

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889054

研究課題名(和文) 分子動力学シミュレーションを用いた冷房空調用の蓄熱媒体の探索

研究課題名(英文) Searching for thermal storage medium of refrigerated air conditioning by molecular dynamics simulations

研究代表者

金子 敏宏 (Kaneko, Toshihiro)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号：00711540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ多孔質体に分子を閉じ込めた系は数10K程度の範囲で融点を調整できる系として蓄熱媒体としての利用が期待されている。本研究では、理論および数値実験によりナノ多孔質体の細孔サイズが融点や結晶化に必要な過冷却度に与える影響を研究した。まず、結晶化するときの自由エネルギー障壁を数値実験により測定し、特定の細孔サイズで自由エネルギー障壁が低くなることを明らかにした[Journal of Chemical Physics, 2014]。つぎに、数値実験で予測された融点と Gibbs-Thomson の式から予測される融点を比較し、数値実験で予測された融点の複雑な変化を部分的に説明することができた。

研究成果の概要(英文)：The melting points of the molecules in nanoporous materials are tunable and they are potentially used as thermal storage media. In this research project, it is studied that how the size of nanoporous materials effects melting points and free energy barriers for crystallization by theory and numerical simulation. First, the free energy barrier for crystallization is computed by numerical simulation and at some specific sized pore, the system show lower energy barrier than other sized pore. Second, the melting points computed by numerical simulation and predicted by Gibbs-Thomson theory are compared. Then, the complex variation of melting points computed by numerical simulation is partially explained by the theory.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：化学物理 計算物理 熱工学 氷 分子動力学 相転移 ナノ細孔 蓄熱材料

1. 研究開始当初の背景

工場排熱や太陽熱の回収、夜間電力を利用した空調システムなど、様々な温度領域において熱を効率よく回収・提供する方法を提案することは熱工学的に重要である。その方法のひとつに固液相変化を利用した蓄熱技術が挙げられ、顕熱利用や気液相変化利用などと比べて単位体積あたりに高密度に熱を貯められる長所から、様々な蓄熱技術において利用されている。そして、対象とする蓄熱システムの作動温度付近で固液相転移を起こさせることにより効率良く潜熱を利用できることをふまえて、大きい潜熱を保ったまま固液相変化温度を調整可能な蓄熱媒体の開発が求められている。

すでに実用化されている蓄熱技術の例として氷蓄熱空調システムが知られている。日中に冷房空調のための必要な電力が集中することを回避するため、このシステムでは夜間の余剰電力を利用して冷凍機を作動させて氷を生成し、日中は氷の潜熱を冷房空調のために使用する。氷蓄熱空調システムでは蓄熱媒体として大気圧下 0 で相変化する氷が利用されているが、冷房空調として使用することをふまえると相変化温度は 10~20 くらいが望ましい。これまでに相変化温度の調整を目指した研究は多数報告されており、不純物添加による凝固点降下の利用する研究や特定の化合物をつくることによる融点を変化させる研究が報告されてきたが、融点を上昇させて、かつ調整ができるという物質は、ほとんど報告されていない。

一方で、蓄熱媒体の融点を調整する方法のひとつとして、高活性炭素繊維や多孔質シリカのようなナノメートルスケールの空隙を持つ多孔質体(ナノ細孔)に物質を閉じ込める方法が注目されている。ナノ細孔とは分子数個程度のスペースを意味し、カーボンナノチューブ、高活性炭素繊維、多孔質シリカ、ゼオライトなど様々な物質中に存在する。ナノ細孔は巨大な比表面積をもっているため、多孔質体を構成する物質と閉じ込められた物質が巨大な界面で接している状態にある。このため、閉じ込められた物質はバルクの状態よりも界面の影響を強く受け、バルクとは異なる融点を示すことが多数の実験で報告されている。そして、この現象のメカニズムを解明することで潜熱を保ったまま融点を制御する方法の確立につながると期待される。

ナノ細孔中において熱物性値が変化する機構を研究するうえで分子動力学シミュレーションは有用なアプローチである。なぜならば、指定した形状のナノ細孔を容易に作成でき、望んだ不純物を指定できる点において、系統的に有用な物質を探索できるためである。とくに報告者は過去の研究において、分子動力学シミュレーションの中でも広範囲の温度範囲において安定な構造を探索することができる計算手法を導入することに

より、いくつかの系で固液相転移温度の計算に成功してきた。本手法および理論を駆逐することにより、ナノ細孔の融点が決定する機構を解明し、固液相変化温度の調整に向けた知見が得られると期待して研究を開始した。

2. 研究の目的

研究開始当初の背景をふまえて融点を調整できる物質として期待されているナノメートルサイズの細孔を持つ多孔質体(ナノ多孔質体)に分子を閉じ込めた系を研究対象にした。本研究では、ナノ多孔質体の細孔サイズが、融点や結晶化に必要な過冷却度に与える影響を理論および分子動力学シミュレーションにより研究し、ナノ多孔質体内で融点が増加するメカニズム解明に向けた研究に取り組んだ。

3. 研究の方法

まず、ナノ多孔質体に分子を閉じ込めた系を図 1 のようにモデル化した。距離 h だけ離れた 2 枚の平行平板間に分子が閉じ込められており、壁は連続体として扱うものとする。温度と圧力の他にナノ細孔の代表サイズ h をパラメータとして以下の研究を実施した。

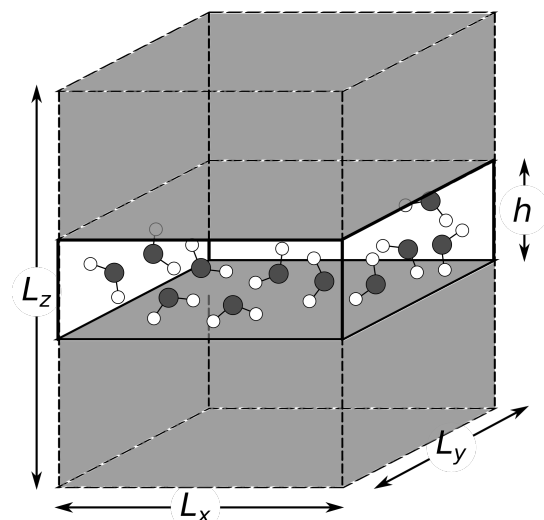


図 1 モデル化されたナノ細孔中の分子

(1) 結晶化に必要なエネルギー障壁

ナノ細孔に水を閉じ込めた系において代表サイズ h をパラメータとして分子動力学シミュレーションにより、自由エネルギー表面を描画し、液体から固体に相転移するときに必要なエネルギー障壁の高さを評価した。平行な方向に周期境界条件を課した直方体セル中に 200 個の水分子を配置し、距離 h の間隔で挟み込むように平板壁を用意した。水分子は TIP4P モデルを使用し、壁と閉じ込められた分子の相互作用は 9-3 ポテンシャルを採用した。

(2) 融点の理論的な予測

ナノ細孔に閉じ込められた分子の融点変化メカニズムを解明するため、分子動力学シミュレーションで直接的に決定された融点と、界面張力や潜熱をもとに Gibbs-Thomson の式で予測した融点の比較をした。後者の手順は以下のとおりである。まず代表サイズ h の細孔に閉じ込められた流体の分子動力学シミュレーションを実施し、固液相変化潜熱 [J/kg]、液相の密度 [kg/m³]、閉じ込められ物質が液体状態のときの多孔質体と閉じ込められた物質間の界面張力 γ_{ws} [J/m²]、固体状態のときの界面張力 γ_{wl} [J/m²] を算出する。そして、これらの物性値から Gibbs-Thomson の式を通じて融点を予測する。予測された融点と分子動力学シミュレーションで直接決定した融点を比較することで、Gibbs-Thomson の式の妥当性を検証した。

4. 研究成果

(1) 研究1: 結晶化に必要なエネルギー障壁

結晶化に必要な自由エネルギー障壁を分子動力学シミュレーションにより定量的に測定し、細孔サイズが結晶化に必要な過冷却度に与える影響を研究した。典型的な自由エネルギー曲面を図2に示す。研究の結果、特定の細孔サイズでは融点が高いだけでなく、自由エネルギー障壁も低く、小さな過冷却度での結晶化が予想されることを明らかにした。本研究成果を学術雑誌 *Journal of Chemical Physics* および国際会議 9th Liquid Matter Conference にて発表した。

(2) 研究2: 融点の理論的な予測

ナノ細孔に閉じ込められた分子の融点変化メカニズムを解明するため、分子動力学シミュレーションで直接的に決定された融点と、界面張力や潜熱をもとに Gibbs-Thomson の式で予測した融点の比較をした。その結果、数値計算で得られたナノ多孔質体に閉じ込められた分子の複雑な融点変化を部分的には熱力学的に説明することができた。本研究成果を国内学会熱工学カンファレンス 2014 にて発表し、投稿論文として成果をまとめている最中である。

(3) まとめ

本研究によってナノ多孔質体の代表サイズが融点だけでなく結晶化に必要な自由エネルギー障壁の大きさにも影響を与えることを明らかにするとともに、ナノ多孔質体に閉じ込められた分子の複雑な融点変化を部分的には熱力学的に説明することができた。

$T = 275.0 \text{ K} (> T_{eq}), P = 200 \text{ MPa}, h = 7.0 \text{ \AA}$

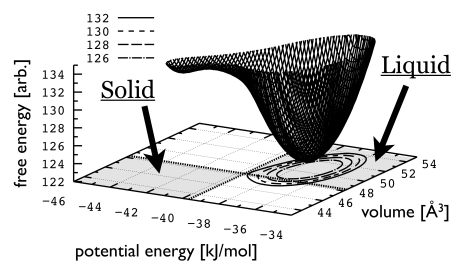


図2 典型的な自由エネルギー表面

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

T. Kaneko, J. Bai, K. Yasuoka, A. Mitsutake and X. C. Zeng, "Liquid-solid and solid-solid phase transition of monolayer water: High-density rhombic monolayer ice", *J. Chem. Phys.*, **140**, 184507 (2014). DOI: 10.1063/1.4874696

[学会発表](計 7件)

金子敏宏*, "平行平板型ナノ細孔に閉じ込められた分子の融点変化メカニズムの研究", 第52回日本伝熱シンポジウム, 福岡国際会議場(福岡県福岡市), 2015年6月3日-5日

金子敏宏*, "ナノ多孔質体に閉じ込められた分子の融点変化メカニズムの研究", 第28回分子シミュレーション討論会, 仙台市民会館(宮城県仙台市), 2014年11月12日-14日.

T. Kaneko*, J. Bai, K. Yasuoka, A. Mitsutake and X. C. Zeng, "Free energy surface of Water Confined in Slit Pores", International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nosé Dynamics 30 Years, 慶應義塾大学三田キャンパス(東京都港区), 10-11, Nov., (2014).

金子敏宏*, "多孔質体内部に閉じ込められた物質の融点変化メカニズムの研究", 熱工学カンファレンス 2014, 芝浦工業大学豊洲校舎(東京都江東区), 2014年11月8日-9日

T. Kaneko*, J. Bai, K. Yasuoka, A. Mitsutake and X. C. Zeng, "Phase Transitions of Water Confined between Two Parallel Hydrophobic Surfaces", 9th Liquid Matter Conference, Lisbon (Portugal), 21-25, July, (2014).

金子敏宏*, J. Bai, 泰岡顕治, 光武亜代理, X. C. Zeng, "スリット型細孔中に閉

じ込められた水分子の相転移”，日本物理学会第 69 回年次大会，東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)，2014 年 3 月 27 日-30 日。

T. Kaneko*, J. Bai, K. Yasuoka, A. Mitsutake and X. C. Zeng, “Phase Transitions of Water Confined in Slit Pores”, 3rd International Conference on Molecular Simulation [ICMS2013], 神戸コンベンションセンター神戸国際会議場(兵庫県神戸市)，18-20, Nov., (2013).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

金子敏宏個人ページ

<http://toshihiro-kaneko.tonkotsu.jp/>

東京理科大学教員プロフィール

http://www.tus.ac.jp/fac_grad/p/index.php?683d

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 敏宏 (KANEKO, Toshihiro)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号：00711540