

# 咪唑二氰胺类离子液体在白色发烟硝酸中 自燃特性的实验研究

杜增晖<sup>1</sup>, 孙策<sup>2</sup>, 李钰潼<sup>1</sup>, 高忠权<sup>1</sup>, 谭紫阳<sup>1</sup>, 高煦尧<sup>1</sup>, 庞应冉<sup>1</sup>, 洪流<sup>2</sup>, 陈鹏飞<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

2. 西安航天动力研究所液体火箭发动机技术重点实验室, 710100, 西安)

**摘要:** 利用滴落实验台在常温常压下对5种咪唑二氰胺类离子液体进行了点火测试实验,研究了咪唑二氰胺类离子液体在白色发烟硝酸中的自燃过程,并分析了阳离子的化学结构与液滴碰撞速度对咪唑二氰胺类离子液体自燃特性的影响。结果显示:1-烯丙基-3-甲基咪唑二氰胺([AMIM][DCA])、1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺([EMIM][DCA])和1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺([BMIM][DCA])的自燃过程包含3个阶段,即液滴与WFNA的接触、混合与扩散阶段,反应放热、发生微型爆炸阶段以及温度升高、自燃现象产生阶段;1-己基-3-甲基咪唑二氰胺([HMIM][DCA])和1-辛基-3-甲基咪唑二氰胺([OMIM][DCA])的自燃性能较差,微爆现象不再明显。在同一碰撞速度下,微爆延迟时间和点火延迟时间随着阳离子中侧链长度的增加而增大;黏度相差不大时,侧链中不饱和程度增加,微爆延迟时间和点火延迟时间将会缩短。对于同一种离子液体而言,微爆延迟时间和点火延迟时间则随着碰撞速度的增大逐渐减小。微爆延迟时间和点火延迟时间二者呈线性正相关,[AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]这3种离子液体的微爆延迟时间和点火延迟时间的皮尔逊相关系数分别为0.991 6、0.970 4和0.974 1,微爆延迟时间越短,点火延迟时间也越短。

**关键词:** 离子液体;白色发烟硝酸;自燃特性;微爆延迟时间;点火延迟时间

**中图分类号:** V511 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.7652/xjtuxb202204002 **文章编号:** 0253-987X(2022)04-0013-10



OSID 码

## Experimental Study on Hypergolic Characteristics of Imidazolium Dicyanamide Ionic Liquids in White Fuming Nitric Acid

DU Zenghui<sup>1</sup>, SUN Ce<sup>2</sup>, LI Yutong<sup>1</sup>, GAO Zhongquan<sup>1</sup>, TAN Ziyang<sup>1</sup>, GAO Xuyao<sup>1</sup>,  
PANG Yingran<sup>1</sup>, HONG Liu<sup>2</sup>, CHEN Pengfei<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Key Laboratory of Liquid Rocket Engine Technology, Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** In this paper, the hypergolic process of five imidazolium dicyanamide type ionic liquids in white fuming nitric acid is studied with a drop test bench at normal temperature and pressure, and we have analyzed the effect of chemical structure of cation and droplet collision speed on the hypergolic characteristics of imidazolium dicyanamide ionic liquids. The result shows that the hypergolic process of 1-allyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide ([AMIM][DCA]), 1-ethyl-3-

收稿日期: 2021-10-23。 作者简介: 杜增晖(1997—),男,硕士生;高忠权(通信作者),男,副教授。 基金项目: 液体火箭发动机技术重点实验室资助项目;中央高校基本科研业务专项资金资助项目(xzd012021052);陕西省自然科学基金重点项目(2021JZ-03)。

网络出版时间: 2021-12-17

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20211216.1318.004.html>

methyl-imidazolium dicyanamide ([EMIM][DCA]) and 1-butyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide ([BMIM][DCA]) consists of three stages, i. e. the contact, mixing and diffusion of droplets with WFNA, the reaction exothermic and microexplosion stage, and the temperature rise and the hypergolic ignition stage; The hypergolic performance of 1-hexyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide ([HMIM][DCA]) and 1-octyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide ([OMIM][DCA]) is poorer, and the microexplosion phenomenon is no longer obvious. At the same collision speed, the microexplosion delay time and ignition delay time increase with the length of the side chain in the cation; when the viscosity is similar, the unsaturation degree in the side chain increases, and the microexplosion and ignition delay time would be shortened. For the same ionic liquid, the microexplosion delay time and ignition delay time would decrease gradually with the increase of the collision speed. There is a linear positive correlation between the microexplosion delay time and ignition delay time. The Pearson correlation coefficients of the microexplosion delay time and ignition delay time of the three ionic liquids ([AMIM][DCA], [EMIM][DCA] and [BMIM][DCA]) are 0.991 6, 0.970 4 and 0.974 1 respectively. The shorter the microexplosion delay time, the shorter the ignition delay time.

**Keywords:** ionic liquid; white fuming nitric acid; hypergolic characteristic; microexplosion delay time; ignition delay time

航天推进剂是一种含能化学物质,通过在燃烧室内燃烧产生大量高温高压气体,经过喷嘴形成推力,为火箭等航天飞行器提供动力。推进剂根据物理状态可分为气体、液体和固体推进剂,其中液体推进剂相较于气体和固体推进剂,具有比冲高、允许多次点火、利于航天器的姿态修正与轨道转移等优点,在航天领域得到了广泛应用,我国长征系列运载火箭的第一和第二级均采用了液体推进剂作为动力源<sup>[1]</sup>。目前液体推进剂中的燃料组元主要包含两大类,一类是常温的肼类燃料,另一类是低温的航空煤油、液氢等燃料。当前由于技术条件限制,低温推进剂在使用时需配备重量较大的制冷系统,增加了航天器的自重,降低了推重比。与低温推进剂相比,常温肼类双组元推进剂依靠燃料与氧化剂自身化学反应释放出的热量即可实现自行起燃,省去了点火系统,简化了航天器的结构设计,且在常规发射条件下,也不需要额外的冷却/加热系统,减轻了航天器的重量,提高了推重比,因此常温的肼类推进剂是目前液体推进剂应用中的主流。不过这类推进剂也存在着难以避免的缺点,肼及其衍生物具有剧毒和强腐蚀性,少量泄漏便能引发工作人员中毒,甚至导致爆炸等恶性事故,还会对环境造成严重污染,给储存、运输、加注和发射等过程增加了诸多难度<sup>[2]</sup>。随着人们对人身安全和环境污染问题的愈发重视,寻找安全性高、性能优异且对环境友好的肼类替代推进剂成为能源动力领域的研究热点。美国和欧盟已

经组织开展了绿色推进剂推广任务和脉冲火箭计划,旨在寻找新型的绿色液体推进剂<sup>[3-4]</sup>。

近年来,一种名为含能离子液体的概念被提出,并迅速进入了研究人员的视野<sup>[5]</sup>。这种新型含能材料是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的熔融盐类物质,具有毒性低、能量密度高、性质稳定的优点。Schneider 等率先合成了咪唑二氰胺类含能离子液体,并将其作为燃料滴入白色发烟硝酸(white fuming nitric acid, WFNA)中,发现二者接触后可以自燃<sup>[6]</sup>。这一现象成功打开了含能离子液体作为肼类替代燃料的大门,而这种与氧化剂接触能自发着火的含能离子液体也渐渐被统称为自燃型离子液体(hypergolic ionic liquids, HILs)。在 Schneider 等研究的基础上,专家学者们合成了各种包含不同阳离子和阴离子的 HILs,并进行了自点火测试。针对 HILs 而言,自发着火的快慢是评价其性能指标之一,目前通常使用点火延迟时间来对这一指标进行具体的量化。Dambach 等利用滴落实验研究了 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺([BMIM][DCA])与红色发烟硝酸(red fuming nitric acid, RFNA)的自燃情况,不过以 RFNA 为氧化剂时,并未产生自着火<sup>[7]</sup>。Coil 等对 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺([EMIM][DCA])与 WFNA 的燃料氧化剂组合进行滴落和喷雾点火实验,指出了液体和蒸汽停留时间对自燃的重要性<sup>[8]</sup>。Li 等做了更进一步的研究,测试了 [BMIM][DCA] 和 [EMIM][DCA] 在 RFNA、WF-

NA 和  $\text{N}_2\text{O}_4$  这 3 种氧化剂中的自点火,结果表明 6 种燃料/氧化剂组合在反应过程中都产生了微爆现象,但在一系列的气相产物生成之后并不都能顺利自燃,当氧化剂为  $\text{N}_2\text{O}_4$  时,所有测试情况均不能自发着火;当氧化剂为 RFNA 时,两种 HILs 发生自燃的概率较低,而且在自着火的情况下,点火延迟时间的量级达到 1 s,这与火箭应用所需要的点火延迟时间(一般小于 50 ms)相差较大<sup>[9]</sup>;WFNA 作为氧化剂时自燃现象较为明显,并且随着韦伯数的增加,点火延迟时间缩短<sup>[10]</sup>。Zhang 等研究了四甲基乙二胺(TMEDA)液滴与 WFNA 液滴正面碰撞引起的自燃现象,重点分析了液滴尺寸对自燃趋势和点火延迟时间的影响,结果显示氧化剂与燃料的液滴尺寸比越小,点火延迟时间越短<sup>[11]</sup>。黄实等将二氰胺类离子液体与季氨化或质子化的有机超强碱阳离子结合,合成了一系列新型 HILs,这些 HILs 的热稳定性得到提高,分解温度均在 200 °C 以上<sup>[12]</sup>。除了二氰胺类 HILs,硼氢基类 HILs 也受到了关注,Chand 等合成了咪唑类-BH<sub>4</sub> 离子液体,经过测试均可与 WFNA 反应并成功发生自着火,点火延迟时间最短为 3 ms,达到了航天器的需求水平<sup>[13]</sup>。Liu 等合成了 8 种阴离子为[BH<sub>3</sub>(CN)-BH<sub>2</sub>(CN)]-的离子液体,这类离子液体的热稳定性好,熔点和黏度较低<sup>[14]</sup>。翁欣妍等利用这 8 种硼氢基类 HILs 进行了自点火测试,结果显示 8 种 HILs 均可以在 RFNA 和 WFNA 中自燃,相较于 RFNA,WFNA 作为氧化剂时点火延迟时间更短<sup>[15]</sup>。焦念明等合成了 12 种硼氢簇基([B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>和[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>)类 HILs,特有的簇状结构提高了 HILs 的密度,与偏二甲肼相比,在相同的氧化剂/燃料比例下,比冲值升高<sup>[16]</sup>。李豪等合成了三(三唑)硼烷类 HILs,该类 HILs 常温下为液态,热稳定性也十分优异,分解温度均在 220 °C 以上<sup>[17]</sup>。费腾等合成了 10 种双咪唑硼烷类 HILs,通过比较发现,双烯丙基咪唑硼烷二氰胺 HILs 的综合性能最佳<sup>[18]</sup>。随着对 HILs 探索的深入,经济性也成为不可忽略的因素,为了降低 HILs 在实际应用中的成本,有学者考虑将来源广泛、成本较低的醇类燃料与 HILs 进行掺混。Bhosale 等将糠醇与 1-乙基-3-甲基咪唑氰硼氢化物([EMIM][BH<sub>3</sub>CN])按照 8:2、7:3、6:4、5:5 和 4:6 的体积比例进行混合,混合后的燃料密度变化不大,但黏度显著降低,在与 RFNA、WFNA 反应时也表现出了自燃的特性,点火延迟时间均在 100 ms 以内<sup>[19]</sup>。与氧化剂为 RFNA 时相比,混合燃料滴入

WFNA 中可以更加快速地起燃,这也和前文所述翁欣妍等人的实验结果一致<sup>[15]</sup>。Sun 等制备了 1-(3-氰丙基)-3-甲基咪唑二氰胺([CPMIM][DCA])离子液体,并与乙醇按照不同摩尔比例进行混合,混合燃料和纯[CPMIM][DCA]相比,黏度降低,之后将混合燃料滴入 WFNA 中,当乙醇的摩尔比为 0.05、0.1、0.2 和 0.3 时,点火延迟时间缩短,乙醇摩尔比大于 0.5 时,自燃现象很难发生<sup>[20]</sup>。

综上所述,虽然近年来对于 HILs 的研究逐渐增多,但大多数研究侧重于调配 HILs 中的阴阳离子,以期合成新类型的 HILs,而针对化学结构尤其是离子液体中阳离子结构对于自燃性能影响的分析较为缺乏。此外,多数研究在进行点火测试时,只在同一个滴落高度下进行实验,缺少碰撞速度对于自着火过程影响的研究。因此,基于以上思考,本文搭建滴落实验台研究了目前技术成熟度较高的 5 种咪唑二氰胺类 HILs 在 WFNA 中的自燃过程,进一步分析了阳离子侧链的化学结构和液滴碰撞速度对于 HILs 自燃特性的影响,旨在为 HILs 的应用提供实验与理论支撑。

## 1 实验装置和方法

### 1.1 实验装置

本文采用滴落法对咪唑二氰胺类 HILs 在 WFNA 中的自着火现象进行研究,实验装置如图 1 所示。

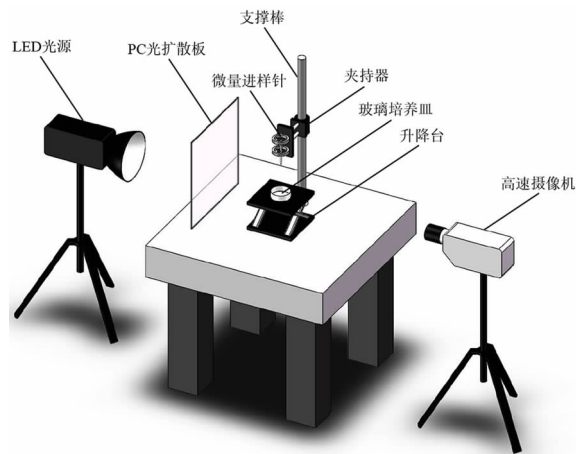


图 1 液滴滴落实验装置图

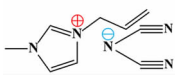
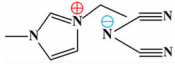
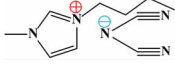
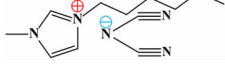
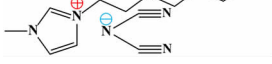
Fig. 1 Diagram of drop experimental setup

实验装置整体可分为液滴滴落和拍摄记录两部分,液滴滴落部分包括微量进样针、夹持器、支撑棒、玻璃培养皿和升降台。微量进样针的规格为 50  $\mu\text{L}$ ,尖端产生的燃料液滴直径约为 1.94 mm,微量

进样针固定于夹持器上,使其保持垂直。夹持器与支撑棒连接,实现竖直方向上滴落高度的调节,同时改变夹持器中的接杆长度实现水平方向上距离的调节。玻璃培养皿的直径为 60 mm、高度为 15 mm,用于盛放 WFNA。升降台可进行竖直方向上高度的微调。拍摄记录部分由 LED 光源、PC 光扩散板以及高速摄像机组成。本实验中利用背光法,将 LED 光源和高速摄像机布置于物像的两侧进行拍摄。PC 光扩散板使背光更加均匀,有利于提高图像的清晰程度。高速摄像机的帧频为 $5\,000\text{ s}^{-1}$ ,图像分辨率为 $1\,024\times1\,024$ 像素。

表 1 5 种离子液体的化学结构及物性参数

Table 1 Chemical structures and physical properties of five kinds of ionic liquids

| 离子液体        | 化学式                                            | 化学结构                                                                                | 密度/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) |
|-------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| [AMIM][DCA] | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>  |    | 1.110                                | 19.6                             |
| [EMIM][DCA] | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>  |    | 1.109                                | 16.0                             |
| [BMIM][DCA] | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> |    | 1.060                                | 30.0                             |
| [HMIM][DCA] | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> |  | 1.029                                | 50.0                             |
| [OMIM][DCA] | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> |  | 1.006                                | 73.2                             |

1.3 实验方法

滴落实验在常温常压的敞口环境下进行。实验中滴落高度分别为 100 mm、150 mm、200 mm 和 250 mm。首先确定好玻璃培养皿和微量进样针的位置,使燃料液滴能够滴落在培养皿的中心附近,这样可以尽可能地减少玻璃壁面边界对于后续燃烧的影响。调整高速摄像机的焦距,获得清晰的图像视场,之后利用 Photoshop 软件中的标尺工具对视场尺寸进行标定,标定结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,每 720 像素相当于实际的 100 mm,因此每个像素可代表的实际长度  $L=0.138\,9\text{ mm}$ 。完成视场尺寸标定后,通过测定图像中液滴中心距离氧化剂液面的高度变化量,便可计算出滴落速度。高速相机的拍摄速度达到 $5\,000\text{ s}^{-1}$ ,单张图像之间的时间间隔仅为 0.2 ms,因此可以认为在液滴接触氧化剂液面极短的距离内,速度

1.2 实验试剂

实验中采用的 5 种咪唑二氰胺类 HILs 分别为 1-烯丙基-3-甲基咪唑二氰胺([AMIM][DCA])、1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺([EMIM][DCA])、1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺([BMIM][DCA])、1-己基-3-甲基咪唑二氰胺([HMIM][DCA])以及 1-辛基-3-甲基咪唑二氰胺([OMIM][DCA])。5 种离子液体均含有相同的 $[\text{N}(\text{CN})_2]$ -阴离子结构,而在阳离子结构中,5 种离子液体咪唑环 1 号位上的取代基各不相同,其化学结构式和相关物性参数见表 1。氧化剂为白色发烟硝酸(WFNA)。

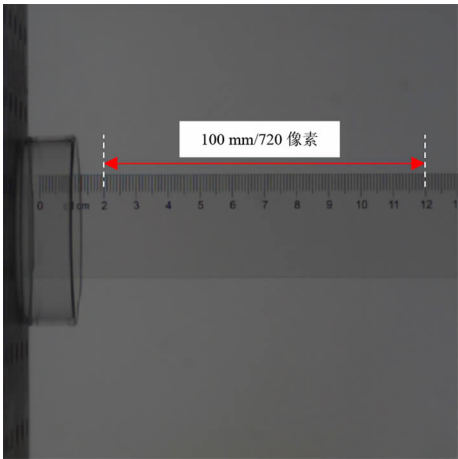


图 2 视场尺寸标定结果

Fig. 2 Field of view size calibration result

变化量很小,接近于匀速状态。原则上时间间隔越短,计算出的速度越接近真实的碰撞速度,但图像的

间隔太短,标尺工具带来的测量误差也会变大。为了避免此问题,最终选取液滴碰池前的 11 张图像(总时间为 2 ms)作为计算液滴接触氧化剂液面时碰撞速度的距离,具体的计算公式如下

$$V_c = \frac{H_{10} - H_0}{10T}L$$

式中: $H_{10}$ 为碰池前第 10 张图像中的液滴中心与氧化剂液面的相对高度; $H_0$ 为碰撞时液滴中心与氧化剂液面的相对高度; $T$ 为每张图像之间的时间间隔; $L$ 为单个像素代表的实际长度。本实验中的液滴直径约为 1.94 mm,液滴的物性参数对于滴落运动的影响较小,经过测定,每种离子液体在相同高度下接触 WFNA 时的碰撞速度基本一致,100~250 mm 高度下的碰撞速度的计算结果见表 2 和图 3。其中,理论碰撞速度按照自由落体运动计算,重力加速度取  $9.81\text{ m/s}^2$ 。

表 2 液滴碰撞速度计算结果

| Table 2 Calculation results of droplet collision velocities |                                               |                                               |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 滴落高度/<br>mm                                                 | 理论碰撞速度/<br>( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | 实际碰撞速度/<br>( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
| 100                                                         | 1.40                                          | 1.32                                          |
| 150                                                         | 1.72                                          | 1.67                                          |
| 200                                                         | 1.98                                          | 1.88                                          |
| 250                                                         | 2.21                                          | 2.08                                          |

从图 3 可以看出,由于存在空气阻力,实际液滴的下落过程加速度小于重力加速度,使得最终的碰撞速度要低于理论碰撞速度。

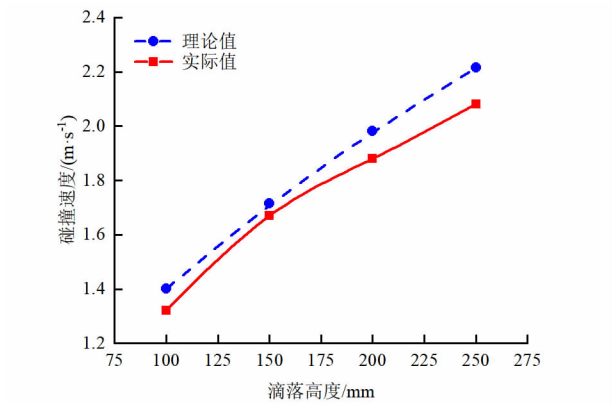


图 3 液滴与氧化剂液面接触时的碰撞速度  
Fig. 3 The collision velocities of the droplet in contact with the oxidizer liquid

此外,在实验过程中由于 WFNA 具有挥发性,每次滴落完成后使用玻璃培养皿盖将培养皿覆盖,以降低氧化剂挥发对其浓度的影响。

2 结果与分析

2.1 咪唑二氰胺类离子液体在 WFNA 中的自燃过程

碰撞速度为 1.32 m/s 时[AMIM][DCA]在 WFNA 中的自燃过程图像见图 4。

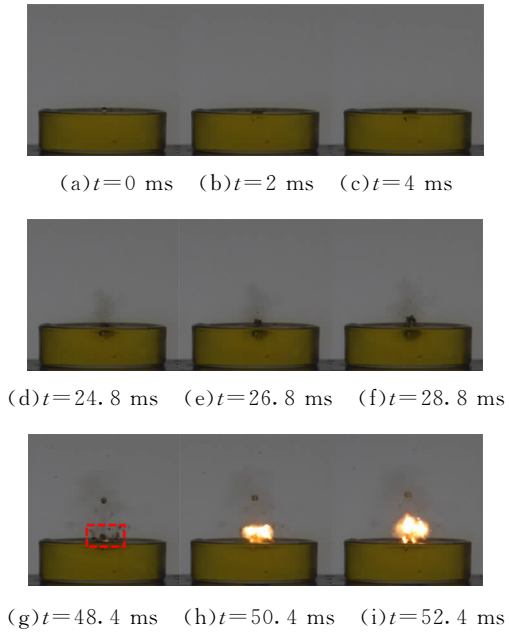


图 4 [AMIM][DCA]在 WFNA 中的自燃过程  
Fig. 4 Hypergolic process of[AMIM][DCA]with WFNA

从图中可以看出,自燃过程主要可以分为以下 3 个阶段。

第一阶段:液滴与 WFNA 的接触、混合与扩散。[AMIM][DCA]离子液滴与 WFNA 接触后,并没有发生液体的反弹与飞溅,而是迅速地融合,在落点处形成波纹向外扩散,如图 4(a)~图 4(c)所示,以液滴接触 WFNA 液面作为起始时刻( $t=0\text{ ms}$ )。

第二阶段:反应放热,产生微型爆炸。由图 4(d)~图 4(f)可以看出,随着扩散的进行,离子液体与 WFNA 开始发生化学反应,在氧化剂液面下方出现液坑,反应持续释放热量,液面下的压力随之不断升高,当压力超过液面表面张力的束缚作用时,在液滴落点处产生了微型爆炸现象,大量液滴向四周飞溅,并有黑色烟雾的生成,烟雾中包含反应产生的气态中间产物和部分被气化的 WFNA。

第三阶段:温度升高,自燃现象出现。上一阶段将大量液态中间产物从液相中带出,增大了反应区域面积,同时微爆使得温度进一步升高,当可燃物质逐渐积聚到一定浓度,温度达到其燃点时,火核出现(图 4g),自燃现象发生。

5种咪唑二氰胺类 HILs 中, [AMIM][DCA]、[EMIM][DCA] 以及 [BMIM][DCA] 的自然过程相似, 都包含了上述 3 个阶段, 在 4 种不同的碰撞速度下均实现了自燃, 但 [HMIM][DCA] 和 [OMIM][DCA] 在低碰撞速度下几乎很难实现自着火, [OMIM][DCA] 在碰撞速度提高到 2.08 m/s 时才发生自燃, 其第二阶段的微爆特征不再明显, 取而代之的是一种气膜生成现象, 如图 5 所示。从图中可以看出, 大量黑色烟雾聚集, 在 WFNA 液面上形成了一层气膜, 气膜在一定程度上阻碍了破碎的小液滴与气化 WFNA 的反应, 增大了热量的耗散, 使反应区域温度的升高速率大大下降, 火核位置变得不确定(图 5(b)), 且火核的出现时间达到了 1 s 以上。



(a)  $t=1178.2\text{ ms}$  (b)  $t=1180.2\text{ ms}$  (c)  $t=1182.2\text{ ms}$

图5 [OMIM][DCA]与 WFNA 的自然过程

Fig. 5 Hypergolic process of [OMIM][DCA] with WFNA

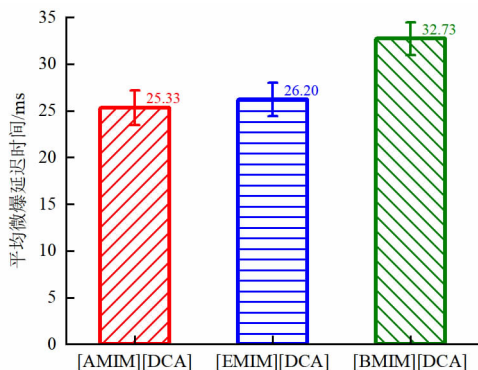
## 2.2 阳离子结构对自燃特性的影响

本文实验中的 5 种离子液体阴离子结构相同, 区别在于阳离子中咪唑环 1 号位上的取代基不同, 使得 5 种离子液体的阳离子侧链结构有所不同。虽然 HILs 中阴离子是决定其是否能与 WFNA 发生自着火现象的关键<sup>[21]</sup>, 但对图 4 和图 5 的分析中可以看出, 当阳离子侧链不同时, 咪唑二氰胺类 HILs 在 WFNA 中的自燃情况存在差异, 因此阳离子结构也会对自着火过程产生影响。

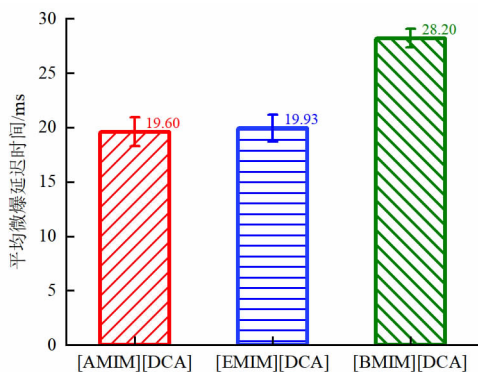
微爆延迟时间是离子液体液滴开始与氧化剂液面接触到首次出现微型爆炸、液滴飞溅现象之间的时间间隔。对 [AMIM][DCA]、[EMIM][DCA] 和 [BMIM][DCA] 来说, 3 种离子液体在火核产生之前均有微爆发生, 而 [HMIM][DCA] 和 [OMIM][DCA] 在自燃过程中没有观测到明显的微爆现象。从 [EMIM][DCA] 到 [OMIM][DCA], 取代基分别为乙基、丁基、己基和辛基, 随着阳离子侧链的取代基长度逐渐增大, 微爆延迟时间变得更长甚至不再出现微爆现象。图 6 为 [AMIM][DCA]、[EMIM][DCA] 和 [BMIM][DCA] 的微爆延迟时间。从图中可以看出, 在各个碰撞速度下, [AMIM][DCA] 的微爆延迟时间最短, [BMIM][DCA] 的微爆延迟时间较长, 3 种离子液体的平均微爆延迟时间呈现

递增的规律, 虽然 [AMIM][DCA] 的取代基(烯丙基)长度较 [EMIM][DCA] 增加, 但烯丙基中含有碳碳双键, 当阳离子侧链的不饱和度增加时, 微爆延迟时间缩短。这与 Zhang 等针对 N,N'-二甲基胍-N(CN)<sub>2</sub> 和 -N(CN)(NO<sub>2</sub>) HILs 的实验结果类似<sup>[22]</sup>。

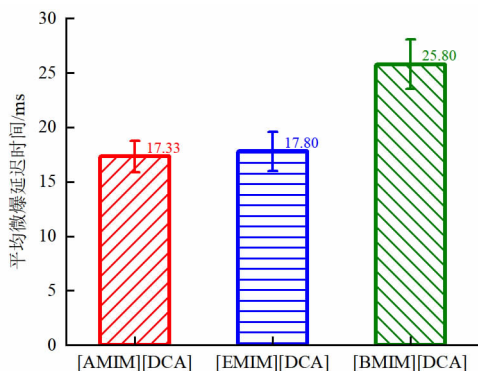
在对于离子液体自燃反应的研究中, 点火延迟时间是重要的特征参数之一。它是指离子液体液滴与氧化剂液面接触到首次观察到火焰核心之间的时间间隔, 能够直接反映出离子液体与相应氧化剂组合的自燃性能。为了满足液体火箭发动机的性能要求, 点火延迟时间不能过长, 因此尽可能缩短点火延迟时间是目前新型推进剂研究领域的重要目标。图



(a)  $V_c = 1.32\text{ m/s}$



(b)  $V_c = 1.67\text{ m/s}$



(c)  $V_c = 1.88\text{ m/s}$

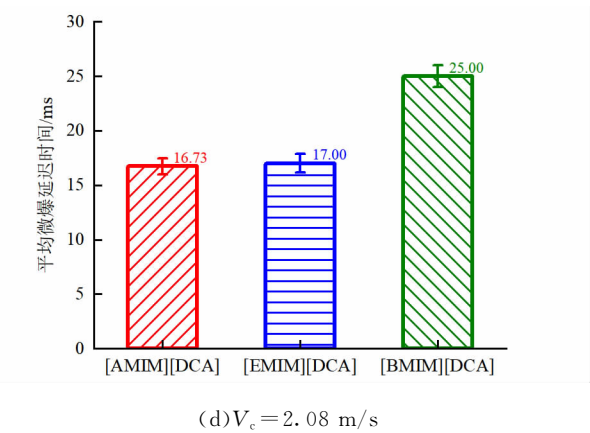


图 6 [AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]在不同碰撞速度下的微爆延迟时间

Fig. 6 The micro-explosion delay time of [AMIM][DCA], [EMIM][DCA] and [BMIM][DCA] at different collision velocities

7 为 5 种咪唑二氰胺类 HILs 的点火延迟时间。从图中可以看出,不同的离子液体展现出了不同的点火延迟时间。[AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]在各个碰撞速度下均能实现自着火,而[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]在碰撞速度达到 1.88 m/s 以上时才能和 WFNA 发生自燃。在碰撞速度保持一定的情况下,5 种咪唑二氰胺类

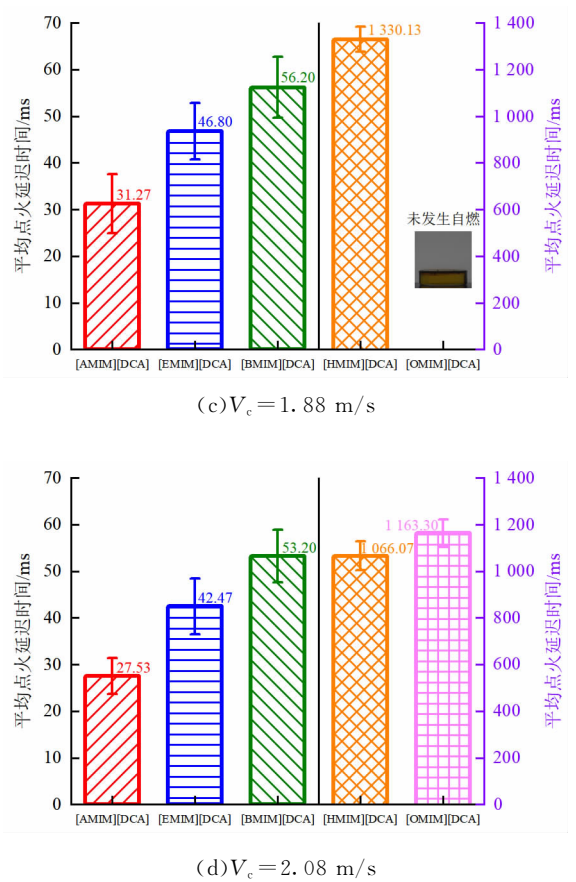
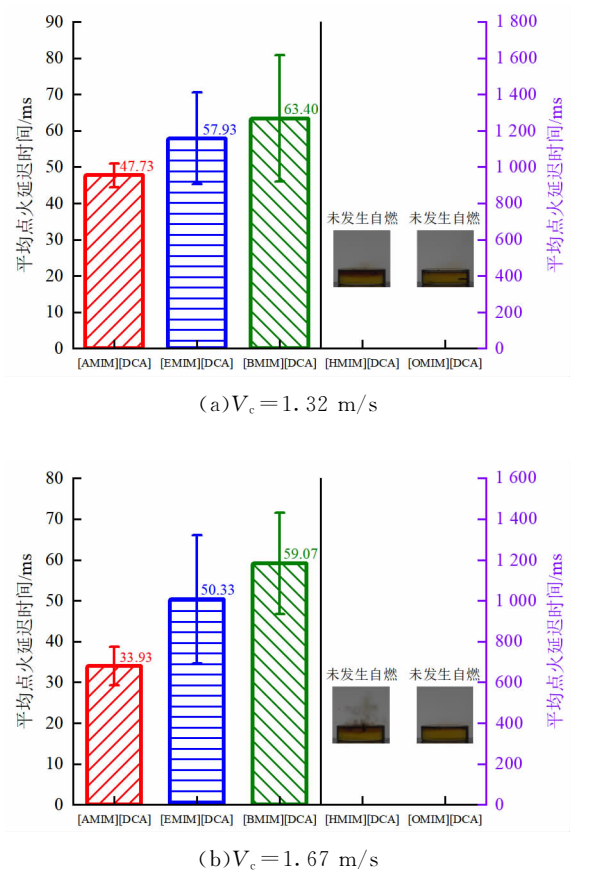


图 7 5 种咪唑二氰胺类 HILs 在不同碰撞速度下的点火延迟时间

Fig. 7 Ignition delay time of five kinds of imidazolium dicyanamide HILs at different collision velocities

HILs 中,侧链中不饱和程度最高的[AMIM][DCA]的点火延迟时间最短,同时随着侧链长度的逐渐增加,从[EMIM][DCA]到[OMIM][DCA],点火延迟时间逐渐变长。其中,[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]的点火延迟时间比其他 3 种离子液体大了两个数量级,长达 1 s 以上,这在实际的液体火箭发动机应用中是不可取的。

另外需要指出的是,[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]与 WFNA 的自燃成功率也明显下降,即使当碰撞速度为 2.08 m/s 时,多次滴落实验中也会出现无法自燃的情况,这对于液体火箭发动机的安全可靠运行也十分不利。

2.3 碰撞速度对自燃特性的影响

在前文的分析中,不仅阳离子结构会对咪唑二氰胺类 HILs 的自燃特性产生直接影响,不同碰撞速度下各离子液体的微爆延迟时间、点火延迟时间也会出现明显差异。从图 6 和图 7 可以看出,侧链长度较长的[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]自

燃性能较差,不易发生自着火,即使自燃,长达 1 s 以上的点火延迟时间也不利于实际应用,因此本节着重分析了碰撞速度对[AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]自燃特性的影响。

图 8 为微爆延迟时间随碰撞速度的变化关系。由图可知,当碰撞速度增大时,3 种咪唑二氰胺类 HILs 的微爆延迟时间均逐渐缩短,这表明随着碰撞速度的提高,离子液体液滴与 WFNA 接触后的反应更加快速,在短时间内释放出了更多的热量和气态产物,从而使得氧化剂液面下的压力迅速升高。

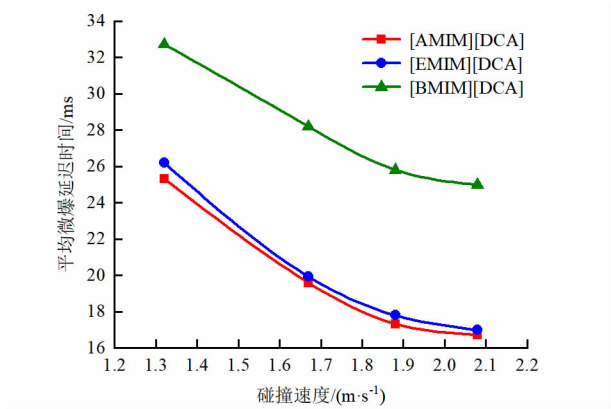


图 8 不同碰撞速度下的微爆延迟时间  
Fig. 8 Micro-explosion delay time at different collision velocities

点火延迟时间和碰撞速度的关系如图 9 所示。从图中可以看出,点火延迟时间随碰撞速度的变化规律与微爆延迟时间相似,随着碰撞速度的提高,[AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]的点火延迟时间均呈现递减趋势。这表明当碰撞速度增大时,离子液体发生自着火所需要的时间减少,自燃性能得到提高。

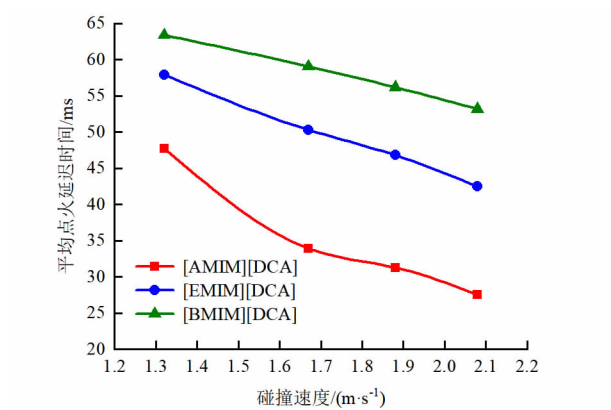


图 9 不同碰撞速度下的点火延迟时间  
Fig. 9 Ignition delay time at different collision velocities

3 种咪唑二氰胺类 HILs 在不同碰撞速度下具

体的微爆延迟时间和点火延迟时间见表 3。

表 3 不同碰撞速度下的微爆延迟时间和点火延迟时间

Table 3 Micro-explosion delay time and ignition delay time at different impact velocities

| 离子液体        | 液滴碰撞速度/<br>(m · s <sup>-1</sup> ) | 微爆延迟<br>时间/ms | 点火延迟<br>时间/ms |
|-------------|-----------------------------------|---------------|---------------|
| [AMIM][DCA] | 1.32                              | 25.33         | 47.73         |
|             | 1.67                              | 19.60         | 33.93         |
|             | 1.88                              | 17.33         | 31.27         |
|             | 2.08                              | 16.73         | 27.53         |
| [EMIM][DCA] | 1.32                              | 26.20         | 57.93         |
|             | 1.67                              | 19.93         | 50.33         |
|             | 1.88                              | 17.80         | 46.80         |
|             | 2.08                              | 17.00         | 42.47         |
| [BMIM][DCA] | 1.32                              | 32.73         | 63.40         |
|             | 1.67                              | 28.20         | 59.07         |
|             | 1.88                              | 25.80         | 56.20         |
|             | 2.08                              | 25.00         | 53.20         |

2.4 阳离子结构和碰撞速度对于自燃特性影响的机理分析

如图 10 所示,对于咪唑二氰胺类 HILs 与 WFNA 的燃料/氧化剂组合而言,质子从氧化剂到离子液体之间的转移是整个自燃过程的初始步骤<sup>[23-25]</sup>,WFNA 中的 H<sup>+</sup> 会引入到二氰胺阴离子 N(CN<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 中的一个末端 N 原子上,因此 N(CN<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup> 反应的快慢对于后续一系列的氧化还原反应来说至关重要。

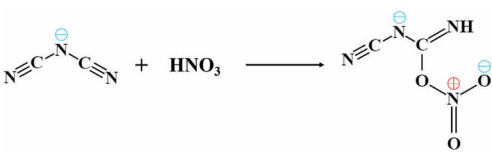


图 10 质子转移过程  
Fig. 10 Transfer process of hydron

化学结构决定物质的性质,从表 1 可以看出,从[EMIM][DCA]至[OMIM][DCA],1 号位上取代基的链长越长,黏度也随之增加。较低的黏度有利于离子液体与 WFNA 的混合,使得初始的质子转移过程加快,从而促进了后续的化学反应进程,可在短时间内放出更多热量,迅速产生气态中间产物并气化 WFNA,促进微型爆炸现象更快地发生,而微爆这一过程又使得液滴破碎成更小尺度的液滴,反应物的相对接触面积增大,化学反应速率加快,反应

区域的温度升高速率也会随之加快,最终使得点火延迟时间缩短;[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]的黏度较大,离子液体与WFNA的混合过程变得缓慢,起始 $\text{N}(\text{CN}_2)^-$ 和 $\text{H}^+$ 的反应也会相应变慢,导致放热速率降低,造成散热损失增大,使得自着火的现象变得困难。因此,当碰撞速度保持一定时,咪唑二氰胺类HILs的微爆延迟时间和点火延迟时间会随着侧链长度的增加而增加。不过,在5种咪唑二氰胺类HILs中,[AMIM][DCA]的点火延迟时间最短,但[AMIM][DCA]的黏度比[EMIM][DCA]还要大,似乎违背了上文的相关分析。这是因为离子液体结构不同,不仅会改变黏度等物理性质,化学性质也会产生差异,而自着火过程属于氧化还原反应,因此化学性质对自燃性能也有着直接的影响。[AMIM][DCA]的黏度虽然比[EMIM][DCA]略高,但其取代基中含有不饱和的碳碳双键,使得自身还原性增强,更有利于氧化还原反应,因此呈现出了最短的点火延迟时间。由此可见,咪唑二氰胺类HILs取代基的侧链长度越长,黏度越大,而微爆延迟时间和点火延迟时间的快慢则会受到侧链长度以及侧链不饱和度二者叠加作用的影响。

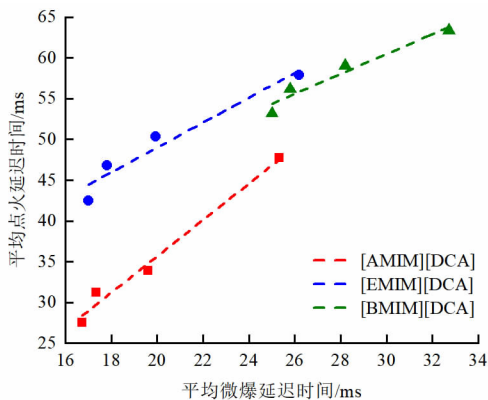


图11 微爆延迟时间与点火延迟时间的关系

Fig. 11 The relation between micro-explosion delay time and ignition delay time

对于同种离子液体来说,当碰撞速度增大时,液滴与WFNA接触时自身的动能相应的增大,这部分动能会转化成液滴在水平和竖直方向上扩散的能量,使混合过程加快。这有利于离子液体与WFNA的化学反应,因此随着碰撞速度的增大,微爆延迟时间缩短。同样地,由于微爆现象更快出现,气态可燃物质的积累会更加迅速,反应区域升温加快,促进火核提前出现,点火延迟时间缩短。图11展示了微爆延迟时间与点火延迟时间的关系。从图中可以看

出,随着微爆延迟时间的降低,点火延迟时间也会随之下降,[AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]3种离子液体微爆延迟时间与点火延迟时间的皮尔逊相关系数分别为0.9916、0.9704和0.9741,因此微爆延迟时间和点火延迟时间可认为呈线性相关关系。这与前文的分析一致,微爆加快了进一步的化学反应,提高了反应区域的局部温度,使得自着火更快发生。[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]的微爆现象不明显,倾向于未自燃和较长的点火延迟时间,也印证了此分析。

### 3 结论

(1) 5种咪唑二氰胺类HILs中,[AMIM][DCA]、[EMIM][DCA]和[BMIM][DCA]的自燃性能较好,自着火过程包含了接触、混合与扩散,微型爆炸,产生自燃等3个阶段;[HMIM][DCA]和[OMIM][DCA]的自燃性能较差,其自燃过程中的微爆现象不明显。

(2) 在相同的碰撞速度下,微爆延迟时间和点火延迟时间随着阳离子1号位上取代基侧链长度的增加而增大;当黏度相差不大时,侧链不饱和程度增加,微爆延迟时间和点火延迟时间缩短。自燃性能受侧链长度和不饱和度二者叠加作用的影响。

(3) 对于同种离子液体,微爆延迟时间和点火延迟时间随着碰撞速度的增大而减小。

(4) 阳离子结构和碰撞速度均会影响 $\text{N}(\text{CN}_2)^-$ 和 $\text{H}^+$ 的化学反应速率,使得微爆延迟时间和点火延迟时间有所不同。

(5) 微爆过程加速了化学反应进程,促进自燃现象的发生;微爆延迟时间缩短,点火延迟时间也缩短,二者呈线性正相关。

### 参考文献:

- [1] 翁欣妍. 自燃型离子液体推进剂液相点火及混合机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2019.
- [2] 孙常庚, 唐韶坤. 自燃型离子液体点火燃烧机制研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 435-441.  
SUN Changgeng, TANG Shaokun. Progress on ignition and combustion mechanism of hypergolic ionic liquids[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(5): 435-441.
- [3] MCLEAN C H, HALE M J, DEININGER W D, et al. Green propellant infusion mission program overview[C]//49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Reston, VA, USA: AIAA,

- 2013; AIAA 2013-3847.
- [4] PASINI A, TORRE L, PACE G, et al. Pulsed chemical rocket with green high performance propellants [C] // 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Reston, VA, USA; AIAA, 2013; AIAA 2013-3756.
  - [5] XUE Hong, SHREEVE J M. Energetic ionic liquids from azido derivatives of 1, 2, 4-triazole [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(17): 2142-2146.
  - [6] SCHNEIDER S, HAWKINS T, ROSANDER M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2871-2872.
  - [7] DAMBACH E M, CHO K Y, POURPOINT T L, et al. Ignition of advanced hypergolic propellants [C] // 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Reston, VA, USA; AIAA, 2010; AIAA 2010-6984.
  - [8] COIL M A, MCCABE J D. Hypereolic ignition of a gelled ionic liquid fuel [C] // 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Reston, VA, USA; AIAA, 2013; AIAA 2013-3783.
  - [9] DURGAPAL U C, DUTTA P K, PANT G C, et al. Studies on hypergolicity of several liquid fuels with fuming nitric acids as oxidizers [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1987, 12(5): 149-153.
  - [10] LI Jianling, WENG Xinyan, TANG Chenglong, et al. The ignition process measurements and performance evaluations for hypergolic ionic liquid fuels: [EMIm][DCA] and [BMIm][DCA] [J]. *Fuel*, 2018, 215: 612-618.
  - [11] ZHANG Dawei, YU Dehai, ZHANG Peng, et al. Hypergolic ignition modulated by head-on collision, intermixing and convective cooling of binary droplets with varying sizes [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 139: 475-481.
  - [12] 黄实. 新型高能低毒液体推进剂的合成及点火性能研究 [D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2016.
  - [13] CHAND D, ZHANG Jiaheng, SHREEVE J M. Borohydride ionic liquids as hypergolic fuels: a quest for improved stability [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2015, 21(38): 13297-13301.
  - [14] LIU Tianlin, QI Xiujuan, HUANG Shi, et al. Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(10): 2031-2034.
  - [15] 翁欣妍, 杜宗盟, 于君, 等. 含  $\text{BH}_3(\text{CN})\text{BH}_2(\text{CN})^-$  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 Xinyan, DU Zonggang, 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*, 2018, 26(7): 557-564.
  - [16] 焦念明. 富 B-H 基离子液体推进剂的设计合成及性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
  - [17] 李豪. BH 自燃离子液体的设计合成及表征 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
  - [18] 费腾, 蔡会武, 李志敏, 等. 双(咪唑)硼烷类自燃离子液体的合成、表征及性质 [J]. *含能材料*, 2015, 23(10): 952-958.
  - FEI Teng, CAI Huiwu, LI Zhimin, et al. Synthesis, characterization and properties of bis(imidazole) dihydroboronium hypergolic ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(10): 952-958.
  - [19] 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.
  - [20] SUN Changgeng, TANG Shaokun. 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.
  - [21] ZHANG Qinghua, SHREEVE J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
  - [22] ZHANG Yanqiang, GAO Haixiang, GUO Yong, et al. Hypergolic N, N-dimethylhydrazinium ionic liquids [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2010, 16(10): 3114-3120.
  - [23] CHAMBREAU S D, SCHNEIDER S, ROSANDER M, et al. Fourier transform infrared studies in hypergolic ignition of ionic liquids [J]. *The Journal of Physical Chemistry: A*, 2008, 112(34): 7816-7824.
  - [24] CHOWDHURY A, THYNELL S T, WANG Shiqing. Ignition behavior of novel hypergolic materials [C] // 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Reston, VA, USA; AIAA, 2009; AIAA 2009-5352.
  - [25] 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 Yanqiang, DU Yao, et al. Review on hypergolic ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(10): 1017-1028.

(编辑 荆树蓉 武红江 杜秀杰)