

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06134

研究課題名(和文)高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の調製とエネルギー発生特性解析

研究課題名(英文)Preparation and energy generation behavior of ionic liquid propellants with high energetic materials

研究代表者

松永 浩貴(Matsunaga, Hiroki)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：70759240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,300,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドラジンに代わる宇宙機用液体推進剤として高エネルギー物質アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とし、イオン液体の知見を導入した新たな推進剤「ADN系イオン液体推進剤」に着目した。本研究では、推進剤組成の構築に向け、種々の物質とADNとの間の共融現象を観測し、イオン液体の調製指針を得た。また、レーザーを用いたADN系イオン液体の液滴の非接触点火に成功した。さらに熱分解、燃焼特性に関する知見を得るため、加熱時の熱挙動-生成ガス同時分析を行い、反応メカニズムを解析した。以上より、新規推進剤候補であるADN系イオン液体の実用化に向け基盤を築くことができた。

研究成果の概要(英文)：This study focused on new liquid propellant for space propulsion, “ammonium dinitramide (ADN)-based ionic liquid propellant” to replace hydrazine. To construct composition of propellant, eutectic behavior between ADN and various materials were observed and a guide to prepare ionic liquid with low melting point was investigated. This study made it possible ignite the droplet of ADN-based ionic liquid using laser. In addition, to get a better understanding of characteristics of thermal decomposition and combustion, simultaneous analysis of thermal behavior and evolved gas during reaction were carried out and their reaction mechanism were presumed. These results showed feasibility of ADN-based ionic liquid for propellants.

研究分野：航空宇宙工学，化学安全工学

キーワード：ロケット推進薬 高エネルギー物質 アンモニウムジニトラミド イオン液体 熱分解 点火

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙ロケットの推進系には、増速度を獲得するための主推進系の他に、宇宙空間における機体の精密な姿勢制御を行う小型液体ロケットエンジン(スラスタ)が搭載される。ヒドラジンは専用の触媒で容易に分解可能であり制御が行いやすいことから、スラスタ用の推進剤として広く用いられる。一方でヒドラジンは毒性が高く可燃性蒸気を形成することから、特殊作業の介在や漏えい防止の監視といった作業や設備のコスト増大を招いており、推進剤の低毒化が強く求められている。これの唯一の解決策は高エネルギー物質によるヒドラジンの代替である。有望視される高エネルギー物質はいくつかあるが、特に期待される物質がアンモニウムジニトラミド[ADN,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ]である[1]。ADNは高エネルギーでヒドラジンより低毒性である。

ADNを液体推進剤として適用するためには室温で固体(融点92)であるADNを液体とする必要がある。水やアルコールといった溶媒を使用して液体化した推進剤について世界的に研究が進んでいる[2]が、燃焼や着火に関して問題がある。そこで本研究では、創薬、バイオ、再生可能エネルギー、機能性材料などさまざまな分野で研究開発が進むイオン液体の知見を導入し、液体を得ることに着目した。イオン液体は広い温度域で液体として存在可能で、蒸気圧が低いことが特徴である。イオン液体は一般的に難燃性とされるが、エネルギー密度の高い物質(高エネルギー物質)でイオン液体を調製し、可燃性を持たせることができれば、安全で取り扱いやすく(蒸気圧が低いので吸引や蒸気の爆発危険性が低い)、高エネルギー(溶媒分のロスが無い)である推進剤となり得る。その中で、本研究では、複数の塩を混合した際の凝固点降下を使用して得られる Deep Eutectic Solvents (DESs)[3]を用いることとし、ADNを基剤としたイオン液体推進剤(EILPs)を調製し、推進剤への適用を目指すこととした。

これまでの研究においてADNにモノメチルアミン硝酸塩(MMAN, 融点110)および尿素(Urea, 融点135)を特定の比率で混合すると共融し、溶媒を使用せずに室温で安定な液体を形成させることができることを見出された[4]。

ADN/MMAN/Ureaのイオン液体は化学平衡計算ではヒドラジンを大きく上回る性能を示すため、新規の一液推進剤としての実用化が期待される。一方、イオン液体特有の物性ゆえに推進剤として適用するためには、各種の要素技術についても革新が求められる。特に重要な要素は点火である。ヒドラジンは触媒により分解、ガス化させているが、イオン液体は溶媒を含まないことから、燃焼時に高い火炎温度となることが予測され、触媒を用いた点火は困難である。ADN系EILPsの実用化の基盤を構築するために、推進剤として適した物性を有するイオン液体組成およびその

点火方式を見出すことが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究ではADNを基剤とし、アミン硝酸塩、アミド化合物を混合して共融させて得られるイオン液体を対象とする。推進剤としてまず求められる物性は、高エネルギー密度で低融点であることである。また、点火方式についてはレーザーに着目した。レーザー点火の大きな利点は推進剤とスラスタ材が非接触で点火可能なことである。これにより、推進剤との接触によるスラスタ材料劣化の防止(長寿命化)、燃焼室と電気系統との隔離による安全なシステム構築が可能となる。レーザー点火は世界的に注目を集め、自動車用エンジン等の分野で研究され、システムの小型軽量化が進む一方で、スラスタにおいて液体推進剤の点火に至った例はなく、基礎研究の積み重ねが必要な段階である。したがって本研究では、低融点であるADN系EILPsの組成を構築すること、レーザー転化の実現可能性および着火にいたる条件を明らかにするためにエネルギー発生特性を把握することを目的とした。

### 3. 研究の方法

融点の低いEILPsの調製に向け、ADNの融点に及ぼす混合物の特性の影響について検討した。ADNに種々のアミン硝酸塩を混合して恒温槽に貯蔵し、共融の有無を確認した。

レーザー点火の実現可能性を検討するため、ADN/MMAN/Ureaをベースとしたイオン液体の液滴に対して、レーザーを照射し、着火の有無を判定した。ここで、レーザー点火には光反応、ブレイクダウン、加熱といったメカニズムが挙げられるが、本研究では主に加熱方式に着目した。加熱方式は、連続発振(CW)レーザーを照射して試料の温度を上げることによって可燃性蒸気を形成し、最終的にそれが発火する。

液滴加熱時の反応メカニズムおよび着火に至る条件を明らかにするために、反応時の液滴温度測定および熱分析、ガス分析を用いた反応時の発熱挙動、生成ガスの解析を行った。

### 4. 研究成果

ADNと種々のアミン硝酸塩(MMAN, DMAN; ジメチルアミン硝酸塩, TMAN; トリメチルアミン硝酸塩, DEAN; ジエチルアミン硝酸塩, MEAN; モノエタノールアミン硝酸塩, CyAN; シクロヘキシルアミン硝酸塩)を混合し、液体となるか観察した。また、Le Chatelier-Schröderの式

$$T = \left( \frac{1}{T_{f-ADN}} - \frac{R}{\Delta H_{f-ADN}} \ln X_{ADN} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$T = \left( \frac{1}{T_{f-fuel}} - \frac{R}{\Delta H_{f-fuel}} \ln(1 - X_{ADN}) \right)^{-1} \quad (2)$$

より得られる共融点の計算値と比較した。 $H_f$ は融解エンタルピー、 $T_f$ は凝固点、 $R$ は気体定数、 $X$ はモル分率であり、(1)式と(2)式の交点が共融点である。

ADNと各アミン硝酸塩を混合した結果を表1に示す。どの硝酸塩を混合した場合でも60で一部またはすべて液体となった。その中でADNとMMAN, DMAN, MEANの混合物は特に低温から液体となり、計算値を下回る融点であった。分子体積が小さい、または融点が比較的低いアミン硝酸塩はADNの融点に顕著に作用し、ADN系イオン液体を調製するのに適していることが示された。

表1 ADN/アミン硝酸塩混合物の状態

	単体の融点 (実測値) [ ]	共融点 (計算値) [ ]	状態 (L:液体, S:固体)		
			10	35	60
ADN	92	92	S	S	S
MMAN	110	28	L+S	L	L
DMAN	76	31	L+S	L+S	L+S
TMAN	136	53	S	L+S	L+S
DEAN	105	52	S	S	L+S
MEAN	51	45	L+S	L	L
CyAN	115	69	S	S	L+S

石英ガラス製の密閉容器を製作し、ADN/MMAN/Ureaをベースとしたイオン液体の液滴をガラス線の上に懸垂させて容器内部に設置し、平凸レンズを通してレーザーを照射した。実験装置を図1に、大気雰囲気における液滴の様子を図2に示す。レーザーの照射直後から熱分解反応によるガス化が開始し、最終的に生成ガスが着火し、発光や圧力上昇が観測される組成が存在した。レーザーを用いた推進剤の非接触点火が可能であることが示された。

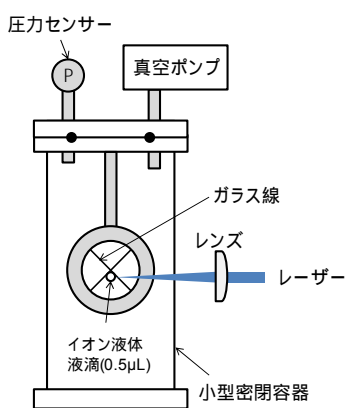


図1 レーザー点火試験装置

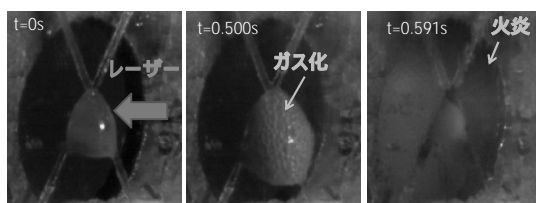


図2 レーザー照射時の液滴の様子

ADN/MMAN/Urea系イオン液体が加熱により着火に至る条件を明らかにするため、それぞれを質量比6:3:1, 4:4:2, 5:5:0で混合して得たイオン液体 (AMU631, AMU442, AM55)の液滴約5 μLを熱電対に取り付け、350に加熱したアルミニウム板に接触させた。液滴が接触した時刻を0としたときの液滴温度測定の結果を図3に示す。どの試料もアルミニウム板に接触すると同時に温度上昇および熱分解反応が開始し、AMU442は約320まで上昇したが着火せず、AMU631, AM55は液滴温度がより上昇し、約400に達した時に着火した。ここで、各試料について熱分析を行った結果、着火に至った試料では分解反応の発熱量が大きかったことから、凝縮相における反応の発熱量が着火性に影響していることが示された。また、着火時の液滴温度がUreaの有無で変わらなかったことから、ADNとMMANの反応から生成するガスが発火することで燃焼が開始することがわかった。

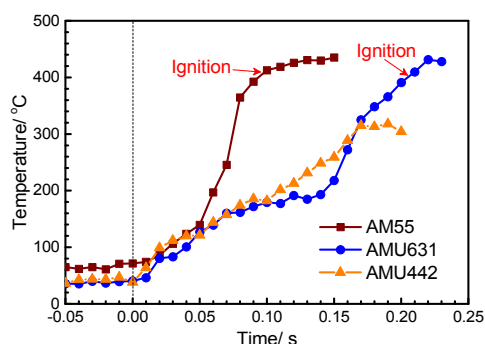


図3 イオン液体液滴の点火までの温度履歴

そこで、熱分解型ガスクロマトグラフ質量分析計(Py-GC/MS)を用い、AMU55の分解、着火時の生成ガスを観測した。300~600に設定した加熱炉に試料を導入し、生成ガスをキャピラリカラムで分離し、MS(電子イオン化法)で分析した。

加熱炉の温度が低い(不着火)場合、ADNまたはMMANの分解で生成する $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , メタノール, 硝酸メチル, ホルムアミド, 1,3,5-トリアジン, N-メチルホルムアミドの生成が確認され、凝縮相ではADN, MMAN単体の熱分解が主に進行すると考えられる。

加熱炉の温度が高い(着火温度以上)場合でも $N_2O$ , メタノール, 1,3,5-トリアジン, ホルムアミド, メチルホルムアミドの生成が確認された。これらの熱分解生成物は着火への寄与は小さいことが推定される。一方、低温での反応で観測された硝酸メチルが観測されなくなり、 $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ の生成が顕著になった。このことから、MMANの熱分解で生じる硝酸メチルの発火がADN/MMAN/Urea系イオン液体の着火の要因であることが推定された。

アミン硝酸塩の特性がADN系イオン液体の熱分解反応に及ぼす影響について把握するため、ADNと種々のアミン硝酸塩との混合物

について示差走査熱量測定(DSC)を実施した。昇温速度  $5 \text{ K min}^{-1}$  で SUS 製密封セル内の試料を加熱したときの測定結果を図 4 に示す。ADN/アミン硝酸塩は ADN 単体とほぼ同じ温度から発熱反応が開始した。ADN 単体と発熱量を比較した結果、ADN とアミン硝酸塩が凝縮相で反応していることが示唆された。特に TMAN, MEAN, CyAN は発熱が顕著となり、ADN との反応性が高いことがわかった。

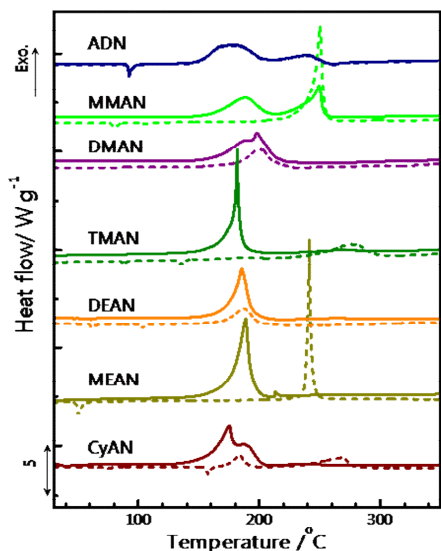


図 4 ADN および ADN/アミン硝酸塩(質量比 1:1)の DSC 測定結果(破線は単体の結果)

ADN/DMAN, ADN/TMAN については、さらに熱重量-示差熱-質量分析(TG-DTA-MS)を用い、試料加熱時の熱挙動と生成ガスの同時測定を行った。アルミニウム製の開放容器内の試料を  $5 \text{ K min}^{-1}$  で昇温した際の各温度における生成ガス分析結果を図 5, 6 に示す。ADN の熱分解生成ガスである  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z=44$ ) が観測されたことから、アミン硝酸塩と混合しても ADN 単体の熱分解が進行することがわかった。ここで、アミン硝酸塩はアミンと硝酸に解離した後に分解が進行するとされるが、アミンガス(ジメチルアミン;  $m/z=45$ , トリメチルアミン;  $m/z=58, 59$ )の顕著な生成は見られなかった。一方で、ジメチルニトロソアミン ( $m/z=42, 74$ ), ジメチルニトロアミン ( $m/z=42, 43, 90$ ) が観測された。解離により生じたアミンがアミン硝酸塩由来の硝酸, ADN の熱分解由来のジニトロミド酸や硝酸などの存在によりニトロソ化およびニトロ化と考えられる。

Py-GC/MS による ADN/MMAN の生成ガス分析ではニトロソアミン, ニトロアミンは観測されなかったが、一級アミン由来のニトロソアミン, ニトロアミンは不安定で直ちに分解し、アルキルカチオンを生じる[5]ため、硝酸イオン, ホルムアミドと反応し硝酸メチル, N-メチルホルムアミドとなって観測されたと考えられる。その他の生成ガス種についてはほぼ同じであったことから、ADN との反応メ

カニズムはアミン硝酸塩の種類によらず同様であることが推定される。

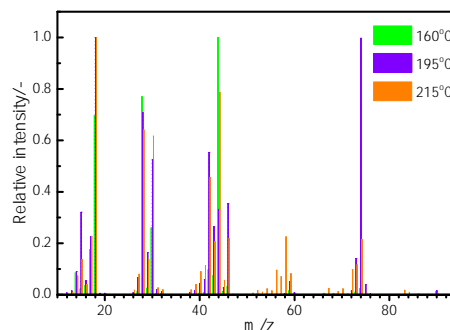


図 5 ADN/DMAN の熱分解生成ガス

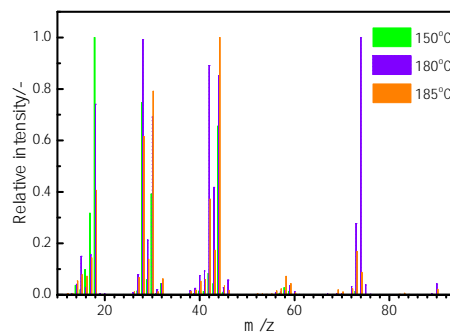


図 6 ADN/TMAN の熱分解生成ガス

ここで、室温で液体となった ADN/MMAN および ADN/MEAN(質量比 1:1)について着火性を比較した。加熱したアルミカップに各液滴を約  $10 \mu\text{L}$  滴下し、着火の有無を観測した。その結果、アルミカップの温度が  $300^\circ\text{C}$  のとき ADN/MEAN は熱分解の後着火に至ったが、ADN/MMAN は熱分解のみ進行し、不着火であった。DSC 測定結果(図 4)と合わせると ADN との混合物を加熱した際に凝縮相における熱分解の発熱量が大きいアミン硝酸塩ほど着火性が高いことが示された。

本研究では、高エネルギー物質 ADN を基剤とし、イオン液体の技術を導入した高性能低毒性推進剤 EILPs の実用化に向け、組成, 点火方式, 分解・着火メカニズムに関する知見を得た。組成検討では、低融点かつ点火に適した組成の調製指針を示した。点火方式についてはレーザーによる非接点着火に成功した。また、着火にいたる条件およびそのときの反応メカニズムを解析し、ADN/アミン硝酸塩/Urea 系イオン液体においては、アミン硝酸塩の熱分解で生じる硝酸エステルまたはニトロソアミン, ニトロアミンが外部からの加熱や ADN の発熱分解によって液滴温度が上昇し、発火に至ることで燃焼が開始することが考えられた。

以上は、多様な分野の技術を応用することで推進剤のみならずその点火方式の新規化についても実現可能性を示したものであり、これまでとは大きく異なるスラストの構築のための基盤となることが期待される。

〔参考文献〕

J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt,  
1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-Triazapropene  
anion, a new oxy anion of nitrogen: The  
dinitramide anion and its salts,  
Journal of the American Chemical  
Society, 119, 1997, 9405-9410  
K. Anflo, T. A. Grönland, N. Wingborg,  
Development and testing of ADN-based  
monopropellants in small rocket  
engines. Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/  
ASEE Joint Propulsion Conference,  
AIAA-2000-3182, 2000  
A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies,  
R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel  
solvent properties of choline  
chloride/urea mixtures, Chemical  
Communications, 2003, 70-71  
松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネ  
ルギー物質を用いたイオン液体推進剤の  
研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報  
告, JAXA-RR-14-005, 2015, 1-10  
鈴木仁美, 窒素酸化物の辞典, 丸善, 2008

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に  
は下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M.  
Noda, A. Miyake, Preparation and  
thermal decomposition behavior of  
high-energy ionic liquids based on  
ammonium dinitramide and amine  
nitrates, Transactions of the Japan  
Society for Aeronautical and Space  
Sciences, Aerospace Technology Japan,  
査読有, 16, 2018, 88-92,  
DOI: 10.2322/tastj.16.88  
松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳,  
高エネルギーイオン液体推進剤の点火に  
関する検討, 宇宙航空研究開発機構研究  
開発報告, 査読有, JAXA-RR-17-008, 2018,  
1-6,  
DOI: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0001  
H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake,  
Analysis of evolved gases during the  
thermal decomposition of ammonium  
dinitramide under pressure, Science  
and Technology of Energetic Materials,  
査読有, 78, 2017, 81-86,  
<http://www.jes.or.jp/mag/stem/Vol.78/No.3.04.html>  
H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake,  
Preparation and thermal decomposition  
behavior of ammonium dinitramide-  
based energetic ionic liquid  
propellant, Science and Technology of

Energetic Materials, 査読有, 78, 2017,  
65-70,

<http://www.jes.or.jp/mag/stem/Vol.78/No.3.02.html>

松永浩貴, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身  
俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イ  
オン液体を用いた新規ロケット推進剤の  
研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開  
発報告, 査読有, JAXA-RR-16-006, 2016,  
1-6,

DOI: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0001

〔学会発表〕(計12件)

松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳,  
減圧条件におけるアンモニウムジニトラ  
ミド系高エネルギーイオン液体の熱分解  
生成ガス分析, 第53回熱測定討論会,  
2017

H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M.  
Noda, A. Miyake, Gas generation  
behavior of high energy eutectic  
mixtures of ammonium dinitramide and  
amine nitrates, 8th International and  
the 10th Japan-China Joint Symposium  
on Calorimetry and Thermal Analysis  
(CATS 2017), 2017

H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M.  
Noda, A. Miyake, Thermal decomposition  
and combustion behavior of high energy  
ionic liquid based on ammonium  
dinitramide, 6th International  
Symposium on Energetic Materials and  
their Applications (ISEM2017), 2017

H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M.  
Noda, A. Miyake, Evolved gas analysis  
of thermal decomposition and  
combustion of high energetic ionic  
liquid based on ammonium dinitramide,  
4th Central and Eastern European  
Conference on Thermal Analysis and  
Calorimetry (CEEC-TAC4), 2017

H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M.  
Noda, A. Miyake, Preparation and  
thermal decomposition behavior of high  
energy ionic liquids based on ammonium  
dinitramide and amine nitrates, 31st  
International Symposium on Space  
Technology and Science, 2017

松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢,  
三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系  
高エネルギーイオン液体の分解・燃焼ガ  
ス発生挙動, 火薬学会 2017 年度春季研究  
発表会, 2017

松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢,  
三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系  
高エネルギーイオン液体推進剤の調製と  
熱挙動の解析, 火薬学会 2016 年度秋季研  
究発表会, 2016

松永浩貴, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身  
俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イ

オン液体を用いた宇宙機用高エネルギー推進剤の研究開発，第7回イオン液体討論会，2016

H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Gas generation behavior of thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide, 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC 2016), 2016

松永浩貴，塩田謙人，伊里友一郎，勝身俊之，羽生宏人，野田賢，三宅淳巳，高エネルギーイオン液体推進剤の研究開発，火薬学会2016年度春季研究発表会，2016  
松永浩貴，加藤勝美，羽生宏人，野田賢，三宅淳巳，アンモニウムジニトラミドの分解・燃焼生成ガス分析，火薬学会2016年度春季研究発表会，2016

H. Matsunaga, K. Shiota, Y. Izato, T. Katsumi, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Development of ionic liquid propellants based on high energetic materials, 2<sup>nd</sup> New Energetics Workshop, 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松永 浩貴 (MATSUNAGA, Hiroki)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：70759240