

文章编号: 1006-9941(2011)06-0637-04

# 杂质晶型对 $\text{AlH}_3$ 样品稳定性和安全性影响的研究

朱朝阳, 马煜, 张素敏, 王宏志, 曹一林

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北 襄阳 441003)

**摘要:**  $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  晶型的三氢化铝 ( $\text{AlH}_3$ ) 是乙醚法合成  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的常见伴生晶型, 它们会影响  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的热力学稳定性和安全性。在常温存储条件, 经历约 650 d 后,  $\gamma$  晶型使得  $\text{AlH}_3$  的分解率由 2.13% 上升到 5.15%。通过撞击、摩擦、静电火花感度测试, 含有其他晶型的  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  比纯净  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的摩擦感和静电火花感度均有不同程度的增加, 其中对静电感度影响较大, 与晶型较好的  $\alpha$  晶型  $\text{AlH}_3$  相比其  $E_{50}$  数值相差约 5-10 倍。

**关键词:** 有机化学;  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ ; 晶型; 安全性; 稳定性; 固体推进剂

**中图分类号:** TJ55; O621

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.009

## 1 引言

三氢化铝 ( $\text{AlH}_3$ , Aluminum hydride), 又称铝烷, 是一种很有希望应用于固体推进剂配方的高能添加剂。使用  $\text{AlH}_3$  替代铝粉作为燃料, 可至少提高固体推进剂质量比冲  $100 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而且其燃烧室和喷出气体温度均低于铝粉推进剂,  $\text{AlH}_3$  在分解过程中释放其自身重量 10% 的  $\text{H}_2$ , 降低了燃气的平均分子量, 也是其增加推进剂配方比冲的主要原因之一<sup>[1]</sup>。

$\text{AlH}_3$  有 7 种不同的晶型, 分别为  $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$  和  $\xi$ - $\text{AlH}_3$ , 每一种晶型的  $\text{AlH}_3$  都有各自固定的原子排列方式, 因此都有独特的热力学性质<sup>[2]</sup>。 $\beta$ - $\text{AlH}_3$  和  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  分别在  $91.0^\circ\text{C}$  和  $100.7^\circ\text{C}$  转换成  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ , 但在常温下它们的热力学性质不稳定, 其分解速度远大于  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ <sup>[3]</sup>。利用球磨法合成  $\text{AlH}_3$  会产生大量的  $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$ ,  $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$  在  $40^\circ\text{C}$  条件下存放 2 周, 会有 30% 的样品分解<sup>[4]</sup>。在这 7 种晶型中,  $\alpha$  晶型  $\text{AlH}_3$  的是热力学性质最为稳定, 也是唯一的在固体推进剂配方中有应用价值的晶型。

$\text{AlH}_3$  不同晶型的热力学稳定的研究开展较多, 但对于不同晶型的感度研究则报道的较少。在用乙醚法合成  $\text{AlH}_3$  的过程中, 常常会有少量的其他晶型的

$\text{AlH}_3$  伴生, 不但会对  $\text{AlH}_3$  的热力学稳定产生影响, 而且还会对  $\text{AlH}_3$  产品的安全性带来影响。因此, 本研究采用乙醚法制备了  $\text{AlH}_3$ , 并研究了伴生晶型对  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的热性能、安定性能的影响。

## 2 实验过程

### 2.1 仪器与试剂

$\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的 X-射线衍射谱数据由德国 D8 转靶多晶衍射仪测试得到, 测试角度范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ;  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的氢元素含量数据使用 Elementar 公司 Vario ELIII 型元素分析仪测试;  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的电镜扫描图片使用日本电子株式会社 JSM26360LV 型扫描电子显微镜测试, 放大倍数为 100 倍至 3500 倍。

$\text{LiAlH}_4$  ( $\geq 97\%$ ) 购自阿尔法艾莎公司,  $\text{AlCl}_3$  ( $\geq 98\%$ ) 购自国药集团, 无水乙醚 (99.5%)、甲苯 (99.5%) 均为分析纯, 购自西陇化工有限公司。

### 2.2 $\text{AlH}_3$ 的制备

$\text{AlH}_3$  的合成分为合成反应和脱醚结晶两个阶段, 在氩气保护、无水条件下进行。乙醚法制备  $\text{AlH}_3$ <sup>[5]</sup> 程式反应见式 (1)。



将  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{LiAlH}_4$  反应后的溶液进行过滤移至结晶瓶中, 在  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  之间进行蒸馏, 然后冷却结晶瓶。过滤晶体, 分别用去离子水、乙醇和乙醚清洗数遍, 在  $30^\circ\text{C}$  条件下真空干燥 4 h。

收稿日期: 2011-09-23; 修回日期: 2011-10-14

作者简介: 朱朝阳 (1972-), 男, 工程师, 研究方向为含能材料。  
e-mail: zhuzhaoyang1101@163.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 乙醚法合成 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 几种常见的伴生晶型

通过反应式(1)合成出  $\alpha$  晶型的  $\text{AlH}_3$ , 是一种正六方形或正立方形的晶体。如图 1 所示, 图 1b 为立方形  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  扫描电镜图片, 图 1c 为正六方晶型  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  扫描电镜图。在合成过程中, 反应原材料质量、共溶剂乙醚和甲苯的用量及比例、结晶的温度及时间、结晶促进剂的种类和用量会对产品的晶型和质量产生影响, 尤其是结晶工艺是控制  $\text{AlH}_3$  晶型的关键<sup>[6]</sup>。

在合成过程中, 由于工艺控制的问题, 常常有各种其他晶型的  $\text{AlH}_3$  伴生, 影响晶型质量和纯度。如图 2a 在正六方体的  $\alpha$  晶型的  $\text{AlH}_3$  上夹杂少量的集束针状的  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  (图中用白色圆圈标记)。 $\alpha$  晶型  $\text{AlH}_3$  的形成一般经过以下几个历程, 首先通过合成反应生成的是  $\text{AlH}_3$  的乙醚络合物  $\text{AlH}_3 \cdot 0.25\text{Et}_2\text{O}$ , 在一定温

度下脱除乙醚后形成  $\gamma$  晶型  $\text{AlH}_3$ , 然后转晶为  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 。从图 2b 中可以清晰的看到, 在集束针状的  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  顶端生长出  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ , 在工艺控制不佳的情况, 就会出现有一部分的  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  未完全转换的情况。在合成过程中, 另一种经常伴生的是  $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$ , 图 2c 中白色圆圈标出。这种晶型与  $\gamma$  晶型一样, 在常温条件下并不稳定, 但与  $\gamma$  晶型不同的是, 它不能通过加热转晶为  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 。图 2d 所示的为  $\text{AlH}_3$  的乙醚络合物, 在结晶过程中, 乙醚蒸除不彻底常常伴生这种圆粒状的晶体。值得注意的是,  $\text{AlH}_3$  的乙醚络合物极度不稳定, 见水或在空气中遇湿汽容易自燃而引起整个  $\text{AlH}_3$  产品的爆燃。图 2e 和图 2f 是另一种比较常见的容易出现的伴生晶型, 其形态为一种粗长棒状晶体, 其长度大约 500  $\mu\text{m}$ , 远长于一般  $\alpha$  晶型。这几种晶型的密度都小于  $\alpha$  晶型, 可以利用浮选法将不纯晶型除去。

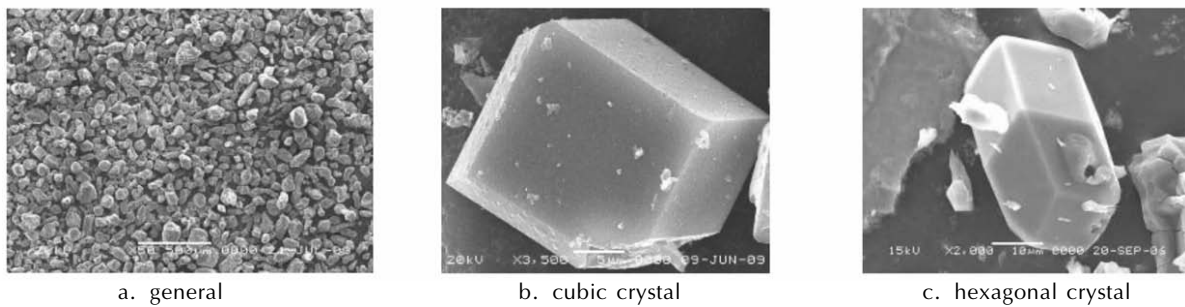


图 1  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  的扫描电镜图片

Fig.1 SEM pictures of  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$

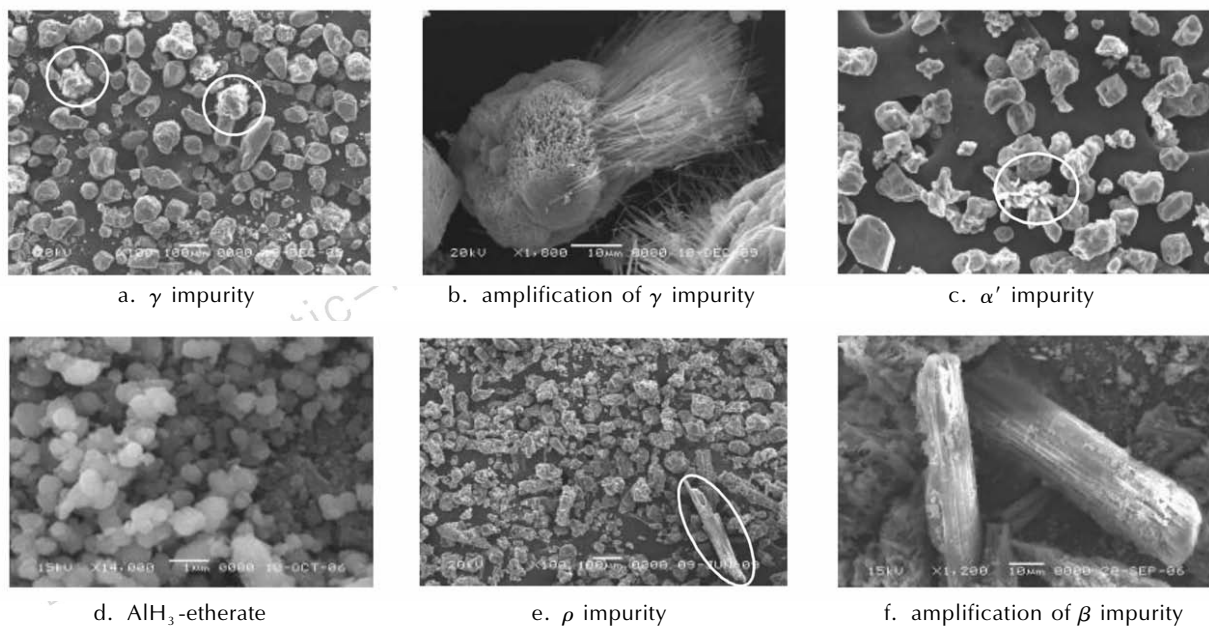


图 2 合成  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  时几种常见的杂质晶型

Fig.2 Several impurity polymorphs in  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  synthesis

如图 3 所示,图 3a 为  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的多晶衍射图与粉体衍射图库中  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 标准图谱完全一致。图 3b 为伴生有  $\gamma$ -AlH<sub>3</sub> 的多晶衍射图,在  $2\theta$  为 20°及 26°、28° 为  $\gamma$ -AlH<sub>3</sub> 的特征衍射峰。

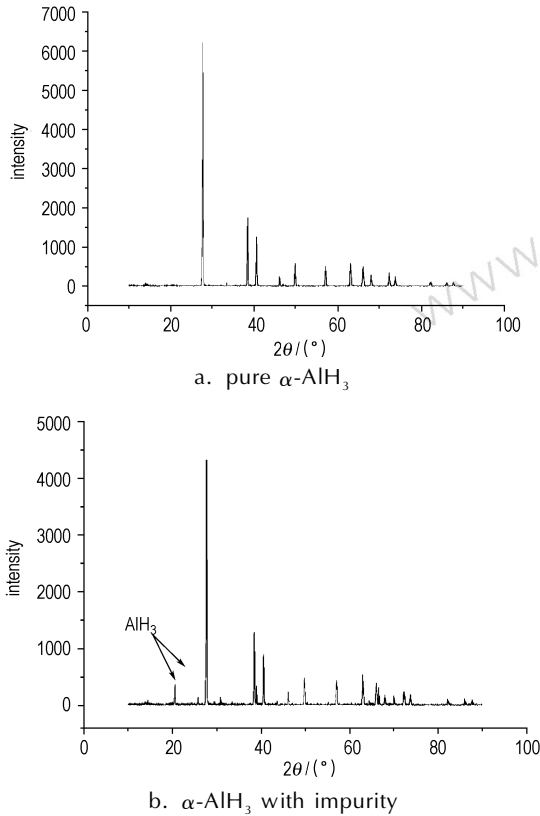


图 3  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub> 与掺杂杂质晶型 AlH<sub>3</sub> 的 XRD 图  
Fig. 3 XRD picture of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> with and without impurity

### 3.2 晶型质量对热力学稳定性的影响

在室温条件下(298 K), $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> 的标准摩尔生成焓  $\Delta H$ 、标准摩尔生成熵  $\Delta S$ 、标准摩尔吉布斯函数  $\Delta G$  分别为  $(-9.9 \pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $130 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 、 $(48.6 \pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Al 与 H<sub>2</sub> 直接生成 AlH<sub>3</sub> 时 H<sub>2</sub> 的平衡压力时  $5 \times 10^{10} \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), 因此 AlH<sub>3</sub> 在室温下条件下时缓慢分解释放氢气的。如表 1 所示,对在长期自然存放于干燥器的 AlH<sub>3</sub>, 选取不同类型的  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub> 和含  $\gamma$  晶型 AlH<sub>3</sub> 样品,通过进行一段时间内氢含量的变化测试,间接测算其分解率,测试结果见表 1。结果发现:1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub> 在分别存放 634 d 和 647 d,其分解率分别为 2.02% 和 2.13%,而含有  $\gamma$  晶型的 AlH<sub>3</sub> 的样品在 651 d 后,其分解率为 5.15%,其分解速度远大于纯的  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub>。 $\gamma$  晶型的 AlH<sub>3</sub> 的存在加速了 AlH<sub>3</sub> 样品的分解,一方面,是因为  $\gamma$  晶型的 AlH<sub>3</sub> 在自然存放条件下

分解速度远大于  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub>。另外一个方面是因为 AlH<sub>3</sub> 的分解速度是受分解时铝核的生成和生长控制的<sup>[7-8]</sup>,如图 2b 所示的  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub> 上生长有  $\gamma$  晶型 AlH<sub>3</sub>,则  $\gamma$  晶型分解时铝核的生成会加速  $\alpha$  晶型 AlH<sub>3</sub> 的分解。

表 1 室温长期存放 AlH<sub>3</sub> 的氢含量变化

Table 1 Changes of hydrogen contents of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> after long-term storage at room temperature

No.	crystal form	storage time/d	chang of H content	decomposition rate/%
1 <sup>#</sup>	pure $\alpha$ -AlH <sub>3</sub>	634	9.90→9.70	2.02
2 <sup>#</sup>	pure $\alpha$ -AlH <sub>3</sub>	647	9.85→9.64	2.13
3 <sup>#</sup>	$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> with $\gamma$ phase	651	9.91→9.40	5.15

### 3.3 晶型质量对感度的影响

将几种比较典型的 AlH<sub>3</sub> 样品分别编号,进行撞击、摩擦和静电火花感度测试,分析杂质晶型对 AlH<sub>3</sub> 样品感度的影响。其中,撞击感度测试在 WL-1 型落锤感度仪上进行。实验采用勃罗西登升降法测定特性落高  $H_{50}$ ,根据落锤质量 50% 计算爆发的撞击能量。摩擦感度测试在 WM-1 型摩擦感度仪上进行,使试样受到激烈的摩擦作用而燃烧,最后根据爆发总数计算试样爆发百分数。静电火花感度在 HT-2018 静电火花测试仪上进行,将样品装入样品池后置于极板上,确定起始电压再进行升降电压“徘徊”实验,记录爆发指数。选取结晶晶型较好的晶体和混杂其他晶型的晶体进行感度测试。感度测试结果见表 2。

表 2 AlH<sub>3</sub> 感度数据

Table 2 Sensitivity of AlH<sub>3</sub>

No.	crystal form	impact sensitivity	friction sensitivity	electrostatic sensitivity
1 <sup>#</sup>	good $\alpha$ -AlH <sub>3</sub>	$H_{50} > 50 \text{ cm}$ , $I_{50} > 49 \text{ J}$	80% (90°, 4.0 MPa)	$V_{50} = 2500 \text{ V}$ $E_{50} = 36.56 \text{ mJ}$ $\sigma = 171.3 \text{ V}$
2 <sup>#</sup>	good $\alpha$ -AlH <sub>3</sub>	$H_{50} > 50 \text{ cm}$ , $I_{50} > 49 \text{ J}$	52% (90°, 4.0 MPa)	$V_{50} = 3773 \text{ V}$ $E_{50} = 83.28 \text{ mJ}$ $\sigma = 193.6 \text{ V}$
3 <sup>#</sup>	$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> with radlike crystal impurity	$H_{50} > 50 \text{ cm}$ , $I_{50} > 49 \text{ J}$	16% (66°, 2.5 MPa)	$V_{50} = 1233 \text{ V}$ $E_{50} = 8.89 \text{ mJ}$ $\sigma = 190.8 \text{ V}$
4 <sup>#</sup>	$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> with needlelike crystal impurity	$H_{50} > 50 \text{ cm}$ , $I_{50} > 49 \text{ J}$	12% (66°, 2.5 MPa)	$V_{50} = 883 \text{ V}$ $E_{50} = 4.56 \text{ mJ}$ $\sigma = 35.32 \text{ V}$
5 <sup>#</sup>	$\alpha$ -AlH <sub>3</sub> with $\alpha'$ phase crystal impurity	$H_{50} > 50 \text{ cm}$ , $I_{50} > 49 \text{ J}$	40% (66°, 2.5 MPa)	$V_{50} = 2767 \text{ V}$ $E_{50} = 44.79 \text{ mJ}$ $\sigma = 352.8 \text{ V}$

实验批号 1<sup>#</sup>和实验批号 2<sup>#</sup>两个样品, 均为结晶度较好,  $\alpha$  晶型颗粒较大的样品, 而 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>则是具有典型性的两种晶体掺杂的  $\text{AlH}_3$ , 颗粒较小, 晶体规整度不好。从感度测试数据, 可以发现, 所有样品对落锤实验的撞击感度  $H_{50} > 50 \text{ cm}$ 、 $I_{50} > 49 \text{ J}$ , 均为钝感。摩擦感度测试中 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>在  $90^\circ$  条件下摩擦感度分别为 80% 和 52% 的爆发几率, 而 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>在  $60^\circ$  条件下分别为 16%、12% 和 20%。静电感度测试中, 除含有  $\alpha'$  晶型的 5<sup>#</sup> 样品与 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 接近以外, 含有杂质晶型的 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 样品的静电感度均较高, 与晶型较好的  $\alpha$  晶型  $\text{AlH}_3$  相比其  $E_{50}$  数值相差约 5~10 倍。由于几种伴生晶型的形态均为针状、集束针状或者长棒状晶型, 在收到外来冲击摩擦时较四方形的  $\alpha$  晶型容易折断、破碎, 从而引发分解, 而结晶形态不好, 无定形晶体的存在, 或者不纯晶型的增加都是引起样品静电感度剧增的原因。

#### 4 结 论

利用乙醚法合成  $\text{AlH}_3$  的工艺, 由于  $\alpha$  晶型的  $\text{AlH}_3$  对合成时原材料纯度、水份含量、共溶剂的使用及比例、结晶添加剂的种类及用量等因素较为敏感, 经常会出现  $\alpha$  晶型的  $\text{AlH}_3$  产品中含有其他杂质晶型, 以  $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  晶型为主, 这些晶型的出现对  $\text{AlH}_3$  产品的室温存放条件下热力学稳定性以及安全性有不同程度的影响。杂质晶型的存在使  $\text{AlH}_3$  在室温存放条件

下分解加快, 使得样品的摩擦感度升高, 尤其影响明显的使对静电感度影响较大, 与晶型较好的  $\alpha$  晶型  $\text{AlH}_3$  相比其  $E_{50}$  数值相差约 5~10 倍。

#### 参考文献:

- [1] Volker Weiser, Norbert Eisenreich, Andresa Koleczko, et al. On the oxidation and combustion of  $\text{AlH}_3$  a potential fuel for rocket propellants and gas generators[J]. *Prope, Explos, Pyrotech*, 32, No.3(2007): 213-221.
- [2] Maehlen J P, Yartys V A, Denys R V, et al. Thermal decomposition of  $\text{AlH}_3$  studied by in situ synchrotron X-ray diffraction and thermal desorption spectroscopy[J]. *J Alloys Compd*, 2007: 446-447; 280.
- [3] Jason Graetz, James J Reilly. Thermodynamics of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  polymorphs of  $\text{AlH}_3$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424: 262-265.
- [4] Brinks Hendrik W, Andreas Istad-Lem, Hauback Bjørn C. Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure of  $\alpha$ - $\text{AlD}_3$  and  $\alpha$ - $\text{AlD}_3$  [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25833-25837.
- [5] Frank M Brower, Norman E Matzek, Paul F Reigler, et al. Preparation and properties of aluminum hydride[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1976: 2450-2453.
- [6] B M Bulychev, V N Verbetskii, A I Sizov, et al. Non-solvated aluminum hydride crystallization from diethyl ether-benzene solutions[J]. *Russ Chem Bull*, 2007, 56: 1305-1312.
- [7] Herley P J, Chrstofferson O, Irwin R. Decomposition of  $\alpha$ -aluminum hydride powder. 1. thermal decomposition[J]. *J Phys Chem*, 1981, 85, 1874-1881.
- [8] Graetz Jason, Reilly James J. Decomposition kinetics of the  $\text{AlH}_3$  polymorphs[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109 (47): 22181-22185.

### Effects of Phase Impurity on Stability and Security of Aluminum Hydride

ZHU Zhao-yang, MA Yu, ZHANG Su-min, WANG Hong-zhi, CAO Yi-lin

(The 42nd Institute of the Forth Academy of CASC, Xiangyang 441003, Hubei)

**Abstract:**  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Aluminum hydride ( $\text{AlH}_3$ ) is often seen alone in generation of  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  with aether. Effects of these polymorphs on the thermal stability and safety of  $\text{AlH}_3$  were studied. At room temperature stored 650 d, the existence of  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  increases the decomposition rate of  $\text{AlH}_3$  from 2.13% to 5.15%. The existence of the impurity polymorphs increases the friction sensitivity and impact sensitivity. Furthermore, the influence to the electrostatic sensitivity is much more than the others, and the numerical value of  $E_{50}$  is five to ten times than the that of pure  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  polymorphs.

**Key words:** organic chemistry;  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ ; polymorphs; stability; security; solid propellant

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.009