

The JPAPWS Symposium 2024

水・蒸気性質 シンポジウム 2024

—日本のGXと水素・アンモニア
利用技術の最前線—

2024年10月22日(火)

慶應義塾大学 三田キャンパス 北館ホール
(東京都港区三田2-15-45)

予稿集

口頭講演

依頼講演 1 市原 美樹 (IHI)

カーボンニュートラルに向けた、火力発電へのアンモニア燃料利用の取り組み 1

依頼講演 2 迫田 直也 (九州大学)

100 MPaまでの高圧水素熱物性計測と水素ステーションの充填プロセスにおける熱力学モデリング 2

依頼講演 3 沖田 信雄 (東芝エネルギーシステムズ)

IAPWSにおけるIRS専門委員会と動力プラントの基盤技術分科会 3

依頼講演 4 寺田 慎一 (東芝エネルギーシステムズ)

IAPWS/PCC活動の紹介 5

依頼講演 5 笹居 高明 (東北大学)

炭素循環に資する水熱電気化学プロセス 6

特別講演 1 伊藤 博 (産業技術総合研究所)

アニオン交換膜水電解装置の概要と開発動向 8

特別講演 2 松尾 健 (三菱重工)

カーボンニュートラルに向けた高温ガス炉による水素製造について 9

特別講演 3 高木 愛夫 (火力原子力発電技術協会)

2050年カーボンニュートラルに向けたGX戦略：火力発電の水素・アンモニア利用技術の国内外の動向 11

ポスター発表

- P01 ☆クラスレートハイドレートの相図予測に向けた新規GEMC/MDハイブリッドシミュレーション手法
岸本 寛隆 (慶應大), Paul E. Brumby (慶應大), 泰岡 顕治 (慶應大)12
- P02 ☆分子動力学シミュレーションを用いたゴム-氷界面のプレメルト層の解析
小島 拓海 (慶應大), 安田 一希 (慶應大), 佐藤 碧海 (慶應大), 荒井規允 (慶應大), 泰岡 顕治 (慶應大)14
- P03 ☆AQP4 を介した水透過の時間相関に関する研究
栗林 直信 (慶大), 山本 詠士 (慶大), 平野 秀典 (慶大), 泰岡 顕治 (慶大)16
- P04 ☆拡散ダイナミクスを予測する機械学習モデルの改良
神 光太 (慶應大), 遠藤 克浩 (産総研), 泰岡 顕治 (慶應大)17
- P05 ☆添加剤存在下でのグリシン結晶成長制御の全原子 MD 解析
松田 琢真 (大阪大), 笠原 健人 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)18
- P06 ☆不均一溶媒環境下における会合反応の動態解析
丸山 優星 (阪大院基礎工), 笠原 健人 (阪大院基礎工), 松林 伸幸 (阪大院基礎工)20
- P07 ☆脂質二重膜内の蛍光プローブと水との相互作用が及ぼす励起エネルギーへの影響
岡部 涼 (大阪大), 松原 優弥 (大阪大), 笠原 健人 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)22
- P08 ☆全原子 MD を用いたタンパク質凝集に対する共溶媒効果の自由エネルギー解析
田川 雄大 (阪大), 笠原 健人 (阪大), 松林 伸幸 (阪大)24
- P09 ☆水中の PHEMA ブラシに対する中性アミノ酸側鎖類似分子の吸着挙動解析
一井 桜 (阪大), 矢ヶ崎 琢磨 (阪大), 松林 伸幸 (阪大)26
- P10 ☆皮膜形成アミンの銅表面への吸着挙動と膜構造の解析
柴原 梨花 (徳島大), 次田 玲央 (徳島大), 吉田 健 (徳島大), 植木 智之 (徳島大), 野口 直樹 (徳島大), 水口 仁志 (徳島大), 紀 政佑 (国立台湾科技大), 戴 龔 (国立台湾科技大)28
- P11 ☆皮膜形成アミンによる鉄の腐食抑制効果と皮膜構造の解析
高杉 海慶 (徳島大), 吉田 健 (徳島大), 野口 直樹 (徳島大)29

P12	☆氷粒子の速度分布に基づくアイススラリーの流動様相の分類 石垣 匠 (青学大), 小宮 佑太 (青学大), 森本 崇志 (青学大), 小山 寿恵 (電機大), 谷野 正幸 (高砂熱学), 熊野 寛之 (青学大)	30
P13	☆霜成長プロセスの統一巨視的モデルの構築 安喰 春華 (早大), ジャンネッティ ニコロ (電通大), 御子柴 里美 (早大), 齋藤 潔 (早大)	31
P14	☆3D プリント金属多孔質構造を用いたプール沸騰熱伝達の向上 Okwiri Lilian Aketch (電通大), 福井 紀彰 (電通大), 小糸 海璃 (電通大), 大内 崇史 (電通大), 幸俊彦 (三菱マテリアル), 加藤 純 (三菱マテリアル), 織戸 賢治 (三菱マテリアル), 榎木 光治 (電通大)	32
P15	☆ピナコール転位反応における高温高圧水の反応場としての役割検討 関 将太郎 (東京大), 大島 義人 (東京大), 秋月 信 (東京大)	34
P16	濡れ性差で駆動される液滴輸送を利用した霧からの液体回収 山田 寛 (岡山大), 磯部 和真 (岡山大), 堀部 明彦 (岡山大)	36

カーボンニュートラルに向けた

火力発電へのアンモニア燃料利用の取り組み

Utilizing Fuel Ammonia in Thermal Power Generation for Achieving Carbon Neutrality

市原 美樹*¹

Ichihara, M.*¹

*¹ 株式会社 IHI 資源・エネルギー・環境事業領域 カーボンソリューション SBU

ライフサイクルマネジメント部 基本設計グループ (135-8710 東京都江東区豊洲 3-1-1 豊洲 IHI ビル)

Email : ichihara4608@ihi-g.com

要旨 :

地球温暖化の抑制と持続可能な社会の実現に向け、電力業界のみならず、さまざまな業界において温室効果ガスの削減が世界的に強く求められている。日本では、政府が 2021 年 10 月に第 6 次エネルギー基本計画を打ち出しており、2050 年までに温室効果ガスを実質的にゼロとするカーボンニュートラルの実現を目指すことを宣言している。

温室効果ガスの削減のために様々な取り組みが進められているが、その中で特に注目されているのが、二酸化炭素を排出しない次世代燃料であり、その代表格とも言えるのが、水素とアンモニアである。これら燃料の社会実装に向けた取り組みが、世界中で進められており、大きな期待が寄せられている。

とりわけアンモニアは、水素と比べて輸送や保管が容易であるため、今後のエネルギー供給における主役となる可能性を秘めている。

IHI は 2024 年度に、既存の火力発電用ボイラにおける燃料アンモニア 20%燃焼実証試験を完了した。現在は、さらに商用化や高比率燃焼の実現にむけて、機器の計画やバーナの開発に取り組んでいる。

アンモニア燃焼技術は、火力発電用ボイラにとどまらず、現在化石燃料を用いているさまざまな工業・産業用の燃焼炉に適用できると考えられる。IHI では、二酸化炭素排出量の削減を実現したいお客様に対して、燃料としてのアンモニア利用を提案している。

本講演では、アンモニア燃料利用に関する IHI の取り組みを紹介する。

キーワード：熱工学，熱力学，環境科学

100 MPa までの高圧水素熱物性計測と水素ステーションの 充填プロセスにおける熱力学モデリング

Thermodynamic Property Measurements of High-Pressure Hydrogen up to 100 MPa and Thermodynamic Modeling of the Refueling Process at Hydrogen Stations

迫田 直也*¹, 田中 芳樹*¹

Sakoda, N.*¹ and Tanaka, Y.*¹

*1 九州大学 大学院工学研究院 機械工学部門 (819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

Email : sakoda@mech.kyushu-u.ac.jp

要旨 :

広く普及が期待される燃料電池自動車(FCV, Fuel Cell Vehicle)は、水素ステーションにおいて、最大 87.5 MPa の高圧水素約 5 kg がおよそ 3 分で充填される。しかし、樹脂ライナーを有する車載容器は最大許容温度が 85 °C とされており、充填時に断熱圧縮による水素温度の上昇を抑えるため、予め冷凍機を用いて-40 °C まで冷却している。このため、FCV へ充填される水素の温度、圧力変化は環境温度および車載容器の残圧に依存して大きく変化する。そこで、水素の正確な熱物性値情報が効率的で安全な充填に必要不可欠であり、本研究ではこれまでに最大 500 °C、100 MPa までの高温、高圧水素の *PVT* 性質、粘性係数および熱伝導率といった熱物性を測定した。例えば、常温~200 °C、100 MPa までの *PVT* 性質測定においては、繰り返し膨張法を採用し、圧力容器内の試料の質量を直接秤量することなく、密度を精度良く測定することができる[1]。正確な実測値を基に状態方程式を作成し、これを実装した上で、水素ステーション全体を対象として、ステーションの各機器を流れる水素の状態(温度、圧力、流量等)を計算できるソフトウェアを開発した[2]。各機器に対応する系に対し、流入出する質量とエネルギーの収支に基づく熱力学モデルを作成し、配管から伝わる非定常の伝熱も考慮している。本ソフトウェアを用いることで、多様な機器構成や充填方法をシミュレートできるようになり、今後はバスやトラックといった大型車(HDV, Heavy Duty Vehicle)用の充填プロトコルの開発が見込まれる。

キーワード：熱工学，熱力学，熱物性，高圧水素，水素充填

謝辞：本研究の一部は国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による「競争的な水素サプライチェーン構築に向けた技術開発事業／水素ステーションの低コスト化・高度化に係る技術開発／HDV 用水素充填プロトコルの研究開発 (P23004)」の一環として行われているものであり、感謝の意を表します。

参考文献

[1] Sakoda, N., et al., Int. J. Thermophys., 2012, 33, 381.

[2] Kuroki, T., et al., Int. J. Hydrogen Energy, 2018, 43, 5714.

IAPWS における IRS 専門委員会と動力プラントの基盤技術分科会

IRS-WG in IAPWS and a domestic WG on “Basic Technologies of Power plants”

沖田 信雄*¹

Okita, N.*¹

*¹ 東芝エネルギーシステムズ株式会社 (230-0045 横浜市鶴見区末広町 2-4, 京浜事業所)

要旨：

筆者は、1990 年頃から日本水・蒸気性質協会 (JPAPWS) の前身の日本学術振興会、蒸気性質第 139 委員会へ東芝の法人会員として参加し、1999 年のトロントでの IAPWS (国際水・蒸気性質協会) の国際会議 (ICPWS) で招待講演を行って正式に IAPWS 委員となり、2005 年からは第 139 委員会と JPAPWS の分科会の主査として IAPWS への提案事項などをとりまとめてきた。

IAPWS 入会当時の重要な活動は、世界主要国で利用されている「蒸気表」を信頼あるデータにより改訂・標準化することで、1967 年に一旦制定された国際実用状態式 (IFC-67) をさらに精度を高め、コンピュータで使い易い国際実用状態式 “IAPWS-IF97” として 1997 年に改訂を行ったので、筆者も IAPWS 委員として、IFC-67 から IF97 への移行に伴う蒸気発電サイクルへの影響評価や、逆関数の補助リリースの発行等に携わってきた。

その後、蒸気表 (式) の評価等は一旦落ち着き、所属する IAPWS の専門委員会の新しいミッションとして、産業界の水や蒸気に関する課題を検討することになり、その名称は IC (Industrial Calculation) から IRS (Industrial Requirements and Solutions) に変わり、同時期に第 139 委員会の「実用計算分科会」も「動力プラントの基盤技術分科会」と名称が変わり、その最初の主査を担当することになった。

新しい専門委員会 IRS が立ち上がったものの、蒸気表 (式) 関連以外のテーマにはあまり進展せず、活動も低調だったが、国内の分科会「動力プラントの基盤技術分科会」は定期的を開催し、新しいテーマを発掘するための情報交換と整理や、産業界の課題の分類等を行っていたので、IRS の委員とも情報交換をしながら、蒸気や水に関する研究ニーズを体系立ててまとめ、2016 年のドレスデン年会で IRS の副委員長として報告することができた。その後、副委員長から 6 年間の委員長を経て、現在に至っている。

本講演では、IAPWS の IC 専門委員会と国内「実用計算分科会」の関わりから、現在の IRS 専門委員会と「動力プラントの基盤技術分科会」の関わりや課題の提案活動を紹介する。特に、現在活動中の 7 つの IRS の作業グループ (Task Group : TG) の内、国内分科会から提案した 4 つの TG (表 1) について、その経緯と、他の専門委員会 (注 1 ; 表 1 注釈) とも協調しながら進めている活動内容や今後の展望について紹介する。

表1 日本の国内分科会が提案して活動している IAPWS・IRS の作業グループ (TG)

TG 名 (邦訳)	概要 (課題と目的など)	関連専門委員会 (注 1)
産業界のニーズの カテゴリと解法	産業界の課題を体系化し、優先順位を確認 して、作業グループに落とし込む。	全 (TPWS, IRS, PCC, PCAS, SCSW)
地熱プラントに関 する課題	地熱蒸気に含まれる CO ₂ や H ₂ S の腐食特 性や混合蒸気の熱物性値の定量化, 標準化	TPWS, IRS, PCC
蒸気タービンの運 転データ取得	低圧タービンの水滴を含む実機データを集 めて、タービン設計に反映する。	TPWS, IRS, PCAS
HRSG の硫酸露点 (ICRN23 ^[1] ; 注 2)	天然ガスの複合発電の排ガスに含まれる微 量の SO ₃ による露点上昇の予測式を提案	TPWS, IRS, PCC, PCAS

(注 1) 専門委員会の構成

TPWS : Thermophysical Properties of Water and Steam (熱物性専門委員会)

IRS : Industrial Requirements and Solutions (産業界のニーズと解法専門委員会)

PCC : Power Cycle Chemistry (発電サイクル化学専門委員会)

PCAS : Physical Chemistry of Aqueous Systems (水溶液系の物理化学専門委員会)

SCSW : Subcommittee on Sea Water (海水に関する準専門委員会: TPWS から派生)

(注 2) ICRN : IAPWS Certified Research Needs (IAPWS 認定研究ニーズ)

ICRN23^[1]は一旦 2012 年に終了したが、その後文献調査から TG で新硫酸露点式を開発中。

キーワード: 機械工学, 熱工学, 準安定状態, 熱力学性質, PVT 性質

参考文献

[1] Okita, N., ICRN23 “Dew Point for Flue Gas of Power-Plant Exhaust”, IAPWS, 2008 (Expiration in 2012)

<https://iapws.org/icrn/ICRN23.pdf>

炭素循環に資する水熱電気化学プロセス

Hydrothermal electrochemical process for carbon circulation

筈居 高明^{*1,2}

Tomai, T.^{*1,2}

*1 東北大学 学際科学フロンティア研究所 (980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

*2 東北大学 多元物質科学研究所

Email : takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp

要旨 :

現在の日本の化学産業では、化学品原料として年間 4000 万 kL 超の原油・ナフサを輸入し、多様な化学品を製造している。生産された化学品の多くはリサイクルされず、廃棄焼却されており、結果として年間 5000 万トンの CO₂ 排出 (日本の総 CO₂ 排出の 5%) につながっている。化学産業における炭素循環のためには、排出、廃棄される含炭素化合物を再資源化するプロセスが不可欠であり、廃プラスチック等の化学品廃棄物のケミカルリサイクル、廃バイオマスの化学原料化、さらに CO₂ の化学原料化、といった物質変換プロセスの高効率化がまさに今求められている。

炭化水素、CO₂ の化学原料化プロセスにおいて、高温高压流体は、以下の特徴を有する。

- 有機物、気体との均一相形成 (反応物の高濃度溶解)
- 高い拡散係数 (優れた物質輸送能)

これらの効果は、近年実用化が進むバイオマス、廃プラスチックの超臨界水中分解プロセスにおいて積極的に利用されている。我々の研究グループでは、この高温高压流体に、励起エネルギーが熱と比較して格段に高い電気エネルギーを重畳させて形成する“水熱電気化学反応場”の開拓とそれを利用した炭化水素、CO₂ の化学原料化に取り組んでいる。

CO₂ を CO に変換する還元反応 ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$) に必要なエネルギーは 0.071 kWh/mol であり、LCA で試算される結晶系 Si 太陽電池の単位 CO₂ 排出量あたりの発電量, 約 1 kWh/mol よりも一桁以上小さいことから、太陽光電力による CO₂ 還元は原理的に有意な CO₂ 削減法である。しかし、電気化学的 CO₂ 還元反応の高い活性化過電圧や CO₂ 供給律速に由来する濃度過電圧によりエネルギー効率が低いことが実用化の課題である。そこで我々は、電気化学的 CO₂ 還元反応のエネルギー効率の改善課題に対し、高温・高压水反応場の適用を提案している。

電極端子を導入できるように設計した高温高压セルを用い、KHCO₃ 水溶液中に電極板 (カソード: Au 板、アノード: Pt 板) が浸漬するように配置し、外部ヒーターと CO₂ 加圧により、所望の温度圧力状態に設定した後、電気化学反応試験を実施した。その結果、一定圧力、定電圧印可条件下では、温度上昇に伴い、電流密度が上昇することが分かった。これは、温度上昇に伴い、イオン、原料、生成物の拡散係数

向上や熱対流などが、物質輸送を向上させたことに大きく起因する。また、低圧系では、温度上昇に伴い CO₂ の溶解度低下するため CO 生成効率は低下するが、CO₂ で加圧し、CO₂ の溶解度を高く保つことで、CO 生成効率を高いレベルで維持できることも明らかとなっている。

同じ電圧でより高い反応速度 (= 電流密度) を実現できるという実験事実は、高温・高圧条件の適用によるエネルギー効率向上の可能性を示唆している。系の高温化は、余剰なエネルギー消費を引き起こす懸念があるものの、プラント全体を含めた熱マネジメントにより、必要な熱供給を産業からの未利用低温廃熱で融通すれば、余剰エネルギー消費はゼロとなり、水熱場による省エネルギー化効果は最大化する。将来の化学産業の持続的発展のためには、CO₂ のみならず、廃化学品やバイオマスなどの炭素化合物を再生可能エネルギー由来の電力にて化学原料に変換していく電気化学的物質変換プロセスが必要不可欠であるだろう。温度圧力操作を旨とする化学工学的制御は、電気化学プロセスの効率改善にも有効であり、水熱電気化学反応場は炭素循環社会構築に大きく貢献し得ると考えている。

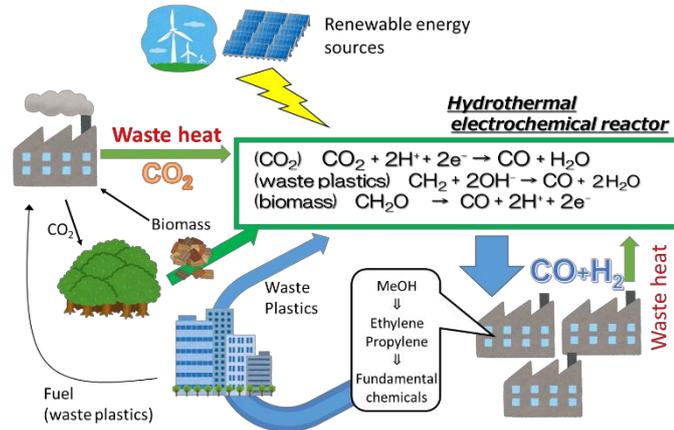


図 1 水熱電気化学反応場を利用した炭素循環

キーワード：電気化学，物理化学一般，高圧力の科学と技術，環境科学

アニオン交換膜水電解装置の概要と開発動向

Overview of Anion Exchange Membrane Water Electrolysis

伊藤 博*¹

Ito H*¹

*1 産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター (305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1)

Email : ito.h@aist.go.jp

要旨 :

再生可能エネルギーの大量導入とそれに伴う「水素」の利活用が, 国内外においてカーボンニュートラル実現に向けたシナリオに組み入れられている. そこでは再生可能エネルギーによる水素製造がキーテクノロジーとして認識されているところである. 再生可能エネルギーによる水素製造方法としては, 現状「水電解」が最も現実的方法と考えられ, 今後水電解の高効率化, 大型化, コスト削減に向けた研究開発は, より大きな広がりを見せることが予見される. 本発表では低装置コストかつ高性能を実現しうる次世代水電解装置として期待され, 近年注目されているアルカリ性アニオン交換膜 (AEM) 水電解技術 [1] について, その概要と開発動向について報告する.

AEM 水電解のセル構成は, PEM (プロトン交換膜) 水電解セルとほぼ同じ構造となる. すなわち電解質膜および隔膜として機能する AEM の両面にアノードおよびカソード電極触媒層から接着させ電極-膜接合体 (MEA) を構成する. この MEA 構造が適用できることにより, 電極間電解質抵抗を最小化できるのに加えて, 電解質内に気泡が発生せず, 電流密度増加に伴うイオン導電性の低下が生じない. よって原理的に, PEM 水電解同様, 高電流密度域までの安定した運転が可能となる. 一方, PEM が酸性であるのに対し, AEM がアルカリ (塩基) 性であるため, 電極触媒やセル部材に用いる材料の選択肢が広がるため, より汎用性のある安価材料を適用することで PEM 水電解に対して低コスト化が期待できる.

このようにコストを抑えつつ高性能が期待できる水電解技術として AEM 水電解は近年国内外で注目されている. 日本国内でも複数の大学・研究機関, また企業において活発な研究開発がおこなわれている. ドイツの Enapter 社 (旧イタリア・Acta 社) は, いち早く AEM 水電解装置の製品化を果たしているが, 近年同社以外の欧米新興企業を中心に同装置の製品化の動きが活発化しているところである.

キーワード : 物理化学一般, 高分子化学, 水素, 電極触媒, システム構成

参考文献

[1] 伊藤. “アニオン交換膜(AEM)を用いた水電解技術“, 電気化学, 2021, 247p.

カーボンニュートラルに向けた高温ガス炉による水素製造について

Development of hydrogen production by High Temperature Gas Cooled Reactor

toward a carbon neutrality

松尾 健*¹

Matsuo, Takeshi*¹

*¹ 三菱重工業株式会社 原子力セグメント 先進炉技術部 (652-8585 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町 1-1-1)

Email : takeshi.matsuo.pe@nu.mhi.com

要旨 :

近年、ロシアによるウクライナ侵攻に伴う LNG 市場の混乱、中東情勢の不安定化をはじめとする地政学リスクの高まり、グローバルサウスといった新興国のエネルギー需要の増大など、我が国におけるエネルギーセキュリティの重要性は一層高まっている。エネルギーミックスを進めることによってエネルギー供給網の強靱化を図る方策として、脱炭素エネルギーとして原子力利用促進、エネルギーの多様性という観点から新たな脱炭素エネルギーとしての水素利用があげられる。

水素は発電部門におけるエネルギー利用の他、CO₂排出量の多い部門として鉄鋼や化学等の産業部門、燃料電池車 (FCV : Fuel Cell Vehicle) や船舶・航空機等の輸送部門等において化石資源の代替として期待されている。特に国内の鉄鋼や化学等の産業部門の CO₂排出量は国内総排出量の約 35%を占めており、鉄鋼の脱炭素技術として水素還元製鉄等の開発が進められているが、水素還元製鉄には化石資源の代替として大量かつ安定なカーボンフリー水素の供給が必要である。

カーボンフリー水素製造法として、再生可能エネルギー由来の電力を利用した水電解法や、CO₂回収技術の組合せとなるが褐炭で水素製造し、液化水素として輸入する海外水素等が提案されているが、水素還元製鉄等では大量水素の安定供給を必要としており、再生可能エネルギーは不安定であり、海外水素も輸入に頼るためエネルギーセキュリティの観点で課題があり、産業部門の水素に対する要求に対して、技術的及び経済的に高いハードルが存在する。

多くの水素製造法が検討されているなかで、高温環境下で効率的に水素製造を可能とする手法が存在する。大量、安定なカーボンフリー熱源である高温ガス炉を活用し水素を安定的に製造することで産業部門等に対する水素需要に貢献できるものとする。今後種々の電化の加速やデータセンターで電力需要が増加すると予想されており、軽水炉に代表される発電用原子炉はベースロードとして重要な脱炭素電源であるため、発電に特化することが望ましいと考える。

水素の大量・安定供給する産業部門等の要求に対して、高温ガス炉の実験炉である高温工学試験研究炉

(HTTR : High Temperature Engineering Test Reactor) を使って、商用化済みの水素製造技術であるメタン水蒸気改質法で、HTTR から高温熱を供給し、原子力の核熱で水素を大量かつ安定に製造することを実証する計画がある。また、高温ガス炉に接続するカーボンフリー水素製造技術に関して、2022 年度のフィージビリティスタディーで、高温ガス炉と親和性のあるカーボンフリー水素候補の検討を実施した。2023 年度からカーボンフリー水素のうち、高温水蒸気電解 (SOEC : Solid Oxide Electrolysis Cell) について高温ガス炉から熱供給するための接続システム等、要素技術の開発等に着手している。本講演では固有の安全性を有する高温ガス炉に接続するメタン水蒸気改質法やカーボンフリー水素製造技術の開発動向について紹介する。

本報告は経済産業省資源エネルギー庁 高温ガス炉実証炉開発事業 JPMT007141 の成果の一部を含むものである。

キーワード：熱工学, 原子力, 高温ガス炉, カーボンフリー水素

添加剤存在下でのグリシン結晶成長制御の全原子 MD 解析

All-Atom MD Analysis of Crystal-Growth Control of Glycine with Additive

松田 琢真^{*1}, 笠原 健人^{*1}, 松林 伸幸^{*1}

Matsuda, T.^{*1}, Kasahara, K.^{*1} and Matubayasi, N.^{*1}

^{*1} 大阪大学大学院 基礎工学研究科 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Email : matsuda-ta@cheng.es.osaka-u.ac.jp

要旨 :

[序]結晶形状(晶癖)によって工業プラント中での成長速度や体内での吸収速度などの結晶の性質が変化するため、晶癖を制御するプロセスは重要である。晶癖は結晶の各面の成長速度により変化し、成長速度は結晶面に選択的に物理吸着し成長を阻害する添加剤を加えることで制御できる。物理吸着のしやすさは吸着自由エネルギーで評価することができ、我々の研究グループではこれまでに様々な結晶を対象として MD シミュレーションとエネルギー表示法による吸着の安定性評価を行ってきた[1]。本研究ではグリシン結晶を対象とした。グリシンは最も構造が単純な α -アミノ酸で、医薬品の有効成分として用いられている。添加剤として酸性アミノ酸から ASP と GLU、中性アミノ酸から ALA と LEU、塩基性アミノ酸から LYS を用いてグリシン結晶の(010)面・(011)面への吸着の MD シミュレーションを行い、選択的吸着安定性をエネルギー表示法により評価した。

[結果・考察] MD シミュレーションは GROMACS2020.6 を使用した。グリシンの結晶データは Crystallography Open Database から入手し、(010)面と(011)面の結晶スラブをそれぞれ作成した。さらに結晶スラブの上下に水分子を 3000 個ずつ配置し、添加剤分子を界面付近に加えて結晶界面系を作成した。自由エネルギー計算はグリシン結晶と水を混合溶媒とみなし、結晶界面における吸着を溶媒和として捉えることでエネルギー表示法を適用した。また、水 1000 分子に添加剤を加えた液体バルク系を作成し、同様に溶媒和自由エネルギーを計算した。Fig. 1 にグリシン結晶面への添加剤の吸着自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{ads}}$ を示す。すべての添加剤は(011)面により強く吸着するという結果となり、添加剤による晶癖制御の実験結果と一致した[2]。また、側鎖が小さい添加剤が(011)面により強く吸着し、酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸は(010)面での $\Delta\mu_{\text{ads}}$ は正の値となるという傾向がみられた。さらに、吸着自由エネルギーの寄与を静電相互作用と vdW 相互作用に分割を行うと、静電相互作用が支配的であった。また静電相互作用は結晶面と添加剤が形成する平均水素結合数と対応していることがわかり、水素結合を形成する官能基が溶液側に露出していることで(011)面ではより吸着安定であるといえる。

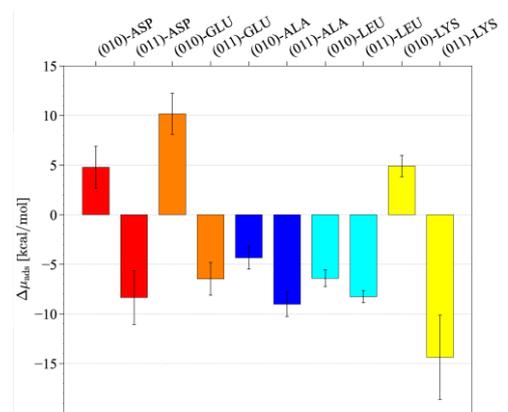


Fig. 1. Adsorption free energies on the (010) and (011) faces of glycine

キーワード：分子シミュレーション-計算科学、熱力学、統計力学、溶液科学

参考文献

[1] Tanaka, S., et al., *Physical Chemistry B*, 126(28), 5274-5290.

[2] Poornachary, S. K., et al., *Crystal growth & design*, 7(2), 254-261.

不均一溶媒環境下における会合反応の動態解析

Analysis of association kinetics in heterogeneous solvent environments

丸山 優星^{*1}, 笠原健人^{*1}, 松林 伸幸^{*1}Maruyama, Y.^{*1}, Kasahara, K.^{*1} and Matubayasi, N.^{*3}^{*1} 阪大院基礎工 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)Email : y.maruyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】

分子会合過程は、基質分子のタンパク質への結合や環状分子による低分子化合物の包接など、多様な系に見られる基礎的な化学過程の一つである。会合のキネティクスを調べることは、薬剤設計など多分野への貢献につながるため重要である。これまで純水中での会合速度に関する研究は、実験での測定や分子動力学 (MD) 計算を利用して精力的に行われてきた。例えば、 β -シクロデキストリン (β -CD) と低分子化合物からなるホスト-ゲスト系に対し、純水中での会合キネティクスについて詳細に解析されている。[1, 2] 一方で、共溶媒が存在する不均一溶媒環境下での平衡定数が異なるなど、会合挙動は純水中とは大きく異なることが実験結果で報告されているにもかかわらず[3]、共溶媒が会合過程に及ぼす影響の物理化学的理解はまだ十分には進んでいない。そこで本研究では、 β -CD をホスト分子とするホスト-ゲスト系 (図 1) に対し、エンハンスドサンプリング法の一つであるレプリカ交換アンブレラサンプリング (Replica-exchange umbrella sampling, REUS) 法と長時間の MD 計算により、会合平衡および速度定数に共溶媒が与える効果を系統的に解析した。

【速度定数の計算方法】

長時間の brute-force MD 計算を用いると、会合の速度定数 k_{on} は次式により計算できる。

$$k_{\text{on}} = \frac{1}{\tau_{\text{bind}}[\text{G}]}. \quad (1)$$

ここで、 τ_{bind} はゲスト分子が会合に至るまでの平均時間、 $[\text{G}]$ はゲスト分子の濃度を表す。この方法では、会合イベントが観測できる時間スケールの MD 計算を多量に実行する必要があるものの、特定の理論モデルによらない、信頼度の高い k_{on} の計算が可能である。

【計算条件】

ホスト分子には β -CD、ゲスト分子にはアスピリン、3H-インドール類縁体を用いた (図 2)。1 M の尿素およびジメチルスルホキシド (DMSO) を添加した混合溶媒系と純水系に対して MD 計算を行った。力場として、ホスト、ゲスト、および共溶媒分子については GAFF、水分子については TIP3P を用いた。いずれの系においてもシミュレーションボックスの一辺が 60 Å 程度になるように水分子数と共溶媒分子数を設定した。REUS 法を用いた MD 計算では、ホスト-ゲストの重心間距離 r_{CoM} を反応座標として採用し、一つの系について 500 ns の計算を実行した。得られたトラジェクトリを、多状態ベネット受容比 (Multistate

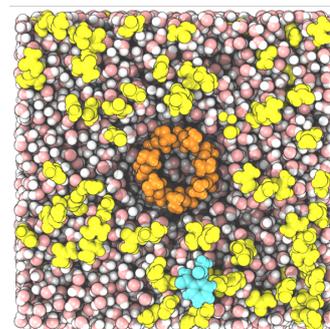


Fig. 1: Schematic illustration of host-guest system in the presence of cosolvent molecules.

Bennet acceptance ratio, MBAR)法により処理することで、自由エネルギープロファイル $w(r_{\text{CoM}})$ を作成した。式(1)に基づいて k_{on} を求めるために、1つの系あたり200本の brute-force MD 計算を別途実行し、会合イベントを観測した段階で計算を打ち切った(最長で3 μs 程度)。REUS 法と brute-force MD のいずれにおいても、NPT アンサンブル(298 K, 1 atm)の条件で計算を行った。また、全ての MD 計算には GENESIS 2.0 を用いた。

【結果と考察】

REUS 法により得られた自由エネルギープロファイル $w(r_{\text{CoM}})$ を図3に示す。アスピリンと 3H-インドールの両方において、 $r_{\text{CoM}} \sim 1 \text{ \AA}$ の距離で会合状態、 $r_{\text{CoM}} \sim 10 \text{ \AA}$ で準安定状態(中間状態)が現れている。また、結合状態における $w(r_{\text{CoM}})$ の値を見ると、3H-インドールの方がより負に大きな値をとっていることから、3H-インドールの方が安定な会合状態を形成することが分かる。1 Mの尿素、DMSO を添加した混合溶媒系では、 $w(r_{\text{CoM}})$ の値が約1 kcal mol^{-1} 増加していることから、アスピリン、3H-インドールともに会合状態が不安定化、つまりこれらの共溶媒は会合阻害剤として機能している。Brute-force MD 計算より求めた速度定数 k_{on} を表1に示す。 k_{on} の値が共溶媒添加により減少していることから、動力学の観点においても、尿素と DMSO は阻害効果を示す。一方で、 $w(r_{\text{CoM}})$ に及ぼす影響が尿素と DMSO でほとんど差がないのに対して、 k_{on} については、尿素の方がより阻害効果が強いことが分かった。

キーワード：分子シミュレーション-計算科学, 分子会合, 速度定数, レプリカ交換法, 自由エネルギー

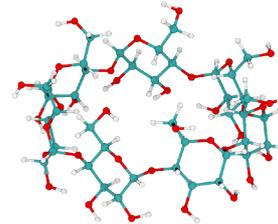
【参考文献】

- [1] T. Fukahori et al., J. Phys. Chem. B., 110, 4487-4491 (2006).
- [2] Z. Tang et al., J. Chem. Theory Comput., 13, 2230 (2017).
- [3] K. Kasahara et al., J. Chem. Phys., 155, 204503 (2021).
- [4] L. A. Godinez et al., J. Phys. Chem. B., 101, 3376 (1997).

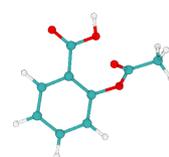
Table. 1: The association rate constant k_{on} , obtained through the brute-force MD simulations.

	$k_{\text{on}}(10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1})$		
	pure water	1 M urea	1 M DMSO
Aspirin	0.87	0.48	0.70
3H-indole	1.5	0.89	1.2

(a) β -cyclodextrin (β -CD)



(b) Aspirin



(c) 3H-indole

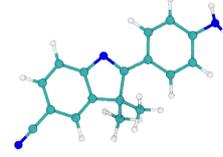


Fig. 2: Chemical structures of (a) β -cyclodextrin (β -CD) (b) aspirin, and (c) 3H-indole

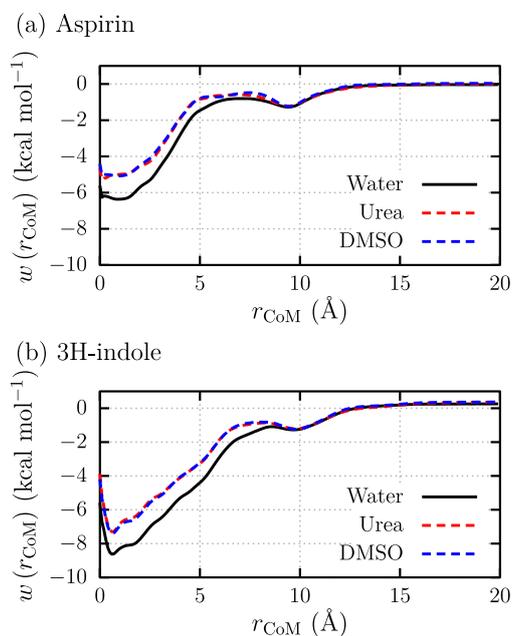


Fig. 3: Free energy profiles along the host-guest distance, $w(r_{\text{CoM}})$, obtained through the REUS simulations. The error bar is not shown, because the standard error is smaller than $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

脂質二重膜内の蛍光プローブと水との相互作用が及ぼす

励起エネルギーへの影響

Effect of interaction of water with a fluorescent probe in a lipid bilayer on excitation energy

岡部 涼^{*1}, 松原 優弥^{*2}, 笠原 健人^{*3}, 松林 伸幸^{*4}

Okabe, R.^{*1}, Matsubara, Y.^{*1} Kasahara, K.^{*1} and Matubayasi, N.^{*1}

^{*1} 大阪大学 大学院基礎工学研究科 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Email : okabe-ry@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【諸言】

脂質膜の極性や流動性は細胞機能や薬物動態に深く関わっており、膜物性の物理化学的解析は生体機能や薬剤設計において有用である。6-propionyl-2-dimethylaminonaphthalene (Prodan) に代表される蛍光分子は、脂質膜界面に担持させた上で種々の分光測定を行うことにより、脂質膜の物性を定量化する際によく用いられる。一方で、蛍光分子の脂質膜内での溶解状態 (位置, 配向) の詳細は明らかではないため、分光測定で得られたスペクトルの原子レベルでの解釈には困難が伴う [1]。そこで本研究では、異なる人工的なポテンシャルをかけた複数の MD 計算をそれぞれのポテンシャルを交換しつつ、並列して流すことによって、効率的な配置サンプリングを実現するレプリカ交換アンブレラサンプリング法 (Replica exchange umbrella sampling, REUS) [2] を DOPC リン脂質からなる脂質二重膜に溶解した Prodan に対して適用し、その溶解状態 (位置, 配向) を自由エネルギーの観点から高精度に決定した。その後、得られた配置に対して、量子化学計算により Prodan の励起状態 (S_1 状態) の溶解状態依存性を解析した。

【計算条件】

計算対象系は、脂質分子の DOPC を 128 分子 (上下 64 分子ずつ)、水 7680 分子 (上下 3840 分子ずつ)、Prodan 1 分子の系であり、圧力 1 atm, 温度 310 K とした。界面の垂直方向に複数の人工ポテンシャルをかけた REUS 計算 (32 レプリカ) を 500 ns 実行し、誤差評価のために同様の計算を 3 本流した。人工的なポテンシャルの寄与をなくすために各スナップショットに重みを付加する MBAR 法 [3] を自由エネルギー計算で用いた。その後、REUS 計算から得られた配置から 30,000 スナップショットを用いて、Prodan を QM 領域、その他を MM 領域 (分子力場) で取り扱った TD-DFT (CAM-B3LYP, cc-pVDZ) / MM 計算を行なった。

【結果と考察】

Prodan の溶解状態に関して z 方向が界面の垂直方向とし、Prodan の重心の z 座標と z 方向と分子軸ベクトルのなす角の余弦 (Fig. 1(a)) を反応座標とした二次元自由エネルギー曲面の領域を 7 分割した図を Fig. 1(b) に示す。Prodan は、脂質膜の疎水性～親水性の中間領域において z 軸方向に平行な配向を取りやすい (領域 1, 6)。領域 3 は、膜中心で z 軸に垂直な配向を取り、膜外の水と相互作用しないために領

域 1, 6 と比較して不安定化していると考えられる。また, 界面領域近傍の領域 2, 5, 7 では配向に関係なく不安定であり, Prodan の強い疎水性が確認された。励起エネルギーの溶解状態依存性 (Fig. 2(a)) より, プロピオニル基が膜内部に向く配向 (領域 6) よりも界面側に向く配向 (領域 1) の方が励起エネルギーは高い。これは, 基底状態での Prodan-水間の静電相互作用分布 (Fig. 2(b)) を参照すると, 領域 1 では Prodan のプロピオニル基が水と水素結合を形成する状態が存在し, 領域 6 よりも安定化するためだと考えられる。従って, 配向による励起エネルギーの違いは Prodan-水間の静電相互作用形態の違いに起因する。また, Prodan の振動子強度と熱力学的安定性の両方を考慮した情報から, 励起スペクトルは領域 1, 6 からのものが多く, 熱力学的寄与が支配的であることが分かった。

キーワード: 脂質二重膜, 蛍光プローブ, 分子シミュレーション-計算科学, 自由エネルギー, 励起状態

【参考文献】

- [1] W. K. Nitschke; C. C. Vequi-Suplicy; K. Coutinho; H. Stassen. Molecular Dynamics Investigations of PRODAN in a DLPC Bilayer. *J. Chem. Phys. B*, **116**, 2713 (2012).
- [2] Y. Sugita; A. Kitao; Y. Okamoto. Multidimensional replica-exchange method for free-energy calculations. *J. Chem. Phys.*, **113**, 6042 (2000).
- [3] M. R. Shirts; J. D. Chodera. Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states. *J. Chem. Phys.*, **129**, 124105 (2008).

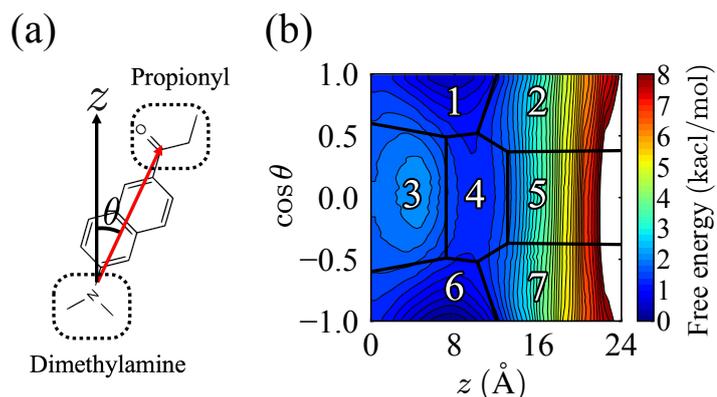


Fig. 1 (a) Definition of Prodan orientation (θ), and (b) the two-dimensional free energy profile within the membrane. The profile is decomposed into seven regions.

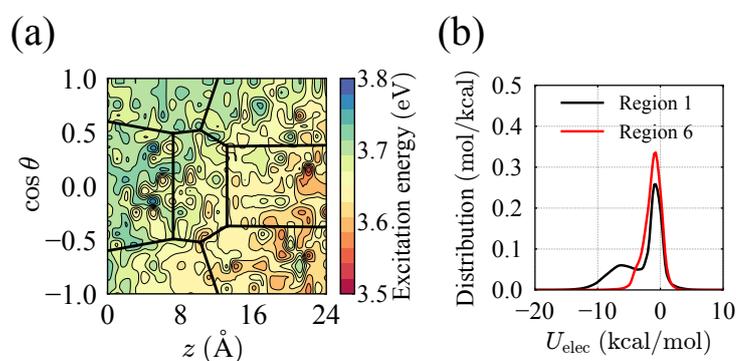


Fig.2 (a) Excitation-energy map, (b) Prodan-water electrostatic interaction distribution in ground state.

全原子 MD を用いたタンパク質凝集に対する

共溶媒効果の自由エネルギー解析

A free-energy analysis of co-solvent effects on protein aggregation through MD simulations

田川 雄大*¹, 笠原 健人*¹, 松林 伸幸*¹

Tagawa, Y.*¹, Kasahara, K.*¹ and Matubayasi, N.*¹

*1 大阪大学大学院基礎工学研究科 (560-8531 大阪府豊中市待兼山 1-3 松林研究室)

Email : y.tagawa@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】 タンパク質の凝集は疾患の発症やバイオ医薬品の品質低下などの多くの問題に関連する。アルツハイマー病、パーキンソン病、2 型糖尿病などの患者から成熟したフィブリル凝集体が検出されているが、成熟したフィブリルの形成に先行するオリゴマーが主要な毒性種であることが数々の研究で示唆されている。毒性種の中にはアミロイド繊維構造とは違って規則的な配列を持たないものが存在し、アモルファス凝集体と呼ばれる。アモルファス凝集はバイオ医薬品の分野でも見られ、活性の低下や免疫原性の向上を引き起こすとされていることから、アモルファス凝集の阻害が広く求められている。共溶媒を添加することで凝集を阻害できる可能性があるが、効果的な共溶媒の系統化や阻害メカニズムの理解には至っていないのが現状である。その理由の一つとして、アモルファス凝集は構造が無秩序かつ一過性のものが多いため実験による観察が困難である点が挙げられる。そこで本研究では、全原子 MD シミュレーションを用いることで凝集初期に見られるアモルファス凝集体を原子レベルで解析し、共溶媒添加による凝集阻害効果を自由エネルギーから定量的に評価する。

【理論・手法】 熱力学的解析から共溶媒添加による凝集平衡のシフトを評価する。凝集の進行が非平衡状態であっても、生成される中間凝集体については定常状態近似によって、凝集体の濃度をモノマー濃度によって表すことができる。モノマーと n 量体の凝集平衡は凝集平衡定数 K を用いて、

$$-RT\ln(K) = n(\mu^{\text{ex}}_{n\text{-mer}}/n - \mu^{\text{ex}}_{\text{monomer}})$$

と記述できる。ここで、 $\mu^{\text{ex}}_{n\text{-mer}}$ と $\mu^{\text{ex}}_{\text{monomer}}$ はそれぞれ n 量体、モノマーの過剰化学ポテンシャルである。共溶媒添加に伴う過剰化学ポテンシャル μ^{ex} の変化は、混合溶媒中と純水溶媒中での溶媒和自由エネルギー $-\Delta v$ の平均差 $\delta\langle\Delta v\rangle$

$$\delta\langle\Delta v\rangle = \langle\Delta v\rangle_{\text{mix}} - \langle\Delta v\rangle_{\text{pure water}}$$

に等しいため、共溶媒添加による標準凝集自由エネルギーのシフト δG^{agg} は

$$\delta\langle\Delta v\rangle_{n\text{-mer}}/n - \delta\langle\Delta v\rangle_{\text{monomer}} = \delta G^{\text{agg}}$$

で表せる [1]。ここで、 $\delta\langle\Delta v\rangle_{n\text{-mer}}$ と $\delta\langle\Delta v\rangle_{\text{monomer}}$ はそれぞれ n 量体、モノマーの混合溶媒中と純水溶媒中での溶媒和自由エネルギー $-\Delta v$ の平均差である。次に解析手法を述べる。計算プログラムは GROMACS を用いた。対象とするペプチド・タンパク質は 2 型糖尿病に関連する製剤として用いられる Human Insulin (HI)、human Islet Amyloid Polypeptide (HIAPP)、パーキンソン病に関連する NACore ペプチド (NAC) の 3 種を用いた。約 11 mg/mL の系にモノマーを配置し、NPT アンサンブルシミュレーション (310 K, 1.0 bar, 1 $\mu\text{s} \times 15$ 本) から形成された凝集体構造 (dimer, tetramer) をサンプリングした (図 1)。次にサンプリング構造を純水中と混合溶媒中にそれぞれ固定した状態で配置し、NVT アンサンブルシミュレーション (310 K, 20 ns \times 5 本) を行った。これらのシミュレーションをもとに、サンプリング構造の Δv をエネルギー表示法で計算することで、凝集体の $\langle\Delta v\rangle$ を算出した。共溶媒の選択は凝集阻害効果があるとされ

る実験的知見を参考とし、変性剤の尿素 ($\text{NH}_2\text{N}_2\text{O}$)、安定化剤のグリセロール ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) を選択した。



図 1. HI 凝集体構造の可視化 (左: 2 量体、右: 4 量体)

【結果・考察】 アモルファス凝集体の安定性について、純水中でのエネルギーから議論する。タンパク質内、タンパク質間の相互作用を表す凝集体構造エネルギー $\langle E_s \rangle$ と純水溶媒での $\langle \Delta v \rangle$ を会合数 n で割ることで、モノマーあたりのエネルギーを比較した。HI と NAC について $\langle E_s \rangle / n$ はモノマーに対して減少していることから、ペプチド鎖の相互作用は凝集を促進する。一方、 $\langle \Delta v \rangle / n$ は増加しており、凝集を阻害する。 $\langle E_s \rangle / n$ の凝集促進の方が大きいことから、純水中での凝集は安定化のプロセスであるといえる。対して、HIAPP の $\langle E_s \rangle / n$ と $\langle \Delta v \rangle / n$ の傾向は上記と逆の傾向を示したが、凝集が安定化のプロセスであることは共通する。

次いで、グリセロールと尿素を添加した際の HI に対する凝集阻害効果 δG^{agg} を図 2 に示す。 δG^{agg} からグリセロール、尿素ともに凝集阻害効果が確認でき、その効果はグリセロールの方が強いことがわかった。

さらに、 $\delta \langle \Delta v \rangle$ についてタンパク質-溶媒の間の静電相互作用変化と van der Waals 相互作用変化、排除体積効果の寄与から考察した。図 3 から尿素、グリセロールのどちらも静電相互作用の変化は小さいことがわかり、これは凝集体-水分子間の静電相互作用の減少を補ったためである。対して、van der Waals 相互作用変化はともに大きく安定化し、モノマーの安定化が顕著であることがわかる。また、排除体積効果の寄与はほとんど無かった。したがって、尿素とグリセロールはともに、モノマーに対する van der Waals 相互作用安定化が凝集阻害の大きな要因であることが考えられる。

キーワード：分子シミュレーション-計算科学、溶液化学、生体関連科学、統計力学

参考文献

[1] K. Masutani, Y. Yamamori, K. Kim, N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **150**, 145101 (2019).

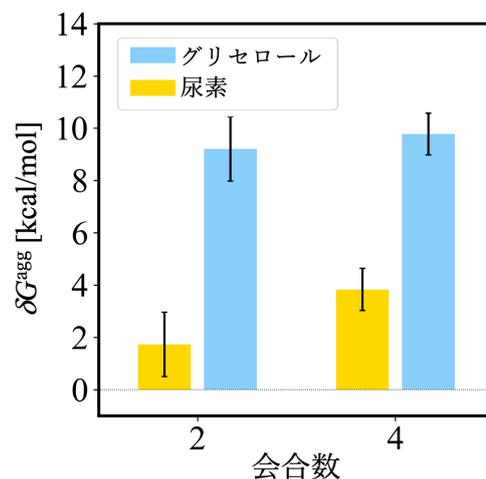


図 2. 共溶媒添加に伴う凝集阻害効果 δG^{agg}

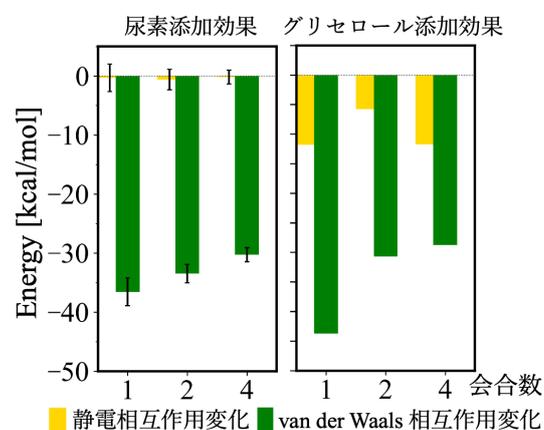


図 3. 共溶媒添加に伴う HI-溶媒間の相互作用変化

水中の PHEMA ブラシに対する中性アミノ酸側鎖類似分子の吸着挙動解析

Adsorption behavior of neutral amino acid side chain analogues on PHEMA brushes in water

一井桜, 矢ヶ崎琢磨, 松林伸幸

Sakura Ichii, Takuma Yagasaki, and Nobuyuki Matubayasi

大阪大学大学院基礎工学研究科 松林研究室 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Email : ichii-sa@cheng.es.osaka-u.ac.jp

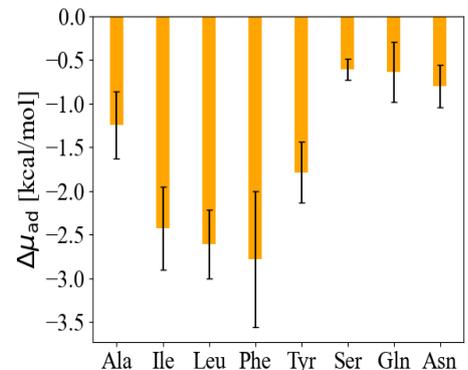
要旨 :

親水高分子の一つである poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) はタンパク質の吸着を抑制することが知られており、その生体適合性から医療用途に供されている。生体適合性を持つ高分子とタンパク質やペプチドとの相互作用の解析は、医療器具や防汚材料の性能向上において重要である。タンパク質やペプチドはアミノ酸によって構成されており、生体分子としての個性はアミノ酸残基の組み合わせによって生じる。本研究では中性のアミノ酸残基に着目し、その側鎖に対応する類似分子の PHEMA ブラシに対する吸着挙動を全原子 MD シミュレーションによって解析する。吸着自由エネルギーの計算にはエネルギー表示法を用いる。さらに実験的には難しい吸着自由エネルギーの寄与分割を行う。

以下では、アミノ酸側鎖類似分子に対応するアミノ酸の名前で記す。検討した全ての中性側鎖類似分子について、バルクの水からポリマーへ移動した際の吸着自由エネルギーは負の値を取っており、ポリマーブラシ表面に吸着的であるという結果が得られた。Ala, Ile および Leu の類似分子であるアルカンは分子サイズが大きくなるほど吸着が強くなり、Ile と Leu を比較すると直鎖の Ile の吸着が少し弱い。OH 基を持つ Ser と Tyr は、それぞれ炭素骨格が同じである Ala と Phe と比べて $\Delta\mu_{ad}$ が高い。しかしその値の差はそれほど大きくはない。一方で Gln と Asn の吸着は炭素骨格に近い Leu に比べてかなり弱く、アミド基の効果が大きいことが分かる。

$\Delta\mu_{ad}$ を静電相互作用、ファンデルワールス力、エントロピー効果それぞれからの寄与に分割を行った結果、静電相互作用は吸着に不利な方向に働くことが見出された。ファンデルワールス力とエントロピー効果は吸着に有利な方向に働き、その値を合計すると静電相互作用の寄与よりも大きいという結果が得られた。アミド基、OH 基を持つ類似分子の結果に着目すると、主に静電相互作用によってアミド基を持つ Gln のポリマー内部への侵入が阻害されていることが分かった。OH 基を持つ Tyr はファンデルワールス力の増加量が大きいために静電相互作用による力を打ち消している。

エネルギー表示法は近似であり、近似の精度を検証し可能であれば補正を行うために Bennett



Acceptance Ratio(BAR)法による厳密自由エネルギー計算を行う。

キーワード：熱力学, 分子シミュレーション-計算科学, 溶液化学, 高分子化学

氷粒子の速度分布に基づくアイススラリーの流動様相の分類

Classification of ice slurry flow aspects based on velocity distribution of ice particles

石垣 匠^{*1}, 小宮 佑太^{*1}, 森本 崇志^{*1}, 小山 寿恵^{*2}, 谷野 正幸^{*3}, 熊野 寛之^{*1}

Ishigaki, T. ^{*1}, Komiya, Y. ^{*1}, Morimoto, T. ^{*1}, Koyama, T. ^{*2}, Tanino, M. ^{*3} and Kumano, H. ^{*1}

*1 青山学院大学 理工学部機械創造工学科 (252-5258 神奈川県相模原市中央区淵野辺 5 -10-1)

*2 東京電機大学 工学部機械工学科 (120-8551 東京都足立区千住旭町 5)

*3 高砂熱学工業株式会社 (300-2417 茨城県つくばみらい市富士見ヶ丘 2-19)

Email : a5621010@aoyama.jp

要旨 :

アイススラリーとは、1 mm 以下の微細な氷粒子と水または水溶液との固液二相流体であり、蓄熱密度が高い等という利点から、冷房空調システムとして利用されてきた[1]。近年では、未利用排熱によって吸収式冷凍機を稼働させアイススラリーを生成する試みもなされている。アイススラリーの流れは流速、溶質濃度、氷充填率(IPF)など様々なパラメータの影響を受ける複雑な現象であるため、流動特性の把握を目的に多くの研究が行われている[2]。従来の研究[3]ではアイススラリーの流動様相については目視で分類しているため定量的な流動様相の分類についてはほとんど行われていない。そこで、本研究では 0.5～5 mass%の NaCl から生成したアイススラリーを円管に流し、IPF (0%～35%) や流速 (1.68L/min～8.40L/min)、濃度を変えることでアイススラリーの速度分布を計測し、流動様相の分類を定量的に評価した。アイススラリーの流動挙動は高速度カメラで可視化し、速度分布は PIV 解析によって計測した。

キーワード：熱工学，熱力学，PIV，アイススラリー，流動様相

参考文献

- [1] Kauffeld, M., Wang, M. J., Goldstein, V., and Kasza, K. E., "Ice Slurry Applications, International Journal of Refrigeration", Vol. 33 (2010), pp. 1491-1505.
- [2] Kumano, H., Hirata, T., Shirakawa, M., Shouji, R., and Hagiwara, Y., "Flow characteristics of ice slurry in narrow tubes, International Journal of Refrigeration", Vol. 33, No.8 (2010), pp. 1513-1522.
- [3] Bordet, A., Poncet, S., Poirier, M., and Galanis, N., "Flow visualizations and pressure drop measurements of isothermal ice slurry pipe flows", Vol. 99(2018), pp.595-604

3D プリント金属多孔質構造を用いたプール沸騰熱伝達の向上

Enhancement of Pool Boiling Heat Transfer Using 3D-printed Metal Porous Structure

Okwiri Lilian Aketch^{*1}, 福井 紀彰^{*1}, 小糸 海璃^{*1}, 大内 崇史^{*1,2}, 幸 俊彦³, 加藤 純^{*3},

織戸 賢治^{*3}, 榎木 光治^{*1}

Okwiri L. A.^{*1}, Fukui, N.^{*1}, Koito, K.^{*1}, Ouchi, T.^{*1,2}, Saiwai, T.^{*3}, Kato, J.^{*3}, Orito, K.^{*3}, and

Enoki, K.^{*1}

*1 電気通信大学 情報理工学研究科 (182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1)

*2 福岡県工業技術センター 機械電子研究所 (807-0831 北九州市八幡西区則松 3-6-1)

*3 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター (330-8508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 1-600)

Email : enoki.koji@uec.ac.jp

要旨 :

As electronic devices like CPUs and electric vehicles are becoming smaller and more efficient, the demand for high-performance heat exchangers (HX) grows. Effective cooling relies on heat HX with higher critical heat flux (CHF) and superior heat transfer coefficients (HTC). CHF is crucial for safety indicating the cooling limit before rapid temperature increase. The pool boiling phenomenon is used in HX for cooling high-energy-density devices effectively utilizing two-phase boiling to enhance heat transfer performance.

Studies have demonstrated significant improvements in CHF and HTC in HX through various modifications. Nam, et al. [1] achieved an 85 % increase in CHF using micropillar structures, while Jaikumar and Kandlikar [2] reported HTC of 5,650 kW/m² and 2.4 times increase in CHF using sintered porous coatings in microchannels. Manetti et al. [3] demonstrated a 145% improvement in HTC with a 1 mm copper foam, capitalizing on increased capillary force. Liu et al. [4] achieved 3.1 times increase in CHF and 2 times increase in HTC using 3D-printed groove structures. This research builds on these findings to explore 3D-printed metal porous structures for enhancing pool boiling heat transfer.

To evaluate the heat transfer performance, four types of test surfaces were fabricated using a binder jetting 3D metal printer: a) large lattice porous, b) small lattice porous, c) sintered plain, and d) plain surfaces. The porous surfaces featured square pores designed to approximately match the bubble departure diameter of the working fluid (distilled water) to increasing nucleation sites for improved heat transfer.

The experimental setup involved a transparent polycarbonate boiling vessel with a 150 mm inner diameter. Cartridge heaters controlled the heat flux and refrigerant (Distilled water) saturation temperature. A pressure gauge measured saturation pressure. K-type thermocouples monitored refrigerant and test piece temperatures. Wall superheat was determined through linear regression based on readings from four thermocouples at the bottom of the heat transfer surface. A high-speed camera captured boiling behavior at 16,000 fps, 1024*1024 pixels. The apparatus was validated using distilled water on a plain surface (1 μm roughness) following the Stephan & Abdelsalam correlation. [5].

The study found that porous surfaces exhibited significantly higher CHF and HTC compared to the plain and sintered surfaces (see Figs. 1, 2, and 3). The small lattice porous surface achieved a CHF of 1992 kW/m^2 , 2.5 times greater than the bare surface's 781 kW/m^2 . However, the large lattice porous surface could not achieve a definitive CHF due to instability in the film boiling region, disrupted by nucleate boiling at the pores along the sides of the surface. This hindered surface tension on the surface; hence CHF was not realized. Optimizing the pore design or distribution might help mitigate this and help reach higher CHF.

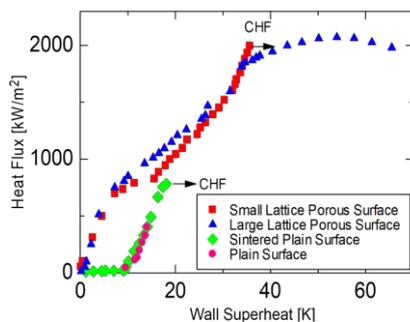


FIGURE 1: Boiling curve



FIGURE 2: Near CHF boiling
for small lattice: 1992 kW/m^2

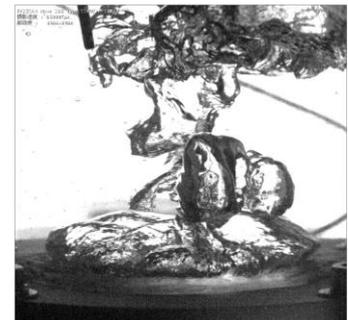


FIGURE 3: Near CHF boiling for
bare surface: 750 kW/m^2

キーワード：熱工学，熱力学，プール沸騰，熱交換器，金属焼結，熱伝達係数，臨界熱流束，金属多孔質構造，

参考文献

- [1] Nam, H. T., Cho, H. H., Lee, S., & Lee, D., *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 2023, 146, 106887. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.106887.
- [2] Jaikumar, A., & Kandlikar, S. G., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2015, 88, 652–661. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.04.100.
- [3] Manetti, L. L., Moita, A. S. O. H., de Souza, R. R., & Cardoso, E. M., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2020, 152, 119547. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119547.
- [4] Liu, H., Wang, J., Gu, Z., Fei, X., & Zhang, L., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2022, 183, 122155. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122155.
- [5] Stephan, K., & Abdelsalam, M., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1980, 23(1), 73–87. doi: 10.1016/0017-9310(80)90140-4.

ピナコール転位反応における高温高压水の反応場としての役割検討

Investigation of roles of hot compressed water as reaction medium in pinacol rearrangement

関 将太郎^{*1}, 大島 義人^{*1}, 秋月 信^{*1}

Seki, S.^{*1}, Oshima, Y.^{*1} and Akizuki, M.^{*1}

^{*1} 東京大学大学院 新領域創成科学研究科環境システム学専攻 (277-8563 千葉県柏市柏の葉 5-1-5)

Email : seki_s@edu.k.u-tokyo.ac.jp

要旨 :

高温高压水中では、多くの酸触媒反応が触媒を添加することなく進行するが、その反応速度は高温高压水の様々な側面からの影響を受ける。温度や圧力で大幅かつ連続的に変化する溶媒物性 (密度[1]や誘電率[2]) が影響するだけでなく、水の自己解離により生成した水素イオン[3]や水分子自体[4]の酸触媒効果も反応速度に影響する。また、常温常圧では酸として働かない物質も高温高压水中では酸として働く場合があり[1]、その酸触媒効果も反応速度に影響する。したがって、反応速度と高温高压水の持つこれらの特性との関係を解明することで、高温高压水の反応場としての役割に対する基礎的知見を深化させることができる。本研究では、高温高压水中のピナコール転位反応の速度論的解析を通じ、この反応の反応速度を上記の観点から説明することを目指した。

210 °Cから 270 °C、30 MPa で実験を行い、速度論解析を実施した。反応次数が pH で変化したことから、反応物が解離し触媒として働く水素イオンを供給することが示された。その効果を含む反応経路を提案し、それに基づく数式モデルを用いて実測値へのフィッティングを実施したところ、結果を説明できることが判明した。パラメータとして求まる速度定数や平衡定数の有意性や妥当性を検証したところ以下のことが判明した。(1)今回の温度・圧力下では、二次反応の速度定数はアレニウス型の温度依存性を示した。また、低温 (60~70 °C) での速度定数の温度依存性[5]と比較しても求められた値は妥当だと考えられる。(2)この反応系においては、水分子自体の酸触媒効果は十分小さく反応に影響しなかった。(3)常温常圧と比べると反応物が約 10^6 倍解離しやすくなっており、反応物が酸触媒として働いた。(4)反応物の解離による酸触媒効果は水の解離による酸触媒効果よりも大きくなる場合があった。

以上のことから、高温高压水中のピナコール転位の反応速度を水の複数の役割の観点から説明できた。また、(3)と(4)については、これまでほとんど示されていなかった高温高压水中のアルコールの酸触媒効果を示したものである。この効果は、高温高压水がアルコールの解離を促進するような反応場を提供しただけでなく、アルコールの解離のしやすさにも依存するであろう。今後アルコールの種類を変えた検討により、アルコールの解離と反応場との関係を調査したり、アルコールの量を増やした水-アルコールの混合溶媒中での反応を調べたりすることにも興味を持たれる。

キーワード : 化学反応論, 溶液化学

参考文献

- [1] Wagner, W., et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 2002, 31(2), 387–535.
- [2] Fernández, D., et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1997, 26(4), 1125–1166.
- [3] Akiya, N., et al., Chem. Rev., 2002, 102(8)2725-50.
- [4] Hunter, S. E., et al., J. Org. Chem. 2006, 71(16), 6229–6239.
- [5] Moriyoshi, T., et al., High Press. Res. 2001, 20(1–6), 491–505.

濡れ性差で駆動される液滴輸送を利用した霧からの液体回収

Fog harvesting using unidirectional droplet transport driven by wettability difference

山田 寛^{*1}, 磯部 和真^{*1}, 堀部 明彦^{*1}

Yamada, Y.^{*1}, Isobe, K.^{*1} and Horibe, A.^{*1}

*1 岡山大学学術研究院 環境生命自然科学学域 (700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1)

Email : y.yamada@okayama-u.ac.jp

要旨 :

水は農作物や工業製品の生産に欠かせないだけでなく、日常生活にも必須の資源として認識されている。一方、今なお地球上の 20 億人程度が十分な水供給を受けておらず、人口増加や経済発展によって今後も年 1%の割合で需要が増加すると見込まれていることから、資源としての水の確保が求められている。そのため、海水淡水化や逆浸透によるろ過、吸脱着現象の利用など様々な手法が検討されているが、エネルギー投入の必要性や立地に制限があるため、それらの困難が少ない霧からの液体回収が近年注目を集めている。

この手法の原理は極めて単純なものであり、霧流中に回収装置となる平板や細線などの固体を設置するのみである。このとき、霧中の微小な液滴が固体面に衝突するか否かは流速や回収装置の形状に左右される。また、付着した液滴は装置から回収される必要があり、このときの液体輸送には表面形状や濡れ性など複数の要素が影響するが、一般的には重力による自然落下が用いられる。しかしながら、平板と比較して回収量の多いメッシュ状の回収装置においても、液滴が落下するよりも先に目詰まりを起こすことで回収量が低下するため、重力に頼らない液体輸送手法が求められている。

本研究では、この過程に固体面の濡れ性差に駆動された液滴輸送を用いた。具体的には、はっ水性に調整した金属細線の斜め後方に超親水性細線を設置した回収装置を霧流中に設置することで実験を行い、はっ水性細線に付着した液滴を斜め後方の細線へ 1 方向に輸送できることを示した。鉛直軸に沿って設置された両細線間の間隔を変えた実験では、液滴輸送を実現できる範囲を示し、輸送が起きることで回収量が増加すること、液滴輸送によって回収される液体が総回収量の 40%程度になることを示した。これは液滴輸送が起きることで、重力による液滴落下と比較して霧内の微小液滴が衝突することのできる面積が現象しにくくなったためと考えられる。

キーワード：熱工学, 環境科学

謝辞：本研究の一部はクリタ水・環境科学振興財団 2021 年度国内研究助成, 2022 年度継続助成および公益財団法人 JKA 2024 年度若手研究補助事業の助成を受けたものである。ここに謝意を表す。

開催概要

主催

日本水・蒸気性質協会 (JPAPWS)

協賛

株式会社IHI／アクアス株式会社／オルガノ株式会社
一般社団法人 火力原子力発電技術協会／栗田工業株式会社
一般財団法人 電力中央研究所／東芝エネルギーシステムズ株式会社
内外化学製品株式会社／富士電機株式会社
三菱重工業株式会社 (五十音順)

IHI

AQUAS アクアス株式会社



一般社団法人
火力原子力発電技術協会

KURITA

TOSHIBA
東芝エネルギーシステムズ株式会社



内外化学製品株式会社
NAIGAI CHEMICAL PRODUCTS CO., LTD

FE 富士電機

三菱重工

後援

慶應義塾大学グローバルリサーチインスティテュート (KGRI) 2040 独立自尊プロジェクト／一般社団法人 全国エネルギー管理士連盟／公益社団法人 電気化学会・エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会／一般社団法人 日本エネルギー学会／一般社団法人 日本海洋学会／一般社団法人 日本機械学会／一般社団法人 日本原子力学会 水化学部会／日本高圧力学会／日本混相流学会／公益社団法人 日本伝熱学会／日本熱物性学会／一般社団法人 日本ボイラ協会／公益社団法人 日本冷凍空調学会／公益社団法人 腐食防食学会／分子シミュレーション学会／溶液化学研究会 (五十音順)

オーガナイザー

粥川洋平 (産業技術総合研究所)／吉田健 (徳島大学)
泰岡頭治 (慶應義塾大学)／沖田信雄 (東芝エネルギーシステムズ)
寺田慎一 (東芝エネルギーシステムズ)／椿崎仙市 (火力原子力発電技術協会)
石原伸夫 (三菱重工)／市原太郎 (三菱重工パワーインダストリー)
赤坂亮 (九州産業大学)／宮本泰行 (富山県立大学)