

イオン液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発

松永 浩貴^{*1}, 板倉 正昂^{*2}, 塩田 謙人^{*2}, 伊里 友一朗^{*2},
勝身 俊之^{*3}, 羽生 宏人^{*4}, 野田 賢^{*1}, 三宅 淳巳^{*2,5}

Research and development of high energy and low toxic propellant using ionic liquids

Hiroki Matsunaga^{*1}, Masataka Itakura^{*2}, Kento Shiota^{*2}, Yu-ichiro Izato^{*2},
Toshiyuki Katsumi^{*3}, Hiroto Habu^{*4}, Masaru Noda^{*1} and Atsumi Miyake^{*2,5}

ABSTRACT

We focused on ionic liquids for rocket propellant based on high energetic material, ammonium dinitramide (ADN). Energetic ionic liquid propellants (EILPs) are promising new liquid propellant for thruster which have high energy and low toxicity because EILPs are solvent-free and low-volatility liquid. On the other hands, there are many problems to realization of EILPs due to characteristics of ionic liquids. We firstly researched on energy source for ignition and are developing thruster system and studying the properties of EILPs.

Keywords: Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), High Energetic Materials, Ammonium Dinitramide, Thruster

概 要

我々は高エネルギー物質アンモニウムジニトラミド (ADN) を基剤としたイオン液体の推進薬への適用に着目した。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、ヒドラジンに代わる高性能低毒性推進剤として期待できる。一方、EILPs はイオン液体特有の特徴を持つため、様々な要素技術に関する検討が必要である。まずは EILPs の点火のエネルギーソースを選定し、それに基づいたスラストシステムの開発および EILPs の物性研究を進めている。

* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

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

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

*3 長岡技術科学大学大学院 機械創造工学専攻
(Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

*4 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)

*5 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の姿勢制御は、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発がん性などの毒性、蒸気の可燃性などにより、特殊作業の介在や漏えい防止の監視といった作業や設備の複雑化を招いている。宇宙機の運用性向上のため、推進剤の低毒化が強く求められている。また、姿勢制御系のシステムはロケットの上段や搭載の衛星に用いる。システムは小型で軽量であることが要求され、液体推進剤はより高性能（高比推力、高密度）であることが望ましい。

現在は高エネルギー物質である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。しかし、これらの液体推進剤には着火や燃焼の過程でいくつかの技術的な課題があり、実用化に向けた検討が進められている。

一方、火薬学会高エネルギー物質研究会では上記の液体推進剤とは全く異なる概念の液体推進剤の開発を目指し、イオン液体の推進剤への適用に着目した。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、新たな液体として創薬、バイオ、電池などへの実用化が進んでいる。これはイオン液体の多くが持つ特徴「低揮発性で難燃性である」ことを利用したものである。筆者らは高エネルギー物質を基剤とした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った新しい液体推進剤「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り、燃料タンクの小型・軽量化につながる。また EILPs は低蒸気圧であることが見込まれ、蒸気の吸引や爆発の危険性が非常に低くなることから、推進剤取扱い時の作業や設備の簡略化および運用性向上も可能となる。

イオン液体は 1914 年に融点 12°C のエチルアミン硝酸塩 ($C_2H_5NH_3NO_3$) が発見⁸⁾ されて以降、現在までに多様なイオン液体が報告されてきた。その多くがイオン間の静電相互作用を弱め、かつ結晶化しにくいようにデザインされた塩である。一方、2003 年には Abbott ら⁹⁾ により 2 種類以上の物質を混合した際の共融による凝固点降下を利用したイオン液体 (Deep Eutectic Solvent, DES) が報告され、融点 133°C の尿素と融点 302°C の塩化コリンを混合すると室温で液体となることが見出された。DES は物質同士を混合するだけで形成されるため、エネルギー物質を用いた場合でもイオン液体を安全に調製できる。そこで、高エネルギー物質研究会では ADN を主剤とした DES を開発し、一液式スラスタへ適用することを目標とした。これまでに ADN にメチルアミン硝酸塩 (MMAN, 融点 110°C) と尿素を混合すると Fig.1 のように室温で安定な液体となる組成が存在し、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¹⁰⁻¹²⁾。現在はこの組成をベースとして要素技術に関する検討を進めている。

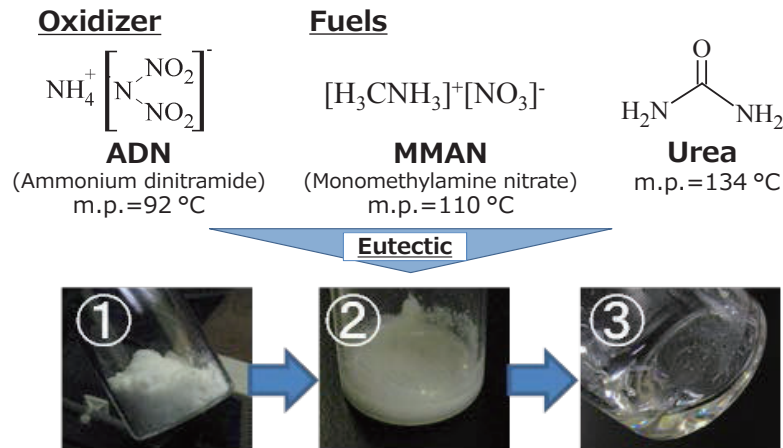


Fig.1 EILPs 調製の様子

2. 要素技術の検討

EILPs 実用化のためには、イオン液体の持つ特殊な物性ゆえに各種要素技術の革新が求められる。中でも特に重要となるのが推進剤の点火である。スラスタでは推進剤にエネルギーを与えてから着火するまでの時間（遅れ時間）が数 ms 以内であることが要求される。また、EILPs は溶媒を用いないため火炎温度が高く（平衡計算では 2650 K）、現行のスラスタのように触媒を用いることは困難である。そのためイオン液体に適した新たな点火方法が必要である。そこで本年度は、点火のためのエネルギーソースを選定して、それに基づいたスラスタの設計および EILPs の物性研究（最適組成の検討）を行い、地上燃焼試験を行うための基盤を構築することを目的とした。

2.1 エネルギーソースの選定

一液式スラスタへの点火様式としては触媒の他にもスパーク放電、レーザー、マイクロ波、放電プラズマなどが候補である。本研究ではその中で、レーザーを用いた点火を候補として選定した。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も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。

2.2 スラスタの設計

スラスタの設計で特に重要となるのは、燃焼室においてレーザーのエネルギーを効率よく EILPs に伝え、点火させることである。そこで、EILPs の微粒化、レーザーの集光、点火様式について検討している。

微粒化については、EILPs の特性を考慮した手法が求められる。EILPs は溶媒を含まず高粘度であるため、現行スラスタのように燃焼器にインジェクターを用いて噴射するには高い圧力が必要になる。そこでインジェクターの改良または、レーザーのエネルギーによる微粒化を候補とし

て検討を進めている。集光についてはレンズを使用する。レーザーのエネルギーを効率よく推進剤に与えられるかが重要である。点火様式の候補は、レーザーによる直接点火または加熱点火である。直接点火では微粒化した推進剤にレーザーを集光して点火する。レーザーによる点火の種類としては液滴内部の光反応の励起、加熱、レーザー誘起プラズマがあり、それに応じたレーザーの選定が求められる。加熱点火では、スラスタ内部に加熱点を設置してレーザーによりそこを予備加熱し、そこに推進剤を噴射することで点火する。直接点火に比べるとスラスタの製作は容易であるが、レーザーの照射や推進剤の燃焼により加熱点の劣化が懸念される。以上より考えられるスラスタの模式図を Fig.2 に示す。今後はこれらの点火様式を用いたスラスタを試作し、地上燃焼試験を行う計画である。

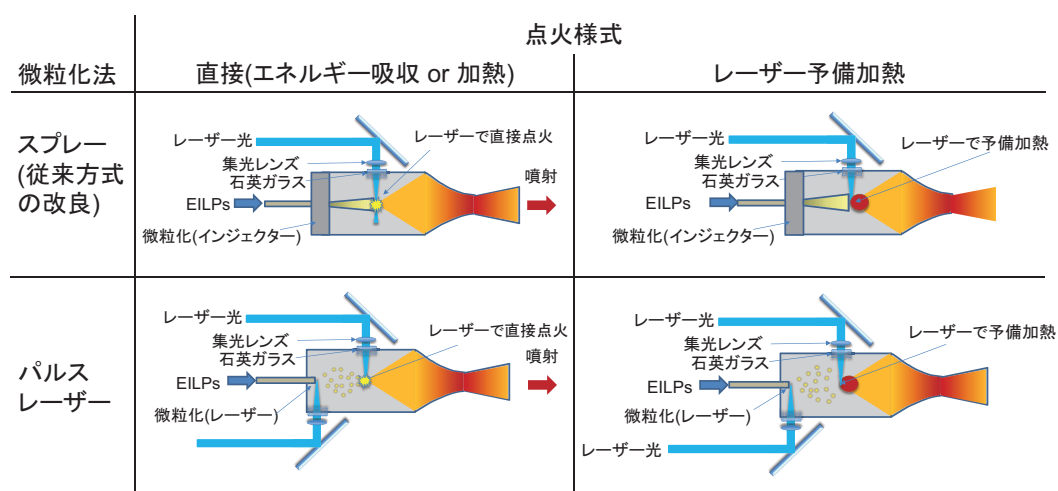


Fig.2 レーザーを用いたスラスタの模式図

2.3 EILPs の物性研究

物性研究では、ADN を用いた EILPs の最適組成を定めるため、EILPs の分解・燃焼メカニズムの解析、低融点 EILPs の調製、高エネルギー組成の構築を進めている。

熱分解・燃焼メカニズムの解析についてはこれまで本研究会で蓄積してきた ADN の熱分解、燃焼に関する実績¹³⁻²⁰⁾をベースにして、まずは ADN/MMAN/尿素系 EILPs に関する解析を進めている。EILPs の熱分解は示差熱 - 熱重量 - 質量分析 (TG-DTA-MS)、示差熱 - 熱重量 - 赤外分光分析 (TG-DTA-IR) による熱挙動と分解生成ガスの同時測定を行い、尿素的熱分解から反応が開始し、ADN の熱分解、ADN と MMAN の反応へと続く反応機構が推定された²¹⁾。また、燃焼については、既往の研究²²⁻²⁵⁾で提案されている反応モデルを用いることで、EILPs の燃焼モデルを構築し、燃焼温度の実験値²⁶⁾を再現することができた²⁷⁾。

低融点 EILPs の調製では、ADN の融点降下に影響する添加剤の特性について検討を進めている。液化の因子が解明すれば、より高エネルギーな物質で構成される EILPs の調製が可能になる。現在の候補組成 (ADN/MMAN/尿素) や DES に関する既往の研究⁹⁾から添加剤を探索し、アミン硝酸塩^{21, 28)}、アミド²⁹⁻³¹⁾、カルボン酸^{29, 30)}は ADN と共融することがわかった。また、これらの化

合物のうち、分子が小さいものほど融点の低下が顕著である傾向が得られ (Fig.3), 分子間相互作用が ADN の融点降下に影響することが考えられた。以上を基に今後は低融点 EILPs が得られる高エネルギー物質を探索し、試製を行う。

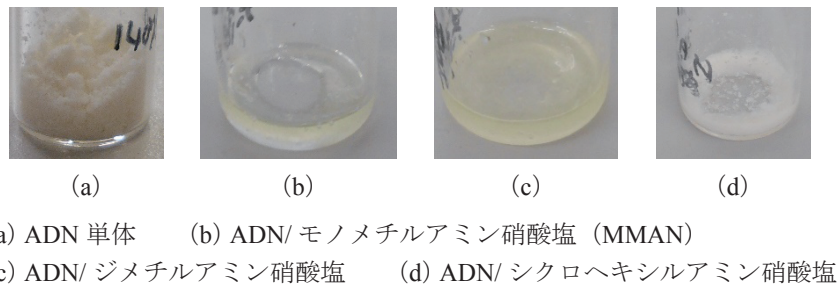


Fig.3 ADN/アミン硝酸塩混合物

高エネルギー組成の構築では、EILPs の反応性向上およびレーザーエネルギーの吸収効率向上を目指し、添加剤の探索や組成の調整を進めている。添加剤については主に金属化合物について検討している。金属化合物はエネルギー物質の燃焼触媒として広く用いられており、添加により反応性向上が期待できる。同時に溶液の着色も可能であり、レーザーエネルギーの吸収効率の向上も予想される。これまでに銅化合物 (塩基性硝酸銅, BCN) を ADN/MMAN/尿素系 EILPs に溶解させることに成功し、熱分解反応を促進させることがわかった (Fig.4)。また、現 EILPs の反応性向上のためには尿素の代替が必要とされる³²⁾。上述の低融点 EILPs で見出した添加剤を尿素に代わり用いることで、EILPs 中の高エネルギー物質の割合を高めることができ、性能の向上につながると思われる。

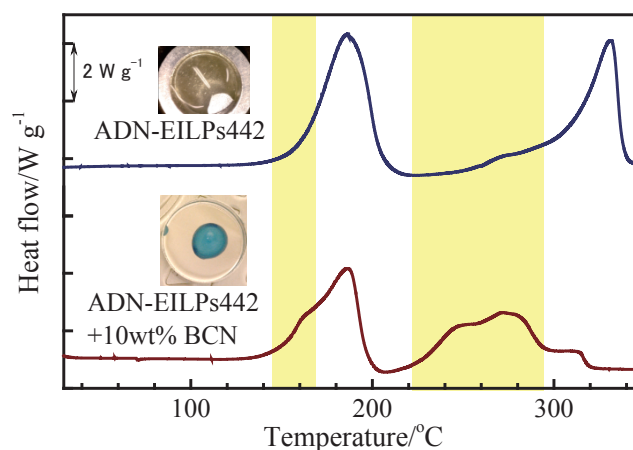


Fig.4 ADN 系 EILPs/BCN 混合系の DSC 測定結果
(SUS303 密封セル, 5 K min⁻¹ で昇温)

3. まとめ

ヒドラジンに代わる高性能低毒性液体推進剤開発に向け、高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs) に着目した。EILPs によりロケットや衛星の小型軽量化、推進剤充填等の作業性向上が可能になり、将来的には運用コストの大幅削減が実現し、宇宙利用のさらなる拡大が期待できる。EILPs の実用化のためには様々な要素技術、特に点火手法の開発が求められる。高エネルギー物質研究会では ADN 系 EILPs をレーザーで点火するスラスタをターゲットとし、それに向けたスラスタシステム開発と EILPs 物性研究を進めている。今後はこれらの研究で得られた情報を基にスラスタの製作および燃焼試験を実施し、性能の評価を行う。

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. Matter. 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) P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg, 8 (1914), pp.405-422.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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.

- 12) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10.
- 13) 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.
- 14) 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.
- 15) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
- 16) 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.
- 17) H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide and copper (II) oxide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121 (2015), pp.319-326.
- 18) K. Fujisato, H. Habu, A. Miyake, K. Hori, A. B. Vorozhtsov, Role of additives in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.518-525.
- 19) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.714-722.
- 20) Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Condensed phase decomposition mechanism of ammonium dinitramide, *Proc. 30th Int' l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, 2015-a-06 (2015).
- 21) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Decomposition characteristics of energetic ionic liquid propellants based on dinitramide salts, *Proc. 30th Int' l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, 2015-a-73 (2015).
- 22) N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of ammonium dinitramide sublimation products under low-pressure conditions, *Combust. Explos. Shock Waves*, 40 (2004), pp.92-109.
- 23) Y. Daimon, H. Terashima, M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic ignition in $N_2H_4/N_2O_4-NO_2$ gas mixtures, *J. Propul. Power*, 30 (2014), pp.707-716.
- 24) T. Mendiara, P. Glarborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, *Combust. Flame*, 156 (2009), 1937-1949.
- 25) M. U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, M. Oliva, and J. C. Ibañez, Impact of new findings concerning urea thermal decomposition on the modeling of the urea-SNCR process, *Energ. Fuels*, 14 (2000), pp.509-510.
- 26) Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion, *Procedia Engineering*, 99 (2015), pp.332-337.
- 27) 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体の宇宙輸送機用推進剤の実現に向けた要素技術研究, 第6回イオン液体討論会, 1010 (2015).
- 28) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *Proc. 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis*

and Calorimetry (CEEC-TAC3), OP1.04 (2015).

- 29) 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, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.11-17.
- 30) M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Eutectic mechanism of energetic ionic liquid propellants based on ammonium dinitramide, Proc. 30th Int' l Symp. Space Technology and Science (ISTS), 2015-a-06 (2015).
- 31) K. Shiota, Y. Izato, M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal properties of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide mixtures, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, (CEEC-TAC3), PS1.12 (2015).
- 32) 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, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体を用いた宇宙機用推進剤の研究, 第6回イオン液体討論会, 1009 (2015).