

熱的安定なイオン液体推進剤を着火させる戦略 電解着火の可能性

伊里 友一朗^{*1}, 松下 和樹^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 三宅 淳巳^{*2}

How do thermal stable ionic liquid propellants ignite? Electrolysis is a promising candidate.

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

ABSTRACT

Ammonium dinitramide based ionic-liquid propellants have been studied as novel green propellants replacing highly toxic hydrazine-based propellants. These studies have revealed some problems to develop new thrusters using such the new propellants. The fatal point is how to ignite thermally stable ionic liquids. The excellent aspects of highly thermal stability of ionic liquids trade-off the ignitability of propellants. The photolysis and electrolysis reactions are expected to solve the problem, because such reactions have fundamentally different paths from thermal reactions. We investigated the electrolysis reactions of ADN and pyrolysis of ADN and hydrazinium nitrate (HN) mixtures using quantum chemistry approach and detailed kinetic modeling. Deduced ADN can irreversibly decompose to form radicals such as NO₂. ADN/HN mixtures rapidly pyrolyze according to NO₂ chain-branching mechanism. These results support that electrolysis reaction is suitable for ignition of ADN based ionic propellants.

Keywords: Ammonium dinitramide (ADN), Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Electrolysis, ignition

概要

高毒性を有するヒドラジン系化合物を代替する革新的なグリーンプロペラントとして、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とするイオン液体推進剤(EILPs)の研究を行ってきた。その研究過程において、当該 EILPs 実用化に向けた課題についても明確になり、喫緊に着火方法の確立が必要である。EILPs はイオン液体の高い熱安定性が、推進剤としての着火性をトレードオフとして失わせているのである。そこで光や電気化学反応による着火システムに我々は着目した。それらは熱的な化学反応とは反応ルートが全く異なるため、熱的に難着火性の EILPs に関しても着火を誘起することが期待できる。その可能性を検討するため、量子化学計算および詳細反応モデルを用いて、ADN の電解反応経路と ADN/硝酸ヒドラジン(HN)混合溶液の熱分解反応を調査した。その結果、ADN は電気的に還元されることによって速やかに、かつ不可逆的に分解することが示唆され、電解過程で NO₂ 等のラジカルを生成する。また ADN/HN 溶液は、NO₂ をラジカル担体とする連鎖分岐反応によって瞬間的に熱分解することがわかった。これらは ADN 系イオン液体に関する電解着火方式の実現性を支持する結果である。

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0005

^{*} 2019 年 12 月 2 日受付 (Received December 2, 2019)

^{*1} 横浜国立大学大学院 環境情報研究府・環境情報学院
(Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

1. はじめに

高エネルギー物質研究会では、高毒性のヒドラジン系推進剤を代替する革新的なグリーンプロペラントとして、高エネルギー物質を主剤とするイオン液体推進剤(EILPs)の研究を行ってきた。その研究過程において、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とするいくつかの EILPs 組成は高エネルギー密度、低融点、低蒸気圧、低毒性、高熱安定性を有することが明らかになった[1,2,3]。一方、これら研究開発を通じて EILPs 実装に向けた課題も明確になってきており、喫緊課題は EILPs の着火方式の確立である。EILPs は他の推進剤組成と比較して着火性が低く、既存の着火システムをそのまま適用することができない。これはイオン液体という物質の長所と短所が分からなく結びついた、コインの表と裏ともいうべき、EILPs 開発における本質的な問題である。EILPs の「イオン液体」性は推進剤を高エネルギー密度かつ低蒸気圧化させ、これによって我々は推進剤を安全かつ簡便に取り扱うことができる。一方、その「イオン液体」性によって、着火させるべき可燃性蒸気が推進剤から容易に発生せず、着火困難になっている。そこで「イオン液体」そのものを反応・分解させる方策が必要となる。しかしイオン液体は熱的に安定であるため、ヒーター等によって反応・分解を開始するまで温度上昇させるには多量のエネルギー投入が必要である。EILPs の着火方式確立には、熱的な方式とは別の戦略が必要となる。

そこでレーザーや電解による非熱的着火システムに我々は着目した。レーザー着火方式は次の 3 つに大別される。I. レーザー加熱, II. レーザー誘起ブレイクダウン, III. 光反応誘起着火である。I は最も実用に近いレーザー着火方式である。しかし高出力レーザーを長時間(ミリ秒)照射する必要がある、熱的に安定な EILPs を着火させるには相当量のエネルギー投入が必要であることは既に述べた。そのためこの戦略ではシステムの巨大化と電力コスト問題を克服できない。II は特に自動車エンジン分野で多く研究されている。しかし、この方式を液体推進剤に適用する場合はブレイクダウンによって推進剤液滴が飛散し、エネルギー効率が著しく低くなると考えられる[4, 5]。よって着火方式として期待できるのは III 光反応誘起着火(+①の併用)であろう。光反応は選択性が高く、光子-分子相互作用に要する時間も短い(フェムト秒)、かつ入射光の強度(光子の量)ではなく波長(光子一つのエネルギー)にのみ依存する。よって小型レーザーやフォトフラッシュでも着火制御が可能となり、省スペース/省電力を達成できる。加えて、光反応は一般的な熱的な化学反応とは全く反応ルートが異なるため、難着火性の EILPs であっても容易に分解させられることが期待できる。Figure 1 中の分子(●●)は、ある特定波長 ν の光(or 電子)を吸収すると Franck-Condon の原理により構造を固定したまま、エネルギー的に励起された上の PES に遷移し、励起分子(☆☆)となる(光励起/増感①)。ここで、Figure 1 の解離エネルギー ΔE^* が負の場合、分子は PES を滑り落ちて分解し、着火反応が開始される(光解離②)。 ΔE^* が正の場合は励起 PES 上の安定構造(★★)まで緩和(③)し、蛍光放出し基底状態の PES まで失活して分子(○○)となる(失活④)。その際に PES 上の ΔE が ΔE_0 以上なら分子は PES の井戸を超えて熱解離する。

電解着火も次の 3 つに大別されると考える。I. 加熱, II. スパーク点火(絶縁破壊衝撃波)、そして III. 電気反応誘起着火である。レーザー着火と同様に、着火方式として期待できるのは III 電気反応誘起着火(+I の併用)であろう。電気化学反応も選択性制御が期待でき、一般的な熱的な化学反応とは反応ルートが異なるため、熱的に難着火性の EILPs であっても容易に分解させられることが期待できる。(基本的な考え方は光反応誘起着火と同様)。加えて EILPs はイオン性であるため電気導電性があり、電解システムとも高相性がよい。そこで我々は電解着火システムに着目し、研究を開始することにした。電気化学反応は物質の電気化学物性と励起方法に大きく依存するため、EILPs ごとの電気化学特性の把握とその着火反応過程の理解が急務となる。

本稿は、電解着火の実現性について検討するため、量子化学計算を用いた ADN の電解反応経路の予

測およびヒドラジン化合物である硝酸ヒドラジンと ADN の混合液体に関する詳細反応シミュレーションの結果について報告する。

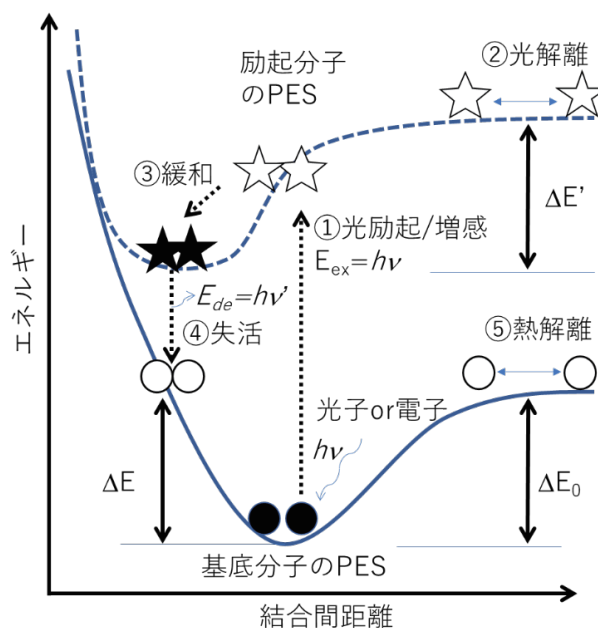


Figure 1. 光励起反応の仕組み

2. 計算

2.1 量子化学計算

量子化学計算は Gaussian 16 rev. B 01 [6]を用いた．計算レベル ω B97X-D[7]/6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent=dmso, SMD[8])により構造最適化と振動解析を行った．振動および ZPE スケール因子はそれぞれ 0.950 と 0.975 を用いた(Alecu ら[9]の方法より計算)．ここで，空洞サイズは UFF 半径をベースに静電ファクター α を 1.2 とした．続いて G4[10]// ω B97X-D/SCRF=(solvent=dmso, SMD)法を用いて電子エネルギーを計算した．ギブズエネルギー算出は，G4// ω B97X-D 法により求めた電子エネルギーを ω B97X-D/6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent=dmso, SMD)で求めた振動解析結果で補正して求めた．

2.2 詳細反応シミュレーション

ADN と硝酸ヒドラジン(HN)の混合液に関する詳細反応シミュレーションを行った．詳細反応モデルは YNU-L2.1 model [11]と YNU-LH1.0 model [12]をマージして使用した．計算は CHEMKIN-PRO [12]を使用した．体積一定，断熱条件下の予混合容器内にて，ADN/HN = 1:1 (mol ratio)，温度範囲 363-623 K を 10 K/min で昇温した際の反応と熱挙動をシミュレーションした．

3. 結果と考察

3.1 量子化学計算を用いた電解反応経路解析

Figure 1 はジニトラミド酸($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, DN^-)の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線である。還元励起されたジニトラミド酸(DN^{2-*})の安定化エネルギーは、基底状態の DN^{2-} の分解活性化エネルギーよりも大きい。加えて、分解反応は多量の発熱反応である。すなわち、電氣的に還元された DN^{2-} は速やかに不可逆的に分解する(Scheme 1)ことが予想できる。

Scheme 1.

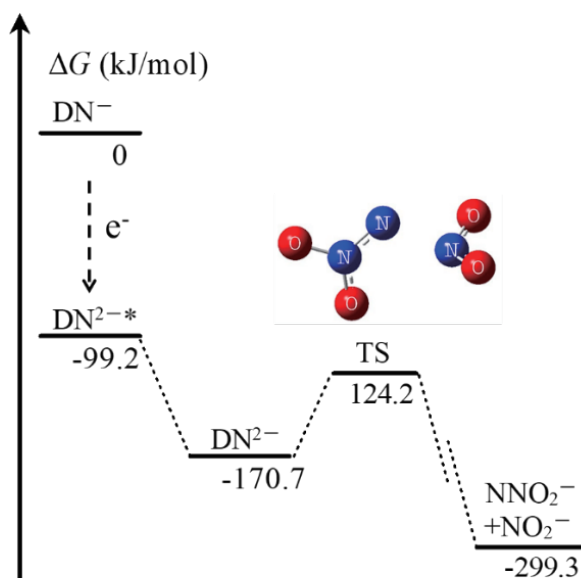
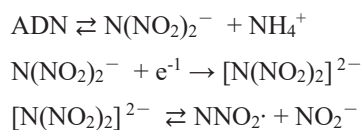
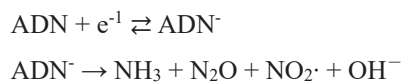


Figure 2. ジニトラミド酸($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, DN^-)の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線

Figure 2 は ADN 分子の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線である。ADN はいくつかの配座異性体が存在するが、今回は代表的な一つ($\text{NH}_4\text{-ON}(\text{O})\text{NNO}_2$)を例に考察する。ジニトラミド酸と同様に還元励起された ADN^{2-*} の安定化エネルギーは、基底状態の ADN^- の分解エネルギーよりも大きく、分解反応は多量の発熱反応である。すなわち、還元された ADN は速やかに不可逆的に分解する(Scheme 2)ことが予想できる。

Scheme 2.



Scheme 1 および Scheme 2 より ADN は電解によって反応性の高いラジカル種(OH や NO_2)を生成することが予測された。これらラジカル種、特に NO_2 と反応性が高い化合物を ADN に添加することによっ

て、電解によって速やかに後続反応を促進させられることが予測できる。

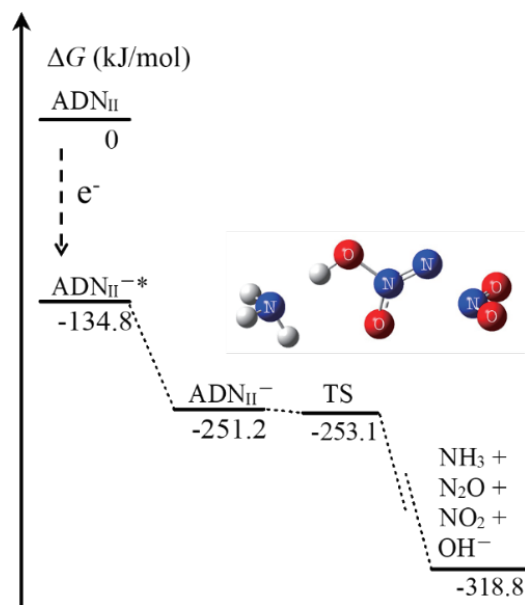


Figure 3. ADN の電解反応に関するポテンシャルエネルギー曲線

3.2 詳細反応シミュレーションを用いた ADN/HN(イオン)液体の分解挙動シミュレーション

ヒドラジンおよびその誘導体類は、四酸化二窒素(N_2O_4)との混合により自着火(Hypergolic)することが知られており、2 液式推進剤の代表的な組成である。その自着火メカニズムは、ヒドラジン分子中の水素を、四酸化二窒素の分解によって生成する NO_2 が次々と引き抜くことによって、ヒドラジンから化学的に安定な窒素が生成し、それに伴い多量の反応熱が放出されることによる[14]。すなわちヒドラジンは NO_2 によって容易に攻撃されることを意味する。 NO_2 は ADN の代表的な初期分解生成物であり(電解による生成物でもある)、これによって攻撃を受けやすい物質を混合することで ADN 系イオン液体の反応性を調節できることがわかっている[15]。

以上のことを踏まえて、我々は ADN と硝酸ヒドラジン(HN)の混合溶液に着目し、その分解挙動に関する詳細反応シミュレーションを行った。YNU-L2.1 model は ADN の熱分解をよく再現することが既に示されており[9]、信頼性の高いシミュレーションが可能と考えられる。Figure 4 は ADN/HN 混合溶液を 10 K/min で昇温した際の熱流束をシミュレーションした結果である。約 410 K において鋭い発熱ピーク(約 650 W/g)をもつことがわかる。ADN の熱流束形状と比較するとその発熱速度の大きさがよくわかる。反応経路を解析した結果、Scheme 3 に示す一連の反応が進行していることがわかった。ADN の分解で生じた NO_2 がヒドラジンを攻撃し、HONO を生成する。HONO は ADN の分解生成物であり硝酸ヒドラジンの酸塩基解離物である HNO_3 と速やかに反応し *trans*-ONONO₂ を生成する。*trans*-ONONO₂ は熱分解して 2 つの NO_2 を生成し、 NO_2 が増殖する(NO_2 をラジカル担体とする連鎖分岐反応)。生成した NO_2 は次々とヒドラジンを攻撃し、化学的に安定な窒素まで反応が進行し、多量の熱が放出される。 $(\text{N}_2\text{H}_4(\text{L}) + 4\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + \text{HONO}(\text{g}) + 503.83 \text{ kJ})$

量子化学計算より電解によって ADN は NO_2 を生成することが予測された。本シミュレーションにより ADN/HN の熱分解過程において NO_2 がヒドラジンを攻撃しつつ、連鎖分岐反応によって増殖することが示された。以上を総合すると、ADN/HN 混合溶液は電解によって、速やかに着火へ誘導できる可能

性があると考えられる．なお硝酸ヒドラジン中のヒドラジンは毒性があるが，イオン液体化させることで揮発性を抑えられ，比較的に安全に取り扱えると考えられる．

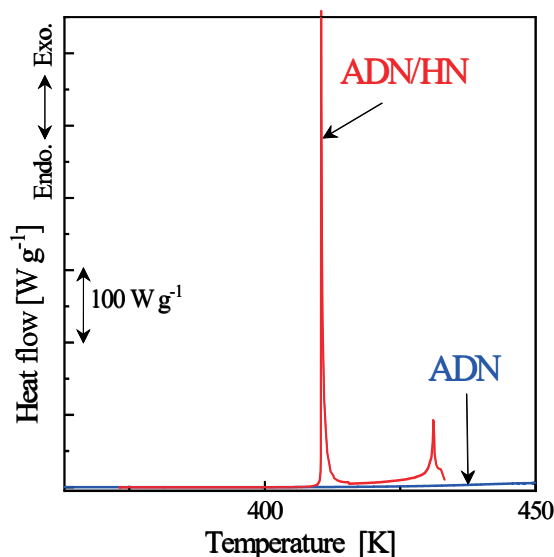
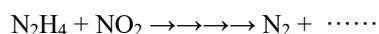
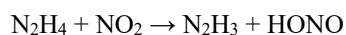
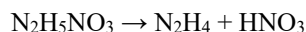


Figure 4. ADN/HN の熱分解挙動(昇温速度 10K/min)

Scheme 3.



4. まとめ

ADN 系 EILPs の実用に向けて，高安定性のイオン液体を確実に着火させる方法を確立する必要がある．その着火方法の有力候補として光反応や電解を利用した方式への期待を述べた．その上で，ADN の電解着火の実現性を検討するために，量子化学計算を用いた ADN の電解反応経路検討および ADN/硝酸ヒドラジン混合系の詳細反応シミュレーションを用いた反応解析を行った．ADN は電氣的に還元されることによって速やかに，かつ不可逆的に分解し，その過程で NO_2 等のラジカルを生成する．ADN/硝酸ヒドラジン混合系の熱分解シミュレーションより，ADN の初期分解物である NO_2 がヒドラジンを攻撃することで，急速に発熱分解することがわかった．以上より，ADN/硝酸ヒドラジン系イオン液体を調整することで，電解によって NO_2 を生成させ，その NO_2 をラジカル担体とした着火反応が誘起できると期待できる．ADN と硝酸ヒドラジン系化合物から構成されるイオン液体に関するさらなる研究が必要である．

参考文献

- 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 (2017), pp.33-39.
- 2) 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 野田賢, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤およびレーザー一点火を用いた次世代スラスタの研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-18-006 (2018), pp.1-10.
- 3) K. Shiota, H. M. Itakura, Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, and A. Miyake, Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Technol. Energ. Mater.* 79 (2018) pp.137-141.
- 4) 伊東山登, 羽生宏人, ADN を基剤とした非溶媒系イオン液体のパルスレーザー一点火検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR16-006 (2017), pp. 21-29.
- 5) N. Itouyama and H. Habu, Investigating for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser *Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science*, 2017-a-34 (2017).
- 6) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, H. P. Hratchian et al. Gaussian 16, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2016)
- 7) J. D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) pp.6615-6620.
- 8) A. V. Marenich, J. C. Cramer, D. G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of The Solvent Defined by The Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113 (2009) pp.6378-6396.
- 9) I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained From Electronic Model Chemistries. *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) pp.2872-2887.
- 10) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) pp.084108.
- 11) Y. Izato, A. Miyake, Detailed kinetic model for ammonium dinitramide decomposition, *Combust. Flame*, 198 (2018) 222-229.
- 12) 伊里友一朗, 三宅淳巳, ヒドラジン/四酸化二窒素の液相反応における詳細反応モデル, 第 56 回燃焼シンポジウム講演予稿集, P128 (2017) 大阪.
- 13) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, K. V. Puduppakkam, CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).
- 14) Y. Daimon, H. Terashima, and M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ Gas Mixtures, *J. Propul. Power*, 30 (2014) pp.707-716.
- 15) K. Shiota, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Reactivity analysis of ammonium dinitramide binary mixtures based on ab initio calculations and thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* online first (2019) DOI: 10.1007/s10973-019-08557-2.