

文章编号: 1006-9941(2015)10-0952-07

双(咪唑)硼烷类自燃离子液体的合成、表征及性质

费腾^{1,2}, 蔡会武¹, 李志敏², 刘龙², 张延强²

(1. 西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 以三甲胺硼烷为反应底物, 通过两步法, 合成了以不同烃基侧链咪唑硼烷为阳离子, 二氰胺根和硝基氰胺根为阴离子的系列离子液体。采用¹H和¹³C核磁、红外及高分辨质谱等表征方法, 确认了所得离子液体的结构和组成, 并测定计算了其性质。结果表明: 所得离子液体的分解温度均高于150℃, 密度为1.04~1.27 g·cm⁻³, 比冲为173.8~202.1 s。随着咪唑阳离子烃基侧链的增长, 相应离子液体的密度减小, 生成焓增大。二氰胺类离子液体同相应的硝基氰胺类离子液体相比, 具有更短的点火延迟时间。其中, 双烯丙基咪唑硼烷二氰胺离子液体具有良好的综合性能(粘度69 mPa·s, 分解温度180℃, 生成焓753.6 kJ·mol⁻¹, 点火延迟时间18 ms, 比冲176.7 s), 有望作为一种绿色燃料应用于双组元液体自燃推进剂。

关键词: 离子液体; 自燃; 硼氢化合物; 二氰胺; 硝基氰胺**中图分类号:** TJ55; TQ565; O69**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.007

1 引言

20世纪50年代以来, 航天器推进系统广泛采用肼及其衍生物作为燃料。在应用中, 肼类燃料表现出了良好的燃烧和推进性能, 但随着人们环保意识的日益增强, 肼类燃料的劣势也渐渐呈现, 如易挥发、强致癌和重污染等^[1]。针对这些问题, 世界各国已广泛开展相关研究, 如开发低蒸汽压的绿色燃料, 作为肼及其衍生化合物的更新换代产品。2008年, 美国空军实验室Schneider等^[2]报道了咪唑二氰胺类离子液体可以与白色发烟硝酸发生自燃反应, 该发现大力推动了绿色自燃推进剂燃料的研究。尽管离子液体作为一类低蒸汽压绿色功能化材料得到了广泛研究^[3], 但离子液体用作自燃推进剂绿色燃料的研究, 至今仍很少报道, 该方面研究还需要大量深入、全面的探索^[4-7]。

对于新型自燃离子液体的合成研究, 阴、阳离子的设计至关重要。鉴于离子液体为盐体系, 阳离子电子云密度较低而呈现正电性, 阴离子电子云密度较高而呈现负电性。同阳离子相比, 高电子云密度分布的阴离子更容易与氧化剂发生氧化还原反应。因此, 绝大

多数自燃离子液体研究是关于如何选择易氧化的富燃阴离子。Chambreau等^[8]的研究表明, 二氰胺阴离子(N(CN)₂⁻)与氧化剂(HNO₃)瞬间反应生成CO₂, N₂O和HNCO, 该反应放出大量热量而实现快速化学点火燃烧。进一步的研究证实, 用强吸电子基团取代N(CN)₂⁻上的氰基能降低其反应活性, 如N(CN)(NO₂)⁻的反应活性低于N(CN)₂⁻, 通过此方法可以有效地调节离子液体的氧化速度。尽管从阳离子出发设计自燃离子液体的难度相对较大, 但同样具有重要的研究价值。考虑到硼烷化合物具有一定的化学还原性, 能与白色发烟硝酸发生自燃^[9], 且硼原子能与咪唑环通过配位作用形成阳离子, 因此, 设计合成阳离子B-H功能化的离子液体成为探索自燃离子液体的新途径^[10]。

本研究以三甲胺硼烷络合物为反应底物, 与5种不同烃基侧链的咪唑反应得到离子液体前体, 再分别与AgN(CN)₂和AgN(CN)(NO₂)进行离子交换反应, 合成了10种双(咪唑)硼烷类离子液体, 并对这些离子液体的密度、黏度、生成焓和点火性能等进行了表征。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 三甲胺硼烷络合物(纯度97%), 碘(纯度99%), N-甲基咪唑(纯度99%), N-乙基咪唑(纯度99%), N-丁基咪唑(纯度99%), N-乙基咪唑(纯度

收稿日期: 2015-02-06; 修回日期: 2015-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助(21376252, 21406242)

作者简介: 费腾(1990-), 男, 硕士, 主要从事自燃离子液体的合成研究。e-mail: feiteng@ipe.ac.cn

通信联系人: 张延强(1975-), 男, 研究员, 主要从事功能化离子液体和高氮化合物的研究。e-mail: yqzhang@ipe.ac.cn

99%), *N*-烯丙基咪唑(纯度 99%), 二氰胺钠(纯度 98%) 和 1-甲基-3-硝基-1-亚硝基胍(纯度 99%), 上述试剂均为 TCI 公司产品。

仪器: 旋转蒸发仪(上海亚荣 RE-2000B), 核磁共振仪(Bruker AV-600, 600 MHz), 红外光谱仪(Thermo Nicolet 380), 高效液相色谱质谱仪(Bruker-Water UPLC-QTOF), 差示扫描量热仪(Mettler-Toledo DSC1), 热重分析仪(岛津 DTG-60H) 和密度粘度计(Anton Paar DMA 5000M/AMVn)。

2.2 离子液体合成

离子液体均通过两步法合成得到^[11-12], 如图 1 所

示。具体过程如下: (1) 将三甲胺硼烷络合物与碘反应, 生成碘取代物, 然后与不同烷基侧链的咪唑按 1 : 2 摩尔比反应, 制得离子液体前体; (2) 将 10 mmol 已经得到并提纯的离子液体前体(1-5)溶解于 15 mL 甲醇中, 然后加入 10 mmol AgN(CN)₂ 或 AgN(CN)(NO₂)。在室温下避光搅拌 3 h 后, 过滤掉碘化银沉淀, 滤液蒸干溶剂后得到粗产物; (3) 将粗产物溶于 15 mL 的二氯甲烷中, 在 0 °C 条件静置 12 h 以上, 之后过滤掉微量析出物, 所得澄清溶液蒸干后在 70 °C、真空下干燥 8 h, 得到目标离子液体。其中, 离子液体前体^[10,13]、二氰胺银^[14] 和硝基氰胺银^[15] 合成如文献所述。

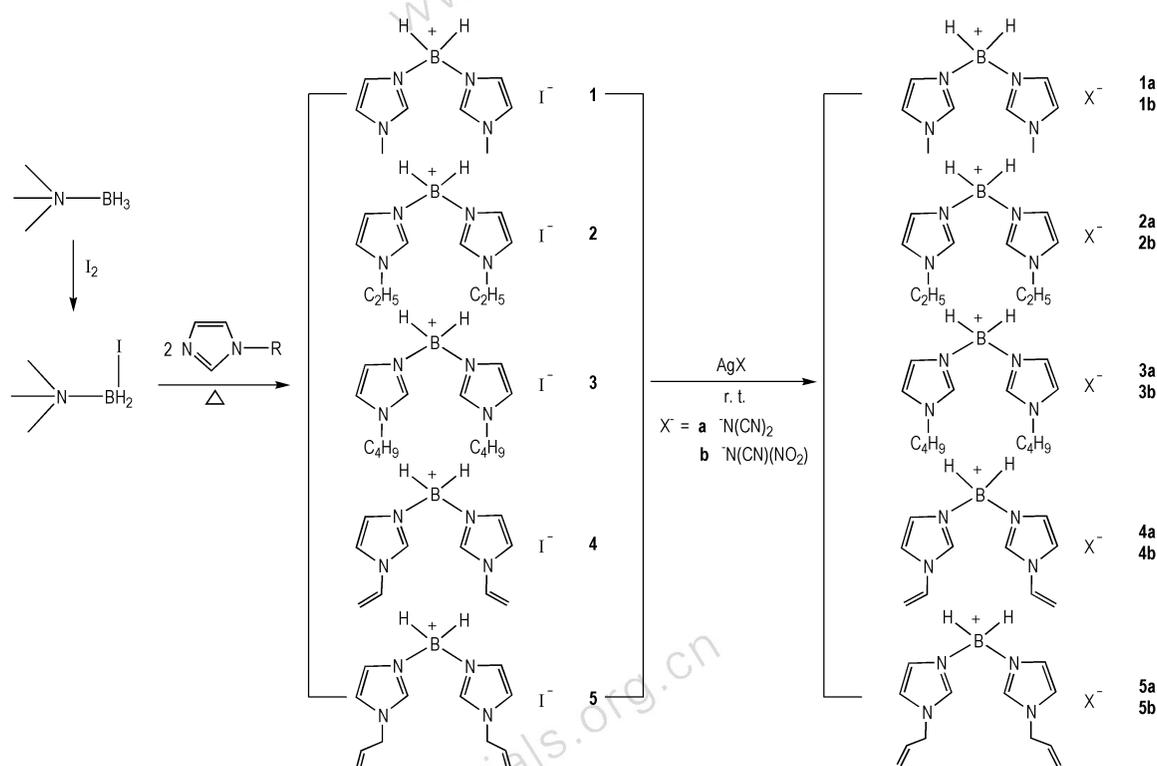


图 1 双(咪唑)硼烷离子液体合成

Fig.1 Synthesis of bis(imidazole) dihydroboronium ionic liquids

双(甲基咪唑)硼烷二氰胺盐(1a): 白色蜡状固体 (2.140 g, 88%)。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 8.66 (s, 2H; CH), 7.53 (s, 2H; CH), 7.36 (s, 2H; CH), 3.78 (s, 6H; CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ: 138.8, 124.8, 123.4, 119.0, 34.8; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3506, 3132, 2428, 2234, 2195, 2137, 1560, 1307, 1129; HRMS (ESI): *m/z* calcd for cation C₈H₁₄BN₄[M]⁺: 177.1306, found 177.1344; *m/z* calcd for anion C₂N₃[M]⁻: 66.0098, found 66.0092。

双(甲基咪唑)硼烷硝基氰胺盐(1b): 无色液体

(2.263 g, 86%)。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 8.66 (s, 2H; CH), 7.53 (s, 2H; CH), 7.38 (s, 2H; CH), 3.82 (s, 6H; CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ: 138.7, 124.8, 123.4, 116.5, 34.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3496, 3140, 2954, 2428, 2301, 2171, 1606, 1560, 1438, 1274, 1127; HRMS (ESI): *m/z* calcd for cation C₈H₁₄BN₄[M]⁺: 177.1306, found 177.1344; *m/z* calcd for anion CN₃O₂[M]⁻: 85.9996, found 86.0313。

双(乙基咪唑)硼烷二氰胺盐(2a): 无色液体

(2.492 g, 92%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.75 (s, 2H; CH), 7.65 (s, 2H; CH), 7.41 (s, 2H; CH), 4.16 (q, $J=7.3$ Hz, CH_2 , 4H), 1.43 (t, $J=7.3$ Hz, CH_3 , 6H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 137.8, 124.9, 121.9, 119.1, 43.2, 15.2; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3490, 3130, 2984, 2429, 2364, 2231, 2134, 1551, 1449, 1306, 1128; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 205.1619, found 205.1634; m/z calcd for anion C_2N_3 $[\text{M}]^-$: 66.0098, found 66.0076。

双(乙基咪唑)硼烷硝基氰胺盐(2b): 浅黄色液体(2.444 g, 84%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.75 (s, 2H; CH), 7.64 (s, 2H; CH), 7.41 (s, 2H; CH), 4.17 (q, $J=7.3$ Hz, CH_2 , 4H), 1.43 (t, $J=7.3$ Hz, CH_3 , 6H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 137.8, 124.9, 121.9, 116.6, 43.2, 15.2; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3476, 3137, 2984, 2433, 2365, 2302, 2175, 1552, 1456, 1363, 1130; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 205.1619; found 205.1634; m/z calcd for anion CN_3O_2 $[\text{M}]^-$: 85.9996, found 85.9993。

双(正丁基咪唑)硼烷二氰胺盐(3a): 无色液体(3.041 g, 93%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.75 (s, 2H; CH), 7.63 (s, 2H; CH), 7.39 (s, 2H; CH), 4.12-4.10 (t, 4H, $J=7.20$ Hz; CH_2), 1.83~1.68 (m, 4H, CH_2), 1.32~1.14 (m, 4H, CH_2), 0.91~0.88 (t, 6H, $J=7.40$ Hz; CH_3); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 138.2, 124.9, 122.3, 119.1, 47.7, 31.5, 18.8, 13.2; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3490, 3131, 2961, 2432, 2363, 2235, 2139, 1551, 1464, 1368, 1137; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 261.2245; found 261.2287; m/z calcd for anion C_2N_3 $[\text{M}]^-$: 66.0098, found 66.0043。

双(正丁基咪唑)硼烷硝基氰胺盐(3b): 浅黄色液体(2.843 g, 82%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.75 (s, 2H; CH), 7.63 (s, 2H; CH), 7.40 (s, 2H; CH), 4.12~4.10 (t, 4H, $J=7.20$ Hz; CH_2), 1.93~1.64 (m, 4H, CH_2), 1.38~1.12 (m, 4H, CH_2), 0.91~0.88 (t, 6H, $J=7.40$ Hz; CH_3); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 138.2, 124.9, 122.3, 116.7, 47.7, 31.5, 18.8, 13.2; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3567, 3133, 2961, 2431, 2364, 2302, 2172, 1540, 1435,

1368, 1130; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 261.2245; found 261.2287; m/z calcd for anion CN_3O_2 $[\text{M}]^-$: 85.9996, found 85.9943。

双(乙烯基咪唑)硼烷二氰胺盐(4a): 白色蜡状固体(2.268 g, 85%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 9.04 (s, 2H; CH), 8.06 (s, 2H; CH), 7.55 (s, 2H; CH), 7.23 (dd, 2H, $J=15.7, 8.8$ Hz, CH), 5.89 (dd, 2H, $J=15.7, 2.1$ Hz, CH_2), 5.31 (dd, 2H, $J=8.8, 2.1$ Hz, CH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 137.7, 128.9, 125.8, 119.2, 119.0, 107.1; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3495, 3123, 3064, 2440, 2235, 2194, 2138, 1533, 1359, 1310, 1132; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 201.1306; found 201.1328; m/z calcd for anion C_2N_3 $[\text{M}]^-$: 66.0098, 实验值 66.0092。

双(乙烯基咪唑)硼烷硝基氰胺盐(4b): 白色蜡状固体(2.325 g, 81%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 9.05 (s, 2H; CH), 8.07 (s, 2H; CH), 7.56 (s, 2H; CH), 7.25 (dd, 2H, $J=15.7, 8.8$ Hz, CH), 5.90 (dd, 2H, $J=15.7, 2.1$ Hz, CH_2), 5.33 (dd, 2H, $J=8.8, 2.1$ Hz, CH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 137.7, 128.9, 125.8, 119.1, 116.5, 107.1; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3311, 3131, 3009, 2440, 2368, 2310, 2173, 1536, 1436, 1352, 1129; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 201.1306; found 201.1328; m/z calcd for anion CN_3O_2 $[\text{M}]^-$: 85.9996, found 86.0021。

双(烯丙基咪唑)硼烷二氰胺盐(5a): 浅黄色液体(2.774 g, 94%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.75 (s, 2H; CH), 7.56 (s, 2H; CH), 7.44 (s, 2H; CH), 6.09~6.03 (m, 2H; CH), 5.33~5.22 (m, 4H; CH_2), 4.78 (d, $J=5.88$ Hz, 4H; CH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 138.3, 132.3, 125.1, 122.4, 119.5, 119.1, 50.1; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3490, 3129, 3077, 2431, 2231, 2133, 1541, 1308, 1124; HRMS (ESI): m/z calcd for cation $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BN}_4$ $[\text{M}]^+$: 229.1619; found 229.1653; m/z calcd for anion C_2N_3 $[\text{M}]^-$: 66.0098, found 66.0083。

双(烯丙基咪唑)硼烷硝基氰胺盐(5b): 无色液体(2.835 g, 90%)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.74 (s, 2H; CH), 7.56 (s, 2H; CH), 7.43 (s, 2H; CH), 6.09~6.03 (m, 2H; CH), 5.33~5.22 (m,

4H; CH₂), 4.77 (d, $J = 5.88$ Hz, 4H; CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ : 138.3, 132.3, 125.1, 122.4, 119.5, 116.5, 50.1; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3476, 3133, 3078, 2432, 2171, 1541, 1436, 1271, 1122; HRMS (ESI): m/z calcd for cation C₁₂H₁₈BN₄ [M]⁺: 229.1619; found 229.1653; m/z calcd for anion CN₃O₂[M]⁻: 85.9996, found 89.9912.

2.3 物性测定

采用 600 MHz 核磁共振仪测定离子液体的¹H 和¹³C核磁谱(以 DMSO-*d*₆ 为溶剂),化学位移以 Me₄Si 为参比;采用红外光谱仪测定离子液体的红外谱图;采用高效液相色谱质谱联用仪检测离子液体中的阴、阳离子;采用密度粘度仪测量离子液体的密度和粘度;采用差示扫描热量热仪(DSC)分析离子液体在 -80 ~ 100 °C 的相变温度,升温速率为 5 °C · min⁻¹;采用热重分析仪(TG/DTA)分析离子液体的热分解温度,温度范围 40 ~ 400 °C,升温速率 5 °C · min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 密度和粘度

密度和粘度是离子液体的重要物理性质,其中高密度可以提高自燃离子液体的比冲,而低粘度可使自燃离子液体具有更好的流动性(表 1)。25 °C 条件下,测得 10 种离子液体的密度为 1.04 ~ 1.27 g · cm⁻³。在阳离子相同情况下,二氰胺离子液体的密度低于相应硝基氰胺离子液体。在阴离子相同情况下,随着咪唑烃基侧链的增长,离子液体的密度呈现降低的趋势($IL_{CH_3} > IL_{C_2H_5} > IL_{C_4H_9}$ 和 $IL_{CH=CH_2} > IL_{CH_2CH=CH_2}$);当咪唑

烃基侧链长度相同时,含不饱和烃侧链的离子液体密度高于饱和烃侧链的离子液体:($IL_{CH=CH_2} > IL_{C_2H_5}$),说明不饱和键的存在可以提高离子液体的有效堆积。

如表 1 所示,7 种室温离子液体在 25 °C 条件下的粘度为 60 ~ 167 mPa · s,具有相对良好的流动性。由于离子液体粘度是很多影响因素综合作用的结果,咪唑烃基侧链的长度与测得的粘度没有呈现出明显关系。但是在阳离子相同的条件下,二氰胺类离子液体的粘度小于相应硝基氰胺离子液体,因此,二氰胺类离子液体具有更好的混合、流动性。

3.2 热分解

从表 1 可知,二氰胺离子液体的热分解温度低于相应硝基氰胺离子液体。

由表 1 可知,5 种二氰胺类自燃离子液体的分解温度为 154 ~ 194 °C。在 150 ~ 250 °C 内,1a ~ 5a 失重率分别为 54%、62%、67%、49% 和 66%。二氰胺类离子液体随着咪唑烃基侧链的增长,离子液体的稳定性呈现递增的趋势($IL_{CH_3} < IL_{C_2H_5} < IL_{C_4H_9}$; $IL_{CH=CH_2} < IL_{CH_2CH=CH_2}$)。在升温速率 5 °C · min⁻¹ 条件下,离子液体 1a ~ 5a 和 1b ~ 5b 的热重曲线分别如图 2、图 3 所示。从图 2、图 3 可以看出,5 种硝基氰胺类自燃离子液体的分解温度在 201 ~ 217 °C 范围内,呈现更好的热稳定性。随着咪唑烃基侧链的增长,硝基氰胺类离子液体的稳定性也呈现递增的趋势($IL_{CH_3} \leq IL_{C_2H_5} < IL_{C_4H_9}$; $IL_{CH=CH_2} < IL_{CH_2CH=CH_2}$)。在阴离子相同的情况下,烃基侧链中含有不饱和键的离子液体的分解温度低于相应饱和键的离子液体($IL_{CH=CH_2} < IL_{C_2H_5}$),这说明不饱和键的存在可降低离子液体的热稳定性。

表 1 离子液体的物化和能量性质

Table 1 Physicochemical and energetic properties of ionic liquids

ILs	$T_g^{1)}$ /°C	$T_m^{2)}$ /°C	$T_d^{3)}$ /°C	$\rho^4)$ /g · cm ⁻³	$\Delta H_{f(cation)}^{5)}$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta H_{f(anion)}^{6)}$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta H_{f(IL)}^{7)}$ /kJ · mol ⁻¹	$t_{id}^{8)}$ /ms	$\eta^9)$ /mPa · s	$I_{sp}^{10)}$ /s
1a	-	44	175	1.12	601.4	113.4	273.9	26	-	173.8
1b	<-80	-	216	1.20	601.4	-27.1	134.5	34	60	195.9
2a	<-80	-	185	1.09	537.8	113.4	224.9	42	76	194.4
2b	<-80	-	217	1.18	537.8	-27.1	83.6	48	83	190.0
3a	<-80	-	191	1.04	444.3	113.4	155.2	76	143	161.9
3b	<-80	-	221	1.13	444.3	-27.1	12.4	122	167	181.9
4a	-	74	154	1.23	812.3	113.4	484.9	78	-	182.2
4b	-	43	201	1.27	812.3	-27.1	348.7	102	-	202.1
5a	<-80	-	180	1.09	753.6	113.4	449.5	18	69	176.7
5b	<-80	-	215	1.14	753.6	-27.1	311.2	24	103	194.3

Note: 1) glass transition temperature. 2) melting point temperature. 3) onset decomposition temperature. 4) density. 5) heat of formation of cation. 6) heat of formation of anion. 7) heat of formation of ionic liquid. 8) ignition delay time. 9) viscosity. 10) specific impulse (isobaric conditions, equilibrium expansion, 7.0 mPa chamber pressure).

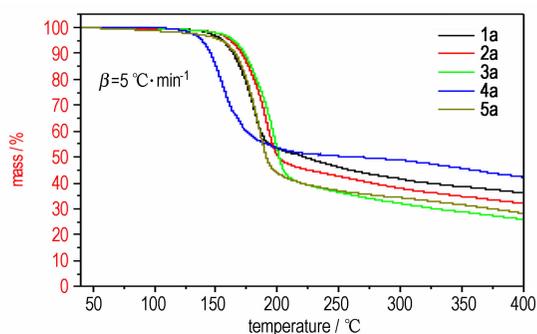


图2 1a~5a的TG曲线

Fig.2 TG curves of 1a-5a

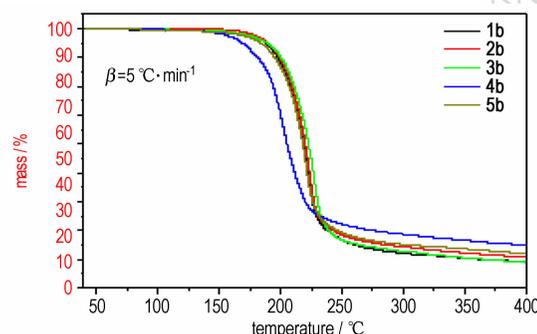


图3 1b~5b的TG曲线

Fig.3 TG curves of 1b-5b

3.3 非等温反应动力学分析

在非等温反应动力学分析中,通过 Kissinger^[16]和 Ozawa^[17]两种方法分别计算双咪唑基硼烷类离子液体的活化能(E_a)和指前因子(A)。其中, Kissinger 方法计算 E_a : 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,把拟合的直线斜率带入 Kissinger 非等温动力学方程式(1),反推得 E_a 数据; Ozawa 方法计算 E_a : 以 $\log\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,把拟合的直线斜率带入 Ozawa 非等温动力学方程式(2),

表2 运用 Kissinger 和 Ozawa 方法计算的离子液体非等温动力学数据

Table 2 Kinetic analysis data of ionic liquids by using Kissinger and Ozawa methods

ILs	$\beta^{1)}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p^{2)}/^{\circ}\text{C}$	$\ln(A^{3)}/\text{min}^{-1}$	$E_k^{4)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_o^{5)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1a	2/5/10/15	161/175/188/197	7.84	87.68	90.52
1b	2/5/10/15	202/216/227/238	9.13	107.61	110.12
2a	2/5/10/15	161/185/194/202	6.33	76.11	79.54
2b	2/5/10/15	205/217/228/234	11.66	130.82	132.23
3a	2/5/10/15	172/191/205/217	5.95	74.72	78.43
3b	2/5/10/15	204/221/234/240	8.65	104.12	106.83
4a	2/5/10/15	137/154/169/175	6.42	72.11	75.34
4b	2/5/10/15	180/201/208/218	7.83	91.92	94.85
5a	2/5/10/15	162/180/192/200	7.27	83.58	86.65
5b	2/5/10/15	203/215/225/234	10.98	124.22	125.81

Note: 1) heating rate of TG/DTA. 2) peak temperature of decomposition of DTA. 3) frequency factor calculated by Kissinger method. 4) activation energy calculated by Kissinger method. 5) activation energy calculated by Ozawa method.

反推得 E_a 数据。A 通过 Kissinger 非等温动力学方程式(1)计算得到。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

$$\log\beta + \frac{0.4567 E_a}{RT_p} = C \quad (2)$$

式中, T_p 为化合物分解峰温, K; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; β 为线性加热速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为指前因子, min^{-1} 。

表2 为不同加热速率(2, 5, 10, 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)下, 10 种离子液体的分解峰温和计算得到的动力学参数。与其它绝大部分化合物相同, 这 10 种自燃离子液体的分解峰温也随着加热速率的增大而升高。从表2 可以看出, 硝基氰胺类离子液体的活化能值高于二氰胺类离子液体, 这也说明硝基氰胺类离子液体的热稳定性要优于二氰胺类离子液体。同时, 使用 Ozawa 方法计算的结果比使用 Kissinger 方法计算的略大, 不过, 这些动力学参数均在常规材料热分解反应的正常范围内。

3.4 生成焓和比冲计算

离子液体的阳离子生成焓通过 Gaussian 09 软件来计算。首先, 构建离子液体阳离子的等键反应, 如图4 所示; 然后, 在应用 MP2/6-311++G** 方法优化阳离子结构的基础上, 提取计算结果中零点能和 MP2 能; 最后, 对 MP2 能进行校正, 并获得等键反应的焓变, 从而反推得到阳离子生成焓。阴离子的生成焓则使用文献中报道的数据^[14]。

凝聚相离子液体的生成焓应用 Born-Haber 能量循环法计算, 如图5 所示。根据获得的等键反应焓变和各物质的标准摩尔生成焓可以得到目标离子的标准

摩尔生成焓,具体计算见方程式(3)^[18]。其中,由实验获得的密度,可计算出离子液体的晶格能(方程式(4)和(5))。

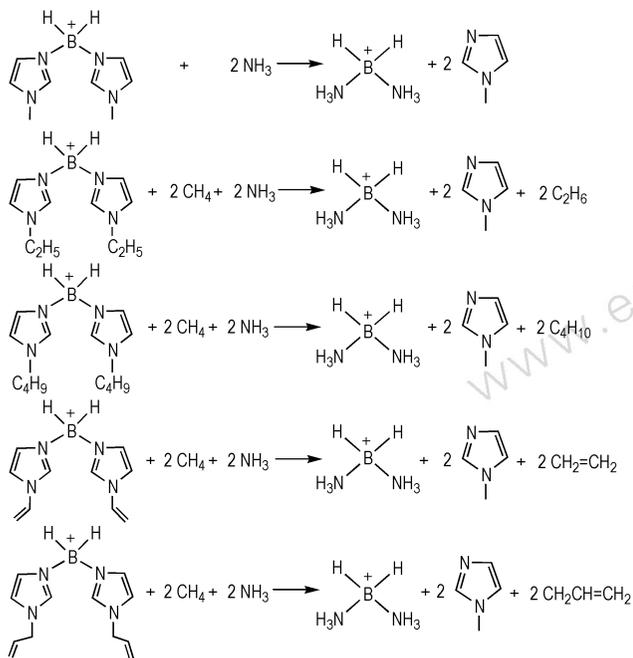


图4 阳离子等键反应

Fig.4 Isodesmic reactions of the cations

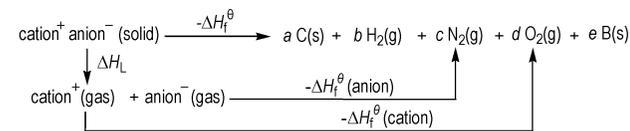


图5 Born-Haber 能量循环

Fig.5 Born-Haber energy cycle

自燃离子液体生成焓的计算如以下方程式所示:

$$\Delta H_f^\theta(\text{ionic liquid}, 298\text{ K}) = \Delta H_f^\theta(\text{anion}, 298\text{ K}) + \Delta H_f^\theta(\text{cation}, 298\text{ K}) - \Delta H_L \quad (3)$$

$$\Delta H_L = U_{\text{POT}} + [p(n_M/2-2) + q(n_X/2-2)]RT \quad (4)$$

$$U_{\text{POT}} = \gamma(\rho_m/M_m)^{1/3} + \delta \quad (5)$$

式中, ΔH_L 为晶格能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; U_{POT} 为晶格势能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ρ_m 为离子液体密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; M_m 为离子液体的分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; γ 和 δ 为校正系数,取值分别为 1981.2 和 103.8^[19]。

根据自燃离子液体的分子组成、计算得到的生成焓和实验测得的密度,使用 EXPLO (Version 6.02) 软件可计算出离子液体的比冲^[20,21]。计算结果表明,这 10 种自燃离子液体的比冲均大于 160 s,且随着咪唑烷基侧链的增长,比冲呈现增大的趋势。硝基氰胺类离子液体同相应的二氰胺类离子液体相比,因具有更高的密度和氧平衡,因此其比冲值也更高。其中双乙烯基咪唑硼烷硝基氰胺离子液体(4b)的比冲达到了 202.1 s,但由于该离子液体(4b)在室温下呈固态,限制了其在液体推进剂方面的应用。

3.5 点火测试

自燃延迟时间(t_{id})是自燃推进剂的重要评价参数,是指样品同氧化剂接触到产生火焰的时间间隔。本实验中离子液体的 t_{id} 通过液滴接触法测定,其中测试所用氧化剂为 100% 硝酸。测试过程如下:用滴管将 1 滴待测样品滴入一个装有 3 mL 100% 硝酸的烧杯内,样品接触硝酸后瞬间燃烧;整个测试过程由一台每秒 500 帧的高速摄像机记录,具体过程如图 6 所示。结果显示:10 种离子液体均可以与 100% 硝酸发生自燃, t_{id} 在 18 ~ 122 ms 范围内。由表 1 可知,离子液体 1a、1b、2a、2b、5a 和 5b 的点火延迟时间均少于 50 ms。对于具有相同阳离子的离子液体,二氰胺离子液体的点火延迟时间小于硝基氰胺离子液体,这是因为硝基取代氰基从而降低了离子液体的反应活性。

4 结论

本研究合成了 10 种双(咪唑)硼烷类二氰胺和硝基氰胺离子液体,并对其结构进行了全面表征。物化

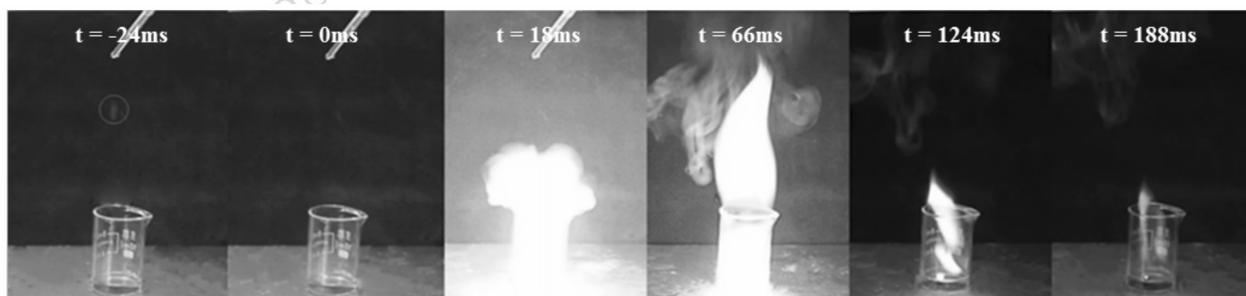


图6 离子液体 5a 自燃延迟时间测定过程的连续图片

Fig.6 Ignition delay test process of 5a shown with a series of high-speed camera photos

性质测试表明:(1)该10种自燃离子液体的分解温度均高于150℃,密度、比冲分别为1.04~1.27 g·cm⁻³、61.9~202.1 s。随着阳离子中咪唑烷基侧链的增长,热稳定性逐渐增强,密度逐渐降低;(2)所有离子液体均可与100% HNO₃发生自燃反应,相应点火延迟时间为18~122 ms;(3)比较得到的10种自燃离子液体,双烯丙基咪唑硼烷二氰胺离子液体综合性能最佳,其粘度69 mPa·s,分解温度180℃,点火延迟时间18 ms,是潜在的自燃推进剂绿色燃料。

参考文献:

- [1] 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 Guang-quan. Application progress of ionic liquids in energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 240-247.
- [2] Schneider S, Hawkins T, Rosander M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2871-2872.
- [3] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. *Science*, 2003, 302(31): 792-793.
- [4] Zhang Y, Gao H, Joo Y H, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(41): 9554-9562.
- [5] Zhang Q, Shreeve J M. Ionic liquid propellants: future fuels for space propulsion[J]. *Chem Eur J*, 2013, 19(46): 15446-15451.
- [6] Zhang Q, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 10527-10574.
- [7] 田均均, 张庆华. 含能离子液体—新型离子炸药和绿色推进剂燃料[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 580-581.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua. Energetic ionic liquids- new explosives and green propellant fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 580-581.
- [8] Chambreau S D, Schneider S, Rosander M, et al. Fourier transform infrared studies in hypergolic ignition of ionic liquids[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(34): 7816-7824.
- [9] Gao H, Shreeve J M. Ionic liquid solubilized boranes as hypergolic fluids[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(22): 11022-11024.
- [10] Wang K, Zhang Y, Chand D, et al. Boronium-cation-based ionic liquids as hypergolic fluids[J]. *Chem Eur J*, 2012, 18(52): 16931-16937.
- [11] 房刚, 孙甜甜. 四种叠氮铵类离子液体的合成及其物性研究[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 136-140.
LI Gang, SUN Tian-tian. Synthesis and physicochemical properties of four azidoammonium-based ionic liquid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 136-140.
- [12] Zhang Q, Yin P, Zhang J, et al. Cyanoborohydride-based ionic liquids as green aerospace bipropellant fuels[J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(23): 6909-6914.
- [13] Ruther T, Huynh T D, Huang J, et al. Stable cycling of lithium batteries using novel boronium-cation-based ionic liquid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 1038-1045.
- [14] Zhang Y, Gao H, Guo Y, et al. Hypergolic N,N-dimethylhydrazinium ionic liquids[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16(10): 3114-3120.
- [15] He L, Tao G, Parrish D A, et al. Nitrocyamide-based ionic liquids and their potential applications as hypergolic fuels[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16(19): 5736-5743.
- [16] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [17] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bu Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [18] Gao H, Ye C, Piekarski C M, et al. Computational characterization of energetic salts[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10718-10731.
- [19] Jenkins H D, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(9): 2364-2367.
- [20] Dippold A A, Klapotke T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(26): 9931-9938.
- [21] Suceca M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280-285.

Synthesis, Characterization and Properties of Bis(imidazole) dihydroboronium Hypergolic Ionic Liquids

FEI Teng^{1,2}, CAI Hui-wu¹, LI Zhi-min², LIU Long², ZHANG Yan-qiang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: A series of bis(imidazole) dihydroboronium ionic liquids with dicyanamide and nitrocyamide anions were prepared by two-step synthetic method using trimethylamine borane as reaction substrate. Their structures and compositions were confirmed by ¹H NMR and ¹³C NMR, infrared and high resolution mass spectrometry, and properties were measured and calculated. The results show that resulting ionic liquids have good performances: decomposition temperature up to 150℃, densities from 1.04 to 1.27 g·cm⁻³ and specific impulses from 173.8 to 202.1 s. With the increase of hydrocarbon side chains in imidazolium cations, densities of ionic liquids decrease while heats of formation increase. The dicyanamide ionic liquids show shorter ignition delay times than the corresponding nitrocyamide ionic liquids. Among the ionic liquids, bis(1-allyl-1H-imidazole-3-yl) dihydroboronium dicyanamide possesses good comprehensive properties such as viscosity 69 mPa·s, decomposition temperature 180℃, heat of formation 753.6 kJ·mol⁻¹, ignition delay time 18 ms and specific impulse 176.7 s, therefore exhibiting application potential as the green fuel of hypergolic bipropellants.

Key words: ionic liquid; hypergolic; borane-triethylamine complex; dicyanamide; nitrocyamide

CLC number: TJ55; TQ565; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.007