

文章编号:1006-9941(2020)12-1200-11

硝酸羟胺基绿色推进剂研究进展

鲍立荣^{1,2,3},汪辉^{1,2,3},陈永义^{1,2,3},张伟^{1,2,3},张晓军⁴,黄寅生^{2,3},沈瑞琪^{1,2,3},叶迎华^{1,2,3}

(1. 南京理工大学空间推进技术研究所, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094; 3. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 4. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 硝酸羟胺(HAN)基推进剂具有能量高、安全钝感和燃烧产物绿色无毒等优点,在推进系统连续启动和推力调节等操作方面具有一定优势。综述了HAN基液体推进剂、HAN基凝胶推进剂和HAN基固体推进剂的配方组成、分解特性、点火燃烧性能及相关的应用技术状况。提出了今后的研究重点:制备HAN基液体推进剂用高性能催化剂床,同时发展电点火为可靠点火方式;改善HAN基凝胶推进剂点火性能,加快工程化应用;探究HAN基固体推进剂燃熄可控机理,突破大规模推进系统应用瓶颈。

关键词: 硝酸羟胺(HAN)基推进剂;配方组成;分解特性;点火燃烧性能;研究进展

中图分类号: TJ55; V511

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020100

1 引言

近年来,伴随着各国对航天和军事技术领域发展的不断深入,高能钝感、低特征信号及绿色无害型推进剂已成为各国的研究热点^[1-3]。此外各国也正积极发展可控推进技术,要求为微小卫星和导弹武器等提供动力源的推进系统可实现连续启动和推力调节等操作^[4]。在克服航天应用中占主导地位的肼类液体推进剂的比冲低、易燃易爆、毒性大等缺点,同时满足推进系统推力可控且安全可靠、推进剂密度比冲高以及环境友好等发展需求的前提下,硝酸羟胺(HAN)基绿色推进剂成为空间飞行器动力可控来源的研究重点^[5],有望满足推进系统快速响应和低成本发展的需求,进一步为提高微小卫星和武器装备的动力可控和快速机动提供技术支撑^[6]。

作为可替代肼类液体推进剂的绿色高能燃料,HAN因为能量大、密度高以及毒性小等优势引起研究人员的广泛关注。当前HAN基液体推进剂的研究已较为成熟,其在点火、稳定性以及比冲等各方面的性能已经能够达到应用水平。研究人员在HAN基液体推进剂的研究基础上改变推进剂的状态,逐步发展出HAN基凝胶推进剂和HAN基固体推进剂。HAN基凝胶推进剂具有能量较高和产气量大的特点,并且通过改变水的含量可调节推进剂的能量和燃速。2005年至今,研究人员已设计出多种HAN基固体推进剂配方,通过对配比的改进和功能组分的引入使推进剂的氧/燃比达到最优,推进剂对电压的响应能力和燃烧性能因此获得提高,此外其电刺激可控制燃烧的特性在可控推进技术领域展现出应用前景^[7]。

目前,HAN基液体推进剂在发生热催化分解时易造成催化剂床失活,HAN基凝胶推进剂点火存在困难,而且关于HAN基固体推进剂燃烧可控机理的研究甚少,上述这些问题严重限制了HAN基推进剂的应用。为了进一步加强对HAN基推进剂的研究,拓展其应用范围,对近年来HAN基推进剂的相关研究进展进行了总结,梳理和介绍了典型HAN基推进剂的配方组成、分解特性、点火燃烧性能以及其应用技术方面的研究结果,对HAN基推进剂的发展方向进行了展望,以期今后相关的研究提供参考。

收稿日期: 2020-04-20; 修回日期: 2020-07-13

网络出版日期: 2020-08-06

基金项目: 中央高校基本科研业务专项(30919012102)和西安近代化学研究所开放合作创新基金(SYJJ17,SYJJ200314)

作者简介: 鲍立荣(1993-),男,博士研究生,主要从事电化学推进技术研究。e-mail:blr1216@njust.edu.cn

通信联系人: 张伟(1986-),男,副研究员,主要从事先进推进技术及先进火工品技术研究。e-mail:wzhang@njust.edu.cn

黄寅生(1962-),男,教授,主要从事含能材料的点火与起爆技术及爆破器材与爆炸应用技术研究。e-mail:huangyinsheng@sina.com

引用本文: 鲍立荣,汪辉,陈永义,等. 硝酸羟胺基绿色推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(12):1200-1210.

BAO Li-rong, WANG Hui, CHEN Yong-yi, et al. Review on Hydroxylammonium Nitrate Based Green Propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12):1200-1210.

2 HAN基推进剂配方组成

HAN由具有还原性的 NH_2OH^+ 和氧化性的 NO_2^- 组成,毒性较肼低,无毒性蒸气产生。但是HAN晶体极不稳定,与硝酸铵(AN)一样具有较强的吸湿性,会因为空气中迅速吸湿而潮解成液体,因此HAN通常以水溶液形式存在。为了提高HAN水溶液

的能量特性和扩大其应用范围,研究人员以HAN水溶液为HAN基推进剂的主要原料成分,在其中引入可相容的燃料(如醇类、甘氨酸等)形成HAN基液体推进剂;添加高分子胶凝剂(如聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠盐等)形成HAN基凝胶推进剂;混合高分子黏结剂(如聚乙烯醇等)和交联剂(如硼酸等)形成HAN基固体推进剂。典型HAN基推进剂的配方组成和性能列于表1。

表1 典型HAN基推进剂的配方组成和性能

Table 1 Formula composition and performance of typical HAN-based propellants

samples	mass fraction/%	density /g·cm ⁻³	specific impulse /s	adiabatic flame temperature/°C	
HAN-liquid propellant ^[8-9]	LP1846	HAN/TEAN/H ₂ O (60.8/19.2/20.0)	1.43	262	1898
	HANGLY26	HAN/GLY/H ₂ O (26% H ₂ O)	1.33	200	1100
	AF-315E	HAN/HEHN/H ₂ O (44.5/44.5/11)	1.53	268	1884
	SHP163	HAN/AN/MeOH/H ₂ O (73.6/16.3/3.9/6.2)	1.40	276	2128
HAN-gel propellant ^[11]	HAN/PVA	HAN/PVA/H ₂ O (59.2/10.8/30)	1.46	196	1398
HAN-solid propellant ^[13-14]	HIPEP	HAN/AN/PVA/HB (79.56/4.19/14.25/2)	>1.5	245	2296
	ANAV	HAN/AN/PVA/HB/Al (28% Al)		265	-

HAN基液体推进剂的研究开始于20世纪70年代,其通常由HAN、燃料和水组成,常用的燃料有甲醇(MeOH)、硝酸三乙醇胺(TEAN)、甘氨酸(GLY)以及硝酸羟乙基肼(HEHN)等^[8-9]。HAN在推进剂的燃烧过程中发挥强氧化剂的作用,燃料则用于提高推进剂的比冲和绝热火焰温度。典型的HAN基液体推进剂的配方组成有:LP1846(HAN/TEAN/H₂O)、HAN-GLY26(HAN/GLY/H₂O)、AF-315E(HAN/HEHN/H₂O)以及SHP163(HAN/AN/MeOH/H₂O)等。HAN基液体推进剂保持了HAN水溶液良好的物理化学特性,与肼和二硝酰胺铵(ADN)基液体推进剂相比,具有密度比冲高、冰点低以及毒性小等优势,具有广阔的应用前景^[10]。

但是HAN基液体推进剂的稳定性差,对火源敏感易燃,造成HAN基液体推进剂运输和储存的困难,研究人员利用高分子胶凝剂将HAN水溶液凝胶化形成HAN基凝胶推进剂,保证了推进剂具有一定的结构和功能,可稳定存在。考虑到与HAN水溶液的相容性,HAN基凝胶推进剂中使用的胶凝剂为含有大量—OH基团的高分子物质,如水溶性聚乙烯醇(PVA)或羧甲基纤维素钠盐(CMCNa)等^[11-12]。例如,HAN/PVA体系的凝胶推进剂与HAN水溶液相比仍然具有较高的能量,燃烧性能相当,产气量大并且方便了推进系统装药,但使用传统烟火药点火会造成HAN基凝胶推进剂

点火困难。

考虑到HAN基凝胶推进剂在点火方式上的困难,同时根据HAN在电作用刺激下能产生反应,国外研究人员在HAN基凝胶推进剂的基础上添加交联剂,固化后得到HAN基固体推进剂^[13]。高性能电控推进剂(HIPEP)是常见的HAN基固体推进剂^[14],推进剂主要由主氧化剂HAN、副氧化剂AN、黏结剂PVA以及交联剂硼酸(HB)组成。此外,研究人员还通过添加其他功能助剂得到了高性能的新一代HAN基固体推进剂:金属粉的添加提高了推进剂的比冲和火焰温度(如含铝HAN基固体推进剂-ANAV);糖类化合物的添加可调节推进剂的力学或弹道性能^[15];5-氨基四唑(5-ATZ)的添加可改善高燃烧温度下推进剂抗相变的能力^[16]。该类型推进剂在无需点火药作用的情况下可通过控制电压实现推进剂在一定压强下(低于1.4 MPa)的可控点火和熄火,具备燃烧过程可控、燃速可调、推力可变的特点。同时推进剂燃烧后的产物气体洁净(CO₂、CO、H₂O和N₂等),安全性能远优于目前常规固体推进剂,满足推进剂绿色化发展要求。

3 HAN基推进剂分解特性和点火燃烧性能

3.1 HAN基推进剂分解特性

3.1.1 分解模式总结与分析

作为HAN基推进剂配方中的共有成分,HAN水

溶液的分解模式决定了HAN基推进剂的分解特性和点火燃烧性能。根据分解方式的不同,HAN水溶液的分解模式主要分为热分解^[17-18]和电化学分解^[19-20],如图1所示。HAN水溶液的经典热分解机理认为其热分解主要经历3个步骤(图1a):(1)水的吸热蒸发;(2)HAN在发生质子转移后产生NH₂OH和HNO₃;(3)HONO和HNO在热解后生成N₂O、N₂和H₂O等产物。与热分解不同,HAN水溶液中的水直接参与了HAN的电化学分解(图1b):(1)水电解产生O₂和H⁺;(2)HAN与H⁺在电作用下生成NH₂OH、HNO₃、O₂以及H₂。尽管在上述两种不同分解方式下,HAN水溶液在初始分解阶段均分解产生NH₂OH和HNO₃,但由于外界激励方式的不同,水是否参与HAN溶液的分解反应使得其反应历程存在差异。在热作用下,水在蒸发后HAN仅自身发生热分解反应;而在电作用下,HAN在水中作为电解质发生电化学分解反应。因此,对于HAN基推进剂的配方优化和组成状态进行设计时应充分考虑外界能量作用方式,以提高HAN基推进剂的分解、点火和燃烧特性等方面性能。根据上述HAN溶液的分解方式和第2节中HAN基推进剂的种类对当前已研究的HAN基推进剂的分解行为进行分类:HAN基液体推进剂存在热催化分解和电化学分解两种模式,HAN基凝胶推进剂为热分解模式,而HAN基固体推进剂则以电化学分解模式为主。

表2 不同催化剂下HAN基液体推进剂热催化分解特性

Table 2 Thermal catalytic decomposition characteristics of HAN-based liquid propellants with different catalysts

Refs.	propellants	catalysts	initial decomposition temperature /°C	
			thermal	catalytic
Liu ^[22]	HAN aqueous solution (above 90%)	Fe ³⁺	148.9	132.0
Esparza ^[24]	HAN aqueous solution (24%)	Ir or Rh foam pellets	155.0	95.0
Courtheoux ^[28]	HAN aqueous solution (80%)	(10%)Pt-Si-Al ₂ O ₃	120 (batch reactor results)	77.0
Amrousse ^[31,39]	HAN aqueous solution (95%)	(10%)Ir-Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	155.0	47.0
Amrousse ^[33]	SHP163	(30%)Ir-Al ₂ O ₃	154.0	65.0
Hwang ^[36]	HAN/MeOH/H ₂ O(70/15.6/14.4)	(30%)Ir-Al ₂ O ₃	160.5	88.7
Agnihotri ^[38]	HAN aqueous solution (75%)	Ir-CeCo(26%Co)	199.5	126.1

重金属离子会导致HAN在高温条件下易发生热分解和爆炸,因此研究人员开展了金属离子对HAN基液体推进剂热分解特性的研究。Kumasaki等^[21]研究了存在多种过渡金属离子情况下HAN溶液(2 mol·L⁻¹)的热分解特性,结果表明Cr⁶⁺和Mn⁷⁺的强氧化性会与HAN反应释放大量的热,促进HAN发生热分解。刘建国等^[22]探究了Fe³⁺掺杂对HAN溶液(90%以上)热

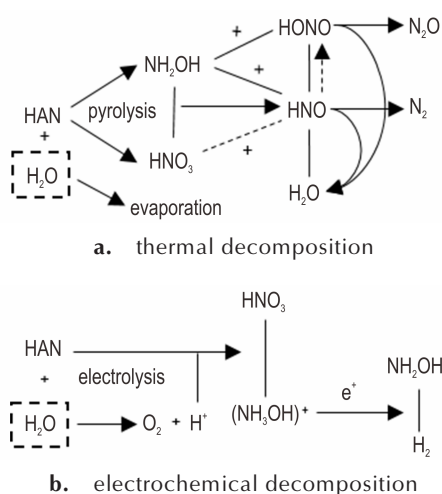


图1 HAN水溶液分解机理

Fig.1 The decomposition mechanism of HAN aqueous solution

3.1.2 HAN基液体推进剂

在HAN基液体推进剂的热分解反应中,引入催化剂降低了推进剂的起始分解温度,缩短了分解时间,有利于生成高温气体从而快速产生推力,因此对催化剂性能改进和探究催化剂对推进剂分解特性的影响是当前HAN基液体推进剂热催化分解研究领域的热点。目前,研究人员开展了金属离子、贵金属材料以及金属-氧化物等一系列催化剂对HAN基液体推进剂热催化分解特性的研究(表2)。

稳定的影响,发现Fe³⁺掺杂使得HAN的初始分解温度降低了16 °C,原因为HAN热分解产生的NH₂OH与Fe³⁺形成配位化合物,分子中键的强度被削弱从而加快HAN的热分解。程红波等^[23]比较了Cu²⁺和Fe³⁺对HAN溶液(80%)热分解温度的影响,发现含有Fe³⁺的HAN溶液的热分解峰温较含Cu²⁺的热分解峰温提前约25 °C。可以看出,金属离子的存在会降低HAN溶

液的起始分解温度。因此,在HAN溶液的生产制备和储存过程中,应避免金属离子的引入,防止事故发生。

研究人员也将贵金属材料作为HAN基液体推进剂的催化剂开展了相关研究。Esparza等^[24]将Ir或Rh颗粒作为催化剂,发现催化剂对HAN溶液(24%)的活化能没有影响,但指前因子增加约15倍。此外,尽管催化剂将HAN溶液的完全分解结束温度降低了近60℃,但是该温度仍然较高,约170℃。

上述金属离子或贵金属材料作为催化剂虽然降低了HAN基液体推进剂的分解温度,但与空间飞行器实际应用条件仍具有一定差距,无法满足低温下分解的要求。近年来研究人员利用溶胶凝胶法、共沉淀法等制备了金属-氧化物型催化剂^[25],如图2所示。Courtheoux等^[26-29]利用溶胶凝胶法在掺杂Si的Al₂O₃载体上引入Pt得到Pt-Si-Al₂O₃型催化剂(TEM-图2a),结合质谱分析获得了HAN溶液(79%)的热催化分解的气体产物,发现纳米级Pt的团聚物是促进HAN有效分解的主要成分并推测了推进剂热催化分解过程中Pt颗粒转变的模型。Amrousse等^[30-32]在HAN溶液(95%)中加入由溶胶凝胶法制备的Ir-Al₂O₃-La₂O₃型催化剂(TEM-图2b),发现HAN溶液的分解速率加快且分解过程为一步反应,初始分解温度降低约108℃。此外,Amrousse等^[33-34]通过对比Ir-Al₂O₃和Ir-CuO(TEM-图2c)对SHP163燃温和燃压影响的分析,发现Ir-CuO型催化剂性能优于Ir-Al₂O₃,并获得了HAN离子液体的热催化分解机理。在Ir-Al₂O₃型催化剂研究的基础上,Amrousse等^[35]研究了含Ir-SiO₂-Al₂O₃型催化剂的SHP163在不同温度下的热分解特性,结果表明较高的升温速率有利于HAN的分解,且推进剂的热催化分解过程由低温下的两步分解变成高温下的一步分解。Hwang等^[36]在HAN/MeOH/H₂O(70.0/15.6/14.4)液体推进剂热分解过程中加入Ir-Al₂O₃型催化剂,推进剂的分解温度虽然降低,但由于HAN的热分解反应滞后于水和甲醇的蒸发,因此水和甲醇的存在不利于HAN的催化分解反应。为了提高催化剂的耐热性和通用性,Agnihotri等^[37-38]采用共沉淀法制备了在掺杂铈的氧化钴(Ir-CeCo)上负载Ir的双功能型催化剂(SEM-图2d),该催化剂中除Ir起催化作用外,Ce³⁺/Ce⁴⁺离子对可协同作用分别与NH₃OH⁺和NO₃⁻反应,提高催化剂在HAN热分解反应中的反应活性,进一步提高HAN的热分解速率和降低初始分解温度。通过上述研究可知,金属-氧化物复合型催化剂可大幅度降低HAN基液体推进剂的初始分解温度,但关于复

合型催化剂对HAN基液体推进剂的作用机理尚不完全明朗,无法为制备新型高效通用型催化剂作出指导,因此探索复合型催化剂的作用机理将是研究的重点。

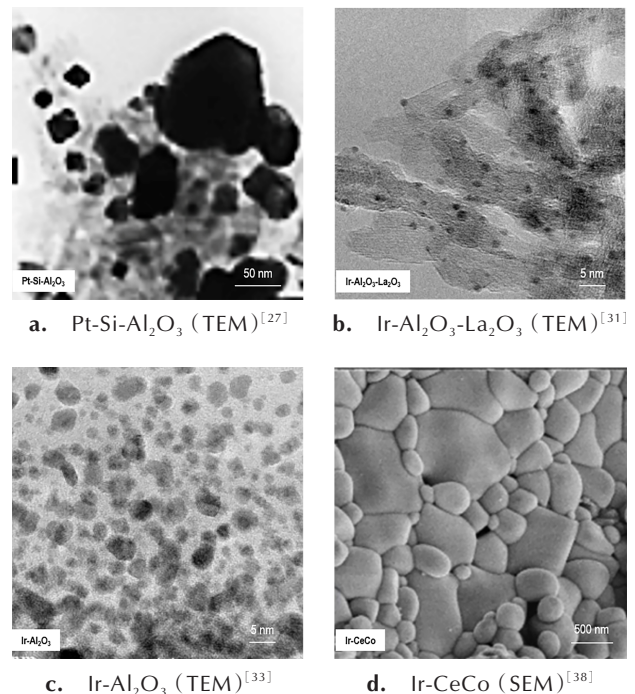


图2 典型HAN基液体推进剂用催化剂的TEM/SEM图

Fig.2 TEM/SEM images of typical catalysts for HAN-based liquid propellants

除了研究HAN基液体推进剂的热催化分解特性外,研究人员还对其电化学分解特性进行了相关研究。研究人员从电化学分解过程以及燃料组分对推进剂分解过程影响等研究出发,逐步揭示了HAN基液体推进剂的电化学分解机理。Khare等^[40]研究了电流、电压以及推进剂温度与时间的函数关系,并结合电化学分解气体产物种类分析,以H—O—N动力学方案为基础建立了HAN基液体推进剂的电化学分解理论模型。Chai等^[41]使用石墨作为电极,结合FTIR、SEM和EDS等分析对HAN溶液(80%)电化学分解过程进行了研究,提出HAN溶液的电化学分解过程可以分为两个阶段。其中,电能仅在第一步分解阶段需要,这一阶段生成的NO是促进HAN在第二阶段发生自催化分解的关键(此阶段不需要电能作用)。此外,Chai等^[42-43]还研究了添加醇类、碳水化合物以及富氮化合物作为燃料的HAN基液体推进剂的电化学分解过程,结果表明推进剂的电化学分解行为与燃料的组分有关,但整体分解反应过程主要分为两步:电阻热促使水蒸发和HAN与燃料组分进行氧化还原反应。上述关

于HAN基液体推进剂电化学分解机理的研究,对于发展推进剂电点火方式具有重要意义。

3.1.3 HAN基凝胶推进剂

国内一些学者报道了HAN基凝胶推进剂的热稳定性。陈永康等^[44]以双基推进剂作为对比,分析了不同升温速率下的HAN/PVA体系HAN基凝胶推进剂的热分解过程,发现其热分解伴随着持续放热,并且较双基推进剂有更佳的热稳定性。胡松启等^[45]利用热重-差示扫描量热-红外光谱-质谱联用技术分析了二茂铁类衍生物对HAN/PVA体系HAN基凝胶推进剂热分解过程中的催化效果,结果表明二茂铁类衍生物的催化效果明显,能显著降低推进剂的热分解温度。热分解是推进剂发生点火燃烧的前提,但目前尚未将HAN基凝胶推进剂的热分解特性与推进剂热源点火困难现象相联系,后续研究应当从热分解特性出发科学地解释推进剂点火困难的问题。

3.1.4 HAN基固体推进剂

HAN基固体推进剂的性能在2013年后才出现相关报道,目前关于此类推进剂的分解特性研究较少。针对HAN基固体推进剂在发生燃烧前的分解阶段受热效应和电效应双重作用的影响,研究人员分别研究了热效应或电效应作用下推进剂的分解特性。在热效应作用方面,本课题组^[46]借助热重-差示扫描量热-质谱联用技术研究了HAN基固体推进剂热分解过程,结果表明推进剂的热分解历程为三步反应且热稳定性较HAN溶液提高。He等^[47-48]利用Ma'lek和Coats-Redfern法确定了HAN基固体推进剂的热分解机理转化模型,发现推进剂的热分解动力学遵循随机成核生长模型。在电效应作用方面,Baird等^[49-50]提出了电刺激下HIPEP的电化学分解机理,解释了因电极面积不等从而推进剂在正负电极上发生电解情况不同的原因,即阳极上 NO_3^- 氧化产生的氧浓度较高,电解优先发生在等电极面积时的阳极上;小面积电极上的较大电场超过了推进剂的介电击穿强度,电解优先发生在小面积时的电极上。研究人员对于HAN基固体推进剂热分解和电化学反应特性的研究,可扩宽对热效应和电效应在推进剂发生点火和燃烧过程中影响的理解,为后续揭示推进剂的燃烧可控机理提供理论基础。

3.2 HAN基推进剂点火和燃烧特性

3.2.1 HAN基液体推进剂

热催化点火是当前HAN基液体推进剂的主要点火方式,具有可靠稳定的特点。在推进剂点火前,催化剂床加热到预定温度,在催化剂床的作用下,推进剂中

HAN首先发生热催化分解,随后产生的氧化组分与燃料在热量作用下点火燃烧,过程如图3所示。为了探究HAN基液体推进剂的点火特性,研究人员首先从点火温度和点火机理出发对HAN水溶液进行了研究(见表3)。Oommen等^[51]发现 $\text{Ir-Al}_2\text{O}_3$ 型催化剂在低温下(低于 90°C)对HAN溶液(74%)具有催化活性,可确保在水未完全蒸发时HAN便可以发生热分解从而实现推进剂的点火。为了进一步降低推进剂的起始分解点火温度,任晓光等^[52-53]测试了 Ir/SiO_2 型催化剂对于HAN溶液(80%)的催化点火能力,结果表明在催化剂作用下HAN溶液在 20.7°C 可以发生热催化分解,为实现HAN基液体推进剂常温下点火奠定了基础。Chambreau等^[54]对比了雾化后的HAN水溶液分别在Cu靶材和Ir靶材上的点火特性,认为在点火过程中Ir催化剂表面可以稳定自由基型物质。相比Cu靶材,Ir靶材可以增加NO的生成,对HAN基液体推进剂的热催化点火起促进作用。在HAN水溶液的研究基础上,研究人员进一步探究了燃料种类、催化剂的材料和形状等对HAN基液体推进剂点火特性的影响(见表3)。在 $\text{Ir-Al}_2\text{O}_3$ 型催化剂作用下,Wucherer等^[8]对含MeOH、HEHN以及GLY等6种燃料的HAN基液体推进剂进行了点火研究,以点火延迟时间作为推进剂点火性能的评价参数,发现以MeOH和HEHN为燃料的液体推进剂具有优异的点火启动性能。Berg等^[55]测试了在Ir和Rh两种催化剂作用下咪唑类离子液体燃料(如:1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯($[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$))与HAN组成的液体推进剂($[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]/\text{HAN}:41/59$)在点火后达到稳定压力的时间,结果表明推进剂在Rh催化剂作用下点火延迟时间较短,说明Rh催化剂可改善推进剂的点火性能。Amrousse等^[56]将 $\text{Ir-Al}_2\text{O}_3$ 型催化剂设计成蜂窝状和颗粒状,发现在SHP163的点火过程中,颗粒状催化剂的热催化效果更显著,有效降低推进剂的初始分解温度从而改善推进剂的点火,但反

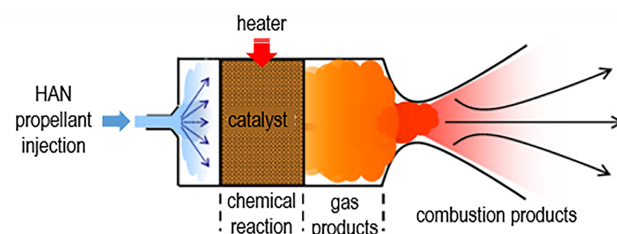


图3 HAN基液体推进剂热催化点火燃烧示意图^[30]

Fig.3 The thermal catalytic ignition schematic diagram of HAN-based liquid propellant^[30]

应时间的增加造成催化剂的活性降低,对后续推进剂的多次点火产生不利影响。综合HAN基液体推进剂的热催化分解特性和点火性能研究,可以看出对于特定催化剂材料和推进剂种类,催化剂可以改善推进剂的热分解和点火性能,可为其实际应用提供参考,但是催化剂床的耐热性和通用性值得进一步研究和改善。

由于HAN基液体推进剂在热催化点火后,推进剂燃烧产生的高温会破坏催化剂床,对后续推进剂重复点火造成困难,因此在HAN水溶液电化学分解的基础上研究人员研究了基于电点火方式的HAN基液体推进剂的点火和燃烧性能(见表3)。Koh、Chai等研究了电极材料、电解功率、电极对数量对HAN溶液电点火方式的影响。Koh等^[57-58]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为结构材料设计了微点火系统,采用牺牲电极(Cu、Al等)代替传统的惰性电极材料,改变施加在HAN溶液(70%)上的电功率,发现牺牲电极可促进HAN溶液的

点火,如Cu可降低分解延迟时间和加快溶液温度升高。Chai等^[59-60]对比不同流量的HAN溶液(73%)分别在1对和3对铜电极作用下发生电化学反应过程中产生气泡面积的大小,发现多电极为HAN的点火提供更多的活化位点,这也间接说明了HAN在电点火过程中需要与电极有足够的接触时间。HAN溶液添加燃料后在能量方面有所提高,但也造成了上述HAN基液体推进剂电点火过程的复杂性。余永刚等^[61-63]对LP1846进行了低压电点火,发现推进剂的点火过程主要由4个阶段组成:蒸发、膨胀收缩、热分解以及着火燃烧,并且在膨胀收缩过程中观察到了微爆炸现象。Risha等^[64]使用Ti电极在室温下对LP1846的电解点火特性进行了研究,研究现象表明推进剂在受电压作用后首先在电极表面产生气泡,然后点燃形成可自蔓延的热波。综合上述研究,理论上说明电点火方式可以确保HAN基液体推进剂点火成功的可靠性。

表3 HAN基液体推进剂点火特性比较

Table 3 Comparison of ignition characteristics of HAN-based liquid propellants

ignition methods	propellants	catalysts /electrodes	ignition characteristics
thermal catalysis	HAN aqueous solution (74%) ^[30]	(21%)Ir-Al ₂ O ₃	Ignition of the propellant can be achieved before water evaporated completely
	HAN aqueous solution (80%) ^[52]	(5%)Ir-SiO ₂	Propellants can be ignited at room temperature
	HAN aerosols ^{[22][54]}	Cu-Ir	Iridium increases NO products and promotes the thermal catalytic ignition of propellants
	HAN aqueous solution containing MeOH, HEHN, GLY, etc. ^[8]	(30%)Ir-Al ₂ O ₃	The propellant fueled by MeOH and HEHN has excellent ignition performance
	[Emim][EtSO ₄]/PVA(41/59) ^[55]	Ir-Rh	Rhenium catalyst reduces ignition delay time
electric	SHP163 ^[56]	(30%)Ir-Al ₂ O ₃	Particulate catalyst reduces the initial decomposition temperature of the propellant and improves the ignition of the propellant
	HAN aqueous solution (70%) ^[58]	Cu, Al, etc.	The sacrificial electrode can promote the ignition of HAN solution and reduce the delay time
	HAN aqueous solution (73%) ^[59]	Cu(3 pairs)	Multiple electrodes provide more activation sites for HAN ignition
	LP1846 ^[62]	-	The ignition process is composed of 4 steps: evaporation, expansion and contraction, thermal decomposition and ignition
	LP1846 ^[64]	Ti	The propellant initially bubbled at the surface of the electrodes and then ignited to establish a self-propagating thermal wave

3.2.2 HAN基凝胶推进剂

目前研究人员仍主要以点火药作为热源对HAN基凝胶推进剂进行热点火,并进行了点火和燃烧性能的相关研究。曲艳斌等^[11,65]以“冷冻-解冻”法制备的HAN/PVA体系HAN基凝胶推进剂为研究对象,在密闭爆发器中对比了2号硝化棉和B/KNO₃两种点火药对推进剂的点火特性的影响,发现能量更高的B/KNO₃可以改善推进剂的点火情况,但是点火延迟时

间较长。在HAN/PVA体系的HAN基凝胶推进剂中添加5%AN,点火延迟时间由40 ms降低到35 ms,说明AN的加入可以增强推进剂的点火能力。曲艳斌等^[65]还通过密闭爆发器实验检验了HAN/PVA体系HAN基凝胶推进剂的燃烧性能,发现该推进剂具有能量较高和产气量大的特点,并且调节水的含量可以提高推进剂的能量和燃速。马忠亮等^[66]在曲艳斌研究的基础上,利用单基发射药薄片包覆HAN/AN/PVA体

系的HAN基凝胶推进剂,结果表明单基发射药薄片能够促进推进剂的点火。尽管研究人员采取了一系列措施来改善HAN基凝胶推进剂热点火性能,HAN基凝胶推进剂仍然普遍存在热源点火困难。目前的文献主要集中在对HAN基凝胶推进剂点火过程的分析,而对点火后续燃烧过程的研究则相对较少。此外,尚未见HAN基凝胶推进剂电点火特性的相关报道,所以应该在HAN溶液电化学分解的研究基础上进一步研究电点火方式,解决HAN基凝胶推进剂点火困难的问题。

3.2.3 HAN基固体推进剂

HAN基固体推进剂在丁烷焊枪产生的火焰($1.9\text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$)持续作用60 s的情况下不会被点燃和发生自持燃烧^[67],由于推进剂对热源不敏感这一特性使得研究人员对其使用外在电极进行电点火。通常推进剂与涂覆有绝缘层的电极为同轴式匹配接触,即在药柱中设置电极,通电后推进剂即被点燃,推进剂滞后于绝缘层的热分解并沿着电极由上而下燃烧^[68],如图4所示。Hiatt等^[67]采用控制变量法研究了电极极性和电流密度对HAN基固体推进剂点火性能的影响,发现当电极材料、电极极性和推进剂配方不变时,在电流密度较大处推进剂优先发生点火;当电流密度相同时,推进剂的点火总是发生在与电源正极接触的区域面上。王新强等^[69]研究了相同电流密度条件下电极材料对HAN基固体推进剂点火性能的影响,发现电极材料对于推进剂的点火优先次序为钛、铝、石墨、铜。此外,电极材料相同时,电流密度越大,推进剂所需的临界点火电压越低,点火效果越好。Baird等^[70-71]对HAN基固体推进剂的电点火机理做出了探索,针对正负极所发生的电极反应,发现在施加电压的作用下, NH_3OH^+ 和 NO_3^- 以不同的速度在相反方向上移动所引起的内部电场效应是推进剂发生点火的主要原因。Glascok^[72-75]以电推进测试手段为参考研究了HIPEP的燃烧过程,在脉冲等离子体推力器中对推进剂的羽流、质量烧蚀以及比冲等进行测试。结果表明:推进剂燃烧过程中的离子流密度较低,质量烧蚀约为聚四氟乙烯(PTFE)的2倍,电能与化学能组合使用后的比冲在300 s左右,这些说明HIPEP的燃烧过程主要受电阻热效应影响。本文作者^[76]研究了添加多壁碳纳米管和微/纳米铝粉时HAN基固体推进剂燃烧特性的影响,发现合适的添加物可以显著增强推进剂的燃烧特性,但是高能组分在燃烧时释放大量的热量,易造成推进剂可控燃烧的压力阈值降低。但是从实际应用的角度来说,点火延迟时间及点火能量消耗是非常重要的

因素,未来应该对HAN基固体推进剂的点火和燃烧过程进行深入研究。

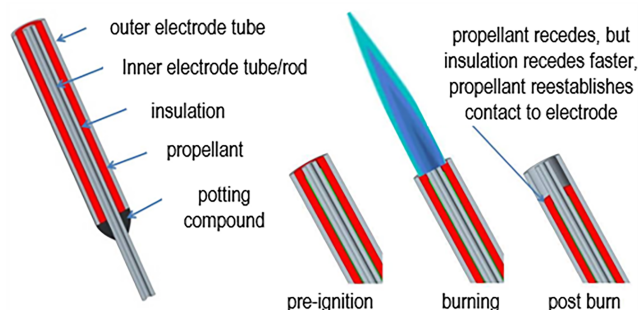


图4 HAN基固体推进剂电点火燃烧示意图^[68]

Fig.4 The electric ignition schematic diagram of HAN-based solid propellant^[68]

4 HAN基推进剂应用技术研究

HAN基液体推进剂经过近50年的发展,在性能和应用上已逐步成熟。根据HAN基液体推进剂的种类对推进系统进行分类^[77],主要分为LP型推进系统、AF-315E型推进系统和SHP型推进系统等,其主要用于小型卫星的变轨、编队飞行和导弹武器的发射。在空间卫星变轨和飞行方面,美国GPIM项目研究团队^[78]计划将AF-315E型推进系统应用于卫星飞行验证,对其进行了1 N和22 N推力器的地面点火实验,推力器可实现连续11h燃烧工作,稳定状态下比冲达到230 s以上,有望取代肼推进系统。日本MHI公司^[9]将SHP163取代肼应用于3 N级推力器,降低了推进系统的质量和能耗,在Ir基催化剂作用下,推力器工作寿命为2002 s,最长工作时间可达200 s。在导弹武器方面,LP型推进系统被用于液体火炮的发射^[8],其有效提高了射程与射速,可延长发射系统的使用寿命,但是LP型推进剂燃烧后会产生大量积碳,不利于后续推进系统燃烧的稳定性。AF-315E型推进系统被美国雷声公司^[79]用于中程空空导弹的武器系统中,目前已成功进行了飞行实验,该推进系统在25 s以上的工作时间内可提供约680 N的推力。

HAN基凝胶推进剂点火困难,限制其广泛应用,所以目前相应的应用技术报道较少。美国曾报道将其应用于汽车安全气囊的气体发生剂^[80-81],该型气体发生剂具有机械性能良好、燃温低、产气量大和气体产物洁净无毒等特点,是一种新型高效率气体发生剂。肖忠良^[66]团队在HAN/PVA体系的HAN基凝胶推进剂中添加AN,将其应用于凝胶体系的发射药。改进后

的凝胶推进剂虽然在点火和燃烧性能方面得到改善,但是会因易吸湿而造成贮存不稳定,无法进一步扩大应用。

美国对 HAN 基固体推进剂研究起步较早,在应用方面已经取得较大的进展,根据应用系统的尺寸规模可以分为微推进器、点火器和固体火箭发动机(图 5)。HAN 基微推进器以美国 DSSP 公司^[82]研制的 SpinSat 推进系统为代表,主要由同轴电极和点火系统组成,同轴电极之间为 HAN 基固体推进剂药柱。单个推进系统的参数要求最小推力为 5 mN,工作周期 1 s,总冲量 5 mN·s。美国陆军^[83-84]利用 HAN 基固体推进剂研制出 120 mm 坦克炮弹点火器,其具备突出的钝感特性,避免了传统点火药易受外界激发产生激烈响应而导致的潜在危害。在 300 V 电压下, HAN 基炮弹点火器的点火延迟时间为 1 ms 左右,整体反应结束时间为 24.6 ms。美国 Raytheon 公司^[13]已经研制出多种尺寸的 HAN 基固体火箭发动机,其中直径 100 mm 的电控固体火箭发动机已成功进行地面试车实验,整个点火持续时间约为 7 s,推力可达百牛级别,但是由于推进剂药柱尺寸较大,同轴式装药方式已无法控制推进剂的燃烧,发动机无法实现可控熄火。

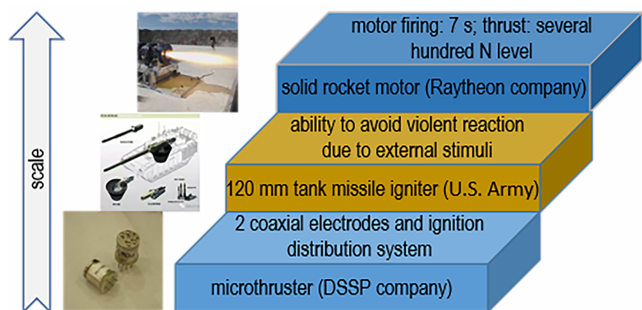


图 5 HAN 基固体推进系统研究进展

Fig.5 Research progress of HAN-based solid propulsion system

5 总结与展望

HAN 基绿色推进剂具有能量高、安全钝感和燃烧产物绿色无毒等优点,同时满足推进系统连续启动和推力调节等操作,在航天和国防等领域展现出广阔的应用前景。

随着 HAN 基推进剂的种类不断发展扩大,当前已具备较为丰富的研究积累。针对当前研究和应用中 HAN 基推进剂所存在的不足,对其未来的研究重点提出以下几点建议:

(1) 经历近 50 年发展, HAN 基液体推进剂的性能

和应用不断完善,但是热催化点火方式中,催化剂床存在高温失活和催化效率较低等缺陷,因此高性能催化剂床的制备和性能测试仍需进一步研究。同时低电压、耗能少的电点火方式将是 HAN 基液体推进剂可靠点火和应用的发展方向。

(2) 当前 HAN 基凝胶推进剂的研究和应用报道较少,其中点火困难是制约其实际应用的主要瓶颈,应着重于推进剂点火性能的改善进行探索,解决推进剂工程化应用问题。

(3) HAN 基固体推进剂至今已实现微推进领域的小型化应用,但是因为推进剂在燃烧过程中受热效应和电效应耦合作用,控制燃烧的主体反应不明,使得大尺寸推进系统的燃烧过程不受电压控制,难以熄火,因此 HAN 基固体推进剂的燃熄可控机理研究将是开展未来工作的突破点。

参考文献:

- [1] Badgjar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2-3): 289-305.
- [2] 赵凤起, 胥会祥. 绿色固体推进剂的研究现状及展望[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(3): 1-5.
ZHAO Feng-qi, XU Hui-xiang. Research situation and prospect of green solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(3): 1-5.
- [3] 何金选, 王业腾, 曹一林, 等. 固体推进剂高能氧化剂的发展方向[J]. *含能材料*, 2018, 26(4): 286-289.
HE Jin-xuan, WANG Ye-teng, CAO Yi-lin, et al. Development direction of high energetic oxidizers for solid composite propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(4): 286-289.
- [4] 鲍立荣, 陈永义, 陈苏杭, 等. 可控固体推进技术研究进展[J]. *推进技术*, 2020, 41(5): 961-973.
BAO Li-ong, CHEN Yong-yi, CHEN Su-hang, et al. Research progress on controllable solid propulsion [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41(5): 961-973.
- [5] Lemmer K. Propulsion for cubesats [J]. *Acta Astronautica*, 2017, 134: 231-243.
- [6] Tummala A R, Dutta A. An overview of cube-satellite propulsion technologies and trends [J]. *Aerospace*, 2017, 4(4): 58.
- [7] Rovey J, Lyne C T, Mundahl A J, et al. Review of chemical-electric multimode space propulsion [C]//AIAA Propulsion and Energy 2019 Forum, Indianapolis, IN, 2019: 4169.
- [8] Wucherer E, Christofferson S, Reed B. Assessment of high performance HAN-monopropellants [C]//36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Reston, VA, 2000: 3872.
- [9] Tanaka N, Matsuo T, Furukawa K, et al. The "greening" of spacecraft reaction control systems [J]. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2011, 48(4): 44-50.
- [10] 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): 56-59.

- HE Fang, FANG Tao, LI Ya-yu, et al. Development of green liquid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(4): 56–59.
- [11] 曲艳斌,肖忠良. 硝酸羟胺(HAN)水凝胶性能研究[J]. 含能材料, 2014, 12(3): 168–170.
- QU Yan-bin, XIAO Zhong-liang. Study on property of HAN hydrogel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailliao)*, 2004, 12(3): 168–170.
- [12] Hori K, Katsumi T, Tomiyama S, et al. Gas generating composition: US, 8114228[P]. 2012.
- [13] Sawka W N, Mcpherson M. Electrical solid propellants: a safe, micro to macro propulsion technology[C]//49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, San Jose, CA, 2013:4168.
- [14] Grix C E, Sawka W N. Family of modifiable high performance electrically controlled propellants and explosives: US, 993084 [P]. 2014.
- [15] Mcpherson M D. Solid electrically controlled propellants: US, 9598324[P]. 2014.
- [16] Katzakian A, Grix C E. Method for controlling a high performance electrically controlled solution solid propellant: US, 8617327[P]. 2013.
- [17] Oxley J C, Brower K R. Thermal decomposition of hydroxylamine nitrate[C]//International Society for Optics and Photonics, Los Angeles, CA, 1988, 872: 63–71.
- [18] Lee H S, Litzinger T A. Chemical kinetic study of HAN decomposition[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 135(1): 151–169.
- [19] Yetter R A, Yang V, Wang Z, et al. Development of meso and micro scale liquid propellant thrusters[C]//41st Aerospace Sciences Meeting And Exhibit, Reno, Nevada, 2003: 676.
- [20] Meng H, Khare P, Risha G A. Decomposition and ignition of HAN-based monopropellants by electrolysis [C]//47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum And Aerospace Exposition, Orlando, Florida, 2019: 451.
- [21] Kumasaki M. Calorimetric study on the decomposition of hydroxylamine in the presence of transition metals[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2004, 115(1–3): 57–62.
- [22] 刘建国,安振涛,张倩,等. Fe³⁺掺杂对硝酸羟胺热稳定性的影响及其机理[J]. 火炸药学报, 2017, 40(1): 53–58.
- LIU Jian-guo, AN Zhen-tao, ZHANG Qian, et al. Effects of doping of Fe³⁺ on the thermal stability of hydroxylamine nitrate and its mechanism[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2017, 40(1): 53–58.
- [23] 程红波,王拯,陶博文,等. 硝酸羟胺热分解特性及其稳定化技术研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(4): 80–85.
- CHENG Hong-bo, WANG Zheng, TAO Bo-wen, et al. Study on thermal decomposition characteristics of hydroxylammonium nitrate and its stabilization technology [J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2018, 16(4): 80–85.
- [24] Esparza A A, Ferguson R E, Choudhuri A, et al. Thermoanalytical studies on the thermal and catalytic decomposition of aqueous hydroxylammonium nitrate solution [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 193: 417–423.
- [25] Amrousse R, Brahmi R, Batonneau Y, et al. Preparation of monolithic catalysts for space propulsion applications[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010, 175: 755–758.
- [26] Courthéoux L, Eloidri R, Rossignol S, et al. Catalytic decomposition of HAN-water binary mixtures[C]//38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Indianapolis, Indiana, 2002.
- [27] Courthéoux L, Gautron E, Rossignol S, et al. Transformation of platinum supported on silicon-doped alumina during the catalytic decomposition of energetic ionic liquid[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 232(1): 10–18.
- [28] Amariei D, Courthéoux L, Rossignol S, et al. Catalytic and thermal decomposition of ionic liquid monopropellants using a dynamic reactor: Comparison of powder and sphere-shaped catalysts[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, 46(2): 165–174.
- [29] Courthéoux L, Dan A, Rossignol S, et al. Thermal and catalytic decomposition of HNF and HAN liquid ionic as propellants [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2006, 62(3): 217–225.
- [30] Amrousse R, Katsumi T, Niboshi Y, et al. Performance and deactivation of Ir-based catalyst during hydroxylammonium nitrate catalytic decomposition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 452: 64–68.
- [31] Amrousse R, Hori K, Fetimi W, et al. HAN and ADN as liquid ionic monopropellants: thermal and catalytic decomposition processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 127: 121–128.
- [32] Amrousse R, Katsumi T, Sulaiman T, et al. Hydroxylammonium nitrate as green propellant: decomposition and stability[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2012, 11(3): 241–257.
- [33] Amrousse R, Katsumi T, Itouyama N, et al. New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: thermal decomposition and possible thruster applications [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(6): 2686–2692.
- [34] Amrousse R, Katsumi T, Azuma N, et al. Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 176: 334–348.
- [35] Amrousse R, Katsumi T, Mishima Y, et al. Thermal analysis of hydroxylammonium nitrate based monopropellant: effect of heating rate and reaction temperature[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2018, 79(3–4): 89–92.
- [36] Hwang C H, Baek S W, Cho S J. Experimental investigation of decomposition and evaporation characteristics of HAN-based monopropellants[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(4): 1109–1116.
- [37] Ruchika A, Charlie O. Cerium oxide based active catalyst for hydroxylammonium nitrate (HAN) fueled monopropellant thrusters[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(40): 22293–22302.
- [38] Agnihotri R, Oommen C. Evaluation of hydroxylammonium nitrate (HAN) decomposition using bifunctional catalyst for thruster application [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 486: 110851.
- [39] Amrousse R, Katsumi T, Sulaiman T, et al. Hydroxylammonium nitrate as green propellant decomposition and stability[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2012, 11(3): 241–257.
- [40] Khare P, Yang V, Meng H, et al. Thermal and electrolytic decomposition and ignition of HAN-water solutions[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 176: 334–348.

- tion Science and Technology, 2015, 187(7): 1065–1078.
- [41] Chai W S, Cheah K H, Meng H, et al. Experimental and analytical study on electrolytic decomposition of HAN-water solution using graphite electrodes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 293: 111496.
- [42] Chai W S, Chin J, Cheah K H, et al. Calorimetric study on electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) ternary mixtures [J]. *Acta Astronautica*, 2019, 162: 66–71.
- [43] Chai W S. Characterization and analysis on electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) ternary mixtures in microreactors [D]. Nottingham: University of Nottingham, 2017.
- [44] Chen Y K, Chen Y H, An Z T, et al. Thermal decomposition reaction kinetics of a HAN-based gel propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 39(4): 77–81.
- [45] 胡松启, 康博, 张研, 等. 二茂铁类衍生物对 HAN/PVA 热分解影响研究 [J]. *炸药学报*, 2019, 43(2): 149–160.
- HU Song-qi, KANG Bo, ZHANG Yan, et al. Effect of ferrocene derivative on the thermal decomposition of HAN/PVA [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 43(2): 149–160.
- [46] 鲍立荣, 张伟, 陈永义, 等. HAN 基电控固体推进剂的热分解和电导率特性 [J]. *含能材料*, 2019, 27(9): 743–748.
- BAO Li-rong, ZHANG Wei, CHEN Yong-yi, et al. Thermal decomposition and conductivity characteristics of han-based electrically controlled solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 743–748.
- [47] HE Zhi-cheng, XIA Zhi-xun, HU Jian-xin, et al. Thermodynamic properties of polyvinyl alcohol binder of electrically controlled solid propellant [J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(9): 219.
- [48] HE Zhi-cheng, XIA Zhi-xun, HU Jian-xin, et al. Thermal decomposition and kinetics of electrically controlled solid propellant through thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(3): 2187–2195.
- [49] Baird J K, Huang S, Frederick R A. Space charge limited conduction and internal electric field in the polyvinyl alcohol + hydroxyl ammonium nitrate solid propellant [C]//2018 Joint Propulsion Conference, Cincinnati, Ohio, 2018.
- [50] Baird J K, Huang S, Frederick R A. Space charge limited conduction in polyvinyl + hydroxyl ammonium nitrate solid propellant [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2020, 36(3): 479–484.
- [51] Oommen C, Rajaraman S, Chandru R A, et al. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate monopropellant [C]//2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process, Singapore, 2011.
- [52] Ren X 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.
- [53] 任晓光. 硝酸羟胺基推进剂的催化分解研究 [D]. 大连: 大连轻工业学院, 2006.
- REN Xiao-guang. Investigation of catalytic decomposition of HAN-based monopropellants [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2006.
- [54] Chambreau S D, Popolan-vaida D M, VAGHJIANI G L, et al. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate ionic liquid: enhancement of NO formation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(10): 2126–2130.
- [55] Berg S, Rovey J. Ignition evaluation of monopropellant blends of HAN and Imidazole-based ionic liquid fuels [C]//50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, Nashville, Tennessee, 2012: 0974.
- [56] Amrousse R, Katsumi T, Bachar A, et al. Chemical engineering study for hydroxylammonium nitrate monopropellant decomposition over monolith and grain metal-based catalysts [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2014, 111(1): 71–88.
- [57] Wahida T, Hafizah N, Azmin F, et al. Electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) Mixtures in micropropulsion [C]//8th MUCET, Melaka, Malaysia, 2014.
- [58] Kai S K, Chin J, Chik T F W K. Role of electrodes in ambient electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) solutions [J]. *Propulsion and Power Research*, 2013, 2(3): 194–200.
- [59] Chai W S, Koh K S, Cheah k H, et al. Performance comparison between single and multi-electrode system for electrolytic decomposition of HAN [C]//30th International Symposium on Space Technology and Science (ISTS), Kobe, Japan, 2015.
- [60] Chai W S, Cheah K H, Koh K S, et al. Parametric studies of electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) energetic ionic liquid in microreactor using image processing technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296: 19–27.
- [61] 余永刚, 李明, 周彦煌, 等. 液体推进剂液滴点火特性的实验研究 [J]. *含能材料*, 2008, 16(5): 265–268.
- YU Yong-gang, LI Ming, ZHOU Yan-huang, et al. Experimental study on electrical ignition properties of liquid propellant droplet [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 625–628.
- [62] Yu Y G, Li M, Zhou Y H, et al. Study on electrical ignition and micro-explosion properties of HAN-based monopropellant droplet [J]. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, 2010, 4(3): 430–435.
- [63] 刘焜, 余永刚, 倪彬. HAN 基液体推进剂单滴无弧点火过程的数值模拟 [J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 155–160.
- LIU Kun, YU Yong-gang, NI Bin. Numerical simulation for arcless electrical ignition process of single droplet of han-based liquid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 155–160.
- [64] Risha G A, Yette R A, Yang V. Electrolytic-induced decomposition and ignition of HAN-based liquid monopropellants [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2007, 6(5): 575–588.
- [65] 曲艳斌. 一种完全、洁净气体发生剂配方基础与作用原理研究 [D]. 太原: 华北工学院, 2004.
- QU Yan-bin. Study on prescription and function mechanism of a kind of clean gas generating agent [D]. Taiyuan: North China Institute of Technology, 2014.
- [66] 马忠亮, 吴昊, 何利明, 等. HAN 基凝胶发射药的性能 [J]. *四川兵工学报*, 2008, 29(3): 3–5.
- MA Zhong-liang, WU Hao, HE Li-ming, et al. Properties of HAN-based gel propellant [J]. *Journal of Sichuan Ordnance Engineering*, 2008, 29(3): 3–5.
- [67] Hiatt A T, Frederick R A. Laboratory experimentation and basic research investigating electric solid propellant electrolytic

- characteristics[C]//52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, UT, 2016: 4935.
- [68] Wayne S N, Katzakian A, Grix C. Solid state digital propulsion cluster thrusters for small satellites using high performance electrically controlled extinguishable solid propellants [C]//19th Annual AIAA/USU Conference On Small Satellites, Salt Lake City, UT, 2005.
- [69] 王新强, 邓康清, 李洪旭, 等. 电控固体推进剂点火技术研究[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(3): 313-318.
WANG Xin-qiang, DENG Kang-qing, LI Hong-xu, et al. Experimental investigation of electrically stimulated ignition characteristics of electric solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(3): 313-318.
- [70] Baird J K, Lang J R, Hiatt A T, et al. Electrolytic combustion in the polyvinyl alcohol+ hydroxyl ammonium nitrate solid propellant [C]//52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, UT, 2016.
- [71] Baird J K, Lang J R, Hiatt A T, et al. Electrolytic combustion in the polyvinyl alcohol plus hydroxylammonium nitrate solid propellant[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2017, 33(6): 1-2.
- [72] Glascock M S, Rovey J L, Williams S, et al. Plasma plume characterization of electric solid propellant micro pulsed plasma thrusters[C]//51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Orlando, FL, 2015.
- [73] Glascock M S, Rovey J L, Williams S, et al. Plume characterization of electric solid propellant pulsed microthrusters [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2017, 33(4): 870-880.
- [74] Glascock M S, Rovey J L, Williams S, et al. Observation of late-time ablation in electric solid propellant pulsed microthrusters [C]//52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, UT, 2016.
- [75] Glascock M S, Rovey J L, Polzin K A. Specific impulse of electric solid propellant in an electrothermal ablation-fed pulsed plasma thruster[C]//36th International Electric Propulsion Conference, Austria, 2019.
- [76] Bao L, Zhang W, Zhang X, et al. Impact of MWCNT/Al on the combustion behavior of hydroxyl ammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 218: 218-228.
- [77] Hisatsune K, Izumi J, Tsutaya H, et al. Development of HAN-based liquid propellant thruster [C]//2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion, Cagliari, Sardinia, 2004.
- [78] Hawkins T W, Brand A J, Mckay M B, et al. Reduced toxicity, high performance monopropellant at the us air force research laboratory[R]. AFRL-RZ-ED-TP-2010-219, 2010.
- [79] Deans M C, Oleson S R, Fittje J, et al. An evaluation of the impacts of AF-M315E propulsion systems for varied mission applications[R]. GRC-E-DAA-TN25211: 2015.
- [80] Blomquist H R. Vehicle occupant protection device and solid solution gas generating composition therefor: US, 6231701 [P]. 2001.
- [81] 曲艳斌, 肖忠良. 汽车安全气囊用气体发生剂[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2003, 24(6): 428-431.
QU Yan-bin, XIAO Zhong-liang. Gas generating composition for automobile airbag [J]. *Journal of North China Institute of Technology*, 2003, 24(6): 428-431.
- [82] Nicholas A, Finn E T, Sawka W N, et al. Spinsat mission overview[C]//27th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, Logan, UT, 2013.
- [83] Chung K, Rozumov E, Kaminsky D, et al. Development of electrically controlled energetic materials for 120mm tank igniters[C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Las Vegas, NV, 2012.
- [84] Chung K, Rozumov E, Kaminsky D, et al. Development of electrically controlled energetic materials (ECEM) [J]. *ECS Transactions*, 2013, 50(40): 59-66.

Review on Hydroxylammonium Nitrate Based Green Propellant

BAO Li-rong^{1,2,3}, WANG Hui^{1,2,3}, CHEN Yong-yi^{1,2,3}, ZHANG Wei^{1,2,3}, ZHANG Xiao-jun⁴, HUANG Yin-sheng^{2,3}, SHEN Rui-qi^{1,2,3}, YE Ying-hua^{1,2,3}

(1. Institute of Space Propulsion, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT, Nanjing 210094, China.; 3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 4. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based propellant has the advantages of high energy, insensitive and non-toxic combustion products. It offers advantages in the continuous start-up and thrust adjustment of propulsion system. The formula composition, decomposition characteristics, ignition and combustion performance of HAN-based liquid propellant, HAN-based gel propellant and HAN-based solid propellant were reviewed. The key points for future research were proposed: preparing high-performance catalyst bed for HAN-based liquid propellants, developing electric ignition as a reliable ignition mode; improving the ignition performance of HAN-based gel propellant, accelerating the engineering applications; exploring the combustion and flameout controllable mechanism of HAN-based solid propellant, and breaking through the bottleneck of large-scale application of the propulsion system.

Key words: hydroxylammonium nitrate (HAN)-based propellant; formula composition; decomposition characteristics; ignition and combustion performance; review

CLC number: TJ55; V511

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020100

(责编: 王艳秀)