

制定《 α -三氢化铝》化工行业标准编制说明

1 任务来源及简要编制过程

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅《关于印发 2023 年第三批行业标准制制定和英文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2023〕291 号）要求，全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会于 2024 年底完成制定《 α -三氢化铝》化工行业标准的工作，计划号：2023-1072T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会归口。

主要起草单位：中海油天津化工研究设计院有限公司、河南纳宇新材料有限公司等。

1.2 简要编制过程

1.2.1 调研阶段

全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会接到国家工业和信息化部标准制定计划后，展开了《 α -三氢化铝》化工行业标准制定的前期准备工作，向各有关生产企业发调查函，广泛征求行业内企业、用户对标准制定的意见，查阅相关资料，整理归纳分析总结回函意见，组建成立标准起草小组，编制完成标准制定文献小结。

1.2.2 工作方案会阶段

全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会 2024 年 3 月 28 日在四川成都召开了标准制定方案会，与会企业就标准的主要内容进行了讨论，初步讨论了主要制定的内容如下：

- 1、标准范围中的注修改为：该产品作为固体储氢材料用于车载动力燃烧电池系统和航空航天燃料添加剂用途；
- 2、术语和定义增加“晶型纯度”的定义；
- 3、产品外观修改为白色至浅灰色粉末；
- 4、指标设置为晶型纯度、化学纯度、平均粒径、真密度四个指标，产品按照优等品和一等品分别设置，具体见修改后草案稿；
- 5、确认产品是否属于危险化学品；
- 6、四类指标的测定方法均选用仪器方法，具体为晶型纯度为 XRD 法，化学纯度为元素分析仪法、平均粒径为喷雾式激光粒度仪法，真密度目前还没有确定是液体法还是气体法，气体法主要是参照涂料的标准；
- 7、提供四类仪器的检测的取样量、仪器条件（如波长等特定的操作条件）、结果的表示（比如直接读数据，还是计算方法等）、方法的平行试验的绝对差值等；XRD 提供产品谱图。
- 8、检验规则中批量数据为 0.5t，取样量为不少于 200g，样品袋抽真空后保存。
- 9、标志标签中设置“防火”和“小心轻放”等标志；
- 10、设置保质期，阴凉下 2 年，真空冷冻条件下 4 年；
- 11、是否增加“安全”章节。

标准方案会对后续的工作进行了部署，生产企业提供连续两年的生产产品质量月报，指标提供至少 10 个批次的质量检测报告；4 月份起草单位确定草案中的主要内容，4 月底至 5 月初开始按照确定的指标和方法进行验证试验，5 月底完成初步验证并形成征求意见稿，6 月初上网征求意见。

1.2.3 上网征求意见阶段

2024年6月中旬由中海油天津化工研究设计院有限公司负责将标准征求意见稿(草案)和编制说明(草案), 发送全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会各位委员、生产厂及用户, 并在 www.trici.com.cn 网上公开, 广泛征求行业内意见, 整理汇总。

2 目的意义

α -三氢化铝是一种新型储氢材料, 主要应用于车载动力燃料电池系统、航空航天燃料高能添加剂、特能材料等高新领域, 属于《战略性新兴产业分类(2018)》分类中“1.2.3 高储能和关键电子材料制造中的3849*其他电池制造和3985* 电子专用材料制造”, 也属于六大产业链中的“新能源和智能网联汽车产业链框架”的“汽车产业链”中“新能源汽车燃料电池系统原材料”。

三氢化铝是一种含氢很高的储能材料, 目前三氢化铝共计发现 α 、 β 、 γ 等7中不同晶型, 其中 α 型最为稳定。

三氢化铝为无色或者灰色粉末或固体, 密度 1.48 g/cm^3 , 相对分子质量 30.01, 常温下比较稳定, 100°C 时释放出氢气, 在低温惰性气体保护下可以保存较长时间, 遇水缓慢放出氢气。

α -三氢化铝是一种高含氢的金属氢化物, 具有燃烧热值高、无毒、较高的氢含量和氢体积密度(分别为 10.08%和 0.148 kg/L)¹等特性, 是一种重要的储氢含能新材料, 可作为高能固体推进剂、固液推进剂和液体推进剂的燃料产品, 可广泛应用于车载动力燃料电池系统、航空航天燃料高能添加剂、特能材料、医药、农药等行业, 其中, 应用于车载储氢燃料电池中, 是锂电池的 120 倍, 具有能量密度高, 节约成本等显著特点, 是目前燃料电池中最理想的储氢材料。 α -三氢化铝代替目前广泛使用铝粉燃料, 可以获得更高比冲、更低火焰温度和更高的产气量; α -三氢化铝与其它材料复配后作为可反复使用的固态储氢材料可广泛用于 H_2 的安全储运。 α -三氢化铝高温分解产生的 H_2 可以促进氧化剂快速燃烧生成 Al_2O_3 和 H_2O , 放出大量热能, 是新型高能炸药的重要助剂。

目前, 未查到 α -三氢化铝的国际、国家、行业等相关标准, 行业内无统一的标准来规范市场, 致使行业产品质量良莠不齐, 市场存在一定程度的混乱现象, 制约了行业发展, 制定统一标准需求十分迫切。制定《 α -三氢化铝》化工行业标准, 从产品生产和使用的实际情况出发, 设置指标及试验方法, 统一、规范、合理的技术指标, 以及科学、准确的试验方法, 可对行业起到积极的促进作用, 淘汰低质产品, 提升产品品质及稳定性, 实现储能材料自主创新、能源供给安全, 都有着十分重要的意义。

注¹: 关智航, 张思等。 AlH_3 晶型控制与性能研究[J].火工品, 2023 年第 2 期(2023.4) 58-61.

3 产品概况

3.1 产品性质

产品名称: α -三氢化铝 英文名: α -Aluminium hydride

分子式: AlH_3 白色至浅灰色晶状粉末。

3.2 用途

该产品作为固体储氢材料用于车载动力燃料电池系统, 作为航空航天燃料、高能火炸药的添加剂等, 也作为化学反应的还原剂用途。

3.3 生产方法

三氢化铝有很多种制备方法, 主要有湿法化学法、固相化学法和电化学法。湿法化学法是三氢化铝制

备过程中比较常见的一种方法，目前关于三氯化铝合成方法基本都是以湿法化学法为主，湿法化学法大多都涉及到三氯化铝和四氢铝锂的使用，需要在乙醚溶剂中反应生成中间体 $\text{AlH}_3 \cdot n[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ ，再通过液相或固相脱醚转晶的方法获得相关晶型的 AlH_3 。

工艺流程如下：

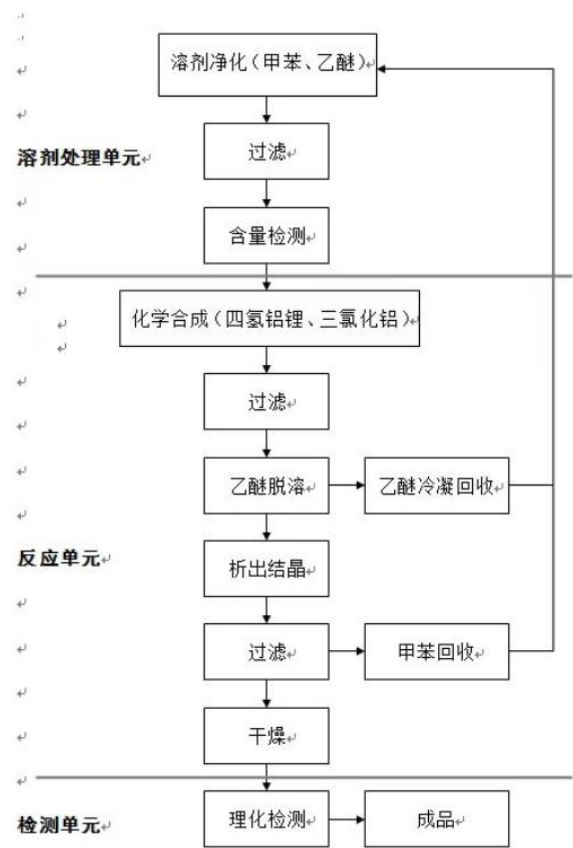


图 1 工艺流程

4 制标原则

- 4.1 积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- 4.2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 4.3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4.4 符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 4.5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

5 国内外标准概况

到目前为止，未查阅到相关的国外标准。

6 修标依据

- 6.1 《α-三氯化铝》企标；
- 6.2 用户要求；
- 6.3 生产厂家质量月报（见附表 1）；
- 6.4 生产厂家试验累积数据（见附表 2）。

7 标准内容说明

7.1 范围

本文件规定了 α -三氢化铝的要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存与安全。

本文件适用于 α -三氢化铝。目前该产品作为固体储氢材料用于车载动力燃料电池系统，作为航空航天燃料、高能火炸药的添加剂等，也作为化学反应的还原剂用途。

7.2 项目及指标的确定

根据生产厂家企业标准以及用户使用中要求控制的指标参数来确定 α -三氢化铝的指标项目，标准设定为：产品主含量、密度、粒径分布、晶型及纯度（即 α -三氢化铝产品中 α 晶型占产品所有晶型总和的百分比）等指标。

产品外观为：白色至浅灰色粉末。

依照产品主含量的差异，分为“优等品”和“一等品”“合格品”，产品标准的技术要求见表1。

表1 技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
α -三氢化铝（ α -AlH ₃ ）w/% ≥	96.5	91.0	90.0
密度/（g/cm ³ ）	1.40~1.50		
粒径（D ₉₀ ）/μm ≤	200.0		
晶型	α 型		
注：产品 α 型晶型纯度要求由供需双方协商确定。			

产品指标中“晶型”检测，主要来控制产品的晶型，从而保证产品为 α 型；主含量以元素氢（H）含量来换算为三氢化铝的含量；密度指标主要用来控制产品质量以及增加产品用途中的装填量；粒径分布主要用来规范产品的颗粒度，粒度越细，产品的分散性更好，添加效果更显著。

通过以上指标的設置，可以保证 α -三氢化铝产品的主含量的产品质量，高效的用于下游用途。

依据产品实际以及使用情况设计产品质量指标，试验方法科学、准确，符合行业发展需求，标准使企业技术革新的主动性增强，提升了产品质量，促进了行业进步。

7.3 项目试验方法的确定

7.3.1 产品外观

在自然光下用目视法判定外观。

7.3.2 α -三氢化铝（ α - AlH_3 ）含量的测定

α -三氢化铝主含量测定采用元素分析法，试样在纯氧条件下高温燃烧，其中氢元素生成水蒸气，与载气一同通过热铜管等，除去剩余氧，经分离其他杂质气后，通过检测器检测定量。

仪器测定条件：标准中以元素分析仪测定产品中的氢含量，以此来换算主含量。仪器主要参数如下：

CHNS模式：燃烧炉900℃~1150℃，还原炉550℃~850℃；

气体流量：氦气200 mL/min；氧气：28 mL/min~30 mL/min。

仪器测定前调整为“CHNS”模式，以仪器说明书等预热和调整载气和氧气量，多次进行空白试验，确保空白中的氢含量较低，仪器稳定后以标准物质来优化和校准。

仪器条件优化后以标准物质连续测定3次以上，得到日矫正因子不大于0.9。

推荐采用的标准物质如下表：

表2 标准物质及氢含量

名称	分子式	w (H) %
三乙醇胺	C ₆ H ₁₅ NO ₃	10.3
苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	4.95
联苯	C ₁₂ H ₁₀	6.54
硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	12.76

氧气和氦气要求为高纯级，减少背景误差。

7.3.3 密度的测定

产品密度以液体密度瓶法来测定，按照《化工产品密度、相对密度的测定》GB/T 4472—2011 中的 4.2.2 以甲苯作为液体测量介质以密度瓶来测定产品真密度。产品密度测定平行试验结果如下表：

表3 密度测试数据

平行测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	标准偏差 g/cm ³	相对标准偏差%
密度 g/cm ³	1.454	1.446	1.451	1.447	1.450	1.449	1.451	1.451	1.450	0.003	0.175

表4 多批次密度测试数据

样品编号	1	2	平均值
批次 1	1.422	1.428	1.425
批次 2	1.444	1.437	1.441
批次 3	1.457	1.456	1.457
批次 4	1.446	1.450	1.448
批次 5	1.430	1.433	1.432
批次 6	1.431	1.429	1.430

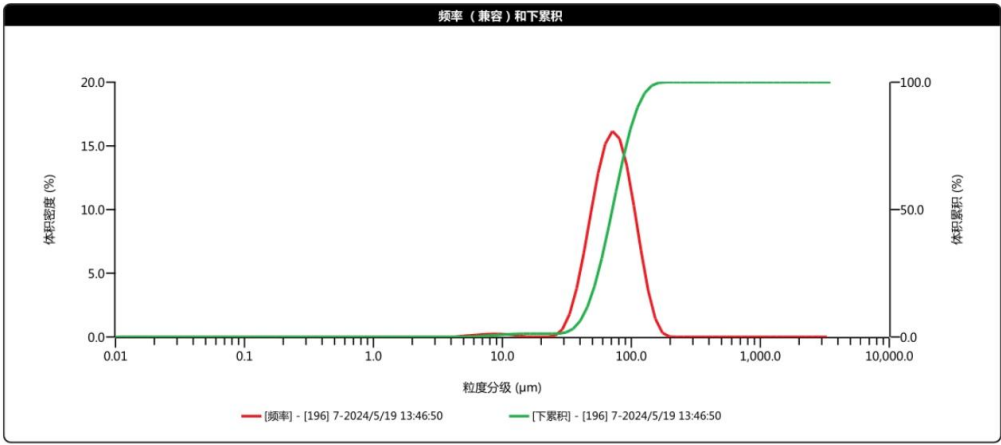
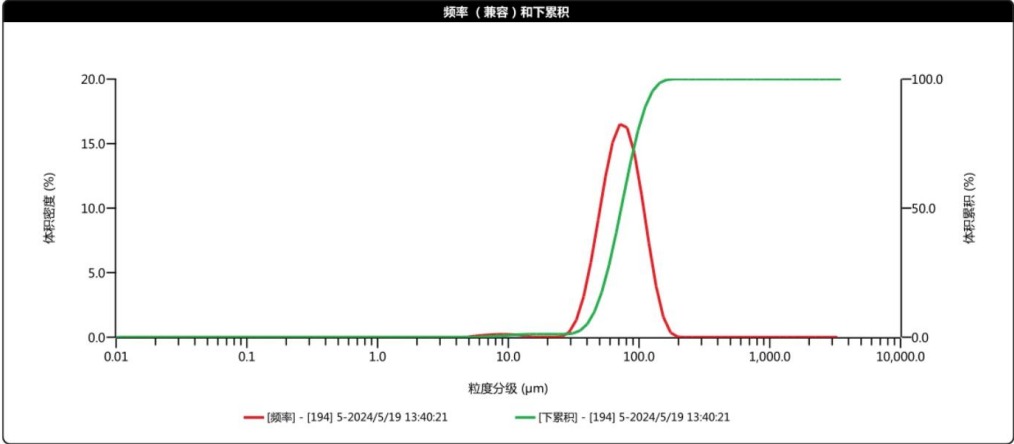
对批次密度测试数据表明目前使用的方法简易有效，结果在可接受范围内，以甲苯为测量介质后续可回到生产中去，简便且节约生产成本。

7.3.4 粒径分布

产品粒径分布参照《粉末涂料 第 13 部分：激光衍射法分析粒度》GB/T 21782.13 来测定，以激光粒度分析仪来测定。

平行试验结果如下：

表 5 粒径测定

粒径测定	粒 径
	D ₉₀ : 111μm
	D ₉₀ : 113μm
图 1 产品粒度测定	

从上述结果看，企业产品粒径集中在 30μm~200μm。

7.3.5 晶型及晶型纯度的测定

以 XRD 的方法分析产品晶型。

XRD方法一般用于定性与半定量分析，定量分析一般采用内标K值法，其中查阅到的相关定量标准有：

《刚玉磨料中α-Al₂O₃相X射线定量测定方法》GB/T 14321-2022（K值法）

《工业硅粉定量相分析 二氧化硅含量的测定 X射线衍射K值法》YS/T 1160-2016

《金属材料定量相分析 X射线衍射K值法》YB/T 5320-2006

《氧化铁皮 第7部分:游离α-SiO₂含量的测定 X射线衍射K值法》SN/T 3323.7-2023

上述标准中对晶型晶相的定量分析均采用内标K值法，上述标准中对相关产品晶型或相分析定量测定的前提是待测产品较为稳定，可以获取标准样品为内标物等，样品前处理（如研磨等）制样过程不会对产品的晶型或产品质量产生影响。

查阅α-AlH₃相关文献：

吴磊，马新刚，刘发龙等.X射线衍射法定量分析α-AlH₃晶型纯度.[J].固体火箭技术，2018,41（6）740-744.

张政，秦明娜，张璐瑶等.基于Rietveld方法的AlH₃晶型定量分析.[J].固体火箭技术，2022,45（2）225-260.

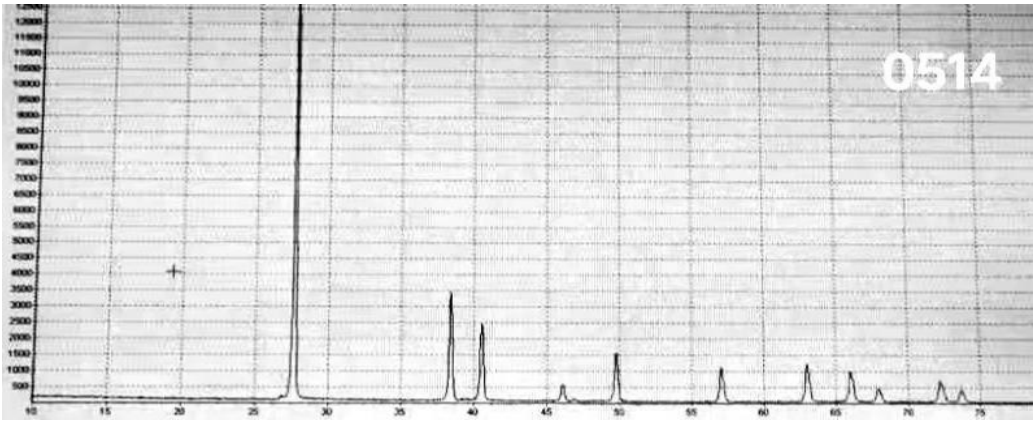
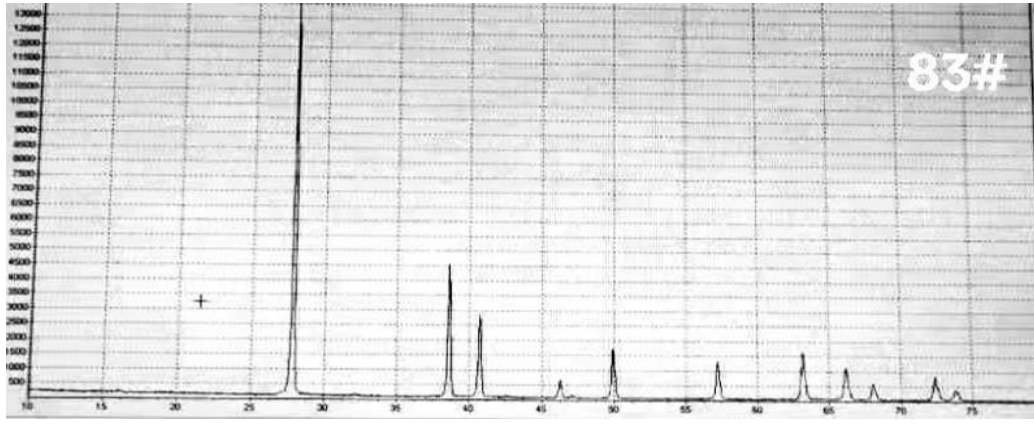
上述文献中采用Si粉为内标物采用K值法进行产品晶型的定量分析或采用全谱拟合法定量分析产品的晶型占比。

从方法原理看，物相衍射峰强度受样品线吸收系数和颗粒尺寸影响，导致晶型的衍射强度与其丰度不是简单的线性关系，由于方法自身限制，精密度以及准确度不高，平行试验绝对差值优选情况下可在3%以内，鉴于此，产品的晶型纯度设定为协商指标，由产品的供需双方就产品的a型晶型占比进行协商，标准在附录中给出了相关的定量方法，产品供需双方可以参考。

实际样品多个批次以全谱拟合法实际测定图谱如下：

表6 XRD测定晶型及纯度

样品 编号	XRD 实际样品测定图谱	晶型 纯度
0515		99.9%
0512		99.8%
0513		99.9%

0514		99.9%
83#		99.8%

8 检验规则与保质期

α -三氢化铝产品的批量较小，一般不超过0.5t；取样参照一般化工品取样规则进行，样品要求分装至样品袋后真空保存。

产品在密封和阴凉处（不超过20℃，《中华人民共和国药典》中总则，二十一条）可长期保存，一般5年后重新检测仍满足指标要求。

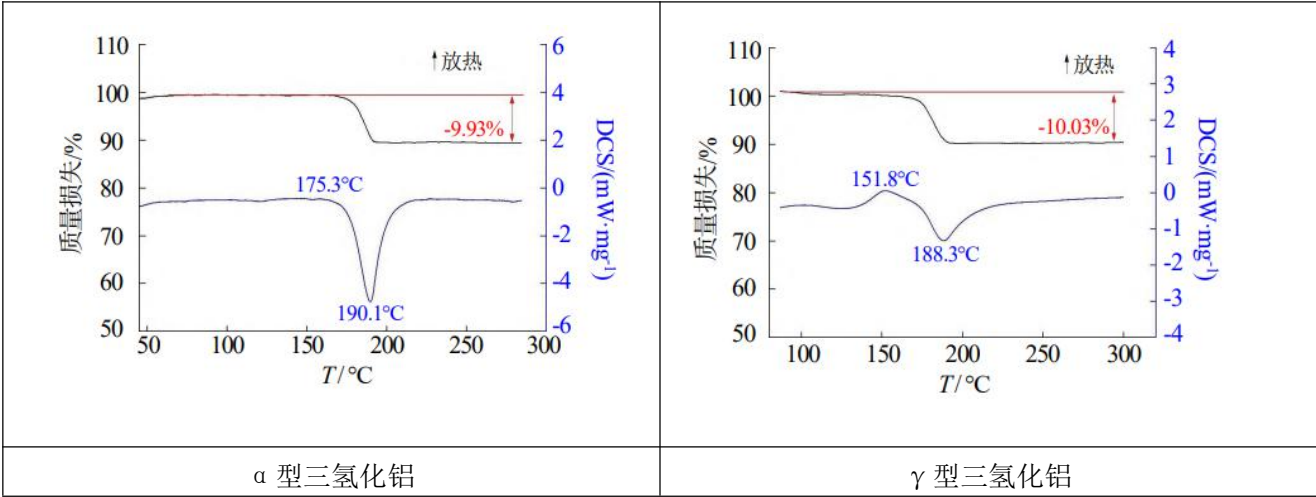
为谨慎起见，规定产品在通风、阴凉（不超过 40 ℃）、干燥条件下保存期不超过 6 个月，真空冷冻（-18 ℃）条件下保存期不超过 24 个月。

9 运输与包装

鉴于产品的物理和化学性质，产品内包装采用抽真空的方式，外包装采用金属桶。小包装的重量一般不超过1000 g，且内外包装应满足I类包装要求。产品运输应按照危险化学品相关要求进行的。

10 安全

参照关智航，张思等发表的“ AlH_3 晶型控制与性能研究[J].火工品，2023年第2期（2023.4）58-61.”文章，目前氢化铝共计有7种不同晶型，其中 α 型最为稳定，是唯一能够用于固体推进剂的晶型。其他晶型的分解温度或者释氢温度基本上在100℃左右， α 型稳定释氢温度可以维持在170℃左右。差示扫描量热分析对比两种晶型DSC曲线如下：



在GB 12268《危险货物品名表》中氢化铝（ AlH_3 ）列为的4.3类“遇水放出易燃气体的物质”，联合国编号（UN）为2463，该产品在超温，受潮或猛烈撞击下可能会释放出氢气，因此，设置“安全”章节，提示使用者应保证产品的使用安全。

11 标准属性

本标准为你推荐性化工行业标准。

12 标准水平分析

本标准的制定，根据国内 α -三氢化铝的生产和使用的实际情况，从规范行业行为、促进行业发展角度出发，充分考虑 α -三氢化铝生产企业实际情况及用户要求进行制定，指标设置合理，试验方法均采用经典、科学、先进的方法，可操作性强，结果稳定、精确、可靠。

该产品产业化生产现状 2017 年完成国家国防科技工业局的国防科学技术成果鉴定，鉴定结果为国际先进（保密），经综合分析，本标准达到国际先进水平。

附件 1：生产企业质量月报数据

附表 1 产品质量月报

日期	外观	晶型纯度%	主含量%	密度(g/cm3)	平均粒径(μ m)
2022.1	浅灰色	99.8	97.2	1.48	122
2022.2	浅灰色	99.6	97.1	1.48	111
2022.3	浅灰色	99.7	97.1	1.48	112
2022.4	浅灰色	99.7	97.2	1.48	108
2022.5	浅灰色	99.7	97.1	1.48	113
2022.6	浅灰色	99.9	97.3	1.48	113
2022.7	浅灰色	99.8	97.2	1.48	109
2022.8	浅灰色	99.8	97.2	1.48	120
2022.9	浅灰色	99.7	97.2	1.48	118
2022.10	浅灰色	99.8	97.2	1.48	107
2022.11	浅灰色	99.8	97.2	1.48	102
2022.12	浅灰色	99.6	97.1	1.48	113
2023.1	浅灰色	99.8	97.2	1.48	117
2023.2	浅灰色	99.7	97.2	1.48	123
2023.3	浅灰色	99.8	97.2	1.48	114
2023.4	浅灰色	99.6	97.1	1.48	114
2023.5	浅灰色	99.8	97.2	1.48	126
2023.6	浅灰色	99.8	97.2	1.48	116
2023.7	浅灰色	99.8	97.2	1.48	113
2023.8	浅灰色	99.8	97.3	1.48	118
2023.9	浅灰色	99.8	97.2	1.48	115
2023.10	浅灰色	99.8	97.2	1.48	111
2023.11	浅灰色	99.8	97.2	1.48	114
2023.12	浅灰色	99.7	97.1	1.48	105