

# アンモニウムジニトラミドの電気化学特性に及ぼす水分の影響

井口 喜一郎<sup>\*1</sup>, 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>\*3</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1,2</sup>

## Effect of Water on the Electrochemical Characteristics of Ammonium Dinitramide

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

**Abstract:** Our group has researched energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on ammonium dinitramide (ADN) as the main constituent of the propellants. Electrolysis ignition is attracting attention as a new ignition method for the low ignitability, which is a characteristic of ADN-based EILPs. On the other hand, it is expected that the water contained in a solution due to the hygroscopicity of ADN is involved in the electrolysis of ADN-based EILPs and affects the ignition delay time and the reaction pathway. Therefore, it is essential to understand the effect of water on the electrochemical characteristics of ADN. The aim of this study is to understand the effect of water on the electrochemical characteristics of ADN by using cyclic voltammetry (CV), ultraviolet visible (UV) spectroscopy and electric analysis. CV confirmed whether ADN aqueous solution electrolyzes by comparing with the perchloric acid aqueous solution. From the cyclic voltammogram of these aqueous solutions, it was seemed that ADN does not electrolyze in the water. supported that it was clarified that the electrolysis peak of ADN was not observed in the aqueous solution system, and the decomposition reaction of ADN proceeded after the electrolysis of water occurred.

**Keywords:** Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Ammonium Dinitramide (ADN), Electrolysis Ignition, Cyclic Voltammetry

### 1. はじめに

アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤としたイオン液体系推進剤(ADN系 EILPs)は次世代のスラスタ用液体推進剤として期待されている<sup>1-2)</sup>。ADN系 EILPsは高比推力に加え、低蒸気圧による低融点、低毒性によりハンドリングが優れると報告されている<sup>1-2)</sup>。しかし、そのトレードオフとして低蒸気圧による難着火性が課題であり、従来の加熱着火手法では多量の熱エネルギーが必要となる。そこで我々のグループでは、イオン液体の導電性を利用した電解着火手法に着目した。電解着火は、推進剤の電解により生成したガスを自発的に燃焼させる着火手法であり、省エネルギーで着火可能である<sup>3)</sup>。一方で、ADNの吸湿性により ADN系 EILPsに含まれる水の電位窓は狭く、ADNの酸化還元電位は水の電位窓の外側に位置している。そのため、水が ADNの電解に関与し、着火遅れ時間や反応経路に影響を与えることが予想される。実際に硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)水溶液の電解に関する既往研究では、水の電解が先に発生し、生成した H<sup>+</sup>が HANに寄与することで、HANの分解反応が開始することが報告されている<sup>4-7)</sup>。そのため、HANと同様に塩である ADNに関して、水存在下における電気化学特性を取得することは必須である。そこで、本発表では、まず水溶液系における ADNの電解反応の可否を把握するため、ADN水溶液を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、ADN水溶液の酸化還元電位を取得し、支持電解質として過塩素酸ナトリウムを溶解させた過塩素酸ナトリウム水溶液および非水溶液系の場合と比較した。次に、ADN水溶液中の水分の電解による ADNへの影響の把握を目的とし、水溶液系における ADNの濃度変化を ADNが電解することが既知である非水溶液系の場合と比較した。ADNの濃度変化の把握は、ADN水溶液を用いた定電位分解と紫外可視分光分析(UV)の同時測定から ADNの吸光度変化を解析することで行った。

\* 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・環境情報研究院  
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

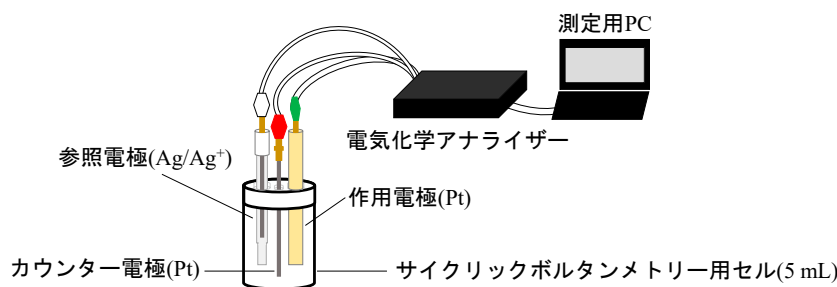
<sup>\*2</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*3</sup> 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究室  
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

## 2. 実験方法

### 2.1 ADN 水溶液の酸化還元電位取得

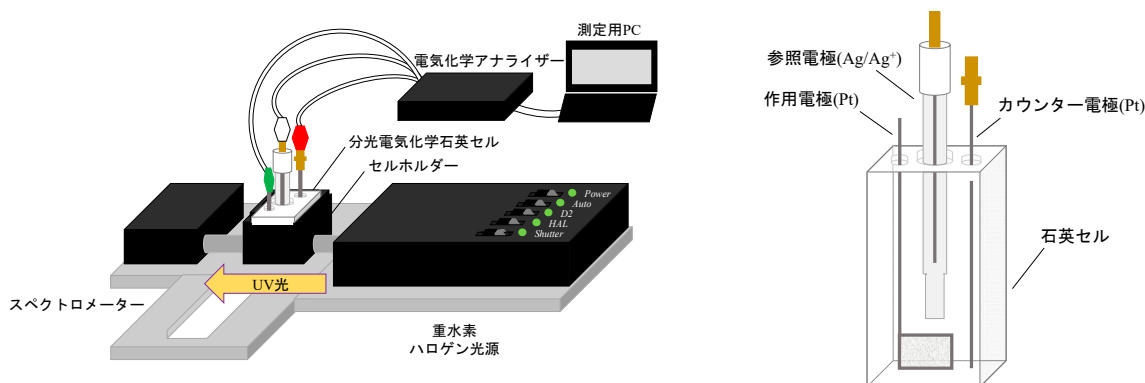
本実験では ADN の電解反応の可否の把握を目的とし、電気化学特性の一つである酸化還元電位の取得のため、CV 測定を実施した。電気化学アナライザーはビー・エー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルトを使用し、作用電極として白金電極( $\phi$  6 mm), カウンター電極として白金電極( $\phi$  0.5 mm,  $H$  57 mm), 参照電極として Ag/Ag<sup>+</sup>電極を組み合わせた三電極方式を取った。第 1 図に CV 測定実験の概要図を示す。試料は細谷火工製の ADN と超純水を混合させた 2 mM ADN 水溶液及び、電解質存在時の水の酸化還元電位を取得するため、富士フィルム和光純薬社製の過塩素酸ナトリウムを支持電解質として超純水に混合させた 2 mM 過塩素酸ナトリウム水溶液を使用した。試料をサンプルバイアルに約 3 mL 注入し、初期電位を 1.5 V, 測定範囲を -2.5 V ~ 1.5 V, 測定感度を  $1.0 \times 10^{-4} \text{ A V}^{-1}$ , スキャン速度を  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  に設定し測定を行った。



第 1 図 各試料のサイクリックボルタモグラム

### 2.2 ADN の紫外スペクトルの吸光度取得

本実験では、水溶液中に存在する ADN の濃度変化の把握を目的とし、ADN の紫外スペクトル吸光度変化を測定するため、定電位分解と紫外可視分光分析(UV)の同時測定を行った。電気化学アナライザーは項 2.1 と同様にビー・エー・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・エー・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( $H$  6 mm,  $L$  8 mm), 対電極として白金電極( $\phi$  0.5 mm,  $H$  57 mm), 参照電極として Ag/Ag<sup>+</sup>電極を組み合わせた三電極方式を用いた。第 2 図に定電位分解および紫外可視分光分析の概要図を示す。試料は、項 2.1 と同様に調製した 2 mM ADN 水溶液を使用し、光路長 1.0 mm の石英セルへ試料を約 1 mL 注入した。その後、測定波長域を 200 ~ 600 nm, 積算時間を 200 ms とし、約 20 分間測定を行った。また、測定電位は CV 結果より得られた値および、前報で報告された ADN の酸化還元電位<sup>8)</sup>とする。



第 2 図 アンペロメトリー測定-紫外可視分光同時分析の実験装置図およびセルの様子

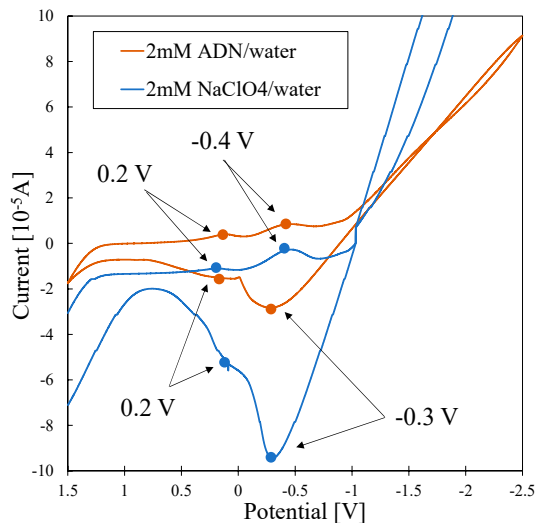
### 3. 結果・考察

#### 3.1 ADN 水溶液の酸化還元電位取得

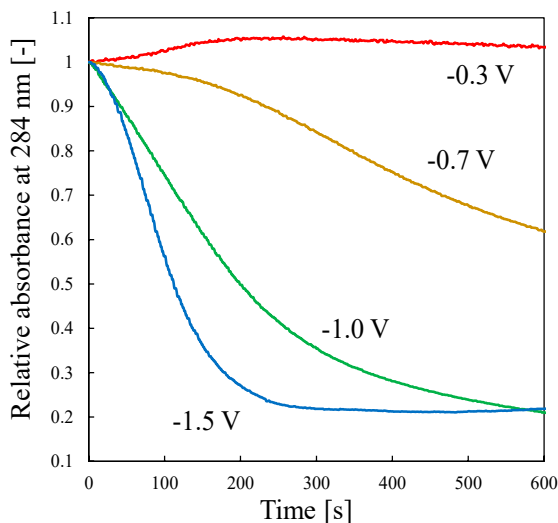
ADN 水溶液と過塩素酸ナトリウム水溶液の CV 測定結果を第 3 図に示す。1.5 V から -2.5 V へ電位を走査した際、ADN 水溶液と過塩素酸ナトリウム水溶液では、どちらも 0.2 V、-0.4 V に還元電位が、0.2 V、-0.3 V に酸化電位が観測された。支持電解質である過塩素酸ナトリウムの酸化還元電位は、水の電位窓の外側に位置しているため、過塩素酸ナトリウム水溶液において観測された酸化還元電位は水の電解に由来する。ADN 水溶液と過塩素酸ナトリウム水溶液における酸化還元電位が一致したことから、ADN 水溶液で見られるピークは、ADN が電解質として作用したことによる水の電解だと推測される。一方、これまでの検討<sup>8)</sup>から ADN/DMSO 溶液では、-0.7 V、-1.5 V に還元電位が、-1.0 V に酸化電位が見られると分かっており、ADN 水溶液で観測された酸化還元電位と一致しないことから、水溶液中では ADN の電解反応は起きていないことが示唆された。

#### 3.2 ADN の紫外スペクトルの吸光度取得

CV 結果より得られた水の反応開始直前の電位である -0.3 V、ADN の酸化還元電位である -0.7 V、-1.0 V、-1.5 V<sup>8)</sup>において ADN 水溶液を用いて定電位分解を行った。各電位における、ADN に由来する 284 nm の吸光度<sup>9)</sup>の経時変化を第 4 図に示す。-0.3 V では吸光度変化が観測されなかったのに対し、-0.7 V、-1.0 V、-1.5 V において、吸光度が減少したことから、水溶液中の ADN の濃度が減少したと考えられる。また、電位の増加により ADN 濃度の減少速度が増加したことが確認された。一方、ADN/DMSO 溶液では、-0.7 V、-1.0 V において吸光度はほとんど減少していない<sup>8)</sup>。また、-1.5 V においても吸光度の減少速度は、ADN 水溶液に比べ 0.1 倍程度である。さらに、ADN 水溶液の場合、吸光度の減少が見られる電位において、サイクリックボルタモグラム上では電解ピークを観測することはできなかった。以上の結果から、水溶液中では ADN の電解より先に生じた水の電解により生成した水素イオンが、ADN の陰イオン部であるジニトラミドイオンと反応し ADN の分解反応が起きたことで吸光度が減少したと予想される。また、ADN 水溶液と ADN/DMSO 溶液の吸光度の減少速度の違いから、ADN 水溶液では水の電解から生成した水素イオンにより ADN の分解が起きるだけでなく、分解反応を促進させる作用があることが示唆された。



第 3 図 各試料のサイクリックボルタモグラム



第 4 図 水溶液中の 284 nm における吸光度の経時変化

### 4. 結論

本研究では、ADN の電気化学特性に及ぼす水分の影響の把握を目的とし、ADN 水溶液の CV 測定と定電位測定および紫外可視分光分析の同時測定を実施した。その結果、ADN の酸化還元電位は水の電位窓の外側に位置しているため、水溶液系では ADN の電解反応は生じなかった。また、水の電解が発生した後、生成した水素イオンに起因する ADN の分解反応が進行することが明らかとなった。

## 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. Technol. Energ. Mater.*, **78**(2017), pp. 65-70.
- 2) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake: Thermal Behavior of Ammonium Dinitramide and Amine Nitrate Mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **135**(2019), pp. 2677-2685.
- 3) A. Larsson, N. Wingborg, M. Elfsberg, P. Applegren: Electrical Ignition of New Environmental-Friendly Propellants for Rockets and Spacecrafts, *IEEE Pulsed Power Conference*, (2005).
- 4) 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.*, (2019), pp. 1-15.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) Y. Izato, K. Matsushita, K. Shiota, A. Miyake: The Electrolysis of Ammonium Dinitramide in Dimethyl Sulfoxide, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **45**(2020), pp. 1614-1620.
- 9) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg: The Properties of Ammonium Dinitramide (ADN): Part1, Basic Properties and Spectroscopic Data, *J. Energ. Mater.*, **18**(2000), pp. 123-138.