

# TG-DSC-HRTOFMS を用いたアンモニウムジニトラミド系 イオン液体推進剤の熱-生成ガス同時分析

伊里 友一郎<sup>\*1</sup>, 塩田 謙人<sup>\*2</sup>, 佐藤 健太<sup>\*3</sup>, 佐藤 孝司<sup>\*4</sup>,  
八幡 行記<sup>\*4</sup>, 羽生 宏人<sup>\*5</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*2</sup>

## Thermal and evolved gas analyses of ammonium dinitramide-based ionic propellant using TG-DSC-HRTOFMS

Yu-ichiro IZATO<sup>\*1</sup>, Kento SHIOTA<sup>\*2</sup>, Kenta SATOH<sup>\*3</sup>, Takashi SATOH<sup>\*4</sup>,  
Yukinori YAHATA<sup>\*4</sup>, Hiroto HABU<sup>\*5</sup>, Atsumi MIYAKE<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

Thermal and evolved gas analyses were carried out to assess the thermal decomposition of high-energetic ionic liquid propellant consisting ammonium dinitramide (ADN), monomethyl ammonium nitrate (MMAN), and urea, using thermogravimetry-differential scanning calorimetry-high resolution time of flight mass spectrometry (TG-DSC-HRTOFMS). This technique simultaneously assesses the thermal and evolved gas behavior and is able to distinguish between products having similar mass-to-charge ratios, based on accurate mass determinations. ADN/MMAN and ADN/MMAN/urea mixtures were found to decompose to form  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{HNO}_3$ , and possible reaction pathways for the decomposition processes were developed. The presence of urea reduces the net exothermic heat of reaction due to the endothermic pyrolysis reaction of urea.

**Keywords:** Ammonium Dinitramide (ADN), Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Thermal Analysis and Evolved Gas Analysis (TA-EGA), TG-DSC-HRTOFMS

### 概要

熱重量-示差走査熱-高感度飛行時間型質量複合分析(TG-DSC-HRTOFMS)を用いて、アンモニウムジニトラミド(ADN)、モノメチルアンモニウム硝酸塩(MMAN)、尿素(urea)から構成される高エネルギーイオン液体推進剤の熱-生成ガス同時分析を行った。本手法は、熱挙動と同時に生成ガスの精密質量を測定することができる。ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea の両組成からは、 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , および  $\text{HNO}_3$  に分解することがわかり、その反応機構を考察した。また urea の吸熱分解によって推進剤の総発熱量は低下することもわかった。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0003

\* 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

<sup>\*1</sup> 横浜国立大学大学院 環境情報研究院  
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*2</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*3</sup> ネットジャパン株式会社 (NETZSCH Japan K.K.)

<sup>\*4</sup> 日本電子株式会社 (JEOL Ltd.)

<sup>\*5</sup> 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系  
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

## 1. はじめに

熱-生成ガス分析(TA-EGA)は、高エネルギー物質の反応機構を考察する上で非常に強力な手法である。代表的な TA-EGA は、熱重量測定(TG)と示差熱分析(DTA)もしくは示差走査熱量測定(DSC)から成る熱分析と赤外吸光分析(IR)および質量分析(MS)等の生成ガス分析を組み合わせた手法(TG-DSC-MS や TG-DTA-IR など)である。これらはエネルギー物質のある温度条件における化学反応に関する熱的挙動(重量変化や発熱量など)を測定すると同時に、その化学反応から発生する気体に関する情報(質量数や官能基の吸光)を分析することができる。

TG-DSC-MS や TG-DSC-IR を用いたエネルギー物質の反応機構に関する研究例は多くあり、高エネルギー物質研究会の過去の報告書[1-3]にも多くの実施例がある。しかし、これら手法にも弱点がある。例えば、IR 分析の弱点は、赤外吸収がない、あるいは弱い生成ガスは検出が難しいことが挙げられる。特にエネルギー物質から発生する  $N_2$  分子が測定できないことは致命的である。多量に  $N_2$  を生成させることがエネルギー物質の目的の一つであるからである。また、定量的な議論に不向きな点も弱点の一つである。MS 分析の弱点としては、同質量数付近の生成ガスを見分けることが難しい点に問題がある。特にエネルギー物質の生成ガスに多く含まれる二酸化炭素  $CO_2$  と一酸化二窒素  $N_2O$  は共に電荷質量比  $m/z$  44 をベースピークに持ち、窒素  $N_2$  と一酸化炭素  $CO$  は共に  $m/z$  28 をベースピークに持つ。アンモニア  $NH_3$  のベースピークは  $m/z$  17 であり、これは水  $H_2O$  のフラグメント  $OH^+$  の  $m/z$  17 と重なる。これら化学種の生成挙動を識別把握することは、エネルギー物質の分解機構を推定する上で重要である。

上記課題を解決するために、筆者らは熱重量-示差走査熱-高分解能飛行時間質量複合分析(TG (Thermal Gravimetry)-DSC (Differential Scanning Calorimetry)-HRTOFMS (High Resolution Time of Flight Mass Spectrometry))を用いた推進剤や高エネルギー物質の分析について検討を行っている。TOFMS とは、加速させた荷電粒子(ここではイオン化された生成ガスとフラグメントイオン)の飛行時間を計測することにより対象の質量を精密測定可能な分析手法である。本研究で用いた HRTOFMS は多重周回(multi-turn)飛行時間型の HRTOFMS であり、飛行路を周回させることにより小型化し熱分析装置との同時測定を可能にさせたものである。本稿では、この TG-DSC-HRTOFMS を用いたアンモニウムジニトラミド(ADN)系イオン液体推進剤(EILPs)組成の TA-EGA について示し、高エネルギー物質の反応機構解析に関する本手法の有効性について報告する。

## 2. 実験

分析対象はADN系EILPsであるADNとモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)2成分混合系とADN/MMANに尿素(urea)を混合した3成分系の共融型EILPsとした。ADNは細谷火工製のものを精製して用い、ureaは和光純薬製の試薬を用いた。MMANは硝酸とメチルアミン水溶液(和光純薬製)から合成した。氷水で冷却したメチルアミン水溶液に硝酸をpH 7程度まで滴下し、その後減圧乾燥した。ADNとMMANを質量比1:1で混合(ADN/MMAN)、およびADNとMMANとureaを質量比2:2:1で混合したサンプル(ADN/MMAN/urea)の2種類を調整した。これらは粉末混合後に60℃まで加熱し融解させ、室温まで冷却した。実験装置はNETZSCH社製STA 449 F1 Jupiter thermogravimetric analyzerと日本電子社製JMS-MT3010HRGAINFITOFとをNETZSCH社製のインラインガス分析アクセササリーで接続したものを使用した。サンプル量はADN/MMANは2.0 mgとし、ADN/MMAN/ureaは5.0 mgとした。試験容器はアルミニウムセル(φ5 mm × 5 mm)を用いた。測定条件は温度範囲50から350℃を昇温速度10℃ min<sup>-1</sup>と

した．パージガスとして He を  $100 \text{ mL min}^{-1}$  で熱分析炉内を流通させた．測定の前は，加熱炉を約 5 分間真空引きし，復圧してから測定を開始した．再現性確認として，各サンプルそれぞれ 3 回測定した．イオン化は EI 法(70 eV)とし，イオン走査レンジを  $m/z$  10 から 100 とした．

### 3. 結果と考察

ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea の TG-DSC-HRTOFMS 結果を Figure 1 に示した．

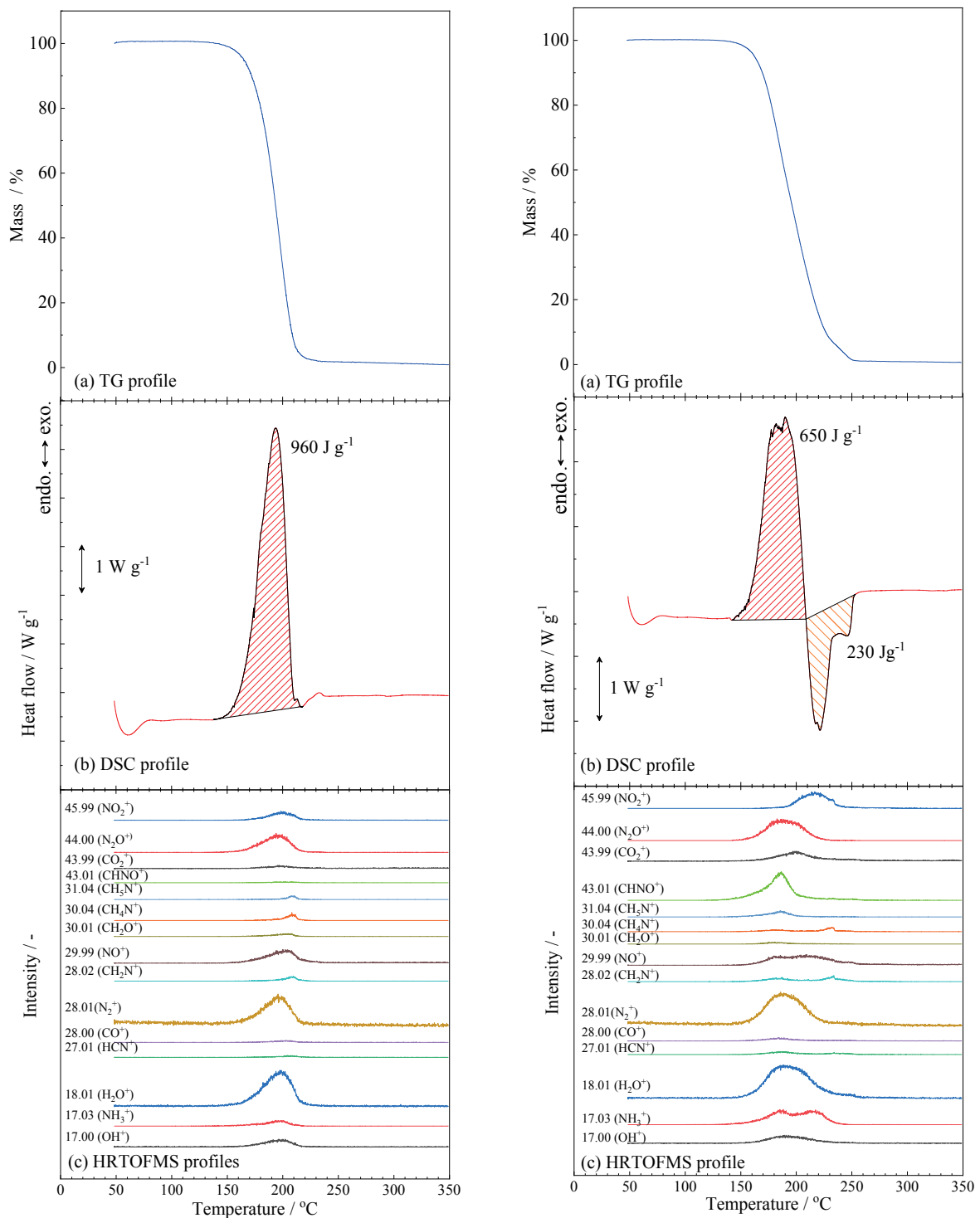


Figure 1. ADN/MMAN (左)および ADN/MMAN/urea (右)の TG-DSC-HRTOFMS 結果

Figure 1 の結果より, ADN/MMAN は約 130-210 °C で発熱反応と重量減少を示し, 発熱量は  $1057 \pm 94 \text{ J g}^{-1}$  であった. ADN/MMAN/urea は 140-200 °C の温度範囲で発熱反応と重量減少を示した後, 200-260 °C の温度範囲で吸熱反応を示した. 発熱および吸熱量はそれぞれ  $634 \pm 13 \text{ J g}^{-1}$  および  $-220 \pm 8 \text{ J g}^{-1}$  であった. urea 添加によって総発熱量が抑制され, かつ吸熱反応を呈することがわかった. このメカニズムについては後述する.

生成ガス分析の結果, イオン化された生成ガスのマスフラグメント(質量)を  $\text{OH}^+$  (17.00),  $\text{NH}_3^+$  (17.03),  $\text{H}_2\text{O}^+$  (18.01),  $\text{HCN}^+$  (27.01),  $\text{CO}^+$  (28.00),  $\text{N}_2^+$  (28.01),  $\text{CNH}_2^+$  (28.01),  $\text{NO}^+$  (30.00),  $\text{CH}_2\text{O}^+$  (30.01),  $\text{CNH}_4^+$  (30.03),  $\text{CNH}_5^+$  (31.04),  $\text{HCNO}^+$  (43.01),  $\text{CO}_2^+$  (44.00),  $\text{N}_2\text{O}^+$  (44.01),  $\text{NO}_2^+$  (45.99) と精密質量で識別できた. このように TG-DTA-HR-TOFMS を用いることで, エネルギー物質の主要な生成ガスの発生挙動, 特に質量電荷比に近いガスの生成を区別して測定することができた.

検出されたガス種のうち主要なものについて, EI 法によるフラグメント比を補正して生成ガス挙動としたものが Figure 2 である. 各生成ガスのフラグメント比率については, NIST のデータベース[4]や文献[5]を参考に決定しており, 具体的な補正方法については文献[6]を参照されたい. この補正の結果, Figure 2 に示すように ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea からの主たる生成ガスは  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , および  $\text{HNO}_3$  と特定された(ただし, イオン化効率は無視している). Figure 2 より, 特に  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  と  $\text{CO}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  の生成挙動がはっきりと分離できていることがわかる.

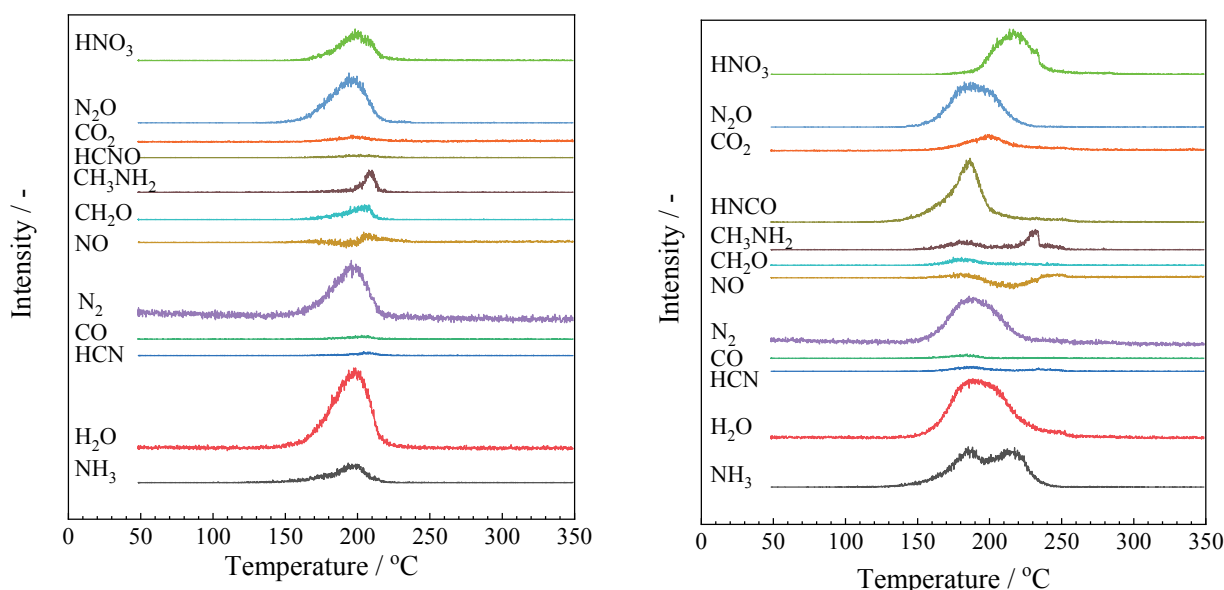
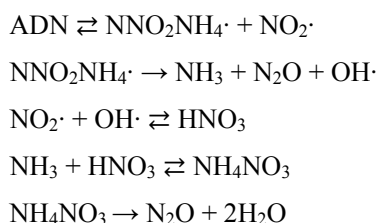


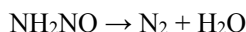
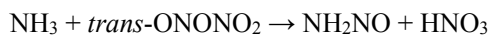
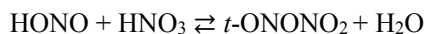
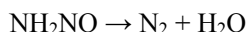
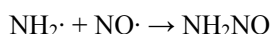
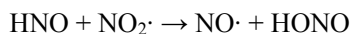
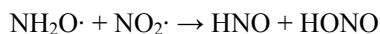
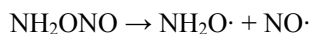
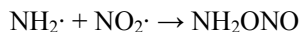
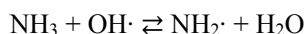
Figure 2. ADN/MMAN (左)および ADN/MMAN/urea (右)の生成ガス挙動(フラグメント比補正)

上記結果より ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea イオン液体の反応機構について考察する. まず ADN の分解機構は, 詳細反応シミュレーションにより以下のように示されている[7, 8].

Scheme 1.



## Scheme 2.



主たる反応経路である Scheme 1 により  $\text{N}_2\text{O}$  と硝酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )が生成する。その  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  はさらに高温で  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に分解する。一方, Scheme 1 で発生するラジカル類は  $\text{NH}_3$  を攻撃することもできる。そこから進展するのが Scheme 2 である。Scheme 2 はラジカル反応[8]や HONO-catalytic decomposition [9]を経由して最終的に  $\text{N}_2$  を生成することが特徴である。

上記の ADN の分解機構に対して, MMAN や urea がどのように作用するかを生成ガス分析結果より考察する。Figure 2 (左)より, ADN/MMAN の生成ガス挙動において, ADN 単体と比較して特徴的なのは,  $\text{N}_2$  の生成量が  $\text{N}_2\text{O}$  生成量よりも多いことである。ADN 単体では,  $\text{N}_2\text{O}$  に対して  $\text{N}_2$  の割合は低かった[6]。MMAN 混合によって  $\text{N}_2$  生成反応が促進されたものと考えられる。この原因として第一に考えられたのは, MMAN 単体の熱分解の寄与である。しかし, MMAN 単体の分解温度は約 200 °C 程度[10]であり, ADN/MMAN の発熱反応温度範囲から考えると説明できない。そこで, MMAN が ADN のラジカル分解反応に関与するとして, 以下の Scheme 3 を提案する。これは先の Scheme 2 に MMAN の分解機構を加えたものである。

## Scheme 3.

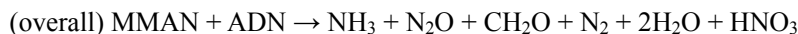
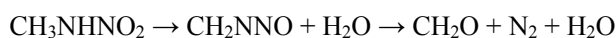
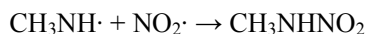
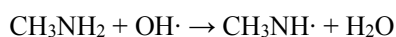
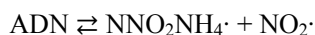
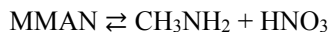


Figure 2 より  $\text{CH}_2\text{O}$  の発生も同時に計測されていることがわかり, この Scheme 3 を支持する。しかし, この Scheme 3 によると,  $\text{N}_2$  生成量と  $\text{CH}_2\text{O}$  および  $\text{NH}_3$  生成量は同じになるべきであるが, Figure 2 の結果からすると,  $\text{N}_2$  生成量の方が大幅に大きい。よって, ここで生成した  $\text{NH}_3$  はさらに Scheme 2 の ADN

のラジカル分解で消費され、さらに  $N_2$  を生成するものと考えられる。すなわち、ADN/MMAN の分解反応は Scheme 1 から 3 が同時に進行することが考えられる。

このように ADN と MMAN の分解は相乗効果があるように見えるが、炭素成分の完全酸化という観点からみると不十分である。ADN/MMAN 系はメチルアミン( $CH_3NH_2$ )に含まれる炭素原子があるが、これが  $CO_2$  にまで完全に酸化されないことも Figure 2 は示している。C 成分の多くは  $CH_2O$  や  $CH_3NH_2$  として気相に放出されている。液相反応の反応性をさらに向上させるには、これを  $CO_2$  にまで酸化可能な触媒や添加物が必要であることを示唆する。

ADN/MMAN/urea 系の結果(Figure 2(右))について説明する。ADN/MMAN2 成分系と比較して、特徴的な生成ガス挙動は  $CO_2$  と  $HNCO$  である。上記で課題になっていた  $CO_2$  生成が urea 添加によって促進されたと期待したいが、この  $CO_2$  は urea の分解反応によるものである。urea は約  $140^\circ C$  から以下のように吸熱的に分解することが知られている[11, 12]。さらに系内に  $H_2O$  が存在すると  $HNCO$  が加水分解し  $NH_3$  と  $CO_2$  になる。

#### Scheme 4.

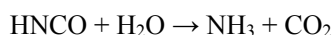
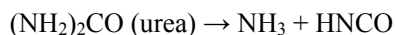


Figure 2 より、 $HNCO$  の生成ピークと  $NH_3$  の生成一次ピーク位置が一致しており、さらに  $CO_2$  の生成ピークと  $NH_3$  の生成二次ピーク位置が一致していることから、urea の分解による  $CO_2$  と  $HNCO$  生成と考えられる。

urea 添加によって総発熱量は大幅に低下し、さらに発熱反応後に吸熱反応を呈する。生成ガス分析の結果からも、ADN/MMAN と urea が積極的に反応した結果と考えられる生成ガスは検出できなかった。これらより、反応性の観点からは urea は分解・燃焼の阻害物質と言える。しかし、urea には優れた融点降下能があり、阻害効果を有する点も燃焼抑制剤としての利用が期待できるなど、今後さらなる検討が必要である。

## 4. まとめ

ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea から構成される EILPs に対して TG-DSC-HRTOFMS を実施し、反応機構解析を行い、以下の結論を得た。

- 1) TG-DSC-HRTOFMS は、エネルギー物質から発生する主要かつ重要な化学種であり、特に同様の質量をもつ化学種( $CO_2$  と  $N_2O$ ,  $N_2$  と  $CO$ ,  $H_2O$  のフラグメントと  $NH_3$ )について、精密質量をベースに識別し、その生成挙動を特定することができた。本手法は EILPs のみならず高エネルギー物質の反応機構解析に有用な手法である。
- 2) ADN/MMAN は約  $130\text{--}210^\circ C$  で発熱反応と重量減少を示し、発熱量は  $1057 \pm 94 \text{ J g}^{-1}$  であった。主たる生成ガスは  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HCN$ ,  $N_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $N_2O$  および  $HNO_3$  と特定された。ADN と MMAN の混合によって ADN のラジカル分解が促進され、ADN 単体と比較して多量の  $N_2$  が生成されることが示された。メチルアミン由来の炭素成分は、完全酸化されにくいことがわかり、反応性向上のためには、炭素成分を完全酸化させる触媒や添加物が必要である。



- 3) ADN/MMAN/urea は 140-200 °C の温度範囲で発熱反応と重量減少を示した後, 200–260 °C の温度範囲で吸熱反応を示した. 発熱および吸熱量はそれぞれ  $634 \pm 13 \text{ J g}^{-1}$  および  $-220 \pm 8 \text{ J g}^{-1}$  であった. ADN/MMAN2 成分系と比較して, 特徴的な生成ガス挙動は  $\text{CO}_2$  と  $\text{HNCO}$  であるが, これらは urea の吸熱分解によるものと考えられた. urea 添加によって, ADN/MMAN2 成分系と比較して, 総発熱量が抑制され, かつ吸熱反応を呈することがわかった. urea には優れた融点降下能があるが, 反応性を向上させるには, より優れた可燃性分に代替する必要がある.

### 参考文献

- 1) 塩田謙人, 伊里友一郎, 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド/アセトアミド系イオン液体の試製と熱挙動解析, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004 (2017), pp.33-39.
- 2) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一郎, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 熱特性解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体の着火遅れ時間予測, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-006 (2017), pp.31-36.
- 3) 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, JAXA-RR-17-008 (2018), pp.1-6.
- 4) P. J. Linstrom, W. G. Mallard, NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. Accessed 30 Sep 4 2018.
- 5) R. A. Friedel, J. L. Shultz, A. G. Sharkey. Mass spectrum of nitric acid, Anal. Chem. 45, (1967), pp.1128.
- 6) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, H. Habu, Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), J. Therm. Anal. Calorim., 127 (2017), pp. 255-264.
- 7) Y. Izato, A. Miyake, Detailed kinetic model for ammonium dinitramide decomposition, Combust Flame, 198 (2018), pp.222-229.
- 8) Y. Izato, A. Miyake, The decomposition pathways of ammonium dinitramide on the basis of ab initio calculations, J. Energ. Mater, 36 (2018), pp.302-315.
- 9) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake A. Decomposition pathways for aqueous hydroxylammonium nitrate solutions: a DFT study, Cent. Eur. J. Energ. Mater, 14 (2017), pp.888-916.
- 10) W. Kurniadi, K. R. Brower, A reinvestigation of the thermal decomposition of methylammonium nitrate, J. Org. Chem., 59 (1994), pp.5502-5505.
- 11) P. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, Thermochim Acta, 424 (2004), pp.131-142.
- 12) W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann, Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products, Chem. Eng. Sci., 106 (2014), pp. 1–8.