

# 分子シミュレーションによる温熱用 潜熱蓄熱物質の探索

- 分子モデリングと物性予測 -

## 背景

熱エネルギーの貯蔵という観点から、蓄熱技術がエネルギーの節減に果たす役割は大きい。冷房需要に対応した氷蓄熱システムは、電力負荷平準化に寄与し、我が国においても急速に普及してきた。一方、暖房や給湯といった温熱用蓄熱については、水に匹敵するような優れた物質が見つかっていないのが現状である。

こうした背景から、当研究所ではコンピュータシミュレーションによる蓄熱材の設計と物性予測に取り組んできた<sup>注1</sup>。蓄熱密度の大きい蓄熱材料を探索するためには、潜熱に作用する置換基などの構造特性を明らかにする必要がある、計算化学を取り入れた理論的アプローチは有効なツールになると考える。

## 目的

潜熱向上に寄与する構造因子の特定を図り、シミュレーションによる新しい蓄熱物質のモデリングと物性予測の可能性を探る。

## 主な成果

### (1) 潜熱に作用する構造因子の特定

潜熱に寄与する置換基の効果を調べるため、ベンゼン環を対象に潜熱を構成するエネルギーパラメータ<sup>注2</sup>を分析した。その結果、クーロン (Coulomb)、伸縮 (stretch)、斥力 (LJ) で相転移に対応する変化が見られたが、斥力、伸縮は構造依存性が低く、クーロンが構造に起因する特徴的なパラメータであることが明らかになった (図1)。クーロンエネルギーに作用する代表的な結合形態に水素結合があり、水素結合を生じる水酸(OH)基やカルボキシル(COOH)基は潜熱向上に有効な置換基であると言える。

### (2) 蓄熱材のモデリングと融解シミュレーション

潜熱向上効果が期待できる OH 基に着目し、仮想物質 (H(CHOH)<sub>6</sub>H) のモデリングを行った (図2)。融点については類似する物質との系統的な評価から概ね妥当な計算結果が得られ (図3)、融解シミュレーションによる融点予測が可能であることを明らかにした。

### (3) シミュレーションによる蓄熱材探索の可能性と課題

分子動力学(MD)法を使ったシミュレーションでは、ポテンシャル精度が計算結果に大きな影響を及ぼす (表1)。計算時間とコストとの兼ね合いを図りつつ目的に合わせたポテンシャルを選択することで、MD 計算による材料設計はより実用的なものになると考える。今後は結晶構造の特定が重要な課題であり、実験データの得られない仮想物質については、結晶構造を予測するシミュレーション手法を確立する必要がある。

注1 電中研報告 M04003 「蓄熱物質探索に向けたコンピュータシミュレーションによる物性予測 第3報 ポリマーの融解挙動と熱物性値との相関」他

注2 融解熱は内部エネルギーで近似できる ( $\Delta fus H = \Delta U + p\Delta V$   $\Delta U, \Delta U = \Delta E_{potential} + \Delta E_{kinetic}$ )

opotentials ポテンシャルを使った場合、 $\Delta E_{potential} = \Delta E_{stretch} + \Delta E_{bend} + \Delta E_{torsion} + \Delta E_{Coulomb} + \Delta E_{LJ}$

stretch;伸縮, bend;変角, torsion;ねじれ, coulomb;静電相互作用, LJ(Lenard-Jones);斥力(van der Waals力)。

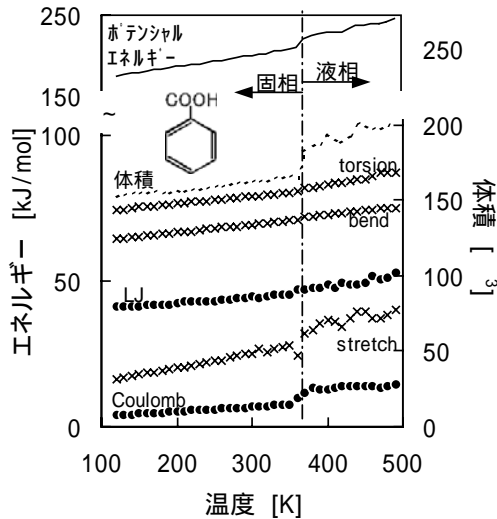
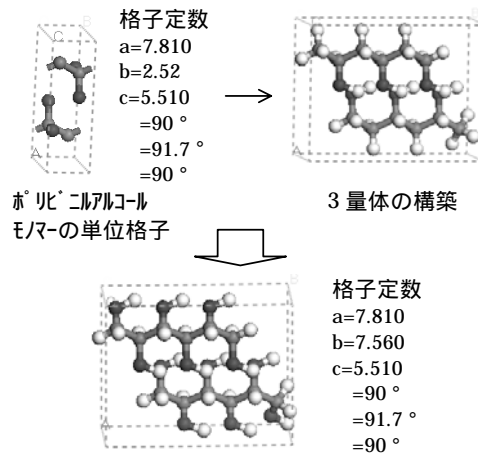


図1 安息香酸のエネルギー解析

注) torsion, bend, LJ, stretch, Coulomb の総和がポテンシャルエネルギーを構成している。



OH基置換体  
図2 仮想物質のモデリング

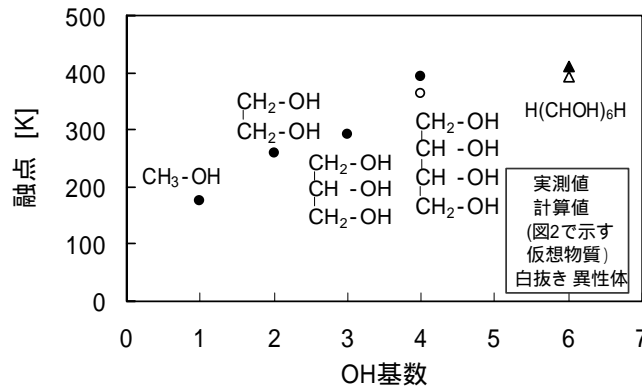


図3 融点とOH基数の関係

表1 シミュレーションの流れとポテンシャル依存性

	入力データ	計算実行	出力データ
MDフロー	分子間相互作用 (ポテンシャル) の設定	結晶モデル (座標データ) の設定	MD 計算 NP Tensemble
目的	座標データ 融点 熱容量 潜熱		
物性予測	商用ポテンシャル LJ項数: 13 pcff	実測値から展開	Discover (商用ソフト) 計算時間 2747h (SGI R10000, 175MHz) 融点 390K 潜熱 20.2 kJ/mol
物質間の 相対比較	無償ポテンシャル LJ項数: 5 opls	実測値から展開	Tinker (無償ソフト) 計算時間 185h (Pentium4, 2GHz) 融点 340K 潜熱 7.83 kJ/mol

括弧内はビニルアルコール(潜熱理論値: 21.33 kJ/mol) について計算した実施例

研究報告 M05011	キーワード: 蓄熱材、分子動力学計算、融点、融解熱、分子モデリング
担当者	土屋 陽子 (エネルギー技術研究所・システム熱工学領域)
連絡先	(財)電力中央研究所 エネルギー技術研究所 Tel. 046-856-2121(代) E-mail: eerl-rr-ml@criepi.denken.or.jp