

文章编号: 1006-9941(2012)01-0132-05

高燃速推进剂用硼氢化物的研究进展

王为强, 薛云娜, 杨建明, 李亚妮, 余秦伟, 梅苏宁, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 对硼氢化物的合成进行了简单介绍, 综述了离子型氢硼酸盐、碳硼烷及其衍生物、金属碳硼烷和硼烷类含能离子液体(盐)作为固体推进剂燃速调节剂研究工作的最新进展。离子型氢硼酸盐与碳硼烷均可较大范围调节固体推进剂的燃速, 但离子型氢硼酸盐合成工艺相对简便、成本较低; 含能离子液体(盐)具有高密度、高能量、钝感及毒性低等特点, 将其应用于推进剂及炸药方面具有良好的发展前景。

关键词: 有机化学; 硼氢化物; 离子型氢硼酸盐; 碳硼烷衍生物; 含能离子液体; 含能燃速催化剂

中图分类号: TJ5; V512; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.031

1 引 言

高燃速推进剂可使固体火箭发动机在短时间内产生较大的推力, 能满足战略、战术导弹的火箭发动机对推进剂燃烧性能的要求。目前, 应用燃速催化剂提高固体推进剂燃速是该领域的主要研究方向^[1-2]。新型高效含能燃速催化剂相对于以往惰性催化剂既能提高推进剂燃速, 又可增强推进剂能量, 已成为当前的研究重点^[3]。

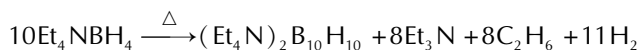
采用硼氢化合物燃速调节剂是使当前固体推进剂获得高燃速性能的一条有效且实用的途径^[4]。硼氢化合物主要包括开笼型的硼烷、闭笼型的离子型氢硼酸盐、碳硼烷及金属碳硼烷等。目前, 对固体推进剂燃速有调节功能的硼氢化合物有多种类型, 研究较多的是具有闭型笼状结构的碳硼烷衍生物和离子型氢硼酸盐; 金属碳硼烷自 20 世纪 60 年代被报道以来得到迅速发展, 在调节固体火箭推进剂燃速方面的应用也有相关的研究报道; 新型硼烷类含能离子液体具有很好的应用前景, 国外已经将其列为高能火箭推进剂研究计划, 但该领域研究尚处于起步阶段。因此, 本文对近年来国内外硼氢化合物类燃速调节剂的研究进行了综述, 并重点对开发硼烷类新型高效含能燃速调节剂进行展望。

收稿日期: 2010-11-26; 修回日期: 2011-03-16

作者简介: 王为强(1983-), 男, 助理工程师, 主要从事催化合成研究。
e-mail: wqwang07611@163.com

2 离子型氢硼酸盐

离子型氢硼酸盐主要是指十氢十硼酸和十二氢十二硼酸的盐类, 它们性能稳定, 毒性较小。对于离子型氢硼酸盐的制备主要基于硼氢化四烷基铵的热解来合成^[5], 随后通过简单的复分解反应或离子交换过程^[6]可制得含不同阳离子(如 Li^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 等)的多氢多硼酸盐。热解反应式如下:



Spielvogel 等^[7]提供了一种在可控条件下热解硼氢化四烷基铵合成氢硼酸盐的新方法, 选择不同的热解温度可得到 B_9H_9^- 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 、 $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^-$ 、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 等多种氢硼酸铵盐, 与 Dunks Process 法^[8]相比该法收率由 30% 明显提高到 80% 以上。制备十氢十硼酸双四烷基铵的工艺如图 1 所示。

Ivanov 等^[9]对十二氢十二硼酸盐的制备方法(如乙硼烷法、氢硼酸盐热解法)进行了较为详细的总结, 在此基础上开发了经济高效的十二氢十二硼酸盐制备工艺, 制备 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的收率约为 80%。同时由于在整个过程中不涉及乙硼烷, 工艺的安全性较好。工艺流程如图 2 所示。

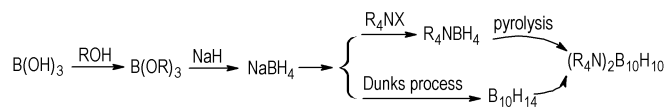


图 1 制备 $(\text{R}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的两种反应流程

Fig. 1 Two methods of preparation of $(\text{R}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

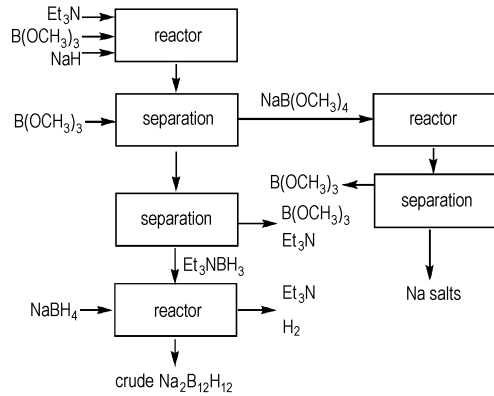


图2 以 NaH 和 $B(OCH_3)_3$ 为原料合成 $Na_2B_{12}H_{12}$ 的反应流程

Fig. 2 Synthesis of $Na_2B_{12}H_{12}$ from NaH and $B(OCH_3)_3$

对于离子型氢硼酸盐在推进剂中的应用,已大量报道使用的是十氢十硼酸盐及其与硝酸盐的共沉淀物,如 $K_2B_{10}H_{10}$ 、 $Cs_2B_{10}H_{10}$ 、 $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$ 、 $Cs_2B_{10}H_{10} \cdot CsNO_3$, 它们能使复合和双基推进剂获得相当高的燃速值,如在丁羟推进剂中采用 $Cs_2B_{10}H_{10}$ 和 KNO_3 的共沉淀物作为氧化剂,可获得 $300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上的高燃速^[10]。十氢十硼酸盐在配方中的加入量较大,约在 15% ~ 26% 之间,这是因为需要借助氢硼酸盐中硼簇破裂放出的大量热能来加速推进剂的燃烧,从而达到调节推进剂燃速的目的。虽然十氢十硼酸盐在配方中的加入量较大,但从合成工艺简便、毒性低等方面来考虑,它比碳硼烷具有一定的优势。

十二氢十二硼酸盐作为助剂,对固体推进剂燃速性能的研究报道较少,陈福泰等^[11]研究了 $[N(C_2H_5)_4]_2B_{12}H_{12}$ 对 NEPE 推进剂(主要组分 RDX、HMX、A P)燃烧性能的影响,结果表明,该物质对 AP 的热分解没有明显的催化作用,但加速了硝胺的热分解,从而提高了 NEPE 推进剂的燃速,且在高压时出现“平台”现象。如催化剂加入量在 1.5% ~ 2% 时, $[N(C_2H_5)_4]_2B_{12}H_{12}$ 与炭黑等组成的复合催化剂使 NEPE 推进剂在 7 MPa 时的燃速比柠檬酸铅催化剂提高了 35.6%。

随着研究的深入,大家把以上两种氢硼酸盐进行卤化(包括氟化、氯化及溴化),如 Casteel W J 等^[12]研究了 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 两种硼氢酸盐在不同酸性介质下直接与 F_2 接触反应的氟化新工艺,制备了一系列含不同氟原子数目的硼氢酸盐。Peryshkov D V 等^[13]总结了十二氟十二硼酸盐的制备工艺,发现先前的制备均是在酸性介质下完成的。在此基础上他们开发了以乙腈为反应介质,往体系中连续通入一定比例的 F_2 和

N_2 的混合气体与十二氢十二硼酸盐反应制备十二氟十二硼酸盐的工艺。同时研究发现氢氟酸和其它质子酸可以终止氟化反应的进行。Drozdova V V 等^[14]将 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 分别与 HCl、HBr、HI 在二氯乙烷中反应生成单、双以及三卤代产物,生成产物的比例取决于卤化氢的用量、反应温度以及反应时间。

卤化后的该类离子具有更为突出的热稳定性和化学稳定性,可用作电解质以及在各种反应中作催化剂组分提高金属阳离子的催化活性,但该种物质应用在调节固体推进剂燃速方面的效能还鲜见报道,不过美国最近公开的专利已显示采用部分氟化和全氟化的硼簇负离子制备的含能离子盐可作为高密度材料来替代推进剂配方中的硼粉、铝粉等组分^[15],但具体数据未提供。

3 碳硼烷及其衍生物

碳硼烷及其衍生物性能稳定,同时易于进行化学改性^[16],可满足许多领域的应用^[17-18]。这类衍生物有异丙基碳硼烷、正丁基碳硼烷和正己基碳硼烷(NHC),它们常温下是液体,这有利于其在推进剂中均匀分布,从而保证燃速的稳定性。当前应用最多的是 NHC,如美国通用动力公司为陆军研制的腹蛇火箭筒就是采用 NHC 作燃速调节剂,使推进剂达到 $144 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高燃速^[19]。

正己基碳硼烷是较高沸点的无色透明液体,在空气中稳定,不自燃、毒性低,可安全地操作使用。其较早开发的合成方法是乙硼烷热解法,该工艺由美国 Callery 化学公司开发,目前美国已经建立了采用乙硼烷热解法大规模生产正己基碳硼烷的生产装置。不过由于该工艺使用剧毒的乙硼烷及其气相裂解反应存在危险性,人们有必要开发其它新的安全高效的制备工艺。W. E. Hill 和 F. A. Johnson 等开发了氢硼酸铵盐热解法,该法以硼氢化钠而不是剧毒的乙硼烷和癸硼烷为起始原料,经硼氢化四烷基铵热解等步骤成功制备了正己基碳硼烷^[10]。

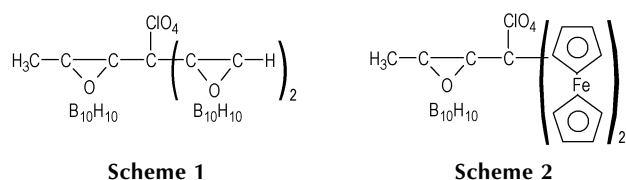
为制备超高燃速调节剂,Hill W E 等^[20]将硝基引入到异丙基碳硼烷,得到的 1-硝基-2-(1-碳硼烷基)丙烯是双基和改性双基推进剂的优良燃速调节剂。最近,林锐彬等^[21]在改性 1-溴甲基碳硼烷时将硝基和叠氮基引入碳硼烷衍生物中,得到的两种新型含能笼型碳硼烷作为固体推进剂燃速调节剂应用时可望弥补由于添加量大而导致推进剂体系能量的损失。

正己基碳硼烷由于在高燃速推进剂配方中具有优良的综合性能,已成为一个大量生产和应用的碳硼烷

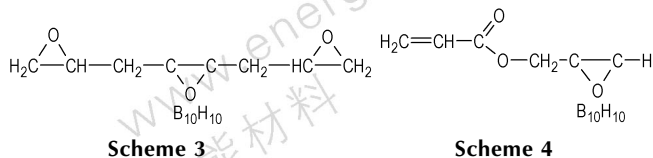
燃速调节剂品种,但由于其具有一定的迁移性,对推进剂的性能可产生负面影响。因此,人们针对该缺点开展了大量的研究工作。

目前,克服液体硼氢化合物燃速调节剂迁移性的主要途径有两种:

(1) 合成带有氧化性基团的固体硼氢化合物,它可以代替部分过氯酸铵使用,从而降低因配方中固体含量的增加对推进剂工艺性能和力学性能的影响。目前所合成的物质主要有甲基碳硼烷基二碳硼烷基甲基过氯酸盐(MTCMP)(Scheme 1),甲基碳硼烷基-二-(二茂铁基)甲基过氯酸盐(CDFMP)(Scheme 2),将其用于高燃速的丁羟推进剂中均可获得高能高燃速。单文刚等^[1]总结了含硼笼基团和 $-ClO_4$ 基团化合物对AP系推进剂燃速的影响,同等条件下NHC、MTCMP、CDFMP可分别使推进剂燃速达到144.78, 203.2, 177.8 $mm \cdot s^{-1}$ 的高燃速。



(2) 合成带活性官能团的碳硼烷衍生物,并通过化学反应将它们连接到粘结剂的高分子链上,或是合成各种含碳硼烷基团的聚合物使其具备粘结功能。这类碳硼烷衍生物主要含有碳碳双键或环氧基^[22]、羟基^[23]等功能基团,可通过与其它含双键单体(如丁二烯类、丙烯酸类)聚合合成具有粘接功能的共聚物或直接作为固化剂使用。典型的该类碳硼烷衍生物有1,2-双(2,3-环氧丙基)(Scheme 3)碳硼烷、丙烯酸碳硼烷基甲酯(CMA)(Scheme 4)^[24]。如某丁羟推进剂用正丁基二茂铁为催化剂(加入量7%),其燃速为30.48 $mm \cdot s^{-1}$ 。而当用1,2-双(2,3-环氧丙基)碳硼烷(加入量0.2%)取代普通环氧固化剂后,燃速增至40.64 $mm \cdot s^{-1}$ ^[10]。



4 金属碳硼烷

如何通过笼外键合生成金属-硼烷配合物以及将金属原子嵌入硼笼、嵌入金属原子的数目以及产物的结构与性能一直是该领域研究的重点^[25-26]。目前人

们已合成出了许多新型结构的碳硼烷金属配合物,但对其应用的研究还大多处于理论阶段。

由于碳硼烷和二茂铁^[27-28]以及其它过渡金属(如铁、铜、钴等)一样,都是推进剂的高效燃速催化剂,为此大家基于这两类物质制备了一些金属碳硼烷类燃速催化剂,主要是双碳硼烷过渡金属络合物(BDCMs),结构见图3。Mishra I B等^[29]合成了一些过渡金属类碳硼烷(如铜基、镍基、铁基),并研究了其作为燃速催化剂的性能。结果发现铁基碳硼烷具有较为理想的燃速调节性能。Nechai G V等^[30-31]研究了铁基BDCMs对推进剂组分燃烧的催化机理,结果表明,BDCMs的热降解温度对其催化组分的燃烧有明显影响,通过对BDCMs进行热分析发现其在300 $^{\circ}C$ 以上有明显降解。另外,当BDCMs在硝化纤维系推进剂组分中的含量为较低浓度时(如1%~2%),其对推进剂燃速的提高影响很小,但当达到5%时,可使得推进剂的燃速由10.4 $mm \cdot s^{-1}$ 大幅提高48.7 $mm \cdot s^{-1}$ 。

Sivaev I B等^[32-33]详细总结了钴基、镍基及铁基的BDCMs及其衍生物的合成方法与化学特性,并指出它们可应用于放射性核素的溶剂萃取、催化剂及生物医学等领域。

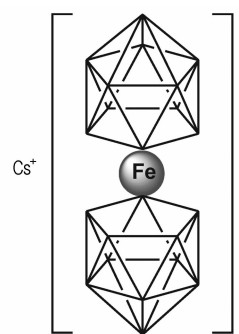


图3 $[(C_2B_9H_{11})_2Fe]Cs$ 盐的结构

Fig. 3 Structure of $[(C_2B_9H_{11})_2Fe]Cs$

5 硼烷类含能离子液体(盐)

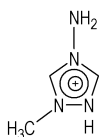
目前,离子液体经过10多年的发展已经有上百种,作为溶剂和电解质已得到较广泛应用,在其它领域的研究也正在积极开展中。

2009年美国空军研究实验室(AFRL)的一份研究报告指出,离子液体由于具有独特的性能,可作为新型推进剂、炸药及弹药使用,并对合成的含能类离子液体作为高精度示范推进剂进行了相应性能表征。李娜等^[34]对含能离子化合物的研究历史、分子设计及其性能进行了综述,并指出含能离子化合物的研究,将拓展

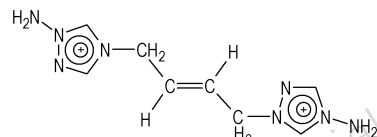
适合于高能钝感发射药、新型含能材料、高能量材料、炸药和推进剂等研究领域。

由于离子液体的可调节性,通过选择适宜的阴、阳离子可进行一些理想结构的设计,从而制备一些离子液体(盐)作为高含能催化剂应用于改性推进剂燃速方面。目前国外已经选用含氮的杂环阳离子与 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 或 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 等氢硼酸离子组合制备了系列的含能离子盐,并研究了其用于推进剂及其添加剂、炸药方面的性能。对于该类含能离子盐的制备,采用的方法一般有复分解反应和酸碱中和成盐两种方法,如Nieuwenhuyzen M等^[35]通过复分解反应将咪唑类阳离子和硼簇阴离子结合制备了系列低熔点离子液体,引入的硼簇负离子有 $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ 、 $[C_2B_9H_{12}]^-$ 、 $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ 、 $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ 。同时研究发现阴离子为 $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ 的离子盐具有较高的热分解温度。

常见的含氮杂环化合物一般有唑类、咪唑类。对于当前一些新型结构的含氮杂环化合物,Keitz^[36]和Weigele等^[37]作了较为详细的报道。为制备性能独特的含能材料,我们可将三唑、四唑以及四咪唑等富氮化合物与硼笼基团结合制备含能离子盐达到此目的。如Shackelford S A等^[38-39]采用新工艺将多种不饱和的含氮高能杂环阳离子与 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[CB_{11}H_{12}]^-$ 结合制备了系列杂环碳硼烷离子盐。该类物质具有高能、高密度的特点,可用作高密度推进剂燃料及燃料助剂。采用的含氮杂环主要为三唑类化合物(Scheme 5、Scheme 6)。



Scheme 5



Scheme 6

6 结论

几十年来,尽管硼烷化学得到了快速发展,已在生物医学、新材料、分子器件等新兴领域取得了一定成绩,但近十几年有关硼氢化物作为固体推进剂燃速调节剂的有关研究报告相对较少,因此如何把当前研究成果应用到该领域以获得固体推进剂燃速的新突破可作为一个重要的研究方向。另外,继续寻求开发安全高效、低成本的硼氢化合物制备工艺是其大规模应用的前提,也需要加以重视。

参考文献:

- [1] 单文刚,李旭利,李上文. 高燃速推进剂研究进展与展望[J]. 飞航导弹,1996,11: 40-43.
SHAN Wen-gang, LI Xu-li, LI Shang-wen. Progress and prospects of high burning rate propellant[J]. *Cruise Missile*, 1996, 11: 40-43.
- [2] 冉秀伦,杨荣杰. 高燃速推进剂的研制现状分析[J]. 飞航导弹, 2006(9): 44-50.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. Development of high burning rate propellant[J]. *Cruise Missile*, 2006(9): 44-50.
- [3] 欧海峰,卫芝贤. 燃速催化剂在固体推进剂中的应用研究[J]. 科技情报开发与经济, 2006, 16(9): 168-170.
OU Hai-feng, WEI Zhi-xian. Research on the application of the combustion catalyst in the solid propellants[J]. *Sci-Tech Information Development & Economy*, 2006, 16(9): 168-170.
- [4] 郑远洋,王敏文. 高燃速调节剂-多面体硼氢化物[J]. 火炸药, 1989(3): 32-37.
ZHENG Yuan-yang, WANG Min-wen. High burning rate regulator-polyhedral boron hydrides[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1989(3): 32-37.
- [5] Makhlouf J M, Heffeman G T. Method of preparing tetraethylammonium decahydrodecaborates: US 3373202[P]. 1968, 03.
- [6] Sayles D C. Method for preparation of a carboranyl burning rate accelerator precursor: US 4150057[P]. 1979, 04.
- [7] Spielvogel B, Cook K. Method of production of $B_{10}H_{10}^{2-}$ ammonium salts and methods of production $B_{18}H_{22}$: US 2005/0169828 A1[P]. 2005, 08.
- [8] Dunks G B, Ordonez K P. Process for the synthesis of decaborane (14): US 4115521[P]. 1978, 09.
- [9] Ivanov S V, Casas B. Process for producing boranes: US 7718154B2[P]. 2010, 05.
- [10] 唐松青,丁宏勋. 硼氢化合物作为固体推进剂高燃速调节剂的最新进展[J]. 推进技术, 1983(2): 35-51.
TANG Song-qing, DING Hong-xun. Progress of boron hydrides as solid propellant burning rate regulator[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1983(2): 35-51.
- [11] 陈福泰,谭惠民,罗运军. $B_{12}H_{12}[N(C_2H_5)_4]_2$ 对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2000(3): 19-21, 27.
CHEN Fu-tai, TAN Hui-min, LUO Yun-jun. Effect of $B_{12}H_{12}[N(C_2H_5)_4]_2$ on combustion property of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(3): 19-21, 27.
- [12] Casteel W J, Ivanov S V. Process for the fluorination of boron hydrides: US 6781005B1[P]. 2004, 08.
- [13] Peryshkov D V, Popov A A, Strauss S H. Direct perfluorination of $K_2B_{12}H_{12}$ in acetonitrile occurs at the gas bubble-solution interface and is inhibited by HF. Experimental and DFT study of inhibition by protic acids and soft, polarizable anions[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 18393-18403.
- [14] Drozdova V V, Zhizhin K Y, Malinina E A, et al. Reaction of the closo-decaborate anion $B_{10}H_{10}^{2-}$ with dichloroethane in the presence of hydrogen halides[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 52(7): 996-1001.
- [15] Shackelford S A. Heterocyclic salts of HBS & HCS: US 7521564B1[P]. 2009, 04.
- [16] Valliant J F, Guenther K J, King A S, et al. The medicinal chemistry of carboranes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 232: 173-230.

- [17] Parrott M C, Marchington E B, Valliant J F, et al. Synthesis and properties of carborane-functionalized aliphatic polyester dendrimers[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12081–12089.
- [18] Grimes R N. Boron clusters come of age[J]. *Journal of Chemical Education*, 2004, 81(5): 658–672.
- [19] 唐松青, 丁宏勋. 丁羟推进剂的高效燃速催化剂[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(1): 8–11.
TANG Song-qing, DING Hong-xun. High efficient burning-rate catalysts in htpb propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(1): 8–11.
- [20] Hill W E. Fast burning double-base propellant: US 3791893 [P]. 1974, 02.
- [21] 林锐彬, 李战雄. 含能笼型碳硼烷衍生物的合成及其热性能[J]. 合成化学, 2010, 18(2): 229–231.
LIN Rui-bin, LI Zhan-xiong. Synthesis and thermal property of energetic caged-carborane derivatives[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2010, 18(2): 229–231.
- [22] Barnes R L, Grafstein D. High temperature bis(epoxyalkyl) carborane adhesives: US 3669993 [P]. 1972, 06.
- [23] Adolph H G, Nock L A. Copolyformals of 1,2-bis(2-hydroxyethyl)-1,2-dicarbadodecaborane and polynitroalkyl diols: US H000786 [P]. 1990, 06.
- [24] 单文刚, 孙铁刚, 张国东. 碳硼烷衍生物对固体推进剂燃烧性能影响研究[J]. 固体火箭技术, 1995, 18(3): 24–26.
SHAN Wen-gang, SUN Tie-gang, ZHANG Guo-dong. Effects of carborane derivatives on the combustion of solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(3): 24–26.
- [25] 古林莎·果依其巴依, 张锐, 燕红. 含碳硼烷金属有机化学研究进展[J]. 无机化学学报, 2010, 26(5): 733–743.
Gulinsa Guoyiqibayi, ZHANG Rui, YAN Hong. Recent development on organometallic chemistry containing carborane ligand[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(5): 733–743.
- [26] 聂永, 陈海艳, 苗金玲. 闭式硼烷 $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ 的反应性及其衍生物的应用研究进展[J]. 有机化学, 2009, 29(6): 822–834.
NIE Yong, CHEN Hai-yan, MIAO Jin-ling. Advances in the chemistry and applications of the borane anion $closo-[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(6): 822–834.
- [27] Vuga S M. Effects of liquid burn rate catalysts on rheological properties of high-energy composite propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 293–298.
- [28] 张仁, 李建华, 翁武军. 二茂铁燃速催化剂的发展状况[J]. 推进技术, 1994(3): 62–65.
ZHANG Ren, LI Jia-hua, WENG Wu-jun. Development of ferrocene burning rate catalysts[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994(3): 62–65.
- [29] Mishra I B, Merrill C I. Study of metallocarboranes as combustion modifiers[J]. *JANNAF Propulsion Meeting*, 1981, 1: 253–285.
- [30] Nechai G V, Sokolovskii F S, Chuiko S V. Catalytic effect of bis(carbollyl) complexes of metals on the combustion of condensed systems[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 3(3): 458–468.
- [31] Chuiko S V, Sokolovskii F S. Effect of small additives on the combustion of composite solid propellants [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 3(6): 926–935.
- [32] Sivaev I B, Bregadze V I. Chemistry of cobalt bis(dicarbollides). A review [J]. *Collect Czech Chem Commun*, 1999, 64: 783–801.
- [33] Sivaev I B, Bregadze V I. Chemistry of nickel and iron bis(dicarbollides). A review [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000, 614–615: 27–36.
- [34] 李娜, 柴春鹏, 甘志勇, 等. 含能离子化合物的分子设计与性能研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 467–475.
LI Na, CHAI Chun-peng, GAN Zhi-yong, et al. Review on molecular design and performance of energetic ionic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 467–475.
- [35] Nieuwenhuyzen M, Seddon K R, Teixidor F. Ionic liquids containing boron cluster anions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(3): 889–901.
- [36] Keitz P F, Jahangir A, Lopez-Tapia F J, et al. Substituted aryl amides as IP antagonists: US 7279498B2 [P]. 2007, 10.
- [37] Weigele M, Luke G P, Sawyer T K, et al. Novel heterocycles: US 2002/0103161A1 [P]. 2002, 08.
- [38] Shackelford S A, Belletire J L, Boat J A. Bridged heterocyclium dicationic closo-icosahedral perfluoroborane, borane, and carborane salts via aqueous, open-air benchtop synthesis[J]. *Org Lett*, 2010, 12(12): 2714–2717.
- [39] Shackelford S A, Belletire J L, Boat J A. Pairing heterocyclic cations with closo-icosahedral borane and carborane anions. i. benchtop aqueous synthesis of binary triazolium and imidazolium salts with limited water solubility [J]. *Organic Letters*, 2009, 11(12): 2623–2626.

A Review of Boron Hydrides Used in High Burning Rate Propellant

WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, YANG Jian-ming, LI Ya-ni, YU Qin-wei, MEI Su-ning, Lü Jian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The synthesis of boron hydrides were briefly reviewed, and latest study as solid propellant burning rate catalyst were summarized. Ionic borohydride salt and carborane can respectively regulate solid propellant burning rate in large ranges, but the synthesis process of ionic borohydride salt is relatively simple and low cost. With high density, high energy, insensitive and low toxicity, energetic ionic liquids (salt) has good prospects in propellants and explosives.

Key words: organic chemistry; boron hydride; ionic borohydride salt; carborane derivative; energetic ionic liquid; energetic burning rate catalyst

CLC number: TJ5; V512; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.031