

解 説

# エネルギー物質の熱分析 — アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析 —

伊里 友一朗<sup>a</sup>, 三宅 淳巳<sup>b</sup>

<sup>a</sup>横浜国立大学大学院 環境情報研究院

<sup>b</sup>横浜国立大学 先端科学高等研究院

(受取日: 2018年8月15日, 受理日: 2018年9月26日)

## Thermal Analysis of Energetic Materials — Thermal Decomposition Mechanism of Ammonium Dinitramide —

Yu-ichiro Izato<sup>a</sup> and Atsumi Miyake<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Graduate School of Environment and Information Sciences,  
Yokohama National University

<sup>b</sup>Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

(Received Aug. 15, 2018; Accepted Sep. 26, 2018)

Energetic materials are widely used as propellants, explosives and pyrotechnics. To allow the safe development and effective use of energetic devices, it is important to understand reaction mechanisms and thermal properties of energetic materials. Thermal analysis is a strong tool to investigate reaction of energetic materials. In this paper, reaction scheme and thermal behavior of ammonium dinitramide, which is one of the most promising next generation oxidizer of rocket propellants, are analyzed experimentally and theoretically. DSC, TG-EGA, DSC-Raman studies have been carried out to measure the heat of reaction and decomposition products, and quantum chemistry calculation have revealed possible reaction pathways.

Keywords: energetic materials, ammonium dinitramide (ADN), reaction mechanism, evolved gas analysis (EGA), in-situ analysis, detailed chemical kinetics

### 1. はじめに

エネルギー物質 (Energetic Materials) は、分子内に多量のエネルギーを内包した物質であり、そのエネルギーを有効利用できる物質と定義され、主に火薬・爆薬・火工品 (煙火 (花火) など) に使用される。エネルギー物質は分解 (decomposition)・燃焼 (combustion) 時に多量のエネルギーを熱と圧力として高速・過渡的に放出し、そのエネルギーは推進・破壊等の用途に供される。よってエネルギー発生挙動の制御はエネルギー物質利用における工学的な重要課題である。加えて、エネルギー物質の燃焼は高速過渡的な化学反応と圧縮性流体现象が複雑に相互作用するものであり、その学理構築は学術的にもフロンティア領域である。

エネルギー物質研究の工学的な研究目標とは、① 高性能 (高付加価値)・② 高安全性・③ 低価格の高度なバランス追求である。① 高性能性とは、より高エネルギーな物質をコンパクト (高密度) にしたいという要求である。さらに用途に応じて、生成ガスの低環境負荷、燃焼時の煙低減、および高成型性などといった特性が個別用途に応じて要求される。② 高安全性とは、低感度 (打撃・摩擦・電気)、高化学安定性 (熱・光・水分などの他の化学物質) および

低吸湿性等である。これら安全性はエネルギー物質の製造・保管・輸送を考える上で重要なファクターである。国連勧告をはじめ、エネルギー物質の輸送は、その性状に応じて厳しく制限される。③ 低価格性は、エネルギー物質の商業利用を考える上で当然に要求される項目である。

上記目標達成のためには、エネルギー物質の性能/安全性のキャラクタライゼーションと共に、反応機構の理解が特に必要である。分解/燃焼/爆発の基本的なメカニズムを理解することによって、効果的かつ安全な着火方法検討や爆発災害防止技術の開発などの工学的な課題を解決することができるからである。熱分析はエネルギー物質のキャラクタライゼーションおよび反応機構解析を行う上で強力な分析手法として長く利用されてきた。本稿ではエネルギー物質研究における反応機構解析と熱分析に関して、我々の研究グループによる研究例を交えて解説する。

### 2. アンモニウムジニトラミドの反応機構と熱分析

本稿では、アンモニウムジニトラミドというエネルギー物質の反応機構解析例を通して、熱分析技術の役割や測定テクニックについて解説する。アンモニウムジニトラミド (Ammonium Dinitramide;  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ , ADN) は **Fig.1** に示

した分子構造を有するエネルギー物質である。ADNは1971年に旧ソ連,<sup>1)</sup> 続いて1989年にアメリカ<sup>2)</sup>において合成され、次世代固体ロケット推進薬の酸化剤および宇宙衛星の姿勢制御用スラストの液体推進剤原料として期待される物質である。ADNの物性や詳しい研究例は、総説記事<sup>3-5)</sup>を参照されたい。

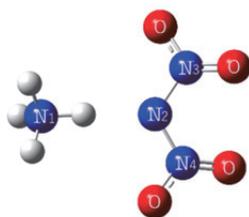


Fig.1 Molecular structure of ADN.  
(ωB97X-D/6-311++G(d,p)/ scrf = (solvent = water))

## 2.1 熱特性

新規のエネルギー物質が合成されると、潜在的な性能や安定性を知るために、熱分析を用いた熱特性（発熱量、分解温度、融点など）のキャラクタライゼーションが行われる。特に示差走査熱量計（DSC）と熱重量-示差熱分析装置（TG-DTA）（最近では、熱重量-示差走査熱量計（TG-DSC）が使われることも多い）が用いられることが多い。

エネルギー物質を熱分析する際には、大きく分けて次の三つの事項に留意する必要がある。① サンプル量、② 試験セルの材質、③ 雰囲気環境（雰囲気ガスや圧力）である。① サンプル量は可能な限り少ないことが望まれる。エネルギー物質は火薬・爆薬原料として使用される性質上、安全に実験を行う上で、サンプル量を可能な限り極小化したいからである。また、安全上の配慮のみならず（こちらの方がより本質的な問題であるが）、サンプル量が多すぎる場合、分析中にサンプルの発熱反応による自己加熱が生じるからである。特にエネルギー物質はその特性上、大きな発熱を伴う反応を呈する。「温度制御された環境下における熱の出入りに関する分析」である熱分析において、サンプル温度が意図せず変化する状況は避ける必要がある。サンプル量はDSCやTG測定においては、約1 mg程度にすることが多い（サンプルの発熱量および発熱速度による）。しかし、後述する生成ガス分析などでは、生成ガス量を増やす目的でサンプル量を意図的に増やすこともあり、熱分析の精度と生成ガスの検出量とのトレードオフとなる。エネルギー物質などの熱分析や速度論解析における自己加熱問題に関してはICTAC committeeのRecommendation<sup>6)</sup>を参照されたい。

② セル材質の選定について述べる。エネルギー物質は、それ自体もしくは分解生成物や中間体に、金属腐食性の物質（主に硝酸と窒素酸化物）が含まれることが多い。エネルギー物質は、クリーンな生成物として窒素を多量に生成させることを意図しているため高含窒素化合物であることが多く、かつ反応性の指標である酸素バランス（酸化剤/燃料成分の過不足の指標）を調整するために分子内に酸素原子を含む。そのため、エネルギー物質自体がニトロ化合物や硝酸塩であることが多く、中間および最終生成物としても硝酸や窒素酸化物が生成する。ステンレスやアルミ材質のセルは硝酸等によって腐食される可能性があるため、分析をする際は、その影響を注意深く見定めてからセル選定する必要がある。特に金属腐食性の問題が無視できない場合は、石英やアルミナセルを用いることが多い（金メッキセルも腐食性サンプルの測定に広く利用されているが、批判もある）。ただし、石英やアルミナセルは密封セルとし

て用いることができない。密閉性が必要な場合（後述）は、中型の示差熱分析計（カルペ式熱量計など）のセル容器にガラス内筒を挿入して測定することも有効である。しかし、石英やアルミナも完全に不活性とはいえない。Linら<sup>7)</sup>による硝酸アンモニウムの気相分解に関する報告では、ガラス壁面で硝酸の分解が促進されることが示されている。ADNに関しても、Tompaら<sup>8)</sup>が種々の材質セルでDSC測定しており、セル材質や形状が熱挙動に大きな影響を与えていることが示されている。

③ 雰囲気環境が重要であるのは、エネルギー物質の分解は圧力や雰囲気ガスの影響を強く受けることが知られているからである。さらに測定セル内の自由空間体積（サンプル以外の気相部）の大きさが分解速度に影響を与えることも知られている。<sup>9)</sup> 気化・昇華性がある物質は、常圧・開放条件で熱分析を行うと、気化・昇華熱による吸熱が分解・燃焼の発熱を相殺してしまうことがある。特に硝酸アンモニウムや硝酸グアニジンなどの硝酸オニウム塩類の常圧・開放条件における熱分析では気化・昇華に伴う吸熱しか観察されないことが多い。エネルギー物質研究では、気化・昇華を抑え、物質から発生するエネルギー総量を測定するために専用の蓋で密封したセルを使用してDSCを測定するSC (sealed cell or sealed crucible)-DSCがよく使用される。熱力学的な観点からすれば、分解挙動を定圧条件下で測定したい（密封されたセルでは、温度変化に対して内圧が変化するため、正確な熱量測定は不可能である）。しかし、エネルギー物質研究や化学安全工学分野では、物質の総発熱量に興味があることが多い。それは物質の潜在的な性能や危険性を把握したいからである。よって気化・昇華などの物理変化が全体の熱挙動に及ぼす影響が強いサンプルは、目的に応じて加圧や密封することで、化学変化に由来する熱挙動を測定できるように工夫する必要がある。

ここからADNの具体的な熱特性試験結果について述べる。アンモニウムジニトラミドの典型的なTG-DTAおよびSC-DSC曲線をFig.2およびFig.3に示した。ADNは約93°Cで融解に伴う吸熱ピークを示す。さらに昇温を続けると液体ADNは約120°Cより発熱分解をする。<sup>4)</sup> なお、融点以下の固体ADNも昇華や分解が生じる。この固体反応もエネルギー物質の安定性等を議論する上で重要なトピックであり多くの研究例があるが、本稿では取り扱わない。以降の分解反応とは液相（溶融塩）の分解のみを指す。この液相分解の発熱量は約 $2.0 \pm 1 \text{ kJ g}^{-1}$  ( $255 \pm 12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>4)</sup>である。エネルギー物質や化学安全工学研究では、単位質量当たりのエネルギー量（エネルギー密度）によって物質の性能や危険性を評価するため、この $[\text{J g}^{-1}]$ の単位を用いることが多い。密封セルや加圧条件で測定すると、第一の発熱分解後に第二の発熱ピークを検出することができる（Fig.3）。これは硝酸アンモニウムの分解（AN(L)  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>O(G) + 2H<sub>2</sub>O(G)）である、と考えられている（後述）。一方で、常圧・開放条件で測定したTG-DTA結果では約120°Cからの発熱反応は検出されるが、その後は重量減少を伴う吸熱反応を示している。これは硝酸アンモニウム（AN）の気化もしくは解離分解（AN(L)  $\rightarrow$  NH<sub>3</sub>(G) + HNO<sub>3</sub>(G)）によるものと考えられている。硝酸アンモニウムは常圧・開放条件における熱分析では、吸熱反応のみしか検出されない。<sup>10)</sup> いずれにせよFig.2より、ADNは分解後に完全にガス化し、固体を生成しない。これはエネルギー物質として有用な特性である。

## 2.2 エネルギー物質の熱分析-複合測定

熱分析によって得られる反応の熱挙動に加えて、その反応に伴う他の情報（生成物などの化学的情報や物理物性情報など）を同時に測定することができれば、反応機構を推

定する上で有用である。本稿では、熱-生成ガス同時分析 (TA-EGA: Thermal Analysis - Evolved Gas Analysis) と凝縮相分析について実施例を紹介する。

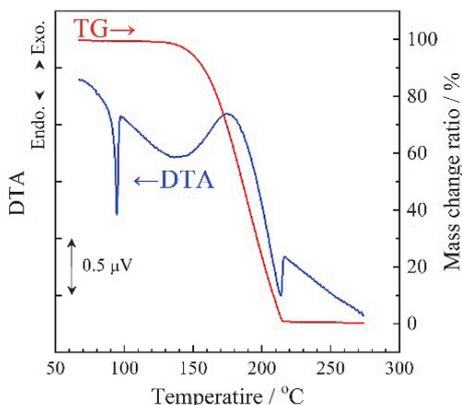


Fig. 2 TG-DTA results for ADN at a heating rate of 4 K min<sup>-1</sup>.

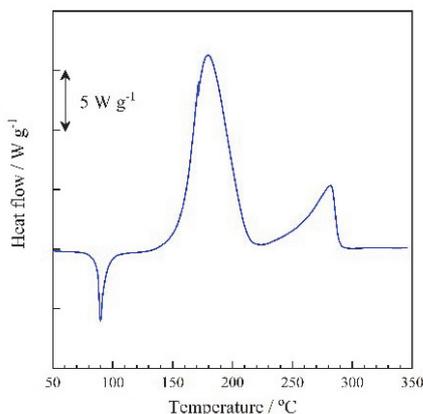


Fig. 3 SC-DSC profile of ADN (10 K min<sup>-1</sup>).

### 2.2.1 生成ガス分析

熱分析と生成ガス分析 (赤外吸光分析 (IR), 質量分析 (MS) など) をカップリングする分析 (TA-EGA) 例が多く報告されるようになってきた。熱分析計の炉内で発生した生成ガスをキャリアガス等によってガス分析装置へ速やかに導入し、熱挙動測定と同時に生成ガス分析を行う手法である。TA-EGA では、熱分析で検出した吸発熱挙動に、そのとき生成したガスを帰属させることができるので、反応機構に関して有益な情報を与えることができる。筆者ら<sup>11)</sup>が行った ADN の TG-DTA-MS-IR の測定結果例を Fig. 4 に示す。約 120 °C の発熱と同時に、*m/z* 46, 44, 30, 28, 18, 17, 16 のフラグメントイオンが検出された。一方で、IR 分析の結果より、N<sub>2</sub>O (3500–3400, 2250–2100, 1350–1200 cm<sup>-1</sup>), NO<sub>2</sub> (1650–1550 cm<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>O (4000–3500, 1800–1400 cm<sup>-1</sup>), NH<sub>3</sub> (950 cm<sup>-1</sup>) に由来する赤外吸収スペクトルが得られた。これらの結果を総合し、ADN の主たる分解生成ガスは NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> と特定した。

Oxley ら<sup>12)</sup> は同位体元素でラベリングした ADN を合成し、その生成ガスを分析することでさらに踏み込んだ反応機構に関する考察を行っている。同位体効果と実験コストが無視できる場合、説得力がある手法である。Oxley らは同位体ラベリングされた次の ADN 分子:<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>-<sup>15</sup>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>15</sup>NH<sub>4</sub>-N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, および NH<sub>4</sub>-<sup>15</sup>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を用意した。その生成ガスの MS 分析結果より、Fig. 1 の ADN 分子中のアンモニア部の N1 と NO<sub>2</sub> 部の N3 (or N4) が結合することで N<sub>2</sub> を

生成することを示し、残った N<sub>2</sub> と N<sub>3</sub> から N<sub>2</sub>O が構成されることを示した。

上述の通り、TG-DTA-MS や-IR は反応機構特定の上で強力なツールと言えるが、改善すべき点も多い。例えば、IR 分析の弱点は、赤外吸収がない、あるいは弱い生成ガスは検出が難しいことが挙げられる。特にエネルギー物質から発生する N<sub>2</sub> 分子が測定できないことは致命的である。多量に N<sub>2</sub> を生成させることがエネルギー物質の目的の一つであるからである。また、定量的な議論に不向きな点も弱点である (実験系を工夫すれば、この点は克服可能である)。MS 分析の弱点としては、同質量数付近の生成ガスを見分けることが難しい点に問題がある。特にエネルギー物質の生成ガスに多く含まれる二酸化炭素 CO<sub>2</sub> と一酸化二窒素 N<sub>2</sub>O は共に電荷質量比 *m/z* 44 をベースピークに持ち、窒素 N<sub>2</sub> と一酸化炭素 CO は共に *m/z* 28 をベースピークに持つ。アンモニア NH<sub>3</sub> のベースピークは *m/z* 17 であり、これは水 H<sub>2</sub>O のフラグメント OH<sup>+</sup> の *m/z* 17 と重なる。これら化学種の生成挙動をそれぞれ峻別して把握することは、エネルギー物質の分解機構を推定する上で重要である。

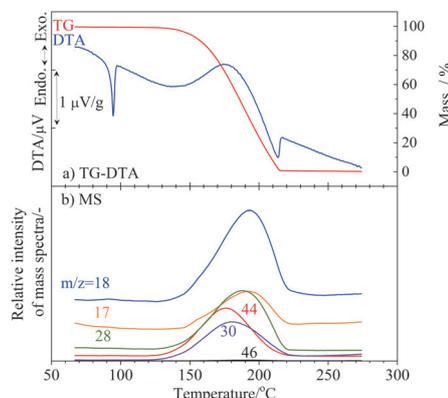
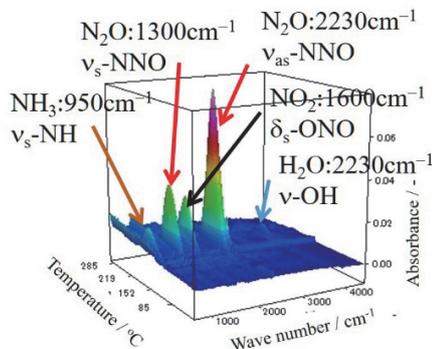


Fig. 4 TG-DTA-MS-IR results for ADN at a heating rate of 4 K min<sup>-1</sup>.



この同質量問題を解決するために、筆者らは多重周回飛行時間質量分析計を用いた熱重量-示差走査熱-高分解能飛行時間質量複合分析 (TG-DSC-HRTOFMS (High Resolution Time of Flight Mass Spectrometer)) を実施した。<sup>13)</sup> TOFMS とは、加速させた荷電粒子 (ここではイオン化された生成ガスとフラグメントイオン) の飛行時間を計測することにより対象の質量を精密測定可能な分析手法である。ここで用いた HRTOFMS は飛行路を周回させるなどして小型化し、熱分析装置との同時測定を可能にさせたものである。Fig. 5 は、アンモニウムジニトラミド (ADN) を基材とした宇宙機用イオン液体系推進剤 (ADN, モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN), 尿素の共融混合物)<sup>14-17)</sup> に対する

TG-DSC- HR-TOFMS 結果<sup>13)</sup>である。可燃剤成分中に炭素と水素原子が含まれていることから、 $N_2O$  と  $CO_2$  が、 $N_2$  と  $CO$  が、 $NH_3$  と  $H_2O$  が同時に生成する可能性があり、これらを識別する必要があった。Fig.5 の結果より、イオン化された生成ガスのマスフラグメント(質量)の挙動を  $OH^+$  (17.00),  $NH_3^+$  (17.03),  $H_2O^+$  (18.01),  $CO^+$  (28.00),  $N_2^+$  (28.01),  $CNH_2^+$  (28.01),  $NO^+$  (30.00),  $CH_2O^+$  (30.01),  $CNH_4^+$  (30.03),  $CO_2^+$  (44.00),  $N_2O^+$  (44.01),  $N_2O^+$  (45.99) と精密質量で識別することができた。このように TG-DTA-HR-TOFMS を用いることで、エネルギー物質の主要な生成ガスの発生挙動を正確に測定することができることが明らかとなった。

### 2.2.2 凝縮相分析

反応中の凝縮相(固相+液相+気泡)を直接測定できれば、より詳細に反応機構を特定できる。例えば、熱-分光分析複合測定は、物質の分解に伴う熱情報と同時に、化学種の生成と消滅を直接計測することができる。<sup>18)</sup> Matsunaga ら<sup>19)</sup> は DSC-Raman 同時測定により、液相中の ADN の分解および硝酸アンモニウムに由来する硝酸イオンの生成を熱挙動と同時に計測し、ADN の分解によって AN が生成することを直接的に示した。

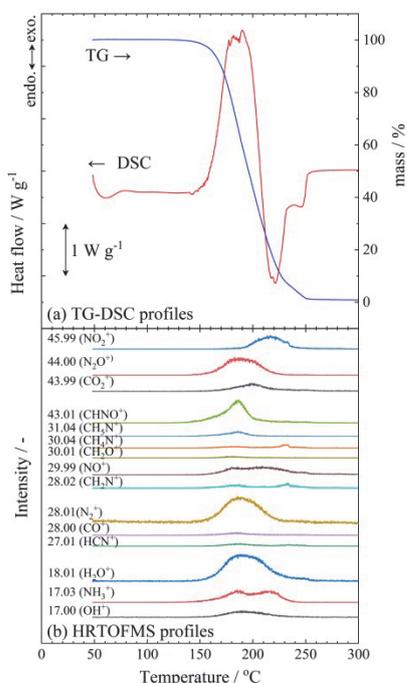


Fig.5 TG-DSC-HRTOFMS results for ADN at a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>.

### 2.3 反応速度解析

エネルギー物質の分解に関する反応速度論解析は、性能予測、安全性評価、および貯蔵時の劣化予測等を行う上で必須のテクニックである。ADN に関して、多くの研究者が種々の条件における反応速度論解析を行っている。熱分析で測定された見かけの活性化エネルギーは約 80 から 180 kJ mol<sup>-1</sup> と幅広い範囲の報告例があるが、特に約 145 から 180 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲の値となる報告例が多い。この値はジニトラミド酸から  $NO_2$  が解離する結合エネルギーと相関があることから妥当な数値と考えられている。筆者ら<sup>11)</sup> も TG-EGA の結果に対して速度論解析を行い見かけの活性化エネルギーを求め、溶媒効果を取り込んだ量子化学計算で求めた結合エネルギーと比較し、ジニトラミド酸の解離エネルギーが種々のガス生成の活性化エネルギー等と相関があることを確かめている。エネルギー物質の分解は、複雑

な多段階反応であり、吸熱反応と発熱反応が同時に進行するため、速度論解析を行うにおいて解析モデルの選定が重要となる。Muravyev ら<sup>20)</sup> は、TG-DSC を効果的に用いて ADN の分解における発熱分解と吸熱反応(解離と気化)の寄与率を定めて、TG と DSC の結果をそれぞれデコンボリューション解析し、反応速度式をモデル化した。その結果、発熱反応の速度パラメータ(活性化エネルギー、頻度因子、反応モデル;  $E_a$  [kJ/mol],  $A$  [s<sup>-1</sup>],  $f_i(\alpha_i)$ ) を (181.7, 43.3,  $c_1 \cdot \alpha_1^{0.10}(1-\alpha_1)^{2.57}$ ) とし、吸熱反応の速度パラメータを (91.8, 16.9,  $c_2 \cdot \alpha_2^{0.25}(1-\alpha_2)^{0.32}$ ) と求めた。ここで  $\alpha$  は反応率であり、 $f$  は反応モデルである。

### 2.4 計算化学手法を用いた詳細反応モデル構築

ADN の熱分解反応機構は総説記事<sup>3)</sup>によると、熱分析や生成ガス分析の結果より、以下のように推定されていた。分解は、反応①  $ADN \rightarrow NH_4NO_3$  (AN) +  $N_2O$  もしくは①'  $ADN \rightarrow NH_3 + HNO_3 + N_2O$ , と気相反応②  $ADN \rightarrow NH_3 +$  dinitraminic acid (HNNO<sub>2</sub> or NNO<sub>2</sub>H, HDN),  $HDN \rightarrow N_2O + HNO_3$  と②'  $ADN \rightarrow NH_3 + HNO_3 + N_2O$  が競争的に進行することで開始する。しかし、AN の生成が ADN から直接生成するのか、分解の過程で生成した  $HNO_3$  と  $NH_3$  の結合によるものなのかを実験的に区別することは難しいと考えられていた。さらにこの分解過程における詳細な反応機構に関しては、多くの反応機構モデルが提案されているが、十分に明らかになっていない。ただし、反応の開始が ADN もしくは HDN 分子の N- $NO_2$  結合の解離反応であることは、結合エネルギーと分解に係る活性化エネルギーの一致や生成ガス分析の結果から予測されていた。

Table 1 Rate coefficients in the YNU-L2.0 model.

Reaction	$k = A T^n \exp(-E_a/RT)$		
	$A^1$	$n$	$E_a^2$
$ADN_{I} \rightleftharpoons NO_2 + NH_4NNO_2$	$1.48 \times 10^{15}$	0.0	39110
$ADN_{IIa} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 NH_4$	$5.45 \times 10^{13}$	0.4	36223
$ADN_{IIb} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 NH_4$	$1.02 \times 10^{14}$	0.3	33981
$ADN_{IIc} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 NH_4$	$9.82 \times 10^{15}$	-0.3	33975
$ADN_{IId} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 NH_4$	$5.85 \times 10^{11}$	1.1	35324
$HDN_{I} \rightleftharpoons NO_2 + HNNO_2$	$2.30 \times 10^{14}$	0.0	38416
$HDN_{IIa} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 H$	$4.00 \times 10^{15}$	0.4	34798
$HDN_{IIb} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 H$	$1.33 \times 10^{27}$	-3.3	35267
$HDN_{IIc} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 H$	$1.12 \times 10^{15}$	1.1	38354
$HDN_{IId} \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2 H$	$1.34 \times 10^{14}$	0.3	31525
$DN^- \rightleftharpoons NO_2 + NNO_2^-$	$6.24 \times 10^{14}$	0.3	36922

<sup>1</sup>unit system is cm s mol<sup>-2</sup> unit is cal mol<sup>-1</sup>

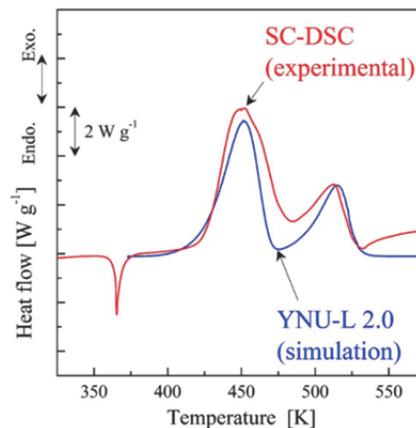
ADN をはじめ、エネルギー物質の高速に進展する分解・燃焼反応を詳細に理解するには、高度な熱分析技術に加えて、新たな方面からのアプローチが必要である。エネルギー物質の反応機構解析を行う上で、熱分析手法の最大の弱点は、反応進展の詳細をその場観察することが不可能であることである。熱分析は、熱の出入りを正確に測定することで、反応の入口と出口を明確に規定する。洗練された反応速度論解析は、その間の見かけの動力学について教えてくれる。しかし、その進展過程に関する詳細情報は与えない(デコンボリューション解析などによって、いくつかの主要な過程について分割して解析することは可能である)。上述の凝縮相分析においても、短寿命の反応中間体など存在量が少ない化学種を検出することができない。この熱分析および複合分析の弱点を補い、エネルギー物質の反応機構を考える上で、計算化学手法が有効である。特に、エネルギー物質が呈する燃焼や爆発などの高速過渡現象を直接

測定したり、その反応中のみに現れる短寿命化学種の分析を行ったりすることは、どのような高精度・高感度分析機器を用いても不可能である。このような過酷条件においてこそ、計算化学手法は威力を発揮し、化学種の生成と消滅のダイナミクスに関する描像を理論的に与えてくれる。当然、理論計算には実験的な検証が必要であるが、ここで熱分析がその役割を果たすことができるため、これらは相補的な関係である。

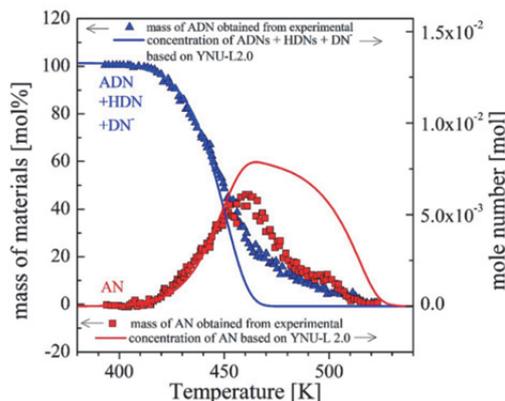
計算化学手法を用いた詳細反応モデル構築と詳細シミュレーションに関する筆者らの取り組みを紹介する。<sup>21-27</sup> 詳細反応機構とは反応全体を構成する素反応式と各素反応の速度定数、および化学種の熱力学データの組み合わせのことである。ADNの熱分解における素反応式構築に関しては、これまで紹介した既往の研究を基に整理して定式化した。反応速度定数は、各素反応に関する生成系と反応系の化学種および遷移状態の化学構造とエネルギーが求まれば、遷移状態理論によって理論的に算出可能である。そしてその化学種および遷移状態の構造とエネルギーは、量子化学計算によって求めることが可能である。これらは、第一原理に基づく、すなわち何ら経験的なパラメータやフィッティングを用いていない、純理論的なアプローチである。

筆者らは、CBS-QB3//ωB97XD//6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent = water)レベルで遷移状態構造 (TS) の探索および生成・反応系の構造最適化とエネルギー計算を行った。<sup>23</sup> ここでは溶媒効果を導入し、液相反応を模擬した計算を行っている。熱力学データは高精度熱力学推算手法であるG4レベルの計算などより求めた。ADNの初期分解や中間生成物 (AN など) の分解、および副反応など合わせて、118素反応、78化学種からなる詳細反応モデル (YNU-L2.0 model) を構築した。<sup>22,24-27</sup> 反応機構の一部を **Table 1** に示した。YNU L2.0-model を使用して ADN の凝縮相反応に伴う熱挙動をシミュレーションした。体積一定、断熱条件下の予混合容器内にて、初期密度  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$ 、温度範囲  $90\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$  を  $5 \text{ K min}^{-1}$  で昇温した際の熱挙動シミュレーションをした。**Fig.6** は ADN の凝縮相反応に関する熱挙動に対するシミュレーション結果と SC-DSC ( $5 \text{ K min}^{-1}$ ) の測定結果である。YNU-L 2.0 model は ADN が 2 段の発熱ピークを有する特徴的な熱流束形状を再現し、発熱開始温度および最大熱流束値に関しても良好な予測を与えている。さらに YNU-L2.0 model から計算される発熱量は  $1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、これは既往の報告と良好に一致する。**Fig.7** のプロット (左軸) は、先述の DSC-Raman 同時測定<sup>19)</sup> で得られた凝縮相中の ADN 分子と中間生成物である AN 分子の存在割合であり、曲線は YNU-L 2.0 model より求められた ADN と AN の物質量的変化である。AN の融点 ( $442 \text{ K}$ ) 以下では、これらの傾向は良好に一致している。DSC-Raman 同時測定<sup>19)</sup> は大気圧・開放条件下で測定されたものであり、AN の融点以上では、AN の気化・蒸発の影響が強くなるため計算値とは一致しない。現行の詳細反応モデルは、気化や昇華などの物理変化を取り込んでいないためであり、これは今後の課題である。

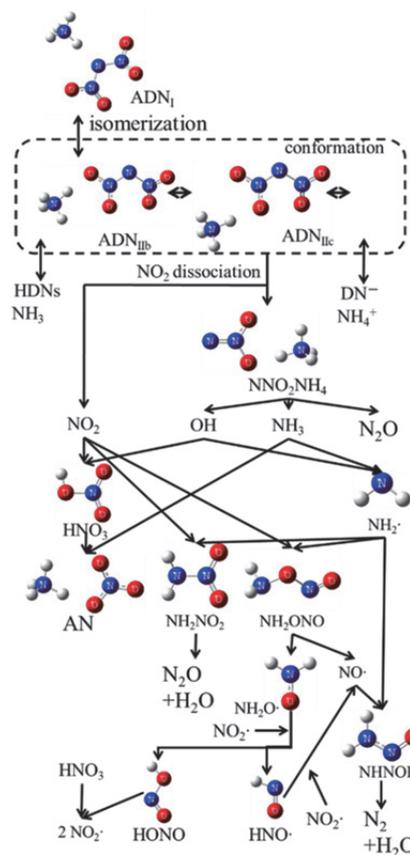
詳細反応シミュレーションにより化学種の生成・消費速度を解析することで、理論的に反応機構を明らかにした。**Fig.8** は詳細反応モデルより構築された反応経路である。一般的なオニウム塩系エネルギー物質は、酸-塩基解離ののちに、分解が始まるのに対して、ADN はイオンペアの会合体から分解が始まるのが特徴的である。分解は、 $\text{NO}_2\cdot$  の解離反応によって開始し、 $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$  が  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  に分解する。この  $\text{N}_2\text{O}$  は ADN の主たる分解生成ガスであった。ここで解離した  $\text{NO}_2\cdot$  と  $\text{OH}\cdot$  が再結合することで、 $\text{HNO}_3$  が生成し、これが  $\text{NH}_3$  と結合することで硝酸アンモニウムが生成する。以上のスキームを化学式で表すと



**Fig.6** Heat flow curves obtained from SC-DSC and simulation with the YNU-L2.0 model.

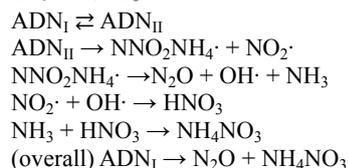


**Fig.7** Variations of ADN and AN in the condensed phase at a heating rate of  $5 \text{ K min}^{-1}$ .



**Fig.8** Decomposition pathways for liquid ADN.

次のようになる。



総括的に  $\text{ADN} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  となることが理論的にも示された。これが主たる反応経路であるが、一部の OH $\cdot$  は NH $_3$  を攻撃し、ラジカル反応へ転移する。この反応によって N $_2$  や H $_2$ O が生成することが分かった。これら反応経路は TA-EGA の結果と整合する。

### 3. おわりに

本稿はアンモニウムジニトラミドに関する分析例を示しながら、エネルギー物質の反応機構解析における熱分析の役割や課題について解説した。熱分析技術はエネルギー物質のキャラクタライゼーションおよび反応機構解析を実施する上で基礎的かつ必須のツールであり、その重要性は益々増大している。今後、さらに *in-situ* 測定技術が発展し、計算化学手法等と組み合わせることで、反応機構解析技術がさらに洗練化されることが期待できる。本稿が、これからエネルギー物質の熱分析に関する研究を始める読者の一助となれば幸甚である。

### 謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費基盤 (A) 17H00844 の助成を受けて実施した。ここに記して深謝致します。

### 文 献

- 1) O. A. Luk'yanov and V. A. Tartakovsky, (Ed. V. Yang) *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, The American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc. (2000).
- 2) K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, and R. Gilardi, *Inorg. Chem.* **35**, 5068-5071 (1996)
- 3) R. Yang, P. Thakre, and V. Yang, *Combust Explos Shock Waves*, **41**, 657-679 (2005).
- 4) N. E. Ermolin and V. M. Fomin, *Combust. Explos. Shock Waves* **52**, 556-586 (2016).
- 5) A. Larsson and N. Wingborg, (Ed. J. Hall) *Spacecraft Technologies*, InTech (2000).
- 6) S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. L. D. Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, and J. J. Suñol, *Thermochimica Acta* **590**, 1-23 (2014).
- 7) J. Park and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13556-13561 (2009).
- 8) A. S. Tompa, *Thermochim Acta* **357-358**, 177-193 (1999).
- 9) G. B. Manelis, G. M. Nazin, Y. I. Rubtsov, and V. A. Strunin, *Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants*; Taylor & Francis, (2003).
- 10) Y. Izato and A. Miyake, *Sci. Tech. Energetic Materials* **76**, 98-103 (2015).
- 11) Y. Izato and A. Miyake, *J. Therm. Anal. Calorim.* **127**, 255-264 (2017).
- 12) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zhang, E. Rogers, and M. D. Coburn, *J. Phys. Chem* **101**, 5646-5652 (1997).
- 13) 伊里友一郎, 三宅淳巳, 2018 年度火薬学会春季研究発表会講演予稿集 39, 東京 (2018).
- 14) 渡邊正義編, 「新材料・新素材シリーズ イオン液体研究最前線と社会実装」, 317-323 (2016).

- 15) 伊里友一郎, 三宅淳巳, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, **JAXA-RR-16-006**, 7-12 (2017).
- 16) H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, *Sci. Tech. Energetic Materials* **78**, 65-70 (2017).
- 17) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* **16**, 93-97 (2018).
- 18) 三宅淳巳, 伊里友一郎, 熱測定 **43**, 19-24 (2016).
- 19) Matsunaga *et al.*, *Proc' 29th ISTS*, 2013-a-18, Nagoya-Aichi, JAPAN (2013).
- 20) N.V. Muravyev, N. Koga, D.B. Meerov, A.N. Pivkina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 3254-3264 (2017).
- 21) 伊里友一郎, 三宅淳巳, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, **JAXA-RR-17-008**, 19-26 (2018).
- 22) 伊里友一郎, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの燃焼モデル構築とその課題, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, **JAXA-RR-15-004**, 15-22 (2016).
- 23) Y. Izato and A. Miyake, *J. Energ. Mater.* **36**, 302-315 (2018).
- 24) Y. Izato and A. Miyake, *Abst. ISEM2017*, O17-3 Sendai-Miyagi, JAPAN (2017).
- 25) 伊里友一郎, 三宅淳巳, 第 55 回燃焼シンポジウム講演予稿集, C211, 富山 (2017).
- 26) 伊里友一郎, 三宅淳巳, 2018 年度火薬学会春季研究発表会講演予稿集, 21, 東京 (2018).
- 27) Y. Izato and A. Miyake, *Combust. Flame* **198**, 222-229 (2018).



伊里 友一郎  
Yu-ichiro Izato  
E-mail: izato-yuichiro-hk@ynu.jp



三宅 淳巳  
Atsumi Miyake  
E-mail: miyake-atsumi-wp@ynu.ac.jp