 条件下向上述混合液中缓慢滴加 $\text{AlCl}_3$ ,一步法制备了粒径2~30  $\mu\text{m}$ 、纯度>90%的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 。研究发现,引入结晶促进剂显著降低了转晶温度,提高了转晶速率。开永茂等<sup>[37]</sup>研究发现转晶过程中添加适量的结晶促进剂聚二甲基硅氧烷,可显著促进 $\alpha\text{-AlH}_3$ 由片状晶体<sup>[32]</sup>转变为更为规整的立方型晶体。任明安等<sup>[39]</sup>通过向 $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ 混合液中加入结晶促进剂石墨烯甲苯溶液,成功制备了粒径5~20  $\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-AlH}_3$ ,发现石墨烯降低了转晶温度并缩短了脱醚时间。

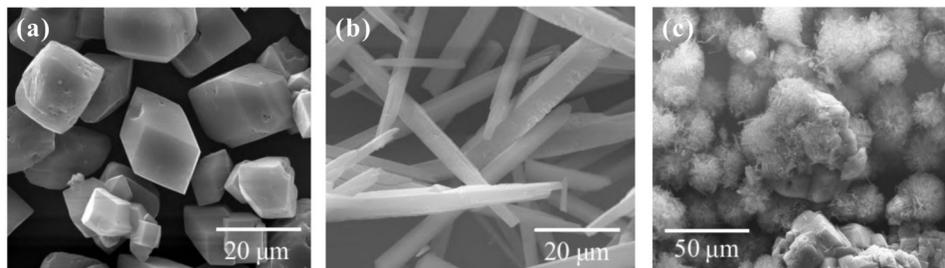


图1 (a) $\alpha\text{-AlH}_3$ ; (b) $\gamma\text{-AlH}_3$ ; (c) $\alpha'\text{-AlH}_3$ 扫描电子显微镜(SEM)图像<sup>[35]</sup>

Fig.1 SEM images of (a)  $\alpha\text{-AlH}_3$ , (b)  $\gamma\text{-AlH}_3$  and (c)  $\alpha'\text{-AlH}_3$ <sup>[35]</sup>

晶种作为一种结晶促进剂能促进所需晶体的优先生长, 提高晶体纯度与粒径<sup>[40]</sup>。张健等<sup>[41]</sup>探究了结晶促进剂— $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 晶种的引入对产物晶体结构及微观形貌的影响。如图2所示, 未添加晶种制得的 $\text{AlH}_3$ 为不规则的 $\alpha'$ 、 $\gamma$ 型晶体混合物, 而添加7.5%晶种时可制得表面致密光滑的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 。研究发现, 晶种的添加为 $\text{AlH}_3$ 分子提供了有序的晶体表面吸附位点, 降低了 $(\text{AlH}_6)_n$ 分子的成核势垒, 促进了 $(\text{AlH}_6)_n$ 分子快速有序形成规整晶体。因此, 结晶促进剂不仅可以调控 $\text{AlH}_3$ 结晶动力学, 还可以影响晶体形貌与结构规整性, 所以选择合适的结晶促进剂是制备高品质 $\text{AlH}_3$ 重要技术途径之一。

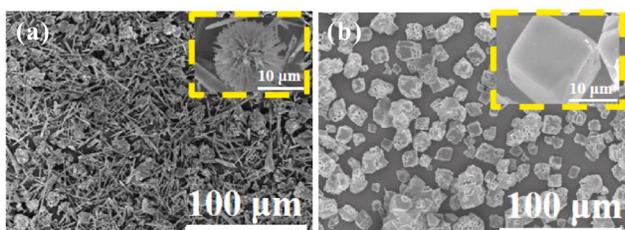


图2 (a)未加入晶种的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ ; (b)加入7.5%晶种的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  SEM图像<sup>[41]</sup>

Fig.2 SEM images of  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  (a) without crystal seed and (b) with 7.5% crystal seed<sup>[41]</sup>

$\text{AlH}_3$ 的本征性能不仅取决于脱醚转晶过程关键参数的优化, 更与初级还原反应中反应物化学计量比、溶剂用量及乙醚配体含量等工艺参数密切相关。徐波等<sup>[42]</sup>揭示了过量 $\text{LiAlH}_4$ 在制备非溶剂化 $\text{AlH}_3$ 中的关键作用。研究发现, 过量的 $\text{LiAlH}_4$ 与 $\text{AlH}_3$ 晶体表面的 $\text{Al}-\text{O}$ 键通过竞争配位作用占据了 $\text{Al}^{3+}$ 的空轨道并形成了稳定的 $\text{Al}-\text{H}$ 键, 使得 $\text{AlH}_3$ 中每个 $\text{Al}$ 原子都被 $\text{Al}-\text{H}$ 键完整包围, 有效的空间位阻阻断了乙醚分子与 $\text{Al}$ 原子的进一步作用, 稳定了非溶剂化产物。Park等<sup>[43]</sup>研究了反应物料配比对 $\text{AlH}_3$ 转晶的影响,  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为3:1的反应条件可制得粒径10~20  $\mu\text{m}$ 的立方型 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 。张彦等<sup>[44,35]</sup>研究了乙醚溶剂用量对产物晶型的影响。研究发现, 随着乙醚溶剂用量增加, 未能及时去除的乙醚作为体系杂质导致 $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$ 含量不断增加, 过量的乙醚是影响 $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$ 形成的主要因素。朱朝阳等<sup>[45]</sup>研究了 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 乙醚配体含量对晶型转变的影响。研究表明, 贮存过程中乙醚配体处于动态解离过程, 贮存时间 $\leq 10$  d有利于形成 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ , 而贮存时间延长至19 d会导致乙醚过度解离, 进而诱导 $\gamma$ - $\text{AlH}_3/\gamma'$ - $\text{AlH}_3$ 的生成, 上述研究结果证实了乙醚配体含量是影响 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 定向结晶的关键因素。Park等<sup>[46]</sup>研究了乙醚溶剂中微量水分的存在对 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 粒径的影响。如图3所示, 无水乙醚的

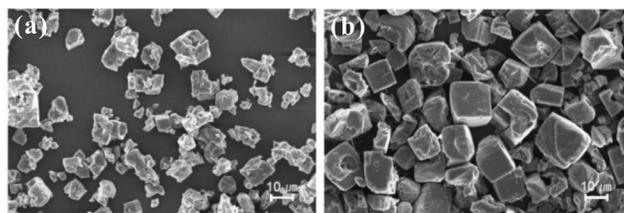


图3 (a)无水乙醚作为溶剂; (b)含水乙醚作为溶剂制备的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  SEM图像<sup>[46]</sup>

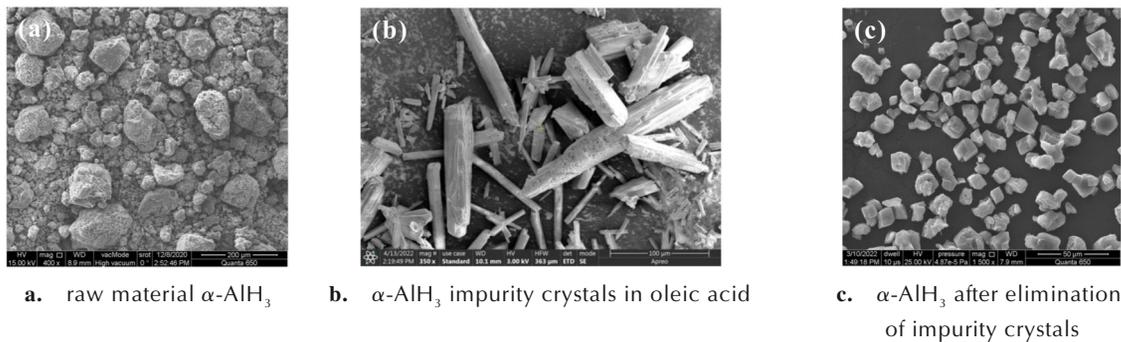
Fig.3 SEM images of  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  prepared by anhydrous ether (a) and aqueous ether (b) as solvent<sup>[46]</sup>

溶剂体系可获得粒径 $< 10 \mu\text{m}$ 的不规则 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ , 而含水乙醚体系(水分/乙醚质量百分比为1.6)可获得粒径 $> 10 \mu\text{m}$ 的规则 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ , 适量水分影响了晶体各晶面的生长速率, 为晶体生长提供了更稳定的环境。

$\text{AlH}_3$ 的晶型纯度、粒径大小及工艺经济性是直接影响其走向工程化应用的重要因素之一。然而, 当前研究成果与实际应用需求仍存在明显差距, 目前主要通过机械辅助及溶剂回收等后处理手段实现 $\text{AlH}_3$ 的高品质与及经济化制备。邱贤平等<sup>[47]</sup>以间-四甲基苯二甲基双十八烷基脲超分子凝胶作为反应介质, 机械研磨 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 粗产品实现了粒径20  $\mu\text{m}$ 的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 可控制备, 具有独特三维网络结构的超分子凝胶体系通过均匀分散 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 及时耗散了研磨过程产生的热量, 避免了 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 粗产品晶体损伤及分解。罗瑞冬等<sup>[48]</sup>研究发现, 向纳米二氧化硅分散液中加入 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 粗产品磁力搅拌36 h后可实现孪晶的解离, 得到了 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 单晶, 处理后的产物粒径分布更加均匀。杜芳等<sup>[49]</sup>研究发现,  $\text{AlH}_3$ 粗产品与研磨介质、油酸及表面活性剂混合均匀后搅拌超声可制得高品质 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ (图4), 超声辅助冲击介质以碰撞的方式将外部能量传递给晶体颗粒, 诱导孪晶及粘接在一起的多颗粒分散成单颗粒, 再选用合适的溶剂将晶体表面和内部杂质去除, 最终 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 的纯度由75.47%提升到99.46%。秦明娜等<sup>[50]</sup>研究发现, 惰性干燥气氛下利用超声波将 $\text{AlH}_3$ 粗产品与溶剂混合均匀后置于100~160  $^\circ\text{C}$ 恒温反应6~10 h后, 可去除 $\alpha'$ - $\text{AlH}_3/\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 中的 $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$ , 得到高纯度 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 。杨玉林等<sup>[51]</sup>研究发现, 利用回收的乙醚滤液作为 $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ 反应体系的溶剂可成功制备 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ , 实现了乙醚溶剂的回收利用。

### 1.1.2 $\text{AlCl}_3$ 替代法

$\text{AlCl}_3$ 中的 $\text{FeCl}_3$ 杂质会严重影响产物的晶体品质, 而 $\text{AlCl}_3$ 的纯化对设备和工艺要求极为苛刻。因此, 开发新型卤代物替代 $\text{AlCl}_3$ 是提升 $\text{AlH}_3$ 品质的重要研究方向之一。

图4 不同 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的SEM图像<sup>[49]</sup>Fig.4 SEM images of different  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub><sup>[49]</sup>

Fisher等<sup>[52]</sup>报道了基于季铵盐前驱体合成 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的新方法,将烷基溴化铵/LiAlH<sub>4</sub>置于甲苯溶剂中反应生成季铵盐铝氢化物中间体,中间体与烷基卤化物低温反应并经75℃恒温结晶后即可获得高纯度 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>。邱贤平等<sup>[53]</sup>在AlCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub>反应体系中使用二(溴甲基)苯替代AlCl<sub>3</sub>于无水乙醚中反应生成AlH<sub>3</sub>·nEt<sub>2</sub>O,随后在82~86℃甲苯溶液中脱醚转晶得到 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>。该方法创新性地解决了传统制备方法中原料杂质影响产物纯度的关键问题,且利用乙醚溶剂中副产物LiBr的高溶解度性实现了初级还原反应溶液无需过滤直接转晶的操作流程,大幅度降低了制备工艺复杂性。Bulychev等<sup>[54]</sup>开发了一种AlH<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>·xOEt<sub>2</sub>替代AlCl<sub>3</sub>制备AlH<sub>3</sub>的新方法。研究发现,AlH<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>·xOEt<sub>2</sub>可以减少副产物的生成并改善晶体团聚。马晶芬等<sup>[55]</sup>研究发现,采用苄氯替代AlCl<sub>3</sub>合成的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>粒径约为50~100 nm,微观形貌接近立方体,且杂质Cl元素的含量明显降低。反应过程中苄氯既不会生成含氯副产物,也不会残留在最终产物中,从根本上避免了Cl元素杂质对本征性能的影响,是AlCl<sub>3</sub>的理想替代原材料。

基于液相合成AlH<sub>3</sub>的主流技术可获得晶型单一、粒径可控且形貌规整的AlH<sub>3</sub>,但受限于工艺流程复杂、原材料成本高、脱醚转晶条件控制苛刻等因素的影响,其规模化制备仍面临多重挑战,通过开展合成参数的高通量筛选、转晶多相体系传热精准调控、合成过程安全控制、溶剂回收利用等研究有望解决液相合成法制备技术瓶颈问题。

## 1.2 固相合成法

固相合成法基本原理是通过向材料体系(LiAlH<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>等)施加机械能(如球磨作用),利用机械力效应促使体系的物化特性与微观结构发生改变从而制备AlH<sub>3</sub>,球磨过程显著提升体系的自由能水平和反应活性,降低了化学反应的能垒阈值,从而驱动固态化学反

应的定向发生<sup>[56]</sup>。固相合成法依据反应温度差异可分为低温与室温2种合成路线。相较于液相合成法,该方法通过完全摒弃有机溶剂并采用MgH<sub>2</sub>、LiH等经济型氢化物原料为AlH<sub>3</sub>的绿色制备提供了新的技术策略。

### 1.2.1 低温球磨法

机械能引发的局部瞬态高温效应会破坏关键中间体的结构完整性,导致AlH<sub>3</sub>发生分解<sup>[57]</sup>。低温球磨法通过精确控制反应温度处于AlH<sub>3</sub>热分解阈值以下,有效抑制了AlH<sub>3</sub>的热致分解行为。球磨时间的精确调控与晶型诱导剂的合理选择均是影响产物结晶特性的重要因素,适当延长球磨时间有利于减少中间相的残留进而提升产物纯度,而特定晶型诱导剂的引入可显著调控产物的晶相选择性。

Buckley等<sup>[58]</sup>研究了低温球磨过程中相演变规律,发现反应初期(15 min)产物为 $\alpha'$ -AlH<sub>3</sub>/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/LiCl混合相,时间延长至60 min时产物体系逐渐转变为粒径60 nm的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/LiCl复合体系,副产物金属Al含量从3.0 w增加至11.9 w。尽管如此,金属Al含量仍显著低于室温球磨工艺中金属Al含量,证实低温环境可有效抑制AlH<sub>3</sub>的分解。Sabrina等<sup>[59]</sup>研究了晶型诱导剂对低温球磨产物晶型的影响。研究发现,FeF<sub>3</sub>作为 $\alpha'$ -AlH<sub>3</sub>有效的成核诱导剂,诱导产物 $\alpha'$ -AlH<sub>3</sub>/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的比例由0.63~0.67提升至1.05,而MgH<sub>2</sub>则可以诱导 $\alpha'$ -AlH<sub>3</sub>向 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的定向转化,但上述晶型诱导剂与最终产物难以分离,且会导致AlH<sub>3</sub>的加速分解。

### 1.2.2 室温球磨法

室温球磨法可以避免低温环境的操作复杂性,降低设备投入与能耗成本。固相反应途径受诸多因素的影响,如球磨时间、气体压力及原材料梯度添加策略等。罗永春等<sup>[60]</sup>探究了球磨时间对反应产物相转变的影响规律。研究发现,非晶态AlH<sub>3</sub>的含量随着球磨时间的增加逐渐增加,但同时也伴随着AlH<sub>3</sub>的分解,

球磨 20 h 后产物中出现了  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$  和金属  $\text{Al}$  等杂质相, 且团聚现象较为明显。段从文等<sup>[61]</sup>采用纳米  $\text{MgH}_2$  与  $\text{AlCl}_3$  发生固相反应合成了  $\gamma\text{-AlH}_3/\text{MgCl}_2$  复合材料, 反应优先生成无定形中间体  $(\text{AlH}_6)_n$ , 进而逐渐转晶为  $\gamma\text{-AlH}_3$ 。段从文等<sup>[62]</sup>通过在 2-乙基咪唑乙酸酯离子液体体系中引入  $\text{MgH}_2/\text{AlCl}_3$  和  $\text{LiH}/\text{AlCl}_3$  反应原料成功合成了  $\alpha\text{-AlH}_3$ 。研究发现,  $\text{MgH}_2/\text{AlCl}_3$  反应体系的产物主要以  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  为主, 未观察到目标产物  $\text{AlH}_3$  的生成。但将一定量的  $\text{AlCl}_3$  添加到预产物(4:1 摩尔比  $\text{LiH}/\text{AlCl}_3$  球磨 60 min) 中反应 80 min 后可得到平均粒径为 128 nm 的  $\alpha\text{-AlH}_3/\text{LiCl}$ 。Pecharsky 等<sup>[63]</sup>研究了气体种类和气体压力对副产物金属  $\text{Al}$  生成的影响。研究发现, 中等气体压力(210 bar  $\text{H}_2$ 、125 bar  $\text{He}$  或 90 bar  $\text{Ar}$ ) 能有效抑制金属  $\text{Al}$  的生成, 所需气体的临界压力与机械能输入密切相关, 当球磨速率从  $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  降至  $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  时,  $\text{H}_2$  的临界压力从 210 bar 降低至 1 bar, 但反应时间显著增加。Hlova 等<sup>[64]</sup>研究发现 9:1 摩尔比的  $\text{LiH}/\text{AlCl}_3$  反应体系为最优反应条件, 过量的  $\text{LiH}$  对于  $\text{Al-H}$  键的形成至关重要。此外, 梯度添加  $\text{AlCl}_3$  可以有效避免反应物的局部累积, 抑制易分解中间产物生成。Dinh 等<sup>[65]</sup>采用混匀压实工艺将  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$  置于  $75^\circ\text{C}$  球磨条件下成功合成了  $\alpha\text{-AlH}_3$ , 研究表明, 反应物间距的减少有效促进了  $\alpha\text{-AlH}_3$  的收率由 40% 提升至 60%。如图 5 所示, 产物为  $\alpha\text{-AlH}_3/\text{Al}$  混合物, 其中还存在一些粒径范围在  $1\sim 2.5 \mu\text{m}$  的单分散  $\alpha\text{-AlH}_3$  晶体。

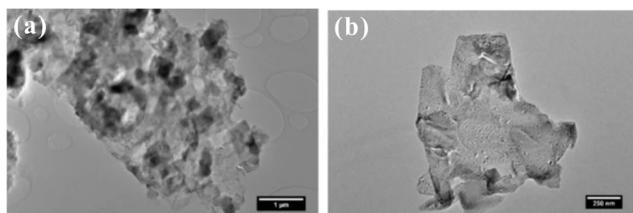


图 5 (a)  $\alpha\text{-AlH}_3/\text{Al}$  聚集体; (b)  $\alpha\text{-AlH}_3$  单晶透射电子显微镜 (TEM) 图像<sup>[65]</sup>

Fig. 5 TEM images of (a)  $\alpha\text{-AlH}_3/\text{Al}$  aggregate and (b)  $\alpha\text{-AlH}_3$  single crystal<sup>[65]</sup>

固相合成法有效避免了液相合成法的工艺技术瓶颈问题, 具有材料成本低、工艺流程简单、危险性系数低等优点, 是新兴起的具有良好前景的合成策略。但受限于技术成熟度低等影响, 固相合成法亟需开展反应速度调控、单一晶型控制、产物高效纯化等诸多关键基础研究。

### 1.3 直接合成法

直接合成法是指以金属  $\text{Al}$  (或有机铝化合物) 和

$\text{H}_2$  (或  $\text{H}^+$ ) 为反应原材料直接合成  $\text{AlH}_3$  的方法。该方法凭借原料简单易得、有机溶剂用量小及工艺流程简单等优势具有良好的发展前景, 主要包括高温高压法、烷基铝转化法、超临界法和电化学合成法。

#### 1.3.1 高温高压法

高温高压法是指在高温高压条件下以金属  $\text{Al}/\text{H}_2$  为原料通过直接氢化反应制备  $\text{AlH}_3$  的一种方法, 该方法原料简单易得且有机溶剂用量大幅减少, 然而高温高压却是不可或缺的反应条件之一。Saitoh 等<sup>[66]</sup>研究发现将  $50 \mu\text{m}$  厚的高纯铝箔置于  $650^\circ\text{C}$ 、10 GPa  $\text{H}_2$  高压下反应 24 h, 可在铝箔表层观察到一层白色透亮粒径约为  $50 \mu\text{m}$  的六方形  $\alpha\text{-AlH}_3$  (图 6)。但高纯铝箔表面自发形成的致密氧化层阻碍了  $\text{Al}$  的氢化效率。基于上述研究背景, Saitoh 等<sup>[67]</sup>采用分段控温策略提高了金属  $\text{Al}$  的氢化反应效率。研究发现, 6 GPa 高压条件下先将体系快速升温至  $600^\circ\text{C}$  再骤冷至  $400^\circ\text{C}$  可控结晶 2 h 后, 可在未完全转化的金属  $\text{Al}$  基表面成功外延生长出粒径约  $10 \mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-AlH}_3$  晶体, 证实分段控温策略有助于金属  $\text{Al}$  的氢化转变。随后, Saitoh 等<sup>[68]</sup>系统研究了高温高压合成各阶段变化规律:  $650^\circ\text{C}$  高温条件下随着体系压力的增大,  $\text{H}_2$  分子分解形成高活性  $\text{H}$  原子, 同时  $\text{Al}$  原子发生晶格变化; 当体系压力升高至 10 GPa 时, 高活性  $\text{H}$  原子进入  $\text{Al}$  原子晶格中, 生成  $\text{AlH}_3$  微小晶粒; 微小晶粒逐渐生长形成  $\text{AlH}_3$ 。高温高压法的金属  $\text{Al}$  表面致密钝化层严重制约了氢化反应效率, 同时对设备条件和能源消耗也提出了严峻的挑战。因此, 解决金属  $\text{Al}$  表面致密钝化层与氢化反应效率匹配问题是实现高温高压法合成  $\text{AlH}_3$  的关键所在。

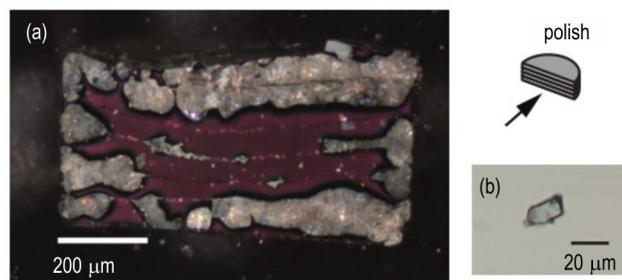


图 6 (a) 反应后铝箔截面 SEM 图; (b)  $\text{AlH}_3$  单晶 TEM 图<sup>[66]</sup>

Fig. 6 (a) SEM image of aluminum foil section after reaction and (b) TEM image of  $\text{AlH}_3$  single crystal<sup>[66]</sup>

#### 1.3.2 烷基铝转化法

烷基铝转化法是通过有机铝化合物与  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{AlH}_3$  的方法。与高温高压合成法相比, 烷基铝转化法实现了相对温和反应条件下  $\text{AlH}_3$  的合成。梁飞

等<sup>[69]</sup>利用微米级 Al 粉与三烷基铝发生反应制备二烷基氢化铝,再利用二烷基氢化铝与 Al 粉/ $H_2$  的加氢反应制备了  $\alpha$ - $AlH_3$ 。Wang 等<sup>[70]</sup>利用  $Bu_2Mg$  作为催化剂,于 10 MPa  $H_2$  压力条件下催化分解三乙基铝制备了  $AlH_3$ 。研究发现,产物为  $AlH_3/Al/MgH_2$  多相共存的复杂体系,其中粒径为 30~100 nm 的球形颗粒被指认为  $Al/AlH_3$ 。烷基铝转化法产物收率低、分离纯化困难等问题直接制约了其规模化进程,构建高效催化系统并开发环境友好的反应路径是该方法未来需要研究重点方向。

### 1.3.3 超临界法

超临界法利用超临界流体对反应原材料的溶解能力使原料在超临界介质中发生催化反应,该方法可实现温和条件  $AlH_3$  的直接合成。McGrady 等<sup>[71]</sup>在惰性气氛保护环境,将活化 Al 粉与  $TiCl_3$  催化剂混合均匀后通入液态  $CO_2$  和  $H_2$ ,于 60 °C、10 MPa  $H_2$  压力条件下机械搅拌合成  $AlH_3$ 。尽管超临界  $CO_2$  介质赋予了反应体系独特的溶剂特性,但其固有的临界温度制约了体系的反应活性,且产物以溶剂化形式存在,导致超临界合成技术仍处于实验室研究阶段,后续需要通过新型介质开发、合成参数优化等技术创新推动其从实验室研究向工程化应用的转化。

### 1.3.4 电化学合成法

电化学合成法是指利用高活性 Al 粉在电解溶液中与  $H^+$  发生电化学反应制备  $AlH_3$  的方法,该方法为  $AlH_3$  的低成本制备开辟了新途径。Zidan 等<sup>[72]</sup>开发了基于  $MAlH_4$  ( $M=Li/Na$ ) 的循环再生合成系统,催化条件下阴极产物 ( $MH/M_3AlH_6$ ) 与  $Al/H_2$  发生反应即可实现电解质的原位再生,构建完整的循环体系。 $NaAlH_4/THF$  (四氢呋喃) 体系中采用三乙胺 (TEA) 作为配体置换剂可将  $AlH_3 \cdot nTHF$  转化为热力学更稳定的  $AlH_3 \cdot nTEA$ ,再经真空转晶即可制得  $\alpha$ - $AlH_3$ ,此策略有效解决了脱醚过程中产物易于分解的难题。同时,Zidan 等<sup>[73]</sup>研究发现添加  $LiCl$  可以显著促进  $LiAlH_4/THF$  体系的反应进程。Ardica 公司等<sup>[74]</sup>对 Zidan 等研究成果进行放大验证,研究发现  $\alpha$ - $AlH_3$  制备成本仅为每千克 50 美元。络合物转化技术增加了电化学制备过程复杂度,且 THF 溶剂体系的低电导率特性导致反应速率缓慢。因此,设计高电导率电解液体系、优化络合转化技术是电化学合成法亟需开展的研究工作。

### 1.4 制备方法研究比较及发展建议

近年来, $AlH_3$  的制备研究取得了一系列突破性进展,表 1 基于晶型控制、粒径调控、纯度优化等关键维

表 1  $AlH_3$  制备方法研究对比

Table 1 Comparison of preparation methods research of  $AlH_3$

制备方法	晶型控制	粒径调控	纯度优化	优劣势分析	发展建议
液相合成法	策略:调控反应时间、温度及乙醚用量 性能:特定晶型定向生长	策略:调控转晶方式、乙醚含水量; 引入结晶促进剂 性能:晶体粒径 50 nm~30 $\mu m$	策略:调控反应时间、温度; 引入结晶促进剂及替换卤源 性能:抑制 $AlH_3$ 分解	优势:产物晶型单一、粒径可控、纯度较高,技术成熟度高 劣势:材料成本高、工艺流程复杂、工艺参数控制苛刻、危险系数较大	合成参数高通量筛选、转晶多相体系传热精准调控、合成过程安全控制、溶剂回收利用
	策略:调控反应时间;引入结晶促进剂 性能:诱导 $\alpha/\alpha'$ 晶型相变	$AlH_3$ /卤盐粒径: 8~128 nm; 单分散 $\alpha$ - $AlH_3$ 粒径: 1~2.5 $\mu m$	策略:控制气体压力;梯度添加 $AlCl_3$ ;减少反应物接触距离 性能:抑制中间体生成, $AlH_3$ /卤盐混合体系	优势:材料成本低、工艺流程简单、危险系数低 劣势:产物纯度低、晶型控制困难、反应速率慢	调控反应速度、控制产物晶型、提高产物纯度
高温高压法	$\alpha$ 相为主 $AlH_3$	晶体粒径: 10~50 $\mu m$	策略:分段控温 性能:促进金属 Al 氢化效率	优势:原料简单易得、工艺流程简单、环境污染小 劣势:反应条件苛刻、反应转化率	解决表面钝化层与氢化反应效率匹配问题
直接合成法	烷基铝转化法	$Al/AlH_3$ 粒径: 30~100 $\mu m$	$AlH_3/Al/MgH_2$ 混合相产物	优势:反应条件温和、工艺流程简单 劣势:产物收率低、分离纯化困难	构建高效催化系统与 环境友好的反应路径
	超临界法	溶剂化 $AlH_3$	未提及	优势:反应条件温和、工艺流程简单 劣势:溶剂化 $AlH_3$ 、反应体系活性低	开发新型介质、优化合成参数以推动向工程化应用
电化学合成法	$\alpha$ 相为主 $AlH_3$	未提及	低电导率溶剂制约反应效率	优势:电解再生体系实现低成本制备; 劣势:制备流程复杂、电解液电导率低	设计高电导率电解液体系、优化络合转化技术

度详细总结了不同制备方法的研究现状,并提出了相关发展建议。液相法制备的 $\text{AlH}_3$ 基本满足固体推进剂应用需求,是目前最具可行性的制备技术,但仍需攻克材料成本高、工艺流程复杂及工艺参数控制苛刻等技术难题,实现高品质 $\text{AlH}_3$ 的工程化放大制备。

## 2 三氢化铝的稳定化改性研究进展

未经酸洗钝化的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 属于亚稳态材料,外观为白色固体粉末状态,放置后由于表面形成致密 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 稳定层进而转变为灰白色粉末<sup>[75]</sup>。未经钝化的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 无法直接应用于固体推进剂中,但钝化后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 长期贮存过程中也存在热力学不稳定等问题,一直是制约 $\alpha\text{-AlH}_3$ 实际工程化应用的瓶颈。目前, $\alpha\text{-AlH}_3$ 稳定化改性技术主要包括酸洗钝化技术、表面包覆及掺杂技术等。

Graetz等<sup>[76]</sup>研究表明, $\alpha\text{-AlH}_3$ 自身为亚稳态晶体,热力学不稳定导致其在受热时易分解生成金属Al和 $\text{H}_2$ ,SEM显示分解释氢后的晶体表面出现大量Al颗粒和明显孔洞结构(图7)<sup>[77]</sup>。为此,国内外采用动力学方程和模型开展了大量 $\alpha\text{-AlH}_3$ 释氢机理研究。Herley等<sup>[78-79]</sup>研究发现, $\alpha\text{-AlH}_3$ 的热分解过程分为诱导期、加速期和衰减期3个阶段;诱导期为整个分解反应过程的速率决定步骤,对应于铝核的生成,此时期释氢速率缓慢;进入加速期后 $\alpha\text{-AlH}_3$ 分解速率快速提

高,衰减期标志着分解过程完成。Ismail等<sup>[80]</sup>利用动力学的成核和生长机理研究了 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的热分解过程,提出 $\alpha\text{-AlH}_3$ 热分解是由两个连续过程诱导,首先 $\alpha\text{-AlH}_3$ 颗粒外表面缓慢形成铝核,其次铝核增多形成铝层后向颗粒中心生长;Al核的形成是 $\alpha\text{-AlH}_3$ 热分解的控速步骤,所以提高 $\alpha\text{-AlH}_3$ 稳定性的关键在于抑制Al核的形成。Kato等<sup>[81]</sup>利用原位X射线光电子能谱仪和热解吸光谱仪对 $\alpha\text{-AlH}_3$ 热分解过程中的释氢机理进行了研究。研究表明, $\alpha\text{-AlH}_3$ 的热膨胀系数约为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的2倍,受热后氧化层首先膨胀破裂,其次发生 $\text{H}_2$ 的释放和Al核形成。Jin等<sup>[82]</sup>提出了诱导期、加速期和衰减期过程中 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的分解机理,如图8所示,热分解加速阶段, $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面氧化层首先发生破裂,继而引发大量 $\text{H}_2$ 逸出,并伴随显著的体积收缩,直接导致 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面形成大量气孔和裂纹,最终反应体系进入缓慢释氢的衰减终止阶段。

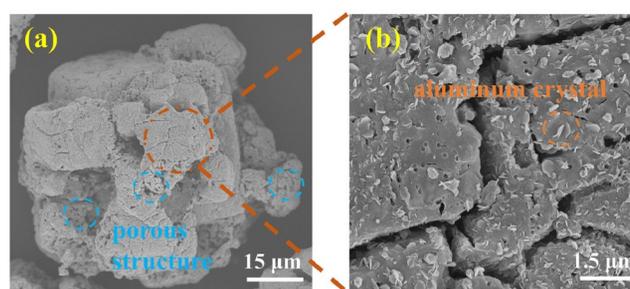


图7  $\text{AlH}_3$ 分解释氢后的SEM图像<sup>[77]</sup>

Fig.7 SEM images of  $\text{AlH}_3$  after dehydrogenation<sup>[77]</sup>

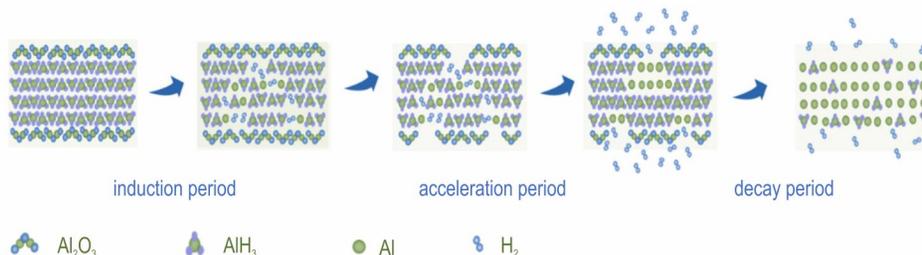


图8 在 $\text{AlH}_3$ 表面 $\text{H}_2$ 释放过程的机理示意图<sup>[82]</sup>

Fig.8 Mechanism diagram of  $\text{H}_2$  release process on  $\text{AlH}_3$  surface<sup>[82]</sup>

### 2.1 酸洗钝化技术

酸洗钝化技术通过酸蚀消除 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面杂质,在 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面建立完整的氧化层( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ),是 $\alpha\text{-AlH}_3$ 稳定化应用的必备技术。严启龙等<sup>[83]</sup>利用10%盐酸对 $\alpha\text{-AlH}_3$ 进行稳定化处理并提出酸钝化机理。如图9所示,酸洗钝化后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 表面形成了致密的蜂窝状 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 钝化层,蜂窝状惰性结构减少了活性成核位点。结果表明,酸洗钝化后样品初始分解温度提

高 $5.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,总分解时间(1652 min)与原样品(1098 min)相比提高50%,分解诱导期时间延长50%,分解活化能由 $84.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 提升至 $107.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,说明酸洗钝化可以显著降低 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的分解速率并提高其热稳定性;作者推测酸洗钝化机理认为: $\alpha\text{-AlH}_3$ 与空气中的氧气和水发生反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ 氧化层;氧化层在酸性环境中受到破坏后导致暴露的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 水解转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ 氧化层于长期贮存过程中相

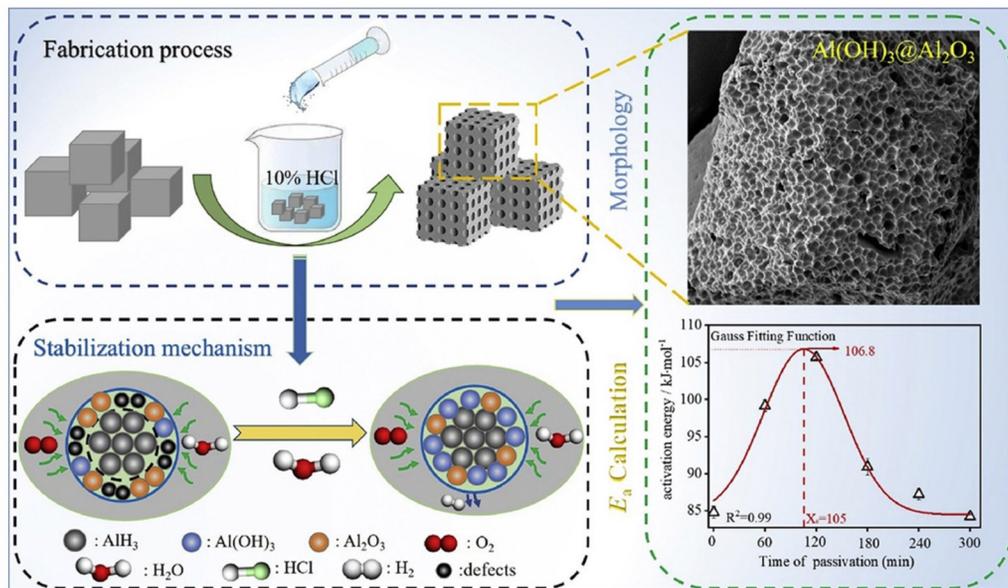


图9 10%盐酸处理后样品表面形貌、分解活化能及稳定化机理示意图<sup>[83]</sup>

Fig.9 Images of surface morphology, decomposition activation energy and stabilization mechanism of samples after 10% hydrochloric acid treatment<sup>[83]</sup>

互转化形成完整的致密氧化层。袁雪玲等<sup>[84]</sup>也使用酸性溶液(盐酸,硫酸,氢溴酸)对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>进行了改性处理并探讨了改性对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>释氢性能的影响。结果发现,与未酸洗钝化样品相比,经氢溴酸溶液酸洗钝化后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>释氢量由0.87%降至0.02%;经硫酸溶液酸洗钝化后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表层形成了致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(OH)<sub>3</sub>鳞片氧化层。推进剂在应用中,含硫酸溶液酸洗钝化的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的推进剂药浆摩擦感度可从92%降至48%;电镜结果也发现酸性溶液能够去除 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面杂质及 $\gamma$ -AlH<sub>3</sub>,样品表面变得更加平整致密。

## 2.2 表面包覆及掺杂技术

表面包覆技术通过使用惰性或疏水材料包覆 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>形成核壳结构,一方面可以消除 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面活性位点,提高分解反应活化能;另一方面阻止了内部 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与氧气、水分及推进剂组分的直接接触,提高了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>稳定性<sup>[85]</sup>。目前所用的包覆材料主要为有机聚合物(聚偏氟乙烯、聚乙二醇)、轻质碳材料(多壁碳纳米管、氧化石墨烯)、有机小分子(硬脂酸)和无机物(高氯酸铵)等。安崇伟等<sup>[86]</sup>利用聚多巴胺(PDA)的“双面粘合剂”界面修饰作用,通过在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>氧化层和聚偏氟乙烯(PVDF)之间构建桥梁成功制备了双核壳结构 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@PDA@PVDF复合材料。研究表明, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@PDA@PVDF的诱导时间和分解时间分别提升了1.2倍和1.8倍,表观活化能提高且疏水性能增强。机理分析认为,一方面,包覆层消除了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表

面的固有缺陷,减少了Al的成核位点,阻止了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>释氢路径,从而显著延迟了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解时间。另一方面,均匀致密的疏水型包覆层阻止了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与水分的直接接触,进而提高了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的稳定性。石强等<sup>[87]</sup>探究了聚乙二醇(PEG)包覆 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的水热稳定性。研究发现,与未包覆样品相比,60℃恒温放置10 d后的包覆样品释氢量由2.04%降低至1.29%,80%湿度放置10 d后的包覆样品释氢量由1.05%降低至0.99%,说明PEG包覆有效提升 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的水热稳定性。

关智航等<sup>[88]</sup>使用多壁碳纳米管(MWCNTs)对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>进行了表面包覆处理研究。研究表明,与未包覆样品相比,包覆后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>疏水角由48°上升至112°,活化能由103.4 kJ·mol<sup>-1</sup>提升至116.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。包覆后的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>置于25℃、85%相对湿度环境下储存15 d后,样品释氢量由1.11%降低至0.19%,说明MWCNTs钝化层有效隔绝了外界氧气及水分与 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的直接接触,提升了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>在湿热环境中的稳定性。李磊等<sup>[89]</sup>采用溶剂-反溶剂和原位自组装两种方法进行了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>氧化石墨烯(GO)包覆降感研究。研究发现溶剂-反溶剂法有效实现了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与GO的结合,含包覆 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>推进剂药浆的机械撞击感度最低,临界撞击能由7.3 J提高到11.7 J。为降低 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的静电感度,秦明娜等<sup>[90]</sup>以硬脂酸(SA)作为包覆材料,采用溶剂-非溶剂法对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>进行了包覆降感研究。研究发现,SA在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面形成的蜡状层起到了

物理隔离作用, 包覆后的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品  $E_{50}$  由 367 mJ 提高至上限 5390 mJ 未见发火, 静电感度明显改善。蔚明辉<sup>[4]</sup>等采用声共振技术和喷雾干燥技术将球形 Al 颗粒嵌入到  $\alpha\text{-AlH}_3$  的固有缺陷中, 同时实现 AP 在  $\alpha\text{-AlH}_3$  表面的均匀包覆, 制得了表面致密光滑的  $\text{AlH}_3\text{@Al@AP}$  (AHAPs) 含能复合颗粒(图 10), 未经处理的  $\alpha\text{-AlH}_3$  表面存在较多的孔隙和裂缝, 利用声共振

技术将球形 Al 粉颗粒嵌入到  $\alpha\text{-AlH}_3$  表面后得到的  $\text{AlH}_3\text{@Al}$  复合颗粒表面更加致密, 利用喷雾干燥技术将 AP 包覆于  $\text{AlH}_3\text{@Al}$  复合颗粒表面后得到的 AHAPs 复合颗粒更加平整光滑, 颗粒之间的接触更加紧密。研究表明, 随着 AP 包覆含量的逐渐增加,  $\alpha\text{-AlH}_3$  的初始分解温度提高了 8.5~11 °C, AHAPs 的分解时间由 1006 min 提高至 1518 min。

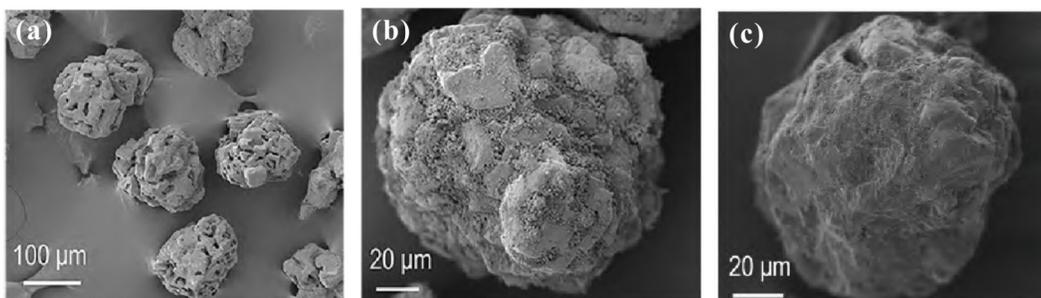


图 10 (a)  $\text{AlH}_3$ ; (b)  $\text{AlH}_3\text{@Al}$ ; (c)  $\text{AlH}_3\text{@Al@AP}$  颗粒样品的 SEM 图像<sup>[4]</sup>

Fig.10 SEM images of (a)  $\text{AlH}_3$ , (b)  $\text{AlH}_3\text{@Al}$  and (c)  $\text{AlH}_3\text{@Al@AP}$ <sup>[4]</sup>

第一类掺杂技术通过在  $\alpha\text{-AlH}_3$  晶格中掺入其他元素消除晶体结构中的高活性位点, 从而提高分解反应活化能, 以达到稳定  $\alpha\text{-AlH}_3$  的目的; 第二类掺杂技术通过添加路易斯酸、路易斯碱或其他与  $\text{Al}^{3+}$  形成配位化合物来抑制其分解过程的目的。Norman 等<sup>[91]</sup>研究发现, 60 °C、 $\text{N}_2$  条件下, 掺杂 2% (质量分数) Mg 粉的  $\alpha\text{-AlH}_3$  分解 1% 所需时间由 5 d 提升至 26 d。Cianciolo 等<sup>[92]</sup>研究发现, 100 °C 加热 24 h 后, 掺杂 0.02% Hg (质量分数) 的  $\alpha\text{-AlH}_3$  分解率为 0.4%, 远低于未掺杂的  $\alpha\text{-AlH}_3$  的分解率 (9.4%)。理论上,  $\alpha\text{-AlH}_3$  分解后形成一个带正电的离子和一个电子空穴, 而  $\text{Al}^{3+}$  会一步诱导样品表面发生分解<sup>[93]</sup>, 因此, 添加自由基抑制剂可以将  $\alpha\text{-AlH}_3$  的热稳定性提高 10 至 20 倍<sup>[94]</sup>。Alan 等<sup>[95]</sup>研究发现, 60 °C 加热 14 d 后,  $\alpha\text{-AlH}_3$  原样品分解率为 7.5%; 60 °C 加热 27 d 后, 吩噻嗪 (PTA) 稳定的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品分解率为 0.97%; 60 °C 加热 17 d 后, 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 稳定的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品分解率仅为 0.6%。Roberts 等<sup>[96]</sup>利用芳基或烷基取代的硅醇对  $\alpha\text{-AlH}_3$  进行稳定化掺杂, 研究发现, 60 °C 条件下, 稳定后的  $\alpha\text{-AlH}_3$  样品在达到 1% 分解率所需时间从 4 d 提升至 8 d, 间接说明添加硅烷醇可以有效提升  $\alpha\text{-AlH}_3$  的稳定性。表 2 总结了  $\text{AlH}_3$  的稳定化改性方法及改性前后的主要性能。

综上所述, 酸洗钝化形成的致密氧化层是实现  $\alpha\text{-AlH}_3$  稳定化的第一道防线, 也是  $\alpha\text{-AlH}_3$  应用于固体

推进剂的必备步骤, 氧化层的均匀性、致密性及厚度直接影响固体推进剂应用效果<sup>[86]</sup>; 表面包覆或掺杂作为提升  $\alpha\text{-AlH}_3$  稳定性的第二道防线, 是解决  $\alpha\text{-AlH}_3$  化学活性高及材料体系相容性差等问题的必由之路, 包覆层的结构与性能也会直接影响固体推进剂的应用性能<sup>[97]</sup>。

### 3 三氢化铝在固体推进剂中的应用基础

$\alpha\text{-AlH}_3$  作为最有发展潜力的高能燃料为固体推进剂能量性能提升提供了新的方向。研究总结了  $\alpha\text{-AlH}_3$  在固体推进剂中的应用基础研究, 重点分析了  $\alpha\text{-AlH}_3$  与推进剂组分相容性及含  $\alpha\text{-AlH}_3$  固体推进剂的燃烧反应性能、能量释放性能、药浆流变性能以及贮存老化特性的研究现状, 以为高能固体推进剂的研究和发展提供参考。

#### 3.1 与固体推进剂主要组分相容性研究

具有较强还原性的  $\alpha\text{-AlH}_3$  与组分复杂且官能团种类繁多的固体推进剂组分接触时可能发生相互作用。因此, 研究  $\alpha\text{-AlH}_3$  与推进剂主要组分 (粘合剂、氧化剂及增塑剂) 的相容性是探索含  $\alpha\text{-AlH}_3$  固体推进剂贮存稳定性的一项重要研究,  $\text{AlH}_3$  及改性  $\text{AlH}_3$  与不同推进剂组分间的相容性见表 3。

张伟等<sup>[98]</sup>采用热分析法研究了  $\alpha\text{-AlH}_3$  与粘合剂的相容性。结果表明, 与  $\alpha\text{-AlH}_3$  相比,  $\alpha\text{-AlH}_3$ /聚缩水叠氮甘油醚 (GAP)、 $\alpha\text{-AlH}_3$ /3, 3-二叠氮甲基氧丁

表2 AlH<sub>3</sub>稳定化方法及其性能Table 2 Stabilization method and resulting properties of AlH<sub>3</sub>

稳定化技术	稳定剂	稳定机理	AlH <sub>3</sub> 核心参数	
			稳定前	稳定后
酸洗钝化技术	10% HCl <sup>[83]</sup>	表面钝化; 消除表面杂质	$T_i$ : 167.8 °C; $E_a$ : 84.8 kJ·mol <sup>-1</sup> ; 100 °C 分解时间: 1098 min	$T_i$ : 173.4 °C; $E_a$ : 107.1 kJ·mol <sup>-1</sup> ; 100 °C 分解时间: 1652 min
	10% HBr <sup>[84]</sup>		60 °C 恒温 7 d 分解率: 0.87%	60 °C 恒温 7 d 分解率: 0.02%
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>[84]</sup>		摩擦感度: 92%	摩擦感度: 48%
表面包覆技术	PDA@PVDF <sup>[86]</sup>	表面包覆; 消除活性位点	100 °C 分解时间: 1277 min; $E_a$ : 99.88 kJ·mol <sup>-1</sup> ; 疏水角: 41°	100 °C 分解时间: 2326 min; $E_a$ : 117.75 kJ·mol <sup>-1</sup> ; 疏水角: 124°
	PEG <sup>[87]</sup>		60 °C 恒温 7 d 分解率: 2.04%; 20 °C/80% RH 恒温 10 d 分解率: 1.05%	60 °C 恒温 7 d 分解率: 1.29%; 20 °C/80% RH 恒温 10 d 分解率: 0.99%
	MWCNTs <sup>[88]</sup>	表面包覆	疏水角: 48°; $E_a$ : 103.4 kJ·mol <sup>-1</sup> ; 25 °C/85% RH 恒温 15 d 分解率: 1.11%	疏水角: 112°; $E_a$ : 116.7 kJ·mol <sup>-1</sup> ; 25 °C/85% RH 恒温 15 d 分解率: 0.19%
	GO <sup>[89]</sup>		$I_{50}$ : 7.3 J	$I_{50}$ : 11.7 J
	SA <sup>[90]</sup>		$E_{50}$ : 367 mJ	$E_{50}$ : 5390 mJ
掺杂技术	Al@AP <sup>[4]</sup>	表面包覆; 消除活性位点	$T_i$ : 161.5 °C; 100 °C 分解时间: 1006 min	$T_i$ : 170.0~172.5 °C; 100 °C 分解时间: 1518 min
	MgC <sup>[91]</sup>	消除活性位点	60 °C 恒温 5 d 分解率: 1%	60 °C 恒温 26 d 分解率: 1%
	Hg <sup>[92]</sup>		100 °C 恒温 24 h 分解率: 9.4%	100 °C 恒温 24 h 分解率: 0.4%
	PTA/MBT <sup>[95]</sup>	自由基抑制剂	60 °C 恒温 14 d 分解率: 7.5%	PTA: 60 °C 恒温 27 d 分解率: 0.97%; MBT: 60 °C 恒温 17 d 分解率: 0.6%
Si <sup>[96]</sup>	60 °C 恒温 4 d 分解率: 1%		60 °C 恒温 8 d 分解率: 1%	

Note: 1)  $T_i$  为初始分解温度; 2)  $E_a$  为表观活化能; 3)  $I_{50}$  为撞击感度; 4)  $E_{50}$  为静电感度。

表3  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>及改性 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与不同推进剂组分间的相容性Table 3 Compatibility between AlH<sub>3</sub>/modified AlH<sub>3</sub> and different propellant components

与AlH <sub>3</sub> 相容性的组分	混合体系	相容性判定依据	体系相容性结果
粘合剂	AlH <sub>3</sub> /GAP、AlH <sub>3</sub> /PBT、AlH <sub>3</sub> /PEG、AlH <sub>3</sub> /PET <sup>[98]</sup>	$\Delta T_p$ : 3.7 ~ 6.8 °C	相容
	AlH <sub>3</sub> /GAP <sup>[99]</sup>	GAP 起始分解温度提前 30 °C, 主链与侧链的分解显著加速	AlH <sub>3</sub> /GAP 混合体系的热安定性受到影响
	AlH <sub>3</sub> @PDA/GAP <sup>[100]</sup>	$\Delta T_p$ : -1.5 ~ -1.62 °C	相容
氧化剂	AlH <sub>3</sub> /HMX <sup>[98]</sup>	$\Delta T_p$ : 6.4 °C	相容
	AlH <sub>3</sub> /AP <sup>[98]</sup>	$\Delta T_p$ : 5.2 °C	相容
	AlH <sub>3</sub> /ADN <sup>[98]</sup>	$\Delta T_p$ : 9.0 °C	相容
	$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> -KH550/HMX <sup>[101]</sup>	$\Delta E$ : 5.5 kJ·mol <sup>-1</sup>	相容
	$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> -KH550/CL-20 <sup>[101]</sup>	$\Delta E$ : 6.6 kJ·mol <sup>-1</sup>	相容
增塑剂	BDNPF <sup>[102]</sup>	其在 $\alpha$ -AlH <sub>3</sub> (0001)及 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110)表面不易发生分解	相容
	Bu-NENA <sup>[102]</sup>	其在 $\alpha$ -AlH <sub>3</sub> (0001)表面极易发生分解,但在 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110)表面不发生分解	相容性差
	NG <sup>[102]</sup>	其在 $\alpha$ -AlH <sub>3</sub> (0001)及 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110)表面易发生分解	相容性差
粘合剂+增塑剂	GAP+ NG/BTTN <sup>[103]</sup>	AlH <sub>3</sub> $I_{50}$ > 49 J; 含 AlH <sub>3</sub> 固体推进剂 $I_{50}$ : 3.5 ~ 9.3 J	固体推进剂安全性能受到影响
	GAP+ NG/BTTN <sup>[104]</sup>	AlH <sub>3</sub> 分解加速期由 22 d 缩短至 9 d, 分解速率增大 2.4 倍	AlH <sub>3</sub> 在固体推进剂中贮存稳定性受到影响

Note: 1)  $\Delta T_p$  为 AlH<sub>3</sub> 混合体系相对于 AlH<sub>3</sub> 或改性 AlH<sub>3</sub> 单一体系的分解温度变化; 2)  $\Delta E$  为 AlH<sub>3</sub> 混合体系相对于改性 AlH<sub>3</sub> 单一体系的能量变化; 3)  $I_{50}$  为撞击感度。

环-四氢呋喃共聚醚(PBT)、 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/PEG、 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/聚环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET)混合体系中 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解温度提高了3.7~6.8℃,证实 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与上述粘合剂的相容性良好。李磊等<sup>[99]</sup>采用原位傅里叶红外光谱法(FTIR)分析了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/GAP混合体系的热解过程,发现与单组份GAP相比,引入 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的混合体系的热解行为显著不同,侧链叠氮基团的分解温度从200℃降至170℃,且分解过程更为迅速完全。此外,强还原性 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>改变了GAP的分解路径,分解过程不经过亚胺等不饱和基团直接被还原成伯胺,主链和叠氮基的

分解几乎同时发生,这种热解过程严重影响了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/GAP混合体系的热安定性。Zhang等<sup>[100]</sup>采用原位聚合法制备了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@PDA复合材料,研究了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@PDA与GAP之间的相容性。研究表明,与 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/GAP相比,升温速率为5℃·min<sup>-1</sup>时, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@PDA/GAP混合体系中分解峰温 $\Delta T_p$ 由4.3℃减小到1.62℃;升温速率为10℃/min时, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@PDA/GAP混合体系中分解峰温 $\Delta T_p$ 由3.9℃减小到1.5℃,PDA包覆后提升了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与GAP粘合剂的相容性(图11)。

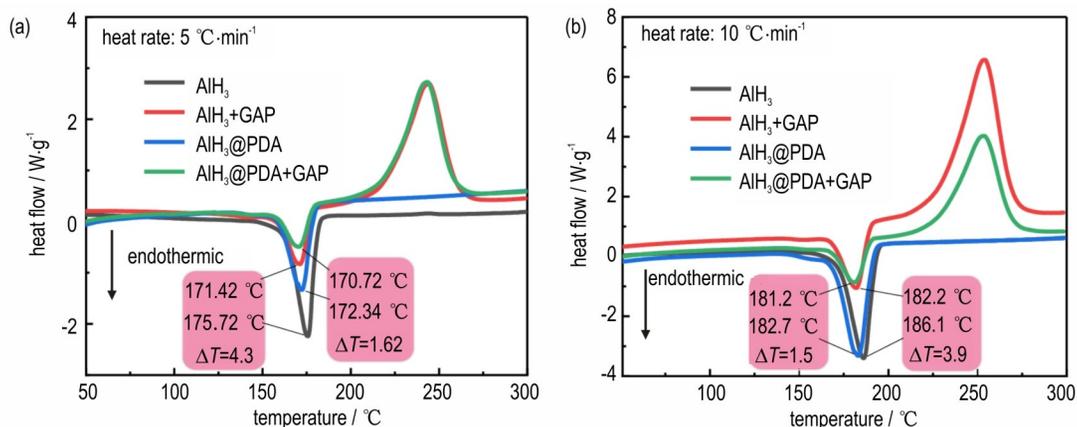


图11 (a)升温速率5℃·min<sup>-1</sup>; (b)升温速率10℃·min<sup>-1</sup> PDA包覆前后AlH<sub>3</sub>与AlH<sub>3</sub>-GAP混合物的DSC曲线<sup>[100]</sup>

Fig.11 DSC curves of AlH<sub>3</sub> and AlH<sub>3</sub>-GAP mixture before and after PDA coating at (a) 5 and (b) 10 °C·min<sup>-1</sup><sup>[100]</sup>

张伟等<sup>[98]</sup>利用DSC探究了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与氧化剂(奥克托今(HMX)、二硝酰胺铵(ADN)及AP)的相容性。结果发现,与 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>相比, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/HMX混合体系中 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解峰温提高6.4℃, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/AP混合体系中 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解峰温提高5.2℃, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/ADN混合体系中 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解峰温提高9℃,表明添加HMX、AP和ADN有利于提高 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的稳定性, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与HMX、AP及ADN均相容。史喆等<sup>[101]</sup>研究了硅烷偶联剂改性 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与硝胺炸药(HMX、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20))的相容性。研究发现, $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面存在大量的氨基,容易与HMX、CL-20中的硝基形成氢键。加热过程中,氢键的断裂吸收了部分能量,导致混合体系反应剧烈程度降低,使 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>-KH550/HMX体系和 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>-KH550/CL-20体系的相容性分别由3级、4级提升至1级。

王宝山等<sup>[102]</sup>采用密度泛函理论研究了含能增塑剂(双-2,2-二硝基正丙基(BDNPF)、N-丁基硝氧乙基硝铵(Bu-NENA)和硝酸甘油(NG))与 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面氧化层( $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(0001)和 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110))相互作用的微观机制(图12)。结果表明,含-ONO<sub>2</sub>基团的

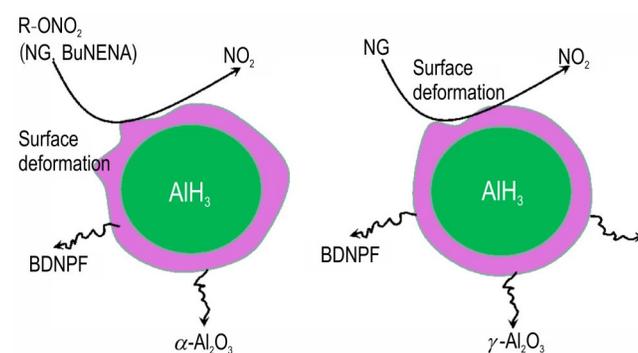


图12 含能增塑剂与AlH<sub>3</sub>表面氧化层相互作用微观机制示意图<sup>[102]</sup>

Fig.12 Microscopic mechanism of interaction between energetic plasticizer and AlH<sub>3</sub> surface oxide layer<sup>[102]</sup>

Bu-NENA和NG在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(0001)表面极易发生分解反应自发地生成活性NO<sub>2</sub>自由基,导致Bu-NENA、NG和 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(0001)表面结构发生显著变化。此外,NG在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面也会发生无阻碍式的分解反应,Bu-NENA在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面不发生分解。BDNPF在 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(0001)和 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面都不易发生分解。三种含能增塑剂与 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的相容性优劣

顺序为BDNPF>Bu-NENA>NG。

周晓杨等<sup>[103]</sup>为了研究 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>对固体推进剂安全性能的影响,测试了含不同批次 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>固体推进剂的撞击感度。研究表明, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>撞击感度较低,而含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>固体推进剂的机械感度急剧升高,原因是 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与固体推进剂中含能粘合剂体系(GAP/NG/BTTN)发生相互作用。一方面, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>显著改变或缩短GAP的分解反应路径,同时促进NG/BTTN中O-NO<sub>2</sub>的断裂和热分解中间产物(如醛、酮类化合物)的分解;另一方面,初始分解主要起源于 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>表面晶体缺陷位点,粘合剂体系与晶体缺陷位点多的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>通过界面相互作用进一步加速分解释氢过程。 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与GAP/NG/BTTN的相互作用促使推进剂体系缓慢释放H<sub>2</sub>,导致固化后推进剂中存在一定数量的气孔,影响其药柱结构完整性。王榜庆等<sup>[104]</sup>开展了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>在粘合剂体系(GAP/NG/BTTN)中的贮存稳定性研究。研究发现, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>和 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/GAP/NG/BTTN的混合体系的分解释氢都存在诱导期、加速期和衰退期,70℃条件下的诱导期均约为6 d。GAP/NG/BTTN加快了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>加速期内的分解释氢速率,使其分解加速期的时间跨度由22 d缩短为9 d,诱导期内,NG/BTTN是影响 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>贮存稳定性的主要因素,而GAP对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的贮存稳定性影响不明显。

### 3.2 含三氯化铝固体推进剂燃烧性能研究

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub>粒径大小及在固体推进剂中的添加量会显著影响推进剂的点火特性、燃烧行为和能量释放特性。Liu等<sup>[105]</sup>系统研究了含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>固体推进剂(HTPB/AP/Al)点火特性、能量性能和颗粒团聚特性的影响。研究发现,当 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>质量分数从0增加到17%时,燃烧室温度从3314.59 K降低到2957.49 K,理论

比冲从2584.2 N·s·kg<sup>-1</sup>增加到2641.7 N·s·kg<sup>-1</sup>,燃气平均分子质量从25.54 g·mol<sup>-1</sup>降低到21.54 g·mol<sup>-1</sup>,这是由 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解产生大量H<sub>2</sub>引起的。此外,随着 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量的增加,推进剂的燃烧强度(燃烧火焰亮度)降低,推进剂的最高燃烧温度从2510.5 K降低至2232.5 K,燃速由0.29 cm·s<sup>-1</sup>逐渐增加至0.46 cm·s<sup>-1</sup>,且推进剂气相火焰区团聚颗粒的数量不断减少。

He等<sup>[106]</sup>研究了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的添加量和粒径对固体推进剂团聚行为和燃烧性能的影响。结果表明,随着细粒度 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(D<sub>50</sub>=30 μm)含量的增加,推进剂的燃烧强度下降,点火延迟时间缩短60%。激光点火试验结果如图13所示,Al基推进剂(HP-1)燃烧表面呈现暗而松散的不规则结构,该结构主要由铝颗粒和未完全分解的粘结剂组成。Al/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(D<sub>50</sub>=30 μm)基推进剂(HP-2~HP-5)燃烧表面均呈现出规则的液滴形状,且随细粒度 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量增加,燃烧表面团聚尺寸逐渐减小。Al/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(D<sub>50</sub>=132 μm)基推进剂(HP-6)和Al/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>(D<sub>50</sub>=159 μm)基推进剂(HP-7)燃烧表面观察到了不规则的大型珊瑚状结构,且燃烧强度低于HP-5。此外,添加细粒度 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的推进剂燃烧效率提高13%,而添加粗粒度 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的推进剂团聚效应加剧,燃烧效率降低18%,这也表明 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的粒径对推进剂的团聚行为和燃烧性能影响显著。Yan等<sup>[107]</sup>以AP和全氟聚醚(PFPE)为功能化涂层,制备了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@Al@AP(AHAPs)和 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>@Al@AP@PFPE(AHAPs-f)复合颗粒,系统地研究了其燃烧性能和凝聚燃烧产物粒径变化。研究发现,含AHAPs或AHAPs-f推进剂的点火和燃烧性能显著提升,凝聚燃烧产物平均粒径显著减小。以上结果表明, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>在燃烧过程中释放了大量H<sub>2</sub>

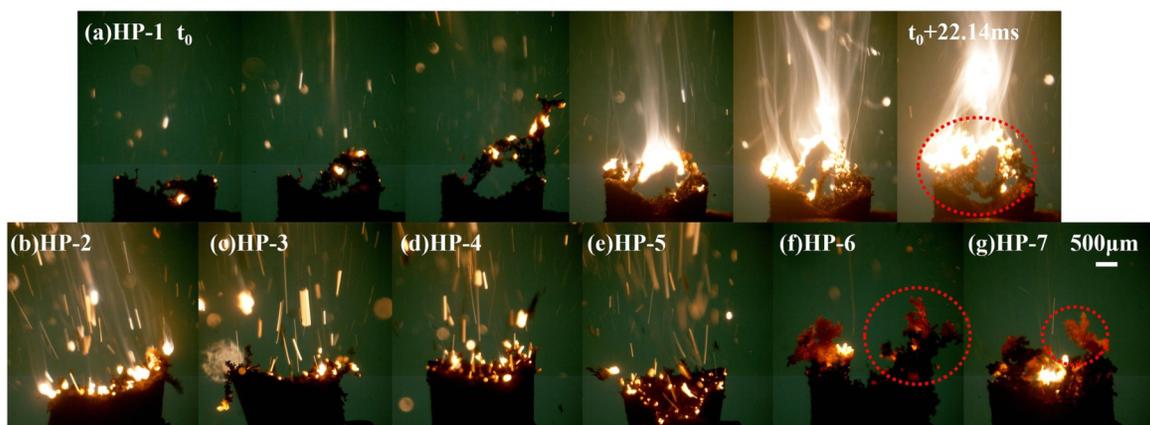


图13 推进剂在0.1 MPa下燃烧时捕获的发光火焰<sup>[106]</sup>

Fig.13 Captured luminescent flames during the combustion of propellants at 0.1 MPa<sup>[106]</sup>

减少了颗粒团聚,有助于提高燃烧效率。同时,氟聚物的加入也有助于改善推进剂的燃烧性能,降低燃气平均分子量。

基于He和Liu等<sup>[105-111]</sup>提出的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>燃烧机理,本研究总结含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>固体推进剂燃烧作用机制如下(图14):

(1)点火启动机制: $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>独特的“由内至外”释氢特性易诱导表面Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层形成裂纹,裂纹的存在加剧了颗粒内部与环境间的热传递,且为氧化剂与新生铝表面的快速接触提供了通道,以上双重作用机制可以有效降低推进剂的点火温度和点火能,显著缩短了点火延迟时间。

(2)能量释放机制: $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解产生的大量H<sub>2</sub>极大降低了推进剂燃气平均分子量,提高推进剂热能转化和能量释放效率,据报道<sup>[112]</sup>高能推进剂配方氢含量增加1%,比冲增益为6.5 s。

(3)燃烧性能调控机制: $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>通过其独特的释氢-氧化协同机制,在降低燃烧温度、提高燃速、减小凝

聚相尺寸及降低压力敏感性的同时实现了推进剂的低温高效燃烧。一方面, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的绝热火焰温度低于Al粉,其引入降低了推进剂的燃烧温度。随着 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量的增加,推进剂燃烧火焰的发射光谱强度呈现下降趋势,实验观测结果与火焰亮度的减弱现象高度吻合。另一方面,燃速的调控本质上主要受固相反应热释放与气相热反馈(包括传导和辐射)的影响,燃烧过程存在的固相放热增强与气相辐射强化的协同作用使得推进剂的燃速提高,进而产生更强的气体冲刷效应。当作用于颗粒表面的气动力超过其粘附力时,即可促使颗粒从燃烧表面快速脱离。其次,缩短点火延迟时间也有助于缩短燃烧产物在燃烧表面的滞留时间, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>分解释放的H<sub>2</sub>能有效阻隔Al颗粒间的接触与融合,以上行为都能显著降低凝聚相燃烧产物的团聚度,提高推进剂的燃烧效率。此外, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>燃烧释氢后推进剂内部形成的疏松多孔结构可以减弱其对压力的敏感性,进而降低推进剂的压强指数。

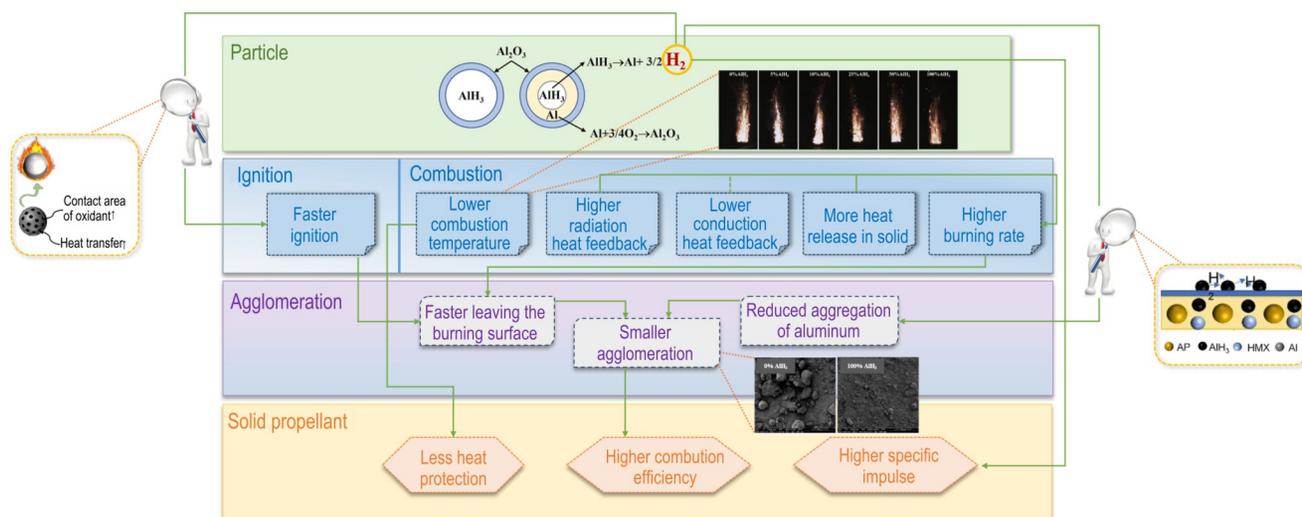


图14 AlH<sub>3</sub>在固体推进剂燃烧过程中的作用机制

Fig.14 Mechanism of AlH<sub>3</sub> in solid propellant combustion processes

### 3.3 含三氢化铝固体推进剂能量性能研究

能量性能是固体推进剂追求的首要目标,也是发动机及武器系统综合性能提升的关键。俄罗斯Ermilov等<sup>[113]</sup>报道了HTPB/ADN/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>新型高能固体推进剂的标准理论比冲可达280 s,其中 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>质量分数为6%~27%,该推进剂具有较低的感受度及较高的热稳定性,已在布拉瓦等战略导弹中成功应用,预计实测标准比冲可达262 s左右。Deluca等<sup>[114]</sup>研制了含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的丁羟推进剂,结果表明, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>替代Al粉后,推进剂比冲提高20 s,推进剂燃温由3912 K降至

3310 K。陶氏化学公司采用硝酸纤维素和三氨基胍叠氮盐作为粘合剂、 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>作为金属燃料进行了推进剂研制,以二乙二醇二硝酸酯和三羟甲基乙烷三硝酸酯作为增塑剂、AP作为氧化剂、 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>质量分数为25%~36%时,实测比冲达到273 s;以AP、高氯酸羟胺和硝仿胍作为氧化剂, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>质量分数为18%~48%时,实测的比冲达到286 s<sup>[115-116]</sup>。

美国James等<sup>[117]</sup>对由硝化棉/三羟甲基乙烷三硝酸酯/三氢化铝/高氯酸铵(NC/TMETN/ $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>/AP)组成的推进剂配方的能量进行计算。研究发现,当

$\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的质量分数为20%~30%时,配方的理论比冲保持在2819~2911 N·s·kg<sup>-1</sup>,远高于理论比冲为2205~2697 N·s·kg<sup>-1</sup>的其他复合固体推进剂。李猛等<sup>[118]</sup>采用最小自由能原理方法对丁羟三组元推进剂和丁羟四组元推进剂能量进行了计算。结果表明,含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的丁羟三组元推进剂和四组元推进剂的理论比冲分别可达2822.9 N·s·kg<sup>-1</sup>和2757.4 N·s·kg<sup>-1</sup>,高于含Al粉及其他金属氢化物的丁羟推进剂理论比冲值。徐星星等<sup>[119]</sup>以NEPE(硝酸酯增塑聚醚推进剂)高能推进剂配方为基础,通过能量计算软件研究了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>替代Al粉对固体推进剂能量性能的影响规律。研究发现,当其他组分含量一定时,Al粉全部被 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>取代后推进剂的理论比冲达到2760.84 N·s·kg<sup>-1</sup>,比全Al推进剂的理论比冲提高了110.83 N·s·kg<sup>-1</sup>。

综上, $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>应用于固体推进剂中可以极大的提升推进剂的能量水平,为开发新一代高能固体推进剂提供了重要的理论依据和数据支撑,后续需要继续开展含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>固体推进剂的原材料适配、配方设计 and 应用验证等考核工作。

### 3.4 含三氯化铝固体推进剂药浆流变性能与老化性能研究

高述虎等<sup>[120]</sup>研究了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量对GAP高能固体推进剂药浆流变性能的影响规律。研究表明,添加 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>可以提高推进剂药浆的储能模量,增强其可逆弹性形变,改善药浆的触变性。当 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量为16%时,药浆剪切速率高于临界剪切速率后,出现了“熔体破碎”现象。当 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量在0~8%之间时,药浆的粘流活化能随着 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量的增加而降低,且温度对药浆粘度的影响逐渐减小。当 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>

含量>8%时,药浆的粘流活化能随着 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>含量的增加基本保持不变。同时,高述虎等<sup>[121]</sup>研究了含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的GAP高能推进剂药浆在适用期内的流变性能,给出了可浇注判据。结果表明,随着浇注时间的增加,药浆的黏度增大、剪切速率指数降低、假塑性增强。可浇注判据为:药浆黏度在355.7 Pa·s以下、屈服值在82.3 Pa以下、流平面积在0.823 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>以上可浇注;药浆黏度在491.4 Pa·s以上、屈服值在117.6 Pa以上、流平面积在0.739 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>以下无法浇注。

裴宝林等<sup>[122]</sup>开展了含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的NEPE推进剂高温加速老化试验研究。如图15所示,老化试验后,含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的推进剂出现体积开裂现象。未开裂前,老化过程中推进剂的最大抗拉强度、最大伸长率、模量、燃速、密度无显著变化;不含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的推进剂未出现体积开裂现象。老化后期推进剂中颗粒填料与基体发生明显“脱湿”现象。随着老化时间的延长H<sub>2</sub>释放量明显增加,验证了 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>受热分解生成的H<sub>2</sub>是导致NEPE推进剂老化的主要原因。

添加 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>能有效改善固体推进剂的点火燃烧性能和能量释放效率,实现固体推进剂的燃烧性能调控,显著提升了固体推进剂的能量性能。但亚稳态的 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>仍然存在化学活性高、与推进剂主要组分(粘合剂、硝酸酯等)相容性差等问题,推进剂长期应用贮存出现释氢现象,降低推进剂能量性能,破坏推进剂的结构完整性。综上所述,未来应多维度开展 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>与推进剂组分的作用机制,设计新型推进剂适配材料体系以及开发新型稳定性调控技术,为 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>在固体推进剂中的工程化应用奠定理论基础和技术支撑。

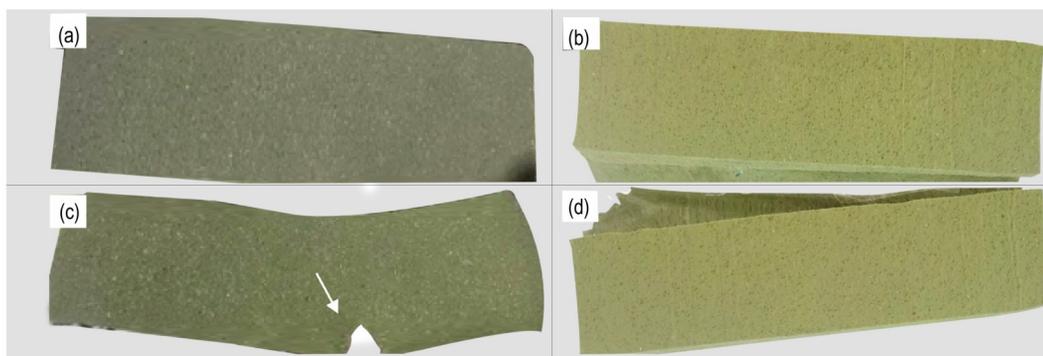


图15 高温加速老化后推进剂形貌(a)含AlH<sub>3</sub>推进剂老化前;(b)无AlH<sub>3</sub>推进剂老化前;(c)含AlH<sub>3</sub>推进剂老化后;(d)无AlH<sub>3</sub>推进剂老化后<sup>[122]</sup>

Fig.15 Morphology of propellant after accelerated aging at high temperature. (a) before aging of propellants containing AlH<sub>3</sub>, (b) before aging of propellant without AlH<sub>3</sub>, (c) after aging of propellants containing AlH<sub>3</sub> and (d) after aging propellant without AlH<sub>3</sub><sup>[122]</sup>

## 4 结论与展望

本研究全面梳理了 $\text{AlH}_3$ 的制备方法,从晶型控制、粒径调控、纯度优化等维度深入对比分析各种制备方法优缺点,归纳总结 $\text{AlH}_3$ 稳定化改性及在固体推进剂中的应用研究现状,指出液相合成法是实现高品质 $\text{AlH}_3$ 制备最具工程化应用前景的技术途径。目前, $\text{AlH}_3$ 工程化应用还存在转晶放大尺寸效应造成的规模化生产障碍、量产成本瓶颈面临的工艺经济性挑战、工艺热管理失控带来的乙醚等溶剂燃烧风险、亚稳态 $\text{AlH}_3$ 本征缺陷引起的湿热等环境稳定性和应用相容性风险、制备及应用等标准体系缺失引发的安全认证风险等诸多瓶颈问题,迫切需开展如下工作:

(1) 基于主流的液相合成路径,采用微流控和原位表征技术,重点开展合成参数高通量筛选、转晶多相体系传热精准调控、合成过程安全控制等研究,完成高效转晶原理样机设计与制造,实现高品质 $\text{AlH}_3$ 的安全放大制备。

(2) 在实现高品质 $\text{AlH}_3$ 制备基础上,基于人工智能辅助设计技术,开展 $\text{AlH}_3$ 稳定化多尺度建模和性能预测,完成 $\text{AlH}_3$ 稳定化多策略体系构建,建立 $\text{AlH}_3$ 稳定性评估方法和产品标准,推动 $\text{AlH}_3$ 稳定化工作由“经验试错”向“智能设计”转型。

(3) 基于高品质 $\text{AlH}_3$ 的稳定化改性技术,多尺度解析 $\text{AlH}_3$ 的湿热稳定性、与推进剂组分相容性(硝酸酯、AP、GAP粘合剂等),揭示其释氢机制,建立其应用评价标准。同时,鉴于 $\text{AlH}_3$ 的亚稳态特性,针对性开展适配推进剂材料体系的设计与筛选(如常温固化粘合剂体系、非硝酸酯类含能增塑剂、含能离子液体增塑剂等),完成 $\text{AlH}_3$ 在新材料体系下应用探索研究,依靠材料体系创新解决根源问题。

### 参考文献:

- [1] YU Ming-Hui, YANG Su-lan, XIE Wu-xi, et al. Stabilization of  $\text{AlH}_3$  crystals by the coating of hydrophobic PFPE and resulted reactivity with ammonium perchlorate [J]. *Langmuir*, 2023, 39(22): 7863-7875.
- [2] 吴世曦, 张天福, 周重洋, 等. 新型含能材料在丁羟复合推进剂中的应用进展[J]. 含能材料, 2019, 27(4): 348-355. WU Shi-xi, ZHANG Tian-fu, ZHOU Chong-yang, et al. Recent advances on applications of new energetic ingredients in HTPB composite solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 348-355.
- [3] LIU You-hai, YANG Fu-shen, ZHANG Y, et al.  $\text{AlH}_3$  as high-energy fuels for solid propellants: Synthesis, thermodynamics, kinetics, and stabilization[J]. *Compounds*, 2024, 4: 230-251.
- [4] 蔚明辉, 张皓瑞, 谢五喜, 等. 嵌入包覆型 $\text{AlH}_3$ 含能复合颗粒的制备及其反应特性[J]. 含能材料, 2023, 31(9): 887-894. YU Ming-hui, ZHANG Hao-rui, XIE Wu-xi, et al. Preparation and reactivity properties of embedded-coated  $\text{AlH}_3$  energetic composite particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(9): 887-894.
- [5] 王建伟, 夏宇, 池俊杰, 等. 三氢化铝在推进剂中的应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 424(1): 262-265. WANG Jian-wei, XIA Yu, CHI Jun-jie, et al. Research progress in application of aluminum trihydride in propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2016, 424(1): 262-265.
- [6] 蒋周峰, 赵风起, 张明, 等. 三氢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.
- [7] 牛磊, 曹少庭, 金大勇, 等. 含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的HMX基凝聚相炸药的安全性和爆轰性能[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 957-963. NIU Lei, CAO Shao-ting, JIN Da-yong, et al. Safety and detonation performance of HMX-based condensed phase explosives containing  $\alpha\text{-AlH}_3$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 957-963.
- [8] 崔中昱, 夏德斌, 林凯峰, 等.  $\text{AlH}_3$ 配合物研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(9): 917-930. CUI Zhong-yu, XIA De-bin, LIN Kai-feng, et al. Research progress on  $\text{AlH}_3$  based complexes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(9): 917-930.
- [9] YU Ming-hui, ZHU Zhao-yang, LI He-ping, et al. Advanced preparation and processing techniques for high energy fuel  $\text{AlH}_3$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129753.
- [10] 蔚明辉, 李和平, 唐根, 等. 微米级三氢化铝激光点火燃烧性能研究[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(1): 16-22. YU Ming-hui, LI He-ping, TANG Gen, et al. Study on laser ignition and combustion characteristics of micron-sized aluminum hydride[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(1): 16-22.
- [11] LIU Jian-zhong, YUAN Ji-fei, LI He-ping, et al. Thermal oxidation and heterogeneous combustion of  $\text{AlH}_3$  and Al: A comparative study[J]. *Acta Astronaut.* 2021, 179, 636-645.
- [12] YU Ming-Hui, YANG Su-Lan, XIE Wu-Xi, et al. Enhanced stability and combustion performance of  $\text{AlH}_3$  in combination with commonly used oxidizers[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125741.
- [13] AO Wen, GAO Yi, ZHOU Shuai, et al. Enhancing the stability and combustion of a nanofluid fuel with polydopamine-coated aluminum nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129527.
- [14] 张政, 秦明娜, 张璐瑶, 等. 基于Rietveld方法的 $\text{AlH}_3$ 晶型定量分析[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(2): 255-260. ZHANG Zheng, QIN Ming-na, ZHANG Lu-yao, et al. Quantitative analysis of  $\text{AlH}_3$  crystal form based on Rietveld method[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(2): 255-260.

- [15] LIU Hai-zhen, ZHANG Long-fei, MA Hong-yu, et al. Aluminum hydride for solid-state hydrogen storage: Structure, synthesis, thermodynamics, kinetics, and regeneration [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 52: 428-440.
- [16] LIN Huai-jun, LU Yan-shan, ZHANG Liu-ting, et al. Recent advances in metastable alloys for hydrogen storage: a review [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(6): 1797-1817.
- [17] 于飞, 吴可君, 戴立言, 等. 含乙醚的化工过程安全设计-以无水无氧条件下 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的制备为例[J]. 高校化学工程学报, 2023, 37(3): 449-454.  
YU Fei, WU Ke-jun, DAI Li-yan, et al. Safety design of chemical processes containing diethyl ether-a case study of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> preparation without oxygen and water[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2023, 37(3): 449-454.
- [18] 牛磊, 苗璐, 曹少庭, 等. 含 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> HMX基炸药爆轰产物计算[J]. 火工品, 2020, 02: 53-56.  
NIU Lie, MIAO Lu, CAO Shao-ting, et al. Calculation of detonation products of HMX based explosives containing  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> [J]. *Initiators&Pyrotechnics*, 2020, 02: 53-56.
- [19] CHEN Yong-jin, LI Ya-ru, FU Jian-bo, et al. Ultra-fast response behavior of aluminum hydride (AlH<sub>3</sub>) in a quasi-detonation environment [J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59: 1537-1549.
- [20] 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(1): 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 (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 161-165.
- [21] CHEN Rong, DUAN Chen-Long, LIU Xiao, et al. Surface passivation of aluminum hydride particles via atomic layer deposition [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2017, 35: 03E111.
- [22] 裴宝林, 钱勛, 李小娜, 等. AlH<sub>3</sub>贮存稳定性及与推进剂组分相容性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2023, 46: 454-464.  
PEI Bao-lin, QIAN Xu, LI Xiao-na, et al. Research progress on the storage stability of AlH<sub>3</sub> and its compatibility with propellant components [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46: 454-464.
- [23] 刘明星, 陶永杰, 何金选, 等. 大颗粒 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的制备及表征[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 400-400.  
LIU Ming-xing, TAO Yong-jie, HE Jin-xuan, et al. Preparation and characterization of large particles  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(5): 400-400.
- [24] 朱朝阳, 夏德斌, 王平, 等. 固相真空转晶法制备 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>及其稳定化[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 60-65.  
ZHU Zhao-yang, XIA De-bin, WANG Ping, et al. Preparation of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> via solid-state and vacuum crystal transformation method and its stabilization [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1): 60-65.
- [25] DINH L V, KNIGHT D A, PASKEVICIUS M, et al. Novel methods for synthesizing halide-free alane without the formation of adducts[J]. *Applied Physics A*, 2012, 107: 173-181.
- [26] DUAN Cong-wen, CAO Yi-zheng, HU Lian-xi, et al. Synergistic effect of TiF<sub>3</sub> on the dehydrating property of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> nano-composite[J]. *Materials Letters*, 2019, 238, 254-257.
- [27] BARANOWSKI B, TKACZ M. The equilibrium between solid aluminium hydride and gaseous hydrogen [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1983, 135(135): 27-38.
- [28] 王政, 王栋. 一种电化学催化制备 $\alpha$ -三氯化铝的方法: CN114164435A[P], 2022.  
WANG Zheng, WANG Dong. The invention relates to a method for preparing  $\alpha$ -aluminum trihydride by electrochemical catalysis: CN114164435A[P], 2022.
- [29] FINHOLT A, BOND A, SCHLESINGER H, et al. Lithium aluminum hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69: 1199-1203.
- [30] BROWER F M, MATZEK N E, REIGLER P F, et al. Preparation and Properties of Aluminum Hydride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(9): 2450-2453.
- [31] 冯连芳, 刘浏, 胥师铭, 等. 脱醚转晶方法对 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的影响[J]. 浙江化工, 2024, 55(12): 18-22.  
FENG Lian-fang, LIU Liu, XU Shi-ming, et al. Effect of de-etherization and crystal-form transition on properties of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2024, 55(12): 18-22.
- [32] 张永岗, 开永茂, 汪伟, 等. 高纯 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的合成与表征[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(11): 10-13.  
ZHANG Yong-gang, KAI Yong-mao, WANG Wei, et al. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> with high purity [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2012, 34(11): 10-13.
- [33] 开永茂, 张永岗, 汪伟, 等. 液相法合成 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的工艺改进[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(2): 223-227.  
KAI Yong-mao, ZHANG Yong-gang, WANG Wei, et al. Improved synthesis of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> in liquid phase [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(2): 223-227.
- [34] YAO Pu-fan, ZHAO Hui-min, ZHANG Ming-yang, et al. Synthesis of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> by organic liquid reduction method and its hydrogen desorption performance [J]. *International Journal of Hydrogen energy*, 2023, 48(87): 34132-34140.
- [35] 关智航, 张思, 陈克海, 等. AlH<sub>3</sub>晶型控制与性能研究[J]. 火工品, 2023, 02: 58-61.  
GUAN Zhi-hang, ZHANG Si, CHEN Ke-hai, et al. Study on crystallization control and properties of AlH<sub>3</sub> [J]. *Initiators&Pyrotechnics*, 2023, 02: 58-61.
- [36] 刘海镇, 王新华, 刘永安, 等. AlH<sub>3</sub>的制备及放氢性[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(10): 2274-2278.  
LIU Hai-zheng, WANG Xin-hua, LIU Yong-an, et al. Preparations and dehydrating properties of AlH<sub>3</sub> [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(10): 2274-2278.
- [37] LUND G K, HANKS J M, JOHNSTON H E. Method for the production of  $\alpha$ -Alane: USP6984746[P], 2006.
- [38] 刘浏, 胥师铭, 冯连芳, 等. 一种大尺寸 $\alpha$ -三氯化铝的合成方法: CN118992975A[P], 2024.  
LIU Liu, XU Shi-ming, FENG Lian-fang, et al. The invention relates to a synthesis method of large size  $\alpha$ -trihydride aluminum: CN118992975A[P], 2024.
- [39] 任明安, 李守. 一种制备 $\alpha$ -三氯化铝的改进工艺: CN106957046A[P], 2017.  
REN Ming-an, LI Shou. The invention relates to an improved process for preparing  $\alpha$ -trihydride aluminum: CN106957046A

- [P], 2017.
- [40] LUND G K, HANKS J M, JOHNSTON H E. Method for the production of alpha-alane: US2007/0066839 A1[P], 2007.
- [41] LU Tao-jie, ZHANG Jian, CUI Zhong-yu, et al. Enhanced thermal stability and high-quality of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> via crystal seed preparation method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 92: 701-711.
- [42] XU Bo, LIU Ji-ping, WANG Xiao-jun. Preparation and thermal properties of aluminum hydride polymorphs [J]. *Vacuum*, 2014, 99: 127-134.
- [43] PARK M, KIM W, KWON Y, et al. Textural analysis of aluminum hydride[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 90: 305-311.
- [44] 张彦, 唐望, 秦明娜, 等.  $\alpha'$ -AlH<sub>3</sub>的制备及形成研究[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(5): 605-608.  
ZHANG Yan, TANG Wang, QIN Ming-na, et al. Preparation of  $\alpha'$ -AlH<sub>3</sub> and its crystallization process [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(5): 605-608.
- [45] ZHU Chao-yang, JIANG Ai-feng, XIA De-bin, et al. Stability of Aluminum Hydride Etherates and Its Solid-State Conversion to Alpha-Aluminum Hydride [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(9): 1069-1075.
- [46] PARK M, KIM W, KWON Y, et al. Erratum: Wet Synthesis of Energetic Aluminum Hydride [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2019, 44(11): 1494.
- [47] 邱贤平, 朱朝阳, 庞爱民, 等. 一种细粒度 $\alpha$ -三氯化铝的制备方法: CN113072041A[P], 2021.  
QIU Xian-ping, ZHU Zhao-yang, PANG Ai-min, et al. The invention relates to a preparation method of fine particle size  $\alpha$ -trihydride aluminum: CN113072041A[P], 2021.
- [48] 罗瑞冬, 张怀龙, 胡翔, 等. 一种消除 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>中孪晶的方法: CN117247308A[P], 2023.  
LUO Rui-dong, ZHANG Huai-long, HU Xiang, et al. A method for eliminating twin crystals in  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>: CN117247308A [P], 2023.
- [49] 杜芳, 卢辉, 胡翔, 等. 一种高品质 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>的制备方法: CN117361444A[P], 2024.  
DU Fang, LU Hui, HU Xiang, et al. A method for preparing high quality  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>: CN117361444A[P], 2024.
- [50] 秦明娜, 张彦, 石强, 等. 一种除去 $\alpha'$ 晶型三氯化铝的方法: CN112209344A[P], 2021.  
QIN Ming-na, ZHANG Yan, SHI Qiang, et al. A method for removing  $\alpha'$  crystalline aluminum trihydride: CN112209344A [P], 2021.
- [51] 杨玉林, 夏德斌, 林凯峰, 等. 一种基于重复利用乙醚溶剂的三氯化铝制备方法: CN109734053A[P], 2019.  
YANG Yu-lin, XIA De-bin, LIN Kai-feng, et al. The invention relates to a preparation method of aluminum trihydride based on reuse of ether solvent: CN109734053A[P], 2019.
- [52] FISHER A M. Method for preparation of crystalline alane using quarternary ammonium aluminum hydride: US20150210543 [P], 2015.
- [53] 邱贤平, 朱朝阳, 庞爱民, 等. 一种 $\alpha$ -三氯化铝的合成方法: CN111994871A[P], 2020.  
QIU Xian-ping, ZHU Zhao-yang, PANG Ai-min, et al. The invention relates to a synthesis method of  $\alpha$ -trihydride aluminum: CN111994871A[P], 2020.
- [54] BULYCHEV B M, STOROZHENKO P A, FOKIN V N. "One-step" synthesis of nonsolvated aluminum hydride [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(9): 1817-1823.
- [55] 马晶芬, 曹一林, 朱朝阳, 等. 苯氯法合成 $\alpha$ -AlH<sub>3</sub>及其表征[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 650-657.  
MA Jing-fen, CAO Yi-lin, ZHU Zhao-yang, et al. Synthesis of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> with benzyl chloride and its characterization [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(5): 650-657.
- [56] 关智航, 张思, 陈克海, 等. 三氯化铝固相合成法研究进展[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(5): 731-739.  
GUAN Zhi-hang, ZHANG Si, CHEN Ke-hai, et al. Research progress on solid-phase synthesis of aluminum hydride [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(5): 731-739.
- [57] PASKEVICIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Characterisation of mechanochemically synthesized alane (AlH<sub>3</sub>) nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1): 370-376.
- [58] PASKEVICIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Characterisation of mechanochemically synthesized alane (AlH<sub>3</sub>) nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1): 370-376.
- [59] SARTORI S, ISTAD-LEM A, BRINK H W, et al. Mechanochemical synthesis of alane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(15): 6350-6356.
- [60] 罗永春, 毛松科, 阎汝煦, 等. 机械球磨固相化学反应制备AlH<sub>3</sub>及其放氢性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(2): 237-241.  
LUO Yong-chun, MAO Song-ke, YAN Ru-xu, et al. Synthesis of AlH<sub>3</sub> by a ball-milling solid-phase chemical reaction and its hydrogen desorption properties [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(2): 237-241.
- [61] DUAN Cong-wen, HU Lian-xi, SUN Yu, et al. An insight into the process and mechanism of a mechanically activated reaction for synthesizing AlH<sub>3</sub> nano-composites [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(37): 16251-16255.
- [62] DUAN C W, HU L X, MA J L. Ionic liquids as an efficient media assisted mechanochemical synthesis of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> nano-composite [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6309-6318.
- [63] GUPTA S, KOBAYASHI T, HLOVA I Z, et al. Solvent-free mechanochemical synthesis of alane, AlH<sub>3</sub>: Effect of pressure on the reaction pathway [J]. *Green Chem*, 2014, 16(9): 4378-4388.
- [64] HLOVA I Z, GUPTA S, GOLDSTON J F, et al. Dry mechanochemical synthesis of alane from LiH and AlCl<sub>3</sub> [J]. *Faraday Discuss*, 2014, 170(0): 137-153.
- [65] DINH L V, KNIGHT D A, PASKEVICIUS M, et al. Novel methods for synthesizing halide-free alane without the formation of adducts [J]. *Applied Physics A*, 2012, 107: 173-181.
- [66] SAITOH H, MACHIDA A, KATAYAMA Y, et al. Formation and decomposition of AlH<sub>3</sub> in the aluminum-hydrogen system [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(15): 151918.
- [67] SAITOH H, MACHIDA A, KATAYAMA Y, et al. Hydrogenation of passivated aluminum with hydrogen fluid [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(15): 151915.
- [68] SAITOH H, OKAJIMA Y, YONEDA Y, et al. Formation and crystal growth process of AlH<sub>3</sub> in Al-H system [J]. *Journal of Al-*

- loys and Compounds*, 2010, 496(1): L25-L28.
- [69] 梁飞, 张春奇, 李垚呈, 等. 一种烷基铝转化制备 $\alpha$ -三氯化铝的方法: CN117566689A[P], 2023.  
LIANG Fei, ZHANG Chun-qi, LI Zhuang-cheng, et al. The invention relates to a method for preparing  $\alpha$ -trihydride aluminum by conversion of alkyl aluminum: CN117566689A[P], 2023.
- [70] WANG L, RAWAL A, QUADIR M Z, et al. Formation of aluminium hydride ( $\text{AlH}_3$ ) via the decomposition of organoaluminium and hydrogen storage properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(34): 16749-16757.
- [71] MCGRADY. Hydrogenation of Aluminum Using a Supercritical Fluidmedium: US7931887B2[P], 2011.
- [72] ZIDAN R, GARCIA-DIAZ B L, FEWOX C S, et al. Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage[J]. *Chemical Communications*, 2009, 40(25): 3717-3719.
- [73] ZIDAN R, KNIGHT D A, DINH L V. Novel methods for synthesizing alane without the formation of adducts and free of halides: US20120141363A1[P], 2012.
- [74] FABIAN T, PETRIE M, STEVEN C B, et al. Low cost  $\alpha$ -alane for hydrogen storage: DOE-ARDICA0006629 [R]. Ardica Technologies, San Francisco, CA: 2017.
- [75] 张耕玮, 徐司雨, 姚二岗, 等.  $\text{SiO}_2$  包覆  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的制备及其稳定性研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(5): 37-42.  
ZHANG Geng-wei, XU Si-yu, YAO Er-gang, et al. Study on preparation of  $\text{SiO}_2$  coated  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  and its stability[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(5): 37-42.
- [76] GRAETZ J, REILLY J J, KILLECK J G, et al. Kinetics and thermodynamics of the aluminum hydride polymorphs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446-447(none): 271-275.
- [77] SUN Meng-xia, LIU Jian-zhong, SUN Zhi-hao, et al. Thermal reaction and combustion mechanism of  $\text{AlH}_3$  with different particle sizes[J]. *Combustion and Flame*, 2024, 268, 113615.
- [78] HERLEY P J, CHRISTOFFERSON O, IRELN. Decomposition of  $\alpha$ -Aluminum hydride power. 1. thermal decomposition [J]. *J Physical Chemistry*, 1981, 85(13): 1874-1881.
- [79] HERLEY P J, CHRISTOFFERSON O. Decomposition of  $\alpha$ -Aluminum hydride power. 2. photolytic decomposition[J]. *J Physical Chemistry*, 1981, 85(13): 1882-1886.
- [80] ISMAIL I 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.
- [81] KATO S, BIELMANN M, IKEDA K, et al. Surface Changes on  $\text{AlH}_3$  during the Hydrogen Desorption[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96, 051912.
- [82] PENG H, GUAN J, YAN Qi-long, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen release from isothermal decomposition of  $\text{AlH}_3$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960, 170677.
- [83] YU Ming-Hui, XIE Wu-Xi, ZHU Zhao-Yang, et al. Stability, reactivity and decomposition kinetics of surface passivated  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  crystals[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14), 8916-8928.
- [84] 袁雪玲, 李和平, 庞爱民, 等. 酸性和有机溶液对  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  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  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  by acidic and organic solution treatment[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8): 779-786.
- [85] WANG K, LIU Z, WANG X, et al. Enhancement of hydrogen binding affinity with low ionization energy  $\text{Li}_2\text{F}$  coating on  $\text{C}_{60}$  to improve hydrogen storage capacity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 15639-15645.
- [86] YAN X, LI Min-jie, LIAO Dong-jie, et al. Constructing the combination bridge of aluminum hydride ( $\text{AlH}_3$ ) and polyvinylidene fluoride (PVDF) through the self-assembly of dopamine: Improving the stability and ignition properties of  $\text{AlH}_3$ [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 487: 131003.
- [87] 石强, 秦明娜, 唐望, 等. 聚乙二醇包覆  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  稳定化研究[J]. 应用化工, 2023, 52(12): 3332-3334.  
SHI Qiang, QIN Ming-na, TANG Wang, et al. Research on the surface coating and stabilization of  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  by polyethylene glycol[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(12): 3332-3334.
- [88] 关智航, 陈克海, 张洁, 等. 多壁碳纳米管包覆  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  及其稳定性研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(6): 26-30.  
GUAN Zhi-hang, CHEN Ke-hai, ZHANG Jie, et al. Study on multi-walled carbon nanotubes coated  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  and its stability[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2023, 21(6): 26-30.
- [89] 李磊, 顾健, 黄丹椿, 等. 三氯化铝的氧化石墨稀包覆降感技术[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 66-71.  
LI Lei, GU Jian, HUANG Dan-chun, et al. Desensitization of aluminum hydride ( $\text{AlH}_3$ ) by graphene oxide [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1): 66-71.
- [90] 秦明娜, 张彦, 唐望, 等. 硬脂酸包覆的  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ : 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.  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  Coated with stearic acid: Preparation and its electrostatic sensitivity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 59-62.
- [91] NORMAN M.E, HERBERT R C. Stabilization of light metal hydride: US3857922[P], 1974.
- [92] CIANCIOLO A, SABATINE S J. Process for the preparation of mercury-coating aluminum hydride compositions: US3785890 [P], 1974.
- [93] XING X H, XIA Y, ZHANG X Q, et al. Research progress in improving thermal stability of aluminum trihydride[J]. *Chem. Propellants Polym. Mater.*, 2018, 16, 21-25.
- [94] CHEN Su-hang, TANG Y, YU Hong-sheng, et al. The rapid  $\text{H}_2$  release from  $\text{AlH}_3$  dehydrogenation forming porous layer in  $\text{AlH}_3$ /hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) fuels during combustion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371, 53-61.
- [95] ARDIS A, NATOLI F. Thermal stability of aluminum hydride through use of stabilizers: US3801707[P], 1974.
- [96] ROBERTS C B, TONER D D. Stabilization of Light Metal hydride: US3803082[P], 1974.
- [97] ZHANG Yi-ran, ZHANG Hao-rui, YU Ming-hui, et al. Reactivity and stabilization mechanisms of  $\text{AlH}_3$  crystals coated with polyvinylidene difluoride [J]. *CrystEngComm*, 2024, 26

- (43): 6208–6218.
- [98] 张伟, 刘运飞, 谢五喜, 等. 热分析法研究  $\text{AlH}_3$  与固体推进剂组分的相容[J]. 火炸药学报, 2015(1): 41–46.  
ZHANG Wei, LIU Yun-fei, XIE Wu-xi, et al. Study on compatibility of  $\text{AlH}_3$  with compositions of solid propellant by thermal analysis method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015(1): 41–46.
- [99] 李磊, 程新丽, 牛菲, 等.  $\text{AlH}_3/\text{GAP}$  混合体系的热解特性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 762–766.  
Li Lei, CHENG Xin-li, NIU Fei, et al. Pyrolysis characteristic of  $\text{AlH}_3/\text{GAP}$  system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 762–766.
- [100] AN Qi, XIE Wu-xi, LI Ya-jin, et al. Microstructure and interaction in aluminum hydrides@polydopamine composites and interfacial improvement with GAP adhesive [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 10013.
- [101] 史喆, 谭淇, 王旭文, 等. 硅烷偶联剂改性  $\alpha\text{-AlH}_3$  材料的制备及其与 HMX 和 CL-20 的相容性[J]. 含能材料, 2023, 31(7): 662–671.  
SHI Zhe, TAN Qi, WANG Xu-wen, et al. Silane coupling agent modified  $\alpha\text{-AlH}_3$  materials preparation and their compatibility with HMX and CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(7): 662–671.
- [102] WANG Yan-qun, LU Li-lin, LAI Lu, et al. Comparison of interactions between aluminium hydride oxide surfaces and three energetic plasticizers: DFT calculations [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 237–245.
- [103] 周晓杨, 王艳萍, 徐星星, 等.  $\text{AlH}_3$  对固体推进剂安全性能及成药性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(4): 462–465.  
ZHOU Xiao-yang, WANG Yan-ping, XU Xing-xing, et al. Effect of  $\text{AlH}_3$  on safety performance and curing property of solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(4): 462–465.
- [104] 王榜庆, 裴宝林, 池旭辉, 等.  $\text{AlH}_3$  在 GAP/NG/BTTN 中的贮存稳定性研究[J]. 固体火箭技术, 2024, 47(3): 348–353.  
WANG Bang-qing, PEI Bao-lin, CHI Xu-hui, et al. Storage stability of  $\text{AlH}_3$  in GAP/NG/BTTN [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2024, 47(3): 348–353.
- [105] LIU Hui, YUAN Ji-fei, LIAO Xue-qin, et al. Effect of  $\text{AlH}_3$  on the energy performance and combustion agglomeration characteristics of solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 256: 112873.
- [106] LIU Lu, WEN Zhan, AO Wen, et al. Effects of  $\text{AlH}_3$  particle size and loading on the combustion and agglomeration of solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 262: 113327.
- [107] YU Ming-hui, XU Rui-xuan, XIE Wu-xi, et al. High-energy composite fuels with improved combustion efficiency by using  $\text{AlH}_3$  embedded with Al particles[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2023, 15: 49611–49622.
- [108] GOU Dong-liang, HU Xiang, AO Wen, et al. Reduction of agglomeration effect by aluminum trihydride in solid propellant combustion [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2024, 49(3), e202300147.
- [109] SABOURIN J L, DABBS D M, YETTER R A, et al. Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3945–3954.
- [110] AO Wen, LIU Xin, REZAIGUIA H, et al. Aluminum Agglomeration Involving the Second Mergence of Agglomerates on The Solid Propellants Burning Surface: Experiments and Modeling[J]. *Acta Astronautica*, 2017, 136: 219–229.
- [111] MAGGI F, GARIANI G, GOLFETTI L, et al. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2), 1760–1769.
- [112] 王泽山, 庞爱民, 何金选, 等. 含能化合物在固体推进剂中的应用与发展[J]. 固体火箭技术, 2025, 48(1): 1–8.  
WANG Ze-shan, PANG Ai-min, HE Jin-xuan, et al. Application and development of energetic compounds in solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2025, 48(1): 1–8.
- [113] ERMILOV A S. Solid rocket fuel: RUP2241693[P], 2004.
- [114] DELUCA L T, GOLFETTI L, SEVERINI F, et al. Physical and ballistic characterization of  $\text{AlH}_3$ -based space propellants [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1): 18–25.
- [115] FLYNN J, LAME G, PLOMER J. Nitrocellulose propellant composition containing aluminum hydride: US3844856[P], 1974.
- [116] PLOMER J, FILTER H, LAME G. Solid composite propellant with auto condensation product of triamino guanidiniumazide as binder: US3844855[P], 1974.
- [117] JAMES P F. Nitrocellulose propellant composition containing aluminum hydride: USP3844856[P], 1975.
- [118] 李猛, 赵凤起, 徐司雨, 等. 含金属氯化物的复合推进剂能量特性[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 86–90.  
LI Meng, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Energetic characteristics of composite propellant containing different metal hydride [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(1): 86–90.
- [119] 徐星星, 唐根, 胡翔, 等.  $\text{AlH}_3$  固体推进剂能量性能的理论研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(6): 58–63.  
XU Xing-xing, TANG Gen, HU Xiang, et al. Theoretical research on energy performance of  $\text{AlH}_3$ -based solid propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(6): 58–63.
- [120] 高述虎, 张怀龙, 庞爱民, 等.  $\text{AlH}_3$  含量对固体推进剂药浆流变性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2024, 47(1): 70–77.  
GAO Shu-hu, ZHANG Huai-long, PANG Ai-min, et al. Influence of  $\text{AlH}_3$  content on rheological properties of solid propellant slurry[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2024, 47(1): 70–77.
- [121] 高述虎, 付爽, 赵志坤, 等.  $\text{AlH}_3$  高能推进剂流变性能及可浇性判据[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2024, 22(5): 44–49.  
GAO Shu-hu, FU Shuang, ZHAO Zhi-kun, et al. Rheological performance and castability criteria of  $\text{AlH}_3$  high energy propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2024, 22(5): 44–49.
- [122] 裴宝林, 曹蓉, 赵程远, 等. 含  $\text{AlH}_3$  的 NEPE 推进剂老化特性 [C]. 中国材料大会 2022-2023, 中国深圳, 2023, 132–139.  
PEI Bao-lin, CAO Rong, ZHAO Cheng-yuan, et al. Aging Characteristics of NEPE Propellants Containing  $\text{AlH}_3$  [C]. China Materials conference 2022-2023, Shenzhen, China, 2023, 132–139.

## Recent Progresses on Synthesis and Application of Aluminum Trihydride

LIU Ya-jun, BAO Li-jun, BAI Rui, MO Nan-fang

(National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, Inner Mongolia Research Institute of Synthetic Chemical Industry, Hohhot 010010, China)

**Abstract:** Aluminum trihydride ( $\text{AlH}_3$ ) is regarded as one of the ideal high-energy fuels in the fields of composite solid propellants and explosives due to its high hydrogen content, high combustion calorific value, and low molecular weight of combustion gas. The research progress on the preparation methods, stabilization modification and application of  $\text{AlH}_3$  was systematically reviewed. The advantages and disadvantages of different preparation methods from different dimensions such as crystal form control, particle size regulation and purity optimization were deeply compared and analyzed. The latest research trends in  $\text{AlH}_3$  stabilization technology and the current research status of solid propellants containing  $\text{AlH}_3$  in terms of system compatibility and combustion performance were summarized. The challenges faced by the future engineering application of  $\text{AlH}_3$  and looks forward to the research directions that need to be urgently carried out for  $\text{AlH}_3$  as a high-energy fuel are as follows: Focusing on high-throughput screening of synthesis parameters in liquid-phase synthesis routes, precise control of heat transfer in multi-phase systems during crystal transformation, and studying on the safety control during the synthesis process to achieve safe large-scale preparation of high-quality  $\text{AlH}_3$ ; Conducting multi-scale modeling and performance prediction of  $\text{AlH}_3$  stabilization to promote the transformation of stabilization work from “trial and error based on experience” to “intelligent design”; Multi-scale analysis of the wet-heat stability of  $\text{AlH}_3$  and its compatibility with propellant components, conducting the design and screening of propellant material systems that are compatible with  $\text{AlH}_3$ , and relying on material system innovation to solve the root problems.

**Key words:** aluminum trihydride; preparation methods; stabilization modification; solid propellants

**CLC number:** TJ55;V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025147

(责编:姜梅)