

# 分光分析および検知管試験による アンモニウムジニトラミド溶融塩の電解反応解析

松下 和樹<sup>\*1</sup>, 塩田 謙人<sup>\*2</sup>, 伊里 友一朗<sup>\*1,2</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2,3</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*2</sup>

## The Reaction Analysis of Electrolysis for Molten Ammonium Dinitramide by using Spectroscopic Analysis and Detector Tube Test

MATSUSHITA Kazuki<sup>\*1</sup>, SHIOTA Kento<sup>\*2</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*1,2</sup>, HABU Hiroto<sup>\*2,3</sup> and MIYAKE Atsumi<sup>\*2</sup>

**Abstract:** Our group has studied electrolysis ignition as new ignition method for energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on ammonium dinitramide (ADN). Electrolysis ignition causes the decomposed gases to react spontaneously by electrolyzing propellants. This study aims to analyze electrolysis of molten ammonium dinitramide. In the beginning, electrolysis ignition test was conducted to verify the ignition possibility of EILPs based on ADN. Next, spectroscopic analysis and detector tubes were performed to identify the electrolysis products of ADN. The result supported the possibility of electrolysis ignition and revealed that the electrolysis products of ADN were ammonium nitrate, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> because Raman spectrum of 1040 cm<sup>-1</sup>, IR spectra of 1250 cm<sup>-1</sup> and 2200 cm<sup>-1</sup> and the discoloration of the NO<sub>2</sub> detector tube were observed. Our research contributed to the development for electrolysis ignition.

**Keywords:** Energetic ionic liquid propellants, Ammonium dinitramide, Electrolysis, spectroscopic analysis, detector tube

### 1. はじめに

現行のスラスタ用推進剤であるヒドラジン—液式推進剤の代替として、低毒性であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を主成分とした高エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)が注目されている。ADN系EILPsはヒドラジンより高エネルギー密度、低融点、低毒性であり、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<sup>1,2)</sup>。一方で、低蒸気圧による難着火性が課題であり、既存の加熱着火では推進剤の分解や反応に多量の熱エネルギーが必要となる。そこで、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。電解着火とは、液体推進剤を電気分解させ、取得した生成ガスを自発的に燃焼させる着火手法であり、電解により生成ガスの自己着火を誘発させる点で既存の着火手法とは一線を画す。本研究では『二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)とヒドラジン化合物の水素引き抜き反応<sup>3)</sup>』による電解着火を目指す。上記の電解着火の実現には、ADN系EILPsの着火可能性を検証し、かつ主剤であるADNの電解反応を把握する必要がある。

既往研究<sup>4)</sup>では、ADN水溶液の電解反応が提案されている。しかし、ADN水溶液系では水の電解が先に発生し、ADNの電解に関与するため、ADN単体の電解挙動とは異なることが予想される。そこで、本研究はADN溶融塩の電解反応解析を目的とした。本研究では、初めにADN系EILPsの着火可能性を検証するため、電解着火試験を実施した。次に電解着火試験の結果を基に、ADN単体の電解時における生成物を特定するため、分光分析および検知管を実施した。

\* 2020年11月30日受付 (Received November 30, 2020)

<sup>\*1</sup> 横浜国立大学 大学院 環境情報学府・環境情報研究所  
(Graduate School, Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

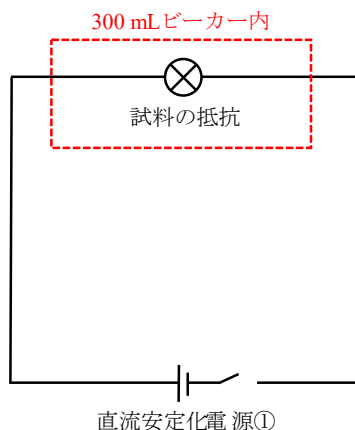
<sup>\*2</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*3</sup> 宇宙航空研究開発機構 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, Japan Aerospace Exploration Agency)

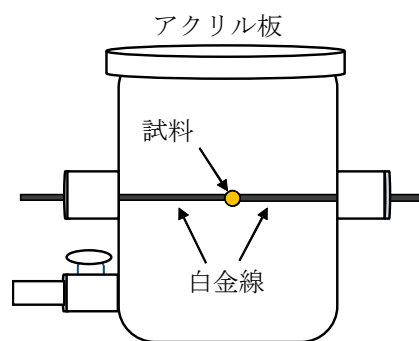
## 2. 実験方法

### 2.1 ADN系EILPsの電解着火試験

試料は細谷火工製の ADN とヒドラジン基を有するヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩 (HEHN) を等モル比で混合させた試料(AH55)を使用した。HEHN は硝酸およびヒドロキシエチルヒドラジンを等モル比で混合させ、約 24 時間減圧濃縮することで合成した。第 1 図 に電解着火装置の回路図を示す。電解着火装置は着火用の電源装置である A&D 社製の直流安定化装置①および試料とケニス社製の白金電極(φ 0.5 mm)の入った 300 mL ビーカーで構成される。第 2 図に 300 mL ビーカー内の構成を示す。本実験は約 2 μL の AH55 試料を白金電極に約 1 mm 間隔で付着させ、空気雰囲気下で 15 V の電圧を印加した。



第 1 図 電解装置の回路

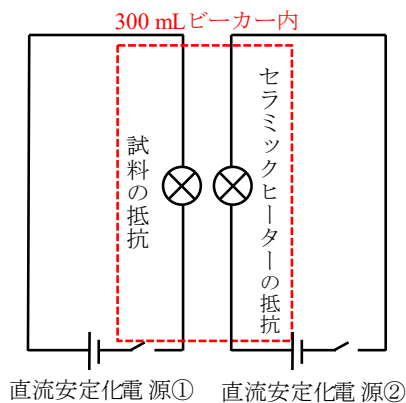


第 2 図 300 mL ビーカー内の構成(電解着火試験)

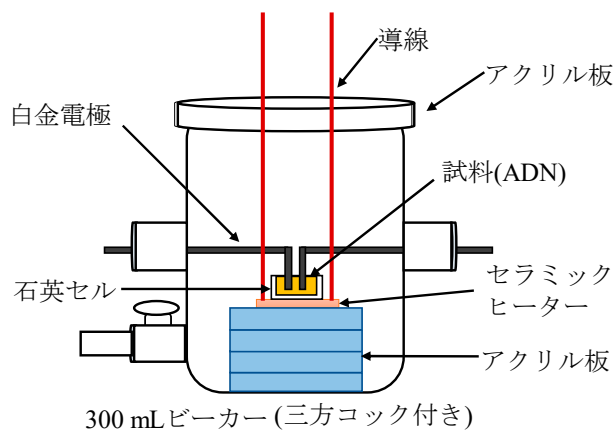
### 2.2 ADN 熔融塩の電解反応解析

試料は細谷火工製の ADN を使用した。第 3 図 に本実験で使用する電解装置の回路図を示す。電解装置は電解用の電源装置である A&D 社製の直流安定化装置①、ADN を融解させるためのヒーター用電源装置である Metrotec 社製の直流安定化装置② および試料とセラミックヒーターの入った 300 mL ビーカーで構成される。第 4 図に 300 mL ビーカー内の構成を示す。坂口電熱社製のセラミックヒーター、石英セル(φ 5 mm, h 5 mm)およびケニス社製の白金電極(φ 0.5 mm)で構成される。本実験は約 15 mg の ADN 試料に白金電極を浸し、セラミックヒーターより約 90°C で融解させた ADN にアルゴン雰囲気下で 15V 印加した。分光分析では、ADN の液相および気相における電解生成物の官能基を特定するため、KAISER 社製のラマン分光分析装置(RamanRxn Systems)と島津社製のフーリエ変換赤外分光光度(FT-IR)(IR-Prestige-21)を使用した。ラマン分光分析装置では、レーザー強度 20 mW, レーザー波長 784 nm, 積算回数 10 回, 露光時間 5 秒で実施した。FT-IR 分光分析装置では、積算回数 10 回, 分解能 0.5 cm<sup>-1</sup> で実施した。

検知管試験では、電解着火の実現に必要な NO<sub>2</sub> を同定するため、光明理化学工業社製の北側式ガス採取器と NO<sub>2</sub> 検知管 (20-1000 ppm)を使用した。



第 3 図 電解装置の回路図

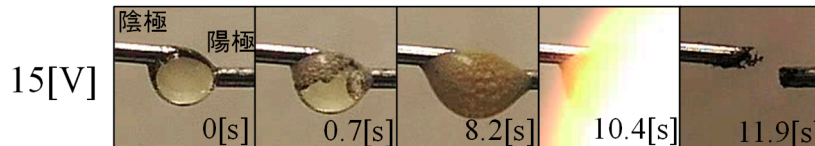


第 4 図 300 mL ビーカー内の構成(電解装置)

### 3. 結果・考察

#### 3.1 ADN系EILPsの電解着火試験

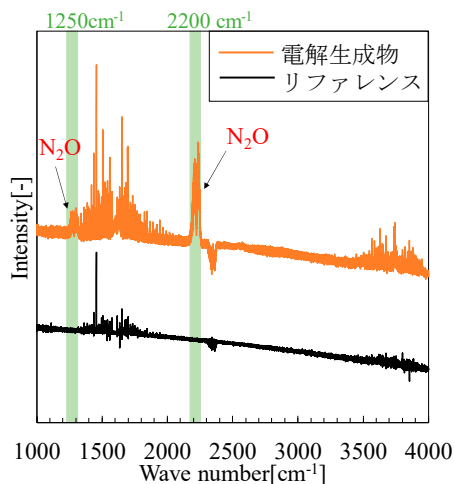
15 Vの印加電圧におけるAH55の電解着火試験の結果を第5図に示す。第5図では、印加電圧の開始時間を0秒とした。0.7秒付近では陰極よりも陽極で多数の気泡が観測されたことから、ADNまたはHEHNの還元が発生しやすい傾向にあることが示唆された。また、開始8.2秒付近では、試料が淡黄色から褐色に変化し、10.4秒後には火炎が観測された。その後、11.9秒後において白金電極の表面上に未燃の残渣物が付着した。以上より、ADN系EILPsは電解着火できる可能性が示唆された。



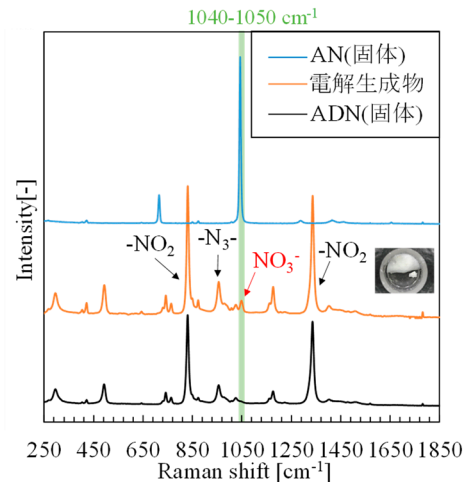
第5図 電解着火の様子

#### 3.2 ADN溶融塩の電解反応解析

ADNの気相における電解生成物とリファレンスのIRスペクトルを第6図に示す。第6図より、 $1250\text{ cm}^{-1}$ と $2200\text{ cm}^{-1}$ 付近においてリファレンスにはない新たなIRピークが観測された。既往研究<sup>5)</sup>より、 $2200\text{ cm}^{-1}$ から $2300\text{ cm}^{-1}$ に亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )が観測されることから、第6図の $2200\text{ cm}^{-1}$ のIRピークは $\text{N}_2\text{O}$ に由来すると推測される。また、 $\text{NO}_2$ 検知管が無色から $\text{NO}_2$ の存在を示す黄橙色に変化したことからADNの電解生成物の一つが $\text{NO}_2$ であることが分かった。次に、ADNの液相における電解生成物およびADNと硝酸アンモニウム(AN)のラマンスペクトルを第7図に示す。第7図より、 $1040\text{ cm}^{-1}$ から $1050\text{ cm}^{-1}$ の範囲において、ADNのラマンスペクトルに存在しない新しいラマンピークが観測された。 $1040\text{ cm}^{-1}$ 付近に由来するラマンピークはANの $\text{NO}_3^-$ 基に由来するラマンピークと一致することから、ANがADNの電解生成物の一つとして推測される。一方で、ジニトラミドイオン(DN<sup>-</sup>)の $-\text{NO}_2$ 基に由来する $830\text{ cm}^{-16}$ と $1330\text{ cm}^{-16}$ と $-\text{N}_3^-$ 基に由来する $950\text{ cm}^{-16}$ が観測されていることから、未反応のADNが存在していることが示唆される。

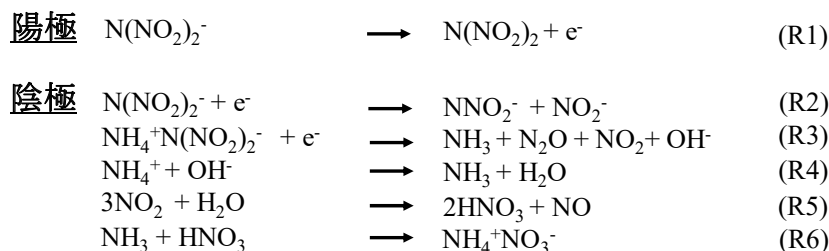


第6図 IR スペクトル



第7図 ラマンスペクトル

以上の分光分析および $\text{NO}_2$ 検知管の結果から、ADNの電解反応を検討した。第8図に陽極および陰極付近におけるADNの電解反応を示す。まずADNと電極表面との電子移動による初期反応に関して、陽極では負の電荷を帯びたDNの酸化反応(R1)が起きると推測される。一方で我々のこれまでの検討<sup>7)</sup>より、DNの還元による $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ および $\text{OH}^-$ の生成やADN分子の還元による $\text{NNO}_2$ および $\text{NO}_2$ の生成が判明していることから、陰極ではDNの還元反応(R2)およびADN分子の還元反応(R3)が起きると推測される。次にANの生成に関して、電解に関与していない $\text{NH}_4^+$ とR3式の $\text{OH}^-$ とのイオン反応(R4)より生成された $\text{NH}_3$ が、 $\text{NO}_2$ と水の反応(R5)により生成された硝酸と反応し、ANが生成されると推定される。



第8図 ADNの電解反応の推定

#### 4. ま と め と 今 後 の 展 望

本研究では ADN 溶融塩の電解反応解析を目的とし、電解着火試験による ADN 系 EILPs の着火可能性の検証および分光分析と検知管試験による ADN の電解生成物の取得を行った。その結果、ADN 系 EILPs は電解着火の可能性を有していることが明らかとなり、かつ ADN の電解生成物は AN, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>であることが判明した。今後は酸化域における ADN の電解反応を詳細に解析し、電解着火に必要な着火条件を取得する。

#### 参 考 文 献

- 1) Matsunaga, H., Habu, H., Miyake, A., Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Tech. Energ. Mater.*, **78** (2017), pp. 65-70.
- 2) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H., Tokudome, S., Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, *Procedia Eng.*, **99** (2015), pp. 332-337.
- 3) Tani, H., Terashima, H., Koshi, M., Daimon, Y., Hypergolic ignition and flame structures of hydrazine/nitrogen tetroxide co-flowing plane jets, *Proc. Combust. Inst.*, **35** (2015), pp. 2199-2206.
- 4) Najafi, M., Darabi, S., Electrochemical behavior and voltammetric determination of ammonium dinitramide using a graphene film modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta*, **121** (2014), pp. 315-320.
- 5) Esler, B. M., Griffith, T. W. D., Wilson, R. S., Steele, P. L., Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and CO in Air, *Anal. Chem.*, **72** (2000), pp. 206-215.
- 6) Christe, O. K., Wilson, W. W., Petric, A. M., Michels, H. H., Bottaro, C. J., Gilardi, R., The Dinitramide Anion, N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, *Inorg. Chem.* **35** (1996), pp. 5068-5071.
- 7) Izato, Y., Matsushita, K., Shiota, K., Miyake, A., The electrolysis of ammonium dinitramide in dimethyl sulfoxide, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **45** (2020), pp. 1614-1620.