

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

Research of High Energetic Ionic Liquid Propellants for Micro Propulsion System

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

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)

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

^{*2} 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)

^{*3} 日本大学 生産工学部 機械工学科
(Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

^{*4} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*5} 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)

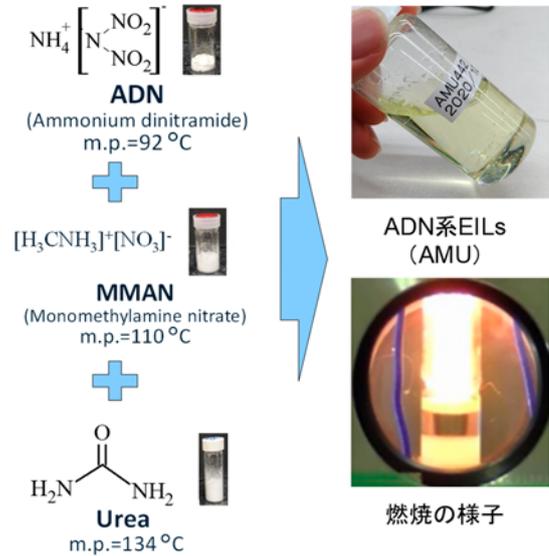
^{*6} 長岡技術科学大学 大学院 機械創造工学専攻
(Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

^{*7} 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^{1,2)}、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³⁾。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^{3,4)}。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)³⁾。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-CEA⁵⁾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⁶⁾。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。



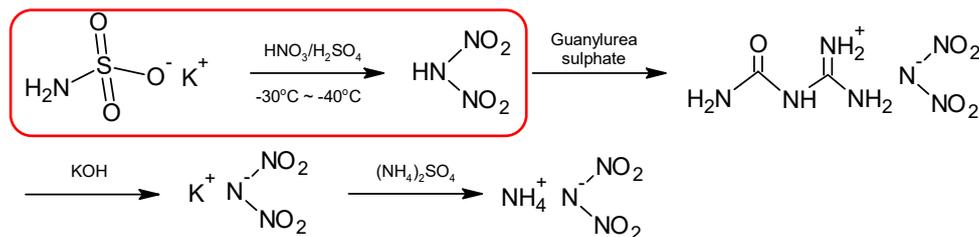
第 1 図 ADN 系 EILs (AMU) の調製³⁾と燃焼の様子⁴⁾

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。

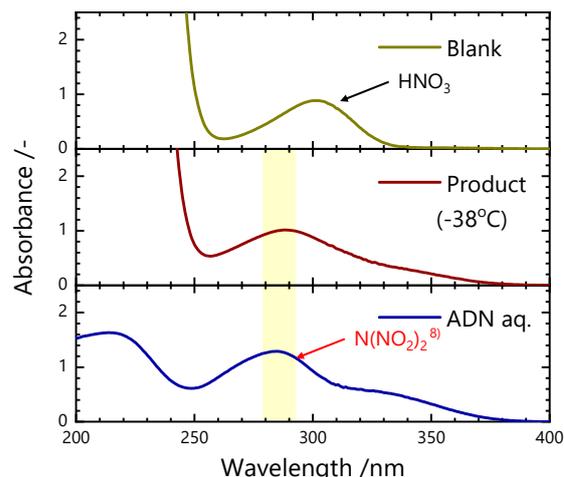
ADN 合成の代表的な手法は、回分反応器において混酸 (-30~-40°C) 中でスルファミン酸塩をニトロ化してジニトラミド酸 (HDN, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$) を合成し、塩基 (グアニル尿素や水酸化カリウム) との中和で塩を得るもの⁷⁾である (例: 第 2 図)。HDN は熱的に不安定な物質であり、さらに発熱を伴いながら分解することから、設備大型化は困難であるとされる。筆者らは、小型連続反応器 (数百 μL ~数 mL オーダー) による合成技術を確認し、安全・低コスト・高品質な製造を目指すこととした。小型連続反応器では迅速な混合、効率よい放熱ができることから、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⁸⁾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⁹⁾。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⁷⁾[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⁹⁾

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¹⁰⁾、ADN の分解機構¹¹⁻¹³⁾、ADN との反応性に及ぼす可燃剤の影響^{14,15)}、NASA-CEA⁵⁾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^{16,17)}。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 NO₂ 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^{16,17)}。

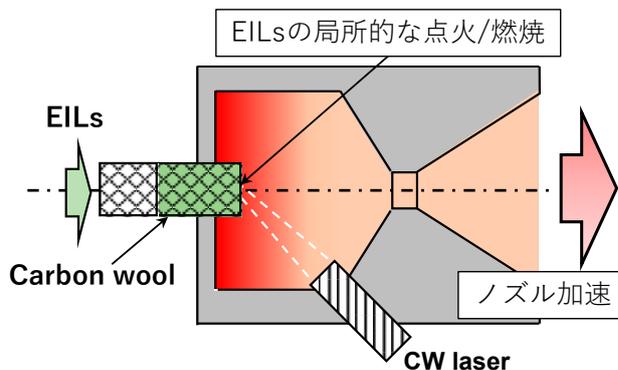
2.2 新規点火方式を用いた推進システム構築

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¹⁸⁻²⁰⁾。

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^{21,22)}。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²³⁾。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²⁴⁾。

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²⁵⁾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^{20,26)}、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²⁷⁾。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。

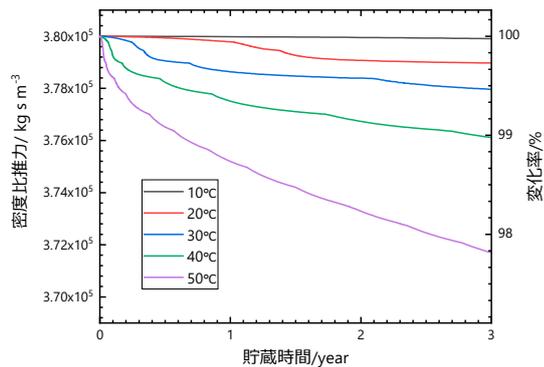


第5図 カーボン繊維の浸透を供給系としたレーザー点火スラスト

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²⁸⁾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となる 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)²⁹⁾。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²⁹⁾

	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 [%]	-2.1×10^{-2}	-5.3×10^{-3}	$+5.9 \times 10^{-2}$	-5.5×10^{-2}	-1.6×10^{-2}	-3.3×10^{-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 diniramide 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).