

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 令和元年度研究成果報告書

年次報告書編集委員会

松永 浩貴, 和田 明哲, 塩田 謙人, 岩崎 祥大
松本 幸太郎, 伊里 友一郎, 勝身 俊之, 羽生 宏人

2020年2月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

高エネルギー物質研究会

研究者一覧

羽生 宏人	宇宙航空研究開発機構 (研究会座長)
三宅 淳巳	横浜国立大学
松永 浩貴	福岡大学
勝身 俊之	長岡技術科学大学
伊里 友一朗	横浜国立大学
塩田 謙人	横浜国立大学
和田 明哲	宇宙航空研究開発機構
松本 幸太郎	日本大学
岩崎 祥大	宇宙航空研究開発機構
中村 太郎	中央大学
山口 聡一朗	関西大学
山田 泰之	法政大学
熊崎 美枝子	横浜国立大学
加藤 勝美	福岡大学
吉野 悟	日本大学

参加大学院生／学部学生

伊東山 登	東京大学大学院
松下 和樹	横浜国立大学大学院
寺嶋 寛成	関西大学大学院
竹下 雅人	関西大学大学院

まえがき

高エネルギー物質研究会は、エネルギー物質に関する研究の基盤強化および利用促進を図るべく平成21年度より精力的かつ継続的に活動を推進している。

本研究活動は、これまで宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所宇宙工学委員会所掌の先進的固体ロケット技術実証ワーキンググループの研究活動の一部をなし、また学術的には（一社）火薬学会の研究活動として進めてきている。取り扱っている研究課題は、（1）ADN系イオン液体推進剤および（2）固体推進薬連続捏和技術の研究である。

今年度は上記の2つの研究テーマについて以下の課題を中心に検討を実施した。

（1）ADN系イオン液体推進剤の研究

昨年度に続き、ADN系イオン液体の点火方式の研究開発に注力した。昨年度までに着火を達成したレーザ加熱による点火については着火性向上を目的とした組成検討とともに着火遅れに影響するパラメータの定量化を進めた。さらなる新規点火方式として光化学反応、電気分解、放電プラズマの実現可能性が示され、宇宙開発の多様な要求に対応可能な新規スラストシステムの構築が期待される。

（2）固体推進薬連続捏和技術の研究

ソフトアクチュエータで駆動する蠕動運動型混合搬送装置の研究開発を進めている。当該装置内の固体推進薬全体に捏和機構を作用させて効率よく成分を分散させるために、推進薬の粘弾性と粒子成分・バイнда成分の充填構造の相関について、粒子間隙パラメータを導入して定量的に把握した。これらを足掛かりに、小規模プラントによる連続捏和工程実証に向けたノウハウ蓄積がなされているところである。

イオン液体推進剤についての点火に関する検討を進めることで、推進剤、点火方式が新規化された革新的スラストの試作および実証試験に繋がる知見、技術が蓄積された。固体推進薬の捏和技術については推進薬の安定的な推進薬の連続製造に向けた検討がなされた。いずれも従来技術とは一線を画する次世代技術であり、本研究活動により実装に向けた成果を着実に獲得してきている。次年度以降の活動においても当該分野に大きな影響を及ぼすことが期待される。

令和2年2月
高エネルギー物質研究会
年次報告書編集委員会

目 次

1. 高エネルギーイオン液体推進剤の点火システムの研究開発
松永 浩貴, 伊東山 登, 和田 明哲, 松本 幸太郎, 塩田 謙人, 伊里 友一朗,
勝身 俊之, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳 1
2. 超小型宇宙機搭載に向けた一液式推進系のトレードオフ評価
和田 明哲, 伊東山 登, 羽生 宏人 11
3. 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, 松下 和樹, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳 17
4. CW レーザ加熱されたカーボン吸光材の液中分散評価
伊東山 登, 羽生 宏人 23
5. 熱的安定なイオン液体推進剤を着火させる戦略 電解着火の可能性
伊里 友一朗, 松下 和樹, 塩田 謙人, 三宅 淳巳 27
6. 電解着火システムの開発に向けたアンモニウムジニトラミドの電解反応解析
松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 羽生 宏人, 三宅 淳巳 35
7. AP/HTPB 系コンポジット推進薬スラリーにおける動的粘弾性と粒子間隙パラメータの関係
竹下 雅人, 寺嶋 寛成, 岩崎 祥大, 羽生 宏人, 山口 聡一朗 41

高エネルギーイオン液体推進剤の点火システムの研究開発

松永 浩貴*¹, 伊東山 登*², 和田 明哲*³, 松本 幸太郎*⁴, 塩田 謙人*⁵,
伊里 友一朗*⁶, 勝身 俊之*⁷, 羽生 宏人*^{3,5}, 野田 賢*¹, 三宅 淳巳*⁵

Research and development of new propulsion system with high energetic ionic liquid propellants

MATSUNAGA Hiroki*¹, ITOUYAMA Noboru*², WADA Asato*³, MATSUMOTO Kotaro*⁴,
SHIOTA Kento*⁵, IZATO Yu-ichiro*⁶, KATSUMI Toshiyuki*⁷, HABU Hiroto*^{3,5},
NODA Masaru*¹, MIYAKE Atsumi*⁵

ABSTRACT

We have been developing new space propulsion system using high energetic ionic liquid propellants (EILPs). The unique properties of ionic liquids, high density, low vapor pressure, enable miniaturization of system, easier handling, and reduction of explosion risks. To realize the EILPs thruster, new ignition system and construction for EILPs with low vapor pressure and high combustion temperature. In this year, we developed the laser ignition system for ADN-based eutectic liquids. In future, design of thruster and combustion tests in thruster chamber will be carried out. In addition, we will also investigate the feasibility of electric propulsion with EILs, low-cost synthesis and safety use of EILPs. From them, we will establish guidelines for development of new EILPs.

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

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0001

* 2019 年 12 月 2 日 受付 (Received December 2, 2019)

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

² 東京大学 工学系研究科 化学システム工学専攻
(Graduate School of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

³ 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

⁴ 日本大学 生産工学部 機械工学科
(Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

⁵ 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

⁶ 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)

⁷ 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)

概 要

我々は高エネルギーイオン液体推進剤（EILPs）を用いた新規宇宙推進系の研究開発を進めている。イオン性化合物特有の高密度・低蒸気圧は推進剤タンクの小型化，取扱性の向上，意図しない爆発リスク低減につながることで期待される。一方で EILPs 実用化のためには，低蒸気圧の EILPs を点火可能で，高温の燃焼にも耐え得るスラストシステムが求められる。本年度は，高エネルギー物質研究会がこれまでに取扱ってきたアンモニウムジニトラミド（ADN）を基剤とした共融液体をターゲットとし，レーザーを用いた点火方式を中心に実現可能性の検討を進めた。今後は，以上の結果を基にスラストの設計，燃焼試験を実施するとともに，電気化学反応への応用，推進剤の低コスト合成，安全利用に向けた研究を実施し，新規 EILPs 開発指針を構築していく。

1. はじめに

宇宙開発とその利用は，我々の生活の基盤となるものであり，現在はこれらの質の向上とともに，多くの民間企業が参入し，多様な新規サービス・価値の創出が進んでいる¹⁾。小型・超小型衛星は，低コストかつ短い期間で打ち上げを行うことができる 100 kg 級衛星であり，多様で萌芽的な技術実証を高頻度を実施するのに最適である。その自在性を獲得するのに欠かせない根幹技術がロケットエンジン（スラスト）による推進と制御技術である。

現行のスラスト用推進剤として広く用いられるのがヒドラジンやその誘導体である。ヒドラジンは加温しなくても特定の触媒や酸化性物質と反応して一定量のガスを発生するため，反応制御がしやすいのである。一方で，ヒドラジンは毒性が高く，室温で可燃性の蒸気を形成することから，その取扱い操作（充填・調整）には特殊な設備と厳重な管理を必要とする。これは取扱コストの増大とともに新規参入の妨げとなることを意味し，このままヒドラジンを使用し続けるのは時代に逆行する。一方で，小型の宇宙機を実現するためには推進剤の占める体積を小さくする，つまりエネルギー密度をより高くすることが必要である。これらを解決する方法は，低毒性かつハンドリングが容易な高エネルギー物質（HEMs；加熱分解により高温・低分子量かつ化学的に安定なガスを発生する材料）によるヒドラジンの代替である。

世界的に HEMs の需要が高まる中で，筆者らは 2010 年に産学連携で「高エネルギー物質研究会」を立ち上げ，アンモニウムジニトラミド（ADN）²⁾をターゲットに合成³⁾や物性，反応特性⁴⁻⁸⁾など，取扱技術の基盤を構築してきた。その中で航空宇宙分野にとどまらず幅広い調査を行い，創薬，バイオ，有機合成，電気化学などの分野で実用化が進むイオン液体の知見を導入し，ADN を基剤としたエネルギーイオン液体（EILs）の

調製に成功した⁹⁾。EILs は複数の固体の HEMs を共融により液体化したものである。ADN をヒドラジンに代わる液体推進剤として実用化するための研究開発は、スウェーデンをはじめとした世界各国において盛んに進められている¹⁰⁻¹⁶⁾が、水やアルコールなど液体の溶媒に ADN を溶解させた LMP-103S¹⁵⁾ (ADN 63%, 水 13.95%, メタノール 18.4%, アンモニア 4.65%), FLP-106¹⁶⁾ (ADN 64.6%, 水 23.9%, モノメチルホルムアミド 11.5%) といった組成が現在の研究開発の主流である。一方で ADN 系 EILs はイオン性化合物特有の高密度・低蒸気圧・高安定性が燃料タンクの小型化, 取扱性の向上, 意図しない爆発リスク低減につながる。これまでに, 共融点, 燃焼性能に影響する HEMs の物性を検討して推進剤 (EILPs) となり得ることを示し⁹⁾, 数点の熱分析と化学平衡計算による低融点, 高性能の組成の探索を可能にした^{17, 18)}。これまでに見出した EILPs の有力候補は ADN とモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN), 尿素 (Urea) の共融液体 (AMU)⁹⁾であり, 化学平衡計算上ヒドラジンの約 1.6 倍の密度比推力となる^{19, 20)}。実験的にもこの EILs が可燃性を示し, 電気ヒーターを点火源としたスラスト燃焼試験では推進剤の微粒化および安定した燃焼挙動を達成した^{19, 20)}。

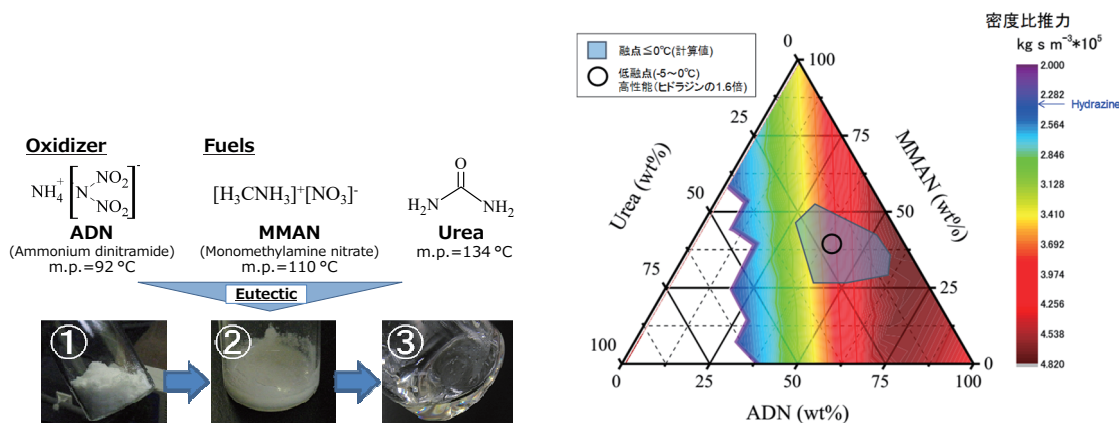


Fig.1 イオン液体調製の様子¹⁹⁾

Fig.2 ADN/MMAN/Urea の密度比推力, 融点のマッピング¹⁹⁾

EILPs の実用化に向けて喫緊の課題は, 推進剤の点火である。イオン液体の高い熱安定性は着火性を低下させ, HEMs の高いエネルギーポテンシャルは高い燃焼温度につながり, 従来の点火機構やスラスト材料の耐久性では不足するのである。そこで筆者らは, 点火のエネルギーソースおよび推進剤組成の観点から新規点火方式の検討を進めている。本稿では, 高エネルギー物質研究会における点火方式検討の進捗状況を報告する。

2. 点火方式検討

2.1 レーザー点火

筆者らは、レーザーを用いた点火に着目し、実現可能性を検討してきた。レーザー点火には加熱、ブレイクダウン、光反応といった方式がある。レーザー点火は非接触点火方式であることから燃焼による劣化や損耗が生じず、長寿命かつ安全性の高い点火方式となることが期待されている。昨今はレシプロエンジン、ガスタービンエンジンなどの分野でレーザー発振器の小型軽量化が急速に進んでおり²¹⁾、液体推進剤への適用も検討されてきた¹³⁾。しかし、我々の研究以前では、宇宙先進国においても点火に至っていない。申請者らは各方式におけるレーザー点火を目指して研究開発を進めており、加熱方式および加熱（ガス化）とブレイクダウン方式の組み合わせでは、AMU 液滴の既に点火に成功している^{19,20,22,23)}。本年度は加熱方式による点火に関する検討を進めたとともに光反応を用いた着火の実現可能性の調査を開始した。

2.1.1 レーザー加熱方式

加熱方式は、連続発振（CW）の照射により試料を加熱し、発火に至らせるものである。これまでにインジェクタで微粒化された液滴の点火（Fig.3）を想定し、密閉容器内においてレーザーの照射を行うと熱分解に伴うガス生成が起これ、最終的に発火に至る組成が存在することを示した²³⁾。本年度は主に組成の観点から着火性向上に向けた検討を行った。

着火性向上の手法の一つとして添加剤の使用が挙げられる。Fig.4 は添加剤を含まない AMU の液滴にレーザー（(a) 450 nm, 2W²⁴⁾および(b) 1064 nm, 2W²⁵⁾）を照射した様子である。(a)ではガス化が観測され、(b)では反応が進行しなかった。一方で、添加剤として塩基性硝酸銅（BCN）²⁴⁾、色素²⁵⁾、活性炭（AC）²⁵⁾を加えた試料においては反応が進行し、最終的には点火に至った（Fig.5）。これらはレーザーエネルギーの吸収効率を向上させるとともに、ADN、MMAN の凝縮相反応における生成物と発熱反応を起こすために、凝縮相の温度上昇を促進して着火性向上につながったと考えられる。

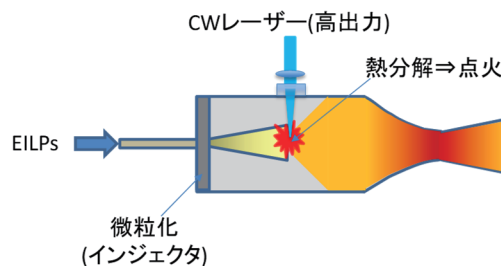


Fig.3 インジェクタによる微粒化およびCWレーザーでの点火を想定したスラスタの概念図

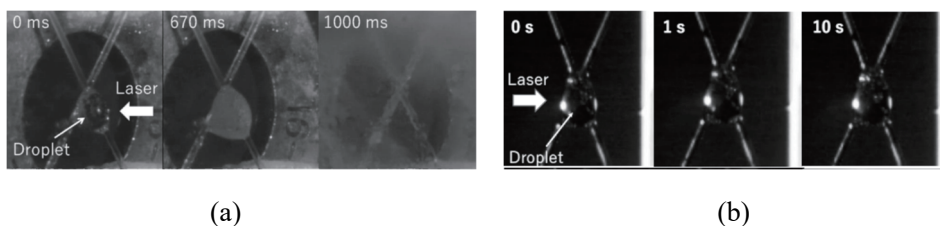
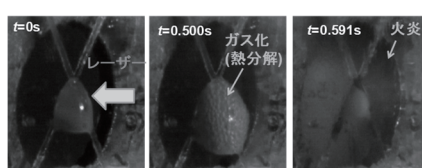
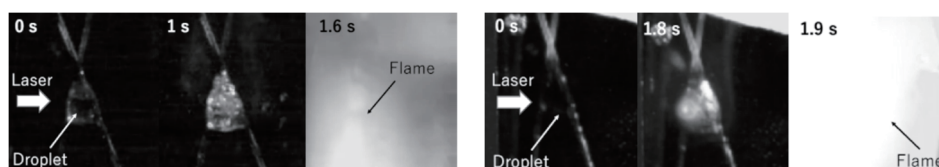


Fig.4 AMU 液滴へのレーザー入射時の様子
(a) 450 nm, 2 W²⁴⁾ (b) 1064 nm, 2 W²⁵⁾



(c)



(d)

(e)

Fig.5 添加剤を加えた AMU 液滴へのレーザー入射時の様子
(c) BCN²⁴⁾ (d) 色素²⁵⁾ (e) AC²⁵⁾

ADN と組み合わせる物質を変えることで、組成の観点から着火性を向上させる検討も進めている。その一つが ADN とエタノールアミン硝酸塩、アセトアミドを組み合わせた EILs^{26, 27)}である。この EILs は AMU と比較して凝縮相反応の発熱量が大きく、添加剤を用いなくても CW レーザーによって着火に至った (Fig.6)²⁵⁾。以上で見出された組成について、着火に至るまでの時間 (遅れ時間) をパラメータに最適な条件の探索を進めているところである。

また、もう一つの有力候補が 2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩 (HEHN, Fig.7)²⁸⁾である。HEHN は毒性と蒸気圧がともにヒドラジンより低いだけでなく、自己着火性を有するイオン液体である^{28, 29)}。一方でヒドラジン化合物の一種であることから ADN の熱分解生成物である NO₂ や HNO₃ などとの反応性の高さが期待され、着火性の高い ADN 系 EILPs となることが期待される。本年度は HEHN の合成および熱分解に関する基礎特性の解析を進めた。今後は ADN との混合物を調製し、分解・燃焼特性の解析を進める予定である。

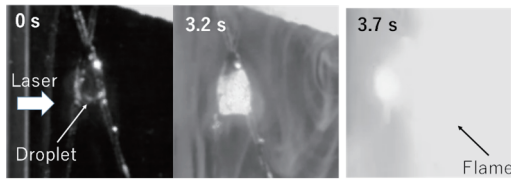


Fig.6 ADN/エタノールアミン硝酸塩/
アセトアミドのレーザー入射時の様子²⁵⁾

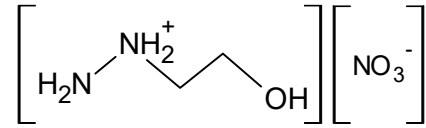


Fig.7 HEHN の化学構造

レーザー点火に適したインジェクタの研究開発とともに、表面張力や粘度が高い場合が多い EILs に対応するため、インジェクタの代わりにカーボンウールへの浸透を利用した推進剤供給を考案した(Fig.8)^{19, 22)}。AMU を浸み込ませたカーボンウールへ CW レーザー (近赤外波長) を照射することで、着火が確認され (Fig.9), 着火性向上と推進剤供給の新規化を同時に達成したスラストシステムが期待される。本年度は入射させるレーザー強度と着火の有無および着火に至るまでの時間 (遅れ時間) の関係を実験的に整理し、最適な条件を明らかにした。以上のように加熱方式による非接触点火については液滴レベルの点火が可能となったことから、現在は燃焼試験を実施するためにスラストの設計および試作を開始したところである。

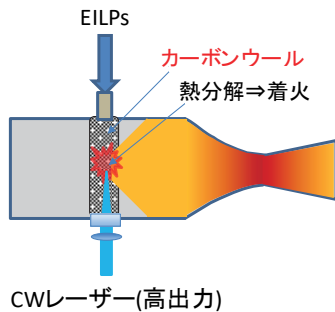


Fig.8 カーボンウールを用いた
レーザー加熱スラストの概念図

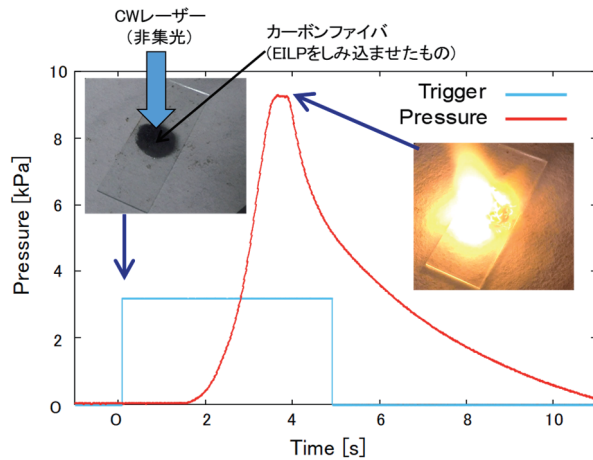


Fig.9 カーボンウール中の AMU の
レーザー点火の様子²²⁾

2.1.2 ブレイクダウン方式, 光反応方式の検討

一般にイオン液体は熱的に安定なものが多く、AMU 以外にも多様な EILs を取扱っていくことを考えると、加熱方式のみの点火には比較的大きなエネルギーが必要となることも予想され、レーザー発振器の大型化が懸念される。レーザーの小型化は進んでいるが、並行して他のレーザー点火方式を検討しておくことは非常に重要となる。

そこで期待されるのはブレイクダウン方式および光反応方式である。ブレイクダウン方式については、液滴の直接の点火は困難であったが、熱分解ガスの点火に成功してお

り¹⁹⁾、小型 CW レーザーとの組み合わせによる点火が期待できる。また、光反応は選択性が高く、入射光の強度ではなく波長（光子一つのエネルギー）にのみ依存し、加熱方式とは異なる反応ルートであるため、EILs を小型のレーザーで容易に反応させることが可能になることが期待される³¹⁾。現在は AMU の光化学反応特性の解析を開始したところであり、今後は得られた知見を基に点火システムへの組み込みを検討していく予定である。

2.2 新規点火方式の検討

EILs を多様な場面で使用するためには、それらに適応したスラスタシステムが求められる。そこで、レーザー点火以外の次世代点火方式についても検討を進めている。我々は EILs の高いイオン性に着目し、電気化学反応を用いた推進システムへの適用を検討することとした。電気分解によるガス化機構^{31, 32)}や電場加速³³⁾を用いたプラズマ推進器の実現が期待される。さらにこれらの方式は、レーザー点火との推進剤共用、生成ガスのブレイクダウン点火、CW レーザーの加熱により生じた分解ガスの電熱加速など、様々な応用も可能であることが見込まれる。これらの組み合わせにより、小型で高性能かつ多様な要求に対応できる新たな推進システムが構築可能となる。現在は小スケールでの実験、数値シミュレーションを通してその成立性の評価や最適条件の抽出を進めており、得られた成果は今後国際論文誌や学会などで広く公開していく予定である。

3. まとめと今後の展望

EILs は宇宙機用スラスタの新たな推進剤として期待できる。これまで、点火方式を中心に要素技術の研究開発を進めており、レーザー点火、電気化学反応の適用により、推進剤の低毒化ならびに小型軽量化を達成した次世代型宇宙推進システムの構築が期待できる。今後は各点火方式の着火条件、パラメータの定量化を進めるとともに、高温での燃焼に対応可能となるようにスラスタの熱設計を行い、試験用小型スラスタを試作する。

一方で、EILs を幅広く利用するためには取扱いに関する基盤技術の向上も必要である。その一つは入手性である。いかに低コストで高品質な合成・製造を行えるかは、利用拡大に向けて非常に重要であり、合成の大型化や合成プロセスの最適化を行う準備をしている。また、EILs は低毒性、低蒸気圧であることから現行推進剤とは異なる環境での使用が期待されるが、それに伴いこれまで考慮されていなかったシナリオにより危険性が顕在化する可能性がある。そのため、EILPs の特性、使用環境に合わせたリスク管理や安全性評価システムの構築を行う。今後は、以上の検討を進めることによって新規 EILPs の合成から使用に至るまでの研究開発基盤の構築を目指す。

謝辞

本研究の一部は福岡大学推奨研究プロジェクト (No.177106) の助成によるものである。

参考文献

- 1) 羽生宏人, 産業化が加速する宇宙開発利用分野の技術開発動向, 火薬学会春季研究発表会, No.26 (2018).
- 2) 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.
- 3) 藤里公司, 羽生宏人, 三宅淳巳, 堀恵一, ADN系固体推進薬に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, JAXA-RM-10-015 (2011), pp.1-8.
- 4) H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1387-1894.
- 5) K. Fujisato, H. Habu, and K. Hori, Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.714-722.
- 6) H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Analysis of evolved gases during the thermal decomposition of ammonium dinitramide under pressure, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 78 (2017), pp.81-86.
- 7) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, and H. Habu, Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 127 (2017), pp.256-264.
- 8) K. Shiota, Y. Izato, H. Habu, and A. Miyake, Reactivity analysis of ammonium dinitramide binary mixtures based on ab initio calculations and thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 138 (2019), pp.2615-2622.
- 9) 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.
- 10) 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*, AIAA-2000-3162 (2000).
- 11) Peter Friedhoff, Alisa Hawkins, John Carrico, Jonathan Dyer, and Kjell Anflo, On-orbit operation and performance of ammonium dinitramide (ADN) based high performance green propulsion (HPGP) systems, *53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, AIAA

- Propulsion and Energy Forum, AIAA 2017-4673 (2017).
- 12) 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤およびレーザー点火を用いた次世代スラスタの研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-18-006 (2019), pp.1-10.
 - 13) M. Negri, M. Wilhelm, C. Hendrich, N. Wingborg, L. Gediminas, L. Adelow, C. Maleix, P. Chabernaud, R. Brahmi, R. Beauchet, Y. Batonneau, C. Kappenstein, R. J. Koopmans, S. Schuh, T. Bartok, C. Scharlemann, U. Gotzig, and M. Schwentenwein: New technologies for ammonium dinitramide based monopropellant thrusters – The project RHEFORM, *Acta Astronautica*, 143 (2018), pp.105-117.
 - 14) D. Lee, J. Kim, and S. Kwon, High performance microthruster with ammonium-dinitramide-based monopropellant, *Sensors and Actuators A: Physical*, 283 (2018), pp.211-219.
 - 15) K. Anflo, T.A. Grönland, G. Bergman, M. Johansson, and R. Nedar, Towards green propulsion for spacecraft with ADN-based monopropellants, *Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, AIAA-2002-3847 (2002).
 - 16) N. Wingborg, C. Eldsäter, and H. Skifs, Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, *Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion*, ESA SP-557 (2004).
 - 17) 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 (30th ISTS)* (2015).
 - 18) K. Shiota, M. Itakura, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 79 (2018), pp.137-141.
 - 19) 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を基剤としたイオン液体推進剤の研究開発, 第62回宇宙科学技術連合講演会, 1N16 (2018).
 - 20) H. Matsunaga, N. Itouyama, K. Shiota, Y. Izato, T. Katsumi, H. Habu, M. Noda, and A. Miyake, Study on high energetic ionic liquids for propellant, *Proc. 3rd New Energetics Workshop*, Stockholm, Sweden (2018).
 - 21) T. Taira, Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics, *Optical Materials Express*, 1(5), (2011), pp.1040-1050.
 - 22) N. Itouyama and H. Habu, Continuous - Wave laser ignition of non - solvent ionic liquids based on high energetic salts with carbon additives, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 44 (2019), pp.1107-1118.
 - 23) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, and A. Miyake, Ignition of the droplets of ammonium dinitramide-based high-energy ionic liquid, *Trans. JSASS Aerospace*

Technology Japan, (2019). [Accepted for Publication]

- 24) 松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体の点火に関する研究, 火薬学会 2018 年度秋季研究発表会, No.17 (2018).
- 25) 松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 連続発振レーザーを用いたアンモニウムジニトラミド系イオン液体液滴の非接触点火, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, No.23 (2019).
- 26) K. Shiota, M. Itakura, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 79 (2018), pp.137-141.
- 27) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, and A. Miyake, Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 135 (2019), pp.2677-2685.
- 28) T.W. Hawkins, S. Schneider, G.W. Drake, A.J. Brand, Hypergolic bipropellants, U.S. Patent US 2014/0190599, 2014-07-10.
- 29) K. Shiota, Y. Izato, and A. Miyake, Analysis on decomposition gas and ignition ability of 2-hydroxyethyl hydrazinium nitrate aqueous solution, *Proc. The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials* (2019).
- 30) 伊里友一朗, 松下和樹, 塩田謙人, 三宅淳巳, 熱的安定なイオン液体推進剤を着火させる戦略 電解着火の可能性, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 (2020).
- 31) 松下和樹, 塩田謙人, 伊里友一朗, 羽生宏人, 三宅淳巳, 分光-電気化学同時測定によるアンモニウムジニトラミドの電解反応解析, 火薬学会 2019 年度秋季研究発表会, No.18 (2019).
- 32) 和田明哲, 伊東山登, 羽生 宏人, 高エネルギーイオン液体推進剤を用いた放電プラズマスラストの簡易性能解析, 第 63 回宇宙科学技術連合講演会, 2E12 (2019).

超小型宇宙機搭載に向けた一液式推進系のトレードオフ評価

和田 明哲^{*1}, 伊東山 登^{*2,3}, 羽生 宏人^{*1}

Trade-Off Evaluation of the Mono-Propulsion Systems for the Micro-Spacecrafts

WADA Asato^{*1}, ITOUYAMA Noboru^{*2}, HABU Hiroto^{*1}

ABSTRACT

For the attitude and orbit control thruster of spacecrafts, the various micro-propulsion systems have been proposed in the world. It is important to clarify the positioning of monopropellant thruster in the various propulsion systems. The objective of this paper is to evaluate the trade-off of each monopropellants in terms of the theoretical performance and physical properties of the monopropellant.

Key Words: Green monopropellant, High energetic ionic liquid, Space micro-propulsion, Micro-spacecrafts

概要

宇宙機の軌道制御及び姿勢制御技術として、超小型推進系の研究開発が各国で進められている。様々な推進技術が提案されている中で、今後の宇宙機ミッション提案に向け各宇宙推進系の位置づけを明確にすることが重要である。本稿では、一液式推進系の観点から各推進剤の理論性能および物理特性について、トレードオフ評価を実施したので報告する。

1. はじめに

超小型推進系は、地球周回のみならず太陽系科学、天文分野および探査自在性の獲得のため、戦略的に重要な超小型宇宙機の推進および制御技術である。より遠方領域での探査には、低温から高温までの広範囲の温度雰囲気に晒され、電力および搭載容量等の制限が強い超小型宇宙機には、姿勢制御および主推進系として、従来の宇宙推進系では困難な運用条件と云える。特に、推進剤は、マイナス数十度から零度の低温領域で化学安定性を有し、かつ軌道遷移時間や電力に強い制約のあるミッションにおいては、熱エネルギー的に高性能である必要がある。また、搭載容量の制限が強い超小型宇宙機では、推進剤タンク容量の削減によるインパクトが大きいことから、推進剤の密度比推力の向上(高性能化)が課題であることは自明である。この様に、超小型宇宙機に搭載する推進系の選定には、様々なシステム要求やミッションの制約条件を基に推進システム全体のトレードオフ評価を実施する必要がある。

超小型宇宙機の推進系としては、一般的に電気推進、固体推進、液体推進の3種に大別できる。ここでは、10~100 kg 級サイズの宇宙機に限定し記述する。電気推進については、Xe や Kr 等の希ガスを推進剤とした静電加速方式のイオンエンジン¹⁾やホールスラスタ²⁾の研究開発が活発である。高圧の希ガスタンクや比較的高いプラズマ点火電力を必要とするが、比推力が 10^3 s オーダと高い。一方で推力密度が 10^1 N/m² オーダと低く、スラスタ本体の電力消費量が高いため、宇宙機の排熱能力が支

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0002

^{*} 2019年12月2日受付 (Received December 2, 2019)

^{*1} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系

(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

^{*2} 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻

(Graduate School of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

^{*3} 日本学術振興会 特別研究員

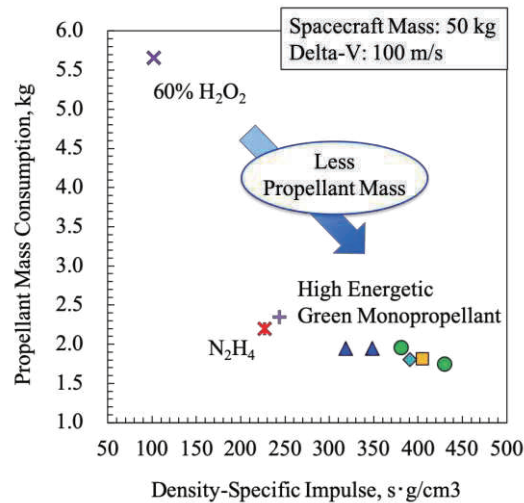
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

配的であり、軌道遷移時間、推進系に割ける電力や熱制御系に余裕のある宇宙機ミッションでは、選択肢の一つであると云える。また、常温で固体のヨウ素を昇華しイオンを静電加速させるイオンエンジンやホールスラスタについても検討が進められており^{3,4)}、希ガス推進剤に比べ、タンク充填圧力の減少や推進剤密度の向上により貯蔵性が向上し、超小型宇宙機の推進系としては候補である。また、静電加速方式の FEED⁵⁾やエレクトロスプレー⁶⁾といったイオン液体 (e.g., [Bmim]⁺[DCA], [Emim]⁺[IM])を利用した推進技術についても提案されている。これら推進系は、イオンエンジンやホールスラスタに比べ、低電力かつ比推力が高い一方で、推力密度が極めて小さいため、フォーメーションフライト等の高い推力を必要としない制御技術に適していると考えられる。次に、固体推進については、BKNO₃ や HTPB/AP/Al 等の固体物質を推進剤としたスラスタが提案されており、OMOTENASHI⁷⁾等での Cube-Sat 実証に向けた研究開発実績がある。これら固体推進剤では、一度推進剤にエネルギーを投入すると、着火制御が出来ないため、同推進剤では再着火できず、大推力を必要とする軌道離脱に使用が限定されると云える。次に、従来の液体推進では、ヒドラジンを主推進剤とした姿勢制御系が主流であり、探査機ミッションや地球周回衛星での実績も多い。固体推進剤とは異なり、液体推進剤の供給し着火/点火制御が可能のため、比較的大推力なパルス作動や長秒時の定常作動を必要とする姿勢制御および軌道制御技術として適していると考えられる。この様に各推進技術では、推進剤の相状態、その供給方式や推進剤の着火/点火方式、推進・加速方式によって、宇宙機システムへの要求や構成が異なり、それぞれに特色があることが分かる。

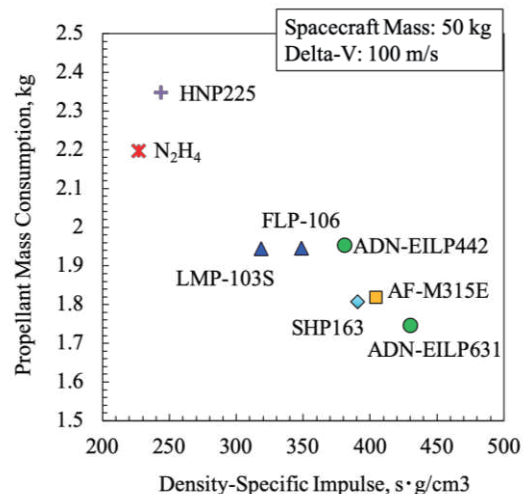
様々な推進技術が提案されている中で、その用途や技術課題を整理し、各宇宙推進系の位置づけを明確にすることが重要である。本稿では、その第一弾として、一液式推進系の観点から各推進剤の理論性能および物理特性について、トレードオフ評価を実施したので報告する。

2. 化学平衡計算による各一液式推進剤の理論推進性能および物理特性に関するトレードオフ評価

一液式推進剤は、従来からヒドラジン(N₂H₄)が主流であるが、蒸気圧および毒性が高く、地上での取扱や充填時には、防護服の着用や複数人による作業が必要である⁸⁾。また、凝固点が高いため、常に推進剤タンクの熱的な管理が必要とされる。これらの課題を克服するため、現在より半世紀前から、環境負荷の低減および低毒化かつ推進系の高性能化を目指し、高エネルギー固体物質を基剤と



(a) 各一液式推進剤の性能比較



(b) ヒドラジンおよび HAN 系, ADN 系一液式推進剤の性能比較

図 1 密度比推力および推進剤消費量の関係

した液体推進剤の研究開発が活発であり、ヒドラジンから移行を開始しつつある^{8,9)}。その高エネルギー固体物質には、硝酸ヒドロキシルアンモニウム (Hydroxyl ammonium nitrate: HAN, $[\text{NH}_3\text{OH}]^+[\text{NO}_3]^-$) 系推進剤およびアンモニウムジニトラミド (Ammonium dinitramide: ADN, $[\text{NH}_4]^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$) が主流であり、その溶解や燃料成分として、水やメタノール等のアルコール類と調製される^{8,9)}。一方で、水やアルコール類の蒸発潜熱が高いため、推進剤のエネルギー密度が抑制され、また、溶媒の影響により蒸気圧が高くなるため、蒸気吸引や爆発の危険性が高まる等といった技術課題が挙げられる。

そこで、高エネルギー物質研究グループでは、高エネルギー固体物質にアルコール類や水等の溶媒を用いず他の固体物質同士と共融させることで、イオン液体の一種とされる Deep Eutectic Solvents (DESs) を調製した^{10,11)}。その一種として、ADN を基剤とした固体エネルギー物質である硝酸モノメチルアミン (Monomethylamine nitrate: MMAN, $[\text{H}_3\text{CNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$) および尿素 (urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) から成る ADN 系高エネルギーイオン液体 (ADN-High Energetic Ionic Liquids, ADN-EILPs) の調製に成功している。

図 1 に、高エネルギー物質を基剤とした各一液式推進剤 (HAN 系推進剤: AF-M315E⁸⁾, SHP163¹²⁾, HNP225¹³⁾, ADN 系推進剤: LMP-103S⁹⁾, FLP-106⁹⁾, ADN-EILP442

(ADN/MMAN/Urea = 40/40/20, wt.%)¹¹⁾, ADN-EILP631 (ADN/MMAN/urea = 60/30/10, wt.%)¹¹⁾, 60%過酸化水素 (60wt.% H_2O_2)¹⁴⁾ およびヒドラジンの密度比推力と推進剤消費量の関係を示す。ここで、宇宙機重量を 50 kg, 速度増分 ΔV の要求値を 100 m/s と仮定し、各推進剤の理論比推力は、燃焼室圧力 0.4 MPa, ノズル開口比 100, 凍結流れで化学平衡計算により算出した。各推進剤固有の熱エネルギーは、断熱火炎温度と平均分子量の積により比推力と比例関係にあることから、推進剤の理論性能と同意である。また、物理特性由来の密度と比推力の積は、密度比推力として表すことができ、密度比推力が高ければ、宇宙機システムによる要求 ΔV に対して、推進剤の消費量を抑えることができ、タンク容量や推進システムの小型・軽量化が可能となる。本イオン液体は、ヒドラジンに比べ、約 68%~90% の密度比推力の向上が期待でき、他の一液式推進剤と比べても、化学平衡計算上、理論的に高い性能を有していることが分かる。また、図 2 に推進剤量を含む宇宙機全体の重量と各推進剤において達成可能な速度増分の関係を示す。例えば、100 kg の宇宙機において、ADN-EILP442 推進剤量 6 kg を全て消費した場合の速度増分は、155 m/s である。同等の宇宙機重量において、1 km/s の速度増分が要求される場合、約 33 kg の推進剤消費が必要となる。各種推進剤に対し、同種の点火方式や推進技術が

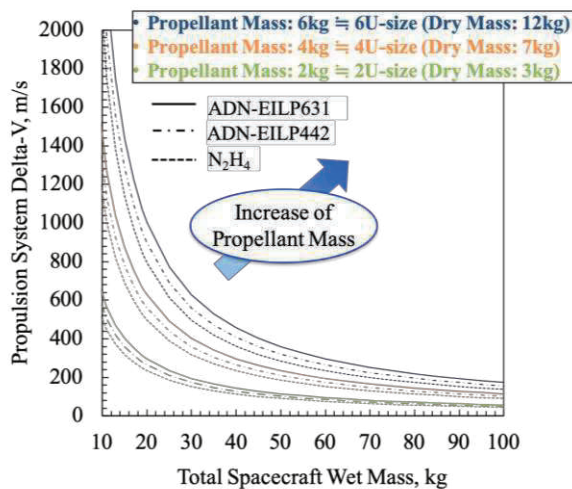


図 2 宇宙機重量および推進剤量による達成可能な速度増分の関係性

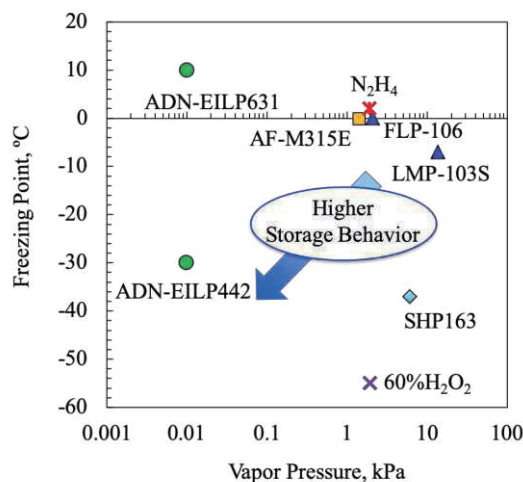


図 3 各一液式推進剤の凝固点および蒸気圧

適用できる場合、推進系全体のドライ質量は同等と見做すことができ、前述の様に推進剤性能の観点でのトレードオフが可能である。一方、点火/推進方式が異なる場合には、推進系全体がトレードオフ対象となる。本稿ではその詳細を省くが、一液式推進系以外にも電気推進系や二液式推進系が候補に挙げられる場合では、初期検討として、冗長系を考慮した配管や推進剤タンク等の推進剤供給系、スラスタ本体（推進性能、ブルーム影響を考慮したスラスタ配置, etc.）、推進系全体に必要な電力配分等、これらの設計を加味しトレードオフ評価を実施する必要がある。

図3は、各推進剤における凝固点および蒸気圧の物理的性質を比較した図である。本イオン液体は、ヒドラジンおよび他の一液式推進剤に比べ蒸気圧および凝固点が低いことが分かる。ヒドラジンの場合、凝固を防ぐため、配管やタンクを熱的にマネジメントする(宇宙機内での熱制御を行う)必要があるが、本推進剤は、凍結抑制剤として urea を選定することで低凝固点を有し、低温環境下での長期間貯蔵に優れている。これらにより、ヒータ電力の削減、つまり宇宙機運用時の低電力化を可能とし、他の搭載システム（観測機器, etc.）に電力配分を回すことで、ミッションの幅を拡大することが期待できる。したがって、地球周回衛星のみならず、深宇宙探査等の長期ミッション対して、本イオン液体を用いた推進系は、候補と成り得る。

3. 高エネルギーイオン液体推進系の研究開発状況

前述の通り、高い推進性能や宇宙環境下での物理特性において優位性が見られる一方で、推進剤の点火/着火技術や推進技術については、多くの技術課題を有している。一液式のヒドラジン推進系では、固体触媒による分解反応機構が一般的であるが、これら高エネルギー固体物質を基剤とした推進剤では、高性能化による特性排気速度の向上、つまり熱エネルギー（エンタルピー変化）の向上に比例して、火炎温度の上昇により、高温酸化雰囲気下による固体触媒の焼結や劣化が技術的な課題である¹⁵⁾。これら推進機の耐久性や燃焼反応性の低下は、熱設計や触媒形状/材質の改善により簡単に克服出来るものではなく、推進剤の性能を固体触媒の耐熱性能に合わせて意図的に調製しているのが現状であり、点火手法の抜本的な見直しが必要である。

そこで、我々は、新たな点火/着火方法および推進方法の技術提案を行ってきた。本イオン液体は、化学的に高エネルギーかつイオンの集合体であることから、電気的な化学反応に適していると予想され、分解および燃焼ガスの気相領域での気体力学的な電熱加速¹⁶⁾や凝縮相領域での直接的な電気分解および電離によるイオンや電子を加速させるような電場加速による推進方法に応用できると考えられる¹⁷⁾。また、これまでに高エネルギー物質を基剤とした液体推進剤のプラズマ点火および燃焼維持(保炎)に成功しており、スラスタの設計指針およびその実現可能性を示している¹⁸⁻²⁰⁾。本イオン液体についてもそのスラスタへの適用を目指し、実験的な評価を進めている。また、ADN-EILPs の非接触的な点火手法として、CW レーザ²¹⁾やパルスレーザー誘起プラズマ²²⁾の点火機構を提案しており、これら推進機を組合せることで、高エネルギーイオン液体を推進剤として共有し、高推力および高比推力を両立した統合型推進系の新たな技術提案を行っており、その成立性について評価および検討を開始している。

4. 結論

本稿では、一液式推進系の観点から各推進剤の理論性能および物理特性について、トレードオフ評価を実施した。その結果、化学平衡計算および物理特性の観点では、ADN-EILPs が優位性を示した。一方で、推進系システムの成立性は示せていないのが現状である。今後、宇宙実証試験に向け、推進剤およびその推進技術の評価と検証をより一層加速させる必要がある。

本研究は、JSPS 科学研究費補助金 JP18H05900, JP19K21074 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) Koizumi, H., Komurasaki, K., Aoyama, J., and Yamaguchi, K., "Development and Flight Operation of a Miniature Ion Propulsion System," *Journal Propulsion and Power*, Vol. 34, No. 4, Feb. 2018, pp. 960-968. doi:10.2514/1.B36459
- 2) Watanabe, H., Cho, S., and Kubota, K., "Performance Evaluation of a 100-W Class Hall Thruster," International Electric Propulsion Conference, IEPC-2019-447, September 2019.
- 3) Kamhawi, H., Haag, T., Benavides, G., et-al., "Overview of Iodine Propellant Hall Thruster Development Activities at NASA Glenn Research Center," AIAA Paper 2016-4729, July 2016. doi:10.2514/6.2016-4729
- 4) Tsay, M., Model, J., Barcroft, C., Frongillo, J., Zwahlen, J., and Feng, C., "Integrated Testing of Iodine BIT-3 RF Ion Propulsion System for 6U CubeSat Applications," 35th International Electric Propulsion Conference, IEPC-2017-264, October 2017.
- 5) Tajmar, M., Genovese, A., and Steiger, W., "Indium Field Emission Electric Propulsion Microthruster Experimental Characterization," *Journal Propulsion and Power*, Vol. 20, No. 2, March-April 2004, pp. 211-218. doi:10.2514/1.9247
- 6) Shawn, W. M., Benjamin, D. P., and Raymond, J. B., "Electrospray of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide Under Variable Flow Rate Operations," *Journal Propulsion and Power*, Vol. 30, No. 6, November-December 2014, pp. 1701-1710. doi:10.2514/1.B35170
- 7) Hashimoto, T., Yamada, T., Otsuki, M., et-al., "Nano Semihard Moon Lander: OMOTENASHI," *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, Vol. 34, Sep. 2019, pp. 20-30. doi:10.1109/MAES.2019.2923311
- 8) SACHEM, R. L., and MASSE, R. K., "Green Propulsion Advancement: Challenging the Maturity of Monopropellant Hydrazine," *Journal Propulsion and Power*, Vol. 30, No. 2, Feb. 2014, pp. 265-276. doi:10.2514/1.B35086
- 9) Gohardani, A. S., Stanojev, J., Demaire, A., Anflo, K., Persson, M., Wingborg, N., and Nilsson, C., "Green Space Propulsion: Opportunities and Prospects," *Progress in Aerospace Sciences*, Vol. 71, Sept. 2014, pp. 128-149. doi:10.1016/j.paerosci.2014.08.001
- 10) Matsunaga, H., Habu, H., and Miyake, A., "Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant," *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.78, No.3, 2017, pp.69-74.
- 11) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H., and Tokudome, S., "Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion," *Procedia Engineering*, Vol. 99, 2015, pp. 332-337. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.543
- 12) Katsumi, T., Inoue, T., Nakatsuka, J., Hasegawa, T., Kobayashi, K., Sawai, Sh. and Hori, K., "HAN-Based Green Propellant, Application, and Its Combustion Mechanism," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 48, No. 5, 2012, pp. 536-543. doi:10.1134/S001050821205005X
- 13) Igarashi, S., Yamamoto, K., Fukuchi, A. B., Hatai, K., and Ikeda, H., "Development Status of a 0.5N-Class Low-Cost Thruster for Small Satekkites," AIAA Paper 2018-4753, July 2018. doi:10.2514/6.2018-4753

- 14) Iizuka, T., and Sahara, H., “Development of Mono/Bi-Propellant Propulsion System with 60wt% Hydrogen Peroxide Solution for Microsatellite,” *Aeronautical and Space Sciences Japan*, Vol. 66, 2018, pp.273-278. (In Japanese)
doi:10.14822/kjsass.66.9_273
- 15) Fokema, M. D., and Torkelson, J. E., “U.S. Patent Application for A Thermally Stable Catalyst and Process for The Decomposition of Liquid Propellants,” Docket No. 11/457, 985, filed 17 July 2006.
- 16) Wada, A., Itouyama, N., and Habu, H., “Simplified Performance Analysis of Discharge Plasma Thruster with a High Energetic Ionic Liquid Propellant,” Proceedings of the Space Sciences and Technology Conference, JSASS-2019-4321, November 2019 (In Japanese).
- 17) Wada, A., and Habu, H., “Electric Ignition Characteristics of an Ammonium-Dinitramide-Based Ionic Liquid Monopropellant with Discharge Plasma,” AIAA SciTech Forum and Exposition, January 2020 (Accepted Paper).
- 18) Wada, A., Watanabe, H., and Takegahara, H., “Combustion Characteristics of a Hydroxylammonium-Nitrate-Based Monopropellant Thruster with Discharge Plasma System,” *Journal Propulsion and Power*, Vol. 34, No. 4, Jul. 2018, pp. 1052-1060.
doi:10.2514/1.B36762
- 19) Wada, A., Watanabe, H., and Takegahara, H., “Performance Evaluation of a Hydroxylammonium-Nitrate-Based Monopropellant Thruster with Discharge Plasma System,” AIAA Paper 2017-4757, July 2017.
doi:10.2514/6.2017-4757
- 20) Shindo, T., Wada, A., Maeda, H., Watanabe, H., Takegahara, H., “Performance of a Green Propellant Thruster with Discharge Plasma,” *Acta Astronautica*, Vol. 131, 2017, pp.92-95.
doi:10.1016/j.actaastro.2016.11.022
- 21) Itouyama, N., and Habu, H., “Continuous-wave Laser Ignition of Non-Solvent Ionic Liquids Based on High Energetic Salts with Carbon Additives,” *Propellants Explosives Pyrotechnics*, July 2019.
doi: 10.1002/prop.201900063
- 22) Itouyama N., and Habu, H., “Investigation for Ignition of ADN-based Ionic Liquid with Visible Pulse Laser,” *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, 2018, pp.291-298.
doi: 10.2322/tastj.16.291

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^{*1}, 松下 和樹^{*2}, 伊里 友一朗^{*1,2}, 三宅 淳巳^{*1}

Study on basic thermal properties of 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate

SHIOTA Kento^{*1}, MATSUSHITA Kazuki^{*2}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2}, MIYAKE Atsumi^{*1}

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 $-56.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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系推進剤(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

^{*} 2019年12月2日受付 (Received December 2, 2019)

^{*1} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 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¹⁻³⁾。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⁴⁾。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^{5,6)}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(LD50_{rat}: 325 mg kg⁻¹)と蒸気圧(<0.1 torr)がともにヒドラジン(LD50_{rat}: 60 mg kg⁻¹, 14.2 torr)より低い⁷⁾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⁸⁾、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⁹⁾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 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 °C以下になるようにし、硝酸を少量ずつ滴下した。ナスフラスコ内は攪拌子で攪拌し、pHが4-5付近で滴下を終了した。調製したHEHN溶液は20 °C付近で24時間減圧濃縮し、さらに40 °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30-400 °C、昇温速度は10 °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 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。

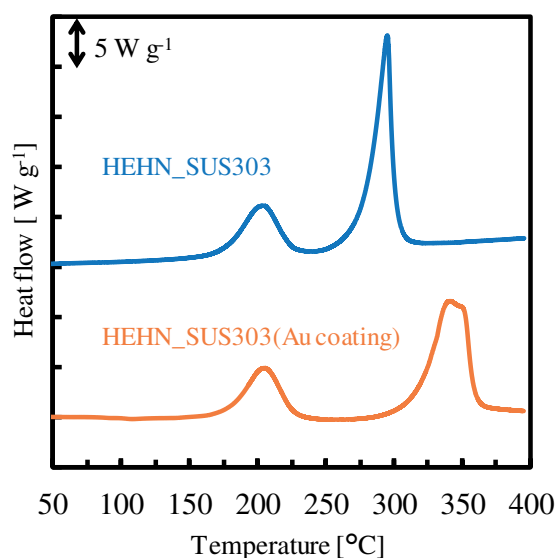


Fig.1 DSC curves result of HEHN.

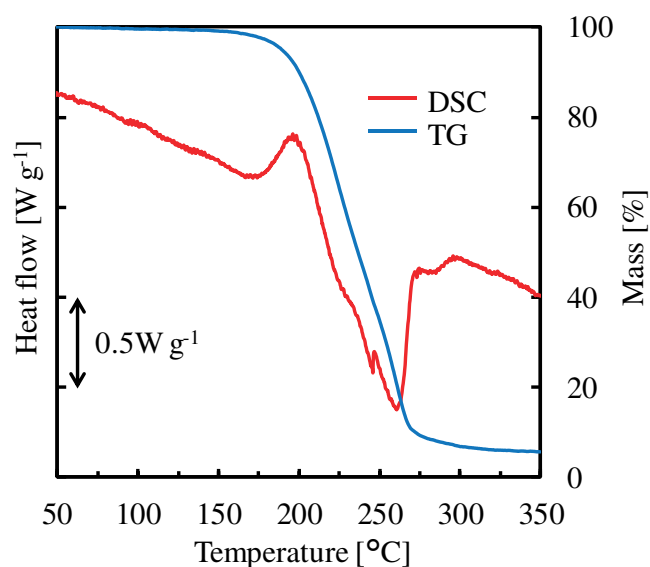


Fig.2 TG-DSC curves of HEHN.

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 H_2O ($m/z=18, 17$), NH_3 ($m/z=17, 16$), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ や CH_3NH_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 H_2O や CO_2 ($m/z=44, 28$), N_2O ($m/z=44, 30, 28$) 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°C 付近では、昇温直後の 60°C 付近と比較して、 $900, 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に NH_3 と H_2O 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°C 付近では、 $2200, 2350\text{ cm}^{-1}$ 付近に N_2O , 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 H_2O , 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。

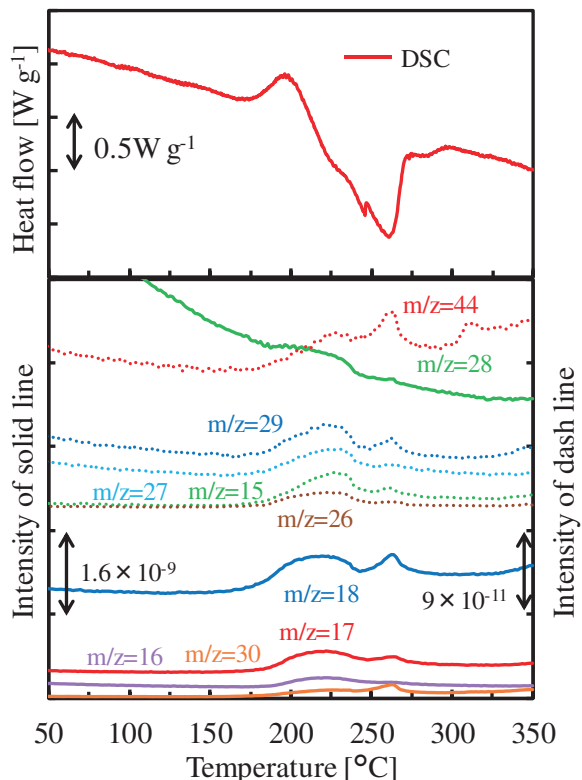


Fig.3 DSC and MS curves of HEHN.

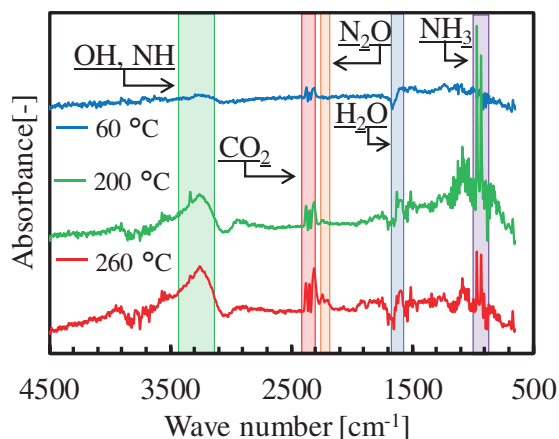


Fig.4 IR spectra of evolved gas from thermal decomposition of HEHN.

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°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 H_2O , 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

CW レーザ加熱されたカーボン吸光材の液中分散評価

伊東山 登^{*1,2}, 羽生 宏人^{*3}

Effect on dispersibility of carbon-absorbents heated by CW laser in liquids

ITOUYAMA Noboru^{*1,2}, HABU Hiroto^{*3}

ABSTRACT

Deep eutectic solvents based on ammonium dinitramide (ADN-EILPs) are expected as one of green monopropellant, whereas they have the possibility of low ignitability due to low volatility and high thermal stability. The author had achieved to ignite ADN-EILPs by the combination of carbon-absorbents and CW laser heating and proposed the correlation of carbons' dispersibility and ADN-EILPs ignitability. Based on the study, this paper aimed at the evaluation of the prediction by a fluorescence microscope and proportion of requirements for absorbents on the CW laser heating ignition.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Ionic liquid propellant, Continuous wave laser, Carbons

概 要

アンモニウムジニトラミドを基材とした共融型イオン液体は低毒・高エネルギー密度な一液推進薬と期待される反面、低揮発・高熱安定性故に従来の推進薬に比べ着火に技術課題を有する。これまで筆者では解決案としてカーボン材を吸光材として用いる CW レーザ吸光加熱着火を提案し、カーボン材の物理形状及び推進薬液中分散性が着火性に影響することを示した。本研究は蛍光顕微鏡を用いた光学観察から、カーボン材の物理形状と液中分散性の相関、及び既往研究より推定された着火原理の妥当性評価を行った。さらに吸光材を用いる CW レーザ吸光加熱着火における吸光材必要条件を提案した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0004

* 2019年12月2日受付 (Received December 2, 2019)

^{*1} 東京大学工学系研究科化学システム工学専攻
(Graduate School of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

^{*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 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. 背景

小型・高性能化が求められる宇宙推進において推進薬の高エネルギー密度化の要求は高い。とりわけ繰り返し長期運用が一般とされる衛星用液体推進薬についてこの需要は大きい。この解決案として、高エネルギー物質の一種であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を基材とした共融型無溶媒イオン液体(ADN-EILPs)の推進薬応用を報告してきた¹⁾。これは従来使用されるヒドラジンに比べ1.5~2.0倍高い密度比推力を有する。

一般に、高エネルギー物質を含む液体推進剤はヒドラジンに比べ燃焼温度が高い。燃焼室は燃焼ガスに満たされるため、酸化性のある高温雰囲気の場合は触媒の寿命が短くなる傾向にある²⁾。筆者らは触媒による着火方式を採用せず、非接触なエネルギー入力による着火としてレーザー着火法を提案してきた³⁻⁵⁾。中でも吸光材として化学安定性に富むカーボン材料を用いたCWレーザー吸光加熱法によりADN-EILPsの着火に成功しており、カーボン材料の物理形状がADN-EILPs中への分散性に影響することで着火性が変化することを論述した³⁾。本研究ではカーボン繊維群であるカーボンウールが有効な吸光材として示された。

しかし、この研究は高速IRカメラを用いた巨視的な解析に基づく推定に過ぎない。この仮説を実証するには、混合サンプルにCWレーザーが照射された場合の物理的挙動をミクロに観察する必要がある。最も基礎的なミクロな観察は光学顕微鏡観察である。数~数十 μm レベルの観察を行う場合、測定対象と対物レンズのワークディスタンスは1cm以下である。そのため、ADN-EILPs+カーボン材にCWレーザーを照射する実験形態に顕微鏡観察を組み込むのは装置の安全性や配置上難しい。本研究では蛍光顕微鏡に着目した。蛍光顕微鏡は可視光領域の励起光をサンプルに当て、発生する蛍光のみをフィルターを介して抽出し観察する機構を取る。そのため照射光の反射による画像の煩雑化を防ぐことができる。蛍光顕微鏡ではサンプルを励起状態にするため、光学顕微鏡に比べ強い光(メタハライドランプ光)を照射する。そのため、この励起光を弱いレーザー光と模擬することができる。カーボン材は可視光領域では蛍光帯を持たない。ADN-EILPs模擬剤として色素溶液を使用することで、カーボン材と色素溶液は蛍光の有無のコントラストとして顕微鏡画像から識別できる。

以上より、本研究では、色素溶液を用いた色素溶液/カーボン材混合サンプルの蛍光顕微鏡観察を行い、ミクロな物理挙動を観察することで、既往研究より推定された着火原理、つまりはカーボン材のADN-EILPs中への分散性がCWレーザーによる着火性に与える影響の評価を目指した。さらに当該着火法における吸光材の要求項を提案することとした。

2. 実験条件

本研究では蛍光顕微鏡としてKEYENCE製NZ-08を用いた。カーボン材にはカーボンウール(S-210, 大阪ガスケミカル)とグラファイトパウダー(富士フィルム和光純薬)を選定した。ADN-EILPs模擬剤としてローダミン6Gのエタノール溶液(900 mg/L)を使用した。色素溶液とカーボン材を重量比10:1を目安に混合し、その混合サンプルを約3 mg計測セルに取った。その後、蛍光顕微鏡内に設置し、測定を開始した。計測セルに照射されるメタ

ハライドランプの光強度は最大 80 W であった。これは全波長帯の強度の合計値であり、実際にバンドパスフィルタを介してサンプルに照射される励起光はこれよりも低くなる。そこで今回は 80 W 設定条件を出力 100% とし、40%、20%、10% での蛍光顕微鏡観察を行った。サンプルの経時変化は 28 fps で録画した。

3. 実験結果及び考察

Figure 1 にメタハライドランプ 80 W 照射時の各時間における蛍光顕微鏡画像をまとめる。どちらのカーボン材においても、蛍光画像からカーボン材と色素の識別ができた。両者の蛍光画像がぼやけているのはカーボンと検出器間に蛍光溶液が存在しているためと予想される。グラファイト粉の場合、メタハライドランプ照射後、時間経過とともにグラファイト粒子の移動が確認できた。一方、S-210 サンプルの場合、時間経過に関係なく、ほぼカーボン材の位置は変化しなかった。このことから ADN-EILPs+カーボン材混合サンプルの CW レーザ加熱においても、液中分散性の高いカーボン材では容易に移動することが予想された。このカーボン材の液中移動はレーザー光による輻射圧や熱対流に起因すると考えられる。

次に、Figure 1 より移動が観察されたグラファイトパウダーについて、照射強度毎の粒子移動速度を Image J (サンプル数 $n = 10$) を用いて算出した。結果を Figure 2 にまとめる。照射光強度の低下につれ、粒子の移動速度も減少することが分かった。レーザー照射位置と面積を一定と仮定した場合、単位時間当たりに単位粒子に照射されるレーザー光量は粒子移動速度に反比例する。そのため、レーザー強度が強くなると粒子移動は速くなり、単位時間当たりの粒子の加熱量は少なくなる。つまり、一定熱量を得るには単位粒子はレーザー照射位置により長い時間存在している必要がある。故に、液中分散性の高い吸光材と ADN-EILPs の混合体をより高いレーザー強度で加熱したとしても、着火性の改善が難しいことが予想された。

最後に、既往研究結果³⁾及び本研究結果から、吸光材を用いた CW レーザ吸光加熱着火における吸光材の必要条件を次のように提案する。

- (i). 使用する CW レーザ波長に対して高い吸光特性を有する
- (ii). 着火対象サンプルへの添加でサンプルの化学安定性を低下させない
- (iii). 着火対象サンプルが液体である場合、低い液中分散性を持つモルフォロジーである

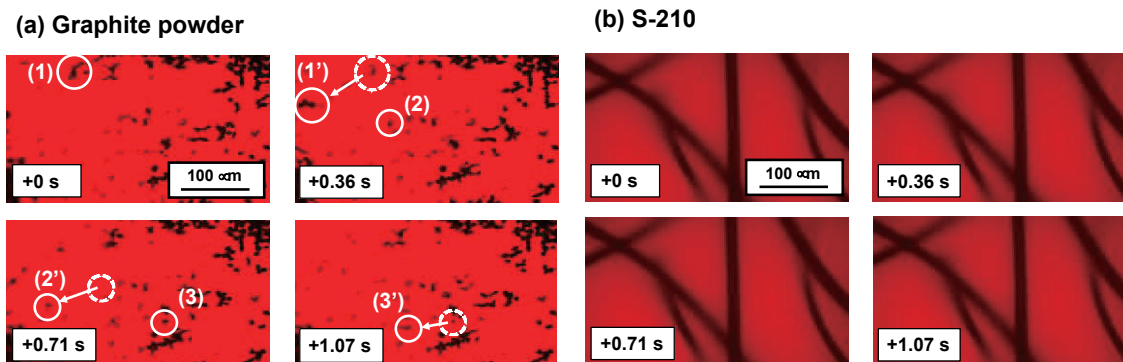


Figure 1. 混合サンプルの蛍光顕微鏡観察画像;(a)グラファイトパウダー, (b)S-210

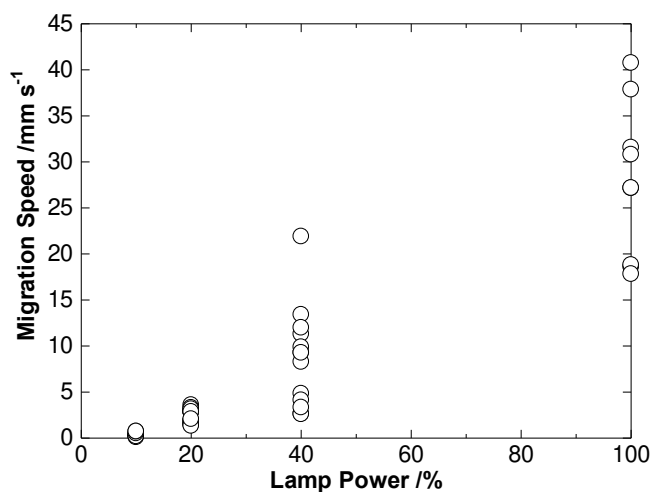


Figure 2. レーザ強度毎のグラファイト粒子移動速度

4. まとめ

本研究では、蛍光顕微鏡を用いた微視的観察により既往研究より予測された“カーボン材の ADN-EILPs 中への分散性が CW レーザによる着火性に与える影響”について実証した。さらに、光強度と液中におけるカーボン材料の移動速度の関係を明らかにし、カーボン材の液中分散性が高い場合、レーザー強度の向上では着火は困難であることを示した。最後に、吸光材を用いた CW レーザ吸光加熱着火における吸光材の必要条件を提案した。

なお、本研究は JSPS 科研費 18J14397 の助成を受けたものである。

引用文献

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, and 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) R. Amrousse, T. Katsumi, Y. Niboshi, N. Azuma, A. Bachar, and K. Hori, Performance and deactivation of Ir-based catalyst during hydroxylammonium nitrate catalytic decomposition, *Appl. Cat. A.*, 452, (2013), pp.64-69.
- 3) N. Itouyama and H. Habu, Continuous-wave Laser Ignition of Non-solvent Ionic Liquids Based on High Energetic Salts with Carbon Additives, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 44, (2019), pp.1107-1118.
- 4) N. Itouyama and H. Habu, Breakdown Ignition of Nonsolvent Ionic Liquid with Double Pulse Laser, *26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, PII-13, (2017).
- 5) N. Itouyama and H. Habu, Investigation for Ignition of ADN-based Ionic Liquid with Visible Pulse Laser, *Transaction of the Japan Society for Aeronautical and Space Science, Aerospace Technology Japan*, 16(3), (2018), pp.291-298.

熱的安定なイオン液体推進剤を着火させる戦略 電解着火の可能性

伊里 友一郎^{*1}, 松下 和樹^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 三宅 淳巳^{*2}

How do thermal stable ionic liquid propellants ignite? Electrolysis is a promising candidate.

IZATO Yu-ichiro^{*1}, MATSUSHITA Kazuki^{*1}, SHIOTA Kento^{*2}, MIYAKE Atsumi^{*2}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide based ionic-liquid propellants have been studied as novel green propellants replacing highly toxic hydrazine-based propellants. These studies have revealed some problems to develop new thrusters using such the new propellants. The fatal point is how to ignite thermally stable ionic liquids. The excellent aspects of highly thermal stability of ionic liquids trade-off the ignitability of propellants. The photolysis and electrolysis reactions are expected to solve the problem, because such reactions have fundamentally different paths from thermal reactions. We investigated the electrolysis reactions of ADN and pyrolysis of ADN and hydrazinium nitrate (HN) mixtures using quantum chemistry approach and detailed kinetic modeling. Deduced ADN can irreversibly decompose to form radicals such as NO₂. ADN/HN mixtures rapidly pyrolyze according to NO₂ chain-branching mechanism. These results support that electrolysis reaction is suitable for ignition of ADN based ionic propellants.

Keywords: Ammonium dinitramide (ADN), Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Electrolysis, ignition

概要

高毒性を有するヒドラジン系化合物を代替する革新的なグリーンプロペラントとして、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とするイオン液体推進剤(EILPs)の研究を行ってきた。その研究過程において、当該 EILPs 実用化に向けた課題についても明確になり、喫緊に着火方法の確立が必要である。EILPs はイオン液体の高い熱安定性が、推進剤としての着火性をトレードオフとして失わせているのである。そこで光や電気化学反応による着火システムに我々は着目した。それらは熱的な化学反応とは反応ルートが全く異なるため、熱的に難着火性の EILPs に関しても着火を誘起することが期待できる。その可能性を検討するため、量子化学計算および詳細反応モデルを用いて、ADN の電解反応経路と ADN/硝酸ヒドラジン(HN)混合溶液の熱分解反応を調査した。その結果、ADN は電氣的に還元されることによって速やかに、かつ不可逆的に分解することが示唆され、電解過程で NO₂ 等のラジカルを生成する。また ADN/HN 溶液は、NO₂ をラジカル担体とする連鎖分岐反応によって瞬間的に熱分解することがわかった。これらは ADN 系イオン液体に関する電解着火方式の実現性を支持する結果である。

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0005

^{*} 2019 年 12 月 2 日受付 (Received December 2, 2019)

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

^{*2} 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

高エネルギー物質研究会では、高毒性のヒドラジン系推進剤を代替する革新的なグリーンプロペラントとして、高エネルギー物質を主剤とするイオン液体推進剤(EILPs)の研究を行ってきた。その研究過程において、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とするいくつかの EILPs 組成は高エネルギー密度、低融点、低蒸気圧、低毒性、高熱安定性を有することが明らかになった[1,2,3]。一方、これら研究開発を通じて EILPs 実装に向けた課題も明確になってきており、喫緊課題は EILPs の着火方式の確立である。EILPs は他の推進剤組成と比較して着火性が低く、既存の着火システムをそのまま適用することができない。これはイオン液体という物質の長所と短所が分からなく結びついた、コインの表と裏ともいえるべき、EILPs 開発における本質的な問題である。EILPs の「イオン液体」性は推進剤を高エネルギー密度かつ低蒸気圧化させ、これによって我々は推進剤を安全かつ簡便に取り扱うことができる。一方、その「イオン液体」性によって、着火させるべき可燃性蒸気が推進剤から容易に発生せず、着火困難になっている。そこで「イオン液体」そのものを反応・分解させる方策が必要となる。しかしイオン液体は熱的に安定であるため、ヒーター等によって反応・分解が開始するまで温度上昇させるには多量のエネルギー投入が必要である。EILPs の着火方式確立には、熱的な方式とは別の戦略が必要となる。

そこでレーザーや電解による非熱的着火システムに我々は着目した。レーザー着火方式は次の 3 つに大別される。I. レーザー加熱, II. レーザー誘起ブレイクダウン, III. 光反応誘起着火である。I は最も実用に近いレーザー着火方式である。しかし高出力レーザーを長時間(ミリ秒)照射する必要があり、熱的に安定な EILPs を着火させるには相当量のエネルギー投入が必要であることは既に述べた。そのためこの戦略ではシステムの巨大化と電力コスト問題を克服できない。II は特に自動車エンジン分野で多く研究されている。しかし、この方式を液体推進剤に適用する場合はブレイクダウンによって推進剤液滴が飛散し、エネルギー効率が著しく低くなると考えられる[4, 5]。よって着火方式として期待できるのは III 光反応誘起着火(+①の併用)であろう。光反応は選択性が高く、光子-分子相互作用に要する時間も短い(フェムト秒)、かつ入射光の強度(光子の量)ではなく波長(光子一つのエネルギー)にのみ依存する。よって小型レーザーやフォトフラッシュでも着火制御が可能となり、省スペース/省電力を達成できる。加えて、光反応は一般的な熱的な化学反応とは全く反応ルートが異なるため、難着火性の EILPs であっても容易に分解させられることが期待できる。Figure 1 中の分子(●●)は、ある特定波長 ν の光(or 電子)を吸収すると Franck-Condon の原理により構造を固定したまま、エネルギー的に励起された上の PES に遷移し、励起分子(☆☆)となる(光励起/増感①)。ここで、Figure 1 の解離エネルギー $\Delta E'$ が負の場合、分子は PES を滑り落ちて分解し、着火反応が開始される(光解離②)。 $\Delta E'$ が正の場合は励起 PES 上の安定構造(★★)まで緩和③し、蛍光放出し基底状態の PES まで失活して分子(○○)となる(失活④)。その際に PES 上の ΔE が ΔE_0 以上なら分子は PES の井戸を超えて熱解離する。

電解着火も次の 3 つに大別されると考える。I. 加熱, II. スパーク点火(絶縁破壊衝撃波)、そして III. 電気反応誘起着火である。レーザー着火と同様に、着火方式として期待できるのは III 電気反応誘起着火(+I の併用)であろう。電気化学反応も選択性制御が期待でき、一般的な熱的な化学反応とは反応ルートが異なるため、熱的に難着火性の EILPs であっても容易に分解させられることが期待できる。(基本的な考え方は光反応誘起着火と同様)。加えて EILPs はイオン性であるため電気導電性があり、電解システムとも高相性がよい。そこで我々は電解着火システムに着目し、研究を開始することにした。電気化学反応は物質の電気化学物性と励起方法に大きく依存するため、EILPs ごとの電気化学特性の把握とその着火反応過程の理解が急務となる。

本稿は、電解着火の実現性について検討するため、量子化学計算を用いた ADN の電解反応経路の予

測およびヒドラジン化合物である硝酸ヒドラジンと ADN の混合液体に関する詳細反応シミュレーションの結果について報告する。

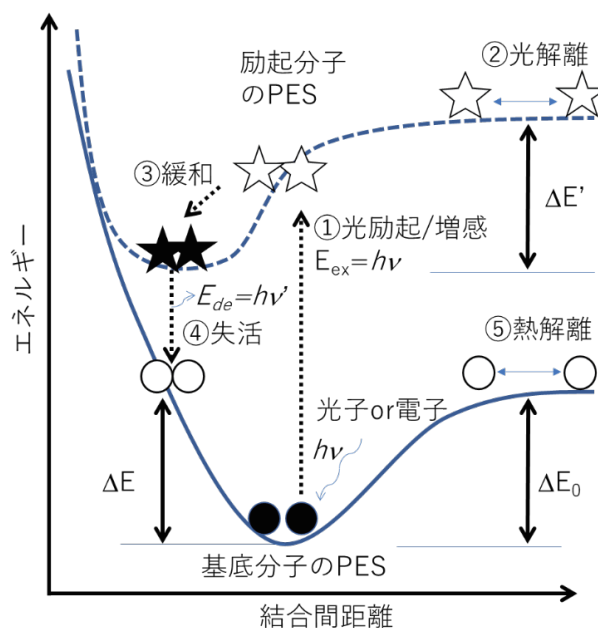


Figure 1. 光励起反応の仕組み

2. 計算

2.1 量子化学計算

量子化学計算は Gaussian 16 rev. B 01 [6]を用いた。計算レベル ω B97X-D[7]/6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent=dms0, SMD[8])により構造最適化と振動解析を行った。振動および ZPE スケール因子はそれぞれ 0.950 と 0.975 を用いた(Alecu ら[9]の方法より計算)。ここで、空洞サイズは UFF 半径をベースに静電ファクター α を 1.2 とした。続いて G4[10]// ω B97X-D/SCRF=(solvent=dms0, SMD)法を用いて電子エネルギーを計算した。ギブズエネルギー算出は、G4// ω B97X-D 法により求めた電子エネルギーを ω B97X-D/6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent=dms0, SMD)で求めた振動解析結果で補正して求めた。

2.2 詳細反応シミュレーション

ADN と硝酸ヒドラジン(HN)の混合液に関する詳細反応シミュレーションを行った。詳細反応モデルは YNU-L2.1 model [11]と YNU-LH1.0 model [12]をマージして使用した。計算は CHEMKIN-PRO [12]を使用した。体積一定、断熱条件下の予混合容器内にて、ADN/HN = 1:1 (mol ratio), 温度範囲 363-623 K を 10 K/min で昇温した際の反応と熱挙動をシミュレーションした。

3. 結果と考察

3.1 量子化学計算を用いた電解反応経路解析

Figure 1 はジニトラミド酸($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, DN^-)の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線である。還元励起されたジニトラミド酸(DN^{2-*})の安定化エネルギーは、基底状態の DN^{2-} の分解活性化エネルギーよりも大きい。加えて、分解反応は多量の発熱反応である。すなわち、電気的に還元された DN^{2-} は速やかに不可逆的に分解する(Scheme 1)ことが予想できる。

Scheme 1.

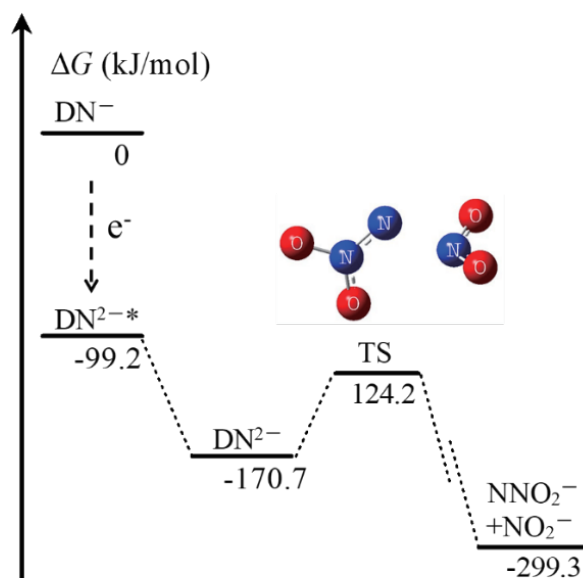
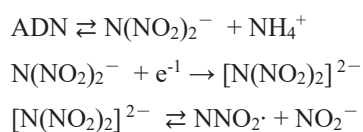
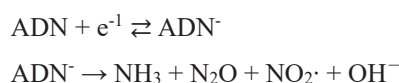


Figure 2. ジニトラミド酸($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, DN^-)の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線

Figure 2 は ADN 分子の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線である。ADN はいくつかの配座異性体が存在するが、今回は代表的な一つ($\text{NH}_4\text{-ON}(\text{O})\text{NNO}_2$)を例に考察する。ジニトラミド酸と同様に還元励起された ADN^{2-*} の安定化エネルギーは、基底状態の ADN^- の分解エネルギーよりも大きく、分解反応は多量の発熱反応である。すなわち、還元された ADN は速やかに不可逆的に分解する(Scheme 2)ことが予想できる。

Scheme 2.



Scheme 1 および Scheme 2 より ADN は電解によって反応性の高いラジカル種(OH や NO_2)を生成することが予測された。これらラジカル種、特に NO_2 と反応性が高い化合物を ADN に添加することによっ

て、電解によって速やかに後続反応を促進させられることが予測できる。

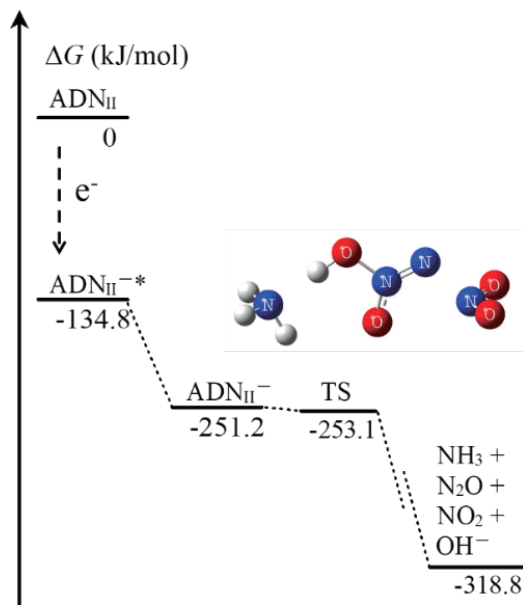


Figure 3. ADN の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線

3.2 詳細反応シミュレーションを用いた ADN/HN(イオン)液体の分解挙動シミュレーション

ヒドラジンおよびその誘導体類は、四酸化二窒素(N_2O_4)との混合により自着火(Hypergolic)することが知られており、2液式推進剤の代表的な組成である。その自着火メカニズムは、ヒドラジン分子中の水素を、四酸化二窒素の分解によって生成する NO_2 が次々と引き抜くことによって、ヒドラジンから化学的に安定な窒素が生成し、それに伴い多量の反応熱が放出されることによる[14]。すなわちヒドラジンは NO_2 によって容易に攻撃されることを意味する。 NO_2 は ADN の代表的な初期分解生成物であり(電解による生成物でもある)、これによって攻撃を受けやすい物質を混合することで ADN 系イオン液体の反応性を調節できることがわかっている[15]。

以上のことを踏まえて、我々は ADN と硝酸ヒドラジン(HN)の混合溶液に着目し、その分解挙動に関する詳細反応シミュレーションを行った。YNU-L2.1 model は ADN の熱分解をよく再現することが既に示されており[9]、信頼性の高いシミュレーションが可能と考えられる。Figure 4 は ADN/HN 混合溶液を 10 K/min で昇温した際の熱流束をシミュレーションした結果である。約 410 K において鋭い発熱ピーク(約 650 W/g)をもつことがわかる。ADN の熱流束形状と比較するとその発熱速度の大きさがよくわかる。反応経路を解析した結果、Scheme 3 に示す一連の反応が進行していることがわかった。ADN の分解で生じた NO_2 がヒドラジンを攻撃し、HONO を生成する。HONO は ADN の分解生成物であり硝酸ヒドラジンの酸塩基解離物である HNO_3 と速やかに反応し *trans*-ONONO₂ を生成する。*trans*-ONONO₂ は熱分解して 2 つの NO_2 を生成し、 NO_2 が増殖する(NO_2 をラジカル担体とする連鎖分岐反応)。生成した NO_2 は次々とヒドラジンを攻撃し、化学的に安定な窒素まで反応が進行し、多量の熱が放出される。 $(\text{N}_2\text{H}_4(\text{L}) + 4\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + \text{HONO}(\text{g}) + 503.83 \text{ kJ})$

量子化学計算より電解によって ADN は NO_2 を生成することが予測された。本シミュレーションにより ADN/HN の熱分解過程において NO_2 がヒドラジンを攻撃しつつ、連鎖分岐反応によって増殖することが示された。以上を総合すると、ADN/HN 混合溶液は電解によって、速やかに着火へ誘導できる可能

性があると考えられる。なお硝酸ヒドラジン中のヒドラジンは毒性があるが、イオン液体化させることで揮発性を抑えられ、比較的に安全に取り扱えると考えられる。

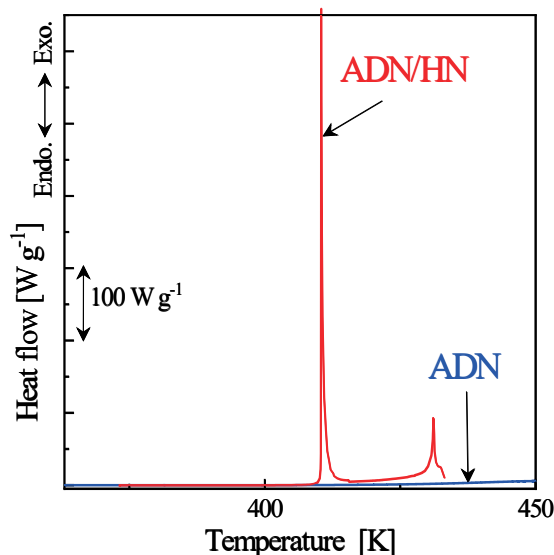
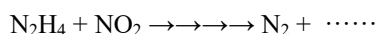
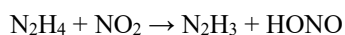
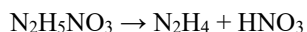


Figure 4. ADN/HN の熱分解挙動(昇温速度 10K/min)

Scheme 3.



4. まとめ

ADN 系 EILPs の実用に向けて、高安定性のイオン液体を確実に着火させる方法を確立する必要がある。その着火方法の有力候補として光反応や電解を利用した方式への期待を述べた。その上で、ADN の電解着火の実現性を検討するために、量子化学計算を用いた ADN の電解反応経路検討および ADN/硝酸ヒドラジン混合系の詳細反応シミュレーションを用いた反応解析を行った。ADN は電氣的に還元されることによって速やかに、かつ不可逆的に分解し、その過程で NO_2 等のラジカルを生成する。ADN/硝酸ヒドラジン混合系の熱分解シミュレーションより、ADN の初期分解物である NO_2 がヒドラジンを攻撃することで、急速に発熱分解することがわかった。以上より、ADN/硝酸ヒドラジン系イオン液体を調整することで、電解によって NO_2 を生成させ、その NO_2 をラジカル担体とした着火反応が誘起できると期待できる。ADN と硝酸ヒドラジン系化合物から構成されるイオン液体に関するさらなる研究が必要である。

参考文献

- 1) 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試製と熱挙動解析, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004 (2017), pp.33-39.
- 2) 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 野田賢, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤およびレーザー一点火を用いた次世代スラスタの研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-18-006 (2018), pp.1-10.
- 3) K. Shiota, H. M. Itakura, Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, and A. Miyake, Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Technol. Energ. Mater.* 79 (2018) pp.137-141.
- 4) 伊東山登, 羽生宏人, ADN を基剤とした非溶媒系イオン液体のパルスレーザー一点火検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR16-006 (2017), pp. 21-29.
- 5) N. Itouyama and H. Habu, Investigating for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, 2017-a-34 (2017).
- 6) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, H. P. Hratchian et al. Gaussian 16, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2016)
- 7) J. D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) pp.6615-6620.
- 8) A. V. Marenich, J. C. Cramer, D. G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of The Solvent Defined by The Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113 (2009) pp.6378-6396.
- 9) I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained From Electronic Model Chemistries. *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) pp.2872-2887.
- 10) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) pp.084108.
- 11) Y. Izato, A. Miyake, Detailed kinetic model for ammonium dinitramide decomposition, *Combust. Flame*, 198 (2018) 222-229.
- 12) 伊里友一朗, 三宅淳巳, ヒドラジン/四酸化二窒素の液相反応における詳細反応モデル, 第 56 回燃焼シンポジウム講演予稿集, P128 (2017) 大阪.
- 13) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, K. V. Puduppakkam, CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).
- 14) Y. Daimon, H. Terashima, and M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ Gas Mixtures, *J. Propul. Power*, 30 (2014) pp.707-716.
- 15) K. Shiota, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Reactivity analysis of ammonium dinitramide binary mixtures based on ab initio calculations and thermal analysis, *J. Therm. Anal. Carolim.* online first (2019) DOI: 10.1007/s10973-019-08557-2.

電解着火システムの開発に向けたアンモニウムジニトラミドの 電解反応解析

松下 和樹^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 伊里 友一朗^{*1}, 羽生 宏人^{*2,3}, 三宅 淳巳^{*2}

Electrochemical analysis for electrolytic reaction of ammonium dinitramide toward the development of electrolytic ignition system

MATSUSHITA Kazuki^{*1}, SHIOTA Kento^{*2}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2},
HABU Hiroto ^{*2,3}, MIYAKE Atsumi^{*2}

ABSTRACT

Our group has researched energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on ammonium dinitramide (ADN) as the common monopropellants. EILPs based on ADN are eutectic mixtures of ADN. They have the advantages of high specific impulse, low melting point and low toxicity as compared to hydrazine. On the other hand, they have high viscosity and low vapor pressure. Consequently, it is difficult to spray liquid and ignitable gases for combustion. Therefore, we investigated electrolytic ignition as an alternate ignition method. Electrolytic ignition electrolyzes propellants and causes the decomposed gases to react spontaneously. The aim of this study is to analyze electrolysis system for EILPs based on ADN by using cyclic voltammetry, spectroscopy and electric analysis. The result supported the possibility of electrolysis in the range of reduction and contribute to the development for electrolytic ignition.

Keywords: Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Ammonium dinitramide, Electrolytic ignition

概 要

我々の研究グループでは、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤として、共融現象を利用したイオン液体系推進剤(ADN系 EILPs)の研究を行ってきた。ADN系 EILPsは高比推力、低融点、低毒性である一方で、低蒸気圧による難着火性が課題となる。そこで、新規着火手法として電解着火に着目した。電解着火は推進剤を電気分解させ、生成したガスに反応を誘起させ燃焼させる着火手法である。本研究は ADN系 EILPsの主剤である ADNの電解反応解析を目的とし、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定および分光-電気化学同時測定を実施した。その結果、還元域において ADNの電解可能性を明らかにし、電解着火の実現に資する知見が得られた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0006

* 2019年12月2日受付 (Received December 2, 2019)

^{*1} 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)

^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. はじめに

現行のスラスタ用推進剤であるヒドラジン系一液式推進剤の代替として、ADN を主剤とした高エネルギーイオン液体推進剤(ADN 系 EILPs)が期待される。ADN 系 EILPs は高エネルギー密度、低融点、低毒性であり、構成成分や組成に応じて推進剤の融点や比推力等のデザインが可能である^{1,2)}。一方で、低蒸気圧による難着火性が課題であり、推進剤の着火に必要な可燃性ガスが容易に発生しない。また、イオン液体は熱安定性が高く、分解や反応には多量のエネルギーが必要である。これらの課題解決には加熱以外の着火方式が望まれる。

本研究では ADN 系 EILPs の新規着火手法として電解着火に着目した。電解着火は図 1 のように推進剤を電気分解させ、生成したガスに反応を誘起させ燃焼させる着火手法である。電解着火させるためには、推進剤の電気化学特性および生成物等を把握する必要がある。

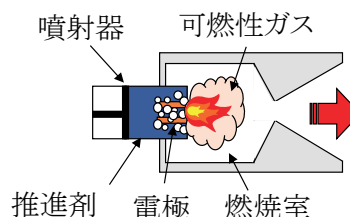


図 1 電解着火のイメージ

既往研究³⁻⁶⁾では、硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)水溶液を電気分解によりガス化させる研究が報告されている。一方で電解着火にまで至った例はなく、電解着火しない原因として水が HAN の電気分解の進行を阻害するためだと考えられる。なぜなら、水の電解反応により生成した H^+ が HAN に寄与することで、HAN の電解反応が開始するからである。そこで、本研究は ADN 系 EILPs のような非水溶液を対象とした電解着火に着目した。ADN 系 EILPs を対象にした電解着火を成功させるためには、全体の反応を支配する ADN の電解反応を把握する必要がある。本研究では ADN 系 EILPs の主剤である ADN の電解反応解析を目的とし、初めにサイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、ADN の電気化学特性を取得した。次に、CV 測定から取得した電気化学特性において、分光-電気化学同時測定を行い、ADN の電解可能性を把握した。

2. 実験方法

2.1 ADN の電気化学特性の取得

本実験では電気化学特性の一つである酸化還元電位の取得のため、CV 測定を実施した。電気化学アナライザーはビー・エー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルトを使用し、作用電極として白金電極(ϕ 6 mm)、カウンター電極として白金電極(ϕ 0.5 mm, 高さ 57 mm)、参照電極として Ag/Ag^+ 電極を組み合わせた三電極方式を取った。図 2 に CV 測定実験の概要図を示す。試料は細谷火工製の ADN と富士フィルム和光純薬社製のジメチルスルホキシド(DMSO)により調製した 2 mM ADN 溶液を使用した。試料をサンプルバイアルに約 3 mL 投入し、サンプルバイアル内の測定雰囲気 Ar, 初期温度を 21 °C とした。測定範囲は -2.5 V ~ -1.5 V, 電位の走査速度は 50 mV s⁻¹ と設定し、正の電流方向を還元電流とした。

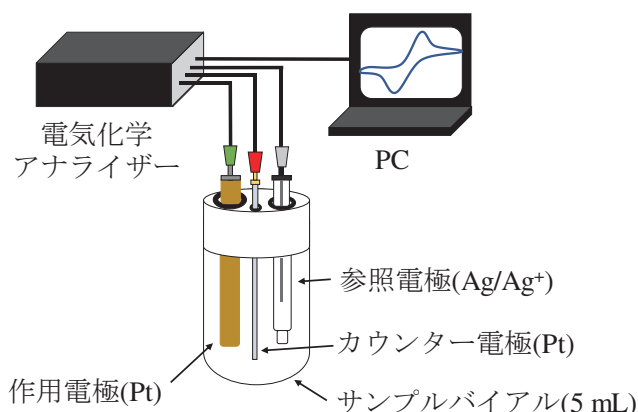


図 2 CV 測定の実験装置図

2.2 ADN の電解反応解析

本実験では ADN の電解反応を解析するため、分光-電気化学測定の一つであるアンペロメトリー測定および紫外可視分光分析を実施した。電気化学アナライザーは項 2.1 と同様にビー・イー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルト、紫外可視分光分析はビー・イー・エス社製の SEC2020 スペクトロメーターシステムを使用した。また、作用電極として 80 メッシュの白金電極(縦 6 mm, 横 8 mm), カウンター電極として白金電極(ϕ 0.5 mm, 高さ 57 mm), 参照電極として Ag/Ag⁺電極を組み合わせた三電極方式を取った。図 3 にアンペロメトリー測定および紫外可視分光分析の概要図を示す。試料は項 2.1 と同様に 2 mM ADN 溶液を使用し、光路長 1.0 mm の石英セルへ投入した。測定電位は CV 結果により取得した電位とし、測定時間は 20 分間、測定間隔は 1 秒とした。また積算時間は 100 ms, 測定波長域は 200 ~ 600 nm とし、石英セル内の雰囲気は Ar, 初期温度は 21 °C とした。

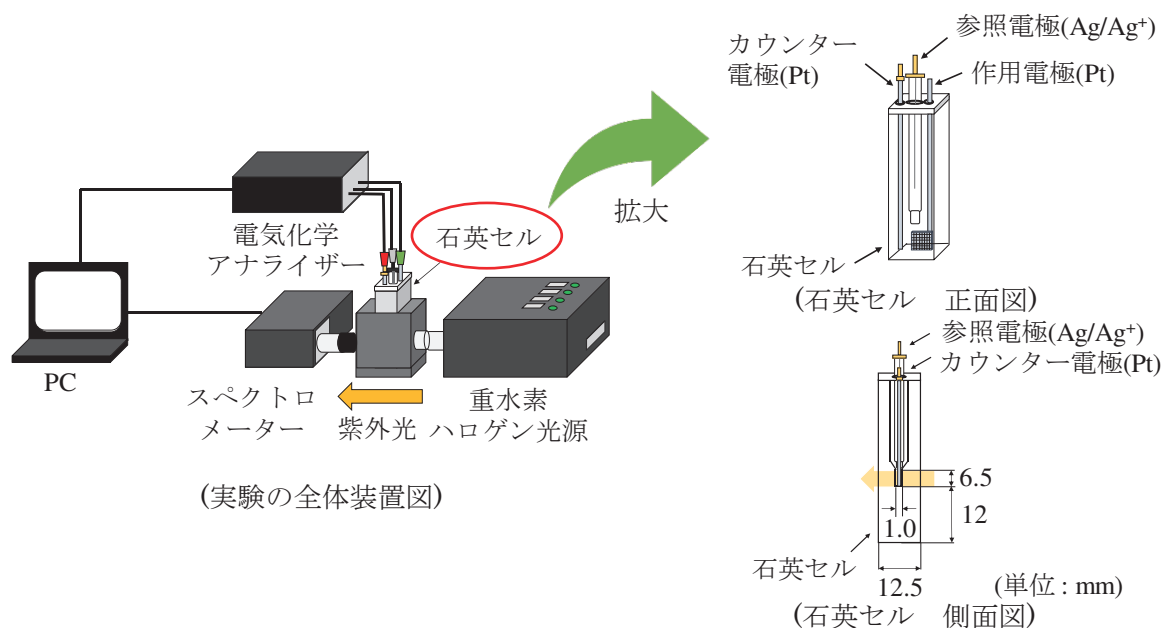


図 3 アンペロメトリー測定および紫外可視分光分析の実験装置図

3. 結果・考察

3.1 ADN の電気化学特性の取得

走査速度 50, 100 mV s^{-1} における 2 mM ADN 溶液と 50 mV s^{-1} における DMSO の CV 結果を図 4 に示す. +1.5 V から -2.5 V へ電位を走査した際, DMSO は酸化還元ピークが観測されなかったのに対し, 2 mM ADN 溶液は -1.0 V に 1 つの酸化ピークおよび -0.7 V, -1.6 V に 2 つの還元ピークが観測された. この結果から, 電極表面において DMSO は電子移動による酸化還元反応に関与せず, ADN のみに由来する 2 種類の還元反応および 1 種類の酸化反応が起きていることが分かった. また, 電位走査速度を 100 mV s^{-1} へ上げた際, 50 mV s^{-1} における -0.7 V と -1.6 V の還元ピークは負の電位方向, -1.0 V の酸化ピークは正の電位方向へ移動したことから, ADN の電解反応は電極表面における電荷移動速度よりも電極表面から溶液バルクへ移動する物質輸送速度の方が速くなり, 非可逆的に反応が進行することが示唆された.

3.2 ADN の電解反応解析

CV 測定により得られた中で電流ピークが最も大きな -1.6 V において, 定電位分解を行った際の紫外スペクトルを図 5 に示す. 紫外可視分光分析の結果, 2 mM ADN 溶液吸収スペクトルは 284 nm と 340 nm において観測された. 284 nm の吸収スペクトルに関しては, 既往報告⁷⁾より ADN に由来する吸収であると推測される. -1.6 V において 284 nm の吸光度が減少した結果から, 電極表面上で ADN 量が減少し, ADN は -1.6 V において分解することが示唆された.

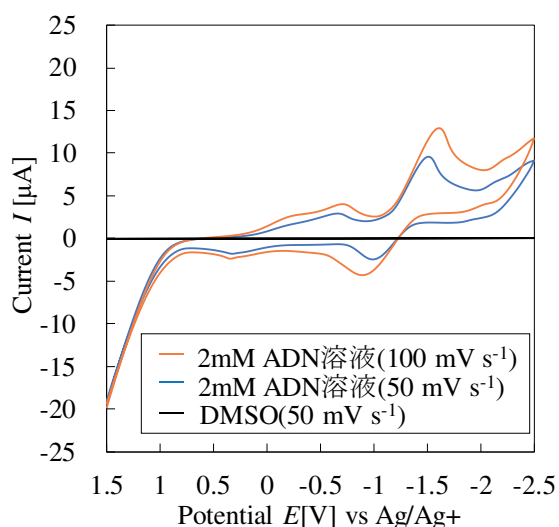


図 4 2 mM ADN 溶液の CV 曲線

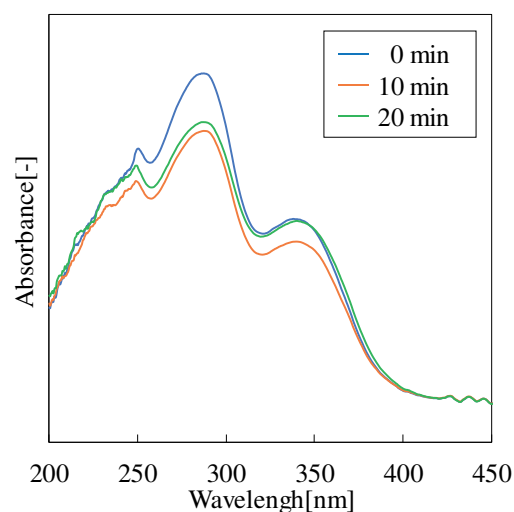
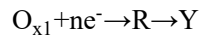


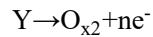
図 5 ADN 溶液の紫外スペクトル(-1.6 V)

以上の得られた情報から、還元域および酸化域における ADN の電解反応を整理する。まず還元域の-0.7 V および-1.6 V に関して ADN は非可逆的に後続反応をし、かつ-1.6 V において ADN が分解すると示唆されたことから、-0.7 V において ADN の酸化体 O_{x1} が電子 ne^- を授受して還元体 R となり、-1.6 V において還元体 R が分解物 Y へ分解することが予想される。また、既往研究⁸⁾より ADN 分子やジニトラミドイオン($N(NO_2)_2^-$, DN^-)の電解反応が還元域で起こると示唆されたことから、酸化体 O_{x1} は ADN や DN^- 、還元体 R は DN^{2-} や ADN^- である可能性が高い。次に酸化域の-1.0 V に関して、-1.6 V で還元された分解物 Y が電子 ne^- を放出して酸化体 O_{x2} になることが予想される。

[還元域]



[酸化域]



4. まとめと今後の展望

本研究では ADN 系 EILPs の主剤である ADN の電解反応解析を目的とし、ADN の電気化学特性を取得するために CV 測定と分光-電気化学同時測定を実施した。その結果、-1.6 V では ADN に由来する 284 nm の吸光度が減少したため、ADN の分解が起きたことが示唆された。これより、還元域に印加電圧をかけると ADN は分解することが示唆された。今後は ADN の電解前後による化学種の変化や電解後の生成ガス種を特定し、ADN の電解メカニズムを把握すると共に、電解着火させるのに必要な条件を検討する予定である。

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. Tech. Energ. Mater.*, 78, (2017), pp.65-70
- 2) Y. Ide, T Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, *Procedia Eng.*, 99, (2015), pp.332-337
- 3) W. S. Chai, J. Chin, K. H. Cheah, K. S. Koh, T. F.W. K. Chik, Calorimetric study on electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) ternary mixtures, *Acta Astronaut.*, Available online 5, (2019), pp.1-15
- 4) P. Khare, V. Yang, H. Meng, G. A. Risha, R. A. Yetter, Thermal and electrolytic decomposition and ignition of HAN-water solutions, *Combust. Sci. Technol.*, 187, (2015), pp.1065-1078
- 5) W. S. Chai, K. H. Cheah, K. S. Koh, J. Chin, T. F. W. K. Chik, Parametric studies of electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) energetic ionic liquid in microreactor using image processing technique, *Chem. Eng. J.*, 296, (2016), pp.19-27
- 6) Y. Yu, M. Li, Y. Zhou, X. Lu, Y. Pan, Study on electrical ignition and micro-explosion properties of HAN-based monopropellant droplet, *Front. Energy Power Eng. China*, 4, (2010), pp.430-435
- 7) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energ. Mater.*, 18, (2000), pp.123-138
- 8) 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)

AP/HTPB 系コンポジット推進薬スラリーにおける 動的粘弾性と粒子間隙パラメータの関係

竹下 雅人*¹, 寺嶋 寛成*², 岩崎 祥大*³, 羽生 宏人*³, 山口 聡一朗*¹

Relation between the dynamic viscoelasticity and gap parameter of AP/HTPB composite propellant slurry

TAKESHITA Masato*¹, TERASHIMA Kansei*², IWASAKI Akihiro*³, HABU Hiroto*³, YAMAGUCHI Soichiro*¹

ABSTRACT

We propose the gap parameter γ between AP particles for viscoelasticity analysis in AP/HTPB composite propellant slurry. When the particle-gap γ of the AP particles was narrowed by increasing the amount of oxidant, the dynamic viscoelasticity and the shape-retaining property changed deeply at around $\gamma = 0.5$. This result suggests the possibility that the dense particulate structure of the AP particles greatly contributes to the rheology of the entire slurry.

Keywords: AP/HTPB, composite propellant, rheology, slurry, viscoelasticity

概要

AP/HTPB コンポジット推進薬スラリーの粘弾性評価のために粒子間隙パラメータ γ を導入する。酸化剤の配合比を増やして AP 粒子の粒子間隙 γ を狭くすると、 $\gamma = 0.5$ 前後においてスラリーの動的粘弾性や形状保持性が大きく変化した。この実験結果から AP 粒子の稠密な粒子構造体が推進薬全体のレオロジー特性に大きく影響を及ぼす可能性が示唆される。

1. 緒言

AP/HTPB コンポジット推進薬はその製造工程において推進薬スラリーの流動特性を適切な範囲内に収めなければならない。この固体推進薬は、主燃料である粘結剤の末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)に酸化剤粉末の過塩素酸アンモニウム(AP)粒子や助燃剤のアルミニウム粉末を高濃度配合して均一になるように混合攪拌(捏和)し、その生成物である高粘性流動体の推進薬スラリーを熱硬化して作られる。推進薬製造には硬化注型後の燃焼特性や機械的性能の他に、スラリー状態における粘性や濡れ性、粒子分散の均一性や混入気泡の脱気など、様々な条件を満たすことが求められる。特にモータケースへ注型可能な流動特性を確保しなければならず、その限界付近まで酸化剤充填率を高めているが、化学量論比から見ると現在の推進薬組成比は燃料過多に偏っており、ロケットモータ高性能化の伸びしろを残している。スラリーの流動特性は捏和に要する仕事量や捏和時間を左右し、推進薬の生産能力や製造コストに直結するが、過度の強力な剪断攪拌は粒度分布や粘弾性、製造上の安全性に影響を及ぼし得る。こうした様々

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0007

* 2019 年 12 月 2 日受付 (Received December 2, 2019)

*¹ 関西大学 システム理工学部 物理・応用物理学科
(Department of Pure and Applied Physics, Faculty of Engineering Science, Kansai University)

*² 関西大学大学院 理工学研究科 システム理工学専攻
(Engineering Science Major, Graduate School of Science and Engineering, Kansai University)

*³ 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

な条件を高い水準で満たしつつ、安全性や製造コストを十分考慮した高性能ロケットモータの製造工程が求められる。熟練した技術と経験を持つ優れた技術者によって推進薬の製造現場が支えられているが、宇宙産業における国際競争力に優れた固体ロケットモータを安価に大量生産するには、技術者個人の勘や経験に頼らない製造工程の標準化が1つの大きな課題であると考えられる。

捏和の際に推進薬スラリーが示す多様で特徴的な物性を定性的に理解したい。捏和途中の推進薬スラリー内では、部分的な粘度や濡れ性の変化、粒子配列や粒子配向、粒塊や空隙・気泡混入など、多様な状態が混在している。推進薬組成比や粒径・粒子形状・温度など様々な実験条件パラメータに対する測定結果や流動解析に基づく先行研究によって推進薬スラリーの物性データベースが構築されてきた。実際に捏和を行うと、推進薬材料の投入順序や攪拌方法によって推進薬スラリーの流動性や濡れ性の発現に顕著な差が生じ、その組合せ次第では手作業では捏和を完了できない等、初期条件だけではうまく説明が付かない状況がたびたび起こる。こうした特徴的な物性を詳しく分析するため、X線CT装置を用いて1 μm サイズの空間スケールで粒子分散や粒子間隙の研究を現在進めている。そうした中でスラリーから湿潤粉体までの異なる領域にわたって推進薬スラリーの物性を良く捉える定量的指標を新しく考案する必要性が生じてきた。

本研究では、酸化剤の粒子間隙に注目した物理パラメータ γ を新しく導入し、これを用いて推進薬スラリーの流動特性について系統的に分析を行っている。工業用 X 線 CT 装置を併用して推進薬内部における酸化剤の粒子間隙や充填構造を直接撮像し、捏和途中に現れる推進薬スラリーの特徴的な物性について粒子間隙と充填構造からその仕組みを明らかにしたい。本報告書では単一粒径からなる推進薬スラリーにおいて異なる粒子間隙パラメータ γ に対する損失弾性率と貯蔵弾性率、スラリーの形状保持性(粘結力と自重の均衡)の測定結果について報告する。

2. 酸化剤粒子の粒子間隙パラメータ γ の導入

推進薬スラリーが示す多様な流動特性を分析するにあたり、酸化剤粒子の粒子間隙と充填構造の様子をまとめて表すことを目的として、以下に述べる粒子間隙パラメータ γ を新しく導入する。図1は、複数粒径の酸化剤を含む推進薬スラリーの内部において、異なる粒径 D, d ($D \leq d$) の酸化剤粒子が浮遊している状態を表す。分かり易く理解するために、これらの酸化剤粒子は全て球形であり、その球中心は同一の平面上のみを移動できるものとする。大径粒子について平均粒子間距離を L 、粒子間隙を w とする。小径粒子がこの粒子間隙を目詰まりすることなく通過できる条件は

$$w = L - D > d. \quad (1)$$

と表される。(1)式より、平均粒子間距離 L を2つの粒径の和 $D + d$ で規格化した無次元量を粒子間隙パラメータ γ として定義すると、小径粒子が目詰まりせずに通過できる条件は、(2)式のように表される。

$$\gamma \equiv \frac{L}{D + d} > 1. \quad (2)$$

推進薬スラリーが単一粒径の酸化剤でのみ構成される場合、 $D = d$ として扱う。複数の粒径が混在する場

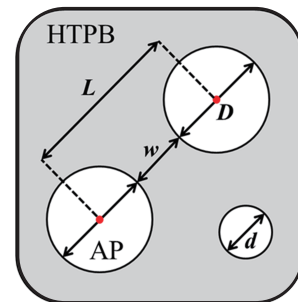


図1. 粒子間隙の2次元断面図

合、各組合せにおいて γ 値をそれぞれ計算する。大径粒子の平均粒子間距離 L は、体積 V の推進薬スラリーに含まれる大径粒子の総粒子数 N から求められる。 V/N は1個の大径粒子が占める空間の平均体積とみなせるので、その立方根を平均粒子間距離 L として換算する。

$$L = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad (3)$$

図1に示される粒子間隙の2次元的な描像では、 $\gamma = 1$ を閾値として分散媒中に浮遊粒子が点在する希薄スラリーから、粒子間の物理的干渉が生じる高濃度スラリーへ状態が移ると予想される。3次元的な描像で考えると、小径粒子が図1の平面から少し離れることで粒子間隙の最狭部を回避し迂回すれば、 γ が1より少し小さい値であっても小径粒子が粒子間隙に目詰まりすることなく通過できる。大径粒子の粒子数密度が大きくなって粒子間隙がさらに狭くなると、ちょうど $\gamma = 0.5$ において大径粒子による粒子構造体(単純立方格子に相当)が初めて形成されて、近傍にある大径粒子同士が次々と接するようになる。このとき小径粒子は粒子構造体のごく狭い隙間(格子間位置に相当)しか通過できず、小径粒子の粒径がこの隙間の幅よりも大きい場合、目詰まりを起こしてスラリー全体が流動性を急速に失い、 $\gamma = 0.5$ を閾値として高濃度スラリーから湿潤粉体へ状態が移ると予想される。このように無次元化された粒子間隙パラメータを指標として、希薄スラリーから湿潤粉体に至る幅広い領域にわたって推進薬スラリーの物性を的確に把握し、将来における酸化剤の高濃度充填化や宇宙輸送の各目的に応じて燃焼特性や機械的性能をコントロールする等、より高度な推進薬の設計開発にも活かしたいと考えている。

3. 異なる粒子間隙 γ に対する推進薬スラリーの形状保持性

3.1 粒径 $400\ \mu\text{m}$ のKClを用いた模擬推進薬の形状保持性

$\gamma = 0.5$ という閾値において模擬推進薬の形状保持性が急激に変化した。X線CT装置や実験上の安全性を考慮して、過塩素酸アンモニウム(AP)の代用として塩化カリウム(KCl)を用いた。KClはAPと同様に無機塩でありHTPBとの結合性が似通っている、質量密度がほぼ等しいことが特長である。(AP: $1.95\ \text{g/cm}^3$, KCl: $1.99\ \text{g/cm}^3$)。可能な限りKCl粒子の粒径を揃えるため、目開きが $425\ \mu\text{m}$ の篩と $355\ \mu\text{m}$ の篩を用いて粒径 $390 \pm 35\ \mu\text{m}$ の範囲にあるKCl粒子を抽出し、本報告書では呼び径 $400\ \mu\text{m}$ とする。室温 $20\ ^\circ\text{C}$ において、HTPBとKClの配合比を変化させ、 $\gamma = 0.48, 0.50, 0.52, 0.54$ の4種類の模擬推進薬を作製した。図2に模擬推新薬を作製した直後の写真と、作製して10分経過した後の模擬推進薬の写真を示す。 $\gamma = 0.48$ のサンプルは作製した直後の形状を保持したままであった。 $\gamma = 0.5$ のサンプルも同じく形状は変化しなかったが、表面に濡れ性や光沢が現れた。 $\gamma = 0.52$ のサンプルでは作製した直後は形を保っていたが、10分後には流れて容器に広がった。 $\gamma = 0.54$ のサンプルは作製した直後から流れ出し、10分後には同様に容器に広がった。図2のように $\gamma = 0.50$ という値を境に模擬推進薬の形状保持性や物理的性質は急激に変化した。 $\gamma = 0.02$ の変化は粒子間隙でいうとわずか $16\ \mu\text{m}$ の変化である。






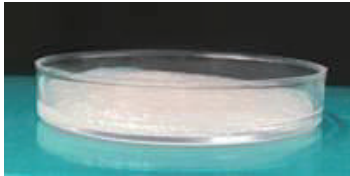
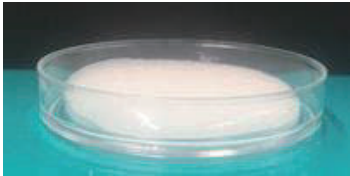
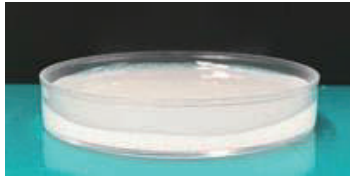
	作製した直後の模擬推進薬	10分経過した後の模擬推進薬
$\gamma=0.48$		
$\gamma=0.50$		
$\gamma=0.52$		
$\gamma=0.54$		

図 2. 異なる γ 値に対する模擬推進薬の写真

3.2 粒径 $100\ \mu\text{m}$ の KCl を用いた模擬推進薬の形状保持性

$100\ \mu\text{m}$ の KCl を用いた模擬推進薬においてもわずかな γ 値の変化に対して形状保持性は急激に変化した。 $100\ \mu\text{m}$ の KCl を集めるために、目開きが $90\ \mu\text{m}$ の篩と $106\ \mu\text{m}$ の篩を用いて粒径 $98\pm 8\ \mu\text{m}$ の範囲にある KCl 粒子を抽出して呼び径 $100\ \mu\text{m}$ とする。 図 3 に $\gamma = 0.46, 0.48, 0.50, 0.52$ の 4 種類の模擬推進薬の写真を示す。 $\gamma = 0.46$ 及び $\gamma = 0.48$ の模擬推進薬は表面に濡れ性や光沢が無く、触るとパサパサした感触であった。 $\gamma = 0.50$ 及び $\gamma = 0.52$ のサンプルは表面に光沢や濡れ性が現れ、 $400\ \mu\text{m}$ の模擬推進薬と同様に $\gamma = 0.50$ という値を境に物理特性が大きく変化した。 いずれのサンプルにおいても 10 分後の形状にほとんど変化はなかった。 $100\ \mu\text{m}$ のサンプルが流れなかった理由として、粒子の粒径が小さくなることで全体として表面積が大きくなる。 これにより粒子にまとわりつく HTPB が多くなり、自由に流動できる液が少なくなるためであると推察される。

図 3. $100\ \mu\text{m}$ の KCl を用いた模擬推進薬の形状保持性

4. 推進薬スラリーの粘弾性測定実験

4.1 レオメーターを用いた動的粘弾測定法

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS III (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製) を用いて模擬推進薬の粘弾性を測定した。スラリーの粘弾性は動的振動による複素弾性率から測定される。図4に動的粘弾性測定イメージ図を示す。

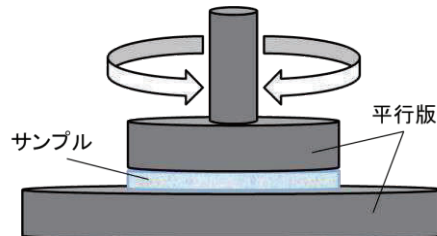


図4. 動的粘弾性測定法

まず、測定対象のサンプルを平行版で挟み込む。サンプルに正弦的な歪み ε を ω Hz の周波数でかけた時、正弦的な応答 σ が位相差 δ だけずれて現れる。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (5)$$

もし測定対象物が粘弾性体の場合、位相差 δ は 0 から $\pi/2$ の値をとる。測定対象物が粘性体の場合、位相差 δ は $\pi/2$ に等しく、弾性体の場合は 0 となる。複素弾性率 G^* は次のように表される。

$$G^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad (6)$$

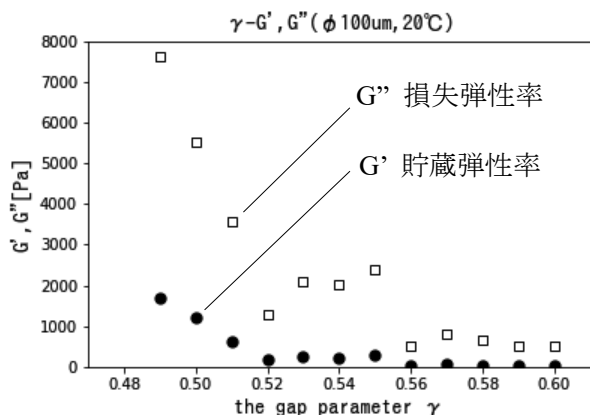
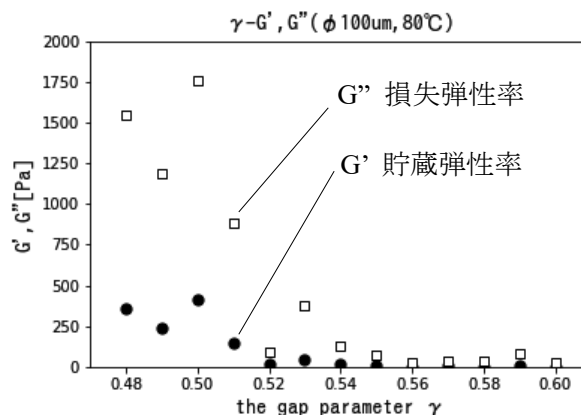
$$= \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (7)$$

$$= G' + iG'' \quad (8)$$

i は虚数単位である。 G' は弾性項を表す貯蔵弾性率であり、 G'' は粘性項を表す損失弾性率である。今回の実験では、周波数 1 Hz、平行板間のギャップは 1 mm で測定した。

4.2 粒径 100 μm の KCl を用いた模擬推進薬の粘弾性

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS III を用いて模擬推進薬の貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' を測定すると、 $\gamma = 0.5$ を境におよそ 5 倍増加した。図5に 20°C で測定した模擬推進薬の γ 値と G' 及び G'' の関係を示す。図5より $\gamma = 0.5$ で、 G' 及び G'' の値は急峻に変化していることが分かる。温度を 20 °C から 80 °C に変化させても、同様に $\gamma = 0.5$ を境に粘弾性は急峻に変化した。図6に 80 °C における模擬推進薬の粘弾性の測定結果を示す。20 °C の時と比べて、80 °C では G', G'' の値は減少したが、図5と同様に γ を小さくすると $\gamma = 0.5$ で G', G'' は急峻に変化した。 $\gamma = 0.5$ という値は、スラリー内部の粒子分散を 3 次元的に見た場合に酸化剤粒子が近傍にある複数の酸化剤粒子と直接接触し、単純立方構造を形成する閾値に等しい。以上の考察から、スラリー内部で形成される粒子構造体が推進薬全体のレオロジー特性に大きな影響を及ぼしている可能性が考えられる。

図 5. 温度 20 °C における γ と G', G'' の関係図 6. 温度 80 °C における γ と G', G'' の関係

5. まとめ

推進薬スラリー内部において酸化剤の粒子間隙を粒径で規格化したパラメータ γ を導入し、異なる γ 値に対する模擬推進薬スラリーの複素粘弾率を測定した。塩化カリウム KCl の粒径が 400 μm 、または、100 μm のいずれの場合においても $\gamma = 0.5$ を境に、粒子間隙がわずかに $\pm 5\%$ 変化するだけで損失弾性率と貯蔵弾性率がおおよそ 10 倍変化した。この γ の値は、酸化剤粒子による粒子構造体が形成される最も小さい閾値に等しく、粒子構造体の形成によって推進薬スラリー全体の複素弾性率が急峻に変化したと推察される。

6. 今後の展望

今回の研究では単一粒径の推進薬スラリーについて粘弾性を分析したが、球形の単一粒径による酸化剤充填では体積比率において最密充填構造の空間充填率 74% が理論的上限值となる。実際の高性能ロケットモータでは酸化剤の複数の粒度区分を組み合わせることによって高密度充填を実現している。今後は異なる 2 つの粒度区分による酸化剤充填において推進薬スラリー全体の複素弾性率がどのように変化し、粒子間隙や充填構造でみた定性的理解とどう対応するのかに着目して研究を進める予定である。その際、酸化剤粒子の空間充填率と表面積が増加して複素弾性率が大幅に増加するため、現行のレオメータ装置の測定範囲を超過する場合があります、測定方法の見直しを要する可能性があるものと思われる。

<謝辞>

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS III の使用で世話になりました大阪産業技術研究所の舘秀樹様に感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) Kansei Terashima : “Dynamic Viscoelasticity Analysis of AP/HTPB Composite Propellant Slurry with Focusing on Gap Parameter between AP Particle” (submitted to Transactions of JSASS)
- 2) Christopher W. Macosko : RHEOLOGY Principles, Measurements, and Applications, The United State of America, 1994, pp. 121-126

令和元年度 研究発表実績一覧

表彰 (2 件)

- 1) 塩田 謙人, 火薬学会 2018 年度火薬学会(奨励)賞, アンモニウムジニトラミド混合系の融点に及ぼすアミド化合物と硝酸塩の影響解析, 2019 年 5 月.
- 2) 伊東山 登, 火薬学会 2018 年度火薬学会(奨励)賞, Ir ベース触媒の有無による HAN 分解ガスの MPI/TOF-MS によるリアルタイム分析に関する研究, 2019 年 5 月.

査読付投稿論文 (7 件)

- 1) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135, 2877-2685 (2019).
- 2) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Ignition of the droplets of ammonium dinitramide-based high-energy ionic liquid, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, (2019). [Accepted for Publication]
- 3) Yu-ichiro Izato, Kento Shiota, and Atsumi Miyake, Condensed-phase pyrolysis mechanism of ammonium nitrate based on detailed kinetic model, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 143, 1-9 (2019).
- 4) Yu-ichiro Izato, Akira Matsugi, Mitsuo Koshi, and Atsumi Miyake, A simple heuristic approach to estimate the thermochemistry of condensed-phase molecules based on the polarizable continuum model, *Physical Chemistry Chemical Physics, Physical Chemistry Chemical Physics*, 35, 18920-18929 (2019).
- 5) Yu-ichiro Izato, Kento Shiota, Kenta Satoh, Takashi Satoh, Yukinori Yahata, Hiroto Habu, and Atsumi Miyake, Thermal and evolved gas analyses of decomposition of ammonium dinitramide-based ionic liquid propellant using TG-DSC-HRTOFMS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 1853-1861 (2019).
- 6) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, and Atsumi Miyake, Reactivity analysis of ammonium dinitramide binary mixtures based on ab initio calculations and thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 2615-2622 (2019).
- 7) Noboru Itouyama, and Hiroto Habu, Continuous-wave laser ignition of non-solvent ionic liquids based on high energetic salts with carbon additives, *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 44, pp.1107-1118 (2019). [Selected for the front cover of the journal]

国際会議発表 (9 件)

- 1) Kento Shiota, and Atsumi Miyake, Analysis on condensed phase reaction of aqueous hydroxylammonium nitrate using thermal measurements and kinetics, 2nd journal of thermal analysis and calorimetry conference, Budapest, June 2019.
- 2) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Proc. 32nd International Symposium on Space Technology and Science, Fukui, Japan, June 2019.
- 3) Hisayoshi Ito, Yoshito Kuroda, Raiki Omatsu, Keisuke Hanzawa, Toshiyuki Katsumi, and Satoshi Kadowaki, Research on Atomization Characteristics of Green Propellant Candidates, 32nd International Symposium on Space Technology and Science, Fukui, Japan, June 2019.
- 4) Kansei Terashima, Akihiro Iwasaki, Hiroto Habu and Soichiro Yamaguchi, Correlation between the Gap Parameter and Rheology of AP/HTPB Composite Propellant Slurry, 32nd International Symposium on Space Technology and Science, Fukui, Japan, June 2019.
- 5) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Influence of copper compounds on thermal behaviour of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5), Rome, Italy, August 2019.
- 6) Yu-ichiro Izato, Kento Shiota, and Atsumi Miyake, Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate based on thermal analysis and computational chemistry, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5), Rome, Italy, August 2019.
- 7) Toshiyuki Katsumi, Yuta Sakurai, Kohei Noguchi, and Satoshi Kadowaki, Electrolytic gasification characteristics of HAN-based green propellants, XVth International Workshop High Energetic Materials (HEMs 2019), Monaco, Monaco, October 2019.
- 8) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Atsumi Miyake, Analysis on decomposition gas and ignition ability of 2-hydroxyethyl hydrazinium nitrate aqueous solution, The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Tokyo, Japan, November 2019.
- 9) Asato Wada, and Hiroto Habu, Electric ignition characteristics of an ammonium-dinitramide-based ionic liquid monopropellant with discharge plasma, AIAA SciTech Forum and Exposition, January 2020.

国内学会発表 (13 件)

- 1) 和田 明哲, 羽生 宏人, 放電プラズマによる ADN 系イオン液体推進剤の着火検討, 2018 年度宇宙科学に関する室内実験シンポジウム, 神奈川県, 2019 年 2 月 28 日-3 月 1 日.
- 2) 松永 浩貴, 加藤 勝美, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳, 連続発振レーザーを用いたアンモニウムジニトラミド系イオン液体液滴の非接触点火, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 東京, 2019 年 5 月.

- 3) 松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 羽生 宏人, 三宅 淳巳, アンモニウムジニトラミド/ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩混合系イオン液体推進剤の特性評価, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 東京, 2019 年 5 月.
- 4) 塩田 謙人, 松下 和樹, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳, 2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩の熱-生成ガス分析, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 東京, 2019 年 5 月.
- 5) 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 三宅 淳巳, 硝酸ヒドロキシルアミンの熱分解に関する詳細反応モデル, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 東京, 2019 年 5 月.
- 6) 櫻井 雄太, 勝身 俊之, 門脇 敏, HAN 系低毒性推進剤のガス化とレーザー一点火特性, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 東京, 2019 年 5 月.
- 7) 羽生 宏人, 松永 浩貴, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 勝身 俊之, 山田 泰之, 松本 幸太郎, 岩崎 祥大, 伊東山 登, 中村太郎, 三宅 淳巳, 高エネルギー物質研究の実績と今後について, 火薬学会 2019 年春季研究発表会, 22, 東京, 2019 年 5 月 23 日-24 日.
- 8) 伊東山 登, 硝酸ヒドロキシルアミン系一液推進薬の実験的化学反应分析に関する研究, 火薬学会 2019 年春季研究発表会, 東京都, 2019 年 5 月 23 日-24 日.
- 9) 和田 明哲, 伊東山 登, 羽生 宏人, 高エネルギーイオン液体推進剤を用いた放電プラズマスラストの簡易性能解析, 第 63 回宇宙科学技術連合講演会, 徳島県, 2019 年 11 月 6 日-8 日.
- 10) 伊東山 登, 羽生 宏人, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進薬の気相領域における燃焼機構, 火薬学会 2019 年春季研究発表会, 東京都, 2019 年 5 月 23 日-24 日.
- 11) 松永 浩貴, 加藤 勝美, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳, 銅化合物がアンモニウムジニトラミド系イオン液体の凝縮相反応および着火に及ぼす影響, 火薬学会 2019 年度秋季研究発表会, 沖縄, 2019 年 12 月.
- 12) 松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 羽生 宏人, 三宅 淳巳, 分光-電気化学同時測定によるアンモニウムジニトラミドの電解反応解析, 火薬学会 2019 年度秋季研究発表会, 沖縄, 2019 年 12 月.
- 13) 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳, ピーク分離を用いた硝酸ヒドロキシアミン水溶液の凝縮相反応の速度論解析, 火薬学会 2019 年度秋季研究発表会, 沖縄, 2019 年 12 月.
- 14) 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 松木 亮, 越 光男, 三宅 淳巳, 水溶液中化学種の熱力学データ推算法; エネルギー物質の詳細反応モデリングに向けて, 火薬学会 2019 年度秋季研究発表会, 沖縄, 2019 年 12 月.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-19-003

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 令和元年度研究成果報告書

Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials (2019)

発行 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町7-44-1

URL: <http://www.jaxa.jp/>

発行日 2020年2月20日

電子出版制作 松枝印刷株式会社

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等に加工することを禁じます。

Unauthorized copying, replication and storage digital media of the contents of this publication, text and images are strictly prohibited. All Rights Reserved.

