

電圧印加時における ADN 系イオン液体の可視化および温度・電流同時測定

久保田 悠斗^{*1}, 大森 稜介^{*1}, 伊東山 登^{*2}, 塩田 謙人^{*3}, 伊里 友一郎^{*4},
三宅 淳巳^{*4}

Measurement of In-situ Image, Temperature, and Current of ADN-based Ionic Liquids Voltage-applied

KUBOTA Yuto^{*1}, Omori Ryosuke^{*1}, Itouyama Noboru^{*2}, SHIOTA Kento^{*3}, IZATO Yu-ichiro^{*4}
and MIYAKE Atsumi^{*4}

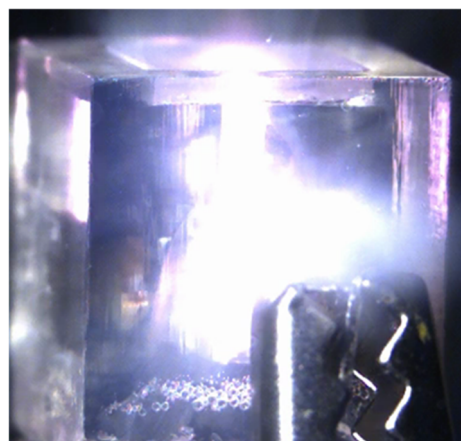
ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic liquids (EILs) has been expected as a next HEMs. Since ADN-based EILs are thermally stable, it is difficult to control ignition phenomena using thermal ignition methods. Our research group focused on an ignition method of the EILs by applying a voltage. Previous Studies have theoretically reported the possibility of ignition of ADN-based EILs and experimentally demonstrated the ignition. However, appropriate operational conditions have not been established due to a lack of understanding of the ignition process and phenomena. Therefore, the objective of this study was understanding the ignition process and phenomena based on the results of voltage applied experiments (image, temperature and current measurement). In this experiment, a voltage was applied to a droplet of ADN-based EILs, and the behavior of droplet was filmed by a high-speed camera, while temperature and current measurements were made simultaneously. The voltage application process is divided into four phases based on current behavior. It was revealed that the amount of power required for the transition from Phase 1 to Phase 3 remained constant under different experimental conditions. Established a method for measuring ignition delay time. Furthermore, it became clear that the ignition delay time could be reduced by lowering the resistivity of the sample.

Keywords: High energetic materials, Ammonium dinitramide, Ignition

1. はじめに

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、取扱性が高く次世代エネルギー物質として期待されている¹⁾²⁾。しかし、ADN 系 EILs は、従来の熱的な着火手法では着火制御が困難であるという課題がある。本研究グループでは、任意のタイミングで着火させることを期待して電圧印加により推進剤を分解させ着火させる手法（電圧印加着火手法）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³⁾、実験的に着火する組成の存在を明らかにしてきた⁴⁾⁵⁾。さらに、第一図に示す様にスラスタ燃焼器を模擬した試験容器にて着火を確認している⁶⁾。今後、適切な運用条件の設定に向け現象理解に基づいた検討が求められる。しかし、電圧印加時における着火プロセスや現象の理解が進んでいない。そこで、本研究の目的を電圧印加による着火過程のパラメータ取得及び可視分析結果に基づく電圧印加による着火過程の現象理解とした。本実験では、ADN 系 EILs の液滴に対して電圧を印加し、その様子を高速度カメラで撮影し、同時に温度・電流測定を実施した。また、以上の検討を基に実験条件を変更した際の現象の相違点を考察した。相違点は着火遅れ時間を指標として比較を行った。なお、本研究では電圧印加から火炎形成までの時間を着火遅れ時間と定義した。



第1図 試験容器での着火の様子⁶⁾

* 2022 年 11 月 17 日受付 (Received November 17, 2022)

^{*1} 横浜国立大学 大学院 環境情報学府
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 名古屋大学 未来材料・システム研究所
(Institute of Materials and Systems, Institute of Space and)

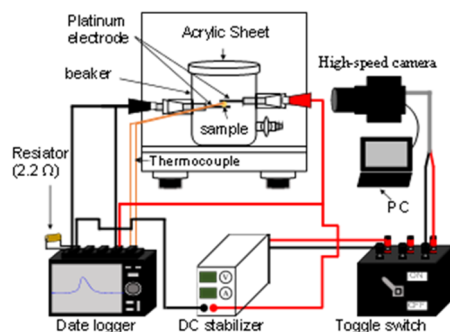
^{*3} 福岡大学 工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*4} 横浜国立大学 大学院 環境情報研究院
(Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

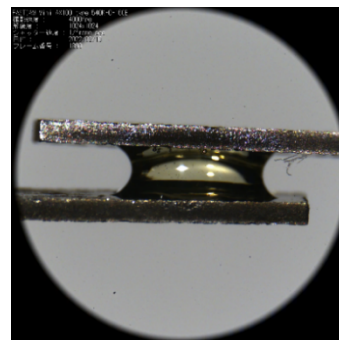
2. 実験方法

2.1 電圧印加による着火過程の可視化および電流・温度同時測定

イオン液体組成には、ADN と HEHN の等モル混合系 (ADN/HEHN) を用いた。ADN は細谷火工製のものを、HEHN は、Sigma Aldrich 製の HEH (98 wt%) と富士フィルム和光純薬製の硝酸 (60 wt%) を等モル比で合成した。電圧印加試験の概略図を第 2 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 μ L の試料を設置した。電極間距離は約 15 mm、に設定した。直流電源装置は松定プレジジョン製の P4K-80M-LDe を使用した。電圧印加した際の試料の様子を Photron 製の高速カメラ FASTCAM Mini AX 100 を用い、撮影速度は 1000 fps 解像度は 1024 \times 1024 にて撮影した。電流値測定は、電圧印加装置と直列に接続した抵抗 (2.2 Ω) にかかる電圧をデータロガーにて取得 (サンプリング間隔 1 ms) し、算出した。温度測定は OMEGA 製 K 型熱電対の CHAL-002 (線径 0.05 mm) を使用し、試料の中心部に設置して測定した。なお、高速カメラにより撮影した映像と出力される電流・温度データを比較するため、電圧印加とデータサンプリング及びカメラ撮影はトグルスイッチを用いてトリガー信号を与えることで測定を開始するようにした。また、安全性の確保のため電圧印加試験容器を空気雰囲気下のデシケータ内に設置して実験を行った。初めに、異なる印加電圧における現象の違いを解析するために、定電圧動作モードにて直流電圧 20, 30, 40 V を印加し、分析を行った。次に、試料の抵抗を変更させた際の現象の相違点を着火遅れ時間を用いて解析した。試料の抵抗は試料の長さに比例し、電極との接触面積に反比例するため、試料の抵抗値に関わる電極間距離と電極幅を変更した。電極幅を変更するために白金電極でなく平行な 2 本の白金平板の間に試料の液滴 (5 μ L) を挿入し、定電圧動作モードにて直流電圧 60 V を試料に印加した。電極間距離の影響解析では電極間距離を 0.5, 1.0, 1.5 mm、電極板幅を 2 mm とし、電極表面積の影響解析では電極間距離を 1 mm、電極板幅を 2, 3, 4 mm とした。第 3 図に金属平板と試料画像を示す。電圧印加による着火過程の様子は高速カメラを用い、撮影速度は 2000 fps、解像度は 1024 \times 1024 pixel にて撮影した。電圧印加開始から輝炎を観察した時点までの時間を着火遅れ時間と定義した。



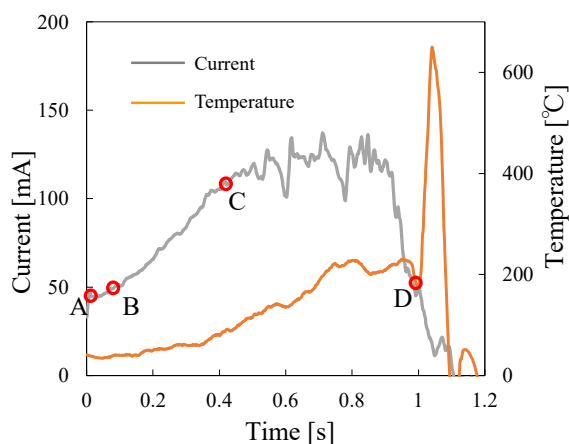
第 2 図 電圧印加試験の概要図



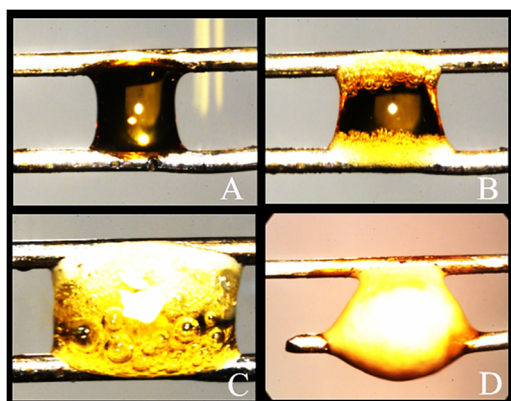
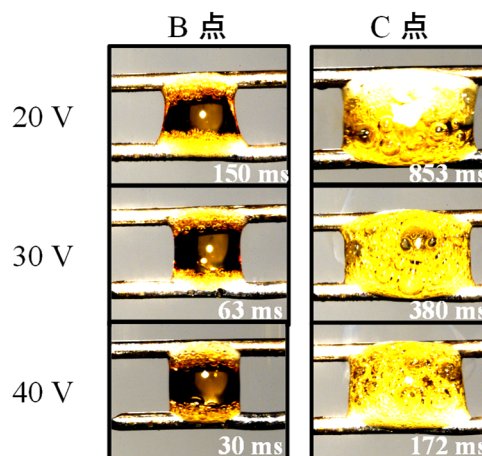
第 3 図 金属平板と ADN 系 EILs の液滴⁶⁾

3. 結果・考察

3.1 電圧印加による着火過程の電流・温度・可視同時分析



第 4 図 電圧印加による着火過程の温度・電流測定結果

第5図 電圧印加による着火過程の試料画像⁷⁾第6図 異なる電圧条件での電圧印加による着火過程の試料画像⁷⁾

第4図に印加電圧 20 V における温度・電流挙動と撮影結果を示す。第5図に電流の挙動に変化が見られた各時刻 $t=0.001$ s (A) , 時刻 $t=0.08$ s (B) , 時刻 $t=0.38$ s (C) , 時刻 $t=0.98$ s (D) での試料画像を示す。この4点に着目して進行している現象を考察する。A-B では、電圧印加直後から電極表面近くに細かい気泡が生成しており、電流値は緩やかに上昇している。電気分解は電圧印加直後から電極表面で進行するため、気泡生成は電気分解によるものだと考えられる。気泡生成により有効電極表面積が低下することで、試料抵抗は上昇する。また、温度上昇により試料抵抗が低下することが分かっている。よって、電流値の緩やかな上昇は気泡生成による抵抗値の上昇と温度上昇による抵抗値の低下の釣り合いが原因であると推察される。B-C では、激しく気泡が生成し、電流値は上昇している。分解熱やジュール熱により温度が上昇し、抵抗値の低下の影響が、気泡生成による抵抗値の上昇の影響よりも大きくなったことが原因と推察される。C-D では気泡が激しく生成され、試料の色は徐々に褐色を帯び始める。電流値が上下に大きく変動している点では、大きな気泡の形成・破裂による電極表面積の変動に起因していると推察される。B-C における電流値の上昇が C-D で見られないのは気泡生成による接触面積の変動が原因であると推察され、気泡の生成を抑えることで電流値は直線的に上昇すると考えられる。気泡の生成を抑えるためには、ラプラスの法則により外圧を高めることで気泡を小さくすることが解決策の一つである。よって、実験系を密閉系にすることでより電流値は上昇し、着火性は改善されと考えられる。D 点に至ると試料の気相部分で着火に至り、火炎により試料が加熱され加速的に燃焼が進行し、試料全体が燃焼した。第6図にB, C での各電圧条件の撮影結果を示す。第1表に各電圧条件のB, C に至るまでの電力量を示す。A-B 及び A-C までに要する電力量はほぼ一定であることが分かる。電圧によってB, C に至るまでに要する時間は異なるが、試料の気泡生成や色の様子はB, C において一定であることが分かる。以上より、反応進行に要する電力量は印加電圧によらず一定であることが示唆された。

第1表 各区分への移行に要した電圧ごとの電力量

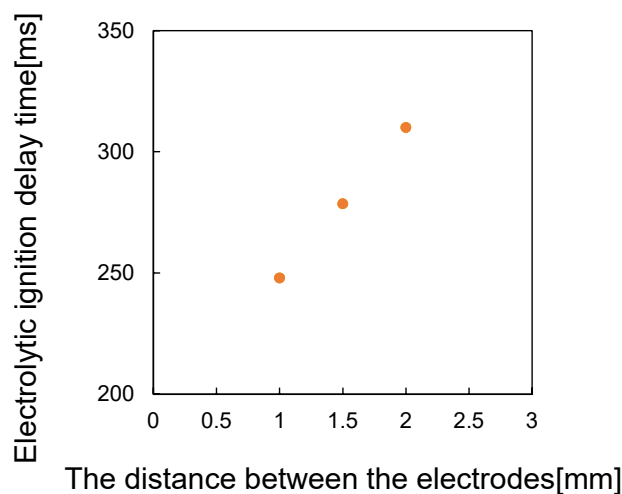
電圧 [V]	電力量 [J]	
	A-B 間	A-C 間
20	0.12	0.90
30	0.11	0.85
40	0.11	0.89

第4図 A-C 点までに必要な電力量は異なる条件でも一定であるため、試料に与える単位時間当たりに試料に流れる電流値を変化させることで着火遅れ時間に変化が起きると考えた。試料の抵抗率を変化させることで試料に与える単位時間当たりに流れる電流値を変化させた際の着火遅れ時間を比較した。ここで、試料の抵抗と電極間距離及び試料液滴断面積の関係を式(1)に示す。

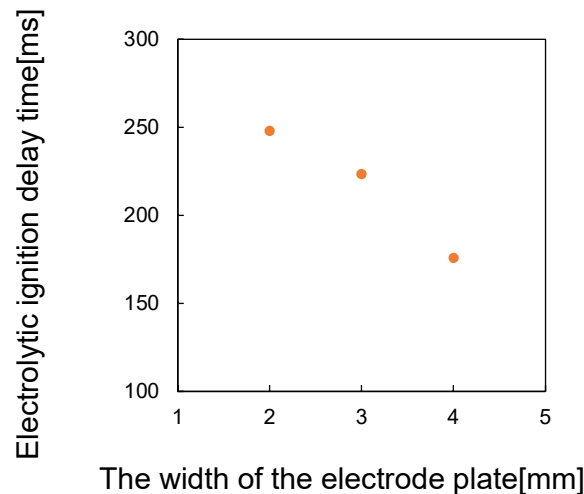
$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (1)$$

R は試料の抵抗 [Ω] , ρ は試料の抵抗率 [Ωm] , L は試料(導体)長さ, すなわち電極間距離 [m] , S は試料液滴(導体)の断面積 [m^2] をそれぞれ表している。式(1)より、電極間距離が短いほど、試料液滴断面積が大きいほど抵抗が小さくなるこ

とが分かる。つまり、同様の電圧を印加した際の試料に対して単位時間あたりに流れる電流値が増加される。



第 7 図 電極間距離と着火遅れ時間の関係



第 8 図 電極幅と着火遅れ時間の関係

第 7 図に電極間距離と着火遅れ時間の測定結果を、第 8 図に電極板幅と着火遅れ時間の測定結果を示す。着火遅れ時間は電極間距離及び電極板幅と着火遅れ時間の間には直線関係があり、電極間距離が短いほど、電極板幅が広いほど着火遅れ時間が短縮する傾向を確認した。つまり、単位時間あたりに流れる電流値が大きいほど着火遅れ時間が短縮されることが明らかになった。以上のように、高速度カメラで試料の電圧印加による着火過程を観察することで着火遅れ時間の測定及び評価の方法を確立した。

4. ま と め

本研究の目的を電圧印加による着火過程のパラメータ取得及び可視分析結果に基づく電圧印加による着火過程の現象理解とした。本実験では、ADN 系 EILs の液滴に対して電圧を印加し、その様子を高速度カメラで撮影し、同時に温度・電流測定を実施した。測定の結果、電圧印加による着火過程では 4 点において電流値の挙動に変化があることが明らかになった。さらに、電圧印加による着火過程における電流値の変動要因を推察可能であるが示唆された。また、各条件における着火遅れ時間を測定し試料の抵抗率が低下すると着火遅れ時間が短縮することが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) Shiota, K., Itakura, M., Izato, Y., Matsunaga, H., Habu H., and Miyake, A.: Effect of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **79** (2018), pp.137-141.
- 2) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda M., and Miyake, A.: 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) Izato, Y., Matsushita, K., Shiota, K., Miyake, A.: The Electrolysis of Ammonium Dinitramide in Dimethyl Sulfoxide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **45** (2020), pp.1614-1620.
- 4) 井口喜一郎, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳 : イオン液体系推進剤の電解着火に及ぼす可燃剤構造の影響, 火薬学会春季研究発表会, No.9 (2020).
- 5) Iguchi, K., Shiota, K., Izato, Y., and Miyake, A.: The Novel Ignition Method via Electrolysis for Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquid, *Proc. 33th Int'l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, 2022-A-05 (2022).
- 6) 大森稜介, 久保田悠斗, 井口喜一郎, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳 : エネルギーイオン液体を用いた電圧印加式燃焼器の分解・着火特性評価, 火薬学会春季研究発表会, No.47 (2022).
- 7) 大森稜介, 久保田悠斗, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳 : 電圧印加着火時におけるエネルギーイオン液体の電流電圧測定, 火薬学会秋季研究発表会, No.19 (2022).