

## 2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩の基礎的熱特性の把握

塩田 謙人<sup>\*1</sup>, 松下 和樹<sup>\*2</sup>, 伊里 友一郎<sup>\*1, 2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1</sup>

### Study on basic thermal properties of 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate

SHIOTA Kento<sup>\*1</sup>, MATSUSHITA Kazuki<sup>\*2</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*1, 2</sup>, MIYAKE Atsumi<sup>\*1</sup>

#### ABSTRACT

Our research group has focused on energetic ionic-liquid propellants (EILPs) using energetic material such as ammonium dinitramide liquefied without solvents. 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate (HEHN) is liquid and has a glass transition at -56.9 °C. It is expected that HEHN is used as a eutectic composition to develop EILPs. The United States Air Force Research Laboratory has developed the liquid propellant consisting of hydroxyl ammonium nitrate and HEHN. For the development and use of EILPs with HEHN, understanding of the thermal properties of the compound containing HEHN is essential. On the other hand, little has been reported on the thermal properties of HEHN. Therefore, the objective of the present study was to obtain a better understanding of the thermal properties of HEHN. This study conducted thermal analysis and evolved gas analysis. From the results, thermal behavior and as species evolved formed from thermal decomposition were identified.

**Keywords:** 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate, Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Thermal properties

#### 摘要

高エネルギー物質研究会ではアンモニウムジニトラミド(ADN)を主な構成成分とした共融現象を利用した高エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)の研究を進めてきた。現行の候補組成は高密度、低融点などの特長がある一方で着火に課題を有する。課題の解決には新規着火システムおよび新規組成の提案が挙げられる。本検討では ADN 系 EILPs の新規構成成分として 2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN,  $[\text{HOH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2\text{NH}_2]^+\text{NO}_3^-$ )に着目した。HEHN はアメリカ空軍が研究開発している推進剤の主成分として用いられている。しかし、HEHN 単体の熱特性に関する報告例は少ない。そこで、本研究では HEHN の基礎的な熱特性の取得を目的とし、HEHN の熱分析および生成ガス分析を行い熱挙動および発生するガス種を特定した。

---

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0003

<sup>\*</sup> 2019 年 12 月 2 日受付 (Received December 2, 2019)

<sup>\*1</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*2</sup> 横浜国立大学大学院 環境情報研究院  
(Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

## 1. はじめに

我々は現在までヒドラジンに替わる1液推進剤として、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とした高エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)の研究開発を行っている<sup>1-3)</sup>。ADN系EILPsは、ヒドラジンと比較して性能が高いだけでなく、蒸気圧が低いため吸引毒性の面での改善が期待される。その一方で、ADN系EILPsの現行組成では着火に課題を有することから、新たな着火手法の検討を進めている<sup>4)</sup>。また課題解決の異なるアプローチとして、新規組成の探索が挙げられる。新規組成としてはADNとの反応性や融点降下度について考慮する必要があり、それらに関する既往検討<sup>5,6)</sup>から本研究では、新規構成成分として2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN,  $[\text{HOH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_3\text{NH}_2]^+\text{NO}_3^-$ )に着目した。HEHNは毒性( $\text{LD50}_{\text{rat}}$ :  $325 \text{ mg kg}^{-1}$ )と蒸気圧( $<0.1 \text{ torr}$ )がともにヒドラジン( $\text{LD50}_{\text{rat}}$ :  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $14.2 \text{ torr}$ )より低い<sup>7)</sup>だけでなく、自己着火性を有し、融点も低いことが報告されており<sup>8)</sup>、アメリカ空軍では硝酸ヒドロキシルアミンとHEHNを主成分とした推進剤の研究開発を進めている。しかし、HEHN単体の熱特性に関する報告例は少ない。そこで、本研究ではHEHNの基礎的な熱特性の取得を目的とし、HEHNの熱分析および生成ガス分析を行った。熱挙動は密閉セルを用いた示差走査熱量測定(DSC)および開放セルを用いたDSCから取得した。生成ガス種の特定は熱分析、質量分析、赤外分光分析(TG-DSC-MS-IR)の複合測定を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 HEHN の調製

HEHNは既往の研究<sup>9)</sup>を参考に、富士フィルム和光純薬工業製の80 % 2-ヒドロキシエチルヒドラジン溶液(HEH)と硝酸( $1.38 \text{ g cm}^{-3}$ )から合成した。約5 mLのHEHが入ったナスフラスコを氷水につけ、温度が $10^\circ\text{C}$ 以下になるようにし、硝酸を少量ずつ滴下した。ナスフラスコ内は撹拌子で撹拌し、pHが4-5付近で滴下を終了した。調製したHEHN溶液は $20^\circ\text{C}$ 付近で24時間減圧濃縮し、さらに $40^\circ\text{C}$ ウォーターバスで加温しながらエバポレーターで減圧濃縮した。試料の水分量を平沼微量水分測定装置 AQ-2200Aを用いた電量法で測定した。調製したHEHNの水分量は約10~13 %であった。

### 2.2 HEHN の熱挙動取得および生成ガス分析

はじめに密閉系における熱挙動を把握のため、示差走査熱量計(DSC)(TA Instrument Q200)による反応の開始温度とエネルギー量の測定を行った。容器材質の影響を把握するため、SUS303セルとSUS303のAuメッキセルを用いた密閉条件下での測定を行った。試料量は約1 mgを12%RH以下の空気雰囲気下で秤量密閉し、測定温度は $30\text{--}400^\circ\text{C}$ 、昇温速度は $10^\circ\text{C min}^{-1}$ の条件で測定した。開放系における熱挙動はNETZSCH製示差走査熱量計-熱天秤 STA2500 Regulus(TG-DSC)を用いて取得した。アルミセルに試料量2.0 mg入れ、Heで真

空置換した後、昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 、測定温度範囲を $35\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、Heを $100\text{ mL min}^{-1}$ で流通した条件下のもと測定を行った。生成ガス分析は上記のTG-DSCにNETZSCH製質量分析計QMS 403D Aeolos (MS)、BRUKER製FT-IR分光分析装置 TENSOR II(IR)を接続した熱重量-示差走査熱量-質量-赤外分光分析(TG-DTA-MS-IR)の結果から行った。MSはEI法でSIMモード( $m/z=12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 54, 55, 58, 60, 69, 80, 81, 82, 83, 97$ )、イオン源温度は $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、IRのガスセルは $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。MS、IRのTG-DSCからのトランスファーラインの温度は $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 HEHN の熱挙動取得および生成ガス分析

Fig.1 には、密閉条件下の DSC の結果を示す。容器の材質にかかわらず、2つの発熱が観測された。1つ目の発熱は発熱開始温度が $175\text{--}179\text{ }^{\circ}\text{C}$ で発熱量は $0.9\text{--}1\text{ kJ g}^{-1}$ で容器材質による違いは観測されなかったが、後半の発熱に関しては SUS 容器で Au コーティングの SUS 容器と比較して発熱開始温度が低くなった。また、発熱ピークの急峻さにおいては SUS 容器の方が Au メッキよりも鋭いため、液相または気相で分解生成物と容器が反応したことが示唆され、硝酸塩であることから腐食性の硝酸や窒素酸化物などが生成物として考えられる。Fig.2 には He をフローした環境下で行った HEHN の TG-DSC 結果を示す。TG 曲線において、 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近から重量減少が開始し最終的に 3%程度残渣が生じる結果となった。また、開放状態の DSC 曲線では、重量減少が確認された $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近から発熱しその後、吸熱が生じた。開放、密閉条件に関係なく $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近から発熱していることから、凝縮相中で発熱が起きていると考えられる。一方、最初の発熱後に観測された熱挙動は、空気雰囲気下で秤量した密閉 DSC 結果のみで発熱を示したため、発熱は気相および気液相での反応もしくは HEHN とセル内の空気との反応がもとに生じていることが示唆された。

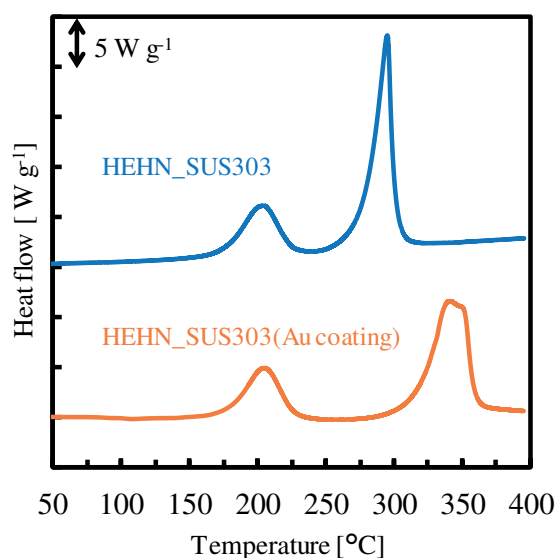


Fig.1 DSC curves result of HEHN.

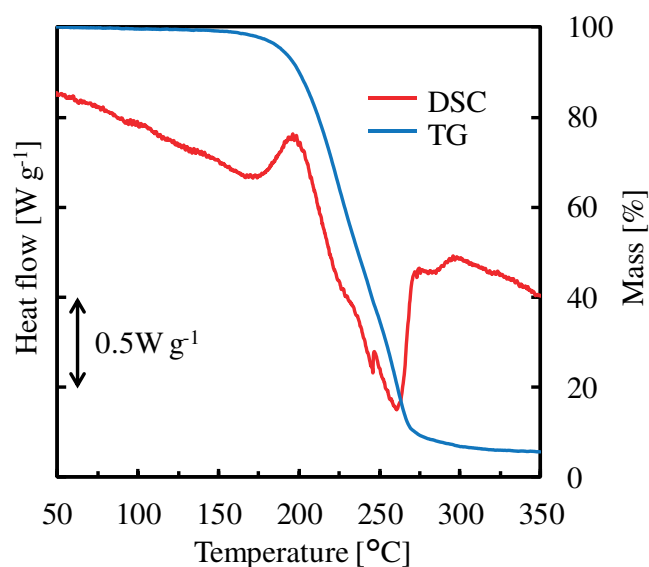


Fig.2 TG-DSC curves of HEHN.

### 3.2 HEHN の生成ガス分析

Fig.3 に Fig.2 で示した DSC 曲線とともに比較的高強度で観測された MS 曲線の結果を示す。Fig.3 に強度の高い  $m/z$  の曲線は実線で示し、破線は実線の強度の約 18 倍のレンジで表示している。MS の結果から、初期の発熱反応時には  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18, 17$ ),  $\text{NH}_3$  ( $m/z=17, 16$ ),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  や  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $m/z=30, 28, 15, 29, 27, 26$ ) と考えられるガスが観測された。吸熱反応では、 $m/z=18, 30, 44$  などが発熱反応と比較して生じていることから、硝酸イオンに由来する酸化反応や分解反応による  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44, 28$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z=44, 30, 28$ ) の生成が示唆された。Fig.4 には HEHN の分解途中の各温度における IR スペクトルを示す。初期の発熱挙動の途中である  $200^\circ\text{C}$  付近では、昇温直後の  $60^\circ\text{C}$  付近と比較して、 $900, 1600\text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に由来するピークが観測された。 $750, 3000\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはアルキルアミン由来と考えられる。吸熱反応時の  $260^\circ\text{C}$  付近では、 $2200, 2350\text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  に由来するピークが観測され MS の結果を支持した。HEHN は初期にカチオン部の分解による発熱反応から  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , アルキルアミンが生成し、後半の吸熱で硝酸イオンに由来する酸化反応、分解反応が生じていると考えられる。

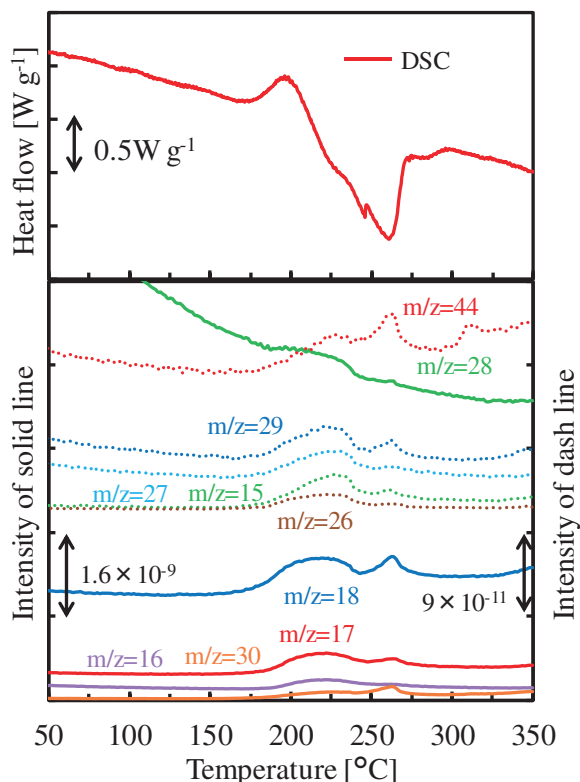


Fig.3 DSC and MS curves of HEHN.

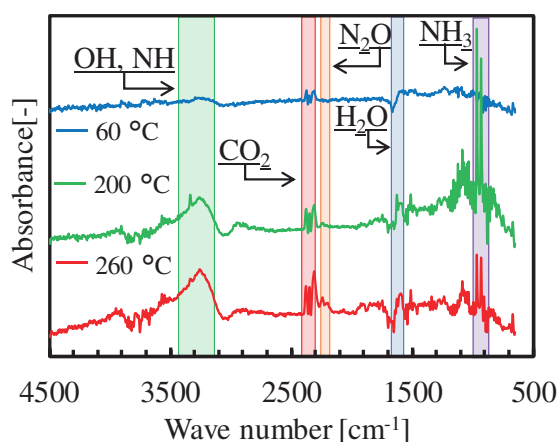


Fig.4 IR spectra of evolved gas from thermal decomposition of HEHN.

### 4. まとめ

本研究では、ADN 系 EILPs の新規構成成分として HEHN に着目し、HEHN の基礎的な熱特性の取得を試みた。熱分析の結果、HEHN は密閉系において 2 つの発熱が観測され、1 つ目の  $170^\circ\text{C}$  から生じる発熱は開放系においても発熱を示すことから凝縮相中で反応が生じていると考えられた。また生成ガス分析では、HEHN は初期にカチオン部の分解による発熱反応から  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , アルキルアミンの生成の可能性、後半の吸熱部でアニオンに由

来する酸化反応，分解反応が生じていることが明らかとなった。

### 参考文献

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, 78, (2017), pp.65-70
- 2) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Study on ionic liquid propellants using high energetic materials, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10
- 3) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake. Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 135, (2019), pp.2677-85
- 4) Y. Izato, K. Matsushita, K. Shiota, A. Miyake, How do thermal stable ionic liquid propellants ignite? Electrolysis is a promising candidate, JAXA Research and Development Report, (2020)
- 5) K. Shiota, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake. Reactivity analysis of ammonium dinitramide binary mixtures based on ab initio calculation and thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2019), First online, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08557-2>
- 6) K. Shiota, M. Itakura, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake. Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide. *Sci. Technol. Energ. Mater.*, 79, (2018), pp.131-136
- 7) T.W. Hawkins, S. Schneider, G.W. Drake, A.J. Brand, Hypergolic bipropellants, U.S. Patent US 2014/0190599, 2014-07-10
- 8) G.D. Silva, K. Iha, Hypergolic systems: a review in patents, *J. Aersp. Technol. Manag.*, 14, (2012), pp.407-12
- 9) J.L. Shamshina, N. Smiglak, D.M. Drab, G. Parker, H.W.H. Dykes Jr., R.D. Salvo, A.J. Reich, R.D. Rogers, Catalytic ignition of ionic liquids for propellant applications, *Chem. Commun.*, 46, (2010), pp.8965-7