

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を期待される。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)}。

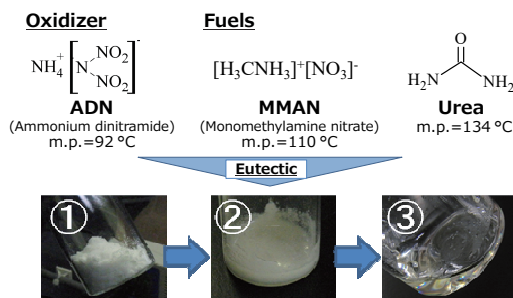


Fig.1 イオン液体調製の様子¹⁹⁾

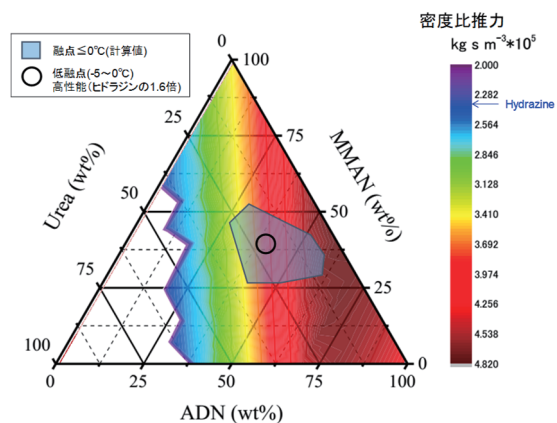


Fig.2 ADN/MMAN/Urea の密度比推力、融点のマッピング¹⁹⁾

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。

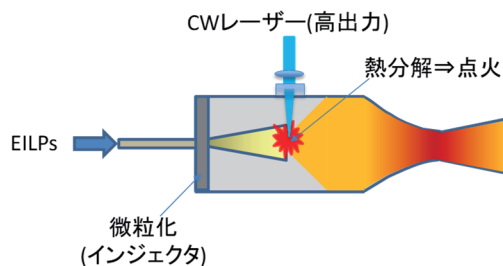


Fig.3 インジェクタによる微粒化および CW レーザーでの点火を想定したスラスタの概念図

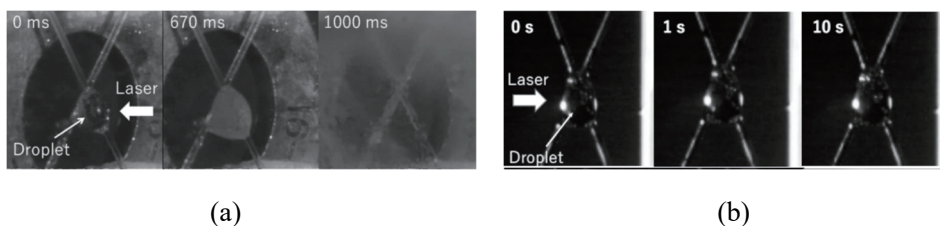
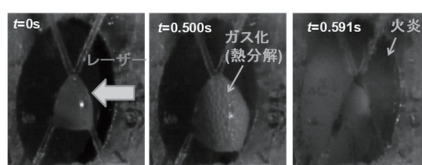
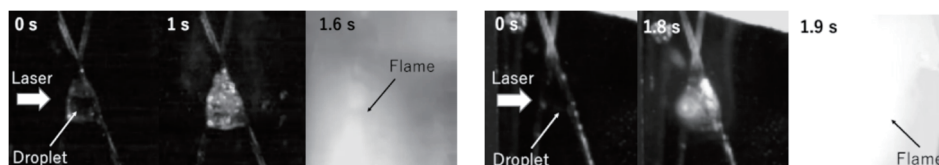


Fig.4 AMU 液滴へのレーザー入射時の様子
(a) 450 nm, 2 W²⁴⁾ (b) 1064 nm, 2 W²⁵⁾



(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。

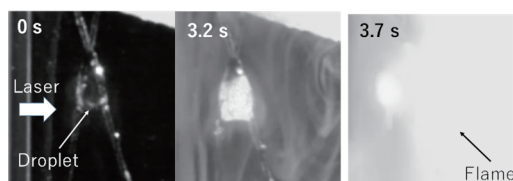


Fig.6 ADN/エタノールアミン硝酸塩/
アセトアミドのレーザー入射時の様子²⁵⁾

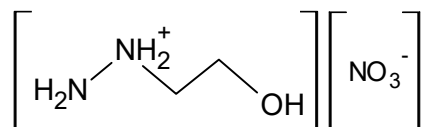


Fig.7 HEHN の化学構造

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。

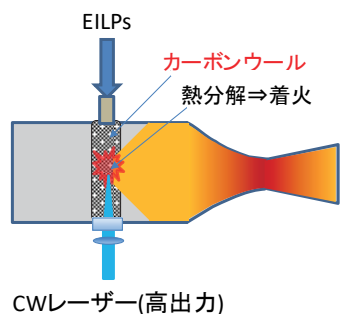


Fig.8 カーボンウールを用いた
レーザー加熱スラストの概念図

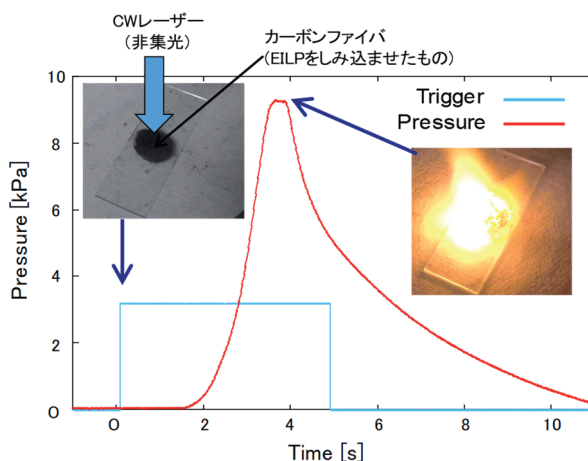


Fig.9 カーボンウール中の AMU の
レーザー点火の様子²²⁾

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).