

高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究

松永 浩貴^{*1,2}, 羽生 宏人^{*3}, 三宅 淳巳^{*1}

Study on ionic liquid propellants using high energetic materials

Hiroki Matsunaga^{*1,2}, Hiroto Habu^{*3}, and Atsumi Miyake^{*1}

ABSTRACT

The liquefaction of high energetic materials without solvents can lead to increase of performances liquid propellants. We focused on energetic ionic liquids (EILs) and their applicability was investigated. In this study, we were able to prepare energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on high energetic oxidizer ammonium dinitramide (ADN) by forming eutectic systems with monomethylamine nitrate (MMAN) and Urea. Chemical equilibrium computation results showed that the ADN-based EILPs have higher performance than existing propellant, hydrazine. From the thermal behavior of the ADN-based EILPs with constant rate heating, all of them decomposed to gas and generate N_2O , NO_2 , N_2 , NH_3 , $HNCO$, CO_2 , and H_2O . We have studied about their physical properties, decomposition mechanism and combustion mechanism, and aimed at solving the problems for realization such as viscosity, ignition method, and at designing EILPs.

Keywords: ammonium dinitramide, solid propellant, thermal decomposition mechanism

概 要

高エネルギー物質を溶剤なしで液体化することができれば、液体推進剤のさらなる高性能化が期待される。火薬学会高エネルギー物質研究会ではエネルギーイオン液体(EILs)に着目し、次世代高性能液体推進剤としての適用可能性を検討することとした。本研究では高エネルギー酸化剤アンモニウムジニトラミド (ADN) の液化手法について探索し、モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN)、尿素との共融により、室温で安定な ADN 系エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs) を得ることができた。化学平衡計算による性能計算によれば、現行のヒドラジンを上回る性能が期待される。熱分解挙動の検討の結果、ADN 系 EILPs は加熱によりほぼすべてがガス化し、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 NH_3 、 $HNCO$ 、 CO_2 、 H_2O を生成することがわかった。現在は実用化に向け、物性、性能を実験的に把握し、必要に応じてそれらの改善

* 平成 26 年 12 月 12 日受付(Received 12 December, 2014)

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

^{*2} 日本学術振興会 特別研究員
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

を進めている。また、構成する物質の特性が EILPs の物性 (融点, 密度, 粘度など) に与える影響を把握し, EILPs のデザインを可能にすることおよび蒸気圧の低いイオン液体への着火方法が課題である。

1. はじめに

2013 年 9 月のイプシロンロケット打ち上げ成功を皮切りに, 多様な宇宙科学ミッションの計画が進行している。中でもロケットや衛星の軌道調整や姿勢制御は, スラスタと呼ばれる小型のロケットエンジンにおける推進剤の分解・燃焼により行われる。ヒドラジンは貯蔵性に優れ, 触媒により容易に分解することから, スラスタ用液体推進剤として広く用いられている。しかし, ヒドラジンは毒性が高く発がん性を有するため, 設備や作業の複雑化を招いており, 高性能(高比推力, 高密度)かつ無毒または低毒性な推進剤への代替が求められている。現在はヒドロキシルアミン硝酸塩 (HAN)¹⁻³⁾ やアンモニウムジニトラミド (ADN)⁴⁻⁶⁾ を水やメタノールといった溶媒に溶解させた液体推進剤の研究が世界中で進行しており, 実用化に近い段階にある。

一方で先進性を追求する宇宙科学分野では, 現状の技術に留まらずに先進性を追求し, 全く新しい液体推進剤を研究, 開発していく必要がある。そこで火薬学会高エネルギー物質研究会ではエネルギーイオン液体 (EILs) に着目し, 次世代高性能液体推進剤としての適用可能性を検討することとした。

2. エネルギーイオン液体

イオン液体とは一般に「融点 100 °C 以下の塩」のことを指す⁷⁾。特に室温で液体として存在できるものは, 新たな液体として主に有機合成の溶媒や電池の電解質として用いられている。これはイオン液体の多くが持つ特徴「低蒸気圧で難燃性である」ことを利用したものである。筆者らは高エネルギー物質でイオン液体を構成し, 燃焼させることが可能となれば, イオン液体の長所を持ち溶媒フリーである新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」が実現すると考えた。EILPs は, 溶媒を用いないため高性能な推進剤であることが期待できる。さらに EILPs は低蒸気圧であることが見込まれ, システムの簡略化も可能となる。

EILs は 2003 年ごろから報告があり, アゾール系のカチオンと体積の小さい無機アニオン [NO₃⁻, ClO₄⁻, N(NO₂)₂⁻] のイオン化合物に関するものが多い⁸⁻¹⁰⁾。これらはカチオン半径増大に伴う表面電荷密度の低下や, 立体障害などの効果を用いて融点を降下させている。筆者らは本研究では共融型イオン液体に着目した。共融型イオン液体は, 物質混合時の凝固

点降下を利用しており、その大きな特徴は合成が容易なことである。Fig.1 のように試料を混合すれば作製できる。さらに、共融させる組み合わせを変えることで多様な性能および特性を有した液体を得ることができる。代表例として塩化コリン/尿素系溶媒¹¹⁾があるが、推進剤をはじめエネルギーデバイスへ適用された系は報告されていない。そこで、ロケット推進剤向け共融型 EILs を探索し、適用性検討のためにエネルギー発生挙動に関する検討を行った。

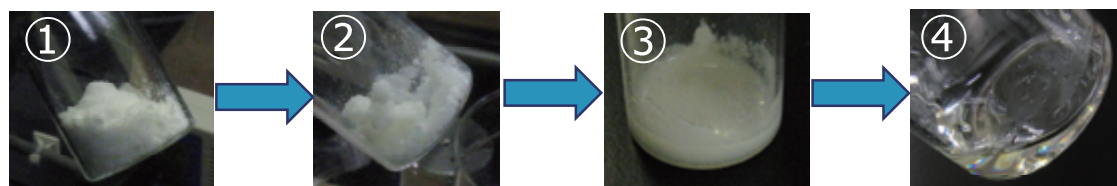


Fig. 1 共融型イオン液体調製の様子

3. イオン液体推進剤の調製

一液式スラスタへの適用を考え、酸化剤、可燃剤で EILPs を構成することとし、まずはターゲットとする組成の探索を行った。高エネルギー、低融点を実現するためには、より高エネルギー物質で、混合時に共融する組み合わせであることが必要である。現在候補となる主な酸化剤を Fig.2 に示す。

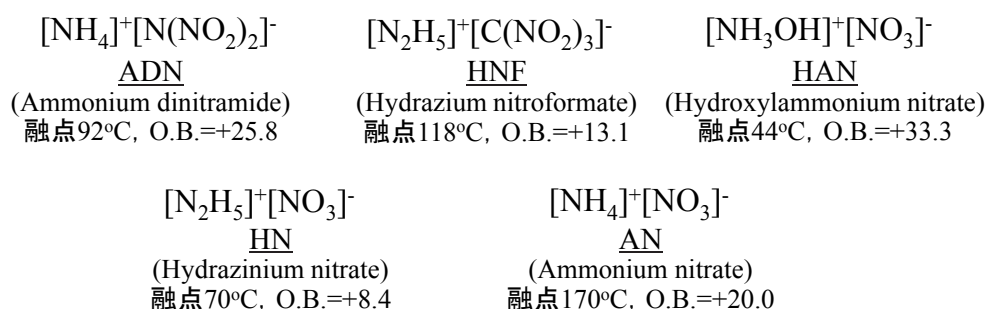


Fig. 2 推進剤の候補となる主な酸化剤

本研究ではアンモニウムジニトラミド (ADN) に着目した。ADN の主な物性を Table 1 に示す。ADN は高エネルギー、高酸素バランス、毒性はヒドラジンより低く、比較的低い融点 (92 °C) を有する物質である。ADN は硝酸アンモニウム (AN)、硝酸カリウム、硝酸ナトリウムといった無機硝酸塩と約 60 °C で共融する^{12,13)}。可燃剤については2成分系の共融点の算出式 (Le Chatelier-Schröder の式¹⁴⁾) を用いて探索した。

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

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

ΔH_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。これらの式によれば、融解熱が低く、ADNと融点に近い物質が共融による凝固点降下の大きい添加剤となる。本研究ではモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN) ($\Delta T_f = 111$ °C, $\Delta H_f = 4.5$ kJ mol⁻¹, O.B. = -34.0 %), 尿素 ($\Delta T_f = 134$ °C, $\Delta H_f = 15$ kJ mol⁻¹, O.B. = -79.9 %) に着目した。MMAN, 尿素はANと混合すると凝固点が顕著に低下することが報告されている¹⁵⁾。

Table 1 ADNの主な物性

Property	Ref.	
Molecular formula	N ₄ H ₄ O ₄	
Appearance	Colorless crystal	
Molecular weight /-	124	
Melting point /-	93.5	16
Heat of formation /kJ mol ⁻¹	-148	16
Density, solid (25 °C) /g cm ⁻³	1.82	16
Density, liquid (100 °C) /g cm ⁻³	1.56	16
Water solvent (20 °C) /wt.%	78.1	17

ADN, MMAN, 尿素を混合し、融点を観測した。ADNは細谷火工製、尿素は和光純薬工業製をそのまま用いた。MMANについては和光純薬工業製40%メチルアミン水溶液と硝酸(1.42 g cm⁻³)を混合し、減圧乾燥することで得た。2成分系についてはLe Chatelier-Schröderの式で求めた共融点における組成、3成分系については質量比1:1:1で混合した試料を用いた。融点測定には示差走査熱量測定(DSC)を用いた。試料約1mgをSUS303セルに秤量して密封し、温度範囲-30~350 °Cとして5 K min⁻¹で昇温した。

Fig.3にADN, MMAN, 尿素的単体および混合物のDSC測定結果を示す。ADN/MMANで約4 °C, ADN/尿素で約53 °C, MMAN/尿素で約17 °Cに融解に由来する吸熱ピークが観測され、各単体と比較して融点が顕著に低下することがわかった。ADN/MMAN/尿素についてはDSC測定で吸熱は観測できなかったが、室温で混合すると直ちに融解を始め、Fig.4に示すように室温で黄色の液体を得ることができた。特に質量比40/40/20の混合物は-30 °Cでも液体状態が保たれた。

ADN/MMAN/尿素的性能を予測するため、化学平衡計算ソフト NASA-CEA¹⁸⁾を用いてス

ラスタの真空比推力 I_{vac} を算出した。燃焼室圧 0.7 MPa, ノズル開口比 50 とした際の計算結果を Fig.5 に示す。ADN/MMAN/尿素では現行のヒドラジンを上回る I_{vac} 値となり、スラスタの高性能化が期待できることが示された。ADN/MMAN/尿素=40/40/20 では比推力が約 20 %向上することが算出された。そこで筆者らは ADN/MMAN/尿素を高エネルギーイオン液体推進剤のターゲットとした (ADN 系 EILPs)。現在、火薬学会高エネルギー物質研究会では、ADN 系 EILPs の物性、安全性、安定性、分解・燃焼特性について研究を進めている¹⁹⁻²³⁾。筆者らはこれまでに、ADN 単体の分解機構、分解速度について検討してきた^{12, 13, 24, 25)}。本報告では ADN 系 EILPs の熱分解挙動についての検討結果について報告する。

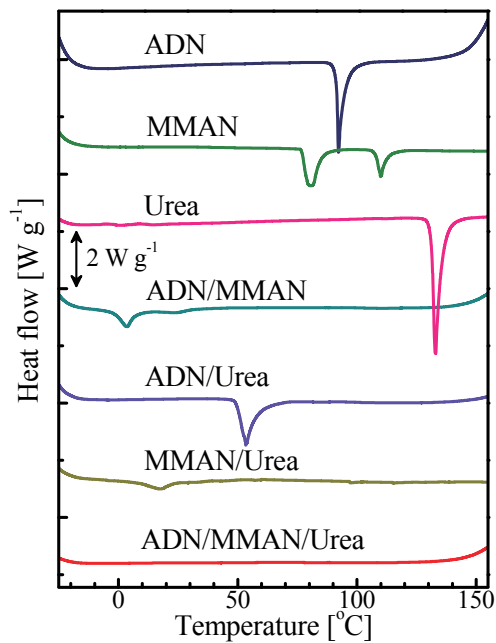


Fig. 3 ADN/MMAN/尿素の DSC 測定結果



Fig. 4 液化した ADN/MMAN/Urea (1/1/1) 混合物

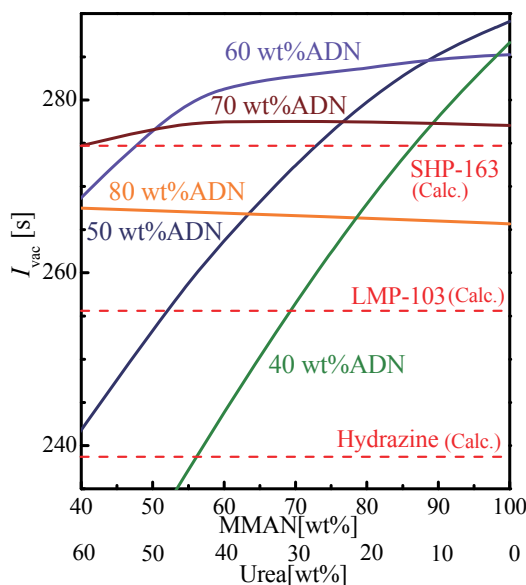


Fig. 5 ADN系 EILPs の比推力計算結果

4. ADN系 EILPs の熱分解挙動

4.1 実験方法

ADN系 EILPs の熱分解挙動について知見を得るため、ADN系 EILPs を定速昇温し、熱挙動、重量減少、生成ガス組成の同時分析を行った。試料の組成は特に低融点であった ADN/MMAN/尿素=40/40/20 (EILPs442) とした。測定には示差熱-熱重量-赤外分光分析 (TG-DTA-IR) および示差熱-熱重量-質量分析 (TG-DTA-MS) を用いた。TG-DTA-IR については島津製作所製示差熱天秤 DTG-60 に島津製作所製赤外分光光度計 IRPrestige-21 を 200 °C に温調された配管で接続して用いた。試料量約 3 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹、到達温度 300 °C、Ar (100 mL min⁻¹) 雰囲気中で測定した。TG-DTA-MS はリガク製示差熱天秤 TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を 200 °C に温調された配管で接続して測定を行った。試料約 3 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹、到達温度 300 °C、He (200 mL min⁻¹) 雰囲気中で測定した。質量分析は電子イオン化 (EI) 法を用いた。

4.2 実験結果および考察

ADN系 EILPs442 の TG-DTA 測定結果を Fig.6 に示す。約 135 °C から発熱および重量減少が開始し、250 °C までに重量減少率が 100 % となった。したがって、分解による残留物が無く、高効率な推進剤であることが示された。生成ガスの IR スペクトルを Fig.7 に示す。N₂O, NO₂, NH₃, HNCO, CO₂, H₂O の生成が確認された。

TG-DTA-MS の結果、主生成ガスの質量電荷比 (m/z) は 16, 17, 18, 28, 29, 30, 43, 44, 46 であった (Fig.8). 以上より, ADN 系 ILPs は加熱によりほぼすべてがガス化し, N_2 ($m/z=28$), N_2O ($m/z=44, 30$), NO_2 ($m/z=30, 46$), NH_3 ($m/z=17, 16$), $HNCO$ ($m/z=43, 29$), CO_2 ($m/z=44$), H_2O ($m/z=18, 17$) を生成することがわかった.

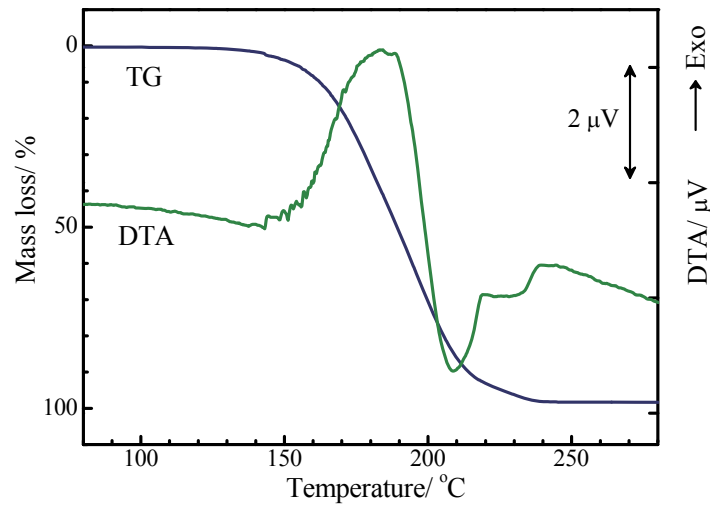


Fig. 6 ADN 系 EILPs442 の TG-DTA 測定結果

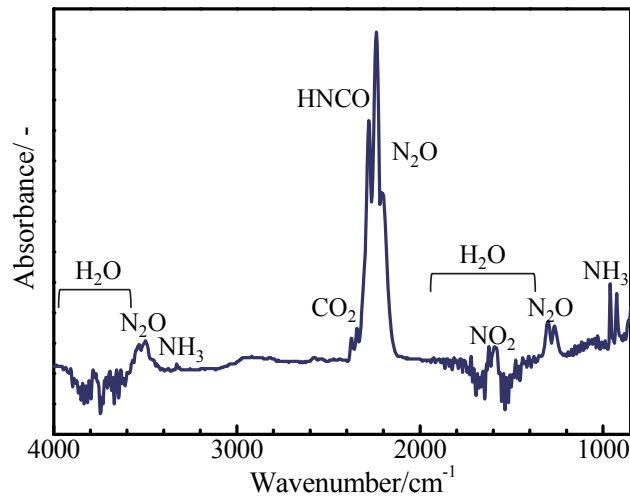


Fig. 7 ADN 系 EILPs442 の熱分解生成ガスの赤外スペクトル

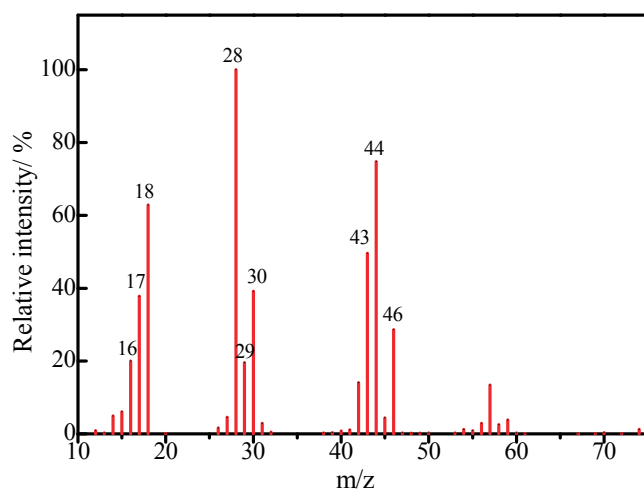


Fig. 8 ADN系EILPs442の熱分解生成ガスのMSスペクトル

5. まとめと今後の展望

次世代高性能液体推進薬開発に向け、共融型のEILsに着目した。EILPsの実現により、今後の宇宙利用のさらなる拡大が期待できる。これまでに、最適な組成の探索を行い、室温で液体となるADN系EILPs (ADN/MMAN/尿素) をターゲットとして選定した。ADN系EILPsが実用できれば推進性能の大幅な向上が期待できる。火薬学会高エネルギー物質研究会では、ADN系EILPsの物性、安全性、安定性、分解・燃焼特性について研究を進めてきた。

本報告では熱挙動および分解生成ガスの測定によりADN系EILPsの熱分解挙動を把握した。ADN系EILPsは加熱によりほぼすべてがガス化し、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 NH_3 、 $HNCO$ 、 CO_2 、 H_2O に分解することがわかった。

EILPsの実用化に向けた現在の課題としては物性の改善、着火方法の検討、スラスタ材料の探索、そして新たなEILPsの開発が挙げられる。物性に関する大きな課題は粘度の高さである。EILPsは溶媒を用いずに液化させているため、粘度が高い。そのため燃焼機内への噴射に高い圧力が必要となる。粘度を低下させる添加剤、または高圧に対応したシステムが必要である。着火手法については、イオン液体は低蒸気圧という特徴を持ち、既存の着火方法での着火は困難である。したがって、EILPsに向けた新しい着火手法の検討が必要とされる。また、高比推力な推進剤であることから、燃焼温度が高いことが見込まれる。NASA-CEAでの計算の結果、ADN系EILs442の断熱火炎温度は2017 Kであった。現状のスラスタシステムでは対応できない温度域であり、新たな耐熱性の高い材料の開発が望まれる。そしてさらなる先進性追求のためには新たな組成の開発が不可欠である。原料の特性がEILPsの物性(融点、密度など)に与える影響を把握し、EILPsの設計を可能

にすることで、ミッションに見合った EILPs を調製することができるようになると考えられる。現在は ADN 系 EILPs の実現に向けた分解、燃焼特性の把握および上記の課題を解決していくことを目標として、研究を進めている。

参考文献

- 1) E. J. Wucherer, S. Christofferson, Assessment of high performance HAN-Monopropellants, Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 2) L. Courthéoux, R. Eloirdi, S. Rossignol, C. Kappenstein, D. Duprez, N. Pillet, Catalytic decomposition of HAN-water binary mixtures, Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2002).
- 3) T. Katsumi, T. Inoue, K. Hori, Mechanism of high burning rate of HAN-based solution. Sci. Tech. Energ. Mater. 74 (2013), pp.1-5.
- 4) 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 (2000).
- 5) N. Wingborg, C. Eldsäter, H. Skifs, H. Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (2004).
- 6) N. Wingborg, J. de Flon, J. Characterization of the ADN-based liquid monopropellant FLP-106, Proc. Space Propulsion 2010 (2010).
- 7) J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green Chem., 4 (2002), pp.73-80.
- 8) G. Drake, T. Hawkins, A. Brend, L. Hall, M. Mckey, A. Vij, I. Ismail, Energetic, low-melting salts of simple heterocycles, Propel. Explos. Pyrotech., 28 (2004), 174-180.
- 9) 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.
- 10) M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, The second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials—energetic examples from the ionic liquid cookbook, Acc. Chem. Res., 40 (2007), 1182-1192.
- 11) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003), pp.70-71.
- 12) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, Sci. Tech. Energ. Mater., 72 (2011), pp.131-135.
- 13) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism

- of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1187-1194.
- 14) K. Karunakaran, Theoretical prediction of eutectic temperature and composition, *Journal of Solution Chemistry*, 10 (1981), pp.431-435.
 - 15) M. Klunsch, P. Lingens, H. Ratz, Explosive composition and eutectic mixture therefor, US Patent, US3996078 A (1976).
 - 16) A. Hahma, H. Edvinsson, H. Östmark, The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 2: melt casting, *J. Energ. Mater.*, 28 (2010), pp.114-138.
 - 17) N. Wingborg, Ammonium dinitramide-water: interaction and properties, *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006), pp.1582-1586.
 - 18) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication, 1311 (1994).
 - 19) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進薬に関する研究, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.53-54.
 - 20) 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の共融に及ぼす水素結合供与体の影響, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.55-56.
 - 21) 高橋拓也, 秦啓晃, 岩井啓一郎, 野副克彦, 井出雄一郎, 羽生宏人, 徳留真一郎, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の物性, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.57-58.
 - 22) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野副克彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, ADN 系イオン液体の燃焼特性に関する研究, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.59-60.
 - 23) 塩田謙人, 伊里友一朗, 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合成と熱安定性評価, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.60-61.
 - 24) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
 - 25) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116 (2014), pp.1227-1232.