

学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏 名	伊里 友一郎
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	環情博甲第 389 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 年 月 日
学 位 授 与 の 根 拠	学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日 文部省令第 9 号）第 4 条第 1 項及び 横浜国立大学学位規則第 5 条第 1 項
学 府 ・ 専 攻 名	環境情報学府 環境リスクマネジメント専攻
学 位 論 文 題 目	無機エネルギー塩の熱分解・燃焼機構に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 横浜国立大学 教授 三宅淳巳 横浜国立大学 教授 大谷英雄 横浜国立大学 教授 野口和彦 横浜国立大学 教授 藤江幸一 大学評価・学位授与機構 特任教授 越 光男

論文及び審査結果の要旨

本研究の目的は、エネルギー塩のエネルギー発生反応の学理的理解を得るとともに、その反応モデルを構築することである。気相反応に加えて凝縮相反応の解析とモデリングを行う点に本論文の意義がある。代表的なイオンから構成される無機エネルギー塩に対して実験/計算手法を用いて得た反応機構解析結果を基に、エネルギー塩一般に適用可能な基礎的反応機構モデルを構築した。

エネルギー塩とはイオン性のエネルギー物質であり、エネルギー物質は多大なエネルギーをコンパクトに貯蔵し、それを瞬間的に利用できる。しかし、その制御に失敗すると甚大な被害を及ぼす爆発災害が発生する。これはエネルギー物質を使用する技術システム固有のリスクである。化学エネルギーの有効利用という目的に対する化学エネルギー自体が有する不確かさの影響である。リスクのゼロ化は物質の化学エネルギーをゼロとすることと同義であり、それはエネルギー物質として用を成さない。このようにゼロリスク達成は原理的に不可能であるが、そのエネルギー発生機構を見究めることで制御可能とする余地は多い。今後の技術システムに求められるのはさらなる高性能・高安全性・低コスト化である。エネルギー物質に関して、この要求に応えるには、リスクであるエネルギー発生現象とそのメカニズムに対して理解を深め、制御可能領域と不可能領域を峻別する必要がある。

本論文は実在エネルギー塩の分解・燃焼反応解析とそのモデリングの 2 部構成である。解析対象として基礎的無機エネルギー塩として硝酸アンモニウム(AN)、アンモニウムジニトラミド(ADN)、硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)を選定した。これら対象物質はそれ自体が有用なエネルギー物質であることに加えて、多くのエネルギー塩を構成する基礎的なアニオン/カチオン種の組み合わせの塩である。さらにこれら構成カチオン/アニオン種は多くのエネルギー物質の分解過程で中間体として生成するイオン種でもある。すなわち、これらイオン種から構成されるエネルギー塩の分解・燃焼機構を解析することにより、エネルギー物質一般の反応モデルを構築する上で重要な反応に関する情報を得ると共に、構築する反応モデルの検証データとした。

第一章「緒論」では、研究背景および研究の方法について述べた。その上で本研究に関連する既往の研究結果や知見について整理した。

第二章「無機エネルギー塩の熱分解・燃焼反応機構」では、解析対象のエネルギー塩に対して、分解・燃焼前の液相の化学状態解析、分解生成ガス解析、分解速度解析、反応経路解析により無機エネルギー塩の分解・燃焼反応を定式化した。

AN は融解後に NH_4^+ および NO_3^- にイオン解離することが液相の解離反応解析より示された。その後プロトン移動により低濃度の NH_3 および HNO_3 が生成する。分解経路解析より、生成した HNO_3 は液相中に多量に存在する NH_4^+ と反応することでニトラミド NH_2NO_2 (NH_3NO_2^+) を経由し、最終的に N_2O と H_2O まで分解することが示された。分解生成ガス解析では、加圧条件下における試料の熱挙動および分解生成ガスの赤外吸光分析および質量分析の

同時測定技術を確立し、AN の凝縮相分解生成ガス挙動を確認した。分解速度解析より、上記反応の理論活性化エネルギーが実験値と良好に一致し、構築した半経験的反応速度モデルから計算された熱挙動が良好に実験値を再現した。これらの結果から上記で提案した機構が支持された。中間体 NH_2NO_2 の分解においては H_2O が触媒的に作用する。 NH_2NO_2 はプロトン移動により異性化を繰り返し N_2O と H_2O に分解するが、その際のプロトン移動担体として H_2O が働く。これによって反応のエネルギー障壁が大幅に低下することが示された。AN の分解は総括的に $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- (\text{AN}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ とシンプルに表記できた。

ADN は液相状態で AN のように完全にイオン解離せず、ADN クラスターとして存在することが液相解離反応解析より示された。ADN クラスターおよび解離酸 HDN には異性体構造が存在する。ADN 異性体は平衡状態ではほぼ同程度の濃度分布を有するが、HDN は HDNI ($\text{HDNI}:(\text{HN}(\text{NO}_2)_2)$) が安定構造である。ADN の分解反応は NO_2 解離反応と N_2O 解離反応の二つが主に存在する。分解経路解析より ADN クラスターは安定的であり、それらに関連する解離反応速度は遅いことが示された。そのため ADN の分解ではイオン解離後にプロトン移動が起こり、生成した HDN から NO_2 解離反応を起こすと考えられた。HDN は異性体によって反応性が異なった。HDNIIs ($\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2$) は NO_2 解離反応が有利であり、HDNI は N_2O 解離反応が有利であった。ADN および DN^- は HDN と比較すると反応性は低い NO_2 解離反応については、温度条件次第で HDNI よりも高速であった。分解生成ガス解析により同定された分解ガス種および分解速度解析より得られたそれらの生成活性化エネルギーは、分解経路解析で得られた理論的な反応エネルギー障壁と良好に一致した。この際に分解ガス発生反応の活性化エネルギーを質量分析の応用により求める方法を確立して解析した。

HAN は AN とアナログカルに反応経路を構築することができた。しかし液相の解離反応解析より、HAN は AN と異なり液相中の HNO_3 および NH_2OH 濃度が高いために、AN では考慮しなくてもよい反応が優位に立った。反応経路解析より HAN は HNO_3 が NH_3OH^+ を酸化する経路および HNO_3 が自己分解して形成する N_2O_5 が NH_2OH を酸化する経路によって初期分解が進行する。HAN 系では液中の HNO_3 濃度が高く、 HNO_3 自己分解反応の影響度が大きい。これら反応は吸熱的であるが反応性の高い HONO や HNO を生成する。 HONO や HNO は HAN の分解において触媒的に作用するため、HAN は自触媒型の反応機構を呈する。さらに高温状態では HNO_3 のホモリシス解離反応が有利となり、激しいラジカル反応へ転移することが予測された。

第三章「エネルギー塩の熱分解・燃焼反応モデリング」では第二章で定式化した反応機構に対して定量的モデル構築を行った。量子化学計算と原子化熱法 (ARM-1) により無機エネルギー塩関連の化学種の熱力学データを予測した。気相化学種に関しては計算値が良好な予測を与えたが、液相化学種に関しては数十 kJ/mol 程度の誤差があり予測手法にさらなる改善が必要である。算出した熱力学データをもとに化学平衡計算を行い、AN, ADN, HAN の液相および気相中における化学種濃度を算出した。第二章で定式化した無機エネルギー塩の熱分解・燃焼反応に加えて、イオン種のラジカル反応について第一原理計算により速度定数を算出した。量子化学計算の結果をもとに遷移状態理論およびその発展理論を用いて速度定数を算出した。これら速度モデルは反応経路解析にフィードバックし、分解機構特定に資した。定式化した素反応と各反応速度定数合わせて無機エネルギー塩の熱分解・燃焼反応モデルを構築した。構築した熱分解・燃焼反応モデルの中で気相反応に関するモデルを用いて、ADN の燃焼波構造をシミュレーションした。初期組成は熱力学データを基に化学平衡計算を用いて求めた。ADN 火炎のシミュレーションの結果、火炎中の化学種変化挙動については、既往の研究よりも良好に実験値を再現した。しかし温度予測に関しては実験値を大きく上回る予測値を与えたため、モデルの改良が必要である。

本研究を通して、代表的な無機エネルギー塩である硝酸アンモニウム、アンモニウムジニトラミド、硝酸ヒドロキシルアミンについて、素反応レベルの分解・燃焼反応機構が明らかになった。これら反応機構に基づいて個別の上記エネルギー塩のエネルギー発生特性を説明できた。第一原理計算により、これら各素反応の反応速度を算出し、無機エネルギー塩の熱分解・燃焼反応機構モデルを構築した。

以上の成果は次世代エネルギー物質/組成物の分解・燃焼機構解明と開発に大きく貢献するものであり、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められ、合格と判定した。