

## 离子型短点火延迟自燃液体推进剂研究进展

费 腾, 徐 冉, 赵鹏宇, 徐 涛, 杜宗罡  
(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 自燃液体推进剂不仅可简化液体火箭发动机设计, 而且可实现多次无故障点火, 并提高动力设备的运行安全性, 是航天推进技术领域研究重点之一。降低自燃推进剂点火延迟时间, 不仅可提高发动机启动过程可靠性及推进剂燃烧效率, 也可避免推进剂积存在燃烧室内导致启动时产生过高的压力峰或激发剧烈振荡燃烧而发生爆炸。自燃离子液体(HILs)因蒸汽压低、物化性质可调节、毒性小等优点, 有望弥补或替代肼类物质作为自燃液体推进剂燃料。以点火延迟时间小于 5 ms 的燃烧性能特点为核心, 对短点火延迟时间 HILs 以及复配体系的合成制备方法进行了综述。针对自燃推进系统提出的要求, 尽管现有短点火延迟的 HILs 或复配体系有成为未来绿色自燃推进剂燃料的潜质, 但存在黏度高、燃烧产物复杂、比冲低等制约性问题。因此, 还需在性能提升、工程适用性、系统匹配性等方面开展理论和试验研究, 以加快 HILs 或复配体系早日走向工程应用。

**关键词:** 液体推进剂; 自燃离子液体; 点火延迟时间; 有机合成; 复配体系

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

文章编号: 1672-9374(2024)05-0033-11

## Research progress on hypergolic ionic liquid propellant with short ignition delay time

FEI Teng, XU Ran, ZHAO Pengyu, XU Tao, DU Zonggang  
(Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Hypergolic liquid propellant can not only simplify the design of liquid rocket engine, but also realize multiple trouble-free ignitions and improve the operation safety of launch vehicles, which is one of the research focuses in the field of aerospace propulsion technology. Reducing the ignition delay time of hypergolic propellant can not only improve the reliability of start-up process of engine and the combustion efficiency of propellant, but also avoid the accumulation of propellant in the combustion chamber, which will cause excessive pressure peak or trigger violent oscillation combustion and explosion. Due to the advantages of low vapor pressure, adjustable physicochemical properties and low toxicity, hypergolic ionic liquids (HILs) are expected to compensate or replace hydrazine as the fuel of liquid propellant. Based on the combustion performance of ignition delay time less than 5 ms, the synthesis and preparation methods

收稿日期: 2024-01-18 修回日期: 2024-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(22205021)

作者简介: 费 腾(1990—), 男, 博士, 研究领域为液体推进剂和高能量密度化合物。

引用格式: 费腾, 徐冉, 赵鹏宇, 等. 离子型短点火延迟自燃液体推进剂研究进展[J]. 火箭推进, 2024, 50(5): 33-43.

FEI T, XU R, ZHAO P Y, et al. Research progress on hypergolic ionic liquid propellant with short ignition delay time[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2024, 50(5): 33-43.

of HILs and compounded system are reviewed. According to the requirements of hypergolic combustion propulsion system, although the existing HILs or compounded system with short ignition delay have the potential to become the future green hypergolic propellant fuel, there are some constraint problems such as high viscosity, complex combustion products and low specific impulse. Therefore, in order to accelerate the application of HILs or compounded system in engineering, it is necessary to carry out theoretical and experimental research on the aspects of performance improvement, engineering applicability, system matching, etc..

**Keywords:** liquid propellant; hypergolic ionic liquid; ignition delay time; organic synthesis; compounded system

## 0 引言

液体推进剂具有比冲高、推力易调节、可多次点火或脉冲工作等优点,在各种战术、战略导弹末修系统、大型运载火箭、各种航天器姿态与轨道控制系统中得到广泛使用<sup>[1-3]</sup>。自燃推进剂是指在火箭发动机使用条件下,氧化剂和燃料相互接触后发生自燃的一类推进剂,是双组元液体推进剂中具有代表性的一种。若采用自燃推进剂,可省去额外点火装置,简化发动机的启动系统,同时系统可多次点火利于提高其机动性能。在航天事业发展中,自燃推进剂不仅在主级动力方面得到广泛应用<sup>[4]</sup>,而且因其为发动机脉冲工作和多次高空启动工作提供的方便条件,在飞行器各种姿态控制方面几乎都采用自燃推进剂。未来相当长的时间内,自燃推进剂在上面级发动机、航天器姿控发动机中仍将继续起到举足轻重的作用。

自燃推进剂的点火性能主要通过点火延迟时间( $t_{\text{ID}}$ )评价,指的是从燃料与氧化剂接触或从启动点火装置到发生燃烧的时间间隔。 $t_{\text{ID}}$ 的测定方法很多,基本上可分成两类。实验室可采用滴定法<sup>[5]</sup>,具有设备简单、实验重复性好、样品用量少、用途广泛等特点。但此方法的实验条件与发动机的实际工作条件有较大差别,而小发动机试验更加接近实际使用情况。研究发现,若自燃推进剂的 $t_{\text{ID}}$ 较长,未燃烧的推进剂以及燃烧不完全的产物将在燃烧室内积累,结果造成点火发生后燃烧室压力陡增,进而损害发动机。因此,自燃推进剂的燃烧性能研究中涉及的重要一环就是缩短 $t_{\text{ID}}$ ,不仅可以提高发动机开关机可靠性及推进剂燃烧效率,也可以避免推进剂积存在燃烧室内导致启动时产生过高的压力峰或激发剧烈振荡燃烧而发生爆炸。

目前常用的自燃推进剂以  $\text{N}_2\text{O}_4/\text{UDMH}_4$  双组元体系为主( $t_{\text{ID}} = 4.8 \text{ ms}$ )<sup>[6]</sup>。航天动力系统以及长期运行的载人空间站推进系统采用无毒、无污染的高能推进剂,已是未来航天领域发展的必然趋势<sup>[7-8]</sup>,迫切需要开发新一代绿色、高比冲、短 $t_{\text{ID}}$ 的自燃推进剂。尤其是在点火延迟时间方面,迫切需要 $t_{\text{ID}} < 5 \text{ ms}$ 以满足常规液体火箭发动机的基本应用需求<sup>[9-10]</sup>。自燃离子液体(HILs)因其蒸汽压低、热稳定高、物化性质可调节、毒性小等优点,被期望弥补或替代肼类物质<sup>[11-16]</sup>。通过化学方法对 HILs 进行分子设计、修饰和功能化,可调节 HILs 的理化和燃烧性能,使其具有低蒸汽压、低毒性、高热稳定性和短 $t_{\text{ID}}$ 等优点,有望弥补肼类物质在理化性能方面的不足<sup>[17]</sup>。

近年来,国内外研究学者合成并制备了多种新型 HILs<sup>[18]</sup>以及 HILs 复配体系配方<sup>[19-21]</sup>。本文对近年来国内外所制备出的新型 HILs 和 HILs 复配体系配方的研究结果进行系统分析、归纳和总结,重点综述了 $t_{\text{ID}} < 5 \text{ ms}$ 的新型 HILs 和 HILs 复配体系的研究成果,结合笔者近年在 HILs 相关研究中的经验,对今后短 $t_{\text{ID}}$ 的 HILs 的相关工作进行了展望。本文所综述的 $t_{\text{ID}}$ 测试方法均为滴定法,将所制备的 HILs 在常温常压下以滴定的方式滴入约 5 mL 的氧化剂中,利用高速摄像捕捉自燃离子液体与氧化剂从接触到发生明火的时间间隔。

## 1 短点火延迟的新型自燃离子液体

在 HILs 研究初期,研究人员对 HILs 的研究主要集中在元素组成为 CHON 型离子液体的合成等方面<sup>[22-23]</sup>。其中,阴离子主要包括二氰胺阴离子 $[-\text{N}(\text{CN})(\text{NO}_2)]$ 、DCA<sup>[24-25]</sup>、硝基氰胺阴离子

[ $-\text{N}(\text{NO}_2)(\text{CN})$ ,  $\text{NCA}^{[26-27]}$ ] 和高氮类型阴离子 [ $-\text{N}_3^{[28]}$ 、 $-\text{C}(\text{CN})_3^{[29]}$ 、 $-\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CN})_2^{[29]}$ 、 $-\text{C}(\text{CN})(\text{NO}_2)_2^{[29]}$ ] 等;阳离子主要包括氮杂环、胍基衍生物等。研究表明,不同的阴阳离子组合而成

的 HILs 性质相差甚远,阴离子对 HILs 的自燃诱导期起到决定作用,而阳离子起到调节离子液体物化及燃烧性能的作用<sup>[30]</sup>。本节所归纳的  $t_{\text{ID}} < 5 \text{ ms}$  的 HILs 的物化性质如表 1 所示。

表 1 短点火延迟的自燃离子液体的物化及燃烧性能

Tab. 1 Physicochemical and combustion properties of HILs with short ignition delay time

ILs	熔点/℃	分解温度/℃	密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	黏度/( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	点火延时时间/ms		点火延迟时间测试方法
					WFNA	$\text{N}_2\text{O}_4$	
DCB-1	< -80	189	0.93	—	4.0	—	滴定法
BH <sub>4</sub> -1	< -60	93	0.90	113.8	2.0	—	滴定法
BH <sub>4</sub> -2	< -80	121	0.93	175.1	3.0	—	滴定法
CB-1	-71	247	0.98	35.0	4.0	—	滴定法
BCBC-1	-33	240	0.93	19.0	4.3	—	滴定法
BCBC-2	-30	230	0.91	22.0	3.0	—	滴定法
BCBC-3	-26	181	0.93	17.0	2.4	—	滴定法
BCBC-4	-37	261	0.93	22.0	2.0	—	滴定法
BCBC-5	-32	243	0.92	27.0	2.3	—	滴定法
BCBC-6	-20	267	0.94	10.0	1.7	—	滴定法
BCBC-7	-32	245	0.89	25.0	3.3	—	滴定法
BCBC-8	-22	166	0.90	14.0	2.1	—	滴定法
PB-1	-39	147	0.91	17.3	1.1	14.9	滴定法
PB-2	-6	170	0.90	16.9	2.0	19.5	滴定法
PB-3	< -70	185	0.94	47.7	1.0	421.1	滴定法
PB-4	< -70	63	0.98	54.6	3.1	351.9	滴定法
PB-5	25	151	0.89	38.8	2.1	373.3	滴定法
CTB-1	< -70	233	1.12	7.1	1.4	—	滴定法
CTB-2	< -70	228	1.15	7.4	3.2	—	滴定法
CTB-3	-8	193	1.09	9.8	3.9	—	滴定法
CTB-4	< -70	175	1.17	9.3	2.6	—	滴定法
CTB-5	< -70	165	1.17	8.4	1.7	—	滴定法
B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> -1	236	247	1.16	—	4.0	—	滴定法
B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -1	201	260	1.06	—	1.0	2.0	滴定法
B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -2	137	281	1.04	—	1.0	7.0	滴定法
B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -3	97	265	1.01	—	1.0	3.0	滴定法
B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -4	88	173	1.08	—	1.0	2.0	滴定法
B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -5	—	194	1.17	—	1.0	22.0	滴定法
B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> -6	190	225	1.12	—	1.0	3.0	滴定法
B <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -1	29	198	0.92	—	1.0	2.0	滴定法
B <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -2	31	201	0.93	—	1.0	3.0	滴定法
B <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -3	3	201	0.92	—	1.0	15.0	滴定法
B <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -4	23	201	1.00	—	1.0	1.0	滴定法
B <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -5	69	204	1.05	—	1.0	1.0	滴定法
B <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -6	91	178	1.06	—	1.0	1.0	滴定法

在众多 CHON 型 HILs 中,2009 年,Gao 等<sup>[29]</sup>报道了 2,2'-二甲基-1-氨基硝酸肼的合成。采用 UDMH 作为原料,以  $\text{NH}_2\text{Cl}$  作为季铵化试剂,通过季铵化反应和复分解反应,可获得目标化合物 1,1-二甲基-1-氨基硝酸肼(见图 1)。该 HILs 常温下密度为  $1.47\text{ g/cm}^3$ ,分解温度为  $145.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。与  $\text{N}_2\text{O}_4$  接触  $t_{\text{ID}} = 10\text{ ms}$ ,与 WFNA 接触  $t_{\text{ID}} = 4\text{ ms}$ ,是已知的 CHON 型 HILs 中唯一  $t_{\text{ID}} < 5\text{ ms}$ 。但由于其常温下为固体( $T_{\text{m}} = 99\text{ }^\circ\text{C}$ ),且合成步骤需要使用剧毒  $\text{NH}_2\text{Cl}$  和高成本 Ag 盐,因此,该 HILs 代替 UDMH 作为自燃液体推进剂燃料的应用可行性被严重限制。

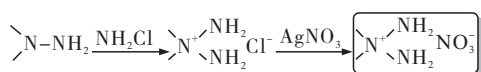


图 1 1,1-二甲基-1-氨基硝酸肼的合成<sup>[29]</sup>

Fig. 1 Synthesis of 1,1-dimethyl-1-aminonitrate hydrazine<sup>[29]</sup>

[B-H] 结构的强还原性对 HILs 的点火性能具有明显提升作用,因此,众多富 [B-H] 结构的 HILs 相继研发出来。2011 年,Zhang 等<sup>[31]</sup>设计合成了系列  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  类 HILs(见图 2),相比于相同阳离子结构的 DCA 和 NCA 类 HILs, $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  类 HILs 具有更短的  $t_{\text{ID}}$ 。其中,1-烯丙基-1,1-二甲基胍二氰基硼氢盐(DCB-1)的熔点低至  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  以下,黏度良好( $35.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), $t_{\text{ID}} = 4\text{ ms}$ ,因此具备取代胍及其衍生物在自燃推进剂系统中应用的潜能。该工作的重要意义在于发现 [B-H] 结构在设计短点火延迟的 HILs 中的作用,为后期 [B-H] 结构 HILs 的设计合成奠定理论和实验基础。

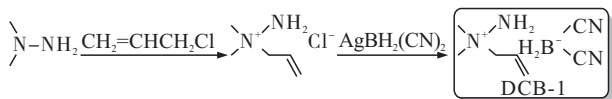
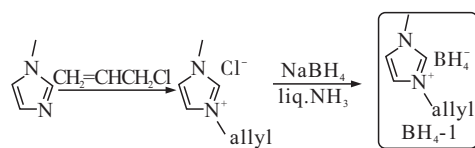


图 2 1-烯丙基-1,1-二甲基胍二氰基硼氢盐(DCB-1)的合成<sup>[31]</sup>

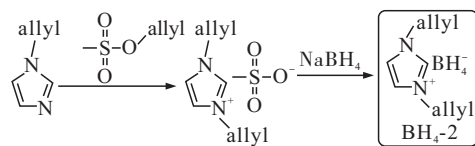
Fig. 2 Synthesis of 1-allyl-1,1-dimethylhydrazine dicyanoborate (DCB-1)<sup>[31]</sup>

2014 年,Li 等<sup>[32]</sup>以  $\text{NaBH}_4$  和咪唑盐酸盐为反应物,液氨作为介质,成功合成了系列  $\text{BH}_4^-$  类 ILs,且皆可与 WFNA 接触自燃。其中,1-烯丙基-3-甲基咪唑硼氢化物( $[\text{Amim}][\text{BH}_4]$ ,  $\text{BH}_4\text{-1}$ )的  $t_{\text{ID}} = 2\text{ ms}$ ,具

有低熔点( $T_{\text{m}} < -60\text{ }^\circ\text{C}$ )和低黏度( $113.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ )(见图 3)。然而, $\text{BH}_4\text{-1}$  对水极其敏感,且分解温度较低,仅为  $93.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。随后,通过技术改良,探索了一种无氨和无卤的  $\text{BH}_4\text{-1}$  类 HILs 合成方法<sup>[33]</sup>。在此方法中,甲基磺酸基 IL 可与  $\text{NaBH}_4$  在乙腈中实现离子交换,经过分离纯化得到目标  $\text{BH}_4\text{-1}$  类 HILs(见图 3)。使用此方法,可将  $\text{BH}_4\text{-1}$  结构中的  $-\text{CH}_3$  替换为疏水基团-allyl 得到  $\text{BH}_4\text{-2}$ ,相比于  $\text{BH}_4\text{-1}$ ,对水的稳定性得到大幅提升,且液程更宽( $T_{\text{m}} < -80\text{ }^\circ\text{C}$ ),稳定性更好( $T_{\text{d}} = 120.8\text{ }^\circ\text{C}$ ),与 WFNA 接触的  $t_{\text{ID}} = 3\text{ ms}$ 。



(a) 方法 1



(b) 方法 2

图 3  $\text{BH}_4$  类 HILs( $\text{BH}_4\text{-1}$  和  $\text{BH}_4\text{-2}$ )的合成<sup>[32-33]</sup>

Fig. 3 Synthesis of borohydride-based HILs ( $\text{BH}_4\text{-1}$  and  $\text{BH}_4\text{-2}$ )<sup>[32-33]</sup>

2014 年,Zhang 等<sup>[34]</sup>在  $\text{BH}_4^-$  和  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  类 HILs 的基础上,设计合成了系列  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  类 HILs。相对于  $\text{BH}_4^-$  类和  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  类 HILs, $\text{BH}_3\text{CN}^-$  类 HILs 的合成步骤简短,低成本且对环境友好(见图 4)。其中,1-乙基-3-甲基咪唑氰基硼氢盐(CB-1)展现出与 UDMH 相当的  $t_{\text{ID}}$ ( $4\text{ ms}$ )。此外,CB-1 对水不敏感,合成过程所涉及的化学品均为市售,结合其优异的物化及燃烧性能,有望替代 UNMH 作为双组元自燃液体推进剂燃料。

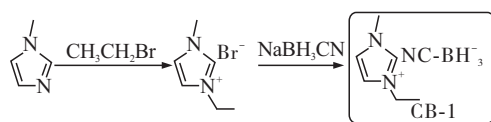


图 4 1-乙基-3-甲基咪唑氰基硼氢盐的合成<sup>[34]</sup>

Fig. 4 Synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium cyanoborohydride (CB-1)<sup>[34]</sup>

由于[B-H]结构很强的可设计性,基于[B-H]结构的功能化,可为设计 $t_{10} < 5$  ms 的 HILs 提供更多思路。2016 年, Liu 等<sup>[35]</sup> 将[B-H]结构 HILs 的 $t_{10}$ 与水稳定性进行关联,指出用吸电子-CN 取代带负电的 H 可以显著提高所得 HILs 的水稳定性。然而,阴离子骨架中负电荷氢含量的减少会相应地影响其 $t_{10}$ 。因此,将两个-CN 结合到阴离子框架中,同时保留带负电氢的含量的策略很可能实现在 HILs 分子中水稳定性和短 $t_{10}$ 的目标。基于这一策略,以富[B-H]结构的阴离子为基础,采用 B-N 配位作用,调节负氢的还原性,合成了系列氰基桥联硼烷[ $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$ ]<sup>-</sup> HILs (见图 5)。与大多数报道的[B-H]结构 HILs 相比,此类 HILs 具有优越的物化和燃烧性能<sup>[36]</sup> 以及更短的 $t_{10}$ (1.7~4.3 ms)。另外,由于[ $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$ ]<sup>-</sup> 与水分子之间的相互作用能较低,这些 HILs 表现出疏水的特性。因此,[ $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$ ]<sup>-</sup> 类 HILs 具有作为双组元自燃推进剂燃料的应用潜能,有望替代肼及其衍生物。

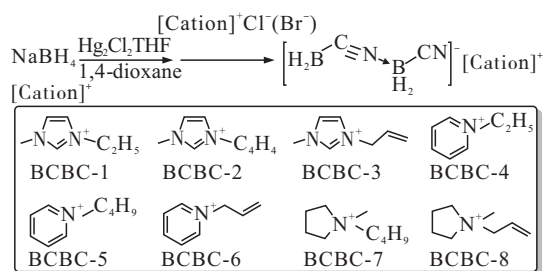


图 5 氰基桥联硼烷[ $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$ ]<sup>-</sup> HILs 的合成<sup>[35]</sup>

Fig. 5 Synthesis of borohydride-rich ionic liquids based on [  $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$  ]<sup>-</sup> anion<sup>[35]</sup>

除了上述策略可以在水稳定和短 $t_{10}$ 两种性能间达到平衡,采用将磷烷结构与[B-H]结构结合的策略也可将 HILs 的水稳定和短 $t_{10}$ 两种性能达到相对平衡。2016 年, Zhang 等<sup>[37]</sup> 设计合成了[ $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$ ]<sup>-</sup> 型 HILs (见图 6), 并采用 DFT 理论分析了[ $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$ ]<sup>-</sup> 型 HILs 水解稳定性良好的原因。结果显示由于磷原子作为支点连接两个[B-H]结构,使整个阴离子结构更加稳定,另外阴离子与水的结合能高达 69.9 kcal/mol 也是[ $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$ ]<sup>-</sup> 型 HILs 水解稳定性较高的原因。采用 WFNA 和  $\text{N}_2\text{O}_4$

分别作为氧化剂,测试了[ $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$ ]<sup>-</sup> 型 HILs 的 $t_{10}$ 。结果显示,[ $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$ ]<sup>-</sup> 型 HILs PB-1~PB-5 与 WFNA 接触后的 $t_{10}$ 为 1.1~3.1 ms,相比之下,与  $\text{N}_2\text{O}_4$  接触后的 $t_{10}$ 较长,为 14.9~421.1 ms,这主要是由于 WFNA 相比于  $\text{N}_2\text{O}_4$  具有更强的酸性和更强的氧化性。

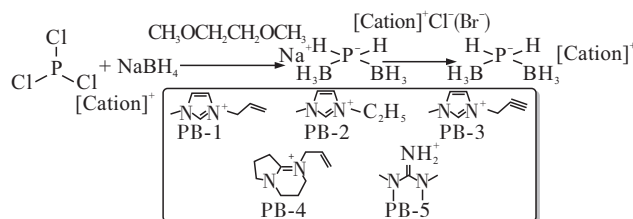


图 6 [  $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$  ]<sup>-</sup> 型 HILs 的合成<sup>[37]</sup>

Fig. 6 Synthetic routes to new [  $\text{PH}_2(\text{BH}_3)_2$  ]<sup>-</sup>-based HILs<sup>[37]</sup>

2016 年,文献[38]利用甲基咪唑为原料,通过季铵化反应和取代反应合成了多种内盐型 HILs (见图 7)。对所合成的多种内盐型 HILs 的物化性质进行对比发现,所合成的内盐型 HILs 表现出较高的密度和良好的水稳定性。点火延迟测试表明,由于咪唑环上具有不同的取代基,仅有双甲基取代的 HILs 的 $t_{10} < 2$  ms,密度为 1.06 g/cm<sup>3</sup>,但是熔点为 141 °C,常温下为固体,限制了其作为自燃液体推进剂燃料的应用。

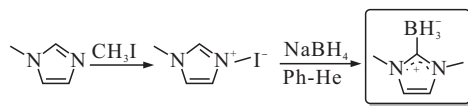
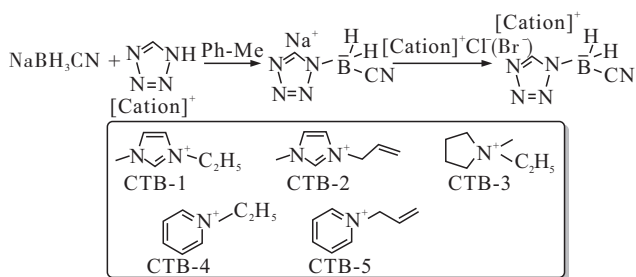


图 7 内盐型咪唑/硼烷化合物的合成<sup>[38]</sup>

Fig. 7 Synthesis of imidazolyli-dene-borane compound<sup>[38]</sup>

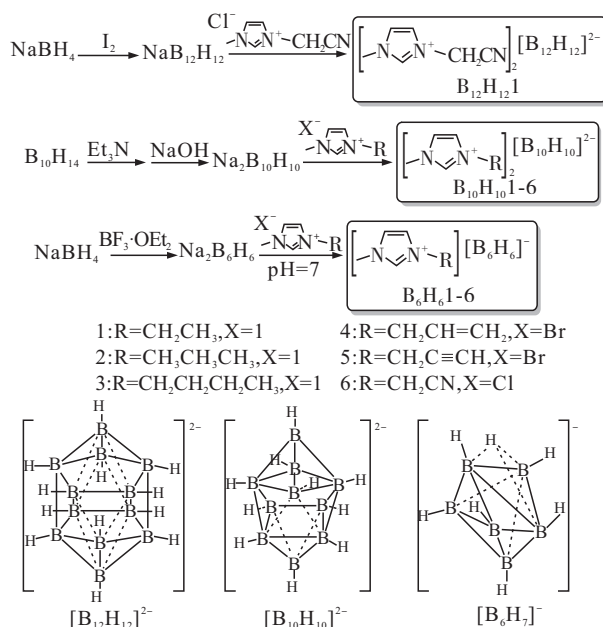
2017 年,文献[39]基于[B-H]结构,将高氮含量的四唑引入[B-H]结构中,成功合成了系列 CTB 类 HILs (见图 8)。由于四唑的引入,CTB 类 HILs 的密度分布在 1.1 g/cm<sup>3</sup> 附近,相较于其他类型具有相同阳离子的[B-H]结构 HILs 大幅提升。与 WFNA 的点火延迟测试表明,CTB 类 HILs 的 $t_{10}$ 在 1.4~3.9 ms 之间,在阳离子相同的情况下,相比于  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  类和  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  类 HILs 在点火延迟时间方面更具优势。

图 8 CTB 基 HILs 的合成<sup>[39]</sup>Fig. 8 Synthesis of cyanotetrazolylborohydride (CTB) anion-based HILs<sup>[39]</sup>

由于硼簇结构中含有丰富的高能 B-H 化学键,具有高结合能、高张力能、高密度和高稳定性等特点。将硼簇结构应用于 HILs 中,其刚性结构在燃烧时被破坏,所蕴含的张力能和结合能随之被快速释放,可使 HILs 具有更短的  $t_{\text{ID}}$  和高比冲等能量特性。文献 [40] 报道了  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  和  $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$  系列闭式笼型 HILs 的合成。采  $\text{NaBH}_4$  和  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  作为原料,分别与  $\text{I}_2$ 、 $\text{Et}_3\text{N}$  或  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  反应,可以得到相应  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ 、 $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$  的钠盐,随后利用复分解反应得到相应的 HILs (见图 9)。所合成的笼型硼烷类 HILs 具有良好的热稳定性 ( $T_d$  约为 200 °C),且密度均高于 0.9 g/cm<sup>3</sup>,点火延迟测试表明,除 B12H12-1 与 WFNA 的  $t_{\text{ID}} = 4$  ms 外,其余 HILs 的  $t_{\text{ID}}$  均为 1 ms。此外,所制备的 HILs 均可与  $\text{N}_2\text{O}_4$  接触,表现出较短的  $t_{\text{ID}}$  (1 ~ 22 ms)。为了阐明 3 种笼型 HILs 点火延迟时间差异性的原因,采用自然键轨道进行了分析,表明  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  和  $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$  结构中的 H 原子具有负电荷积累,而  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  结构中的 H 原子呈现出正电荷积累。因此,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  和  $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$  HILs 相较于  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  HILs 与 WFNA 或  $\text{N}_2\text{O}_4$  接触后具有更高的反应活性,因此在阳离子相同的情况下,具有更短的  $t_{\text{ID}}$ 。综合多种笼型结构 HILs,仅  $\text{B}_6\text{H}_7$ -3 为室温 HILs ( $T_m = 2.9$  °C),由于其优异的综合性能 ( $T_d = 200.9$  °C,  $\rho = 0.92$  g/cm<sup>3</sup>,  $t_{\text{ID}} = 1$  ms),具有作为自燃液体推进剂燃料的应用前景。

整体来看,氰胺类 HILs 具有制备简单、产率高等特点<sup>[15]</sup>,但是其点火性能较差,严重影响了其实际应用的价值。而硼氢类 HILs 因其结构中富含强还原性 [B-H] 结构使其具有优异的点火性能,但多

数硼氢类 HILs 的弊端在于生产成本低、水热稳定性较差。从综合性能和规模化生产的角度分析,目前  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  类 ILs 是最具工程应用前景的一类自燃推进剂,所使用的化学原料皆为商业化产品,且反应条件温和,反应步骤短。后续可根据需求,进一步优化其结构设计、反应步骤和条件,可获得综合性能优异的  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  类 HILs。

图 9  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ 、 $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$  闭式笼型 HILs 的合成<sup>[40]</sup>Fig. 9 Syntheses of hypergolic salts containing  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  and  $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ <sup>[40]</sup>

## 2 短点火延迟的自燃离子液体复配体系

由于 ILs 很大一部分应用场景是作为溶剂使用<sup>[41-43]</sup>,而小部分是它们的化学反应性所体现出的自燃特性<sup>[44-46]</sup>,因此,基于 ILs 可以作为溶剂的性质,可将富燃料物质溶解于  $t_{\text{ID}}$  较长的 HILs 中,形成 HILs 复配体系,从而提高其反应活性,促进  $t_{\text{ID}}$  的降低。2012 年, Gao 等<sup>[47]</sup> 报道了硼烷/HILs 混合自燃推进剂燃料体系的制备。采用氨硼烷 (AB) 和联氨硼烷 (HB) 作为添加剂,通过不同比例溶解于 BmimDCA ( $t_{\text{ID}} = 47$  ms) 和 Pyr<sub>14</sub>DCA ( $t_{\text{ID}} = 44$  ms) 中。如表 2 所示,向 BmimDCA 和 Pyr<sub>14</sub>DCA 中复配 AB 和 HB,其  $t_{\text{ID}}$  相对于单一组分大幅降低。其中

AB/BmimDCA 和 HB/BmimDCA 与 WFNA 接触的  $t_{\text{ID}}$  仅有 3 ms。

表 2 硼烷/HILs 复合体系的点火延迟时间<sup>[47]</sup>  
Tab.2 Ignition delay time of borane/HILs composite system<sup>[47]</sup>

硼烷	溶剂	质量比	点火延迟时间/ms
AB	BmimDCA	83.7:205	3
HB	BmimDCA	74.4:205	3
AB	Pyrr <sub>14</sub> DCA	65.1:208	4
HB	Pyrr <sub>14</sub> DCA	21.6:208	5

文献[32]在硼烷衍生物的基础上认为采用的 AB 和 HB 在常温下为固体,在 HILs 中的溶解度有限,利用液体添加剂可使复配体系的添加量增加,因此,采用液体三乙胺硼烷络合物(TEAB)作为添加剂,改善 BmimDCA ( $t_{\text{ID}} = 47$  ms)的燃烧及物化特性<sup>[32]</sup>。溶解度测试表明,TEAB 可与 BmimDCA 以任意比例混溶,并形成多种配方。如表 3 所示,在 TEAB 与 BmimDCA 的质量比为 2:1 ~ 1:4 的区间内,复配体系与 WFNA 接触的  $t_{\text{ID}}$  为 3 ms 或 4 ms,随着 TEAB 质量占比的减少, $t_{\text{ID}}$  延长。由此可见,TEAB 在改善 HILs 的  $t_{\text{ID}}$  方面具有巨大潜力,为后续短  $t_{\text{ID}}$  的自燃液体推进剂燃料的制备提供了技术储备。

表 3 TEAB/BmimDCA 复合体系的物化和燃烧性能  
Tab.3 Physicochemical and combustion properties of the TEAB/BmimDCA solutions

配方	质量比	熔点/℃	分解温度/℃	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	黏度/(mPa·s)	点火延时时间/ms
1	2:1	-9.0	116.3	0.87	7.0	3
2	3:2	-10.6	109.8	0.89	8.3	4
3	1:1	-13.3	112.1	0.92	10.9	4
4	1:2	-19.8	85.5/121.0	0.96	15.1	3
5	1:4	< -60.0	88.7/124.1	1.01	19.4	4
6	1:6	< -60.0	90.8/127.5	1.03	21.4	12
7	1:9	< -60.0	91.7/129.0	1.05	23.6	20
BmimDCA	-	-6.0	300.0	1.06	33.2	46

文献[48]将十硼烷(B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)溶解至 DCA 类 HILs 中,以改善其  $t_{\text{ID}}$ 。在实验过程中,十硼烷与 DCA 类 HILs 发生反应,原位生成[B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup>类 HILs 并与 DCA 类 HILs 形成均相溶液,其反应过程如图 10 所示。随着 B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 的加入,复配体系与 WFNA 接触的  $t_{\text{ID}}$  相对于纯组分的  $t_{\text{ID}}$  大幅下降。如表 4 所示,B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 与 [C<sub>4</sub>mim][DCA] 按照 1:10 的摩尔比复配后,其与 WFNA 的  $t_{\text{ID}}$  相较于 [C<sub>4</sub>mim][DCA] 降低 43 ms。B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 与 [Amim][DCA] 按照 1:10 的摩尔比复配后,其与 WFNA 的  $t_{\text{ID}}$  相较于 [C<sub>4</sub>mim][DCA] 降低 39 ms,仅为 4 ms,与 UDMH 相当。

表 4 复配体系的点火延迟时间<sup>[48]</sup>  
Tab.4 Ignition delay time of the compounded system<sup>[48]</sup>

HILs	纯物质	[B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ] <sup>-</sup> 与 DCA 类 ILs 的复配比例		
		1:1 000	1:100	1:10
[C <sub>4</sub> mim][DCA]	48	58	42	5
[Amim][DCA]	35	33	30	4

基于十硼烷可在不同条件下制备[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>类和[B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup>类 HILs(见图 11)。尽管所制备的 4 种开式笼型 HILs 在常温下为固体,但仍可以与 WFNA 接触发生燃烧且  $t_{\text{ID}} < 3$  ms。同时,4 种 HILs 可以诱导非自燃溶剂(THF, EtOAc, MeOH 和 EtOH)实现与氧化剂接触后自燃。如表 5 所示,4 种笼型硼烷盐仅可在极性非质子溶剂(THF 和 EtOAc)中溶解且

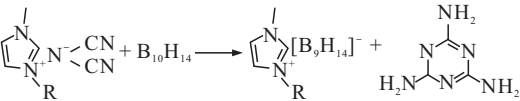


图 10 [B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup>类 HILs 的合成步骤<sup>[48]</sup>

Fig.10 Synthetic route of [B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> based HILs<sup>[48]</sup>

可以与 WFNA 接触自燃。以  $[\text{H-N}_{222}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$  的乙酸乙酯为例,  $t_{\text{ID}} = 2 \text{ ms}$ 。由此可见,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$  类和

$[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$  类 HILs 仅可对极性非质子非自燃溶剂在与氧化剂接触后的自燃性能方面起到诱导作用。

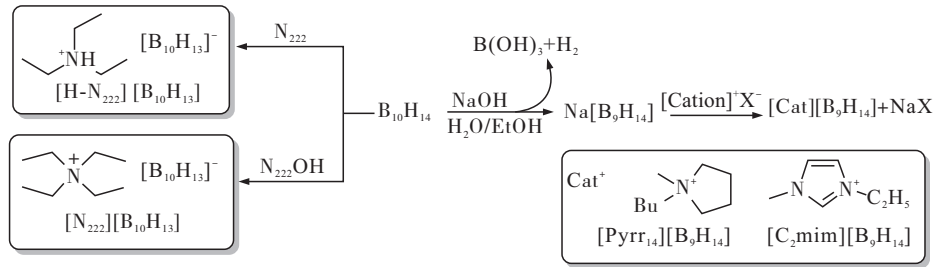


图 11  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$  类和  $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$  类 HILs 的合成<sup>[48]</sup>

Fig. 11 Synthesis of  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$  and  $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$  based HILs<sup>[48]</sup>

表 5 与 WFNA 的反应性及在分子溶剂中的溶解度<sup>[48]</sup>

Tab. 5 Reactivity with WFNA and solubility in molecular solvents<sup>[48]</sup>

HILs	THF	EtOAc	MeOH	EtOH
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	可溶,不自燃	可溶,不自燃	—	—
$[\text{H-N}_{222}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$	可溶,自燃	可溶,自燃	可溶,不自燃	可溶,不自燃
$[\text{N}_{222}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$	可溶,自燃	可溶,自燃	可溶,不自燃	可溶,不自燃
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$	可溶,自燃	可溶,自燃	不溶	不溶
$[\text{Pyrr}_{14}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$	可溶,自燃	可溶,自燃	不溶	不溶

整体来看,目前设计出的多数 HILs 的点火性能仍未达到小于 5 ms 的理想效果<sup>[49-50]</sup>。一方面可以在结构上做出优化调整,引入更多强还原性基团;另一方面,将常规 HILs 作为溶剂,向其中添加富燃料物质作为添加剂以提高其点火性能是一种简单高效的途径。需要注意的是,制备 HILs 复配体系过程中,要确保富燃料物质在 HILs 中具有良好的溶解性,长期储存不析出,且最好不与 HILs 发生化学反应。后续可根据需求,进一步根据理论计算筛选出适用于 HILs 的  $t_{\text{ID}}$  降低的富燃料物质,同时优化复配方法,深入研究 HILs 复配体系的流动及雾化性能,制备出具有良好应用前景的 HILs 复配体系。

### 3 总结和展望

本文系统探讨综述了近年来通过有机合成、富燃料物质复配获得的 HILs ( $t_{\text{ID}} < 5 \text{ ms}$ ) 的制备方法,并进行系统分析、归纳和总结。从制备方法、性能调节、构效关系和应用前景等方面评价了这些自燃推进剂燃料的优缺点。

在有机合成方法方面,制备新型强还原性阴离

子是获得短  $t_{\text{ID}}$  HILs 的关键,相较于其他结构阴离子,具有  $[\text{B-H}]$  结构阴离子的 HILs 往往展现出更为优异的点火特性,但是此类 HILs 的缺点是制备成本高、合成步骤长、水热稳定性差等。另外,所匹配的阳离子基本是基于氮杂环和含氮烷烃链的季铵化反应而来,造成烷基比大且 H/C 比低,使得 HILs 在能量和比冲方面略显不足。最后, HILs 较大的黏度是限制其走向应用的一大壁垒,高黏度不利于燃料传输以及在燃烧反应中的传质扩散和雾化,因此降低 HILs 黏度成为进一步提高其点火性能的关键。尽管本文综述了多种  $t_{\text{ID}} < 5 \text{ ms}$  的 HILs,但是考虑综合性能、合成成本和环境问题等,距离实际工程生产和应用仍有一定差距。

在富燃料物质复配方面,该方法可以将  $t_{\text{ID}}$  较长的 HILs 快速降至符合要求的范围并提升 HILs 的密度和比冲。然而,富燃料物质的加入容易造成 HILs 燃烧的不完全,尤其是含硼富燃料物质的加入会造成大量非气体产物<sup>[51]</sup>,在发动机工作过程中极易造成液体管线或发动机喉部堵塞,尤其是在姿轨控发动机上,需要经历多次开机启动和脉冲工作,非气

体产物所造成的堵塞会使燃烧室压力增高,超过设计阈值有发生爆炸的危险。

在 HILs 应用方面,尽管近年来大量的 HILs 被合成,但走向工程应用的例子微乎其微。基于 HILs 的特点,将其应用于空间推进领域是其发展方向之一。一方面,现阶段的 HILs 多数是基于 WFNA 或  $N_2O_4$  作为氧化剂进行设计合成的。后期,可设计合成基于  $H_2O_2$  作为氧化剂的 HILs,并通过结构优化,使其具有短  $t_{10}$ ,可同时克服肼类推进剂在燃料和氧化剂两个方面的局限性,具有更完整的环保性和高效性。另一方面,由于 HILs 离子化程度高,易与电场作用的特点,HILs 也可以应用于电推进系统。因此,HILs 推进技术成为一种绿色无毒、能够满足化学-电双模式推进需求的新型空间推进技术。北京控制工程研究所针对双模式 HILs 推进剂在真空环境下的化学推进模式展开实验研究<sup>[52]</sup>,同时,开展了双模式离子液体推进剂的分解特性与热试车实验研究<sup>[53]</sup>。研究结果证明在高空模拟热试车试验中,推进剂在不同喷注压力下均能实现燃烧室建压,且工作过程中压力稳定,体现出良好的工程应用前景。

## 参考文献

- [1] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011.
- [2] CAISSO P, SOUCHIER A, ROTHMUND C, et al. A liquid propulsion panorama [J]. *Acta Astronautica*, 2009, 65(11): 1723-1737.
- [3] 符全军. 液体推进剂的现状及未来发展趋势[J]. *火箭推进*, 2004, 30(1): 1-6.  
FU Q J. Development status and trends of liquid propellant [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2004, 30(1): 1-6.
- [4] 谭永华. 大推力液体火箭发动机研究[J]. *宇航学报*, 2013, 34(10): 1303-1308.  
TAN Y H. Research on large thrust liquid rocket engine [J]. *Journal of Astronautics*, 2013, 34(10): 1303-1308.
- [5] KANG H, PARK S, PARK Y, et al. Ignition-delay measurement for drop test with hypergolic propellants; reactive fuels and hydrogen peroxide [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 217: 306-313.
- [6] DURGAPAL U C, VENUGOPAL V K. Hypergolic ignition of rocket propellants with nitric acid containing dissolved nitrogen tetroxide [J]. *AIAA Journal*, 1974, 12(11): 1611-1612.
- [7] 杜宗昱, 史雪梅, 符全军. 高能液体推进剂研究现状和应用前景[J]. *火箭推进*, 2005, 31(3): 30-34.  
DU Z G, SHI X M, FU Q J. Development status and prospect of higher energy liquid propellant [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2005, 31(3): 30-34.
- [8] 贺芳, 方涛, 李亚裕, 等. 新型绿色液体推进剂研究进展[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(4): 54-57.  
HE F, FANG T, LI Y Y, et al. Development of green liquid propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 54-57.
- [9] 王镜淇, 王成刚, 陈雪娇, 等. RBCC 组合动力用液体推进剂研究进展[J]. *火箭推进*, 2022, 48(6): 101-112.  
WANG J Q, WANG C G, CHEN X J, et al. Research progress of liquid propellant development for RBCC engine [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2022, 48(6): 101-112.
- [10] 焦念明, 张延强. 离子液体自燃推进剂的研究进展[J]. *工程研究*, 2022, 14(6): 483-498.  
JIAO N M, ZHANG Y Q. Research on hypergolic ionic liquid propellants [J]. *Journal of Engineering Studies*, 2022, 14(6): 483-498.
- [11] SCHNEIDER S, HAWKINS T, ROSANDER M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2871-2872.
- [12] ZHANG Q H, SHREEVE J M. Ionic liquid propellants: Future fuels for space propulsion [J]. *Chemistry*, 2013, 19(46): 15446-15451.
- [13] ZHANG Q H, SHREEVE J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [14] FEI T, ZHANG Y, DU Y, et al. Review on hypergolic ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(10): 1017-1028.
- [15] ZHANG Y Q, GAO H X, JOO Y H, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels [J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(41): 9554-9562.
- [16] 张光全. 离子液体在含能材料领域的应用进展[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 240-247.  
ZHANG G Q. Application progress of ionic liquid in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Mate-*

- rials, 2012, 20(2): 240-247.
- [17] DALLAS J A, RAVAL S, ALVAREZ GAITAN J P, et al. The environmental impact of emissions from space launches: A comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 255: 120209.
- [18] WANG M, WANG Z Y, ZHANG J C, et al. Synthesis and properties of bio-renewable ionic salts derived from theophylline as green hypergolic fuels [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 372: 121207.
- [19] BISWAS P, WANG Y J, HAGEN E, et al. Electrochemical modulation of the flammability of ionic liquid fuels [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(30): 16318-16323.
- [20] MOTA F A S, LIU M Y, MOHSEN A A A, et al. Development of polyamine/alkanolamine-based hypergolics with hydrogen peroxide: A new route to N-methylimidazole with MDEA as a promising green fuel [J]. Fuel, 2024, 357: 129798.
- [21] WANG Y J, WANG X Y, XU H, et al. One-dimensional copper bromide based inorganic-organic hybrids as fuels for hypergolic bipropellants with hydrogen peroxide as oxidizer [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140587.
- [22] SMIGLAK M, METLEN A, ROGERS R D. The second evolution of ionic liquids: From solvents and separations to advanced materials: energetic examples from the ionic liquid cookbook [J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(11): 1182-1192.
- [23] MCCRARY P D, CHATEL G, ALANIZ S A, et al. Evaluating ionic liquids as hypergolic fuels: Exploring reactivity from molecular structure [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(5): 3460-3473.
- [24] JIAO N M, YUAN Y Y, YAO Y, et al. Strained carbocycle based hypergolic ionic fuels with the improved energy capacity [J]. Fuel Processing Technology, 2022, 231: 107248.
- [25] ZHANG Y Q, GAO H X, GUO Y, et al. Hypergolic N, N-dimethylhydrazinium ionic liquids [J]. Chemistry, 2010, 16(10): 3114-3120.
- [26] HE L, TAO G H, PARRISH D A, et al. Nitrocyamide-based ionic liquids and their potential applications as hypergolic fuels [J]. Chemistry, 2010, 16(19): 5736-5743.
- [27] 费腾, 蔡会武, 李志敏, 等. 双(咪唑)硼烷类自燃离子液体的合成、表征及性质[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 952-958.
- FEI T, CAI H W, LI Z M, et al. Synthesis, characterization and properties of bis(imidazole) dihydroboronium hypergolic ionic liquids [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(10): 952-958.
- [28] JOO Y H, GAO H X, ZHANG Y Q, et al. Inorganic or organic azide-containing hypergolic ionic liquids [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(7): 3282-3288.
- [29] GAO H X, JOO Y H, TWAMLEY B, et al. Hypergolic ionic liquids with the 2, 2-dialkyltriazanium cation [J]. Angewandte Chemie, 2009, 48(15): 2792-2795.
- [30] SUN C G, TANG S K, ZHANG X W. Role of cation structures for energetic performance of hypergolic ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(9): 10055-10059.
- [31] ZHANG Y Q, SHREEVE J M. Dicyanoborate-based ionic liquids as hypergolic fluids [J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(4): 935-937.
- [32] LI S Q, GAO H X, SHREEVE J M. Borohydride ionic liquids and borane/ionic-liquid solutions as hypergolic fuels with superior low ignition-delay times [J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(11): 2969-2972.
- [33] CHAND D, ZHANG J H, SHREEVE J M. Borohydride ionic liquids as hypergolic fuels: A quest for improved stability [J]. Chemistry, 2015, 21(38): 13297-13301.
- [34] ZHANG Q H, YIN P, ZHANG J H, et al. Cyanoborohydride-based ionic liquids as green aerospace bipropellant fuels [J]. Chemistry, 2014, 20(23): 6909-6914.
- [35] LIU T L, QI X J, HUANG S, et al. Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels [J]. Chemical Communications, 2016, 52(10): 2031-2034.
- [36] 翁欣妍, 杜宗罡, 于君, 等. 含  $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$ -阴离子的离子液体自着火过程的实验研究[J]. 含能材料, 2018, 26(7): 557-564.
- WENG X Y, DU Z G, YU J, et al. Experimental study of hypergolic process of ionic liquids with  $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})$ -anion [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(7): 557-564.
- [37] ZHANG W Q, QI X J, HUANG S, et al. Bis(borano) hypophosphite-based ionic liquids as ultrafast-igniting hypergolic fuels [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(23): 8978-8982.
- [38] HUANG S, QI X J, LIU T L, et al. Towards safer rocket fuels: Hypergolic imidazolylidene-borane compounds as replacements for hydrazine derivatives [J]. Chemistry-A

- European Journal, 2016, 22(29): 10187-10193.
- [39] LI X Y, HUO H Y, LI H B, et al. Cyanotetrazolylborohydride (CTB) anion-based ionic liquids with low viscosity and high energy capacity as ultrafast-igniting hypergolic fuels [J]. Chemical Communications, 2017, 53(59): 8300-8303.
- [40] JIAO N M, ZHANG Y Q, LIU L, et al. Hypergolic fuels based on water-stable borohydride cluster anions with ultralow ignition delay times [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(26): 13341-13346.
- [41] ZHANG S G, ZHANG J H, ZHANG Y, et al. Nanoconfined ionic liquids [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(10): 6755-6833.
- [42] ZHOU T, GUI C M, SUN L G, et al. Energy applications of ionic liquids: Recent developments and future prospects [J]. Chemical Reviews, 2023, 123(21): 12170-12253.
- [43] 邓友全. 离子液体: 性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [44] SEBASTIAO E, COOK C, HU A G, et al. Recent developments in the field of energetic ionic liquids [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(22): 8153-8173.
- [45] RANKE J, STOLTE S, STÖRMANN R, et al. Design of sustainable chemical products: The example of ionic liquids [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2183-2206.
- [46] LEE J W, SHIN J Y, CHUN Y S, et al. Toward understanding the origin of positive effects of ionic liquids on catalysis: Formation of more reactive catalysts and stabilization of reactive intermediates and transition states in ionic liquids [J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(7): 985-994.
- [47] GAO H X, SHREEVE J M. Ionic liquid solubilized boranes as hypergolic fluids [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(22): 11022-11024.
- [48] MCCRARY P D, BARBER P S, KELLEY S P, et al. Nonaborane and decaborane cluster anions can enhance the ignition delay in hypergolic ionic liquids and induce hypergolicity in molecular solvents [J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(9): 4770-4776.
- [49] PIALAT A, KITOS A A, WITKOWSKI T G, et al. Achieving short ignition delay and high specific impulse with cyanoborohydride-based hypergolic ionic liquids [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(44): 21212-21220.
- [50] ZHANG X W, PAN L, WANG L, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids [J]. Chemical Engineering Science, 2018, 180: 95-125.
- [51] MCCRARY P D, BEASLEY P A, COJOCARU O A, et al. Hypergolic ionic liquids to mill, suspend, and ignite boron nanoparticles [J]. Chemical Communications, 2012, 48(36): 4311-4313.
- [52] 方杰, 王尊, 严浩, 等. 双模式离子液体推进剂真空条件催化点火特性[J]. 火箭推进, 2022, 48(5): 1-8.
- FANG J, WANG Z, YAN H, et al. Catalytic ignition characteristics of dual-mode ionic liquid propellant under vacuum condition [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2022, 48(5): 1-8.
- [53] 高鹤, 李少龙, 严浩, 等. 双模式离子液体推进剂的分解特性与热试车实验研究[J]. 空间控制技术与应用, 2021, 47(4): 41-47.
- GAO H, LI S L, YAN H, et al. The decomposition characteristics and the hot fire test of a dual-mode ionic liquid propellant [J]. Aerospace Control and Application, 2021, 47(4): 41-47.