

機関番号：82645

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007 年～2010

課題番号：19360388

研究課題名（和文） 宇宙機搭載の低温下で動作する、推進系統合型燃料電池の開発

研究課題名（英文） Development of Integrated Fuel Cell Aboard Spacecraft,
Operable under Ultra Low Temperature, Combined with Propulsion System

研究代表者

川口 淳一郎 (KAWAGUCHI JUNICHIRO)

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所・教授

研究者番号：10169691

研究成果の概要（和文）：

N₂H₄ を基材とする耐低温推進薬の検討を行った。燃料電池システムとの組み合わせを考慮して水素、窒素、酸素原子のみで構成される化合物を用い、N₂H₄ の凝固点を下げるために適切な化合物の選定を行った。検討の結果、硝酸塩類は排除され、アンモニアとヒドロキシルアミン（HA）水溶液が候補となった。HA 水溶液は市場で比較的安全に取り扱われる物質であり、濃度管理さえ注意すれば基本的には問題はない。HA を混和した N₂H₄ 溶液の安全性はこれから詳細に評価する必要がある。凝固点の評価および着火特性から、HA 混合割合は 30% が上限であることが分かった。当該組成の低温側での反応性は、2 液の混和方式や液同士の接触条件によって変化するため、試験用スラスタによる燃焼特性評価においては、噴射器の設計が作動特性の鍵を握ると考えられる。本検討の結果から、N₂H₄ に HA 水溶液を 30% 混和した組成が非凍結型液体推進剤の燃料の最有力候補として選定された。低温燃焼試験を実施し、インジェクタ噴射特性が液温によって影響を受けるものの、噴射条件を適正化することにより着火遅れ時間が短縮され、パルス燃焼が実現可能であることを示した。推進性能は低温条件で 251 s であった。燃焼試験の結果、凝固点を降下させた燃料で推進力を得る見込みがえられたことを受け、この燃料を使用した発電試験を試みた。使用した燃料は、N₂H₄ に HA を混合して凝固点を -40℃ 以下に調整した燃料であり、これを NT0 系の酸化剤と反応させて燃料電池発電を行った。良好な発電性能が確認できており、当該推進薬の燃料電池への適用可能性の高さが示された。

研究成果の概要（英文）：

The hydrazine based freeze-resistant liquid propellants were studied in the effort to decrease the dry mass of the propulsion system for spacecraft. This research is also related to the integration between the propulsion system and the fuel cell electrical power supply system which adopts the same combination of fuel and oxidizer. The temperature control device is usually equipped to preserve hydrazine in liquid phase because of its freezing point of approximately 275K. Lowering of the freezing point of hypergolic propellants will contribute to the minimization of the mass for the propulsion system. A hydroxylamine water solution was suggested as a candidate in this research. Hydroxylamine has a high chemical potential and is also a carbon-free material. Based on the above results, the fuel cell reaction was tested. First, the fuel with the m. p. less than -40℃ was prepared, and the fuel was electrochemically reacted with oxidant. From the results, We confirmed that the fuel could be used for the fuel cell.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
20 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
21 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
22 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：燃料電池、統合型、推進機関、触媒

1. 研究開始当初の背景

現在の地上用、特に自動車や家庭用定置型の用途として開発が進む燃料電池は、固体高分子膜を使用した燃料電池 (PEFC) が主体となっている。この種の燃料電池は、燃料として水素を、酸化剤として空気を供給するシステムとなっている。また、携帯機器やノートパソコン等の電源としてはメタノールを直接供給するダイレクト・メタノール形燃料電池 (DMFC) と言われる技術などがあり、精力的に研究が進められている。これらの燃料電池は、酸化剤が空気や酸素など気体を用いるもので、本研究がめざすような、液-液でのシステムが実用化された例はほとんどない。

本研究で想定する外惑星探査機においては、宇宙機推進系との統合システムに組み込み可能な燃料電池の開発を目指すもので、典型的には、ピーク電力 (100 W 28 V DC 系) をトータル 1~2 hours/week の仕様頻度で 0.5~1 年の間 (合計約 100 hours) にわたり供給することを想定している。この条件では、電力量要求は 100 W (28 V DC 起電力時) × 100 hours = 10 kWh となる。これを仮にリチウム一次電池で提供すると、電池のみでも 40 kg 程度の質量となる。リチウム一次電池の代わりに、仮に燃料として純水素/純酸素を使用した燃料電池の場合では、質量はタンク込みで約 20 kg 程度にもなる。しかし、ここで燃料/酸化剤を探査機の推進系のそれと共用化することが可能となれば燃料電池質量の軽量化/簡素化をはかることができる。ダイレクト・メタノール形燃料電池 (DMFC) における実績値によれば、上記の燃料電池システムにおいて発電部の質量は、わずか 2~3 kg 程度であり、化学二次電池の十分の一程度まで軽量化が可能となる。しかも、この例において 100 W (@28 V DC) を発生させる発電ユニットで 10 cm × 10 cm × 10 cm 程度と十分に小型化可能である。

惑星探査機用の 2 液推進系の燃料・酸化剤は軌道投入誤差を補償するためにマージンをもって搭載される。これまでは、この残燃料のミッションへの有効活用の方法に妙案がなかった。本研究で開発される統合システムで燃料電池用の燃料・酸化剤として利用が可能となれば、運用性を大きく改善することになる。特に惑星通過時の単発的な科学観測、あるいはスイングバイ時の長期間運用時の用途に効果的である。惑星探査機用電源として推進系と燃料を共用する燃料電池電源は下記の特徴をもち、ラディオ・アイソトープ電源を使用できない我が国においては非常に有望な電力量でもある。さらに、本研究で開発される非凍結性の推進機関の採用は、惑星探査機・地球周回の衛星システムでの、燃

料の凍結防止に投げられる大きな資源や負担を軽減することにつながり、信頼性の向上に貢献するものである。本研究成果は地上で用いられる燃料電池研究にもフィードバックするものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、システム重量軽減要求の強い深宇宙惑星探査機向けの新たな推進系の構築が目的の一つであり、 N_2H_4 に替わる推進剤の組成検討を行っている。一般に、衛星や探査機に充填される推進剤は余剰分があり、運用上使い切るケースは稀である。この余剰分を積極的に利用することを目論み、推進剤を燃料電池の燃料と酸化剤に適用する推進系統合型燃料電池システムの成立性が本研究の大きな狙いである。

3. 研究の方法

ヒドラジンを主剤とし、燃料電池システムとの統合を視野に炭素を含まない化学物質の混和によって耐凍結性推進剤の検討を行った。凝固点特性から組成の絞込みを行い、候補液体推進剤の着火・燃焼特性の確認を行った。

(1) ①組成検討

木星以遠の惑星探査ミッション想定したシステムの検討において、推進剤を常温で保持する場合に比べ、 -50 degC まで保温電力が不要となれば、ヒータ電力がおおよそ 65% 削減できると評価されている¹⁾。そこで、推進剤の凝固点を -50 degC (223 K) 以下に設定し、この要求を満足する自己着火性推進剤の検討を行うこととした。燃料電池との統合を視野に炭素原子や硫黄原子が含まれない物質から候補を絞り込んだ。

表 1 添加物の候補物質一覧

物質名	化学式
アンモニア	NH_3
ヒドロキシルアミン (HA)	NH_2OH
硝酸ヒドロキシルアミン (HAN)	$NH_3(OH)NO_3$
硝酸ヒドラジン	$N_2H_5NO_3$
硝酸アンモニウム	NH_4NO_3

表 1 は、特殊な合成等を必要とせず、比較的容易に入手可能な化合物であり、上述の条件に合致する物質候補の一覧である。これらのうち、比較的安全性の高いアンモニアとヒドロキシルアミン水溶液が候補として選定された。酸化剤には凝固点が燃料と同等の MON-25 を採用した。

②推進剤の凝固点および着火特性評価

N_2H_4 に HA 水溶液とアンモニアを配合した溶液を燃料サンプルとして取り扱った。HA は市販の 50 mass% 水溶液を用い、 N_2H_4 に対して 10

表2 試料組成

	N ₂ H ₄	HA 50%aq	NH ₃
FRLP-A	90	10	-
FRLP-B	80	20	-
FRLP-C	70	30	-
FRLP-D	60	40	-
FRLP-X	40	-	60

(mass%)

～40mass%まで10 mass%刻みで混合した。試料を保持した試験管は、外気を遮断した断熱密閉容器内に固定した。雰囲気温度は液体窒素を導入して制御し、内部の試料の冷却を行った。試料温度は、試験管内に保持した試料液内に熱電対を挿入して直接計測した。試料および雰囲気温度計測に使用した熱電対は、シース型K熱電対で線径φ1.2 mmであった。断熱容器には観察窓を設け、温度計測と同時に液体の状態を観察して結晶化の様子をビデオカメラにより記録した。

③結果

サンプル温度は雰囲気温度の低下に連動して低下しており、冷却速度は平均-1.16 K/minであった。いずれのサンプルについても一般的な液体物質の冷却曲線と同様の傾向が観察され、温度計測データおよび目視から最終的に結晶化していることを確認した。凝固点の定義に従って冷却曲線から溶液の凝固点の解析を行った。HA混合系について、混合割合をパラメータとする凝固点の計測結果を図1のように整理することができ、HA混合割合の増加に伴って凝固点が低下することが確認された。結果から、HA30%混合溶液を候補に絞り込むことができた。

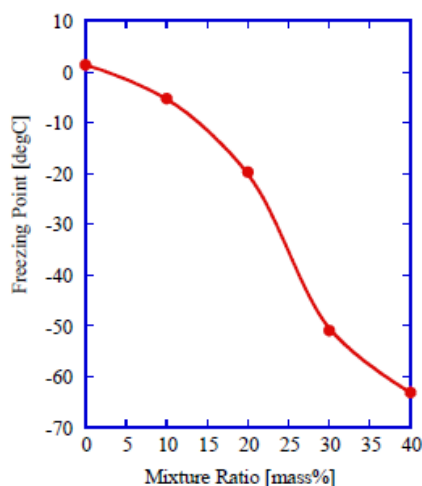


図1 HA系推薬の凝固点

(2) ①スラスタによる燃焼性能評価

HA30%混和ヒドラジン溶液を推進剤の候補としてスラスタによる着火、推進特性の評価を行った。液体推進剤の着火、燃焼特性につい

ては、地上試験用スラスタによる真空燃焼試験を実施することにより一般的に評価されている。燃料/酸化剤の流動特性および噴射特性について把握を行うと共に、当該試験については温度依存性についても検証を行った。

②噴射器（インジェクタ）の設計検討

宇宙用スラスタは、その規模や1液系、2液系でインジェクタの噴射設計が異なる。燃焼試験は、はじめに着火特性の評価を目的とした。2点衝突および噴霧の2種類の噴射方式について温度をパラメータとする着火特性の評価を行った。

地上試験用10Nスラスタによる燃焼試験を実施する前に、噴射器の設計および水流し試験による噴霧特性について確認を行った。

③基礎燃焼特性評価試験

常温から-40℃の範囲で推進剤の液温を調温し、地上試験用スラスタによって燃焼試験を実施した。

④結果

候補推進剤温度が常温および-40℃における燃焼試験時の圧力履歴および燃焼試験の様子について図2に示す。推進剤が常温の場合、着火は極めて正常に行われ、燃焼中の圧力は安定していることが分かる（赤線）。噴射から着火に至る遅れ時間は20ms以内であり、パルス燃焼も可能であることが分かった。薬温が常温程度に管理された場合は推進剤としての要求を満足する特性であることが示された。

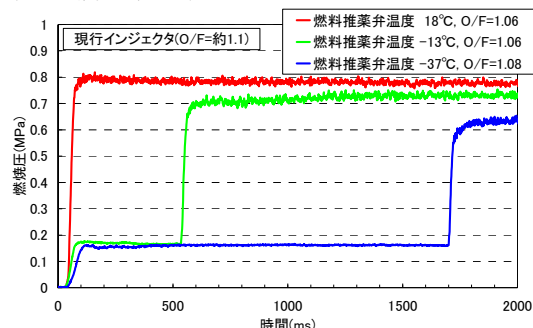


図2 燃焼圧力履歴@常温

一方、低温条件（@-40℃）の場合、着火後の燃焼は安定しているが、着火遅れが2.7sあり、薬温が作動特性に影響を及ぼしていることが分かった（青線）。当該結果からパルス燃焼を実行することが難しいことが分かった。低温の場合の着火についてはインジェクタの噴射特性のさらなる検討が必要であることを示唆するものである。着火特性を改善するためには、噴霧特性を改良し、燃料の更なる微粒化を促進するなどの対策を講じる必要がある。

(3) 改良インジェクタによる燃焼試験

上述の結果を踏まえ、インジェクタの改良を

行った。流路を小さくすることのみならず、供給圧力を制御することによって微粒化促進を狙った。薬温-40℃での実施を試みたが、装置の一部で凝固点以下の部位が生じ、配管内で凝固してしまうトラブルが発生したため、低音条件は薬温-25℃で制御することとなった。インジェクタの改良効果を適用したスラスタ試験の圧力履歴の結果を図3に示す。インジェクタを改良したことにより、図2に示された着火遅れ時間が大幅に短縮でき、-15℃の条件では、477msから68msに改善した。そして、この条件であればパルス燃焼も可能であることが分かり、常温から-40℃までの温度範囲でスラスタが作動することを示すことができた。

以上を踏まえて、推進性能について検討を行った。推進剤は燃料がヒドラジン/ヒドロキシルアミン水溶液50%=70/30 (wt%)組成を有力候補とし、酸化剤にはMON-25を適用する。この組成で理論推進性能を平衡計算により求めた。

実際の運用条件を考慮した場合、O/F=1.1で理論Ispは343sを見込む。インジェクタ改良前常温条件のIspは、246sであったが、改良後に行った燃焼試験の結果から、推進性能は259sとなり、燃焼効率が向上したことにより+13sの性能向上を達成した。一方、低温条件の場合は241s⇒251sで+10sの改善がなされた。

以上の結果から、凝固点-50℃以下の耐凍結性推進剤の組成を見出すことに成功し、宇宙探査機に適用可能な組成であることを実験的に明らかにした。

4. 研究成果

N₂H₄を基材とする耐低温推進剤の検討を行った。将来的に燃料電池システムとの組み合わせを考慮して水素、窒素、酸素原子のみで構成される化合物を用い、N₂H₄の凝固点を下げするために適切な化合物の選定を行った。検討の結果、硝酸塩類は排除され、アンモニアとヒドロキシルアミン (HA) 水溶液が候補となった。HA水溶液は市場で比較的安全に取り扱われる物質であり、濃度管理さえ注意すれば基本的には問題はない。

凝固点の評価および着火特性から、HA混合割合は30%が上限となることが実験的に示された。結果、N₂H₄にHA水溶液を30%混和した組成が非凍結型液体推進剤の燃料の最有力候補となった。

当該組成の低温側での反応性は、2液の混和方式や液同士の接触条件によって変化するため、試験用スラスタによる燃焼特性評価においては、噴射器の設計が作動特性の鍵を握る。

標準型スラスタでは、液温-40℃で着火することを世界に先駆けて成功させたが、着火遅れ時間について改善の余地があった。そこで、低温側での推進剤粘性が高まることを踏まえて供給圧の制御と噴射速度を高めることによって着火特性を改善させた。その結果、推進性能が向上し、運用温度域でのIspは251～259sであると評価した。

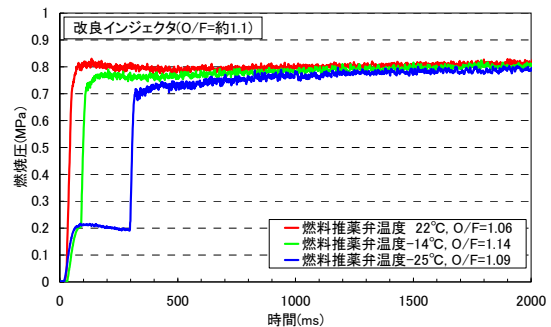


図3 改良後の燃焼圧力履歴

燃焼反応に耐える低温推進剤が見いだされたことから、この低温推進剤を使用した燃料電池発電を試みた。

添加剤を加えることにより凝固点を-40℃以下に降下させたヒドラジンを使用し、NTO系の酸化剤との発電を試みている。試験は、安全を考慮し、隔離された防護処置の施されたエリアで実施し、試験データは遠隔で確認できるようにしていた。燃料はセル内部にためておき、酸化剤は窒素を押しガスとして供給された。排気部分はオープンとなっており、大気圧を大きく超えない範囲で発電を実施している。図4には、発電時のI-Vカーブと発電電力カーブを示した。0.2A/cm²以上の発電を実現できており、また、同様のI-Vカーブ取得を4回くりかえす中で、ほぼ同一のI-Vカーブが得られており、この反応系が安定して維持できることが示唆された。パワー密度は0.17W/cm²程度を実現しており、大型化により大電流発電への実現が可能であることも示された。

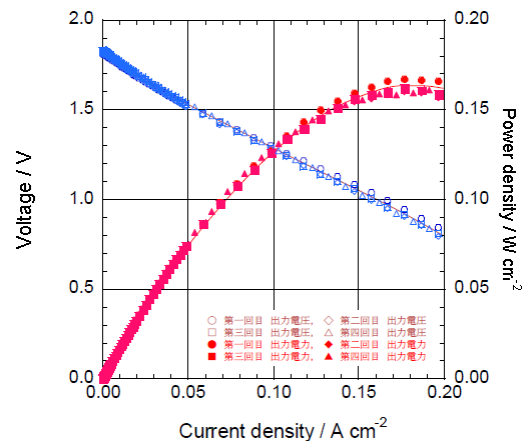


図4 低温燃料を使用したI-Vおよびパワーカーブ

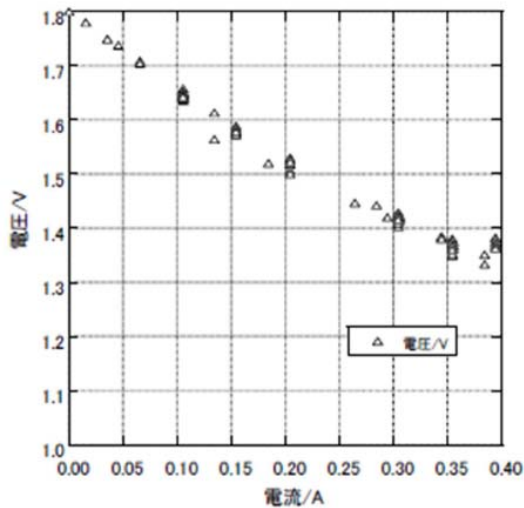


図5 低温燃料と酸化剤Aとの反応

燃料を低温燃料として、衛星推進薬として使用可能な酸化剤（酸化剤 A、酸化剤 B）との燃料電池反応性を評価した。のいずれかとして発電を実施した。結果は図 5 に示す通りであり、酸化剤 A を燃料とした時には、特に明確な I-V カーブを得ることができた。同様の試験を酸化剤 B を酸化剤として実施した結果を図 6 に示した。

酸化剤により、1.0V 近傍の I-V カーブの傾きが若干異なるものの、いずれにおいても良好な発電性能が得られた。

更に連続発電試験を試みている。低温推進剤を使用し 7 時間の連続発電を行ったが、出力は安定に維持できることがわかっている。また、この中では起動/停止を連続して行うような試験も交えているが、特に発電に対して劣化を招くような傾向は出ていない。これらの結果を受け低温推進系統合型燃料電池の実現可能性が明確に示されたと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

羽生宏人, 高見剛史, 曾根理嗣, 川口淳一郎, “宇宙探査機用低凝固点推進剤の研究”, JSASS-2011-0028, 航空原動機宇宙推進講演会, 航空宇宙学会, 広島 YMCA ホール, 2011. 3

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 耐低温性推進薬

発明者: 西田満, 高見剛史, 羽生宏人, 川口淳一郎

権利者: 三菱重工業株式会社, 宇宙航空研究開発機構

種類: 特許

番号: 2011-6274

出願年月日: 2009. 6. 24

国内外の別: 国内

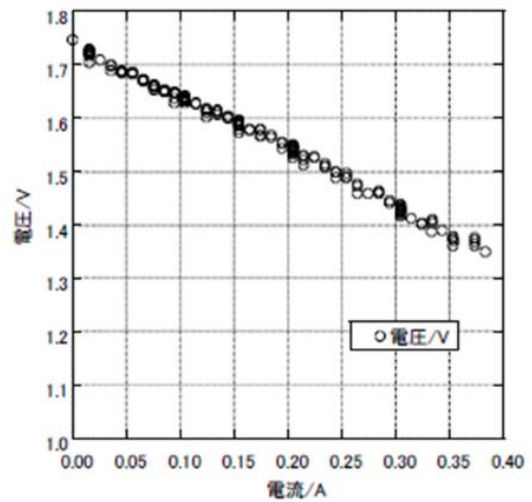


図6 低温燃料と酸化剤Bとの反応

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 淳一郎 (KAWAGUCHI JUNICHIRO)

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号: 10169691

(2) 研究分担者

曾根 理嗣 (SONE YOSHITSUGU)

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号: 70373438

羽生 宏人 (HABU HIROTO)

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・助教