

イオン液体推進剤の研究動向

伊里友一朗^{*1,2}, 三宅淳巳^{*2}

A review on research trend on energetic ionic liquid propellants.

Yu-ichiro IZATO^{*1} and Atsumi MIYAKE^{*1,2}

ABSTRACT

The paper presents research trend on energetic ionic liquid propellants (EILPs) in the world. We reviewed the literatures and reviews on such fields. Recently, researchers has arrived at agreement on appropriate propertied of EILPs. There are two type of EILPs, monopropellants and bipropellants. For developing bipropellant, researches have explored the hypergolicity ionic liquid with nitric acid or N₂O₄. In fact, some types of ionic liquids have a hypergolicity and the mechanism have been investigated. Development of monopropellants has lagged behind that of bipropellants. However, the new promising EILPs for monopropellant, so called AF-315E, has been reported from U. S. researchers, recently. In this paper, we reported such trends on developing EILPs.

Keywords: Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Required performances, monopropellants, bipropellants, hypergolic

概要

本稿の目的は、エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)に関する研究動向をレビューし、我々の研究の位置づけを再確認することである。世界的に EILPs に関する研究が進むにつれて、EILPs に対する要求物性も定まってきた。世界の EILPs 開発は 2 液推進系と 1 液推進系の 2 つの流れがある。2 液推進系開発においては、(発煙)硝酸や四酸化二窒素混合による自己着火(Hypergolic)組成の探索と評価が主な研究課題である。いくつかの Hypergolic 組成が既に報告されており、メカニズムの検討をなされている。1 液推進系開発は 2 液推進系に対して遅れていた。しかし、最近 AF-M315E と呼ばれる 1 液推進系 EILPs が報告され始めた。これら研究動向を本稿にまとめた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0002

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*1} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(The institute of advanced sciences, Yokohama National University)

1. はじめに

近年、高エネルギー物質をイオン液体化した物質、もしくは高エネルギー物質と同様の分子構造を有したイオン液体(ここでは Energetic Ionic Liquids ; EILs と総称する)に関する合成と評価に関する研究が多く行われるようになってきた。それら研究は、イオン液体の有する低蒸気圧・高密度・高安定性・高デザイン性の利点を有した新たなエネルギー物質創造に関する研究である。EILs の用途としては、軍用・産業用の一次/二次爆薬やガンプロペラント、宇宙機推進剤など様々である。本稿では、宇宙機推進剤としての EILs すなわち Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs)の研究動向について、ここ最近の文献を調査してまとめた。

2. EILPs 種と EILPs の合成方法

EILPs を構成するイオン液体はアニオンとカチオンの組み合わせによって目的物性をデザインできることが魅力である。EILPs のカチオンとして多く使用されるのが N-ヘテロ芳香族環化合物、アンモニア誘導体であり、imidazolium, triazolium, tetrazolium, ammonium, iminium, triazanium, hydrazinium である。一方、アニオンは azolates, dicyanamides, dinitramides, nitrocyanimides, cyanoboronate, nitrocyanomethanides, methanesulfonates, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, picrates, nitrates, perchlorates, azides, borohydrides, cyanoborates, metallic nitro complexes などが選ばれる¹⁻⁴⁾。

EILPs の合成基本戦略としては、高エネルギー物質自体のイオン液体化である。これは硝酸、過塩素酸、ジニトラミド酸など種々の強酸に溶解させることでイオン液体化する方法である。酸に溶解しないイオン液体の場合はクロロメタンなどの極性溶媒に溶解させ、イオン交換する手法もある。これまで数多くの EILs が合成され、評価されてきた。合成法の詳細や各種物性値に関しては総説記事¹⁻⁴⁾を参照されたい。

これら既存の合成法の最大の問題点は、大量生産性にあると筆者は考える。EILs に限らず、イオン液体応用における最大のネックは、高純度のイオン液体をいかに大量生産するか、である。イオン性であるイオン液体は水や極性溶媒との親和性が高いため、精製が困難である。これがイオン液体全体の製造コストを増大させている。製造性の観点からすると、筆者らの高エネルギー物質研究会が実用化に取り組んでいる共融型イオン液体⁵⁾は有利である。原料は全て固体であり、それらを単純混合することでイオン液体を製造することができるからである。

3. イオン液体推進剤としての要求物性・性能

液体推進剤として利用するための望ましい物性として、融点、密度、粘度などの物理物性に加えて、着火感度や摩擦感度、熱安定性などのフィジカルハザード情報、および毒性情報も重要となる。これら物性に関して、世界の研究者間でマイルストーンとなる数値に関する合意がされつつある。一例を Table 1 に示した³⁾。着目すべきはフィジカルハザード情報である。これは推進剤輸送を考える際に重要であり、国連の危険物輸送基準をクリアできれば、通常の化学物質と同等の取り扱いが可能となり、ハンドリングコストが大幅に削減されるからである。このように EILPs 開発においては主用途の燃焼性能を向上させる一方で、安全物性の観点から研究が進められている。

Table 1. EILPs としての要求性能

物性	要求値
融点	< -40 °C
表面張力	< 100 dyne cm ⁻¹
密度	> 1.4 g cm ³
粘度	可能な限り低く
水との反応性	安定
打撃・衝撃感度	> 5J
摩擦感度	> 120 N
静電気感度	> 5000V at 0.25 J
分解温度	> 150 °C
75 °C 等温貯蔵安定性	< 1 % loss (24 h)
生成熱	可能な限り大きく
燃焼熱	> 25 kJ g ⁻¹
LD ₅₀ (Lethal dose 50)	> 0.5 g kg ⁻¹
AMES 活性	陰性

4. 2 液推進系の研究動向

2 液推進系は自己着火により高温ガスを生成し、推力を得る推進システムである。現在、酸化剤(四酸化二窒素や発煙硝酸など)との混合により自己着火性を示す高エネルギーイオン液体が多く発見されている^{2,3)}。自己着火性を有するイオン液体の多くはアニオンが dicyanamides, nitrocyamide, cyanoborohydrides によって構成される。例えば、文献⁶⁻⁹⁾などを参照されたい。

これら EILPs の自着火機構に関しても明らかになりつつある。上記 EILPs は分解過程でニトリルを生成し、これが重合することで多量の重合熱を放出する。この重合反応を酸化剤(硝酸など)が促進し、重合熱によって推進剤の分解がさらに加速され、自己着火に至ると一般的に考えられている²⁾。自己着火機構に関しては、理論・実験の両面からさらなる解析が試みられている。たとえば、Chambereau らの 2016 年の論文¹⁰⁾では、dicyanamide 系イオン液体を対象に、TOF-MS を使用した生成ガス挙動のリアルタイム計測に加えて、分子動力学計算や量子化学計算による反応機構解析を行っている。その結果、dicyanamide が硝酸による攻撃を受けて、HNCO, N₂O, H₂O に分解することを提案している。HNCO は重合により多量体を形成する。

最近では、これらメカニズムを基にした計算化学手法による自己着火性イオン液体のスクリーニング手法なども報告されるようになってきた。単純なものでは、燃料であるイオン液体の HOMO(最高占有軌道)と酸化剤である硝酸の LUMO(最低非占有軌道)の差と、イオン液体の生成熱および燃焼熱を組み合わせることで自己着火性イオン液体をスクリーニングするものがある¹¹⁾。本手法は、硝酸による酸化されやすさを HOMO-LUMO 間のエネルギー差で評価し、反応した際のエネルギー放出を生成熱もしくは燃焼熱で評価している。その他、種々の反応性を代表するパラメータを取り込んだ着火遅れ時間予測スクリーニング手法なども提案されている¹²⁾。このような研究例は自己着火メカニズムに関する詳細な理解が得られてきたことを意味する。

2 液推進系 EILPs 開発では、着火遅れ時間が最も重要な性能パラメータとなる。2 液系推進剤におけ

る着火遅れ時間とは2液を混合した時点から着火に至るまでの時間である。着火遅れ時間に関して、宇宙機制御を達成するための適切な遅れ時間として5 ms以内が要求されている³⁾。最適な物性値を有し、かつ5ms以内の着火遅れを達成するEILPs合成と評価に関する研究が世界中で進行している。

いくつかの自己着火性を有するdicyanamide, nitrocyanamide, cyanoborohydride系イオン液体で着火遅れ時間5 msを達成するものが報告されている。しかし、これらイオン液体の喫緊の課題は安定性である。高い自己着火性を有する半面、安定性がトレードオフで失われてしまっているのである。これらイオン液体の安定化に関する研究報告も多くされるようになってきている^{13,14)}。

ADNを構成するジニトラミド酸イオンから構成されるEILsで自己着火性のある組成は発見されておらず、その発見が求められている²⁾。しかし、ジニトラミド酸の分子構造から考えると、分解過程でニトリルが生成されにくいため、上記EILPsとは異なる自己着火性メカニズムを模索する必要があると筆者は考える。

5. 1液推進系の研究動向

1液推進系EILPsの開発は2液推進系に比べて遅れてきた。その要因は、前項で述べた通り着火方式の開発が困難であるからである。また多くのEILPsは融点を下げるために分子の基本骨格に大きな置換基を導入した結果、単位質量当たりから得られるエネルギー量が低下してしまう。そのため単成分で必要な燃焼性能を得られないことも開発が遅れている一因である。単一物質で推進剤として有望な高エネルギー物質の多く(ADN, HANなど)は常温で固体である。しかし、先述の通り溶媒を用いて液化することは望ましくない。そこで本研究会は共融現象を応用した高エネルギー物質、特にADNの液体化に関する研究と1液推進系への展開に関する研究に取り組んできたのであった⁵⁾。

1液推進剤開発は2液推進系と比較して遅れていると述べたが、最近、アメリカの研究グループ(NASAなど)よりAF-M315Eと呼ばれる有望な1液推進剤が報告され始めた¹⁵⁾。AF-M315E推進剤は硝酸ヒドロキシエチルヒドラジン(HEHN; $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_4]^+[\text{NO}_3]^-$)と硝酸ヒドロキシルアミン(HAN; $[\text{NH}_3\text{OH}]^+[\text{NO}_3]^-$)の混合物である。各種物性と性能値をTable 2と3に示した¹⁵⁾。これら単体の融点はそれぞれHEHN; 57 °C, HAN; 44 °C¹⁶⁾であり共融現象により液化していることが示唆される。現在はAF-M315Eを使用した推進システムは触媒燃焼器を採用している^{15,17)}。本推進剤に関する学術論文はまだ少ないが、今後の動向を抑えておく必要があると筆者は考える。

Table 2. AF-M315E とヒドラジンの比較

物性	AF-M315E	Hydrazine
真空比推力 [lbf-sec/lbm]	266	242
(ノズル開口比 = 50 :1, 圧力= 300 psi)	(理論値)	
密度 [g cm^{-3}]	1.465	1.021
蒸気圧 [torr]	< 0.1	14.3
融点 [°C]	< -22	1

Table 3. AF-M315E の物性・安定性

物性	
75 °C 等温貯蔵安定性	0.24 wt.% loss (24 h)
打撃・衝撃感度	60 kg-cm
摩擦感度	300 N
爆ごう性(カードギャップ試験)	なし(< 24 カード)
静電気感度	1 J
蒸気の毒性	低毒性

6. まとめ

高エネルギー物質を使用したイオン液体推進剤の研究動向について本稿にまとめた。研究を進める上では世界的な研究動向を抑え、その中における位置づけを常に確認する必要がある。

参考文献

- 1) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) pp.3584-3601
- 2) Q. Zhang, J. M. Shreeve, Energetic ionic liquid as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry, *Chemical Reviews*, 114 (2014) pp.10527-10574
- 3) E. Sevastiao, C. Cook, A. Hu, M. Murugesu, Recent developments in the field of energetic ionic liquids, *J. Materials Chemistry A*, 2 (2014) pp.8153-8173
- 4) Q. Zhang, J. M. Shreeve, Ionic liquid propellants: Future fuels for space propulsion, *Chem. Eur. J.*, (2013) 19, pp.15446-15451
- 5) 松永浩貴, 板倉正昂, 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高性能の毒性推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004, (2016) pp.1-6
- 6) T. Liu, X. Qi, S. Huang, L. Jiang, J. Li, C. Tang, Q. Zhang, Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels, *Chem. Commun.*, 52 (2016) pp. 2031-2034
- 7) V. K. Bhosale, P. S. Kulkarni, Hypergolic behavior of pyridinium salts containing cyanoborohydride and dicyanamide anions with oxidizer RFNA, (2016) online
- 8) R. Fareghi-Alamdari, F. Ghorbani-Zamania, N. Zekria, Synthesis and hypergolic activity evaluation of some new ammonium-imidazolium based ionic liquids, *international journal to further the chemical sciences*, 6, (2016) pp.26386-26391
- 9) H. Gao, Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhou, J. M. Shreeve, Hypergolic ionic liquids with the 2,2-dialkyltriazanium cation, *Angewandte Chemie*, 121 (2009) pp.2830-2833
- 10) S. D. Chambreau, C. J. Koh, D. M. Popolan-Vaida, C. J. Gallegos, J. B. Hooper, D. Bedrov, G. L. Vaghjiani, S. R. Leone, Flow-tube investigations of hypergolic reactions of a dicyanamide ionic liquid via tunable vacuum ultraviolet aerosol mass spectrometry, *J. Phys. Chem. A*, 120 (2016) pp.8011-8023

- 11) D. Sengupta, G. L. Vaghiani, Molecular orbital based design guideline for hypergolic ionic liquid, *Propellants Explos. Pyrotech.* 40 (2015) pp.144-149
- 12) D. A. Newsome, G. L. Vaghjiani, D. Sengupta, An ab initio based structure property relationship for prediction of ignition delay of hypergolic ionic liquids *Propellants Explos. Pyrotech.* 40 (2015) pp.759-764
- 13) W. Zhang, X. Qi, S. Huang, J. Li, Q. Zhang, Super-base-derived hypergolic ionic fuels with remarkably improved thermal stability, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) pp.20664-20672
- 14) D. Chand, J. Zhang, J. M. Shreeve, Borohydride ionic liquids as hypergolic fuels: a quest for improved stability, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) pp.13297-13301
- 15) P. Quach, A. Brand, G. Warmoth, Adiabatic Compression Sensitivity of AF-M315E, Briefing Charts presented at 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, (2015) 15402.
- 16) K. Fahrat, Y. Batonneau, R. Brahmi, C. Kappenstein, Application of Ionic Liquids to Space Propulsion *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, (2011) pp.447-466
- 17) R. A. Spores, R. Masse, S. Kimbrel, GPIM AF-M315E propulsion System, 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit AIAA 2014-28-30 July 2013, Cleveland, Ohio