

## 学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名 塩田謙人  
学位の種類 博士(工学)  
学位記番号 環情博甲第2002号  
学位授与年月日 平成30年3月23日  
学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び  
横浜国立大学学位規則第5条第1項  
学府・専攻名 環境情報学府 環境リスクマネジメント専攻  
学位論文題目 高エネルギーイオン液体系推進剤の組成探索と性能評価手法に  
関する研究  
論文審査委員 主査 横浜国立大学 教授 三宅淳巳  
横浜国立大学 教授 大谷英雄  
横浜国立大学 教授 野口和彦  
横浜国立大学 教授 渡邊正義  
宇宙航空研究開発機構 羽生宏人

## 論文及び審査結果の要旨

本研究の目的は、新規液体推進剤の研究開発指針を示すための、高エネルギーイオン液体系推進剤の組成探索と性能評価手法の提案である。日本を含めた世界で民間企業の宇宙産業への参入が進んでいる。民間企業の参入によって多彩なミッションに対応した衛星の打上げが予想される。衛星の目的軌道投入や姿勢制御は、スラスタと呼ばれる小型推進機内の推進剤の分解・燃焼によって行う。現行のスラスタ用液体推進剤として、貯蔵性が優れ、触媒によって容易に分解することからヒドラジンが用いられている。しかし、ヒドラジンは毒性が高く、発がん性を有するため、設備や作業の複雑化を招いており、また新規参入の民間企業には扱いづらく、高性能かつ低毒性な推進剤への代替が求められている。近年、ヒドラジン系推進剤の代替として、共融型の高エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)の利用が期待されている。イオン液体は、低蒸気圧であるため、ヒドラジンのような吸引毒性のリスクを低減することが可能である。共融型のEILPsの特長は、構成成分や組成比を変えることで融点や比推力(Isp)等の性能を調整可能なことである。一方で、膨大な組み合わせを有するEILPsに対して組成探索や性能評価などの開発段階においては、経験則に頼るところが大きい。本研究では、推進剤として運用可能な融点と推進能を有する組成比決定スクリーニング手法および組成探索から性能評価に至るまでの一連の評価手法を提案することで開発段階の指針を示す。

第一章「緒論」では、研究背景および本研究目的について記した。

第二章「EILPsの組成探索と性能評価手法の提案」では、EILPsの組成探索から燃焼試験で性能特性評価するまでの一連の手法を提案した。組成探索では、EILPsの構成要件から組成を決定し、EILPsの推進性能と融点の予測手法から組成比を決定する。そして性能評価では、燃焼試験からEILPsの燃焼特性を取得する。さらに第二章では本研究における共融型EILPsの構成要素を整理しモデル主成分となるエネルギー物質としてアンモニウムジニトラミド(ADN)に着目した。さらに、ADNに混合する試料としてアミド化合物および硝酸塩を選定した。

第三章「ADN混合系の融点降下機構解析」では、ADN系EILPsの構成要件の整理のために融点降下機構解析を行った。ADNに混合する物質をアミド化合物と硝酸塩に定め、ADNとそれらの混合物の構造解析を計算化学および分光分析から行い融点降下機構の解明を試みた。ADNは単体において、アンモニウムイオンとジニトラミドイオンの配位の仕方によって構造が異なる。固体ではアンモニウムイオンがジニトラミドイオンのO原子に配位したi-ADN体が支配的であり、融解するとアンモニウムイオンがジニトラミドイオンのN原子に配位したn-ADN体とi-ADN体が共存する。量子化学計算と分光分析の結果から、アミド化合物混合系はADNとcomplex構造を形成していることが明らかとなった。さらに、尿素はADNと共融液体中でi-ADNとcomplexを、アセトアミドはADNと共融液体中でn-ADNとcomplexを形成していると考えられた。尿素よりア

セトアミドが ADN の融点降下度が大きいのは、ADN の固相では支配的ではない n-ADN の存在割合が液相中で高くなるため、結晶化しづらくなるからだと考えた。一方で、硝酸塩混合系では、分光分析の結果を中心に ADN と硝酸塩の間でイオン交換が生じていることが明らかとなった。硝酸塩の硝酸イオンが ADN のアンモニウムイオンを引き付けることで、ジニトラミドイオンとの結合が弱くなり融点が降下したと考えられた。さらに、アミド化合物の分子体積、硝酸塩のカチオンのカチオン体積が小さいほうが ADN の融点降下に効果があることが示唆された。

第四章「ADN 混合系の反応性解析」では、ADN 系 EILPs の反応性解析を行うことで EILPs の構成要件の整理を行った。ADN の熱分解初期に生成する NO<sub>2</sub> による凝縮相中の水素引き抜き反応に着目し、アミド化合物および硝酸塩が NO<sub>2</sub> によって水素が引き抜かれる反応の活性化エネルギーを *Ab initio* 計算から算出した。ADN 中のアンモニウムイオンは安定であるため、NO<sub>2</sub> と反応しづらいが、混合した物質の活性化エネルギーはアンモニウムイオンと比較して低くなった。さらに、アミド化合物ではアセトアミド、硝酸塩ではモノエタノールアミン硝酸塩が NO<sub>2</sub> と反応しやすいことが計算から示された。熱分析からも反応時の発熱量の比較から、計算の妥当性が検証できた。

第五章「ADN 系 EILPs の構成要件の提案」では、第三章と第四章における融点降下機構解析と反応性解析から、EILPs の構成成分の構成要件について整理した。融点降下剤としては、アミド化合物のような complex 形成剤では、n-ADN と complex を形成する方が望ましく、分子体積が小さいほうが効果が大きい。硝酸塩のようなイオン結合緩和剤は、ADN と異なるイオン種を有し、カチオン半径が小さいほど ADN の融点降下度が大きいと考えられた。ADN に準ずるエネルギー源である副剤や可燃剤としては、C-H 結合を有する物質が NO<sub>2</sub> と反応性が高く、炭素数が多くなるほど反応性も上がることが明らかとなった。一方で、炭素数が多くなると燃焼性能が低下することを考慮する必要がある。

第六章「ADN 系 EILPs の融点および推進性能のスクリーニング手法の提案」では、第五章から得られた候補組成に対して、ADN 系 EILPs の任意の組成比における融点予測と推進能力の計算結果を併せたスクリーニング手法の提案を行った。融点の予測は構成成分の数点の熱分析データからギブズエネルギー変化を計算して行った。また、推進能力は性能の一般的指標である比推力を選定し、平衡計算から比推力を計算した。融点の予測結果と理論比推力の値を EILPs の構成成分の三角線図にマッピングし、簡易的に組成比を決定できる手法を提案した。融点予測手法は改良の余地はあるが、おおよその低融点組成比を探索することが可能であることが明らかとなった。

第七章「ADN 系 EILPs の性能評価に向けた燃焼特性の取得」では、ストランド燃焼試験を採用し ADN 系 EILPs の燃焼速度、燃焼安定性等の燃焼特性を取得した。その結果、第四章で示した ADN との反応性が燃焼特性にも大きく影響することが明らかとなった。

本研究では、ADN 系 EILPs の組成探索と性能評価手法の提案を行った。現在まで経験的であった ADN 系 EILPs 開発に対して、ADN の融点降下機構および反応性解析から構成要件を整理し、組成探索指針を示した。さらに、融点予測と比推力の性能予測結果をマッピングすることで、ADN 系 EILPs の組成比を簡易的に決定できる手法を提案した。そして、組成探索からストランド燃焼試験で燃焼特性を取得するまでの一連の手法の流れを確認した。本研究は、近年世界的な競争が激しい衛星のスラスタ用推進剤開発分野において、日本が国際的にリードするために資する知見となる。

以上の成果は次世代ロケット推進薬の開発における特性評価に大きく貢献するものであり、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められ、合格と判定した。また、学位論文を中心として、これに関連する分野に関する質疑に対する確かな回答を行ったことから、博士（工学）の学位を得るに相応しい学力を有すると判定した。外国語の学力については、複数の国際学術雑誌（英語論文）の論文発表ならびに国際会議における口頭発表を行っていることから、十分であると判定した。以上より、審査員全員一致して最終試験は合格であると判定した。

注 論文及び審査結果の要旨欄に不足が生じる場合には、同欄の様式に準じ裏面又は別紙によること。