

博士論文

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

The study on method of composition search and performance evaluation
for propellants consisting of energetic ionic liquid system

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

塩田 謙人

Kento Shiota

2018年3月

摘要

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わず、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(I_{sp})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 NO₂ 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 NO₂ 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、NO₂ 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 NO₂ 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 NO₂ 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、概括的に低融点組成比領域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。

最後に、第八章を結論とし本研究で得られた結果の総括を示した。

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だけでなく、イオン液体系凝縮相の構造および反応性に関する学術的な知見となる。

目次

第一章 緒論

1.1 緒言	1
1.2 国際および日本の宇宙衛星産業動向	2
1.3 宇宙衛星機用推進	4
1.4 現行の化学推進剤とその課題	4
1.5 エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)	5
1.6 共融型溶媒(DESs)	9
1.7 共融型イオン液体推進剤および課題	11
1.8 本研究の目的と構成	13
第一章 参考文献	15

第二章 EILPs の組成探索と性能評価手法の提案

2.1 概要	19
2.2 本研究で用いる共融型イオン液体系推進剤の構成要素	19
2.2.1 融点降下能	19
2.2.2 燃焼・分解能	19
2.3 EILPs の組成探索と性能評価のための評価フロー作成	20
2.4 本研究で用いるモデル物質	22
2.4.1 推進剤の要求事項	22
2.4.2 エネルギー物質の選定	22
2.4.3 アンモニウムジニトラミド(ADN)に混合する物質	25
第二章 参考文献	26

第三章 ADN 混合系の融点降下機構解析

3.1 概要	27
3.2 ADN 単体における分子構造	27
3.3 ADN 混合系の構造解析	28
3.3.1 検討手法	28
3.3.1.1 等温条件下におけるラマン分光分析	28
3.3.1.2 量子化学計算による安定構造の探索およびラマンスペクトルの算出	29
3.3.2 測定および計算に用いた試料	29
3.3.3 結果および考察	30
3.3.3.1 ADN/アミド化合物混合系の構造解析	30
3.3.3.2 ADN/硝酸塩混合系の構造解析	40

3.4	ADN 混合系の構造における熱力学的解析	53
3.4.1	COSMO-RS 法を用いた complex 形成反応のギブズエネルギー、平衡定数の算出	53
3.4.2	結果および考察	54
3.5	ADN の融点降下に及ぼす官能基、イオン種の影響解析	58
3.5.1	示差走査熱量測定による ADN 混合系の融点測定	58
3.5.1.1	測定試料	58
3.5.1.2	測定条件	58
3.5.2	結果および考察	59
3.6	ADN 混合系の融点降下機構による融点降下剤選定基準	62
	第三章 参考文献	63

第四章 ADN 混合系の反応性解析

4.1	概要	65
4.2	ADN 単体における燃焼・熱分解について	65
4.3	本検討の目的	67
4.4	ADN 混合系の反応性解析	68
4.4.1	モデル物質	68
4.4.2	検討手法	68
4.4.2.1	量子化学計算および遷移状態理論を用いた活性化エネルギーの算出	68
4.4.2.2	示差走査熱量測定(DSC)による ADN 混合系の熱挙動解析	68
4.4.3	結果および考察	69
4.4.3.1	量子化学計算および遷移状態理論を用いた活性化エネルギーの算出	69
4.4.3.2	DSC による ADN 混合系の熱挙動解析	75
4.5	ADN 混合系の反応性による副剤・可燃剤の選定基準	76
	第四章 参考文献	78

第五章 ADN 系 EILPs の構成要件の提案

5.1	概要	79
5.2	ADN 系 EILPs の構成要件の整理	79
5.3	本検討による ADN 系 EILPs 構成成分の提案	82
	第五章 参考文献	83

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		
6.1	概要	84
6.2	モデル ADN系 EILPs 組成	84
6.3	融点予測	84
6.3.1	CALPHAD 法	84
6.3.2	DSC による融点および融解熱の測定	85
6.4	推進性能予測	86
6.4.1	NASA-CEA を用いた理論比推力の計算	86
6.5	結果および考察	87
6.5.1	DSC による融点、融解熱の取得	87
6.5.2	ADN系 EILPs の理論比推力算出	91
6.5.3	ADN系 EILPs の融点予測および組成比探索スクリーニング手法	93
6.6	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	98
第六章 参考文献		99
第七章 ADN系 EILPs の燃焼特性の把握		
7.1	概要	100
7.2	ADN系 EILPs の組成比の決定	100
7.3	ADN系 EILPs の試料調製	102
7.4	ADN系 EILPs の燃焼特性の取得	104
7.4.1	ストランド燃焼試験条件	104
7.4.2	結果および考察	106
7.5	まとめ	112
第七章 参考文献		113
第八章 結論		
8.1	本研究の成果	114
8.2	今後の課題	116
論文・学会業績		118
謝辞		

第一章 緒論

1.1 緒言

気象データや通信サービスなど我々の生活において人工衛星の技術は必要不可欠である。近年、世界で民間企業の宇宙産業への参入が進んでいる。日本においても、2016年11月に宇宙活動法の一部施行によって宇宙開発分野への民間企業の参入が期待される。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。衛星の目的軌道への投入や姿勢制御は、スラスタと呼ばれる小型推進機中で推進剤の分解・燃焼により行われる。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、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、高エネルギーイオン液体推進剤(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となる。イミダゾールなどのアゾール系を利用した EILPs が存在するが、いくつかのアゾール系 EILPs は爆発感度が高く、複雑な合成を要する。我々は、高エネルギー物質であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤として、構成成分同士の共融現象を利用し液化した ADN 系 EILs(ADN-EILPs)に着目している。アゾール系 EILPs と比較し、混合のみであるため調製が容易であること、構成成分単体と比較して爆発感度が低いことが ADN-EILPs の利点として挙げられる。ADN-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(I_{sp})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 ADN-EILPs に対して組成探索や組成比決定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。そのため ADN-EILPs を開発するには、一連の組成探索から性能評価までの手法が必要になると考えられる。

そこで本研究では、ADN-EILPs の組成探索と性能評価手法の提案を目的とした。組成探索は融点降下と反応性から EILPs の構成要件の整理、任意の組成比における融点予測と比推力の計算結果を併せたスクリーニング手法の提案から、性能評価は燃焼試験から燃焼特性の取得から達成する。融点降下機構は、計算化学と分光分析を中心とした構造解析から明らかとした。ADN 系 EILPs の反応性においては、量子化学計算と遷移状態理論を用いて活性化エネルギーを算出し、熱分析からその妥当性を検証した。融点降下機構と反応性解析の結果から ADN 系 EILPs の構成要件を整理する。ADN 系 EILPs の融点予測をギブズエネルギー変化から予測し、その結果を ADN 系 EILPs の理論比推力を示した三角線図にマッピングすることで、ADN 系 EILPs の組成比決定を支援する手法の提案を行う。決定した組成比の EILPs の燃焼特性から性能を満たすか評価する。本研究は、ADN 系 EILPs の組成探索から性能評価手法を提案することで、ADN 系 EILPs の開発指針を構築することができ、日本の宇宙開発分野の世界競争力に資する知見となる。

1.2 国際および日本の宇宙衛星産業動向

近年、我々は人工衛星の技術によって気象、通信、衛星放送、測位、災害監視、農林水産業といった様々な情報を享受している。そのため、宇宙産業は世界的な成長産業である。Fig.1.1 は、世界の衛星産業の衛星サービス、衛星製造、打ち上げ産業、地上機器の売上高の推移に関するグラフである[1, 2]。Fig.1.1 から分かる通り世界における衛星産業は拡大傾向にある。日本の宇宙産業の 2015 年度の売上の構造は官需が約 8 割を占めており、需要拡大が不十分であった[3]。そこで 2016 年 11 月に日本において、人工衛星等の打ち上げや管理の運用について許可制を定める法律である宇宙活動法が公布、2017 年 11 月から一部施行された[4]。この法律によって宇宙開発分野への民間企業の参入が期待される。日本以外の国において 22 ケ国が同様の法律が制定されている[4]。今後更なる世界的競争の激化が予想される中、多様化するミッションに対応した衛星や衛星を打ち上げるロケットに関する技術の革新や低コスト化が望まれる。日本では、国際競争力の強化および海外市場拡大に向けて以下の取組が進められている。

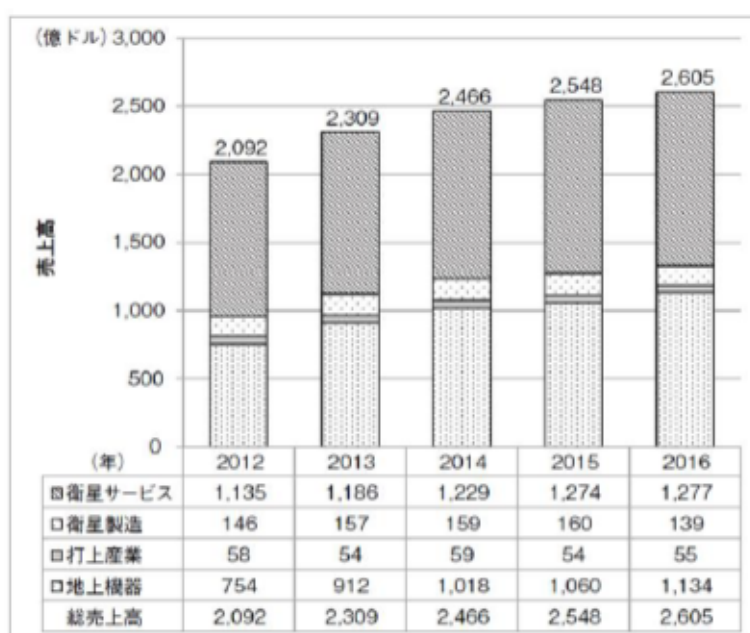


Fig.1.1 Global Satellite Industry Revenues [1-2].

ASNARO プロジェクトは、短納期、高性能、小型かつ低価格の地球観測衛星を開発する事業として、地球観測光学衛星 ASNARO-1 が 2014 年 11 月に打ち上げられ、実証運用が行われている[5, 6]。また、地球観測用のレーダ衛星 ASNARO-2 が 2018 年 1 月 18 日に JAXA 内之浦宇宙観測所からイプシロンロケット 3 号機により打ち上げられた[7]。

宇宙システム(人工衛星・ロケット)は、各種のコンポーネントから構成されているが、それらの多くは宇宙環境での安定性や耐久性の観点から宇宙用に開発されたものが用いられる。また、部品・コンポーネントの4割は海外に依存しており、納期が長いことやコストが高いことから人工衛星の短納期・低コスト化が阻害されている。宇宙用部品は製造量が少なく採算が合わない等の理由から国内の部品メーカーが少ないことがその原因のひとつとして考えられている[8]。そこで宇宙用部品・コンポーネントに関する総合的な技術戦略[9]では、経済産業省を中心として、他分野の技術等をベースにした低価格・高性能な宇宙用部品・コンポーネントの開発を行っている。

静止軌道や低軌道に多数の小型衛星を配置することで、全球対応の通信網を構築する衛星コンステレーション計画が世界的に進展している。世界的に超小型衛星の打上げ需要が増加していることから、日本では超小型衛星開発や、超小型衛星を安価に打ち上げることが可能な超小型ロケット開発に向けて民生部品・民生技術を活用した取組が行われている[10]。国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構(JAXA)は、民生部品等を活用した小型ロケット SS-520 5号機の打ち上げを2018年2月3日に内之浦宇宙開発観測所において実施し、成功させた[11]。さらに、SS-520 5号機には、東京大学が開発した民生部品を利用した超小型衛星 TRICOM-1R が搭載されており、軌道投入に成功した。TRICOM-1R は3U-キューブサットであり、重量が約3kg、寸法が116mm×116mm×346mm(アンテナ部分除く)である[12]。また、2017年7月には、宇宙ロケットベンチャー企業であるインターステラテクノロジズ(株)が北海道で観測ロケットの打ち上げを試みたが、予定した高度までの到達には至らなかったものの、2018年春の最打ち上げに向けた取組が進められている[13, 14]。

1.3 宇宙衛星機用推進

上記の通り、人工衛星は惑星探査衛星、気象衛星、放送衛星、地球観測衛星、太陽観測衛星、天文衛星等様々なミッションに対応しなければならない。ミッション達成において宇宙機は自ら機体の軌道や姿勢を制御する必要がある。そのため、衛星には推進力を発生させる推進システムが備わっている。推進システムは推力を得る方法によって分類され、主に電気推進、ソーラーセイル、化学推進が挙げられる。電気推進には、イオンエンジンやアークジェット、ホールスラストなどがある。ソーラーセイルは、推力は小さいが太陽からの光子によって進むため燃料を必要としないことが利点として挙げられる。化学推進は液体推進剤の分解や燃焼によって生じたガスによって推力を得ている。液体推進剤を利用したスラスタは、瞬時に大きな推力を出力できるため、軌道変換や高度な姿勢制御に必要となる。現行の化学推進剤は 1.4 で示す各種理由から約 30 年近く抜本的な革新が行われていないのが現状である[15-16]。

1.4 現行の化学推進剤とその課題

スラスタに用いる液体推進剤には、酸化剤と燃料の 2 液を混合し自着火させる 2 液式推進剤と、1 液を分解、燃焼させる 1 液式推進剤が存在する。本研究では、1 液式に着目して話を進める。

現行の 1 液式推進剤には、ヒドラジン(N_2H_4)を用いたスラスタが実用化されている。ヒドラジンを触媒分解することで高温の分解ガスを生成させ推力を得る。ヒドラジンをを用いる利点は、触媒によって瞬時に分解し推力を得られるため信頼性が高く、スラスタ構造が単純なことである。一方で、ヒドラジンは発がん性や毒性があり、2011 年には欧州連合 (EU) における化学品の登録・評価・認可および制限に関する規則である REACH において高懸念物質に指定されている[17]。また、毒性だけでなく蒸気圧が高いことから取扱時には、SCAPE(Self-Contained Atmospheric Protective Ensemble)スーツと呼ばれる空気供給機能付き防護服や特殊な作業が必要となる[16]。ヒドラジンをスラスタに用いる場合、安全対策のために製造から運用に至るライフサイクルに対して人材、時間、材料といったコストが増大することが課題として挙げられる。さらにヒドラジン充填時や搭載した宇宙機が打上げ時に地上付近や上空で異常が起き、ヒドラジンが漏洩した場合は甚大な事故に繋がる恐れがある。1990 年代半ばからヒドラジン代替の研究が行われはじめ[18]、現在までにヒドラジンの代替として、毒性の低い推進剤として過酸化水素や化学反応を伴わないコールドガスが用いられているが、推進性能が低いことが欠点である。従って、今後衛星事業に新規参入する民間企業にとって、ヒドラジンと比較して低毒性かつ高性能で取扱が容易な推進剤の開発が望まれる。推進剤の革新が行われることで、多用なミッションに対応したスラスタの設計やスラスタのライフサイクルの低コスト化だけではなく、推進剤に関わる作業における安全化に繋がると考えられる。

1.5 エネルギーイオン液体系推進剤

ヒドラジンに替わる低毒性で高性能な推進剤として、エネルギー物質がある。推進剤の性能を示す指標として密度と比推力が代表的であるが、エネルギー物質は密度当たりのエネルギー発生量が大きいため、エネルギー物質を使用することで推進剤量が削減でき、推進システムの重量の大部分を占めるタンクの小型軽量化が期待できる。推進剤での利用が期待されるエネルギー物質はイオン分子結晶性で融点が高いため、溶媒等に溶かしてイオン液体系としたエネルギーイオン液体系推進剤(EILPs: Energetic Ionic Liquid Propellants)の研究が行われている[19-22]。エネルギー物質として、硝酸ヒドロキシルアミン (HAN)、アンモニウムジニトラミド(ADN)などが用いられている。HAN系はアメリカや日本[20-21]、ADNはスウェーデン[22]が主に研究を行っている。

HAN系では、HANに硝酸アンモニウム、水、メタノールなどを混合して液体推進剤としてJAXAが研究開発したSHP163がある[23]。SHP163は、ヒドラジンと比較して推進性能を示すIspが20%高く、密度も1.4倍で融点も低い特性を有している[24]。2018年にはSHP163を用いたスラスタが革新的衛星技術実証1号機に搭載され、イプシロンロケット4号機で打上げられフライト実証される予定となっている[10, 25]。

ADN系の1液式推進剤はスウェーデンの防衛研究所FOIが研究開発しているFLP-106[22]およびスウェーデンの民間企業が開発しているLMP-103S[26]が存在する。Fig.1.2にADN系1液式推進剤のFLP-106の写真を示す[22]。FLP-106はADN、水、メタノールから構成され、LMP-103SはADN、アンモニア、水、メタノールから構成される。25℃におけるヒドラジンの蒸気圧が19.1 mbar[27]なのに対して、FLP-106は18.7 mbar、LMP-103Sは77.4 mbarである[22]。蒸気圧は比較的高いが毒性の面でLMP-103Sはヒドラジンよりも取扱が容易なため、ヒドラジンと比較して打上場での充填作業工数が3分の1まで低下すると報告されている[28]。更にLMP-103Sの充填時には、Fig.1.3のようにSCAPEスーツを必要とせず、PPE(Personal Protective Equipment)で作業が行うことが可能である[29-30]。

以上の推進剤は実証試験[29]が行われているものもあるが、推進剤中に水や有機溶媒を含むことで、燃焼性や着火性に課題が存在し実用化に向けた研究が続けられている[31]。



Fig.1.2 ADN based monopropellant FLP-106 [22].



Fig.1.3 Propellant loading of LMP-103S and hydrazine [30].

一方で 2 液式推進剤においては、溶媒を用いないイオンのみで構成されるエネルギーイオン液体からなる燃料が研究されている[32-36]。この EILPs はイオンのみから構成されるため、カチオンとアニオンの組合せで目的の性能に推進剤をデザインすることができることが特長である。また、イオン液体は一般的に蒸気圧が低いため、ヒドラジンの取扱時に必要である特殊作業の削減が期待される。一般的には、EILPs のカチオンとして N-ヘテロ芳香族環化合物、アンモニア誘導体であり、imidazolium、triazolium、tetrazolium、ammonium、iminium、triazanium、hydrazinium 等が用いられる。アニオンは azolates、dicyanamides、dinitramides、nitrocyanamides、cyanoboronate、nitrocyanomethanides、methanesulfonates、bis(trifluoromethylsulfonyl)imide、picrates、nitrates、perchlorates、azides、borohydrides、cyanoborates、metallic nitro complexes などが用いられる。合成方法としては、Fig.1.4[32]に示すように、高エネルギー物質を強酸に溶かすことでイオン化させる。強酸として硝酸、過塩素酸、ジニトロアミド酸などが用いられる。2 液式推進剤なので、使用時は Fig.1.5[36]に示すように、白煙硝酸や四酸化ニ窒素などの酸化剤と混合させ自着火させる。しかし、これらの EILPs は、複雑な合成や精製が困難な場合があり、大量に生産することに課題があると考えられる。さらに、本研究で着目している 1 液式の推進剤の研究報告は僅かである。

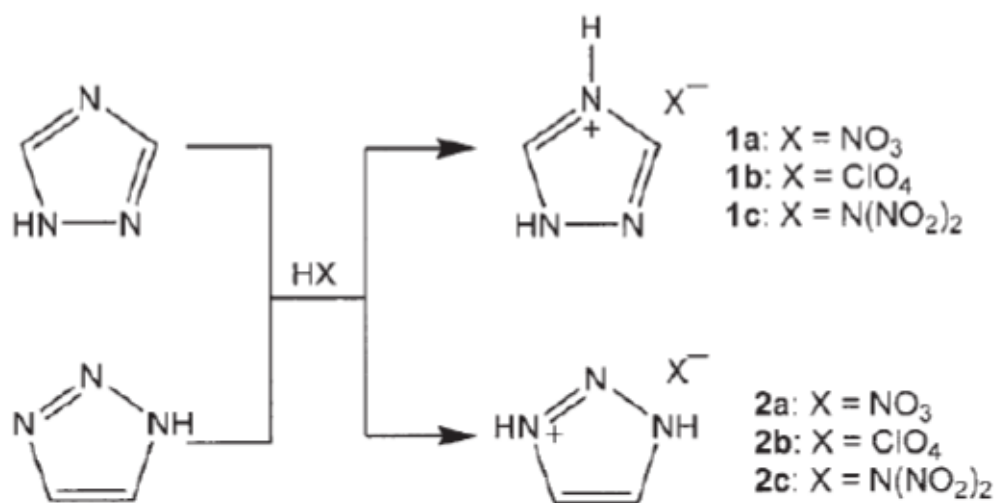


Fig.1.4 Reaction between triazole and concentrated acids [32].

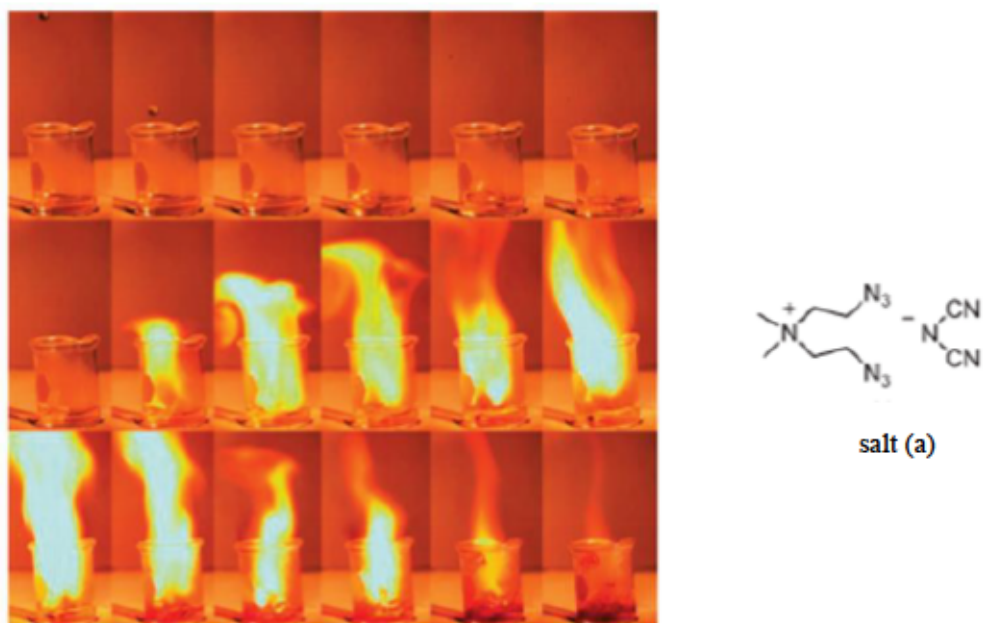


Fig.1.5 High speed camera photos showing a spatially resolved ignition event for a droplet of salt (a) falling into 100% HNO_3 [36].

1.6 共融型溶媒(DESs)

共融型溶媒は Deep Eutectic Solvents (DESs) と称され、二成分以上の混合物であり、その特性から広義のイオン液体とされる。従来のイオン液体は、価格が高い点、合成や精製が難しく純度が低い点、毒性が高い点などが課題として挙げられる[37-39]。それらの課題を解決するために、DESs が注目されている。DESs は二成分系以上の混合系の融点降下を利用して液体を形成している。そのため、合成が簡易であり精製の必要が無い。また、安価で低毒性な物質を用いることで、低価格で低毒性なイオン液体の開発が可能となる。DESs はイオン液体と類似した物性を有することから 2000 年代初頭から注目され[40-41]、はじめは四級アンモニウムに塩化アンモニウム塩などの金属ハロゲン水和物などが広く研究され、2003 年には金属原子を含まない DESs が発見された[38, 40]。金属原子を有さない DESs は四級アンモニウム塩に水素結合供与体を混合し、四級アンモニウム塩中の anion と水素結合供与体間の水素結合によって融点低下が生じていると報告されている[39]。Fig.1.6 に示した[41]四級アンモニウム塩や、水素結合供与体としてアミド化合物、カルボン酸、アルコールなどが用いられる[37-38]。Fig.1.7 は、代表的な DESs として知られる[38] 塩化コリンと尿素混合系の相図である。塩化コリンと尿素の単体の融点が 302 °C、133 °C に対して、1 : 2mol 比で混合した試料の融点は 12 °C まで低下する。Abbott 等[38]は、塩化コリンに対して、尿素以外のアミド化合物を混合した際の融点降下や、塩化物以外の F⁻、NO₃⁻、BF₄⁻の anion に変更した際の融点降下を測定した。その結果、アミド化合物では尿素の融点降下度が他のアミド化合物よりも大きく、anion は F⁻、NO₃⁻、Cl⁻、BF₄⁻の順で融点降下度が大きいことを報告している。

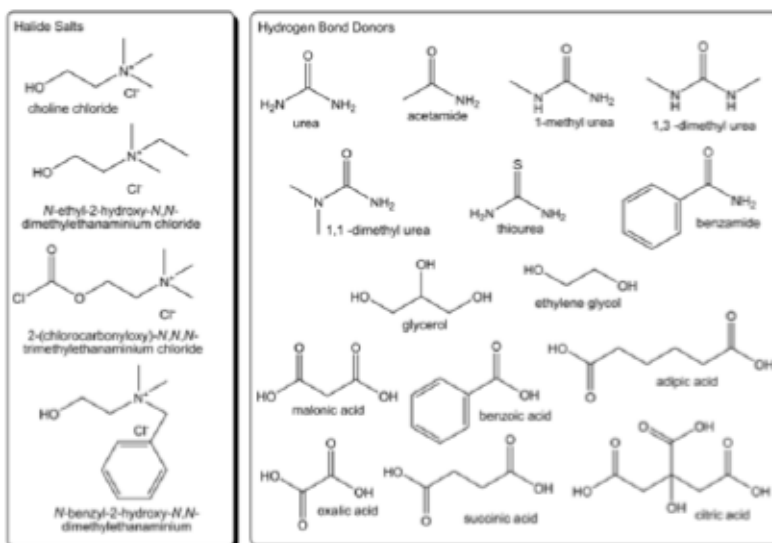


Fig.1.6 Structures of some halide salts and hydrogen bond donors used in the formation of DESs [41].

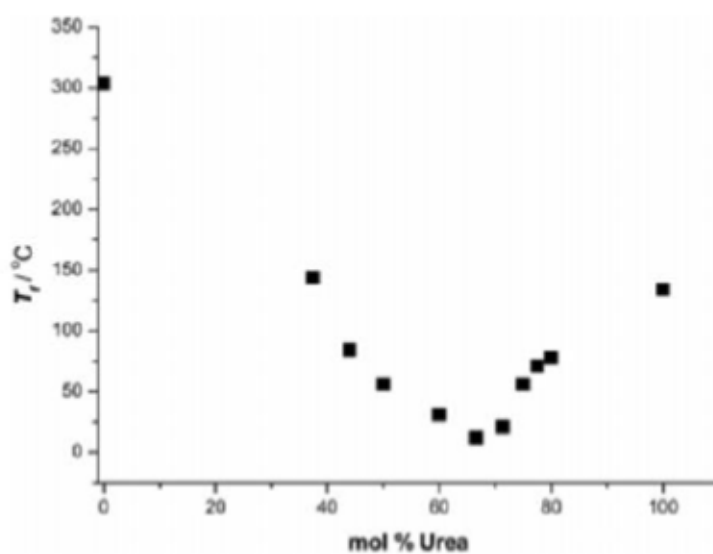


Fig.1.7 Phase diagram of choline chloride and urea mixtures [37].

1.7 共融型イオン液体推進剤および課題

本研究では、ヒドラジンに替わる新規 1 液推進剤として、溶媒を用いずにエネルギー物質を液化できる DESs の EILPs に着目する。DESs はイオン液体と類似した特性を示すため、DESs 系 EILPs も蒸気圧が低く、DESs を推進剤に用いることでヒドラジンの取扱時に必要である特殊作業の削減が期待できる。現在までに DESs 系 EILPs の研究開発を行っているのは、アメリカ[42-43]および日本[44-45]である。アメリカの Air Force research Laboratory が開発した HAN 系推進剤の AF-315E は、HAN とヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩 (HEHN) から構成される。HAN、HEHN の融点はそれぞれ 57 °C と 44 °C[46]であり、AF-315E の融点は -22 °C[42]となり共融 EILPs を形成していると示唆される。AF-315E を搭載した衛星の打ち上げは 2017 年に予定されている[47]。

ADN を利用した共融 EILPs は、松永等により ADN、モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)からなるイオン液体に尿素(Urea)を加えた三成分系のイオン液体系推進剤の研究開発が行われている[44]。松永等は、Fig.1.8 に示すように、融点が 93 °C の ADN、110 °C の MMAN、133 °C の Urea を粉末で混合し、加温すると共融し液体化することを報告している[44]。さらに、三成分の組成比を変更することで、融点が 0 °C 以下で比推力はヒドラジン比 8.7% 向上した ADN/MMAN/Urea=40/40/20 (mass ratio)、融点が 25 °C 付近で比推力はヒドラジン比 24% 向上した ADN/MMAN/Urea=60/30/10 (mass ratio) の EILPs 調製に成功している。井出等は、ADN 系 EILPs の燃焼特性取得に向けたストランド燃焼試験結果を報告している[45]。また、ADN 系 EILPs は燃焼温度がヒドラジンより高いため既存の触媒による着火システムは触媒の消耗等の理由から用いることができず、新規着火システム構築および組成探索に向けた研究が行われている[48-51]。

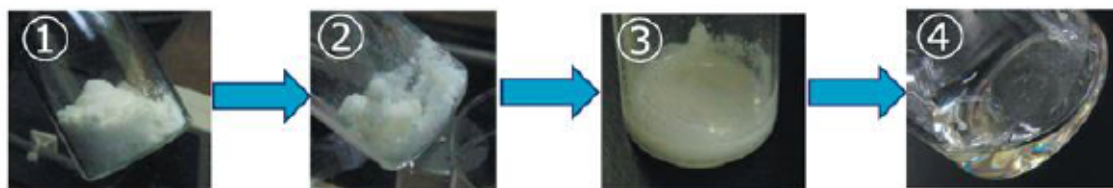


Fig.1.8 Preparation of ADN, MMAN and Urea EILPs using melting point depression[44].

以上のように、共融型 EILPs は溶媒を用いずに構成物質を混合するのみで固体のエネルギー物質を液化できるだけでなく、構成成分や組成比を変更することで融点や性能をデザインできるのが魅力的である。一方で、その利点から EILPs を構成する成分の組合せは膨大に存在し、組成探索や、融点、燃焼特性などは試料を調製しないと分からないのが現状である。EILPs の開発は、化学特性や毒性、調達性を考慮した候補組成の探索、比推力や燃焼温度の理論値の算出や使用温度での液化の確認など推進剤として使用可能な融点および推進性能を有するか確認、候補組成の燃焼性特性の評価、その後、保存性や安全性試験等のステージに移行すると考えられる。この中でも、候補組成の探索および推進剤として使用可能な融点および性能を保持するか確認する段階が経験的で開発の律速段階となり、開発コストの増大および開発期間の長期化の原因となる可能性がある。この開発段階を効率化することが、国際競争の激しい推進剤開発において日本がリードするための鍵となると考える。

1.8 本研究の目的と構成

共融型の EILPs は、溶媒を用いずにエネルギー物質を液化でき、構成成分や組成比を変更することで融点や性能をデザインすることができるのが最大の利点であるが、その組合せが膨大に存在することが推進剤の組成探索において課題である。近年激化する推進剤開発競争において日本が遅れを取らないためにも、EILPs の組成探索から性能把握までの一連の評価手法の開発が望まれる。そこで、本研究では共融型 EILPs の組成探索から性能評価までの一連の手法を提案することを目的とした。はじめに EILPs の構成要件の整理を行い、構成成分となる候補物質の選定を行った。次に、それら候補成分が推進剤として要求される特性を有する組成比が分かるようなスクリーニング手法の確立、さらに燃焼試験による燃焼特性の把握を行った。

第二章において、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する。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、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。

第三章では、構成要件の整理として EILPs の融点降下に対する共融メカニズムを解明するため、ADN にアミド化合物および硝酸塩を混合した際の構造を量子化学計算、分光分析を用いて解析を行う。

第四章では、構成成分の整理として、EILPs の分解・燃焼性に対するメカニズムを解明するために、ADN の初期分解で生成する NO_2 による反応進行に着目する。 NO_2 と各種混合物の反応の活性化エネルギーを量子化学計算と遷移状態理論を基に算出しメカニズムのモデルを提案し、熱分析から妥当性を検証する。

第五章では、第三章および第四章の結果を基に ADN 系 EILPs の構成要件を提案する。

第六章では、第五章から得られた ADN 系 EILPs の候補組成に対して、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を提案する。融点の予測は CALPHAD 法を用いて構成成分の数点の熱分析データから行う。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、平衡計算から理論比推力を計算する。融点の予測結果と比推力の値を 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する。

第七章では、第六章で提案した組成探索スクリーニング手法で決定した組成比の EILPs を調製し、融点予測手法の妥当性の検証および EILPs の燃焼特性をストランド燃焼試験から取得する。

最後に、第八章を結論とし、本研究で得られた結果の総括を示した。

本研究は、今後益々競争が激化する宇宙産業、衛星産業分野での推進剤開発において日本が技術立国となるための知見となるだけでなく、イオン液体系凝縮相の構造および反応性に関する学術的な知見に資する。

第一章 参考文献

- [1] 寺嶋 明尚, 世界の宇宙産業動向, 日本航空宇宙工業会 工業会活動, 765, 7-19 (2017)
- [2] Satellite industry association, Bryce space and technology, State of the satellite industry report, June 2017 (2017)
- [3] 高橋建多, 宇宙産業政策の概要と今後の方向性について, 化学経済 宇宙ビジネスの展望, 化学工業日報社, 12-18 (2018)
- [4] 内閣府, 宇宙政策委員会 宇宙産業振興小委員会 第7回会合 議事次第, 資料1 宇宙二法の成立を踏まえた今後の宇宙産業振興のための環境整備について, 平成28年11月25日
- [5] 経済産業省 HP, 高性能小型レーダ衛星「ASNARO (アスナロ) -2」がイプシロンロケット3号機により打ち上げられます, <http://www.meti.go.jp/press/2017/12/20171208005/20171208005.html>, 閲覧日 2018年2月19日
- [6] 内閣府, 宇宙政策委員会 宇宙産業・科学技術基盤部会 第21回会合 議事次第, 資料7 ASNARO プロジェクトについて(経済産業省提出資料), 平成28年6月21日
- [7] 経済産業省 HP, 高性能小型レーダ衛星「ASNARO (アスナロ) -2」が打ち上げられました, <http://www.meti.go.jp/press/2017/01/20180118001/20180118001.html>, 閲覧日 2018年2月19日
- [8] 経済産業省 HP, 宇宙用部品及びコンポーネントに関する総合的な技術戦略報告書, http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/space_industry/pdf/buhinsenryaku_houkokusho.pdf, 閲覧日 2018年2月20日
- [9] 内閣府, 宇宙政策委員会 宇宙産業・科学技術基盤部会 第15回会合 議事次第, 資料1 宇宙用部品・コンポーネントに関する総合的な技術戦略(案)要旨, 平成28年3月31日
- [10] 内閣府, 宇宙政策委員会 宇宙産業・科学技術基盤部会 第25回会合 議事次第資料2-2 宇宙実証機会の提供に係る取組状況について, 平成28年10月25日
- [11] 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構(JAXA) HP, プレスリリース SS-5205号機による超小型衛星打ち上げの実証実験の結果について, http://www.jaxa.jp/press/2018/02/20180203_ss-520-5_j.html, 閲覧日 2018年2月20日
- [12] 文部科学省, 宇宙開発利用部会(第38回) 配付資料 参考2 SS-5205号機のミッション概要, http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/059/shiryo/_icsFiles/afieldfile/2017/10/27/1397652_11.pdf, 閲覧日 2018年2月20日
- [13] インターステラテクノロジズ株式会社 HP, 観測ロケット MOMO 初号機 打ち上げ実験 報告書 2017年8月, <http://www.istellartech.com/7hbym/wp-content/uploads/2017/08/730c920aa896dec195566c51ed62145b-1.pdf>, 閲覧日 2018年2月21日

- [14] インターステラテクノロジズ株式会社 HP, 観測ロケット「MOMO」2号機スポンサー決定のお知らせ 2017年12月, <http://www.istellartech.com/7hbym/wp-content/uploads/2017/12/712dc02b196277881bbdd097a13a5630.pdf>, 閲覧日 2018年2月21日
- [15] G.P. Sutton and O. Biblarz, *Rocket propulsion elements*, 9th edition, WILEY (2016)
- [16] 五十嵐 真二, 宇宙利用の拡大へ! 超小型衛星用スラスタ, *IHI エアロスペース技報*, 57, 34-37 (2017)
- [17] European Chemicals Agency (ECHA), Hydrazine - substance information, <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.005.560>, 閲覧日 2018年2月21日
- [18] W.M. Marshall, M.C. Deans, Recommended figures of merit for green monopropellants, NASA TM-2013-216560 (Also published as AIAA 2013-3722), 1-13 (3013)
- [19] D. Meinhardt, G. Brewster, S. Christofferson, E.J. Wucherer, Development and testing of new HAN-based monopropellants in small rocket thrusters, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA-98-4006 (1998)
- [20] D.M. Zube, E.J. Wucherer, Evaluation of HAN-based propellant blends, 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2003-4643 (2003)
- [21] T. Katsumi, T. Inoue, K. Hori, Mechanism of high burning rate of HAN-based solution, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 74, 1-5 (2013)
- [22] J. Hall (Ed.), *Advances in spacecraft technologies*, InTech., Rijeka, 139-157 (2011)
- [23] T. Katsumi, H. Kodama, T. Matsuo, H. Ogawa, N. Tsuboi, K. Hori, Combustion characteristics of a hydroxylammonium nitrate based liquid propellant. combustion mechanism and application to thrusters, *Combustion, Explosion, and Shock, Waves*, 45, 442-453 (2009)
- [24] T. Katsumi, H. Kodama, H. Ogawa, N. Tsuboi, K. Hori, Combustion characteristics of a HAN-based liquid propellant, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 70, 27-32 (2009)
- [25] JAXA HP, 打ち上げ予定 打上げを予定しているミッション, http://www.jaxa.jp/projects/in_progress_j.html, 閲覧日 2018年2月22日
- [26] P. Thormählen, K. Anflo, Low-temperature operational and storable ammonium dinitramide based liquid monopropellant blends, WO 2012166046 A2, December (2012)
- [27] D.W. Scott, et al., Hydrazine: Heat capacity, heats of fusion and vaporization, vapor pressure, entropy and thermodynamic functions, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2293-2297 (1949)
- [28] A.S. Gohardani, J. Stanojev, A. Demaire, K. Anflo, M. Persson, N. Wingborg, C. Nilsson, Green space propulsion: Opportunities and prospects, *Progress in Aerospace Sciences*, 71, 128-149 (2014)
- [29] Bradford ECAPS HP, Performs “Green” Propellant Loading, <http://ecaps.space/2017/09/26/bradford-ecaps-performs-green-propellant-satellite-fuelling/>, 閲覧日 2018年2月22日

- [30] M. Negri, Replacement of hydrazine overview and first results of H2020 project rheform, 6th European conference for aeronautics and space science (EUCASS2015),
- [31] 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. Koopmans, S. Schuh, T. Bartok, C. Scharlemann, U. Gotzig, M. Schwentenwein, New technologies for ammonium dinitramide based monopropellant thrusters – The project RHEFORM, *Acta Astronautica*, 143, 105-117 (2018)
- [32] R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 3584-3601 (2006)
- [33] Q. Zhang, J. M. Shreeve, Energetic ionic liquid as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry, *Chemical Reviews*, 114, 10527-10574 (2014)
- [34] T. Liu, X. Qi, S. Huang, L. Jiang, J. Li, C. Tang, Q. Zhang, Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels, *Chem. Commun.*, 52, 2031-2034 (2016)
- [35] H. Gao, Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhou, J. M. Shreeve, Hypergolic ionic liquids with the 2,2-dialkyltriazanium cation, *Angewandte Chemie*, 121, 2830-2833 (2009)
- [36] Y.H. Joo, H. Gao, Y. Zhang, J.M. Shreeve, Inorganic or organic azide-containing hypergolic ionic liquids, *Inorg. Chem.*, 49, 3282-3288 (2010)
- [37] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142-9147 (2004)
- [38] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.*, 70-71 (2003)
- [39] Q. Zhang, K.D.O. Viger, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7108-7146 (2012)
- [40] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, *Chem. Commun.*, 2010-2011 (2001)
- [41] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESS) and their applications, *Chem. Rev.*, 114, 11060-11082 (2014)
- [42] P. Quach, A. Brand, G. Warmoth, Adiabatic Compression Sensitivity of AF-M315E, Briefing Charts presented at 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2015)
- [43] T.W. Hawkins, A.J. Brand, M.B. McKay, M. Tinnirello, Reduced toxicity, high performance monopropellant at the U.S. Air Force Research, 4th International Association for the Advancement of Space Safety Conference, (2010)

- [44] H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 78, 65-70 (2017).
- [45] Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, N. Nozoe, H. Habu, Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion, *Procedia Engineering*, 99, 332-227 (2015)
- [46] K. Fahrat, Y. Batonneau, R. Brahmi, C. Kappenstein, Application of Ionic Liquids to Space Propulsion Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, 447-466 (2011)
- [47] L. Mohon (Ed.), Green propellant infusion mission (GPIM) overview, NASA HP, https://www.nasa.gov/mission_pages/tdm/green/overview.html, page last updated Aug. 4, 2017, 閲覧日 2017年12月20日
- [48] H. Matsunaga, K. Kato, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of high energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, *Proc. ISTS*, 2017-a-31 (2017)
- [49] N. Itouyama, H. Habu, Investigation for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser, *Proc. ISTS*, 2017-a-34 (2017)
- [50] M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Laser ignition and thermal property of ammonium dinitramide based energetic ionic liquid propellants by including chemical dyes, *Proc. ISTS*, 2017-a-33 (2017)
- [51] M. Furusawa, T. Katsumi, S. Kadowaki, Evaluation laser ignition for HAN based monopropellant of RCS thruster, *Proc. ISTS*, 2017-a-39 (2017)

第二章 EILPs の組成探索と性能評価手法の提案

2.1 概要

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、EILPs の開発指針となる ADN 系 EILPs の組成探索と性能評価のための評価フローを作成する。そして、本研究で用いるモデル高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、ADN に混合する物質にアミド化合物および硝酸塩を選定した。

2.2 本研究で用いる共融型イオン液体系推進剤の構成要素

本研究において、共融型イオン液体系推進剤の構成成分要素を、融点降下させるための融点降下能と推進剤として燃焼・分解能の二つで整理した。

2.2.1 融点降下能

主剤

推進剤を構成する主成分となるエネルギー物質

融点降下剤

主剤と **complex** を形成することで主剤の結晶形成を阻害し融点を降下させる物質および主剤が分子イオン性結晶の場合、イオン結合距離に影響を与え結晶化を阻害し融点降下させる物質

2.2.2 燃焼・分解能

主剤

高エネルギー物質である酸化剤または可燃剤であり推進剤を構成する基剤

副剤

主剤に準じるエネルギー源となる物質

可燃剤または酸化剤

主剤および可燃剤に対して可燃剤または酸化剤として働く物質

添加剤

主剤と副剤の分解・燃焼反応の促進や、着火性向上、燃焼の安定性向上のための物質

2.3 EILPs の組成探索と性能評価のための評価フロー作成

Fig.2.1 に本稿で提案する EILPs の組成探索と性能評価手法に関する評価手法を示す。

➤ 候補物質の選定

主剤や融点降下剤、副剤、可燃剤、添加剤となる候補物質を化学特性や毒性、調達性などから選定する。

➤ EILPs 構成要件より組成決定

候補物質の中から、EILPs の構成要件をもとに EILPs 構成組成を決定する。本論文では構成要件を融点降下と反応性の観点から整理する。融点降下については第三章、反応性については第四章、それらをまとめた構成要件については第五章に詳細を記した。

➤ 構成成分単体の融点、融解熱の情報

決定した組成に対して第五章で提案する融点と推進性能のスクリーニング手法を適用するために、構成成分単体の融点、融解エンタルピーの熱的データがデータベースや文献に存在するか確認する。存在しない場合は、DSC を用いて単体の融点および融解エンタルピーを取得する。

➤ 混合系の融点を取得し EILPs の融点予測

本論文において融点予測はギブズエネルギーを計算することで算出する。ギブズエネルギー算出には混合系の融点データと相互作用パラメータが必要となる。二成分系と三成分系の融点データを DSC から取得し、相互作用パラメータを算出する。

➤ 比推力計算結果に融点予測結果をマッピング

本評価手法では、推進性能を示す一般的な指標である比推力を組成比決定の基準とする。NASA-CEA より EILPs の理論比推力を算出する。計算に用いる生成熱は文献等から引用する。算出した比推力をプロットした三角線図を作成し、三角線図上に運用したい融点を有する組成比領域をマッピングする。

➤ 組成比決定

マッピングした結果から、要求する比推力および融点を満たす組成比を決定し、組成比候補を決定する。

➤ EILPs 調製

決定した組成比候補の EILPs を調製する。調製したサンプルが液相を形成しなかった場合は、マッピング結果から組成比の決定を再度行い、液相を形成するまで調製を繰り返す。

➤ 燃焼特性取得

液相を形成したサンプルを用いて燃焼試験によって燃焼特性を取得する。燃焼特性から推進剤として燃焼性能を満たさない場合は、再び組成比決定から行う。燃焼性能を満たす ADN 系 EILPs に対しては、貯蔵安定や実機を想定した燃焼試験等の次の開発ステージ進む。

以上を本研究で提案する ADN 系 EILPs の組成探索と性能評価手法とする。

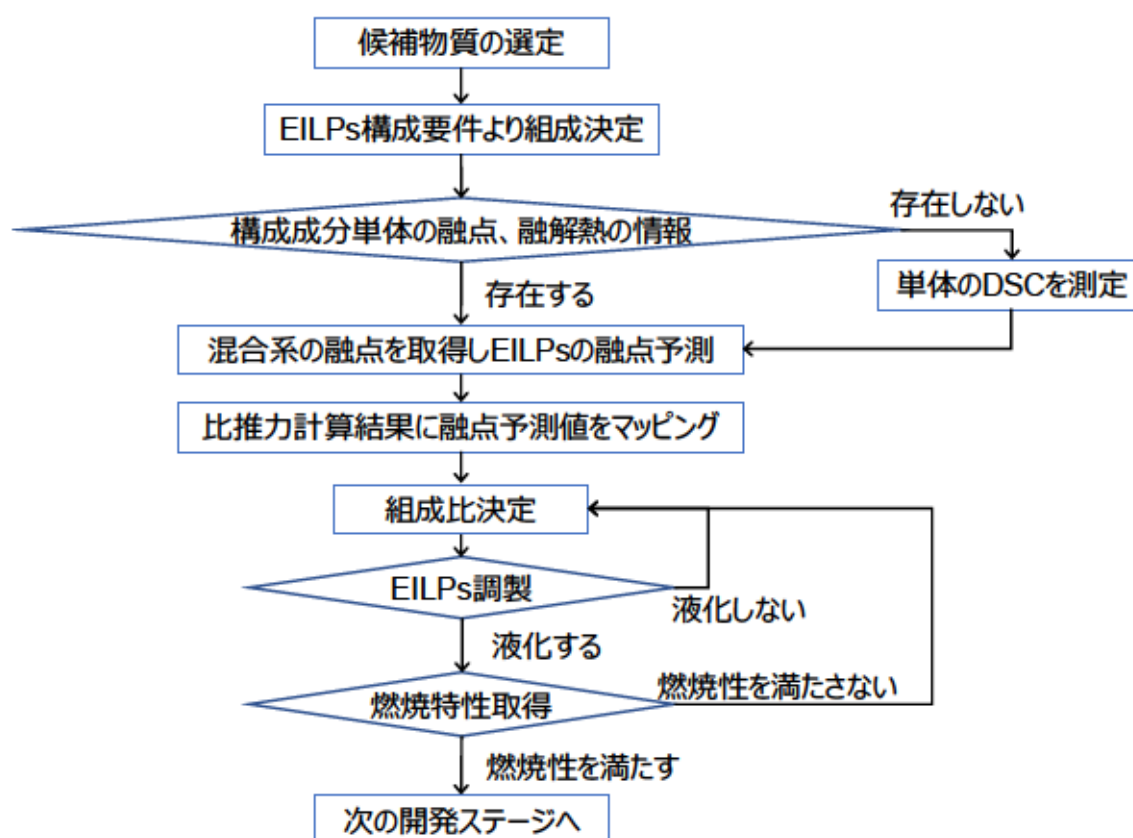


Fig.2.1 Flow chart of developing of EILPs.

2.4 本研究で用いるモデル物質

2.4.1 推進剤の要求事項

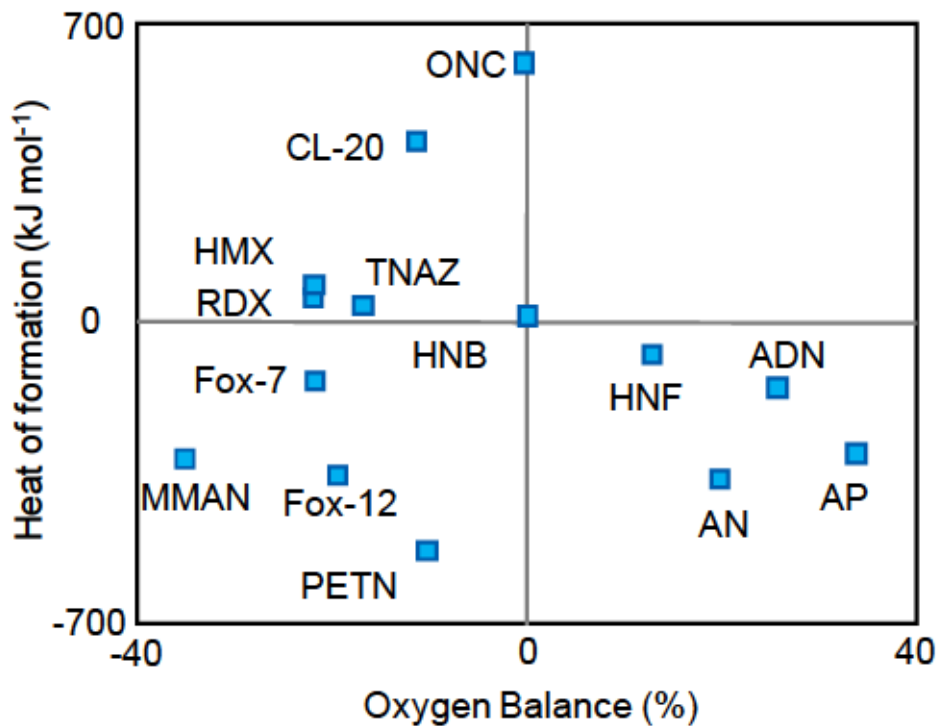
現行の液体推進剤の代替としての要求事項は、既出の通り現行推進剤と比較して低毒性、高性能であることに加え以下の点で優位性があることが求められる。

- 熱および機械的感度
- 製造性
- 他の物質との適合性
- 化学および熱安定性
- 機械的挙動の温度依存性
- 燃焼挙動
- 入手可能性および価格

2.4.2 エネルギー物質の選定

Fig.2.2 に代表的なエネルギー物質の生成熱と酸素バランスの関係を示す。化学推進はエネルギー物質の混合物である推進剤を燃焼・分解させ推力を得る。生成熱の高さは分解や燃焼時の発熱量に直結するため、燃焼時の温度が上昇し推進性能が向上する。また、酸素バランスとは、化学物質が完全燃焼するために必要な酸素のバランスであり、一般的に値が正であると酸化剤、負であると可燃剤として分類される。炭素原子が分子内に存在すると燃焼時に CO や CO₂ が生成され酸素を消費するが、窒素原子は酸素を消費せず N₂ として排出されるため、分子内に多量の酸素、窒素原子を含む化合物が酸化剤として望ましい。推進剤が利用される宇宙空間では、酸素が存在しないため、一液式推進剤の構成要素として酸化剤が必要となるが、Fig.2.2 より酸化剤として存在するエネルギー物質の存在数は低いことが分かる。さらに、推進剤の構成割合において酸化剤が占める割合は高い。以上の理由からエネルギー物質として生成熱が高く酸素バランスが大きい物質を選定する必要がある。しかし、Fig.2.2 の右上の区分に該当する物質は存在しない。両方の値が 0 となるヘキサニトロベンゼン(図中では HNB)は、光にさらされると爆発するため遮蔽する必要があり、取扱が困難である。酸化剤の性能を示す物質は、ヒドラジンニトロフォーメイト(HNF)、アンモニウムジニトラミド(ADN)、硝酸アンモニウム(AN)、過塩素酸アンモニウム(AP)が挙げられる。AP は現行の現行固体推進薬の酸化剤として使用されているが、分子内に塩素を含んでいることから環境負荷が懸念されている。従って、生成熱を考慮すると Fig.2.3 に示す HNF[1-2]と ADN[3-5]が酸化剤として期待できる。HNF は中間生成物である HC(NO₂)₃ (ニトロフォーメート)を純度良く精製する必要があるが、純粋なニトロフォーメートは爆轟しやすく取扱いに注意を要する。また合成に用いるヒドラジンは毒性が高く取扱いが難しい[6]。一方で ADN

は中間体であるジニトラミド酸を液相で生成し、液相中でアンモニア等を用いて中和できるため合成過程での安全性は HNF よりも高いといえる。また、ADN は打上げロケット用の固体推進薬としての研究も進められている有望な高エネルギー物質である[3-5]。そこで本研究では、ADN を EILPs の主剤として選定した。



- ADN：アンモニウムジニトラミド
 AN：硝酸アンモニウム
 AP：過塩素酸アンモニウム
 CL-20：ヘキサニトロヘキサアザイソウルチタン
 Fox-7：1,1-ジアミノ-2,2-ジニトロエチレン
 Fox-12：グアニルウレアジニトラミド
 HMX：シクロテトラメチレンテトラニトラミン
 HNB：ヘキサニトロベンゼン
 HNF：ヒドラジンニトロフォーメイト
 MMAN：モノメチルアミン硝酸塩
 ONC：オクタニトロキュバン
 PETN：ペンスリット
 RDX：トリメチレントリニトロアミン
 TNAZ：トリニトロアゼチジン

Fig.2.2 Relationship between heat of formation and oxygen balance of energetic material.



Fig.2.3 Molecular structure of HNF and ADN.

2.4.3 ADNに混合する物質

ADNに混合する物質として、2.1で整理した融点降下能に着目した物質選定を行った。共融型溶媒の分野において、代表的な水素結合供与体としてアミド化合物、カルボン酸、アルコールが挙げられる[7]。本研究では燃焼性能への影響を考慮して、低炭素含有な物質でかつ比較的融点が高いアミド化合物を混合する物質の一つとして選定した。また、ADNのイオン結合に影響を及ぼし融点を低下させる物質として、イオン性結晶であり、高エネルギーに準じ、比較的安定で、かつ低毒性な硝酸塩を選定した。

第二章 参考文献

- [1] G.K. Williams, T.B. Brill, Thermal decomposition of energetic materials 67. Hydrazinium nitroformate (HNF) rates and pathways under combustionlike conditions. *Combustion and flame*, 102, 418-426 (1995).
- [2] H.S. Jadhav, M.B. Talawar, D.D. Dhavale, S.N. Asthana, V.N. Krishnamurthy, Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrazinium nitroformate (HNF) and its new N-alkyl substituted derivatives, *Indian Journal of Chemical Technology*, 12, 187-192 (2005).
- [3] 6) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energy Mater.*, 18, 123-128 (2008).
- [4] J. C. Bottaro, P. E. Penwell, 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, 9405-9410 (1997).
- [5] Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *Proc. AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th joint propulsion conf and exhibition, Monterey* (1993).
- [6] 藤里公司, アンモニウムジニトラミドの燃焼に関する研究, 東京大学博士論文 (2014)
- [7] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, 114, 11060-11082 (2014)

第三章 ADN 混合系の融点降下機構解析

3.1 概要

現状で経験的に選定されている ADN と共融型のイオン液体を形成する物質を理論的に選定するためには、ADN 系イオン液体中の分子構造を理解する必要がある。そこで、ADN にアミド化合物と硝酸塩を混合した際の構造をラマン分光分析および量子化学計算から算出されるラマンスペクトルの結果を併せて解析する。また、混合する物質の官能基や分子体積などが ADN の融点降下に与える影響を把握する。第三章では、以上の結果を基に ADN の融点降下機構を明らかにし、ADN の融点を降下させる物質選定における指針を提案する。

3.2 ADN 単体における分子構造

ADN はアンモニウムイオンがジニトラミドイオンの N 原子または O 原子に配位するかによって、Fig.3.1 に示すような構造をとる。本研究では N 原子にアンモニウムイオンが配位した構造を n-ADN、O 原子にアンモニウムイオンが配位した構造を i-ADN とする。固体中では i-ADN が支配的であり、融解後に n-ADN の存在割合が増え、n-ADN と i-ADN が共存することが報告されている [1, 2]。ADN は液中において構成イオンが完全に電離しているのではなく、n-ADN や i-ADN のような complex 構造を形成していると考えられている [1, 2]。板倉ら [3] は、ADN に数種類のアミド化合物を混合し、融点降下度を測定した結果アセトアミド (AA, CH_3CONH_2) が Urea 以上に融点降下度が大きいことを報告している。さらに、量子化学計算とラマン分光分析の結果から Fig. 3.2 のような ADN/AA の complex 構造を提案している [4]。AA は共融液体中で n-ADN と complex を形成していることから、融点降下剤が n-ADN と相互作用することで、固相の主成分である i-ADN が生成しにくくなることで融点降下へ影響していると考えられる。

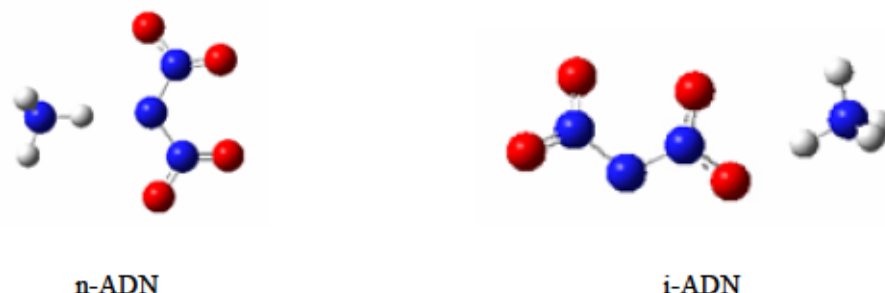


Fig. 3.1 Structure of n-ADN and i-ADN.

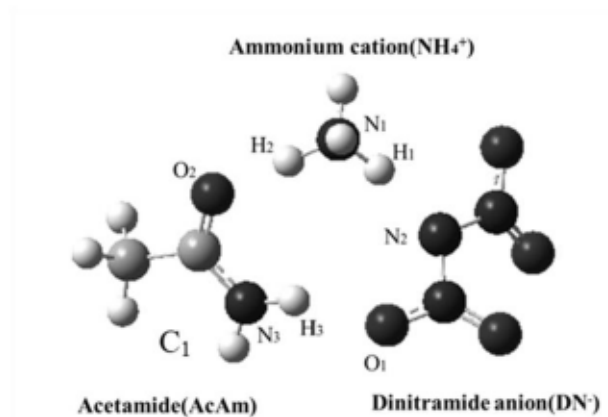


Fig. 3.2 Structure of ADN and acetamide complex [4].

3.3 ADN 混合系の構造解析

ADN 混合系の構造をラマン分光分析および量子化学計算から行った。

3.3.1 検討手法

3.3.1.1 等温条件下におけるラマン分光分析

ADN 混合状態を把握するため、加熱冷却ステージを用いたラマン測定を行った。加熱冷却ステージにはジャパンハイテック製の 10036L、ラマン分光分析には KAISER 製 RXN2 を用いた。測定試料は ϕ 5 mm、高さ 2.5 mm のアルミ製パンに約 6 mg となるように秤量し、混合系は等モル比となるようにセル内に試薬を入れた。測定温度は $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間で行った。はじめに各試料が液相を形成するまで温度を上げ、等温条件で分光分析を行い、その後温度を下げていき同様の測定を行った。装置の冷却には液体窒素を用いた。ラマン分光分析は、出力 400 mW の 1000 nm のレーザー波長、露光時間 10 s、積算回数 5 回で測定した。用いた測定装置の写真を Fig.3.3 に示す。



Fig. 3.3 Heating-cooling stage and Raman spectrometer

3.3.1.2 量子化学計算による安定構造の探索およびラマンスペクトルの算出

ラマン分光分析の結果を量子化学計算から得られたラマンスペクトルと比較することで、ADN 混合系の構造を明らかにする。量子化学計算は、Gaussian 社製量子化学計算ソフト Gaussian09[5]を用いて密度汎関数法 ω b97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)[6]のもと、液相状態を模擬した単体および complex 構造の構造最適化を行った。complex 構造は Fig.3.2 で示した n-ADN 以外に i-ADN による complex 形成も考慮した。振動解析 $\text{freq}=\text{raman}$ キワードを用いて各分子のラマンスペクトルを求めた。ADN 混合系の正確な誘電率は不明であるが、イオン性が高いことを仮定して水(比誘電率 80)を採用した。ADN とアミド化合物の complex 構造のラマンスペクトルを求めるため、アミド化合物の単体の初期構造は二量体として構造最適化し、分子間相互作用が生じている状態でのラマンスペクトルを算出した。

3.3.2 測定および計算に用いた試料

ADN は細谷火工製を用いた。ADN に混合するアミド化合物として、既往の ADN 系 EILPs 構成成分の尿素に加え、板倉等が報告している[3]、ADN の融点降下度が大きい AA および融点降下度が小さいベンズアミド(BzA)を選定した。硝酸塩については、既往の ADN 系 EILPs 構成成分のモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)に加え、最も構造が単純なアミン硝酸塩である硝酸アンモニウム(AN)、MMAN のメチル基が一つ増えたジメチルアミン硝酸塩(DMAN)を選定した。アミド化合物および AN は和光純薬工業製の試薬、DMAN は昭和科学製の試薬を使用した。MMAN は、和光純薬工業製のメチルアミン水溶液(40 wt%)と硝酸(60 wt%)から合成した。Table3.1 に用いた物質の情報を示す。

Table 3.1 Properties of materials using in this measurement.

	ADN	Urea	AA	BzA	AN	MMAN	DMAN
Melting point[°C]	93	133	82	127	169	108	76
Molecular weight [-]	124	60	59	121	80	94	108
Structure	$\text{NH}_4^+ \left[\text{N} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]^-$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$	$\left[\text{H}_3\text{CNH}_3 \right]^+ \text{NO}_3^-$	$\left[\text{H}_3\text{CNH}_2 \right]^+ \text{CH}_3 \text{NO}_3^-$

3.3.3 結果および考察

3.3.3.1 ADN/アミド化合物混合系の構造解析

Fig.3.4にADN単体のラマンスペクトルの結果を示す。100℃で液相を形成したADNのラマンスペクトルは、既往のラマンスペクトルの報告例と同様の結果となった。1000 cm⁻¹の前後で観測されたピークはそれぞれジニトラミドのN-N-N変角振動に由来するものであり、970 cm⁻¹付近のピークはi-ADN、1030 cm⁻¹付近のピークはn-ADNの変角振動である[7, 8]。ピーク高さが同等でブロードな形状をしていることから、ADN溶融塩はi-ADNとn-ADNが共存し、緩やかな相互作用を形成していると考えられる。また、温度を下げていくと20℃と0℃を境にピーク位置や形状に変化が見られた。これは、ADNが20℃から0℃への降温過程で凝固したためである。液相ではi-ADNとn-ADNが共存していたが、0℃より低温におけるラマンスペクトルはi-ADNに由来する970 cm⁻¹付近のピークが鋭くなり相対的な強度もn-ADN由来のピークより大きくなる。固相ではi-ADNが支配的であるが、n-ADNも存在していることが確認できる。n-ADNが存在することで、結晶化が阻害され融点92℃のADNが20℃以下になるまで凝固しないと考えられる。

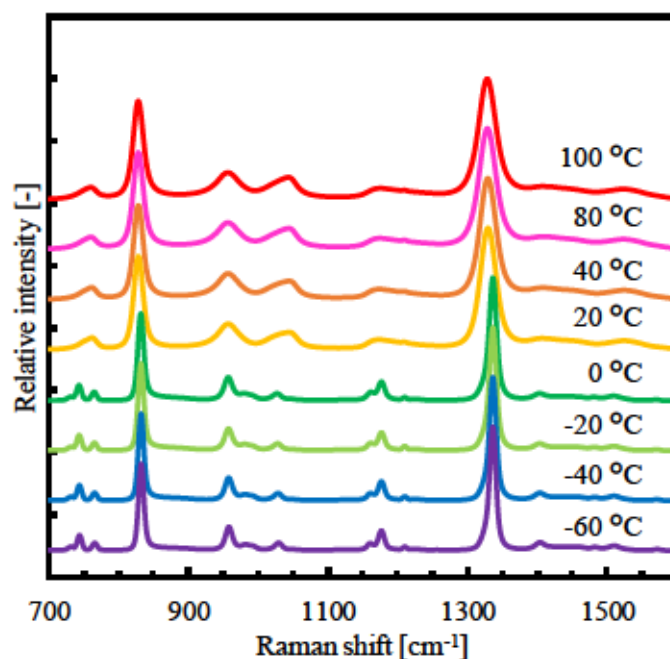


Fig.3.4 Raman spectrum of ADN at several temperatures.

Fig.3.5 は、ADN と Urea 単体の液相および固相、ADN/Urea 混合系の各温度におけるラマンスペクトルである。昇温し液相になったことを確認したのちに、徐々に温度を下げながらラマン分光分析を行った結果、0 °C まで単体の液相で観測されたラマンスペクトルと同等のスペクトルが観測された。-20 °C よりも低温では、単体の固相と同様のスペクトルが混合系で観測されたことから、ADN/Urea 混合系は ADN 単体より低い 0 °C から -20 °C への降温過程で凝固したことが分かった。Fig.3.6 は、ADN/Urea 混合系の液相におけるラマンスペクトルである。赤色で示した混合系のラマンスペクトルと単体のラマンスペクトルを比較すると、単体で観測されない新たなピークはないことから、加温によって組成が変化するような分解や反応は生じていないと考えられる。一方で混合系において、1000 cm^{-1} 付近の Urea の CN の対称伸縮[9]に由来するピーク位置が単体と比較して、高波数側にシフトした。また、1170 cm^{-1} 付近のピークは、単体では ADN の NO_2 の対称伸縮振動[7]と Urea の NH_2 の横揺れ振動に由来するピークが重なり合っている箇所であるが、Urea のものと比較して高波数側、ADN 単体と比較して低波数側に変化していることが示唆された。ADN と Urea が液相中で分子間相互作用を形成していることがピーク位置の変化から示された。Fig.3.7 は、量子化学計算より得られた ADN と Urea の complex の安定化構造である。Fig.3.8 には、量子化学計算から算出した安定化構造におけるラマンスペクトルであり、ADN は n-ADN と i-ADN をそれぞれ算出した。Fig.3.6 において、混合系と単体でピーク位置に変化があった範囲に着目すると、1010 cm^{-1} 付近の Urea の CN の対称伸縮由来するピーク位置は、n-ADN と complex を形成した場合、顕著な変化はないが n-ADN と complex を形成した場合は大きく高波数側にシフトしていることが分かる。単体と比較して高波数側にシフトした実験結果と同様の傾向を示した。計算結果において Urea の 1180 cm^{-1} 付近の NH_2 の横揺れ振動に由来するピークは、Urea が ADN と complex を形成した場合、低波数側にシフトすることが示された。そのため、実験から得られた 1170 cm^{-1} 付近のピーク変化は ADN によるものと考えられる。ADN 単体のラマン分光分析で観測された 1200 cm^{-1} の NO_2 の対称伸縮振動に由来するピークは、計算結果から n-ADN の 1260 cm^{-1} 付近、i-ADN の 1240 cm^{-1} 付近のものが重なりブロードになっていることが分かる。complex を形成によって、n-ADN の存在割合が減ることで、i-ADN の NO_2 の対称伸縮振動が強調され、単体と比較して混合系では低波数側にピークがシフトしたと考えられる。

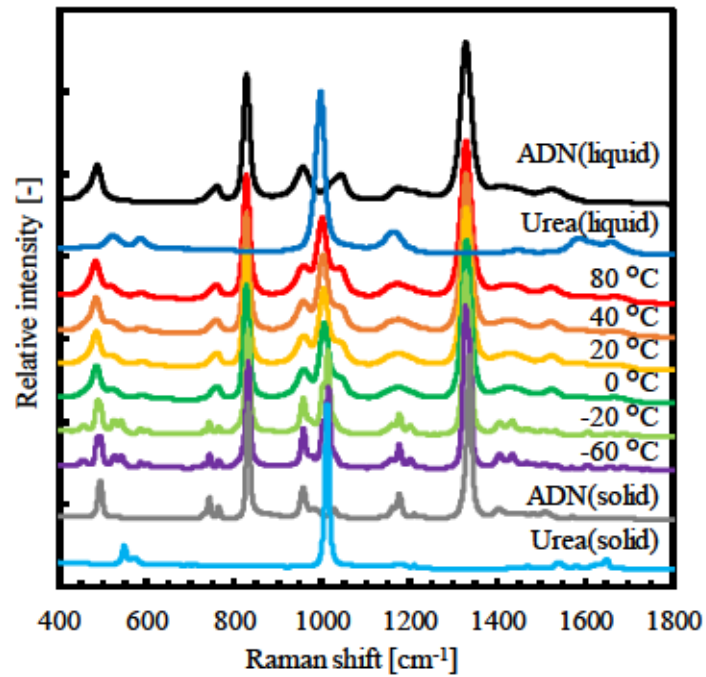


Fig.3.5 Raman spectrum of pure ADN, Urea and mixtures at several temperatures.

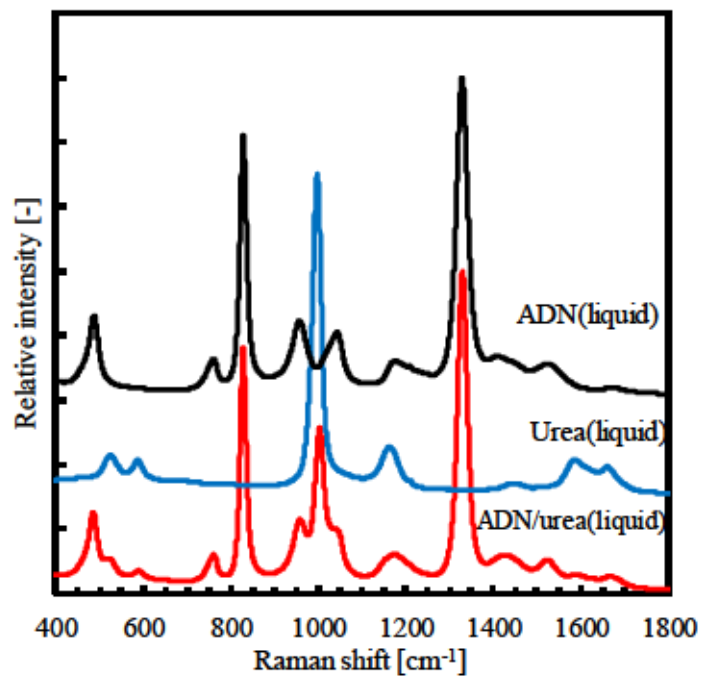


Fig.3.6 Raman spectrum of pure ADN, Urea and mixtures at liquid phase.

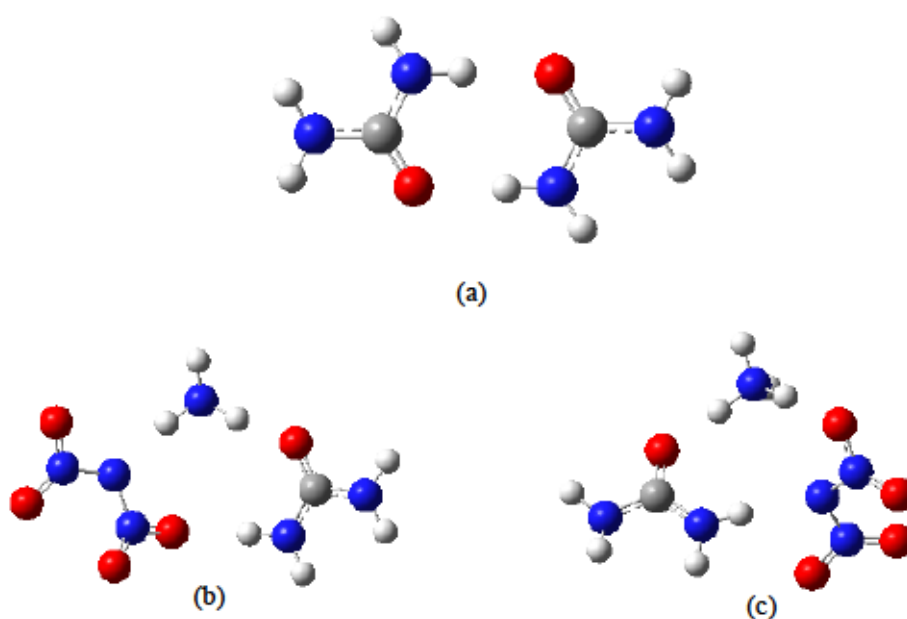


Fig.3.7 Molecular structure of (a) Urea dimer, (b) n-ADN/Urea complex and (c) i-ADN/Urea complex (ω b97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)).

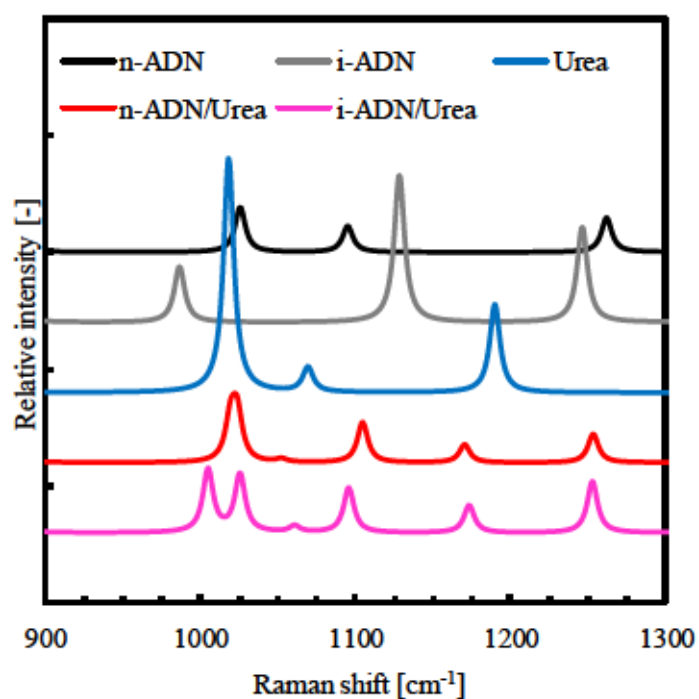


Fig.3.8 Raman spectrum of n-ADN, i-ADN, Urea and these complex mixtures calculated using ab initio calculation.

Fig.3.9 は、ADN と AA 単体の液相および固相、ADN/AA 混合系の各温度におけるラマンスペクトルである。昇温し液相になったことを確認したのちに、徐々に温度を下げながらラマン分光分析を行った結果、 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却を行っても ADN や AA の固相で観測されるようなラマンスペクトルは観測されなかった。一方で $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ より低温では、n-ADN の N-N-N の変角振動が明確なピークトップを示さなくなった。ADN/AA 混合系の凝固過程において n-ADN の構造が関係していると考えられる。Fig.3.10 は ADN/AA 混合系の液相におけるラマンスペクトルである。赤色で示した混合系のラマンスペクトルと単体のラマンスペクトルを比較すると、単体では観測されない新たなピークは無いことから、加温によって組成が変化するような分解や反応は生じていないと考えられる。一方で混合系において、ADN 単体と比較して n-ADN の N-N-N 変角振動に由来する 1050 cm^{-1} 付近のピーク強度が i-ADN の N-N-N 変角振動に由来する 950 cm^{-1} 付近のピーク強度と同等であり、ADN の異性体の存在割合が変化している。また、 1150 cm^{-1} 付近の AA の NH_2 の横揺れ振動に由来するピーク的位置[10]が単体と比較して低波数側に、 1180 cm^{-1} 付近の ADN の NO_2 の対称伸縮振動に由来するピーク的位置が単体と比較して高波数側にシフトした。これらのピーク位置の変化から ADN と AA が液相中で分子間相互作用を形成していることがピーク位置の変化から示唆された。Fig.3.11 は、量子化学計算より得られた ADN と AA の complex の安定化構造である。Fig.3.12 には、量子化学計算から算出した安定化構造におけるラマンスペクトルであり、ADN は n-ADN と i-ADN をそれぞれの結果を示した。Fig.3.10 において、混合系と単体でピーク位置に変化があった範囲に着目すると、 1180 cm^{-1} 付近の AA の NH_2 の横揺れ振動に由来するピーク的位置は、AA が ADN と complex を形成した場合、n-ADN、i-ADN ともに低波数側にシフトしており、実験結果と同様の傾向を示した。一方で、ADN の NO_2 の対称伸縮振動に由来する 1250 cm^{-1} 付近のピークは、高波数側に変化していることから、Urea とは対称的に complex を形成することで i-ADN の存在割合が減少していると考えられる。これは、n-ADN の N-N-N 変角振動に由来する 1050 cm^{-1} 付近のピーク強度が大きくなった傾向と一致する。

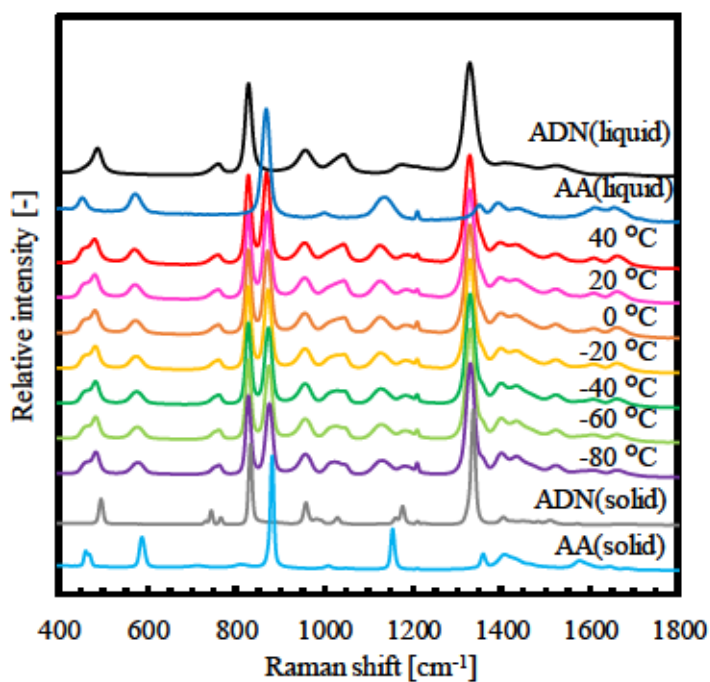


Fig.3.9 Raman spectrum of pure ADN, AA and mixtures at several temperatures.

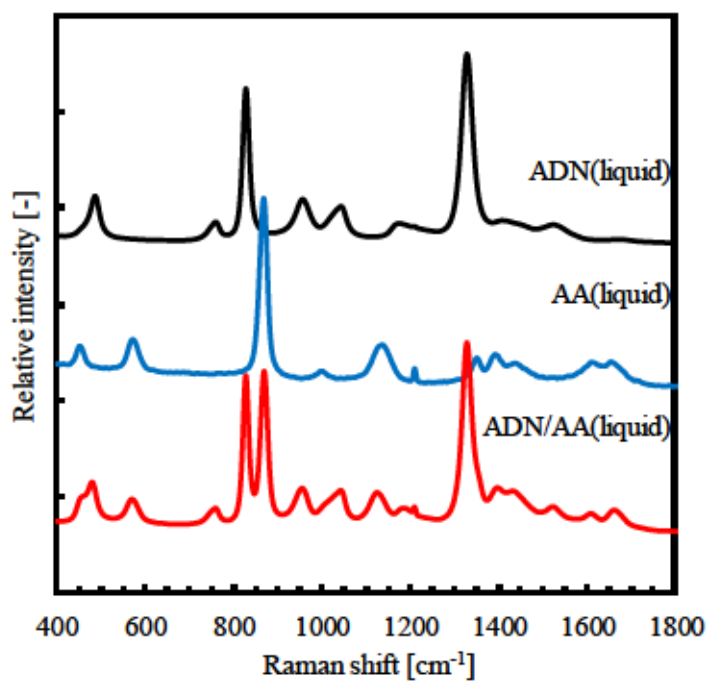


Fig.3.10 Raman spectrum of pure ADN, AA and mixtures at liquid phase.

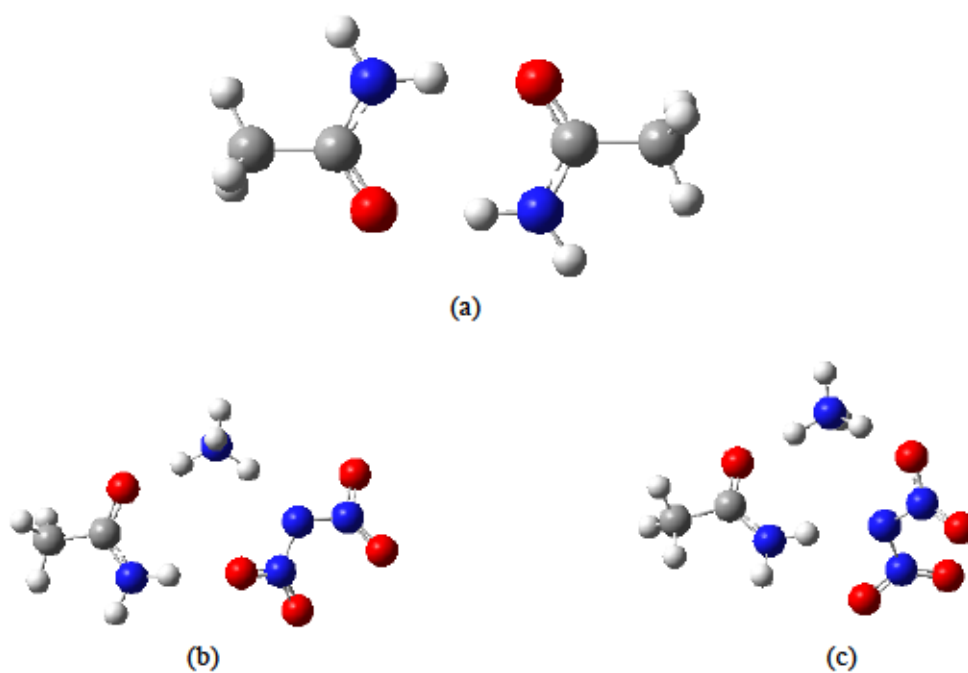


Fig.3.11 Molecular structure of (a) AA dimer, (b) n-ADN/AA complex and (c) i-ADN/AA complex (ω b97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)).

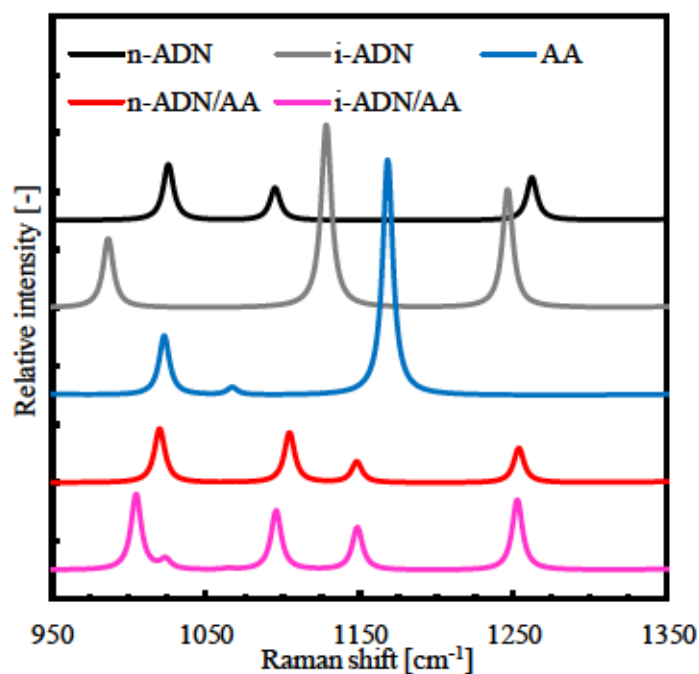


Fig.3.12 Raman spectrum of n-ADN, i-ADN, AA and these complex mixtures calculated using ab initio calculation.

Fig.3.13 は、ADN と BzA 単体の液相および固相、ADN/BzA 混合系の各温度におけるラマンスペクトルである。液相になったことを確認したのちに、温度を下げながらラマン分光分析を行った結果、60 °C から BzA の固相由来と思われるピークが観測され、0 °C から ADN の固相由来と思われるピークが観測された。混合液中の ADN の凝固点は単体の測定結果と同等であった。BzA が他のアミド化合物と比較して融点降下度が小さいことが本実験からも明らかとなった。Fig.3.14 は、ADN/BzA 混合系の液相におけるラマンスペクトルである。赤色で示した混合系のラマンスペクトルと単体のラマンスペクトルを比較すると、単体で観測されていない位置に新たなピークは観測されなかった。一方で混合系において、1400 cm^{-1} 付近の BzA の CN の伸縮振動と NH の変角振動[11]に由来するピーク位置が単体と比較して高波数側にシフトした。Fig.3.15 は、量子化学計算より得られた ADN と BzA の complex の安定化構造である。Fig.3.16 には、量子化学計算から算出した安定化構造におけるラマンスペクトルであり、ADN は n-ADN と i-ADN をそれぞれ算出した。Fig.3.14 における、混合系と単体でピーク位置に変化があった範囲に着目すると、BzA の 1400 cm^{-1} 付近の CN の伸縮振動と NH の変角振動に由来するピークは、BzA が i-ADN と complex を形成した際に高波数側にシフトすることが分かった。ADN と BzA は液相で complex 構造を形成するが、BzA の分子間の相互作用が ADN/BzA 間の相互作用より大きいため、温度を下げると BzA が先に析出すると考えられる。したがって BzA による ADN の融点降下への寄与が小さいと示唆された。

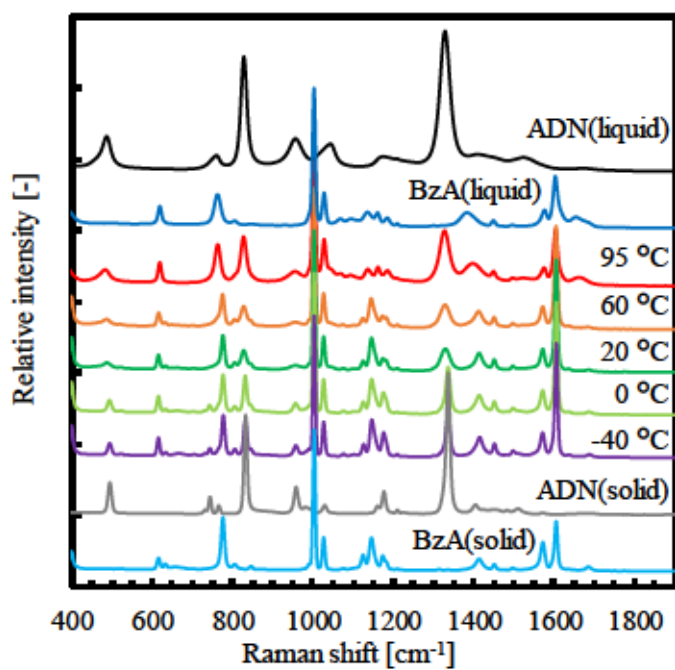


Fig.3.13 Raman spectrum of pure ADN, BzA and mixtures at several temperatures.

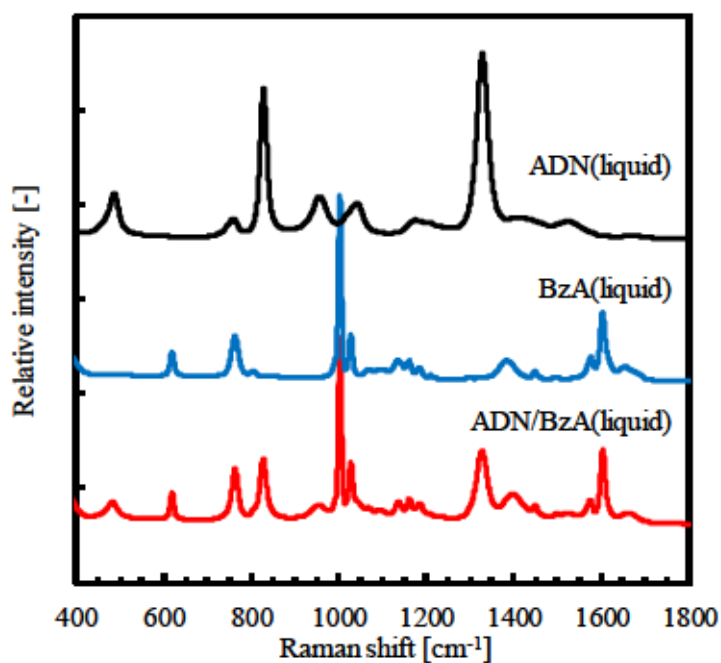


Fig.3.14 Raman spectrum of pure ADN, BzA and mixtures at liquid phase.

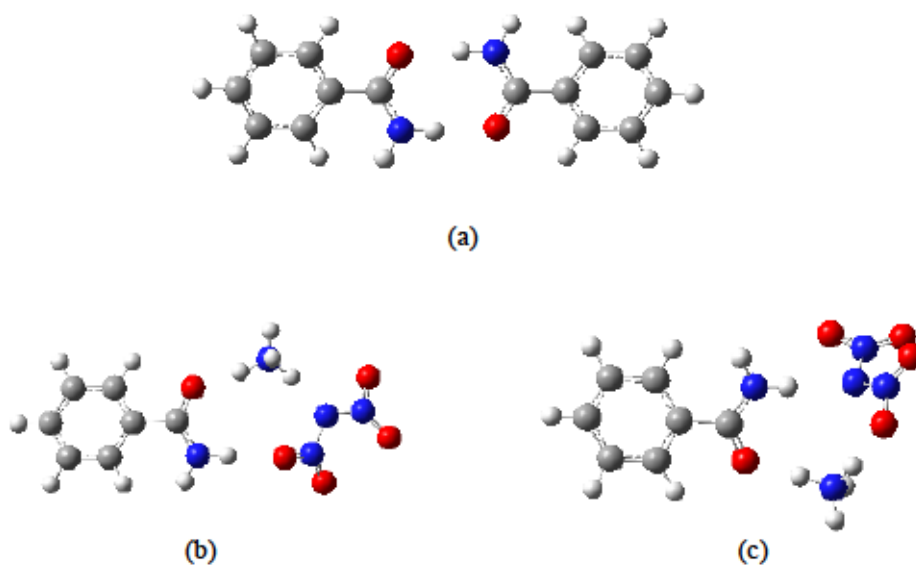


Fig.3.15 Molecular structure of (a) BzA dimer, (b) n-ADN/BzA complex and (c) i-ADN/BzA complex (ω b97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)).

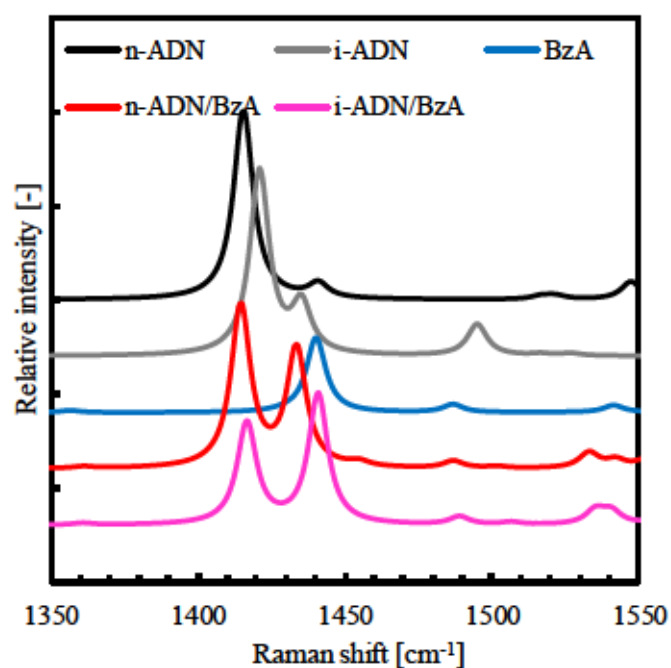


Fig.3.16 Raman spectrum of n-ADN, i-ADN, BzA and these complex mixtures calculated using ab initio calculation.

3.3.3.2 ADN/硝酸塩混合系の構造解析

Fig.3.17 は、ADN と AN 単体の液相および固相、ADN/AN 混合系の各温度におけるラマンスペクトルである。Fig.3.17 より 0 °C から単体の固相で観測されるような鋭いラマンスペクトルが観測された。ADN/AN 混合系は 20 °C から 0 °C に温度を低下させる際に凝固し、ADN 単体と同程度の温度域で固化したことが分かった。低温度域において、0 °C から -80 °C までと -100 °C で異なるラマンスペクトルを示した。Fig.3.18 は、ADN/AN 混合系の液相におけるラマンスペクトルである。赤色で示した混合系のラマンスペクトルと単体のラマンスペクトルを比較すると、アミド化合物で観測されたようなピークのシフトは観測されず、単体由来のピークのみが観測された。液相では ADN および AN がそれぞれ存在していると考えられる。Fig.3.19 には、Fig.3.17 の低温領域で異なるラマンスペクトルが観測された混合物と、ADN および AN の固相でのラマンスペクトルを示した。AN の固相のラマンスペクトルが 2 つあるのは、AN が -18 °C 付近を境に結晶状態の変化を伴う固相間相転移を有するためである [12]。AN 単体の -20 °C のラマンスペクトルは AN の IV 相、-60 °C のラマンスペクトルは AN の V 相に由来するものである [13]。AN の硝酸イオンの対称伸縮によるピークは IV 相では 1043 cm^{-1} 、V 相では 1057 cm^{-1} に観測される。ADN/AN 混合系では、AN 単体で V 相が支配的である -60 °C で、AN の IV 相に由来するピークが得られた。混合系で AN の V 相に由来するピークが観測されたのは -100 °C であり、IV 相に由来するピークも見られることから完全な固相間相転移が生じていないことが分かった。この結果から、ADN と AN が固相中で複雑に混合し、ADN が AN の固相間相転移を阻害していると考えられた。Fig.3.20 は、量子化学計算より得られた AN の二量体と、ADN と AN の complex の安定化構造である。AN では ADN の n-ADN、i-ADN 型の complex の区別ができないため、求めた構造は一つとなっている。Fig.3.21 は、量子化学計算から算出した安定化構造におけるラマンスペクトルである。Fig.3.18 に示した液相のラマンスペクトルの結果と同様に、計算結果からも complex 形成による新たなピークの出現は無いと考えられた。

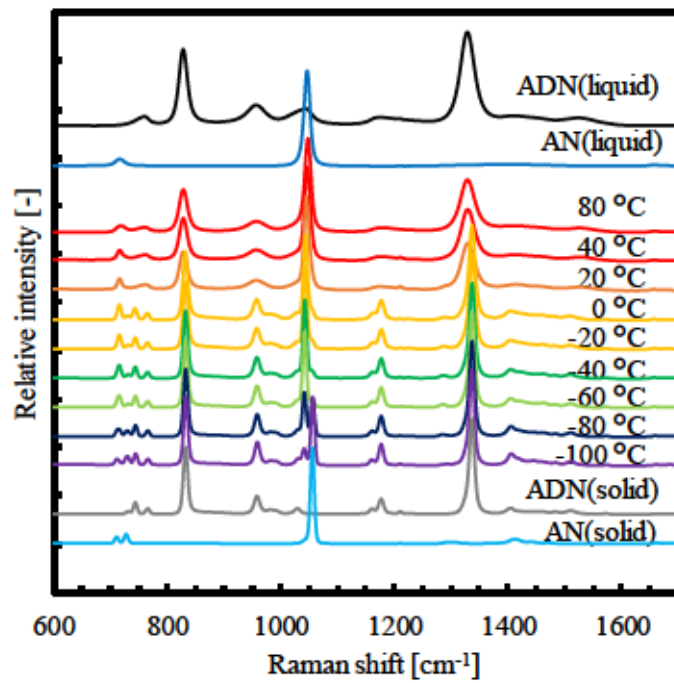


Fig.3.17 Raman spectrum of pure ADN, AN and mixtures at several temperatures.

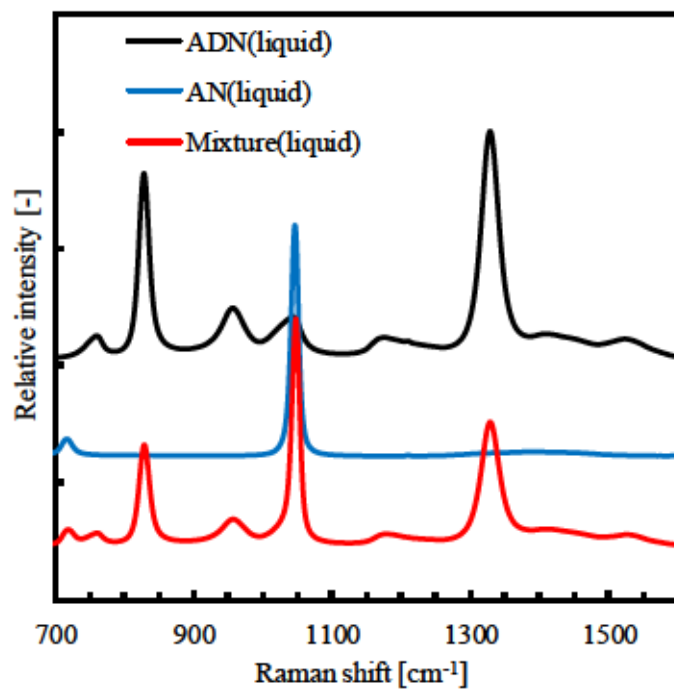


Fig.3.18 Raman spectrum of pure ADN, AN and mixtures at liquid phase.

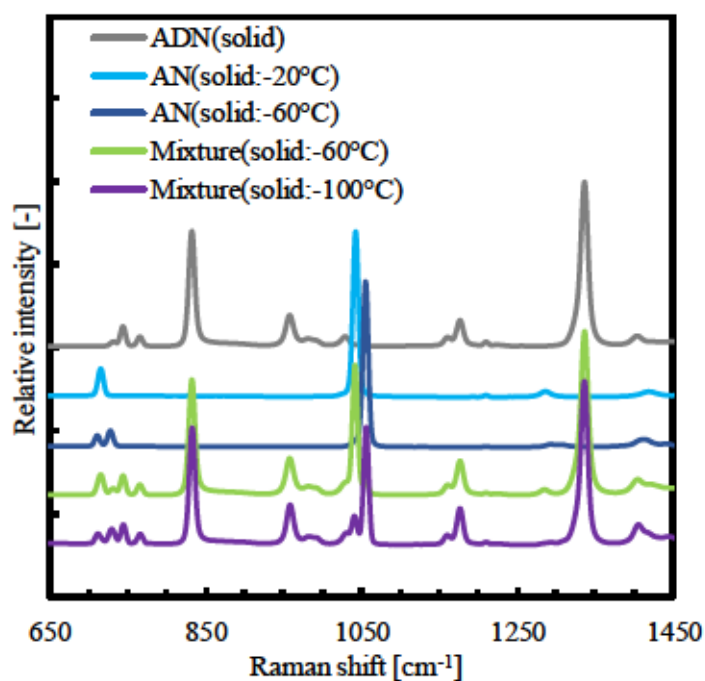


Fig.3.19 Raman spectrum of pure ADN, AN and mixtures at solid phase.

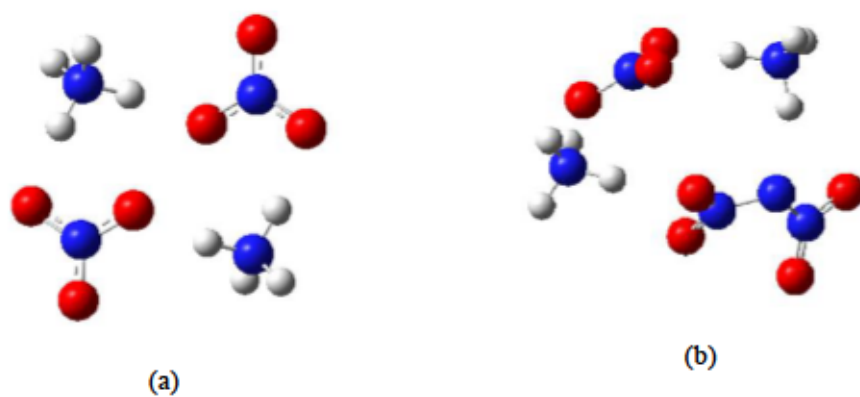


Fig.3.20 Molecular structure of (a) AN dimer and (b) ADN/AN complex
(ob97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)).

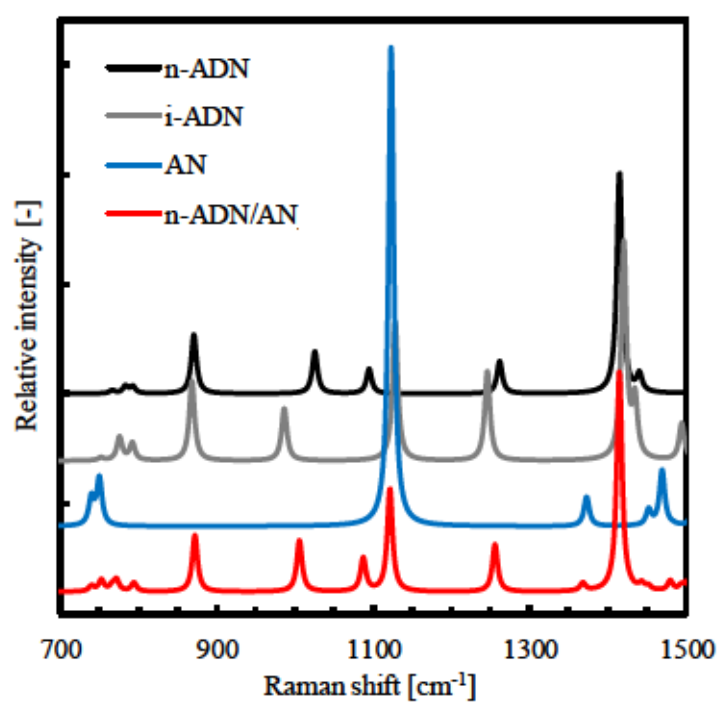


Fig.3.21 Raman spectrum of n-ADN, i-ADN, AN and these complex mixture calculated using ab initio calculation.

Fig.3.22 は、ADN と MMAN 単体の液相および固相、ADN/MMAN 混合系の各温度におけるラマンスペクトルである。Fig.3.22 より -40°C から単体の固相で観測されるような鋭いラマンスペクトルが観測された。ADN/MMAN 混合系は -20°C から -40°C に温度を低下させる過程で凝固したことが分かった。また、液相および固相中でのラマンスペクトルが単体と異なる結果が得られた。Fig.3.23 は、ADN/MMAN 混合系の液相におけるラマンスペクトルである。赤色で示した混合系のラマンスペクトルと単体のラマンスペクトルを比較すると、MMAN の硝酸イオンに由来するピークが 1045 cm^{-1} から高波数側である 1048 cm^{-1} にシフトしていることが分かった。 1048 cm^{-1} は AN の融解時の硝酸イオンのピーク位置である。そこで、Fig.3.24 に AN の融解時のラマンスペクトルを載せた図を示す。Fig.3.24 より、ADN/MMAN 混合系の液相における硝酸イオンに由来するピークは AN のものと一致することが分かった。従って ADN と MMAN の液相でイオン交換が生じていることが考えられた。Fig.3.25 には、ADN および MMAN の固相でのラマンスペクトルを示した。ADN と MMAN の固相でのラマンスペクトルと比較すると、混合系のスペクトルは ADN のジニトラミドイオンおよび硝酸イオンに由来するピークがシフトしていることが明らかとなった。Fig.3.26 に、Fig.3.24 と同様に固相における AN のラマンスペクトルを追加したものを示す。固相においても液相中と同様に、硝酸イオンのピークは AN と同様の位置にあることが分かった。液相中でイオン交換が生じ、凝固した後もイオン交換が保持されていると考えられた。ジニトラミドイオンに由来するピークがシフトしているのもモノメチルジニトラミドが形成しているためだと考えられる。Fig.3.27 は、量子化学計算より得られた MMAN の二量体と、ADN と MMAN の complex の安定化構造である。complex は n-ADN、i-ADN 型を区別して求めた。Fig.3.28 は、量子化学計算から算出した安定化構造におけるラマンスペクトルである。Fig.3.18 に示した液相のラマンスペクトルの結果のように硝酸イオンの伸縮振動に由来するピークの変化は観測されなかった。一方で、ジニトラミドイオンの NO_2 の伸縮振動は complex を形成してもピーク位置に変化がなく、実験結果においても変化がないため、イオン交換以外にも complex 形成している可能性も考えられる。

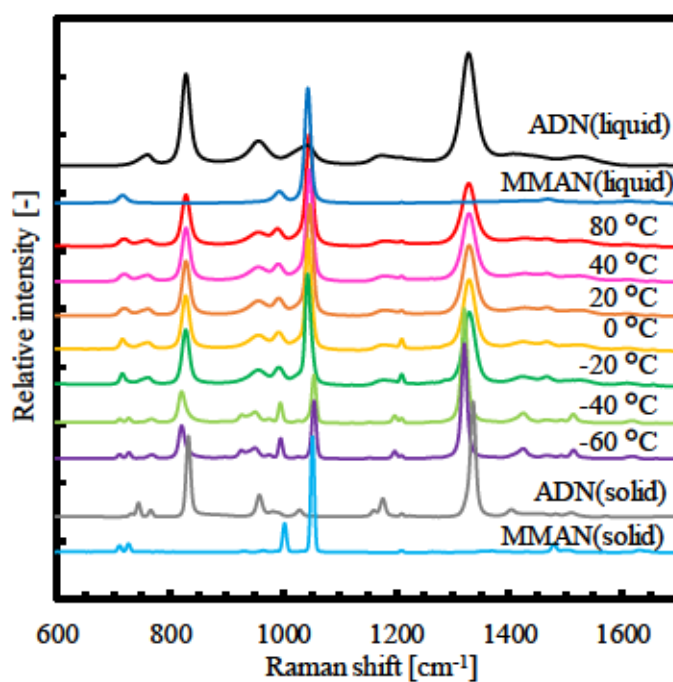


Fig.3.22 Raman spectrum of pure ADN, MMAN and mixtures at several temperatures.

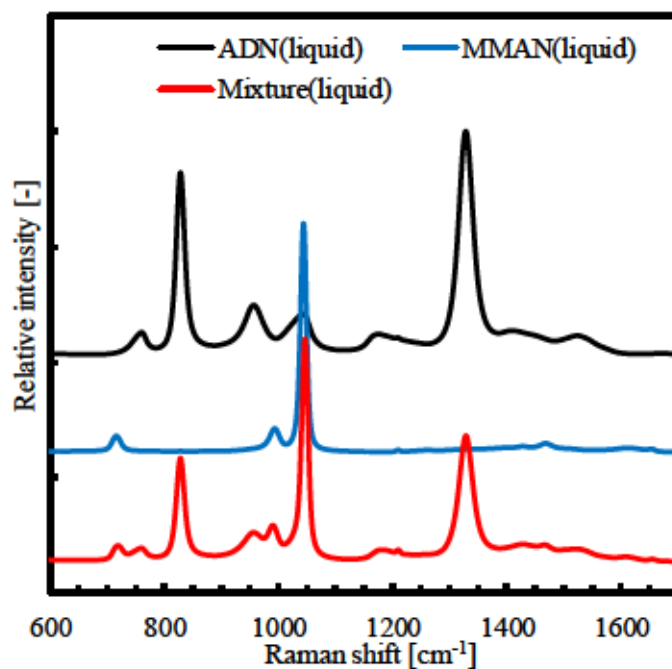


Fig.3.23 Raman spectrum of pure ADN, MMAN and mixtures at liquid phase.

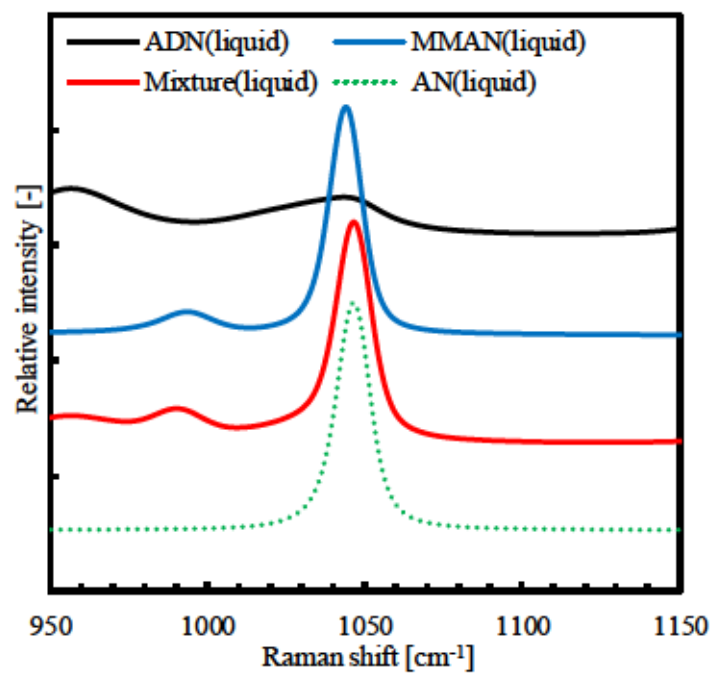


Fig.3.24 Raman spectrum of pure ADN, MMAN, mixture and AN at liquid phase.

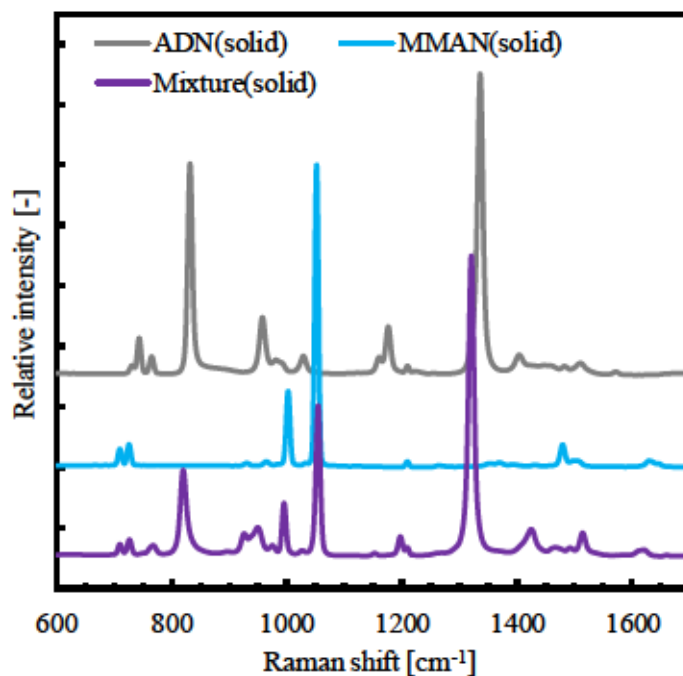


Fig.3.25 Raman spectrum of pure ADN, MMAN and mixture at solid phase.

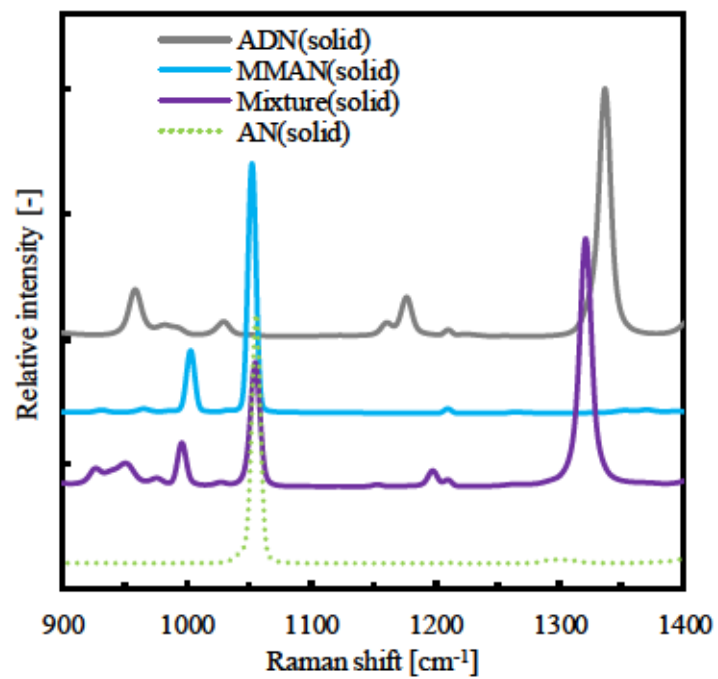


Fig.3.26 Raman spectrum of pure ADN, MMAN, mixture and AN at solid phase.

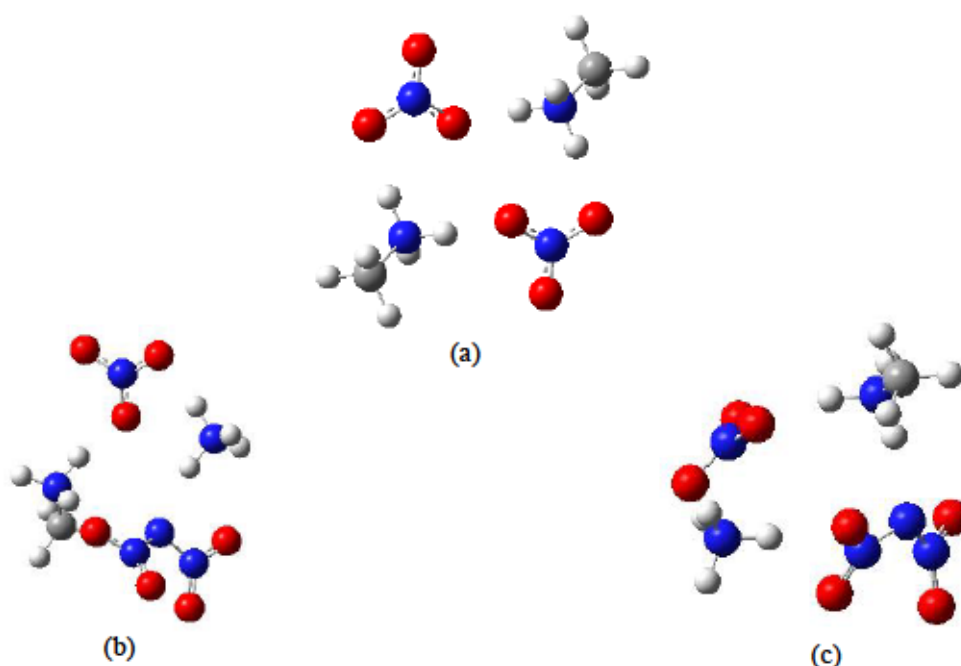


Fig.3.27 Molecular structure of (a) MMAN dimer, (b) n-ADN/MMAN complex and (c) i-ADN/MMAN complex ($\omega b97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)$).

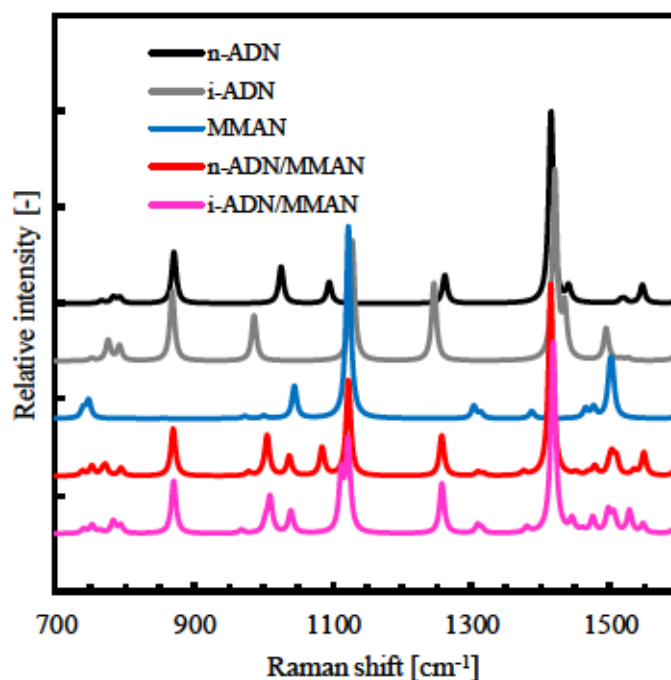


Fig.3.28 Raman spectrum of n-ADN, i-ADN, MMAN and these complex mixtures calculated using ab initio calculation.

Fig.3.29 は、ADN と DMAN 単体の液相および固相、ADN/DMAN 混合系の各温度におけるラマンスペクトルである。Fig.3.29 から -40°C において単体の固相で観測されるような鋭いラマンスペクトルが観測された。ADN/DMAN 混合系も ADN/MMAN 混合系同様に、 -20°C から -40°C に温度を低下させる過程で凝固したことが分かった。また、液相および固相中のラマンスペクトルが単体と異なる結果も同様に観測された。Fig.3.30 は、単体成分と ADN/DMAN 混合系の液相におけるラマンスペクトルと AN の液相のラマンスペクトルである。赤色で示した混合系のラマンスペクトルと単体のラマンスペクトルを比較すると、MMAN の実験結果と同様に、硝酸イオンに由来するピークが DMAN の液相時のピーク位置ではなく、AN の融解時の硝酸イオンのピーク位置であることが判明した。DMAN においても液相で ADN とイオン交換していることが示された。Fig.3.31 には、ADN、DMAN、混合系および AN の固相でのラマンスペクトルを示した。固相においても MMAN と同様に、DMAN は ADN とイオン交換している。ADN のジニトラミドイオンの 1350 cm^{-1} の NO_2 の伸縮振動のピーク位置が変化していることもイオン交換によって生じたジメチルアミンジニトラミドによるものだと考えられる。Fig.3.32 は、量子化学計算より得られた DMAN の二量体と、ADN と DMAN の complex の安定化構造である。Fig.3.33 は、量子化学計算から算出した安定化構造におけるラマンスペクトルである。complex 形成による新たなピークや著しいピーク変化は実験と同様に観測されなかったため、イオン交換が ADN/DMAN 混合系で主に生じていると考えられた。

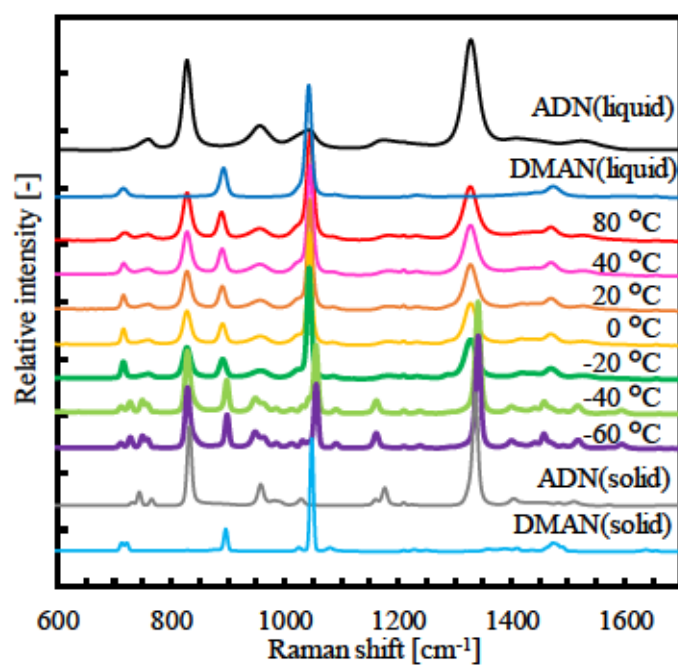


Fig.3.29 Raman spectrum of pure ADN, MMAN and mixtures at several temperatures.
ADN/MMAN solid

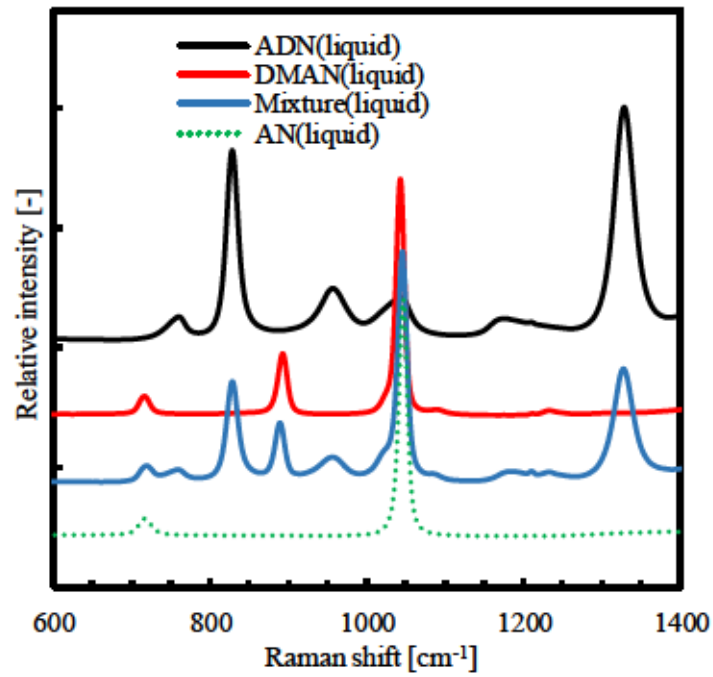


Fig.3.30 Raman spectrum of pure ADN, DMAN, mixture and AN at liquid phase.

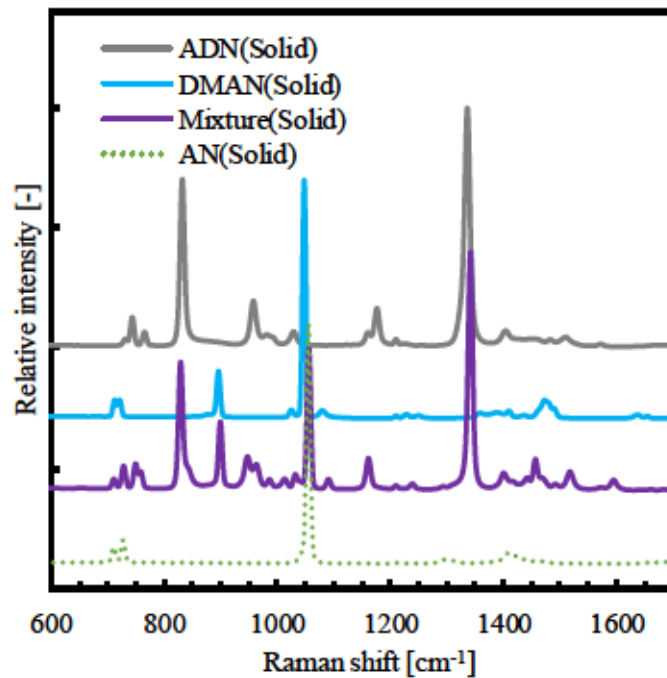


Fig.3.31 Raman spectrum of pure ADN, DMAN, mixture and AN at solid phase.

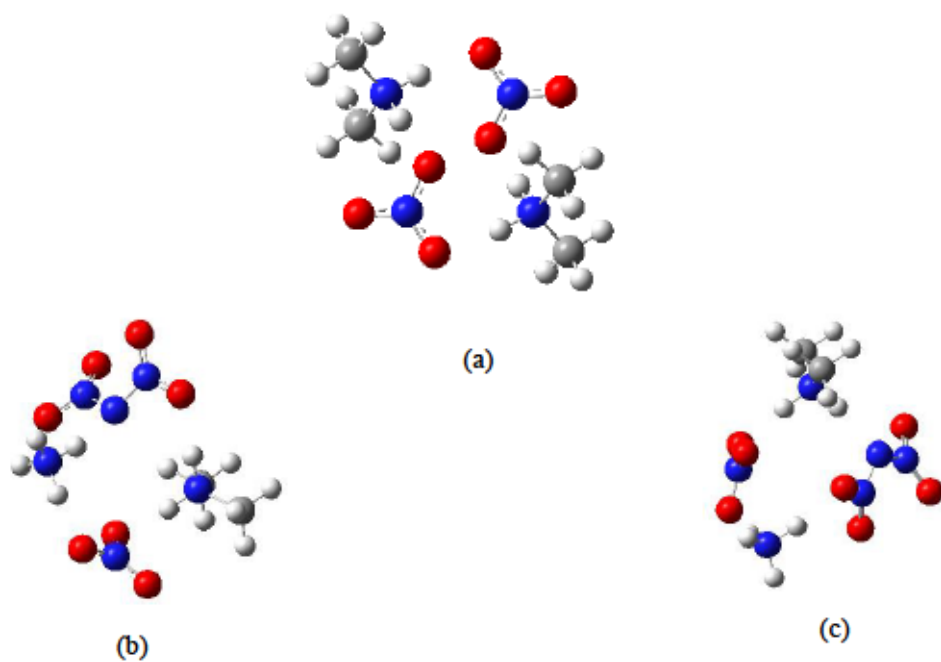


Fig.3.32 Molecular structure of (a) DMAN dimer, (b) n-ADN/DMAN complex and (c) i-ADN/DMAN complex (ω b97xd/6-311++(d,p)/scrf=(solvent=water)).

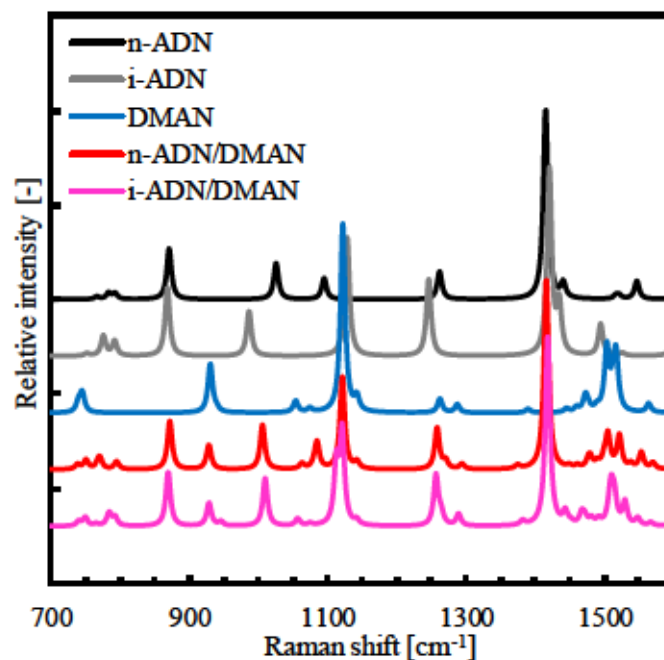


Fig.3.33 Raman spectrum of n-ADN, i-ADN, DMAN and these complex mixtures calculated using ab initio calculation.

ADN にアミド化合物および硝酸塩を混合した試料に対してラマン分光分析と量子化学計算による構造予測を行った。その結果、アミド化合物においては ADN と complex 構造を形成していることが明らかになった。また、ADN の融点降下度が比較的大きい Urea と AA に関しては、complex 形成時における i-ADN と n-ADN の存在割合に違いがあることが示唆された。硝酸塩混合系では、ADN と異なるカチオンを有する MMAN と DMAN が液相および固相でイオン交換を生じていることが分かった。

3.4 ADN 混合系の構造における熱力学的解析

ラマン分光分析と量子化学計算の振動解析によるラマンスペクトルから、ADN とアミド化合物は complex 構造の形成、硝酸塩はイオン交換および complex 構造の形成が考えられた。そこで、complex 形成とイオン交換の反応におけるギブズエネルギー変化と平衡定数を計算化学から算出し、熱力学的解析から反応の起こり易さについて検討した。

3.4.1 COSMO-RS 法を用いた complex 形成反応のギブズエネルギー、平衡定数の算出

complex 生成時のギブズエネルギー変化(ΔG)と平衡定数(K)を COSMO-RS 法[14]により算出した。平衡定数から complex の生成割合の算出を行った。量子化学計算は、TURBOMOLE を用いて、TZVPD-FINE の計算レベルで構造最適化を行った。計算に用いた化学種は、ADN に加え、complex を形成していると考えられたアミド化合物である Urea、AA、イオン交換が生じた MMAN を選定した。complex は 1:1 (mol 比) となるように、異性体も考慮した初期構造を作成し、最適化構造を求めた。 ΔG と K は、COSMO-RS 法を搭載した熱力学物性推算ソフト COSMOtherm を用いて計算した。COSMO-RS 法は、量子化学計算で得られる溶質、溶媒分子の表面電荷分布に基づいて、溶液中の溶質-溶媒、溶質-溶質、溶媒-溶媒分子の相互作用を評価し、溶液中の溶質、溶媒の化学ポテンシャルから熱力学物性を推算する方法である。反応は 25 °C において、混合系の構成化学種がそれぞれ、単体の二量体(それぞれの単体を A、B とする)で存在している状態から complex(A と B からなる complex を AB とする)を形成する反応 ($AA+BB \leftrightarrow 2AB$) を想定した。ADN と MMAN のイオン交換の検討には、ADN と MMAN の二量体から AN と MMADN の二量体が生成する反応を想定した。反応溶液は、混合組成比の単体成分を設定した。complex 濃度 $C([AB])$ は、生成系の初期濃度が 1 mol L^{-1} である ($[A]$ 、 $[B]=1 \text{ mol L}^{-1}$) と仮定し、 $K=[AB]/[A][B]$ として求めた。

3.4.2 結果および考察

Fig.3.34 には、本検討で用いる二量体の安定化構造を示す。Fig.3.35-37 は本検討で想定した ADN/Urea、ADN/AA および ADN/MMAN の complex の安定化構造である。

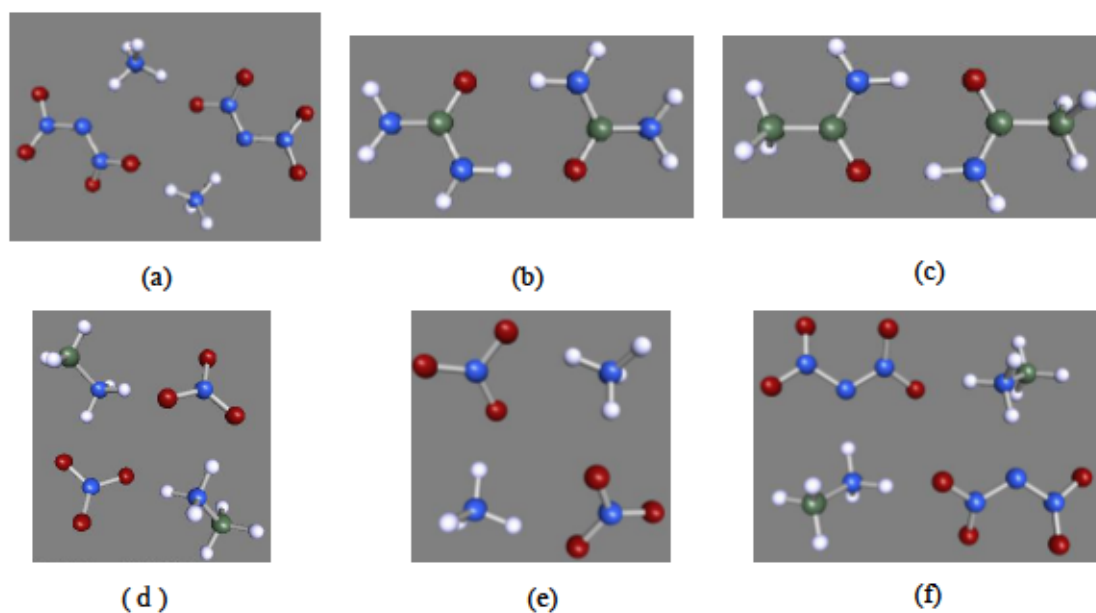


Fig.3.34 Optimized structures of dimer at TZVPD-FINE level.

(a) ADN, (b) Urea, (c) AA, (d) MMAN, (e) AN, (f) MMADN.

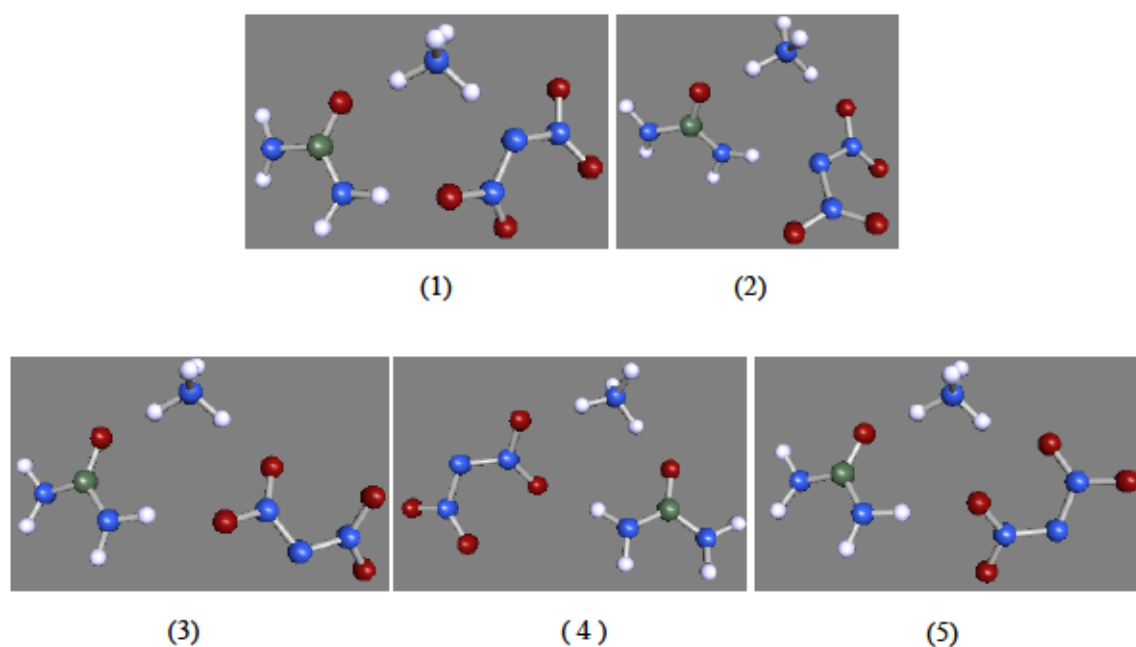


Fig.3.35 Optimized structures of ADN and Urea complex at TZVPD-FINE level.

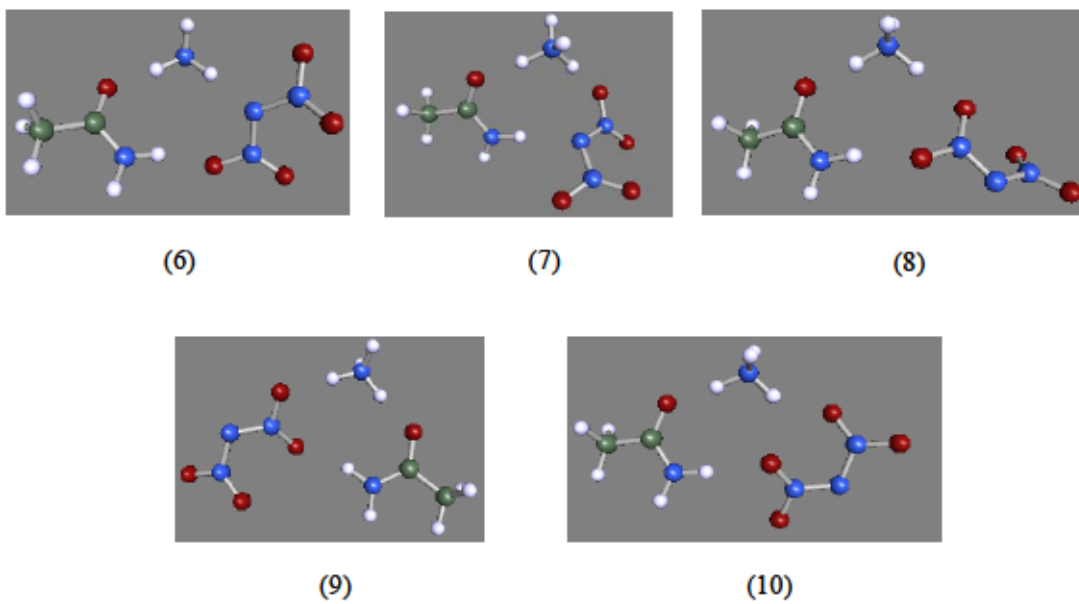


Fig.3.36 Optimized structures of ADN and AA complex at TZVPD-FINE level.

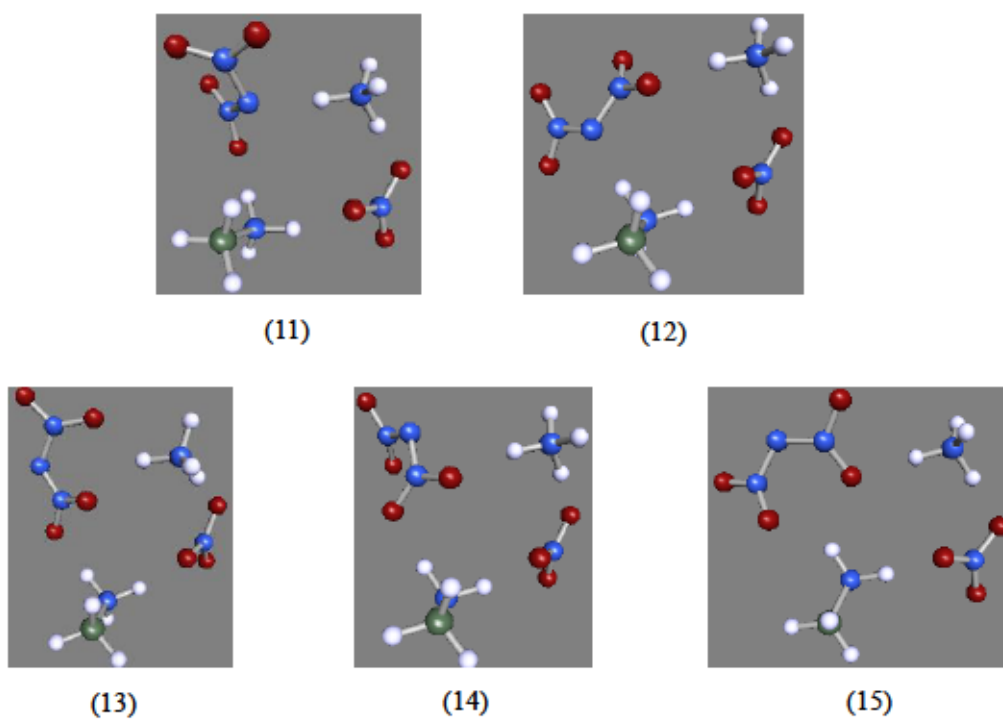


Fig.3.37 Optimized structures of ADN and MMAN complex at TZVPD-FINE level.

Table3.2 は、ADN が Urea と Fig.3.35 の(1)-(5)に示す complex の形成反応が 25 °C で生じた際の ΔG 、 ΔH 、 K および K から算出した complex の形成割合を表す C である。Table3.2 の結果より、Urea は i-ADN と complex を形成する反応が安定であり 7~8 割程度生成していることが分かる。また、その形成時の反応は発熱反応であり、最も生成割合が大きいのは Fig.3.35 の(2)で示した構造である。n-ADN から構成される(1)の complex は、他の complex と比較するとまったく形成されていないことが明らかになった。この結果は、ラマン分光分析と量子化学計算の結果から、ADN/Urea 混合系の液相中で n-ADN の存在割合減少していることと考えられたことと一致する。従って、ADN は Urea との共融液体中で n-ADN ではなく i-ADN の構造を有する complex が支配的に形成している。

Table3.3 は、ADN が AA と Fig.3.36 の(6)-(10)に示す complex の形成反応が 25 °C で生じた際の ΔG 、 ΔH 、 K および K から算出した complex の形成割合を表す C である。AA も Urea と同様に i-ADN と 7 割程度の complex を形成していることが分かった。AA の反応におけるエンタルピーは Urea と比較して大きい結果となった。一方で Urea と対称的であるのが、n-ADN との complex である(6)の構造が最も安定であり、8 割程度形成していることである。この結果においても、ラマン分光分析と量子化学計算によって得られたラマンスペクトルの結果から示された、ADN と AA の液相中では i-ADN の存在割合が減少しているという仮説を支持する。ADN は AA との共融液体中で i-ADN からなる complex だけでなく、n-ADN 構造を有する complex を優先的に形成している。

Table3.4 は、ADN が MMAN と Fig.3.37 の(11)-(15)に示す complex の形成反応が 25 °C で生じた際の ΔG 、 ΔH 、 K および K から算出した complex の形成割合を表す C である。Table3.4 の結果より、 ΔG がマイナスになる形成反応は一つであり、MMAN はアミド化合物と比較して complex 形成割合が低いことが示された。Table3.5 は、ADN と MMAN の等モル溶液中の 25 °C において、ADN と MMAN それぞれの二量体から、AN と MMADN のそれぞれの二量体が形成するイオン交換を想定した反応における ΔG 、 ΔH 、 K および K から算出した complex の形成割合を表す C である。 ΔG がマイナスであり自発的にイオン交換が進行することが分かった。また、その生成割合は 6 割程度である。従って、ADN と MMAN との混合系において、Fig.3.37 で示した complex 構造を形成するがイオン同士の近接はイオン交換が生じた状態が安定であることが明らかとなった。

ラマン分光分析と量子化学計算によって得られたラマンスペクトルの結果から示された Urea の i-ADN との complex 形成や、AA の n-ADN と complex 形成、ADN と MMAN とのイオン交換の可能性を熱力学的解析から示すことができた。

Table3.2 ΔG , ΔH , K and C of ADN/Urea complex formation reaction at 25 °C.

T		1	2	3	4	5
25°C	$\Delta G[\text{kJ mol}^{-1}]$	27.16	-6.63	-5.08	-2.21	-6.28
	$\Delta H[\text{kJ mol}^{-1}]$	39.09	-9.06	-12.62	-7.47	-11.48
	$K[-]$	1.7×10^{-5}	14.52	7.75	2.44	12.57
	$C[\text{mol L}^{-1}]$	1.7×10^{-5}	0.77	0.70	0.53	0.75

Table3.3 ΔG , ΔH , K and C of ADN/AA complex formation reaction at 25 °C.

T		6	7	8	9	10
25°C	$\Delta G[\text{kJ mol}^{-1}]$	-7.22	-6.54	-1.92	-2.29	-5.87
	$\Delta H[\text{kJ mol}^{-1}]$	-14.28	-11.82	-11.32	-11.38	-13.29
	$K[-]$	18.40	13.96	2.17	2.51	10.67
	$C[\text{mol L}^{-1}]$	0.79	0.77	0.51	0.54	0.74

Table3.4 ΔG , ΔH , K and C of ADN/MMAN complex formation reaction at 25 °C.

T		11	12	13	14	15
25°C	$\Delta G[\text{kJ mol}^{-1}]$	1.53	0.12	-4.31	5.95	1.23
	$\Delta H[\text{kJ mol}^{-1}]$	-4.30	-3.61	-8.07	1.53	0.51
	$K[-]$	0.54	0.95	5.69	0.09	0.61
	$C[\text{mol L}^{-1}]$	0.28	0.37	0.66	0.08	0.30

Table3.5 ΔG , ΔH , K and C of ADN/MMAN ion exchange reaction at 25 °C.

ADN-MMAN ion exchange		
$T=25^\circ\text{C}$	$\Delta G[\text{kJ mol}^{-1}]$	-1.31
	$\Delta H[\text{kJ mol}^{-1}]$	-5.38
	$K[-]$	1.70
	$C[\text{mol L}^{-1}]$	0.57

3.5 ADN の融点降下に及ぼす官能基、イオン種の影響解析

3.5.1 示差走査熱量測定による ADN 混合系の融点測定

アミド化合物および硝酸塩の官能基やイオン種が及ぼす ADN の融点降下度への影響を把握するため、混合物の融点を決めるために示差走査熱量測定(DSC)を行った。

3.5.1.1 測定試料

試料は ADN に加え、アミド化合物として、尿素(Urea)、アセトアミド(AA)、AA と炭素鎖が異なるプロピオンアミド(PrA)、ブチルアミド(BtA)、硝酸塩として、硝酸アンモニウム(AN)、モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)、ジメチルアミン硝酸塩(DMAN)を用いた。PrA および BtA は和光純薬工業製の試薬を用いた。それ以外の試料は、ラマン分光分析に使用したのものを用いた。PrA と BtA の構造を Fig.3.38 に示す。

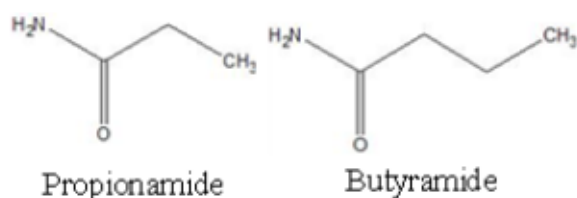


Fig.2.38 Molecular structure of propionamide and butyramide.

3.5.1.2 測定条件

DSC の試料は、アルミセル(Φ 5 × 2.5 mm)の中に ADN と混合する各試薬が等モル組成比、混合試料が 4-5 mg となるように調製した。混合系では測定終了後に混合状態を確認するため開放系を用いたが、単体の測定は融解時の蒸発などによる気化を防ぐため、密閉アルミパン(Φ 6 × 4 mm)を用いた。DSC の装置は TA instrument 製 Q200 を用いた。測定条件は、アルミセル開放系で、50 mL min⁻¹ の窒素フロー下で測定した。温度プログラムは 3 段階で設定した。はじめに、40 °C から ADN の融点付近である 90 °C まで 10 K min⁻¹ で昇温し、5 分間保持した。AA、PrA、BtA 混合系は、それぞれ単体について予備実験の結果 70 °C で 1% の重量減少が確認されたため、60 °C での 5 分保持とした。等温保持後は、-35 °C まで 10 K min⁻¹ の定速で冷却し、10 分間保持した。最終段階では、-35 °C から 90 °C まで 2 K min⁻¹ で昇温を行った。最終段階の DSC 曲線から得られる融解による吸熱の Onset から融点を求めた。本検討では、混合系にした際の融点降下度とアミド化合物の分子体積および硝酸塩のカチオン半径の関係を整理した。分子体積とカチオンの分子体積は FREE WHEEL Win software を使用し、計算グリッドを 200 にして算出した。

3.5.2 結果および考察

Fig.3.39 に ADN とアミド化合物の単体および混合系の 3 ステップ目の温度プログラムにおける DSC 曲線を示す。ADN の Onset の融点は 92 °C であり、既往の報告例[15]と一致する。ADN/Urea 混合系では、40 °C から 70 °C の間で鋭い吸熱とブロードな吸熱が観測された。これは、最初の 48 °C の吸熱が ADN と Urea の共融点であり、ブロードなピークは等モル混合が共融組成比ではないために溶け残った ADN または Urea の融解だと考えられる。ADN/AA 混合系においては 9 °C に共融点が観測され、60 °C までブロードな吸熱が存在した。ラマン分光分析では、-100 °C 近くまで冷却しても液相構造を保持していたが、過冷却状態になっていたと考えられる。PrA 混合系では 11 °C に共融点があり、ベースラインは 70 °C でもとに戻った。BtA は、51 °C に共融点が得られ、Urea と同程度の融点降下度を示した。Fig.3.40 は ADN と硝酸塩および混合系の DSC 曲線である。AN 混合系では 52 °C と 57 °C に吸熱が観測されたが、前者は AN の固相間相転移の温度と一致するため、後者が融解による吸熱と考えられる。MMAN 混合系では、3 °C に共融点が得られた。DMAN は 9 °C であり、MMAN が最も ADN の融点を低下した。Table3.6 に ADN 混合系の融点が ADN 単体の融点から低下した値を ΔT として表記した。 ΔT が大きいほど ADN の融点降下度が大きいことを意味する。さらに、Fig.3.41 に ΔT とアミド化合物の分子体積および硝酸塩のカチオンの分子体積の関係を示す。Urea を除いたアミド化合物において、分子体積が小さく、炭素鎖が短いほど ADN の融点降下度が大きいことが明らかとなった。炭素鎖や分子体積が大きくなると立体障害によって ADN のに近接しづらくなり complex 形成が困難になることと考えられる。Urea が最も分子体積が小さいが、融点降下度としては BtA と同等であったことから、非対称な構造を有する方が ADN の融点を低下すると考えられる。硝酸塩においては、ADN と異なるカチオンを有し、カチオンの分子体積が小さい硝酸塩の方が ADN の融点を低下することが明らかになった。

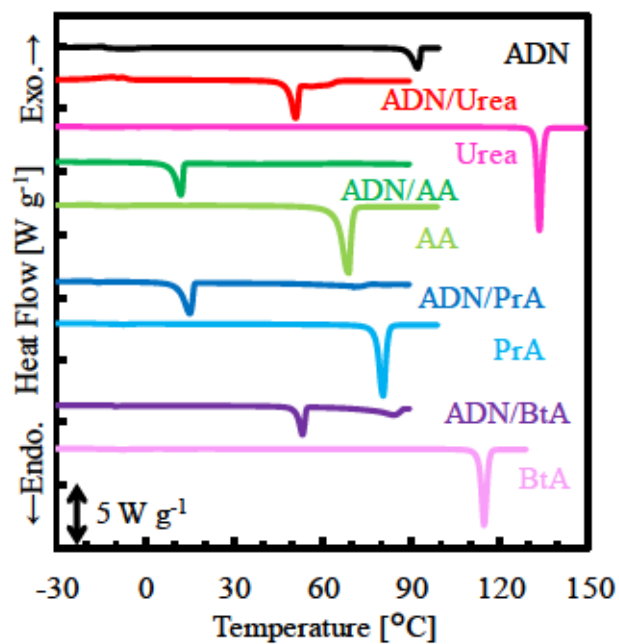


Fig.3.39 DSC curves obtained from ADN, amide compounds and their mixtures.

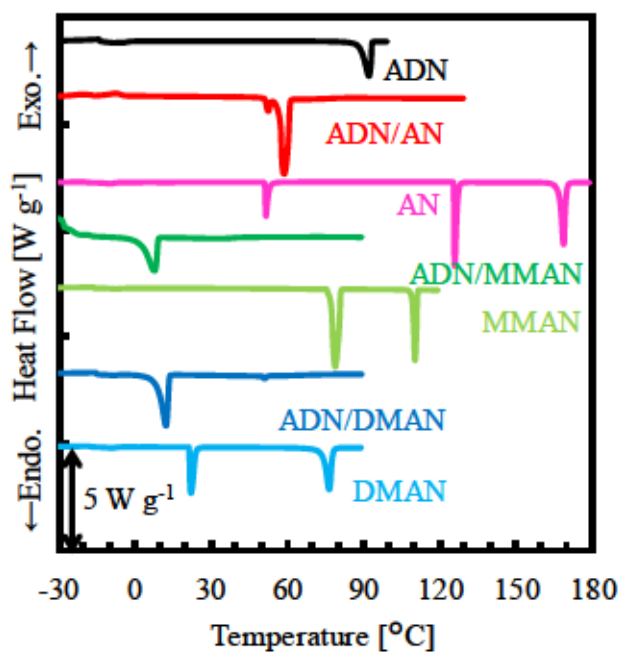


Fig.3.40 DSC curves obtained from ADN, nitrate salts and their mixtures.

Table 3.6 Absolute values of the melting point variation
between that of pure ADN and those of mixtures (ΔT).

Additives	Urea	AA	PrA	BtA	AN	MMAN	DMAN
ΔT [K]	44	83	81	41	35	89	83

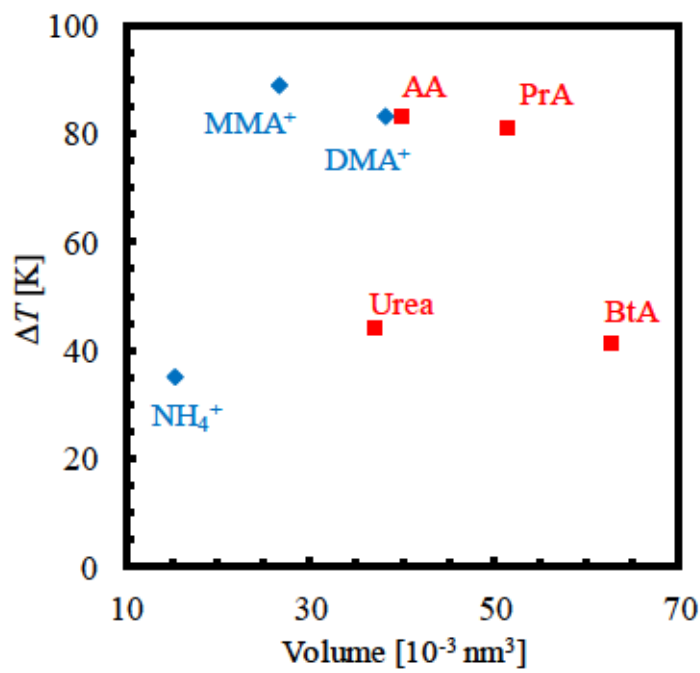


Fig.3.41 Relationship between ΔT and the molecular volumes of the additives.

3.6 ADN 混合系の融点降下機構による融点降下剤選定基準

第三章のまとめとして、本検討から得られた ADN 混合系の融点降下機構をもとに融点降下剤の選定基準について考察する。本章では、既往の ADN イオン液体系推進剤の主成分である尿素(Urea)に代表されるアミド化合物およびモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)に代表される硝酸塩を混合した際の ADN 混合系の構造を明らかにすることで融点降下メカニズムの解明を試みた。ADN の固相ではジニトラミドイオンの酸素原子にアンモニウムイオンが配位した i-ADN が支配的であるが、液相では窒素原子にアンモニウムイオンが配位した n-ADN が共存する。そこで、混合液中で添加した物質が n-ADN と相互作用することで i-ADN となる結晶化を阻害し、ADN の融点が低下すると考えた。仮説の検証のため、はじめにラマン分光分析と量子化学計算から n-ADN、i-ADN を区別した complex 構造のラマンスペクトルを算出し、ADN 混合系の構造解析を行った。その結果、アミド化合物では ADN とアミド化合物間で complex を確認することができた。さらに、アミド化合物の構造の違いによって液中における n-ADN、i-ADN の存在割合に違いがあり、n-ADN の存在割合が Urea より高いアセトアミド(AA)混合系では、結晶化が阻害されていることが分かった。硝酸塩混合系では、ADN と液相中でイオン交換が生じていることが分かった。硝酸イオンがアンモニウムイオンを引きつけることで、ジニトラミドイオンとの結合が弱くなり融点が低下すると考えられる。complex 形成およびイオン交換が生じる反応に対する熱力学的解析を行った結果、complex 形成およびイオン交換が自発的に進行することが明らかになった。また、Urea は n-ADN 型の complex をほぼ形成せず、反応時のエンタルピーは AA と比較して小さいことが、AA との融点降下度の違いであると考えられる。さらに、アミド化合物と硝酸塩の官能基やイオン種が及ぼす ADN の融点降下度への影響を把握するため、示差走査熱量計を用いた混合物の融点測定を行った。その結果、アミド化合物の分子体積、硝酸塩のカチオン体積が小さいほど融点降下度が大きいことが明らかとなった。アミド化合物では、Urea のような対称性が良い物質より AA やプロピオンアミドのような非対称の物質による融点降下効果が高いことが示され、炭素鎖が短いほどその効果が大きい傾向が得られた。硝酸塩においては、ADN のアンモニウムイオンと異なるカチオンを有し、カチオン体積が小さい硝酸塩の方がイオン交換を生じやすく、融点降下度が大きいと考えられた。以上の結果から、ADN の融点降下剤としてアミド化合物は complex 形成剤、硝酸塩はイオン結合緩和剤として働いている。complex 形成剤としては、n-ADN と complex 構造を形成し、分子体積が小さく、炭素鎖が短い物質が望ましい。イオン結合緩和剤については、ADN と異なるイオン種かつイオン体積が小さいカチオンを有する物質が望ましい。

第三章 参考文献

- [1] 伊里友一朗, 無機エネルギー塩の熱分解・燃焼反応機構に関する研究, 横浜国立大学博士論文 (2016)
- [2] 板倉正昂, 新規液体推進剤の開発に向けたアンモニウムジニトラミドの共融機構解析, 横浜国立大学修士論文(2016)
- [3] M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Effect of hydrogen bond donor mixing on eutectic of ammonium dinitramide, JAXA research and development report, JAXA-RR-14-005, 11-18 (2015) (in Japanese)
- [4] 板倉正昂, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, Ab initio 計算及び分光分析を用いた ADN 系イオン液体の分子構造解析, 平成 27 年度 火薬学会 秋季研究発表講演会講演要旨集, 5-6 (2015)
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010)
- [6] J. D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6615-6620 (2008)
- [7] K.O. Christe, W.W. Wilson, M.A. Petrie, H.H. Michels, J.C. Bottaro, R. Gilardi, The Dinitramide Anion, $N(NO_2)_2^-$, *Inorg. Chem.*, 35, 5068-5071 (1996)
- [8] H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116, 1227-1232 (2014)
- [9] R.Keuleers, H.O. Desseyn, B. Rousseau, C.V. Alsenoy, Vibrational analysis of urea, *J. Phys. Chem. A*, 103, 4621-4630 (1999)
- [10] H. Abdelmoulaoui, H. Ghalla, S.A. Brandán, S. Nasr, Structural study and vibrational analyses of the monomeric, dimeric, trimeric and tetrameric species of acetamide by using the FT-IR and Raman spectra, DFT calculations and SQM methodology, *J. Mater. Environ. Sci.*, 6, 3094-3109 (2015)

- [11] H.G. Brittain, Vibrational spectroscopic studies of cocrystals and salts. 1. The benzamide-benzoic acid system, *Crystal Growth & Design*, 9, 2492-2499 (2009)
- [12] C. Oommen, S.R. Jain : Phase Modification of ammonium nitrate by potassium salts, *Journal of Analysis and Calorimetry*, 55, 903-918 (1999)
- [13] K. Akiyama, Y. Morioka, I. Nakagawa, Raman scattering and phase transition of ammonium nitrates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1662-1666 (1981)
- [14] A. Klamt, Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena, *J. Phys. Chem.*, 99, 2224-2235 (1995)
- [15] G. E. Mcmanis, A. N. Fletcher, D. E. Bliss, and M. H. Miles, The electrochemistry of nitrate-amide melts: Reactions of nickel and copper in nitrate-amide melts, *J. Appl. Electrochem.*, 16, 229-238 (1986).

第四章 ADN 混合系の反応性解析

4.1 概要

第三章において、ADN系 EILPsの融点降下剤としての混合物質の要件の整理を行った。本章では、推力得るためのガス発生の主たる原因である EILPsの反応性に視点をおき ADN系 EILPsの構成要件について提案する。そこで、ADNの熱分解の初期に生成する NO_2 による水素引き抜き反応に着目し、反応の起こり易さを反応に必要なエネルギーを比較することで整理した。エネルギーの算出には、量子化学計算と遷移状態(TS)理論を用い、熱分析によってその妥当性を検証した。

4.2 ADN 単体における燃焼・熱分解について

ADNの単体における燃焼では、低圧領域において凝縮相中での反応が燃焼特性に大きく影響することが既往の研究から報告されている[1,2]。また、ADN系 EILPsの燃焼実験においても凝縮相の反応が燃焼特性に影響することが報告されている[3]。ADNの熱分解の初期に起こる反応の簡略したスキームを Fig.4.1 に示す。ADNから NO_2 が脱離し、一方では N_2O 、 NH_3 、 OH が生成する[4,5]。 NH_3 は安定であり、Hが引き抜かれる反応の活性化エネルギーが高いため、 OH と NO_2 が再結合し HNO_3 が生成され、 NH_3 と反応し硝酸アンモニウム(AN)となる。その後、ANの分解が起こる。Fig.4.2にADNのDSC曲線(SUS密閉セルで $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温)を示す。 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から開始する発熱が、Fig.4.1の反応に対応し、 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から開始する発熱がANの熱分解である。

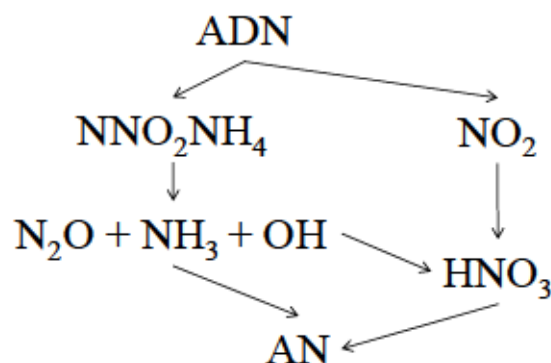


Fig.4.1 Simplified scheme of initial thermal decomposition of ADN.

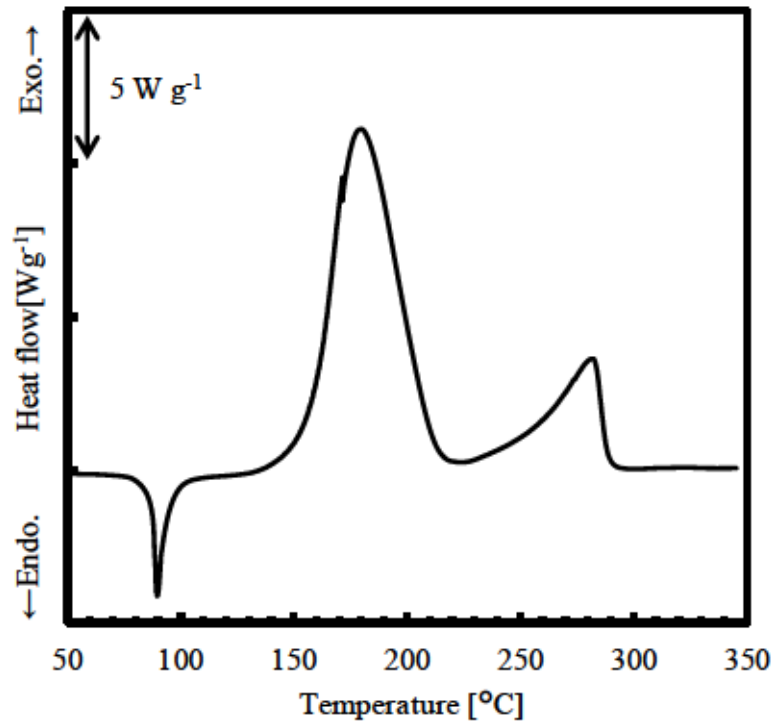


Fig.4.2 DSC curve of pure ADN at 10 °C min⁻¹.

4.3 本検討の目的

上記の ADN の単体における熱分解の特性から、ADN に混合する物質として酸化剤となる NO₂ との反応性が高い物質を選定し、反応を促進させ熱およびガスを発生させることが望まれる。結合解離エンタルピーから多原子分子中の H 原子の引き抜かれ易さを考慮すると、一般的には結合解離エンタルピーは O-H > N-H > C-H の順であるので C-H からの H が引抜き抜かれやすいことが分かる[6]。さらに、C-H は Table 4.1 に示す通り、炭素級数が高いほど H の結合解離エンタルピーが低くなることが知られている[7, 8]。従って C の級数が高く炭素数が多い物質が良いと考えられるが、炭素が多くなると混合物の酸素バランスが悪くなり燃焼性が低下する。そのため、炭素数は限りなく少ない方が良い。これらの情報から、現在 ADN 系 EILPs の候補物質である Urea よりメチル基を含む AA の方が ADN との反応性が高いことが予想される。そこで本章では、NO₂ によって混合物質中の水素が引抜かれる反応に必要なエネルギーを比較し、ADN 系 EILPs の構成成分の候補を反応性の観点から整理する。

Table 4.1 Bond dissociation energy of hydro carbon

	ΔH [kJ mol ⁻¹]
CH ₃ -H	435
C ₂ H ₅ -H	410
n-C ₃ H ₇ -H	410
i-C ₃ H ₇ -H	397
t-C ₄ H ₉ -H	385

4.4 ADN 混合系の反応性解析

ADN 混合系の反応性解析を量子化学計算、遷移状態理論および熱分析から行った。

4.4.1 モデル物質

本検討では、第三章で用いたアミド化合物の尿素(Urea)とアセトアミド(AA)のメチル基の違いによる反応性の違いを検討する。さらに硝酸塩では、モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)に加え、炭素数および水酸基の影響を把握するため、モノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)を用いた検討を行う。Fig.4.3 に MEAN の分子構造を示す。熱分析では、MEAN 以外の試料は第三章と同じものを用いた。MEAN は、和光純薬工業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試料を得た。

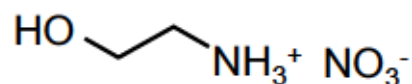


Fig.4.3 Molecular structure of MEAN.

4.4.2 検討手法

4.4.2.1 量子化学計算および遷移状態理論を用いた活性化エネルギーの算出

計算は Gaussian 社製量子化学計算ソフト Gaussian09[9]を用いた。密度汎関数法 ωb97xd/6-311++(d,p)[10]レベルで分子の構造最適化および振動解析を行った。同様に遷移状態(TS)の探索を行うため、構造最適化した TS が目的反応の反応系・生成系それぞれに収束することを固有反応経路(IRC: Intrinsic reaction coordinate)計算により確認した。エネルギーはより精度の高い CBS-QB3 法[11]により求めた。共融塩中の反応を想定するため、計算には連続誘電体モデル SCRF=(solvent=water)を用いて液相状態を模擬した。TS と反応系のエネルギー差を活性化エネルギーとして求めた。

4.4.2.2 示差走査熱量測定(DSC)による ADN 混合系の熱挙動解析

熱挙動の把握には、TA Instruments 製 DSC Q200 による DSC を行った。DSC の条件は SUS303 製の密閉セルに試料が等モルで約 1.5 mg となるように ADN と各試料を秤量し、-35~400 °C を昇温速度 10 °C min⁻¹で行った。

4.4.3 結果および考察

4.4.3.1 量子化学計算および遷移状態理論を用いた活性化エネルギーの算出

Fig.4.4 はアンモニウムイオンの H が NO_2 に引き抜かれる反応におけるポテンシャルエネルギー表面(PES)である。 NO_2 の O 原子が H を引抜き HONO が生成する反応と N 原子が H を引き抜き HNO_2 が生成する反応を比較すると、両反応とも 200 kJ mol^{-1} を超える活性化エネルギーである。一般的に加熱した際の化学反応が生じる基準は 120 kJ mol^{-1} とされていることから、ADN が熱分解の初期に生成する NO_2 が凝縮相でアンモニウムイオンと反応しづらいことが分かる。

Fig.4.5 には、Urea の H が NO_2 に引き抜かれる反応における PES を示す。Urea は対称的な構造であるので、アンモニウムイオン同様に、 NO_2 の H の引抜き方のみ考慮した。アンモニウムイオンの 200 kJ mol^{-1} と比較すると、HONO、 HNO_2 が生成される反応とも活性化エネルギーが低下していることが分かった。一方で、反応が生じる目安となる 120 kJ mol^{-1} よりも大きいため、 NO_2 による水素引抜き反応は生じづらいと考えられる。

Fig.4.6 は、AA の H が NO_2 に引き抜かれる反応における PES である。AA の場合はアミノ基およびメチル基の H が引き抜かれ、HONO と、 HNO_2 が生成される 4 つの反応を考慮した。アミノ基とメチル基から H が引き抜かれる際のエネルギー障壁はメチル基の方が低い結果となり、予想したとおりの結果となった。AA のアミノ基から H が引き抜かれる際の活性化エネルギーは Urea の値と比較して大きくなり、 NO_2 によるアミノ基の H の引き抜き反応は Urea の方が生じやすいことが示された。一方で、メチル基から H が引き抜かれる反応は、HONO、 HNO_2 が生成される反応ともに反応が生じる目安とされる 120 kJ mol^{-1} よりも低く、ADN との反応性が高いことが示唆された。

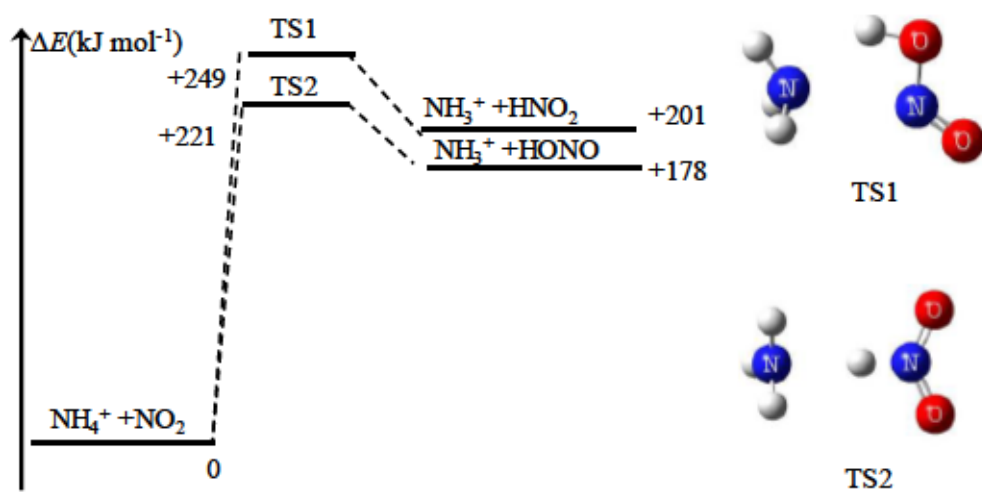


Fig.4.4 Potential energy surface of reaction between NH_4^+ and NO_2 (CBS-QB3// ω b97xd/6-311++(d,p)).

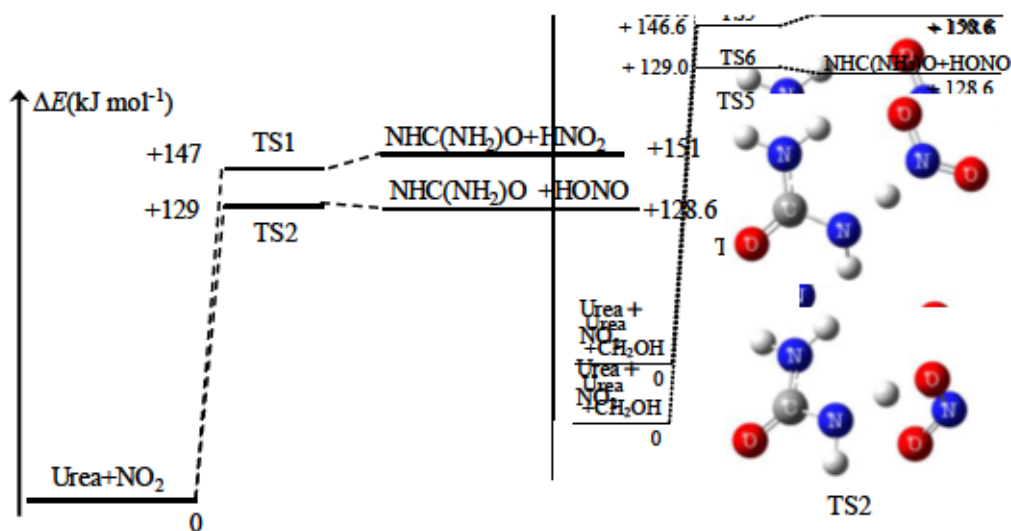


Fig.4.5 Potential energy surface of reaction between Urea and NO_2 (CBS-QB3// ω b97xd/6-311++(d,p)).

Fig.4.7 は、MMAN のモノメチルアンモニウムイオン(MMA cation)の H が NO₂ に引き抜かれる反応における PES である。MMAN の場合は、MMA cation の N 原子と C 原子からそれぞれ H が引き抜かれ、HONO と、HNO₂ が生成される 4 つの反応を考慮した。アンモニウムイオンと同じように、N から H を引き抜く反応の活性化エネルギーは約 200 kJ mol⁻¹であった。C 原子から H が引き抜かれる際のエネルギー障壁は、N 原子の値と比較して小さいが、約 160 kJ mol⁻¹と比較的大きな値となった。安定なイオンであるアンモニウムイオンと近接するため、C 原子からも H が引抜きづらくなっていると考えられる。以上より、MMAN は液相中で ADN との反応性は低いことが示唆された。

Fig.4.8 は、MEAN のモノエタノールアンモニウムイオン(MEA cation)の H が NO₂ に引き抜かれる反応における PES である。MEAN の場合は、MEA cation の N 原子、2 つの C 原子および O 原子からそれぞれ H が引き抜かれ、HONO と、HNO₂ が生成される 8 つの反応を考慮した。H が NO₂ によって引き抜かれる際のエネルギー障壁は、N-H > O-H > C-H の順で大きいことが示された。結合エネルギーは O-H > N-H であるが、N 原子がイオン化しており安定化していることが N-H > O-H となった原因と考えられる。N 原子、N 原子に隣接する C 原子および O 原子から水素を引き抜く際のエネルギーは 120 kJ mol⁻¹より大きくなり、NO₂ との反応性は低い。O 原子に隣接する C 原子から H を引き抜く反応の活性化エネルギーは、HONO と、HNO₂ が生成される両反応ともに約 90 kJ mol⁻¹であった。この値は目安である 120 kJ mol⁻¹よりも大幅に低く、ADN と MEAN が液相中で反応性が高いことが予想された。

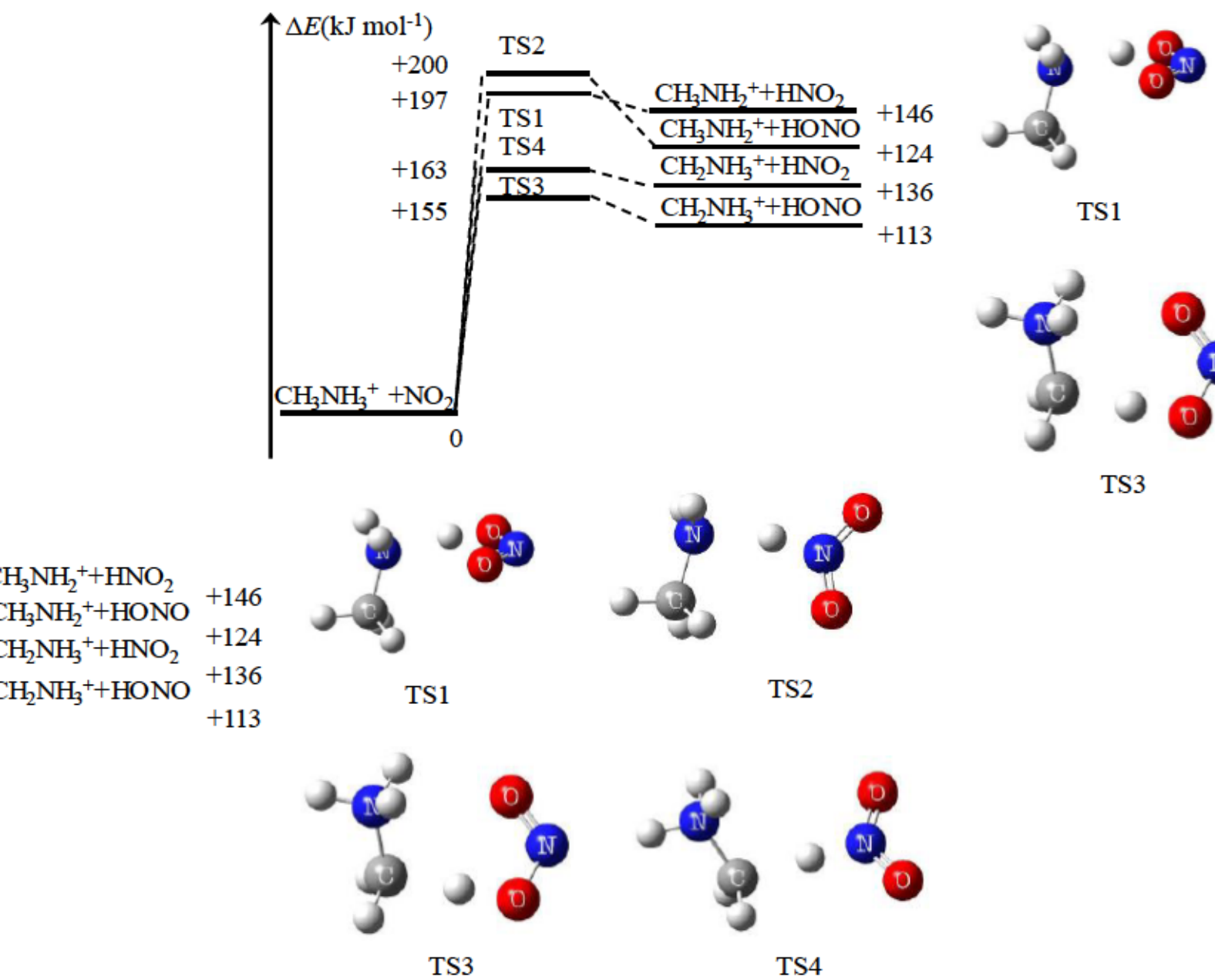


Fig.4.7 Potential energy surface of reaction between MMA cation and NO_2 (CBS-QBS3// ω b97xd/6-311++(d,p)).

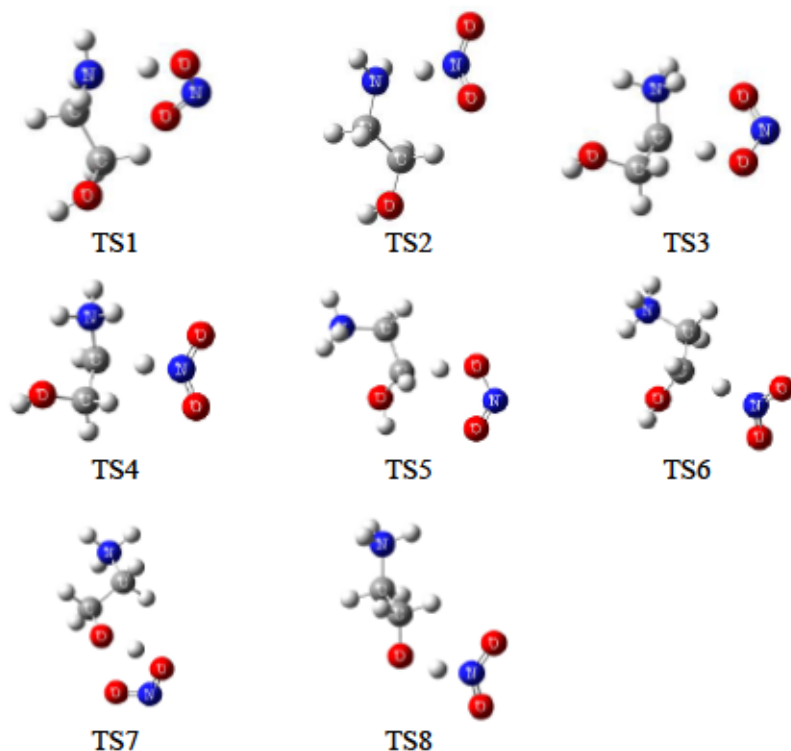
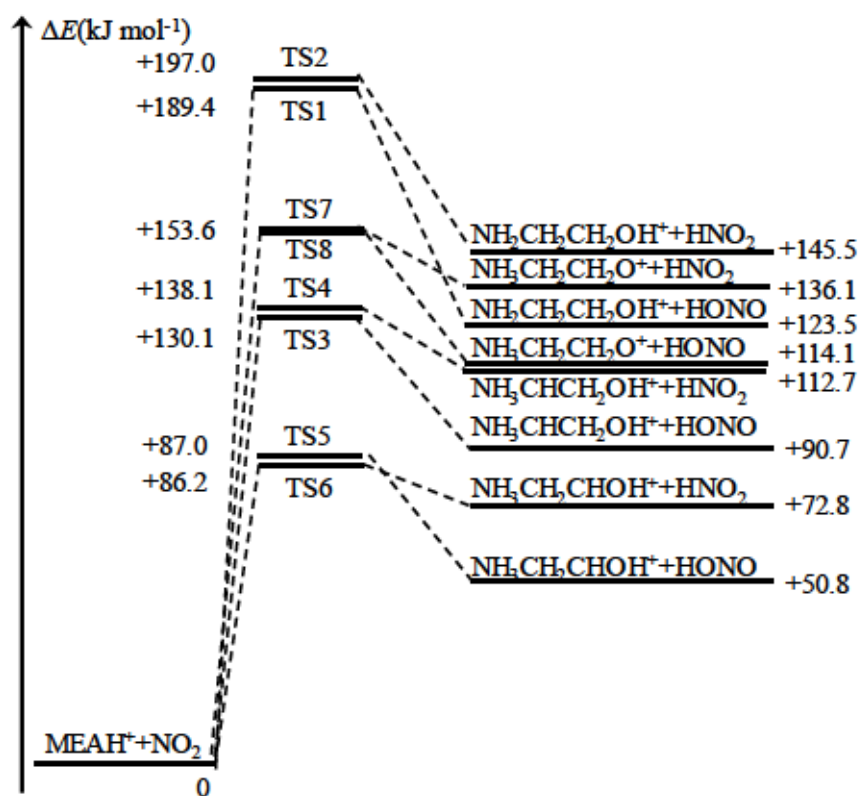


Fig.4.8 Potential energy surface of reaction between MEA cation and NO₂
(CBS-QBS3//ω b97xd/6-311++(d,p)).

4.4.3.2 DSCによるADN混合系の熱挙動解析

Fig.4.9にADN単体とADN/Urea、ADN/AAの等モル混合系のDSC曲線を示す。UreaおよびAA単体は吸熱分解するため、Fig.4.9には示していない。ADN単体と比較して、Urea混合系ではADNと同様に発熱が二つ、AA混合系では一つの発熱が観測された。これは、NO₂によるH引抜き反応の活性化エネルギー算出の結果から予測された通り、AAとNO₂の反応性が高く、ADNの二つ目の発熱の原因であるANの生成が生じなかった為だと考えられる。さらに、ADN単体における一つ目の発熱の発熱量は約2300 kJ g⁻¹であるのに対して、ADN/AA混合系は約2700 kJ g⁻¹となったことからAAとADNの反応性の高さが示された。発熱量が大きくなる原因としてNO₂とAAの反応だけではなく、ADN単体ではNO₂と反応するはずのOHがAAを攻撃する反応も同時に進行していることが挙げられる。ADN/Urea混合系の最初の発熱における発熱量は2300 kJ g⁻¹でADNと同等であるが、単位重量あたりのADN量が少ないことを考慮するとADN単体よりも総発熱量は大きく、Ureaの一部がNO₂と反応していることが示唆された。ADN/Urea混合系の酸素バランス(O.B.)は-8.6、ADN/AA混合系は-30であり、O.B.の値が0に近いほど完全燃焼組成比となる。ADN/AA混合系はADN/Urea混合系と比較して燃料が豊富な組成比にも関わらず、発熱量が大きくなったことからUreaよりAAの方がADNとの反応性が高い事が分かる。

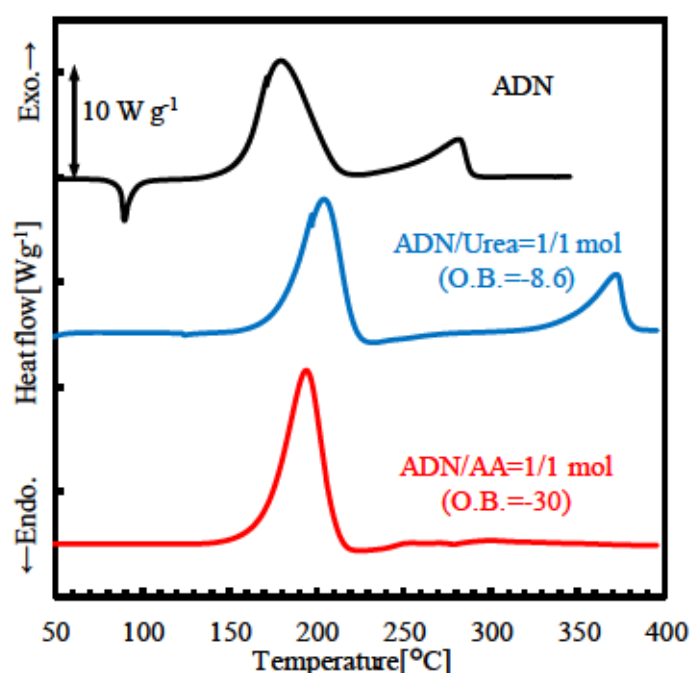


Fig.4.9 DSC curves of ADN, ADN/Urea and ADN/AA mixtures at 10 °C min⁻¹.

Fig.4.10 は ADN、MMAN、MEAN 単体と ADN/MMAN、ADN/MEAN の等モル混合系の DSC 曲線である。ADN 単体と比較して、MMAN 混合系では ADN と同様に発熱が二つあり、MEAN 混合系では一つの発熱が観測された。本結果は、既往の研究報告とも一致する [12]。MMAN 混合系の最初の発熱の発熱量は約 2300 kJ g^{-1} であり、単位重量あたりの ADN 量を考慮すると ADN 単体以上の発熱量が出ている。計算の結果からは MMAN が ADN と反応しづらいと予想されたが、 NO_2 によるメチル基の H 引抜き反応の活性化エネルギーはアンモニウムイオンの H が引き抜かれる際の値と比較して小さいため、MMAN の一部は ADN と反応していると考えられる。未反応の NO_2 は AN となり、未反応の MMAN とともに後半の発熱に寄与している。一方で、MEAN は MEAN 単体で発熱反応が生じた温度領域には発熱は観測されず、ADN と MEAN は同じ温度領域で反応していることが分かった。これは、計算からも予測された通り NO_2 による MEA cation の O 原子に隣接する C 原子の H 引抜き反応の活性化エネルギーは低く、ADN と MEAN 間の反応が促進され、 NO_2 が消費され AN が生成されなかったためと考えられる。MEAN 混合系の発熱量は約 3700 kJ g^{-1} であり、ADN と MEAN 単体の熱量から推測される熱量よりも大きい。この原因としては ADN/AA 混合系と同様に、ADN 単体では NO_2 と反応するはずの OH が MEAN を攻撃する反応も促進され、それぞれの単体よりも低分子化する反応が生じていることが挙げられる。

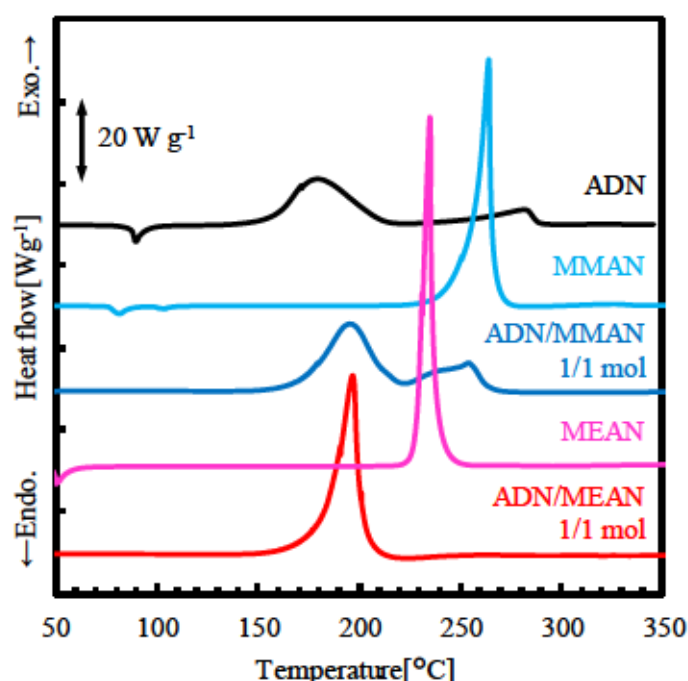


Fig.4.10 DSC curves of ADN, MMAN, MEAN, ADN/Urea and ADN/AA mixtures at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.5 ADN 混合系の反応性による副剤・可燃剤の選定基準

第四章のまとめとして、本検討から得られた ADN 混合系の反応性をもとに副剤・可燃剤の選定基準について考察する。本章では、ADN 系 EILPs の構成成分を ADN 混合系の反応性の視点から選定するため、ADN の熱分解の初期に生成する NO_2 による液相中での水素 (H) 引抜き反応に着目した。ADN 単体では、アンモニウムイオンが安定であるため、 NO_2 による H 引抜きが生じづらく、 NO_2 と反応性が高い物質を混合する必要がある。一般的な反応論の観点から、炭素から H が引き抜かれ易く、炭素数が多い方が H 引き抜き時のエネルギーが低くなることが予想された。検討手法として、量子化学計算と遷移状態理論を用いた NO_2 による H 引抜き反応の活性化エネルギーを算出し、DSC によってその妥当性を検証した。ADN に混合する物質としてアミド化合物である尿素(Urea)とアセトアミド(AA)を選定し、官能基の違いによる反応性の影響、硝酸塩としてモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)、モノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)を選定し、官能基および炭素数の違いによる反応性への影響を検討した。その結果、アミド化合物ではメチル基を有している AA は ADN のアンモニウムイオンや Urea と比較して、 NO_2 による H 引抜きのエネルギーが低いことが示され、DSC の結果からもその妥当性を検証することができた。硝酸塩については、MMAN、MEAN の計算から、予想した結果とは異なり O 原子の H より N 原子の H を引き抜く際のエネルギーが一番高くなったが、この原因として N 原子がイオン化して安定化するため H を引き抜く際のエネルギーが大きくなるためと考えられた。C 原子からの H を引き抜く際のエネルギーは、N、O 原子と比較して小さく、N 原子から遠い炭素の方がさらに値が小さくなり、炭素数が増加することで H が引き抜かれやすくなることが示された。DSC の結果からも MMAN より炭素数の多い MEAN の方が ADN との反応性が高いことが実証できた。

以上の結果より、ADN 系 EILPs の燃焼・分解能を視点とした副剤、可燃剤の選定基準は次の通りである。副剤の前提としては硝酸塩のようなエネルギー源となり、酸素バランスが大きく負でない物質とする。ADN との反応性の観点から、C-H が NO_2 との反応性が高いため、N-H、O-H 以外に C-H 結合を持つ物質が望ましい。さらに炭素鎖が長いほど末端の C-H の H が引き抜かれるエネルギーが低いが、C 原子の増加は燃焼性能の低下に繋がるため少ない方が望ましい。

第四章 参考文献

- [1] P. Thakre, Y. Duan, and V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, *Combust. Flame.*, 161, 347-362 (2014)
- [2] V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, V. V. Serushkin, S. A. Filatov., Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reactions, *Combust Expl Shock Waves*, 48, 81–99 (2012)
- [3] 井出雄一郎, ADN 系イオン液体の燃焼に関する実験研究, 総合研究院大学博士論文 (2017)
- [4] Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, H. Habu, Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 127, 225-264 (2017)
- [5] 伊里友一朗, 無機エネルギー塩の熱分解・燃焼反応機構に関する研究, 横浜国立大学博士論文 (2016)
- [6] P. Atkins, J.D. Paula 著, アトキンス物理化学(上) 第 8 版, 東京化学同人 (2009)
- [7] R.T. Morrison, R.N. Boyd 著, モリソンポイド有機化学(上) 第 6 版, 東京化学同人 (1994)
- [8] 三好 明, 燃焼化学の第一原理, 日本燃焼学会誌, 第 51 巻, 175-181 (2009)
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010)
- [10] J. D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6615–6620 (2008)
- [11] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110, 2822-2827 (1999)
- [12] H. Matsunaga, K. Kato, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of high energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, *Proc. ISTS*, 2017-a-31 (2017)

第五章 ADN 系 EILPs の構成要件の提案

5.1 概要

第五章では、第三章で提案した ADN の融点降下剤と第四章で提案した ADN 系 EILPs の副剤・可燃剤から ADN 系 EILPs の構成成分の構成要件を整理する。

5.2 ADN 系 EILPs の構成要件の整理

第三章から ADN の融点降下剤としてはそれぞれ complex 形成剤とイオン結合緩和剤があり、以下の項目が望まれる。

融点降下剤

- n-ADN と complex を形成する物質
- complex 形成剤は分子体積が小さく、炭素鎖が短い方が良い
- イオン結合緩和剤は ADN と異なるイオン種を有する物質
- イオン体積が小さいカチオンを有する物質

第四章からは、ADN との反応性の観点から ADN 系 EILPs の副剤・可燃剤は以下の項目が望まれる。

副剤・可燃剤

- 酸素バランスが大きく負でない物質
- C-H 結合を有する物質
- 炭素数が増えるほど ADN の NO₂ と C-H の反応性は高い
- 燃焼性が低下するため、分子内の炭素数は少ない方が望ましい

以上の要求事項から本研究で用いた、アミド化合物、硝酸塩を融点降下剤および副剤・可燃剤の両視点から以下にまとめる。

アミド化合物

■ 尿素(Urea : $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}$)

現行の ADN 系 EILPs の構成成分として研究開発が行われているため、融点降下能は標準とする。可燃剤としては C-H 結合を有さないため、ADN との反応性は高くないが、分子内の炭素数が少ない。調達性、毒性ともに問題がない。

■ アセトアミド(AA : $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}$)

Urea と比較してメチル基を有し非対称的な構造で分子体積も小さいことから ADN の融点降下剤として優れている。分解・燃焼性についても C-H 結合を持つため、ADN との反応性も高く炭素数も比較的少ないため、可燃剤としても優れている。毒性は尿素と比較して高い。

■ プロピオン酸アミド(PrA : $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}$)

AA のメチル基がエチル基となった構造であるが、PrA の ADN に対する融点降下度は AA と同等であり Urea より高い。AA と比較して炭素数が多いため末端炭素の C-H と ADN の反応性は高いと考えられるが、混合系の酸素バランスとの兼ね合いが問題となる。

■ ブチルアミド(BtA : $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}$)

炭素鎖が長くなり、ADN の融点降下度は Urea より低くなる。可燃剤としては PrA より ADN の反応性が高いことが予想されるが、炭素数が多すぎるため燃焼性能の低下が予想される。

硝酸塩

■ モノメチルアミン硝酸塩(MMAN : $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$)

現行の ADN 系 EILPs の構成成分として研究開発が行われているため、融点降下能が標準とする。副剤、可燃剤としても C-H 結合を有し、ADN 単体のアンモニウムイオンより反応性が高いため、標準とする。

■ 硝酸アンモニウム(AN : $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$)

ADN への融点降下度は、カチオンが ADN と同じアンモニウムイオンのため低い。アンモニウムイオンは NO_2 との反応性が低いため、副剤としても MMAN より劣っている。

■ ジメチルアミン硝酸塩(DMAN : $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{NO}_3^-$)

融点降下度は MMAN と同等である。炭素数は増えるがメチル基の位置が MMAN と同じであるため、反応性については MMAN と同等もしくは若干優れていることが予想される。

■ エチルアミン硝酸塩(EAN : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$)

カチオンサイズが DMAN と同等であり同程度の融点降下が望まれる。炭素数が MMAN よりも多く末端炭素の H と ADN の反応性が高く可燃剤として優れていると考えられる。副剤としては、その炭素数の多さが課題である。また、常温で液体であり、吸湿性が高く取扱性が問題である。

■ モノエタノールアミン硝酸塩(MEAN : $\text{HOC}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$)

カチオン半径は MMAN と比較して大きいいため、融点降下度はあまり高くないと考えられる。単体の融点が 50°C 付近であり、共融点は相対的に低くなることが予想される。炭素が 2 つあり、ADN との反応性が高いことに加え、O-H 結合の O 原子により酸素バランスも補正されることから副剤・可燃剤としても優れていると考えられる。

■ ヒドロキシルアンモニウム系硝酸塩 ($[\text{HONH}_2\text{-R}]^+ \text{NO}_3^-$)

R 基が H の場合ヒドロキシルアンモニウム硝酸塩(HAN)である。カチオン半径が小さく ADN の融点降下度が低いことが期待できる。HAN の O-H は例外的に反応性が高いことが報告されている[1]ため、副剤としても優れていると考えられる。HAN の固体は爆発感度や吸湿性が高いため取り扱いの面で課題を有する。

■ ヒドラジニウム系硝酸塩($[\text{NH}_3\text{-N-R}]^+ \text{NO}_3^-$)

硝酸ヒドロキシエチルヒドラジン($[\text{NH}_3\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+ \text{NO}_3^-$)はアメリカの Air Force research Laboratory が開発した HAN 系 EILPs の AF-315E に用いられている[2, 3]。カチオンの体積が大きいことから ADN の融点降下度は低いことが予想されるが、反応性においては MEAN と同様の構造を有していることから高いと考えられる。一方でヒドラジン誘導体は毒性や反応性に富むものが多く、調製面での課題を有すると考えられる。

5.3 本検討による ADN 系 EILPs 構成成分の提案

ADN 系 EILPs の現行構成成分として、経験則から Urea と MMAN が提案されてきた。本検討によって融点降下剤と副剤・可燃剤の構成要件を整理することで、MMAN および Urea に替わる物質を提案がすることができる。Complex 形成剤としての Urea の代替は、AA および PrA が挙げられ、可燃剤としては AA が PrA より優れており、AA が望ましい。MMAN はイオン結合緩和剤および副剤・可燃剤として働くが、反応面の向上の観点では、MEAN が代替物質として望ましいことが明らかとなった。従って本研究では、ADN/MMAN/Urea の代替として、融点降下度、反応性の両面で優れていると考えられる ADN/MMAN/AA の組成および、反応面で優れる ADN/MEAN/AA の組成を新規 ADN 系 EILPs 構成成分として提案する。

第五章 参考文献

- [1] Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, Decomposition pathways for aqueous hydroxyl amine nitrate solutions: a DFT study, *Central European Journal of Energetic Materials*, 14, 888-916 (2017)
- [2] P. Quach, A. Brand, G. Warmoth, Adiabatic Compression Sensitivity of AF-M315E, Briefing Charts presented at 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2015)
- [3] T.W. Hawkins, A.J. Brand, M.B. McKay, M. Tinnirello, Reduced toxicity, high performance monopropellant at the U.S. Air Force Research, 4th International Association for the Advancement of Space Safety Conference, (2010)

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

6.1 概要

第六章では、膨大な組合せが存在する ADN 系 EILPs の候補組成比に対して、要求融点と性能を持ち合わせる組成比を決定するスクリーニング手法について提案する。融点予測には、CALPHAD 法を用いて数点の熱分析データから任意の組成比の共融点を算出する。推進性能としては一般的な指標である比推力を用いる。比推力の計算結果をそれぞれの組成の三角線図に表し、融点予測の結果から要求する温度域で液体を形成する領域をマッピングすることで、簡易的な組成比のスクリーニングを可能とする。

6.2 モデル ADN 系 EILPs 組成

対象とする EILPs 構成成分は、ADN/MMAN/Urea の三成分系に加え、第五章で提案した ADN/MMAN/AA および ADN/MEAN/AA の 3 つの組成を用いて計算を行う。

6.3 融点予測

6.3.1 CALPHAD 法[1-3]

CALPHAD(CALculation of PHase Diagrams)は状態図の計算のことであり、二元系状態図導出の標準的な方法である。本検討では、式(1)で表すギブスエネルギー変化(ΔG)を計算し、任意の組成比において ΔG が負となる温度を探索することで混合系の融点を決定する。

$$\Delta G = x_1 T \left(\Delta h_1 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + x_2 T \left(\Delta h_2 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) + x_3 T \left(\Delta h_3 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_3} \right) + x_1 x_2 \omega'_{1,2} + x_2 x_3 \omega'_{2,3} + x_3 x_1 \omega'_{3,1} \\ + x_3 T \left(\Delta h_3 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_3} \right) + x_1 x_2 \omega'_{1,2} + x_2 x_3 \omega'_{2,3} + x_3 x_1 \omega'_{3,1} + x_1 x_2 x_3 \omega'_{1,2,3} \quad (1)$$

ここで x_i は成分 i のモル分率、 T は混合系の共融点[K]、 T_i は成分 i の融点[K]、 Δh は i 成分 i の融点における融解エンタルピー [kJ mol^{-1}]、 ω'_{ij} は液相での相互作用パラメータ [kJ mol^{-1}] を意味する。前三項までは温度 T における混合エントロピーを表し、後四項は隣接原子間の相互作用のみを考慮する正則溶体を仮定した混合エンタルピーに相当する。単体の融点と融解エンタルピーは文献値および DSC の実測値を用いる。混合系の融点は DSC から求め

た。簡易的なスクリーニング手法の確立のため、相互作用パラメータは以下のように算出した。はじめに、各二成分系の融点を測定し、 ΔG が0となるような二成分系の相互作用パラメータを算出した。その後、三成分系の融点を測定し、 ΔG が0となるような三成分系の相互作用パラメータを算出した。

6.3.2 DSCによる融点および融解熱の測定

簡易的な手法の確立のため、文献値が存在する ADN および Urea、AA は、単体の融点および融解エンタルピーを文献値[4-6]を用いた。Table 6.1 にその値を示す。文献値が存在しない MMAN と MEAN 単体の融点と融解エンタルピー、および各混合系の融点は DSC 測定から求めた。融点は onset から求めた。DSC には TA instrument 製の DSC Q200 を用いた。DSC の測定条件として、単体は Al 開放セルに試料量が約 6 mg となるように秤量し、窒素を 50 mL min⁻¹ 流しながら 10 °C min⁻¹ で定速昇温した。混合系の測定条件は、Al セルに等モル比で約 5-6 mg になるように秤量し、窒素を 50 mL min⁻¹ 流しながら 10K min⁻¹ の定速昇温で -35 ~ 90°C まで測定した。その後、同一サンプルに対して再度同様の条件下で測定を行った。二回目の測定で明確な融点を示したサンプルに対しては、吸熱の onset を融点とした。過冷却状態となり、明確な吸熱ピークを示さない試料に対しては、初めの測定で観測された吸熱の onset を混合系の融点とした。

Table 6.1 Melting point and heat of fusion (ΔH_{fusion}) of pure ADN, Urea and AA.

	Melting point [K]	ΔH_{fusion} [kJ mol ⁻¹]	Reference
ADN	364.75	18.84	[4]
Urea	407.15	14.46	[5]
AA	353.55	15.61	[6]

6.4 推進性能予測

6.4.1 NASA-CEA を用いた理論比推力の計算[7, 8]

比推力(I_{sp})はロケットモーターやエンジンに用いる推進剤の燃焼性能を評価するパラメータとして用いられている。単位時間あたりの燃焼する推進剤の質量 $m[\text{kg s}^{-1}]$ の発生する推力 $F[\text{N}]$ とすると、 $I_{sp}[\text{s}]$ は式(2)で定義される。 $g[9.8 \text{ m s}^{-2}]$ は重力加速度である。

$$I_{sp} = \frac{F}{mg} \quad (2)$$

燃焼で生じる推力 F は燃焼ガスの温度 $T_g[\text{K}]$ の平方根に比例して、燃焼ガスの分子量 M_g の平方根に反比例し、以下の比例関係が成り立つ。

$$F \propto \left(\frac{T_g}{M_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式(2)、(3)より、式(4)が導出でき比推力 I_{sp} は T_g が高く、 M_g が小さい燃焼ガスを発生することが望まれる。

$$I_{sp} \propto \frac{\left(\frac{T_g}{M_g} \right)^{\frac{1}{2}}}{mg} \quad (4)$$

本研究では、比推力を推進性能の指標として用い、理論比推力を平衡計算ソフト NASA-CEA[9]から算出する。計算条件は既往の ADN 系 EILPs 研究[10]を参考に、チャンバーの初期圧 10 [bar]、ノズル開口比 50[-]、凍結流の条件下で各組成の I_{sp} を計算した。計算に用いる単体の生成熱を Table.6.2 に示す。生成熱は文献値[11-15]を用いた。

Table 6.2 Heat of formation (ΔH_f) of pure materials.

	$\Delta H_f[\text{kJ mol}^{-1}]$	Reference
ADN	-148	[11]
Urea	-333	[12]
AA	-315.6	[13]
MMAN	-352.7	[14]
MEAN	-594	[15]

6.5 結果および考察

6.5.1 DSCによる融点、融解熱の取得

Fig.6.1にMMANとMEAN単体のDSC曲線を示す。MMANでは、2つの吸熱が観測されたが、低温側は固相間相転移による吸熱であるため、後半が融解による吸熱である。融解温度はOnsetで109 °C(382.15 K)、融解エントロピーは48.5 J g⁻¹であり、1 molあたりではMMANの分子量を94とすると4.56 kJ mol⁻¹となった。MEANでは、融解温度はOnsetで50 °C(323.15 K)、融解エントロピーは175 J g⁻¹であり、1 molあたりではMEANの分子量を124とすると21.8 kJ mol⁻¹となった。

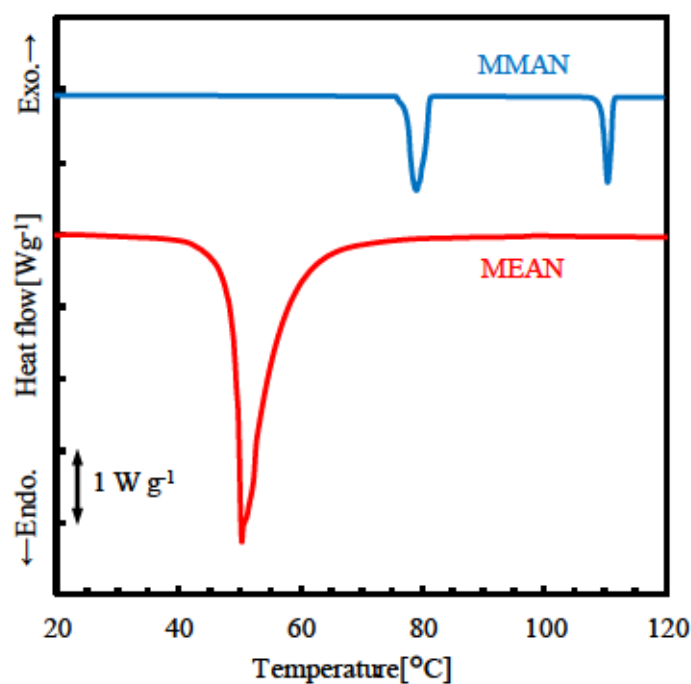


Fig. 6.1 DSC curves of pure MMAN and MEAN.

Fig.6.2には、各二成分系の等モル混合物のDSC曲線を示す。MEAN混合系以外は一度融解させた後に、再度-35℃まで冷却して測定した結果である。MEAN混合系は、融解後に冷却し再度測定した結果では融解に起因する吸熱が観測されなかったことから過冷却状態となっていたと考えられた。そのため、MEAN混合系は一回目の昇温測定におけるDSC結果を採用した。Fig.6.2からADN/Urea混合系では、50℃付近に観測された吸熱のOnsetから共融点は48℃とした。ADN/AA混合系では、吸熱のOnsetから共融点を9℃とした。同様にADN/MMAN混合系、Urea/MMAN混合系およびAA/MMAN混合系の共融点は、3℃、24℃、13℃とした。一方で、MEAN混合系は他の混合系と比較して共融による吸熱がブロードなため、Fig.6.3にOnsetとともに記した拡大図を示す。粉末状態でセル内に存在し、融解が局所的に始まり温度が高くなるにつれて全体的に融解するため、他の混合系と比較して曲線に違いが現れたと考えられる。Fig.6.3より、ADN/MEAN、AA/MEANの等モル混合系の共融点はそれぞれ、11℃と25℃とした。

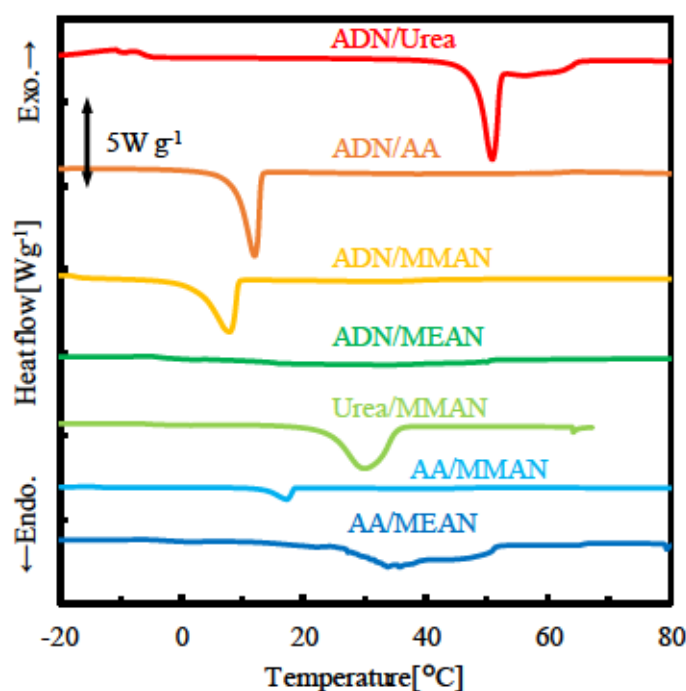


Fig. 6.2 DSC curves of equimolecular binary mixtures of ADN/Urea, ADN/AA, ADN/MMAN, ADN/MEAN, Urea/MMAN, AA/MMAN and AA/MEAN.

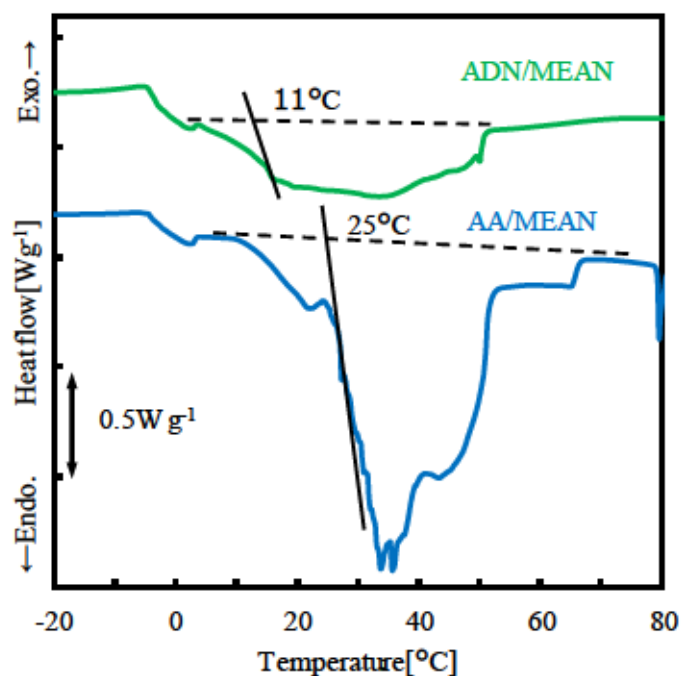


Fig. 6.3 DSC curves of equimolecular binary mixtures of AA/MMAN and AA/MEAN.

以上の単体の融点、融解エンタルピーおよび二成分系の融点から、式(1)を用いて ΔG が 0 となるように二成分間の相互作用パラメータ ω を算出した結果を Table 6.3 に示す。

Table 6.3 Interaction parameter ω of binary mixtures.

Binary mixture	ω [kJ mol ⁻¹]
ADN-Urea	-10.6
ADN-AA	-13.8
ADN-MMAN	-11.7
ADN-MEAN	-12.6
Ura-MMAN	-9.8
AA-MMAN	-8.2
AA-MEAN	-7.8

Fig.6.4にはADN/MMAN/Urea、ADN/MMAN/AAおよびADN/MEAN/AAの三成分系の等モル混合物のDSC曲線を示す。ADN/MMAN/UreaとADN/MEAN/AA混合系の試料では融解後に再度冷却してから測定した結果においても融解による吸熱が観測された。そのため、ADN/MMAN/UreaとADN/MEAN/AA混合系は二回目、ADN/MMAN/AAのサンプルは一回目の昇温測定の結果を示している。ADN/MMAN/Urea混合系では、昇温過程の熱的な衝撃で過冷却であった試料の固化に伴う発熱的な挙動が -20°C 付近から 0°C 付近まで観測された。その後、吸熱が観測されたため、Fig.6.4で示すOnsetで融点を決定し、ADN/MMAN/Ureaの等モル混合物の共融点は 1°C とした。ADN/MMAN/AAの等モル混合系では、 10°C 付近と 35°C 付近に比較的明確な吸熱ピークが観測されたが、混合系の共融点は吸熱が開始する -8°C とした。ADN/MEAN/AA混合系では、ADN/MMAN/Urea混合系と似た固化に由来すると考えられる発熱的な挙動が観測された。しかし、この挙動はMEANの二成分系でも観測されたことから、MEAN単体に由来するものだとし、共融点は、その後に観測された小さな吸熱のOnsetから -5°C とした。

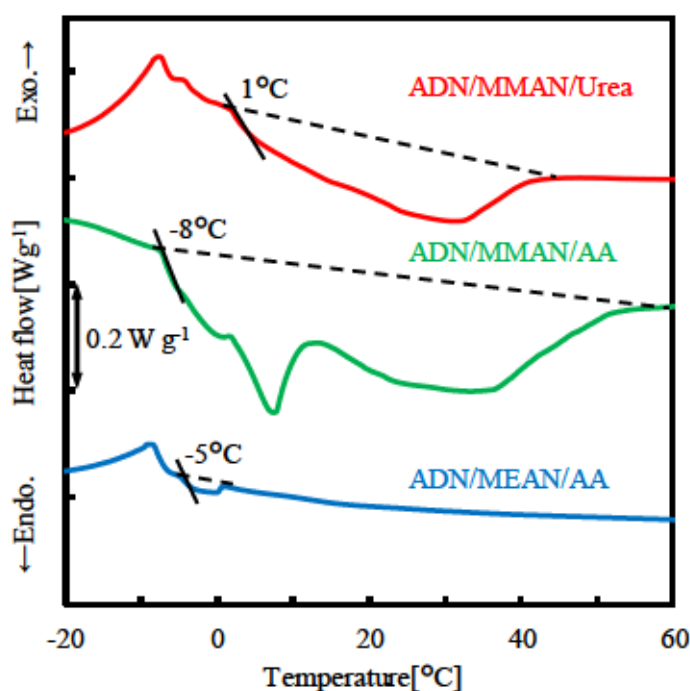


Fig. 6.4 DSC curves of equimolecular binary mixtures of AA/MMAN and AA/MEAN.

Table 6.4 には、各三成分系の融点と Table 6.3 で示した二成分間の相互作用パラメータおよび、単体の融点、融解エンタルピー、二成分系の融点を用いて、式(1)の ΔG が 0 となるように算出した三成分系の相互作用パラメータを示す。

Table 6.4 Interaction parameter ω of equimolar ternary mixtures.

Ternary mixture	ω [kJ mol ⁻¹]
ADN-MMAN-Urea	-2.6
ADN-MMAN-AA	8.7
ADN-MEAN-AA	-4.3

以上の結果を基に算出した融点予測結果を、6.5.4 にて ADN 系 EILPs の比推力の三角線図にマッピングする。

6.5.2 ADN 系 EILPs の理論比推力算出

Fig.6.5-7 に ADN/MMAN/Urea、ADN/MMAN/AA および ADN/MEAN/AA の三角線図に理論比推力の計算値をプロットした結果を示す。プロットは真空比推力の算出結果を重力加速度で割った値と、同様の条件で求めた現行の推進剤ヒドラジンの値 235 s との比をとったものである。推進剤の比推力は数%向上すると高性能化したとみなされる。そのため、ヒドラジン比で、0%以下(紺色)、0~5%(青色)、5~10%(緑色)、10~15%(橙色)、15%以上(赤色)に分けてプロットした。全ての組成において、酸化剤となる ADN の量が少ない領域においては、現行の推進剤であるヒドラジンの比推力よりも低い結果となった。化学平衡計算では物質間の反応性の違いは考慮されていないため、ADN/MMAN/Urea と ADN/MMAN/AA を比較すると、Urea 系では ADN 量が比較的少ない組成でも AA 系よりも比推力が高い領域が存在する。一方で AA 系では、ADN 量が多くなる組成比では Urea 系よりも高い比推力を有する領域が存在する。ADN/MEAN/AA では、MEAN は MMAN より炭素数が多く生成熱も低いため、ADN 量が多い右上の領域においてヒドラジンより高比推力な組成比領域が存在することが分かった。

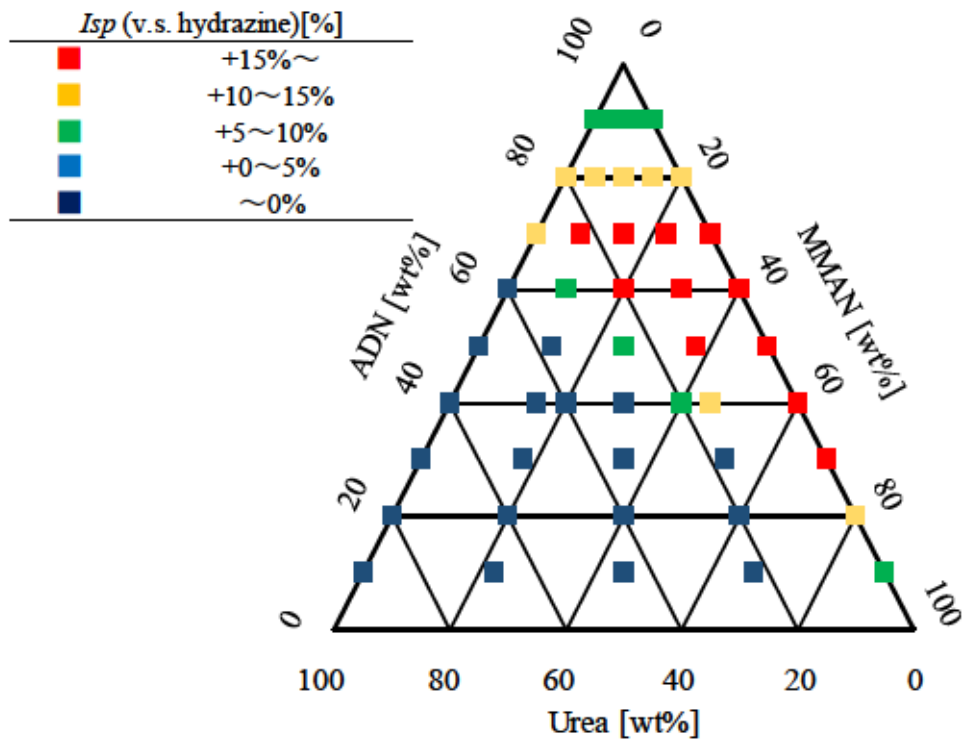


Fig. 6.5 *Isp* of ADN/MMAN/Urea mixtures versus that of hydrazine.

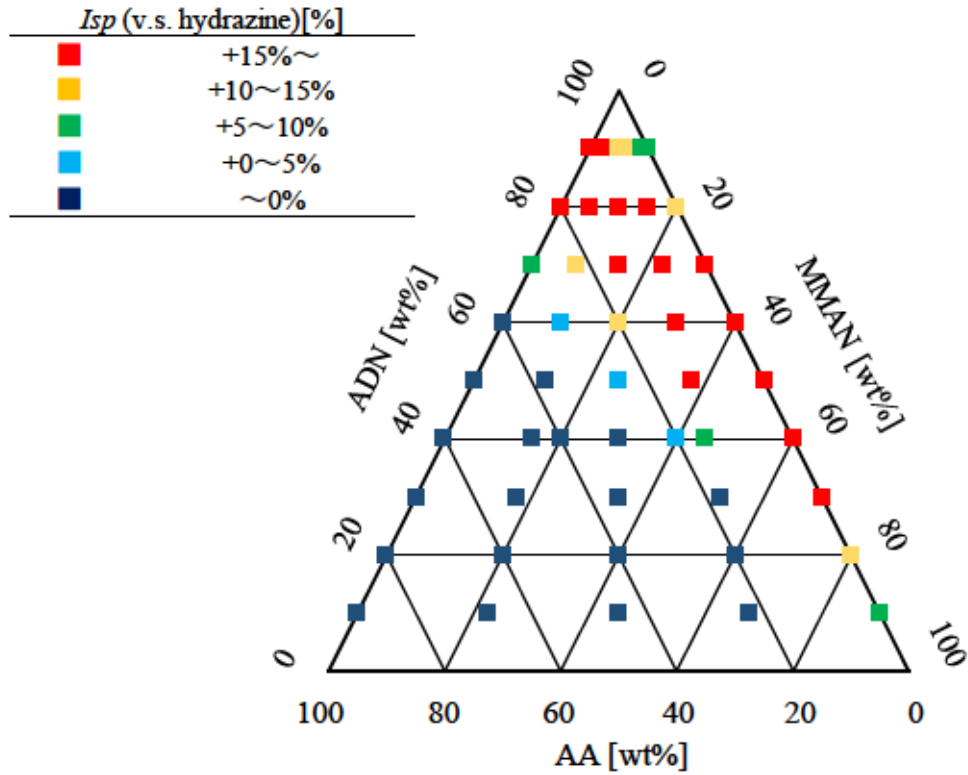


Fig. 6.6 *Isp* of ADN/MMAN/AA mixtures versus that of hydrazine.

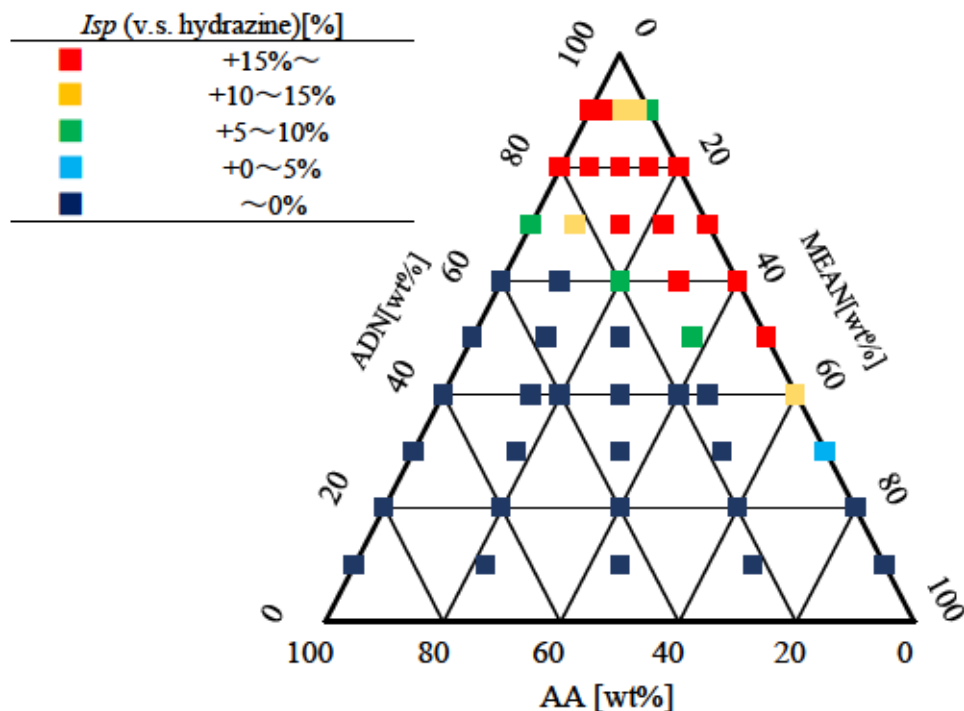


Fig. 6.7 *Isp* of ADN/MEAN/AA mixtures versus that of hydrazine.

6.5.3 ADN系 EILPs の融点予測および組成比探索スクリーニング手法

6.5.2 で算出した ADN 系 EILPs の比推力の三角線図の融点予測結果をマッピングする。はじめに、ADN 系 EILPs の融点予測を行う。融点予測は、6.5.1 で求めた各種熱的データと相互作用ポテンシャルを用いて式(1)に任意の温度、モル分率とともに代入して ΔG を求めることを行った。例として、ADN/MMAN/Urea 混合系の 0°C における ΔG の結果を Table6.5 に示す。赤い太字で示した ΔG が負となる組成比では 0°C において、液体を形成することが予想される。同様の計算を各組成において行った。計算には現行推進剤のヒドラジンの融点である 2°C より低い、 0°C 、 -5°C 、 -10°C を環境温度として用いた。

Table 6.5 ΔG of ADN/MMAN/Urea mixture at 0 °C. (x_i : molar fraction)

ADN	MMAN	Urea	ΔG	ADN	MMAN	Urea	ΔG
x_1	x_2	x_3	[J mol ⁻¹]	x_1	x_2	x_3	[J mol ⁻¹]
0	1	0	1297	0.3	0.4	0.3	-264
0.1	0.9	0	590	0.4	0.3	0.3	56
0.2	0.8	0	116	0.5	0.2	0.3	625
0.3	0.7	0	-124	0.6	0.1	0.3	1443
0.4	0.6	0	-131	0.7	0	0.3	2511
0.5	0.5	0	95	0	0.6	0.4	322
0.6	0.4	0	555	0.1	0.5	0.4	-2
0.7	0.3	0	1249	0.2	0.4	0.4	-71
0.8	0.2	0	2176	0.3	0.3	0.4	114
0.9	0.1	0	3336	0.4	0.2	0.4	553
1	0	0	4730	0.5	0.1	0.4	1247
0	0.9	0.1	758	0.6	0	0.4	2195
0.1	0.8	0.1	139	0	0.5	0.5	570
0.2	0.7	0.1	-242	0.1	0.4	0.5	355
0.3	0.6	0.1	-383	0.2	0.3	0.5	400
0.4	0.5	0.1	-287	0.3	0.2	0.5	704
0.5	0.4	0.1	49	0.4	0.1	0.5	1268
0.6	0.3	0.1	623	0.5	0	0.5	2092
0.7	0.2	0.1	1436	0	0.4	0.6	1014
0.8	0.1	0.1	2488	0.1	0.3	0.6	914
0.9	0	0.1	3778	0.2	0.2	0.6	1078
0	0.8	0.2	416	0.3	0.1	0.6	1507
0.1	0.7	0.2	-110	0.4	0	0.6	2201
0.2	0.6	0.2	-392	0	0.3	0.7	1656
0.3	0.5	0.2	-430	0.1	0.2	0.7	1674
0.4	0.4	0.2	-224	0.2	0.1	0.7	1963
0.5	0.3	0.2	225	0.3	0	0.7	2522
0.6	0.2	0.2	919	0	0.2	0.8	2494
0.7	0.1	0.2	1857	0.1	0.1	0.8	2637
0.8	0	0.2	3038	0.2	0	0.8	3056
0	0.7	0.3	271	0	0.1	0.9	3528
0.1	0.6	0.3	-157	0.1	0	0.9	3802
0.2	0.5	0.3	-335	0	0	1	4760

Fig.6.8-10 に ADN/MMAN/Urea、ADN/MMAN/AA および ADN/MEAN/AA の理論比推力の三角線図に融点予測結果をマッピングした結果を示す。Fig.6.8 の ADN/MMAN/Urea 混合系では、比較的限られた領域においてヒドラジンよりも融点が低く、高比推力な組成比を有することが分かる。一方で ADN/MMAN/AA 混合系では、ADN の融点降下度が大きい AA を含むため、Urea 混合系と比較して 0 °C 以下の融点を持つ組成領域が広がることを予想された。ADN/MEAN/AA 混合系では、他の組成と比べて 0 °C 以下の融点を持つ組成比の範囲が狭いが、ヒドラジンより高比推力な組成比が存在することが確認できた。また、-10 °C 以下の融点を持つ組成比領域は存在しなかった。この原因として、MEAN 混合系では MEAN の融点降下への寄与が小さいことや DSC での融点測定の際に過冷却になり、正確な混合系の融点が測定できていなかったことが考えられる。

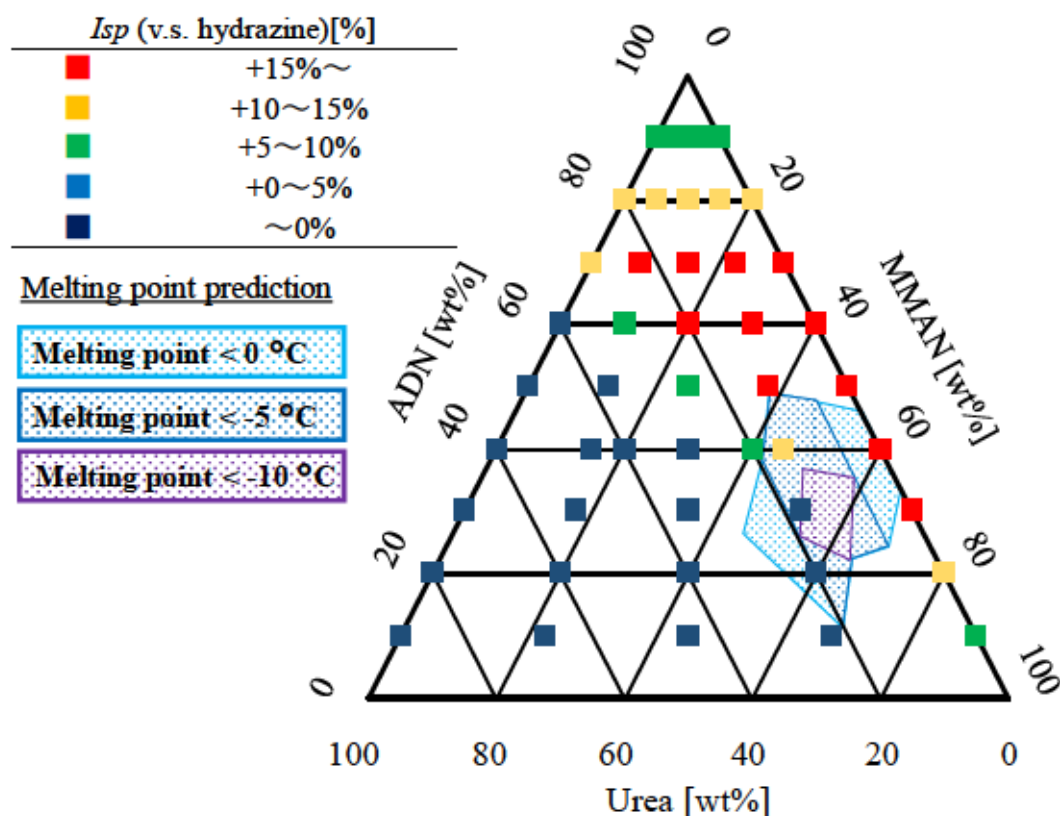


Fig. 6.8 *Isp* of ADN/MMAN/Urea mixtures with melting point prediction.

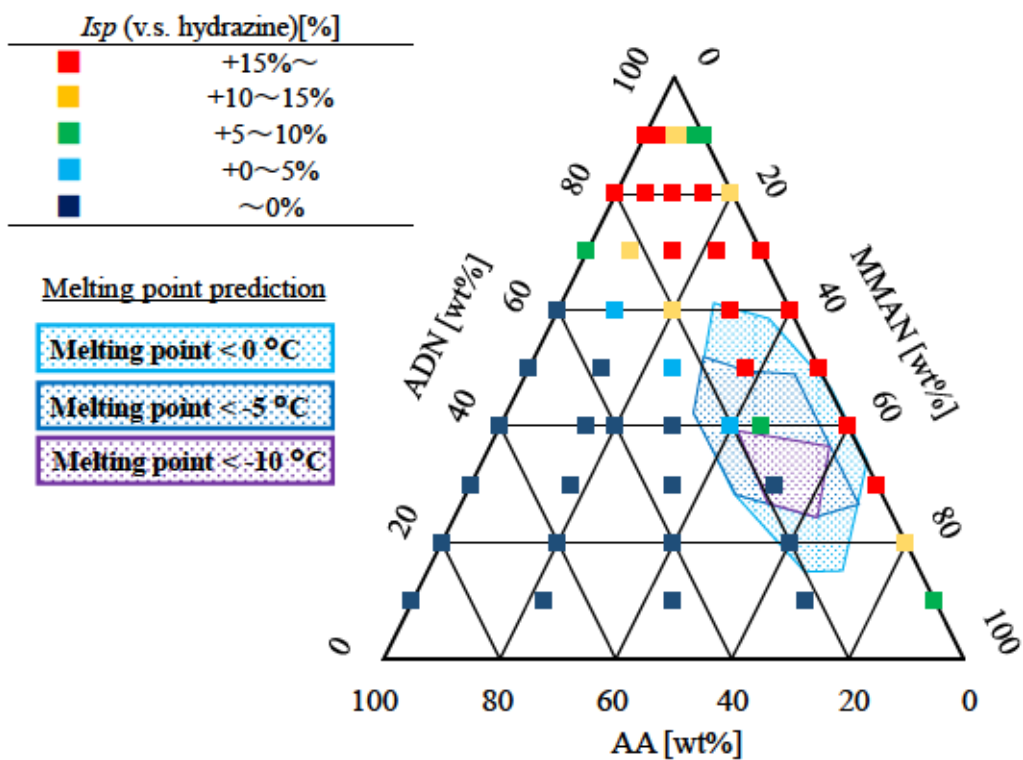


Fig. 6.9 *Isp* of ADN/MMAN/AA mixtures with melting point prediction.

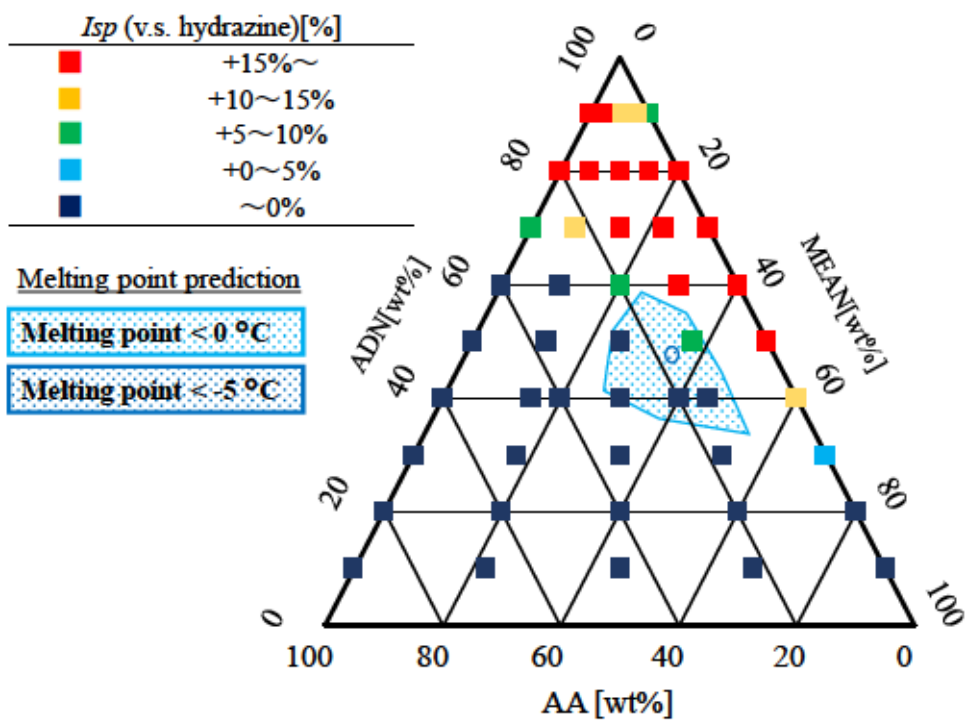


Fig. 6.10 *Isp* of ADN/MEAN/AA mixtures with melting point prediction.

Fig.6.11 には、高橋ら[16]が、40 °C で共融させた ADN/MMAN/Urea 混合系を 20 °C から 24 時間おきに 10 °C ずつ冷却し、-30 °C で目視観察した試料の状態に関する結果と、本検討から得られた融点予測結果を併せた図を示す。図中の白丸は-30 °C で液体であった組成比、黒丸は-30 °C で固体であった組成である。黒丸で示された組成比は融点予測からも、-30 °C は融点以下であることから妥当である。しかし、-30 °C で液体である組成比を計算結果から予測できていない。この原因として、ADN/MMAN/Urea 混合系は DSC の結果からも-30 °C からの昇温過程で過冷却状態から固化したため、高橋らの実験においても過冷却状態となっていると考えられる。また、混合系の融点の決定方法や相互作用ポテンシャルの算出方法等も誤差の要因に挙げられる。正確な融点予測には改善が必要であることが分かった。一方で、膨大にある ADN 系 EILPs 組成の組合が存在する中で、求める比推力を有する低融点組成比領域を探索する目的としては、本検討手法で十分適応できることが明らかとなった。

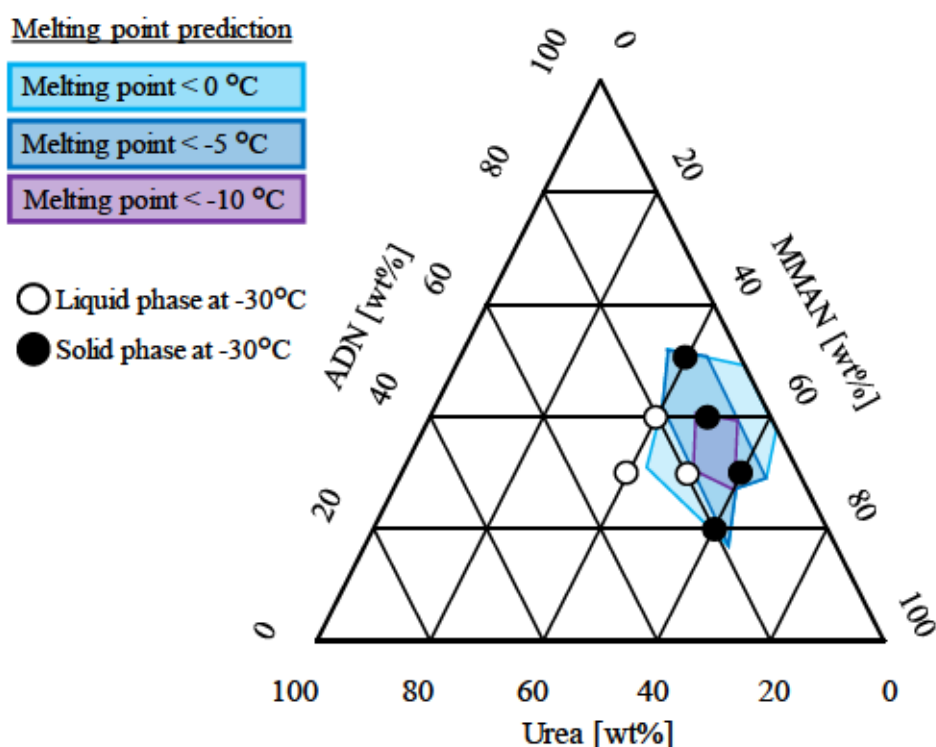


Fig. 6.11 Calculated and measured melting point of ADN/MMAN/Urea.

6.6 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

第六章においては、ADN系 EILPs に対して CALPHAD 法を用いたギブズエネルギー算出による融点予測結果と NASA-CEA から求めた理論比推力の結果を併せた融点と推進性能のスクリーニング手法の提案を行った。CALPHAD 法によって、DSC による数点の熱的データからの ADN系 EILPs の融点予測を可能とした。さらに理論比推力をプロットした三角線図に融点予測結果から算出した低融点組成比領域のマッピングを行った。正確な融点予測に関しては更なる改善が必要であることも明らかとなったが、膨大に存在する ADN系 EILPs の組成比の組合せから、要求融点と推進性能を持ち合わせる組成比の候補を簡易的に決定することが可能となった。以上を本章では、ADN系 EILPs の融点および推進性能のスクリーニング手法として提案する。

参考文献

- [1] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD calculation of phase diagrams a comprehensive guide, Elsevier Sice., (1998)
- [2] 田巻 繁, 熔融塩の物性 イオン性無機液体の構造, 熱力学, 輸送現象の微視的側面, アグネ技術センター, 85-86 (2013)
- [3] 及川 勝成, 大沼 郁雄, 貝沼 亮介, 石田 清仁, 合金状態図の研究と新規材料開発, 日本金属学会誌, 72, 545-556 (2008)
- [4] S. Löbbecke, T. Keicher, H. Krause, A. Pfeil, The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition, Solid State Ionic, 101-103, 945-951 (1997)
- [5] U.S. Rai, R.N. Rai, Physical chemistry of organic eutectics, J. Therm. Anal. Calorim., 53, 883-893 (1998)
- [6] H.H. Emons, R. Naumann, K. Jahn, H.J. Flammersheim, Thermal properties of acetamide in the temperature range from 298 K to 400 K, Thermochim. Acta, 104, 127-137 (1986)
- [7] 久保田 浪之介 等 編, プロペラントハンドブック 第二版, 火薬学会, 126-127 (2009)
- [8] 久保田浪之介, 火薬学の基礎, 日刊工業新聞, 64 (2013)
- [9] S. Gordon, B.J. McSride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA RP-1311, (1994)
- [10] H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, Sci. Tech. Energetic Materials, 78, 65-70 (2017)
- [11] Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): part1: basic properties and spectroscopic data, J. Energie. Mater., 18, 123-138 (2000)
- [12] G.Ya. KaboE, A. Miroshnichenko, M.L. Frenke, A.A. Kozyro, V.V. Simirskii, A.P. Krasulin, V. P. Vorob'eva, Yu.A. Lebedev, Thermochemistry of urea alkyl derivatives, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 662-667 (1990)
- [13] N.N. Nurachmetov, B.A. Beremzhanov, G.V. Abramova, B.V. Lebedev, Thermodynamics of (thio)amides and their compounds with mineral acids at (0-330)K, Thermochim. Acta, 92, 329-332 (1985)
- [14] J. Lee, A.B. Bolten, Correlation of physical and chemical properties of C-H-N-O explosives (part II), Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18, 161-167 (1993)
- [15] S.K. Rakovsky, R. Kozlowski, N. Guarrotxena, Analytical tools and industrial applications for chemical processes and Polymeric Materials, CRC Press, (2013)
- [16] 高橋 拓也 等, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の特性, 火薬学会 2014 年度年会, 講演要旨集, 22, 58-59 (2014)

第七章

ADN系 EILPs の燃焼特性の把握

7.1 概要

第七章では、第五章の ADN 系 EILPs の構成要件の整理から構成成分の決定、第六章のスクリーニング手法から ADN 系 EILPs の組成比を決定し、試料調製を行う。調製した試料が液体を形成するか確認することで融点予測手法の妥当性を検証する。さらに調製した EILPs の燃焼特性を燃焼試験から取得する。燃焼試験としてストランド燃焼試験を行い ADN 系 EILPs の各種燃焼特性を取得した。

7.2 ADN 系 EILPs の組成比の決定

Fig.7.1 の提案したフローに従って、赤枠で示した組成比決定から燃焼試験まで行う。理論比推力と融点予測値のマッピングは第五章までに実施したとみなし、はじめに第六章で挙げた ADN/MMAN/Urea、ADN/MMAN/AA および ADN/MEAN/AA の三成分系に対する組成比の決定から行う。

ADN/MMAN/Urea 混合系では、既往の研究[1]で 0°C でも液体を形成し、ヒドラジンよりも比推力が高いことが知られる ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)を用いた。

ADN/MMAN/AA では、Fig.6.9 から理論比推力がヒドラジン比で 15% 以上である ADN/MMAN/AA=50/37.5/12.5(mass ratio)と、ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)と同一の質量比である ADN/MMAN/AA=40/40/20(mass ratio)を選定した。

ADN/MEAN/AA 系では、ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)と同等の理論比推力を有する ADN/MEAN/AA=60/20/20(mass ratio)を用いた。本組成比は、0°C 付近では、液相を形成しないことが予想される。

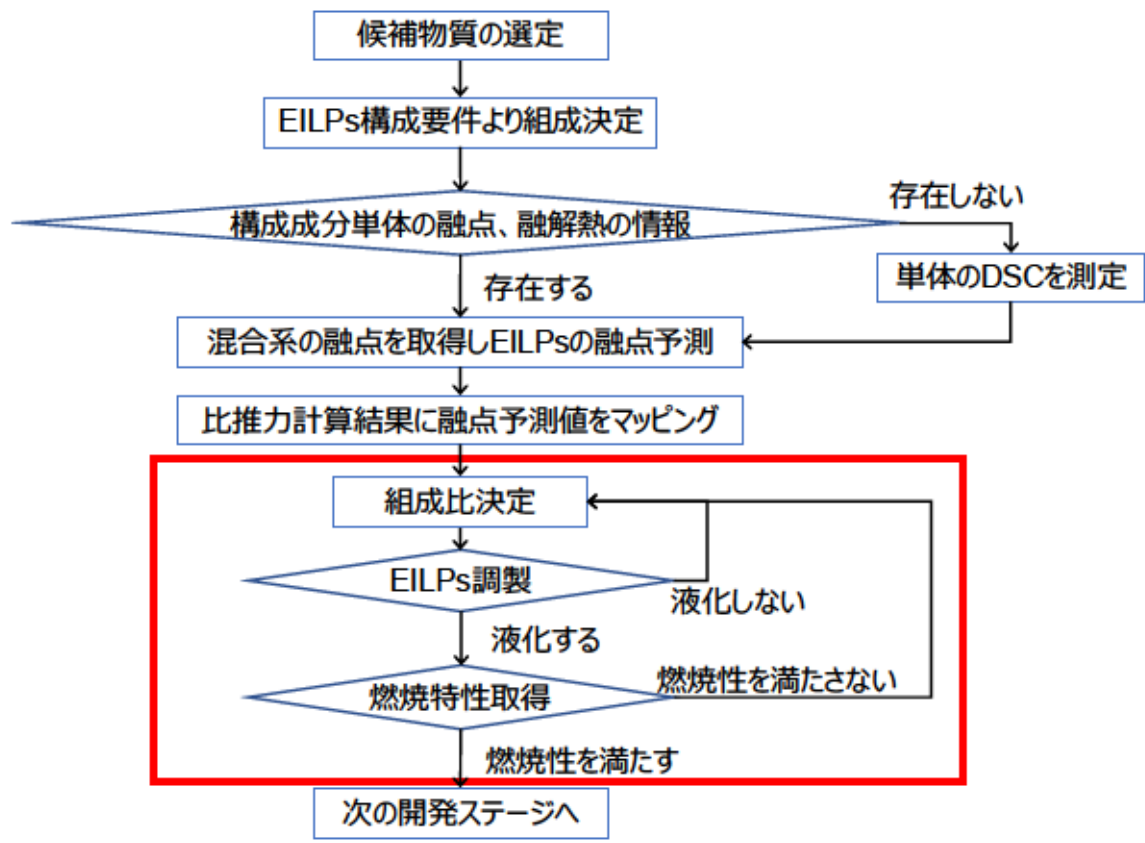


Fig.7.1 Flow chart of developing of ADN based EILPs.

7.3 ADN系 EILPs の試料調製

ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)以外の試料に対して、200 mg スケールでサンプルを調製し液体を形成するか確認した。液化を確認することで融点予測手法の妥当性を検証する。用いた試薬は第三章以降で用いた試薬と同じである。粉末混合した試料を加熱 50 °C で加熱し共融させ、室温(10 °C 付近)、4 °C の冷蔵庫、-30 °C の冷凍庫の順で静置し、液体状態であるか目視で確認した。室温で放置した結果、Fig.7.2-3 で示す通り、ADN/MMAN/AA=50/37.5/12.5(mass ratio)と ADN/MEAN/AA=60/20/20(mass ratio)は固体が析出する結果となった。ADN/MMAN/AA=50/37.5/12.5(mass ratio)における融点予測結果では-5 °C 以下であった。この結果からも、正確な融点予測には更なる改良が必要であることが明らかとなった。一方で、ADN/MMAN/AA=40/40/20(mass ratio)混合系では、4 °C では液体を形成したが、-30 °C では固化していた。従って、ADN/MMAN/AA=40/40/20(mass ratio)混合系は-5 °C 付近に融点をもつことが予想されたが、観測結果から融点の予測結果と実際の融点の間には大幅なはずれは生じていないことが示唆された。

続いて ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)、ADN/MMAN/AA=40/40/20(mass ratio)および ADN/MEAN/AA=60/20/20(mass ratio)混合系の燃焼特性の取得を行う。

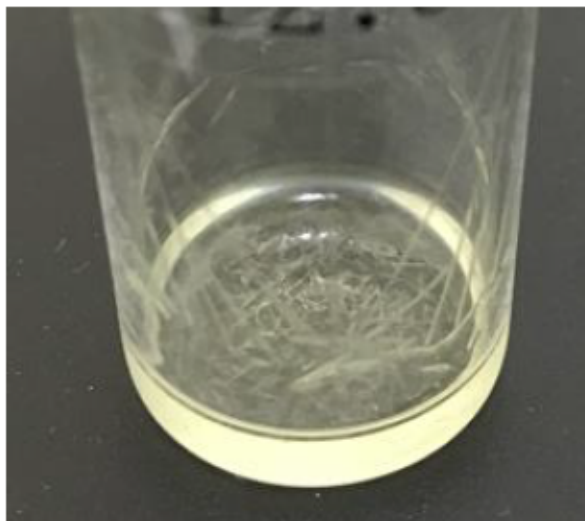


Fig.7.2 An ADN/MMAN/AA=50/37.5/12.5 (mass ratio) mixture at approximately 10 °C.



Fig.7.3 An ADN/MEAN/AA=60/20/20 (mass ratio) mixture at approximately 10 °C.

7.4 ADN系 EILPs の燃焼特性の取得

ADN系 EILPs の着火方式について、レーザー着火等の研究[2, 3]が現在行われており、確立はされていない。そこで本研究では、燃焼試験方法として推進薬の燃焼特性を把握する一般的な手法であるストランド燃焼試験を採用した。ストランド燃焼試験は線形状(ストランド)の推進薬を端面から燃焼させる基礎燃焼試験である。一般的に固体推進薬の燃焼特性を把握するために用いられる試験であるが、ヒドロキシルアミン硝酸塩系の液体推進剤や ADN系 EILPs の燃焼特性把握にも使用されている[4, 5]。

7.4.1 ストランド燃焼試験条件

ストランド燃焼試験器の概要を Fig.7.4 に示す。燃焼器に供給される窒素ガスの流れを燃焼器上部のオリフィスで絞ることで燃焼器内を加圧する。サンプルは試料台の上に置き、ニクロム線を点火ラインへ接続した。圧力センサと点火ラインはデータロガー(KEYENCE NR-600)に接続されており、計測結果はパソコンに出力した。また燃焼の様子は燃焼器のガラス窓を通して、ハイスピードカメラ(photron FASTCAMMini AX200)で撮影した。サンプルのイメージ図を Fig.7.5 に示す。石英ガラス管($\phi 13\text{ mm}$, $h60\text{ mm}$)底面をエポキシ樹脂で蓋をして、推進剤を充填した。充填高さは 25 mm (3 mL 程度)である。 0.2 mm のニクロム線はコイル状にし、推進剤の液面に浸かる程度に配置した。試験試料は、ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio) ($I_{sp}=251\text{ s}$)を基準に、Urea を AA に変更した ADN/MMAN/AA=40/40/20 (mass ratio) ($I_{sp}=239\text{ s}$)、ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)と理論比推力の値が同等である ADN/MEAN/AA=60/20/20 (mass ratio) ($I_{sp}=254\text{ s}$)の3種類を用いた。 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で液化しない ADN/MEAN/AA=60/20/20 (mass ratio)は再加熱し、液化した後に充填した。充填中に固化することは無かった。試験条件は圧力 1 MPa 、オリフィス径 3 mm 、印加電圧 16 V とした。ハイスピードカメラのフレームレイトは 1000 fps とした。ニクロム線ヒータは直流電源に接続されており、試料の着火を確認した後、ただちにスイッチを切り、印加電圧が 0 となるようにした。

本検討では燃焼特性の評価項目を、点火後の自立燃焼性、線燃焼速度(液面後退速度)、燃焼安定性とした。線燃焼速度 $r[\text{mm s}^{-1}]$ に関しては、井出ら[6]の ADN系 EILPs の燃焼試験における算出方法を参考に、ハイスピードカメラの撮影結果から燃焼時の推進剤の燃焼波面(液面)が進行(後退)する距離を時間で割ることで算出した。

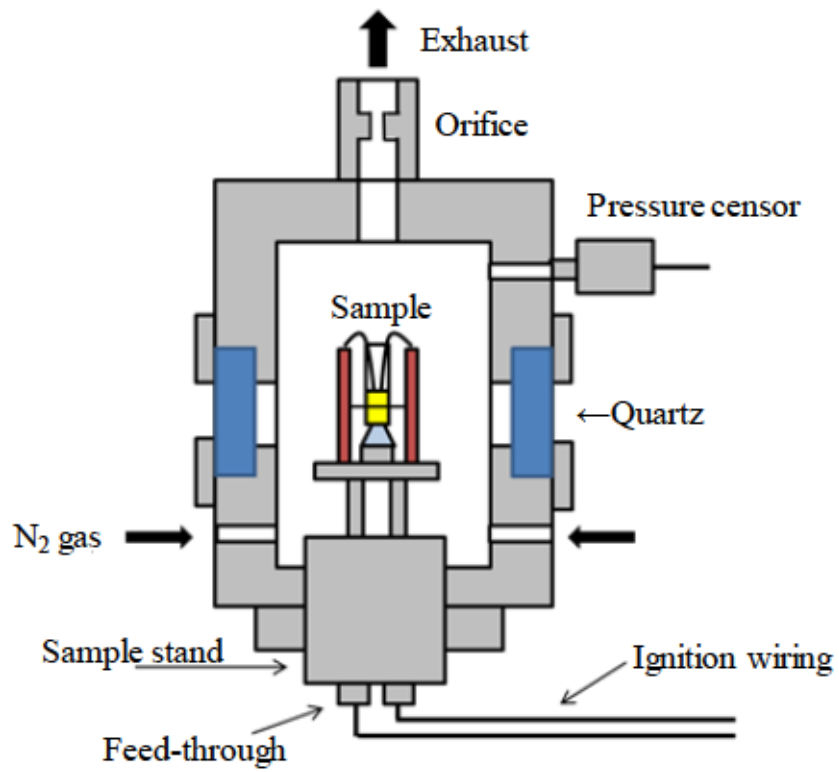


Fig.7.4 Schematic drawing of a chimney-type strand combustion apparatus.

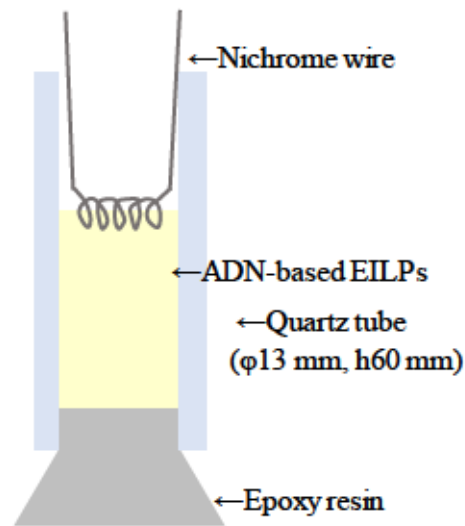


Fig.7.5 Sample tube of strand combustion test.

7.4.2 結果および考察

Fig.7.6 に ADN/MMAN/Urea=40/40/20 (mass ratio)の燃焼の様子を示す。ニクロム線に印加電圧をかけると液面上部から分解生成ガスと思われる白煙が上がり、ニクロム線付近で火炎を生じた。印加電圧を 0 にした後も、徐々に液面上部のバブル層が厚くなり、その上部で火炎が形成する形で燃焼が継続し、液面の乱れはなく液面が後退した。Fig.7.7 は、液面の線燃焼速度をハイスピードカメラで撮影した画像から解析した結果である(両軸ともに相対的な値である)。点線が実測値、破線が近似直線であり、液面が一定の速度で後退していることが分かる。近似直線の傾きから燃焼速度 r は約 5 mm s^{-1} であった。この結果は、井出ら[6]が行った結果と一致する。

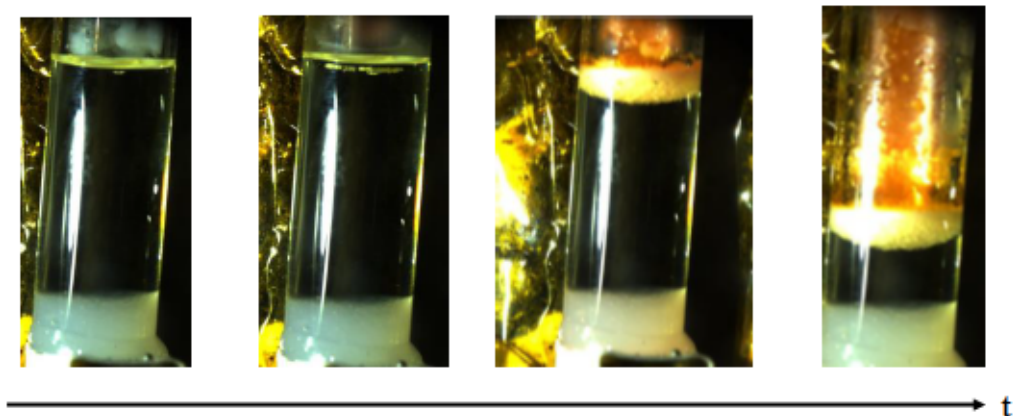


Fig.7.6 Pictures of burning ADN/MMAN/Urea=40/40/20 (mass ratio) mixture.

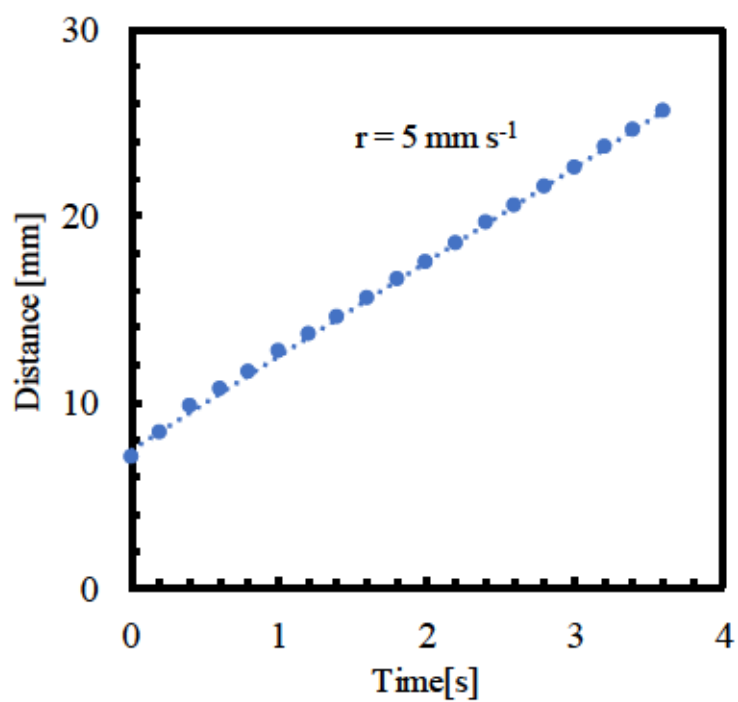


Fig.7.7 Relationship between regression distance and time of burning ADN/MMAN/Urea=40/40/20 (mass ratio) mixture at 1 MPa.

Fig.7.8 に ADN/MMAN/AA=40/40/20(mass ratio)の燃焼の様子を示す。液中にあるニクロム線表面から分解が始まり、バブル層が壁面に反り上がる形で液面が後退した。バブル層の先端部が底部に達した後も壁面のバブル層の反応は継続し完結した。Urea 系のような明確な火炎形成は確認できなかった。Fig.7.9 は、液面の後退速度を画像から解析した結果である(両軸ともに相対的な値である)。点線が実測値、破線が近似直線であり、燃焼後半に液面後退速度が大きくなっていることが分かる。近似直線の傾きから液面後退速度 r は約 54 mm s^{-1} であった。この値は ADN/MMAN/Urea=40/40/20(mass ratio)と比較して、約 10 倍速い結果である。ADN/MMAN/Urea 混合系の理論比推力は 251 s であり、ADN/MMAN/AA 混合系の 239 s より大きいにも関わらず、ADN/MMAN/AA 混合系の線燃焼速度が大きい。この原因として第四章で明らかとなった ADN との反応性が考えられる。第四章の結果より、AAの方がUreaより、ADNの熱分解の初期に生成する NO_2 との反応性が高いことが計算化学と熱分析から明らかとなった。従って、ADN系EILPsの燃焼においても熱分解時の反応が重要となり、燃焼速度に大きく影響していると考えられる。

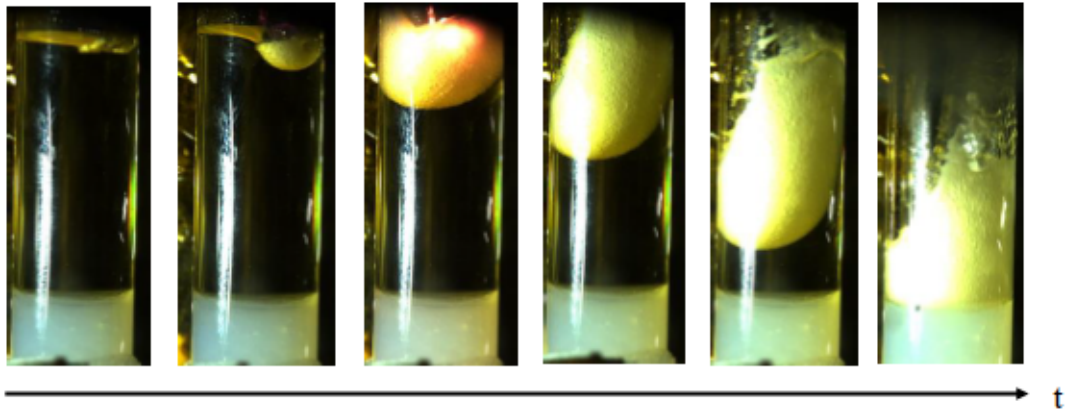


Fig.7.8 Pictures of burning ADN/MMAN/AA=40/40/20 (mass ratio) mixture.

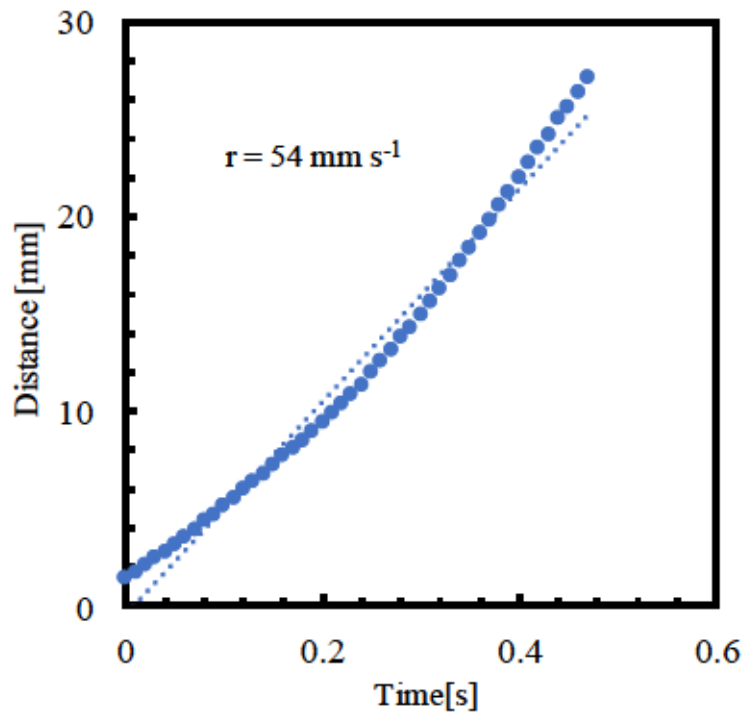


Fig.7.9 Relationship between regression distance and time of burning ADN/MMAN/AA=40/40/20 (mass ratio) mixture at 1 MPa.

Fig.7.10 に ADN/MEAN/AA=60/20/20 (mass ratio)の燃焼の様子を示す。液面付近で分解生成ガスが生じ、ニクロム線付近で火炎が形成された。火炎形成とともに液面が乱れ、壁面に反り上がり、その箇所がバブルとなり火炎を形成するような燃焼過程が観測された。燃焼中期からは液面は乱れ、数カ所で液面が後退するような燃焼形態をとり、明確なバブル層は形成されないまま燃焼が継続した。Fig.7.11 は、液面の後退速度を画像から解析した結果である(両軸ともに相対的な値である)。点線が実測値、破線が近似直線であり、液面が乱れ液面の進行が一定では無かったため、他の推進剤のプロットよりも解析画像数を減らして解析を行った。近似直線の傾きから液面後退速度は約 60 mm s^{-1} であった。この値も ADN/MMAN/Urea 系と比較して、10 倍以上の大きな値である。両者の理論比推力の結果を比較すると ADN/MMAN/Urea 系は 251 s 、ADN/MEAN/AA 系は 254 s と大きな差は無いことが分かる。MEAN も第四章から、MMAN と比べ ADN の反応性が高いことが明らかとなった物質である。従って、MEAN、AA とともに ADN との凝縮相中での反応が促進されるため、線燃焼速度も大きくなったと考えられる。

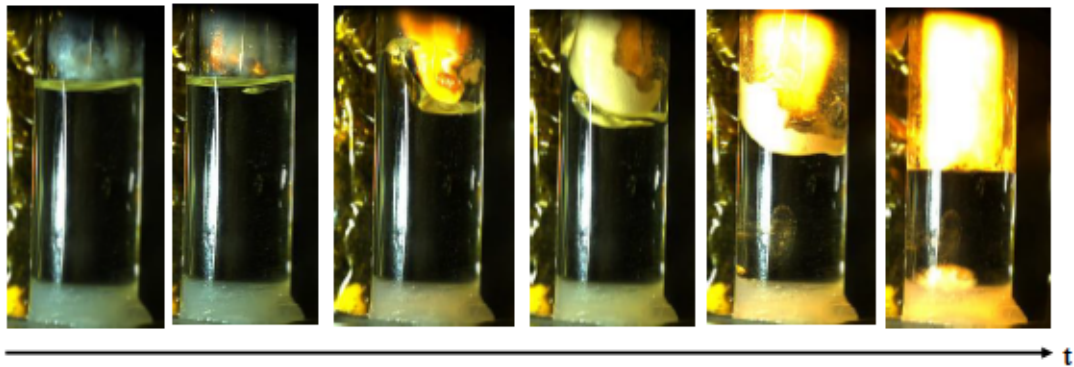


Fig.7.10 Pictures of burning ADN/MEAN/AA=60/20/20 (mass ratio) mixture.

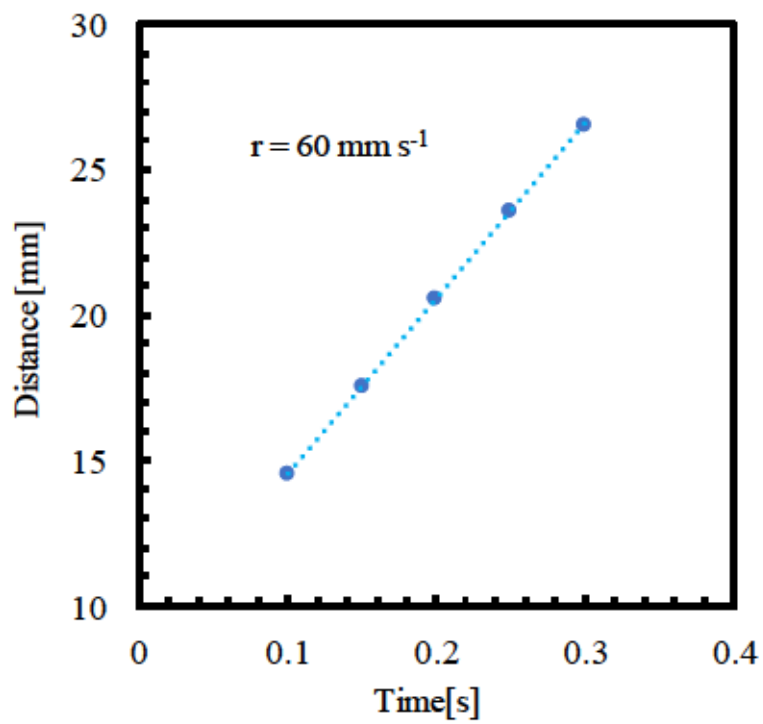


Fig.7.11 Relationship between regression distance and time of burning ADN/MEAN/AA=60/20/20 (mass ratio) mixture at 1 MPa.

7.5 まとめ

組成比決定から試料調製を行った結果、融点予測手法はさらなる予測精度向上のため試験方法の改良が求められた。燃焼試験の結果から、全ての試料において自立燃焼することが分かった。熱分解時の反応性が ADN 系 EILPs の燃焼速度を大きくすることが明らかとなった。燃焼の安定性においては、ADN/MEAN/AA 混合系が比較的に不安定な燃焼を起こすことが明らかとなった。従って、燃焼の安定性を性能評価の基準とした場合、ADN/MEAN/AA 混合系は再度組成比決定を行う必要がある。線燃焼速度においても任意の基準値を設定した場合、基準値を下回ったら組成比決定からやり直す必要がある。

第七章 参考文献

- [1] H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 78, 65-70 (2017)
- [2] N. Itouyama, H. Habu, Investigation for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser, *Proc. ISTS*, 2017-a-34, (2017)
- [3] M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Laser ignition and thermal property of ammonium dinitramide based energetic ionic liquid propellants by including chemical dyes, *Proc. ISTS*, 2017-a-33, (2017)
- [4] T. Katsumi, H. Kodama, H. Ogawa, N. Tsuboi, K. Hori, Combustion characteristics of HAN-based liquid propellant, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 72, 27-32 (2009)
- [5] Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion, *Procedia Engineering*, 99, 332-337 (2015)
- [6] Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Combustion characteristics of an ammonium-dinitramide-based ionic liquid propellant, *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, 14, 89-94 (2016)

第八章 結論

本論文の結言として研究成果を以下にまとめた。本論文では、経験則的な側面が強い ADN 系 EILPs の研究開発の効率化に向けた設計指針を示すために、ADN 系 EILPs の組成探索と性能評価手法の提案を目的とした。本章では、提案した評価手法の課題についても研究成果と併せて結言とする。

8.1 本研究の成果

第一章「緒論」では、研究背景および本研究で着目する共融型 EILPs の構成要素を整理しモデル主成分としてアンモニウムジニトラミド(ADN)、混合する物質としてアミド化合物と硝酸塩に着目した。

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、性能評価では燃焼試験から EILPs の燃焼特性を取得までの一連の手法を提案した。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、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。液中での n-ADN 体の存在が融点降下に影響している仮説をたて、量子化学計算と分光分析から ADN 混合系の構造解析を行った。その結果、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。アセトアミドが ADN の融点降下度が大きいのは、ADN の液相中で n-ADN の存在割合が高くなり、i-ADN へと結晶化しづらくなる為だと考えられた。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。ADN と硝酸塩が互いのイオンを引き合うことで、結合が弱くなり融点が低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 の融点低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_2 による凝縮相中の水素引き抜き反応に着目した。アミド化合物として尿素とアセトアミドおよび硝酸塩としてモノメチルアミン硝酸塩とモノエタノールアミン硝酸塩が NO_2 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が NO_2 と反応する際のエネルギーは 200 kJ mol^{-1} 、混合した物質の活性化エネルギーは尿素で約 130 kJ mol^{-1} 、アセトアミドで約 120 kJ mol^{-1} 、モノメチルアミン硝酸塩で約 160 kJ mol^{-1} 、モノエタノールアミン硝酸塩で約 90 kJ mol^{-1} となりアンモニウムイオンより反応しやすいことが分かった。さらに、アセトアミドおよびモノエタノールアミン硝酸塩の値は、加熱時に反応が起こる基準となる活性化エネルギー付近であり、 NO_2 と反応しやすいことが計算から示された。また計算で示された反応性の妥当性は示差走査熱量測定から検証することができた。

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 形成剤は、n-ADN と complex を形成する方が望ましく分子体積は小さいほうが融点降下に効果的である。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物質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_2 と反応性が高く、炭素数が多くなるほど末端炭素の水素の反応性も上がることが明らかとなった。しかし、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。本成果より、既往の ADN 系 EILPs として提案される ADN/モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)/尿素の三成分系と比較して、融点降下・反応性においては ADN/MMAN/アセトアミド(AA)、反応性だけでは ADN/モノエタノールアミン硝酸塩/AA が優れている組成であることが提案できた。

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物質に対して、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、平衡計算から理論力を計算した。融点の予測結果と比推力の値を 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。本成果より、低融点組成領域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 の燃焼特性の把握」では、第五章から第六章を合わせた、ADN 系 EILPs の組成探索および組成比を決定し、試料調製を行った。試料調製の結果から融点予測の妥当性検証を行った。さらに調製した試料の燃焼特性を燃焼試験から取得した。燃焼試験では、ストランド燃焼試験を採用し燃焼速度、燃焼安定性等の特性の取得を行った。その結果、融点予測手法には更なる改良が必要であることが明らかとなった。燃焼特性においては、燃焼速度に熱分解時の反応性が大きく影響することが分かった。

8.2 今後の課題

本研究は ADN 系 EILPs の研究開発の効率化に向けた設計指針を示すために、ADN 系 EILPs の組成探索と性能評価手法の提案を目的としたが、手法の改良のためには、今後以下の点が課題として挙げられる。

融点降下剤の選定

本研究では、ADN とアミド化合物や硝酸塩混合系の構造を解析することで、融点降下機構の解明を試みた。今後は本検討から得られた知見を活かして、中性分子以外のイオン性物質においても同様の解析を試み、融点降下機構の詳細を明らかにする必要がある。また、今回は定性的な評価に留まったが、今後は混合時の分子間相互作用の実測から物理化学的な側面での融点降下機構にアプローチする必要がある。

融点予測手法

本研究では、数点の融点、融解エンタルピーデータからギブズエネルギー変化を計算することで混合系の融点を予測した。混合系の相互作用ポテンシャルを等モル混合系の融点データを用いて算出したが、融点決定方法、混合割合で相互作用ポテンシャルの値が変化するため、今後は感度の高いパラメータを明らかにし、より良い算出方法を提案する必要がある。さらに、相互作用パラメータもギブズエネルギー変化が 0 として算出したが、モデルから算出する方法もあり今後の課題である。混合系の融点は DSC から決定したが、本実験で用いた装置のスペックから、混合系が過冷却になってしまうことが考えられたため、DSC の装置スペックによらない簡易的な融点測定方法の必要と考えられる。

推進性能および燃焼特性評価

本研究では、推進剤組成比決定の性能指標として理論比推力を用い、燃焼特性評価ではストランド燃焼試験から得られる線燃焼速度や燃焼安定性を評価基準にした。しかし、理論比推力では ADN 系 EILPs の反応性が考慮されていない。今後は、比推力以外のパラメータを設定もしくは、燃焼試験をストランド燃焼試験から変更し、反応性を考慮した試験方法の提案が課題としてあげられる。ADN 系 EILPs の点火方式は現在研究段階であるため、ストランド試験からの変更は現時点では困難であると考えられる。そのため、反応性が各種熱特性に及ぼす影響を明らかにし、新たな推進性能指標の提案が今後の課題である。

■学術雑誌投稿論文

- 1) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Thermal analysis of ammonium nitrate and basic copper(II) nitrate mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121, 281-286 (2015)
- 2) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Effects of amino acids on solid-state phase transition of ammonium nitrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 8510856 (2017)
- 3) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Thermal properties of ammonium dinitramide, monomethylamine nitrate and urea based ionic liquid gel propellants, *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, 16, 93-97 (2018)
- 4) N. Yamaki, K. Shiota, Y. Izato, A. Miyake, Thermal hazard analysis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/cellulose and metallic compounds mixture, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (in press) (2018)

■報告書

- 1) 塩田謙人, 伊里友一朗, 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド/アセトアミド系イオン液体の試製と熱挙動解析, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004, 33-39 (2016)
- 2) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004, 1-8 (2016)
- 3) 塩田謙人, 早田葵, 板倉正昂, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 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推進剤の最適組成探索手法, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-006, 47-52 (2017)
- 4) 松永浩貴, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン液体を用いた新規ロケット推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-006, 1-6 (2017)
- 5) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 熱特性解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体の着火遅れ時間予測, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-006, 31-36 (2017)

■国際会議発表論文

◆口頭発表

- 1) K. Shiota, H. Matsunaga, M. Kumasaki, A. Miyake, Effects of ionic radius on solid solution formation of phase stabilized ammonium nitrate, 9th High Energy Materials HEMs-2013, HEMs-29, Kanagawa, Japan, (2013)
- 2) K. Shiota, H. Matsunaga and A. Miyake, The effect of amino acids on phase transition of ammonium nitrate, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal analysis and Calorimetry, OP1.05, Slovenia (2015)
- 3) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal properties of energetic ionic liquid propellant based on ammonium dinitramide with cellulose derivatives, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), EM-25, Florida, USA (2016)
- 4) H. Matsunaga, K. Shiota, Y. Izato, T. Katsumi, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Development of ionic liquid propellants Based on high energetic materials, New Energetics Workshop, Stockholm, Konungariket Sverige (2016)
- 5) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal study of ammonium dinitramide and acetamide binary mixture and their agarose mixture, 16th International Symposium on Fireworks (16th ISF), 2017-15J, Oomagari, Japan (2017)
- 6) M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of Chemical Dyes on Laser Ignitionability and Thermal Stability of Ammonium Dinitramide-Based Energetic Ionic Liquid (ADN-Based EIL), 16th International Symposium on Fireworks (16th ISF), 2017-14J, Japan (2017)
- 7) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal properties of ADN based ionic liquid gel propellants, International Symposium on Space Technology and Science (ISTS2017), 2017-a-32, Matsuyama, Japan (2017)
- 8) M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Laser ignition and thermal property of ammonium dinitramide based energetic ionic liquid propellants by including chemical dyes, International Symposium on Space Technology and Science (ISTS2017), 2017-a-33, Matsuyama, Japan (2017)
- 9) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal study on complex formation of ammonium dinitramide mixture, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal analysis and Calorimetry, Moldova (2017)
- 10) N. Yamaki, K. Shiota, Y. Izato, A. Miyake, Thermal hazard analysis for 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and copper (II) oxide mixture, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2017), Sendai, Japan (November 2017)

◆ポスター発表

- 1) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Hazard analysis of ammonium nitrate and Basic copper (II) nitrate compositions, The 5th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, p-21, Yokohama, Japan (2013)

- 2) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Thermal analysis of ammonium nitrate and basic copper (II) nitrate mixtures, The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, PI-86, Espoo, Finland (2014)
- 3) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Factor influencing solid solution formation of phase stabilized ammonium nitrate by comparison with rubidium nitrate, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), p-20, Fukuoka, Japan (2014)
- 4) K. Shiota, Y. Izato, M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal properties of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide mixtures, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal analysis and Calorimetry, PS1.12, Slovenia (2015)
- 5) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, A. Miyake, Effects of 1, 2, 4-triazole derivatives on solid state phase transition of ammonium nitrate, The seventy first calorimetry conference (CALCON2016), P46, Oahu, USA (2016)
- 6) K. Shiota, K. Wada, A. Miyake, Thermal properties of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and copper(II) oxide mixtures, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), SP-4, Florida, USA (2016)
- 7) N. Yamaki, K. Shiota, Y. Izato, A. Miyake, Thermal hazard analysis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/cellulose and metallic compounds mixture, 1st Journal of thermal analysis and calorimetry conference (JTACC2017), 297, Budapest, Hungary (2017)
- 8) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu and A. Miyake, Thermal and structure analysis of ammonium dinitramide and nitrate salt eutectic mixtures, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal analysis and Calorimetry, Moldova (2017)
- 9) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Vapor pressure measurement of ammonium dinitramide binary mixtures using thermogravimetric analysis, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2017), Sendai, Japan (November 2017)
 【Excellent The Excellent Poster Presentation Award 受賞】
- 10) M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Gasification behavior of ammonium dinitramide based ionic liquid propellants under low pressure condition, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2017), Sendai, Japan (November 2017)

■国内学会発表

【口頭発表】

- 1) 塩田 謙人, 松永 浩貴, 熊崎 美枝子, 三宅 淳巳, 硝酸アンモニウムの固相間相転移に及ぼす固溶体形成の影響, 火薬学会 2013 年度春季研究発表会, No.7, 神奈川 (2013)
- 2) 塩田 謙人, 松永 浩貴, 三宅 淳巳, 硝酸アンモニウムの相転移に及ぼすトリアゾール誘導体の影響, 火薬学会 2013 年度秋季研究発表会, No.14, 神奈川 (2013)
- 3) 塩田 謙人, 松永 浩貴, 三宅 淳巳, 硝酸アンモニウムの相転移に及ぼす金属硝酸塩の影響, 火薬学会 2014 年度春季研究発表会, No.24, 神奈川 (2014)
- 4) 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 板倉 正昂, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳, アンモニウムジニトラミド/アセトアミド系イオン液体の合成と熱安定性評価, 火薬学会 2014 年度春季研究発表会, No.38, 神奈川 (2014)
- 5) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 羽生宏人, 三宅淳巳, 宇宙機用アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤のエネルギー発生特性, 第 5 回イオン液体討論会, 1009, 横浜 (2014)
- 6) 塩田謙人, 松永浩貴, 三宅淳巳, 硝酸アンモニウムの固相間相転移に及ぼすアミノ酸の影響, 131-132, 47, 日吉 (2015)
- 7) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体を用いた宇宙機推進剤の研究, 第 6 回イオン液体討論会, 1009, 京都 (2015)
- 8) 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体の宇宙機用推進剤の実現に向けた要素技術研究, 第 6 回イオン液体討論会, 1010, 京都 (2015)
- 9) 塩田謙人, 中山穰, 坂本惇司, 熊崎美枝子, 笠井尚哉, 澁谷忠弘, 三宅淳巳, CNG スタンドにおけるディスペンサー周辺の防爆エリアに関する検討, 第 48 回安全工学研究発表会, 36, 99-100, 新潟 (2015)
- 10) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド/アセトアミド混合系の熱分解機構解析, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表会, 7-8, 4, 別府 (2015)
- 11) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の熱分解速度解析, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2015-024, 相模原 (2016)
- 12) 塩田謙人, 板倉正昂, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体の融点降下剤としてのアセトアミドの研究, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2015-025, 相模原 (2016)
- 13) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, ADN 系イオン液体とセルロース誘導体混合系の熱特性解析, 火薬学会 2016 年度年会, 8, 渋谷 (2016)
- 14) 塩田謙人, 早田葵, 板倉正昂, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤の燃焼性能予測に向けた研究, 第 7 回イオン液体討論会, 2002, 金沢 (2016)
- 15) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体構造の熱力学的解析, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 4, 長崎 (2016)
- 16) 松永浩貴, 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

- オン液体推進剤の研究開発, 火薬学会 2016 年度年会, 5, 渋谷 (2016)
- 17) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 熱特性解析による ADN 系イオン液体推進剤の着火遅れ時間予測, 火薬学会 2016 年度年会, 40, 渋谷 (2016)
 - 18) 岡田卓朗, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, 硝安の凝縮相中の気泡生成と気泡内分解が硝安の熱爆発遷移に及ぼす影響, 火薬学会 2016 年度年会, 49, 渋谷 (2016)
 - 19) 松永浩貴, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン液体を用いた宇宙機用高エネルギー芯材の研究開発, 第 7 回イオン液体討論会, 2001, 金沢 (2016)
 - 20) 八巻奈菜, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, イミダゾリウム系イオン液体/酸化銅(II)混合系の熱的危険性解析, 第 49 回安全工学研究発表会, 67, つくば (2016)
 - 21) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤のレーザー着火性におよぼす色素混合の影響, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 2, 長崎 (2016)
 - 22) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 速度論解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体/色素混合系の熱安定性解析, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 3, 長崎 (2016)
 - 23) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, ラマン分光法を用いた ADN/硝酸塩混合系の分子構造解析, 火薬学会 2017 年度年会, 6, 渋谷 (2017)
 - 24) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, ラマン分光法を用いた ADN/硝酸塩混合系の分子構造解析, 火薬学会 2017 年度年会, 7, 渋谷 (2017)
 - 25) 八巻奈菜, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, イミダゾリウム系イオン液体/酸化銅(II)混合系の熱的危険性解析, 安全工学シンポジウム 2017, GS-1-2, 乃木坂 (2017)

【ポスター発表】

- 1) 塩田 謙人, 松永 浩貴, 三宅 淳巳, 示差走査熱量計-ラマン分光複合測定による硝酸アンモニウムの固相間相転移の観測, 第 50 回記念熱測定討論会, P77, 大阪 (2014)
- 2) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 熱重量測定を用いたアンモニウムジニトラミド/アミド化合物混合系の蒸気圧算出, 第 53 回熱測定討論会, 福岡, 2017 年 11 月

謝辞

責任指導教員である三宅淳巳教授には、学部4年生から6年間に渡り研究室生活を通して、本論文執筆や研究活動、学問の面白さのみならず、人としての生き方についても熱心なご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。

野口和彦教授には、リスクマネジメントの視点を通して、自身のフレームワークを持つことの大切さ、学ぶ対象は日常生活に転がっていることを教えていただきました。研究対象を俯瞰してとらえることの重要性も教えていただき感謝致します。

宇宙航空研究開発機構 羽生宏人准教授には、研究の世界観や規模、スピード感を教えて頂きました。また、高エネルギー研究会では、研究のモチベーションを高めて頂きましたこと感謝申し上げます。

大谷英雄教授、渡邊正義教授には、本論文の審査にあたり、論文の構成および内容に関して貴重なご意見を頂き、厚くお礼申し上げます。

半井先生には、研究だけではなく人生においても常に新しいことにチャレンジする姿勢を教えて頂きました。また僕が知らない話を沢山聞かせて頂いてありがとうございました。

飯塚義明博士には、長年の経験に基づいた安全論を研究室のゼミにて惜しみなく私たち学生にお話しして頂きました。ここに感謝の意を表します。

越光男教授には、修士1年からお世話になり、学問の面白さを教えて頂きました。ここに感謝の意を表します。

伊里友一朗助教には、修士時代から目をかけて頂き、本論文においても多大なご支援を頂いたことに、感謝申し上げます。

火薬学会 高エネルギー物質研究会の皆様、特に私を会に誘っていただいただけでなく、研究の基礎を教えた福岡大学 松永浩貴助教には感謝申し上げます。また、本研究の礎を作った板倉正昂氏にも深く感謝いたします。

これまで、私に関わってくださった三宅研究室の学生、社会人研究員、事務補佐員および教員の皆様には、研究全般を支えて頂きました。本論文を完成させることができたのも、皆様のご支援とご協力によるものです。ありがとうございました。特に中山穰氏、馬場崎勇太氏、山本友利氏、藤田道也氏は研究に限らずお付き合いいただきましたこと感謝申し上げます。

最後に、家族と友人には、9年間の学生生活において心身ともに支えて頂いたことに対して、ここに心より感謝申し上げます。