

文章编号:1006-9941(2019)04-0317-09

三氯化铝合成及应用评价技术进展

庞爱民^{1,2},朱朝阳^{1,2},徐星星²

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 三氯化铝(AlH_3)含氢量高、燃烧产物分子量小、热分解温度相对较高,部分取代铝粉可显著提高固体推进剂能量水平,是一种理想的高能燃料。然而, AlH_3 产品的品质直接关系到固体推进剂的性能、合成方法的选择和优化关系产品批量提供能力, AlH_3 易分解,从而影响推进剂的老化与储存, AlH_3 与固体推进剂其它组分的相容性也会对配方的安全性有所影响,以上问题都是 AlH_3 工程应用于固体推进剂急待解决的关键技术。本文对国内外 AlH_3 合成制备、热分解及稳定性、推进剂中的应用评价等方面的研究进展进行了总结,并对未来重点研究方向给出了展望。相关研究表明,以乙醚法合成作为主要制备途径可解决工程化放大的安全和质量控制问题,采用 AlH_3 的表面处理或包覆等技术途径,能大幅提高 AlH_3 在高能固体推进剂的实用化水平。

关键词: 三氯化铝;合成;固体推进剂;高能燃料;稳定性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019004

1 引言

固体火箭发动机是各种先进战略、战术导弹的动力系统,固体推进剂技术是固体火箭发动机的核心技术和支撑技术,对提高导弹的投送能力及小型化能力具有重要意义。在固体推进剂的各项性能中,高能量性能一直是研究者追求的目标,也是推动固体推进剂更新换代的原动力。为提高固体推进剂的能量性能,研究者们一直致力于含能粘合剂与增塑剂、高能量密度氧化剂和新型燃料的研制与使用。在新型燃料研制方面,1947年,Finholt^[1]利用LiH和 AlCl_3 在乙醚溶液中反应首次制得 AlH_3 ,目前共发现 α 、 α' 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 七种晶型,其中 α - AlH_3 最为稳定,其标准摩尔生成焓为 $-11.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,绝对熵为 $30.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$,标准生成摩尔吉布斯自由能为 $45.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相对分子质量为30.0,密度为 $1.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,氢含量为10.08%,储氢密度为 $148 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,是液氢的两倍^[2]。因 AlH_3 含氢量高、燃烧产物分子量小、热分解温度相对较高,自首次合成以来就被视为新一代固体推进剂的理想燃料,用

以提高固体推进剂的能量性能。

Thorne等^[3]在2003年第34届国际含能材料年会上,公布了俄罗斯合成并经过稳定化处理的 AlH_3 样品的物理化学性质,2005年Gary等^[4]又在36届国际含能材料年会上展示他们获得的俄罗斯合成的 AlH_3 样品,获得的 α - AlH_3 具有完整的晶体形貌,良好的储存稳定性和与推进剂常用组分的相容性。由于 AlH_3 样品的良好性能以及在储氢材料方面表现出巨大的应用前景, AlH_3 的合成和应用研究在21世纪重新成为欧美新型含能材料研究的一个重点。美国ATK Thiokol公司目前已经掌握了制备高纯度、高晶体质量 α - AlH_3 的技术,并进行了工艺放大,目前正在进行其在推进剂和炸药配方中的应用研究。近十年来,国内多家研究机构也对 α - AlH_3 的合成和应用进行了探索和研究,取得了一定的成果,但是一种新型原材料从理论计算到实际应用还有很多工作需要开展,为此,本文介绍了 AlH_3 的合成及在固体推进剂中的应用评价国内外技术动态,总结了国内外研究机构在 AlH_3 合成研究、工程化放大、配方应用研制方面所取得的进展,并提出了未来含 AlH_3 高能推进剂的重点研究方向。

2 三氯化铝的制备技术

2.1 三氯化铝制备技术及进展

将 AlH_3 应用于固体推进剂中首先需要解决的问

收稿日期:2018-12-26;修回日期:2019-01-30

网络出版日期:2019-03-01

作者简介:庞爱民(1967-),男,研究员,主要从事固体推进剂配方研究。e-mail:ppam@tom.com

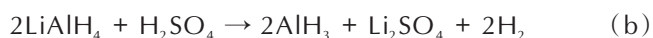
引用本文:庞爱民,朱朝阳,徐星星.三氯化铝合成及应用评价技术进展[J].含能材料,2019,27(4):317-325.

PANG Ai-min, ZHU Zhao-yang, XU Xing-xing. Recent Progresses on Synthesis and Evaluation of AlH_3 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(4):317-325.

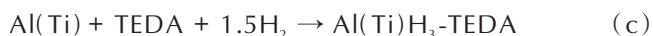
题是发展一种质量稳定可控、安全、低成本的制备技术,并可实现一定规模的工业化放大生产,为此各国科研工作者对 AlH_3 的制备技术进行了深入研究。

1968年 Brower 等^[5]在前人研究的基础上成功合成出了脱溶剂的 AlH_3 ,并被证明是切实可行的合成路线。他们以 LiAlH_4 、 AlCl_3 和乙醚为原料,以苯作为溶剂,合成出 AlH_3 的醚合物,然后将醚合物在真空的条件下加热,除去乙醚后经XRD检测为 AlH_3 ,这是首次合成出非溶剂化的 AlH_3 ,但 Brower 等合成出的 AlH_3 不只是单一晶型,而是 α 、 β 、 γ 等晶型的六种混合晶型,这种方法是目前使用最多的湿法合成方法,虽然该方法的合成成本昂贵,但是该反应进行速度快,收率高。

此外, Bakum^[6]等发展了一种新的合成方法,使用 SiCl_4 或 SiHCl_3 与 LiAlH_4 乙醚溶液中反应合成出 α - AlH_3 (方程 a), Bulychhev^[7]等研究了使用 Al_2Br_6 和无水 H_2SO_4 与 LiAlH_4 直接生成非溶剂化 AlH_3 的合成方法(方程 b)。表明 LiAlH_4 可与多种路易斯酸发生反应,生成 AlH_3 。但是上述两种方法同时也存在着条件控制问题,比如以 SiCl_4 为原料会生成潮湿空气中自燃的 SiH_4 ,而以无水浓硫酸作为反应物反应条件剧烈,且生成氢气,造成 LiAlH_4 原材料浪费。



铝和氢气直接反应生成 AlH_3 是降低合成成本的思路之一,但从理论上说, Graetz 等^[8]证明了 AlH_3 的摩尔生成焓和摩尔吉布斯函数分别是 $-9.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $48.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,那么在室温下其氢的平衡逸度为 $5 \times 10^4 \text{ MPa}$,这就相当于室温下氢的平衡压力为 700 MPa 。以上数据也就意味着在常温下由 Al 和 H_2 直接反应生成 AlH_3 在目前工程条件下是不可行的。通过改良方法, Graetz 在相对低的多的压力下(3.5 MPa)室温条件下,将 $\text{Al}(\text{Ti})$ -TEDA与 H_2 在THF(或十一烷)形成的浆料中直接反应生成 $\text{Al}(\text{Ti})\text{H}_3$ -TEDA(方程 c):



由于催化剂 Ti 的加入,在使得上述加氢反应易进行,但催化剂的存在使得逆反应的分解放氢也易于进行,可以将 α - AlH_3 的分解温度由 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,不利于在 α - AlH_3 固体推进剂中应用。

机械研磨法^[11]采用廉价的 NaAlH_4 、 NaH 、 CaH_2 或 MgH_2 等取代 LiAlH_4 ,并通过这些氢化物与 AlCl_3 干法研磨合成 AlH_3 的方法,得到了 AlH_3 产品,但反应转化率和产品纯度较低,且通过球磨法合成 AlH_3 的方法会

产生大量的 α' 晶型,这种晶型即使在室温下也会相对快速的分解,显然无法满足固体推进剂使用的基本要求。

超临界合成方法是一种新兴的合成技术,利用超临界流体对反应原材料的溶解能力,使原材料在超临界介质中反应。使用 CO_2 作为超临界流体,可混入共溶剂乙醚、四氢呋喃或三乙胺等,将使用 Ti 活化后的铝粉和氢气在超临界流体中混合, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 1 h 后冷却至室温,得到三氯化铝。该方法由于使用 CO_2 作为超临界介质,反应温度无法达到较高温度,反应活性受限。该合成方法^[12-13]目前尚处于实验室阶段,距离工业化还比较遥远。

2009年 Zidan 等^[14]报道了电解 NaAlH_4 的THF溶液的方法制备 AlH_3 ,设计了一个可再生 AlH_3 的电解循环,从而解决了传统制备非溶剂化 AlH_3 热力学不可控制的问题。在2012年的报道中^[15], Zidan对原始的电解过程进行了改进,用 LiAlH_4 取代原有的 NaAlH_4 并且向电解液中加入 LiCl ,发现加入 LiCl 后能够加快原有电解反应的进程,使得阳极析出过程的速度和效率明显的提高。这种方法生成依然为溶剂化的 AlH_3 ,尚需通过脱溶剂反应生成非溶剂化的 AlH_3 。

综上所述,尽管有很多种合成方法,但在当前推进剂配方研究需要大量的 α - AlH_3 的前提下,传统的以 LiAlH_4 和 AlCl_3 为原材料、乙醚为溶剂的合成方法是高品质放大制备研究的可行性途经。

2.2 工程化制备技术的选择与优化

近年湖北航天化学技术研究所、西安近代化学技术研究所、黎明化工研究院、西南科技大学、等多家机构开展了 AlH_3 的合成研究^[16-19],目标是制备出适用于固体推进剂适用的高品质 α - AlH_3 ,合成方法主要集中在乙醚化学法,同时也在进行电化学法或其它低成本方法的合成探索。

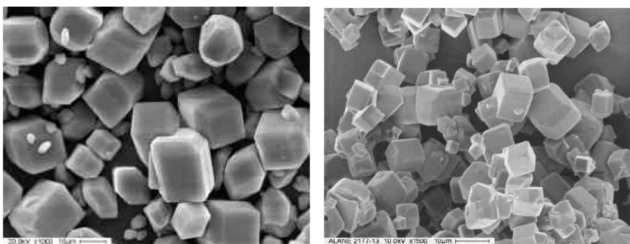
基于乙醚溶液的化学法合成 α - AlH_3 是一条相对成熟的反应路径,虽然乙醚属于低闪点易燃液体,但是乙醚是原材料 LiAlH_4 还原 AlCl_3 的良好溶剂,在合成过程中作为配体可以起到稳定单分子的 AlH_3 形成 AlH_3 的乙醚络合物,并且这种单分子络合物很容易的通过脱醚反应形成带有氢桥键的 $(\text{AlH}_3)_n$ 多聚分子。相对其它制备技术而言,乙醚化学法合成 α - AlH_3 是工程化制备技术现实可行的技术途径。

乙醚法合成主要工艺流程为:在乙醚溶液中,用过量 LiAlH_4 还原 AlCl_3 生成可溶于乙醚的乙醚络合物 $(\text{AlH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2)$ 和不溶于乙醚的 LiCl ,反应方程式见

(d)^[20]往生成的三氯化铝乙醚络合物溶液中加入高沸点溶剂(如:甲苯、二甲苯等)后进行蒸馏,高沸点溶剂带出乙醚并使乙醚络合物脱醚生成 $\alpha\text{-AlH}_3$ ^[21-22],反应方程式见(e)



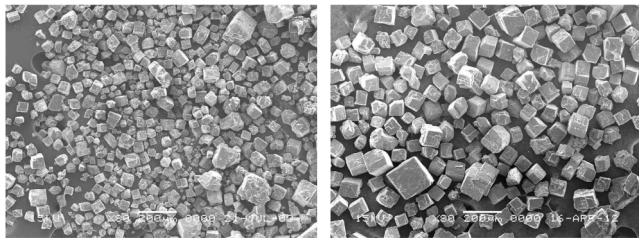
通过工艺控制和结晶促进剂的添加,俄罗斯与美国合成^[4]的 α 晶型 AlH_3 (图1所示)与湖北航天化学技术研究所^[17](图2所示)的 α 晶型 AlH_3 ,均为正立方或正六方形状,边缘清晰,表面光滑。从晶型质量看,国内目前制备的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 接近于国外俄美样品水平。



a. prepared by Russia b. prepared by ATK Company

图1 俄罗斯与美国ATK公司合成的 $\alpha\text{-AlH}_3$ ^[4]

Fig.1 $\alpha\text{-AlH}_3$ sample prepared by different country^[4]



a. 20-50 μm b. 50-100 μm

图2 湖北航天化学技术研究所合成的 $\alpha\text{-AlH}_3$ ^[17]

Fig.2 $\alpha\text{-AlH}_3$ sample prepared by Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology^[17]

基于推进 $\alpha\text{-AlH}_3$ 工程化制备技术的发展,近几年,国内相关研究机构持续开展了高品质 $\alpha\text{-AlH}_3$ 合成技术研究,通过优化工艺参数、选用合适的结晶促进剂等手段,合成出不含杂质晶型、表面光滑、棱角清晰的正立方高品质 $\alpha\text{-AlH}_3$,通过对合成出的高品质 $\alpha\text{-AlH}_3$ 进行了全面的表征,各项性能指标与国外先进水平产品指标接近。同时,下一步需要在掌握了乙醚法合成的工艺控制和安全控制的关键技术,形成了放大合成工艺规程和粒度控制工艺规程,解决了低闪点液体及危险中间体料液输送、自动转移、可燃气体浓度控制与监测、无水无氧反应体系保持等关键技术难题的基础

上,可开展进一步的工程化放大研究,为 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的应用奠定原材料基础。

3 三氯化铝的热分解及稳定化技术

3.1 三氯化铝的热分解特性

Graetz等^[23]测得在298 K,三氯化铝的平均生成焓为 $(11.4 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,绝对熵为 $(30.0 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$,吉布斯能为 $(45.4 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这表明氯化铝相对于它的组成元素是一种不稳定的物质,其在自然存放的条件下会缓慢分解并放出氢气,在温度升高的条件下会加速这种趋势,因此从20世纪70年代美国合成出 AlH_3 后一直未能将其直接应用于推进剂配方中。如何使 AlH_3 稳定化并应用于固体推进剂是各国尤其是美国研究的热点课题。

各种晶型的非溶剂化的 AlH_3 的物理性质和热安定性差别相当大,其中 α 晶型是七种晶型最稳定的晶型,也是最有可能应用到固体推进剂中的唯一晶型。使用乙醚法制备 AlH_3 时,在工艺条件控制不佳的情况下通常会产生 $\beta\text{-AlH}_3$ 和 $\gamma\text{-AlH}_3$,这两种晶相分别在 91.0°C 和 100.7°C 转换成 α -晶型。在常温下它们的热力学性质不稳定,其分解不经历转换为 α 晶型,而是直接分解为Al和 H_2 (例如 $\gamma\text{-AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$),且其分解速度远大于 $\alpha\text{-AlH}_3$ ^[24]。利用球磨法合成三氯化铝会产生大量的 $\alpha'\text{-AlH}_3$, $\alpha'\text{-AlH}_3$ 在 40°C 条件下存放2周,会有30%的样品分解^[25]。故制备适用于固体推进剂使用的 AlH_3 应该严格控制工艺条件,尽量避免产品中 α 晶相中掺杂其它晶相,对于少量的其它晶相则可利用高温促其转化为 α 晶型,或是利用不同晶相的密度差异通过物理法进行提纯。

各种晶型 AlH_3 在受到热、紫外线等外界能量的刺激时,会发生分解。Herley等^[26-28]研究了 AlH_3 在热、光作用下的分解特性及动力学, AlH_3 的分解温度在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 。他们的研究表明,在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 条件下不同温度 AlH_3 的分解部分对时间的曲线为S型,分解曲线可划分为诱导期、加速期和消退期三个阶段。结合电镜分析,在诱导期,曲线平缓,放氢速率较慢,在正立方的晶体表面会形成针状的簇状物,这一阶段是铝核的生成期;第二阶段为加速期,进入加速期, AlH_3 分解速率大大提高,在较短的时间内释放掉总释放量的60%左右的氢气,在电镜下观察会发现在晶体表面以下会形成释放氢气后的空腔,多个空腔彼此相连;第三阶段为消退期,这一阶段,氢气释放速率降低(但是

仍高于诱导期), 直至释放出所有氢气, 电镜观察发现, AlH_3 晶体充满孔洞, 实际上已经成为铝粉, 但晶体并未塌陷仍能保持其正立方结构^[29]。

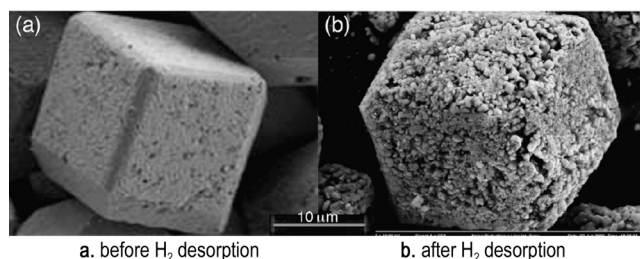


图3 $\alpha\text{-AlH}_3$ 脱氢之前后单个晶体形貌^[29]

Fig. 3 Large single crystals of $\alpha\text{-AlH}_3$: before and after H_2 desorption^[29]

如图4所示, 所有温度下的分解-时间曲线都可清晰的分为三个阶段, $\alpha \approx 0.04$ 之前为诱导期, $0.06 \leq \alpha \leq 0.6$ 为加速期, 之后就是消退期。将各个温度下的分解-时间曲线生成的数据拟合, 发现 Avrami-Erofeyev 方程可以很好的匹配加速期和消退期的曲线数据:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt + \text{constant} \quad (1)$$

式中, 公式(1)中的加速期 $n=2, k=k_2$; 消退期 $n=3, k=k_3$ 。

诱导期的曲线比较难拟合, 使用幂次方程式(2)的拟合性较好:

$$\alpha^{1/3} = k_1 t + \text{constant} \quad (2)$$

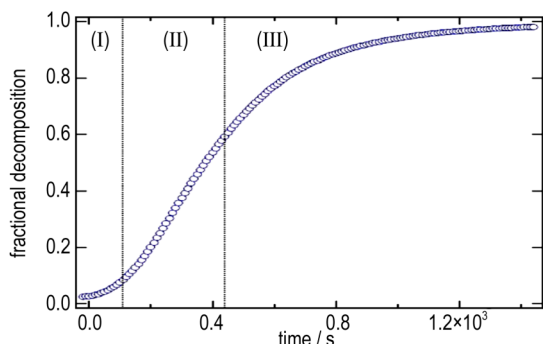


图4 180 °C条件下 $\alpha\text{-AlH}_3$ 等温分解反应时间和转化率关系曲线^[26]

Fig. 4 Isothermal decomposition of $\alpha\text{-AlH}_3$ at 180 °C showing (I) induction period, (II) acceleratory period and (III) decay period^[26]

出于研究目的的不同, 该研究主要针对 100 °C 以上的分解特性进行了研究。在室温或低温条件下, AlH_3 分解缓慢, 完全分解时间很长。Milekhin 等^[30]报道, 在 10~20 °C 将 AlH_3 保存在一密封的玻璃管中, 仅在取样的时候打开管口, 经过 25 年的时间存放, 氢含量从 9.92% 下降到 9.5%, 也就是说在储存条件很好的情况下, 25 年分解了 4.42%。值得注意的是, 诱导期的分解率与温度的 3 次幂成正比, 在推进剂传统固化

温度 70 °C 条件下, AlH_3 分解速率会大大提高, 显然是不适合的。发展一种低温的固化技术, 是在固体推进剂中应用 AlH_3 的前提。即便如此, AlH_3 的储存和转运过程, 需要控制温度、湿度和光照, 合成出的产品尽量在一定时间内实现装药; 此外, 储存期间温度和湿度也需要控制, 以尽量延长诱导期时间, 避免产品进入加速释氢期。对于大型的 AlH_3 推进剂药柱, 氢气在其内部的扩散速率较慢, 易在药柱内部逐渐建立氢压, 从而在药柱内部产生孔洞或裂纹, 导致药柱失效。基于解决 AlH_3 推进剂老化问题, 需要从根本上掌握 AlH_3 在推进剂环境下分解机理及分解中间产物, 提出抑制 AlH_3 推进剂在长期储存期间内部产生气孔的机理, 筛选行之有效的抗老剂, 能够稳定 AlH_3 或吸收分解产生的中间态物质, 则可从根本上消除气孔的产生, 从而满足固体推进剂的长储要求。

3.2 三氯化铝稳定技术

AlH_3 稳定化方法一般为表面钝化法、离子掺杂法和表面包覆法。表面钝化法是采用稀酸溶液^[31] (磷酸、硼酸、氢氟酸等) 溶解或缓冲溶液浸泡, 去掉 AlH_3 晶体中的杂质和其他不稳定的 AlH_3 晶型, 同时在产品的表面形成一层类似 $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的物质, 这层物质起到隔离作用, 使其不易与空气中的氧或水蒸汽发生反应而达到提高产品稳定性的目的。另一种方法是有机物浸泡法。即采用含微量水的有机物 (肼、烷基肼、烷基胺、烃、醇等) 浸泡 AlH_3 24 h 以上, Niles^[32] 发现这种方法能使稳定性提高到原来的 3~4 倍。第三种是热处理法。即在大约 70 °C 的空气或含活性物质的气体中加热 $\alpha\text{-AlH}_3$ 晶体, 使其表面钝化, 可以使三氯化铝的热稳定性增强。这是俄罗斯人 Голубов^[33] 于 2001 年发明的方法, 实验数据证明此法的稳定化效果明显, 并能使三氯化铝分解产生的氢气很纯。

另外一种对 AlH_3 稳定化的方法是离子掺杂法。即在合成或结晶的过程中, 往溶液体系中加入正四价的阳离子或某些金属离子化合物, 使这些化合物的阳离子通过结晶进入 AlH_3 晶格中, 导致 Al-H 键膨胀, 使 AlH_3 晶格的堆砌结构更加紧密而达到稳定化的效果。Cianciolo^[34] 和 Matzek^[35] 分别研究了往 AlH_3 中掺入 Hg^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子, 发现被这两种离子改变了晶格结构的 AlH_3 的热稳定性提高了 2~3 倍, 但是由于掺入了杂质离子, AlH_3 的纯度会有所下降进而影响到其在固体推进剂中的使用性能。

为提高 AlH_3 固体推进剂组分的相容性, 比较有效的方法是表面包覆法。Petrie^[36-37] 等认为 AlH_3 的分解

起始于表面,然后向内部不断地深入,使用一些具有电子给体或配体的物质,可以起到稳定 Al^{3+} 的作用,他们将 AlH_3 晶体用质量百分含量为0.1%~10%的稳定剂进行包覆,稳定剂是能吸收自由基以防止 AlH_3 表面分解的物质,如:金精三羧酸三铵、8-羧基奎宁和邻苯二酚和一些氰基化合物等。经过在相同温度的热分解实验的考察,包覆后的样品热稳定性大大优于未包覆样品。

4 三氯化铝的应用评价技术研究

4.1 三氯化铝在固体推进剂相容性研究

AlH_3 的化学活性大,易于水解,加之固体推进剂组分多带有不同的有机官能团,在推进剂的探索中,研究 AlH_3 与推进剂主要组分的相容性是 AlH_3 的一项重要工作。刘明星^[38]通过DSC法研究了 AlH_3 与推进剂主要组分的相容性,并根据火炸药相容性判据得出二硝酰胺铵(ADN)、3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋啉(DNOAF)、铝粉(Al)、硼粉(B)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和奥克托金(HMX)与 AlH_3 完全相容。由于DSC法研究相容性有只能反映高温下相容性,样品量比较小,实验温度远远偏离实际温度,故得出的实验结果仅用于配方选择的参考。

AlH_3 在提高固体推进剂能量的同时也增加了其危险性,尤其是与含能粘合剂GAP和硝酸酯增塑剂NG/BTTN同时使用时,会致混合体系的机械感度升高,影响了 AlH_3 在固体推进剂中的应用。李磊^[39]采用MP2方法结合6-311++G**基组对硝酸酯和GAP的热分解特性进行了计算,结果表明硝酸酯的键离解能远小于GAP。采用从头算分子动力学方法模拟了硝酸酯模型物硝酸甲酯在 AlH_3 表面的可能反应历程,认为 AlH_3 促进了硝酸酯O—N键裂解形成 $\cdot NO_2$ 自由基和 $RO\cdot$ 自由基的过程,且自由基可以与 AlH_3 形成中间过渡态加速硝酸酯的分解,同时破坏了 AlH_3 的结构并促进其释氢分解,加入胺类自由基吸收剂可抑制其分解,并降低机械感度。

张伟等^[40]通过热分析法(DSC)研究了 AlH_3 与固体推进剂组分的相容性,结果表明, AlH_3 与粘合剂(GAP、3,3-双叠氮甲氧基氧杂环丁烷四氢呋喃共聚醚(PBT)、聚乙二醇(PEG)、环氧乙烷四氢呋喃共聚醚(PET))、固化剂(异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、N-100、甲苯二异氰酸酯(TDI))和固体填料(Al、HMX、高氯酸铵(AP)、ADN)的相容性均较好,但与增塑剂(丙三醇三硝酸酯(NG)、丙三醇三硝酸酯-丁三醇三硝酸酯

(NG-BTTN)、二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)、N-丁基硝氧乙基硝胺(Bu-NENA)、2,2-二硝基丙基缩乙醛(A3))的相容性较差。王艳群等^[41]为弄清 AlH_3 与增塑剂相容性差的微观机理,以NG分子中的一O— NO_2 基团为代表,采用反应性力场ReaxFF,通过MD模拟计算,研究了一O— NO_2 基团与 AlH_3 表面 Al_2O_3 膜层的相互作用。研究表明,NG分子中的一O— NO_2 基团易与 AlH_3 表面的 Al_2O_3 膜层发生反应,在5ps时即生成活泼的 NO_2 自由基,并随着反应的进行不断侵蚀 Al_2O_3 膜层并暴露出 AlH_3 本体(如图5所示)。生成的 NO_2 自由基吸附在暴露的 AlH_3 本体表面,引发 AlH_3 分解释氢,且 NO_2 自由基浓度越高,反应向 AlH_3 本体纵深发展越快,导致 AlH_3 快速分解释氢(如图6所示),进而导致 AlH_3 与增塑剂NG之间的相容性差。

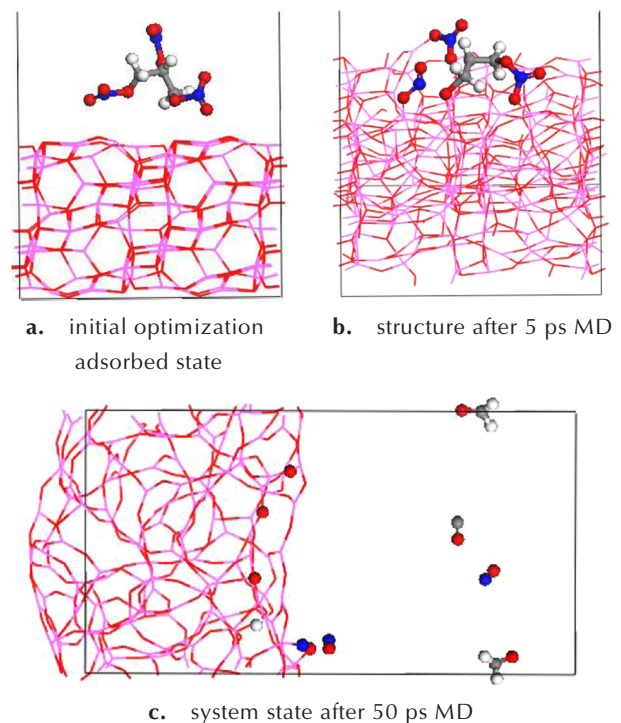


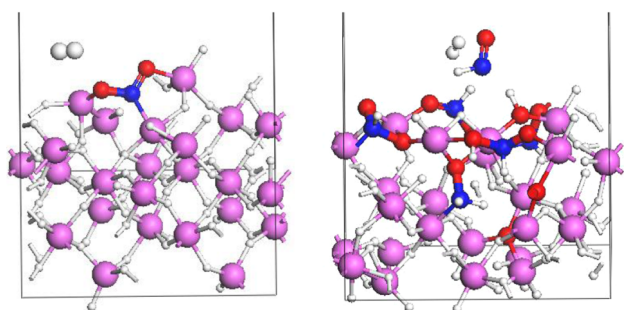
图5 NG与 AlH_3 表面 Al_2O_3 膜层的相互作用^[41]

Fig.5 Interaction between NG molecules and Al_2O_3 shell of AlH_3 ^[41]

明白 AlH_3 与增塑剂相容性差的微观机理后,可以通过 AlH_3 包覆等手段在其表面形成一层惰性包覆层,阻断 AlH_3 与增塑剂之间的相互作用,有效改善 AlH_3 与固体推进剂组分的相容性。

4.2 含 AlH_3 推进剂配方能量性能研究

以金属氢化物取代部分铝粉,可以降低推进剂燃气平均分子量,从而提高推进剂比冲。刘晶如等^[42]利



a. low concentration of $\cdot\text{NO}_2$ b. high concentration of $\cdot\text{NO}_2$

图6 NO_2 自由基引发 AlH_3 本体分解释氢^[41]

Fig.6 Decomposition and hydrogen release of AlH_3 induced by NO_2 free radical^[41]

用国军标方法及CAD系统软件,计算了含金属氢化物的丁羟推进剂和NEPE推进剂的能量特性,金属燃烧剂按照对NEPE推进剂能量贡献的大小顺序为: BeH_2 、 AlH_3 、 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 、 Al 、 MgH_2 ; Shark等^[43]则全面评价了常见金属氢化物作为能量添加剂应用于液体双组元推进剂和RP-1燃料的效能,添加金属氢化物在不同程度上均能提高推进剂比冲,且随着体积氢密度的增加比冲和密度比冲均能增加。图7为各类金属氢化物对比冲的贡献,其中 AlH_3 的体积氢密度、重量氢含量和对比冲贡献均在较高的水准。

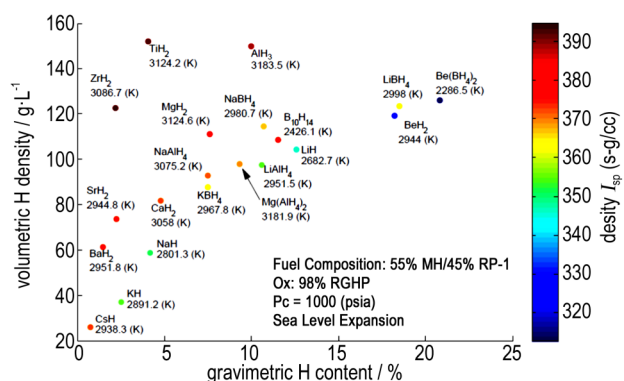


图7 各类金属氢化物基于RP-1的双组元推进剂的密度比冲 vs. 体积氢密度 vs. 重量氢含量^[41]

Fig.7 The mutual dependences of density I_{sp} , volumetric hydrogen density, and the gravimetric hydrogen content for RP-1 bipropellant formulations, where the T_c is also presented^[41]

据美国国防部预测,用 AlH_3 取代Al粉,可使固体推进剂、固液推进剂和液体推进剂的比冲分别提高10 s、32 s和27 s,以 AlH_3 、ADN和含能粘合剂组成的固体推进剂,其标准理论比冲可达294 s,比丁羟固体推进剂高20%~25%,且环保洁净,可用作典型的高低特征信号和洁净推进剂的添加剂^[44]。意大利学者

Deluca^[45-46]通过理论计算发现,用 AlH_3 取代HTPB/AP/Al推进剂中的Al,推进剂的理论比冲由305 s提高至318 s,同时,推进剂的燃温也由3579 K降至3021 K。美国学者Flynn^[47]计算了NC/TMETN/AP/ AlH_3 推进剂的能量性能,发现 AlH_3 质量分数为20%~30%时,推进剂的理论比冲为287.6~297.0 s。俄罗斯学者Ermilov^[48]计算了一种含 AlH_3 的高能推进剂配方:硝基异丁基硝化甘油增塑剂(11.25%~26.78%)/CL-20或ADN或六硝基六氮杂金刚烷(35%~38%)/铝粉(0.01%~9%)/ AlH_3 (6%~27%)/其他助剂,该配方的理论比冲可达276~277 s,燃温约为3550 K。上述研究结果均表明, AlH_3 取代Al粉可显著提高固体推进剂的能量性能,同时可大幅降低燃温,减少高温燃气对发动机喷管的侵蚀,从而为研制能量性能更高的固体推进剂指明了一条新的道路。

为弄清 AlH_3 取代Al粉对固体推进剂密度、理论比冲、燃温和燃气平均分子量的影响,以表1中的配方为基础,徐星星等^[49]通过理论计算研究了 AlH_3 取代Al粉对推进剂性能的影响,计算结果见图8。在其研究的配方体系下(表1),当固体推进剂其他组分含量一定时,随 AlH_3 取代Al粉量的增加,推进剂的理论比冲升高,但密度、燃温和燃气平均分子量降低。每1%质量分数的Al粉被 AlH_3 取代,推进剂的理论比冲升高约0.64 s,当 AlH_3 全部取代18%的Al后,推进剂的理论比冲达到281.72 s,比全Al推进剂的理论比冲提高了11.31 s。对于 AlH_3 加入带来推进剂燃温降低和比冲增加的原因,他们认为一方面是因为 AlH_3 中的Al含量为90%, AlH_3 取代Al粉后,推进剂中的Al含量降低,导致燃温降低;另一方面, AlH_3 的分解释氢是一个吸热反应,也会导致推进剂燃温降低。由于 AlH_3 在燃烧过程中分解释放出 H_2 ,而 H_2 是分子量最小的气体,所以随 AlH_3 取代Al粉量的增加,燃气平均分子量也随之降低。由推进剂理论比冲计算公式 $I_{sp} \propto \sqrt{T_c/\bar{M}}$ 可知,随 AlH_3 取代Al粉量的增加,推进剂理论比冲不断升高的主因是 AlH_3 的加入降低了燃气平均分子量 \bar{M} 。

表1 推进剂配方组成^[49]

Table 1 The compositions of propellant formulation^[49]

propellant Constituent	AP	HMX	Al	AlH_3	PEG/NG/BTTN	others
mass percentage/%	19	35	0-18	0-18	27-27.5	1-2.8

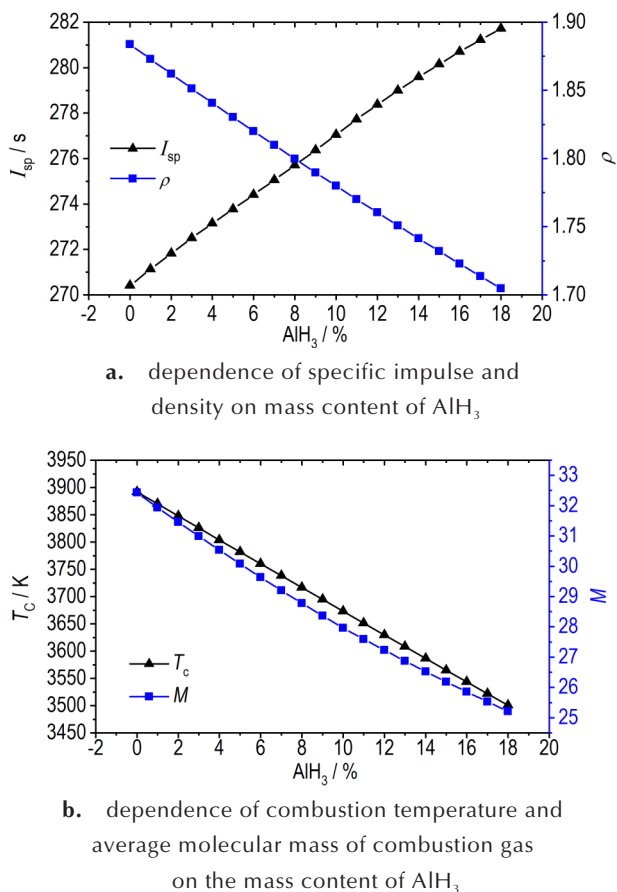


图8 AlH_3 取代Al粉对固体推进剂性能的影响^[49]

Fig.8 The change of performances for the propellants upon substitution of Al powder by AlH_3 ^[49]

Deluca^[45]等对 AlH_3 推进剂配方的相关应用进行了总结研究。使用 AlH_3 代替Al的固体推进剂具有较低的燃温,且燃烧后的气体具有较低的平均分子量。通过对比两个优化的配方(AP/HTPB/Al vs. AP/HTPB/ AlH_3),由于 AlH_3 的密度较低,其体积比冲则增加的不是很明显,燃温由铝粉推进剂的3912 K下降到3310 K,而令人欣喜的是 AlH_3 的引入大概可增加20 s的比冲。因此,他们认为 AlH_3 的引入对混合固体火箭发动机有实质性的增益,可以给对较高阶段的空间发射带来较高的效率。

4.3 含 AlH_3 推进剂配方燃烧特性研究及能量验证

Glumac^[50]等研究了在升高温度下 AlH_3 的脱氢速率问题,实验在0.85 MPa条件下使用一个震激管进行。他们认为: AlH_3 的燃烧分为脱氢和氧化两步进行,脱氢反应: $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ 和氧化反应: $\text{Al} + 3/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-AlH}_3$ 在1500 K下在100 μs 的时间内完成脱氢反应,5~10 μm 的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 脱氢速率远大于点火和燃烧, $\alpha\text{-AlH}_3$ 快速脱氢释放出来的 H_2 非常接近燃

烧表面,并在第一火焰区燃烧,脱氢后的铝颗粒在尾流中燃烧。

唐根等^[41]考察 AlH_3 对固体推进剂实测比冲的增益作用,通过标准 $\varphi 165$ mm固体火箭发动机同台热试车对比了Al粉含量为18%的固体推进剂配方和3%Al粉、15% AlH_3 的固体推进剂配方的标准实测比冲,测试结果见表2。采用15%的 AlH_3 取代Al粉,推进剂的标准理论比冲由270.4 s提高至280.1 s,提高幅度为9.7 s;推进剂的标准实测比冲由252.8 s提高至261.3 s,提高幅度为8.5 s。测试结果表明, AlH_3 用于固体推进剂可显著提高推进剂的标准实测比冲,具有良好的应用效果。

表2 标准 $\varphi 165$ mm固体火箭发动机热试车结果^[41]

Table 2 The hot-fire test results from a standard $\varphi 165$ mm rocket engine^[41]

Al/ AlH_3 content	theoretical specific impulse/s	measured specific impulse/s	specific impulse efficiency /%
18/0	270.4	252.8	93.49
3/15	280.1	261.3	93.29

5 展望

综上所述, AlH_3 含氢量高、燃烧产物分子量小、热分解温度相对较高,是一种很有希望的高能燃料,部分替代铝粉应用于固体推进剂配方可显著提高推进剂比冲。相关研究表明, AlH_3 的制备方法存在着放大困难的问题, AlH_3 受到热、光、湿气的影响会出现分解会影响其老化性能,而与固体推进剂部分组份存在相容性差的问题会带来配方机械感度增高。为推进 AlH_3 的工程化制备和应用,在未来一段时间内,应重点瞄准以下几个方面开展相关研究工作:

(1) 以乙醚法合成作为主要制备途径,重点解决工程化放大的安全和质量控制问题,通过工艺优化可稳定制备高纯度高晶型品质的 $\alpha\text{-AlH}_3$;

(2) 瞄准解决 AlH_3 与其它高能组分相容性问题,通过 AlH_3 的表面处理或包覆等技术途径,提高 AlH_3 在高能固体推进剂的适用性;

(3) 开展 AlH_3 的配方应用研究工作,针对含 AlH_3 推进剂配方安全性能、储存老化性能的关键技术开展工作,提高含 AlH_3 推进剂的实用化水平。

参考文献:

[1] Finholt A E, Bond A C, Schlesinger H I. Lithium aluminum hy-

- drude, aluminum hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1947, 69 (5) : 1199-1203.
- [2] Ikeda K, Ohshita H, Kanekol N, et al. Structural and hydrogen desorption properties of aluminum hydride [J]. *Materials Transactions*, 2011, 52(4) : 598-601.
- [3] Thorne V, Kempa P B. Michael Herrmann. Structure thermodynamics. Chemical and physical behavior of aluminum hydride [C]//34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2003.
- [4] Lund G K, Michael W. Characterization and Synthesis of Alpha Alane [C]//36th International Annual Conference of 36th, Karlsruhe, Germany, June, 2005.
- [5] Brower F M, Matzek N E, Reigler P F. Preparation and properties of Aluminum hydride [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1976, 98(9) : 2450-2453.
- [6] Bakum S I, Kuznetsova S F, Kuznetsov N T. Method for the preparation of aluminum hydride [J], *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(55) : 1830-1832.
- [7] Bulychhev B M, Verbetskii V N, Storozhenko P A. "Direct" synthesis of unsolvated aluminum hydride involving lewis and bronsted acids [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(53) : 1000-1005.
- [8] Graetz J, Chaudhuri S, Wegrzyn J. Direct and reversible synthesis of AlH_3 -triethylenediamine from Al and H_2 [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(51) : 19148-19152.
- [9] Sartori S, Andreas I L, Brinks H W, et al. Mechanochemical synthesis of alane [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2009 (34) : 6350-6356.
- [10] Paskevicius M, Sheppard D A, Buckley C E. Characterisation of mechanochemically synthesised alane (AlH_3) nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009(487) : 370-376.
- [11] 罗永春, 毛松科, 阎汝煦, 等. 机械球磨固相化学反应制备 AlH_3 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_3 by a ball-milling solid-phase chemical reaction and its hydrogen desorption properties [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25(2) : 237-241.
- [12] Liu H, Bouchard M, Zhang L. An experimental study of hydrogen solubility in liquid aluminum [J]. *Journal of materials Science*, 1995, 30(17) : 4309-4315.
- [13] McGrady. Hydrogenation of Aluminum Using a Supercritical Fluidmedium: US, 7931887B2 [P], 2011.
- [14] Fewox C, Zidan R, Garcia B. Aluminium Hydride: A reversible material for hydrogen storage [J]. *Chemical Communications*, 2009, 40(25) : 3717-3719.
- [15] Zidan R, Knight D A, Dinh L V. Novel methods for synthesizing alane without the formation of adducts and free of halides: US, 20120141363A1 [P], 2012.
- [16] 刘明星, 何金选, 曹一林. 三氯化铝的合成和性能研究 [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 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(1) : 75-78.
- [17] 朱朝阳, 哈恒欣, 张素敏, 等. 高品质 α - AlH_3 晶体的合成和性能研究 [J]. *兵工学报*, 2012, (增刊2) : 201-205.
ZHU Zhao-yang, KA Heng-xin, ZHANG Su-min, et al. Study on synthesis and properties of high crystal quality α phase aluminum hydride [J]. *Acta Armamentarii*, 2012, (suppl. 2) : 201-201.
- [18] 张永岗, 开永茂, 汪伟, 等. 高纯 α - AlH_3 的合成及表征 [J]. *武汉理工大学学报*, 2012, 43(11) : 10-13.
ZHANG Yong-gang, KAI Yong-mao, WANG Wei, et al. Synthesis and characterization of α - AlH_3 with high purity [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2012, 43 (11) : 10-13.
- [19] 秦明娜, 张彦, 汪伟, 等. α - AlH_3 的合成及热分解动力学 [J]. *固体火箭技术*, 2014, 37(2) : 219-222.
QIN Ming-na, ZHANG Yan, WANG Wei, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of α - AlH_3 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(2) : 219-222.
- [20] Lund G K, Hanks J M, Johnston H E. Method for the production of α -Alane: USP 6984746B2 [P], 2006.
- [21] Kato T, Nakamori Y, Orimo S, et al. Thermal properties of AlH_3 -Etherate and its desolvation reaction into AlH_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446-447 : 276-279.
- [22] Bulychhev B M, Verbetskii V N, Sizov A I, et al. Non-Solvated aluminum hydride. Crystallization from diethyl ether-benzene solutions [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2007, 56(7) : 1305-1312.
- [23] Graetz J, Reilly J J, Kulleck J G, et al. Kinetics and thermodynamics of the aluminum hydride polymorphs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446-447 (none) : 271-275.
- [24] Graetz J, Reilly J J. Thermodynamics of the α , β and γ polymorphs of AlH_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424(1-2) : 262-265.
- [25] Brinks H W, Andreas I L, Hauback B C. Mechanochemical synthesis and crystal structure of α' - AlD_3 and α - AlD_3 [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(51) : 25833-25837.
- [26] Herley P J, Christofferson O, Irwin. Decomposition of α -Aluminum hydride power. 1. thermal decomposition [J]. *J Physical Chemistry*, 1981, 85(13) : 1874-1881.
- [27] Herley P J, Christofferson O. Decomposition of α -Aluminum hydride power. 2. photolytic decomposition [J]. *J Physical Chemistry*, 1981, 85(13) : 1882-1886.
- [28] Herley P J, Christofferson O. Decomposition of α -Aluminum hydride power. 3. simultaneous photolytic-thermal decomposition [J]. *J Physical Chemistry*, 1981, 85(13) : 1887-1892.
- [29] Grzetz J, Reilly J J, Yartys V A. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (suppl) : 517-528.
- [30] Milekhin Y M, Koptelov A A, Baranets Y N, et al. Studying Aluminum Hydride by Means Thermal Analysis [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89(7) : 1141-1145.
- [31] Roberts C B. Stabilization of Aluminum Hydride: USP 3,821,044 [P], 1975.
- [32] Niles, Thomas E. Stabilization of Aluminum Hydride: USP 3,869,544 [P], 1975.
- [33] Голубков. Н. ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ [P]. *Russia RU2175637 C2*. 2001.
- [34] Cianciolo A D, Sabatine D J, Scruggs J A, et al. Process for The Preparation of Mercury-Containing Aluminum Hydride

- Compositions: USP 3,785,890[P], 1974.
- [35] Matzek N E, Roehrs H C. Stabilization of Light Metal Hydride: USP 3,857,922[P], 1974.
- [36] Petrie M A, Bottaro J C, Schmitt R J, et al. Preparation of Aluminum Hydride Polymorphs, Particularly Stabilized α -AlH₃: USP 628338B1[P], 2001.
- [37] Petrie M A, Bottaro J C, Schmitt R J, et al. Stabilized Aluminum Hydride Polymorphs: USP 6617064B2[P], 2003.
- [38] 刘明星, 三氯化铝的合成及稳定化技术研究[D].湖北: 湖北航天化学技术研究所, 2008.
LIU Ming-xing. Synthesis and Stabilization of Aluminum Hydride[D]. Hubei: Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, 2008.
- [39] 李磊. AlH₃混合体系机械感度的相互作用机理研究[D].湖北: 湖北航天化学技术研究所, 2014.
LI Lei. Study on the interaction of mechanical sensitivity of AlH₃ mixed system[D]. Hubei: Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, 2014.
- [40] 张伟, 刘运飞, 谢五喜, 等. 热分析法研究 AlH₃与固体推进剂组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2015(1): 41-46.
ZHANG Wei, LIU Yun-fei, XIE Wu-xi, et al. Study on compatibility of AlH₃ with compositions of solid propellant by thermal analysis method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015(1): 41-46.
- [41] 王艳群, 王宝山, 李伟. 硝化甘油在 α -Al₂O₃(0001)和 γ -Al₂O₃(110)表面吸附的理论计算[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(8): 1383-1389.
WANG Yan-qun, WANG Bao-shan, LI Wei. Theoretical investigation on the adsorption of nitroglycerin on α -Al₂O₃(0001) and γ -Al₂O₃(110) surfaces [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(8): 1383-1389.
- [42] 刘晶如, 辛伟, 杨寅. 含金属氢化物推进剂的能量特性计算研究[J]. 火工品, 2010(2): 37-40.
LIU Jing-ru, XIN Wei, YANG Yin. The Computational investigation of energy characteristics of propellant containing metal hydride[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2010(2): 37-40.
- [43] Shark S C, Sippel T R, Son S F, et al. Theoretical Performance Analysis of Metal Hydride Fuel Additives for Rocket Propellant Applications[C]//47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, San Diego, California, August 2011.
- [44] Bazyn T, Eyer R, Krier H. Combustion characteristics of aluminum hydride at elevated pressure and temperature[J]. *Journal of propulsion and power*, 2012, 20(3): 427-431.
- [45] Deluca L T, Rossetini L, Kappenstein C, et al. Ballistic characterization of AlH₃-based propellants for solid and hybrid rocket propulsion[C]//45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Denver, Colorado, 2009.
- [46] Deluca L T, Galfetti L, Severini F. Physical and ballistic characterization of AlH₃-based space propellants[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, (1): 18-25.
- [47] Flynn J P. Nitrocellulose propellant composition containing aluminum hydride: USP 3844856[P], 1975.
- [48] Ermilov A S. Solid rocket fuel: RUP 2241693[P], 2004.
- [49] 徐星星, 唐根, 胡翔, 等. AlH₃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 AlH₃-based solid propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(6): 58-63.
- [50] Glumac N, Bazyn T, Eyer R, et al. The combustion characteristics of aluminum hydride under solid rocket motor conditions[R]. Grafiche GSS, 2004.

Recent Progresses on Synthesis and Evaluation of AlH₃

PANG Ai-min^{1,2}, ZHU Zhao-yang^{1,2}, XU Xing-xing²

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Aluminum hydride (AlH₃) has high hydrogen content capacity (mass content>10%), low molecular weight of combustion products and relatively high thermal decomposition temperature. AlH₃ can significantly improve the energy level of solid propellants by partially replacing aluminum powder, so it is considered as a very important high-energy fuel. However, there is critical dependence of the solid propellant performances on the quality of AlH₃ crystals. The choice and optimization of preparation method largely determines the quality and cost of the products. It has been shown that the unstable nature of AlH₃ could greatly affect the aging and storage performances. Moreover, the incompatibility between some components and AlH₃ decreases the safety of corresponding solid propellants. The problems mentioned above are the key technical issues and need to be solved before large-scale application of AlH₃ in solid propellant formulations. The advances in synthetic techniques for AlH₃ and its application in solid propellants over the world have been introduced in this review paper. The stabilizing strategies and post evaluation of AlH₃ in relevant research institutes are summarized as well, based on which the future research directions are proposed. The literature shows that the safety and quality control during scaling-up of AlH₃ can be solved by using ether synthetic method. The applicability of AlH₃ in solid propellant can be greatly improved by surface treatment, including coating of AlH₃.

Key words: Aluminum hydride; synthesis; solid propellants; high energy fuel; stability

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019004

(责编:张琪)