

# 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3年度研究成果報告書

年次報告書編集委員会  
松永 浩貴, 伊東山 登, 塩田 謙人, 松本 幸太郎  
伊里 友一朗, 勝身 俊之, 羽生 宏人

2022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

松永 浩貴	福岡大学（研究会座長）
羽生 宏人	宇宙航空研究開発機構
三宅 淳巳	横浜国立大学
勝身 俊之	長岡技術科学大学
伊里 友一郎	横浜国立大学
塩田 謙人	横浜国立大学
松本 幸太郎	日本大学
伊東山 登	名古屋大学
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

伊藤 尚義	長岡技術科学大学大学院
半澤 佳祐	長岡技術科学大学大学院
井口 喜一郎	横浜国立大学大学院
中小路 健	東京大学大学院
久保田 悠斗	横浜国立大学大学院
大森 稜介	横浜国立大学
大花 颯太郎	日本大学

## 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、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。現在はADN系イオン液体を用いた推進系の研究開発を中心に進めるとともに、ADNと同じジニトラミド塩であるグアニル尿素ジニトラミドの反応機構解析や固体推進薬利用に向けたポリマーの開発、高エネルギー物質の爆轟特性解析など幅広い研究を実施している。

ADN系イオン液体は、固体の高エネルギー酸化剤であるADNを固体の可燃剤と混合し、凝固点降下させることで得られる液体であり、調製に液体の溶剤を一切用いない。これにより高エネルギー密度かつ安全性の高い液体推進剤として超小型衛星等への実装が期待される。

本年度は昨年度に続き、点火方式の研究開発に注力した。昨年度までに実現可能性が示されたレーザー加熱による点火およびカーボン繊維を用いた供給系を用いたスラスタの設計を実施した。さらには電気分解によるイオン液体液滴の着火についても達成されており、多岐にわたる新規スラスタシステムの構築が期待される。さらに、衛星の実装に向けて点火方式に加え、基剤となるADNを安全・安価に合成するための合成手法の研究、リスクアセスメントを行うための準備として材料適合性試験を進めている。安全で、使いやすい、安価で小型、高性能である宇宙用推進剤と推進システムの実現に向け、今後は技術基盤を確立していくとともに、スラスタの制作および推進性能の実証を行い、衛星用スラスタとしての成立性を明らかにする。

点火方式を中心としたイオン液体推進剤の研究開発を通して、超小型衛星での利用を見据えた革新的スラスタの試作および実証試験に繋がる知見、技術が蓄積された。それとともに新技術に関する基礎研究を通して新たな形態での高エネルギー物質の利用についても期待できることが示された。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4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. 超小型推進系への利用を見据えた高エネルギーイオン液体の研究  
松永 浩貴, 伊東山 登, 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. 高エネルギーイオン液体推進剤の小型スラスト概念設計  
伊東山 登, 和田 明哲, 羽生 宏人 ..... 6
3. アンモニウムジニトラミド/2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩混合系  
イオン液体の熱挙動解析  
塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳 ..... 9
4. アンモニウムジニトラミド系イオン液体の電解着火挙動解析  
井口 喜一郎, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳 ..... 14
5. アンモニウムジニトラミドの凝縮相反応挙動に及ぼす蒸発の影響  
久保田 悠斗, 井口 喜一郎, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳 ..... 18

# 超小型推進系への利用を見据えた高エネルギーイオン液体の研究

松永 浩貴<sup>\*1</sup>, 伊東山 登<sup>\*2</sup>, 松本 幸太郎<sup>\*3</sup>, 塩田 謙人<sup>\*4</sup>  
伊里 友一朗<sup>\*5</sup>, 勝身 俊之<sup>\*6</sup>, 羽生 宏人<sup>\*7</sup>, 野田 賢<sup>\*1</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*5</sup>

## Research of High Energetic Ionic Liquid Propellants for Micro Propulsion System

MATSUNAGA Hiroki<sup>\*1</sup>, ITOUYAMA Noboru<sup>\*2</sup>, MATSUMOTO Kotaro<sup>\*3</sup>, SHIOTA Kento<sup>\*4</sup>,  
IZATO Yu-ichiro<sup>\*5</sup>, KATSUMI Toshiyuki<sup>\*6</sup>, HABU Hiroto<sup>\*7</sup>, NODA Masaru<sup>\*1</sup>, MIYAKE Atsumi<sup>\*5</sup>

### ABSTRACT

We have been conducting research and development on chemical propellants using high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide (ADN-based EILs) for micro chemical propulsion system. ADN-based EILs can be prepared only by mixing solid energetic materials, and are expected to be high-performance and safe propellants due to their characteristics of low vapor pressure and high energy density. To realize the on-orbit demonstration of propulsion systems using EILs within several years, we are advancing researches of component technologies, consistent research from synthesis to operation. This year, we have made advances in these technologies; synthesis of ADN using a flow reactor, the design of EILs, the feasibility evaluation of a new ignition method of EILs using laser and electrolysis, and the chemical stability test for safe use of EILs. In the future, we will make a prototype of the thruster and demonstrate the propulsion performance to clarify its feasibility as a chemical propulsion system.

**Key Words:** Monopropellant, Thruster, Micro Propulsion System, High Energetic Materials, Ionic Liquid

### 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)を基剤とした高エネルギーイオン液体(ADN系EILs)を推進剤とした衛星用化学推進系の研究開発を進めている。ADN系EILsは固体エネルギー物質の混合のみで調製可能であり、低蒸気圧、高エネルギー密度という特性から、高性能かつ安全な推進剤となることが期待される。数年以内の軌道上実証を目指し、合成から運用までの一貫した研究開発を進めている。本年度は、小型連続反応器を用いたADNの合成、これまでに見出された手法に基づくEILs組成のデザイン、レーザーおよび電解を用いたEILsの新規点火方式の実現可能性評価、EILsの安全利用に向けた化学安定性と材料適合性試験を進め、実用化に向けた技術の高度化がなされた。今後はスラスタの試作および推進性能の実証を行い、化学推進系としての成立性を明らかにする。

---

\* 2021年11月18日受付 (Received November 18, 2021)

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

<sup>\*2</sup> 名古屋大学 未来材料・システム研究所  
(Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University)

<sup>\*3</sup> 日本大学 生産工学部 機械工学科  
(Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

<sup>\*4</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*5</sup> 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)

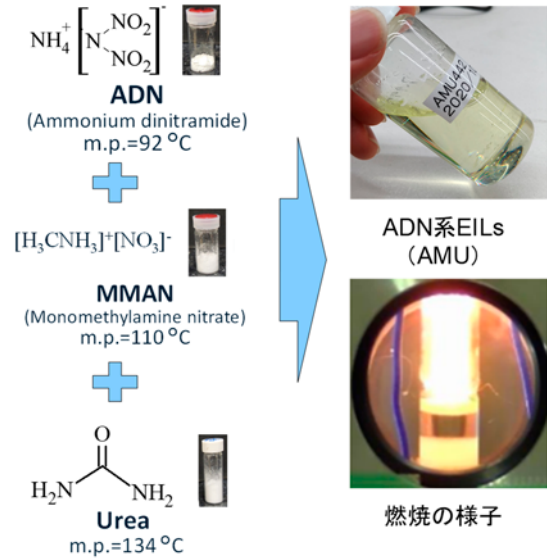
<sup>\*6</sup> 長岡技術科学大学大学院 機械創造工学専攻  
(Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

<sup>\*7</sup> 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

低コスト・高頻度な実証に適した超小型衛星（数十 kg 以内）を活用した宇宙開発や探査に向けた研究開発が世界中で進められており<sup>1,2)</sup>、将来の宇宙推進システムには、「安全」、「安価」、「使いやすい」、「小型高性能」であることが強く要求される。その中で、化学推進系における重要課題は推進剤開発である。現行の汎用推進剤であるヒドラジンは、毒性が高く、室温で可燃性の蒸気を形成するため、充填をはじめとした操作には特殊な設備や厳重な管理が必要である。また、衛星のさらなる小型軽量化のためには、エネルギー密度の高い推進剤を用いて推進剤タンクの体積を小さくすることが有効である。

筆者ら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) を基剤とした高エネルギーイオン液体 (EILs) の調製を可能にした<sup>3)</sup>。ADN 系 EILs は、室温で固体 (融点 92°C) の ADN に特定の固体可燃剤を混合することで凝固点降下させ、低融点の液体とした可燃性のイオン液体である<sup>3,4)</sup>。推進剤として期待される EILs の一つが ADN, モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN), 尿素の共融液体 (AMU) である (第 1 図)<sup>3)</sup>。三成分の混合のみで得られ、イオン性化合物特有の高密度・低蒸気圧・高安定性により、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が期待される。化学平衡計算プログラム NASA-CEA<sup>5)</sup>を用いた化学平衡計算では、ヒドラジンや国内外の推進剤候補を上回る理論密度比推力を有する<sup>6)</sup>。筆者らは、ADN 系 EILs を用いた推進系の数年以内の宇宙実証を目指し、EILs の合成基盤構築、新規点火方式を用いた推進システム構築と性能評価、安全性評価を進めている。本稿では現在の主な研究状況と今後の方向性について述べる。



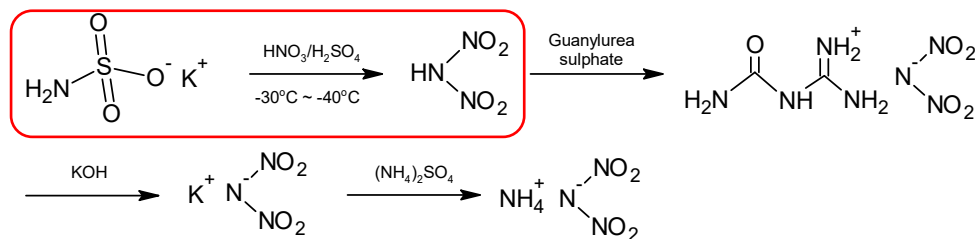
第 1 図 ADN 系 EILs (AMU) の調製<sup>3)</sup>と燃焼の様子<sup>4)</sup>

## 2. EILs の超小型衛星実装に向けた本年度の取組み

### 2.1 EILs の合成基盤構築

宇宙利用拡大に向け、今後適用される推進剤には、安全で安価に入手 (合成・製造) でき、取扱いが容易であることが望まれる。筆者らは、ADN の合成手法および ADN 系 EILs の最適組成についての検討を進めている。

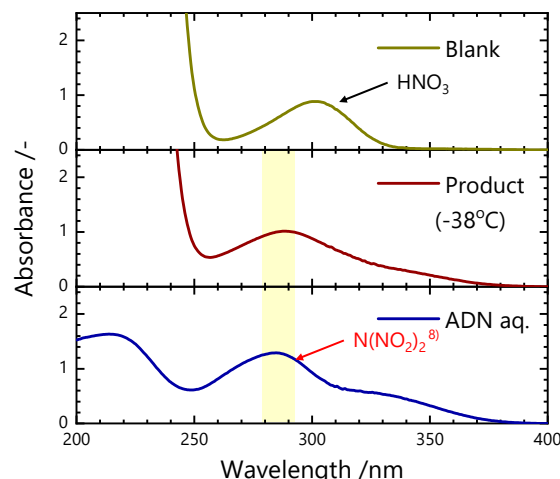
ADN 合成の代表的な手法は、回分反応器において混酸 (-30~-40°C) 中でスルファミン酸塩をニトロ化してジニトラミド酸 (HDN,  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ ) を合成し、塩基 (グアニル尿素や水酸化カリウム) との中和で塩を得るもの<sup>7)</sup>である (例: 第 2 図)。HDN は熱的に不安定な物質であり、さらに発熱を伴いながら分解することから、設備大型化は困難であるとされる。筆者らは、小型連続反応器 (数百  $\mu\text{L}$ ~数 mL オーダー) による合成技術を確認し、安全・低コスト・高品質な製造を目指すこととした。小型連続反応器では迅速な混合、効率よい放熱ができることから、高効率かつ安全な合成が期待される。本年度はその初期検討として、小型連続反応器を試作し、スルファミン酸塩のニトロ化による HDN 合成の実現可能性評価を開始した。3D プリンタを用いて 120 mm×120 mm×16 mm の透明樹脂製の型を印刷して透明フッ素樹脂チューブ (内径 2 mm) を取り付け、120 mm×120 mm のペルチエ冷却ユニットにチューブ側の面が触れるように設置した。冷却ユニットの温度が所定の温度に達した後スルファミン酸カリウム粉末を拡散させた硫酸および発煙硝酸を送液した。合成時の様子を第 3 図に示す。出口溶液を水酸化カリウムで中和し、紫外分光分析を用いて分析すると、ジニトラミドイオン  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  に由来する 285 nm の吸収<sup>8)</sup>が確認され (第 4 図)、HDN の合成が達成されたことが示された。さらに、バッチ式における反応温度より高温でも HDN の生成が確認された<sup>9)</sup>。連続反応器の効率よい放熱に起因すると考えられ、



第 2 図 ADN の合成反応の例<sup>7)</sup>[赤枠部分がニトロ化反応(現在の対象)]



第3図 試作した小型連続反応器における合成の様子

第4図 生成物の紫外スペクトルの例<sup>9)</sup>

小型連続反応器によって安全な合成が可能であることが示された。今後は滞留時間と収率の関係の評価、詳細な反応挙動解析など実施することで収率の向上を目指すとともに、HDN合成以降のプロセスについても連続化を検討する。

また、これまでの研究により得られた低融点イオン液体の探索手法<sup>10)</sup>、ADNの分解機構<sup>11-13)</sup>、ADNとの反応性に及ぼす可燃剤の影響<sup>14,15)</sup>、NASA-CEA<sup>5)</sup>による性能予測を基にして、低融点、高着火性、高性能であるADN系EILsのデザインを進めている。特に、ヒドラジニウム塩〔例えば2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN)〕やヒドラジド系の固体化合物の一部は、ADNと混合すると室温で共融を起こして液体となり、加熱時にはADNとの反応性が高いことが見出された<sup>16,17)</sup>。これらは、地上では安全な取扱いが可能でありながら、使用時には加熱により瞬時に反応し、エネルギーを放出できるEILsとなると期待している。本年度はこれらの組成の反応機構解析を進め、ADNの分解に生成するNO<sub>2</sub>との反応性が高いことが、着火性の高さに寄与すると推定した<sup>16,17)</sup>。

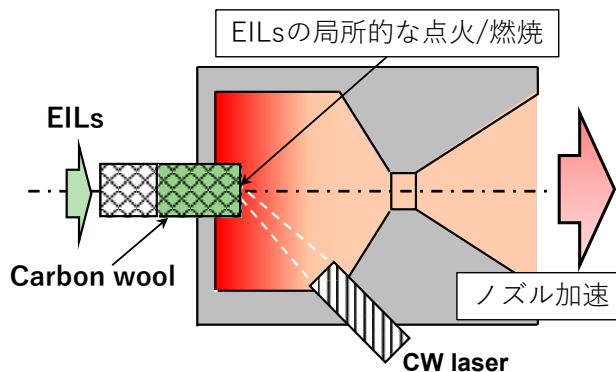
## 2.2 新規点火方式を用いた推進システム構築

EILsを化学推進系で用いるためには、熱安定性が高く、燃焼温度の高いEILsに対応した推進方式が必要である。筆者らはレーザー、電解を用いた点火やプラズマ形成による推力獲得に着目し、実現可能性評価を進めている。

レーザー点火は、局所的に高いエネルギーを燃焼器外部から推進剤に非接触で加えて点火させることが可能であり、燃焼による点火器の劣化や損耗を少なくすることができる。これまでの研究で、連続発振(CW)レーザーの入射による局所的加熱を用いてAMU液滴の点火に成功し、点火の実現可能性を示したとともに、着火遅れ時間に及ぼすレーザー強度の関係を整理した<sup>18-20)</sup>。

電解着火はEILs特有の高い導電性を利用するものであり、加熱時とは異なる反応経路となることで、熱安定性の高いEILsが加熱よりも低いエネルギーの印加で着火に至ることが期待できる<sup>21,22)</sup>。これまでに電極間に設置したEILs液滴に電圧を印加することで着火させることに成功した<sup>23)</sup>。本年度は着火遅れを短くするための組成検討や電極間距離の最適化を進め、組成としてADN/MMANを短い電極間距離で電解することが有力であることを示した<sup>24)</sup>。

一方で、粘度が高いEILsは既存のインジェクタで微粒化することが困難であるため、上記の推進システムを実用化するためには、供給系の新規化も必要である。インジェクタの改良<sup>25)</sup>とともに、その解決策として検討している方式がカーボン繊維を用いた浸透方式である(第5図)。本方式は推進剤の供給は浸透現象を用いて行うものであり、微粒化を必要としない。カーボン繊維に浸み込ませたAMUにCWレーザーを照射することで着火および推力獲得が可能であることが確認されており<sup>20,26)</sup>、本年度は、推進剤タンクユニット、電源ユニット、レーザーユニット、スラストユニットの4ユニットから構成される小型のスラストモデルを設計し、供給系を含めたスラスト燃焼試験を行う準備を進めた<sup>27)</sup>。今後は各方式について、スラストとしての成立性評価、推進性能の取得を進める。

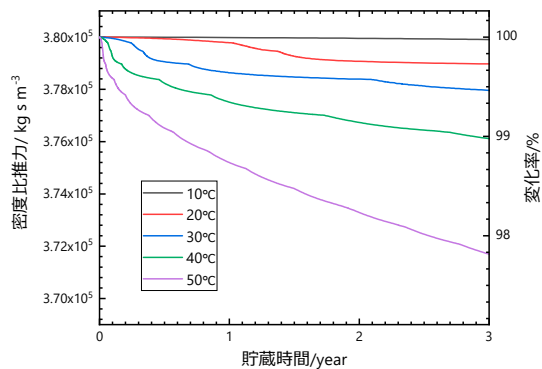


第5図 カーボン繊維の浸透を供給系としたレーザー点火スラスト

### 2.3 EILs の安全性評価

EILs の合成から使用に至るまでの各ステージにおける重要なリスク項目を正しく識別するため、ダイナミックリスクアセスメント<sup>28)</sup>によるリスク情報の共有とモデリング・シミュレーションによるリスクの体系的抽出を行う。現在はリスクアセスメントに必要な EILs 自身の物性や材料適合性、危険性などの情報について、実験による評価を進めている。その中で本年度は主に EILs (AMU) の化学安定性評価および材料適合性試験を実施した。

化学安定性については、長期貯蔵時の劣化の有無を把握するため、加速試験による評価を実施した。加速試験における生成物の分析結果より、貯蔵時には ADN の一部が反応性の低い硝酸アンモニウム (AN) に分解することが示唆されたが、熱分析 (DSC) 結果の速度論解析および化学平衡計算では、室温付近での取扱いは自然分解が推進性能に及ぼす影響は小さいことがわかった (第 6 図)<sup>29)</sup>。また、材料適合性評価のため、AMU にスラスタの汎用材料の試験片を浸し、AMU、試験片の様子や重量変化の観測を実施している。これまで、35°C で 1 か月間の試験を実施したところ、試験前後で試験片の見た目や質量に大きな変化は見られなかった (第 7 図)。現在は、さらに長期間の安定性や AMU 中の水分の影響について評価を進めており、最適なスラスタ材料など AMU を扱う上で危険性が顕在化しない条件を探索している。



第 6 図 AMU の各貯蔵温度における劣化予測<sup>29)</sup>

	①	②	③	④	⑤	⑥
	SUS304	SUS316	チタン合金 (Ti-6Al-4V)	PTFE	EPDM	FKM
試験前						
35°C 1か月後						
試験片 質量変化 [%]	$-2.1 \times 10^{-2}$	$-5.3 \times 10^{-3}$	$+5.9 \times 10^{-2}$	$-5.5 \times 10^{-2}$	$-1.6 \times 10^{-2}$	$-3.3 \times 10^{-2}$

第 7 図 各種材料 (10 mm×10 mm×1 mm) の材料適合性試験結果 (35°C, 1 か月)

## 3. まとめ

安全で、使いやすい、安価、高性能である宇宙機用推進剤として期待される ADN 系 EILs を超小型化学推進系に搭載するために、高エネルギー物質研究会が進めている活動の状況についてまとめた。合成から運用までの一貫した研究開発を、フッ素系アクタやレーザー一点火、電解着火といった新しい技術を導入して進めており、それぞれのデータの蓄積および技術の高度化が達成された。今後はこれらの技術の更なる高度化とともに、スラスタの試作および推進性能の実証を行い、化学推進系としての成立性を明らかにする。

## 謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 20K14997、福岡大学推奨研究プロジェクト(207104)、白石学術研究基金(SK2101)の助成を受けて行われたものである。

## 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) 船瀬龍, 五十嵐哲, 川端洋輔: 超小型宇宙科学・探査ミッションにおける推進系利用の現状と今後への期待, 日本航空宇宙学会誌, **67** (2019), pp.233-238.
- 3) Matsunaga, H., Habu, H., and Miyake, A.: Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **78** (2017), pp.65-70.
- 4) 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*, **99** (2015), pp.332-337.
- 5) Gordon, S. and McBride, B. J.: Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication **1311** (1996).
- 6) 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: 将来宇宙利用に向けた高エネルギーイオン液体推進剤の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-20-007 (2021), pp.1-4.
- 7) Badgular, D. M., Bulakh, N. R., Wagh, R. M., and Talawar, M. B.: Synthesis, characterization and purity determination of ammonium dinitramide (ADN) and its precursors. *Sci. Tech. Energetic Materials*, **77** (2016), pp.59-64.



- 8) Golofit, T., Maksimowski, P., and Biernacki, A. : Optimization of potassium dinitramide preparation, *Propellants Explos. Pyrotech.* **38** (2011), pp.261-265.
- 9) 松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 小型連続反応器によるアンモニウムジニトラミド合成に向けた反応条件の探索, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.7 (2021)
- 10) Shiota, K., Itakura, M., Izato, Y., Matsunaga, H., Habu, H., and Miyake, A. : Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energetic Materials*, **79** (2018), pp.137-141.
- 11) Matsunaga, H., Habu, H., and Miyake, A. : Analysis of evolved gases during the thermal decomposition of ammonium dinitramide under pressure, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **78** (2017), pp.81-86.
- 12) Izato, Y., Shiota, K., Satoh, K., Satoh, T., Yahata, Y., Habu, H., and Miyake, A. : Thermal and evolved gas analyses of decomposition of ammonium dinitramide-based ionic liquid propellant using TG-DSC-HRTOFMS, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **138** (2019), pp.1853-1861.
- 13) Izato, Y. and Miyake, A. : Detailed kinetic model for ammonium dinitramide decomposition, *Combustion and Flame*, **198** (2018), pp.222-229.
- 14) Shiota, K., Izato, Y., Matsunaga, H., and Miyake, A. : Reactivity analysis of ammonium dinitramide binary mixtures based on ab initio calculations and thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **138** (2019), pp.2615-2622.
- 15) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda, M., and Miyake, A. : Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **135** (2019), pp.2677-2685.
- 16) Shiota, K., Izato, Y., and Miyake, A. : Evolved gas analysis of ammonium dinitramide and hydroxyethylhydrazinium nitrate mixture, *Proc. 7th Int'l Symp. Energetic Materials and their Applications (ISEM 2021)*, B7-5 (2021).
- 17) Matsunaga, H., Hayata, M., Habu, H., Noda, M., and Miyake, A. : Thermal behavior of eutectic mixture of ammonium dinitramide and hydrazide compounds, *Proc. 33rd Int'l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, (2022).
- 18) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda, M., Miyake, A. : Ignition of the droplets of ammonium dinitramide-based high-energy ionic liquid, *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, **18** (2020), pp.323-329.
- 19) Itouyama, N. and Habu, H. : 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.
- 20) Itouyama, N., Matsunaga, H., and Habu, H. : Characterization of continuous-wave laser heating ignition of ammonium dinitramide-based ionic liquids with carbon fibers, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **45** (2020), pp.988-996.
- 21) 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, JAXA-RR-19-003 (2020), pp.27-34.
- 22) Izato, Y., Matsushita, K., Shiota, K., and Miyake, A. : The Electrolysis of Ammonium Dinitramide in Dimethyl Sulfoxide, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **45** (2020), pp.1614-1620.
- 23) 塩田謙人, 松下和樹, 井口喜一郎, 伊里友一朗, 三宅淳巳 : アンモニウムジニトラミド系エネルギーイオン液体推進剤の電解着火に関する研究, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.8 (2021).
- 24) 井口喜一郎, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳 : アンモニウムジニトラミド系イオン液体の電解着火挙動解析, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-21-002 (2022), pp.14-17.
- 25) 伊藤尚義, 尾松来基, 半澤佳祐, 勝身俊之, 門脇敏 : Ammonium Dinitramide 系低毒性推進剤の微粒化特性改善手法の検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-20-007 (2021), pp.5-8.
- 26) 伊東山登, 和田明哲, 松永浩貴, 笠原次郎, 羽生宏人 : 高エネルギーイオン液体の一液推進機応用に関する研究, 第 64 回宇宙科学技術連合講演会, 2K08 (2020).
- 27) 伊東山登, 和田明哲, 松永浩貴, 笠原次郎, 羽生宏人 : 高エネルギーイオン液体推進剤の小型スラスタ概念設計, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-21-002 (2022), pp.6-8.
- 28) Khan, F., Hashemi, S. J., Paltrinieri, N., Amyotte, P., Cozzani, V., and Reniers, G. : Dynamic risk management: a contemporary approach to process safety management, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **14** (2016), pp.9-17.
- 29) 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経時変化と反応性への影響, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.5 (2020).

# 高エネルギーイオン液体推進剤の小型スラスタ概念設計

伊東山 登<sup>\*1</sup>, 和田 明哲<sup>\*2</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2</sup>

## A Concept of the Small Chemical Thruster with High Energetic Ionic Liquids

ITOUYAMA Noboru<sup>\*1</sup>, WADA Asato<sup>\*2</sup>, HABU Hiroto<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

Ammonium dinitramide-based ionic liquid propellants (ADN-EILPs) are expected the candidates with high-performance and low toxicity for next-generation chemical thruster in small satellites. Authors have investigated the ignition of ADN-EILPs to solve technical problems for thruster applications, e.g. ignitor or ignition mechanism of ADN-EILPs. Through the past studies, the combination of laser radiant heating and carbon-based laser absorbent was found out as a solution of expected ignition methods for ADN-EILPs. This paper introduces a thruster concept using ADN-EILPs by utilizing the new propellant supply method as well as such the ignition mechanism.

**Key Words:** Ammonium dinitramide, Ionic liquid, Laser ignition, Small thruster system

### 摘 要

アンモニウムジニトラミドを基材とするイオン液体系推進剤 (ADN-EILPs) は、低毒・高密度比推力が期待される有望な一液推進剤の一つである。これまで筆者らは、ADN-EILPs が内包する点火・着火特性に関連する技術課題の克服に取り組んできた。昨今の研究により、新たな点火方式として、レーザ輻射加熱機構とレーザ吸光材の組み合わせを考案し、ADN-EILPs の効果的な点火の糸口を見出すまでに至った。本報告では、これら点火に関連する研究の展開として、当該点火機構に新たな推進剤供給機構を組み合わせた、ADN-EILPs を用いるスラスタの概念について紹介する。

### 1. はじめに

高エネルギー物質を用いた一液推進剤 (High Energetic Green Propellants, HEGPs) は、低毒・高密度比推力が期待されることから 1~20 N 級を中心に、小型スラスタシステムへの適用が広く検討されてきた<sup>1)</sup>。昨今は民間企業によるスラスタシステムのモジュール化も進みつつあり、小型衛星による実証実験も報告されるようになりつつある (例えば文献<sup>2)</sup>)。

本研究では HEGPs の更なる高性能化や高い推進剤取扱性獲得のため、HEGPs 自体の改良を展開してきた<sup>3)</sup>。従前の HEGPs は水溶液ベースで、水の添加によるエネルギー効率の低下があることに着眼し、その結果、溶媒を用いずに高エネルギー物質で固体塩であるアンモニウムジニトラミド (ADN) を液化した高エネルギーイオン液体 (ADN-EILPs) を発見した。この原理や推進剤の詳細については過去の報告を参照していただきたい (例えば文献<sup>3)</sup>)。EILPs は無溶媒であることから、従来の HEGPs に比べ、大凡 1.2~1.3 倍高い理論密度比推力を達成している。

筆者らは、この推進剤のスラスタ適用を目指し、技術課題である点火や着火に関する研究課題に取り組んできた。これは、本推進剤が高い熱安定性と低い蒸気圧特性を有するため、着火源となる分解ガスを獲得しにくいこと (難着火性)、燃焼場が高温高酸化条件になり、一般に点火に用いられる触媒やスパークプラグが燃焼ガスにより損耗してしまう恐れ (耐久性、繰り返し点火特性) などの懸念に基づくものであった。筆者らはこれらの問題に対して、非接触的に高エネルギー流束を推進剤に供給可能な着火機構を探索し、レーザ着火の可能性を模索してきた。その結果、連続光レーザと吸光材としてカーボンウールを組み合わせることで、迅速かつ再現性のある ADN-EILPs の点火の実現に至った<sup>4)</sup>。

しかしながら、カーボンウールを用いる場合、点火に係る技術課題の他に、どのように推進剤を供給するかが課題となる。一般的に一液推進剤の場合、高圧ガスを用いた微粒化により燃焼器内での推進剤の熱交換や反応効率を高めるように供給系は設計される。3 次元的な物理構造を有するカーボンウールとイオン液体推進剤の混合物を微粒化するのが困難であることは自明である。この本稿では、この新たな点火機構を活用しつつ、上述の推進剤供給に関する課題を解決した、ADN-EILPs のスラスタ概念と本概念に基づいたスラスタシステム的设计例を紹介する。

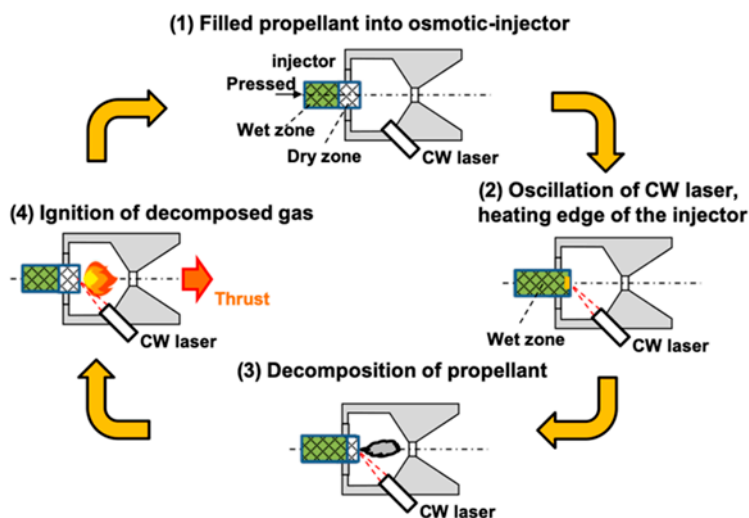
\* 2021 年 11 月 18 日受付 (Received November 18, 2021)

<sup>\*1</sup> 名古屋大学 未来材料・システム研究所  
(Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University)

<sup>\*2</sup> 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. 提案するスラスタ概念

提案する超小型スラスタの概念及び動作流れを図1に示す。は、毛細管浸透現象を利用してカーボン繊維束に含浸する(第1図内(1))。カーボン繊維束の末端は片側が燃料タンク、反対側は燃焼室で露出する。推進剤は燃焼室側のカーボン繊維束端に繊維と混在する形で露出しており、CW レーザを照射することにより、着火・燃焼する(第1図内(2)~(4))。この時、燃焼の持続性は周囲環境圧(ここでは設計燃焼圧に相当)に依存する。推進剤が定常燃焼可能な下限圧は Pressure deflagration limit (PDL) としてよく知られており、燃焼時の環境圧がこれを下回る場合、推進剤は完全燃焼する以前に燃焼中断する。ADN-EILPs の PDL については既に報告されており<sup>5),6)</sup>、混合比によって様々であるが大凡 0.2~0.8 MPa 付近に PDL を持つことが分かっている。よって、使用する推進剤組成に合わせて、その推進剤の持つ PDL 以下に設計燃焼圧を設定することで推進剤は部分的に燃焼し、一定時間後消失する。消失した推進剤は毛細管現象により繊維束端に浸透し、改めて燃焼室内に露出する。この繰り返しによりパルス型の燃焼パターンを作り出すことが可能と考えた。

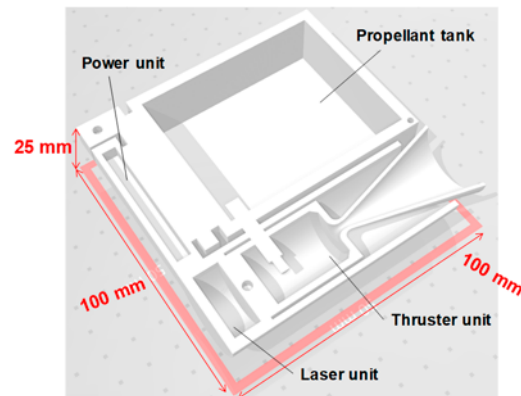


第1図. スラスタ動作の概念図<sup>6)</sup>

このシステム概念は、推進剤の微粒化を伴わないため、現在実装されているスラスタシステムから加圧ガス供給系を除去しうるポテンシャルを有しており、システムの小型軽量化に寄与する。また、近年は CW レーザモジュールが小型化されていることもあり、スラスタシステムの小型化が可能である。スラスタシステムは加圧供給系に用いられる気蓄器や耐圧配管などの質量の占める割合が大きいため、これまでシステム全体の軽量化が困難であった。本概念では、超小型スラスタシステムの実現に必要な機能削除が可能となるため、システム軽量化が可能となる。カーボン繊維束に含浸した推進剤が着火することは既往研究より明らかになっており<sup>9)</sup>、レーザー出力が所定以上であれば着火する。推進剤が消失してから再び繊維束の照射端に推進剤が充填されることも既に確認済である<sup>9)</sup>。したがって、システムに必要な技術の要素部分は概ね明らかとなっている。本概念については現在、Laboratory model を用いた燃焼試験により実証中<sup>6)</sup>である。

## 3. 0.5 N 級スラスタシステムのデザイン例

小型化の実現および実証実験を念頭に、小型衛星の主サイズである 3 U 級 (100 mm×100 mm×300 mm) から 6U 級サイズ (100 mm×200 mm×300 mm) 衛星<sup>7)</sup>への実装を想定して、0.5 U サイズ (100 mm×100 mm×50 mm) に収納可能な 0.5 N 級の超小型スラスタを目標とした。第1図にまとめたパルス動作モードを成立させるためには、燃焼室圧は ADN-EILPs の燃焼下限圧力 (0.2~0.8 MPa) 以下に設定することが望ましい。そこで、燃焼圧 0.05 MPa を設計値として設定した。第2図に小型レーザーユニットを用いた場合の 0.5 U 級 (100 mm×100 mm×50 mm) 超小型スラスタモジュールの 3D モデルの例を示す。本モジュールは、推進剤タンクユニット、電源ユニット、レーザーユニット、スラスタユニットの 4 ユニットから構成される。推進剤タンクは内部機構次第であるが、 $1.0 \sim 1.4 \times 10^5 \text{ mm}^3$  程度推進剤を充填できる設計となった。この場合、推進剤の重量は 100~140 g 程度となる。今回は 0.5 U のサイズ制限を設けたため、充填可能量は前述の通りであるが、この制限値がより大きい場合は、充填可能な推進剤量を増加させることができると考えられる。必要な推進剤量は衛星ミッション依存であるため、その過不足についての検討は今後の研究課題と考えている。



第2図. 0.5 U スラスタ (ハーフモデル) の例

#### 4. まとめ

本稿では、CW レーザ加熱着火機構とカーボンウールを用いた推進剤供給機構を組み合わせた、高エネルギーイオン液体推進剤のスラスタ概念と本概念に基づいたスラスタシステムの設計例を紹介した。本概念の十分な実証の暁には、0.5 U サイズといった小型性を生かし、観測ロケットのPI部や、基幹ロケットのピギーバック系、または実証高度が比較的低くてよい場合は大気球実証などへ、実証機搭載に向けた柔軟なR&Dアプローチができると期待している。

#### 参考文献

- 1) R. Masse, et al., AF-M315E Propulsion System Advances & Improvements, 52<sup>nd</sup> AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, AIAA 2016-4577 (2016).
- 2) M. Tsay, et. al, Development Status and IU CubeSat Application of Busek's 0.5N Green Monopropellant Thruster, 28<sup>th</sup> Annual AIAA/USU Conference of Small Satellites, SSC14-X-8 (2014).
- 3) 松永 浩貴ら, イオン液体を用いた新規ロケット推進剤の研究開発, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-16-006, pp. 1-6 (2017).
- 4) N. Itouyama, Characterization of Continuous - Wave Laser Heating Ignition of Ammonium Dinitramide - Based Ionic Liquids with Carbon Fibers, Prop. Explos. Pyro., 44, pp. 1107-1118 (2019).
- 5) Y. Ide, et. al., Combustion Characteristics of an Ammonium-Dinitramide-Based Ionic Liquid Propellant, Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan, 14, pp.89-94 (2016).
- 6) 伊東山 登, 高エネルギーイオン液体推進薬の着火に関する研究, 東京大学学位論文 (2020).
- 7) T. Wekerle, et. al., Status and Trends of Smallsats and Their Launch Vehicles, J. Aerosp. Technol. Manag., 9(3), pp.269-286 (2017).

# アンモニウムジニトラミド/2-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の熱挙動解析

塩田 謙人<sup>\*1</sup>, 伊里 友一郎<sup>\*1,2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1,2</sup>

## Analysis on Thermal Behavior of Ionic Liquid Based on Ammonium Dinitramide and 2-Hydroxyethylhydrazinium Nitrate

SHIOTA Kento<sup>\*1</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*1,2</sup>, MIYAKE Atsumi<sup>\*1,2</sup>

### ABSTRACT

This study focused on 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate (HEHN) as a candidate for ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic-liquid propellants (EILPs). The pyrolysis of the ionic liquid based on ADN and HEHN (ADN/HEHN) was assessed using thermal analysis together with *in situ* evolved gas analysis, in order to obtain a better understanding of the thermal behavior of ADN/HEHN. As a result, ADN/HEHN showed two stages of exothermic behavior. The first stage and the second stage were caused by the decomposition of ADN and the rapid exothermic reaction between the decomposition products of ADN and HEHN respectively. The onset temperature of decomposition of HEHN decreased due to the existence of ADN and decomposition products of ADN. From the results of the evolved gas analysis, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, and monoethanol amine were generated from the thermal decomposition of ADN and HEHN. The result supposed the reactions between these products as the cause of rapid exotherm at the second stage. The obtained thermal behavior of the ADN/HEHN ionic liquids in this study indicates that HEHN can be a candidate composition for ADN-based EILPs.

**Key Words:** Ammonium Dinitramide, Hydroxyethylhydrazinium Nitrate, Ionic liquid, Thermal Behavior, Evolved gas

### 摘 要

本検討では、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推進剤(EILPs)の新規組成探索のため、2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN)に着目した。本検討は、ADNとHEHNから構成されるイオン液体(ADN/HEHNイオン液体)の熱挙動を解析することを目的とし、熱分析と生成ガスの複合分析を行った。その結果、ADN/HEHNイオン液体は2段階の発熱挙動を示し、1段階目はADNの分解に起因した反応であった。2段階目は、HEHNの分解開始温度が低下することで生成したHEHNの分解物と、ADNの分解生成物同士が反応し急峻な発熱を生じることが分かった。生成ガス分析の結果から、ADNとHEHNからそれぞれ生成されるNO<sub>2</sub>やHNO<sub>3</sub>がHEHNの分解生成物であるNH<sub>3</sub>やモノエタノールアミンと反応することで急峻な発熱が生じていることが考えられた。本検討のADN/HEHNイオン液体の熱挙動の取得より、HEHNがADN系EILPsの候補組成となり得ることを示すことが出来た。

### 1. はじめに

我々は現在までヒドラジンに替わる1液式推進剤として、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<sup>1-3)</sup>。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<sup>4)</sup>。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<sup>5-7)</sup>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, [HOH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に着目した。

\* 2021年11月18日受付 (Received November 18, 2021)

<sup>\*1</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*2</sup> 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)

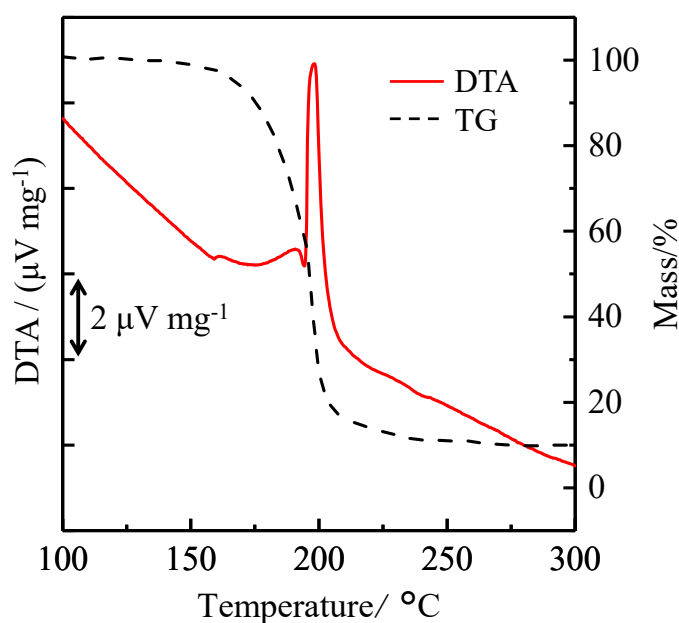
## 2. 実験方法

HEHN は毒性(LD50<sub>rat</sub>: 325 mg kg<sup>-1</sup>)と蒸気圧(<0.1 torr)がともにヒドラジン(LD50<sub>rat</sub>: 60 mg kg<sup>-1</sup>, 14.2 torr)より低い<sup>8)</sup>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<sup>9)</sup>、アメリカ空軍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。ADN と HEHN の混合系については、先行研究<sup>10)</sup>にて ADN/HEHN 混合系がイオン液体を形成すること、および着火することが分かった。そこで、本研究では ADN/HEHN イオン液体の熱的挙動解析を目的とし、熱分析および生成ガス分析から反応性について考察した。

ADNは細谷火工製の試薬を用いた。HEHNは既往の研究<sup>11)</sup>を参考に、Sigma-Aldrich製の98%2-ヒドロキシエチルヒドラジン溶液(HEH)と富士フィルムワコーケミカル製の硝酸(1.38 g cm<sup>-3</sup>)から合成した。混合試料(ADN/HEHNイオン液体)は等モルで調製し、HEHN単体および混合試料の水分量をHIRANUMA製自動水分測定装置AQV-2200Aで測定した結果1%以下であった。昇温時における分解生成ガスの同定には、NETZSCH製示差熱-熱天秤 STA2500 Regulus(TG-DTA)に日本電子製質量分析計JMS-Q1500GC(MS)を接続した熱重量-示差熱-質量分析(TG-DTA-MS)およびNETZSCH製示差走査熱量計-熱天秤 STA2500 Regulus(TG-DSC)にBRUKER製FT-IR分光分析装置 TENSOR II(IR)を接続した熱重量-示差熱-赤外分光分析(TG-DSC-IR)を行った。試料はアルミナセル内に約1 mgとなるように秤量した。測定条件は、He雰囲気下(70 mL min<sup>-1</sup>)で真空置換した後、同雰囲気では昇温速度8 °C min<sup>-1</sup>、測定温度範囲を35-350 °C、MSはEI法でSCANモード(m/z=12-200)、MSのイオン源温度およびIRのガスセル温度は200 °Cとした。TG-DTAからMS、TG-DSCからIRにそれぞれ繋がるトランスファーチューブの温度は230 °Cとした。

## 3. 結果および考察

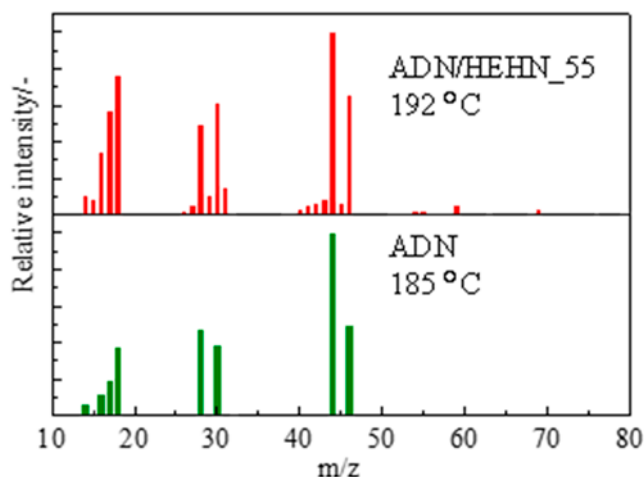
第1図に ADN/HEHN イオン液体の TG-DTA 曲線を示す。TG 曲線では 170 °C 付近から重量減少が確認され、ADN 単体の分解開始温度おおよそ一致したことから、ADN の分解が先に生じると考えられる。ガス化率は約 90%であり、HEHN 単体ガス化率が 90%前後であることから、ADN と HEHN は完全に反応しきっていないことが分かった。これは今回使用した ADN/HEHN イオン液体の酸素バランスが-15%で可燃剤リッチなことからも妥当であると考えられる。一方で、ADN との混合系にもかかわらず、ガス化率が HEHN 単体と変わらない点については、ADN の混合によって HEHN 単体の分解時とは異なる反応が生じ、残渣として生成していると考えられる。DTA から 180 °C 付近に小さな発熱が観測されたのちに、200 °C 付近で急峻な発熱が見られた。HEHN 単体は既往報告<sup>12)</sup>通り、220 °C と 250 °C の二段階で分解していることから、混合系では 180 °C 付近で生成した ADN 由来の分解生成物が HEHN や 200 °C 付近で生成した HEHN の分解生成物と反応し、急峻な発熱を示したと考えられる。



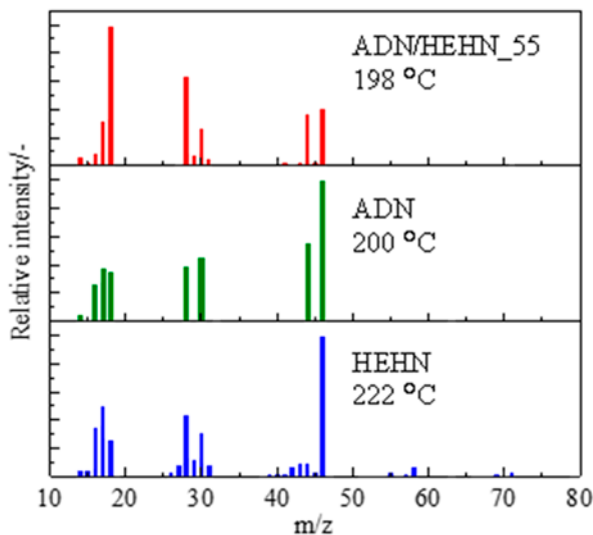
第1図 ADN/HEHN イオン液体の TG-DTA 曲線(8 °C min<sup>-1</sup>)

第2図に ADN/HEHN イオン液体の1段階目の発熱反応に由来する 192 °C での生成ガスおよび ADN 単体の 185 °C における生成ガスのマスペクトルを示す. この結果より, 混合系の1段階目の発熱では, HEHN や混合系の反応に由来するガスの生成も考えられるが, 主に ADN の分解生成ガスの  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z=44, 30$ ),  $\text{NO}_2$  ( $m/z=46, 30$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18, 17$ ),  $\text{NH}_3$  ( $m/z=17, 16$ ) であることが分かる.

また, 第3図には, 混合系の第2段階の発熱反応の 198 °C における分解生成ガスと, その温度付近の ADN と HEHN の分解生成ガスのマスペクトルを示す. ADN/HEHN イオン液体では, それぞれの単体で生成されるガスが確認されたことから, ADN を混合することによって HEHN の分解温度が低下したことが分かる. ADN から生成される  $\text{NO}_2$  や HEHN から生成される  $^{12}\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  に由来する  $m/z=46$ , 両物質から生成される  $\text{NH}_3$  ( $m/z=17, 16$ ) が減少した. また,  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  に起因する  $m/z=18, 44$  が増加していることが分かった. これは HEHN から生成されることが分かっている  $^{12}\text{モノエタノールアミン}$  ( $m/z=30^{13}$ ) や  $\text{NH}_3$  (または液相中に存在する  $\text{NH}_4^+$ ) が  $\text{NO}_2$  や  $\text{HNO}_3$  と反応することで  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  が生成されたと考えられる.

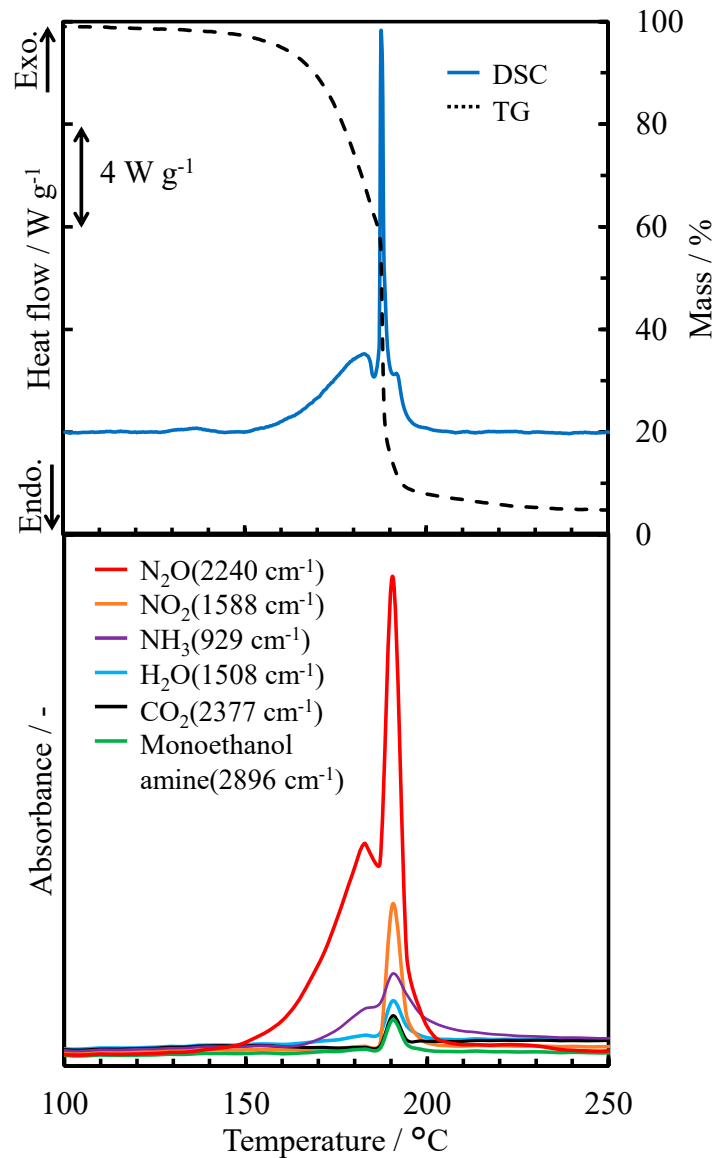


第2図 ADN/HEHN イオン液体の1段階目の発熱反応(192 °C)と ADN の 185 °C における MS スペクトル



第3図 ADN/HEHN イオン液体の2段階目の発熱反応(198 °C)と ADN(200 °C), HEHN(222 °C)の MS スペクトル

第4図は、ADN/HEHN イオン液体の TG-DSC-IR の結果であり、IR の結果は各生成物に代表されるピーク位置の経時変化を示した。ただし、DSC のベースラインは0となるように補正した。TG-DSC は、TG-DTA 同様の結果が得られた。150 °C 付近から重量減少と発熱が開始し、ADN の代表的な生成物である  $\text{N}_2\text{O}$  が生成していることから、TG-DTA-MS の結果と同じように、ADN が先に分解していることが分かった。TG-DTA-MS の結果から生成が考えられた他の物質についても 190 °C 前で急峻に生成することが確認できた。IR の結果からもモノエタノールアミンのガスとしての生成が確認された。MS の結果も踏まえ、モノエタノールアミンや  $\text{NO}_2$  は液相中で生成され、そこで反応することで急峻な発熱を生じていると考えられる。 $\text{NH}_3$  は 200 °C 以降も確認されることから、未反応の HEHN の分解が継続しているが、ADN/HEHN イオン液体の大部分の反応は、相互的な反応によって 195 °C 付近で起こることが明らかになった。以上の検討より、HEHN は ADN との反応性が比較的高く、ADN 系 EILPs の候補成分としての可能性を示すことが出来た。



第4図 ADN/HEHN イオン液体の TG-DSC-IR



#### 4. 結 論

本検討では、ADN/HEHN イオン液体の熱挙動解析を目的として、熱分析と生成ガス分析の複合分析を行った。その結果、ADN/HEHN イオン液体は ADN の分解から始まり、ADN の分解途中で HEHN の分解も並行して始まることで、分解生成物の NO<sub>2</sub> や HNO<sub>3</sub> がエタノールアミンや NH<sub>3</sub> と反応し、急峻な発熱を生じることが考えられた。実験的検討から、ADN/HEHN の反応性は比較的高いことが明らかになった。今後は、液相反応を複合的に解析することで、HEHN の ADN 系 EILPs の候補成分としての実現可能性について更なる検証を行う。

#### 参 考 文 献

- 1) Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : Preparation and Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Dinitramide-based Energetic Ionic Liquid Propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **78** (2017), pp.65-70.
- 2) Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : Study on Ionic Liquid Propellants Using High Energetic Materials, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10.
- 3) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda, M. and Miyake, A. : Thermal Behavior of Ammonium Dinitramide and Amine Nitrate Mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **135** (2019), pp.2677-85.
- 4) Izato, Y., Matsushita, K., Shiota, K. and Miyake, A. : How do Thermal Stable Ionic Liquid Propellants Ignite? Electrolysis is a Promising Candidate, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-19-003 (2020), pp.27-33.
- 5) Shiota, K., Izato, Y., Habu, H. and Miyake, A. : Reactivity Analysis of Ammonium Dinitramide Binary Mixtures based on ab initio Calculation and Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **138** (2019), pp.2615-2622.
- 6) Shiota, K., Itakura, M., Izato, Y., Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : 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) Shiota, K., Hayata, M., Itakura, M., Izato, Y., Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : Searching Method of Optimum Composition Ratio for ADN-based Ionic Liquids Propellants. JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-16-006, (2017), pp.47-51.
- 8) Hawkins, T. W., Schneider, S., Drake, G. W. and Brand, A. J. : Hypergolic Bipropellants, U.S. Patent US 2014/0190599, 2014-07-10.
- 9) Silva, G. D. and Iha, K., Hypergolic Systems: A Review in Patents, *J. Aersp. Technol. Manag.*, **14** (2012), pp.407-412.
- 10) Iguchi, K., Shiota, K., Izato, Y. and Miyake, A. : Electrolysis Ignition Behavior Analysis of Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquids. JAXA Research and Development Report, (2021)
- 11) Shiota, K., Izato, Y. and Miyake, A. : Study on Basic Thermal Properties of 2-Hydroxyethylhydrazinium Nitrate. JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-19-003 (2017), pp.17-21.
- 12) Esparza, A. A., Chambreau, S. D., Vaghjiani, G. L. and Shafirovich, E. : Two-Stage Decomposition of 2-Hydroxyethylhydrazinium Nitrate (HEHN). *Combust. Flame*, **220** (2020), pp.1-6
- 13) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, August 1997 Release (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Retrieved on December 5, 2021

# アンモニウムジニトラミド系イオン液体の電解着火挙動解析

井口 喜一郎<sup>\*1</sup>, 塩田 謙人<sup>\*2</sup>, 伊里 友一朗<sup>\*1,2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1,2</sup>

## Electrolysis Ignition Behavior Analysis of Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquids

IGUCHI Kiichiro<sup>\*1</sup>, SHIOTA Kento<sup>\*2</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*1,2</sup>, MIYAKE Atsumi<sup>\*1,2</sup>

### ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic liquids (EILs) has been expected as a next generation propellant. Since ADN-based EILs are thermally stable, it is difficult to ignite using thermal ignition methods. Our research group focused on an ignition method of the EILs applying a voltage (electrolysis ignition). Previous studies have theoretically reported the possibility of ignition of ADN-based EILs and experimentally demonstrated the ignition. It is necessary to extend the basic electrolysis and ignition properties for the development of the ignition technique. The purpose of this study is to select suitable compositions for electrolysis ignition and analyze the effect of electrolysis parameters. In this study, a voltage is applied to ADN-based EILs droplet and the behavior were captured using a high-speed camera. The time from applying voltage to forming the flame was defined as the electrolysis ignition time. Experimental results revealed the binary EILs of ADN and monomethylamine nitrate (MMAN) was more suitable for electrolysis ignition than the other EILs used in this study. The electrolysis ignition time of ADN/MMAN was measured using a high-speed camera in each electrolysis parameter. The results showed the electrolysis ignition time tended to shorten by increasing the applied voltage and electrodes surface area.

**Key Words:** Ammonium dinitramide, Energetic ionic liquids, Electrolysis, Ignition, High-speed camera

### 概 要

アンモニウムジニトラミド(ADN)を基剤としたエネルギーイオン液体(EILs)は、推進性能や取扱性の点から次世代推進剤として期待されている。ADN系EILsは、イオン液体の特性により熱安定性が高いため、従来の熱的な着火手法では着火困難である。本研究グループでは、熱的に安定なEILsに対し、電圧印加により推進剤を分解させ着火させる手法(電解着火)に着目した。先行研究では、計算的検討からADN系EILsが着火する可能性を示し、実験的に着火する組成の存在を明らかにしてきた。本研究では、電解着火に適した組成探索及び電解パラメータ(印加電圧、電極形状、電極間距離等)の電解着火時間への影響解析を目的とし、ADN系EILsの液滴を用いて電解試験を行い、その様子を高速度カメラにより撮影し、電圧印加から火炎形成に至る時間を電解着火時間と定義し、各試料の電解着火時間を評価した。その結果、電解着火時間が短いADN/モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)混合系が本検討で使用したADN系EILsの中で最も有望な組成であることが分かった。また、電解パラメータを変化させた際のADN/MMANの電解着火時間を測定した結果から、印加電圧を大きくし、表面積の大きい電極を用いることで、電解着火時間が短くなる傾向が得られた。

### 1. はじめに

次世代のスラスタ用推進剤として、エネルギー物質であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を共融現象によりイオン液体化させたエネルギーイオン液体(EILs)が期待されている<sup>1,2)</sup>。ADN系EILsは、イオン液体の特性により取扱性に優れるだけでなく、従来の推進剤に比べ性能の向上が報告されている<sup>3,4)</sup>。一方で、その特性により、既存の熱的な着火手法<sup>5,6)</sup>では着火に必要な可燃性ガスが生成困難である。本研究では、電圧印加に起因する反応(電解)を利用した電解着火手法に着目した。電解を利用することで、熱的に安定なEILsでも容易に分解し可燃性ガスを生成すると期待できる。

\* 2021年11月18日受付 (Received November 18, 2021)

<sup>\*1</sup> 横浜国立大学 大学院 環境情報学府  
(Faculty and Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University)

<sup>\*2</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

先行研究では、量子化学計算および詳細反応モデルを用いて、電解による着火の可能性を示す結果を報告した<sup>7)</sup>。また、ADNとヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN)を混合させたEILsを電解させた結果、電圧印加から約10秒後に火炎を形成する様子を報告した<sup>8)</sup>。本着火手法の確立に向け、電圧印加による着火性に優れ、火炎形成に至る時間が短い組成の探索や、火炎形成に至る時間が最短になる電解パラメータの条件探索が求められる。そこで、本研究の目的を電解着火に適した組成探索及び電解パラメータが電解着火時間(電圧印加から火炎形成に至る時間)に及ぼす影響解析とした。本実験では、EILsの液滴を電解させ、その様子を高速カメラで撮影し、電解着火挙動の取得及び電解着火時間の観測を試みた。なお、本研究では電圧印加から火炎形成までの時間を電解着火時間と定義した。

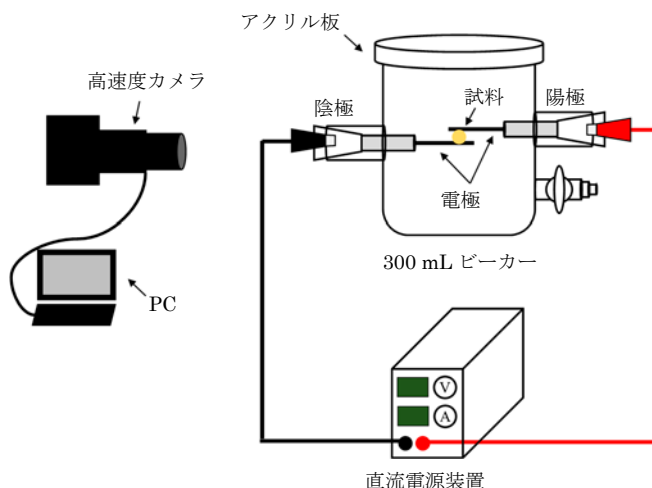
## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

ADNは細谷火工製の試薬を用いた。ADNと混合させる可燃剤として、現在までにADN系EILsの候補組成として検討されてきた<sup>1,8,9)</sup>モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)、ジメチルアミン硝酸塩(DMAN)、モノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)及びHEHNを使用した。MMANは富士フィルム和光純薬製のメチルアミン水溶液(40 wt%)と硝酸(60 wt%)から合成した。DMANは昭和化学製の試薬を使用した。MEANは富士フィルム和光純薬製のモノエタノールアミンと硝酸(60 wt%)から合成し減圧乾燥することで得た。HEHNはSigma Aldrich製のヒドロキシエチルヒドラジン(98 wt%)と富士フィルム和光純薬製の硝酸(60 wt%)から合成し減圧濃縮することで得た。試料はADNとMMAN、DMAN、MEAN及びHEHNをそれぞれ等モル比で混合し調製したEILsを用いた。

### 2.2 ADN系EILsの電解着火挙動の取得

電解試験の概略図を第1図に示す。電極は耐腐食性に優れる白金線( $\phi$  0.5 mm)を選定し、コック付き300 mLガラス製ビーカーの中央部に、2本の電極が平行になるよう上下に設置した。両電極に接触するよう、2本の電極の間に3  $\mu$ Lの試料を垂らした。電極間距離は約2 mm、印加電圧は15 Vに設定した。直流電源装置は松定プレジジョン製のP4K-80M-LDEを使用した。電圧印加した際の試料の様子をPhotron製FASTCAM Mini AX 100を用い、撮影速度は1000 fpsにて測定した。なお、高速カメラにより撮影した映像を基に観察するため、液滴から気泡が発生し始めた時点を電圧印加開始とした。



第1図 電解試験の概略図

### 2.3 電解パラメータが電解着火時間に及ぼす影響解析

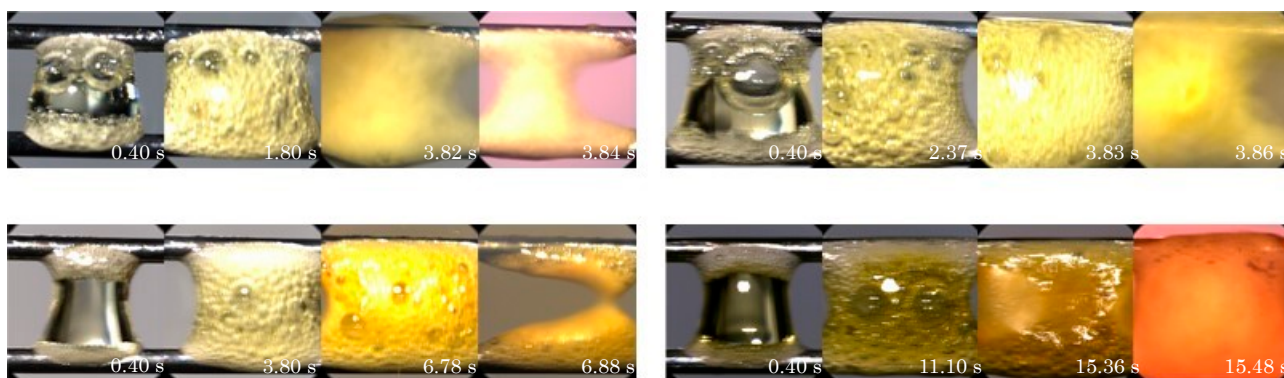
本実験では、試料はADN/MMANを使用し、電解パラメータとして電極間距離、印加電圧及び電極形状を解析対象とした。実験の概略図は第1図と同様である。はじめに、電極間距離による影響を検討するため、電極間距離を1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00 mmに設定した。また、基礎的知見の拡充に向け2.2項とは異なる電圧における知見の取得を狙い、印加電圧を20 Vに設定し電解試験を行った。また、ある試料量において電極間距離が大きくなると電極と試料の接触面積が小さくなる。そのため、複数の試料量において試験を行い、電極間距離による影響の大まかな傾向の取得を試みた。そこ

で、着火が確認されている2, 3  $\mu\text{L}$ に加え、4, 5  $\mu\text{L}$ においても同様に試験を行った。次に、印加電圧及び電極形状による影響の検討及び、より高電圧における電解着火時間の測定を狙いとし、上述の電解試験より大きい30, 50, 100 Vに設定し電解試験を行った。また、電極形状は白金線、白金線を叩き延展させた白金板の2種類を使用し、電極の表面積を変化させ電解試験を行った。なお、電極の面積比は白金線：白金板=1:4であり、試料は約2  $\mu\text{L}$ 、電極間距離は1.25 mmに条件を統一した。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 ADN系EILsの電解着火挙動の取得

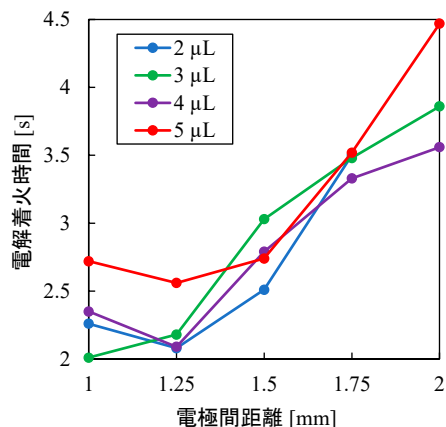
各組成の電解の様子を第2図に示す。いずれの画像も上が陽極、下が陰極を表している。ADN/MMANの場合(第2図(a))、陰極に比べ陽極では大きな気泡が発生した。その後、気泡の発生・膨張が続き気泡が液滴を満たすと、両極から発生した気泡同士が接触し、合体、膨張、破裂を繰り返した。このような電解が進行するにつれ、液滴の色が淡黄色から黄褐色へと変化した。やがて、気泡の膨張・破裂が活発になり液滴外部に気体を放出し、電圧印加開始して約3.8秒後に周囲に淡い赤色の光を放ち火炎を形成する様子が観測された(第2図(a)4枚目)。その後、電圧を印加開始して約4秒後には電極に残っていた試料が全てガス化した。ADN/DMANの場合(第2図(b))は、ADN/MMANの場合と同様の気泡の様子及び液滴の色の変化が観測された。ADN/MMANと異なり、火炎の形成は観測されず、電圧印加開始から約4秒後に残った試料が全てガス化した(第2図(b)4枚目)。ADN/MEANの場合(第2図(c))は、ADN/MMANの場合と異なり、両極から小さな気泡が発生した。その後、ADN/MMANの場合と同様に気泡の発生・膨張・破裂を繰り返した。電解が進行するにつれ、液滴の色が黄色から黄褐色へと変化した。最終的に火炎は形成されず、電圧印加開始から約7秒後に試料が電極から離れた。最終的には、電極に液体の残渣が一部残った状態であった(第2図(c)4枚目)。ADN/HEHNの場合(第2図(d))は、ADN/MEANの場合と同様に、両電極付近から小さな気泡が発生した。その後液滴の色が黄褐色から褐色へと変化した。その後、ADN/MMAN同様に気体を液滴外部に放出し、電圧印加開始して約15秒後に橙色の光を放ち火炎を形成(第2図(d)4枚目)し、約16秒後には試料が完全にガス化した。以上のように、ADN/MMAN、ADN/HEHNの2組成では電圧を印加した後に電解し着火する様子を観測することが出来た。一方で、この2組成の電解着火時間を比較するとADN/HEHNではADN/MMANの場合に比べ4倍程度であった。以上の結果より、着火性及び電解着火時間の観点では、本研究で扱った4種類のADN系EILsの中で、ADN/MMANが最も電解着火に適した組成であると明らかになった。



第2図 (a)ADN/MMAN(左上), (b)ADN/DMAN(右上), (c)ADN/MEAN(左下)及び(d)ADN/HEHN(右下)の電解挙動(15 V, 上:陽極, 下:陰極)

#### 3.2 電解パラメータが電解着火時間に及ぼす影響解析

はじめに、電極間距離と電解着火時間の関係を第3図に示す。3  $\mu\text{L}$ の場合、電極間距離が短くなるにつれて電解着火時間が短くなる傾向が得られたが、2, 4, 5  $\mu\text{L}$ の場合は1.25 mmの場合が最も電解着火時間が短くなった。以上の結果から、試料量により最適な電極間距離を設定する必要性が推察された。次に、印加電圧及び電極形状と電解着火時間の関係を第1表に示す。ここで、50 V以上の電圧を印加した際は気泡生成が激しく生じ、試料との接触が不安定な白金線の場合、試料が落ちてしまい電解着火時間が測定不可能であった。30 Vの電圧を印加した場合の各電極形状における電解着火時間を比較すると、白金板の場合が白金線の場合に比べ半分程度になった。本結果は、電解着火スラスタの実用化を見据えた場合、電極として板状にし、電解表面積を大きくすることが相応しいと推定された。



第3図 電極間距離と電解着火時間の関係

第1表 印加電圧及び電極形状と電解着火時間の関係

	30 V	50 V	100 V
金属線	810 ms	—	—
金属板	390 ms	170 ms	120 ms

#### 4. まとめと今後の展望

本研究では、電解着火手法に適した組成の探索及び電解パラメータが電解着火時間に及ぼす影響解析を目的とし、ADN系 EILs の液滴を用いた電解試験及び高速カメラによる電解挙動の取得を行った。その結果、ADN/MMAN 及び ADN/HEHN は、いずれも火炎の形成を伴い試料が全てガス化した。ADN/DMAN は火炎形成が観測されなかったが、最終的に試料が全てガス化した。ADN/MEAN の場合も火炎を形成せず、最終的に残差が電極に付着している様子が観測された。着火性及び電解着火時間の観点から、電解着火時間が短い ADN/MMAN を有望な組成として選定した。ADN/MMAN を用いて行った電解試験の結果、電極間距離を短くすることで電解着火時間が短くなる傾向が得られたが、試料量により電極間距離の最適値を設定する必要性が示された。また、印加電圧を大きくし、電極形状には線に比べ表面積の大きい板を用いることで、電解着火時間が短くなる傾向が得られた。

#### 参考文献

- 1) Kento Shiota, Masataka Itakura, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, and Atsumi Miyake : Effect of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 79 (2018), pp.137-141.
- 2) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake : Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, *Aerosp. Tech. Japan*, 16 (2018), pp.88-92.
- 3) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, and Shinichiro Tokudome : Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion, *Procedia Engineering*, 99 (2015), pp.332-337.
- 4) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake : Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 135 (2019), pp.2677-2685.
- 5) Marius Wilhelm, Michele Negri, Helmut Ciezki, and Stefan Schlechtriem : Preliminary tests on thermal ignition of ADN-based liquid monopropellants, *Acta Astronautica*, 158 (2019), pp.388-396.
- 6) Julia L. Shamshina, Marcin Smiglak, David M. Drab, T. Gannon Parker, H. Waite H. Dykes, Jr. Roberto Di Salvo, Alton J. Reich, and Robin D. Rogers : Catalytic ignition of ionic liquids for propellant applications, *Chem. Commun.*, 46 (2010), pp.8965-8967.
- 7) 伊里 友一郎 : 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, JAXA 研究開発報告書, JAXA-RR-19-003, (2020), pp.27-33.
- 8) 松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一郎, 羽生 宏人, 三宅 淳巳 : 火薬学会秋季研究発表会, 18 (2019).
- 9) 松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一郎, 羽生 宏人, 三宅 淳巳 : 火薬学会春季研究発表会, 5 (2019).

# アンモニウムジニトラミドの凝縮相反応挙動に及ぼす蒸発の影響

久保田 悠斗<sup>\*1</sup>, 井口 喜一郎<sup>\*1</sup>, 塩田 謙人<sup>\*2</sup>, 伊里 友一郎<sup>\*1,2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1,2</sup>

## Effect of Evaporation on the Condensed-phase Reaction Behavior of Ammonium Dinitramide

KUBOTA Yuto<sup>\*1</sup>, IGUCHI Kiichiro<sup>\*1</sup>, SHIOTA Kento<sup>\*2</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*1,2</sup>, MIYAKE Atsumi<sup>\*1,2</sup>

### ABSTRACT

High energetic materials (HEMs) are chemical substances that possess a large amount of energy for explosives, propellants, and pyrotechnics. Safe treatment of HEMs requires a deep understanding of its chemical and physical properties. In previous studies, the chemical reaction mechanism has been clarified by constructing model with gas-phase and condensed-phase reaction. The model is based on chemical reactions without physical phenomena. The effect of physical phenomena on the chemical reaction behavior has not yet been clarified. The purpose of this study is to analyze the effect of evaporation on the condensed-phase reaction. The evaporation model was incorporated into the existing condensed phase reaction model. Ammonium dinitramide (ADN), which is attracting attention as a next-generation propellant, was selected as the target material. The mass loss behavior of ADN during the condensed-phase reaction process was calculated from the simulation results of the constructed model and compared. As a result, it was clarified that evaporation affects the condensed-phase reaction behavior of ADN by variations in the ADN decomposition species over time, which contributes to the elucidation of the condensed-phase reaction mechanism of ADN.

**Key Words:** High energetic materials, Ammonium dinitramide, Evaporation, Simulation

### 概 要

高エネルギー物質 (HEMs: High Energetic Materials) は多くのエネルギーを保有する化学物質であり爆薬や推進剤, 火工品として利用される。HEMsの安全な取扱いに向け化学的・物理的特性を十分に理解する必要がある。既往研究では, 気相・凝縮相反応モデルを構築することで化学反応メカニズムの解明が進められてきた。一方, 化学反応のみでモデルを構築しているため物理現象がモデル内に取り込まれておらず, 物理現象が化学反応の発熱・吸熱挙動や重量減少挙動等の熱挙動に与える影響が明らかになっていない。本研究では化学反応の一つである凝縮相反応の重量減少挙動に与える蒸発の影響解析を目的とした。まず, 凝縮相反応機構に蒸発現象を取り込み新たなモデルを構築した。対象物質には, 次世代推進剤として注目されているアンモニウムジニトラミド (ADN) を選定した。構築したモデルのシミュレーション結果から ADNの凝縮相反応における重量減少挙動を算出し, 既往の凝縮相反応モデルのシミュレーション結果と比較した。その結果, 蒸発が凝縮相反応により生成する化学種の生成量に影響することを明らかにし, ADNの凝縮相反応メカニズム解明に資する知見が得られた。

### 1. はじめに

高エネルギー物質 (HEMs) は化学結合内に多くの化学エネルギーを保有しており, 熱分解や燃焼によりこのエネルギーを放出するとともに瞬時に高温・低分子量かつ化学的に安定なガスを外部に放出する性質を有し, 推進力や圧力を発生させることが出来る。これらの特徴から, HEMsは一般的に推進剤, 爆薬, 火工品等に用いられる。HEMsの安全かつ効果的な利用には, エネルギー放出過程の現象理解が求められる。HEMsは保有する化学エネルギーを運動エネルギーに変換するといったエネルギー放出過程を有するため, 化学・物理的特性を十分に理解する必要がある<sup>1)</sup>。HEMsの熱分解・

\* 2021年11月18日受付 (Received November 18, 2021)

<sup>\*1</sup> 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)

<sup>\*2</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

燃焼は不安定な中間体を經由して迅速に反応が進行するため、実験的に当該反応を追従するのは容易でない。そこで、計算化学的手法を用いて凝縮相反応や気相反応モデルを構築することで様々な温度、圧力条件での各相での化学反応メカニズムの解明に向け検討が進められている<sup>2)</sup>。その結果、HEMsの気相反応は低圧条件下において凝縮相反応に支配されていることや凝縮相反応速度が火炎温度に影響することから各相の反応が相互作用していることが明らかになっている<sup>3,4)</sup>。そこで、化学反応のみが取り込まれており物理的な要素がモデル内に取り込まれていない現状のモデルに凝縮相と気相間の最もベーシックな物理現象である蒸発をモデル内に取り込み各相をシームレスにつなぐことで各相での相互作用を考慮した化学反応メカニズムの解明が可能になる。

本研究では、モデル物質としてHEMsの一種で次世代推進剤として注目されているアンモニウムジニトラミド(ADN)を選定した。ADNは、気相・凝縮相反応モデルが構築されているが蒸発がモデル内に取り込まれていないため、蒸発が抑制される密閉系での実験結果の再現にとどまっている<sup>5-7)</sup>。反応開始前や途中での蒸発や、それに伴う潜熱によって、蒸発を仮定しない場合と比較して重量減少挙動や熱分析のHeat flowが変化することが予想される。例えば、蒸発が抑制されている密閉条件ではADNは二つの発熱ピークを示す。一方で、蒸発現象が進行する開放条件では発熱ピークが見られた温度域で吸熱ピークが観測されている。この開放系特有の吸熱ピークはADNの分解生成物である硝酸アンモニウム(AN)の熱解離・蒸発であると報告されている<sup>8)</sup>。

そこで、本研究ではADNの凝縮相反応モデルに蒸発モデルを取り込み、開放系での実験結果を算出・比較することで、蒸発が凝縮相反応の熱挙動や重量減少挙動に与える影響を調査した。本検討で蒸発モデルを取り込む物質としてANの解離により生成したアンモニア(NH<sub>3</sub>)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)を選定した。特定した蒸発現象の速度パラメータを熱重量測定結果より算出し、蒸発現象を素反応の一部として既往のモデルに取り込んだ。本モデルを用いて算出した重量減少挙動と熱重量測定により得られた挙動を比較して蒸発現象が凝縮相反応に与える影響を解析した。

## 2. 実験方法

### 2.1 蒸発モデルの速度パラメータ取得

本実験では、ADN分解生成物の蒸発速度パラメータの取得を目的とした。各数点の温度で等温での熱重量(TG)測定を行い、蒸発に起因する重量減少速度を取得した。重量減少速度から初期試料量を割ることで算出した濃度減少速度 $k$ と温度を近似することで、速度パラメータであるみかけの活性化エネルギー $E_a$ と頻度因子 $A$ を取得した。試薬には和光純薬工業製HNO<sub>3</sub>(60 wt%)とNH<sub>3</sub>(10 wt%)を使用した。HNO<sub>3</sub>(60 wt%)の試料量は40 mgで各4点の温度で30 min保持し、安定した10 minでの重量減少速度を取得した。NH<sub>3</sub>(10 wt%)の試料量は90 mgで、NH<sub>3</sub>は非常に蒸発速度が速くNH<sub>3</sub>の濃度が変わってしまうのを防ぐため、測定開始から2 min保持し、安定した1 minでの重量減少速度を取得した。測定機器にはRigaku社製Thermo Plus2 TG8120を用いた。試験はヘリウムガス雰囲気(100 mL min<sup>-1</sup>)で実施した。また、試料容器は直径5.2 mm、高さ5.2 mmのアルミナセルを使用した。

### 2.2 詳細反応シミュレーションとTG測定装置による重量減少挙動の取得

既往の凝縮相反応モデルであるYNU-L2.0モデル<sup>7)</sup>に2.1項で得られた蒸発モデルを取り込んで重量分率の経時変化をシミュレーションした。計算はCHEMKIN-PRO<sup>9)</sup>を使用した。体積一定、断熱条件下にて温度範囲90-350 °Cを5 °C min<sup>-1</sup>で昇温した際の重量分率をシミュレーションした。ADNの初期密度である1.675 g cm<sup>-3</sup>を再現するため、圧力は $4.12 \times 10^7$  Paで体積は1 cm<sup>3</sup>で一定とした。既往のモデルを用いて確認された主要な分解生成物はN<sub>2</sub>O, AN, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>であった。ANの蒸気圧は他の分解生成物に比べオーダーが10<sup>-4</sup>程度低いため蒸発せず、AN以外の物質は生成と同時に蒸発すると仮定した。以上の仮定の下、(1)式に基づき重量分率を用いて重量減少挙動を再現した。

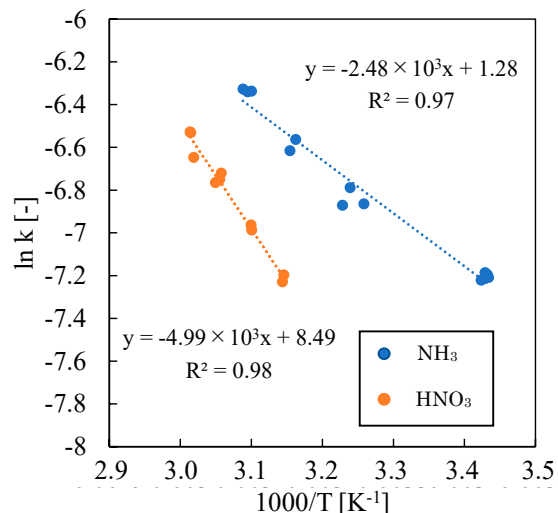
$$\text{重量減少率[\%]} = (1 - (\text{AN以外の蒸発物質の重量分率})) \quad (1)$$

再現した重量減少挙動の妥当性検証のため実験によりADNの重量減少挙動を取得した。試薬には細谷火工製ADNを使用した。測定機器にはRigaku社製Thermo Plus2 TG8120を用いた。試料量は7.685 mgで温度プログラムは35-300 °Cで昇温速度5 °C min<sup>-1</sup>とした。試験はヘリウムガス雰囲気(100 mL min<sup>-1</sup>)で実施した。また、試料容器は直径5.2 mm、高さ5.2 mmのアルミナセルを使用した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 蒸発モデルの速度パラメータ取得

NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の各温度での濃度減少速度 $s[\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}]$ と温度のプロットを第1図に示す。NH<sub>3</sub>の近似直線の傾きは $-2.48 \times 10^3$ であり、切片は1.28であった。また、HNO<sub>3</sub>の近似直線の傾きは $-4.99 \times 10^3$ であり、切片は8.49であった。

第1図 NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の蒸発速度のアレニウスプロット

以下の式より，上述した近似直線の傾き・切片から，みかけの蒸発速度パラメータを算出した結果を表1にまとめる．

$$A_{\text{NH}_3} = e^{1.2828} = 3.61 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$E_{a\text{NH}_3} = -\frac{-2482.0}{1.986} = 4.93 \text{ [kcal mol}^{-1}\text{]}$$

$$A_{\text{HNO}_3} = e^{8.486} = 4.85 \times 10^3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$E_{a\text{HNO}_3} = -\frac{-4989}{1.986} = 9.91 \text{ [kcal mol}^{-1}\text{]}$$

以上のように算出したみかけの蒸発速度パラメータと素反応を第1表に示す．

第1表 NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の見かけの蒸発速度パラメータ

みかけの素反応	頻度因子 [s <sup>-1</sup> ]	活性化エネルギー [kcal mol <sup>-1</sup> ]
NH <sub>3</sub> (l) → NH <sub>3</sub> (g)	3.61	4.93
HNO <sub>3</sub> (l) → HNO <sub>3</sub> (g)	4.85 × 10 <sup>3</sup>	9.91

### 3.2 詳細反応シミュレーションとTG測定装置による重量減少挙動の取得

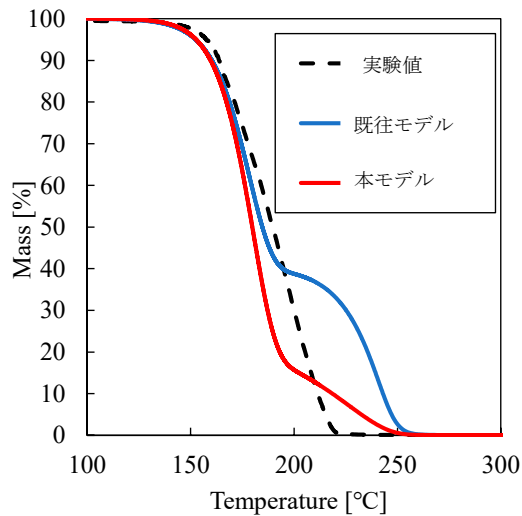
3.1項で得られたみかけの素反応に対する速度パラメータと気相部の熱力学データより蒸発モデルを構築した．気相部の熱力学データは文献値を使用した<sup>10)</sup>．

第2図に，構築した蒸発モデルを既往のモデルに取り込んだシミュレーション結果，取り込む前のシミュレーション結果，TG測定により得られた重量減少挙動を示す．TG測定によって得られたADNの重量減少挙動は150℃付近から重量減少を開始し，一定の重量減少速度で220℃付近まで減少し重量0%となった．また，既往モデルにより再現した重量減少挙動は，TG測定と同様に220℃付近からの重量減少開始した後，重量約40%付近から重量減少速度が急激に低下し，250℃付近で重量が0%となった．蒸発モデルを導入したモデルにより再現した重量減少挙動は，熱重量測定と同様に，220℃付近から重量減少を開始し，重量約15%付近から重量減少速度が急激に低下し，250℃付近で重量が0%となった．蒸発モデル導入前は40%付近から急激な低下が見られたのに対し，モデル導入により重量減少速度の低下は重量15%付近まで見られなかった．重量減少挙動も蒸発モデル導入前と比較して，TG測定により得られた重量減少挙動に近づいている．

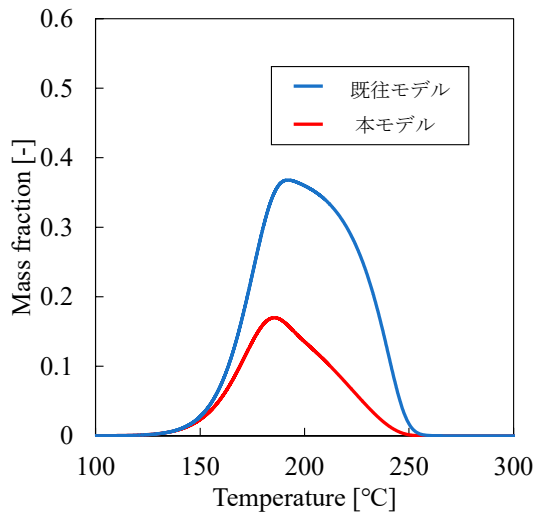
第3図に，ADNの主要な分解生成物であるANの重量分率の経時変化について，蒸発モデル導入前後でのシミュレーション結果の比較結果を示す．第3図からNH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の蒸発現象をモデルに取り込むことでANの生成量や分解速度に影響を与えていることが示唆された．そこで，初期組成をAN単体として，同一の計算条件にてシミュレーションを実施した．その結果，蒸発モデル導入前後でのAN単体の重量減少挙動を再現した．各シミュレーション結果を同様の温度条件にて取得したAN単体の重量減少挙動の実験値と比較したところ，蒸発モデル導入後の重量減少挙動は低温領域においてANの重量減少量を過大評価していることが明らかになった．



以上の実験及び計算的アプローチを通して、本研究で構築した反応モデルは、ANの生成量を良好に再現することが分かった。一方、ADNの凝縮相反応過程で生成されたAN単体の重量減少挙動の再現に関しては、改善の必要があることが明らかになった。そのため、シミュレーション条件の工夫や蒸発速度の算出手法方法の最適化が必要であることが考えられる。



第2図 重量減少挙動の再現と比較



第3図 ANの重量分率の経時変化

#### 4. まとめ

本研究ではADNの熱分解挙動に及ぼす蒸発の影響の把握を目的とし、蒸発モデルの構築と重量減少挙動の再現を試みた。シミュレーションにより得られたADNやANの重量減少挙動を実験値と比較することで、 $\text{NH}_3$ と $\text{HNO}_3$ の蒸発現象によりANの生成量が抑制されていることが示唆された。一方で、低温領域におけるANの重量減少量を過大評価していることが判明した。今後は蒸発速度測定手法や計算条件の改善を行う。

#### 参考文献

- 1) 谷洋海, 自然性流体の反応機構と着火・火炎ダイナミクス, 日本流体力学学会, 34 (2015), pp. 25-32.
- 2) 伊里友一朗, 三宅淳巳, エネルギー物質の熱分析: アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析 (特集 爆発と燃焼, その危険性評価), 熱測定, 45(2018), pp. 143-148.
- 3) V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshv, V. V. Serushkin, S. A. Filatov : Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reaction, Combustion, Explosion and Shock Waves, 48 (2012), pp. 81-99.
- 4) P. Thakere, Y. Duan, V. Yang : Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, Combustion and Flame, 161(2014), pp. 347-362.
- 5) M. Kalaimani, C. J. Kai, C. K. How, T. T. T. Michelle : Recent developments in ceramic microthrusters and the potential applications with green propellants: a review, Clean Technol. Environ. Policy, 20 (2018), pp. 1941-1950.
- 6) N. E. Ermolin : Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low Pressure Conditions, Combust. Explos. Shock Waves, 40(2004), pp. 92-100.
- 7) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, H. Habu : Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), J. Therm. Anal. Calorim., 127 (2017), pp. 255-264.
- 8) V. M. Nikita, N. Koga, B. M. Dmitry : Pivkina Alla N.: Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017), pp. 3254-3264.
- 9) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grear, 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. Pudukkum : CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008)
- 10) A. Burcat: thermodynamical Species in Polynomial Form.  
<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/THERM.DAT> (accessed:2021/2/18)

## 令和3年度 研究発表実績一覧

### 表彰 (4件)

- 1) 笠原次郎, 松山行一, 松岡健, 川崎央, 渡部広吾輝, 伊東山登, 後藤啓介, 石原一輝, プヤコフバレンティン, 野田朋之, 松尾重紀子, 船木一幸, 羽生宏人, 竹内伸介, 荒川聡, 増田純一, 前原健次, 和田明哲, 岩崎祥大, 中村秀一, 豊永慎治, 原田修, 河野秀文, 山本文孝, 川本昌司, 東野和幸, 中田大将, 内海政春, 味田直也, 神藤博実, 堂山一郎, 加藤辰哉: 日本燃焼学会 2020年『美しい炎』の写真展最優秀作品賞, 2020年12月.
- 2) 井口喜一郎: 一般社団法人火薬学会 2021年度春季研究発表会 優秀講演賞 イオン液体系推進剤の電解着火に及ぼす減圧雰囲気の影響, 2021年5月.
- 3) 山田泰之, 吉浜舜, 岩崎祥大, 芦垣恭太, 松本幸太郎, 羽生宏人, 中村太郎: 一般社団法人 日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス部門 部門優秀論文賞, 蠕動運動型混合搬送機による固体推進薬連続製造の検討, 日本機械学会, 2021年6月.
- 4) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Atsumi Miyake: Thermal and kinetic analysis on pyrolysis reaction of hydroxylammonium nitrate solution, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, Rigaku-ICTAC Young Scientist Award 2020, August 2021.

### 査読付投稿論文 (7件)

- 1) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Atsumi Miyake: Analysis of guanlyurea dinitramide pyrolysis using DSC/Raman spectroscopy, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 156, 105113(2021).
- 2) Yu-ichiro Izato, Kento Shiota, and Atsumi Miyake: A detailed mechanism for the initial hypergolic reaction in liquid hydrazine/nitrogen tetroxide mixtures based on quantum chemistry calculations, Combustion and Flame, 229, 111389(2021).
- 3) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake: Influence of copper compounds on the exothermic reactions of an ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid, Science and Technology of Energetic Materials, in press.
- 4) Tomoya Taguchi, Masato Yamaguchi, Ken Matsuoka, Akira Kawasaki, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Jiro Kasahara: Investigation of reflective shutting detonation cycle by Schlieren and Chemiluminescence Photography, Combustion and Flame (2021), accepted.
- 5) Keisuke Goto, Kosei Ota, Akira Kawasaki, Noboru Itouyama, Hiroaki Watanabe, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki, Hideto Kawashima: Cylindrical Rotating Detonation Engine with Propellant Injection Cooling, Journal of Propulsion and Power (2021), accepted.
- 6) Valentin Buyakofu, Ken Matsuoka, Koichi Matsuyama, Akira Kawasaki, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Keisuke Goto, Kazuki Ishihara, Tomoyuki Noda, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki, Daisuke Nakata, Masaharu Uchiumi, Hiroto Habu, Shinsuke Takeuchi, Satoshi Arakawa, Junichi Masuda, Kenji Maehara: Development of an S-shaped pulse detonation engine for a sounding rocket, Journal of Spacecrafts and Rockets (2021), accepted.
- 7) Kotaro Matsumoto and Hiroto Habu: Viscosity of Aluminum/Hydroxyl-terminated polybutadiene suspensions using bimodal Aluminum particles, Science and Technology of Energetic Materials (2021), accepted.

### 国際会議発表 (17件)

- 1) Keisuke Goto, Kosei Ota, Akira Kawasaki, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki: Propulsive Performance of Cylindrical Rotating Detonation Engine with Propellant Injection Cooling, AIAA 2021-1029, AIAA SciTech 2021 Forum, January 2021.
- 2) Kazuki Ishihara, Kentaro Yoneyama, Shiro Ito, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Akira Kawasaki, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki: Study on the Effect of the Difference between Detonation and Constant-pressure Combustion on Thrust Characteristics, No. P00302, The 10th Asian Joint Conference on Propulsion and Power, March 2021.

- 3) Asato Wada, Toshiaki Iizuka, Noboru Itouyama, Hironori Sahara, Hiroto Habu: Propulsive Performance Analysis of Energetic Ionic Liquid Mono-Propulsion Systems for Micro-Spacecraft, 00212, Space Propulsion 2020, March 2021.
- 4) Kazuki Ishihara, Kentaro Yoneyama, Shiro Ito, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Akira Kawasaki, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki: Study on the effect of the difference between detonation and constant-pressure combustion on thrust characteristics, P00302, The 10th Asian Joint Conference on Propulsion and Power (AJCPP2021), March 2021.
- 5) Kosei Ota, Keisuke Goto, Noboru Itouyama, Hiroaki Watanabe, Akira Kawasaki, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki: Study of Cylindrical Rotating Detonation Engine with Propellant Injection Cooling System, AIAA-2021-3650, 2021 AIAA Propulsion & Energy Forum, August 2021.
- 6) Kotaro Nakata, Kosei Ota, Shiro Ito, Kazuki Ishihara, Keisuke Goto, Noboru Itouyama, Hiroaki Watanabe, Akira Kawasaki, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki: Experimental Study on Truncated Conical Rotating Detonation Engine with Diverging Flows, AIAA-2021-3657, 2021 AIAA Propulsion & Energy Forum, August 2021.
- 7) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Astumi Miyake: Thermal and kinetic analysis on pyrolysis reaction of hydroxylammonium nitrate solution, 17th International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, August 2021. [受賞講演]
- 8) Akira Kawasaki, Hiroki Hasegawa, Han Sun, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Akira Kawasaki, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, A data-driven approach to prediction of characteristic length in diffracted detonation wave: 1211, The 3rd of International Conference of Materials and Systems for Sustainability, November 2021.
- 9) Noboru Itouyama, Hiroki Matsunaga, Asato Wada, Jiro Kasahara, Hiroto Habu: State-of-art monopropellant development based on the combination of high-energy-density salts and Deep eutectic phenomena, 1212, The 3rd of International Conference of Materials and Systems for Sustainability, November 2021.
- 10) Yu-ichiro Izato, Kento Shiota, and Atsumi Miyake: Detailed kinetic modeling for liquid-phase reactions of hydrazine nitrate based on quantum chemistry calculations, The 6th International Symposium on Energetic Materials and Their Applications (ISEM2021), November 2021.
- 11) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Astumi Miyake: Evolved gas analysis of ammonium dinitramide and hydroxyethylhydrazinium nitrate mixture, The 6th International Symposium on Energetic Materials and Their Applications (ISEM2021), November 2021.
- 12) Kiichiro Iguchi, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and A. Miyake: Visualized image analysis of Electrolysis-Ignition of ammonium dinitramide based ionic liquid propellants using a high-speed camera, The 6th International Symposium on Energetic Materials and Their Applications (ISEM2021), November 2021.
- 13) Yuto Kubota, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Atsumi Miyake: Detailed reaction simulation incorporating evaporation model of ammonium dinitramide, The 6th International Symposium on Energetic Materials and Their Applications (ISEM 2021), November 2021.
- 14) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake: Synthesis of dinitramide salts with small continuous reactor, The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021), November 2021.
- 15) Toshiyuki Katsumi, Tomonori Taniguchi, Satoshi Kadowaki, Electrolysis and ignition characteristics of HAN - based monopropellant, The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021), November 2021.
- 16) Kotaro Matsumoto and Hiroto Habu: Agglomeration and combustion characteristics of Aluminum particles in Ammonium Perchlorate based composite propellants, The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021), November 2021.
- 17) Hiroki Matsunaga, Mamoru Hayata, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake: Thermal behavior of eutectic mixture of ammonium dinitramide and hydrazide compounds, 33rd International Symposium on Space Technology of Science, February 2022.

#### 国内学会発表 (28 件)

- 1) 川崎央, 野田朋之, ブヤコフバレンティン, 石原一輝, 後藤啓介, 伊東山登, 渡部広吾輝, 松岡健, 松山行一, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸, 中田大将, 内海政春, 竹内伸介, 岩崎祥大, 和田明哲, 増田純一, 荒川聡, 羽生宏人, 山田和彦: S-520-31 号機によるデトネーションエンジン実験の進捗状況: デトネーションエンジンシステム, 令和二年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2020-024, 2021 年 1 月.

- 2) 伊東山登, ブヤコフバレンティン, 野田朋之, 石原一輝, 後藤啓介, 川崎央, 渡部広吾輝, 松岡健, 松山行一, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸, 中田大将, 内海政春, 竹内伸介, 岩崎祥大, 和田明哲, 増田純一, 荒川聡, 羽生宏人, 山田和彦 : S-520-31 号機によるデトネーションエンジン実験の進捗状況 : パルスデトネーションエンジン, 令和二年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2020-025, 2021 年 1 月.
- 3) 渡部広吾輝, 伊藤志朗, 伊東山登, 川崎央, 松岡健, 松山行一, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸, 竹内伸介, 岩崎祥大, 和田明哲, 増田純一, 荒川聡, 羽生宏人, 山田和彦, S-520-31 号機によるデトネーションエンジン実験の進捗状況 : 飛行経路および姿勢予測, 令和二年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2020-026, 2021 年 1 月.
- 4) 松岡健, 後藤啓介, ブヤコフバレンティン, 石原一輝, 野田朋之, 伊東山登, 川崎央, 渡部広吾輝, 松山行一, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸, 中田大将, 内海政春, 竹内伸介, 岩崎祥大, 和田明哲, 増田純一, 荒川聡, 羽生宏人, 山田和彦 : S-520-31 号機によるデトネーションエンジン実験の進捗状況 : 回転デトネーションエンジン, 令和二年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2020-027, 2021 年 1 月.
- 5) 松岡健, 笠原次郎, 松山行一, 川崎央, 伊東山登, 渡部広吾輝, 後藤啓介, ブヤコフバレンティン, 石原一輝, 秋元雄希, 野田朋之, 松尾亜紀子, 船木一幸, 中田大将, 内海政春, 羽生宏人, 竹内伸介, 荒川聡, 増田純一, 前原健次, 山田和彦, 和田明哲 : 観測ロケット S-520 31 号機プロジェクト : デトネーションエンジンシステムの宇宙実証, 第 3 回観測ロケットシンポジウム, I-1, 2021 年 3 月.
- 6) 笠原次郎, 松山行一, 松岡健, 川崎央, 伊東山登, 渡部広吾輝, 後藤啓介, 石原一輝, 松尾亜紀子, 船木一幸, 中田大将, 内海政春, 羽生宏人, 竹内伸介, 荒川聡, 増田純一, 前原健次, 山田和彦, 和田明哲 : 観測ロケット S-520 を用いた液体推進剤デトネーションキックモーター飛行実証実験, 第 3 回観測ロケットシンポジウム, III-6, 2021 年 3 月.
- 7) 孫涵, 川崎央, 伊東山登, 渡部広吾輝, 松岡健, 笠原次郎 : 水素・酸素及び炭化水素・酸素混合気におけるデトネーション回折時の特性長に対する当量比の影響調査, 2020 年度衝撃波シンポジウム, 1A2-1, 2021 年 3 月.
- 8) 太田光星, 鈴木遼太郎, 中田耕太郎, 服部花凜, 伊藤志朗, 石原一輝, 後藤啓介, 伊東山登, 渡部広吾輝, 川崎央, 松岡健, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸, 川島秀人, 松山新吾, 丹野英幸 : ラティス構造インジェクターを有する単円筒回転デトネーションエンジンに関する研究, 2020 年度衝撃波シンポジウム, 2A3-4, 2021 年 3 月.
- 9) 服部花凜, 太田光星, 石原一輝, 後藤啓介, 伊東山登, 渡部広吾輝, 川崎央, 松岡健, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸 : アディティブ・マニユファクチャリング回転デトネーションエンジンの研究, 2020 年度衝撃波シンポジウム, 1A2-3, 2021 年 3 月.
- 10) 中田耕太郎, 太田光星, 石原一輝, 後藤啓介, 伊東山登, 渡部広吾輝, 川崎央, 松岡健, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸 : 拡大流路を有する単円筒回転デトネーションエンジンに関する研究, 2020 年度衝撃波シンポジウム, 1A2-2, 2021 年 3 月.
- 11) 松永 浩貴, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳 : 小型連続反応器によるアンモニウムジニトラミド合成に向けた反応条件の探索, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.7, 2021 年 5 月.
- 12) 塩田謙人, 松下和樹, 井口喜一郎, 伊里友一朗, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系エネルギーイオン液体推進剤の電解着火に関する研究, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.8, 2021 年 5 月.
- 13) 井口喜一郎, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, イオン液体系推進剤の電解着火に及ぼす可燃剤構造の影響, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.9, 2021 年 5 月.
- 14) 井口喜一郎, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, イオン液体系推進剤の電解着火に及ぼす減圧雰囲気の影響, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.10, 2021 年 5 月.
- 15) 久保田悠斗, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, 蒸発モデルを取り込んだアンモニウムジニトラミドの詳細反応シミュレーション, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.16, 2021 年 5 月.
- 16) 塩田謙人, 伊里友一朗, 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の反応機構解析, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.17, 2021 年 5 月.
- 17) 伊里友一朗, 塩田謙人, 三宅淳巳, エネルギー物質の生成ガス質量分析におけるフラグメンテーション比補正, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.23, 2021 年 5 月.
- 18) 谷口智義, 野口耕平, 勝身俊之, 門脇敏, 電気分解およびパルスレーザーを用いた HAN 系低毒性推進剤の点火特性, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, No.29, 2021 年 5 月.
- 19) 伊里友一朗, 三宅淳巳, 硝酸ヒドロキシルアミン水溶液の凝縮相熱分解に関する詳細反応モデル, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会, 2021 年 5 月. [受賞講演]
- 20) 米山健太郎, 石原一輝, 伊藤志朗, 渡部広吾輝, 伊東山登, 松岡健, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸 : エタノールを用いた回転デトネーション燃焼器の動作条件同定に関する研究, 第 53 回流体力学講演会/第 39 回航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム, 1D02, 2021 年 6 月.

- 21) 伊藤志朗, 石原一輝, 米山健太郎, 伊東山登, 渡部広吾輝, 川崎央, 松岡健, 笠原次郎, 松尾 亜紀子, 船木一幸, 中田大將, 内海政春, 松井康平, 北川幸樹, 中村秀一, 東野和幸, 福地亜宝郎, 長尾隆央 : 液体酸素を用いた回転デトネーションエンジンのシステム動作評価に関する研究, 第 53 回流体力学講演会/第 39 回航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム, 1D01, 2021 年 6 月.
- 22) 松岡健, 田口知哉, 渡部広吾輝, 川崎央, 伊東山登, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 反射往復デトネーション現象に関する可視化実験 : 第 53 回流体力学講演会/第 39 回航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム, 1D04, 2021 年 6 月.
- 23) 川崎央, 長谷川大樹, 孫涵, 伊東山登, 渡部広吾輝, 松岡健, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸 : 回折デトネーション波観測に基づくデトネーション特性長予測に関するデータ駆動的検討, 第 53 回流体力学講演会/第 39 回航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム, 1D07, 2021 年 6 月.
- 24) 井口喜一郎, エネルギーイオン液体系推進剤の電解着火スラスタ開発, YNU 理工系合同研究シンポジウム, 87, 2021 年 10 月.
- 25) 伊里友一朗, 塩田謙人, 三宅淳巳, 連続誘電体モデルを用いた量子化学計算より算出された水溶液中化学種のエントロピー補正, 第 57 回熱測定討論会, 005, 2021 年 10 月.
- 26) 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, グアニルウレアジニトラミドの発熱分解に及ぼす凝縮相の影響, 第 57 回熱測定討論会, 1B1030, 2021 年 10 月.
- 27) 松本幸太郎, 松島均: 四角錐伝熱面を有する衝突噴流空冷システムの伝熱特性に関する基礎検討, 熱工学コンファレンス 2021, D113, 2021 年 10 月.
- 28) 堀田樹, プヤコフバレンティン, 伊東山登, 川崎央, 渡部広吾輝, 松岡健, 笠原次郎 : 電気浸透流ポンプを用いた超小型衛星用スラスタの研究開発, 第 65 回宇宙科学技術連合講演会, 3F08, 2021 年 11 月.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-21-002

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 令和3年度研究成果報告書

Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials (2021)

---

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 2022年2月4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.

---

