

Ir(100) 面上 HAN 催化分解反应机理

胡 旭¹, 刘 川², 王海丰¹, 黄永民¹

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 上海空间推进研究所, 上海 201112)

摘 要:为揭示单组元液体火箭发动机内硝酸羟胺(HAN)基推进剂的催化分解反应过程,采用从头算算法确定 HAN 及其缔合物结构,利用密度泛函方法对稳定的 HAN 双分子缔合结构在 Ir(100) 面上的初始催化分解反应机理开展研究。计算结果表明: HAN 分子是由双点位氢键结合而成的,其缔合结构主要是依靠分子间的氢键作用而成的。HAN 双分子缔合结构在 Ir(100) 面上共存在有 3 种吸附结构,其中通过 O 与 Ir 键合作用形成吸附结构较为稳定,吸附能分别为 -1.64 eV 和 -2.15 eV,而氢键作用结合的吸附结构的吸附能仅为 -1.12 eV。HAN 双分子缔合结构在表面发生的分解反应为放热反应,双分子缔合结构中 2 个 HAN 分子的分解反应存在先后顺序,不同的吸附构型对应不同的分解产物。在羟胺吸附结构中,其分解产物为 HAN、 NO_3^- 、OH 和 NH_3 ,而在硝酸根吸附结构中,其分解产物为 HAN、 NH_3OH^+ 、O 和 NO_2 。两种吸附构型下的分解能垒分别为 12.68 kcal/mol 和 11.30 kcal/mol,在催化分解反应过程中这两种分解反应会同时发生。

关键词:单组元液体火箭发动机; HAN 基推进剂; 双分子缔合; 密度泛函理论; 催化分解

中图分类号: V511 文献标识码: A 文章编号: 1672-9374(2021)04-0079-08

The catalytic decomposition mechanism of HAN on Ir(100) surface

HU Xu¹, LIU Chuan², WANG Haifeng¹, HUANG Yongmin¹

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Institute of Space Propulsion, Shanghai 201112, China)

Abstract: The catalytic decomposition mechanism of hydroxylamine nitrate (HAN) bimolecular association structure on Ir(100) surface was studied to reveal the catalytic decomposition processing of HAN-based propellant in monopropellant liquid rocket motor. The *Ab Initio* method was adopted to obtain the molecular structure of HAN and its bimolecular association. The catalytic decomposition process was calculated by density functional theory method. The calculation results indicate that the HAN molecule is formed by double point hydrogen bonding and the association structure is mainly formed by hydrogen bonds between molecules. Three adsorption structures of HAN bimolecular association on Ir(100) surface

收稿日期: 2020-12-21; 修回日期: 2021-03-10

基金项目: 上海市青年科技英才扬帆计划资助项目(21YF140800)

作者简介: 胡旭(1990—), 男, 讲师, 博士, 研究领域为发动机内燃烧与流动仿真。

通信作者: 黄永民(1973—), 男, 教授, 博士, 研究领域为 HAN 基推进剂催化剂制备。

was found. The adsorption structure is stable under the cooperation of O and Ir bonds, and the adsorption energies are -1.64 eV and -2.15 eV, respectively. The adsorption energy under the hydrogen bonded adsorption structure is only -1.12 eV. The decomposition reactions of HAN bimolecular association structure on the surface are all exothermic. The decomposition of two HAN molecules in bimolecular association happens under different order. With different adsorption structure, the products of the decomposition are different. In the hydroxylamine adsorption structure, the decomposition products are HAN, NO_3^- , OH and NH_3 , while in the nitrate adsorption structure, the decomposition products are HAN, NH_3OH^+ , O and NO_2 . The decomposition energy barriers of the two adsorption structures are 12.68 kcal/mol and 11.30 kcal/mol, respectively. These two reactions are all available during the catalytic decomposition processing.

Keywords: monopropellant liquid rocket engine; HAN-based propellant; bimolecular association; density functional theory; catalytic decomposition

0 引言

单组元液体火箭发动机,是一种以单一的推进剂组元作为工质的发动机。相较于传统的双组元发动机,该发动机具有结构简单、可靠性高、推力控制精度高、成本低等特点,可应用于卫星、飞船、空间探测器、导弹弹头、运载火箭等飞行器的姿态控制动力系统^[1-2]。硝酸羟胺(HAN)基推进剂作为一种新型含能离子液体推进剂,通常是由 HAN、燃料以及水等多种物质复配形成的氧燃共存体系,与传统肼类推进剂相比,该推进剂以其优异的能量特性、较低的冰点温度以及良好的贮存安全性等特点,被认为是新一代单组元液体火箭发动机的一种理想燃料^[3]。

HAN 基单组元液体火箭发动机的工作过程中,推进剂首先通过燃料供给装置进入催化床,并在床内与催化剂颗粒接触,发生催化分解与燃烧现象,产生高温气体,最终通过喷管排出产生推力。因此,催化剂的筛选与制备以及 HAN 基推进剂在催化剂表面的分解燃烧过程将直接影响发动机的比冲性能和工作寿命。为促进 HAN 基推进剂的应用,国内外学者在该领域进行了一定的研究工作^[4-10]。

在催化剂的筛选与制备研究过程中,分别研究了铱^[11-12]、铂^[13]、铈^[14]等贵金属对 HAN 的催化效应,研究结果表明铱基催化剂能有效促进 HAN 基单元推进剂的分解。对于 HAN 的催化分解反应机理及动力学,Chang 基于稳态假设,提出了一套 HAN 与燃料相互反应作用的简化动力学模型,并通过理论计

算获得了亚硝酸(HNO_2)和羟胺离子(NH_3OH^+)的产成速率^[15]。研究结果表明, HNO_2 是 HAN 催化分解反应的重要产物,其产成速率会对 HAN 基推进剂的分解与燃烧特性产生显著的影响。当提高燃料的浓度或增加氧化反应的速率时, HNO_2 的生成速率会呈现下降趋势。吴珊珊等采用气质联用仪对 HAN 基液体推进剂的催化分解产物进行分析,检测发现其催化分解产物主要为 N_2 、 NO 、 CO_2 、 N_2O 和 H_2O ^[16]。文献[17-18]针对液体推进剂的相变过程,首先提出了基于催化反应实验的一级反应催化相变模型,进而基于高温热解实验数据提出了分段的相变模型,最终拟合获得 HAN 基推进剂的宏观分解反应速率表达式。

综上所述,对于 HAN 基液体推进剂的催化分解燃烧过程主要以实验为主,对于其催化机理的相关研究较少。由于 HAN 分解产物的种类众多,且部分氧化性产物(NO 、 N_2O 等)会与推进剂内其余组分发生相应的化学反应,进而影响推进剂的催化分解过程。虽然通过实验方法可以获得相应的规律及产物分布,但其所用的催化剂都为贵金属,实验成本较高,且对于微观结构难以精确控制。随着量子化学计算方法和计算机技术的发展,可采用量子化学算法获得相应的催化分解燃烧微观机制,获得分解反应进程中的产物分布。另外在一些理论研究中,大多针对单个 HAN 分子的催化分解机理进行研究,而在真实发动机启动过程中,HAN 基推进剂是以液态的形式与催化剂接触并开始发生分解反应。因

此本文将以 HAN 双分子缔合结构模拟液态 HAN 中分子间作用力的影响,利用量子化学计算方法,研究 HAN 双分子缔合结构在 Ir 表面上的初始催化反应机理,获得 HAN 缔合结构的初始分解反应路径及能垒。为 HAN 基推进剂和催化剂体系的研制以及 HAN 基单组元液体火箭发动机燃烧室设计提供理论依据。

1 计算方法

利用从头算算法 (*Ab Initio*) 中的组合方法 Gaussian-4 (G4)^[19] 对硝酸羟胺及其双分子缔合形态进行结构和能量进行计算。该方法是建立在 *ab initio* 分子轨道理论的基础之上,计算中的基本能量是通过 MP4/6-31G(*d*) 后自洽场计算获得的。其次,以基本能量的基准,采用较低级别的 *Ab Initio* 计算方法进行外推计算,在计算过程中通过加入一系列的能量修正值,来模拟较大基组下 CCSD(T) 方法的能量计算值。通过 G4 方法计算获得的各分子能量的平均误差可控制在 0.83 kcal/mol 以内^[19]。通过 G4 方法进行计算可以准确获得相应分子的结构及热力学参数(焓、熵、吉布斯自由能等)。计算过程由 Gaussian09 程序^[20] 完成。

对于催化剂结构及相应催化反应机理的计算,应用具有广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数来计算交换相关能量,利用该方法计算获得的常见分子的原子化能与实验值的平均误差小于 8%,能准确预示反应中的分子结构与能量^[21]。电子-离子间的相互作用是利用缀加平面波基组 (PAW)^[22] 展开方法,平面波基组的截断能取值为 450 eV。SCF 自洽迭代的收敛精度为 1.0×10^{-6} eV。对于表面吸附及催化分解反应的模拟过程中,催化剂表面由一个 (4 × 4) 的单元,计算模型为 3 层结构,最底层为固定结构,对催化剂的上面 2 层以及 HAN 分子结构进行优化计算,真空层的取值为 12 Å,此时 *k* 格点选取 2 × 2 × 1。计算过程中采用的收敛准则为应力偏差小于 0.05 eV/Å。对于反应路径中的过渡态结构通过微动弹性带 (NEB) 方法^[23] 进行搜索,该方法主要是利用确定的反应物和产物结构,控制由反应物向产物发展路径中关键结构变化参数,并使剩余体系下能量达到最小值,过渡态结构则为反应路径上能量极大值点处

的结构。上述计算将由 VASP 程序^[24] 完成。

2 结果与讨论

在计算过程中首先通过 G4 方法探究不同构象下的 HAN 分子结构及热力学参数,通过比对焓值与吉布斯自由能,确定稳定的 HAN 分子结构,并以此为基础,确认最为稳定的双 HAN 双分子缔合结构。利用 GGA-PBE 方法对 Ir 的晶格进行优化,并对 Ir 的 3 种晶面能量进行计算,选取合适的晶面进行催化分解反应路径的计算。

在反应路径的计算主要是通过 GGA-PBE 方法探究稳定稳定的 HAN 双分子缔合结构在所取晶面上的稳定吸附结构,通过判断吸附能筛选合适的吸附结构。针对可能存在的吸附结构,探究并优化计算获得解离吸附结构,并最终利用 NEB 方法搜索反应过渡态,构建反应势能面,获得反应能垒参数。

2.1 HAN 结构优化

通过量子化学计算方法 G4 对 HAN 的结构和热力学参数进行计算,获得 HAN 可能存在的稳定构象及相应的热力学参数。计算结果表明, HAN 主要存在有 4 种稳定的构象,各种构象结构如图 1 所示。

其中,构象 1 和构象 3 是通过单个位点的氢键相互作用而结合,构象 1 为 NH₂OH 中的 N 与 HNO₃ 中的 OH 形成氢键, O(4)-H(5) 键长为 1.018 Å, N(6)-H(5) 键长为 1.689 Å, O(4)-H(5)-N(6) 的键角为 173.578°; 构象 3 为 NH₂OH 中的 O 与 HNO₃ 中的 OH 形成氢键, O(4)-H(5) 键长为 1.001 Å, O(7)-H(5) 键长为 1.682 Å, O(4)-H(5)-O(7) 的键角为 171.971°。

构象 2 和构象 4 则是通过双位点的氢键相互作用而结合。在构象 2 中两个氢键分别为 NH₂OH 中的 N 与 HNO₃ 中的 OH 以及 NH₂OH 中的 OH 与 HNO₃ 中的 O(3), 其中 N 与 OH 所形成的氢键键长和键角分别为 1.034 Å、1.625 Å 和 178.706°, O(3) 与 OH 所形成的氢键键长和键角分别为 1.902 Å、0.973 Å 和 157.38°; 而在构象 4 中所产生的氢键分别为 NH₂OH 中的 NH₂ 基团与 HNO₃ 中的 O(3) 以及 NH₂OH 中的 O(9) 与 HNO₃ 中的 OH, 其中 NH₂ 与 O(3) 所形成的氢键键长和键角分别为 2.182 Å、1.021 Å 和 146.792°, O(9) 与 OH 所形成的氢键键长和键角分别为 1.001 Å、1.677 Å 和 173.418°。

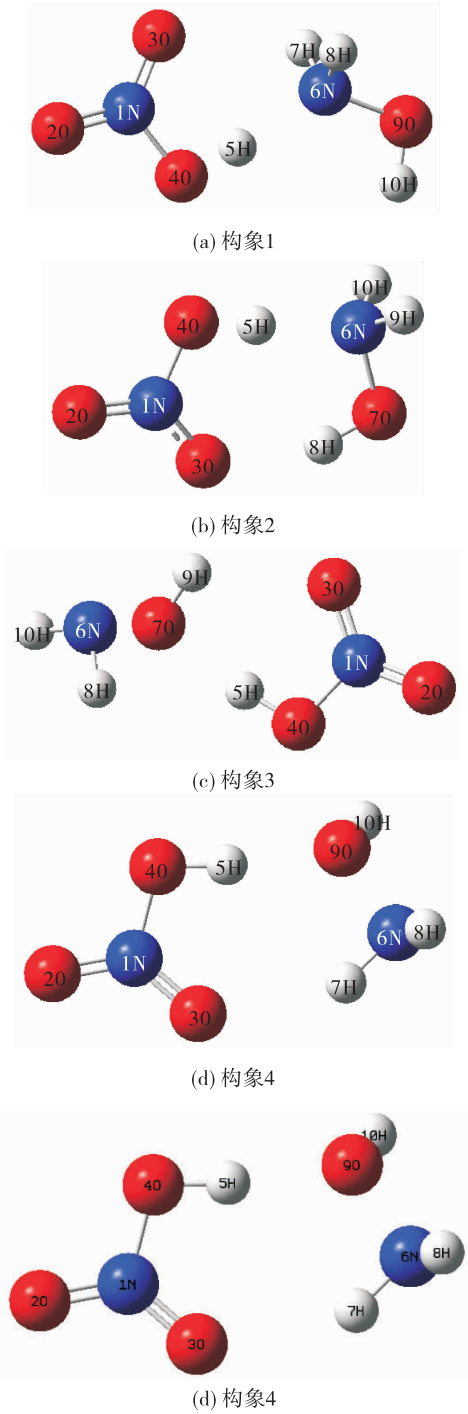


图 1 HAN 分子主要存在的 4 种构象
Fig. 1 Four main conformations of HAN molecular

在标准状态和 298. 15 K 温度下相应的各构象热力学参数如表 1 所示。对比不同构象的标准生成焓(ΔH)和吉布斯自由能(ΔG)可知,构象 2 的能量最低,其结构最为稳定。对于 HAN 而言, NH_2OH 中的 NH_2 基团与 HNO_3 中的 OH 基团所形成的氢键更为稳定,而双氢键相互作用的结构比单氢键相互作用

用的结构稳定。

以构象 2 的结构为基础构建 HAN 双分子缔合结构,优化获得的结构如图 2 所示,图中虚线为氢键连接。由图可知,在双分子缔合结构中,HAN 主要是由 NH_3OH^+ 和 NO_3^- 所组成, HNO_3 中 OH 基团的键长增加,由单分子结构中的 1. 034 Å 增加至约 1. 75 Å,而 H 与 NH_2 基团中 N 的键长则减小至约 1. 05 Å。在体系中 NH_3OH^+ 与 NO_3^- 分别由单点位和双点位氢键作用,其中有一个 NO_3^- 中的 $\text{O}(4)$ 上存在 2 个氢键,而这两个氢键的键长分别为 1. 657 Å 和 1. 687 Å,小于其余氢键的键长。该缔合结构的标准生成焓和吉布斯自由能分别为 - 528. 24 kJ/mol 和 - 681. 67 kJ/mol。

表 1 标准状态和 298. 15 K 温度下 4 种构象 HAN 的热力学参数
Tab. 1 Thermodynamic parameters of four conformations of HAN at 298. 15 K and standard state

热力学参数	构象 1	构象 2	构象 3	构象 4
$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 217. 85	- 231. 10	- 207. 96	- 214. 70
$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 328. 50	- 336. 58	- 318. 39	- 323. 46
$S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	371. 11	353. 77	370. 41	364. 79

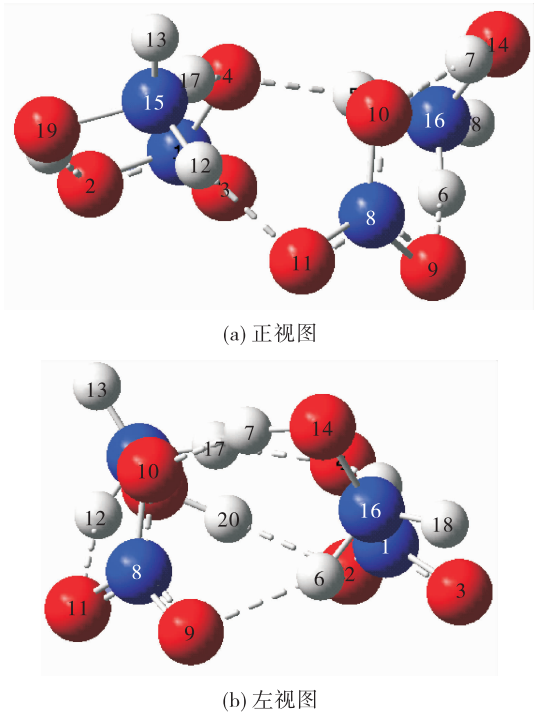


图 2 HAN 双分子缔合结构
Fig. 2 HAN bimolecular association structure

2.2 化学吸附计算

通过对 Ir 晶格进行优化计算,其主要为面心立方结构,其晶格边长为 3.873 Å,主要可形成 Ir(100)、Ir(110)和 Ir(111)3种晶面结构,其表面能量分别为 -16.22 eV、-17.51 eV 和 -4.63 eV。对比3种晶面能量可知,Ir 表面最为稳定的晶面为 Ir(100)和 Ir(110)2种。本文将对 HAN 双分子缔合结构在 Ir(100)面上的初始分解机理进行研究。

通过对 HAN 双分子缔合结构在 Ir(100)面上的吸附结构优化,发现其总共存在有3种吸附结构,如图3所示。计算结果表明,HAN 双分子缔合结构既可以通过其中 NH₂OH 基团内的 H 与表面的 Ir 之间的键合作用而发生吸附(构型1),也可以通过 NH₃OH⁺ 和 NO₃⁻ 中的 O 在催化剂表面与 Ir 发生键合作用而形成相对比较稳定的吸附复合物(构型2和3)。在氢键作用的吸附结构中,HAN 双分子缔合结构基本无明显变化,部分 O-H 键和 N-H 键键长出现小幅增加,分别由 0.996 Å 和 1.019 Å 增加至 1.021 Å 和 1.044 Å。

而对于由 O 和 Ir 键合作用而成的吸附结构中,主要为体系中的 O 与 Ir 发生键合,但含有双氢键的 NO₃⁻ 基团(基团4)及其所组成的 HAN 分子不会发生键合作用。由图3(b)可知,在构型2中处于吸附状态的 NH₃OH⁺ 基团(基团1)内的 O 与 Ir 发生键合作用,增加了 O-H 的键长,使得该 H 向左侧 NO₃⁻ 基团(基团2)中的1个 O 靠近,并形成 HNO₃,而基团1则以 NH₃O 的分子结构吸附于 Ir(100)面上;基团2与另一 HAN 分子中 NH₃OH⁺ (基团3)之间 O-H 键的键长增加显著。

由图3(c)可知,在构型3中是由1个 HAN 分子中的 NO₃⁻ 基团(基团2)内的2个 O 分别与 Ir 发生键合作用,增加了其内部 N-O 键的键长以及与 NH₃OH⁺ 基团(基团1)之间 O-H 键的键长,同时由基团1和2所组成的 HAN 分子由双点位氢键变为单点位氢键,该氢键是由基团1中的 OH 基团与基团2中的 O 形成。此外,基团2与另一个 HAN 分子中 NH₃OH⁺ 基团(基团3)之间 O-H 键的键长也出现了明显的增加,这与构型2中结果相一致,说明当存在 O 吸附结构时,会使得 HAN 缔合结构弱化,缔合结构中两个 HAN 分子间作用力减小。

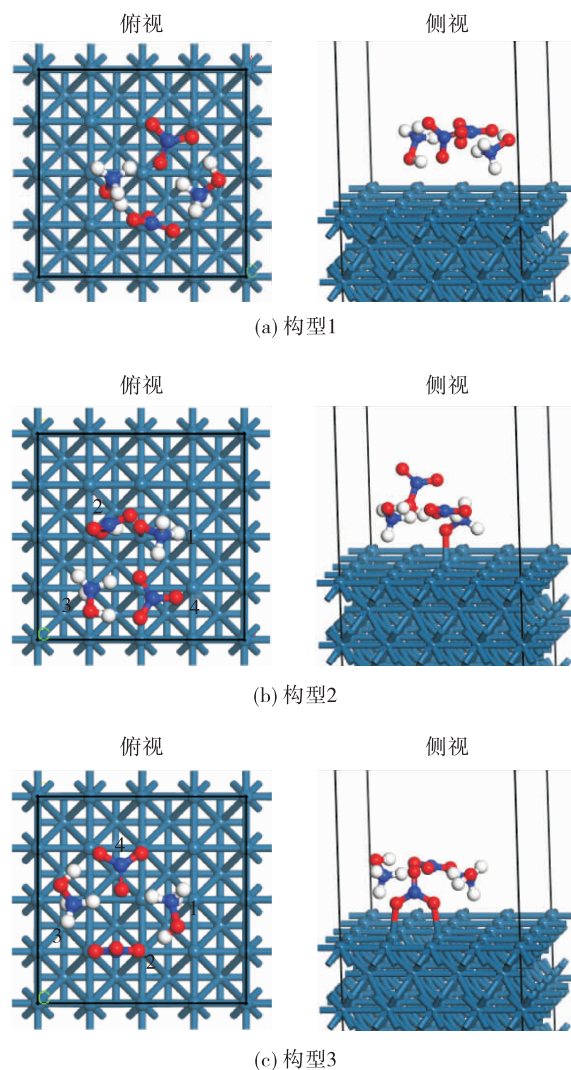


图3 HAN 双分子缔合结构在 Ir(100) 面上的吸附结构

Fig.3 Adsorption structure of HAN bimolecular association structure on Ir (100) surface

通过对获得的吸附构型下的吸附能进行计算,以此来判断不同吸附构型的稳定性,吸附能的计算公式为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{HAN/Ir}} - E_{\text{HAN}} - E_{\text{Ir}}$$

式中: $E_{\text{HAN/Ir}}$ 为吸附复合物的总能量; E_{HAN} 和 E_{Ir} 分别为 HAN 双分子缔合结构的总能量以及 Ir(100)表面所在超晶胞的总能。计算结果表明,3种吸附结构的吸附能分别为 -1.12、-1.64、-2.15 eV,数值均小于0,因此所有的分子吸附过程均为放热反应,表明 HAN 双分子缔合结构在 Ir 表面的吸附构型都是热力学上有利的吸附构型。计算获得的吸附能的绝对值越大,说明其相应的吸附构型更为稳定。通过对比3种吸附能可以发现,H 与 Ir 键合作用下

吸附结构(构型1)的稳定性最弱。当 NO_3^- 中2个O在催化剂表面与Ir发生键合作用时(构型3),此时形成的吸附结构最为稳定。因此,认为HAN双分子缔合结构在Ir(100)面上的主要存在的吸附结构为分子中O与Ir键合作用而成的结构(构型2和3)。

2.3 催化分解反应路径

根据2.2节中计算获得的稳定吸附结构,对HAN双分子缔合结构在Ir(100)面上的催化分解反应机理开展研究,针对构型2和构型3两种吸附结构进行计算,获得的了两种结构催化分解的过渡态结构和解离吸附构型,如图4和图5所示。

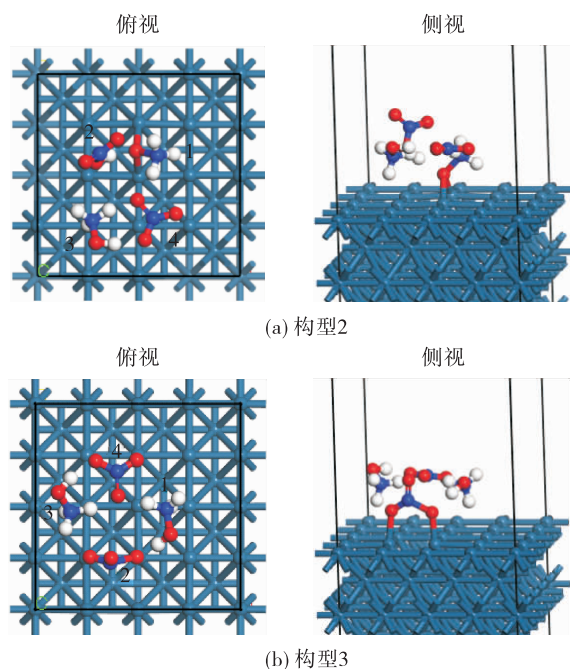


图4 HAN双分子缔合结构在Ir(100)面上的催化分解反应过渡态结构

Fig. 4 Transition state structure of the HAN bimolecular association structure on Ir (100) surface in the catalytic decomposition reaction

对比过渡态结构与反应物结构可知,在构型2中,其分解的初始路径主要是与Ir发生键合的 NH_3OH^+ 基团(基团1)中O-N键的断裂,在其分解反应过渡态结构下,O-N键的键长与吸附结构相比出现小幅增加,由吸附结构下的 1.43 \AA 增加至 1.68 \AA 。

由构型3的过渡态结构可知,其分解过程主要为吸附于Ir表面的 NO_3^- 基团(基团2)的分解,相较

于吸附构型,在过渡态结构中,基团中的N原子位置向缔合分子结构外侧出现小幅偏移,靠近 NH_3OH^+ 基团(基团1)的N-O键的键长出现一定幅度的增加,由吸附结构下的 1.31 \AA 增加至 1.64 \AA 。

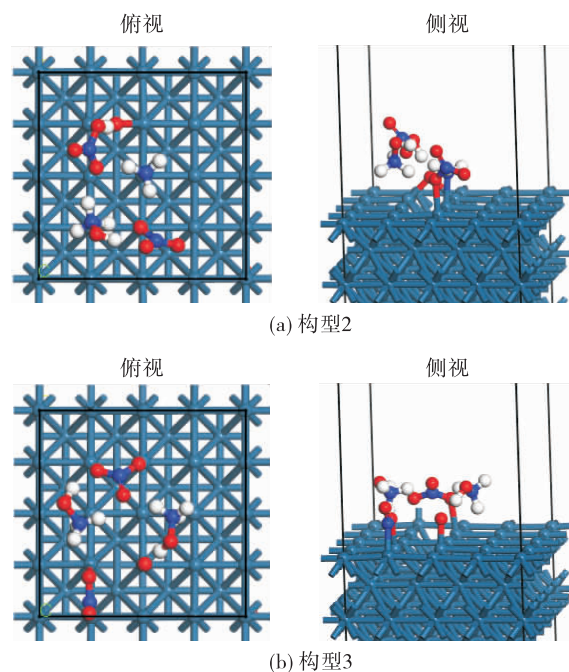


图5 HAN双分子缔合结构在Ir(100)面上的解离吸附结构
Fig. 5 Dissociation adsorption structure of HAN bimolecular association structure on Ir (100) surface

在经历过渡态之后,2种吸附构型下的分子结构将达到解离吸附结构。构型2的解离吸附复合物来自于 NH_3OH^+ 基团中O-N键的断裂,生成O和 NH_3 ,2个生成物同时吸附于晶面上。此外分解所生成的O与临近的 HNO_3 基团中的H形成氢键,键长为 1.42 \AA ;在吸附构型中未发生吸附的HAN分子结构无明显变化,但其中 NO_3^- 基团内的一个O与Ir发生键合作用,该分子在Ir(100)面上出现吸附。

对于构型3的分解产物结构,主要是由于与Ir发生键合作用的 NO_3^- 基团中N-O键的断裂,形成 NO_2 和O,分解产物同时吸附于Ir(100)面上。在经历过渡态之后,未发生分解反应的HAN分子会逐渐向晶面靠近,其内部 NO_3^- 基团中的O会与晶面上的Ir发生键合作用,并吸附在Ir(100)面上。

根据反应过渡态的分子结构,可以确定HAN双分子缔合结构在Ir(100)面上的催化分解反应的能量及反应热,如图6所示。

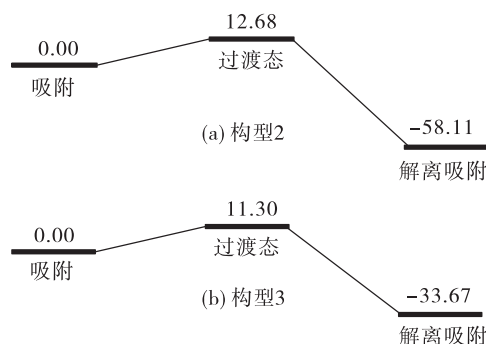


图 6 HAN 双分子缔合结构催化分解能垒 (kcal/mol)

Fig. 6 Energy barrier catalytic decomposition of HAN bimolecular association (kcal/mol)

由图可知, HAN 双分子缔合结构的催化分解主要为放热反应, 由于反应过程中均为 N-O 键发生断裂而出现分解, 因此 2 个反应的能垒大体相当, 对于 NH_3OH^+ 的催化分解 (构型 2 反应路径), 其反应能垒较高, 为 12.68 kcal/mol。而对于构型 3 的分解, 其反应能垒相对较低, 为 11.30 kcal/mol。由于 2 个反应的能垒相近, 因此这两条反应路径在催化分解反应过程中会同时发生。

3 结论

采用第一性原理计算方法研究了 HAN 双分子缔合结构在 Ir(100) 面上的催化分解反应机理, 计算结果表明:

1) 在 Ir(100) 面上, HAN 双分子缔合结构主要存在有 3 种吸附结构, 其中最为稳定的结构主要为分子中的 O 与 Ir 的键合作用, 其吸附能分别为 -1.64 eV 和 -2.15 eV。

2) HAN 双分子缔合结构在 Ir(100) 面上的分解反应过程存在有分解先后顺序, 不含有双氢键的 HAN 分子会率先发生分解反应。对于羟胺吸附构型, 其分解产物主要为 NH_3 、OH 和 NO_3 , 而对于硝酸分解主要产物为 NH_3OH 、 NO_2 和 O。

3) HAN 双分子缔合结构的催化分解均为放热反应, 主要为体系中 O-N 键的断裂, NH_3OH^+ 和 O-N 键断裂所需能垒较高, 反应释放能量高。2 个构型下的催化分解能垒分别为 12.68 kcal/mol 和 11.30 kcal/mol, HAN 双分子缔合结构在 Ir(100) 面上的初始催化分解可能同时出现羟胺的分解与硝酸的

分解。

通过相关研究, 可以获得发动机起动阶段推进剂的初始反应机理及反应能垒, 可用于探究推进剂与催化剂体系的极限反应条件, 为 HAN 基推进剂和催化剂体系的研制以及 HAN 基单组元液体火箭发动机燃烧室设计提供理论依据。

参考文献:

- [1] 周汉申. 单组元液体火箭发动机设计与研究[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2009.
- [2] 陈锐达, 刘昌国, 关亮. 国外单组元变推力发动机应用与关键技术[J]. 火箭推进, 2020, 46(2): 1-8.
- [3] CHEN R D, LIU C G, GUAN L. Application and key technologies of foreign monopropellant throttling engine[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(2): 1-8.
- [4] SUN D C, LIU J, XIANG W B. Numerical simulation of the transient process of monopropellant rocket engines[J]. Aerospace Science and Technology, 2020, 103: 105921.
- [5] COURTHÉOUX L, AMARIEI D, ROSSIGNOL S, et al. Thermal and catalytic decomposition of HNF and HAN liquid ionic as propellants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(3/4): 217-225.
- [6] OOMMEN C, RAJARAMAN S, CHANDRU R A, et al. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate monopropellant[C]//Proceedings of International Conference on Chemistry and Chemical Process. [S. l.]: ICCCP, 2011.
- [7] FAETH G M, KARHAN B L, YANYECIC G A. The ignition and combustion of monopropellant droplets[J]. European Review of History, 2013, 20(5): 923-924.
- [8] 史良煜. HAN 基单组元液体推进剂安全特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [9] BANERJEE S, SHETTY S A, GOWRAV M N, et al. Adsorption and decomposition of monopropellant molecule HAN on Pd(100) and Ir(100) surfaces: a DFT study[J]. Surface Science, 2016, 653: 1-10.
- [10] 鲍世国, 公绪滨, 陈艺, 等. 一种 HAN 基单元推进剂及催化分解性能研究[J]. 火箭推进, 2018, 44(2): 39-45.
- [11] BAO S G, GONG X B, CHEN Y, et al. Investigation of a novel HAN-based monopropellant and its catalytic decomposition performance[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(2): 39-45.
- [12] 刘海娃, 胡承云, 叶胜. HAN 基无毒单组元发动机热控研究[J]. 火箭推进, 2020, 46(4): 38-45.

- LIU H W, HU C Y, YE S. Study on thermal control of HAN-based green monopropellant thruster [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(4): 38-45.
- [11] REN X G, WANG A Q, WANG X D, et al. Catalytic decomposition of HAN-based monopropellant at room temperature over Ir/SiO₂ catalyst [C]//Proc. 3rd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion. Poitiers: [s. n.], 2006.
- [12] RENX G, LI M H, WANG A Q, et al. Catalytic decomposition of hydroxyl ammonium nitrate at room temperature [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(1): 1-2.
- [13] SCHMIDT E W, GAVIN D F. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate-based monopropellants: US5485722 [P]. 1996.
- [14] BERG S P, ROVEY J L. Decomposition of monopropellant blends of hydroxylammonium nitrate and imidazole-based ionic liquid fuels [J]. Journal of Propulsion and Power, 2012, 29(1): 125-135.
- [15] CHANG Y. Combustion behavior of HAN-based liquid propellants [D]. Pennsylvania State: The Pennsylvania State University, 2002.
- [16] 吴珊珊, 黄永民. 硝酸羟胺基液体推进剂催化分解产物的气质联用分析 [C]//中国化学会第八届全国化学推进剂学术会议, [S. l.]: 中国化学会, 2017.
- [17] 金东洙. HAN 基单组元发动机仿真模型研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [18] SUN D C, XIANG W B. Simplified numerical simulation model for hydroxyl ammonium nitrate-based monopropellant rocket engines [J]. Aerospace Science and Technology, 2019, 95: 105474.
- [19] CURTISS L A, REDFERN P C, RAGHAVACHARI K. Gaussian-4 theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(8): 084108.
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision B01 [M]. Wallingford CT: Gaussian, Inc, 2010.
- [21] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [22] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [23] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9901-9904.
- [24] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1996, 54(16): 11169-11186.