

# 高エネルギーイオン液体推進剤の点火に関する検討

松永 浩貴\*<sup>1</sup>, 羽生 宏人\*<sup>2,3</sup>, 野田 賢\*<sup>1</sup>, 三宅 淳巳\*<sup>3</sup>

## Study for ignition of high energy ionic liquid propellant

Hiroki Matsunaga\*<sup>1</sup>, Hiroto Habu\*<sup>2,3</sup>, Masaru Noda\*<sup>1</sup>, and Atsumi Miyake\*<sup>3</sup>

### ABSTRACT

We have been studying a new rocket propellant for a thruster based on high energetic materials in order to replace of hydrazine. Energetic ionic liquid propellants (EILPs) which is eutectic mixture of solid energetic materials are expected to have high energy and low toxicity because EILPs are solvent-free and low-volatility liquid. Ignition method is one of the most problems for realization of EILPs. We are studying laser ignition as new ignition method. In this study, to understand condition for ignition of ammonium dinitramide (ADN)-based EILPs by heating, temperature and gas product during thermal decomposition were measured.

**Keywords:** Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), High Energetic Materials, Ammonium Dinitramide (ADN), Thruster, Laser Ignition

### 概 要

我々は高エネルギー物質を基剤新規液体の推進薬の研究開発を進めている。固体エネルギー物質同士の共融により調製されるイオン液体推進剤 (EILPs) は溶媒を含まず低揮発性であることから、高性能低毒性推進剤として期待できる。点火手法は EILPs の実用化に向けて最も重要な課題のひとつであり、新規手法としてレーザー点火に着目し、検討を行っている。本研究では高エネルギー物質であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を基剤とした EILPs が加熱により点火するための条件を把握するため、熱分解に伴う温度や生成ガスを測定した。

---

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0001

\* 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

<sup>1</sup> 福岡大学 工学部 化学システム工学科  
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

<sup>2</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)

<sup>3</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

## 1. はじめに

宇宙空間におけるロケットや人工衛星は、スラスタと呼ばれる小型ロケットエンジンにより姿勢制御が行われる。ヒドラジンはスラスタ用の燃料として汎用であるが、毒性や蒸気の可燃性などにより、特殊作業や漏えい防止の監視が必須であるため、作業や設備の複雑化を招いている。運用性向上のためには推進剤の低毒化が求められている。

筆者ら高エネルギー物質研究会では、高エネルギー物質、特にアンモニウムジニトラミド (ADN,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ )<sup>1,2)</sup>を推進剤の基剤とすることに着目した。ADN はヒドラジンと比較して毒性が低く、エネルギー密度の大きい固体酸化剤 (融点 92 °C) である。したがって、推進剤の低毒化だけでなく、燃料タンクの小型・軽量化も可能となり、ロケット打上げコストの削減が期待できる。さらに筆者らは ADN の液体化のために水やアルコールを用いず、他の固体エネルギー物質と混合することで共融させ、イオン液体の一種とされる Deep Eutectic Solvents (DESs)<sup>3)</sup>を調製することとした。高エネルギー物質の組み合わせで可燃性 DESs を調製し、「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」となれば、取り扱いが容易 (固体同士の混合のみで調製でき安全に合成可能、低揮発性であり蒸気の吸引や爆発の危険性が非常に低い) かつエネルギー密度が高い (溶媒分のロスがない) 推進剤となり得る。

昨年度までに ADN にある種のアミン硝酸塩やアミド化合物 (たとえばモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN, 融点 110 °C) と尿素 (融点 135 °C) ) を混合すると室温で安定な液体となる組成が存在し (Fig.1), 化学平衡計算上ではヒドラジンより高い性能を有することを報告した<sup>4,5)</sup>。現在は ADN 系 EILPs の実用化に向けた要素技術、特に点火システムについて検討を進めている。ADN 系 EILPs は燃焼時の火炎温度が 2500 K 以上と高く、現行のスラスタのように触媒を使用することは困難である。そこで、筆者らはレーザーを用いた点火を第一候補として選定した<sup>6)</sup>。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る<sup>7)</sup>一方で、1 液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。そこで ADN 系 EILPs の点火に向け、物性研究および液滴の着火性評価などを行い、点火に適した条件探索を進めた。

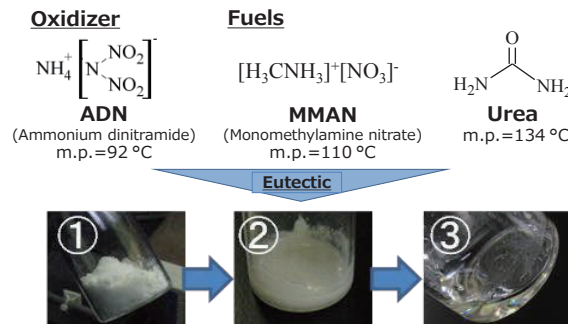


Fig.1 EILPs 調製の様子<sup>4)</sup>

## 2. ADN系 EILPs のレーザー点火に向けた検討

レーザー点火には主に、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、1液推進スラスタへの適用はどの方式でも実現に至っていない。高エネルギー物質研究会では主にブレイクダウンおよび加熱による点火に着目し、Fig.2のようなスラスタを想定した。現在は単一液滴の点火試験を中心にレーザー点火の実現可能性および点火に適した条件や組成に関する検討<sup>6,8-11)</sup>を進めている。

ブレイクダウン方式は、レシプロエンジンやガスタービンエンジンへの実用化に向けた検討が進められており、ガス化した燃料の点火が可能であることが報告されている。ADN系 EILPs 液滴へレーザーを照射すると、入射後ただちに液滴が飛散し、部分的にガス化する様子をとらえることができた。また、ビーム径や入射エネルギーなど、ガス化に影響を及ぼすパラメータが整理された<sup>8,9)</sup>。

加熱方式については、Fig.3のように、熱分解によるガス化の後、発光や圧力上昇を伴う反応（燃焼反応）が観測され、点火可能であることが示された<sup>6)</sup>。また、着火に至らない条件でも熱分解反応によるガス化の進行は観測されるため、ブレイクダウン方式との組み合わせた点火（Fig.4）についても期待できる。さらに本年度は、加熱点火の条件およびメカニズムに関する検討を進めた。特にEILPのガス化から着火に至る挙動を理解することはスラスタの設計において非常に重要である。本報ではその中でEILP（ADN/MMAN/Ureaの共融液体）の液滴温度測定および熱分解生成ガスの解析結果について述べる。

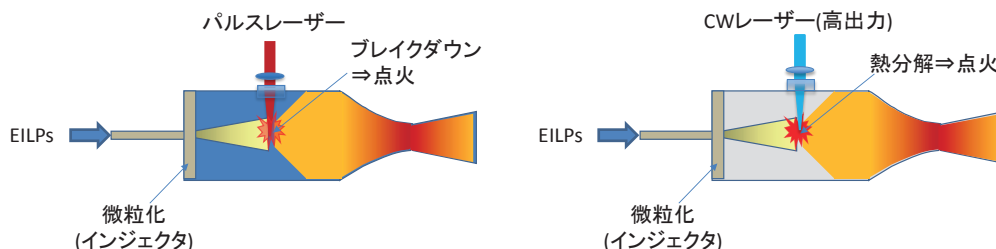


Fig.2 レーザー点火スラスタの模式図（左：ブレイクダウン方式，右：加熱方式）

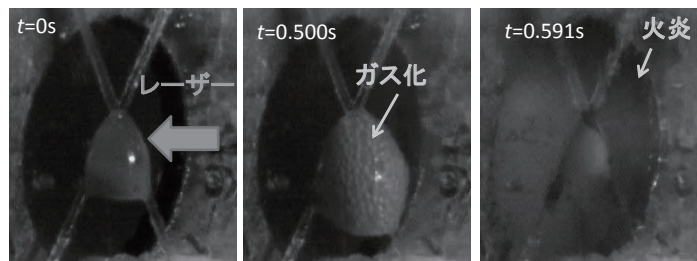


Fig.3 レーザーによるEILPの点火の様子

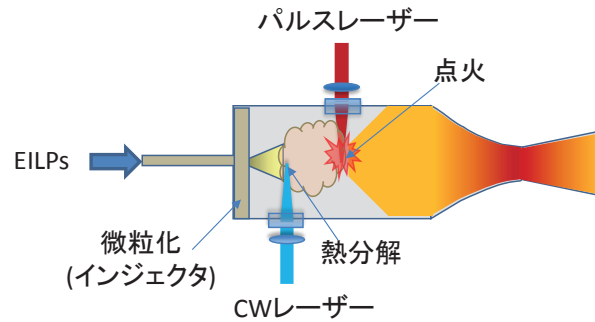


Fig.4 加熱式，ブレイクダウン式を組み合わせたレーザー点火スラストの模式図

液滴の温度測定のため，0.1 mm の K 型熱電対に ADN/MMAN（質量比 1/1）および EILP（ADN/MMAN/Urea=6/3/1）の液滴を約 0.5  $\mu\text{L}$  取り付けそれを 350  $^{\circ}\text{C}$  に加熱したアルミ板に接触させ，その時の液滴の様子の高速度撮影および液滴温度の計測を行った．各試料の温度履歴を Fig.5 に示す．ADN/MMAN，EILP とともに液滴温度が約 400  $^{\circ}\text{C}$  に至ったところで着火した．この結果より，EILP の着火は ADN/MMAN の加熱により生じたガスの発火に起因すると予測された．

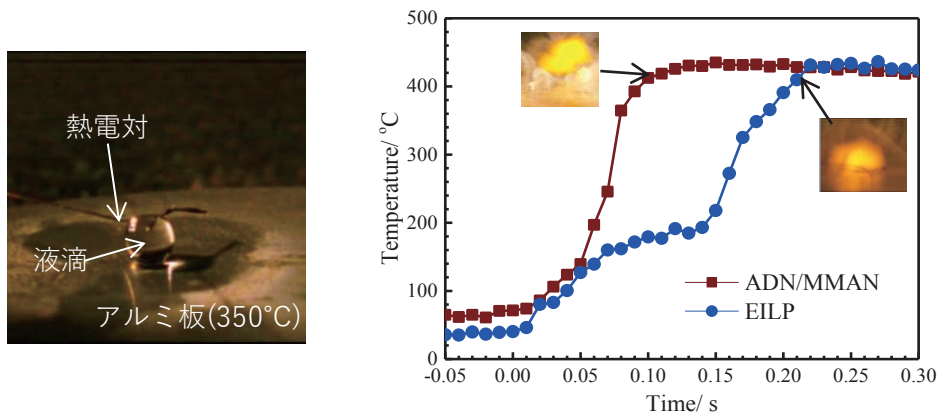


Fig.5 時刻 0 の液滴の様子(左)と温度履歴(右)

そこで，ADN/MMAN の熱分解生成ガスを把握するため，示差熱-熱重量-質量分析 (TG-DTA-MS) を行った．試料約 1.5 mg をアルミニウム開放セルに秤量し，昇温速度を 5  $\text{K min}^{-1}$  とした．TG-DTA 測定結果を Fig.6 に，分解生成ガスの質量分析結果を Fig.7 に示す．凝縮相における発熱反応に伴い， $\text{N}_2$  ( $m/z=28$ )， $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z=44, 30$ )， $\text{NO}_2$  ( $m/z=30, 46$ )， $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18, 17$ ) といった ADN の分解生成ガス<sup>12,13</sup>のほかにニトロアミン，ニトロソアミンに由来すると推定される  $m/z=29, 30, 42, 43, 46$  のガスが観測された．MMAN 単体で生じるモノメチルアミンガス ( $m/z=31$ ) はほとんど観測されなかったことから，凝縮相において ADN との反応で消費されたと考えられる．以上の結果より，EILP の燃焼は，外部か

らの加熱と凝縮相における発熱反応により液温が約 400 °C に達したときにニトロアミンやニトロソアミンといったガスが発火して開始することが推定された。

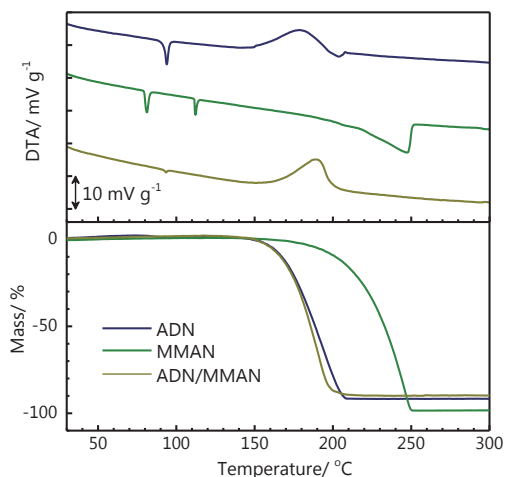


Fig.6 ADN, MMAN, ADN/MMAN の TG-DTA 測定結果

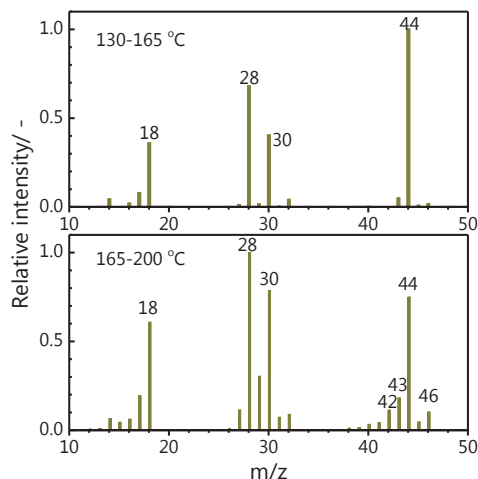


Fig.7 ADN/MMAN の生成ガスの MS スペクトル

### 3. まとめ

高エネルギー物質研究会では、ヒドラジンに代わる液体推進剤として ADN 系 EILPs に着目し、基盤研究を進めている。特に重要となる要素技術は点火であり、昨年度に引き続き点火に向けた基盤研究を進めている。加热点火については、着火に寄与する温度や生成ガスといった因子について整理された。今後は着火条件の詳細とともに、レーザーにより効率よく温度上昇させるための検討を行い、スラスタシステムへの反映を進める。

### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP16H06134 の助成を受けたものである。

### 参考文献

- 1) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, and 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, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997), pp.9405-9410.

- 2) K. Anflo, T. A. Grönland, and N. Wingborg, Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines. Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 3) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003), pp.70-71.
- 4) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, Sci. Tech. Energetic Materials, 78 (2017), pp.65-70.
- 5) M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Eutectic mechanism of energetic ionic liquid propellants based on ammonium dinitramide, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (30<sup>th</sup> ISTS) (2015).
- 6) 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低毒性推進剤の研究開発, JAXA-RR-15-004 (2015), pp.1-8.
- 7) M. Negri, C. Hendrich, M. Wilhelm, D. Freudenmann, H. K. Ciezki, L. Gediminas, L. Andlów, R. J. Koopmans, S. Schuh, C. Scarlemann, Y. Batonneau, R. Beauchet, C. Maleix, R. Brahm, and C. Kappenstain, Ignition method of ADN-based liquid monopropellants, Proc. New Energetics Workshop (2016).
- 8) M. Furusawa, T. Katsumi, S. Kadowaki, Evaluation of laser ignition for HAN-based monopropellant for RCS thruster, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science (2017).
- 9) N. Itouyama, H. Habu, Investigation for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science (2017).
- 10) 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, Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan, (2017) inpress.
- 11) M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Laser Ignition and Thermal Property of Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquid Propellants by Including Chemical Dyes, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science (2017).
- 12) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H isotopomers, J. Phys. Chem. A, 101 (1997), pp.5646-5652.
- 13) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Analysis of evolved gases during the thermal decomposition of ammonium dinitramide under pressure, Sci. Tech. Energetic Materials, Sci. Tech. Energetic Materials, 78 (2017), pp.81-86.