

高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解反応解析

松永 浩貴^{*1,2}, 羽生 宏人^{*3}, 三宅 淳巳^{*1}

Decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide in condensed phase

Hiroki Matsunaga^{*1,2}, Hiroto Habu^{*3}, and Atsumi Miyake^{*1}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) is the promising new energetic oxidizers for solid propellant because of its high oxygen balance and high energy content, and halogen-free combustion products. For practical use of ADN, one of the important characteristics is chemical stability. This study focused on thermal decomposition mechanism of ADN. Its exothermal behavior and decomposition products in condensed phase during constant rate heating were measured simultaneously with differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectrometry. These analyses showed that the decomposition of ADN proceeded via multiple stages. It was found that one of the main reactions at beginning of ADN decomposition is generation of ammonium nitrate (AN). With more heating, not only ADN decomposition but also the reactions involving AN proceeded.

Keywords: ammonium dinitramide, solid propellant, thermal decomposition mechanism

概要

アンモニウムジニトラミド(ADN)は、高酸素バランス、高エネルギー、ハロゲンフリーであることから、固体ロケット推進薬の新しい高性能酸化剤として実用が期待されている物質である。固体ロケット推進薬での実用に向け重要な情報の一つに化学的安定性が挙げられる。本研究では ADN の熱分解機構に着目し、示差走査熱量測定(DSC)とラマン分光分析を組み合わせ、定速昇温時の発熱挙動と凝縮相中の分解生成物の同時測定を行った。ADN

*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 Sciences, Yokohama National University)

*² 日本学術振興会 特別研究員
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

*³ 宇宙航空研究開発機構 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, Japan Aerospace Exploration Agency)

の熱分解は多段階であり、分解初期では、ADNの硝酸アンモニウム(AN)への分解が主反応であることが明らかとなった。さらに昇温を続けるとADNの分解のほかANが寄与する反応が進行することがわかった。

1. はじめに

過塩素酸アンモニウム(AP, NH_4ClO_4)は、高い酸素バランス、エネルギー密度を有し、低価格であることから、固体ロケットの酸化剤として実用化以降世界中で利用され続けている。しかし、APは燃焼ガスとして塩酸を生成するため、発射場周辺などの環境負荷が予めから指摘されている。さらに、APを始めとした過塩素酸塩類を規制する方針が米国環境保護庁より発表される(2011年)¹⁾など、昨今APは排出塩酸以外にも環境問題に対してネガティブな材料と指摘されるようになった。産業界へのインパクトを考えると我が国で直ちに使用が制限される事態にはならないであろうが、早期に代替物質を見出しておくことが必要である。固体推進薬による環境負荷低減のためにはハロゲンフリー化が必要であり、唯一の解決策は他のエネルギー物質によるAPの代替である。Table 1にハロゲンを含まないエネルギー物質の代表的な化合物を示す。この中で酸化剤としての適用の可能性があるのは、酸素バランスが正である物質である。硝酸アンモニウム(AN, NH_4NO_3)は古くから知られている物質で、ハロゲンフリーの酸化剤であり、APと比較して低価格で安全性が高いという利点があるが、エネルギー密度および燃焼性が低いという欠点がある。そのため、アンモニウムジニトラミド[ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, Fig. 1]^{2,4)}、ヒドラジニウムニトロフォーメート[HNF, $\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$, Fig. 2]^{5,6)}といった物質が新規高エネルギー酸化剤として期待されている。本研究ではADNを固体推進薬に適用することを目標とした。ADNはハロゲンフリー、高エネルギー密度、高酸素バランスであり、ADN系推進薬の比推力はAP系推進薬に匹敵することが見込まれる(Fig. 3)。

そこでADN系推進薬の実用化に向け、まずADNの基礎的な特性の把握を行うこととした。固体推進薬に求められる性質の一つとして、貯蔵時の安定性が挙げられる。固体ロケット推進薬に用いられるエネルギー物質は貯蔵中に徐々に分解して性質が変化し、それがロケットモーターの性能や安全性の低下につながることを懸念される。したがって、貯蔵時の分解メカニズム、分解速度、貯蔵後の試料の性能について把握する必要がある。本研究ではADNの熱分解機構に着目した。ADNの熱分解機構については、これまでに様々な方法を用いて多くの検討が行われてきた⁹⁻²¹⁾。これらの研究によれば、ADNは N_2O 、 NO_2 、 NO 、 NH_4NO_3 (AN)、 HNO_3 、 N_2 、 HONO 、 H_2O 、 NH_3 など様々な物質へ分解するとされている。これまで行われてきた熱分解機構の検討には、熱分析と生成ガス組成の同時測定を用いた報告が多い^{10, 11, 21)}。熱分解機構の詳細な理解のためには、分解中の凝縮相組成の変化について把握する必要がある。加熱中の物質を一定時間ごとに採取、分析⁹⁾した報告もあるが、サンプリング中に反応が進行し、正確な結果が得られない可能性がある。そこで本研

究では、熱分解機構についてこれまでより詳細な知見を得ることを目的とし、示差走査熱量測定(DSC)とラマン分光分析を組み合わせることで定速昇温時の発熱挙動と凝縮相における分解生成物の同時分析を試みた。

Table 1 代表的な非塩素系エネルギー物質 (AP は比較対象)

	Molecules	Formula	Density [g cm ⁻³]	Oxygen Balance [%]
AN	Ammonium nitrate	H ₂ N ₂ O ₃	1.72	+20.0
HMX	Cyclotetramethylene tetranitramine	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1.91	-21.6
RDX	Research Department Explosive	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	1.82	-18.0
HNIW	Hexaazahexanitro isowurtiziane	C ₆ H ₈ N ₁₂ O ₁₂	2.04	-11.0
ONC	Octanitrocubane	C ₈ N ₈ O ₁₆	1.98	0
ADN	Ammonium dinitramide	H ₄ N ₄ O ₄	1.81	+25.8
HNF	Hydrazinium nitroformate	CH ₃ N ₅ O ₆	1.86	+13.1
AP	Ammonium perchlorate	NH ₄ ClO ₄	1.95	+34.0

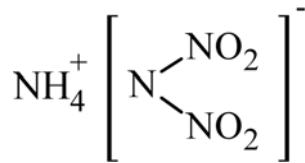


Fig. 1 ADN の構造

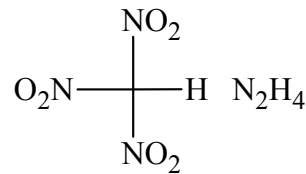


Fig. 2 HNF の構造

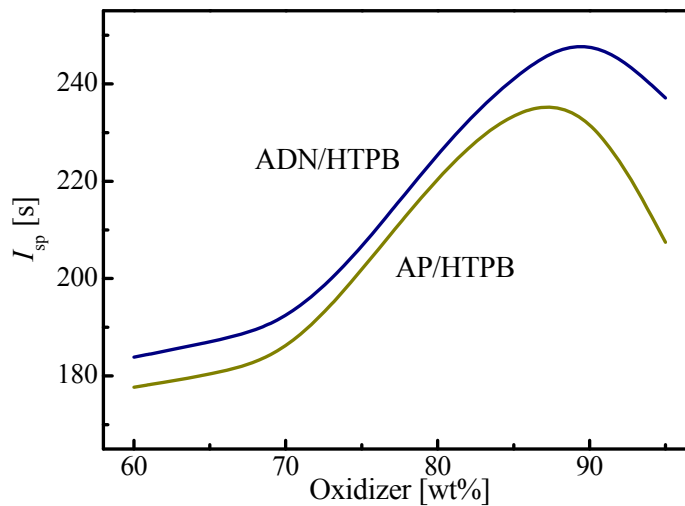


Fig. 3 NASA-CEA²²⁾による ADN/HTPB, AP/HTPB の比推力計算結果
(チャンバ圧力:5 MPa, 開口比:50)

2. 実験方法

測定試料として細谷火工製の ADN および和光純薬工業製の AN をそのまま用いた。

定速昇温時の熱挙動把握のため、島津製作所製 DTG-60 を用いた示差熱-熱重量測定 (TG-DTA) を行った。試料約 5 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min^{-1} 、到達温度 350°C 、キャリアーガスを $\text{Ar}(200 \text{ mL min}^{-1})$ とした。

昇温時の凝縮相組成の時間変化を把握するため、Mettler Toledo 社製 DSC27HP を用いた示差走査熱量測定(DSC)昇温試験と Kaiser 製 RXN によるラマン分光分析を同時に行った (DSC-Raman)。Fig. 4 に示すように、HP DSC827e に石英ガラス製のぞき窓を組み込んだふたを取り付け、昇温中のセルに直接レーザーを照射し測定を行った。DSC 昇温試験は、試料量を約 5 mg、使用セルを SUS 金メッキセル、温度範囲を $95\text{-}350^\circ\text{C}$ 、昇温速度を 5 K min^{-1} 、雰囲気ガスを $\text{N}_2(200 \text{ mL min}^{-1})$ とした。ラマン分光分析はレーザー強度 400 mW、照射時間 1 s とした。

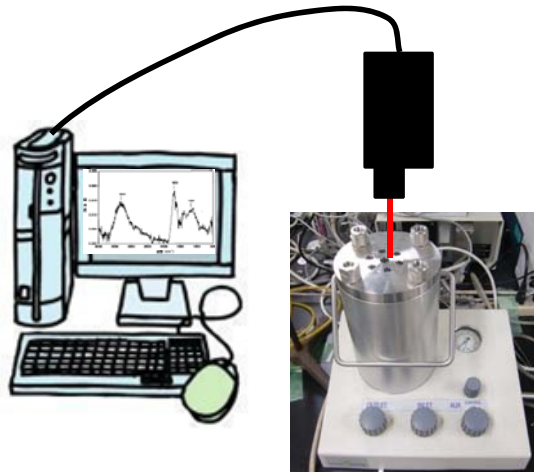


Fig. 4 DSC-Raman の装置概略

3. 結果と考察

3.1. ADN の熱挙動

ADN の TG-DTA 測定結果を Fig. 5 に示す。約 92°C における ADN の融解に由来する吸熱の後、重量変化を伴う 2 段階の発熱 ($140\text{-}175^\circ\text{C}$, $175\text{-}220^\circ\text{C}$) が観測された。ピーク形状から、ADN の熱分解は複数の反応が重なって進行していることが示された。また、 220°C で重量減少が 100% となり、すべてがガス化したことが分かった。

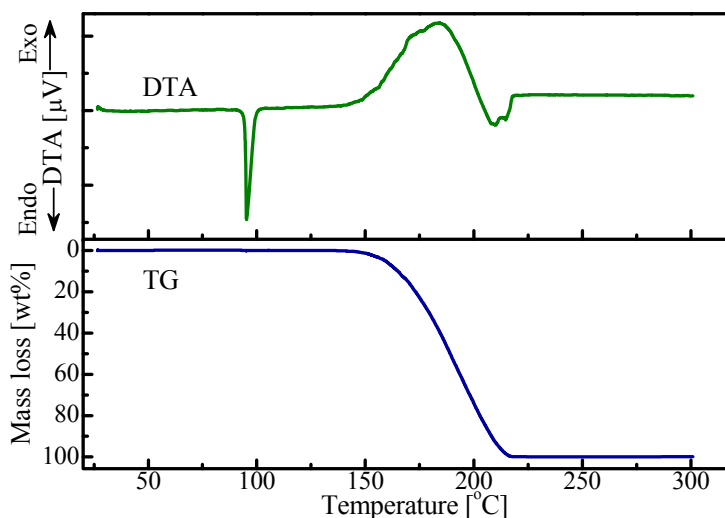


Fig. 5 ADN の TG-DTA 測定結果

3.2. ADN の凝縮相反応の解析

DSC-Raman における昇温中の DSC セル内の物質のラマンスペクトルの時間変化を Fig. 6, 7 に示す。

92 °C では ADN [$N(NO_2)_2$] 由来のラマン散乱²³⁾が観測された (Table 2). なお, 表中の ν は伸縮振動を表す. 伸縮振動とは結合軸に沿った振動であり, 結合距離の変化を伴う. また, δ は変角振動を表す. 変角振動とは結合角の変化を伴う振動である. 伸縮振動における添え字の s , as はそれぞれ, 対称, 逆対称を表す.

約 140 °C から 1040, 710 cm^{-1} におけるピーク強度の割合が増加した. 一方, そのほかの ADN 由来のピークはすべて同様の挙動で減少した. そして 240 °C ではすべてのピークが観測されなくなった.

既往の研究^{23,24)}より, 1040, 710 cm^{-1} では $N(NO_2)_2$, NO_3^- に由来するラマン散乱が観測されるが, 強度が増加したのはこれらのピークのみであったことから, 140 °C から増加したのは $N(NO_2)_2$ ではなく NO_3^- を分子内に持つ物質であることがわかった. ここで, NO_3^- を含む ADN の熱分解生成物としては, 硝酸および AN が提案されている⁹⁻¹¹⁾. 硝酸ではこのほかに 950, 1330 cm^{-1} においてラマン散乱が観測される²⁵⁾が, 950, 1330 cm^{-1} のピーク強度は, 昇温とともに他の $N(NO_2)_2$ 由来のピークと同様に減少した. 一方, AN のラマンスペクトルは Fig. 8 に示すように 1040, 710 cm^{-1} のラマン散乱が特徴的でその他はほぼ観測されなかった. したがって, 140 °C から強度が増加した NO_3^- に由来するラマン散乱は AN によることがわかった. さらに, ADN, AN 以外に由来する新たなラマン散乱は観測されなかった.

以上より, ADN の凝縮相における熱分解生成物は AN であり, AN もさらに高温になると分解することが考えられた.

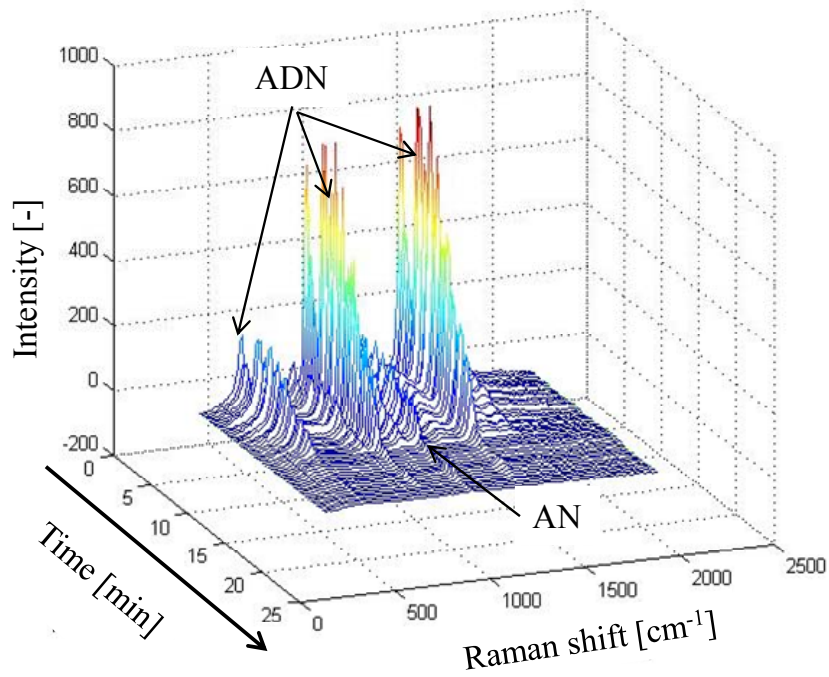


Fig. 6 ADN 熱分解時における凝縮相のラマンスペクトルの時間変化(95°C～)

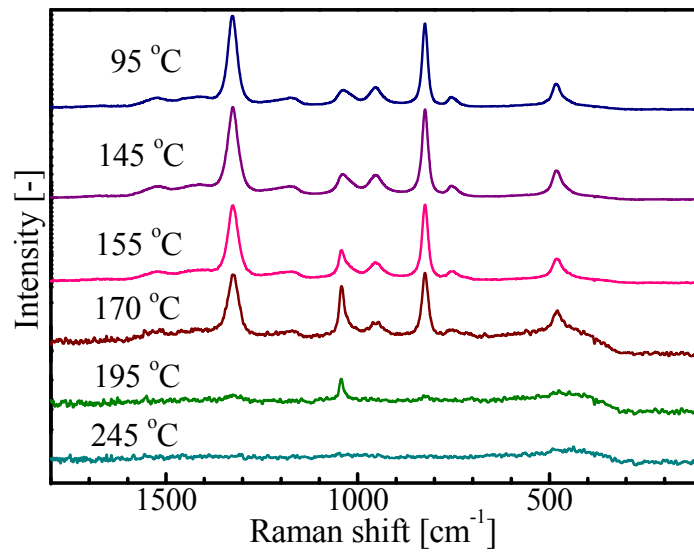


Fig. 7 ADN 熱分解時の各温度における凝縮相のラマンスペクトル

Table 2 融解直後(95 °C)において観測されたラマン散乱ピーク

Identification		Raman shift [cm ⁻¹]
NO ₂	v _{as} in phase	1525
	v _s in phase	1325
	δ in phase	825, 755, 485
	v _{as} out of phase	1435
	v _s out of phase	1170
	δ out of phase	755, 485
N ₃	v _s	955
	v _{as}	1040

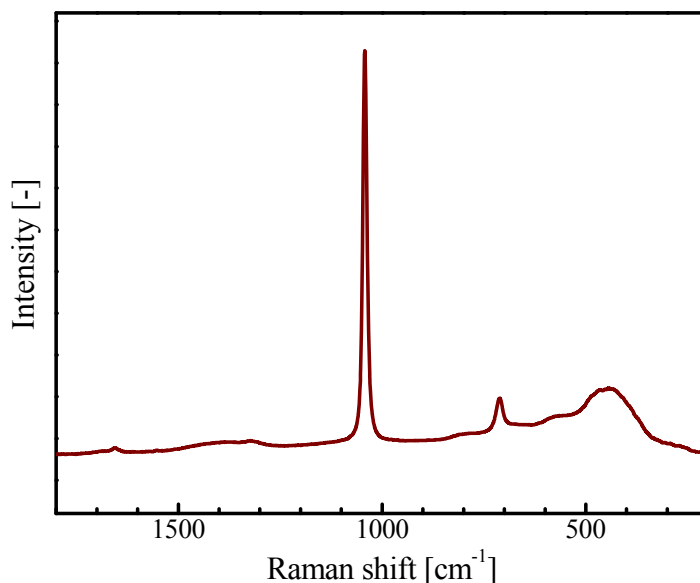


Fig. 8 融解した AN のラマンスペクトル(180°C)

ラマン分光分析の結果、昇温中の凝縮相では ADN の減少と AN の増減のみ観測されたことから、ADN と AN の代表的なラマン散乱(ADN:1325 cm⁻¹, AN:1040 cm⁻¹)のピーク強度比と TG における重量減少を掛け合わせ、定速昇温(5 K min⁻¹)時の凝縮相の ADN, AN 量の変化を算出した(Fig. 9). 約 140 °C から ADN の減少および AN の増加が観測された. 特に 160 °C に達するまでは、ADN の減少量と AN の増加量がモル比で 1:1 の関係となった. これは 1 mol の ADN が分解して 1 mol の AN が生成するような反応が進行していることを示す. 昨年度までの報告^{20, 21)}より、この温度域における熱分解生成ガスの主成分は N₂O である. したがって、この条件における ADN の熱分解反応の初期過程はほぼすべてが



であることが示された。160-190 °C でも ADN の減少および AN の増加が継続したが、ADN の減少量が AN の増加量を上回った。これは(1)の反応のほか副反応として AN を生成しない ADN の分解および AN の気化も同時に進行したことが考えられる。

190 °C 以上では ADN 量は減少を続け、さらに AN の量も減少を開始した。AN の熱分解もこの温度域の主反応であることがわかった。また、ADN 量については 190 °C 付近で減少挙動が変化したことから、低温側とは異なる機構の反応が進行したことが考えられる。また、ADN がすべての物質がガス化するまで残留したことから、ADN が AN に分解する反応だけでなく、AN を生成しない分解反応も進行することが示された。昨年度までの報告^{20, 21)}より、この温度域では 2 段階のガス生成反応が観測され、1 つ目は N₂O の生成、2 つ目は H₂O, N₂, NO₂ の生成であった。以上の結果より、この温度域での反応は低温側とは異なる機構での ADN の N₂O および AN への分解、そして ADN, AN の H₂O, N₂, NO₂ への分解であることが推定された。

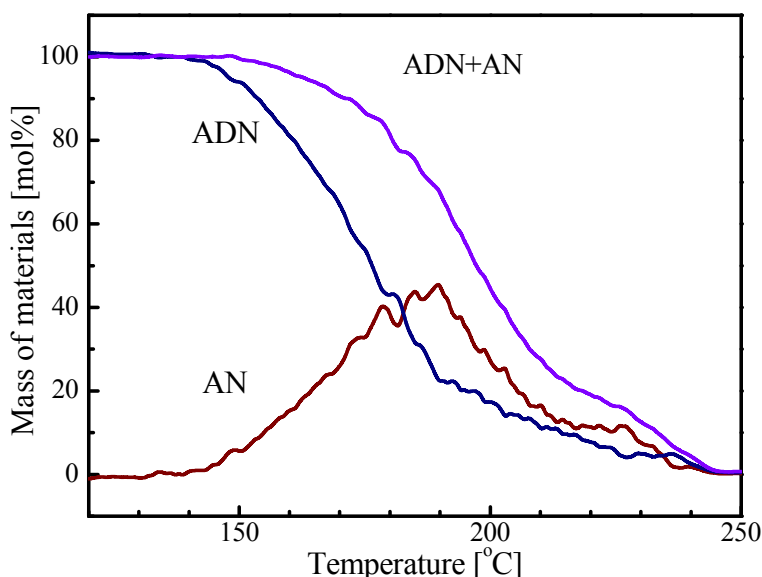


Fig. 9 定速昇温中(5 K min⁻¹)の ADN, AN 量の変化

4. まとめ

ADN の熱分解機構解明のため、定速昇温時の熱挙動および凝縮相における分解生成物を観測した。TG-DTA の結果、ADN の熱分解は多段階で進行することが示された。また、DSC-Raman による熱挙動と凝縮相組成の同時測定の結果、熱分解における中間生成物としては AN のみ観測された。昇温時の ADN 量の減少、AN 量の増減について TG の結果と合わせることで定量することができ、昨年度までの生成ガス分析の結果と合わせてそれぞれの段階での熱分解機構について推定した。本報告の試験条件において、ADN の熱分解の初期

過程の反応はほぼすべてが AN と N₂O への分解であることがわかった。高温側では低温側と異なるモードでの ADN の AN と N₂O への分解および ADN, AN の H₂O, N₂, NO₂ への分解反応が進行することが考えられた。

これまでの研究によって、大気圧雰囲気中で定速昇温した際の ADN 単体について発熱挙動、生成物の気相、凝縮相成分について観測し、熱分解機構解明に向けた知見を得ることができた。今後これらの結果をベースに加圧時や可燃剤、添加剤混合時の分解機構への影響についても解析を進める予定である。

参考文献

- 1) J. F. Guerya, I. S. Chang, T. Shimada, M. Glick, D. Boury, E. Robert, J. Napior, R. Wardle, C. Perut, M. Calabro, R. Glick, H. Habu, N. Sekino, G. Vigier, B. D. Andrea, Solid propulsion for space applications: An updated roadmap, *Acta Astronautica*, 66 (2010), pp.201-219.
- 2) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), pp.9405-9410.
- 3) Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *Proc. AIAA/SAE/AS-MEASEE 29th Joint Propulsion Conf. and Exhibition.*, (1993), Monterey, CA, USA.
- 4) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energ. Mater.*, 18 (2000), pp.123-138.
- 5) H. F. R. Schöyer, A. J. Schnorhk, P. A. O. G. Korting, P. P. J. va, J. M. Mul, G. M. H. J. L. Gadiot, J. J. Meulenbrugge, High-performance propellants based on hydrazinium nitroformate, *J. Propul. Power*, 11 (1995), pp.856-869.
- 6) H. F. R. Schöyer, W. H. M. Welland-Veltman, J. Louwers, P. A. O. G. Korting, A. E. D. M. van der Heijden, H. L. J. Keizers, R. P. van den Berg, Overview of the Development of Hydrazinium Nitroformate, *J. Propul. Power*, 18 (2002), pp.131-137.
- 7) G. Santhosh, A. H. Ghee, Synthesis and kinetic analysis of isothermal and non-isothermal decomposition of ammonium dinitramide prills, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 94 (2008), pp.263-270.
- 8) T. Brill, P. J. Brush, D. G. Patil, Thermal decomposition of energetic materials 58. chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature, *Combust. Flame*, 92 (1993), pp.172-186.
- 9) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H isotopomers, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997),

- pp.5642-5652.
- 10) S. Vyazokin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), pp.5653-5658.
 - 11) S. Löbbecke, H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 22 (1997), pp.184-188.
 - 12) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, L. P. Andrienko, G. B. Manelis, Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide, *Russ. Chem. Bull.*, 47 (1998), pp.379-385.
 - 13) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, B. Manelis, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 24 (1999), pp.37-42.
 - 14) A. N. Pavlov, V. N. Grebennikov, L. D. Nazina, G. M. Nazin, G. B. Manelis, Thermal decomposition of ammonium dinitramide and mechanism of anomalous decay of dinitramide salts, *Russ. Chem. Bull.*, 48 (1999), pp.50-54.
 - 15) A. S. Tompa, Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN), *Thermochim. Acta*, 357-358 (2000), pp.177-193.
 - 16) I. B. Mishra, T. P. Russell, Thermal stability of ammonium dinitramide, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.47-56.
 - 17) A. G. Shmakov, O. P. Korobenichev, T. A. Bol'shova, Thermal decomposition of ammonium dinitramide vapor in a two-temperature flow reactor, 38 (2002), pp.284-294.
 - 18) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energ. Mater.*, 72 (2011), pp.131-135.
 - 19) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
 - 20) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解機構および分解速度に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-11-005 (2012), pp.9-24.
 - 21) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1187-1194.
 - 22) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, Washington, DC: NASA Reference Publication 1311 (1996).
 - 23) K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, The dinitramide anion, $N(NO_2)_2^-$, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) pp.5068-5071.
 - 24) M. D. Dutka, A. Dong, R. W. Schwenz, A Raman experiment exploring the definition of a strong acid, *Chem. Educator*, 14 (2009), pp.16-18.
 - 25) H. Lucas, J. P. Petit, High Pressure Raman Spectroscopy of Nitric Acid, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999), pp.8952-8958.