

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

## HTPB体系下 $\text{AlH}_3$ 的释氢抑制

王榜庆<sup>1,2</sup>,胡大双<sup>1,2</sup>,金国瑞<sup>1,2</sup>,肖旭<sup>1,2</sup>,罗聪<sup>1,2</sup>,杨根<sup>1,2</sup>,曹蓉<sup>1,2</sup>,赵程远<sup>1,2</sup>,池旭辉<sup>1,2</sup>

(1. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 航天化学能源全国重点实验室, 湖北 襄阳 441003)

**摘要:** 为了实现三氢化铝( $\text{AlH}_3$ )的释氢抑制,以CA为催化剂,以端羟基聚丁二烯(HTPB)为吸收剂,将 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢催化加成到HTPB的不饱和双键上,使得 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢被及时吸收掉,通过微米三维立体图像显微镜(微米CT)、元素分析、热重-差示扫描量热(TG-DTA)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等表征方法,研究了HTPB体系下CA对 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢的催化吸收特性,并进一步分析了氢被吸收后对 $\text{AlH}_3$ 分解的影响。结果发现:CA在HTPB体系下可很好地将 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢催化吸收,抑制 $\text{AlH}_3$ /HTPB药柱中气孔的产生,显著推迟药柱发生体积开裂的时间;CA的加入使得70℃下 $\text{AlH}_3$ /HTPB混合试样中 $\text{AlH}_3$ 分解诱导期的时间跨度从6d延长到了15d,60℃下老化203d后 $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA混合试样中 $\text{AlH}_3$ 的H含量为8.94%,而 $\text{AlH}_3$ /HTPB混合试样中 $\text{AlH}_3$ 的H含量仅为3.12%,表明 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢被CA催化加成到HTPB的C=C双键上形成C—H键而及时吸收掉后, $\text{AlH}_3$ 本身的分解被进一步抑制, $\text{AlH}_3$ 的分解存在氢自催化机制。

**关键词:** 含能材料; $\text{AlH}_3$ ;自催化分解;释氢抑制

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024245

## 0 引言

三氢化铝( $\text{AlH}_3$ )是一种相对高含氢量的轻金属氢化物,正常状态下为灰白粉末状固体,久置后会因分解释氢而变为灰黑色粉末<sup>[1-3]</sup>,其相对分子质量为30.01,密度为 $1.48\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,含氢量达10.08%,储氢密度为 $148\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,是液氢( $70.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )的两倍<sup>[4-7]</sup>。 $\text{AlH}_3$ 氢含量高、燃烧产物相对分子质量小,在含能材料领域被认为是新一代固体推进剂理想的高能燃料<sup>[8-10]</sup>。陈苏杭等<sup>[11]</sup>针对端羟基聚丁二烯(HTPB)/ $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 推进剂的燃烧机理,进行脱氢动力学实验和场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析,对比 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 和Al的燃烧过程,发现 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 可通过多孔层机制促进推进剂燃烧。研究表明,与目前的Al/HTPB火箭推进剂相比,用 $\text{AlH}_3$ 替代Al粉将使比冲增加10%<sup>[12]</sup>,并使火焰温度降低

5%<sup>[13]</sup>。但 $\text{AlH}_3$ 热稳定性差,易分解释氢,导致推进剂力学性能下降甚至无法使用,制约了其在推进剂中的应用<sup>[14-19]</sup>。

Herley等<sup>[20-22]</sup>、Tarasov等<sup>[23]</sup>及Graetz等<sup>[24]</sup>的研究都表明 $\text{AlH}_3$ 的分解释氢曲线呈S型,可将曲线划分为诱导期、加速期和衰减期,并且Graetz等认为 $\text{AlH}_3$ 的分解释氢具有自催化反应特征。Ardis等<sup>[25]</sup>在 $\text{AlH}_3$ 结晶前加入吩噻嗪或者2-巯基苯噻唑等自由基捕获剂可以把 $\text{AlH}_3$ 的热稳定性提高10~20倍。Roberts等<sup>[26]</sup>在 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 的制备过程中,加入芳基取代或烷基取代硅醇对 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 进行掺杂,结果发现掺杂硅的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 分解率达1%需要8d,未掺杂的 $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ 只需要4d,其稳定化机理与自由基抑制剂类似。目前的研究虽然在改善 $\text{AlH}_3$ 稳定性方面有一定的效果,但由于对 $\text{AlH}_3$ 的分解机制认识不清楚,不能做到有的放矢地对 $\text{AlH}_3$ 进行稳定改性。

本研究以CA为催化剂,以HTPB为吸收剂,利用CA将 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢催化加成到HTPB的C=C上,使得 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢被及时吸收掉,首先通过微米三维立体图像显微镜(微米CT)进行了 $\text{AlH}_3$ /HTPB药柱内部产气的探伤分析,研究了HTPB体系下CA对

收稿日期:2024-09-12;修回日期:2024-10-27

网络出版日期:2025-01-14

作者简介:王榜庆(1998-),男,助理工程师,主要从事固体推进剂研究。e-mail:2448316133@qq.com

通信联系人:池旭辉(1973-),男,研究员,主要从事固体推进剂研究。e-mail:chixh@126.com

引用本文:王榜庆,胡大双,金国瑞,等. HTPB体系下 $\text{AlH}_3$ 的释氢抑制[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024245.WANG Bang-qing, HU Da-shuang, JIN Guo-rui, et al. Inhibition of Hydrogen Release of  $\text{AlH}_3$  under HTPB System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024245.

AlH<sub>3</sub>分解产生的氢的催化吸收特性,然后通过X射线衍射(XRD)、元素分析、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重-差示扫描量热(TG-DTA)等方法进一步分析了氢被吸收后对AlH<sub>3</sub>分解的影响,为AlH<sub>3</sub>分解机制的分析及其在固体推进剂中稳定化的应用提供基础数据和技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:AlH<sub>3</sub>: $\alpha$ 晶型,粒度 $D_{50}$ 为17.1  $\mu\text{m}$ ,湖北航天化学技术研究所;HTPB:I型,黎明化工研究院;四氢呋喃:分析纯,北京化工厂有限公司;CA:催化剂,上海麦克林生化科技有限公司;固化剂:甲苯二异氰酸酯,简称(TDI),沧州大化TDI有限责任公司。

仪器:XRD采用德国Bruker Axs公司D8 Advance型衍射仪;SEM采用日本株式会社JSM-6360LV型扫描电子显微镜;TG-DTA采用德国耐驰公司的STA 449 F3型热重-差热联用分析仪;元素分析采用Elementar公司的VarioEL III型元素分析仪;微米CT采用三英精密仪器股份有限公司的Nanovolex 3502E型微米CT。

### 1.2 样品制备

AlH<sub>3</sub>/HTPB混合试样(AlH<sub>3</sub>/HTPB mixture):每个试验样点称取0.4 g AlH<sub>3</sub>和2 g HTPB放入15 mL玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至AlH<sub>3</sub>在HTPB中分散均匀。

AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样(AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA mixture):每个试验样点称取0.4 g AlH<sub>3</sub>、2 g HTPB和0.013 g CA放入15 mL的玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至AlH<sub>3</sub>和CA在HTPB中分散均匀。

AlH<sub>3</sub>/PEG混合试样(AlH<sub>3</sub>/PEG mixture):每个试验样点称取0.4 g AlH<sub>3</sub>和2 g PEG放入15 mL玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至AlH<sub>3</sub>在PEG中分散均匀。

AlH<sub>3</sub>/PEG/CA混合试样(AlH<sub>3</sub>/PEG/CA mixture):每个试验样点称取0.4 g AlH<sub>3</sub>、2 g PEG和0.013 g CA放入15 mL的玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至AlH<sub>3</sub>和CA在PEG中分散均匀。

以上四组试样分别制作5~10个试验样点,然后全部敞口放入已调好温度的70  $^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴烘箱中,根据不同老化时间点进行取样分析。目前尚无合适的方法对AlH<sub>3</sub>/HTPB、AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA、AlH<sub>3</sub>/PEG和AlH<sub>3</sub>/PEG/CA

四组混合试样中AlH<sub>3</sub>的含量直接进行表征,本研究采用四氢呋喃清洗加离心分离的方法,从混合物中提取出待分析的AlH<sub>3</sub>固体粉末。

AlH<sub>3</sub>/HTPB药柱:称取3 g AlH<sub>3</sub>、15 g HTPB和0.588 g TDI放入混合瓶中,通过无浆混合机将组分混合均匀,再用真空烘箱去除药浆内的气泡并进行50  $^{\circ}\text{C}$ 固化,固化时间为7 d。

AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA药柱:称取3 g AlH<sub>3</sub>、15 g HTPB、0.1 g CA和0.588 g TDI放入混合瓶中,通过无浆混合机将组分混合均匀,再用真空烘箱去除药浆内的气泡并进行50  $^{\circ}\text{C}$ 固化,固化时间为7 d。

将固化成型的AlH<sub>3</sub>/HTPB药柱和AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA药柱放入已调好温度的70  $^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴烘箱中,根据不同老化时间点进行取样分析。

### 1.3 测试方法

XRD:2 $\theta$ 为10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ ,最小步长2 $\theta$ :0.001。

SEM:放大倍数为8~30000,通过扫描电子显微镜来分析样品的表面形貌。

TG-DTA:氮气氛围,10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,测试范围为30~350  $^{\circ}\text{C}$ 。

元素分析:使用氮气作为载气,使用氧化剂氧化分解和还原剂还原,通过自动元素分析仪分离检测,转换为元素含量。

微米CT:电压为130 kV,电流为100  $\mu\text{A}$ ,曝光时间为0.19 s,分辨率为13.66  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸氢效果

图1为AlH<sub>3</sub>/HTPB药柱在70 $^{\circ}\text{C}$ 下不同老化时间样品的微米CT探伤结果,图1a为AlH<sub>3</sub>/HTPB药柱初始样品微米CT的探伤结果,可以清晰地看出药柱内部结构完整、形貌均一,无孔洞和裂纹。图1b为AlH<sub>3</sub>/HTPB药柱在70  $^{\circ}\text{C}$ 下老化4 d后样品微米CT的探伤结果,药柱中心位置出现明显的大气孔,大气孔周边存在着许多小气孔。图1c为AlH<sub>3</sub>/HTPB药柱在70  $^{\circ}\text{C}$ 下老化9 d后样品微米CT的探伤结果,药柱中心位置的气孔消失,药柱内部出现多条贯穿性裂纹。分析原因认为随着老化时间的增加,药柱内部气孔逐渐增多和变大,不同气孔之间发生融合变大现象,当气孔内压力超过药柱抗体积开裂的最大压力时,药柱便发生体积开裂形成裂纹,气孔由于药柱基体的粘弹性会逐渐收缩形成裂纹缝,药柱内气体沿着贯穿性裂纹向外部扩散。

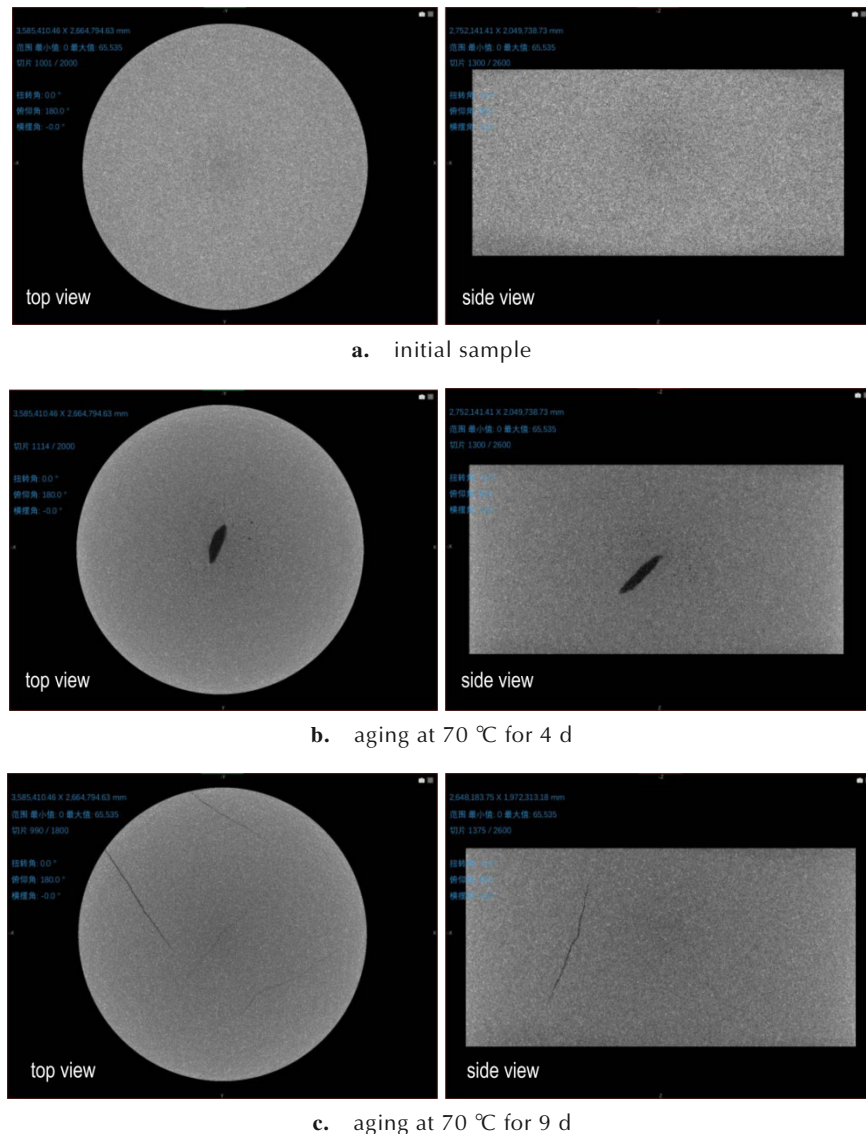


图1  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}$  药柱不同老化时间的微米CT探伤结果

Fig.1 Micron CT flaw detection results of  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}$  column with different aging times

图2为  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$  药柱在  $70^\circ\text{C}$  下不同老化时间样品的微米CT探伤结果。图2a为  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$  药柱初始样品的微米CT探伤结果,可以清晰地看出药柱内部结构完整、形貌均一,无孔洞和裂纹。图2b为  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$  药柱在  $70^\circ\text{C}$  下老化9 d后样品的微米CT探伤结果,药柱内部的结构与形貌相较于初始样品没有发生明显变化,药柱内部仍然未产生气孔或裂纹。图2c为  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$  药柱在  $70^\circ\text{C}$  下老化12 d后样品的微米CT探伤结果,药柱内部出现多个气孔和一些微小裂纹。

通过  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}$  药柱和  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$  药柱不同老化时间下的微米CT探伤结果可知,  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}$  药柱在  $70^\circ\text{C}$  下老化4 d左右便产生气孔,  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$

药柱在  $70^\circ\text{C}$  下老化9 d后仍无明显变化,老化12 d后药柱内才产生气孔。由此可知, CA在 HTPB 体系中可以很好地将  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢催化吸收掉,抑制  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}$  药柱中  $\text{H}_2$  的产生,显著推迟了药柱发生体积开裂时间。

## 2.2 C=C 双键加成

本研究以 CA 为催化剂,以 HTPB 为吸收剂,通过催化加成作用将  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢吸收掉,从而抑制  $\text{H}_2$  的产生,图3为在 HTPB 中 CA 催化加成氢的原理示意图。为进一步验证 CA 是通过将  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢催化加成到 HTPB 的不饱和 C=C 双键上,从而抑制整个体系  $\text{H}_2$  的产生,进行了  $\text{AlH}_3/\text{HTPB}$  混合试样中加入催化剂 CA 后其 HTPB 的 C—H 键含量分析。



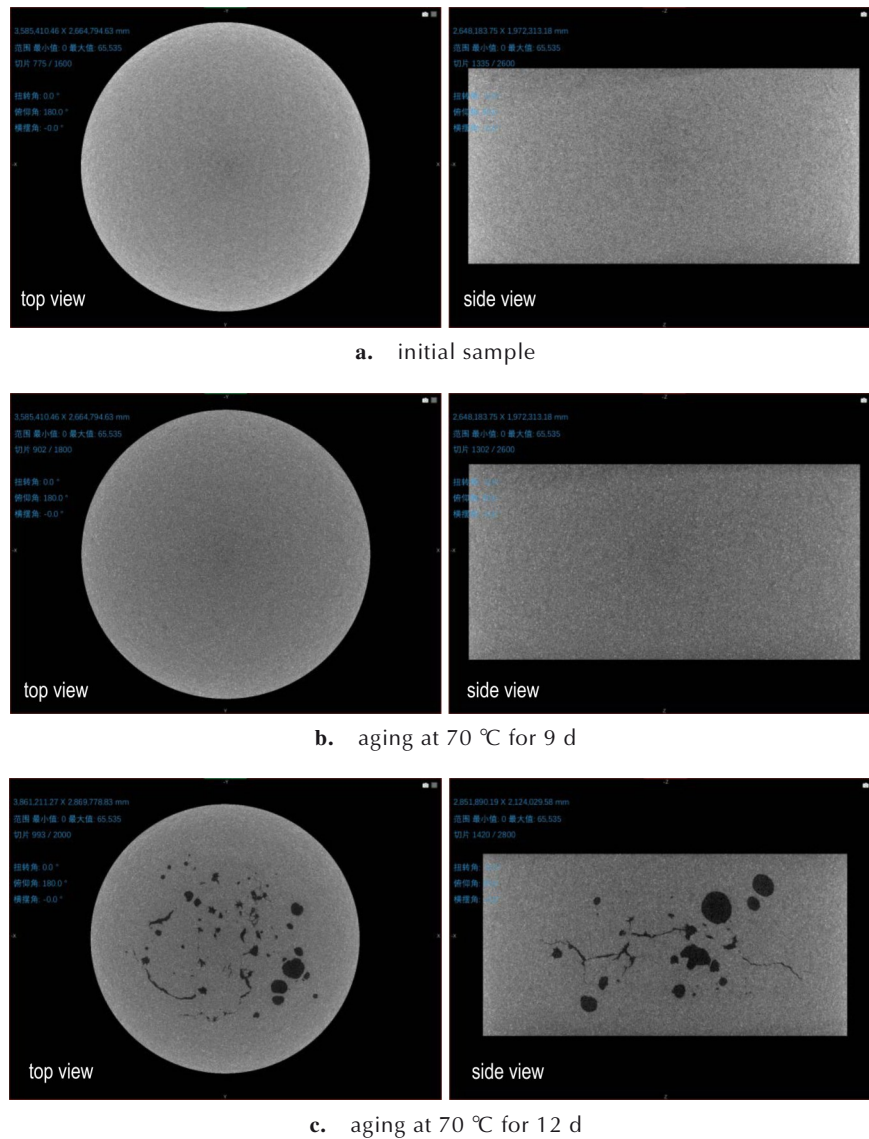


图2 AIH<sub>3</sub>/HTPB/CA药柱不同老化时间的微米CT探伤结果

Fig.2 Micron CT flaw detection results of AIH<sub>3</sub>/HTPB/CA columns with different aging times

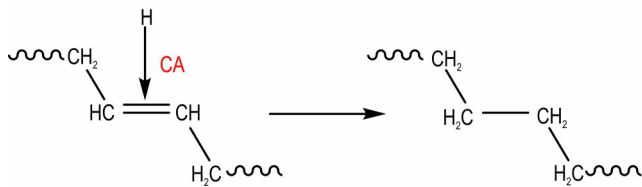


图3 CA催化加成氢的原理示意图

Fig.3 Schematic diagram of the principle of CA catalytic addition of hydrogen.

图4a为HTPB的FT-IR谱图,图4a中2844.80, 2916.55, 3005.73  $\text{cm}^{-1}$ 和3074.31  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为C—H键峰。图4b为70 °C下不同老化时间AIH<sub>3</sub>/HTPB混合试样和AIH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样中HTPB的FT-IR谱图中C—H键的红外峰面积积分的结果对比,由

图4b中结果可以明显看出,老化初期AIH<sub>3</sub>分解释放的氢较少,HTPB的C=C双键被催化加成为C—H键的量较少,故AIH<sub>3</sub>/HTPB混合试样和AIH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样中HTPB的C—H键峰面积积分结果无明显区别,随着老化时间增加,AIH<sub>3</sub>分解释放氢量增多,HTPB的C=C双键被催化加成为C—H键的量增多,导致AIH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样中HTPB的C—H键明显多于AIH<sub>3</sub>/HTPB混合试样。

通过以上结果分析可知,随着老化时间的增加,AIH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样中HTPB的C—H键峰面积积分明显大于AIH<sub>3</sub>/HTPB混合试样。表明CA将AIH<sub>3</sub>分解产生的氢催化加成为HTPB的C=C双键上形成C—H键,抑制了H<sub>2</sub>的产生。

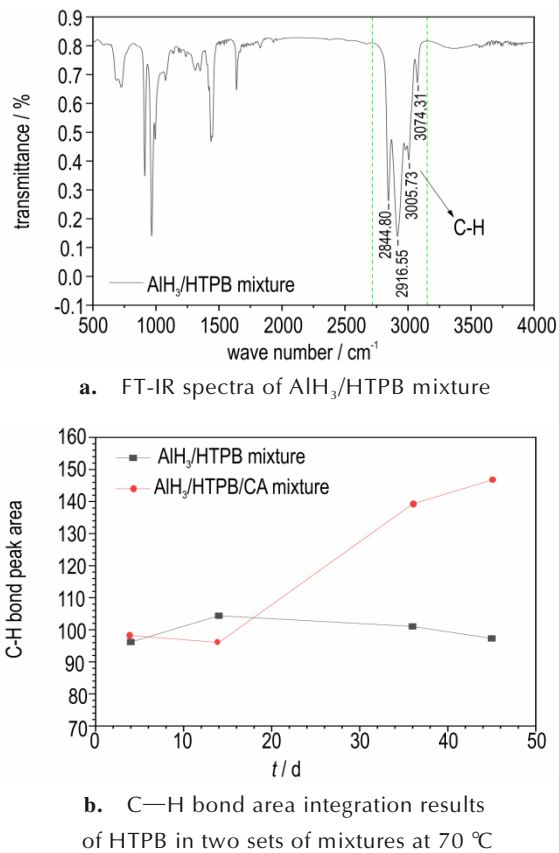


图4 两组混合物中HTPB的红外分析结果

Fig.4 FT-IR results of HTPB in two mixtures

### 2.3 氢吸收对 $\text{AlH}_3$ 分解的影响

由2.1和2.2小节研究可知,CA可以很好地将 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢催化加成到HTPB的C=C双键上形成C—H键,抑制 $\text{AlH}_3$ /HTPB药柱中 $\text{H}_2$ 的产生。为进一步分析CA减少 $\text{AlH}_3$ /HTPB混合试样的产气量是单方面将 $\text{AlH}_3$ 分解产生的氢催化吸收掉、对 $\text{AlH}_3$ 的分解不产生影响,还是催化吸收掉氢后进一步抑制了 $\text{AlH}_3$ 的分

解,开展了 $\text{AlH}_3$ /HTPB混合试样和 $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA混合试样中 $\text{AlH}_3$ 的分解特性研究。

#### 2.3.1 混合试样中 $\text{AlH}_3$ 提取方法可行性验证

图5为 $\text{AlH}_3$ /HTPB混合试样和 $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA混合试样在70 °C下老化2 d后的样品通过四氢呋喃清洗得到的 $\text{AlH}_3$ 粉末试样与纯 $\text{AlH}_3$ 试样的XRD对比图谱,结果显示两组混合试样通过四氢呋喃清洗后得到的 $\text{AlH}_3$ 粉末试样与纯 $\text{AlH}_3$ 试样的晶相构成一样。

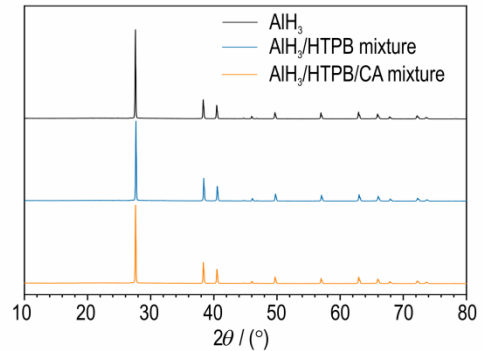
图5 不同 $\text{AlH}_3$ 试样的XRD谱图Fig.5 XRD spectra of the  $\text{AlH}_3$  samples

图6为 $\text{AlH}_3$ /HTPB混合试样和 $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA混合试样在70 °C下老化2 d后的样品通过四氢呋喃清洗得到的 $\text{AlH}_3$ 粉末试样与纯 $\text{AlH}_3$ 初始样品的SEM照片。由图6中结果可知,三组 $\text{AlH}_3$ 粉末试样的表面形貌不存在明显区别,形貌规整,晶体粒径不存在较大差异,部分晶体表面存在缺陷。

HTPB和CA相对于 $\text{AlH}_3$ 的主要杂质元素是C,故采用元素分析对三组试样的初始样品及70 °C下老化2 d的样品进行C和H元素含量分析,结果如表1所示。表1中结果显示两组混合物通过四氢呋喃清洗得到的 $\text{AlH}_3$ 粉末试样都不含C元素,且相同条件下,其

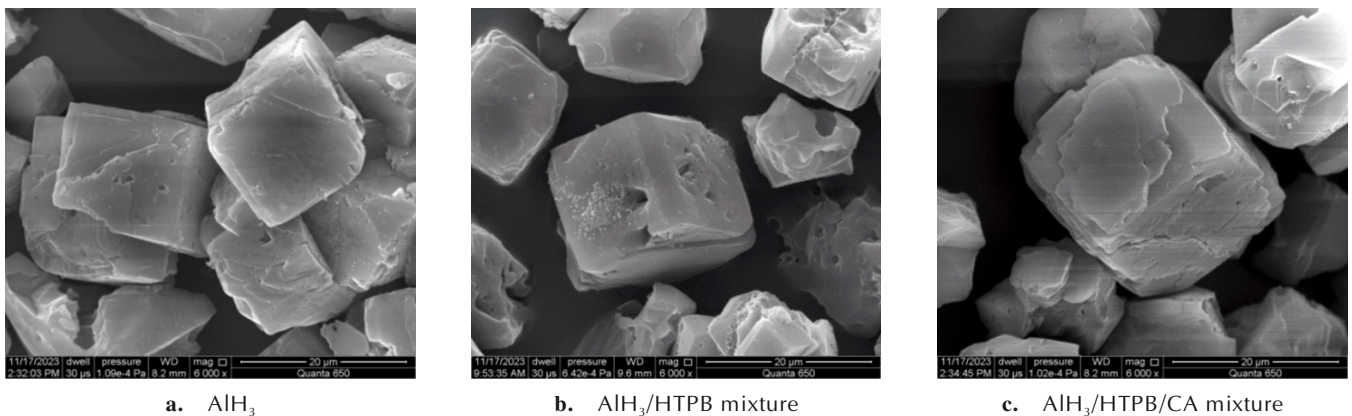
图6 不同 $\text{AlH}_3$ 试样的SEM照片Fig.6 SEM image of the  $\text{AlH}_3$  samples

表1 AlH<sub>3</sub>试样的元素分析结果Table 1 Elemental analysis results of the AlH<sub>3</sub> samples

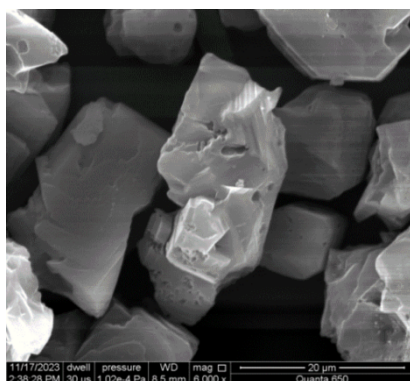
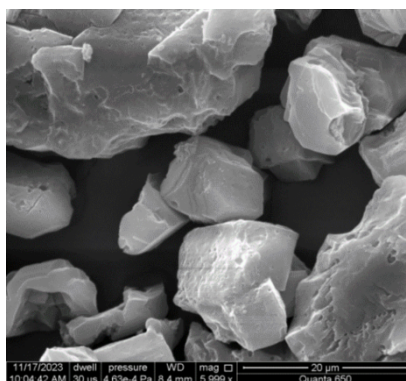
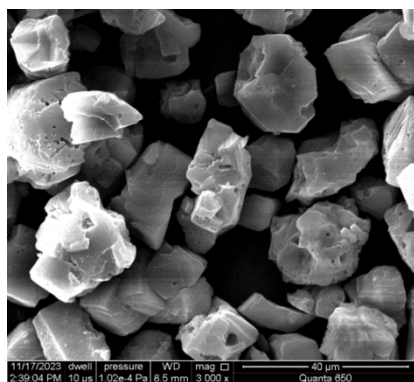
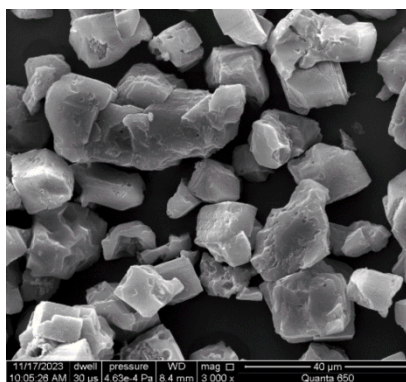
aging state	sample	C / %	H / %
unaged	AlH <sub>3</sub>	0	9.98
	AlH <sub>3</sub> /HTPB mixture	0	9.97
	AlH <sub>3</sub> /HTPB/CA mixture	0	9.98
aging at 70 °C for 2 d	AlH <sub>3</sub>	0	9.83
	AlH <sub>3</sub> /HTPB mixture	0	9.83
	AlH <sub>3</sub> /HTPB/CA mixture	0	9.82

H元素含量相对于纯AlH<sub>3</sub>变化甚微;因AlH<sub>3</sub>分解,70 °C下老化2 d样品的H含量相对于初始样品的H含量均降低。

由XRD、SEM和元素分析的特征结果可知,通过四氢呋喃清洗混合试样可有效除去HTPB和CA组分得到AlH<sub>3</sub>粉末,不影响AlH<sub>3</sub>的晶型结构、表面形貌,且提取过程中未损失AlH<sub>3</sub>。

### 2.3.2 微观结构分析

图7为AlH<sub>3</sub>/HTPB混合试样和AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA混

a. AlH<sub>3</sub> from AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA mixtureb. AlH<sub>3</sub> from AlH<sub>3</sub>/HTPB mixture图7 70 °C下老化18 d后两组AlH<sub>3</sub>试样的SEM照片对比Fig.7 Comparison of SEM images of two groups of AlH<sub>3</sub> samples after 18 days of aging at 70 °Ca. AlH<sub>3</sub> from AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA mixtureb. AlH<sub>3</sub> from AlH<sub>3</sub>/HTPB mixture图8 70 °C下老化36 d后两组AlH<sub>3</sub>试样的SEM照片对比Fig.8 Comparison of SEM images of two groups of AlH<sub>3</sub> samples after 36 days of aging at 70 °C

合试样在70 °C下老化18 d后其AlH<sub>3</sub>的SEM照片对比。由SEM照片可以清晰看出,老化18 d后,两组混合物中AlH<sub>3</sub>颗粒表面都存在空洞和缺陷,但AlH<sub>3</sub>/HTPB混合试样中AlH<sub>3</sub>颗粒表面孔洞和缺陷明显多于AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样。

图8为AlH<sub>3</sub>/HTPB混合试样和AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样在70 °C下老化36 d后其AlH<sub>3</sub>的SEM照片对比。由SEM照片可以清晰看出,相较于老化18 d后的样品,两组AlH<sub>3</sub>试样表面的空洞和缺陷都进一步增加。

由两组AlH<sub>3</sub>试样的SEM照片对比可知,AlH<sub>3</sub>/HTPB混合试样中AlH<sub>3</sub>因分解释放了更多的氢,导致其颗粒表面的孔洞和缺陷明显多于AlH<sub>3</sub>/HTPB/CA混合试样,表明CA的加入减缓了AlH<sub>3</sub>的分解释氢。

### 2.3.3 热分析

图9为70 °C下不同老化时间下两组AlH<sub>3</sub>试样的DTA结果,由图9中结果可知,随着老化时间的增加两



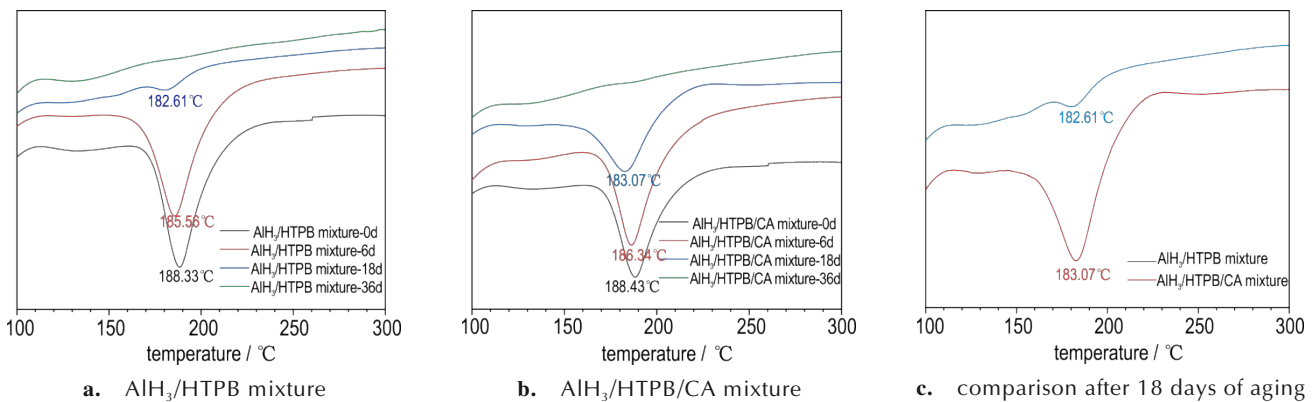


图9 70 °C下不同老化时间两组  $\text{AlH}_3$  试样的DTA结果对比

Fig.9 Comparison of DTA results of two groups of  $\text{AlH}_3$  samples with different aging times at 70 °C

组  $\text{AlH}_3$  试样的分解特征峰强度都逐渐减弱,分解特征峰温都略有提前。但老化 18 d 后,  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解特征峰强度显著弱于  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样,  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解特征峰强度随时间减弱程度明显大于  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样,表明  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解快于  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样。

图 10 为 70 °C 不同老化时间下  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样和  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 TG 结果,由

图 10 中结果可知,随着老化时间的增加两组  $\text{AlH}_3$  试样的失重率都降低,起始失重温度都逐渐提前。分析认为是  $\text{AlH}_3$  在老化过程中分解释放了氢,使得晶体结构完整性遭到破坏,从而稳定变弱。对比图 10c 可知,老化 18 d 后  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的失重率明显小于  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样,即  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量显著低于  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样,表明  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解快于  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样。

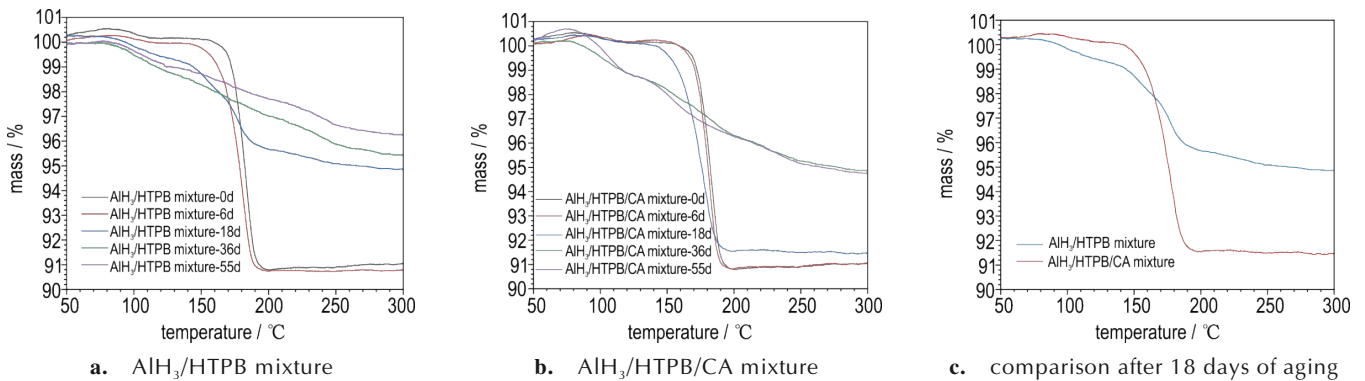


图 10 70 °C 下不同老化时间两组  $\text{AlH}_3$  试样的 TG 结果对比

Fig.10 Comparison of TG results of two groups of  $\text{AlH}_3$  samples at 70 °C with different aging times

### 2.3.4 H 元素含量分析

图 11 为 70 °C 下两组  $\text{AlH}_3$  试样的 H 元素含量随时间的变化结果,由图 11 可知,70 °C 下两组  $\text{AlH}_3$  试样的分解都存在诱导期、加速期和衰退期。  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  分解诱导期的时间跨度为 6 d,诱导期内  $\text{AlH}_3$  的分解十分缓慢,老化 6 d 后,其  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 9.56%,相对于  $\text{AlH}_3$  初始 H 含量仅降低了 0.42%。第 6 d 起到第 27 d 为  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解加速期,  $\text{AlH}_3$  的分解速率急剧加快,老化 27 d 后,其  $\text{AlH}_3$  的 H 含量仅为 2.10%,分解了约 75%

的氢。第 27 d 之后,  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解进入衰退期,分解速率明显减缓。  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  分解诱导期的时间跨度从 6 d 增加到 15 d,分解诱导期明显延长。第 15 d 起到第 29 d 为分解加速期,  $\text{AlH}_3$  分解释氢速率明显加快。第 29 d 之后,  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解进入衰退期,分解速率明显减小。表明在  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中加入 CA 可以使  $\text{AlH}_3$  的分解释氢速率明显减小,使得 70 °C 下  $\text{AlH}_3$  分解诱导期的时间跨度从 6 d 延长到 15 d。

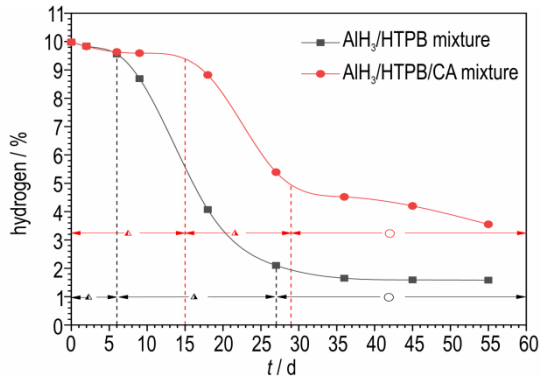


图 11 70 °C 下  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中有无 CA 对  $\text{AlH}_3$  分解释氢的影响 (I) 诱导期 (II) 加速期 (III) 衰退期

Fig. 11 Effect of CA on  $\text{AlH}_3$  fractional hydrogen in  $\text{AlH}_3$ /HTPB mixture at 70 °C ((I) induction period (II) acceleration period (III) decline period)

图 12 为 60 °C 下两组  $\text{AlH}_3$  试样的 H 元素含量随时间的变化结果,由图 12 中结果可知 60 °C 老化 140 d 后  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 9.54%,  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 9.65%, 即老化的前 140 d 内两组混合物中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量相较于初始样的 H 含量变化微弱。老化 168 d 后  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 6.74%,  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 9.43%, 老化 203 d 后  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 3.12%,  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 8.94%。表明 CA 的加入显著减缓了  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的分解,延长了  $\text{AlH}_3$  的分解诱导期。

通过 60 °C 和 70 °C 下在  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中加入 CA,分析  $\text{AlH}_3$  的 H 含量随时间变化的结果表明,CA 将  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢及时催化加成到 HTPB 的 C=C 双键上,可以显著减缓  $\text{AlH}_3$  的分解,延长  $\text{AlH}_3$  分

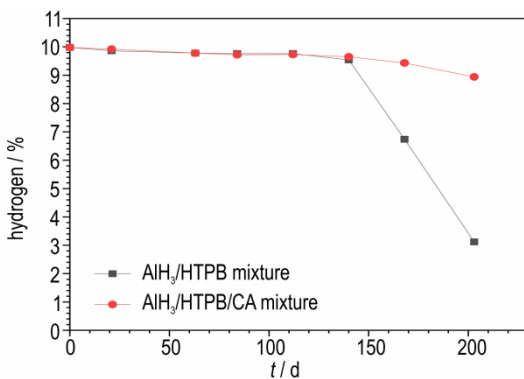


图 12 60 °C 下  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中有无 CA 对  $\text{AlH}_3$  分解释氢的影响

Fig. 12 Effect of CA in  $\text{AlH}_3$ /HTPB mixture on  $\text{AlH}_3$  fractional hydrogen at 60 °C

解的诱导期。

为证明 CA 本身对  $\text{AlH}_3$  的分解释氢不存在影响,开展了  $\text{AlH}_3$  在聚乙二醇粘合剂 (PEG) (无不饱和双键) 体系中加入 CA 的实验,其结果如图 13 所示。

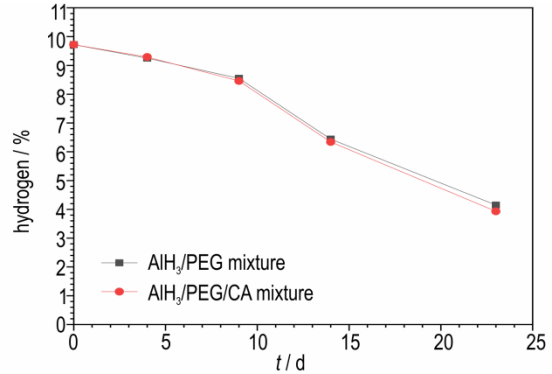


图 13 70 °C 下  $\text{AlH}_3$ /PEG 混合试样中有无催化剂对  $\text{AlH}_3$  分解的影响

Fig. 13 Effect of catalyst on  $\text{AlH}_3$  decomposition in  $\text{AlH}_3$ /PEG mixture at 70 °C

由图 13 的结果发现,  $\text{AlH}_3$ /PEG 混合试样和  $\text{AlH}_3$ /PEG/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量随老化时间的增加而减少的速率基本保持一致,即  $\text{AlH}_3$ /PEG 混合试样中有无 CA 对  $\text{AlH}_3$  的分解释氢没有明显影响。表明  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中 CA 减缓  $\text{AlH}_3$  分解的机理是将  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢催化加成到 HTPB 的 C=C 双键上形成 C—H 键,使得  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢被及时吸收掉,从而抑制氢去进一步诱导  $\text{AlH}_3$  的分解,  $\text{AlH}_3$  的分解存在氢自催化机制。

### 3 结论

(1) 70 °C 下  $\text{AlH}_3$ /HTPB 药柱老化 4 d 产生了明显气孔和裂纹,而  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 药柱老化 9 d 仍未出现气孔和裂纹,表明在 HTPB 体系下 CA 可以很好地将  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢催化吸收掉,抑制氢气的产生,从而抑制  $\text{AlH}_3$ /HTPB 药柱中气孔的产生,显著推迟了药柱发生体积开裂的时间。

(2) CA 的加入使得 70 °C 下  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  分解诱导期的时间跨度从 6 d 延长到了 15 d, 60 °C 下老化 203 d 后  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量为 8.94%, 而  $\text{AlH}_3$ /HTPB 混合试样中  $\text{AlH}_3$  的 H 含量仅为 3.12%, 表明  $\text{AlH}_3$  分解产生的氢被 CA 催化加成到 HTPB 的 C=C 双键上形成 C—H 键而及时吸收掉后,  $\text{AlH}_3$  本身的分解被进一步抑制,  $\text{AlH}_3$  的分解存在氢自催化机制。



## 参考文献:

- [1] 蒋周峰, 赵凤起, 张明, 等. 三氯化铝稳定化方法研究进展[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 107-115.  
JIANG Zhou-feng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress on stabilization methods of aluminum trihydride[J]. *Journal of Fire Explosives*, 2020, 43(2): 107-115.
- [2] 庞爱民, 朱朝阳, 徐星星, 等. 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 Chao-yang, XU Xing-xing, et al. Advances in the synthesis and application evaluation of aluminum trihydride [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 317-325.
- [3] 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. Effect of  $\text{AlH}_3$  content on the rheological properties of solid propellant slurry [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2024, 47(1): 70-77.
- [4] 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  $\text{AlH}_3$  complexes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(9): 917-930.
- [5] 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. Multi-walled carbon nanotube-coated  $\alpha\text{-AlH}_3$  and its stability [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2023, 21(6): 26-30.
- [6] 蔚明辉, 李和平, 庞爱民, 等.  $\text{AlH}_3$ 热分解释氢机理研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(2): 138-147.  
WEI Ming-hui, LI He-ping, PANG Ai-min, et al. Research progress on the mechanism of  $\text{AlH}_3$  thermal interpretation of hydrogen, *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(2): 138-147.
- [7] 孙芳.  $\alpha\text{-AlH}_3$ 热稳定性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2023: 26-37.  
SUN Fang. Thermal stability of  $\alpha\text{-AlH}_3$  [D]. Da Lian: Dalian University of Technology, 2023: 26-37.
- [8] 王建伟, 夏宇, 池俊杰, 等. 三氯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, 14(5): 23-27.  
WANG Jian-wei, XIA Yu, CHI Jun-jie, et al. Research progress on the application of aluminum trihydride in propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2016, 14(5): 23-27.
- [9] 裴宝林, 钱劭, 李小娜, 等.  $\text{AlH}_3$ 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(3): 454-464.  
PEI Bao-lin, QIAN Xu, LI Xiao-na, et al. Research progress on the storage stability and compatibility of  $\text{AlH}_3$  with propellant components [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(3): 454-464.
- [10] 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.
- [11] CHEN S, TANG Y, YU H, 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.
- [12] BAZYN T, EYER R, KRIER H, et al. Combustion characteristics of aluminum hydride at elevated pressure and temperature [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2004, 20(3): 427-431.
- [13] MAGGI F, GARIANI G, GALFETTI L, et al. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1760-1769.
- [14] YU M H, XIE W X, ZHU Z Y, 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.
- [15] 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. Study on the stable modification of  $\alpha\text{-AlH}_3$  by acidic and organic solutions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8): 779-786.
- [16] LIU Y H, YANG F S, ZHANG Y, et al.  $\text{AlH}_3$  as High-Energy Fuels for Solid Propellants: Synthesis, Thermodynamics, Kinetics, and Stabilization [J]. *Compounds*, 2024, 4(2): 230-251.
- [17] 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. Stabilization of polyethylene glycol-coated  $\alpha\text{-AlH}_3$  [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(12): 3332-3334.
- [18] ZHANG Y, LI W J, PEI Q, et al. Effect of stearic acid coating on the flame propagation and reaction mechanism of  $\text{AlH}_3$  [J]. *Fuel*, 2024, 358: 130-140.
- [19] PENG H, GUAN J, YAN Q L, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen release from isothermal decomposition of  $\text{AlH}_3$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170677.
- [20] HERLEY P J, CHRISTOFFERSON O, IRWIN R. Decomposition of .alpha.-aluminum hydride powder. 1. Thermal decomposition [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(13): 1874-1881.
- [21] HERLEY P J, CHRISTOFFERSON O. Decomposition of .alpha.-aluminum hydride powder. 2. Photolytic decomposition [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(13): 1882-1886.
- [22] HERLEY P J, CHRISTOFFERSON O, IRWIN R. Decomposition of .alpha.-aluminum hydride powder. 3. Simultaneous Photolytic-Thermal [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(13): 1887-1892.
- [23] TARASOV V, MURAVLEV Y, BAKUM S, et al. Kinetics of formation of metallic aluminum upon thermal and photolytic decomposition of aluminum trihydride and trideuteride as probed by NMR [J]. *Doklady Physical Chemistry*, 2003, 393(4): 353-356.
- [24] GRAETZ J and REILLY J J. Decomposition kinetics of the  $\text{AlH}_3$  polymorphs [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(47): 22181-22185.
- [25] ARDIS A, NATOLI F. Thermal stability of aluminum hydride through use of stabilizers: US3801707[P]. 1974-04-02.
- [26] ROBERTS C B, TONER D D. Stabilization of light metal hydride: US3803082[P]. 1974-04-09.

## Inhibition of Hydrogen Release of $\text{AlH}_3$ under HTPB System

WANG Bang-qing<sup>1,2</sup>, HU Da-shuang<sup>1,2</sup>, JIN Guo-rui<sup>1,2</sup>, XIAO Xu<sup>1,2</sup>, LUO Cong<sup>1,2</sup>, YANG Gen<sup>1,2</sup>, CAO Rong<sup>1,2</sup>, ZHAO Cheng-yuan<sup>1,2</sup>, CHI Xu-hui<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** In order to achieve the inhibition of hydrogen release from aluminum trihydride ( $\text{AlH}_3$ ), the hydroxyl polybutadiene (HTPB) was chosen as hydrogen absorber to undergo the hydrogenation reaction with unsaturated C=C double bonds under the catalytic action of CA catalyst, eliminating the hydrogen released by the decomposition of  $\text{AlH}_3$  in time. The catalytic absorption characteristics of hydrogen released by  $\text{AlH}_3$  under HTPB-CA system were studied by micron three-dimensional image microscopy (micron CT), elemental analysis, thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DTA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and other characterization methods. And the effect of hydrogen absorption on the decomposition of  $\text{AlH}_3$  was further analyzed. It indicates that CA could catalyze the absorption of hydrogen released from  $\text{AlH}_3$  in the HTPB system, inhibiting the generation of voids in  $\text{AlH}_3$ /HTPB grain which significantly prolongs its volume cracking time. The addition of CA extends the induction period  $\text{AlH}_3$  decomposition in the  $\text{AlH}_3$ /HTPB at 70 °C from 6 days to 15 days. And the H content of  $\text{AlH}_3$  of the  $\text{AlH}_3$ /HTPB/CA mixture is 8.94% after 203 days of aging at 60 °C, while that H content of  $\text{AlH}_3$  of the  $\text{AlH}_3$ /HTPB mixture is only 3.12%. It suggests the inhibition of the decomposition of  $\text{AlH}_3$  after the hydrogen reacting with C=C double bond of HTPB to form C—H bond under the catalytic action of CA, demonstrating a hydrogen autocatalytic decomposition mechanism of  $\text{AlH}_3$ .

**Key words:** energetic materials;  $\text{AlH}_3$ ; autocatalytic decomposition; hydrogen release inhibition

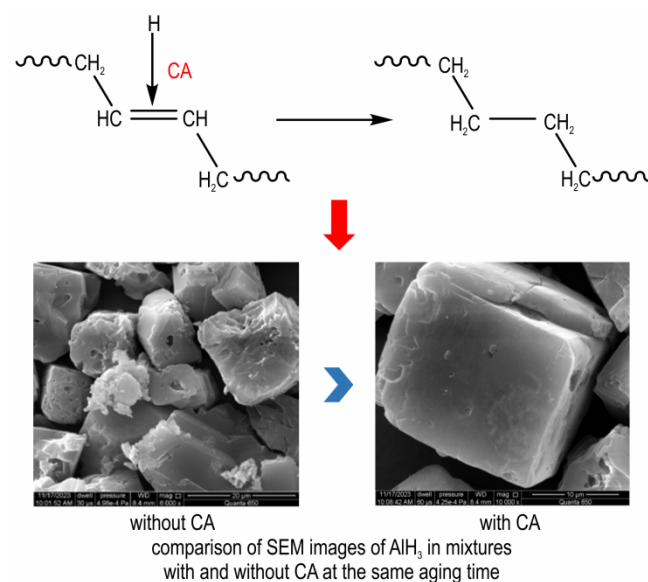
**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024245

(责编:姜梅)

图文摘要:



In this study, HTPB was used as an hydrogen absorber to undergo the hydrogenation reaction with unsaturated  $\text{C}=\text{C}$  double bonds under the catalytic action of CA catalyst, eliminating released the hydrogen and achieving the inhibition of  $\text{AlH}_3$  in HTPB system. the effect of hydrogen absorption and hydrogen autocatalytic decomposition mechanism of  $\text{AlH}_3$  were determined. It can provide basic data and technical support for the analysis of the decomposition mechanism and stabilization of  $\text{AlH}_3$ , promoting its application in the solid propellant.