

文章编号:1006-9941(2022)11-1155-12

## 硼氢类自燃离子液体的研究进展

符立言<sup>1</sup>,焦冰晶<sup>2</sup>,王棒棒<sup>1</sup>,崔尚平<sup>1</sup>,蒿银伟<sup>1</sup>

(1.黎明化工研究设计院有限责任公司,河南 洛阳 471001; 2.洛阳黎明检测服务有限公司,河南 洛阳 471001)

**摘要:** 硼氢类自燃离子液体具有粘度低、点火延迟时间短、成本低等优势,是最具潜力的传统推进剂燃料代替品之一。系统综述了基于硼氢阴离子构筑的自燃离子液体的相关研究,汇总了硼氢类自燃离子液体的分子设计、合成方法与物化性质,总结了2011年以来有关硼氢类自燃离子液体燃烧机理和自燃性能的研究,展望了硼氢类自燃离子液体的发展趋势与应用范围。

**关键词:** 离子液体;液体推进剂;自燃;硼氢阴离子

**中图分类号:** V511; O62

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2021310

### 0 引言

自燃型推进剂是一类燃料与氧化剂接触即可点火的双组元推进剂。这类推进剂不需要额外的辅助点火系统和冷却系统,简化了发动机设计,大幅提高了动力设备的安全性、可靠性和推重比。理想的自燃推进剂燃料应当满足:(1)与氧化剂接触能自燃,且点火延迟时间应当小于5 ms以防止推进剂在发动机中积累爆炸;(2)具有一定的水、热稳定性,对冲击和摩擦不敏感;(3)粘度尽量低以利于流动输料和加速点火<sup>[1]</sup>。以偏二甲肼(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)为代表的肼类化合物是目前世界上最常用的自燃推进剂燃料,因其出色的推进性能在运载火箭、航天器和弹道导弹中广泛使用。然而,肼类属于易爆品和剧毒化学品,沸点低且具有强挥发性,在泄露后极易引起中毒和爆炸事故,对人身安全和环境等造成严重危害,因而在肼类的生产、储存、运输及使用过程中需要较高的安全和防护成本<sup>[2]</sup>。因此,近年来世界各国对新型液体推进剂燃料展开了一系列研究,以期开发和应用环境友好、安全无毒、高性能、低成本的绿色推进剂。

离子液体(ionic liquids, ILs),即熔点低于100 °C

的离子化合物,通常由有机阳离子和无机阴离子或有机阴离子构成。由于离子键赋予的特殊性质和易于调控设计的化学结构,含能离子液体(energetic ionic liquids, EILs)在近二十年中受到了广泛的关注和研究<sup>[3-4]</sup>。含能离子液体可用于单组元液体推进剂<sup>[5]</sup>、双组元液体推进剂<sup>[6]</sup>以及固体推进剂中作为燃料、氧化剂、增塑剂<sup>[7]</sup>或安定剂<sup>[8]</sup>。例如二硝基胺铵和硝酸羟铵等离子液体可以代替肼、硝酸异丙酯、甲醇-过氧化氢等传统单组元液体推进剂,其中以二硝基胺铵为主要成分的单组元推进剂已经成功应用于瑞典2010年发射升空的PRISMA卫星<sup>[9]</sup>。在这一背景下,2008年Schneider等<sup>[10]</sup>报道了咪唑-N(CN)<sub>2</sub>类离子液体与发烟硝酸接触之后的自燃现象,首次提出了自燃离子液体(hypergolic ionic liquids, HILs)的概念。

与肼类燃料相比,自燃离子液体通常有极低的蒸汽压、低毒性和高密度等优点。在自燃离子液体中,阳离子影响离子液体的物理化学性质,而阴离子决定了离子液体的自燃性能,因此一般将自燃离子液体按阴离子分类。迄今为止,科研工作者们相继开发和研究了二氰胺、硝氰胺等氰胺类、硼氢类、叠氮类、磷氢类等多类自燃离子液体<sup>[11]</sup>。相较于氰胺类和叠氮类等自燃离子液体,硼氢类自燃离子液体具有更低的粘度、更短的点火延迟时间和更低的成本等优势,被认为是最有潜力的新一代推进剂燃料<sup>[12-13]</sup>。

因此,本文将硼氢类自燃离子液体按照阴离子的结构分类,系统综述了2011年以来硼氢类自燃离子液

收稿日期:2021-11-22;修回日期:2022-03-22

网络出版日期:2022-04-24

作者简介:符立言(1991-),男,博士研究生,主要从事含能材料与高分子材料的合成研究。e-mail:lmlyfu@163.com

引用本文:符立言,焦冰晶,王棒棒,等.硼氢类自燃离子液体的研究进展[J].含能材料,2022,30(11):1155-1166.

FU Li-yan, JIAO Bing-jing, WANG Bang-bang, et al. Review on Boronium-Anion-Based Hypergolic Ionic Liquids[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(11):1155-1166.

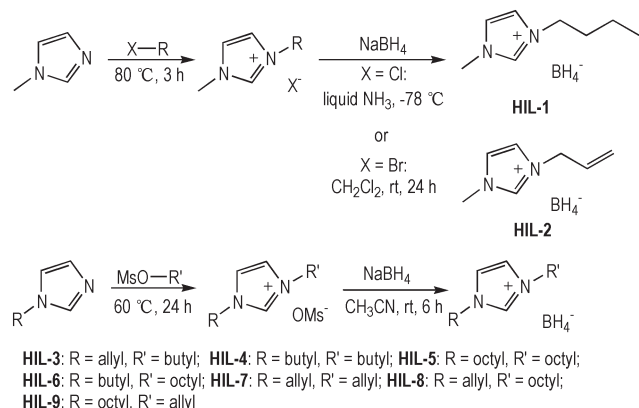
体的研究进展,汇总了硼氢类自燃离子液体(HIL-1至HIL-103)的合成方法与物化性质,总结了硼氢类自燃离子液体结构与性能的理论研究和燃烧机理,展望了硼氢类自燃离子液体的发展思路与应用方向。

## 1 设计与合成

### 1.1 $\text{BH}_4^-$ 基离子液体

2011年,Shreeve等<sup>[14]</sup>受到硼氢化钠和硼氢化钾与白发烟硝酸接触时自燃现象的启发,首次提出将咪唑- $\text{BH}_4^-$ 离子液体HIL-1用于推进剂燃料,而此前它被视为一种温和的还原剂<sup>[15]</sup>。通过改变咪唑阳离子上的取代基,Shreeve等<sup>[16]</sup>得到了点火延迟时间仅为2 ms的HIL-2(Scheme 1)。HIL-1与HIL-2都有较低的相变温度( $T_m$ 或 $T_g$ 小于 $-60^\circ\text{C}$ ),中等的热稳定性( $T_d$ 分别为 $99.9^\circ\text{C}$ 和 $93.3^\circ\text{C}$ )和密度( $\rho$ 分别为 $0.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $0.90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),符合新一代推进剂燃料的要求。遗憾的是,带有 $\text{BH}_4^-$ 阴离子的离子液体对水非常敏感,需要在无水环境中制备和储存,增加了应用成本。

为了改善 $\text{BH}_4^-$ 基自燃离子液体的稳定性,在2015年Shreeve等<sup>[17]</sup>设计了一系列烷基修饰的咪唑- $\text{BH}_4^-$ 离子液体HIL-3~HIL-9(Scheme 1)。他们利用烷基甲磺酸酯与烷基咪唑制备的中间体在无水乙腈溶液中直接与硼氢化钠反应得到相应产物,避免了高毒性卤化物和液氨的使用。长链烷基减小了咪唑阳离子C2位置C—H键的酸性,从而提高了离子液体的稳定性,但也增加了离子液体的粘度,降低了比冲。HIL-5在常温下对水稳定,其他离子液体则会缓慢与水反应。HIL-4展现出了独特的液晶性能,熔点为 $129.9^\circ\text{C}$ 却在常温下呈液态。大部分离子液体的热分解温度在 $100\sim 121^\circ\text{C}$ 之间,密度在 $0.85\sim 0.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,熔



**Scheme 1** Synthesis of borohydride-based hypergolic ionic liquids<sup>[14-17]</sup>

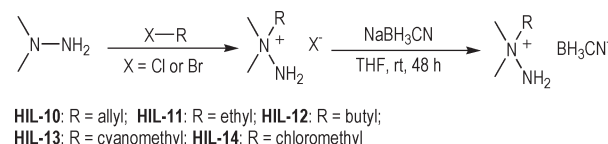
点低于 $-80^\circ\text{C}$ 。其中性能最佳的HIL-7的点火延迟时间和比冲分别为3 ms和213 s,但遗憾的是其粘度( $175.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ )仍然偏大,不利于实际应用。总体而言, $\text{BH}_4^-$ 基自燃离子液体成本较低,燃烧性能出色,但其水稳定性和粘度等性质相较于其他自燃离子液体有一定劣势。

### 1.2 $\text{BH}_3\text{CN}^-$ 基离子液体

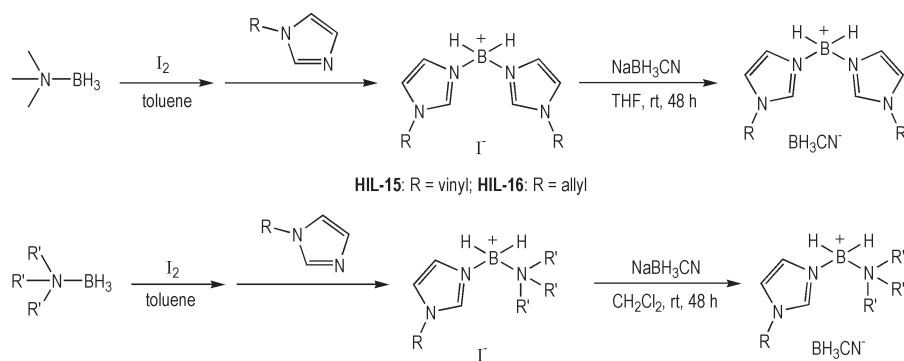
2014年,Shreeve等<sup>[18]</sup>以偏二甲肼(Scheme 2)、硼烷三烷基胺络合物(Scheme 3)、烷基咪唑(Scheme 4)为原料制备了一系列卤化物,与廉价的氰基硼氢化钠反应合成了三类以 $\text{BH}_3\text{CN}^-$ 为阴离子的自燃离子液体。具有三烷基胍阳离子结构的离子液体HIL-10~HIL-14展现出了较高的比冲( $I_{sp}$ 为 $198\sim 228\text{ s}$ )。尽管这类离子液体以偏二甲肼为原料合成,但它们的点火延迟时间均大于40 ms,相比偏二甲肼(点火延迟时间为4 ms)有较大的劣势。

以硼烷三烷基胺络合物为原料制备的二氢化硼阳离子则赋予了HIL-15和HIL-16更短的点火延迟时间(分别为41 ms和23 ms),同时大幅提高了离子液体的生成焓和燃烧焓,其中HIL-15的比冲高达 $219\text{ s}$ <sup>[18]</sup>。然而,这类自燃离子液体在粘度性能上有较大劣势,粘度均大于 $196\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。2015年,张庆华等<sup>[19]</sup>将二氢化硼阳离子中的一个咪唑基替换为三烷基胺,制备了一类新的 $\text{BH}_3\text{CN}^-$ 基自燃离子液体HIL-17~HIL-22(Scheme 3)。这些自燃离子液体在保持了高能量的同时,表现出较低的相变温度( $T_g$ 小于 $-50^\circ\text{C}$ ),中等的热稳定性( $T_d$ 在 $102\sim 154^\circ\text{C}$ 之间)和较高的密度( $\rho$ 在 $0.99\sim 1.07\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间)。遗憾的是,由于三甲胺和三乙胺结构增加的极性,这类离子液体的粘度在 $438\sim 2464\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之间,过高的粘度使得它们的自燃性能受到了严重影响(点火延迟时间在 $119\sim 570\text{ ms}$ 之间),降低了应用潜力。

与三烷基胍和二氢化硼阳离子相比,烷基咪唑为阳离子的离子液体展现出更宽的液程( $T_g$ 小于 $-71^\circ\text{C}$ )、更好的热稳定性( $T_d$ 大于 $242^\circ\text{C}$ )、更低的粘度( $\eta$ 值在 $19\sim 102\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之间)以及更短的点火延迟时间( $4\sim 24\text{ ms}$ )<sup>[18]</sup>。尽管氰基硼氢化钠会与水缓慢



**Scheme 2** Synthesis of *N,N*-dimethylhydrazinium-based cyanoborohydride hypergolic ionic liquids<sup>[18]</sup>



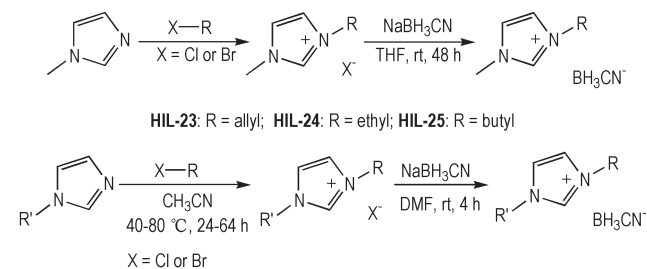
HIL-17: R' = methyl, R = methyl; HIL-18: R' = methyl, R = ethyl; HIL-19: R' = methyl, R = vinyl; HIL-20: R' = methyl, R = allyl; HIL-21: R' = ethyl, R = vinyl; HIL-22: R' = ethyl, R = allyl

Scheme 3 Synthesis of boronium-based cyanoborohydride hypergolic ionic liquids<sup>[18-19]</sup>

反应,咪唑-BH<sub>3</sub>CN 离子液体对水却较为稳定, HIL-24 和 HIL-25 能在溶解于 D<sub>2</sub>O 中 24 小时或置于阴凉密封容器中 3 个月而没有分解现象。其中,1-乙基-3-甲基咪唑氰基硼氢盐 HIL-24 (1-ethyl-3-methyl imidazolium cyanoborohydride, [EMIM][BH<sub>3</sub>CN]) 的液程为 -71 °C 至 247 °C,粘度为 19 mPa·s,点火延迟时间仅为 4 ms,比冲为 206 s,是最具潜力的胍类代替品。在此基础之上,2017 年 Kulkarni 等<sup>[20]</sup>对咪唑阳离子的取代基进行了改进,得到了一系列性能优异的自燃离子液体 HIL-26~HIL-32 (Scheme 4)。这些离子液体在保持优秀的热稳定性、宽液程和高能量等优点外,对水分更加不敏感。具有长链烷基结构的 HIL-27 和 HIL-32 的对水最稳定,说明大体积的烷基能提高离子液体的稳定性。与此同时,烷基链的增长也增加了

离子液体的粘度和点火延迟时间,而除 HIL-27 和 HIL-32 外其他自燃离子液体的粘度均小于 38 mPa·s,点火延迟时间均在 5 ms 以下,密度比冲大于偏二甲胍,充分展现出此类自燃离子液体的应用前景。

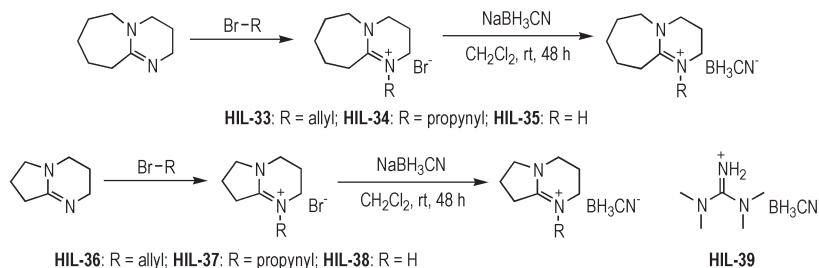
除此之外,2015 年张庆华等<sup>[21]</sup>以泛用的有机碱 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)和四甲基胍制备了自燃离子液体 HIL-33~HIL-39 (Scheme 5)。这类离子液体展现出较高的密度和良好的稳定性(T<sub>d</sub>在 205~284 °C 之间),在空气中暴露 1 个月也没有任何化学降解。作者推测阳离子的共轭碱性增加了离子液体的稳定性。但它们的点火延迟时间均大于 59 ms,同时由于阳离子中过高的碳氢结构导致其比冲低于偏二甲胍。2016 年, Kulkarni 等<sup>[22]</sup>使用廉价的吡啶阳离子设计合成了 HIL-40 和 HIL-41 (Scheme 6),由于共振效应和氨基与氰基硼氢阴离子形成的分子间氢键使这类离子液体具有良好的水解稳定性。但其熔点高于 30 °C,点火延迟时间大于 30 ms,比冲低于偏二甲胍,作为自燃推进剂燃料的性能较差。2018 年,张庆华等<sup>[23]</sup>设计了带有三氨基环丙烯阳离子的自燃离子液体 HIL-42~HIL-45 (Scheme 7)。这类阳离子具有三元环的芳香性,能减弱阳离子和阴离子间的相互作用,因此展现出相对较短的点火延迟时间。



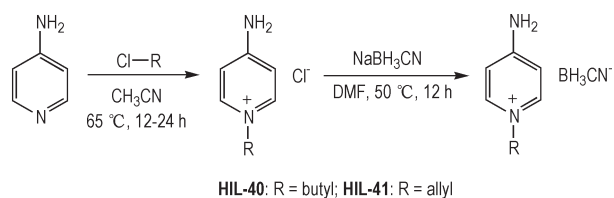
HIL-26: R' = methyl, R = pentyl; HIL-27: R' = methyl, R = octyl; HIL-28: R' = allyl, R = allyl; HIL-29: R' = allyl, R = ethyl; HIL-30: R' = allyl, R = propyl; HIL-31: R' = allyl, R = butyl; HIL-32: R' = allyl, R = octyl

Scheme 4 Synthesis of imidazolium-based cyanoborohydride hypergolic ionic liquids<sup>[18,20]</sup>

总体而言,以 BH<sub>3</sub>CN<sup>-</sup> 为阴离子的自燃离子液体

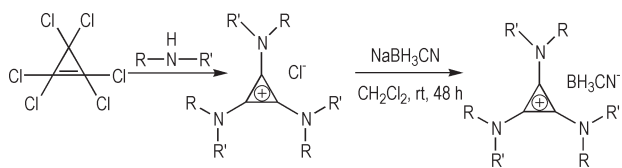


Scheme 5 Synthesis of super-base-derived cyanoborohydride hypergolic ionic liquids<sup>[21]</sup>



HIL-40: R = butyl; HIL-41: R = allyl

**Scheme 6** Synthesis of pyridinium-based cyanoborohydride hypergolic ionic liquids<sup>[22]</sup>



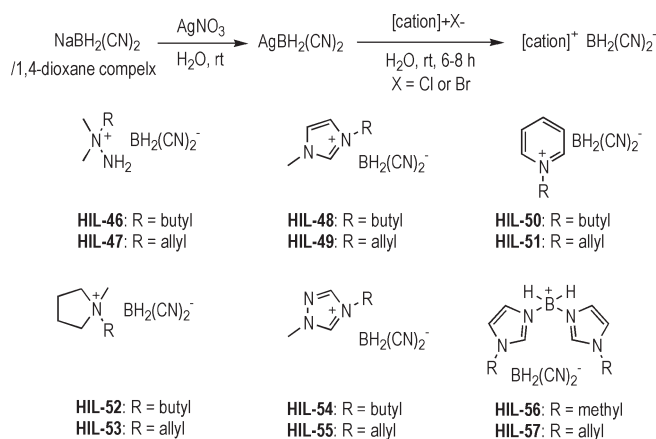
HIL-42: R = R' = allyl; HIL-43: R = R' = ethyl; HIL-44: R = R' = propyl; HIL-45: R = allyl, R' = methyl

**Scheme 7** Synthesis of triaminocyclopropenium-based cyanoborohydride hypergolic ionic liquids<sup>[23]</sup>

的水、热稳定性相较于  $\text{BH}_4^-$  基有大幅提高, 同时粘度大小也有显著改善。其中, 高电荷离域的咪唑阳离子与  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  构建的自燃离子液体具有低熔点、高稳定性、较低的粘度以及较短的点火延迟时间, 而且  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  来源于已经工业化生产的氰基硼氢化钠, 使得此类离子液体的合成成本较低, 有极高的应用前景。

### 1.3 $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$ 基离子液体

2011年, Shreeve等<sup>[14]</sup>在首次报道硼氢类自燃离子液体时, 发现在  $\text{BH}_4^-$ 、 $\text{BH}_3\text{CN}^-$ 、 $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  三类硼氢结构中,  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  阴离子的水解稳定性最好。这类离子液体 HIL-46~HIL-57 不仅对水稳定, 甚至可以在水中制备 (Scheme 8)<sup>[14,24]</sup>。与  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{N}(\text{CN})(\text{NO}_2)^-$  基化合物相比, 阳离子相同的  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  基离子液体通常具有极宽的液程 ( $T_g$  小于  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ )、低粘度 ( $\eta$  值最低为  $12.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) 和极短的点火延迟时间 (最短为  $4\text{ ms}$ ), 几乎所有性能都满足新型推进剂燃料的要求。遗憾的是, 这类离子液体需要从昂贵的  $\text{AgBH}_2(\text{CN})_2$  制备。尽管 2017年 Finze等<sup>[25]</sup>报道了通过  $\text{KBH}_2(\text{CN})_2$  与氯化咪唑合成离子液体的方法, 但这类  $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  基离子

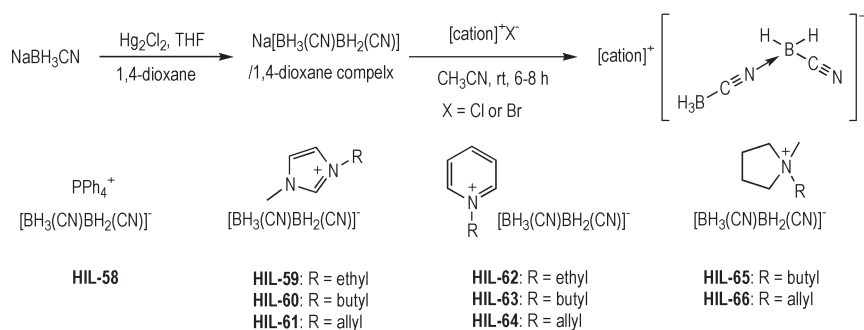


**Scheme 8** Synthesis of dicyanoborate-based hypergolic ionic liquids<sup>[14,24]</sup>

盐的合成需要剧毒的  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  或昂贵的  $\text{M}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ 、 $\text{TMSCN}$  等试剂作为起始原料<sup>[26]</sup>, 难以实现较低价格的工业化生产。

### 1.4 $[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ 基离子液体

在对比  $\text{BH}_4^-$  基与  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  基离子液体的性质后不难发现, 阴离子中吸电子的氰基提高了离子液体的水解稳定性但降低了点火速度。为了解决这个冲突, 2016年张庆华等<sup>[27]</sup>基于富硼的  $[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$  阴离子开发了一类具有极快点火延迟时间 (最小为  $1.7\text{ ms}$ ) 和高水解稳定性的新型自燃离子液体 HIL-58~HIL-66 (Scheme 9)。作者通过 X 射线衍射分析发现阴离子中  $\{\text{BH}_3\}$  通过氰基与  $\{\text{BH}_2\text{CN}\}$  配位, 首次确定了  $[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$  的结构。除 HIL-58 外, 其余 8 种离子液体的相变温度均低于  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  且具有较高的热稳定性。有趣的是, 这类离子液体不溶于水, 理论计算的结果显示原因是  $[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$  阴离子与水分子的相互作用能 (interaction energy,  $E_{\text{inter}}$ ) 较低, 导致了这类离子液体的强疏水性。除此之外, 这 9 种自燃离子液体的密度均大于偏二甲胍, 比冲则高于或接近偏二甲胍。虽然  $[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$  基离子液体具有优越的性能, 但现阶段在其合成过程

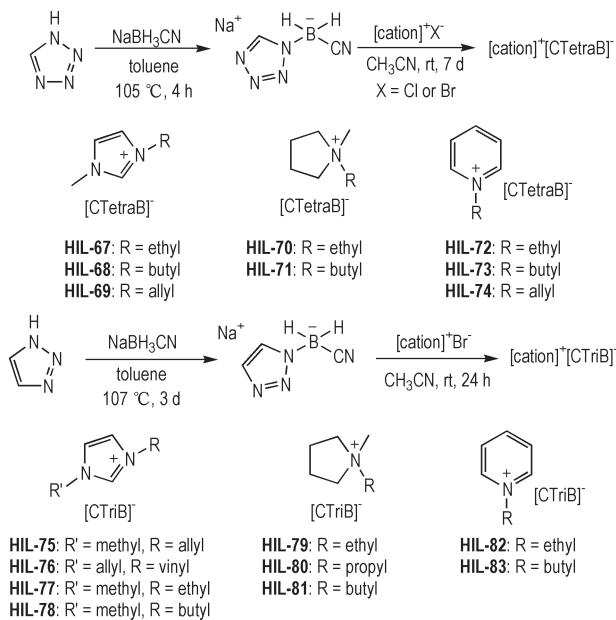


**Scheme 9** Synthesis of borohydride-rich hypergolic ionic liquids<sup>[27]</sup>

中需要剧毒的汞试剂,这极大地限制了这类自燃离子液体的应用。

### 1.5 唑硼基离子液体

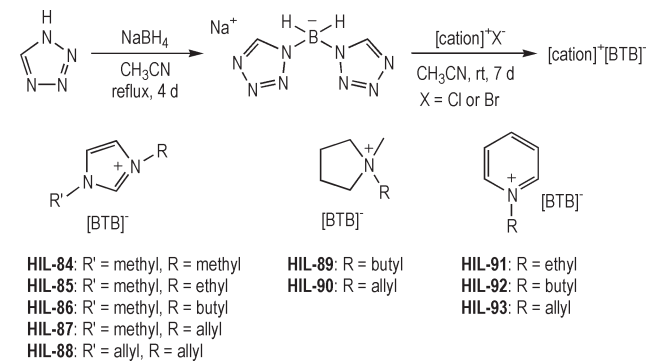
B—H结构使硼氢类离子液体获得了极短的点火延迟时间,但同时带来了较低的密度( $\rho$ 通常在 $0.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右)。为了改善硼氢类离子液体的性能,在2017年陈甫雪等<sup>[28]</sup>将具有较高密度和高能量的四氮唑与氰基硼氢化钠在甲苯中加热回流得到了氰基四唑硼氢根(cyanotetrazolylborohydride, CTB)的钠盐,并制备了氰基四唑硼氢基离子液体 **HIL-67~HIL-74**(Scheme 10)。这类自燃离子液体在保持了氰基硼氢基离子液体极短的点火延迟时间和宽液程的同时,密度提升到了 $1.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右,粘度也明显降低( $\eta$ 值在 $7.1\sim 16.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之间)。虽然比冲相比偏二甲肼略低,但密度比冲显著提高。2019年,张嘉恒等<sup>[29]</sup>利用相同方法将三唑环引入氰基硼氢基,制备了氰基三唑硼氢基(cyano(1H-1,



**Scheme 10** Synthesis of azolylborate-based hypergolic ionic liquids<sup>[28-29]</sup>

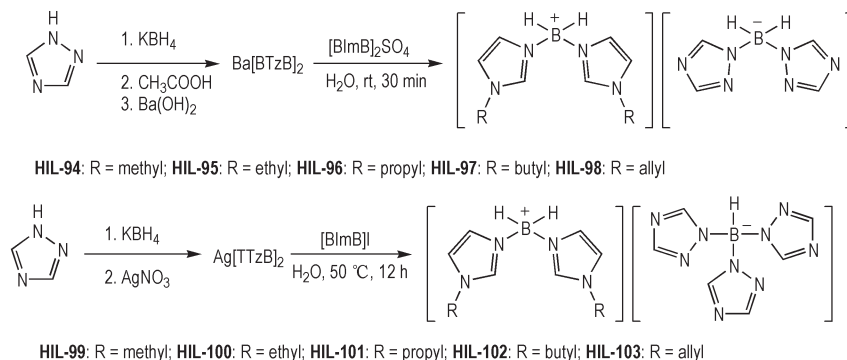
2, 3-triazole-1-yl) dihydroborate, CTB) 离子液体 **HIL-75~HIL-83**(Scheme 10)。这2类单唑离子液体性能接近,但后者的粘度和点火延迟时间略高。

通过对比不同唑硼类碱金属盐的生成焓和点火性能,陈甫雪等<sup>[30]</sup>发现以四氮唑和硼氢化钠制备的双四唑硼氢阴离子(bishydrobis(tetrazol-1-yl) borate, BTB)性能最佳,随后合成了相应的离子液体 **HIL-84~HIL-93**(Scheme 11)。相比CTB基离子液体, BTB基离子液体的粘度和点火延迟时间有所增加,但生成焓较高,且密度均大于 $1.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。其中 **HIL-87**的生成焓远超相同阳离子的其他离子液体,是偏二甲肼的三倍多。BTB基离子液体的水解稳定性也较好,溶于 $\text{D}_2\text{O}$ 中1个月后才缓慢分解。



**Scheme 11** Synthesis of BTB-based hypergolic ionic liquids<sup>[30]</sup>

2018年,张锁江等<sup>[31]</sup>设计了阴阳离子均为唑硼结构的[bis(imidazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[bis(triazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>([BlmB][BTzB])离子液体 **HIL94~HIL98**和[bis(imidazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[tris(triazolyl)-BH]<sup>-</sup>([BlmB][TTzB])离子液体 **HIL99~HIL103**(Scheme 12)。这2类离子液体同样具有较高的生成焓和密度( $\rho$ 在 $1.07\sim 1.22\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间),水稳定性则略有下降,在水中储存1周就会分解。虽然阳离子中同样含有B—H结构,但BTzB基离



**Scheme 12** Synthesis of boronium/borate-based hypergolic ionic liquids<sup>[31]</sup>

子液体的点火延迟时间较长,而TTzB基离子液体则不具有自燃性能。作者认为2种可能的原因导致TTzB失去了自燃性,一是自燃本身是一种氧化还原反应,B—H键的强还原能力给予了硼氢类离子液体的强自燃性,而TTzB中仅有一个B—H键,还原能力较弱,因此无法自燃;二是3个唑环显著增大了TTzB基离子液体的粘度,影响了离子液体与氧化剂的传质,所以不能点燃。因此,唑类结构过多会导致离子液体的还原能力减弱,粘度增大,自燃性能下降,不同类型唑环的能量也有差异。总的来说,带有四氮唑结构的CTB基和BTB基离子液体具有较好综合性能。

一般来说,相变温度(玻璃化温度 $T_g$ 或熔点 $T_m$ )、热分解温度( $T_d$ )、密度( $\rho$ )、粘度( $\eta$ )、生成焓( $\Delta H_f$ )、燃

烧焓( $\Delta H_c$ )、点火延迟时间(ignition delay time, ID)、比冲( $I_{sp}$ )、密度比冲( $\rho I_{sp}$ )、稳定性等指标是影响自燃推进剂性能和应用的主要因素,表1中汇总了上述所有自燃离子液体HIL-1~HIL-103的重要物化性质。注意不同文献的计算方式可能不同,因此离子液体之间的比冲和密度比冲的数值难以比较,但可以与相同条件下偏二甲肼的数值相比较。除此之外,含有B—H结构的自燃离子液体还有 $Al(BH_4)_4^-$ 类<sup>[32]</sup>、膦氢类<sup>[33-34]</sup>等离子液体,这些离子液体倾向于单独分类,在本文中不再赘述。而在由B—H结构构成的硼簇类<sup>[35-37]</sup>( $[B_nH_n]^{2-}$ )化合物中,绝大部分离子盐的熔点大于100℃,不符合离子液体的概念,也不适用于液体推进剂燃料,因此不在本文综述范围之内。

表1 自燃离子液体的重要物化性质

Table 1 Important physicochemical properties of HILs

HIL	$T_m$ or $T_g$ /°C	$T_d$ /°C	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\eta/mPa \cdot s$	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H_c/kJ \cdot mol^{-1}$	ID/ms	$I_{sp}/s$	$\rho I_{sp}/s \cdot g \cdot cm^{-3}$	references
1	<-60	99.9	0.91	486.6	38.9	-6539	38	-	-	[16]
2	<-60	93.3	0.90	113.8	117.8	-5653	2	-	-	[16]
3	<-80	110.3	0.92	670.2	174.3	-7766	8	198	-	[17]
4	129.9	-	0.92	-	25.4	-8585	40	186	-	[17]
5	13.7	115.7	0.85	-	-103.0	-13869	222	169	-	[17]
6	<-80	121.0	0.90	-	-89.0	-11195	342	172	-	[17]
7	<-80	120.8	0.93	175.1	314.2	-6921	3	213	-	[17]
8	<-80	118.2	0.88	892.0	117.1	-6089	62	185	-	[17]
9	<-80	105.4	0.88	678.2	116.1	-6089	46	185	-	[17]
10	-80	181	0.93	113	154.9	-5439	42	214	-	[18]
11	-17	205	0.92	242	40.2	-4931	103	208	-	[18]
12	-80	201	0.89	124	20.4	-6270	54	198	-	[18]
13	41	127	0.94	-	282.2	-4744	-	228	-	[18]
14	46	134	1.15	-	58.4	-4127	-	204	-	[18]
15	-37	174	0.89	523	573.2	-8605	41	219	-	[18]
16	-59	190	0.88	196	244.8	-9635	23	188	-	[18]
17	-57	154	1.069	2155	-	-6590.2	189	117.2	-	[19]
18	-56	142	0.990	438.4	-	-7251.1	570	118.4	-	[19]
19	-70	146	1.050	1855	-	-7688.9	119	193.1	-	[19]
20	-70	140	0.999	1324	-	-7756.9	525	129.2	-	[19]
21	49	108	1.066	-	-	-9652.6	274	181.6	-	[19]
22	-47	102	1.044	2464	-	-9716.3	148	127.5	-	[19]
23	-80	242	0.96	28	336.6	-6122	8	211	-	[19]
24	-71	247	0.98	19	218.6	-5610	4	206	-	[19]
25	-80	267	0.97	102	190.7	-6941	24	195	-	[19]
26	<-50	275	0.9521	38.17	217	-7207	4.7	(234)	(300)	[20]
27	-36.22	283	0.9056	85.90	371	-9267	31.2	(236)	(301)	[20]
28	<-50	247	0.9582	21.68	379	-6885	1.9	(233)	(299)	[20]
29	<-50	265	0.9533	16.62	237	-6350	3.1	(232)	(296)	[20]
30	<-50	256	0.9403	25.56	289	-7037	3.4	(233)	(301)	[20]

续表

HIL	$T_m$ or $T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_c/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ID/ms	$I_{sp}/\text{s}$	$\rho I_{sp}/\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	references
31	<-50	264	0.9310	32.62	366	-7749	4.0	(234)	(302)	[20]
32	<-50	265	0.9078	74.34	536	-10460	32.6	(234)	(299)	[20]
33	<-70	233	1.01	523.8	71.9	-9253.7	115	172.5	-	[21]
34	-51.3	258	1.02	2043.0	244.4	-9140.5	59	183.3	-	[21]
35	46.0	283	1.06	-	-38.0	-7391.8	137	168.5	-	[21]
36	0.8	232	1.00	87.4	88.8	-7912.1	79	175.5	-	[21]
37	0.7	284	1.03	332.8	261.9	-7799.3	67	188.1	-	[21]
38	54.3	263	1.02	-	-5.4	-6065.7	92	173.8	-	[21]
39	<-70	205	1.04	255.5	5.1	-6219.2	576	174.7	-	[21]
40	42	215	1.064	-	-30	-	(50)	(227)	-	[22]
41	37	195	0.995	-	112	-	(30)	(228)	-	[22]
42	4	155	0.95	128	-	-	74.0	[302.9]	-	[23]
43	-24	211	0.93	52	-	-	14.0	[304.6]	-	[23]
44	23	219	0.96	171	-	-	330.0	[304.5]	-	[23]
45	-18	165	0.99	61	-	-	37.5	[303.9]	-	[23]
46	<-80	222	0.91	39.4	-	-	6	-	-	[14]
47	<-80	189	0.93	35.0	-	-	4	-	-	[14]
48	<-80	307	0.96	17.3	-	-	28	-	-	[14]
49	<-80	266	0.99	12.4	-	-	8	-	-	[14]
50	<-80	252	0.96	19.8	-	-	18	-	-	[14]
51	<-80	203	1.00	13.5	-	-	6	-	-	[14]
52	<-80	303	0.92	22.3	-	-	26	-	-	[14]
53	<-80	259	0.94	16.6	-	-	8	-	-	[14]
54	<-80	220	0.99	29.9	-	-	32	-	-	[14]
55	<-80	217	1.03	21.0	-	-	6	-	-	[14]
56	62	306	1.12	-	291.5	-	-	164.5	-	[24]
57	<-80	266	1.05	35	248.9	-	14	162.4	-	[24]
58	95	242	1.1606	-	182.46	-	269	133.4	-	[27]
59	-33	240	0.9260	19	42.18	-	4.3	193.4	-	[27]
60	-30	230	0.9131	22	15.97	-	3.0	186.4	-	[27]
61	-26	181	0.9348	17	167.25	-	2.4	199.0	-	[27]
62	-37	261	0.9339	22	93.88	-	2.0	192.3	-	[27]
63	-32	243	0.9195	27	66.36	-	2.3	185.4	-	[27]
64	-20	267	0.9412	10	219.80	-	1.7	197.7	-	[27]
65	-32	245	0.8859	25	-120.32	-	3.3	182.6	-	[27]
66	-22	166	0.9011	14	29.11	-	2.1	193.6	-	[27]
67	<-70	233	1.12	7.1	-	-	1.4	184	206	[28]
68	<-70	231	1.10	11.0	-	-	6.0	177	195	[28]
69	<-70	228	1.15	7.4	-	-	3.2	195	224	[28]
70	-8	193	1.09	9.8	-	-	3.9	179	195	[28]
71	-13/-47	200	1.08	16.0	-	-	7.5	173	187	[28]
72	<-70	175	1.17	9.3	-	-	2.6	183	214	[28]
73	<-70	180	1.13	14.6	-	-	7.1	180	203	[28]
74	<-70	165	1.17	8.4	-	-	1.7	189	221	[28]
75	<-70	203	1.1116	34.74	358.7	-	5	[298.6]	-	[29]
76	<-70	193	1.1281	52.12	471.6	-	8	[298.5]	-	[29]
77	<-70	241	1.1155	27.59	242.3	-	9	[302.7]	-	[29]

续表

HIL	$T_m$ or $T_g$ /°C	$T_d$ /°C	$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>	$\eta$ /mPa·s	$\Delta H_f$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_c$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	ID/ms	$I_{sp}$ /s	$\rho I_{sp}$ /s·g·cm <sup>-3</sup>	references
78	<-70	232	1.0784	30.66	216.2	-	32	{299.9}	-	[29]
79	<-70	224	1.0586	38.83	111.7	-	25	{302.9}	-	[29]
80	<-70	215	1.0464	22.48	97.0	-	38	{301.9}	-	[29]
81	<-70	219	1.0353	59.63	83.2	-	57	{302.0}	-	[29]
82	<-70	193	1.1179	41.90	292.3	-	17	{297.7}	-	[29]
83	<-70	223	1.0710	50.07	265.8	-	28	{298.7}	-	[29]
84	21	223	1.28	57	-	-	18[117]	{264}	-	[30]
85	<-70	226	1.24	40	-	-	17[154]	{264}	{371}	[30]
86	<-70	219	1.24	88	-	-	38[113]	{261}	{367}	[30]
87	<-70	222	1.25	31	-	-	20[53]	{265}	{372}	[30]
88	<-70	225	1.21	35	-	-	19[29]	{264}	{368}	[30]
89	<-70	230	1.20	89	-	-	36[77]	{264}	{368}	[30]
90	<-70	219	1.22	26	-	-	19[52]	{263}	{367}	[30]
91	23	170	1.26	30	-	-	14[141]	{263}	{371}	[30]
92	<-70	166	1.25	69	-	-	31[110]	{261}	{367}	[30]
93	<-70	149	1.28	25	-	-	9[57]	{264}	{375}	[30]
94	-44.9	256.8	1.16	1720	213.7	-9067.2	399	{259.8}	{360.6}	[31]
95	-51.1	250.6	1.12	801	158.3	-10370.4	26	{260.3}	{359.2}	[31]
96	-52.1	258.6	1.10	1282	120.4	-11691.1	111	{260.9}	{359.3}	[31]
97	-57.6	248.4	1.07	1038	83.1	-13012.4	190	{261.3}	{357.7}	[31]
98	-56.2	205.4	1.12	453	390.2	-11389.3	20	{261.7}	{360.6}	[31]
99	-28.8	240.6	1.22	28413	286.9	-10070.3	-	{257.5}	{362.3}	[31]
100	-37.8	245.1	1.18	6054	230.0	-11372.0	-	{258.3}	{361.4}	[31]
101	-47.1	248.7	1.13	4129	193.1	-12693.7	-	{259.0}	{358.2}	[31]
102	-42.2	239.0	1.12	3876	152.4	-14011.6	-	{261.6}	{361.3}	[31]
103	-44.2	225.4	1.17	2269	461.1	-12390.1	-	{259.7}	{362.5}	[31]
								198	-	[18]
UDMH	-57.2	64 <sup>4)</sup>	0.79	0.49	48.3	-1979	4.8	(239)	(292)	[20]
								{313.5}	-	[23]
								{278}	{351}	[30]

Note: Ignition delay time measured with WFNA; Ignition delay time measured with RFNA is shown in parentheses; Ignition delay time measured with N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is shown in square brackets. Specific impulse measured with different methods is shown in different brackets. 4) Boiling point.

## 2 理论研究

### 2.1 燃烧机理

2018年,李建玲等<sup>[38]</sup>使用长焦显微高速摄影技术对包括 HIL-36 和 HIL-37 在内的 4 种离子液体的滴落自燃过程进行了研究,发现离子液体的点火过程由阴离子结构决定。4 种离子液体均能与白发烟硝酸和红发烟硝酸发生自燃,而与 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 则不能。此外,离子液体的自燃实验显示出良好的重复性,而此前对胍类的实验则很难重复,作者认为离子液体的热稳定性使得实验现象得以稳定重现。

同年,汤成龙等<sup>[39-40]</sup>采用长焦显微高速摄影技术研究了 HIL-59~HIL-66 等 8 种 [BH<sub>3</sub>(CN)BH<sub>2</sub>(CN)]<sup>-</sup>

基离子液体的滴落自燃过程。结果表明阳离子不饱和度的增加可以降低点火延迟时间,同时离子液体的生成焓越高,点火延迟时间越短。除此之外,以红发烟硝酸为氧化剂时,离子液体的点火延迟时间长于白发烟硝酸作为氧化剂。作者认为这与红发烟硝酸中较低的硝酸含量和较高的二氧化氮含量有关,较少的硝酸使得反应初期的液相反应缓慢,二氧化氮促进生成了阻碍离子液体与氧化剂接触的 Leidenfrost 蒸汽层,造成热量散失,大幅增加了点火延迟时间。这一结论也解释了以 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为氧化剂时,离子液体的自燃能力较差的原因。

为了深入了解硼氢类离子液体的热分解过程和自燃反应,Vaghjiani 等<sup>[41]</sup>利用原位红外光谱和热重-质



谱联用对 1-丁基-3-甲基咪唑双氰基硼氢盐 **HIL-48** 的反应过程进行了表征。实验结果和理论研究表明离子液体的蒸发焓较低,与胂类相比具有很大优势,但在热分解过程中会产生剧毒的 HCN,可能会带来安全隐患。在燃烧过程中有大量的  $\text{NO}_2$  产生,原因可能是大量的放热使得  $\text{HNO}_3$  分解。作者认为在点火过程中生成的  $\text{N}_2\text{O}$  可能起到关键作用,未来需要更深入的研究。

## 2.2 分子结构与理论性能

传统理论认为阴离子质子化释放的能量越多,就有更多的能量驱动自燃反应的进行,然而早期的很多研究并不符合这一规律。直到 2016 年, Gordon 等<sup>[42]</sup> 认为过大或过小的净质子转移能 (net proton transfer energy, NPT energy) 都会不利于自燃反应。而离子液体的特点是阴阳离子间的相互作用比传统盐类要小,分子间的相互作用比中性有机混合物要高,所以离子液体具有大小适中的净质子转移能,可以使自燃反应早期释放的总能量最大化。作者计算了部分阳离子与  $\text{BH}_4^-$ 、 $\text{BH}_3\text{CN}^-$ 、 $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$  等阴离子间的净质子转移能,可以作为研究和设计硼氢类自燃离子液体的参考因素。

唐韶坤等<sup>[43]</sup> 通过计算离子液体的 HOMO-LUMO 轨道能隙、反应自由能和焓等性质探究了影响离子液体自燃能力的因素。结果表明,自燃离子液体阴离子的 HOMO-LUMO 轨道能隙通常比  $\text{NO}_3^-$  等非自燃阴离子更小。作者首次提出自燃反应基团 (hypergolic reactive groups, HRGs) 的类型和数量是影响离子液体能否自燃和点火延迟时间的关键,如硼氢类自燃离子液体中的 B—H 结构就是自燃反应基团。这几种因素组成的自燃性评价方案有利于设计新型自燃离子液体以及预测离子液体的自燃性。

在多年来离子液体结构和性能研究的基础上, Fareghi-Alamdari<sup>[44]</sup> 和 Zohari<sup>[45]</sup> 等先后对 50 余种硼氢类和氰胺类的咪唑基离子液体建立了理论模型,通过计算建模证明了离子液体点火延迟时间与粘度之间的关系。依据这种模型,可以通过离子液体的结构直接进行性能评估,从而简化合成和测试实验。

除自燃性能之外,水解稳定性也是决定离子液体推进剂燃料应用价值的关键。为了探究硼氢类阴离子的水解机理,在 2020 年张庆华等<sup>[46]</sup> 采用静电势能 (ESPs)、分子轨道能隙和相互作用能计算了 8 类含硼阴离子的水解稳定性。在几类硼氢阴离子中,  $\text{BH}_4^-$  和  $\text{BH}_3(\text{CN})^-$  的电荷绝对值较高,而  $[\text{BH}_3(\text{CN})_2]^-$ 、

$[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$  和咪唑类阴离子的电荷绝对值较低,说明阴离子在绝对静电势能较高时更容易与带正电荷的水发生反应。同时,  $[\text{BH}_3(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})]^-$  和咪唑类阴离子的 HOMO-LUMO 轨道能隙较大,与水分子间作用力较小,所以与水不易反应。除此之外,硼氢阴离子的水解过程是阴离子中的 B—H 键将水还原成氢气并生成一个 B—OH 结构,对分步水解机理的研究表明水解的第一步是速率决定步骤具有最高的反应能垒。因此,阴离子与水首次反应的能垒越高,离子液体的疏水性越好。

## 3 性能改进

2017 年, Kulkarni 等<sup>[47]</sup> 使用 NASA-CEC-71 软件计算了包括 **HIL-24**、**HIL-28** 在内的等 14 个硼氢类自燃离子液体的理论性能,详细研究了氧化剂的种类与比例、氢含量、燃烧室压力、燃烧产物等因素对自燃性能的影响。结果表明在白发烟硝酸、红发烟硝酸、 $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  这 4 种常用的氧化剂中,所有离子液体均在  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂时表现出最优的理论性能。其中 1-乙基-3-甲基咪唑氰基硼氢盐 **HIL-24** 和 1,3-二烯丙基咪唑氰基硼氢盐 **HIL-28** 展现出最好的应用潜力。

尽管  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解产物仅有水和氧气,是一种廉价、绿色环保的氧化剂,但离子液体在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的点火能力较差<sup>[48]</sup>。对此,2018 年 Gozin 等<sup>[49]</sup> 制备了一类硼碘簇合物  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ 、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  和  $[\text{FcCH}_2\text{N}(\text{EtMe}_2)_2][\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  作为添加剂,可以极大地缩短 **HIL-24** 在高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的点火延迟时间,提升硼氢类离子液体的自燃性能。受此启发,张嘉恒等<sup>[29]</sup> 发现单质碘也能使不能点火的 **HIL-75~HIL-77** 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中燃烧。近年来, Kwon 等<sup>[50-51]</sup> 先后开发了  $[\text{diMIM}]_n[\text{Cu}_2\text{I}_3]_n$ 、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{imidazole})_4(\text{BH}_3\text{CN})][\text{BH}_3\text{CN}]$ 、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(1\text{-methylimidazole})_4(\text{BH}_3\text{CN})_2]$  等一系列铜配合物用于提升 **HIL-24** 在不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的自燃性能,最短的点火延迟时间可达 9.0 ms。

在 Shreeve 等<sup>[16]</sup> 的报道中,将离子液体 BmimD-CA 加入三乙胺硼烷中得到的混合物具有超越两者的低粘度、短点火延迟时间、低熔点等自燃性能。受此启发,2016 年 Kulkarni 等<sup>[52]</sup> 将 1-乙基-3-甲基咪唑氰基硼氢盐 **HIL-24** 与廉价的糠醇混合,并测试了两者不同比例混合物的性质。当两者以体积比 80:20 至 50:50 的比例混合后,混合物都具有小于  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  的熔点,大于  $1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的密度,  $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$  左右的粘度和短于

11 ms的点火延迟时间,大于偏二甲肼的密度比冲。糠醇是一种可再生的生物燃料,由农副产品中的聚戊糖裂解后脱水后还原加氢制得,价格低廉,毒性低,是一种环境友好的绿色化学品,具有低粘度、高密度等优点,也有一定的自燃性。糠醇的使用大幅降低了自燃离子液体推进剂的使用成本,拓宽了自燃离子液体的适用范围。

唐韶坤等<sup>[53]</sup>则使用乙醇作为离子液体的添加剂,少量的乙醇能缩短点火延迟时间,分子动力学模拟表明当乙醇的摩尔浓度在30%时,对离子液体粘度的降低有最佳效果。近期,唐韶坤等<sup>[54]</sup>还测试了[EMIM][BH<sub>3</sub>CN](HIL-24)与[EMIM][N(CN)<sub>2</sub>]混合物的性能。有趣的是,混合物的比例对离子液体的自燃性能影响很大,[EMIM][CBH<sub>0.3</sub>[DCA]<sub>0.7</sub>]的点火延迟时间为373 ms,远超二者混合前,而[EMIM][CBH<sub>0.7</sub>[DCA]<sub>0.3</sub>]则展现出3 ms的超短点火延迟,优于[EMIM][BH<sub>3</sub>CN]的8 ms和[EMIM][N(CN)<sub>2</sub>]的29 ms。分子动力学模拟表明氢键作用可能是影响混合物自燃性能的关键,[EMIM][CBH<sub>0.7</sub>[DCA]<sub>0.3</sub>]混合物的氢键作用最弱,阴离子能更容易地与氧化剂反应。

#### 4 结论与展望

本文综述了近年来国内外关于硼氢类自燃离子液体的研究进展。硼氢类自燃离子液体起源于BH<sub>4</sub><sup>-</sup>阴离子优秀的自燃能力,为了改善其水解稳定、密度和粘度,通常在阴离子中加入氰基和唑类等吸电子基团来调节物化性质。不同的阳离子则对离子液体的性能影响较小,咪唑基阳离子通常具有最优的综合性能。与此同时,关于硼氢类自燃离子液体的一系列理论研究深入分析了分子结构和性能之间的关系,对新型硼氢类离子液体的分子设计和性质预测起到了指导作用。探索离子液体的自燃机理则有助于了解其反应过程和燃烧效果,为实际应用打下了坚实的基础。但相较于新型硼氢类自燃离子液体的设计与合成,关于理论研究和应用的报道和有关硼氢类自燃离子液体的专利较少,距离将硼氢类自燃离子液体投入实际应用仍需进一步的发展,因此科研工作者们需要进行更深入的研究:(1)通过更好的合成方法来降低硼氢类离子液体的制备成本;(2)结合理论计算,设计能量更高的有机骨架来代替咪唑、吡啶等碳含量高能量低的阳离子;(3)进一步探索燃烧机理,以开发新类型的催化剂或添加剂,提高点火能力,使离子液体能快速、充分地燃

烧,尤其是深入研究和改善离子液体与绿色环保的氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之间的自燃性能;(4)开发能与离子液体混合使用的廉价燃料,如醇类等,以提高性能和降低成本;(5)测试离子液体在双组元液体发动机中的应用效果,以指导离子液体的分子设计和研究方向。

总体而言,与传统液体推进剂燃料相比,硼氢类离子液体展现出较短的点火延迟时间、宽液程和极低的蒸汽压等优点,是极具潜力的胍类代替品。除离子液体自身的优异性能外,还可以通过各类添加剂来改善性能或降低成本。遗憾的是,廉价的BH<sub>4</sub><sup>-</sup>基离子液体容易发生水解,不易于制备和保存。而具有良好的水热稳定性、低粘度和高密度等优势优势的BH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>和BH<sub>3</sub>(CN)BH<sub>2</sub>(CN)<sup>-</sup>基离子液体合成成本却较为高昂,通常需要昂贵或剧毒的原料,不利于工业化生产。BH<sub>3</sub>CN<sup>-</sup>和四唑氰基硼氢基离子液体则结合了其他硼氢类离子液体的优点,在保持一定水解稳定性的同时具有较低的成本,自燃性能接近或优于胍类,是新一代液体推进剂燃料的有力竞争者。虽然相比胍类较高的成本限制了其在常规火箭中的应用,但在小型航空航天器的装置和设备中,硼氢类自燃离子液体具有广阔的发展空间和良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] ZHANG Q, SHREEVE J M. Ionic liquid propellants: future fuels for space propulsion [J]. *Chem Eur J*, 2013, 19(46): 15446-15451.
- [2] 周春波,王焯军,慕晓刚.基于事故树的偏二甲肼储罐安全事故分析[J].*化学推进剂与高分子材料*, 2017, 15(5): 86-90.  
ZHOU Chun-bo, WANG Xuan-jun, MU Xiao-gang. Safety accident analysis of unsymmetrical dimethylhydrazine storage tank based on the fault tree [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(5): 86-90.
- [3] SMIGLAK M, METLEN R, ROGERS R D. The second evolution of ionic liquids: From solvents and separations to advanced materials-energetic examples from the ionic liquid cookbook [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(11): 1182-1192.
- [4] KUCHUROV I V, ZHARKOV M N, FERSHTAT L L, et al. Prospective symbiosis of green chemistry and energetic materials [J]. *Chem Sus Chem*, 2017, 10(20): 3914-3946.
- [5] NOSSEIR A E S, CERVONE A, PASINI A. Review of state-of-the-art green monopropellants: For propulsion systems analysts and designers [J]. *Aerospace*, 2021, 8(1): 20-40.
- [6] 费腾,张延强,杜耀,等.自燃离子液体的研究进展[J].*含能材料*, 2016, 24(10): 1017-1028.  
FEI Teng, ZHANG Yan-qiang, DU Yao, et al. Review on hypergolic ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 1017-1028.
- [7] 郝利峰,张丽,何宏军,等.复合固体推进剂用增塑剂的研究进展[J].*化学推进剂与高分子材料*, 2014, 12(6): 43-49.  
HAO Li-feng, ZHANG Li, HE Hong-jun, et al. Research prog-

- ress on plasticizer of composite solid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(6): 43–49.
- [8] FORTON M S, SIMS J D, ASKINS R E, et al. An ionic liquid-based next generation double base propellant stabilizer [C]//46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. AIAA, 2010, 6587:1–8.
- [9] FREUDENMANN D, CIEZKI H K. ADN and HAN-based monopropellants—a minireview on compatibility and chemical stability in aqueous media [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2019, 44(9): 1084–1089.
- [10] SCHNEIDER S, HAWKINS T, ROSANDER M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels[J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(4): 2871–2872.
- [11] 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(20): 10527–10574.
- [12] 李兴业, 王琦, 高永涛, 等. 绿色含硼离子液体推进剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(4): 1–7.  
LI Xing-ye, WANG Qi, GAO Yong-tao, et al. Research progress of green boron-containing ionic liquid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2016, 14(4): 1–7.
- [13] ZHANG Z, ZHAO Z, WANG B, et al. Boron based hypergolic ionic liquids: A review[J]. *Green Energy Environ*, 2021, 6(6): 794–822.
- [14] ZHANG Y, SHREEVE J M. Dicyanoborate-based ionic liquids as hypergolic fluids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(4): 935–937.
- [15] WANG J, SONG G, PENG Y, et al. 3-Butyl-1-methylimidazolium borohydride ([bmim][BH<sub>4</sub>])—a novel reducing agent for the selective reduction of carbon-carbon double bonds in activated conjugated alkenes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(46): 6518–6520.
- [16] LI S, GAO H, SHREEVE J M. Borohydride ionic liquids and borane/ionic-liquid solutions as hypergolic fuels with superior low ignition-delay times [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(11): 2969–2972.
- [17] CHAND D, ZHANG J, SHREEVE J M. Borohydride ionic liquids as hypergolic fuels: A quest for improved stability [J]. *Chem Eur J*, 2015, 21(38):13297–13301.
- [18] 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.
- [19] HUANG S, QI X, ZHANG W, et al. Exploring sustainable rocket fuels: [imidazolyl-amine-BH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-cation-based ionic liquids as replacements for toxic hydrazine derivatives [J]. *Chem Asian J*, 2015, 10(12): 2725–2732.
- [20] BHOSALE V K, KULKARNI P S. Ultrafast igniting, imidazolium based hypergolic ionic liquids with enhanced hydrophobicity[J]. *New J Chem*, 2017, 41(3): 1250–1258.
- [21] ZHANG W, QI X, HUANG S, et al. Super-base-derived hypergolic ionic fuels with remarkably improved thermal stability[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(41): 20664–20672.
- [22] BHOSALE V K, KULKARNI P S. Hypergolic behavior of pyridinium salts containing cyanoborohydride and dicyanamide anions with oxidizer RFNA [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2016, 41(6): 1013–1019.
- [23] JIN Y, WANG B, ZHANG W, et al. Synthesis and properties of triaminocyclopropenium cation based ionic liquids as hypergolic fluids[J]. *Chem Eur J*, 2018, 24(18): 4620–4627.
- [24] 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.
- [25] KERPEN C, SPRENGER J A P, HERKERT L, et al. Protonation versus oxonium salt formation: Basicity and stability tuning of cyanoborate anions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(10): 2800–2804.
- [26] BISCHOFF L A, DRISCH M, KERPEN C, et al. Cyanohydroborate anions: Synthesis, salts, and low-viscosity ionic liquids[J]. *Chem Eur J*, 2019, 25(14): 3560–3574.
- [27] LIU T, QI X, HUANG S, et al. Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(10): 2031–2034.
- [28] LI X, HUO H, LI H, et al. Cyanotetrazolylborohydride (CTB) anion-based ionic liquids with low viscosity and high energy capacity as ultrafast-igniting hypergolic fuels [J]. *Chem Commun*, 2017, 53(59): 8300–8303.
- [29] WANG Z, JIN Y, ZHANG W, et al. Synthesis and hypergolic properties of flammable ionic liquids based on the cyano (1H-1, 2, 3-triazole-1-yl) dihydroborate anion [J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(18): 6198–6204.
- [30] LI X, WANG C, LI H, et al. Bishydrobis(tetrazol-1-yl)borate (BTB) based energetic ionic liquids with high density and energy capacity as hypergolic fuels [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(30), 15525–15528.
- [31] JIAO N, ZHANG Y, LI H, et al. [Bis(imidazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[bis(triazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ionic liquids with high density and energy capacity [J]. *Chem Asian J*, 2018, 13(15): 1932–1940.
- [32] SCHNEIDER S, HAWKINS T, AHMED Y, et al. Green bipropellants: Hydrogen-rich ionic liquids that are hypergolic with hydrogen peroxide [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(26): 5886–5888.
- [33] ZHANG W, QI X, HUANG S, et al. Bis (borano) hypophosphite-based ionic liquids as ultrafast-igniting hypergolic fuels [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(23): 8978–8982.
- [34] LIU T, QI X, WANG B, et al. Rational design and facile synthesis of boranophosphate ionic liquids as hypergolic rocket fuels [J]. *Chem Eur J*, 2018, 24(40): 10201–10207.
- [35] 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]. *Inorg Chem*, 2014, 53(9): 4770–4776.
- [36] LI H, ZHANG Y, LIU L, et al. Amino functionalized [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> salts as hypergolic fuels [J]. *New J Chem*, 2018, 42(5): 3568–3573.
- [37] ZHANG Z, ZHANG Y, LI Z, et al. B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>-based metal (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) complexes as hypergolic fuels with superior hypergolicity [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2018, 2018(8): 981–986.
- [38] LI J, FAN W, WENG X, et al. Experimental observation of hypergolic ignition of superbase-derived ionic liquids [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2018, 34(1): 125–132.
- [39] WENG X, TANG C, LI J, et al. Coulomb explosion and ultra-fast hypergolic ignition of borohydride-rich ionic liquids with WFNA [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 194: 464–471.
- [40] 翁欣妍, 杜宗罡, 于君, 等. 含BH<sub>3</sub>(CN)BH<sub>2</sub>(CN)<sup>-</sup>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 Xin-yan, DU Zong-gang, YU Jun, 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 (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(7): 557–564.
- [41] THOMAS A E, CHAMBREAU S D, REDEKER N D, et al. Thermal decomposition and hypergolic reaction of a dicyanoborohydride ionic liquid [J]. *J Phys Chem A*, 2020, 124(5): 864–874.
- [42] CARLIN C M, GORDON M S. Ab initio investigation of cation proton affinity and proton transfer energy for energetic ionic liquids[J]. *J Phys Chem A*, 2016, 120(30): 6059–6063.
- [43] SUN C, TANG S, ZHANG X. Hypergolicity evaluation and prediction of ionic liquids based on hypergolic reactive groups[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 205: 441–445.
- [44] FAREGHI-ALAMDARI R, ZOHARI N, SHEIBANI N. Reliable evaluation of ignition delay time of imidazolium ionic liquids as green hypergolic propellants by a novel theoretical approach[J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2019, 44(9): 1147–1153.
- [45] ZOHARI N, FAREGHI-ALAMDARI R, SHEIBANI N. Model development and design criteria of hypergolic imidazolium ionic liquids from ignition delay time and viscosity viewpoints [J]. *New J Chem*, 2020, 44(18): 7436–7449.
- [46] JIN Y, SHI Y, QI X, et al. Theoretical study on hydrolytic stability of borohydride-rich hypergolic ionic liquids [J]. *J Phys Chem A*, 2020, 124(15): 2942–2950.
- [47] BHOSALE V K, KULKARNIA S G, KULKARNI P S. Theoretical performance evaluation of hypergolic ionic liquid fuels with storable oxidizers[J]. *New J Chem*, 2017, 41(18): 9889–9896.
- [48] BHOSALE V K, JEONG J, KWON S. Ignition of boron-based green hypergolic fuels with hydrogen peroxide [J]. *Fuel*, 2019, 255: 115729–116735.
- [49] WANG K, CHINNAM A K, PETRUTIK N, et al. Iodocuprate-containing ionic liquids as promoters for green propulsion [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(45): 22819–22829.
- [50] BHOSALE V K, JEONG J, CHOI J, et al. Additive-promoted hypergolic ignition of ionic liquid with hydrogen peroxide [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 214: 426–436.
- [51] BHOSALE V K, GWAK J, KIM K-S, et al. Rapid ignition of “green” bipropellants enlisting hypergolic copper (II) promoter-in-fuel [J]. *Fuel*, 2021, 297: 120734–120742.
- [52] BHOSALE V K, KULKARNI S G, KULKARNI P S. Ionic liquid and biofuel blend: A low-cost and high performance hypergolic fuel for propulsion application [J]. *Chemistry Select*, 2016, 1(9): 1921–1925.
- [53] SUN C, TANG S. Hypergolic ionic liquid-ethanol mixtures for lower viscosity and shorter ignition delay: Experimental and molecular dynamics simulations [J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(2): 2584–2589.
- [54] SUN C, TANG S. Hypergolic ionic mixtures with task-specific ions: A new strategy to improve performances of ionic liquids as propellant fuels [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 228: 107–113.

## Review on Boronium-Anion-Based Hypergolic Ionic Liquids

FU Li-yan<sup>1</sup>, JIAO Bing-jing<sup>2</sup>, WANG Bang-bang<sup>1</sup>, CUI Shang-ping<sup>1</sup>, HAO Yin-wei<sup>1</sup>

(1. Liming Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Luoyang 471001, China; 2. Luoyang Liming Testing and Service Co., LTD, Luoyang 471001, China)

**Abstract:** Boron-based hypergolic ionic liquids, which exhibited low viscosity, short ignition delay time and low cost, were considered as the powerful candidate for conventional liquid propellants. Here, the research progress of design, synthesis and physical chemical properties on boronium-anion-based HILs were systematically reviewed. The theoretical and applied studies including thermal decomposition, hypergolic reaction, combustion mechanism and relationship between structure and performance were briefly summarized. The practical application and development tendency of boronium-anion-based HILs were also discussed.

**Key words:** ionic liquids; liquid propellant; hypergolic; boronium anion

**CLC number:** V511; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021310

(责编:高毅)