

## 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

伊里 友一朗<sup>\*1</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1,2</sup>

### Modeling of ammonium dinitramide (ADN) combustion and its problems

Yu-ichiro Izato<sup>\*1</sup> and Atsumi Miyake<sup>\*1,2</sup>

#### ABSTRACT

The purpose of this study was to develop a combustion model of ammonium dinitramide (ADN). The combustion model include the elementally reactions, rate coefficients for every reactions, and thermodynamic data of corresponding chemical compounds. Combustion reaction of ADN can be divide two part, gas-phase (flame) and condensed-phase reaction. Past-study models for gas-phase reaction have many estimate values and amount of elementally reactions are lacked. In condensed-phase reaction, there are no elementally reaction models. A combustion model is improved on the basis of *ab-initio* calculation. The heats of formation for both gas and aqueous-phase were calculated by quantum chemical calculation with SCRF and the traditional atomization method.

**Keywords:** Ammonium Dinitramide, Combustion Model, Reaction Mechanism, *Ab-Initio* Calculation

#### 概 要

本研究の目的は、次世代ロケット推進薬酸化剤であるアンモニウムジニトラミドを含んだエネルギー物質一般の燃焼反応モデルを構築することである。燃焼反応モデルとは、素反応式・速度パラメータ・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。アンモニウムジニトラミドの燃焼反応は火炎に代表される気相反応と燃焼表面付近の凝縮相反応に大別される。既往の気相燃焼モデルは速度パラメータに推定値を多く含み、素反応式も十分とは言えない。凝縮相反応に関しては反応モデルの報告例がない。本研究では量子化学計算を用いて、速度パラメータの修正および反応式の追加を行った。さらに我々は SCRF を取り入れた量子化学計算および ARM-1 法を用いて、気相化学種に加えて水溶液中化学種の熱力学データ算出を試みた。

---

\* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

\*1 横浜国立大学大学院 環境情報研究院・環境情報学府  
(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)

## 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キャラクターライズされていることが明らかになりつつあるからである<sup>1,2)</sup>。我々はエネルギー物質一般の燃焼反応機構モデルを構築することを目的として研究を行っている。本稿では、高エネルギー物質研究会として実用化を目指す新規推進剤の一つであるアンモニウムジニトラミド（ADN）系推進薬の燃焼反応モデル構築の課題と研究成果について報告する。

ADNの燃焼は、異なる反応相（固相＋液相＋気相）における化学反応とそれらを結ぶ輸送現象が複雑に相互作用する反応性熱流体としてモデル化する必要がある。反応性熱流体シミュレーションは、エネルギー物質研究のみならず、例えば自動車エンジンや新規材料合成など多くの工学分野で必要とされているにも関わらず、世界的にみても未成熟な領域である。その原因として、解くべき方程式の数が化学種数に応じて膨大になることや反応方程式の剛直性の問題があることなどが挙げられるが、特に対象となる系に関する詳細な反応機構の理解がなされていないことが問題である。自動車エンジン研究分野を中心に炭化水素系の燃焼反応理解はここ数年で大きく前進している一方で、エネルギー物質で対象となる窒素系無機化学物質を含んだ反応機構の理解は特に未成熟といえる。さらに気相反応に関しては、高精度の解析法とモデル化技術が整備され理解が進んでいるが、凝縮相（液相，固相）理解に関しては世界的にも最先端課題の一つである。エネルギー物質を含め工業的に重要な反応は液相反応である。これらを解析する実用的な反応シミュレーションにおいては液相も考慮した二相系の反応シミュレーションが必要であるが、世界的にもほとんど実施されていない。これを解決するためにも気相反応に加えて凝縮相反応を理解することが必要である。そこで本稿では特に化学反応モデル構築の観点に絞って、ADNの燃焼反応モデル構築に関して議論する。反応シミュレーションに必要な反応機構とは、素反応式・速度パラメータ・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。本研究はADNの気相および凝縮相それぞれの反応について、これら3点データを収集し、組み合わせることで反応モデル構築を目指す。

## 2. ADNの気相燃焼モデル改良

近年、Ermolin<sup>3)</sup>、Thakereら<sup>2)</sup>、Linら<sup>4)</sup>によるADNの燃焼モデルが報告されている。これらモデルは実験結果をよく再現していると言えるが、精度に関してさらに改善の余地がある。具体的には、これら燃焼反応モデル中の多くの素反応モデルにおいて反応パラメータに推定値が多く含まれること、およびADNに関連する反応モデルが不足していることである。

Fig.1は既往の燃焼反応モデル<sup>3)</sup>を用いて燃焼反応をシミュレーション（CHEMKIN PRO<sup>5)</sup>使用）した結果に対して、各素反応のHDN消費に対する感度解析を行ったものである。ADNの燃焼反応におけるジニトラミド酸HDNの消費に対する各素反応の感度解析結果である。既往のモデル

では、感度第2位の反応  $\text{HDN} + \text{NH}_3 = 2\text{NH}_2\text{NO}_2$  の反応パラメータは

$$k = 1.00 \times 10^9, \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

と設定されている<sup>3)</sup>。しかし、これは根拠を持たない推定値である。このように、現状のモデルでは根拠に乏しい反応パラメータを使用した素反応が散見される。それらの影響が計算結果に対してトリビアルであれば許容できるが、上記のように感度の高い反応に関しては修正が必要である。我々の研究では、これら推定パラメータを含み、かつ、シミュレーション結果への感度が高い反応に関して、*ab-initio* 計算による速度パラメータの算定を行っている。

計算は Gaussian 社製 Gaussian 09<sup>6)</sup> を用いた。密度汎関数法  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{++G (d,p)}$  レベル<sup>7)</sup> で分子の構造最適化および振動解析を行った。エネルギーはより精度の高い CBS-QB3 法<sup>8)</sup> により求めた。量子化学計算の結果を基に各素反応の速度パラメータを GPOP<sup>9)</sup> を用いて算出した。

上記反応の解析結果を示す。反応  $\text{HDN} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{NHNO}_2\text{H}$  のエネルギーポテンシャルを Fig.2 に示した。内部反応座標計算によって、本反応は生成物が2分子ともに  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  でなく  $\text{NHNO}_2\text{H}$  が生成することが示された。遷移状態理論により、この反応の速度定数は

$$k = 1.77 \times T^{2.96} \exp(13484/T), \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

と求めた。本速度定数は、推定値を用いた速度定数と比較して活性化エネルギー、頻度因子、温度定数ともに異なる値をとる。このように、結果に対して高感度かつ推定パラメータを含む素反応速度モデルは修正される必要がある。

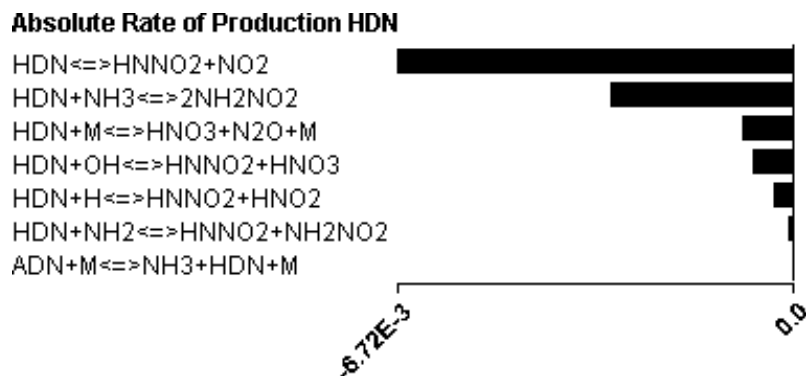


Fig.1 ADN 燃焼波中における HDN 消費反応の感度解析結果

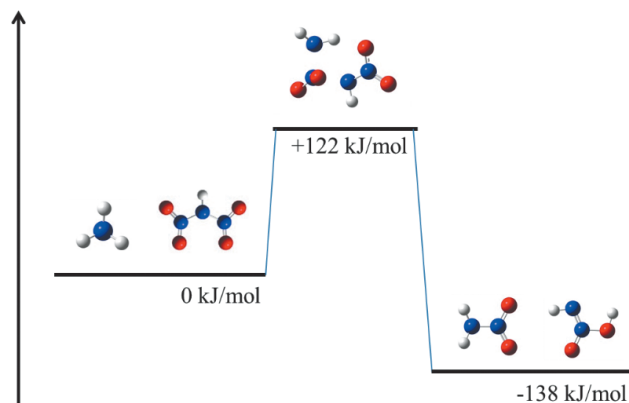


Fig.2 HDN + NH<sub>3</sub> → NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> + NHNO<sub>2</sub>H のエネルギーポテンシャルプロファイル

続いて不足している素反応モデル追加に関する検討について説明する。既往の報告で考慮されていないのが ADN および HDN の異性体である。HDN は Fig.3 に示すように異性体構造を持つ。これら異性体はそれぞれ反応性が異なることが報告されており<sup>10)</sup>、これら異性体を考慮したモデル化が、より高精度な ADN 燃焼モデルを構築する上で必要である。Fig.4 は HDN<sub>I</sub> と HDN<sub>IIb</sub> の解離反応 HDN → HNNO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> の高圧極限における速度定数の温度依存性である。この解離反応は ADN の初期分解反応として重要な反応である。量子化学計算結果により解離反応のポテンシャルエネルギー表面を求め、変分型遷移状態理論を用いて反応速度パラメータを算出した。Fig.4 より既往モデルで考慮されていない HDN<sub>IIb</sub> の解離速度は HDN<sub>I</sub> よりも 1 桁以上大きいことがわかる。このことから異性体を考慮したモデル化が必要であることがわかる。これら不足反応を補い、反応モデルを洗練化することが今後の課題である。

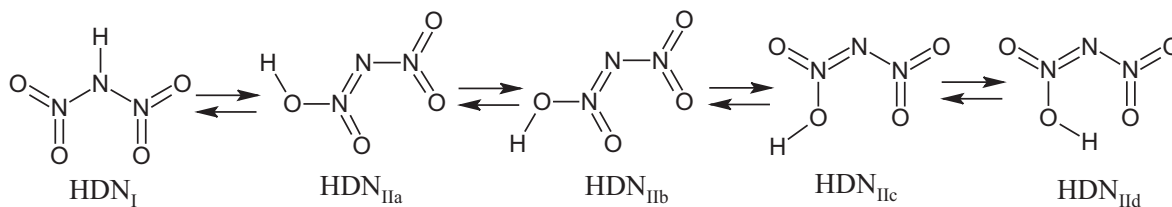


Fig.3 HDN の異性体構造

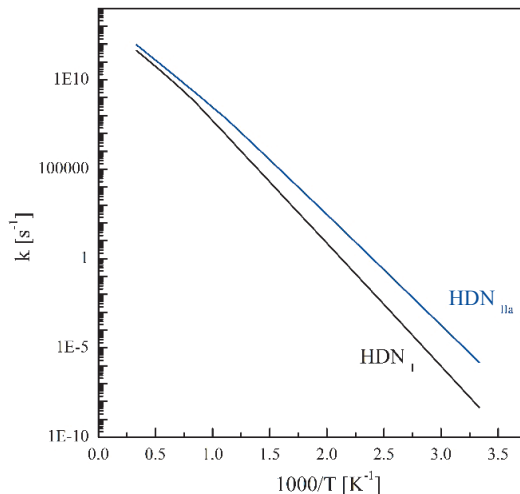


Fig.4 HDN → HNNO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> の速度定数の温度依存性

### 3. ADN の凝縮相反応モデル構築

既往の報告などで反応モデルが提案されている気相（火炎）における反応と異なり、凝縮相反応モデル構築は特に未成熟である。第一に液相中における熱力学データは気相に比べて圧倒的に不足しており、精度よく予測するシミュレーション手法も存在しない。本研究では、まず液相中

における化学種の熱力学データの予測方法について、SCRFを用いた量子化学計算を行った。

計算は Gaussian 社製 Gaussian 09 を用いた。SCRF=(Solvent=water) の下で高精度エネルギー計算手法である CBS-QB3<sup>8)</sup>, G3<sup>11)</sup>, G4 法<sup>12)</sup> を用いて化学種の熱力学データを算出した。気相化学種の生成エンタルピーは量子化学計算結果から ARM-1 (Atomization reaction method)<sup>13)</sup> を用いて求めた。水溶液中化学種の生成エンタルピーは次の式より算出した。

$$\Delta_f H_{aq}^\circ = \Delta_f H_{gas}^\circ + \Delta_{solv} H^\circ \quad (3)$$

$$\Delta_{solv} H^\circ = H_{calc,aq} - H_{calc,gas} \quad (4)$$

ここで  $\Delta_{solv} H^\circ$  は、水への溶解熱であり  $H_{calc,aq}$  および  $H_{calc,gas}$  は計算により求めた水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。Table 1 および 2 は気相・水相中の化学種それぞれの熱力学データである。気相の化学種に関して計算値は良好な予測を与えるが、水相の化学種に関しては実験値との差異が大きい。この原因はいくつか考えられるが、最大の要因は水溶液中化学種のエンタルピーが SCRF 計算では正しく評価できないことと考えられる。これは実際の系では、溶媒の相互作用により並進や振動運動が阻害されているにも関わらず、SCRF 計算ではこの効果を再現できない点にある。液相中化学種の正確な熱力学データ予測方法は世界的にも最先端課題であり、今後のさらなる発展が期待される。

Table 1 化学種 (気相) の熱力学データ

	$\Delta_f H_{gas,calc}^\circ$ [kJ/mol]			$\Delta_f H_{gas}^\circ$ [kJ/mol]
	CBS-QB3	G3	G4	Experiment
H <sub>2</sub> O	-243.6	-240.5	-240.1	-241.8 <sup>1</sup> -241.3 <sup>2</sup>
NO	86.7	91.3	89.0	90.25 <sup>1</sup> 90.29 <sup>2</sup>
NO <sub>2</sub>	25.0	34.1	29.4	33.18 <sup>1</sup> 33.10 <sup>2</sup>
NO <sub>3</sub>	58.4	91.5	70.8	71.13 <sup>2</sup>
N <sub>2</sub> O	76.8	89.4	79.6	82.05 <sup>1,2</sup>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-12.4	7.9	2.3	11.3 <sup>1,2</sup>
HNO <sub>3</sub>	-147.4	-132.5	-137.3	-135.06 <sup>1</sup> -134.31 <sup>2</sup>
NH <sub>3</sub>	-43.9	-42.5	-42.6	-46.11 <sup>1</sup> -45.90 <sup>2</sup>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-242.6	-225.7	-229.3	NA
O <sub>2</sub>	-3.5	4.7	1.0	0
Cation				
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	600.6	603.2	603.0	NA
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	952.9	961.5	950.9	967.8 <sup>1</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	632.1	634.9	636.8	NA
Anion				
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-194.3	-185.9	-192.0	NA
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-324.3	-309.5	-314.3	NA
OH <sup>-</sup>	-133.6	-136.3	-144.7	-143.5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Reference [17]

<sup>2</sup> Reference [18]

Table 2 化学種（水相）の熱力学データ

	$\Delta_f H_{aq,calc}^\circ$ [kJ/mol]			$\Delta_f H_{aq}^\circ$ [kJ/mol]
	CBS-QB3	G3	G4	Experiment
H <sub>2</sub> O	-262.0	-259.0	-257.6	-285.83 <sup>1</sup>
NO	85.9	90.2	88.1	NA
NO <sub>2</sub>	22.1	31.1	26.6	NA
NO <sub>3</sub>	54.2	86.2	67.0	NA
N <sub>2</sub> O	71.7	84.4	74.6	56.1 <sup>1</sup>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-20.9	1.8	-6.2	NA
HNO <sub>3</sub>	-165.1	-150.4	-154.4	-49.6 <sup>1</sup>
NH <sub>3</sub>	-57.8	-56.3	-55.8	-80.29 <sup>1</sup>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-299.4	-280.4	-281.9	-339.87 <sup>1</sup>
O <sub>2</sub>	-3.7	4.4	0.7	-2.8 <sup>1</sup>
Cation				
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	276.7	279.1	279.1	NA
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	651.8	659.9	649.7	NA
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	328.7	331.2	333.3	-31.7 <sup>1,2</sup>
Anion				
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-466.1	-456.9	-461.3	-104.6 <sup>1,2</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-581.8	-566.7	-570.3	-205.0 <sup>1,2</sup>
OH <sup>-</sup>	-478.6	-479.0	-482.8	-229.994 <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Reference [17]

<sup>2</sup> The experimental values for ions assume  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 0$ . To compare with the calculated values, the estimated absolute value for  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+)$  must be added to (cations) or subtracted from (anions) the given experimental heats of formation. This is required to properly calculate deviations for ions. For example, calculated  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 386.3$  kJ/mol<sup>19)</sup>.

凝縮相反応のモデル化を達成する上での第二課題は、素反応式とその速度パラメータの決定である。従来、気相反応と比べて凝縮相反応における素反応式モデルはほとんど存在しなかった。しかし近年、Ashcraft ら<sup>14)</sup> はヒドロキシルアミン水溶液系の反応モデルを、Kumbhakarna ら<sup>15,16)</sup> はアゾール系の反応モデルを SCRf を取り入れた量子化学計算を用いて求めており、今後はこのような報告例が増加すると考えられる。我々の研究においても、SCRf を用いた反応速度パラメータの決定を行っている。上述の HDN 解離反応  $\text{HDN} \rightarrow \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$  について、SCRf=(solvent=water) を用いて水溶液状態を模擬して計算を行い、反応速度パラメータを求めた。Fig.5 に水溶液中における HDN 解離反応の速度定数を示した。HDN 解離反応の場合、気相反応に比べて、水溶液中の反応速度定数が約 1 桁小さいことがわかる。このように、気相反応の速度パラメータをそのまま凝縮相反応に転用することは不可能であり、それぞれ個別に算出する必要がある。また、凝縮相反応にはおいては、気相反応と比較してイオン反応の影響が大きいことが予想される。気相中では不安定であるイオンも、高誘電率溶媒中では安定化するためイオン反応が有利となるからである。そのため、気相反応では考慮されていなかったイオン反応が重要な役割を担うと考えられ、これらのモデル化が今後の課題である。

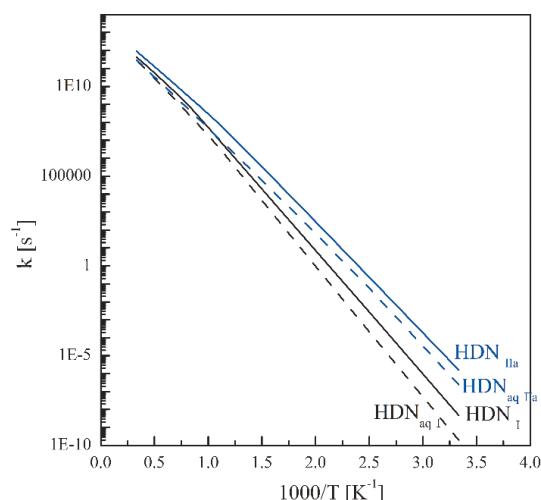


Fig.5 HDN → HNNO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> の速度定数の温度依存性 (実線：気相 破線：水溶液)

#### 4. まとめ

ADN の燃焼反応モデル構築に対する現状の課題と我々の研究アプローチについてまとめた。気相反応モデルに関しては、実験値をある程度の精度で予測する実用的なモデルは存在するが、その信頼性に関しては議論の余地がある。推定値を含むパラメータは修正されるべきであり、不足する素反応モデルを追加することにより、精度の高いモデル構築が可能と考える。凝縮相反応に関しては、さらに課題が多い。熱力学データが不足しており、SCRF を用いた量子化学計算では十分な精度を得られない。素反応式とその速度定数も未知であり、これらの整備、特にイオンが関与する反応のモデル化が今後の課題である。

#### 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) N. E. Ermolin, *Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low-Pressure Conditions, Combust. Explos. Shock Waves*, 40, 2004, pp.92-100
- 4) J. Park, D. Chakborty, M. C. Lin, *Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: kinetic modeling of product formation with ab initio MO/cVRRKM calculations, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1998, p.2351-2357
- 5) 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. Puduppakkam, CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).
- 6) 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)
  - 7) 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
  - 8) 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.
  - 9) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m5, available from the author.
  - 10) M. Rahm, T. Brinck, Dinitraminic acid (HDN) isomerization and self-decomposition revisited, *Chemical Physics*, 348, 2008, pp.53-60
  - 11) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 109, 1998 pp.7764-7776
  - 12) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126, 2007
  - 13) J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc. (2000)
  - 14) R. W. Ashcraft, S. Raman, W. H. Green, Predicted reaction rates of HxNyOz intermediates in the oxidation of hydroxylamine by aqueous nitric acid, *J. Phys. Chem. A*, 112, 2008, pp.7577-7593
  - 15) N. R. Kumbhakarna, K. J. Shah, A. Chowdhury, S. T. Thynell, Identification of liquid-phase decomposition species and reactions for guanidinium azotetrazolate, *Thermochimica Acta*, 590, 2014, pp.51-65
  - 16) N. Kumbhakarna, S. T. Thynell, Development of a reaction mechanism for liquid-phase decomposition of guanidinium 5-amino tetrazolate, *Thermochimica Acta*, 582, 2014 pp.25-34
  - 17) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 suppl.2, 1982, pp.67-72
  - 18) NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
  - 19) T. R. Tuttle, S. Malaxos, J. V. Coe, A new cluster pair method of determining absolute single ion solvation energies demonstrated in water and applied to ammonia, *J. Phys. Chem. A*, 106, 2002, pp.925-932