

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^{*1}, 伊里 友一郎^{*1,2}, 三宅 淳巳^{*1,2}

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

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

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, NO₂, HNO₃, NH₃, 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NO₂やHNO₃がHEHNの分解生成物であるNH₃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¹⁻³⁾。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る、それらに関する既往検討⁵⁻⁷⁾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, [HOH₂CH₂CNH₃NH₂]⁺NO₃⁻)に着目した。

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

^{*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)

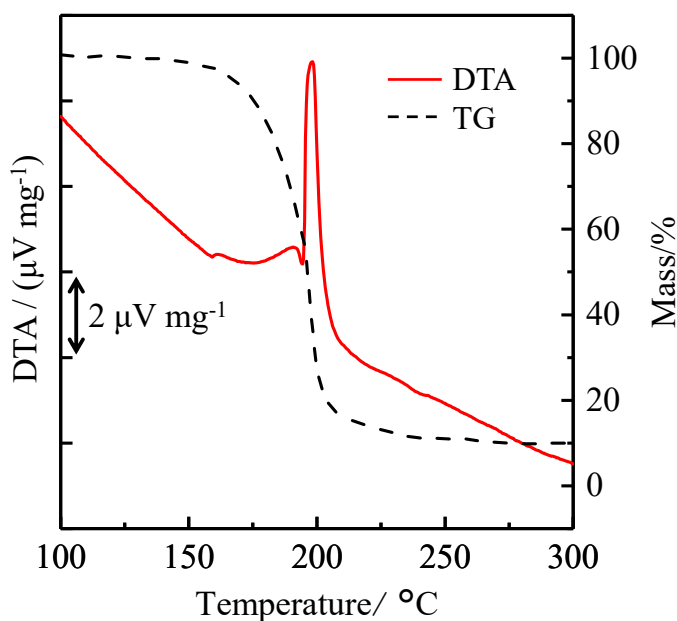
2. 実験方法

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⁸⁾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⁹⁾、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¹⁰⁾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¹¹⁾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⁻³)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⁻¹)で真空置換した後、同雰囲気では昇温速度8 °C min⁻¹、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

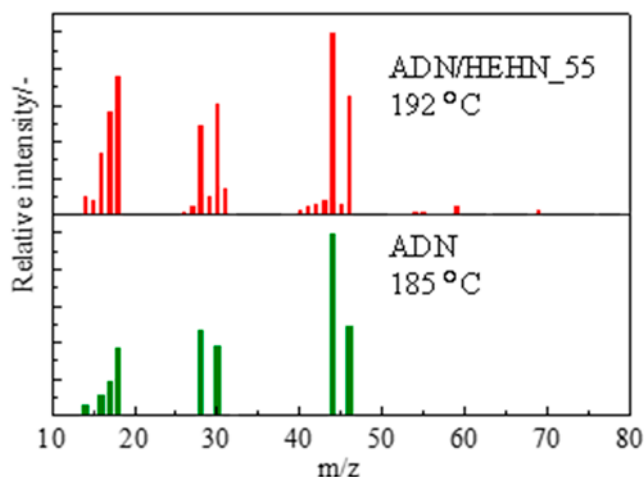
第1図に ADN/HEHN イオン液体の TG-DTA 曲線を示す。TG 曲線では 170 °C 付近から重量減少が確認され、ADN 単体の分解開始温度おおよそ一致したことから、ADN の分解が先に生じると考えられる。ガス化率は約 90%であり、HEHN 単体ガス化率が 90%前後であることから、ADN と HEHN は完全に反応しきっていないことが分かった。これは今回使用した ADN/HEHN イオン液体の酸素バランスが-15%で可燃剤リッチなことからも妥当であると考えられる。一方で、ADN との混合系にもかかわらず、ガス化率が HEHN 単体と変わらない点については、ADN の混合によって 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¹²⁾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。



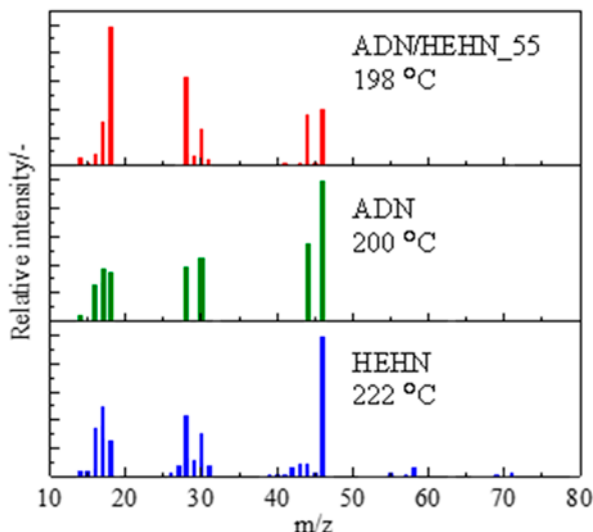
第1図 ADN/HEHN イオン液体の TG-DTA 曲線(8 °C min⁻¹)

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 N_2O ($m/z=44, 30$), NO_2 ($m/z=46, 30$), H_2O ($m/z=18, 17$), 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 NO_2 や HEHN から生成される $^{12}\text{HNO}_3$, NO_2 に由来する $m/z=46$, 両物質から生成される NH_3 ($m/z=17, 16$) が減少した. また, H_2O や CO_2 , N_2O 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 NH_3 (または液相中に存在する NH_4^+) が NO_2 や HNO_3 と反応することで H_2O , CO_2 , N_2O が生成されたと考えられる.

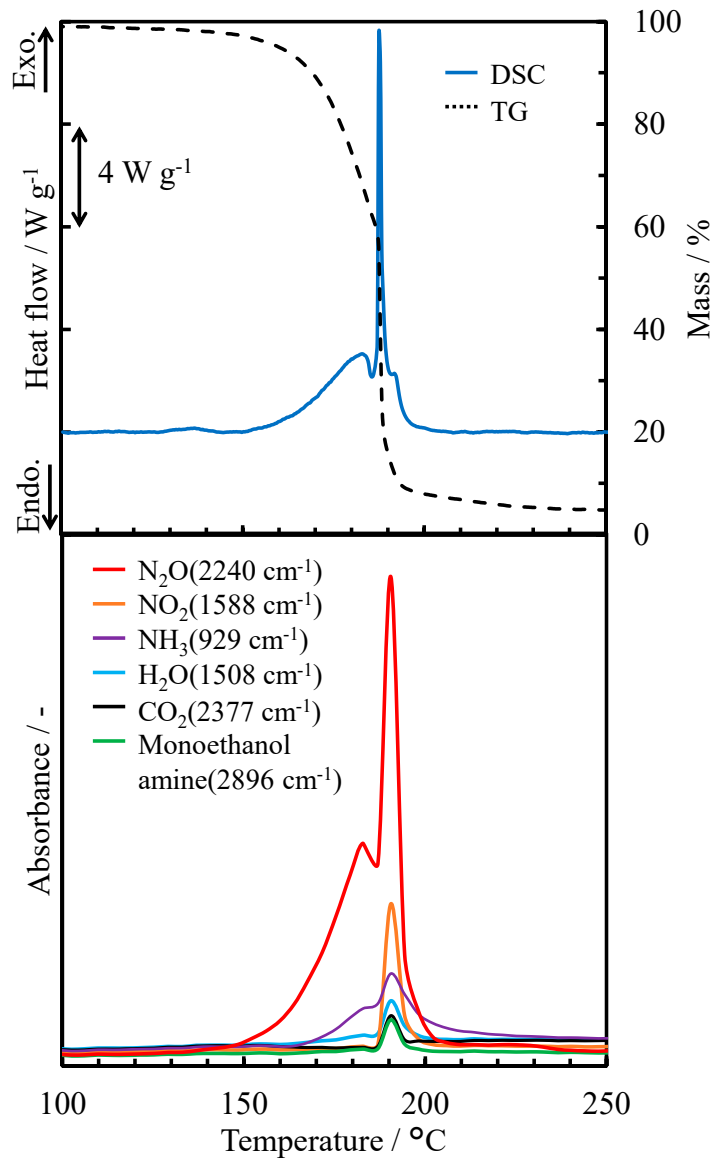


第2図 ADN/HEHN イオン液体の1段階目の発熱反応(192 °C)と ADN の 185 °C における MS スペクトル



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 N_2O 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 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。 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 NO₂ や HNO₃ がエタノールアミンや NH₃ 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