

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14993

研究課題名(和文)液相詳細反応モデリングによる宇宙機用推進剤の自着火反応機構解明

研究課題名(英文)A detailed kinetic model for condensed phase reveals hypergolic mechanism of propellants for space crafts.

研究代表者

伊里 友一郎(Izato, Yu-ichiro)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：90794016

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、液相反応に関する詳細反応モデル(素反応・その速度定数・化学種全ての熱力学データ)構築技術確立し、高速過渡的化学反应である宇宙機用ヒドラジン/四酸化二窒素系推進剤の自着火現象の化学的メカニズムを明らかにすることであった。量子化学計算/連続誘電体モデル法を活用して、世界に先駆けて当該推進剤の液相詳細化学反応機構の確立し、これを用いて自着火反応機構を理論的に解析することを達成した。ヒドラジン/四酸化二窒素の液相反応は、これまで知られていた気相の反応機構とは全く異なる反応経路で進展することがわかり、実験的に観測されていた極めて短い着火遅れ時間を説明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液相反応に関する詳細反応モデルは、当該ヒドラジン/四酸化二窒素系推進剤の自着火反応のみならずこれまでほとんど報告例がなく、世界に先駆けてこれを達成したことに学術的意義がある。深宇宙探査など我が国の宇宙基本計画に基づく今後の宇宙ミッション要求に応えるため、本研究で構築したモデルやメカニズムを活用することでN2H4/N2O4推進系スラスタのより安全かつロバストな設計(例えばハードスタート現象の解明や抑止など)を支援できる。

研究成果の概要(英文)：The goal of this study is to establish a detailed reaction model for liquid-phase reactions and to understand the chemical mechanism of the auto-ignition phenomenon of N2H4/N2O4 propellants for spacecraft, which is a high-speed transient chemical reaction. We have established the world's first detailed liquid-phase chemical reaction mechanism of N2H4/N2O4 by utilizing the quantum chemical calculation/continuous dielectric model method (QM/PCM method) and achieved a theoretical analysis of the hypergolic reaction mechanism. The liquid-phase reaction of N2H4/N2O4 evolves in a completely different reaction path from the previously known reaction mechanism in the gas phase. The detailed reaction simulation succeeded in explaining the extremely short ignition delay time observed experimentally.

研究分野：安全工学

キーワード：自着火反応 詳細反応モデル 液相反応 ヒドラジン 四酸化二窒素

1. 研究開始当初の背景

ヒドラジン/四酸化二窒素 ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$) 2液式スラスタは人工衛星等宇宙機の姿勢制御に用いられる。これは燃料 (N_2H_4) と酸化剤 (N_2O_4) の液接触のみによって着火 (自着火; Hypergolic) することを利用した燃焼システムである。この推進剤に関する気相燃焼挙動は実験的・理論的解析が進み、そのメカニズムは明らかになりつつあるが、着火時に液接触部で生じる液相反応理解に関しては課題が多かった。

着火や消炎などの過渡的現象を解析するためには、素反応より構成される詳細反応モデルを用いた詳細反応シミュレーションを実施することが有効である。しかし自動車エンジン研究分野を中心に炭化水素系の気相反応に関する詳細反応シミュレーションがここ数年で大きく前進してきた一方で、液相の詳細反応理解は極めて未成熟であった。 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ 推進剤に関しても気相燃焼反応に関しては信頼性の高い詳細反応モデルがすでに報告されていたが、気相反応のみでは2液の混合から着火に至るまでの極めて短い着火遅れ時間を定量的に説明することができず、液相反応も考慮する必要があることが指摘されていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液相反応に関する詳細反応モデル (素反応・その速度定数・化学種全ての熱力学データ) 構築技術を確立し、高速過渡的現象である宇宙機用 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ 系推進剤の自着火現象の化学的メカニズムを明らかにすることである。量子化学計算/連続誘電体モデル法 (QM/PCM 法) を活用して、世界に先駆けて $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の液相詳細化学反応機構の確立し、これを用いて自着火反応機構を解析した。

3. 研究の方法

量子化学計算は詳細反応モデル構築における現実的で最も有効な手法である。本研究は溶媒効果を量子化学計算に取り込む手法である量子化学計算/分極連続体モデル法 (QM/PCM 法) を用いて液相中の $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の詳細化学反応機構構築を行ったものである。まず $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ や類似反応系の既往研究を参考に、 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の自着火反応に関する素反応群を抽出した。続いて、抽出した反応それぞれを QM/PCM 法で解析し、反応に関する化学種の熱力学関数を求め、反応速度定数を遷移状態理論に基づいて推定することで詳細反応モデルを構築した。構築した詳細反応モデルを用いて反応シミュレーションを行い、 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の自着火反応機構解析を行った。反応シミュレーションにおいて生成反応速度解析および感度解析を行うことで、自着火反応における主要な反応経路とその律速過程を明らかにした。構築した詳細反応モデルの検証として、既往研究で報告されていた $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の液相反応完結時間とその計算予測値の比較を行った。さらに類似反応系である硝酸ヒドラジン水溶液の熱分解実験で得られた反応物および生成物濃度の時間変化と計算値を比較した。

量子化学計算は Gaussian 16 プログラムを使い、QM/PCM 計算は CBS-QB3// ω B97X-D 法と SMD 法を組み合わせた計算レベルで行った。詳細反応シミュレーションは ANSYS-CHEMKIN-PRO-2021R ソフトウェアを用いた。

4. 研究成果

溶媒効果を考慮した量子化学計算 (QM/PCM 法) を実施することで、 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の気相反応と液相反応は大きく異なることが明らかになった。図1は N_2H_4 と N_2O_4 との2分子反応: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$ に関するポテンシャルエネルギーダイアグラムであり、液相反応と気相反応を比較したものである。液相中のエネルギー障壁の計算値は 7.8 kJ mol^{-1} であるのに対して、気相における同様反応のエネルギー障壁の計算値は約 61.5 kJ mol^{-1} と既往研究で報告されており、溶媒効果を導入することによって大きくエネルギー障壁が低下したことがわかった。気相中におけるこの2分子反応 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$ は他の反応 ($\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{HNO}_2$ など) よりもエネルギー障壁が高く、この反応は気相における主要な反応とは見なされていなかった。しかし溶媒効果を導入して計算すると大きくエネルギー障壁が低下し、液相反応においては重要な役割を担う反応であることが特定された。

このような検討を通じて $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ の自着火反応を構成する素反応および化学種を一つずつ特定し、最終的に 63 化学種、99 素反応から構成される液相詳細反応モデルを構築することができた。液相反応に関する

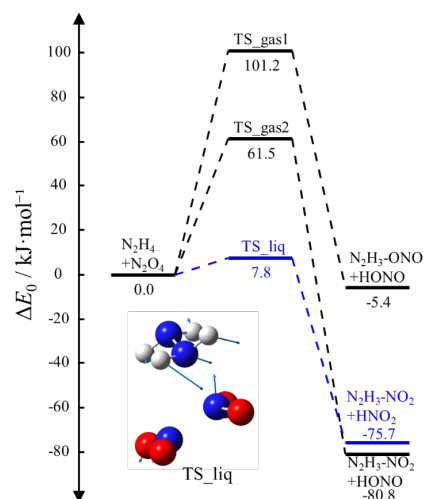


図1 反応 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$ に関するポテンシャルエネルギーダイアグラム。黒が気相反応に対する計算結果であり、青が液相反応に対する計算結果である。気相の計算結果 (CBS-QB3//B3LYP/CBSB7) は文献より取得し、液相の計算は CBS-QB3// ω B97X-D/6-311++G(d,p)/scrf=(SMD, solvent = water) レベルで計算した。

詳細反応モデルは当該 N_2H_4/N_2O_4 系のみならず世界的にもほとんど報告例がなく、世界に先駆けてこれを達成したものである。図 2 はこの詳細反応モデルに基づいて N_2H_4/N_2O_4 系の反応に関する温度および化学種の変化挙動をシミュレーションした結果を示したものである。 N_2H_4/N_2O_4 系は反応開始から速やかに温度上昇を開始し、約 0.06 μs で N_2H_4 の沸点に達することが示された。高速度カメラを使って N_2H_4/N_2O_4 の液滴/プールの衝突挙動を可視化した既往研究では、液相反応によるガス化は約 5 μs 程度の時間スケールで起こることが報告されていた。本検討の計算結果は、この極めて短いガス化時間を説明できるものと考えられる。一方で、計算結果で予測されるガス化時間は実験計測結果よりも 2 桁程度短い、これは詳細反応シミュレーションでは予混合状態を初期条件としてシミュレーションしているためであり、反応に加えて拡散・混合過程の時定数を考慮する必要がある、これは今後の検討課題である。

化学種の変化挙動(図 2(b))を見ると、反応開始直後から N_2H_4 と N_2O_4 のモル分率が低下し、 $N_2H_5^+$ 、 NO_2^- 、 $N_2H_5-NO_2$ 、*trans/cis*- N_2H_2 が増加することがわかった。化学種の生成速度解析より、主に以下に示す反応経路で自着火反応が進行することがわかった。気相反応では N_2O_4 から生成される NO_2 が N_2H_4 の水素を順次引き抜くことによって反応が進行するが、液相反応では反応： $N_2H_4 + N_2O_4 \rightarrow NH_2NH-NO_2 + HNO_2$ (図 1) がトリガーとなって反応が開始し、液相と気相で全く異なる反応機構が進展することが明らかになった。さらに感度解析結果より、律速過程もこのトリガー反応であることがわかった。〈引用文献①〉

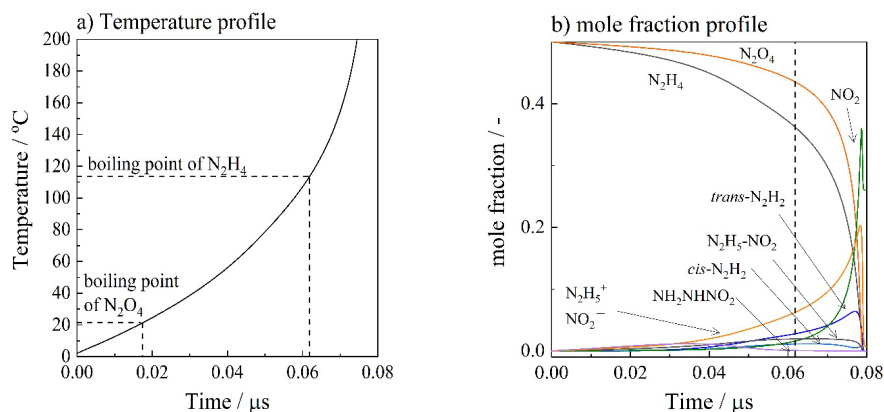
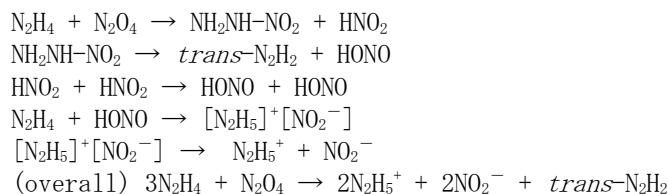


図 2 温度(a)および化学種(b)の時間変化。初期温度を 2 °C、断熱条件、初期組成 $N_2H_4:N_2O_4:NO_2:trans\text{-}ONONO_2 = 100:99.65:0.3:0.05$ として計算した。

続いて、構築した詳細反応モデルの検証として、硝酸ヒドラジン水溶液の熱分解挙動をシミュレーションし、計算結果と実験値を比較することでモデルの妥当性を検証した。硝酸ヒドラジンは N_2H_4/N_2O_4 の反応過程で生成する硝酸と N_2H_4 の混合物であり、この挙動が再現できれば N_2H_4/N_2O_4 系に対する計算精度の傍証となると考えたものである。図 3 は、 HNO_3 と $NaNO_3$ の割合で pH を変化させた 2 組成の硝酸ヒドラジン水溶液を 100 °C で等温保持したときの実験結果と詳細反応シミュレーション結果を示したものである。両条件のシミュレーション結果ともに 100 °C で等温保持したときの N_2H_4 の分解や HN_3 の生成挙動に関する実験結果を良好に再現している。本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。

N_2H_4/N_2O_4 系と同様に生成速度解析や感度解析を実施することで、主要な反応経路や律速過程を特定することができた。その結果、溶液の pH が N_2H_4 の分解速度を支配することが示され、酸性条件では N_2H_4 の分解が促進され、逆に塩基性条件では分解が抑制されることが明らかになった。これは経験的に知られていた硝酸ヒドラジン水溶液の反応性を理論的に裏付けたものである。〈引用文献②〉

N_2H_4/N_2O_4 の液相自着火反応機構の定式化と検証について想定以上に進捗があったことに加えて、高速度カメラによる自着火現象の可視化映像を協力機関より得られたことにより、当初計画を発展的に修正する必要が生じたため、研究計画最終年度前年度応募を行い、これが採択された。本研究は科研費基盤研究(B)「液相詳細反応機構を考慮した革新的熱流体解析に基づく自着火現

象の解明」へ発展的に引き継がれた。

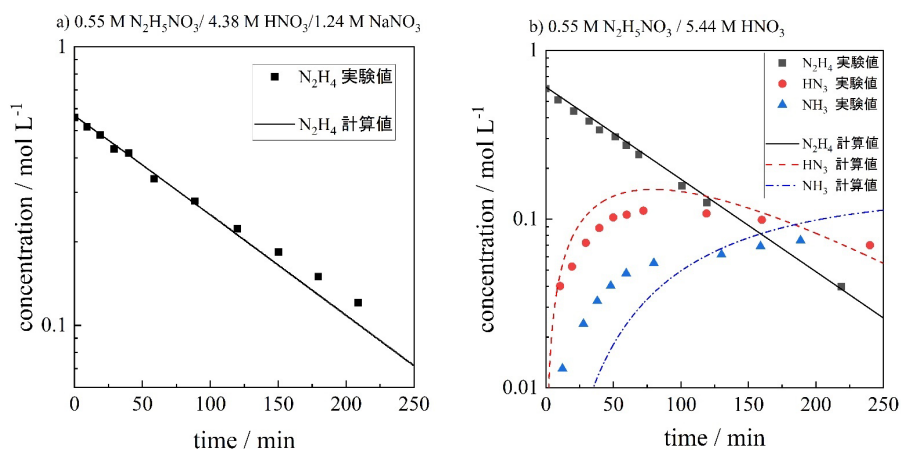


図3 硝酸ヒドラジン水溶液を100 °Cで等温保持した際の化学種の濃度変化. 左は初期濃度0.55 M N₂H₅NO₃, 4.38 M HNO₃ and 1.24 M NaNO₃であり, 右は0.55 M N₂H₅NO₃ and 5.44 M HNO₃である. プロットが実験値であり, 線が詳細反応シミュレーションによる計算値である.

<引用文献>

- ① **Y. Izato**, K. Shiota, A. Miyake, A detailed mechanism for the initial hypergolic reaction in liquid hydrazine/nitrogen tetroxide mixtures based on quantum chemistry calculations, *Combust. Flame*, 229 (2021) 111389.
- ② **Y. Izato**, K. Shiota, A. Miyake, 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, *J. Phys. Chem. A.*, 126 (2022) 2998–3005.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

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 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, 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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Izato Yu-ichiro, Shiota Kento, Miyake Atsumi
2. 発表標題 Detailed kinetic modeling for liquid-phase reactions of hydrazine nitrate based on quantum chemistry calculations
3. 学会等名 International symposium on energetic materials and their applications (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 伊里友一朗、塩田謙人、三宅淳巳
2. 発表標題 ヒドラジン/四酸化二窒素の液相詳細反応機構
3. 学会等名 燃焼シンポジウム2021
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 伊里友一朗、塩田謙人、三宅淳巳
2. 発表標題 連続誘電体モデルを用いた量子化学計算より算出された 水溶液中化学種のエン트로ピー補正
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 伊里友一朗、塩田謙人、三宅淳巳
2. 発表標題 エネルギー物質の生成ガス質量分析におけるフラグメンテーション比補正
3. 学会等名 2021年度火薬学会春季研究発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 伊里友一朗, 塩田謙人, 三宅淳巳
2. 発表標題 第一原理計算を用いた硝酸アンモニウム('相)の格子振動解析
3. 学会等名 2020年度秋季研究発表会
4. 発表年 2020年~2021年

〔図書〕 計0件

〔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

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