

電解着火システムの開発に向けたアンモニウムジニトラミドの 電解反応解析

松下 和樹^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 伊里 友一朗^{*1}, 羽生 宏人^{*2,3}, 三宅 淳巳^{*2}

Electrochemical analysis for electrolytic reaction of ammonium dinitramide toward the development of electrolytic ignition system

MATSUSHITA Kazuki^{*1}, SHIOTA Kento^{*2}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2},
HABU Hiroto ^{*2,3}, MIYAKE Atsumi^{*2}

ABSTRACT

Our group has researched energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on ammonium dinitramide (ADN) as the common monopropellants. EILPs based on ADN are eutectic mixtures of ADN. They have the advantages of high specific impulse, low melting point and low toxicity as compared to hydrazine. On the other hand, they have high viscosity and low vapor pressure. Consequently, it is difficult to spray liquid and ignitable gases for combustion. Therefore, we investigated electrolytic ignition as an alternate ignition method. Electrolytic ignition electrolyzes propellants and causes the decomposed gases to react spontaneously. The aim of this study is to analyze electrolysis system for EILPs based on ADN by using cyclic voltammetry, spectroscopy and electric analysis. The result supported the possibility of electrolysis in the range of reduction and contribute to the development for electrolytic ignition.

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

概 要

我々の研究グループでは、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤として、共融現象を利用したイオン液体系推進剤(ADN系 EILPs)の研究を行ってきた。ADN系 EILPsは高比推力、低融点、低毒性である一方で、低蒸気圧による難着火性が課題となる。そこで、新規着火手法として電解着火に着目した。電解着火は推進剤を電気分解させ、生成したガスに反応を誘起させ燃焼させる着火手法である。本研究は ADN 系 EILPs の主剤である ADN の電解反応解析を目的とし、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定および分光-電気化学同時測定を実施した。その結果、還元域において ADN の電解可能性を明らかにし、電解着火の実現に資する知見が得られた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0006

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

^{*1} 横浜国立大学大学院 環境情報学府・環境情報研究院
(Graduate School 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)

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. はじめに

現行のスラスタ用推進剤であるヒドラジン系一液式推進剤の代替として、ADN を主剤とした高エネルギーイオン液体推進剤(ADN 系 EILPs)が期待される。ADN 系 EILPs は高エネルギー密度、低融点、低毒性であり、構成成分や組成に応じて推進剤の融点や比推力等のデザインが可能である^{1,2)}。一方で、低蒸気圧による難着火性が課題であり、推進剤の着火に必要な可燃性ガスが容易に発生しない。また、イオン液体は熱安定性が高く、分解や反応には多量のエネルギーが必要である。これらの課題解決には加熱以外の着火方式が望まれる。

本研究では ADN 系 EILPs の新規着火手法として電解着火に着目した。電解着火は図 1 のように推進剤を電気分解させ、生成したガスに反応を誘起させ燃焼させる着火手法である。電解着火させるためには、推進剤の電気化学特性および生成物等を把握する必要がある。

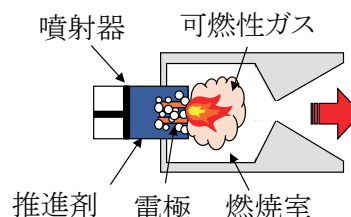


図 1 電解着火のイメージ

既往研究³⁻⁶⁾では、硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)水溶液を電気分解によりガス化させる研究が報告されている。一方で電解着火にまで至った例はなく、電解着火しない原因として水が HAN の電気分解の進行を阻害するためだと考えられる。なぜなら、水の電解反応により生成した H^+ が HAN に寄与することで、HAN の電解反応が開始するからである。そこで、本研究は ADN 系 EILPs のような非水溶液を対象とした電解着火に着目した。ADN 系 EILPs を対象にした電解着火を成功させるためには、全体の反応を支配する ADN の電解反応を把握する必要がある。本研究では ADN 系 EILPs の主剤である ADN の電解反応解析を目的とし、初めにサイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、ADN の電気化学特性を取得した。次に、CV 測定から取得した電気化学特性において、分光-電気化学同時測定を行い、ADN の電解可能性を把握した。

2. 実験方法

2.1 ADN の電気化学特性の取得

本実験では電気化学特性の一つである酸化還元電位の取得のため、CV 測定を実施した。電気化学アナライザーはビー・エー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルトを使用し、作用電極として白金電極(ϕ 6 mm)、カウンター電極として白金電極(ϕ 0.5 mm, 高さ 57 mm)、参照電極として Ag/Ag⁺電極を組み合わせた三電極方式を取った。図 2 に CV 測定実験の概要図を示す。試料は細谷火工製の ADN と富士フィルム和光純薬社製のジメチルスルホキシド(DMSO)により調製した 2 mM ADN 溶液を使用した。試料をサンプルバイアルに約 3 mL 投入し、サンプルバイアル内の測定雰囲気 Ar, 初期温度を 21 °C とした。測定範囲は -2.5 V ~ -1.5 V, 電位の走査速度は 50 mV s⁻¹ と設定し、正の電流方向を還元電流とした。

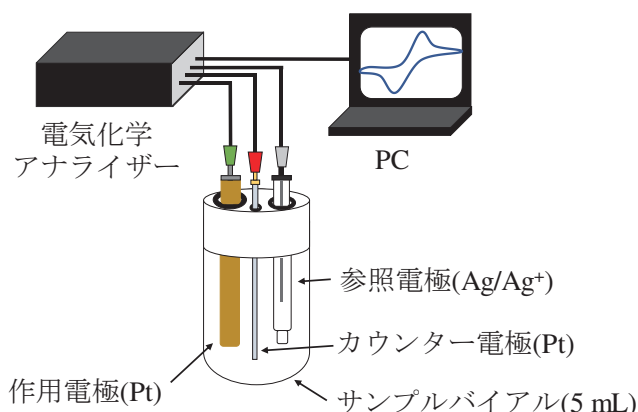


図 2 CV 測定の実験装置図

2.2 ADN の電解反応解析

本実験では ADN の電解反応を解析するため、分光-電気化学測定の一つであるアンペロメトリー測定および紫外可視分光分析を実施した。電気化学アナライザーは項 2.1 と同様にビー・イー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルト、紫外可視分光分析はビー・イー・エス社製の SEC2020 スペクトロメーターシステムを使用した。また、作用電極として 80 メッシュの白金電極(縦 6 mm, 横 8 mm), カウンター電極として白金電極(ϕ 0.5 mm, 高さ 57 mm), 参照電極として Ag/Ag⁺電極を組み合わせた三電極方式を取った。図 3 にアンペロメトリー測定および紫外可視分光分析の概要図を示す。試料は項 2.1 と同様に 2 mM ADN 溶液を使用し、光路長 1.0 mm の石英セルへ投入した。測定電位は CV 結果により取得した電位とし、測定時間は 20 分間、測定間隔は 1 秒とした。また積算時間は 100 ms, 測定波長域は 200 ~ 600 nm とし、石英セル内の雰囲気は Ar, 初期温度は 21 °C とした。

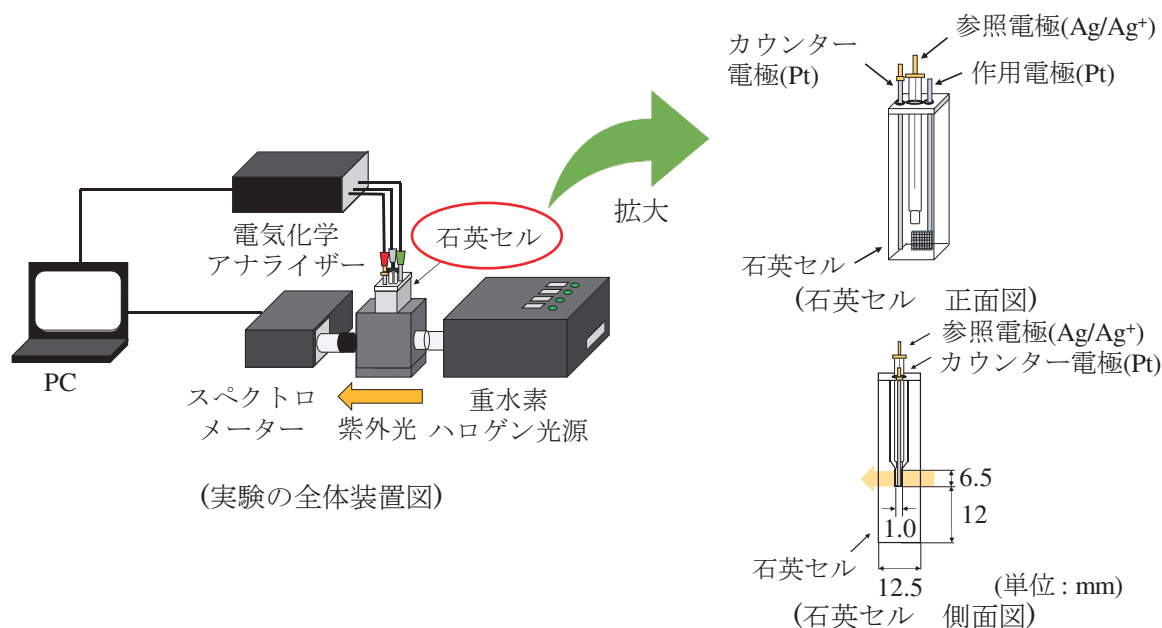


図 3 アンペロメトリー測定および紫外可視分光分析の実験装置図

3. 結果・考察

3.1 ADN の電気化学特性の取得

走査速度 50, 100 mV s^{-1} における 2 mM ADN 溶液と 50 mV s^{-1} における DMSO の CV 結果を図 4 に示す. +1.5 V から -2.5 V へ電位を走査した際, DMSO は酸化還元ピークが観測されなかったのに対し, 2 mM ADN 溶液は -1.0 V に 1 つの酸化ピークおよび -0.7 V, -1.6 V に 2 つの還元ピークが観測された. この結果から, 電極表面において DMSO は電子移動による酸化還元反応に関与せず, ADN のみに由来する 2 種類の還元反応および 1 種類の酸化反応が起きていることが分かった. また, 電位走査速度を 100 mV s^{-1} へ上げた際, 50 mV s^{-1} における -0.7 V と -1.6 V の還元ピークは負の電位方向, -1.0 V の酸化ピークは正の電位方向へ移動したことから, ADN の電解反応は電極表面における電荷移動速度よりも電極表面から溶液バルクへ移動する物質輸送速度の方が速くなり, 非可逆的に反応が進行することが示唆された.

3.2 ADN の電解反応解析

CV 測定により得られた中で電流ピークが最も大きな -1.6 V において, 定電位分解を行った際の紫外スペクトルを図 5 に示す. 紫外可視分光分析の結果, 2 mM ADN 溶液吸収スペクトルは 284 nm と 340 nm において観測された. 284 nm の吸収スペクトルに関しては, 既往報告⁷⁾より ADN に由来する吸収であると推測される. -1.6 V において 284 nm の吸光度が減少した結果から, 電極表面上で ADN 量が減少し, ADN は -1.6 V において分解することが示唆された.

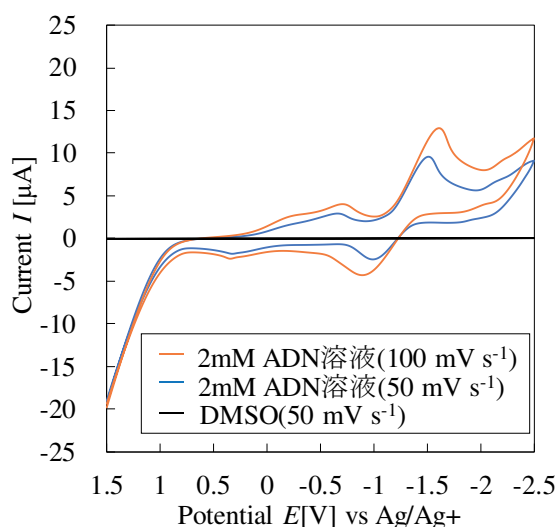


図 4 2 mM ADN 溶液の CV 曲線

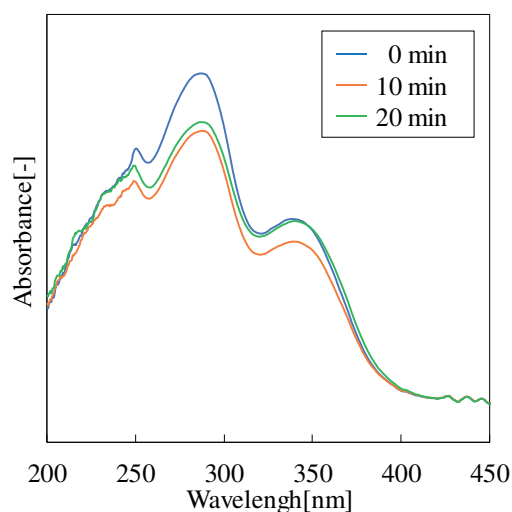
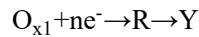


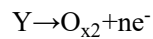
図 5 ADN 溶液の紫外スペクトル(-1.6 V)

以上の得られた情報から、還元域および酸化域における ADN の電解反応を整理する。まず還元域の-0.7 V および-1.6 V に関して ADN は非可逆的に後続反応をし、かつ-1.6 V において ADN が分解すると示唆されたことから、-0.7 V において ADN の酸化体 O_{x1} が電子 ne^- を授受して還元体 R となり、-1.6 V において還元体 R が分解物 Y へ分解することが予想される。また、既往研究⁸⁾より ADN 分子やジニトラミドイオン($N(NO_2)_2^-$, DN^-)の電解反応が還元域で起こると示唆されたことから、酸化体 O_{x1} は ADN や DN^- 、還元体 R は DN^{2-} や ADN^- である可能性が高い。次に酸化域の-1.0 V に関して、-1.6 V で還元された分解物 Y が電子 ne^- を放出して酸化体 O_{x2} になることが予想される。

[還元域]



[酸化域]



4. まとめと今後の展望

本研究では ADN 系 EILPs の主剤である ADN の電解反応解析を目的とし、ADN の電気化学特性を取得するために CV 測定と分光-電気化学同時測定を実施した。その結果、-1.6 V では ADN に由来する 284 nm の吸光度が減少したため、ADN の分解が起きたことが示唆された。これより、還元域に印加電圧をかけると ADN は分解することが示唆された。今後は ADN の電解前後による化学種の変化や電解後の生成ガス種を特定し、ADN の電解メカニズムを把握すると共に、電解着火させるのに必要な条件を検討する予定である。

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. Energ. Mater.*, 78, (2017), pp.65-70
- 2) Y. Ide, T Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, *Procedia Eng.*, 99, (2015), pp.332-337
- 3) W. S. Chai, J. Chin, K. H. Cheah, K. S. Koh, T. F.W. K. Chik, Calorimetric study on electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) ternary mixtures, *Acta Astronaut.*, Available online 5, (2019), pp.1-15
- 4) P. Khare, V. Yang, H. Meng, G. A. Risha, R. A. Yetter, Thermal and electrolytic decomposition and ignition of HAN-water solutions, *Combust. Sci. Technol.*, 187, (2015), pp.1065-1078
- 5) W. S. Chai, K. H. Cheah, K. S. Koh, J. Chin, T. F. W. K. Chik, Parametric studies of electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) energetic ionic liquid in microreactor using image processing technique, *Chem. Eng. J.*, 296, (2016), pp.19-27
- 6) Y. Yu, M. Li, Y. Zhou, X. Lu, Y. Pan, Study on electrical ignition and micro-explosion properties of HAN-based monopropellant droplet, *Front. Energy Power Eng. China*, 4, (2010), pp.430-435
- 7) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energ. Mater.*, 18, (2000), pp.123-138
- 8) Y. Izato, K. Matsushita, K. Shiota, A. Miyake, How do thermal stable ionic liquid propellants ignite? Electrolysis is a promising candidate, JAXA Research and Development Report, (2020)