

アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解に関する詳細反応モデル構築

伊里友一朗*¹, 三宅淳巳*²**A detailed kinetic model of condensed-phase reaction of ammonium dinitramide.**Yu-ichiro IZATO*¹ and Atsumi MIYAKE*²**ABSTRACT**

Ammonium dinitramide (ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) is the most promising oxidizer for next generation solid and liquid propellants. This work presents the decomposition pathway of liquid ADN and a detailed chemical kinetics model based on quantum chemical calculations. In the initial stage of decomposition, the ADN decomposes to $\text{NO}_2\cdot$ and $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$. Following the initial decomposition, $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$ decomposes to N_2O , NH_3 and $\text{OH}\cdot$, and the $\text{OH}\cdot$ combines $\text{NO}_2\cdot$ to yield HNO_3 . Rate coefficients were determined to allow the application of transition state theory and variational transition state theory to identified reactions. In addition, Thermal corrections, entropies, and heat capacities of chemical species were calculated from the partition function using statistical machinery based on the quantum chemistry calculation. The new model employed herein simulates the thermal decomposition of ADN under specific heating conditions and successfully predicts the exothermic behaviour.

Keywords: ammonium dinitramide (ADN), reaction pathway, detailed kinetic model, ab initio calculation

概 要

アンモニウムジニトラミド(ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)は次世代固体/液体推進剤の酸化剤として最も期待されている。本報告は、量子化学計算による ADN の分解反応経路解明とその詳細反応モデル構築に関するものである。ADN は初期分解において、ADN 分子が分解して $\text{NO}_2\cdot$ と $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$ が生成し、その $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$ が NH_3 , N_2O , $\text{OH}\cdot$ に分解する。さらに $\text{OH}\cdot$ が $\text{NO}_2\cdot$ と結合することで HNO_3 が生成する。特定された反応経路構成する各素反応の反応速度定数は遷移状態理論および変分型遷移状態理論より反応速度定数を算出した。熱力学データ(エントロピー, 比熱)は、量子化学計算結果より分配関数を統計熱力学に基づき求めて算出した。構築した詳細反応モデルを用いて昇温条件下の ADN の分解機構を計算した結果、その熱挙動は実験値と良好に一致した。

1. はじめに

近年、高エネルギー物質の凝縮相(液相, 固相)中の反応機構に関する注目が高まっている。それは高エネルギー物質の燃焼特性が、特に低圧燃焼領域において、凝縮相の反応によって支配されていることが明らかになりつつあるからである^{1,2)}。我々はエネルギー物質一般の気相および凝縮相における反応モ

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0004

* 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

¹ 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University)

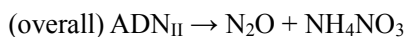
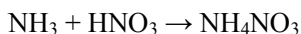
² 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(The institute of advanced sciences, Yokohama National University)

デル構築を目的として研究を行っている。本稿では、2015年度の報告³⁾に引き続き、高エネルギー物質研究会が実用化を目指す新規推進剤の酸化剤であるアンモニウムジニトラミド(ADN)の燃焼反応モデル構築の研究進捗について報告する。ADNの凝縮相反応について、詳細反応モデルを第一原理より構築し、分解反応シミュレーションを行った。詳細反応モデルとは、素反応式・反応速度定数・化学種の熱力学データの3点データの組み合わせことを指す。

2. 反応経路の推定

詳細反応モデルの構築(素反応式の定式化)には、定性的な反応経路の特定が必要である。ADNの凝縮相反応経路に関しては既往の研究^{2,4)}を参考に、量子化学計算を用いて熱化学的な検証をおこなった。本検討は、反応に伴うギブズ自由エネルギーを評価し、反応進行の妥当性を検証するものである。計算は量子化学計算ソフト Gaussian 09⁵⁾を用いて CBS-QB3//ωB97XD//6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent = water)^{6,7)}レベルで遷移状態構造の探索および生成・反応物の構造最適化とエネルギー計算を行った。ADNは融解してから(融点 93 °C)液相で分解することが知られているため、PCM modelにより溶液を模擬した計算を行った。融解 ADN の溶媒効果は未知であるため、水を融解 ADN の溶媒効果として代用した。将来的には、より適する溶媒効果への置換が求められる。

Table 1 は ADN の初期分解反応に関する計算結果例である。既往の報告⁴⁾より、ADN の初期分解反応としては NO₂ 解離反応(R1-R11)と N₂O が 1 ステップで生成する one-step conversion (R12-21)の 2 つが挙げられる。また反応分子も ADN のみならず酸-塩基解離で生成するジニトラミド酸(HDN), およびイオン解離で生成するジニトラミド酸アニオン(DN⁻)それぞれで 3 パターンの反応開始が想定される。さらに ADN にはジニトラミド酸アニオンに対するアンモニウムカチオンの配位位置によって 5 つの配座異性体が存在する。本研究で想定した化学種とその構造を Figure 1 に示した。これら全ての構造を出発点として、量子化学計算を用いて反応のエネルギー障壁を求めた結果が Table 1 である。Figure 2 は Table 1 に示した初期分解反応の中で代表的な反応に関するポテンシャルエネルギーダイアグラムである。ADN_{II} および DN⁻から分解する経路が最も自由エネルギー障壁が低く、熱化学的に有利と考えられる。オニウム塩系のエネルギー物質(過塩素酸アンモニウム, 硝酸ヒドロキシルアミン, 硝酸アンモニウムなど)の分解反応は一般的に酸-塩基解離で生成した酸が塩基を攻撃することによって開始すると考えられている。しかし ADN の分解反応は酸-塩基解離によって HDN が生成してから分解するよりも、ADN 分子もしくは DN⁻から直接 NO₂ が解離する反応の方がエネルギー的に有利であることが興味深い。初期分解に続いて中間生成物(NNO₂NH₄ など)の分解経路も同様に探索した結果、定性的には以下の反応スキームで分解が進行することが示された。分解反応は一本の総括反応式; ADN_{II} → N₂O + NH₄NO₃ と書き下せることがわかった。



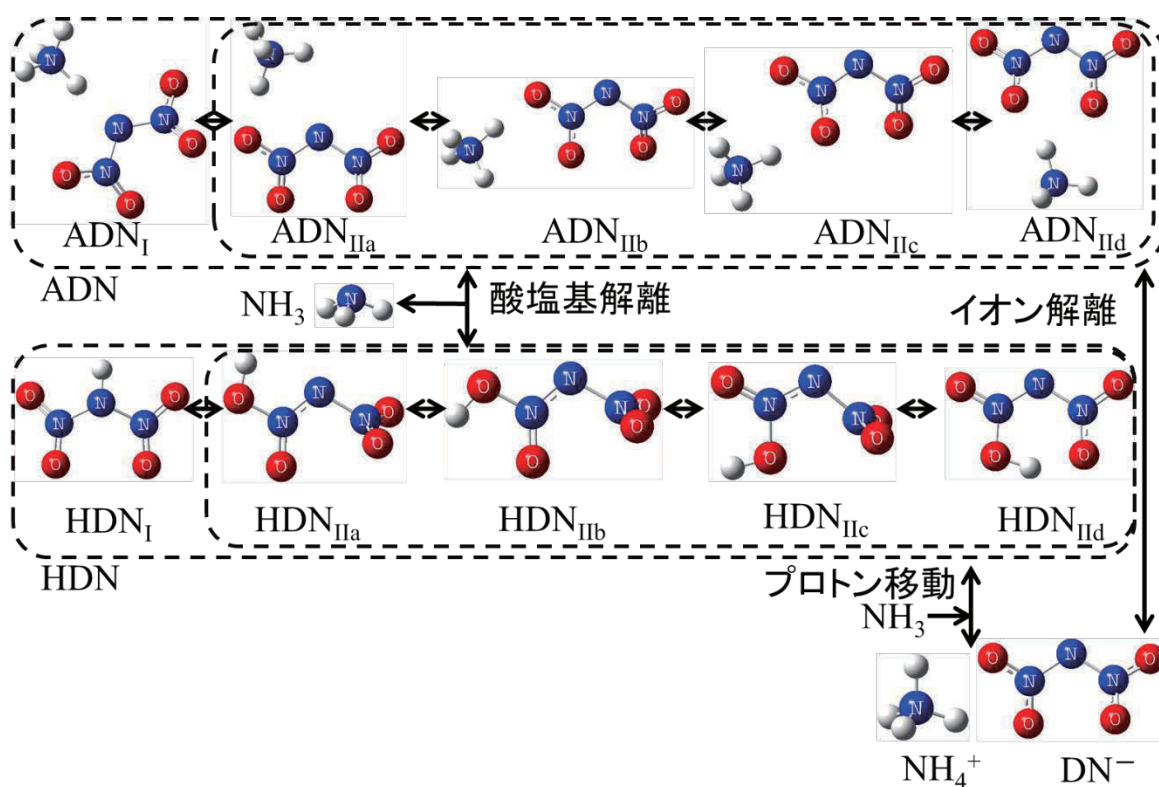


Figure 1. A chemical equilibrium diagram for ADN, HDN and DN^- with structures optimized at the $\omega B97XD/6-311++G(d,p)/SCRF=(\text{solvent} = \text{water})$ level of theory

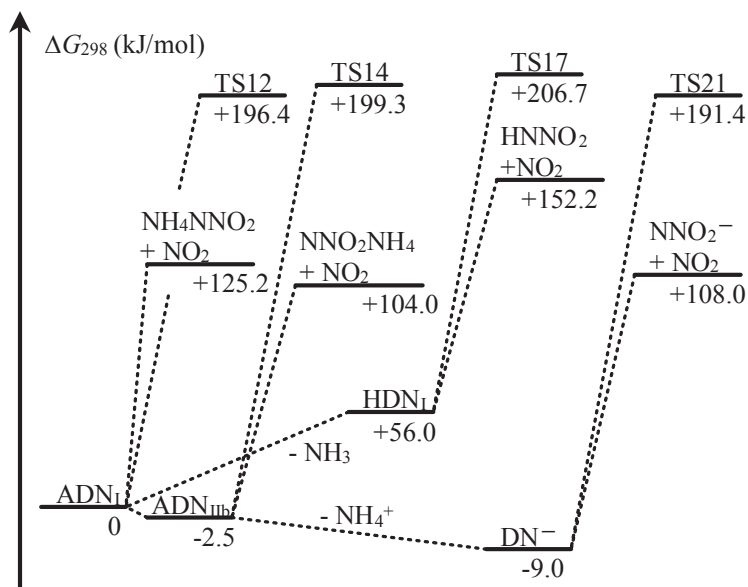


Figure 2. Potential energy diagram for one-step conversion and $NO_2\cdot$ dissociation reactions, showing Gibbs free energies calculated at the $CBS-QB3//\omega B97XD/6-311++G(d,p)/SCRF=(\text{solvent} = \text{water})$ level of theory.

Table 1. Initial decomposition reactions of ADN, HDN and DN⁻ together with total electron energy and Gibbs free energy changes, as calculated at the CBS-QB3//ωB97XD/6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent = water) level of theory.

No.	REACTION	$\Delta G_0^{\ddagger a)}$	$\Delta_r G_0^{b)}$
R1	$\text{ADN}_I \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NNO}_2 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	125.2
R2	$\text{ADN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	109.2
R3	$\text{ADN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	106.5
R4	$\text{ADN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	98.8
R5	$\text{ADN}_{IId} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	115.8
R6	$\text{HDN}_I \rightleftharpoons \text{HNNO}_2 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	96.2
R7	$\text{HDN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	82.7
R8	$\text{HDN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	84.4
R9	$\text{HDN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	77.1
R10	$\text{HDN}_{IId} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	77.9
R11	$\text{DN}^- \rightleftharpoons \text{NNO}_2^- \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	117.0
R12	$\text{ADN}_I \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$	196.4	-204.7
R13	$\text{ADN}_{II} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	199.3	-200.3
R14	$\text{ADN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	212.8	-202.2
R15	$\text{ADN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	189.8	-209.9
R16	$\text{ADN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	214.1	-199.0
R17	$\text{HDN}_I \rightleftharpoons [\text{HNNO}]^+ [\text{NO}_3]^-$	150.7	72.4
R18	$\text{HDN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	167.8	-230.9
R19	$\text{HDN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	167.8	-227.7
R20	$\text{HDN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	158.2	-235.0
R21	$\text{DN}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{N}_2\text{O}$	200.4	-192.9

a) energy barrier in the forward direction [kJ/mol]

b) total energy change of reaction [kJ/mol]

3. 詳細反応モデル構築

ADN の詳細反応モデル YNU-L2.0 model を構築する。上記検討で特定された反応経路および硝酸アンモニウムに分解経路⁸⁾を構成する素反応の反応速度定数を、遷移状態理論(TST)および変分型遷移状態理論(VTST)に則り算出した。遷移状態論に基づく速度定数 k_{TST} は以下の式で表される。

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \frac{Q_{\text{TS}}}{\prod Q_{\text{react}}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 k_{B} はボルツマン定数、 h はプランク定数、 T は温度、 Q は分解関数、 ΔE は反応エネルギー障壁、 R は気体定数である。 Q および ΔE を量子化学計算より求めることができる。量子化学計算結果から速度定数を算出する際はGPOPプログラム⁹⁾を利用した。

熱力学データはG4法¹⁰⁾を用いて気相および液相の化学種の量子化学計算と統計熱力学の理論より求めた。次の2式より、液相化学種の標準生成エンタルピー $-\Delta_f H^\circ_{\text{liq}}$ を求めた。

$$\Delta_f H^\circ_{\text{liq}} = \Delta_f H^\circ_{\text{gas}} + \Delta_{\text{sol}} H^\circ \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{sol}} H^\circ = H_{\text{liq,calc}} - H_{\text{gas,calc}} \quad (3)$$

ここで $\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$ は気相化学種の標準生成エンタルピーであり、 $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$ は液体への溶解熱(ここでは水(aq)で代用)であり $H_{\text{liq,calc}}$ および $H_{\text{gas,calc}}$ は計算により求めた溶液中および気相中化学種の生成エンタルピー(298 K)である。 $\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$ は原子化熱法ARM(Atomization reaction method)¹¹⁾を用いて算出した。他の熱力学データは量子化学計算結果より分配関数を求め、統計熱力学の理論から求めた。算出にはGPOPソフトウェア⁸⁾を利用した。Table 3に熱力学データ例を示した。ADNに関連した液相化学種は実験データが存在しないため、直接的な計算精度の検証は難しい。しかし2015年度の報告³⁾の通り、この方法で求める熱力学データには大きな誤差が含まれる可能性があるため、今後は液相中化学種の熱力学データ算出法の改善が必要である。

Table 2. NO₂-dissociation reactions and rate coefficients employed during the kinetic modeling.

Reaction	$k = A T^n \exp(-Ea/RT)$		
	A^1	n	Ea^2
ADN _I \rightleftharpoons NO ₂ + NH ₄ NNO ₂	1.48×10 ¹⁵	0.0	39110
ADN _{IIa} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	5.45×10 ¹³	0.4	36223
ADN _{IIb} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	1.02×10 ¹⁴	0.3	33981
ADN _{IIc} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	9.82×10 ¹⁵	-0.3	33975
ADN _{IIId} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	5.85×10 ¹¹	1.1	35324
HDN _I \rightleftharpoons NO ₂ + HNNO ₂	2.30×10 ¹⁴	0.0	38416
HDN _{IIa} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	4.00×10 ¹⁵	0.4	34798
HDN _{IIb} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	1.33×10 ²⁷	-3.3	35267
HDN _{IIc} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	1.12×10 ¹⁵	1.1	38354
HDN _{IIId} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	1.34×10 ¹⁴	0.3	31525
DN ⁻ \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ ⁻	6.24×10 ¹⁴	0.3	36922

¹ unit system is cm s mol ² unit is cal/mol

Table 3. Calculated thermodynamic data of species associated with ADN decomposition.

SPECIES	$\Delta_f H_{aq,calc}^\circ$ [kJ/mol]	$S_{aq,calc}^\circ$ [J/mol K]	C_p [K/J mol]						
			300	400	500	600	800	1000	1500 K
ADN _I	-46.2	414.42	130.27	151.33	169.76	185.26	208.75	225.19	249.44
ADN _{IIa}	-47.58	406.40	129.6	151.04	169.64	185.19	208.69	225.12	249.37
ADN _{IIb}	-45.68	410.41	129.92	151.25	169.79	185.33	208.81	225.22	249.44
ADN _{IIc}	-44.33	411.47	130.41	151.61	170.06	185.50	208.85	225.18	249.36
ADN _{IId}	-44.33	417.20	131.42	152.32	170.57	185.84	208.89	225.06	249.13
HDN _I	86.14	347.60	90.52	107.67	121.43	132.14	146.92	156.21	168.41
HDN _{IIa}	105.18	341.19	92.71	109.81	123.32	133.74	148.01	156.92	168.64
HDN _{IIb}	102.04	344.91	93.02	109.92	123.32	133.68	147.91	156.82	168.57
HDN _{IIc}	108.39	343.65	93.79	110.69	123.95	134.18	148.22	157.02	168.65
HDN _{IId}	105.44	326.58	87.08	105.56	120.29	131.74	147.58	157.45	169.89
DN ⁻	39.33	325.33	83.88	99.61	112.14	121.67	134.25	141.56	150.05
NH ₄ NNO ₂	101.48	332.62	83.96	97.77	110.43	121.50	138.99	151.74	171.33
NNO ₂ NH ₄	86.38	348.79	92.99	106.76	119.30	130.24	147.53	160.18	179.67
HNNO ₂	206.89	289.37	58.10	66.40	73.21	78.63	86.35	91.46	98.66
NNO ₂ H	218.01	276.08	57.33	66.29	73.35	78.81	86.39	91.32	98.33
NNO ₂ ⁻	189.94	267.54	47.47	55.13	61.27	65.92	71.99	75.48	79.47
ONONHNO ₂	106.90	350.07	98.82	114.28	126.44	135.91	149.16	157.66	169.06
ONONNO ₂ H	142.88	345.92	101.97	117.81	129.77	138.83	151.23	159.07	169.61
ONONNO ₂ ⁻	106.40	339.18	91.18	106.02	117.35	125.82	136.93	143.40	150.92

4. 詳細反応シミュレーション

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。計算は CHEMKIN-PRO¹²⁾を使用した。体積一定、断熱条件下の予混合容器内にて、初期密度 1.5 g/cm³、温度範囲 363-623 K を 10 K/min で昇温した際の熱挙動をシミュレーションした。Fig. 3 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示差走査熱量計 (DSC, SUS 密閉セル使用)を用いた実験結果である。YNU-L2.0 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。本モデルは化学変化のみを取り扱い物理的な要素(蒸発, 拡散, DSC セル内の加圧)を考慮できていないことに関して改善の余地がある。しかし、経験的なパラメータやフィッティングによらない、第一原理から熱分解挙動を再現することができる反応モデルを構築できたことに大きな意義があると筆者は考える。

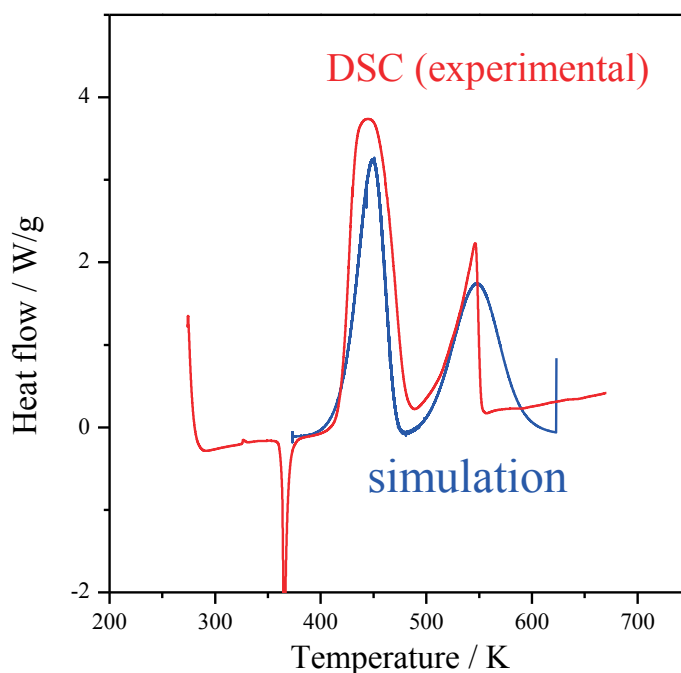


Fig. 3 Heat flow curves from YNU-L2.0 model (simulation) and DSC (experimental).

5. まとめ

第一原理計算を用いて新規ロケット推進剤酸化剤である ADN の凝縮相反応に関する詳細反応モデル (YNU-L2.0 model) を構築した。第一原理計算より構築した詳細反応モデルを用いて、昇温条件下における ADN の熱分解をシミュレーションした。熱挙動を予測した結果、DSC 測定の結果をよく再現した。多くの改善点を有することは事実であるが、第一原理より ADN の分解挙動を予測可能な詳細反応モデル構築が達成できた。

参考文献

- 1) V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshv, V. V. Serushkin, S. A. Filatov, Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reaction, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 48, 2012, pp.81-99.
- 2) P. Thakere, Y. Duan, V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, *Combustion and Flame*, 161, 2014, pp.347-362.
- 3) 伊里友一朗, 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-14-005 (2015), pp.15-23.
- 4) 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. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. 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, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).
- 5) 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.6615–6620.
 - 6) 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.2822-2827.
 - 7) P. Politzer, J. M. Seminario, M. C. Concha, Energetics of ammonium dinitramide decomposition steps, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 427 1998, pp.123-129.
 - 8) 伊里友一朗, 三宅淳巳, 硝酸アンモニウムの凝縮相熱分解に関する詳細反応モデル構築, 2017年度火薬学会春季研究発表会講演予稿集, 講演番号 41, 東京
 - 9) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m5, available from the author.
 - 10) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126, 2007, pp.084108.
 - 11) A. Nikolaidis, A. Rauk, M. N. Glukhovtsev, L. Radom, Heats of formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) total energies. *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, pp.17460-17564.
 - 12) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, K. V. Pudukkham, CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).