

(様式2)

2020年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 2021年 5月31日
------------------------

## ※1 受給者

## ①研究機関名・個人又はグループ名

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 化学工学プログラム 熱流体材料工学研究室  
 代表者：萩 崇，共同研究者：平野 知之

## ②所在地又は現住所

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

## ③電 話

082-424-3765

## ④Eメールアドレス

ogit@hiroshima-u.ac.jp

## ※2 研究計画

## ①件 名 (テーマその他)

火薬の燃焼エネルギーを利用した火炎法による蛍光体ナノ粒子合成プロセスの開発

## ②費 用

イ. 申請額 100万円

ロ. 受給額 100万円

### ※3 研究報告

#### ① 経 過

YAG:Ce<sup>3+</sup> (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>) 微粒子は白色LED用蛍光体として広く利用されている。YAG:Ce<sup>3+</sup>は、一般に固相反応を利用して合成されるが、還元性雰囲気下で1600℃以上の高温焼成が必要であり、焼結防止剤の添加、合成後の粉碎処理など煩雑な合成プロセスを要する。本研究では、ワンステップで目的微粒子を合成できる気相燃焼合成法によりYAG:Ce<sup>3+</sup>の短時間での直接合成を検討している。

予備実験として、拡散火炎燃焼器を用いた粒子合成実験を行ったところ、得られた粒子はYAGよりも低温で安定なYAH (YAlO<sub>3</sub>) 相を有するサブミクロン粒子だった。火炎領域におけるエネルギーの供給不足によりYAG相が得られなかったと考えられる。実際、得られたYAH粒子を静置加熱炉において、1200度で1時間の焼成処理を施すことにより、YAGの単相を得ることができた。次に、火薬をはじめとする高エネルギー材料添加の検討として、まずは尿素を原料溶液に添加した。尿素を1 mol/L以上添加することにより、尿素の熱分解によるガスの放出・粒子へのエネルギー供給が促進され、得られた粒子はナノサイズとなった。しかし、依然として結晶構造はYAH相のため、YAG相の析出には想定以上の高エネルギー (1200度, 1hの焼成) が必要であることが分かった。続いて、火薬の燃焼エネルギーを付加するために原料溶液にニトロセルロースを加えたが、溶液の粘性が変化したために安定に超音波霧化することが難しくなった。よって、原料への火薬の添加を検討する前に、燃焼システムの改良から行った。

予備実験では、拡散火炎に超音波霧化により発生した原料液滴を供給するシステムを採用したが、新たに管状火炎技術を基盤とするノズル燃焼システムを構築した。管状火炎は、可燃性ガスを多孔質管の外側から内側に向かって吹き込んだり、管の軸方向に開口した短径スリットから接線方向に向かって吹き込んだりすることで形成される円筒状の火炎素である。本研究では、管状火炎バーナの軸方向から二流体ノズルにより液体燃料を噴霧することで、空気力学的・熱的に安定な火炎を形成させ、高い断熱性のもと、粒子合成実験を検討する。管状火炎の当量比を可燃範囲内で設定することにより、バーナ基部より安定な燃焼が可能になった。また、従来法では、超音波霧化により原料液滴を供給していたため、原料供給速度は3 mL/minにとどまっていたが、今回二流体ノズルを導入したため、10 mL/min以上の噴霧が可能になり、合成粒子の生産速度の向上が期待される。分光器を用いた詳細な火炎構造解析により、開発したバーナを使用することと、超高温な粒子反応場を安定的に形成でき、簡単な燃焼計算により予測可能な雰囲気形成可能なが明らかとなった。引き続き、2021年10月までに、開発したバーナを使用した粒子合成実験を検討し、高エネルギー材料を添加することにより、火炎法を用いてYAG:Ce<sup>3+</sup>を合成することを試みる。

#### ② 結 論

高温での長時間焼成が必要とされる蛍光体材料YAG:Ce<sup>3+</sup>に関して、気相燃焼合成法による短時間合成を試みた。

1. 従来の拡散燃焼を用いた場合、YAG相は得られず、YAH相が析出した。
2. 尿素を原料溶液に添加することにより、合成粒子はナノサイズ化した。
3. 新たに開発した管状火炎バーナを使用することにより、エネルギーを有効活用した合成が可能になった。

#### ③ 所要 費用

人 件 費	0千円
購入材料費	700千円
旅 費	0千円
そ の 他	300千円 (実験装置部品など)

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax 03-5575-6607)

E-mail : j-kayaku@j-kayaku.jp

受 付	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告

(様式2)

2020年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 2021年 5月31日
------------------------

## ※1 受給者

## ①研究機関名・個人又はグループ名

九州工業大学工学研究院機械知能工学研究系 研究代表者 小澤晃平

## ②所在地又は現住所

〒804-8550

福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1 九州工業大学戸畑キャンパス 教育研究1号棟 E1-246

## ③電 話

電話番号 093-884-3418

## ④Eメールアドレス

ozawa.kohei582@mail.kyutech.jp

## ※2 研究計画

## ①件 名 (テーマその他)

燃料流量計測機能を持つ固体燃料の高性能化に向けたグラフェン混合導電性樹脂の研究

## ②費 用

イ. 申請額 1,000,000円

ロ. 受給額 1,000,000円

### ※3 研究報告

#### ①経 過

本研究は本学の安藤義人准教授の協力を得て実施した。光硬化性樹脂に導電性を付与するため、グラフェンを樹脂中で分散させる必要がある。しかし、 $\pi$ - $\pi$ 結合により、グラフェンは溶媒中で非常に凝集しやすく、分散には分散剤を用いる必要がある。本研究では2通りの方針で分散を試みた。1つ目は、重合開始



図1. 実験1-1  
(グラフェン)

図2. 実験1-2  
(酸化グラフェン)

図3. 対照実験3  
(グラフェン)

点や連鎖移動点になる官能基を持つ芳香族化合物を $\pi$ - $\pi$ スタッキングでグラフェンに吸着させ、インターカレーターとして疑似的にグラフェンを表面改質することである。2つ目は、親水性のある酸化グラフェンの懸濁液と樹脂に疎水基親水基双方を持つポリマーや界面活性剤を加えて分散させ、還元剤で還元グラフェンとする手法である。これら2つの手法に加え、単純にグラフェンや酸化グラフェンを溶媒中に混合・超音波して攪拌する対照実験を実施し、分散性、硬化性と導電性を確認した。

各試行で使用した主な物質と役割を表1に、試作した樹脂を図1から図3に示す。目視で分散性の向上が確認できた。実験3では試作した樹脂のグラフェンの質量%は0.2%であるのに対し、グラフェンを用いた場合の実験1-1, 1-2では0.4~1.1%程度と向上した。一方、グラフェンを混合することで粘度が上昇した。硬化した樹脂の多くは硬化不良のような高い粘性を持っていた。表1のうち、酸化グラフェンを用いた場合の実験1-1、かつ光硬化と溶媒の揮発を行う前ではしか導電性を確認できなかった。これらの現象は、酸化グラフェン懸濁液中の水はいずれの現象にも関与している可能性がある。また、硬化に伴い還元グラフェンの凝集が発生し、分散が意図通りに機能していない可能性もある。グラフェン粉末を用いた場合の導電性が確認できなかったため、今後は、粉末単体での特性を確認するとともに、分散の手法も見直す。また、酸化グラフェンの分散は、水を用いない手法を検討する。

表1. 実験条件

疑似表面改質	使用導電材	グラフェンへの吸着剤	吸着剤の分散用樹脂モノマー	分散用樹脂モノマーの重合開始触媒
1-1	グラフェン or 酸化グラフェン	2-ナフタレンチオール	$\epsilon$ -カプロラクトン	スズ(II)2-エチルヘキサノエート
1-2	グラフェン or 酸化グラフェン	2-ナフタレンチオール	メチルメタクリレート	アゾビスイソブチロニトリル
界面制御	使用素材	界面制御剤		
2-1	酸化グラフェン	ポリエチレングリコール		
2-2	酸化グラフェン	セルロースナノファイバー		
対照実験	使用素材			
3	グラフェン			

その他使用物質  
酸化グラフェン還元剤: 水素化ホウ素ナトリウム  
酸化グラフェンは懸濁液を使用

#### ②結 論

- ・酸化グラフェンおよびグラフェン粉末を大きく分けて3通りの手法で樹脂に分散させ、光硬化させた。特に、疑似表面改質や界面制御を行った場合、分散性の向上が見られた。
- ・酸化グラフェンを還元した場合には、硬化前に導電性が確認されたが、硬化状態では導電性が確認できなかった。導電性には酸化グラフェンの溶媒であった水が関与している可能性もある。
- ・グラフェン粉末を添加した場合には、いずれの場合でも導電性が確認できなかった。
- ・今後は様々なメーカー・サイズのグラフェン粉末を適用して導電性の発現をめざす。また、分散剤の再検討・導電性の再現を確認する。
- ・攪拌・還元時に使用する溶剤や添加剤をポリマーから除去する技術などの検討を行う。

#### ③ 所要 費用

購入材料費 1,000,000円

送付先: 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax 03-5575-6607)

E-mail: j-kayaku@j-kayaku.jp

受	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告
付					

(様式2)

2020年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限	2021年 5月31日
------	----------------

## ※1 受給者

## ①研究機関名・個人又はグループ名

伊東山 登<sup>1</sup> (代表者)  
和田 明哲<sup>2</sup> (共同研究者)  
羽生 宏人<sup>2</sup> (共同研究者)

<sup>1</sup>名古屋大学 未来材料・システム研究所<sup>2</sup>研究開発法人宇宙航空研究開発機構

## ②所在地又は現住所

<sup>1</sup>464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 (伊東山)<sup>2</sup>252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台3-1-1 (和田・羽生)

## ③電 話

<sup>1</sup>052-789-4405

## ④Eメールアドレス

<sup>1</sup>itouyama@imass.nagoya-u.ac.jp

## ※2 研究計画

## ①件 名 (テーマその他)

レーザー輻射加熱型触媒スラスタに関する基礎研究

## ②費 用

## イ. 申請額

購入材料費	¥1,000,000
人件費	¥0
旅費 (助成額25%以内)	¥100,000
その他	¥400,000
総計	¥1,500,000

## ロ. 受給額

¥1,000,000

※3 研究報告

① 経 過

本研究課題の効率的解決のマイルストーンとして、申請者らは計3つの小課題を設定した。本研究では現時点で計算上最も性能が高いADN-GPsである、ADN:MMAN:尿素系イオン液体を推進剤として選出した。

(1) 熱分析によるADN-GPs用触媒組成の策定

ADN, MMAN, 尿素それぞれに触媒能を発揮する化学種を文献調査した結果、計9個の触媒候補を選出した。ADNの凝縮相熱分解では硝酸アンモニウム (AN) が生じることが知られている。同様にANについても触媒効果の発揮は期待される元素を調査したところ、5種の化学種が選出された。これらの組み合わせから熱分析の試験条件を複数選定し、熱分析試験 (TG-DTA) を行った。その結果、複数の候補がADNないしはイオン液体の熱分解に効果的に振る舞うことがわかった。一例としてADN単体の場合、およびIr触媒 (2種) を添加した場合のTG-DTA計測結果を図1に示す。

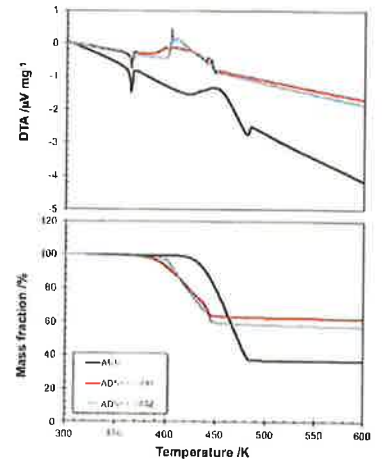


図 1. TG-DTA 測定結果

(2) 選定された触媒を用いたオープンカップ着火試験

(1)にて触媒効果が期待されたIrおよびPt触媒についてグレイン形状触媒を調製し、CWレーザー放射加熱によるイオン液体のオープンカップ試験を実施した。その様子の一例を図2に示す。着火の是非はイオン液体の滴下に影響されるが、Irグレイン触媒の場合、一定時間のCWレーザー放射加熱により着火が可能であることが明らかとなった。



図 2. Ir 触媒を用いた

オープンカップ着火試験の様子

(3) スラスタ動作を模擬した着火遅れ評価

本小課題についてはスラスタの設計および製作までは終えた。

基礎動作特性はN2ガスを用いたコールドフロー試験にて取得しており、2021年度はこちらの研究を引き続き遂行する予定である。

② 結 論

熱分析、オープンカップ試験、スラスタ開発の一連の研究ステップを経て、レーザー放射加熱を適用することでGPsの迅速着火やGPsスラスタのコールドスタートが十分実現可能である見込みを得た。本研究で実施した研究はあくまでも基礎的で定性的な特性を評価したものである。今後は触媒反応の効率化や設計則の理解、レーザーパラメータの設定関数の導出など、基礎特性の取得を試みる。これらが達成された暁には、供給系や熱設計など他の要素技術をインテグレートした、システムとしての評価を並行して進め、構成されるスラスタシステムとしての定量的特性の評価を目指す。

③ 所要 費用 (見込み)

人 件 費	¥0
購入材料費	¥750,000
旅 費	¥150,000
そ の 他	¥100,000

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax 03-5575-6607)

E-mail : j-kayaku@j-kayaku.jp

受 付	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告

(様式2)

2020年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 2021年 5月31日
------------------------

## ※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名  
グループ名 横浜国立大学大学院エネルギー安全工学研究室  
代表者 伊里 友一朗, 共同研究者 塩田 謙人

②所在地又は現住所  
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7 化工・安工棟402号

③電 話  
TEL 045-339-3992

④Eメールアドレス  
izato-yuichiro-tk@ynu.ac.jp

## ※2 研究計画

①件 名 (テーマその他)  
先端機器分析及び計算化学手法を駆使したエネルギー物質の反応機構解析技術の構築

## ②費 用

イ. 申 請 額 1,000,000

ロ. 受 給 額 1,000,000

## ※3 研究報告

## ① 経 過

本研究では、最新の機器分析技術(高分解能質量分析や速度論解析におけるThermal deconvolution法等)や計算化学手法(結晶の第一原理計算や液相の熱力学データ推算法等)をエネルギー物質の反応機構解析に応用し、標準的なエネルギー物質の反応機構解析手法をアップデートすることを目的とした。実験的検討と計算化学的検討に関する2点の研究経過について報告する。

熱分析と生成ガス分析を組み合わせた熱-生成ガス同時分析技術は、エネルギー物質の反応に関する熱的挙動とガス生成挙動を同時に把握できるため、エネルギー物質のキャラクタライゼーションおよび反応機構解析における強力な技法である。質量分析法は原子/分子をイオン化し、この質量数を測る手法であり、このイオン化においては電子イオン化(EI)法が最も広く採用されている。しかしEI法はイオン化時に分子が分裂(フラグメント化)しやすい欠点がある。本研究では、EI法を用いてエネルギー物質からの生成ガス種をイオン化した際に発生するフラグメントについて、その比率を補正することで、疑似的にフラグメント化を抑えた生成ガス分析を可能とする方法を提案した。プロペラント組成物やガス発生剤組成物にこれを適用し、その有効性について検証している。さらに当該フラグメンテーション補正法と高分解能質量分析を組み合わせた手法についても検討し、エネルギー物質の反応機構解析に関する有力な手法であることを見出した。

計算化学的には、研究開始当初は量子力学/連続誘電体モデル(QM/PCM)法を用いた液相化学種の熱力学データ推算法の高精度化を試みた。しかし多くの課題があることが明らかになり継続的な研究が必要である。そこで従来型QM/PCM法を活用してエネルギー物質の反応機構解析に関する研究を行った。特にアンモニウムジニトラミドの電解反応の解析を行い、アンモニウムジニトラミドの電解機構について理論的に解析することができた。本計算結果を基にアンモニウムジニトラミドと混合すべき可燃剤成分を選定し、電解着火試験を実施したところ、いくつかの系で電解着火現象を確認した(2021年度春季火薬学会にて報告済み)。

## ② 結 論

最新の機器分析技術や計算化学手法を用いたエネルギー物質の反応機構解析技術の深化を目的とした本活動より、次の3点を結論として得た。

- ・エネルギー物質の生成ガス質量分析について、高分解能質量分析とフラグメンテーション補正法の組合せは、反応機構を実験的に推定する上で極めて有効である。
- ・量子力学/連続誘電体モデル(QM/PCM)法を用いて、アンモニウムジニトラミドの電解機構を明らかにした。当該機構は全く新しい着火機構(電解着火)を備えたスラスタ用の推進剤開発に資することができる。
- ・QM/PCM法を用いた液相エネルギー物質の熱力学データ推算法の高精度化には課題が多く、さらに継続的な検討が必要である。

## ③ 所要 費用

人件費	0円
購入材料費	1,000,000円
旅費	0円
その他	0円

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台2-3-22 一乗寺ビル3階A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax 03-5575-6607)

E-mail : j-kayaku@j-kayaku.jp

受 付	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告



(様式2)

## 2020年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 2021年 5月31日
------------------------

## ※1 受給者

## ①研究機関名・個人又はグループ名

福岡大学工学部化学システム工学科 プロセスシステム工学研究室  
 福岡大学産学官連携研究機関 安全システム医工学研究所(併任)  
 松永 浩貴 (代表)

福岡大学工学部化学システム工学科 移動現象工学研究室  
 江崎 丈裕

## ②所在地又は現住所

〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

## ③電 話

092-871-6631

## ④Eメールアドレス

hmatsunaga@fukuoka-u.ac.jp

## ※2 研究計画

## ①件 名 (テーマその他)

次世代ロケット推進薬向け高エネルギー物質の連続合成

## ②費 用

イ. 申請額 156万円

ロ. 受給額 100万円

※3 研究報告

①経 過

次世代ロケット推進薬の酸化剤として期待される高エネルギー物質アンモニウムジニトラミド (ADN) は、合成の途中で化学的に不安定で発熱分解する中間体ジニトラミド酸 (HDN) を経由するため、回分反応器での大量合成は困難とされる。そこで、小型連続反応器 (μL~数mLオーダー) による合成技術に着目した。小型連続反応器は容量が小さいゆえに効率よく放熱ができることから高効率かつ安全な合成が期待される。そこで、本研究ではその初期検討として、混酸中でのスルファミン酸カリウムのニトロ化によるHDN合成をターゲットとし、小型連続反応器を試作し、合成の実現可能性および収率に及ぼす反応温度の影響を評価した。

試作した小型連続反応器を図1に示す。3Dプリンタで印刷した透明樹脂製の型にフッ素樹脂チューブ (材料適合性試験で選定) を取り付け、ペルチエ冷却ユニットにチューブ側の面が触れるように設置した。硫酸 (>95 wt%) 中にスルファミン酸カリウム粉末を加えスターラーで拡散させた溶液および発煙硝酸をチューブポンプにより反応器へ送液した。HDN生成の有無の確認および定量のため、反応器出口の溶液数滴をNaOH水溶液で中和および希釈し、紫外-可視分光光度計で400-190 nmの吸収スペクトルを測定した。反応中に冷却ユニットの温度を変化させ、HDN生成量との関係を解析した。

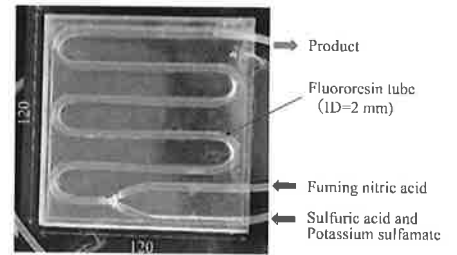


図1 試作した連続反応器 (冷却面側)

中和後の反応器出口溶液の紫外分光分析の結果、各温度においてジニトラミドイオンに由来する285 nm付近での吸収が観測され、この反応器によるHDN合成が確認された。原料の送液法には検討の余地があるが、温度によらず20%前後の収率が得られた。さらに、回分反応器での最適温度とされる-30°C~-40°Cより高温であっても合成が確認された。これは連続反応器の効率よい放熱に起因すると考えられる。一方で、回分式反応器での合成と比較すると収率が低かったため、今後は反応条件のさらなる検討が必要である。

なお、上記内容については、火薬学会2021年度春季研究発表会にて報告した。(松永浩貴 他、小型連続反応器によるアンモニウムジニトラミド合成に向けた反応条件の探索、講演番号7)

②結 論

3Dプリンタと樹脂チューブで試作した小型連続反応器でHDNの連続合成を達成し、実現可能性が示された。また、連続反応器の効率良い放熱により、回分式反応器よりも高温においてもHDNが得られ、反応を安全に進められることがわかった。

今後はスルファミン酸カリウム粉末の移送方法の検討、滞留時間と収率の関係の評価、詳細な反応挙動解析など実施することでHDNの収率向上を目指すとともに、HDN合成以降のプロセスについても連続化を検討する。

③ 所要 費用

人 件 費	0円
購入材料費	100万円
旅 費	0円
そ の 他	0円

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax 03-5575-6607)

E-mail : j-kayaku@j-kayaku.jp

受 付	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告