

文章编号:1006-9941(2025)02-0178-10

HTPB体系下 AlH_3 的释氢抑制

王榜庆^{1,2},胡大双^{1,2},金国瑞^{1,2},肖旭^{1,2},罗聪^{1,2},杨根^{1,2},曹蓉^{1,2},赵程远^{1,2},池旭辉^{1,2}

(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(AlH_3)的释氢抑制,用氢化催化剂CA,以端羟基聚丁二烯(HTPB)为吸收剂,将 AlH_3 分解产生的氢催化加成到HTPB的不饱和双键上,使得 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-差热分析(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 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 AlH_3 分解的影响。结果发现:CA在HTPB体系下可很好地将 AlH_3 分解产生的氢催化吸收,抑制 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 AlH_3 /HTPB混合试样中 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 AlH_3 /HTPB/CA混合试样中 AlH_3 的H含量为8.94%,而 AlH_3 /HTPB混合试样中 AlH_3 的H含量仅为3.12%,表明 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, AlH_3 本身的分解被进一步抑制, AlH_3 的分解存在氢自催化机制。

关键词: 含能材料; AlH_3 ; 自催化分解; CA催化剂; 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(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^[1-3],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^[4-7]。 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^[8-10]。陈苏杭等^[11]针对端羟基聚丁二烯(HTPB)/ α - 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 α - AlH_3 和Al的燃烧过程,发现 α - 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 AlH_3 替代Al粉将使比冲增加10%^[12],并使火焰温度降低

5%^[13]。但 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^[14-19]。

Herley等^[20-22]、Tarasov等^[23]及Graetz等^[24]的研究都表明 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 AlH_3 的分解释氢具有自催化反应特征。Ardis等^[25]在 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 AlH_3 的热稳定性提高10~20倍。Roberts等^[26]在 α - AlH_3 的制备过程中,加入芳基取代或烷基取代硅醇对 α - AlH_3 进行掺杂,结果发现掺杂硅的 α - AlH_3 分解率达1%需要8d,未掺杂的 α - 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 AlH_3 稳定性方面有一定的效果,但由于对 AlH_3 的分解机制认识不清楚,不能做到有的放矢地对 AlH_3 进行稳定改性。

本研究用氢化催化剂CA,以HTPB为吸收剂,利用CA将 AlH_3 分解产生的氢催化加成到HTPB的C=C上,使得 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 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 AlH_3 的释氢抑制[J]. 含能材料, 2025, 33(2):178-187.WANG Bang-qing, HU Da-shuang, JIN Guo-ru, et al. Inhibition of Hydrogen Release of AlH_3 under HTPB System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(2):178-187.

AlH_3 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-差热分析(TG-DTA)等方法进一步分析了氢被吸收后对 AlH_3 分解的影响,为 AlH_3 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_3 : α 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_3 /HTPB混合试样(AlH_3 /HTPB mixture):每个试验样点称取 $0.4\ \text{g}\ \text{AlH}_3$ 和 $2\ \text{g}\ \text{HTPB}$ 放入 $15\ \text{mL}$ 玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至 AlH_3 在HTPB中分散均匀。

AlH_3 /HTPB/CA混合试样(AlH_3 /HTPB/CA mixture):每个试验样点称取 $0.4\ \text{g}\ \text{AlH}_3$ 、 $2\ \text{g}\ \text{HTPB}$ 和 $0.013\ \text{g}\ \text{CA}$ 放入 $15\ \text{mL}$ 的玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至 AlH_3 和CA在HTPB中分散均匀。

AlH_3 /PEG混合试样(AlH_3 /PEG mixture):每个试验样点称取 $0.4\ \text{g}\ \text{AlH}_3$ 和 $2\ \text{g}\ \text{PEG}$ 放入 $15\ \text{mL}$ 玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至 AlH_3 在PEG中分散均匀。

AlH_3 /PEG/CA混合试样(AlH_3 /PEG/CA mixture):每个试验样点称取 $0.4\ \text{g}\ \text{AlH}_3$ 、 $2\ \text{g}\ \text{PEG}$ 和 $0.013\ \text{g}\ \text{CA}$ 放入 $15\ \text{mL}$ 的玻璃瓶内,室温下用玻璃棒搅拌混合直至 AlH_3 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_3 /HTPB、 AlH_3 /HTPB/CA、 AlH_3 /PEG和 AlH_3 /PEG/CA

四组混合试样中 AlH_3 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_3 固体粉末。

AlH_3 /HTPB药柱:称取 $3\ \text{g}\ \text{AlH}_3$ 、 $15\ \text{g}\ \text{HTPB}$ 和 $0.588\ \text{g}\ \text{TDI}$ 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 $7\ \text{d}$ 。

AlH_3 /HTPB/CA药柱:称取 $3\ \text{g}\ \text{AlH}_3$ 、 $15\ \text{g}\ \text{HTPB}$ 、 $0.1\ \text{g}\ \text{CA}$ 和 $0.588\ \text{g}\ \text{TDI}$ 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 $7\ \text{d}$ 。

将固化成型的 AlH_3 /HTPB药柱和 AlH_3 /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: 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$,最小步长 $2\theta:0.001$ 。

SEM:放大倍数为 $8\sim 30000$,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 $30\sim 350\ ^\circ\text{C}$ 。

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 $130\ \text{kV}$,电流为 $100\ \mu\text{A}$,曝光时间为 $0.19\ \text{s}$,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_3 /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_3 /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_3 /HTPB药柱在 $70\ ^\circ\text{C}$ 下老化 $4\ \text{d}$ 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_3 /HTPB药柱在 $70\ ^\circ\text{C}$ 下老化 $9\ \text{d}$ 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。

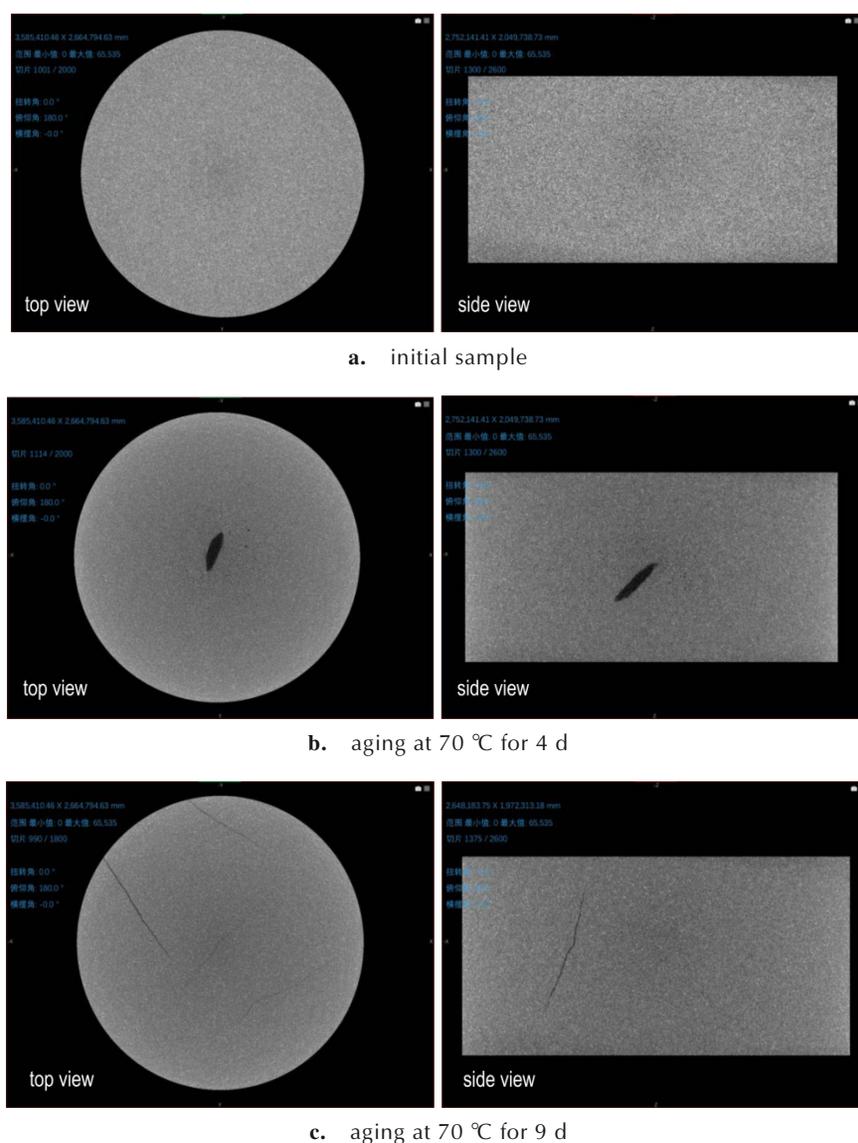


图1 AIH₃/HTPB药柱不同老化时间的微米CT探伤结果

Fig.1 Micron CT flaw detection results of AIH₃/HTPB column with different aging times

图2为AIH₃/HTPB/CA药柱在70 °C下不同老化时间样品的微米CT探伤结果。图2a为AIH₃/HTPB/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AIH₃/HTPB/CA药柱在70 °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AIH₃/HTPB/CA药柱在70 °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AIH₃/HTPB药柱和AIH₃/HTPB/CA药柱不同老化时间下的微米CT探伤结果可知,AIH₃/HTPB药柱在70 °C下老化4 d左右便产生气孔,AIH₃/HTPB/CA

药柱在70 °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AIH₃分解产生的氢催化吸收掉,抑制AIH₃/HTPB药柱中H₂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AIH₃分解产生的氢吸收掉,从而抑制H₂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AIH₃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H₂的产生,进行了AIH₃/HTPB混合试样中加入催化剂CA后其HTPB的C—H键含量分析。

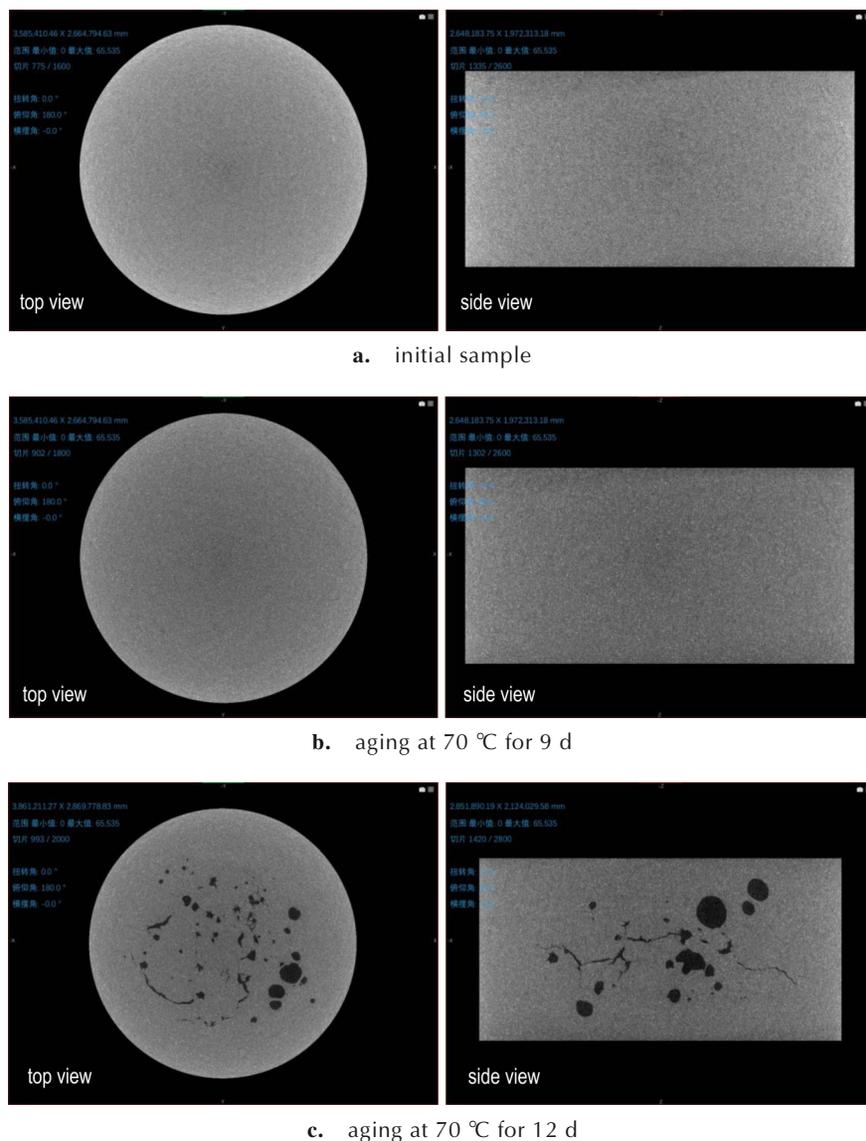


图2 AlH_3 /HTPB/CA 药柱不同老化时间的微米 CT 探伤结果

Fig.2 Micron CT flaw detection results of AlH_3 /HTPB/CA columns with different aging times

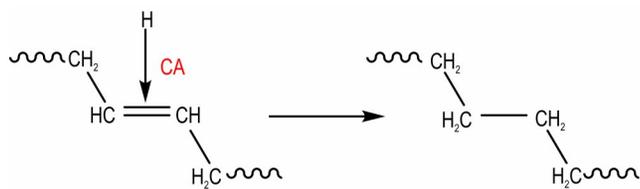


图3 CA 催化加成氢的原理示意图

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 cm^{-1} 和 3074.31 cm^{-1} 处的特征峰为 C—H 键峰。图 4b 为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下不同老化时间 AlH_3 /HTPB 混合试样和 AlH_3 /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 AlH_3 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 AlH_3 /HTPB 混合试样和 AlH_3 /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, AlH_3 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 AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 HTPB 的 C—H 键明显多于 AlH_3 /HTPB 混合试样。

通过以上结果分析可知, 随着老化时间的增加, AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 HTPB 的 C—H 键峰面积积分明显大于 AlH_3 /HTPB 混合试样。表明 CA 将 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, 抑制了 H_2 的产生。

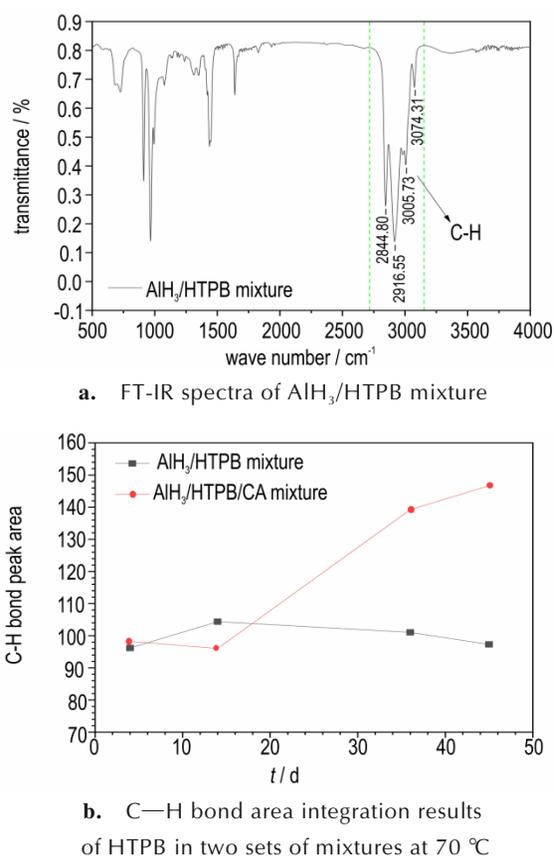


图4 两组混合物中HTPB的红外分析结果

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

2.3 氢吸收对 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 AlH_3 分解产生的氢催化加成到 HTPB 的 $\text{C}=\text{C}$ 双键上形成 $\text{C}-\text{H}$ 键,抑制 AlH_3/HTPB 药柱中 H_2 的产生。为进一步分析 CA 减少 AlH_3/HTPB 混合试样的产气量是单方面将 AlH_3 分解产生的氢催化吸收掉、对 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 AlH_3 的分

解,开展了 AlH_3/HTPB 混合试样和 $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$ 混合试样中 AlH_3 的分解特性研究。

2.3.1 混合试样中 AlH_3 提取方法可行性验证

图 5 为 AlH_3/HTPB 混合试样和 $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$ 混合试样在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下老化 2 d 后的样品通过四氢呋喃清洗得到的 AlH_3 粉末试样与纯 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 AlH_3 粉末试样与纯 AlH_3 试样的晶相构成一样。

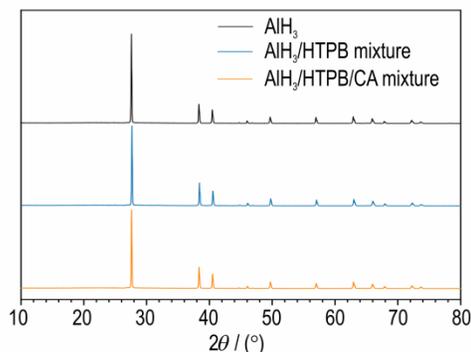
图5 不同 AlH_3 试样的 XRD 谱图Fig.5 XRD spectra of the AlH_3 samples

图 6 为 AlH_3/HTPB 混合试样和 $\text{AlH}_3/\text{HTPB}/\text{CA}$ 混合试样在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下老化 2 d 后的样品通过四氢呋喃清洗得到的 AlH_3 粉末试样与纯 AlH_3 初始样品的 SEM 照片。由图 6 中结果可知,三组 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 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 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 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 AlH_3 粉末试样都不含 C 元素,且相同条件下,其

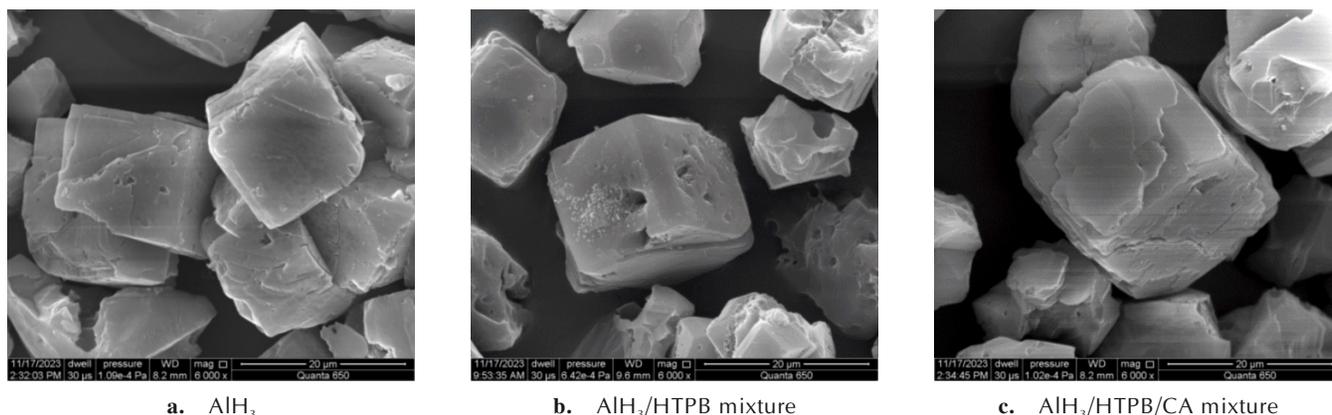
图6 不同 AlH_3 试样的 SEM 照片Fig.6 SEM image of the AlH_3 samples

表1 AlH_3 试样的元素分析结果Table 1 Elemental analysis results of the AlH_3 samples

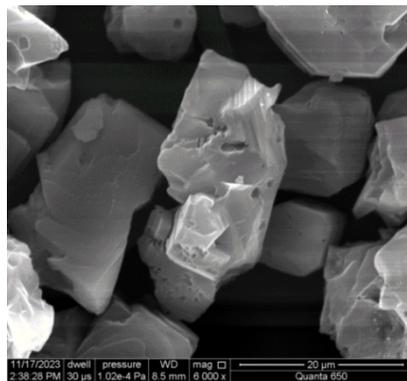
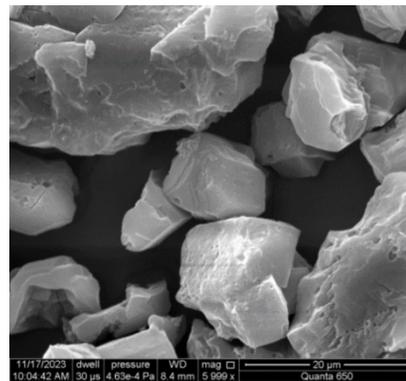
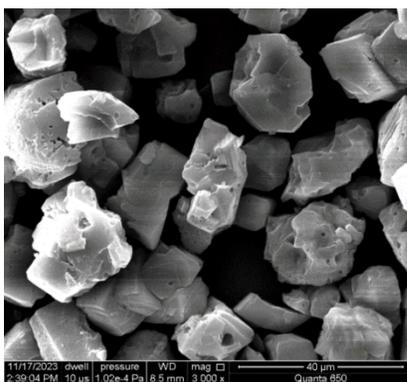
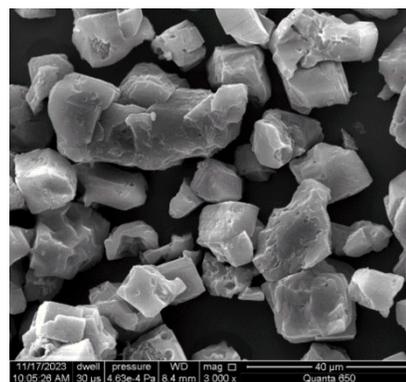
aging state	sample	C / %	H / %
unaged	AlH_3	0	9.98
	AlH_3 /HTPB mixture	0	9.97
	AlH_3 /HTPB/CA mixture	0	9.98
aging at 70 °C for 2 d	AlH_3	0	9.83
	AlH_3 /HTPB mixture	0	9.83
	AlH_3 /HTPB/CA mixture	0	9.82

H元素含量相对于纯 AlH_3 变化甚微;因 AlH_3 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_3 粉末,不影响 AlH_3 的晶型结构、表面形貌,且提取过程中未损失 AlH_3 。

2.3.2 微观结构分析

图7为 AlH_3 /HTPB混合试样和 AlH_3 /HTPB/CA混

a. AlH_3 from AlH_3 /HTPB/CA mixtureb. AlH_3 from AlH_3 /HTPB mixture图7 70 °C下老化18 d后两组 AlH_3 试样的SEM照片对比Fig.7 Comparison of SEM images of two groups of AlH_3 samples after 18 days of aging at 70 °Ca. AlH_3 from AlH_3 /HTPB/CA mixtureb. AlH_3 from AlH_3 /HTPB mixture图8 70 °C下老化36 d后两组 AlH_3 试样的SEM照片对比Fig.8 Comparison of SEM images of two groups of AlH_3 samples after 36 days of aging at 70 °C

合试样在70 °C下老化18 d后其 AlH_3 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_3 颗粒表面都存在空洞和缺陷,但 AlH_3 /HTPB混合试样中 AlH_3 颗粒表面孔洞和缺陷明显多于 AlH_3 /HTPB/CA混合试样。

图8为 AlH_3 /HTPB混合试样和 AlH_3 /HTPB/CA混合试样在70 °C下老化36 d后其 AlH_3 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_3 试样表面的空洞和缺陷都进一步增加。

由两组 AlH_3 试样的SEM照片对比可知, AlH_3 /HTPB混合试样中 AlH_3 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_3 /HTPB/CA混合试样,表明CA的加入减缓了 AlH_3 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_3 试样的DTA结果,由图9中结果可知,随着老化时间的增加两

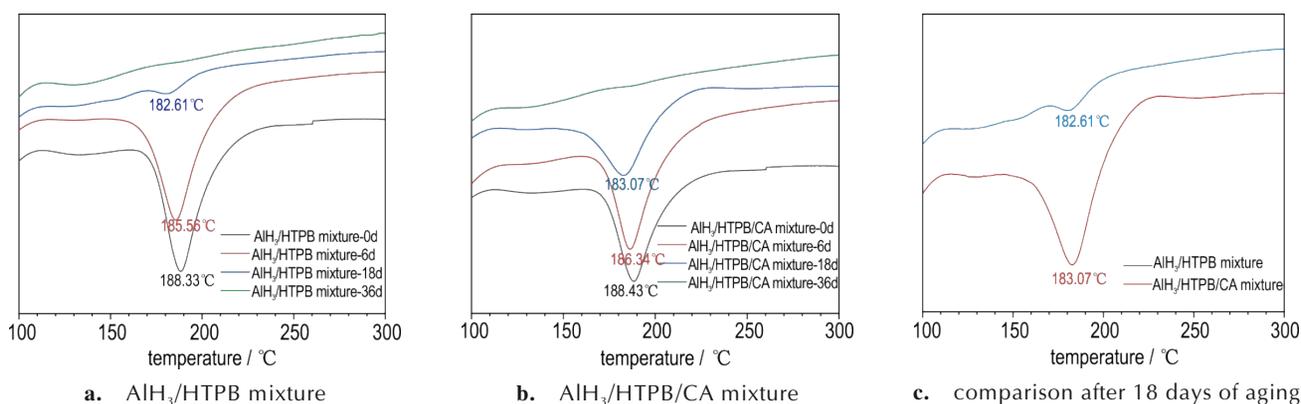


图9 70 °C下不同老化时间两组AIH₃试样的DTA结果对比

Fig.9 Comparison of DTA results of two groups of AIH₃ samples with different aging times at 70 °C

组AIH₃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,AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的分解特征峰强度显著弱于AIH₃/HTPB/CA混合试样,AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的分解特征峰强度随时间减弱程度明显大于AIH₃/HTPB/CA混合试样,表明AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的分解快于AIH₃/HTPB/CA混合试样。

图10为70 °C不同老化时间下AIH₃/HTPB混合试样和AIH₃/HTPB/CA混合试样中AIH₃的TG结果,由

图10中结果可知,随着老化时间的增加两组AIH₃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AIH₃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AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的失重率明显小于AIH₃/HTPB/CA混合试样,即AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的H含量显著低于AIH₃/HTPB/CA混合试样,表明AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的分解快于AIH₃/HTPB/CA混合试样。

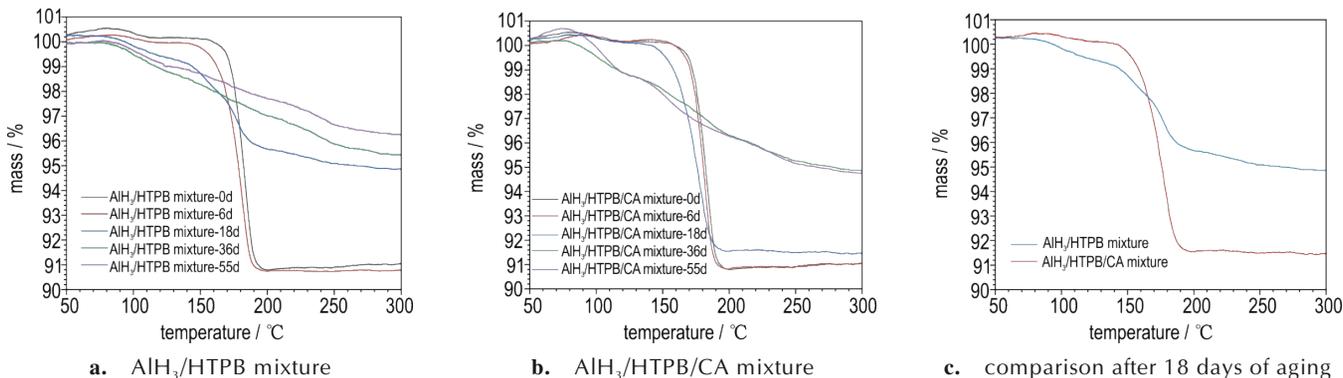


图10 70 °C下不同老化时间两组AIH₃试样的TG结果对比

Fig.10 Comparison of TG results of two groups of AIH₃ 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AIH₃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AIH₃试样的分解都存在诱导期、加速期和衰退期。AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃分解诱导期的时间跨度为6 d,诱导期内AIH₃的分解十分缓慢,老化6 d后,其AIH₃的H含量为9.56%,相对于AIH₃初始H含量仅降低了0.42%。第6 d起到第27 d为AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的分解加速期,AIH₃的分解速率急剧加快,老化27 d后,其AIH₃的H含量仅为2.10%,分解了约75%

的氢。第27 d之后,AIH₃/HTPB混合试样中AIH₃的分解进入衰退期,分解速率明显减缓。AIH₃/HTPB/CA混合试样中AIH₃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,AIH₃分解释氢速率明显加快。第29 d之后,AIH₃/HTPB/CA混合试样中AIH₃的分解进入衰退期,分解速率明显减小。表明在AIH₃/HTPB混合试样中加入CA可以使AIH₃的分解释氢速率明显减小,使得70 °C下AIH₃分解诱导期的时间跨度从6 d延长到15 d。

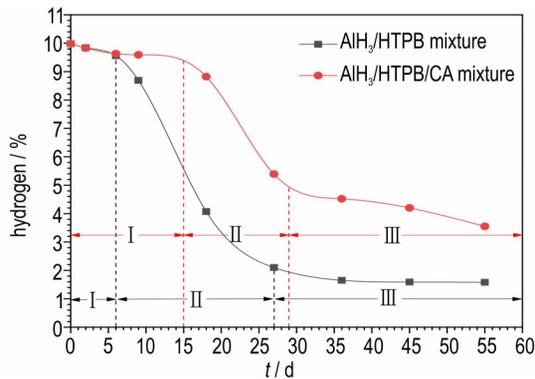


图 11 70 °C 下 AlH_3 /HTPB 混合试样中有无 CA 对 AlH_3 分解释氢的影响((I)诱导期(II)加速期(III)衰退期)

Fig. 11 Effect of CA on AlH_3 fractional hydrogen in AlH_3 /HTPB mixture at 70 °C((I) induction period (II) acceleration period (III) decline period)

图 12 为 60 °C 下两组 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 AlH_3 /HTPB 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 9.54%, AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 9.65%, 即老化的前 140 d 内两组混合物中 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 AlH_3 /HTPB 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 6.74%, AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 9.43%, 老化 203 d 后 AlH_3 /HTPB 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 3.12%, AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 8.94%。表明 CA 的加入显著减缓了 AlH_3 /HTPB 混合试样中 AlH_3 的分解,延长了 AlH_3 的分解诱导期。

通过 60 °C 和 70 °C 下在 AlH_3 /HTPB 混合试样中加入 CA,分析 AlH_3 的 H 含量随时间变化的结果表明,CA 将 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 AlH_3 的分解,延长 AlH_3 分

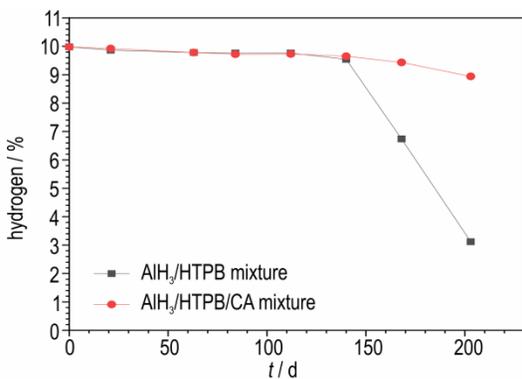


图 12 60 °C 下 AlH_3 /HTPB 混合试样中有无 CA 对 AlH_3 分解释氢的影响

Fig.12 Effect of CA in AlH_3 /HTPB mixture on AlH_3 fractional hydrogen at 60 °C

解的诱导期。

为证明 CA 本身对 AlH_3 的分解释氢不存在影响,开展了 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。

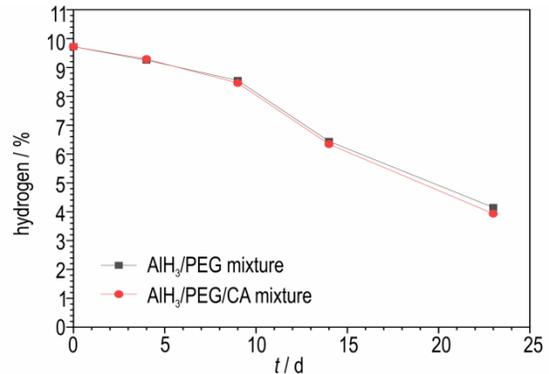


图 13 70 °C 下 AlH_3 /PEG 混合试样中有无催化剂对 AlH_3 分解的影响

Fig.13 Effect of catalyst on AlH_3 decomposition in AlH_3 /PEG mixture at 70 °C

由图 13 的结果发现, AlH_3 /PEG 混合试样和 AlH_3 /PEG/CA 混合试样中 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 AlH_3 /PEG 混合试样中有无 CA 对 AlH_3 的分解释氢没有明显影响。表明 AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 CA 减缓 AlH_3 分解的机理是将 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 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 AlH_3 的分解, AlH_3 的分解存在氢自催化机制。

3 结论

(1)70 °C 下 AlH_3 /HTPB 药柱老化 4 d 产生了明显气孔和裂纹,而 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 AlH_3 分解产生的氢催化吸收掉,抑制氢气的产生,从而抑制 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 AlH_3 /HTPB 混合试样中 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 AlH_3 /HTPB/CA 混合试样中 AlH_3 的 H 含量为 8.94%, 而 AlH_3 /HTPB 混合试样中 AlH_3 的 H 含量仅为 3.12%, 表明 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, AlH_3 本身的分解被进一步抑制, 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. 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 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. 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 AlH_3 complexes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(9): 917-930.
- [5] 关智航, 陈云海, 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. 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 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, 钱勖, 李小娜, 等. 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 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. 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 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 H_2 release from AlH_3 dehydrogenation forming porous layer in 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. 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 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 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, REILLY J J. Decomposition kinetics of the 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 AlH_3 under HTPB System

WANG Bang-qing^{1,2}, HU Da-shuang^{1,2}, JIN Guo-rui^{1,2}, XIAO Xu^{1,2}, LUO Cong^{1,2}, YANG Gen^{1,2}, CAO Rong^{1,2}, ZHAO Cheng-yuan^{1,2}, CHI Xu-hui^{1,2}

(1. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 2. National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to achieve the inhibition of hydrogen release from aluminum trihydride (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 AlH_3 in time. The catalytic absorption characteristics of hydrogen released by AlH_3 under HTPB-CA system were studied by micron three-dimensional image microscopy (micron CT), elemental analysis, thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and other characterization methods. And the effect of hydrogen absorption on the decomposition of AlH_3 was further analyzed. It indicates that CA could catalyze the absorption of hydrogen released from AlH_3 in the HTPB system, inhibiting the generation of voids in AlH_3 /HTPB grain which significantly prolongs its volume cracking time. The addition of CA extends the induction period AlH_3 decomposition in the AlH_3 /HTPB at 70 °C from 6 days to 15 days. And the H content of AlH_3 of the AlH_3 /HTPB/CA mixture is 8.94% after 203 days of aging at 60 °C, while that H content of AlH_3 of the AlH_3 /HTPB mixture is only 3.12%. It suggests the inhibition of the decomposition of 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 AlH_3 .

Key words: energetic materials; AlH_3 ; autocatalytic decomposition; CA catalyst; hydrogen release inhibition

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024245

(责编:王馨逸)