

Ab initio 計算と熱分析による アンモニウムジニトラミド混合系の反応解析

塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一朗^{*1,2}, 羽生 宏人^{*1,3}, 三宅 淳巳^{*1}

Reaction analysis on ammonium dinitramide mixture using ab initio calculations and thermal analysis

Kento SHIOTA^{*1}, Yu-ichiro IZATO^{*1,2}, Hiroto HABU^{*1,3}, Atsumi MIYAKE^{*1}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) has been studied as ADN-based energetic ionic-liquid propellants (EILPs). Thermal decomposition of ADN in condensed phase affects combustion of pure ADN and ADN-based EILPs. Therefore, the objective of this study is reaction analysis on ADN mixtures in condensed phase. To obtain deep understanding of reactivity of ADN mixtures in condensed phase, this study focused on hydrogen abstracting reaction by $\text{NO}_2\cdot$ formed from thermal decomposition of ADN. We calculated potential energy surface of reaction with $\text{NO}_2\cdot$ and substance mixed with ADN using ab initio calculation. Thermal analysis was conducted to understand thermal property of ADN mixtures using differential scanning calorimetry (DSC). The calculation and DSC results show hydrogen-abstracting reaction by $\text{NO}_2\cdot$ is important in condensed phased reaction of ADN mixture and, substance that has methyl group and carbon straight chain has high reactivity with ADN.

Keywords: Ammonium dinitramide, Nitrate salts, Amides, Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Hydrogen-abstracting

摘要

アンモニウムジニトラミド(ADN)から構成される高エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)の研究が進められている。ADN系EILPsの凝縮相反応は燃焼反応に影響することが分かっている。そこで、本研究ではADN混合系の凝縮相における反応解析を目的とし、ADNの熱分解初期に生成する $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応に着目した。 $\text{NO}_2\cdot$ が関与する反応の反応物、遷移状態、生成物のpotential energy surfaceをab initio計算から求めた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0004

* 平成30年12月3日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

さらに、ADN混合系の熱挙動を示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。計算とDSCの結果から、ADN混合系の凝縮相反応において $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応が反応初期の発熱に重要であることが明らかになった。加えて、アルキル基を有し炭素鎖が長い物質はADNと反応性が高いと考えられた。

1. はじめに

我々は現在までヒドラジンに替わる1液推進剤として、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とした高エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)の研究開発を行っている¹⁻³⁾。ADN系EILPsは、ヒドラジンと比較して性能が高いだけでなく、蒸気圧が低いため吸引毒性の面での改善が期待される。ADN単体やADN系EILPsの燃焼において凝縮相反応が影響を及ぼしていることが報告されている⁴⁻⁷⁾。また既往の研究において⁸⁾、ADN単体の凝縮相の初期分解過程において $\text{NO}_2\cdot$ が生成し、安定である NH_4^+ とは反応しづらく、系内に存在する $\text{OH}\cdot$ と再結合し HNO_3 となることが報告されている。生成した HNO_3 は系内の NH_3 と反応して硝酸アンモニウム(AN)を形成する。ADN系EILPsの燃焼を理解するには、凝縮相での $\text{NO}_2\cdot$ とEILPsを構成する物質の反応について検討する必要がある。そこで、本研究ではADNの熱分解の初期に生成する $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応に着目し、反応の起こり易さを $\text{NO}_2\cdot$ が関与する反応の反応物、遷移状態、生成物のpotential energy surface(PES)から比較した。PESの算出には、量子化学計算と遷移状態(TS)理論を用いた。さらにADN混合系の熱挙動をDSCを用いて取得した。

2. 計算方法および実験方法

2.1 $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応の PES 算出

本研究ではADNに混合する物質として、ADN系EILPsの代表的な構成成分であるモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)と尿素(Urea)に加え、官能基や炭素鎖の影響を把握するため硝酸塩としてモノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)、アミド化合物としてアセトアミド(AA)を選定した。それぞれの化学構造Fig.1に示す。本計算では、既往の研究に基づき⁴⁻⁷⁾ADNの燃焼反応に重要な凝縮相反応に着目しているため、MMANとMMENはそれぞれカチオン状態で存在していると仮定した。計算はGaussian社製量子化学計算ソフトGaussian09⁹⁾を用いた。密度汎関数法**ωb97xd/6-311++(d,p)**レベル¹⁰⁾で分子の構造最適化および振動解析を行った。同様に遷移状態(TS)の探索を行うため、構造最適化したTSが目的反応の反応系・生成系それぞれに収束することを固有反応経路(IRC : Intrinsic reaction coordinate)計算により確認した。エネルギーはより精度の高いCBS-QB3法¹¹⁾により求めた。共融塩中の反応を想定するため、計算には連続誘電体モデルSCRF=(solvent=water)を用いて液相状態を模擬した。TSと反応系のエネルギー差を ΔE として求めた。

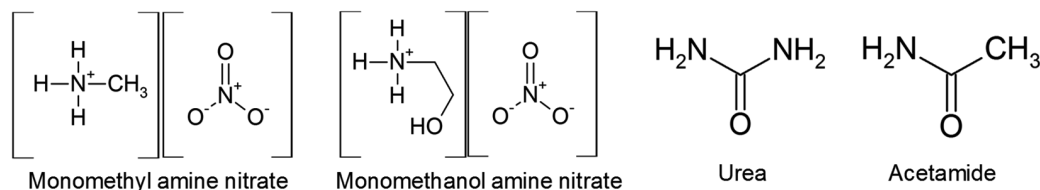


Fig.1 Molecular structure of MMAN, MEAN, Urea and AA.

2.2 試薬および試料調製

ADNは細谷火工製の試薬を再精製して用いた。MMANおよびMEANは富士フィルムワコーケミカル(旧 和光純薬工業)製のメチルアミン溶液(40wt%), 2-アミノエタノール(純度99%)と硝酸(60%, 1.38 g cm⁻³)を用いてそれぞれ合成した。Urea(純度99%)およびAA(純度98%)は富士フィルムワコーケミカル製の試薬を用いた。MMAN, MEANともに、硝酸が入ったナスフラスコを氷水で冷却しながらアミン溶液を少量ずつ滴下、攪拌することで合成した。その後、エバポレーターで2-プロパノール等の溶媒で系内の水を共沸させることで結晶を得た。

2.3 ADN混合系の熱挙動解析

調製した試料の熱挙動の把握には、TA instrument 製 示差走査熱量計DSC Q200を用いた定速昇温試験を行った。DSCは高純度のインジウムを10 °C min⁻¹で昇温した際の融解挙動で熱量と温度を校正した。測定条件は、試料量約1.5 mgをSUS303密閉セルに等モル比で秤量し、昇温速度10 °C min⁻¹、測定温度範囲を50-400 °Cとした。

3. 結果と考察

3.1 NO₂による水素引き抜き反応の PES 算出

Fig.2にはそれぞれの反応における反応物、遷移状態構造、生成物の PES である。Fig.2(a)はNH₄⁺とNO₂の反応における PES であり、NO₂のN原子とO原子に水素が引き抜かれる2つの反応がある。TS1はNH₃⁺とHONOが生成する反応の遷移状態、TS2はNH₃⁺とHNO₂が生成する反応の遷移状態である。TS1およびTS2へのΔEは221と249 kJ mol⁻¹であり、HONO生成反応が低いことが分かった。しかし実際のADNの熱分解では本反応は生じづらいことから⁸⁾、これらの値は反応が進行するには高いと考えられる。Fig.2(b)にはモノメチルアンモニウムカチオン(MMA⁺)とNO₂の反応の PES を示す。MMA⁺にはメチル基が存在するため、4つのTSが存在する。メチル基から水素が引き抜かれるTS3とTS4のΔEの方がN原子から水素が引き抜かれるTS1とTS2のΔEと比較して小さい。これはN素原子がイオン化しておりN-H結合のエネルギーが大きいためだと考えられる。一方で、ADN単体と比較するとMMA⁺はNH₄⁺よりすべてのTSにおけるΔEが低いことためNO₂との反応性が高いと予想される。Fig.2(c)は、モノエタノールアンモニウムカチオン(MEA⁺)とNO₂の反応の PES であり、TS1とTS2はN原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態、

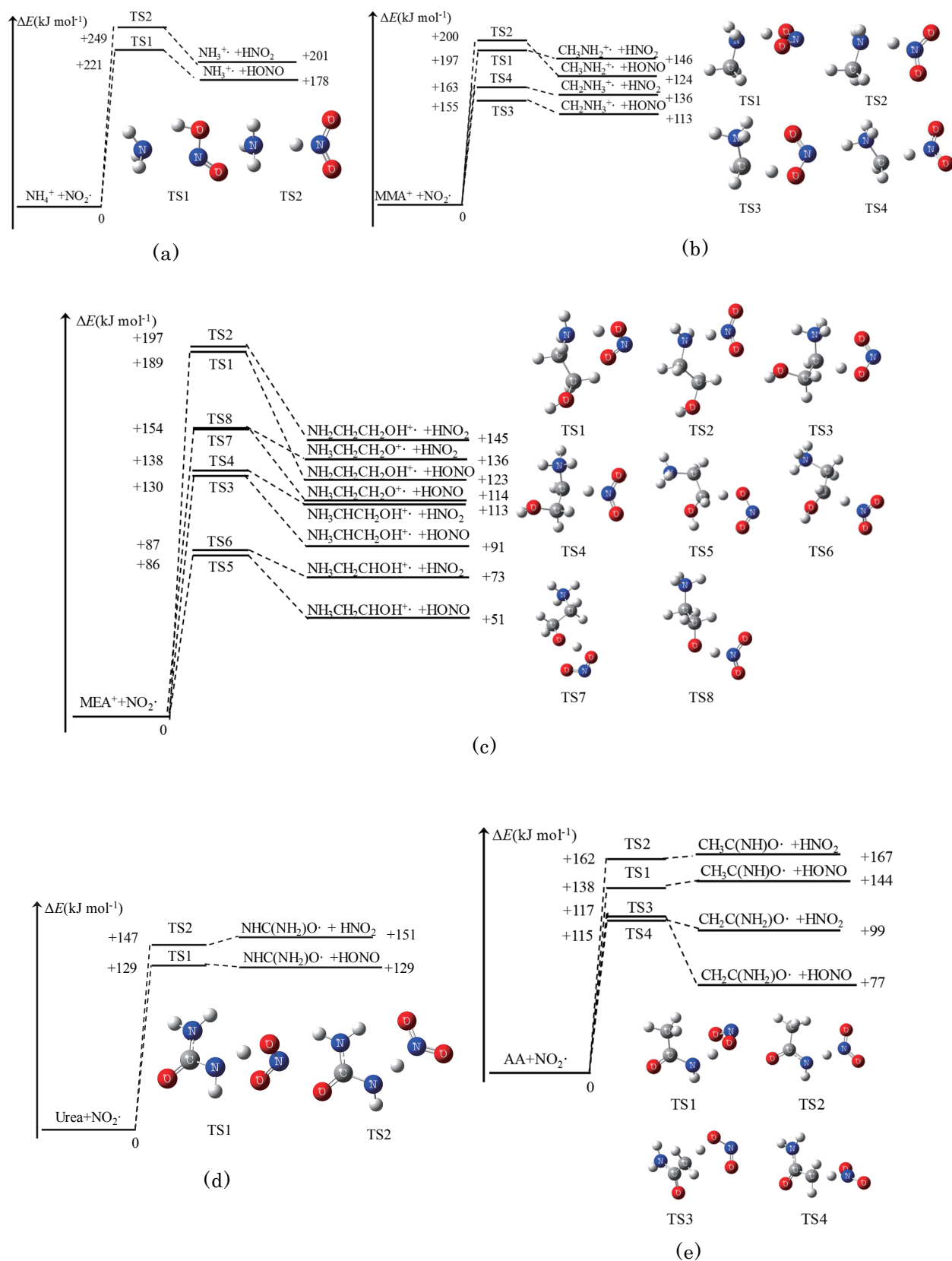


Fig.2 PES of reactant and product with TS structures

(a) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and NH_4^+ with TS structures (b) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and MMA^+ with TS structures (c) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and MEA^+ with TS structures (d) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and Urea with TS structures (e) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and AA with TS structures

TS3 と TS4 は N 原子の隣の C 原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態， TS5 と TS6 は O 原子の隣の C 原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態， TS7 と TS8 は O 原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態である．一般的な結合エネルギーは O-H の方が N-H より大きいですが，計算結果では N-H から水素が引き抜かれる際の TS1, TS2 の ΔE が大きくなった．この原因として，N 原子がカチオン化し安定となり N-H 結合が切れづらくなっていることが挙げられる．また，O 原子の隣の炭素原子から水素が引き抜かれる TS5 と TS6 の ΔE は $86\text{--}87\text{ kJ g}^{-1}$ であり， MMA^+ と比較して半分近い値となった．従って，MEAN は凝縮相中で $\text{NO}_2\cdot$ との反応性が高いと考えられる．Fig.2(d)には， $\text{NO}_2\cdot$ と Urea の反応における PES を示す．Urea は NH_4^+ と同様に HONO と HNO_2 を生成する 2 つの TS を有し，両 TS ともに NH_4^+ の ΔE と比較して小さいことが分かった．Fig.2(e)は， $\text{NO}_2\cdot$ と AA の反応における PES である．AA はメチル基を有するため，4 つの TS を持っており，メチル基から水素が引き抜かれる際の TS3 と TS4 の ΔE は Urea のエネルギーと比較して小さいことから，AA は凝縮相で Urea よりも $\text{NO}_2\cdot$ との反応性が高いことが予想される．

3.2 ADN混合系の熱挙動解析

Fig.3(a)に ADN, MMAN, MEAN 単体および ADN との混合系の DSC 曲線を示す．ADN 単体では， $140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近および $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近からの 2 つの発熱があり， $140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近の発熱は AN の分解である．AN は，ADN の初期分解で生成する $\text{NO}_2\cdot$ が凝縮相中で消費されないことに起因して生じる．MMAN 単体では $220\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から発熱が観測され，ADN との混合系では 2 つの発熱が観測された．また，MEAN では混合系においては $140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から 1 つの発熱のみが観測された．ADN/MMAN の等モル混合系の酸素バランスは 0 であり，はじめのピークの発熱量は 3 回の測定の平均値で 2.4 kJ g^{-1} であった．一方で，ADN/MEAN の等モル混合系の酸素バランスは -12.9 であり，発熱の熱量は平均値で 3.9 kJ g^{-1} であった．

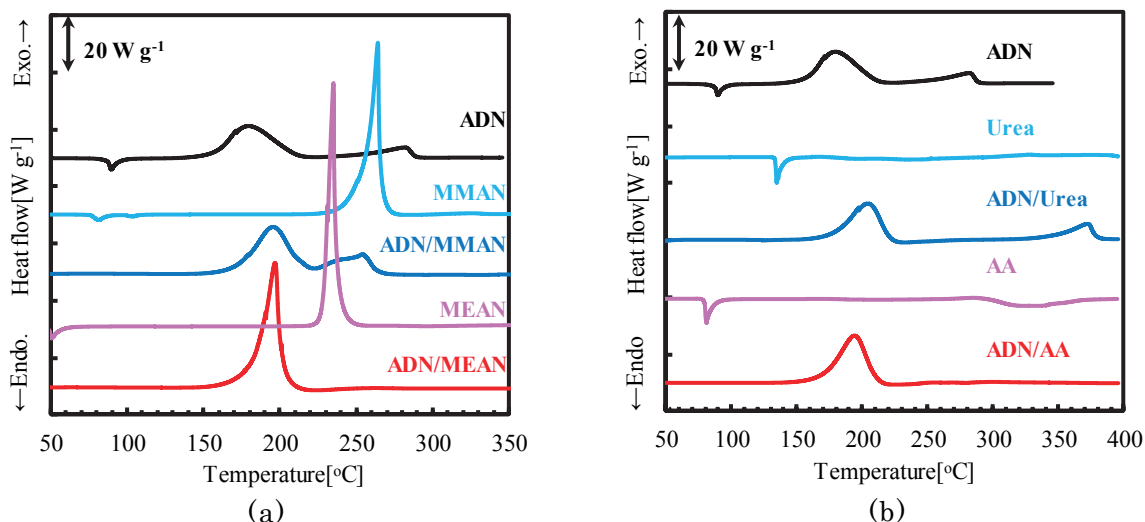


Fig.3 DSC curves of (a)ADN/nitrate salts and (b) ADN/amides mixtures

ADN/MEAN は ADN/MMAN と比較し、酸素バランスがマイナス側大きく反応条件が悪いにもかかわらず、発熱量が大きいことから MEAN は ADN との反応性が高く、凝縮相内で $\text{NO}_2\cdot$ や $\text{OH}\cdot$ との反応が進行していると考えられる。また $\text{NO}_2\cdot$ が消費されることで AN が生成されず、2 つ目の発熱が観測されなかったことが示唆される。つぎに、Fig.3(b)に ADN と ADN/Urea, ADN/AA の DSC 曲線を示す。混合系の発熱挙動を見ると、ADN/Urea 系では 2 つの発熱、ADN/AA 混合系では 1 つの発熱を示した。硝酸塩と同様に酸素バランスと発熱量を比較すると、ADN/Urea 混合系の酸素バランスは -8.7、1 つ目の発熱量は 2.3 kJ g^{-1} 、ADN/AA 混合系の酸素バランスは -30.6、熱量は 2.6 kJ g^{-1} となった。AA は酸素バランスと熱量の観点から、Urea より ADN との反応性が高く、発熱が 1 つしか無いことから MEAN 同様に凝縮相中で $\text{NO}_2\cdot$ と効率的に反応していると考えられる。

以上の DSC から得られた結果は、計算によって得られた傾向を支持し、アルキル基を有する物質で炭素鎖が長い物質が ADN と反応性が高いことが示唆された。今回の計算条件では、Urea と AA の反応性の違いから $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜きの ΔE が 120 kJ g^{-1} 以下だと ADN との反応性が高く、反応途中で AN が生成しないと考えられた。

4. まとめ

本研究では、ADN 混合系の凝縮相反応を解析するために、ADN の熱分解の初期に生成する $\text{NO}_2\cdot$ に着目し、*ab initio* 計算と熱分析を行った。 $\text{NO}_2\cdot$ による硝酸塩とアミド化合物からの水素引き抜き反応の PES を求めた。その結果、アルキル基を有し炭素鎖が長い物質は凝縮相中で $\text{NO}_2\cdot$ との反応性が高いことが予想された。さらに DSC による ADN 混合系の熱挙動を取得した結果、計算から得られた傾向通り MMAN より MEAN, Urea より AA が ADN と反応性が高いことが明らかとなった。本研究で得られた成果は、ADN 系 EILPs の燃焼現象理解に繋がるだけでなく、EILPs の組成候補を反応面の観点から探索する上で重要な知見となる。

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, H. Habu, A. Miyake, Study on ionic liquid propellants using high energetic materials, *JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-14-005* (2015), pp.1-10
- 3) K. Shiota, Y. Izato, M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal behavior studying of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide, *JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-15-004* (2016), pp.33-40

- 4) P. Thakre, Y. Duan, V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics. *Combust. Flame*, 161 (2014), pp.347-62
- 5) V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin, Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 30 (2005), pp.269-80
- 6) V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, V.V. Serushkin, S.A. Filatov, Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reactions, *Combust. Explos. Shock.*, 48 (2012), pp.81-99
- 7) Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Combustion Characteristic an ammonium dinitramide based ionic liquid propellant, *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, 14, pp.89-94 (2016)
- 8) Y. Izato, A. Miyake. The decomposition pathways of ammonium dinitramide on the basis of ab initio calculations. *J. Energ. Mater.* 36 (2018), pp.302-15
- 9) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Jr, Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, N. Cossi, Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, (2010) *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- 10) J.D. Chai, M.Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), pp.6615-20
- 11) J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), pp.2822-7