

導電性を有するイオン液体推進薬の電氣的点火についての研究

伊東山 登^{*1}, 羽生 宏人^{*2}

Research of Conductive Ionic Liquid Propellant with Electric Ignition

Noboru Itouyama^{*1}, Hiroto Habu^{*2}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN)-based ionic liquid is possible to substrate hydrazine, it is conventional liquid propellant. In considering the construction of propulsion system, it is important how to ignite this propellant. In case of conventional ignition, there are energy loss on the energy conversion and it is demerit. In this study, we focused on ionic conductivity and evaluated the possibility of electric ignition with direct electricity input to propellant from battery. As the result, we measured the combustion of ADN-based ionic propellant with CuO and pressure profile.

Keywords : Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Ammonium Dinitramide, Electric ignition

概 要

アンモニウムジニトラミド (ADN) を基剤とした 3 成分系のイオン液体 (以下 ADN 系イオン液体) はヒドラジン代替の高性能低毒性推進剤として期待されている。この推進薬をいかに点火するかが最終的なシステム構成を考える上で重要であり、従来の着火方式ではエネルギー変換時に発生するエネルギーロスが課題である。そこで本研究ではイオン液体の特徴であるイオン伝導性に着目し、イオン液体推進剤に直接電気を印加することで着火させる電氣的点火の可能性を評価するとともにイオン液体推進剤の電氣的特性を調査した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0006

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

*¹ 東京大学工学系研究科化学システム工学専攻
(Graduate School of Chemical System Engineering, University of Tokyo)

*² 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. はじめに

近年、液体推進薬は低毒性や高密度高比推力化などが求められている。これらの研究はすべてがロケットエンジンや人工衛星の高い運用性担保、低コスト・高性能化に寄与する。これらの背景を踏まえ、高エネルギー物質研究会では ADN 系イオン液体推進薬の研究を進めてきた¹⁻³⁾。ADN 系イオン液体推進薬は従来の液体推進薬に比べ高密度比推力化を達成している (Table 1)。イオン液体は様々な特徴を持っており^{4,5)}、その一つが極低揮発性である。これにより従来の推進薬と比べて貯蔵性に優れるという利点を有する。

Table 1 各物性値まとめ

	Hydrazine	ADN-ELIPs(442)	ADN-ELIPs(631)
Density[g/cc] @20°C	1.0	1.5	1.5
Freezing Point [°C]	1.4	0	25
Specific Impulse [s]*	233	250	285
Adiabatic Flame Temperature [K]*	871	1986	2640
Toxicity	LD50 Oral [mg/kg]	60	-
	LD50 Transdermal [mg/kg]	91	-

*Calculation Condition : $P_c = 0.7$ [MPa], $A_e/A_t = 50$

この ADN 系イオン液体推進薬をいかに点火させるかがその先の推進システムを考える上で重要となる。従来の点火システムとしては触媒着火⁶⁻⁸⁾、ヒーター着火などがある。システムの複雑さやサイズにも影響されるが、限られた電力で実施するミッション内で点火時のエネルギーロスがあることは芳しくない。例えば触媒着火の場合、電池（電気エネルギー）⇒ ヒーター（熱エネルギー）⇒ 触媒（熱エネルギー）⇒ 反応（化学エネルギー）の複数のステップを経る流れでエネルギーが輸送される。電気エネルギーから熱エネルギーの転換、ヒーターから触媒の伝熱といった過程で発生するエネルギー失活は避けられない。そこで本研究ではイオン液体の特徴である電気伝導性に着目した。こういった背景よりイオン液体は近年電池への応用が期待されている⁹⁾。元のエネルギー源は電池由来の電気エネルギーであるため、これをそのまま推進薬に印加することでエネルギー輸送時のステップを最小化することでエネルギーロスを最小限することが可能となる。点火の可能性としても、電気の印加によりイオン液体自身が電気分解することやイオン液体自身にジュール熱を発生させることで分解や着火を実現させることが期待できる。しかし、導電性を始めとする ADN 系イオン液体推進薬の電気的特性などの報告はなく、電氣的点火についても未だ報告はない。本研究ではスタートアップとして ADN 系イオン液体推進薬液滴を対象とした電氣的点火の検討と推進薬の電気的特性の評価を行った。

2. 電氣的点火の検討と推進薬の電氣的特性の評価

2.1 電圧印加試験

2.1.1 実験方法

外径 30 [mm], 内径 20 [mm], 厚み 1 [mm] のアルミリングにニクロム線 0.2 [mm] を 2 本 90 度の位置で先端を 1[mm] 程度間隔を開け固定し試料懸垂台とした. この台のニクロム線先に ADN:モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN):尿素 = 4 : 4 : 2 組成推進薬 2 [μL] を懸垂させ, 40×40×40 [mm] の密閉セル内に固定した. 密閉セルの雰囲気は空気, 初期圧力は 101.3 [kPa], 初期温度は 23℃ とした. 点火は直流電源を用いた. 圧力測定は XT-140 (Kulite Co. Ltd.) と増幅アンプ AM32 (株ユニパルス) を使用し, 記録は NR-600 (10 [μs] サンプルング, 株キーエンス) にて行った.

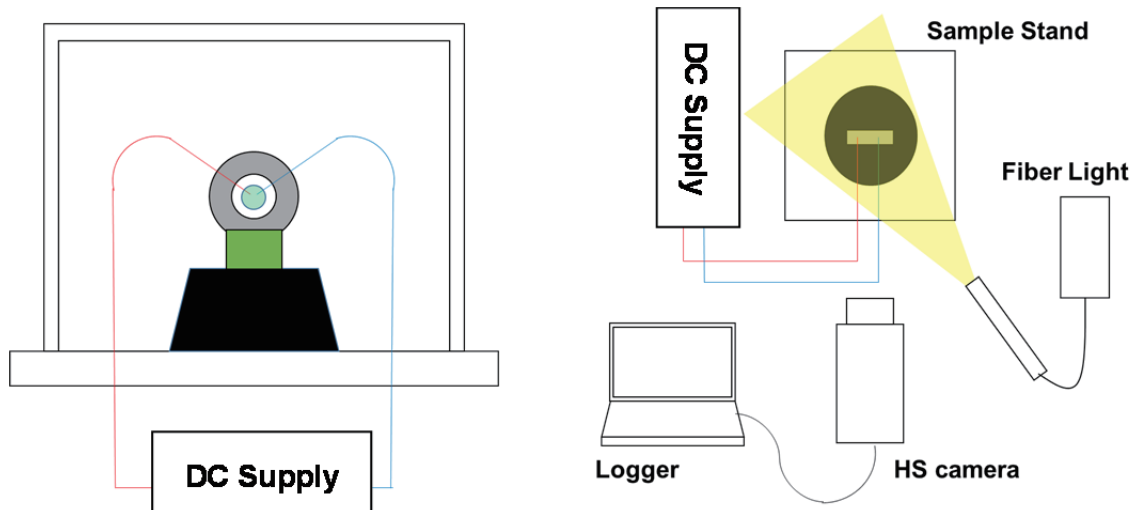


Fig. 1 実験装置図

実験時は液滴の振舞いを取得するため, 高速度カメラ測定を実施した. 高速度カメラは FASTCAM Mini AX200 (1000 [fps], shutter speed : 1/10000 [s], 株フォトロン) を使用した.

2.1.2 実験結果

まず印加する電圧値に対する効果を観察した. 電圧印加時間を $t = 0$ [s] とし, 各電圧 (10 [V], 20 [V], 30 [V]) における振舞いを Fig. 2 に示す.

10 [V] 印加の場合, バブルの形成と消失を繰り返しながらガス化していく様子が観察された. このバブル形成と消失の繰り返し周波数は徐々に増加していき, ある領域を超えた瞬間一気に全体がガス化した. この時, 電極はプラスマイナスどちらにも残渣らしきものが見られる. しかし, 発炎や輝炎は確認されなかった. 次に 20 [V] 印加を行った. 10 [V] 印加の場合と同様, 電圧印加とともにバブルを伴いながらガスが発生するのを確認した. ただしこの条件では完全なガス化にはいたらず, 1.35 [s] 付近でバブルの破泡により懸垂させ

た液滴が前方に飛散する形で終わった．続いて 30 [V] の印加では印加後 0.1 [s] で液滴が＋方向の電極に移動し，現象が停止する結果となった．そこで電圧印加を止めたところ，液滴は一方向に戻るという動きが観測された．(Fig. 3) 電圧印加の ON/OFF を繰り返しながら反応の変化を確認したところ，最終的には液滴が＋方向に移動したままとなった．

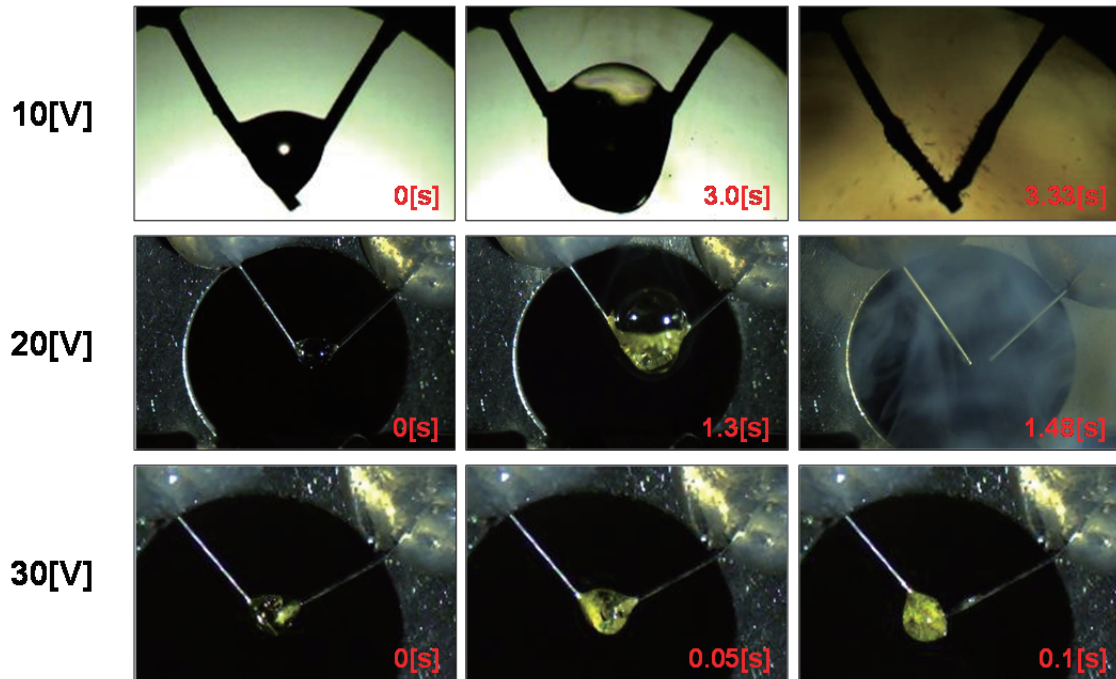


Fig. 2 各電圧における液滴の振舞い

まとめると，印加する電圧値を変えることでその影響を調査したが，いずれの場合も着火らしき現象は見られずガス化に留まるのみであった．ガス化に着目すると電圧値を上昇させると反応の進行速度は急激に上がるため電圧値の効果は高いと言える．一方で，ある程度高い電圧を印加してしまうとバブル破泡を始め物理的な効果で飛散してしまい，十分な測定が出来なかった．

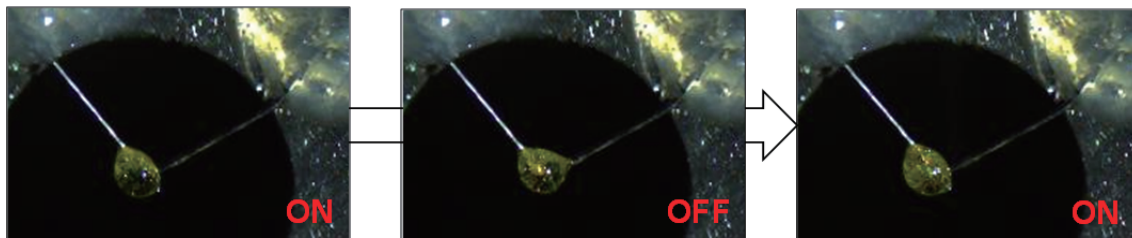


Fig. 3 DC30[V] 印加 ON/OFF による液滴の振舞い変化

2.1.3 点火機構の予測と方針

2.1.2 で観測された液滴振舞いを基に電圧印加による点火機構を考えると大きく2つの可能性が挙げられる。一つが電気分解によるもの、一つがジュール熱によるものである。電気分解の場合、陽極陰極において電荷移動が行われることで対象物質の化学反応、つまりは酸化還元反応が発生する。本イオン液体推進薬においても鍵となる反応を電氣的に活性化させ分解させることで全体の反応を促進させることが期待できる。同じようにある抵抗の物体に定常電流を一定時間流すことで発生するジュール熱がイオン液体推進薬の分解に必要な熱量を十分に担保出来る場合、これは熱分解と同等の反応であるため分解さらには燃焼の期待が出来る。しかし、現状の結果だけではどちらが本研究の機構に適合するかを考えるのは難しい。

ここでそれぞれの機構において電圧や電流の大きさが反応にどう寄与するのかを考える。まず電気分解については最も基礎的なものであるネルンストの式¹⁰⁾で考察する。ネルンストの式は電池の電極電位 E について述べた式であるが、電池反応の逆にあたる電気分解における必要電圧の導出も可能とする。以下に酸化還元におけるネルンストの式を示す。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a[Ox]}{a[Red]} \quad (1)$$

E^0 は標準電極電位、 R は気体定数、 T は温度、 n は電子数、 F はファラデー定数、 a は各側の活量を指す。この式を 298 [K] 条件で簡略化した式があり、

$$E = E^0 + \frac{0.0592V}{n} \ln \frac{a[Ox]}{a[Red]} \quad (2)$$

と電圧を加味した式となる。

次にジュール熱による効果を考えていく。抵抗 $R[\Omega]$ の物体に定常電流 $I[A]$ を $t[s]$ 流す場合に発生するジュール熱は、

$$Q = RI^2t = EIt = \frac{E^2}{R}t \quad (3)$$

となる。いずれも共通して言えるのは、電圧が一定の場合電流が流れやすい方が電気分解的にもジュール熱的にも獲得できる利得は大きいということである。ここで必要になるのがイオン液体の電氣的特性である。これらについての研究は未だ報告例が無く、検討の余地がある。電氣的特性の中でも特に必要なのが導電率である。よって次に本イオン液体の導電率を調査することとした。

2.2 導電率測定と点火に向けた添加物による低抵抗化案

電気をどれだけ流すかの指標として導電性がある。導電性の定義は様々だが、この評価は導電率の値で議論することが出来る。導電率測定はいくらか方法が存在するが、どれも多量の試料が必要となり、本イオン液体推進薬を測定することが難しい。そこで電気をどれだけ流すかという導電性ではなく、電気をどれだけ流しにくいかに着目し

た．導電率 σ と電気抵抗率 ρ には以下の関係式が成り立つ¹¹⁾．

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

ここで示した電気抵抗率 ρ は電気の通しにくさの指標であり，よく知られる電気抵抗 R に測定するターゲットの形状（体積）効果を加味したものになる．この電気抵抗率 ρ は以下の式で表すことが出来る．

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (5)$$

この時， L はターゲット導体長さ， A はターゲット導体断面積を指す．この式を電気抵抗率 ρ について変形すると，

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (6)$$

この電気抵抗率 ρ についての式(6)を式(4)に代入すると，

$$\sigma = \frac{L}{RA} = C \frac{1}{R} \quad \left(C = \frac{L}{A} \right) \quad (7)$$

となり，導電率 σ と電気抵抗 R の関係を書くことが出来る．電気抵抗は温度依存性のあるパラメータであるため，試料形状や体積が一定で且つ一定温度条件の場合，試料の電気抵抗の比較を行うことで，これらの導電性の評価が可能である．

電気抵抗測定法とその原理を Fig. 4 に示す．

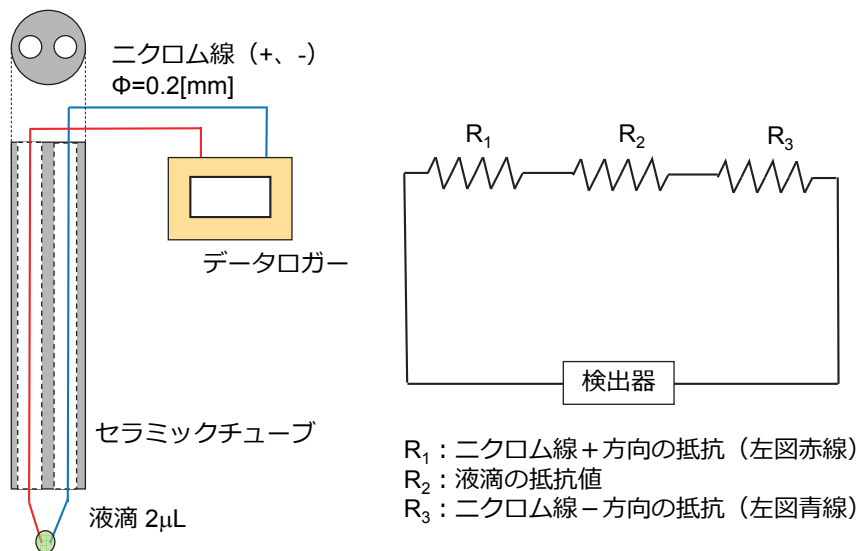


Fig. 4 電気抵抗測定原理と回路図

検出器はKT-2011 (株カイセ) を使用した．検出される電気抵抗値は Fig. 4 の回路図の回路線抵抗を 0 [Ω] と仮定した場合，大きく 3 つの電気抵抗の和と同等になるはずである． R_1 及び R_3 はニクロム線の電気抵抗値であり，それぞれ $R_1=2.53$ [Ω]， $R_3=2.35$ [Ω] となった． R_2 が今回測定したい対象の電気抵抗値になる．そのため，検出器で測定される電気抵抗値

よりニクロム線由来の抵抗値 R_1 , R_3 を差し引いたものが R_2 の値となる。以下に ADN 系イオン液体 4:4:2 の実際の電気抵抗値測定結果を示す。

Table 2 4:4:2 組成の室温における電気抵抗値

抵抗値[$\times 10^6 \Omega$]	51.8	47.4	48.7
-----------------------------	------	------	------

※ $n=3$, $T=297$ [K], 試料体積 $V=2$ [μL]

R_1 , R_3 に比べ推進薬液滴の抵抗値は非常に大きいため、本実験系では R_1 と R_3 は無視することが出来る。

ここで 2.4 の各機構における式を抵抗値に関する式に変換する。電子数 n は電流 I に関連を持つ変数であり、電流は電荷がどの程度流れているかを指すため、

$$I = e \times n \quad (8)$$

と書き表すことができる。これとオームの法則を基に式(2)を書き換えると、

$$E = E^0 + \frac{0.0592R}{e} \ln \frac{a[\text{Ox}]}{a[\text{Red}]} \quad (2')$$

となる。この式より抵抗値の増加は必要電位の上昇に繋がるため、容易な分解ないしは点火を行うには抵抗値 R は低いほうが良い。

同様にジュール熱に関する式についても式(3)の通りオームの法則を用いて変形するといくらかの形に展開できる。

$$Q = EIt = RI^2t = \frac{E^2}{R}t \quad (3)$$

本実験では電圧一定であるため、印加時間を一定とすると抵抗値が低いほど発生するジュール熱は大きくなる。これらの式から分かる通り、どちらの機構にせよ抵抗値の低下は反応の加速に繋がると期待できる。そこで触媒として、導電性付加剤としてよく使用されるカーボンブラック (CB)¹²⁾、また ADN の分解触媒として報告されており¹³⁻¹⁵⁾ 金属成分を有する CuO を選定、これらを外割 5parts 加えた試料を作成し同様の抵抗値測定 ($n = 3$) を行った。結果を Fig. 5 に示す。CB 及び CuO の添加によりイオン液体推進薬の抵抗値を抵抗させることができた。これにより分解速度の改善や点火の可能性が期待できる。次にこれらの触媒加味のイオン液体推進薬の電圧印加点火試験を行った。

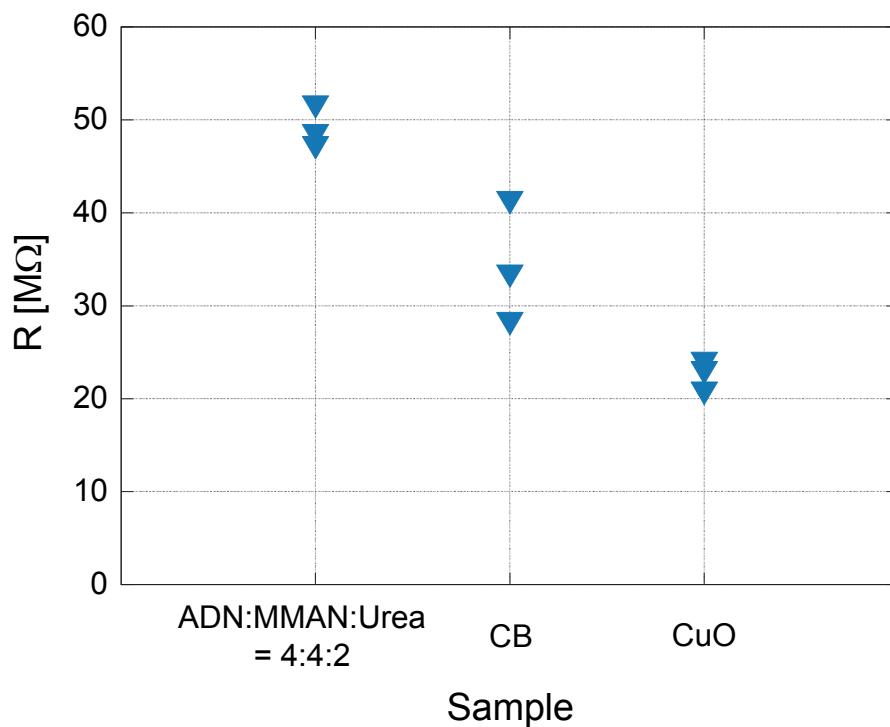


Fig. 5 各組成の室温における電気抵抗値

2.3 触媒点火による点火の可否評価

2.2の実験より印加電圧が高すぎると反応完結に至るまでに飛散してしまう恐れがあった。そこで本実験では印加電圧は10 [V] に設定した。CB 及び CuO を添加した推進薬液滴の振舞いを Fig. 6 にまとめる。

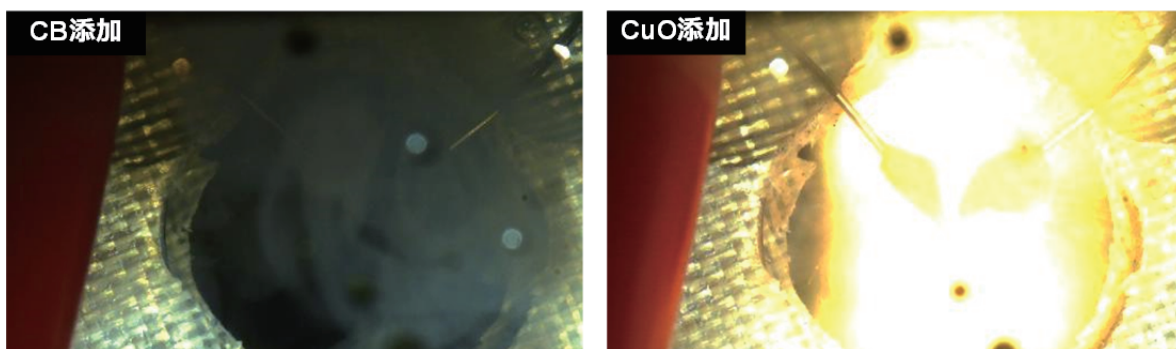


Fig. 6 10 [V] 印加条件における CB 添加及び CuO 添加イオン液体液滴の振舞い

CB 添加のものでは 4 : 4 : 2 組成の電圧印加試験と同じくガス分解のみが確認された。一方で CuO 添加の推進薬液滴は途中までの分解過程は 4 : 4 : 2 やカーボンブラック添加のものと変わらないが、最終的な分解の段階で輝炎と燃焼音を確認することが出来た。目視においてガス化発生が加速した地点を x-mark = 0 とした圧力変化を以下に示す。

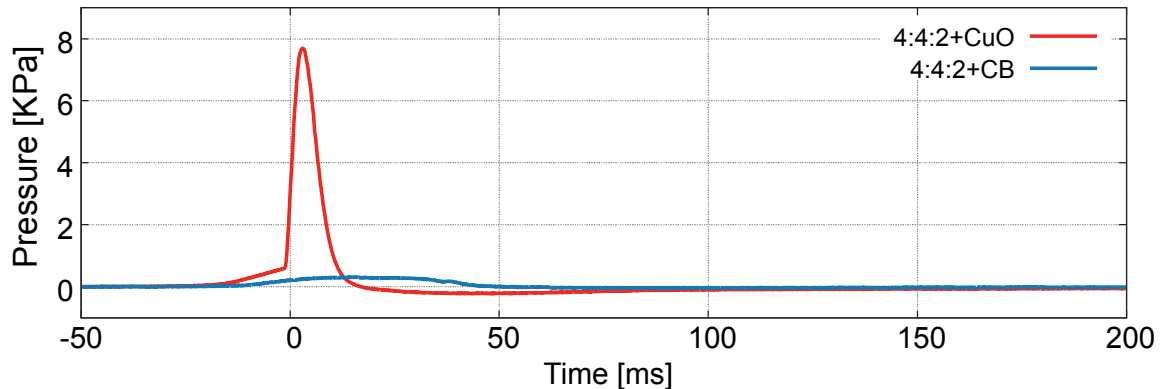


Fig. 7 各組成における圧力プロファイル

急激な圧力上昇より CuO 添加推進薬では着火に至っていることが分かる。これらより CuO 添加推進薬液滴においてでは DC10 [V] を印加することで着火させることが可能であるといえる。カーボンブラック添加ではイオン液体の分解の後、電極に付着した残渣が発火する現象が見られた。そのためカーボンブラックの添加においても推進薬に対する分散性や粒子径などを制御することによりカーボンブラックが着火源として使用できる可能性がある。以上、抵抗値の低減による着火の可能性評価を行った。その結果、CuO の添加が効果的であった。現状では定量的な議論に至っておらず電流値測定や抵抗値の経時変化測定などを行い、着火の有無に寄与する現象の把握が必須である。また、本実験は空气中 1 気圧で行っているため、他の圧力域や不活性ガス中における振舞の把握が今後の課題となる。

3. まとめと今後の展望

イオン液体の特性の一つである電気伝導性を利用した点火法の可能性評価として数パターンの電圧を印加することで液滴の挙動観察を行った結果、ガス化は確認されたが点火らしき現象は見られなかった。電気的な点火に向けた電気的特性として電気抵抗測定を実施した。考えられる反応機構とその電圧・抵抗値依存性を議論し、導電性の向上や分解触媒効果としてカーボンブラック、CuO を添加剤として加えた推進薬の電圧印加試験を行った。その結果、CuO 添加推進薬において輝炎と燃焼音を観測することが出来た。

今後は他物質との抵抗値比較より電気的特性を客観的に評価するとともに、電圧印加による着火の機構やその応用性の評価を行っていく予定である。

謝辞

本研究は(株)カーリットホールディングス 高橋拓也様のご協力・助言を頂きました。この場を借りて謝意を示させていただきます。

参考文献

- 1) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR15-005 (2015), pp.1-10.
- 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-RR15-004 (2016), pp.1-8.
- 3) 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 年度秋季研究発表会 (2016), No.5.
- 4) 酒井俊人, 臼井政利, 山田好美, イオン性液体, 住友化学 2003-II (2003), pp.26-34.
- 5) Hajime Matsumoto, Naohiro Terasawa, Tatsuya Umecky, Seiji Tsuzuki, Hikari Sakaebe, Kinji Asaka and Kuniaki Tatsumi, Low Melting and Electrochemically Stable Ionic Liquids Based on Asymmetric Fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide, Chemistry Letters, 37-10 (2008), pp.1020-1021.
- 6) K. Anflo, S. Moore and P. King, Expanding the ADN-based Monopropellant Thruster Family, 23th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellite (2009), SSC09-II-4.
- 7) K. Neft, P. King, K. Anflo and R. Mollerberg, High Performance Green Propellant for Satellite Applications, 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit (2009), AIAA2009-4878.
- 8) R. Amrousse, T. Katsumi, N. Itouyama, N. Azuma, H. Kagawa, K. Hatai and K. Hori, New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: Thermal decomposition and possible thruster applications, 162-2 (2015), pp.2686-2692.
- 9) A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, Journal of Power Sources, 194 (2009), pp.601-609.
- 10) R. A. Day, Jr. and A. L. Underwood, Quantitative analysts 4th edition, Prentice-Hall, Inc. (1982).
- 11) K. Yamada, Measurement of Electric Conductivity Using Complex Impedance Method, Journal of the Society of Inorganic Materials, 14 (2007), pp.171-176.
- 12) 丹羽利夫, 一色節也, 導電性ポリマー, 48 (1975), pp.409-422.
- 13) P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko and E. N. Volkov, “Combustion of Ammonium Dinitramide /Polycaprolactone Propellants”, Proceedings of the Combustion Institute, 29 (2002), pp.2955-2961.
- 14) H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu and A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide ADN copper (II) oxide, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 121-1 (2015), pp.319-326.
- 15) K. Fujisato, H. Habu, A. Miyake, K. Hori and A. B. Vorozhtsov, Role of Additives in the Combustion of AmmoniumDinitramide, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 39-4 (2014), pp.518-525.