

بررسی مایعات یونی خود مشتعل شونده

رضا آرامی*، رحیمه اسماعیل زاده

کارشناس ارشد

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ارومیه

*Email: aramireza@ymail.com

(تاریخ وصول: ۹۵/۵/۳۱، تاریخ پذیرش: ۹۵/۸/۲۹)

چکیده

سمیت بالای هیدرازین و مشتقات آن، سبب شده تا تلاش‌های زیادی برای یافتن جایگزینی برای هیدرازین در سوخت‌های خود مشتعل شونده (هایپرگول)، که ضمن خاصیت خود اشتعالی، خطرات زیست محیطی کمتری داشته باشد، صورت پذیرد. با توجه به سمیت پایین، سازگاری با محیط زیست، پایداری حرارتی- شیمیایی بالا، امکان طراحی خواص فیزیکی-شیمیایی، تحقیقات بر روی مایعات یونی متمرکز گردید. از میان مایعات یونی پراورزی، مایعات یونی حاوی آلومینیوم و بور (بوروهیدرید) بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. مایعات یونی پایه آلومینیوم موفقیت چندانی به عنوان سوخت خود مشتعل شونده نداشتند و در موارد معدودی برای تک پیشرانه مناسب بودند اما مایعات یونی پایه بور، نتایج قابل تأمل‌تر و حتی در مواردی زمان تاخیر اشتعال کمتر از هیدرازین نشان دادند. در این مقاله، به بررسی اجمالی تلاش‌های انجام گرفته در این راستا و نتایج آن پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه، خود مشتعل شونده، مایعات یونی، بور.

Investigation on Hypergolic Ionic Liquids

R. Arami*, R. Esmacelzadeh

Maleke Ashtar University of Technology, Urmia

(Received: 11/19/2016, Accepted: 08/21/2016)

Abstract

Because of high toxicity of hydrazine and its derivatives, many efforts are conducted to finding alternative for hydrazine in hypergolic fuels, which meanwhile has spontaneous ignition ability, has a low environment risk. Considering to low toxicity, environment consistency, high thermal-chemical stability and designable physico-chemical properties, researches are focused on ionic liquids. Among of ionic liquids, aluminum and boron (boron hydride) contain ionic liquids are more attended. Aluminum-based ionic liquids aren't success results as hypergolic fuels and in rare cases are suitable as monopropellant. But boron-based ionic liquids have considerable results and in some cases, show lower ignition delay time than hydrazine. In this paper, conducted efforts and their results, which done in this course, were briefly investigated.

Keywords: Propellant, Hypergolic, Ionic liquids, Boron.

۱- مقدمه

(NCA) می‌توانند در تماس با اکسیدکننده‌ای مانند HNO_3 ۱۰۰٪ رفتار خود مشتعل شوندگی از خود نشان دهند [۱۱]. با این حال، اغلب آن‌ها فقط زمان تأخیر اشتعال (ID^*) متوسط نسبتاً بالایی ($>20\text{ms}$) دارند. بنابراین، طراحی IL جدید بر پایه عوامل کاهنده با عملکرد بالا، عمل چالش برانگیز برای گسترش سوخت‌های یونی خود مشتعل شونده می‌باشد. آلومینیوم و بور بخاطر قابلیت‌هایشان در به کارگیری به عنوان حامل‌های هیدروژن در مولکول‌های یونی و خنثی به خوبی شناخته شده‌اند لازم به ذکر است که سنتز HILs جدید با زمان ID فوق پایین، بسیار مطلوب است. با در نظر گرفتن مطالب فوق و با توجه به این که لیتیم آلومینیوم هیدرید (LiAlH_4) و سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) عوامل کاهنده بسیار قوی و مهمی هستند و به طور وسیعی در سنتزهای آلی به کار گرفته می‌شوند؛ جایگاه ویژه‌ای در تهیه HILs خواهند داشت. باید خاطر نشان کرد که محلول‌های LiAlH_4 و LiBH_4 در اثر H_2O_2 خود مشتعل شونده هستند [۱۲]. بنابراین اگر بتوان نمک‌های کاهنده حاوی آلومینیوم و بور را به عنوان سوخت‌های مایع طراحی کرد، می‌توان عملکرد سوختی بالای آن‌ها (مانند زمان ID و ایمپالس ویژه) را در جلوبرندگی پرورش داد. در این زمینه، برخی از RTILs^* پایه آنیون‌های $[\text{BH}_4]^-$ و $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ گزارش شده‌اند [۱۵-۱۳].

۲- مایعات یونی خود مشتعل شونده حاوی آلومینیوم

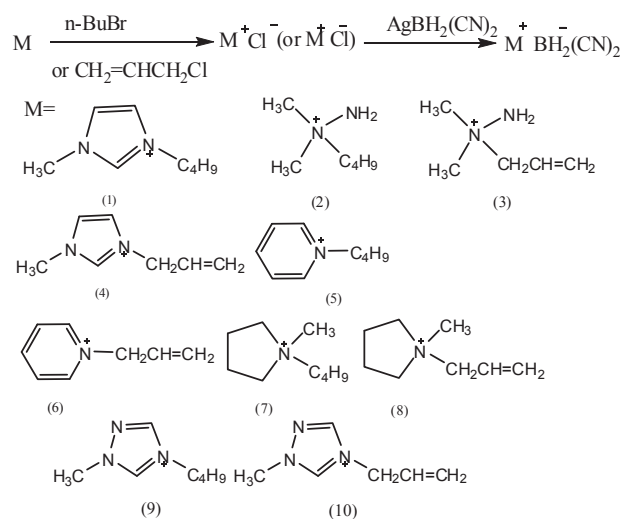
اشنایدر و همکارانش [۱۶ و ۱۷]، دو EILs غنی از هیدروژن را طراحی و سنتز کردند و عملکرد احتراقی آن‌ها را با اکسیدکننده H_2O_2 ۹۸٪ مورد مطالعه قرار دادند. H_2O_2 در مقایسه با WFNA و N_2O_4 به دلیل خوردندگی پایین، سمیت بخار کمتر و داشتن محصولات سازگار با محیط زیست حاصل از تجزیه آن، نسبتاً سبز است. به منظور دستیابی به احتراق خودبخودی، یک IL کاهنده با آنیون BH_4^- مورد استفاده قرار گرفت تا با آلومینیوم بوروهیدرید ($\text{Al}(\text{BH}_4)_3$) واکنش دهد و ILs با آنیون غنی از BH_4^- (به عنوان مثال $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$) تولید گردد؛ ضمناً با توجه به خود مشتعل شونده بودن، کاتیون‌های غیراشباعی (مانند ایمیدازولیوم، تری آزولیوم و پیریدینیوم) در این کار استفاده نشدند زیرا که ممکن است به وسیله آنیون‌های BH_4^- کاهش یابد. زمانی که کاتیون اشباع تترابوتیل آمونیوم در ترکیب با $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ مورد استفاده قرار گیرد، IL به دست آمده دارای نقطه ذوب 50°C خواهد بود. زمانی که کاتیون خیلی حجیم فسفونیوم مانند تری هگزیل تترادسیل فسفونیوم (THTDP) با BH_4^- ترکیب شود، یک RTIL ($[\text{THTDP}][\text{BH}_4]^-$) به دست می‌آید [۱۸]. پس از انجام واکنش بین $[\text{THTDP}][\text{BH}_4]^-$ و آلومینیوم بوروهیدرید $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ، IL کاهنده $[\text{THTDP}][\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ بر پایه آنیون غنی از هیدروژن $\text{Al}(\text{BH}_4)_4^-$ ، به سهولت تولید می‌شود. این نمک، یک مایع بی‌رنگ در دمای اتاق است

مایعات یونی به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربفردی مانند فشار بخار پایین، پایداری گرمایی- شیمیایی بالا و گستره‌ی وسیع مایع بودن، امکان طراحی خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد برای کاربردهای خاص، قابلیت استفاده در سیستم‌های تک پایه، دوپایه و سیستم‌های پیشران‌های سوخت‌های فوق حساس و هیبریدی، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد و در نتیجه کاهش هزینه و افزایش بهره‌وری اقتصادی [۱] کاربردهای بسیاری مانند نقش کاتالیست در سنتز مواد پراثری مانند TEX^1 [۲] نقش دوگانه کاتالیزور و حلال (بی‌خطر) در سنتز آنتی اکسیدان مواد پراثری مانند A.O.2246 [۳] و حتی جایگزین TNT [۴] دارند. همچنین استفاده از مایعات یونی، به عنوان نیروی پیشران نیز توسط محققان محتمل فرض شده است به طوری که حتی پیش بینی می‌شود به عنوان جایگزین سوخت‌های پایه هیدرازینی مطرح شوند [۵]. با توجه به سمیت بالا و هزینه بالای مراقبت‌های زیست محیطی سوخت‌های پایه هیدرازین در طول ساخت، نگهداری و حمل نقل [۶]، جستجو برای یافتن سوخت‌های جایگزین سبز، به یک هدف بزرگ علوم فضایی و مواد در دهه‌های اخیر تبدیل شده است. هر چند خوداشتعالی، مفهوم جدیدی نیست اما طراحی و سنتز مایعات یونی پراثری به عنوان سوخت‌های خود مشتعل شونده و سبز در حوزه فضایی، در شیمی مایعات یونی (ILs) و مواد پراثری زمینه جدیدی است. در سال‌های اخیر، مایعات یونی پراثری^۲ (EILs) جدید زیادی با کاربردهای بالقوه فراوان، به عنوان سوخت‌های پیشران جدید و خود مشتعل شونده، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸ و ۹]. این مایعات یونی خود مشتعل شونده^۳ (HILs) به عنوان سوخت‌های جایگزین ضمن اینکه باید نقشی هم سطح هیدرازین ایفا کنند، دارای ویژگی‌های جالب توجهی از جمله: فشار بخار به شدت پایین، چگالی حجمی بالا، مقاومت بالا در مقابل محرک‌های خارجی مانند شوک‌های گرمایی، مکانیکی و الکتریکی، خوردندگی کم، خطرات آتش سوزی پایین، سمیت کم، امکان کنترل آغاز و پایان سوزش با باز و بسته کردن راحت دریچه‌های سوختی، زمان تأخیر احتراق پایین، ایمپالس ویژه بالا و سهولت حمل و نقل نیز دارند [۱۰]. گمان بر این است که HILs، امیدبخش‌ترین انتخاب برای سوخت‌های پیشران جدید برای کاربردهای پیشبرندگی بویژه در حوزه فضایی محسوب می‌شود. در طراحی HILs، معمولاً انتخاب آنیون مناسب، خاصیت خود مشتعل شونده‌ی محصول IL را تعیین می‌کند. روشن شده است که نقش کاتیون در تنظیم ویژگی‌های ILs به دست آمده (مانند نقطه ذوب، ویسکوزیته، پایداری حرارتی و...) بسیار مؤثر می‌باشد. برخی از ILs پایه دی سیانامید^۴ (DCA) و نیتروسیانامید^۵

1- 4,10- Dinitro 2, 6, 8, 12- Tetraoxa 4, 10- Diazaisowurtzitane (TEX)
2- Energetic Ionic Liquids
3- Hypergolic Ionic Liquids
4- Dicyanamide
5- Nitrocyanamide

6- Ignition Delay
7- Room Temperature Ionic Liquid

سیستم‌های پیش‌رانه‌های خود مشتعل شونده باشند. با این حال، از نقطه نظر کاربردهای عملی، این ILS پایه دی سیانوبورات دارای دو نقطه ضعف می‌باشند که عبارتند از: الف) سنتز آن‌ها نسبتاً دشوار می‌باشد زیرا بازده مواد کلیدی (مانند سدیم دی سیانوبورات) بسیار پایین می‌باشد و ب) سنتز آن‌ها گران است زیرا استفاده از نمک‌های نقره، اجتناب ناپذیر است [۲۱].



شکل ۱- ILS پایه دی سیانوبورات یا کاتیون‌های مختلف [۲۲ و ۲۴].

خانواده جدیدی از مایعات یونی بر پایه هیدرید غنی بیس (بورانو) هیپوفسفیت توسعه یافته است که پایداری خوبی نسبت به آب در دمای اتاق و واکنش پذیری خود مشتعل شونده غیر منتظره‌ای با اکسیدایزرها دارند. این مایعات یونی زمان ID کوتاهی دارند (به کوتاهی ۱ms) و به عنوان یکی از گزینه‌های مناسب به عنوان سوخت خود مشتعل شونده یا افزودنی به پیش‌رانه‌های مایع دوتایی می‌باشند. ویژگی‌های خاصی همچون فراربت ناچیز، دانسیته بارگیری بالا، ID فوق سریع با WFNA و N_2O_4 و خوردگی پایین را دارا می‌باشد و با خاصیت ذاتی غنی از نیتروژن بودن خود در شبکه آنیونی، HIL پایدار در آب را تشکیل می‌دهد روش سنتز مایعات یونی هایپر گولیک بر پایه $[PB]^-$ در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۵].

بوسال و کولکارنی [۲۶] یک سری از مایعات خود مشتعل شونده‌ی ارزان بر پایه کاتیون پیریدینیوم حاوی آمین، بوتیل یا مشتقات آلایل با سیانو بوروهیدرید $[BH_3CN]^-$ و دی سیانامید $[DCA]^-$ را تهیه و ویژگی‌های آن‌ها را ارزیابی کردند. مایع یونی خود مشتعل شونده ۱- آلایل ۴- آمینو پیریدینیوم دی سیانامید بالاترین دانسیته g/cm^3 (۱/۱۳۹) را از میان HIL‌های پیریدینیوم مشابه داشت و ترکیب ۱- آلایل ۴- آمینو پیریدینیوم سیانو بوروهیدرید بالاترین Isp (۲۲۸s) و کمترین ID (۳۰ ms) در تست با RFNA در میان سری طراحی شده به خود اختصاص داده بود [۲۶].

که می‌تواند با H_2O_2 ۹۸٪ و ۹۰٪ در ۳۰ms محترق گردد. با این وجود، با کاتیون و شرایط مشابه، $[THTDP][BH_4]$ زمان ID بسیار بیشتری را (۳s-۹۸٪ H_2O_2) نسبت به $[THTDP][Al(BH_4)_4]$ نشان می‌دهد. برخلاف HILs بر پایه DCA یا NCA که می‌توانند با WFNA احتراق خودبخودی داشته باشند، زمانی که $[THTDP][Al(BH_4)_4]$ با WFNA واکنش می‌دهد، تنها پدیده انفجار قابل مشاهده است [۱۸]. از دیگر معایبی که مانع رشد این ترکیبات می‌شود این است که مایعات یونی بر پایه آلومینیوم بور هیدرید $Al(BH_4)_3$ بینهایت نسبت به آب حساس هستند و ذخیره آن‌ها مشکل است [۱۹] با وجود اینکه لیتیم آلومینیوم هیدرید پراثری‌تر از سدیم بورو هیدرید است [۲۰] اما تلاش بر روی HILs پایه بور، نتایج بهتری نشان دادند که در ادامه به معرفی و بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود.

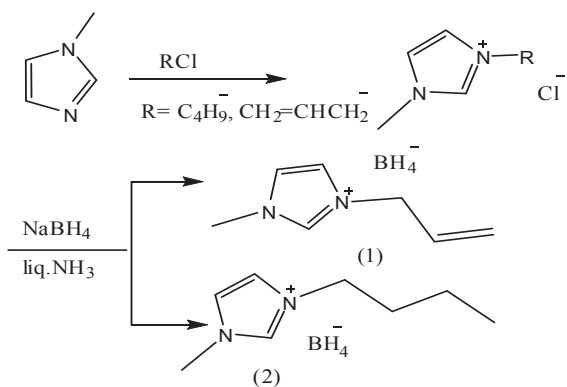
۳- HILs بر پایه ترکیبات حاوی بور

اخیراً شریو و همکارانش [۱۹، ۲۴-۲۱]، سه دسته از HILs با آنیون‌های غنی از پیوند B-H، شامل دی سیانوبورات $[BH_2(CN)_2]^-$ ، تترا هیدروبورات $[BH_4]^-$ و سیانوبورات $[BH_3CN]^-$ را گزارش کردند. در دسته اول، نه HILs پایه دی سیانوبورات با استفاده از کاتیون‌های مختلف (N,N-دی متیل هیدرازینیوم، متیل ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، N-متیل پیرولیدینیوم و N-متیل تری آزولیوم) با دو استخلاف مختلف (گروه‌های آلایل و بوتیل) تهیه شدند (شکل ۱) [۲۲ و ۲۴]. به منظور مقایسه، HILs پایه DCA^+ و NCA^+ با کاتیون‌های فوق نیز تهیه شدند. در مقایسه با HILs پایه DCA و NCA زمانی که کاتیون مشابه به کار برده می‌شود، ILS پایه دی سیانوبورات، دارای دماهای انتقال فاز مشابه یا کمتر ($T_g < -80^\circ C$) و دمای تجزیه حرارتی مشابه هستند. به علاوه، دانسیته‌های HILs پایه دی سیانوبورات ($1.03-1.09 g/cm^3$) به طور جزئی کمتر از HILs پایه DCA و NCA بود [۲۳].

ویسکوزیته این EILs جدید که از ۱۲/۴ cP تا ۳۹/۴ تغییر می‌کند، بسیار کمتر از HILs حاوی آنیون‌های DCA و NCA، در صورت استفاده از کاتیون‌های مشابه می‌باشد. از طرفی، زمان ID آن، بسیار کمتر از HILs پایه DCA و NCA می‌باشد. برای مثال زمان ID برای N-آلیل- N,N-دی متیل هیدرازینیوم دی سیانوبورات به کوتاهی ۴ms است. از میان HILs پایه دی سیانوبورات، چندین نمک، تقریباً تمام شرایط مهم برای یک سوخت خود مشتعل شونده ایده‌آل شامل بازه مایع بودن وسیع، ویسکوزیته پایین، پایداری حرارتی بالا و بخصوص زمان تأخیر احتراق کوتاهی دارند. گمان می‌رود که برخی از ILS پایه دی سیانوبورات با ویژگی‌های عالی مانند نقطه ذوب $80^\circ C$ ، ویسکوزیته cP ۱۲/۴ و زمان ID به کوتاهی ۴ ms گزینه‌ای برای سوخت‌های پیش‌رانه با بهترین عملکرد و جایگزین مناسبی برای هیدرازین و مشتقات آن در

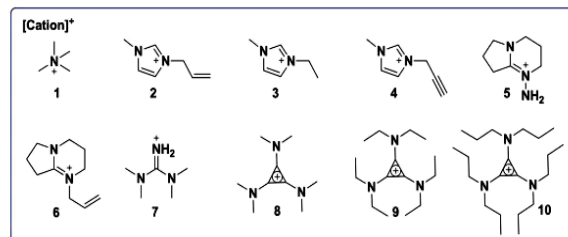
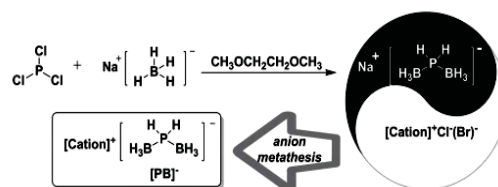
1- Dicyanamide
2- Nitro-Cyanamide

می‌دهند [۲۱ و ۲۸]. با توجه به این واقعیت که سدیم و پتاسیم بوروهیدرید ($[BH_4]^-$) هر دو، خود مشتعل شونده هستند و رفتار سوزشی خیلی سریعی در حضور WFNA یا H_2O_2 نشان می‌دهند، آنیون $[BH_4]^-$ ممکن است جزء بالقوه و امید بخشی برای ساختار سیستم‌های خود مشتعل شونده جدید باشد. بر پایه این فرض، $NaBH_4$ که از نظر تجاری نیز در دسترس است و تری اتیل آمین بوران، برای سنتز دو ILs بر پایه بوروهیدرید و یا به عنوان افزودنی به محلول‌های IL بوران مورد استفاده قرار گرفت و دو ILs بر پایه بوروهیدرید، با استفاده از آمونیاک مایع به عنوان محیط واکنش، در فرایند تبادل آنیون تهیه شدند (شکل ۴).



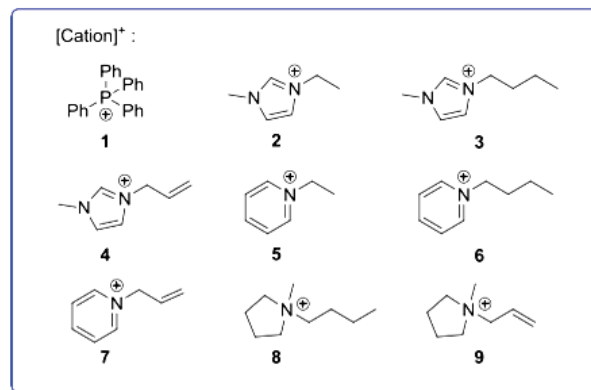
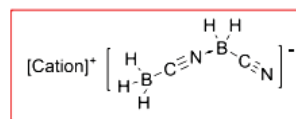
شکل ۴- تولید مایعات یونی پایه بوروهیدرید در محیط آمونیاکی [۱۹].

هفت محلول IL بوران، با استفاده از افزایش ترکیب تری اتیل آمین-بوران (TEAB) به IL ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید ($[BMIm]^+DCA^-$) در نسبت‌های مولی مختلف تهیه شده است که همه این مواد با WFNA خود مشتعل شونده بودند. از میان آن‌ها، زمان ID مایع یونی ۱-آلیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بوروهیدرید ($[AMIm][BH_4]$) [۱۹] (ترکیب ۱-۱) (شکل ۴) به کوتاهی ۲ms بود که یکی از سریعترین مایعات یونی خود مشتعل شونده شناخته شده است؛ این مایع یونی خود مشتعل شونده دارای نقطه ذوب پایین ($T_m < -60^\circ C$) و ویسکوزیته متوسط (۱۱۳/۸ cP) می‌باشد. با این حال این HIL حساس به آب بوده و در $> 100^\circ C$ ($T_d = 93.3^\circ C$) تجزیه می‌گردد. محلول‌های IL بوران نیز عملکرد خود مشتعل شونده عالی از خود نشان می‌دهند. برای مثال TEAB به عنوان افزودنی خود مشتعل شونده بسیار مؤثر، پیشنهاد شده است به طوری که سیستم‌های مخلوط حاوی افزودنی بوران، با تجزیه TEAB با نسبت‌های جرمی بزرگتر از ۲۰٪، زمان‌های ID بسیار کوتاه ms < 3 ارائه می‌دهند. ویسکوزیته‌های این محلول‌های IL بوران که حاوی نسبت‌های مختلفی از TEAB هستند، بسیار کمتر از HILs پایه بورو هیدرید خالص و حتی HILs پایه DCA هستند. برای مثال، محلول IL بوران با نسبت جرمی ۲:۱ (TEAB: IL)



شکل ۲- روش سنتز مایعات یونی هایپر گولیک بر پایه $[PB]^-$ [۲۵].

اخیراً لیو و همکارانش [۲۷] مایعات یونی آگریز غنی از بوروهیدرید بر پایه $[BH_3(CN)BH_2(CN)]^-$ را سنتز نمودند که از میان آن‌ها، کوتاهترین زمان ID یعنی ۱/۷ms و کمترین ویسکوزیته ۱۰ mPa.s بود که جایگزین مناسبی برای هیدرازین در فرمولاسیون پیشران‌های مایع دوتایی است. شمایی از این ترکیبات در شکل ۳ نشان داده شده است. از این بین، ترکیب ۵ کمترین T_g ($37^\circ C$) و ترکیب ۷ بالاترین دمای تجزیه حرارتی ($267^\circ C$) دارند. هشت ترکیب (۹-۲) دانسیته 0.793 g.cm^{-3} دارد که نسبت به سوخت‌های هیدرازینی (0.793 g.cm^{-3}) برای UDMH بسیار بالاتر است [۲۷].



شکل ۳- ترکیبات غنی از بوروهیدرید بر پایه $[BH_3(CN)BH_2(CN)]^-$ [۲۷].

۳-۱- مایعات یونی خود مشتعل شونده بر پایه تترا هیدروبورات ($[BH_4]^-$)

اخیراً، مایعات یونی بر پایه آنیون بورو هیدرید به عنوان سوخت‌های خود مشتعل شونده مورد توجه می‌باشند. HILs حاوی آنیون بوروهیدرید ($[BH_4]^-$)، زمان ID فوق العاده کوتاهی را از خود نشان

ید، هالوژن دار می شود و به دنبال آن، با جایگزینی یدید و تری متیل آمین با لیگاندهای ایمیدازول کاتیون به دست می آید [۲۹]. در ساختار کاتیون حاصل، اتم بور مرکزی به دو حلقه ایمیدازول و دو اتم هیدروژن متصل است. این ILs در دمای اتاق، مایع هستند زمانی که با WFNA ترکیب می شوند؛ ویسکوزیته نسبتاً کمی (۷۰-۳۵ cP در دمای اتاق) و زمان های ID کوتاهتر (۶۴-۱۴ ms) را نشان می دهند. در این بین، IL بیس (۱-آلیل-۱H-ایمیدازول-۳-ایل) دی هیدروبرونیوم دی سیانو بورات، بهترین ویژگی و عملکرد خود مشتعل شونده را نشان می دهد برای مثال داشتن نقطه ذوب $^{\circ}\text{C}$ ۸۰-، ویسکوزیته پایین ۳۵ cP و زمان ID ۱۴ میلی ثانیه، زمانی که WFNA به عنوان اکسیدکننده مورد استفاده قرار می گیرد. شکی نیست که در این کلاس از HILs، حضور دو پیوند B-H در کاتیون مشارکت مثبتی در عملکرد خود مشتعل شونده آن ها دارد [۱۵].

۳-۳- مایعات یونی خود مشتعل شونده بر پایه سیانو بورات $(\text{BH}_3\text{CN})^-$

اخیراً، ده HILs پایه سیانو بورو هیدرید $(\text{BH}_3\text{CN})^-$ طراحی و سنتز شده اند که سه نوع از کاتیون ها (مانند کاتیون های N_2N - دی متیل هیدرازینیوم، ایمیدازولیوم و برونیوم) در ترکیب با آنیون کاهنده سیانو بورو هیدرید $(\text{BH}_3\text{CN})^-$ به کار گرفته شدند [۱۹]. همه ILs پایه $(\text{BH}_3\text{CN})^-$ بجز ترکیب ۴ و ۵ در شکل ۵ با اکسیدایزر قوی مانند WFNA خود مشتعل شونده و در دمای اتاق مایع بودند و در مقایسه با HILs پایه $(\text{BH}_4)^-$ حساس به آب، HILs پایه $(\text{BH}_3\text{CN})^-$ پایداری هیدرولیتیکی غیر منتظره ای نسبت به آب دارند؛ هر چند مشخص شده است که NaBH_3CN به کندی در آب تجزیه می گردد. تحلیل NMR نشان می دهد زمانی که ILs سیانو بورو هیدرید بر پایه ایمیدازولیوم در دتریم اکسید (D_2O) برای ۲۴ ساعت حل می گردد، تجزیه مشخصی دیده نمی شود که دلالت بر پایداری شیمیایی نسبتاً خوب این HILs، مشابه ILs پایه $(\text{BH}_2(\text{CN})_2)^-$ در مقابل آب دارند. به علاوه پایداری حرارتی این ILs پایه $(\text{BH}_3\text{CN})^-$ [$T_d > 200^{\circ}\text{C}$] بسیار بیشتر از ILs پایه $(\text{BH}_4)^-$ [$T_d < 100^{\circ}\text{C}$] است. کاتیون ها با ساختارهای متفاوت، اثر روشنی بر روی ویژگی های فیزیکی- شیمیایی HILs حاصل دارند و بنابراین می توان برای تنظیم دقیق ویژگی ها و عملکرد خود مشتعل شونده شان به کار گرفته شوند. از میان این ده ILs جدید، IL پایه ایمیدازولیوم یا به عبارت دیگر ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم سیانو بورات هیدرید $(\text{EMIm})(\text{BH}_3\text{CN})^-$ بهترین ویژگی های جامع و عملکرد احتراقی را نشان می دهد که شامل ویژگی مایع بودن در بازه گسترده (از $^{\circ}\text{C}$ ۷۱- تا $^{\circ}\text{C}$ ۲۴۷)، دارا بودن ویسکوزیته پایین (۱۹ cP) و زمان ID کوتاه (۴ ms) می شود. این HILs جدید، کاربرد بالقوه به عنوان سوخت پیشرانه سبز برای جایگزین شدن بجای هیدرازین سمی و مشتقات آن را دارند [۱۹].

دارای ویسکوزیته پایین ۷۰ cP در $^{\circ}\text{C}$ ۲۵ می باشد که بسیار کمتر از $(\text{AMIm})(\text{BH}_4)^-$ (۱۱۳٫۸ cP) و $(\text{BMIm})(\text{DCA})^-$ (۳۳٫۲) است. شکی نیست که این محلول های خود مشتعل شونده پایه ILs، روش جدیدی برای تهیه سوخت های خود مشتعل شونده با ویسکوزیته پایین را فراهم می کنند.

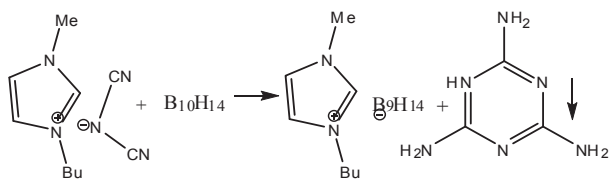
چند و همکارانش [۶]، هشت ترکیب تترابورات را با استفاده از روش مستقیم بدون هالید و آمونیاک سنتز کردند که این ترکیبات عبارتند از: ۱-آلیل-۳-n بوتیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL1)، ۱، ۳-دی-n بوتیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL2)، ۱، ۳-دی-n اکتیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL3)، ۱-۱-n بوتیل-۳-n اکتیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL4)، ۱، ۳-دی آلیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL5)، ۱-آلیل-۳-n اکتیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL6)، ۱-n اکتیل-۳-آلیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL7) و N، N-متیل-n بوتیل ایمیدازولیوم بورو هیدرید (IL8). به غیر از ترکیب ۴ و ۸ همه نمک ها به عنوان مایع یونی طبقه بندی می شوند بر اساس رفتار حرارتی، ترکیب ۲، کریستال مایع می باشد. نمک های ترکیب ۱ و ۵ زمان ID کوتاه ۸ و ۳ ms را از خود نشان دادند. ویژگی هایی از قبیل ID کوتاه، گرمای تشکیل بالا، دانسیته بالا و ویسکوزیته قابل قبول، این ترکیبات را کاندیداهای خوبی برای استفاده به عنوان سوخت در سیستم احتراق موشک قرار داده است. پایداری هیدرولیتیکی آن ها با استفاده از کاتیون های ایمیدازولیوم مانند ۱، ۳-دی-n اکتیل-ایمیدازولیوم بهبود یافته است. لازم به ذکر است که معمولاً تترابورات ها، به عنوان ترکیبات پایدار در آب استفاده نمی شوند [۶].

۳-۲- مایعات یونی خود مشتعل شونده بر پایه دی سیانو بورات $(\text{BH}_2(\text{CN})_2)^-$

در مقایسه با ILs پایه دی سیانامید، ILs پایه دی سیانو بورات $(\text{BH}_2(\text{CN})_2)^-$ و بورو هیدرید $(\text{BH}_4)^-$ ، هر دو، به طور قابل ملاحظه ای زمان های ID کوتاهتری را ارائه می دهند. کاهش مؤثر در زمان های ID، اشاره به این نکته دارد که پیوندهای B-H در ساختارهای آنیون ها و کاتیون ها، برای شتاب دهی به احتراق بین اکسیدکننده ها و ILs مؤثر هستند، همچنین مشخص شده است که استفاده از آنیون های غنی از هیدروژن پایه بورو هیدرید می تواند ویژگی های فیزیکی- شیمیایی HILs به دست آمده (از جمله ویسکوزیته، گرمای تشکیل، دانسیته و...) بهبود بخشند. مشخص شده است که ILs بر پایه دی سیانو بورات، ویژگی های مناسبی مانند نقطه ذوب پایین، ویسکوزیته کم و زمان ID کوتاه را تاکنون نشان داده اند که بیشتر به خاطر استفاده از آنیون حاوی بوران بوده است. این موضوع، مشوق محققان برای اکتشاف در پتانسیل طراحی HILs جدید با توجه به شیمی بوران بوده است. اخیراً شریو و همکارانش، کلاس جدیدی از HILs را گزارش دادند که در آن پیوندهای B-H هم در کاتیون و هم در آنیون وجود دارد [۲۹]. در استراتژی طراحی کاتیون های برونیوم جدید، کمپلکس تری متیل آمین-بوران با

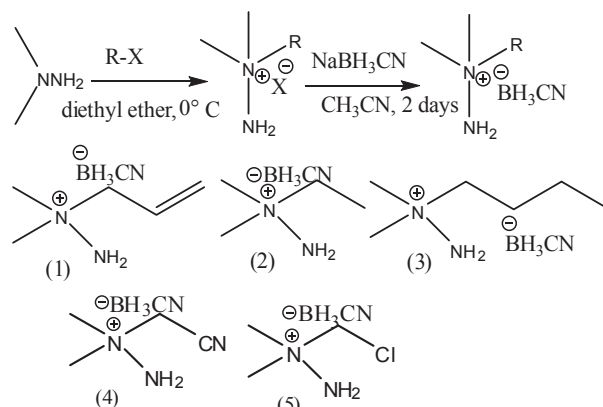
زمان بود. برای مثال، هر دو محلول $AB/[BMIm][N(CN)_2]$ (نسبت مولی ۱:۲٫۴) و $HB/[BMIm][N(CN)_2]$ (نسبت مولی ۱:۲٫۷) زمان ID بسیار کوتاه ۳ ms را نشان می‌دهند در حالی که زمان ID برای محلول $AB/[Pyrr_{14}][N(CN)_2]$ (نسبت مولی ۱:۲٫۱) کاتیون ۱- بوتیل -۱- متیل پیرولیدینیوم)، ۴ms است [۳۰].

شکی نیست که ترکیبات بوران/ محلول‌های IL پتانسیل کاربردی بزرگی در سیستم‌های پیش‌رانه‌های خود مشتعل شونده دارند و همچنین آن‌ها روش کم هزینه و آسانی برای به دست آوردن فرمولاسیون‌های پیش‌رانه-های نوع یونی غیرفرار را فراهم می‌کنند. می‌توان گفت بوران‌ها، به عنوان افزودنی‌های خود مشتعل شونده بالقوه در فرآیند اشتعال شناخته شده‌اند [۳۱ و ۳۲]. بنابراین استفاده از کلاسترهای بوران مولکولی^۱ به عنوان افزودنی‌های پراثری یا آنیون برای کاربردهای خود مشتعل شونده‌گی افزایش یافته است. اخیراً روگز و همکارانش [۳۳]، امکان استفاده از بوران کلاستر نیدو- دکابوران ($B_{10}H_{14}$) را به عنوان افزودنی به HILs برای کاربردهای خود مشتعل شونده اثبات کردند. زمانی که بوران کلاستر $B_{10}H_{14}$ به ترتیب به ILS پایه دی سیانامید (مانند $[BMIm][N(CN)_2]$ یا $[AMIm][N(CN)_2]$) تا زمانی که یک رسوب سیاه و محصول گازی تشکیل شود، افزوده شود، ILS بی‌رنگ به نارنجی روشن تبدیل می‌شود. تحلیل‌های بیشتر نشان داد که واکنش بین $B_{10}H_{14}$ و ILS پایه دی سیانامید منجر به تولید یک کلاستر آنیون جدید ($[B_{10}H_{14}]^-$) و تشکیل ملامین می‌گردد (شکل ۶).

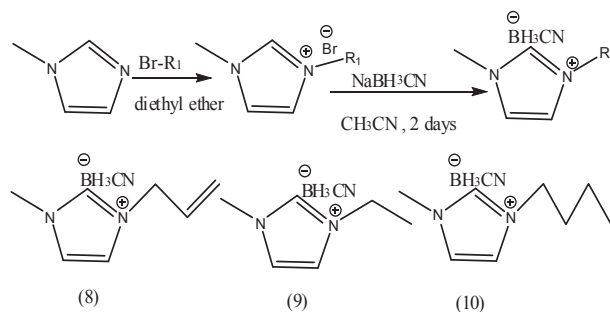
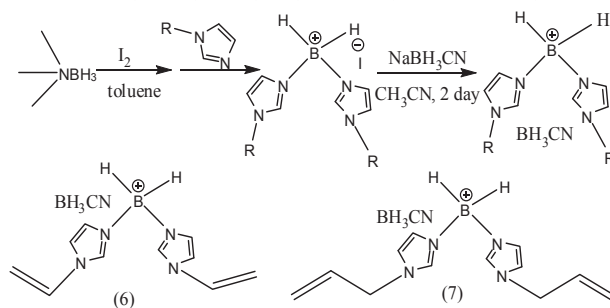


شکل ۶- تشکیل رسوب ملامین در واکنش بین بوران کلاستر با ILS پایه دی سیانامید [۳۳].

تست‌های اشتعال خود مشتعل شونده‌گی نشان داد که همه محلول‌های IL حاوی آنیون $[B_{10}H_{14}]^-$ در تماس با WFNA به طور خودبخودی مشتعل می‌گردند. از میان آن‌ها زمان $ID[B_{10}H_{14}]^-/[AMIm][N(CN)_2]$ و $[B_{10}H_{14}]^-/[BMIm][N(CN)_2]$ ، در نسبت مولی ۱:۱۰ به ترتیب به کوتاهی ۴ و ۵ ms است که بسیار سریعتر از ILS پایه دی سیانامید خالص (>30 ms) می‌باشد. به روشنی مشخص است که گونه‌های $[B_{10}H_{14}]^-$ تولید شده، زمان ID سیستم‌های HIL را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. برای مشخص شدن نقش این گونه‌های $[B_{10}H_{14}]^-$ در فرآیند اشتعال، چهار ILS جدید بر پایه بوران کلاستر آنیون‌ها ($[B_{10}H_{14}]^-$) و $[B_{10}H_{13}]^-$ مجدد از طریق واکنش متاتز، سنتز شدند (شکل ۷) [۳۳].



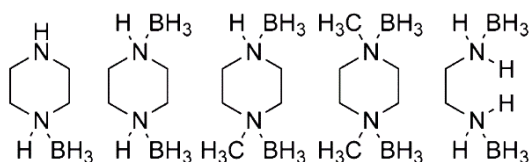
R= allyl, ethyl, butyl, cyanomethyl, chloromethyl



شکل ۵- تولید مایعات یونی بر پایه سیانوبوروویدرید HILs بر پایه برونیوم [۱۹].

۳-۴- مایعات یونی خود مشتعل شونده بر پایه بوران

ترکیبات بوران مانند آمونیا بوران (AB)، هیدرازین بوران (HB) و هیدرازین بیس- بوران (HBB)، مواد نگهدارنده هیدروژن شناخته شده‌ای هستند که با WFNA به عنوان اکسیدکننده، خود مشتعل شونده نیز هستند [۳۰]. شریو و همکارانش [۳۰] گزارش تلاش‌های خود را در گسترش کلاس جدیدی از سوخت‌های خود مشتعل شونده یونی بر پایه بوران/ محلول‌های IL منتشر کردند. این سوخت‌های مخلوط خود مشتعل شونده به سهولت می‌توانند با حل کردن بوران‌ها (مانند AB و HB) در IL ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید ($[BMIm][N(CN)_2]$) تهیه شوند. زمانی که در ILS خود مشتعل شونده پایه $N(CN)_2$ حل شدند، محلول‌های بوران به دست آمده، زمان‌های ID بسیار کوتاهی را نشان می‌دهند که فراتر از هر HILs شناخته شده تا آن



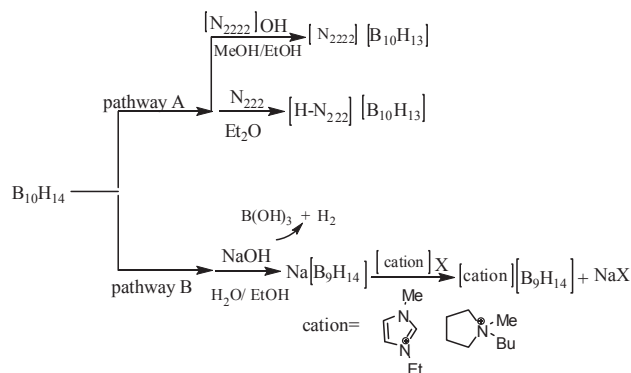
ID (ms): 15.4 17.3 8.8 3.9 2.9

شکل ۸- ترکیبات آمین بوران خود مشتعل شونده به همراه زمان ID آن‌ها [۳۵]

اتیلن دی آمین بیس بوران برای موشک‌های هیبریدی خود مشتعل شونده استفاده می‌شود این ترکیب ID کوتاه $2/9 \pm 0/3$ ms دارد با وجود ناسازگاری EDBB و HTPB، گلوله‌های سوختی آن، تأخیر احتراقی سریع $31/7 \pm 1/6$ ms دارد که این زمان تأخیر EDBB یکی از سریع‌ترین واکنش‌های خود مشتعل شونده سوخت‌های موشکی هیبریدی است. EDBB در هوا پایدار است به طوری که در گستره وسیعی از دما می‌توان آن‌ها را ذخیره کرد و ساخت آنها را امکان پذیرتر می‌کند [۳۶].

لی و همکارانش [۳۴] یک سری از مایعات یونی آمین- بوران‌های بر پایه مونوایمیدازولیوم دی هیدروبورونیوم نامتقارن را سنتز کردند (شکل ۹) و سپس با ارزیابی ویژگی‌های آن‌ها به این نتیجه رسیدند که بسیاری از این مایعات یونی در مقایسه با مایعات یونی بیس ایمیدازولیوم دی هیدروبورونیوم متقارن، ویژگی‌های بهتری از جمله زمان ID کوتاه‌تر، دانسیته بالاتر و دمای انتقال فاز پایین‌تر از خود نشان داده‌اند که می‌توانند به عنوان پیشران‌های سبز از آن‌ها استفاده نمود. این ترکیبات پایداری حرارت متوسط 123°C تا 168°C دارند. از میان این ترکیبات، IL5 کمترین ویسکوزیته 37 mPa.s و بالاترین ایمپالس ویژه 204 s و سریع‌ترین زمان تأخیر اشتعال 14 ms و بهترین پایداری حرارتی را نشان داده است.

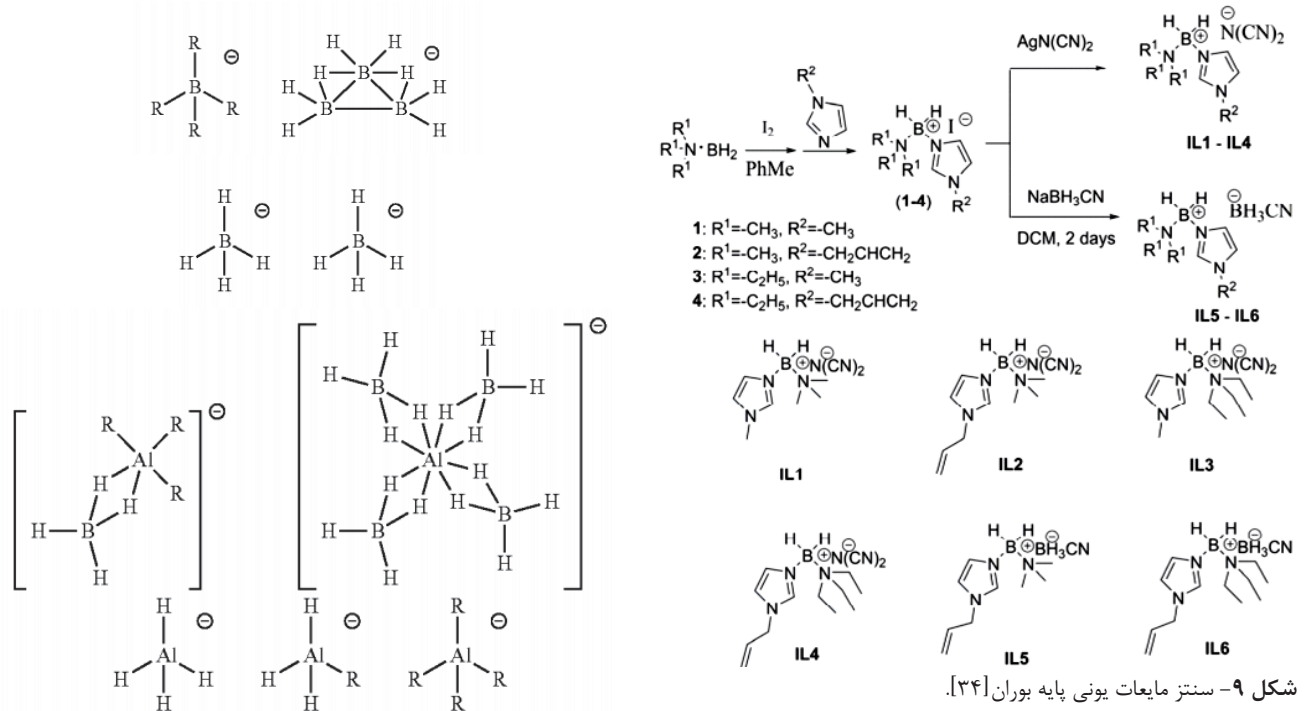
آمین- بوران‌ها در شرایط محیطی پایدار هستند و شرایط مناسبی برای ذخیره کردن برای مدت طولانی در کاربردهای راکتی فراهم می‌کند. آمین- بوران‌های قابلیت ساخت گرین‌های سوخت هیبریدی با ID پایین و کارایی بالاتر نسبت به اکسیدایزهای معمول دارند. $11-4\%$ افزایش در Isp و در حدود 17% کاهش الی 5% افزایش در ρ Isp با افزودن آمین بوران‌ها امکان پذیر است. با آمونیا بوران خالص ID کوتاه 2 ms دارد و $9/6$ و $25/4$ افزایش در Isp و ρ Isp نسبت به مونو متیل هیدرازین MMH مورد انتظار است همچنین با افزودن آمین بوران به بایندر سوخت در حدود $2-6\%$ افزایش در Isp و $11-1\%$ در ρ Isp نسبت به سوخت موشکی معمول مانند H_2 مایع دیده می‌شود [۳۷].



شکل ۷- تولید چهار ILs جدید بر پایه بوران کلاستر [۳۳].

آزمون‌های اشتعال خود مشتعل شونده نشان داد که حتی زمانی که اکسیدکننده‌های مختلف شامل WFNA، نیتریک اسید قرمز دود کننده بازداشته شده (IRFNA) و نیتریک اسید 70% (NA) به طور مستقیم به درون نمونه‌های IL به ترتیب چکانده شد، همه این ILs پایه بوران کلاستر، اشتعال آبی ($ID < 3$ ms) با یک شعله سبز را نشان دادند. اشتعال القایی سریع ILs پایه $[B_{10}H_{13}]^-$ و $[B_9H_{14}]^-$ امکان استفاده از این HILs در القای خاصیت خود مشتعل شونده در محلول‌های مولکولی غیر خود مشتعل شونده را نیز بوجود آورده است. زمانی که نمک‌های پایه $[B_{10}H_{13}]^-$ و $[B_9H_{14}]^-$ در محلول‌های قطبی مانند THF و EtOAc حل می‌شوند، تمام محلول‌های حاصل با WFNA، خود مشتعل شونده خواهند بود. برای مثال محلول‌های EtOAc حاوی نمک $[H-N_222][B_{10}H_{13}]$ به محض تماس با WFNA به صورت آبی مشتعل می‌شوند و برای چند صد میلی ثانیه و تا زمان مصرف تمام حلال می‌سوزند. همچنین این نمک‌های آنیونی کلاستر بوران، می‌توانند خاصیت خود مشتعل شونده را در برخی از حلال‌های بی‌پروتون قطبی اشتعال پذیر القا کنند که استراتژی جدیدی را برای گسترش سوخت‌های خود مشتعل شونده با عملکرد بالا فراهم می‌کند.

آمین- بوران‌ها به عنوان افزودنی قابل حل در مایعات یونی استفاده می‌شوند که زمان تأخیر اشتعال پایین دارند به طوری که آمین بوران‌های هایپر گولیک 10 ms IDs با WFNA از خود نشان داده است از جمله می‌توان بوران تری اتیل آمین (TEAB) با 3 ms و کمپلکس بوران- متیل آمین با 10 ms نام برد. گائو و همکارانش [۱۶، ۳۰ و ۳۴] محلول‌های بوران / مایعات یونی را به عنوان سوخت‌های خود مشتعل شونده نام می‌برند. نشان داده شده است که TEAB مطمئن‌ترین افزودنی موثر برای کاهش ID در ILها است. راماجاندان و همکارانش [۳۵] ترکیب از آمین - بوران‌ها سنتز کردند که تعدادی از آنها $ID \geq 4$ دارند. که از آن جمله N ، N' - دی ایزو پروپیل اتیل آمین با ID پایین در حدود 4 ms، N ، N' - دی متیل پی پیرازین- بیس بوران ID برابر $3/9$ ms از خود نشان داده‌اند. در شکل ۸ ترکیبات آمین بوران خود مشتعل شونده به همراه زمان ID آن‌ها نشان داده شده است.



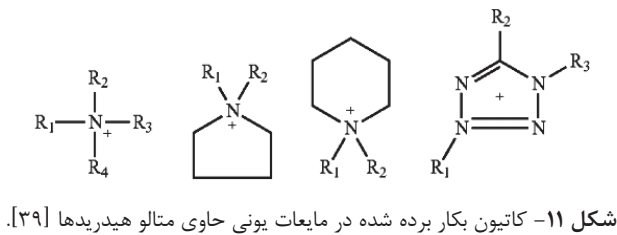
شکل ۱۰- آنیون‌های بکار برده شده در مایعات یونی حاوی متالو هیدریدها [۳۹].

۳-۵- تلاش‌های دیگر برای تولید HILs حاوی بور

یکی از جایگزین‌های موجود برای MMH و UDMH، ترکیب بیوسوخت‌ها و مایعات یونی است. ترکیب ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم سیانوبورو هیدرید [EMIM][BH₃CN] و بیوسوخت فورفوریل الکل به عنوان سوخت مایع در کاربردهای موشکی استفاده شده است. این ترکیبات پایداری شیمیایی و حرارتی خوب، ویسکوزیته پایین (کمتر از ۱۵ mPa.s)، دانسیته بالا (بالاتر از ۱ g/cm³)، زمان ID پایین و کارایی بالا نسبت به UDMH دارند [۳۸].

هاوکینز و همکارانش [۳۹] مایعات یونی حاوی متالو هیدریدها را هم به عنوان سوخت و هم اکسیدایزر با رفتار حرارتی خود مشتعل شونده‌گی تهیه نمودند. آنیون‌های بکار برده شده در این نوآوری در شکل ۱۰ اشاره شده است که گروه R می‌تواند نیتریلها، آلکیلها و یا دیگر ترکیبات باشند همچنین پلی بوروهیدریدها مانند اکتا هیدرو بورات نیز می‌تواند استفاده گردد. از جمله دیگر آنیون‌ها، متالو هیدریدهایی هستند که شامل آلومینیوم و بور می‌باشند.

جفت یون همراه با آنیون‌های اشاره شده در شکل ۱۰ می‌تواند شامل کاتیون‌های آمونیوم، پیرولیدینیوم، پیپیریدینیوم، تترازولیوم (شکل ۱۱) یا گروه‌های ایمیدازولیوم باشند که در ساختار آنها گروه R می‌تواند ترکیبات مختلفی از جمله هیدروژن، سیانو-، آلکیل- آمینها، آزیدو، هالید، زنجیره کربنی C1-C18 و غیره باشند [۳۹].



اخیراً و در تلاشی دیگر، هوانگ و همکارانش [۴۰] مایعات یونی خود مشتعل شونده‌گی را به عنوان سوخت پیش‌رانه طراحی و سنتز نمودند مایعات یونی بر پایه کاتیون [ایمیدازولیل- آمین- BH₂]⁺ به همراه آنیون‌هایی مانند دی سیانانید (N(CN)₂) و سیانو بوروهیدرید (BH₃CN) در حضور اسید نیتریک ۱۰۰٪ اشتعال خودبخودی نشان می‌دهد و دانسیته این مایعات یونی ۱/۱۲-۱/۹۹ g/cm³ است. از میان این ترکیبات، ترکیب ۱- آلیل- H۱-ایمیدازول- ۱- ایل- - تری متیل آمین- دی هیدرو برونیم دی سیانامید کمترین ویسکوزیته (۱۶۸ MPas) و پایداری حرارتی خوب (Tg < -۷۰ °C و Td < ۱۳۰ °C) و ID کوتاه (۱۸ ms) با HNO₃ ۱۰۰٪ از خود نشان داده است و قابلیت جایگزینی به جای هیدرازین در فرمولاسیون پیش‌رانه‌های دوتایی است [۴۰].

با گسترش مطالعات در زمینه تولید HILs حاوی بور و افزایش معلومات دانشمندان در این زمینه، طراحی مایعات یونی خود مشتعل شونده حاوی بور شتاب بیشتری بخود گرفت تا جایی که با استفاده از روش

روی مایعات یونی حاوی بور بیشتر مورد توجه واقع شد. تلاش‌های فراوان در این حوزه باعث امکان نسبی طراحی ویژگی‌ها و عملکرد مایعات یونی بردار به عنوان سوخت خود مشتعل شونده دارند. به طوری که به عنوان مثال، امکان افزایش یا کاهش زمان تأخیر اشتعال، شدیدتر کردن شعله با حفظ زمان ID، امکان تغییر ویسکوزیته سوخت نهایی و ... به صورت آزمایشگاهی به اثبات رسیده است. این موضوع، امکان استفاده گسترده از مایعات یونی حاوی بور را به عنوان سوخت خود مشتعل شونده سبتر و جایگزین سوخت‌های خود مشتعل شونده سمی هیدرازینی فراهم می‌کند.

تئوری اوربیتال مولکولی و کوانتوم، انرژی مایعات یونی هایپر گولیک ارزیابی شده و حتی می‌توان HIL‌های جدید نیز طراحی کرد [۴۱ و ۴۲].

۴ - نتیجه‌گیری

تلاش‌های زیادی برای سبتر کردن پیشران‌های فضایی، یافتن جایگزین پیشران‌های متداول و ارتقای عملکرد آن‌ها، انجام گرفته است که بیشتر بر روی کاهنده‌های قوی و مایعات یونی بوده است. از این میان مایعات یونی کاهنده حاوی آلومینیوم و بور بیشتر مد نظر بودند. تلاش‌ها برای یافتن گزینه مناسب و جامع حاوی آلومینیوم موفقیت چندانی در پی نداشت اما ترکیبات حاوی بور نتایج امیدبخشی داشتند. لذا تحقیقات بر

مراجع

- [۱] فارغی علمداری، رضا؛ متقی نیا، نرگس؛ ذکری، نگار "سنتر تترا (ان-متیل) هگزا متیلن تترامین دی سیانامید به عنوان مایع یونی پرنرزی،" مجله علمی - پژوهشی مواد پرنرزی، سال هشتم، شماره ۴، صفحه ۵۵-۶۰، ۱۳۹۲.
- [۲] بیات، یدالله؛ دمیرچی، سمیه؛ حنیفه زاده، پروین. "سنتر ۴، ۱۰- دی نیترو ۲، ۶، ۸، ۱۲- تترا اکسا ۴، ۱۰- دی آزالیزو ورتزبتان در حضور مایعات یونی،" مجله علمی - پژوهشی مواد پرنرزی، سال دهم، شماره ۱، صفحه ۴۶-۴۱، ۱۳۹۴.
- [۳] فارغی علمداری، رضا؛ قربانی زمانی، فائزه؛ ذکری، نگار؛ کوزه‌گری، غلامرضا. "ترشیوبوتیلاسیون انتخابی پارا-کروزول در حضور مایعات یونی اسیدی،" مجله علمی - پژوهشی مواد پرنرزی، سال هفتم، شماره ۲، صفحه ۱۷-۲۵، ۱۳۹۱.
- [4] Brand, A.; Hawkins, T.; Drake, G.; Ismail, I.; Warmoth, G.; Hudgens, L. "Energetic Ionic Liquids as TNT Replacements."; DTIC Document, AFRL-PR-ED-TP-2006-008, 2006, 1-15.
- [۵] فارغی علمداری، رضا؛ قربانی زمانی، فائزه؛ "مایعات یونی به عنوان مواد پرنرزی،" مجله مواد پرنرزی، سال هفتم، شماره ۳، صفحه ۷۶-۶۳، ۱۳۹۰.
- [6] Chand, D.; Zhang, J.; Shreeve, J. M. "Borohydride Ionic Liquids as Hypergolic Fuels: A Quest for Improved Stability."; Chem. Eur. J. 2015, 21, 13297-13301.
- [7] Sabat, C. M.; Delalu, H.; Jeanneau, E. "Energetic Hydrazine-Based Salts with Nitrogen-Rich and Oxidizing Anions."; Chem. Asian J., 2012, 00, 1-11.
- [8] Weigand, J. J. "High Energy Density Materials Based on Tetrazole and Nitramine Compounds-Synthesis, Scale-up and Testing."; Ludwig Maximilian university of Munich: Munchen, 2005.
- [9] Schneider, S.; Hawkins, T. W.; Ahmed, Y.; Rosander, M. "Catalytic Hypergolic Bipropellants. "; US Patent 8,758,531 B1, 2014.
- [10] Gao, H.; Li, S.; Thotempudi, V.; Maciejewski, J. P.; Vo, T. T.; He, L.; Zhang, Q.; Jean'ne, M. S. "Hypergolic Ionic Liquid Fuels and Oxidizers."; Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul. 2014, 13(3), 251-285.
- [11] Chingini, K.; Perry, R. H.; Chambreau, S. D.; Vaghjiani, G. L.; Zare, R. N. "Generation of Melamine Polymer Condensates upon Hypergolic Ignition of Dicyanamide Ionic Liquids."; Angewandte Chemie, 123(37), 2011, 8793-8796.
- [12] Schneider, S.; Hawkins, T.; Ahmed, Y.; Rosander, M. Mills, J.; Hudgens, L. "Green Hypergolic Bipropellants: H₂O₂/Hydrogen-Rich Ionic Liquids."; AFRL-RZ-ED-JA-2011-059, 2011, 1-20.
- [13] Titov, L.; Gavrilova, L.; Eremin, E.; Mishchenchuk, S.; Rosolovskii, V. Y. "Tetrabutylammonium Borohydride and Its Complex With Aluminum Borohydride."; Russ. Chem. Bull., 1971, 20(6), 1266-1268.
- [14] Handy, S. T. "Applications Of Ionic Liquids In Science And Technology."; Croatia, 2011.
- [15] Zhang, Q.; Shreeve, J. n. M. "Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry."; Chem. Rev. 2014, 114(20), 10527-10574.
- [16] Schneider, S.; Hawkins, T.; Ahmed, Y.; Rosander, M.; Hudgens, L.; Mills, J. "Green Bipropellants: Hydrogen-Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide."; Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50(26), 5886-5888.
- [17] Sebastiao, E.; Cook, C.; Hu, A.; Murugesu, M. "Recent Developments in the Field of Energetic Ionic Liquids."; J. Mater. Chem. A, 2014, 2(22), 8153-8173.
- [18] Hawkins, T. "R&D of Energetic Ionic Liquids."; AFRL/RZSP. Partners in Environmental Technology, 2011, 1-22.
- [19] Zhang, Q.; Yin, P.; Zhang, J.; Shreeve, J. M. "Cyanoborohydride-Based Ionic Liquids as Green Aerospace Bipropellant Fuels."; Chem. Eur. J. 2014, 20(23), 6909-6914.
- [20] Mahakali, R.; Kuipers, F. M.; Yan, A. H.; Anderson, W. E. "Development of Reduced Toxicity Hypergolic Propellants."; In Proc. of 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2011, 1-13.
- [21] Li, S.; Gao, H.; Shreeve, J. M. "Borohydride Ionic Liquids and Borane/Ionic-Liquid Solutions as Hypergolic Fuels with Superior Low Ignition-Delay Times."; Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53(11), 2969-2972.
- [22] Zhang, Y.; Shreeve, J. M. "Dicyanoborate-Based Ionic Liquids as Hypergolic Fluids."; Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50(4), 935-937.
- [23] Zhang, Q.; Shreeve, J. M. "Ionic Liquid Propellants: Future Fuels for Space Propulsion."; Chem. Eur. J. 2013, 19(46), 15446-15451.
- [24] Schneider, S.; Hawkins, T.; Rosander, M.; Vaghjiani, G.; Chambreau, S.; Drake, G. "Ionic Liquids as Hypergolic Fuels."; Energy Fuels. 2008, 22(4), 2871-2872.
- [25] Zhang, W.; Qi, X.; Huang, S.; Li, J.; Tang, C.; Li, J.; Zhang, Q. "Bis (Borano) Hypophosphite-Based Ionic Liquids as Ultrafast Igniting Hypergolic Fuels."; J. Mater. Chem. A. 2016, 00, 1-3.
- [26] Bhosale, V. K.; Kulkarni, P. S.; "Hypergolic Behavior of Pyridinium Salts Containing Cyanoborohydride and Dicyanamide Anions with Oxidizer RFNA."; Propellant. Explosive. Pyrotechnics, 2016, 41(6), 1013-1019.
- [27] Liu, T.; Qi, X.; Huang, S.; Jiang, L.; Li, J.; Tang, C.; Zhang, Q. "Exploiting Hydrophobic Borohydride-Rich Ionic Liquids as Faster-Igniting Rocket Fuels."; Chem. Commun. 2016, 52(10), 2031-2034.

- [28] Maciejewski, J. P.; Gao, H.; Shreeve, J. M. "Synthetic Methods for Preparing Ionic Liquids Containing Hypophosphite and Carbon-Extended Dicyanamide Anions."; Chem. Eur. J. 2013, 19, 2947 – 2950.
- [29] Wang, K.; Zhang, Y.; Chand, D.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. "Boronium-Cation-Based Ionic Liquids as Hypergolic Fluids."; Chem. Eur. J. 2012, 18(52), 16931-16937.
- [30] Gao, H.; Shreeve, J. M. "Ionic Liquid Solubilized Boranes as Hypergolic Fluids."; J. Mater. Chem. 2012, 22(22), 11022–11024.
- [31] Martin, D. R. "The Development of Borane Fuels."; J. Chem. Educ. 1959, 36(5), 208-214.
- [32] Rastogi, R. P.; Bajjal, S. K. "Boron Containing Polymers as Potential Rocket Propellants."; AIAA J. 1968, 6, 1815-1816.
- [33] McCrary, P. D.; Barber, P. S.; Kelley, S. P.; Rogers, R. D. "Nonaborane and Decaborane Cluster Anions Can Enhance the Ignition Delay in Hypergolic Ionic Liquids and Induce Hypergolicity in Molecular Solvents."; Inorg. Chem. 2014, 53(9), 4770-4776.
- [34] Li, X.; Lu, H.; Wang, Q.; Huang, J.; Nie, F.; Li, H.; Chen, F.-X. "Synthesis and Improved Properties of Hypergolic Boronium-Based Ionic Liquids."; Chin. J. Chem. 2016, 34(2016), 709-714.
- [35] Ramachandran, P. V.; Kulkarni, A. S.; Pfeil, M. A.; Dennis, J. D.; Willits, J. D.; Heister, S. D.; Son, S. F.; Pourpoint, T. L. "Amine-Boranes: Green Hypergolic Fuels with Consistently Low Ignition Delays."; Chem. Eur. J., 2014, 20, 1-5.
- [36] Mark A. P.; Dennis, J. D.; Son, S. F.; Heister, S. D. "Characterization of Ethylene Diamine Bis Borane as a Hypergolic Hybrid Rocket Fuel Additive."; J. Propul. Power, 2014, 31(1), 2015, 365-372.
- [37] Pfeil, M. A.; Kulkarni, A. S.; Ramachandran, P. V.; Son, S. F.; Heister, S. D. "Solid Amine-Boranes as High-Performance and Hypergolic Hybrid Rocket Fuels."; J. propul. power. 2016, 32(1), 21-23.
- [38] Bhosale, M.; Vikas, K.; Kulkarni, S. G.; Kulkarni, P. S. "Ionic Liquid and Biofuel Blend: A Low-Cost and High Performance Hypergolic Fuel for Propulsion Application."; Chem. Sel. 2016, 1(9), 1921-1925.
- [39] Hawkins, T. W.; Schneider, S.; Rosander, M.; Hudgens, L. "Green Hypergolic Fuels."; US 9090519 B1, 2015.
- [40] Huang, S.; Qi, X.; Zhang, W.; Liu, T.; Zhang, Q. "Exploring Sustainable Rocket Fuels: [Imidazolyl- Amine- BH₂]⁺-Cation-Based Ionic Liquids as Replacements for Toxic Hydrazine Derivatives."; Chem Asian J. 2015, 10, 2725 –2732.
- [41] Newsome, D. A.; Vaghjiani, G. L.; Sengupta, D. "An ab initio Based Structure Property Relationship for Prediction of Ignition Delay of Hypergolic Ionic Liquids." ; Propell. Explos. Pyrot. 2015, 40(5), 759-764.
- [42] Sengupta, D.; Vaghjiani, G. L. "Molecular Orbital Based Design Guideline for Hypergolic Ionic Liquids."; Propell. Explos. Pyrot. 2015, 40(1), 144-149.