アンモニウムジニトラミド系イオン液体の電解着火挙動解析

井口 喜一郎[*1]，塩田 謙人[*2]，伊里 友一朗[*1, 2]，三宅 淳巳[*1, 2]

Electrolysis Ignition Behavior Analysis of Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquids

IGUCHI Kiichiro[*1], SHIOTA Kento[*2], IZATO Yu-ichiro[*1,2], MIYAKE Atsumi[*1,2]

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic liquids (EILs) has been expected as a next generation propellant. Since ADN-based EILs are thermally stable, it is difficult to ignite using thermal ignition methods. Our research group focused on an ignition method of the EILs applying a voltage (electrolysis ignition). Previous studies have theoretically reported the possibility of ignition of ADN-based EILs and experimentally demonstrated the ignition. It is necessary to extend the basic electrolysis and ignition properties for the development of the ignition technique. The purpose of this study is to select suitable compositions for electrolysis ignition and analyze the effect of electrolysis parameters. In this study, a voltage is applied to ADN-based EILs droplet and the behavior were captured using a high-speed camera. The time from applying voltage to forming the flame was defined as the electrolysis ignition time. Experimental results revealed the binary EILs of ADN and monomethylamine nitrate (MMAN) was more suitable for electrolysis ignition than the other EILs used in this study. The electrolysis ignition time of ADN/MMAN was measured using a high-speed camera in each electrolysis parameter. The results showed the electrolysis ignition time tended to shorten by increasing the applied voltage and electrodes surface area.

Key Words: Ammonium dinitramide, Energetic ionic liquids, Electrolysis, Ignition, High-speed camera

概　要

アンモニウムジニトラミド(ADN)を基剤としたエネルギーイオン液体(EILs)は，推進性能や取扱性の点から次世代推進剤として期待されている．ADN 系 EILs は，イオン液体の特性により熱安定性が高いため，従来の熱的な着火手法では着火困難である．本研究グループでは，熱的に安定な EILs に対し，電圧印加により推進剤を分解させ着火させる手法(電解着火)に着目した．先行研究では，計算的検討から ADN 系 EILs が着火する可能性を示し，実験的に着火する組成の存在を明らかにしてきた．本研究では，電解着火に適した組成探索及び電解パラメータ(印加電圧，電極形状，電極間距離等)の電解着火時間への影響解析を目的とし，ADN 系 EILs の液滴を用いて電解試験を行い，その様子を高速度カメラにより撮影し，電圧印加から火炎形成に至る時間を電解着火時間と定義し，各試料の電解着火時間を評価した．その結果，電解着火時間が短い ADN/モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)混合系が本検討で使用した ADN 系 EILs の中で最も有望な組成であることが分かった．また，電解パラメータを変化させた際の ADN/MMAN の電解着火時間を測定した結果から，印加電圧を大きくし，表面積の大きい電極を用いることで，電解着火時間が短くなる傾向が得られた．

1. はじめに

次世代のスラスタ用推進剤として，エネルギー物質であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を共融現象によりイオン液体化させたエネルギーイオン液体(EILs)が期待されている [1,2)]．ADN 系 EILs は，イオン液体の特性により取扱性に優れるだけでなく，従来の推進剤に比べ性能の向上が報告されている [3,4)]．一方で，その特性により，既存の熱的な着火手法 [5,6)] では着火に必要な可燃性ガスが生成困難である．本研究では，電圧印加に起因する反応(電解)を利用した電解着火手法に着目した．電解を利用することで，熱的に安定な EILs でも容易に分解し可燃性ガスを生成すると期待できる．

---

* 2021 年 11 月 18 日受付（Received November 18, 2021）
*1 横浜国立大学 大学院 環境情報学府
（Faculty and Graduate School of Environment and Information Science, 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）

This document is provided by JAXA.

先行研究では, 量子化学計算および詳細反応モデルを用いて, 電解による着火の可能性を示す結果を報告した[7]. また, ADN とヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN)を混合させた EILs を電解させた結果, 電圧印加から約 10 秒後に火炎を形成する様子を報告した[8]．本着火手法の確立に向け，電圧印加による着火性に優れ，火炎形成に至る時間が短い組成の探索や，火炎形成に至る時間が最短になる電解パラメータの条件探索が求められる．そこで，本研究の目的を電解着火に適した組成探索及び電解パラメータが電解着火時間(電圧印加から火炎形成に至る時間)に及ぼす影響解析とした．本実験では，EILs の液滴を電解させ，その様子を高速度カメラで撮影し，電解着火挙動の取得及び電解着火時間の観測を試みた．なお，本研究では電圧印加から火炎形成までの時間を電解着火時間と定義した．

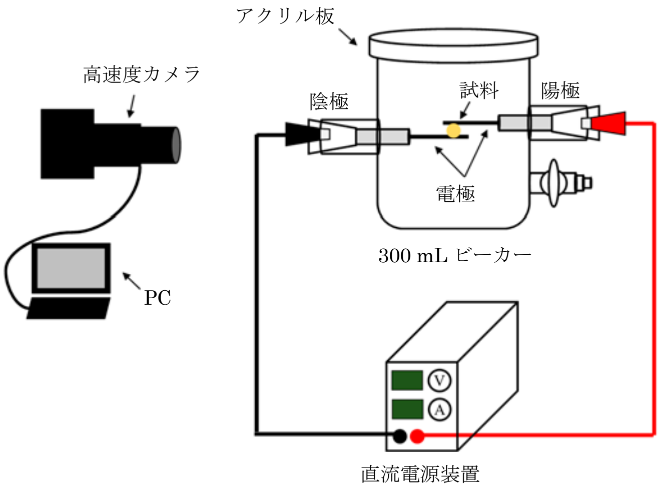
2.　実　験　方　法

2.1　試料調製

ADN は細谷火工製の試薬を用いた．ADN と混合させる可燃剤として，現在までに ADN 系 EILs の候補組成として検討されてきた[1,8,9]モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)，ジメチルアミン硝酸塩(DMAN)，モノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)及び HEHN を使用した. MMAN は富士フイルム和光純薬製のメチルアミン水溶液(40 wt%)と硝酸(60 wt%)から合成した. DMAN は昭和化学製の試薬を使用した．MEAN は富士フイルム和光純薬製のモノエタノールアミンと硝酸(60 wt%)から合成し減圧乾燥することで得た．HEHN は Sigma Aldrich 製のヒドロキシエチルヒドラジン(98 wt%)と富士フイルム和光純薬製の硝酸(60 wt%)から合成し減圧濃縮することで得た．試料は ADN と MMAN，DMAN，MEAN 及び HEHN をそれぞれ等モル比で混合し調製した EILs を用いた．

2.2　ADN 系 EILs の電解着火挙動の取得

電解試験の概略図を第 1 図に示す．電極は耐腐食性に優れる白金線(ϕ 0.5 mm)を選定し，コック付き 300 mL ガラス製ビーカーの中央部に，2 本の電極が平行になるよう上下に設置した．両電極に接触するよう，2 本の電極の間に 3 μL の試料を垂らした．電極間距離は約 2 mm，印加電圧は 15 V に設定した．直流電源装置は松定プレシジョン製の P4K-80M-LDe を使用した．電圧印加した際の試料の様子を Photron 製 FASTCAM Mini AX 100 を用い，撮影速度は 1000 fps にて測定した．なお，高速度カメラにより撮影した映像を基に観察するため，液滴から気泡が発生し始めた時点を電圧印加開始とした．



第 1 図　電解試験の概略図

2.3　電解パラメータが電解着火時間に及ぼす影響解析

本実験では，試料は ADN/MMAN を使用し，電解パラメータとして電極間距離，印加電圧及び電極形状を解析対象とした．実験の概略図は第 1 図と同様である．はじめに，電極間距離による影響を検討するため，電極間距離を 1.00，1.25，1.50，1.75，2.00 mm に設定した．また，基礎的知見の拡充に向け 2.2 項とは異なる電圧における知見の取得を狙い，印加電圧を 20 V に設定し電解試験を行った．また，ある試料量において電極間距離が大きくなると電極と試料の接触面積が小さくなる．そのため，複数の試料量において試験を行い，電極間距離による影響の大まかな傾向の取得を試みた．そこ

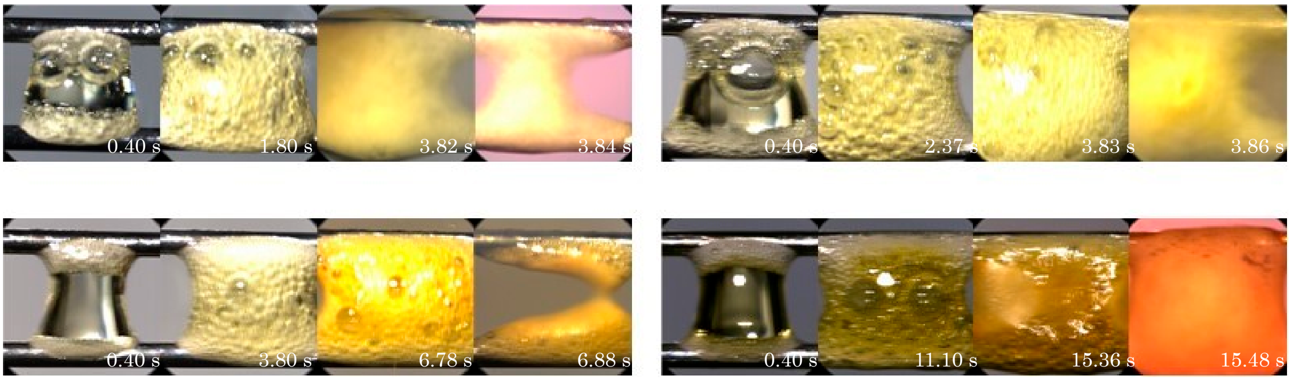
This document is provided by JAXA.

で，着火が確認されている 2，3 μL に加え，4，5 μL においても同様に試験を行った．次に，印加電圧及び電極形状による影響の検討及び，より高電圧における電解着火時間の測定を狙いとし，上述の電解試験より大きい 30，50，100 V に設定し電解試験を行った．また，電極形状は白金線，白金線を叩き延展させた白金板の 2 種類を使用し，電極の表面積を変化させ電解試験を行った．なお，電極の面積比は白金線：白金板＝1 : 4 であり，試料は約 2 μL，電極間距離は 1.25 mm に条件を統一した．

3. 結　果　・　考　察

3.1　ADN 系 EILs の電解着火挙動の取得

各組成の電解の様子を第 2 図に示す．いずれの画像も上が陽極，下が陰極を表している．ADN/MMAN の場合(第 2 図(a))，陰極に比べ陽極では大きな気泡が発生した．その後，気泡の発生・膨張が続き気泡が液滴を満たすと，両極から発生した気泡同士が接触し，合体，膨張，破裂を繰り返した．このような電解が進行するにつれ，液滴の色が淡黄色から黄褐色へと変化した．やがて，気泡の膨張・破裂が活発になり液滴外部に気体を放出し，電圧印加開始して約 3.8 秒後に周囲に淡い赤色の光を放ち火炎を形成する様子が観測された(第 2 図(a) 4 枚目)．その後，電圧を印加開始して約 4 秒後には電極に残っていた試料が全てガス化した．ADN/DMAN の場合(第 2 図(b))は，ADN/MMAN の場合と同様の気泡の様子及び液滴の色の変化が観測された．ADN/MMAN と異なり，火炎の形成は観測されず，電圧印加開始から約 4 秒後に残った試料が全てガス化した(第 2 図(b) 4 枚目)．ADN/MEAN の場合(第 2 図(c))は，ADN/MMAN の場合と異なり，両極から小さな気泡が発生した．その後，ADN/MMAN の場合と同様に気泡の発生・膨張・破裂を繰り返した．電解が進行するにつれ，液滴の色が黄色から黄褐色へと変化した．最終的に火炎は形成されず，電圧印加開始から約 7 秒後に試料が電極から離れた．最終的には，電極に液体の残渣が一部残った状態であった(第 2 図(c) 4 枚目)．ADN/HEHN の場合(第 2 図(d))は，ADN/MEAN の場合と同様に，両電極付近から小さな気泡が発生した．その後液滴の色が黄褐色から褐色へと変化した．その後，ADN/MMAN 同様に気体を液滴外部に放出し，電圧印加開始して約 15 秒後に橙色の光を放ち火炎を形成(第 2 図(d) 4 枚目)し，約 16 秒後には試料が完全にガス化した．以上のように，ADN/MMAN，ADN/HEHN の 2 組成では電圧を印加した後に電解し着火する様子を観測することが出来た．一方で，この 2 組成の電解着火時間を比較すると ADN/HEHN では ADN/MMAN の場合に比べ 4 倍程度であった．以上の結果より，着火性及び電解着火時間の観点では，本研究で扱った 4 種類の ADN 系 EILs の中で，ADN/MMAN が最も電解着火に適した組成であると明らかになった．

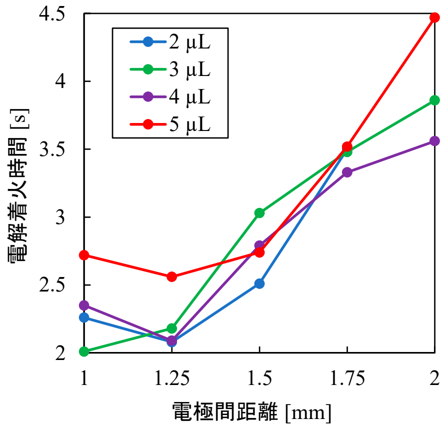


第 2 図　(a)ADN/MMAN(左上)，(b)ADN/DMAN(右上)，(c)ADN/MEAN(左下)及び(d)ADN/HEHN(右下)の電解挙動(15 V，上：陽極，下：陰極)

3.2　電解パラメータが電解着火時間に及ぼす影響解析

はじめに，電極間距離と電解着火時間の関係を第 3 図に示す．3 μL の場合は，電極間距離が短くなるにつれて電解着火時間が短くなる傾向が得られたが，2，4，5 μL の場合は 1.25 mm の場合が最も電解着火時間が短くなった．以上の結果から，試料量により最適な電極間距離を設定する必要性が推察された．次に，印加電圧及び電極形状と電解着火時間の関係を第 1 表に示す．ここで，50 V 以上の電圧を印加した際は気泡生成が激しく生じ，試料との接触が不安定な白金線の場合，試料が落ちてしまい電解着火時間が測定不可能であった．30 V の電圧を印加した場合の各電極形状における電解着火時間を比較すると，白金板の場合が白金線の場合に比べ半分程度になった．本結果は，電解着火スラスタの実用化を見据えた場合，電極として板状にし，電解表面積を大きくすることが相応しいと推定された．

This document is provided by JAXA.



第 3 図　電極間距離と電解着火時間の関係

第 1 表　印加電圧及び電極形状と電解着火時間の関係

	30 V	50 V	100 V
金属線	810 ms	―	―
金属板	390 ms	170 ms	120 ms

4. まとめと今後の展望

本研究では，電解着火手法に適した組成の探索及び電解パラメータが電解着火時間に及ぼす影響解析を目的とし，ADN 系 EILs の液滴を用いた電解試験及び高速度カメラによる電解挙動の取得を行った．その結果，ADN/MMAN 及び ADN/HEHN は，いずれも火炎の形成を伴い試料が全てガス化した．ADN/DMAN は火炎形成が観測されなかったが，最終的に試料が全てガス化した．ADN/MEAN の場合も火炎を形成せず，最終的に残差が電極に付着している様子が観測された．着火性及び電解着火時間の観点から，電解着火時間が短い ADN/MMAN を有望な組成として選定した．ADN/MMAN を用いて行った電解試験の結果，電極間距離を短くすることで電解着火時間が短くなる傾向が得られたが，試料量により電極間距離の最適値を設定する必要性が示された．また，印加電圧を大きくし，電極形状には線に比べ表面積の大きい板を用いることで，電解着火時間が短くなる傾向が得られた．

参考文献

1) Kento Shiota, Masataka Itakura, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, and Atsumi Miyake : Effect of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, Sci. Tech. Energetic Materials, 79 (2018), pp.137-141.
2) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake : Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, Aerosp. Tech. Japan, 16 (2018), pp.88-92.
3) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, and Shinichiro Tokudome : Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion, Procedia Engineering, 99 (2015), pp.332-337.
4) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake : Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, J. Therm. Anal. Calorim, 135 (2019), pp.2677-2685.
5) Marius Wilhelm, Michele Negri, Helmut Ciezki, and Stefan Schlechtriem : Preliminary tests on thermal ignition of ADN-based liquid monopropellants, Acta Astronautica, 158 (2019), pp.388-396.
6) Julia L. Shamshina, Marcin Smiglak, David M. Drab, T. Gannon Parker, H. Waite H. Dykes, Jr. Roberto Di Salvo, Alton J. Reich, and Robin D. Rogers : Catalytic ignition of ionic liquids for propellant applications, Chem. Commun., 46 (2010), pp.8965-8967.
7) 伊里　友一朗 ： 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, JAXA 研究開発報告書, JAXA-RR-19-003, (2020), pp.27-33.
8) 松下　和樹, 塩田　謙人, 伊里　友一朗, 羽生　宏人, 三宅　淳巳 ： 火薬学会秋季研究発表会, 18 (2019).
9) 松下　和樹, 塩田　謙人, 伊里　友一朗, 羽生　宏人, 三宅　淳巳 ： 火薬学会春季研究発表会, 5 (2019).

This document is provided by JAXA.