

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14603

研究課題名(和文)低環境負荷次世代冷媒の毛管定数の高精度直接測定と分子動力的解析手法確立

研究課題名(英文) Highly Accurate Measurement and Molecular Dynamic Simulation on Capillary Constant for Environmentally Benign Next Generation Refrigerants

研究代表者

近藤 智恵子 (KONDOU, chieko)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：50752870

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)：低GWP冷媒R1224yd(Z)やR1123の表面張力測定を完了し、学会や学術雑誌への投稿を通して公表に努めた。分子動力学シミュレーションでは、まず、基本構造を持つエチレンの解析を行い、液密度の計算には各原子の電荷の影響が最も大きく、電荷計算精度により10から20%の差異が生じることを確認した。蒸気圧と表面張力の計算値を測定値と一致させるためには、分子間力パラメータの調整も必要であり、換算温度0.9以上の範囲まで乖離を是正するまでには至らなかった。R1123やR1234yfなどのフッ素を含む冷媒では、換算温度0.9以上の高温域まで密度と共に表面張力の値も良く一致することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化は国境を越えて多大な影響を及ぼす事象であり、各国が協力し合って取り組まなければならない課題である。地球温暖化ガスのうち、エアコンや冷凍機器に充填されている冷媒の年間排出量はCO₂に比して少ないものの、大気寿命が数年から百年以上と長いため、早期の切り替えが求められている。本研究により、地球温暖化係数の小さい冷媒の普及が進み、冷凍空調機器の製造・リサイクル過程などで漏洩するフロンによる温暖化への影響を低減することができれば、快適な生活と環境保全に貢献することができる。

研究成果の概要(英文)：Surface tension of new refrigerants R1224yd(Z) and R1123 with very small global warming potentials are measured. Those data are now available in open literatures. Liquid-vapor systems of those substances are simulated by a molecular dynamic simulation to predict saturated density and surface tension. Ethylene is first simulated because adequate measurement data sets are reported. Among the parameters of molecular structure, the partial charges assigned on atoms affect the liquid density most. The obtained liquid density changes by 10 to 20 % relatively by the variation of partial charges. However, the results obviously deviated at reduced temperatures above 0.9. To get better accuracy in surface tension and density both, intermolecular parameters are also adjusted. On the other hand, the simulated liquid-vapor systems for R1234yf and R1123, fluorinated ethylene derivatives, show better agreement with the measurement results rather than ethylene even at reduced temperatures above 0.9.

研究分野：熱工学

キーワード：地球温暖化 表面張力 フロンガス 分子動力学シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

冷凍機や空調機器に充填される冷媒は、オゾン層破壊係数がゼロのものがほとんどであるが、地球温暖化係数が非常に高く、この係数が低い冷媒への転換が急務となっている。近年着目されている低 GWP (global warming potential) 候補冷媒は、いずれも炭素の二重結合を有するエチレン($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)あるいはプロピレン($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3$)の派生物質である。この二重結合は大気中に漏洩すると切れやすく、OHラジカルと結びつくことで分解が進む。したがって大気寿命が数日程度から 2 週間程と短いため、地球温暖化係数は極めて低い。現在家庭用空調機に使用され始めた冷媒 R32 の GWP が約 675 であるのに対し、新冷媒のそれは約 1 である。しかし、それら冷媒を使用した空調機器の効率が低下したり、筐体が大きくなったりするようであれば、市場の理解を得られず普及は進まないため、機器設計に必要な物性を明らかにする必要がある。しかしながら、 -10 以下の低温での高精度な物性測定は容易ではなく、また希少な物質の測定には時間と費用が多く必要とされる。そこで、本研究は分子動力学シミュレーションによって、分子構造から冷媒物性を予測する方法を確立し、新冷媒開発に生かすものである。

2. 研究の目的

冷媒物性のうち最も基本的な熱力学的物性は飽和液・飽和蒸気の密度、すなわち分子の位置である。これらの計算予測に加え、気液界面での応力を示す物性の一つである表面張力の予測も試みる。まずは、基本構造であり、物性測定結果が多く報告されているエチレン($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)のシミュレーションを行い、計算結果と測定値を比較して計算精度の最も高い手法を見出す。次いで、水素を 3 つのフッ素で置換した R1123 ($\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$)のシミュレーションを行い、約 260K 以上の測定データと一致していることを確認したのち、200 K までの低温域で計算を行う。

3. 研究の方法

(1) 分子軌道計算

分子の構造から分子内に働く力と分子間に働く力を予測する。例えば、前者は原子同士の距離と引き合う力、後者は分子間に引力斥力をもたらす Lenard-Jones ポテンシャル等である。これら全体は力場と呼ばれる設定値で、主に OPLS¹⁻²⁾ や GAFF³⁾ と呼ばれるデータベースを用いてその値を定めることが多い。このうち、原子の位置関係や静電荷は、分子軌道計算によって確認することができる。本研究では分子軌道計算 (molecular orbital simulation) を行うプログラムとして NWchem⁴⁾ と Gaussian⁵⁾ を使用した。非経験的分子軌道法である HF 法 (Hartree-Fock method) および密度汎関数法である混成汎関数 B3LYP を選択し、基底関数系を変化させて解析を行う。これより各原子の点電荷を定め、分子動力学計算へ用いる事とした。

(2) 分子動力学計算

エチレンと HFO1123 の気液平衡系の計算は分子動力学 (molecular dynamics) に基づき実施した。Fig.1 は気液平衡系を再現するための解析モデルである。立方体内に配置した液体を模擬する凝縮系分子モデルを作成し、z 方向へ解析空間を 3 から 5 倍程度延長して真空域を設ける。x, y, z 方向の境界には周期境界条件を配するため、本モデルでは無限に広がる薄液膜が何層にも存在するという状態が模擬されている。ただし液膜間の距離は十分に大きいため、液膜同士は直接相互作用しない。この薄液膜の分子が、与えた温度レベルの運動を行い、真空中へ分散し平衡状態へ達するまで繰り返し計算を実施する。平均ポテンシャルエネルギーの時間変化が十分に小さくなっているところで、平衡状態に達していると判定し、十分な平均時間を持って気液密度と表面張力の値を算出する。

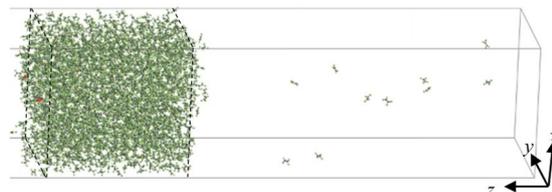


Fig. 1 Liquid-vapor equilibrium simulation model.

4. 研究成果

(1) HFO1123 の分子軌道計算結果

Table 1 は、変化させた基底関数系とその条件で計算された双極子モーメント、ならびに H 原子と H 原子側に存在する F 原子の電荷の計算結果である。表より、基底関数系は 6-31G**レベルで得られた双極子モーメントが Kano の測定結果⁶⁾である 1.33 debye に最も近い値を示す事がわかった。次に、HF/6-31G**と B3LYP/6-31G**の計算で得られた電荷の値を用い、280 K の条件の下、飽和液密度を計算した。Fukushima らの測定データ⁷⁾等に基づいて提案されている Akasaka

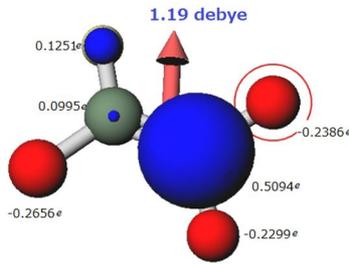


Fig. 2 Determined dipole moment and partial charge of each atom with B3LYP/6-31G** for HFO1123

Table 1 MO simulation results on partial charges

MO method (Mulliken)	Dipole [debye]	Charge [C]		ρ' at 280 K [kg m ⁻³]
		H	F	
HF/3-21G	1.76	0.280e	-0.368e	
HF/6-31G	2.07	0.247e	-0.407e	
HF/6-31G*	1.44	0.223e	-0.353e	
HF/6-31G**	1.43	0.173e	-0.357e	1355
B3LYP/6-31G*	1.17	0.168e	-0.239e	
B3LYP/6-31G**	1.19	0.125e	-0.266e	1093
Raabe ⁹⁾ (ESP approach)				at 283 K
B3LYP/DGDZVP	1.5	0.195e	-0.133e	1090

1 [debye] = 3.33564 × 10⁻³⁰ [C·m]

の状態方程式⁸⁾で計算される飽和液密度の値は、温度 280 K で 1096 kg m⁻³ である。HF/6-31G** および B3LYP/6-31G** で得られた電荷で計算される 280 K の飽和液密度はそれぞれ、1355 kg m⁻³ および 1093 kg m⁻³ であり、明らかに後者の値がより状態方程式の値に近い。このように、HFO1123 の飽和液密度は、電荷の値で大きく計算結果が変化し、B3LYP/6-31G** で与えられたやや小さい電荷で精度良く飽和液密度が計算できる事が分かった。Table 1 に Raabe⁹⁾ が計算で用いた電荷と 283 K の密度計算結果を併記する。Raabe の電荷の分布も B3LYP/6-31G** の値のほうに近いものの、やや大きな値をとる。しかしながら計算される飽和液密度の値は 1% 以内で一致した。

(2) エチレンの分子動力学計算結果

Fig. 3 (a) および 3 (b) はそれぞれ、エチレンの飽和密度および表面張力の計算結果である。Fig. 3 (a) 中の実線は状態方程式¹⁰⁾で計算される値であり、黒丸が解析結果である。飽和密度の解析結果は、換算温度 0.7 から臨界点へ近づくほど、式からの乖離が大きくなる。OPLS-AA 力場¹⁾ は炭化水素の液密度の値に基づいて大規模に検証されているものの、高温域で十分な精度を得ることができなかった。Fig. 3 (b) 中、実線が Mulero らの推奨する相関式¹¹⁾、下三角のシンボルはその根拠となった測定値¹²⁾ である。白丸は、LJ カットオフ以遠の影響 γ_{tail} を考慮しない解析結果、黒丸が考慮した結果を示す。 γ_{tail} を加味する事で相関式に与えられる値に近づいているが、温度が高い場合には、表面張力の解析結果は過少になる傾向がみられる。これは、気液密度差の解析結果が過少となることと同じ傾向であることから、分子間力の再検証などにより気液平衡の再現精度が向上すれば、表面張力も精度良く計算されることが期待される。

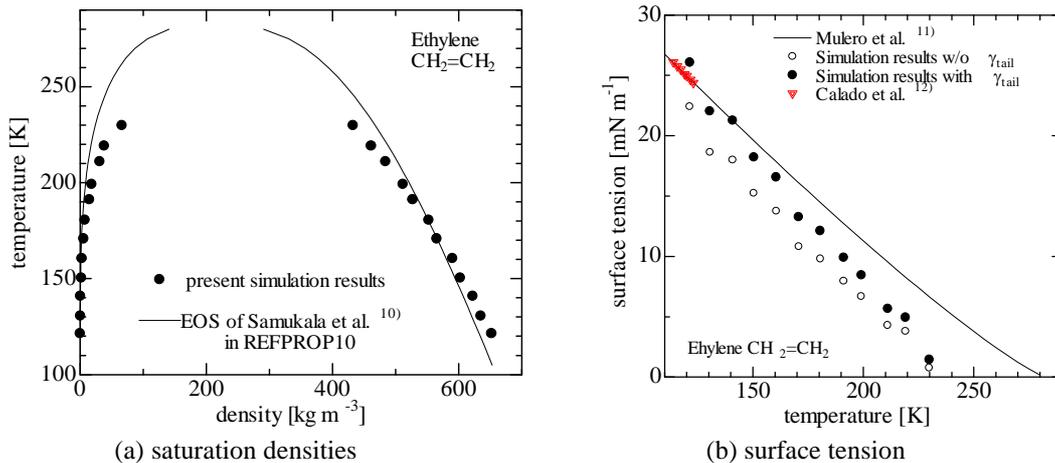


Fig. 3 MD simulation results for ethylene

(3) HFO1123 の分子動力学計算結果

Fig. 4 (a) は HFO1123 の飽和密度を示す。黒丸が本解析結果、三角が Raabe の解析結果⁹⁾、その他のシンボルは測定結果である。実線は Akasaka らの状態方程式⁸⁾で計算される値である。温度範囲約 260 K から約 300 K で報告されている Fukushima らの測定結果⁷⁾ と本解析結果の飽和液密度は良く一致しているものの、250 K 以下では Raabe の解析結果⁹⁾ よりも小さい液密度の値を示す。一方、蒸気密度は、全温度範囲で Raabe の解析結果よりも小さい値を示すことがわかった。しかしながらそれらの差異はエチレンの場合よりも明らかに小さく、精度良く再現できているように見受けられる。

Fig. 4 (b) は HFO1123 の表面張力の値を示す．三角のシンボルおよび実線はそれぞれ，本研究で測定した結果および実験式である¹⁴⁾．265 K 以上の温度域で報告されている測定結果と比較すると， γ_{tail} を加味した解析結果は幾分過大に表面張力の値を見積もっている事が分かる．一方，ひし型のシンボルで示す値は，得られた気液密度の値から Parachor 法¹⁵⁾で推算した値である．気液密度の解析結果が比較的良く解析結果と一致している場合は，Parachor 法を用いて表面張力を算出するほうが計算コストも小さく精度も比較的良い．

これに対し，分子動力学計算で得られる圧力テンソルから算出された表面張力は，低温域における測定よりも高い値を示し，Parachor 法で得られる値との乖離も大きくなる．Houriez らも¹⁶⁾，本報告と同様に，気液密度の計算精度は比較的良いものの表面張力の値が，低温域では過大に，高温域では過少になることを報告している．フッ素を含む冷媒の場合は，分子内力場の検証例が炭化水素よりも少ない事から，たとえ分子配置予測が適切であっても，応力の影響を受ける表面張力などの値が精度良く与えられるとは限らないようである．この点を改善するためには，密度や表面張力に対する各ポテンシャルの寄与度などを分析し，修正すべきポテンシャルを明らかにすること等が必要である．

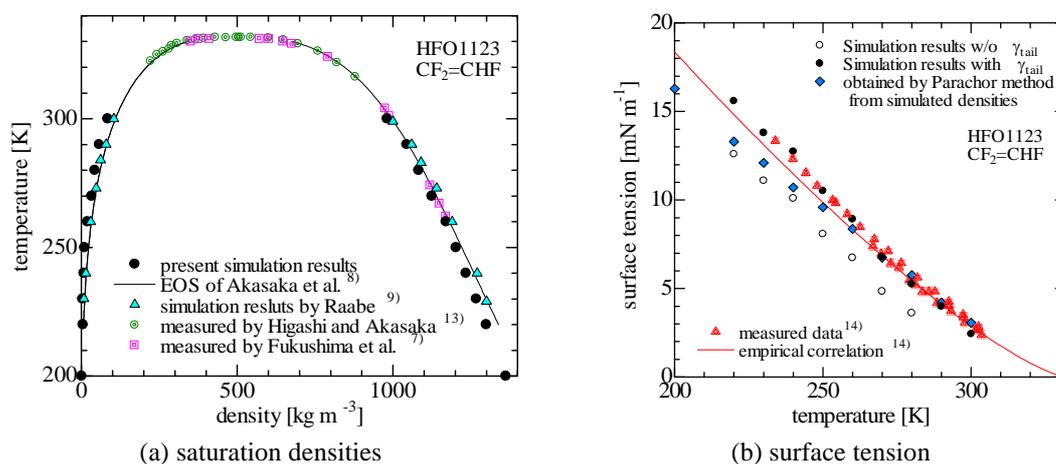


Fig. 4 MD simulation results for R1123

参考文献

- 1) Kaminski, G.A., Friesner, R.A., Tirado-Rives, J. and Jorgensen, W.L., Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, pp. 6474-6487.
- 2) Jorgensen, W. L., Maxwell, D.S. and Tirado-Rives, J., Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, pp. 11225-11236.
- 3) Wang, J., Wang, W., Kollman, P.A. and Case, D.A., Automatic Atom Type and Bond Type Perception in Molecular Mechanical Calculations, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2006, 25, pp. 247-260.
- 4) Valiev, M., Bylaska, E.J., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T.P., Van Dam, H.J.J., Wang, D., Nieplocha, J., Apra, E., Windus, T.L. and De Jong, W.A., NWChem: A Comprehensive and Scalable Open-Source Solution for Large Scale Molecular Simulations, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, 181, pp. 1477-1489.
- 5) Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 6) Kano, Y., Kayukawa, Y. and Fujita, Y., Speed of Sound and Dielectric Constant Measurements for a Mixture of HFO-1123 and R-32 in the Gas Phase, 1st IIR International Conference on the Application of HFO Refrigerants, 2018.
- 7) Fukushima, M., Hayamizu, H. and Hashimoto, M., Thermodynamic Properties of Low-GWP

- Alternative Refrigerants, Proc. 24th IIR International Congress of Refrigeration, 2015, Paper no.443, pp. 1-8.
- 8) Akasaka, R., Fukushima, M. and Lemmon, E.W., A Helmholtz Energy Equation of State for Trifluoroethylene (R-1123), 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, 2016, Paper no.1698, pp. 1-10.
 - 9) Raabe, G., Molecular Simulation Studies in Hydrofluoroolefine (HFO) Working Fluids and Their Blends, *Sci. Technol. Built Environ.*, 2016, 22, pp. 1077-1089.
 - 10) Smukala, J., Span, R. and Wagner, W., New Equation of State for Ethylene Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 450 K at Pressures up to 300 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2000, 29 (5), pp. 1053-1122.
 - 11) Mulero, A., Cachadina, I. and Parra, M.I., Recommended Correlations for the Surface Tension of Common Fluids, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2012, 41 (4), 043105.
 - 12) Calado, J.C.G., Mendonça, A.F.S.D.S., De Jesus Vieira Saramago, B. and Soares, V.A.M., Surface Tension of Nitric Oxide and Its Binary Mixtures with Krypton, Methane, and Ethene, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 189 (2), pp. 273-282.
 - 13) Higashi, Y. and Akasaka, R., Measurements of Thermodynamic Properties for R1123 and R1123+R32 Mixture, 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, 2016, Paper no.1688, pp. 1-8.
 - 14) Kondou, C., Higashi, Y., Surface Tension Measurement for A New Low-GWP Refrigerant R1123 by A Differential Capillary Rise Method, *Trans. JSRAE*, 2018, 35 (4), pp. 403-408.
 - 15) Macleod, D.B., On A Relation Between Surface Tension and Density, *Tran. Faraday Soc.*, 1923, 19, pp. 38-41.
 - 16) Houriez, C., Masella, M., Kondou, C., Higashi, Y., Elabbadi, J. and Coquelet, C., Molecular Simulation for Surface Tension of New Low GWP Working Fluids, *The 25th IIR Int. Cong. Refrig.*, 2019, no. 060.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 近藤智恵子, 東之弘	4. 巻 35
2. 論文標題 Surface tension measurement for a new low-GWP refrigerant HF0-1123 by a differential capillary rise method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本冷凍空調学会論文集	6. 最初と最後の頁 403-408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11322/tjsrae.18-31AC_OA	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 奥村哲也, 近藤智恵子, 干野浩平, 岩崎俊	4. 巻 37
2. 論文標題 分子軌道 分子動力学計算によるHF01123の飽和密度および表面張力計算	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本冷凍空調学会論文集	6. 最初と最後の頁 81-88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kondou Chieko, Higashi Yukihiro, Iwasaki Shun	4. 巻 64
2. 論文標題 Surface Tension and Parachor Measurement of Low-Global Warming Potential Working Fluid cis-1-Chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1224yd(Z))	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 5462 ~ 5468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.9b00613	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7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Chieko KONDOU, Jamal EL ABBADI, Celine HOURIEZ, Michel MASELLA,, Yukihiro HIGASHI, Christophe COQUELET
2. 発表標題 Surface Tension Measurement and Modeling Work for New Low GWP Working Fluids
3. 学会等名 The 25th IIR International congress of refrigeration (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Celine HOURIEZ, Michel MASELLA, Chieko KONDOU, Yukihiro HIGASHI, Jamal EL ABBADI, Christophe COQUELET
2. 発表標題 Molecular Simulation for Surface Tension of New Low GWP Working Fluids
3. 学会等名 The 25th IIR International congress of refrigeration
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤智恵子, 東之弘, 艶島太郎, 小山繁
2. 発表標題 示差毛管上昇法による新規低GWP冷媒の表面張力測定
3. 学会等名 2017年度日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kondou, C., Matsuzono, T., Tsuyashima, T., Higashi, Y.
2. 発表標題 Surface tension measurement of low GWP refrigerant mixture HFO-1123/HFC-32
3. 学会等名 The 9th Asian Conference on Refrigeration and Air-conditioning ACRA2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kondou, C., Matsuzono, T., Higashi, Y.
2. 発表標題 Surface Tension Measurement of Low GWP Refrigerant Mixture HFO-1123/HFC-32 and HFO-1234ze(E)/HFC-32
3. 学会等名 17th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎俊, 近藤智恵子, 東之弘
2. 発表標題 HFO系低GWP純冷媒の表面張力測定結果と相関式の評価
3. 学会等名 2019年度 日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥村哲也, 干野浩平, 近藤智恵子, 林 秀千人
2. 発表標題 分子動力学法によるエチレンの表面張力の計算
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----