

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00287

研究課題名（和文）高速反応学理に基づく革新的エネルギー物質の創製と高度着火燃焼制御

研究課題名（英文）Creation of innovative energetic materials and precise control of ignition and burning based on ultra high speed reaction theory

研究代表者

三宅 淳巳（Miyake, Atsumi）

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：60174140

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、申請者らが実施してきた凝縮相エネルギー物質の爆発燃焼現象に関する研究を深化・推進し、実験による測定値を用いることなく純理論的に高速反応現象を再現し得る詳細反応モデリング技術の構築により高速反応の学理を構築し、世界初となるイオン液体系エネルギー物質の創製に成功した。また、ヒドラジン/四酸化二窒素混合系を例に、液相中における高速化学反応に関する詳細反応モデリングを達成し、その過程で凝縮相反応を理論的に取り扱うための量子化学計算に関する統計熱力学理論を構築することに成功した。当該モデル計算よりエネルギー物質の着火現象を支配する化学反応に関する学理を深化させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

凝縮相エネルギー物質の爆発燃焼現象に関する研究を深化・推進し、実験による測定値を用いることなく純理論的に高速反応現象を再現し得る詳細反応モデリング技術の構築により高速反応の学理を構築し、世界初となるイオン液体系エネルギー物質の創製に成功するなど、大いなる学術的成果を得た。特に、液相中における高速化学反応に関する詳細反応モデリングを達成し、その過程で凝縮相反応を理論的に取り扱うための量子化学計算に関する統計熱力学理論を構築することに成功し、モデル計算によりエネルギー物質の着火現象を支配する化学反応に関する学理を深化させることができたことは、広く燃焼爆発分野の発展に大きく貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, the applicants have deepened and advanced their research on the explosion and combustion phenomena of condensed-phase energetic materials, and have established the theory of fast reactions by constructing detailed reaction modeling technology that can reproduce fast reaction phenomena purely theoretically without using experimental measurements, and have succeeded in creating the world's first ionic liquid-based energetic material. In addition, using a hydrazine/nitrogen tetroxide mixture as an example, they have achieved detailed reaction modeling of fast chemical reactions in the liquid phase, and in the process succeeded in constructing a statistical thermodynamic theory for quantum chemical calculations to theoretically treat condensed-phase reactions. These model calculations have deepened the theory of chemical reactions that govern the ignition phenomena of energetic materials.

研究分野：安全工学

キーワード：高速反応学理 エネルギー物質 着火燃焼機構 詳細反応モデリング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー物質の超高速反応によって創生される高温、超高压場は 10,000K, 100GPa に達し、そこでは高密度なエネルギーが 1 マイクロ秒以下に発生、解放され、通常では考えられない極限反応が進行している。これらの超高速反応を適切に制御して工学的に活用することにより、新たな反応や物質の創製も試みられている。しかし、この超高速反応が発生するメカニズムに関しては未解明な点が多く、古典的な理論によってマクロに解釈されているに過ぎない。

申請者らのグループは、高エネルギー物質から合成されたエネルギーイオン液体(EILs)について、その物性を多角的かつ定量的に評価することにより宇宙機推進器に代表されるエネルギーシステムへの適用の可能性を見出していた。イオン液体とは有機カチオンとアニオンを組み合わせた塩のことであり、一般的な無機塩に比べ著しく低い融点を示し、低揮発性、広い温度領域において液体状態かつ安定、難燃性、イオンの組み合わせで自在に特性を操作可能といった特徴を有する。宇宙機推進器は能動的かつ高度な反応制御が求められる化学反応システムであり、現在の技術的課題を克服するためには、構成する化学物質中のイオンおよび電子に関する革新的な制御機構が求められており、これまでとは異なる純理論的なアプローチとしての詳細反応モデリングが必要であった。

本研究で取り扱う詳細反応モデルとは、素反応とその速度定数および化学種の熱力学データから構成される反応機構セットのことであり、反応の能動的制御に関する必須技術である。特に着火現象(反応全体が微量な化学物質の触媒作用を受けて別の反応へ転移を繰り返す複雑な反応の集合)の予測には、総括的な反応モデルでは不十分であり、素反応レベルの詳細モデルによる記述が必要となる。

以上より、エネルギーイオン液体 (EILs) を創製してエネルギーシステムの主役に位置付けることによる革新的材料創出には、目的機能を発現させる分子設計と合成(創製)ならびに分子レベルにおける高度な反応能動制御技術が不可欠であった。

### 2. 研究の目的

本研究は、申請者らのグループが実施してきた凝縮相エネルギー物質の爆発燃焼現象に関する研究を深化・推進し、実験による測定値を用いることなく純理論的に高速反応現象を再現し得る詳細反応モデリング技術の構築により高速反応の学理を構築し、世界初となるイオン液体系エネルギー物質の創製に挑戦するものである。ここでは、量子化学計算による熱力学データの高精度推算に基づき、着火・燃焼を可能とする最適分子設計と最適組成探索を試み、これを実験的に検証する。一方、燃焼性能の予測精度を飛躍的に向上し、その特性を制御するため、外部エネルギーの入射による反応の生起から分解、着火、燃焼に至るプロセスを詳細反応解析により再現し、燃焼の発生、伝播及び燃焼影響予測に至る体系的な高速反応学理の構築と学理に基づく高度着火燃焼制御技術への展開を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 着火・燃焼の詳細反応モデリングと実験的検証

量子力学/分極連続体モデル(QM/PCM)を用いてアンモニウムジニトラミド、硝酸ヒドラジン系に関する液相中の詳細反応モデリングを行い、実験結果と比較を行うことでモデルの妥当性を検証した。加えて QM/PCM 法を用いた詳細反応モデリングの過程で熱力学データ推算精度、特にエントロピーの推算精度の向上に向けて、熱力学データ計算の基礎となる統計熱力学理論、具体的には分配関数について見直した。

#### (2) 革新的エネルギーイオン液体の創製

アンモニウムジニトラミドおよびヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN)の 2 成分混合系イオン液体(ADN/HEHN)を合成し、その基礎的な各種特性(凝固点、ガラス転移点、分解開始温度、分解熱、導電率、粘度)および基礎燃焼特性を調査した。熱特性は熱分析から評価し、導電率および粘性は導電率測定、粘度測定から取得した。燃焼特性についてはストランド燃焼試験による燃焼速度、燃焼温度の測定から解析した。

#### (3) 高速反応学理構築と高度着火燃焼制御技術への展開

難揮発性のため着火不可能とされていた高性能 EILs について、新たな電気着火方式の採用により着火可能とする方式の実用化を検討した。電極部材や電極間距離、雰囲気圧力、印加電圧、水分量など、電解着火に影響を与える様々な環境変数を変化させて、電解着火に与える影響を評価した。加えて当該 EILs を宇宙機の姿勢制御用スラスタで活用することを想定し、3D プリントを用いたスラスタ用電解着火燃焼器を試作した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 着火・燃焼の詳細反応モデリングと実験的検証

硝酸ヒドラジン水溶液系の詳細反応モデリングに関して CBS-QB3//wB97X-D/SMD 法に基づいた QM/PCM 計算を行い、63 化学種、99 素反応から構成される詳細反応モデルを構築し、ANSYS-CHEMKIN-PRO-2021R を用いて詳細反応シミュレーションを実施した[1,2]。図 1 は硝酸ヒドラジン水溶液を等温保持したときの実験結果(文献値)と詳細反応シミュレーション結果を示したものである。等温保持したときのヒドラジンの分解や生成物および中間生成物の生成挙動に関する実験結果を良好に再現している[2]。本シミュレーションで使用した詳細反応モデルは何ら実験的なフィッティング値を含まず、すべて理論的に構築されたことを特筆したい。

当該モデリング技法をアンモニウムジニトラミドの熱分解機構にも適用し、アンモニウムジニトラミドの熱分解を支配する化学反応を特定することができた[3]。この際に液相反応特有の活性化過程/拡散過程と化学平衡定数の関係を矛盾なく速度定数を定式化することにも成功した。

QM/PCM 法に関する統計熱力学理論(溶液中化学種のエンタロピーを精度よく計算する方法)を構築することにも成功した。液相で制限される溶質分子の並進/回転運動や溶液の濃度を表現する配置のエンタロピーについて半経験的に補正し、QM/PCM 法を用いた溶液中の溶質分子の熱力学データ計算精度を大幅に改善できた[4]。

##### (2) 革新的エネルギーイオン液体の創製

アンモニウムジニトラミド(ADN)およびヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩(HEHN)の 2 成分混合系が有望な組成として絞り込まれた。この 2 つの高エネルギー物質である ADN と HEHN を混合・合成してエネルギーイオン液体を調製した。

熱分析の結果、ADN/HEHN の等モル混合物は融点を持たず、ガラス転移点が  $-65^{\circ}\text{C}$  であることが分かった[5]。ADN 単体の融点が  $92^{\circ}\text{C}$  であることから、ADN/HEHN とすることで ADN を広範囲で液体することに成功した。また、ADN/HEHN は  $150^{\circ}\text{C}$  から ADN に起因した分解が開始し、 $200^{\circ}\text{C}$  から ADN の分解生成物と HEHN 由来の反応が生じることが分かった。ADN/HEHN の反応開始温度は、ADN や HEHN 単体と比較して低下しておらず、ADN/HEHN の熱安定性も高いことが示唆された[6]。さらに発熱量は ADN, HEHN 各単体から算出した値よりも増加していることから、ADN/HEHN の反応性は高いことも示された。

粘度は  $25^{\circ}\text{C}$  近傍において、HEHN 単体で  $700\text{ mPa}\cdot\text{s}$  であるのに対して、ADN/HEHN は同条件で  $250\text{ mPa}\cdot\text{s}$  まで低下した。既存の液体推進剤であるヒドラジン化合物の粘度が約  $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$  であることから、ADN/HEHN の粘度をさらに低下する必要がある。

ADN/HEHN の導電率は、約  $1.7\text{ mS cm}^{-1}$  であることが分かった[7]。イオン液体の電ロスプレーを用いたスラストで検討されるイオン液体の導電率は  $10\text{--}20\text{ mS cm}^{-1}$  程度のため、化学推進および電気推進の推進剤として ADN/HEHN を用いる場合、導電率の向上が課題となる。

ストランド燃焼試験では、一端を塞いだ石英管に ADN/HEHN を入れ、上部からニクロム線で加熱することで着火させ、石英管内部中央の温度を測定しながら燃焼挙動を取得した。図 2 に示す通り、ADN/HEHN は  $1\text{ MPa}$  の不活性雰囲気において燃焼が継続し、火炎と未反応の液相の間に気泡相を形成しながら反応が進行した。燃焼温度は測定に使用した熱電対の測定上限を超える  $1800^{\circ}\text{C}$  以上であることが示唆され、既存の ADN 系イオン液体の燃焼よりも激しく反応が進行することが分かった[8]。ADN/HEHN の燃焼下限界圧力は  $0.6\text{ MPa}$  付近であることが分かったため、本研究で得られた知見を基に燃焼器の設計および試作を行うことが可能となった。

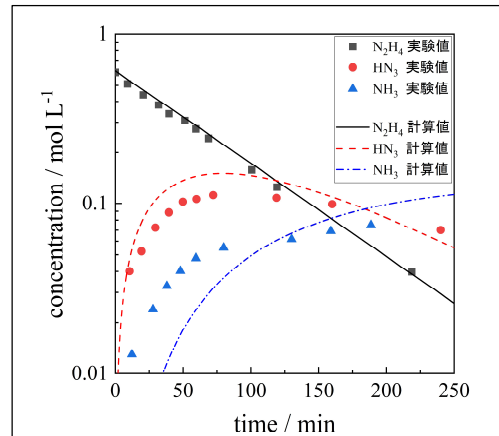


図 1 硝酸ヒドラジン水溶液を  $100^{\circ}\text{C}$  で等温保持した際の化学種の濃度変化。(プロットが実験値であり、線が詳細反応シミュレーションによる計算値である。)

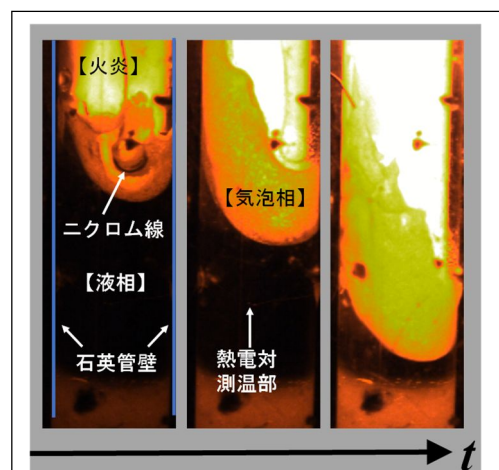


図 2  $1\text{ MPa}$  の燃焼室雰囲気下における ADN/HEHN の燃焼の進行の様子

### (3) 高速反応学理構築と高度着火燃焼制御技術への展開

研究開始当初から懸念された EILs の難着火性の克服についても、電圧印加によって短い着火遅れ時間で着火に至ることがわかった。

電圧印加時の ADN/HEHN 系 EILs の着火挙動を詳細計測するために火炎温度計測、電流電圧計測および高速撮影を同期させる実験計測系を構築し、EILs の火炎温度計測について、極細熱電対と温度補償の組み合わせによる高精度測定を達成した。温度計測の結果より、電圧印加によって ADN/HEHN 電解と熱分解が相互作用しながら着火に至るメカニズムによるものであることが示唆された[9,10]。電解反応が着火を誘起するのに有効であることが示された。また水分量、雰囲気圧力等の各種環境条件が EILs の着火挙動に与える影響を評価し、微量の水分量(数%程度)であれば着火特性に影響しないことが示された。最適な電極材の提案に向け、白金、ステンレス鋼、ニッケル合金を電極材として用いた検討を行い、着火時間、電流挙動、消費電力への影響を把握し、白金やステンレス鋼が着火遅れ時間短縮の観点から優れていることがわかったが、耐食性の観点からも実用化に向けた詳細検討が今後必要であることを明らかにした。

以上の知見を基に電圧印加方式を備えた EIL 用燃焼器を具現化するために 2 重円筒電極燃焼器を提案した。この燃焼器を 3D プリンターにて試作し、燃焼実験を行うことで、世界に先駆けて電圧印加を用いた着火・燃焼器を用いて推力を得られることを確認することができた。しかし、実測された推力は理論推力には到達しておらず、燃焼器構造の最適化による燃焼効率向上が必要であることもわかった。加えて本基礎的研究成果の実用化に向けては、推進剤を燃焼器へ供給するための供給するためのシステムについて実用化に向けた知見を有する他機関との協働が有効であることが明らかとなった。



図3 2重円筒電極燃焼器を用いた燃焼試験の様子

#### 【引用文献】

- [1] Y. Izato, K. Shiota, A. Miyake, *Combust. Flame* 229 (2021) 111389.
- [2] Y. Izato, K. Shiota, A. Miyake, *J. Phys. Chem. A* 26 (2022) 2998-3005.
- [3] 伊里友一朗, 塩田謙人, 三宅淳巳, 2022 年度春季火薬学会研究発表会講演予稿集, 11 (2022)
- [4] Y. Izato, A. Matsugi, M. Koshi, A. Miyake, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023)8082-8089.
- [5] 磯田涼太, 大森稜介, 久保田悠斗, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳, 2023 年度春季火薬学会研究発表会講演予稿集, 16 (2023)
- [6] K. Shiota, G. Furuno, Y. Izato, T. Kato, A. Miyake, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, under review.
- [7] 塩田謙人, 古野岳, 伊里友一朗, 加藤貴史, 三宅淳巳, 2023 年度秋季火薬学会研究発表会講演予稿集, 35 (2023)
- [8] 古野岳, 塩田謙人, 伊里友一朗, 東英子, 加藤勝美, 加藤貴史, 三宅淳巳, 2024 年度春季火薬学会研究発表会講演予稿集, 10 (2024)
- [9] D. Kim, Y. Kubota, Y. Izato, A. Miyake, *Sci. Technol. Energ. Mater.* 84 (2023) 14-16.
- [10] R. Omori, N. Itouyama, K. Shiota, Y. Izato, A. Miyake, *Proc. International Symposium on Space Technology and Science 2023*, A-12, June 2023, Fukuoka

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kazuki Matsushita, Kento Shiota, Kiichi Iguchi, Kota Watanabe, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake	4. 巻 83
2. 論文標題 The electrolysis of molten ammonium dinitramide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Energetic Materials	6. 最初と最後の頁 48-52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34571/stem.83.2_48	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Izato Yu-ichiro, Shiota Kento, Miyake Atsumi	4. 巻 126
2. 論文標題 Detailed Kinetic Model for the Thermal Decomposition of Hydrazine Nitrate in Nitric Acid Solution Based on Quantum Chemistry Calculations Combined with the Polarizable Continuum Model	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2998 ~ 3005
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.2c00629	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dongjoon Kim, Yuto Kubota, Yuichiro Izato, Atsumi Miyake	4. 巻 84
2. 論文標題 Temperature variation measurements of an ignited energetic ionic liquid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Energetic Materials	6. 最初と最後の頁 14-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34571/stem.84.1_14	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Shiota Kento, Izato Yu0ichiro, Miyake Atsumi	4. 巻 156
2. 論文標題 Analysis of guanylurea dinitramide pyrolysis using DSC/Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	6. 最初と最後の頁 105113 ~ 105113
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jaap.2021.105113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Izato Yu-ichiro, Shiota Kento, Miyake Atsumi	4. 巻 229
2. 論文標題 A detailed mechanism for the initial hypergolic reaction in liquid hydrazine/nitrogen tetroxide mixtures based on quantum chemistry calculations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Combustion and Flame	6. 最初と最後の頁 111389 ~ 111389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.combustflame.2021.02.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Izato Yu-ichiro, Shiota Kento, Satoh Kenta, Satoh Takashi, Yahata Yukinori, Miyake Atsumi	4. 巻 151
2. 論文標題 Analyses of the thermal characteristics and gaseous products of guanidine nitrate/basic copper nitrate mixtures using calorimetry with high resolution mass spectrometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	6. 最初と最後の頁 104918 ~ 104918
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jaap.2020.104918	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Masaya Sato, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Estimation of Heat of Formation for Hazardous Chlorine-Containing Silanes Based on Group Additivity Values Obtained By Machine Learnig
3. 学会等名 19th Global Congress on Process Safety (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kota Watanabe, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Detailed Decomposition Mechanism of Ammonium Nitrate/Chloride Mixtures
3. 学会等名 19th Global Congress on Process Safety (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiichiro Iguchi, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Visualized image analysis of Electrolysis-Ignition of ammonium dinitramide based ionic liquid propellants using a high-speed camera
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Evolved gas analysis of ammonium dinitramide and hydroxyethylhydrazinium nitrate mixture
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuto Kubota, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Detailed reaction simulation incorporating evaporation model of ammonium dinitramide
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaya Sato, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Hazard evaluation of chlorosilanes based on thermodynamic data
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukino Watanabe, Yu-ichiro Izato, Chihiro Inoue, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Thermal and evolved gas analysis for oxidation of carbon in senko-hanabi
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kota Watanabe, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 Analysis of thermal destabilization mechanism of ammonium nitrate/ammonium chloride mixtures
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kiichiro Iguchi, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake
2. 発表標題 The Novel Ignition Method via Electrolysis for Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquid
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 S.Kubota, A.Miyake, K.Nagayama, Y.Kato, K.Murata, M.Yoshida	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 300
3. 書名 Detonation Phenomena of Condensed Explosives	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊里 友一郎  (Izato Yu-ichiro)  (90794016)	横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授    (12701)	
研究分担者	塩田 謙人  (Shiota Kento)  (30827837)	福岡大学・工学部・助教    (37111)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
韓国	Kyungil University			